



**RADYOAKTİVİTEDEN KAYNAKLANAN ÇEVRESEL ETKİLERİ
AZALTMAK İÇİN BORİK ASİT VE POLİVİNİL ALKOL KATKILI
ÇİMENTO HAMURUNUN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Hakan ÇAĞLAR

DOKTORA TEZİ
KAZALARIN ÇEVRESEL VE TEKNİK ARAŞTIRMASI ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2016

Hakan ÇAĞLAR tarafından hazırlanan “RADYOAKTİVİTEDEN KAYNAKLANAN ÇEVRESEL ETKİLERİ AZALTMAK İÇİN BORİK ASİT VE POLİVİNİL ALKOL KATKILI ÇİMENTO HAMURUNUN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kazaların Çevresel ve Teknik Araştırması Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Salih YAZICIOĞLU
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

İkinci Danışman: Prof. Dr. İbrahim USLU
Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum


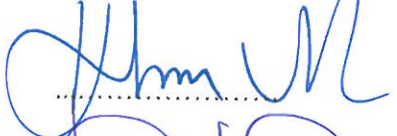
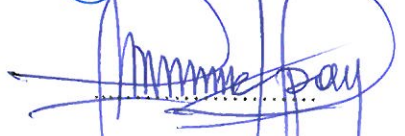

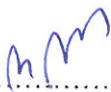
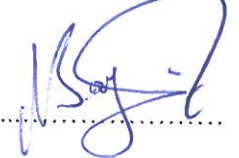

Başkan: Prof. Dr. Ahmet Celal APAY
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Yrd. Doç. Dr. Çağla MERAL
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. M. Levent AKSU
Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. Nursel Pekel BAYRAMGİL
Fizikokimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum


.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Tez Savunma Tarihi: 27/06/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Hakan ÇAĞLAR

27/06/2016

RADYOAKTİVİTEDEN KAYNAKLANAN ÇEVRESEL ETKİLERİ AZALTMAK İÇİN
BORİK ASİT VE POLİVİNİL ALKOL KATKILI ÇİMENTO HAMURUNUN
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

(Doktora Tezi)

Hakan ÇAĞLAR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2016

ÖZET

Bu tezde özellikle nükleer santrallerde kullanılabilir ve istenmeyen radyasyonu elimine edecek üstün dayanım ve dirence sahip olan PVA ve borik asit katkılı çimentoların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu tip özel çimentonun birim ağırlık başına daha yüksek dayanıma, korozyona karşı etkin koruma kapasitesine ve yeterli esnekliği sahip olması amacıyla uygun bir polimer katkı malzemesi olan Polivinil Alkol (PVA) ile katkılanmıştır. Ayrıca çimentoya nükleer reaktörlerde nötron emici özelliği kanıtlanmış olan borik asit de eklenmiştir. PVA ve borik asit ile katkılanmış olan çimento hamurunun daha TSE testleri baz alınarak akışkanlık, sertleşme süresi, basınç ve eğilme dayanımları ölçülmüştür. PVA ile borik asit eklenmesi 28 günlük basınç dayanımında yaklaşık %4 artış, 28 günlük eğilme dayanımında yaklaşık %45 azalma gözlenmiştir. Örnekler daha sonra taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve X-ışını girişim (XRD) deneylerine tabi tutulmuştur. Yapılan deneylerde borik asit ve PVA miktarlarının iki kat artırıldığı örneklerin SEM mikrograflarında gözenekli yapının iyice azaldığı ve çok iyi ve daha kaliteli çimento hamuru olduğu gözlenmiştir. PVA ve borik asit artışının fiziksel ve mekanik test verilerinin literatür değerleriyle uyduğu gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 91127
Anahtar Kelimeler : Çimento, Polivinil Alkol, Borik Asit, Dayanım, Taramalı Elektron Mikroskopu, X-ışını Kırınımı
Sayfa Adedi : 74
Danışman : Prof. Dr. Salih YAZICIOĞLU

RESEARCH ON CEMENT PASTE WITH BORIC ACID AND POLYVINYL ALCOHOL
ADDITIVES FOR MITIGATION OF ENVIRONMENTAL IMPACT CAUSED BY
RADIOACTIVITY

(PhD Dissertation)

Hakan ÇAĞLAR

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2016

ABSTRACT

This study aims at development of cement pastes with PVA and boric acid additives of superior durability and resistance to eliminate unwanted radiation and for particular use at nuclear power plants. In order to provide such specialty cement with higher resistance per unit weight, effective protection capacity against corrosion, and sufficient resilience, Polyvinyl Alcohol (PVA) that is an appropriate polymer additive was used. Additionally, boric acid that has proven capability of neutron absorption at nuclear power plants was added. Taking TSE tests as a basis, fluidity, hardening time, pressure, and bending resistance of cement paste fortified with PVA and boric acid were measured. PVA and boric acid fortification had resulted in an observed increase of approximately 4% in 28-day pressure resistance and a decrease of approximately 45% in 28-day flexional resistance. Samples were then subjected to scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) tests. At the tests applied, it was observed in SEM micrographs that samples where boric acid and PVA contents were doubled, porous structure was significantly recessed and a cement paste of very high quality cement was obtained. It was observed that physical and mechanical test data on increase in PVA and boric acid coincided with values in the literature.

Scientific Code : 91127
Keywords : Cement, Polyvinyl Alcohol, Boric Acid, Resistance, Scanned
Electron Microscope, X Ray Diffraction
Number of Pages : 75
Supervisor : Prof. Dr. Salih YAZICIOĞLU

TEŐEKKÖR

Yapmış olduğum bu Doktora Tez çalışmamda bilgi, tecröbe ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. İbrahim USLU' ya, Prof.Dr. Salih YAZICIOĞLU'na, Prof.Dr. Levent AKSU'ya Yrd. Doç. Dr. Çağla MERAL'e, eğitim hayatımın başlangıcından bu yana emeği geçen bütöun değerli hocalarıma ve hayatım boyunca her tÖrlü fedakarlıkta bulunan sevgili aileme teőekkÖr ediyorum.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	Hata
! Yer işareti tanımlanmamış.	
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER (KURAMSAL TEMELLER).....	5
2.1. Çimento	5
2.1.1. Çimentonun tanımı.....	5
2.1.2. Çimentonun tarihçesi	6
2.1.3. Çimentonun hammaddeleri	7
2.1.4. Fiziksel özellikler	8
2.1.5. Çimento hammaddelerindeki bileşenler.....	10
2.1.6. Çimentolarda karmaşık bileşikler	12
2.1.7. Çimentoların hidrasyonu	14
2.1.8. Portland çimentosu.....	17
2.2. Bor.....	19
2.2.1. Bor elementi ve özellikleri	19
2.2.2. Önemli bor mineralleri.....	20
2.2.3. Önemli bor bileşikleri	24
2.2.4. Bor yataklarının oluşumu.....	29
2.2.5. Borun kullanım alanları.....	31

	Sayfa
2.3. Polivinil Alkol (PVA)	33
2.4. Polimer Katkılı Çimento	35
2.5. Çimentoda Bor Kullanılması.....	36
3. MATERİYAL VE METOT	39
3.1. Materyal	39
3.1.1. Çimento	39
3.1.2. Borik asit	39
3.1.3. Polivinil alkol	40
3.1.4. Damıtık su	40
3.2. Metot	40
3.2.1. DeneYlerde kullanılan çimentolara ait fiziksel deneyler	40
3.2.2. Çimento hamuruna uygulanan deneyler.....	41
3.2.3. DiğEr deneyler	43
4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	49
4.1. DeneYlerde Kullanılan Çimento Hamurlarına Ait Fiziksel DeneYler	49
4.1.1. Yayılma tayini deneyi verileri.....	49
4.1.2. Priz süresi tayini deneyi sonuçları.....	50
4.2. Çimento Hamuru DeneYleri	51
4.2.1. Basınç dayanımı deneyi	51
4.2.2. Eğilme dayanımı deneyi.....	53
4.3. DiğEr DeneYler	54
4.3.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	54
4.3.2. X- Işınları kırınımı (XRD)	58
5. SONUÇLAR.....	63
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	73

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Çimento içinde bulunabilecek bileşikler	5
Çizelge 2.2. CaCO ₃ ve kil içeriklerine göre çimento hammaddelerinin sınıflandırılması	8
Çizelge 2.3. Portland çimentosunun tipik kimyasal analizi ve ana bileşen miktar.....	13
Çizelge 2.4. Kalsiyum silikatların hidrasyonu	16
Çizelge 2.5. Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve miktarları.....	18
Çizelge 2.6. Çimentonun ana bileşenleri	19
Çizelge 2.7. Önemli bazı bor mineralleri ve B ₂ O ₃ içerikleri	22
Çizelge 2.8. Önemli bor bileşikleri ve B ₂ O ₃ içerikleri.....	22
Çizelge 2.9. Türkiye'deki borat yatakları	30
Çizelge 2.10. Bor ve bileşiklerinin kullanım alanları	33
Çizelge 3.1. CEM I 42,5 N Kontrol çimentosunun özellikleri	39
Çizelge 3.2. PVA ve Borik asit karışım yüzdeleri	41
Çizelge 4.1. Yayılma tayini deneyi sonuçları	49
Çizelge 4.2. Priz süresi tayini deneyi sonuçları	50
Çizelge 4.3. Numunelerin 3,7 ve 28 günlük basınç dayanımları	52
Çizelge 4.4. Numunelerin 28 günlük eğilme dayanımları	53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Borun kullanım alanları	32
Şekil 2.2. PVA lifler.....	33
Şekil 2.3. PVA lifli çimentolu kompozitlerde eğilme deneyi	34
Şekil 2.4. PVA kimyasal yapısı	34
Şekil 2.5. Çimentoya katılan polimerik maddelerin sınıflandırılması	36
Şekil 3.1. Bir X ışını tüpü	46
Şekil 3.2. (a) Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi.....	48
Şekil 4.1. Yayılma tayini deneyinin numuneler arasındaki ilişkisi	49
Şekil 4.2. Priz süresi tayini deneyinin numuneler arasındaki ilişkisi	50
Şekil 4.3. Numunelerin 3,7 ve 28 günlük basınç dayanımları arasındaki ilişkisi.....	52
Şekil 4.4. Numunelerin 28 günlük eğilme dayanımları arasındaki ilişkisi	53
Şekil 4.5. Borik asit ve PVA katkılı çimento hamurlarının SEM görüntüsü a) 1 numaralı numune, b) 2 numaralı numune.....	55
Şekil 4.6. Borik asit ve PVA katkılı çimento hamurlarının SEM görüntüsü a) 3 numaralı numune, b) 4 numaralı numune.....	55
Şekil 4.7. Borik asit ve PVA katkılı çimento hamurlarının SEM görüntüsü a) 5 numaralı numune, b) 6 numaralı numune.....	56
Şekil 4.8. Borik asit ve PVA katkılı çimento hamurlarının SEM görüntüsü a) 7 numaralı numune, b) 8 numaralı numune.....	57
Şekil 4.9. Borik asit ve PVA katkılı çimento hamurlarının SEM görüntüsü a) 9 numaralı numune, b) 10 numaralı numune.....	57
Şekil 4.10. PVA değişen oranlarda PVA içeren numunelerin XRD grafikleri.....	58
Şekil 4.11. Sabit PVA konsantrasyonunda Borik asit konsantrasyonunun etkisini incelendiği XRD	59
Şekil 4.12. 5, 6 ve 7 nolu numunelerin X- ışınları kırınımı (XRD).....	60
Şekil 4.13. 8, 9 ve 10 nolu numunelerin X- ışınları kırınımı (XRD).....	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
°C	Santigrat
$2Mg_2B_8O_{15} \cdot MgCl_2$	Borasit (stasfurit)
$2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$	İnderit
$4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7 H_2O$	Priseit
$B(OH)_3$	Sasolit
B_2O_3	Susuz borik asit
c	Işık hızı
C_2S ($2CaOSiO_2$),	Dikalsiyum silikat
C_3A ($3CaO, Al_2O_3$)	Trikalsiyum alüminat
C_3S ($3CaO, SiO_2$)	Trikalsiyum silikat
C_4AF	Tetrakalsiyum alüminoferrit
$Ca_2B_6O_{11} \cdot 13 H_2O$	İnyonit
$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5 H_2O$	Kolemanit
$Ca_2B_6O_{11} \cdot 7 H_2O$	Meyerhofferit
Ca_2SiO_4	Kalsiyum silikat
$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7 H_2O$	Pandermit
$CaBSiO_4 \cdot (OH)$	Datolit
$CaCO_3$	Kalsiyum karbonat
$CaMg$	Kalsiyum magnezyum
$CaO \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 6 H_2O$	Hidroborasit
H	Hidrojen
h	Planck sabiti
H_3BO_3	Borik asit
$Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$	Aşarit
$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15 H_2O$	Kurnakovit
MgO	Magnezyum oksit

Simgeler**Açıklamalar**

MPa	Megapaskal
Na₂B₄O₄ . H₂O	Sodyum metaborat
Na₂B₄O₇ . 4 H₂O	Kernit
Na₂B₄O₇ . 5 H₂O	Tinkalkonit
Na₂B₄O₇ . 5 H₂O	Boraks pentahidrat
Na₂B₄O₇ .10 H₂O	Tinkal (ham boraks)
Na₂B₄O₇ .10 H₂O	Boraks dekahidrat
Na₂B₄O₇	Susuz boraks
Na₂B₈O₁₃	Sodyum oktaborat
Na₂Ca₂B₁₀O₁₈ . 16 H₂O	Üleksit
Na₂O. 2CaO. 5B₂O₃ . 1	Probertit
NaBO₃ . 4 H₂O	Sodyum perborat
O	Oksijen
S	Kükürt
sinθ	Sinus teta
λ	Landa
Φ	Fi harfi

Kısaltmalar**Açıklamalar**

µm	Mikrometre
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
Al	Alüminyum
AR-GE	Araştırma geliştirme
Cm	Santimetre
Dk	Dakika
LSF	Kireç doygunluk faktörü
Mm	Milimetre
PC	Polimer katkılı çimentolar
PIC	Polimer emdirilmiş çimentolar
PMC	Polimerle modifiye edilmiş çimentolar
Ppm	Milyonda bir mikron

Kısaltmalar**PVA****SEM****TEM****XRD****Açıklamalar**

Polivinil Alkol

Taramalı Elektron Mikroskobu

Geçirimli Elektron Mikroskobu

X-Işını Kırınım Yöntemi



1. GİRİŞ

Çimento hamurunun belli katkılarla güçlendirilmesi çalışmaları son 30 yılda hız kazanmıştır (Czarnecki, 2007; Kalyoncu, 2007; Aktaş, 2014). Bu çalışmalar özellikle nükleer bir kaza durumunda oluşan radyasyonu emebilecek beton temelli polimer ve bor katkılı malzemelerin bulunmasıyla hız kazanmıştır (Ayyıldız, 2003). Bu tezin en temel amacı nükleer uygulamaların yanısıra daha birçok faaliyette kullanılabilen üstün dayanıklı bir polimer ve bor katkılı çimento malzemesi hazırlanmasıdır. Özellikle nükleer reaktörlerce reaktör kalbini çevreleyen binada kullanılacak betonun üstün özellikleri ve nötron emme gücü olmalıdır. Bu çalışma Türkiye’de Akkuyu bölgesinde yapılmaya başlanan nükleer santral için önem arz etmektedir. Koruma kabının güçlendirilmesinde kullanılacak çimento hamurunun içine polimer katılarak hamurun mevcut bağlayıcı gücü artırılacak olup bunun yanı sıra hamura bir de polimerin uzun zincir moleküllerini bağlayarak hamuru daha dayanıklı ve bağlayıcı etkilerin olmasını sağlayacak bor katılacaktır. Dünyada çimentoya bor katılarak onun birçok özelliğini değiştirmek ve birçok kullanıma uygun hale getirmek çalışmaları epey yenidir (Park, 2001; Kim ve Hong, 2004). Bor katkısı aynı zamanda betonarme yapılardan çıkan CO₂ miktarını da %10’a kadar düşürmektedir (Chatterjee, 1996; De la Torre ve diğerleri, 2005). Ayrıca borun üstün nötron yakalama gücü bu malzemeyi reaktör kalbinde kullanılmak için ideal kılmaktadır (Uğurlu, 2004 ve 2009; Uslu ve Enginar, 2006; Şahin, 2009; Yenialaca, 2009). Çimentoya katılan bor ya tetradal BO₄⁵⁻ veya düzlemsel üçgen yapıda BO₃³⁻ bulunmaktadır (Ghosh ve diğerleri, 1979). Ayrıca PVA jelleri ve borik asitin bir çapraz bağ elemanı olarak katılması sonucunda betonda esnek bir davranış sağlandığı gözlenmiştir (Bergern ve Ivison, 1962; Gimenez ve diğerleri, 1996).

Çimentoların dayanıklılık özelliklerini polimerlerle zenginleştirilmesi tüm dünyada giderek ilgi uyandırmaktadır. Polimerler geleneksel malzemelerle karşılaştırıldığında pek çok üstünlüğe sahiptir. Birim ağırlık başına daha yüksek dayanıma sahip olmaları, korozyona karşı etkili bir koruma sağlamaları, esnek olmaları ve pek çok farklı uygulamaya uygulanabilmeleri polimerlerin tercih sebeplerindedir. Her yıl dünya üzerinde üretilen polimerlerin %30’u inşaat uygulamalarında kullanılır (Viswanath, 2007).

Polimerin çimentolara katılması 1950’li yıllarda başlamıştır. O yıllarda bitüm, doğal kauçuk lateksi betona katılmaya başlanmış, ancak yapay polimerlerden yararlanma daha sonralara kalmıştır. 1970’den sonra ise çimentolara gelişen polimer teknolojisiyle birlikte çok çeşitli

polimerlerin katıldığı araştırmalar başlamış ve çarpıcı gelişmeler elde edilmiş ve bu alandaki araştırmalar günümüzde de hala güncelliğini korumaktadır (şengül ve Doğan, 2010; Viswanath, 2007; zturan, 2013). Alhozaimy ve diğerleri, (1996) polipropilen katılması sonucunda betonun çarpma direncinde büyük bir artış olduğunu göstermişlerdir. Bindiganavile ve Bantia (2001) katılan polimer miktarı ile betonun esneme direncinde büyük bir artış olduğunu göstermişlerdir. Manolis ve diğerleri, (1997) polipropilen katkısının beton bloklarının eğilme direncini bozmadan esneme direncinde büyük bir gelişme sağladığı göstermiştir. Peled ve Mobasher (2003) ise PVA katkılı çimentonun statik ve çarpma testlerini yapmışlar. Testlerin sonucunda büyük bir gelişme sağlandığını göstermişlerdir. Özellikle polipropilen olmak üzere PVA gibi mikrofiber katkı malzemesinin çimentoya katılması sonucunda büzülme yarıklarının azaldığı gözlenmiştir (Jones, M.R. ve McCarthy, A. 2005). Beton karışımına fiber lifli yapılar eklenmek suretiyle kırılganlık, gerilme dayanımı, çarpma ve esneme kuvvetleri büyük oranda geliştirilebilir (Bindiganavile ve diğerleri, 2002).

imentolarda polimer kullanımı 3 farklı Şekilde olmaktadır;

1. Polimer katkılı imentolar,
2. Bağlayıcı fazın sadece polimer olduğu imentolar,
3. Polimer emdirilmiş çimentolar (şengül ve Doğan, 2010).

Polimer katkılı imentolar (PC)

Polimer katkılı çimentolar; agrega ve bağlayıcı özellikteki polimerlerden oluşan kompozit malzemelerdir (Czarnecki, 2007). Sadece agrega ve bağlayıcı polimer içerirler. Bileşiminde su ve Portland imentosu yoktur. Toplam kütlenin yüzde 9-25'i bağlayıcı polimerden oluşur. İnce agrega olarak dere kumu veya silis kumu; kaba agrega olarak kalker veya granit gibi kırma taşlar kullanılır. Dolgu malzemesi olarak genelde kalker tozu, uçucu kül veya silis dumanı kullanılır. Polimer imentolar geleneksel çimentolar gibi karıştırılıp kalıplara dökülür ve ortam ısısında kr edilir. Malzeme yüzeyi mala vb. aletlerle düzeltilir (şengül ve Doğan, 2010).

Polimer emdirilmiş çimentolar (PIC)

Polimer emdirilmiş çimentolar sertleşmiş çimentoya viskoz yapıdaki bir monomerin emdirilmesi ve akabinde radyasyon, UV-ışınları veya sıcaklık gibi fiziksel yöntemler veya katalizör kullanımı gibi kimyasal yöntemler kullanılarak polimerize edilmesiyle elde edilen kompozit malzemelerdir. Amaca uygun olarak sertleşmiş çimentonun sadece yüzeyine veya belirlenen derinliklerine kadar polimer emdirilir. Yüksek maliyeti ve karmaşık üretim teknolojisi nedeniyle popülerliğini yitirmiştir. Polimer emdirilmiş çimentoların ana prensibi, sertleşmiş betondaki suyun buharlaşması veya hava kabarcığı nedeniyle oluşan boşlukların tamamen veya kısmen polimerle doldurulmasıdır (Şengül ve Doğan, 2010).

Polimerle modifiye edilmiş çimentolar (PMC)

Polimerle modifiye edilmiş çimentolar geleneksel betondaki bağlayıcı olan Portland çimentosunun bir kısmının polimer lateksler veya dispersiyonlarıyla, suda eriyen polimerlerle, sıvı reçineler, toz halindeki emülsiyonlar ya da monomerlerle değiştirilmesi sonucu üretilen kompozit malzemelerdir.

Polimerle modifiye edilmiş çimentoların su buharı, oksijen, karbondioksit geçirimsizliği, su geçirimsizliği gibi düşüktür. Ayrıca çok iyi aderans özelliklerine, yüksek çarpma dayanımına ve kimyasal maddelere karşı iyi bir dayanıklılığa sahiptirler. Polimerlerle modifiye edilmiş çimentolar geniş bir yelpazede uygulanmaktadır. Evler için su geçirmez membran kaplamalar, silolar, yeraltı tankları, su altındaki yapı elemanları, korozyona karşı dayanıklılık gerektiren yapı elemanları kullanım alanlarından bazılarıdır (Şengül ve Doğan, 2010).

Bu çalışmanın amacı polivinil alkol ve borik asit katkılı çimento hamurunun hazırlanması ve hazırlanan çimento hamurlarının yapısal ve performansına yönelik karakterizasyonun yapılmasıdır.



2. GENEL BİLGİLER (KURAMSAL TEMELLER)

2.1. Çimento

2.1.1. Çimentonun tanımı

Çimento; başlıca kalsiyum, silisyum, alüminyum ve demir oksitlerini ihtiva eden hammaddelerin karıştırılarak sinterleşme sıcaklığına kadar döner fırında pişirilmesi ile elde edilen klinkerin (alçı ve bir veya daha fazla cins katkı maddesi ilavesiyle) öğütülmesi sonucu elde edilen hidrolik bir bağlayıcıdır (Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, 2006).

TS EN 197-1'e göre üretilen çimentolara CEM çimentosu adı verilmektedir. Çimento içinde bulunabilecek bileşikler ve sınır değerleri Çizelge 2.1'de görülmektedir. Çimentolar; CEM I Portland Çimentosu, CEM II Portland Kompoze, CEM III Yüksek Fırın Cürufu Çimentosu, CEM IV Puzolanlı Çimento ve CEM V Kompoze Çimento olarak ana sınıfa ayrılmıştır (TS EN 197-1, 2002).

Çizelge 2.1. Çimento içinde bulunabilecek bileşikler (TS EN 197-1, 2002)

Malzeme	Kısaltma	Sınırlamalar	
PÇ klinkeri	K	C ₃ S+C ₂ S ≥ % 66,7 CaO/SiO ₂ ≥ 2,0 MgO < % 5	
Granüle yüksek fırın cürufu	S	Camsı faz miktarı ≥ % 66,7 CaO+SiO ₂ +MgO ≥ % 66,7 (CaO+MgO) / SiO ₂ > % 66,7	
Doğal puzolan	P	Reaktif SiO ₂ ≥ % 25	
Silisli uçucu kül	V	KK ≤ % 5 Reaktif CaO ≤ % 5 Reaktif SiO ₂ ≥ % 25	
Kireçli uçucu kül	W	% 5 ≤ Reaktif CaO ≤ % 15 Reaktif SiO ₂ ≥ % 25 KK ≤ % 5 Hacim genişlemesi < 10mm	Reaktif CaO ≤ % 15 G ≥ 10 N/mm ² KK ≤ % 5 Hacim genişlemesi < 10mm
Piştirilmiş şeyl	T	G28 ≥ 25 N/mm ² Hacim genişlemesi < 10mm	
Kalker	L	CaCO ₃ ≥ % 75 Kil miktarı ≤ 1,2 g/100 g Organik madde miktarı ≤ 0,2	
Silis dumanı	D	% 5 ≤ Reaktif CaO ≤ % 15 Amorf SiO ₂ ≥ % 85 KK ≤ % 4 Özgül yüzey (BET) ≥ 15 m ² /g	

2.1.2. Çimentonun tarihçesi

Uygarlığın başlangıcından itibaren insanoğlu taş parçalarını yapıştırıp birleştirecek bir malzeme bulmaya çalışmıştır. Daha o zamanlarda böyle bir uygulamanın inşaatlara esneklik ve çok yönlülük kazandıracığı anlaşılmıştır. En eski malzemelerden olan “çamur” dünyanın çeşitli ülkelerinde saman ve bitkisel liflerle karıştırılıp duvar elemanlarının üretilmesinde ve bağlayıcılık özelliklerinin geliştirilmesinde hala kullanılmaktadır. Çimento, eski Mısırlılar tarafından piramitlerin yapımında kullanılmıştır. Eski Yunanlılar ve Romalılar ise volkanik tüf (sünger taşı) ile kireci karıştırarak harç yapıp kullanmıştır ve böyle yapılan yapıtların çoğu bugün de ayaktadır. Bütün betonlar, genellikle su kemeri inşaatlarının duvarlarında, köprü kemerlerinde, set duvarlarında ve Romalılar devri boyunca inşaatlarda kullanılmıştır. Romalılar zamanında birçok su kemeri ve deniz yapıtları inşa etmiştir. Bunların bir kısmının hala ayakta olması kireç-puzolan harçlarının dayanıklılığının bir göstergesidir (Postacıoğlu, 1986).

1976 yılında İngiliz James Parker, yakılarak toz haline getirilmiş killi kireç taşı yumrularından Roma Çimentosu adını verdiği hidrolik çimento elde etmiştir. Kireç taşı ve kilin yapay karışımını yakarak çimento elde etme girişimi, ilk olarak 19. yüzyıl başlarında Fransa’da Vicat tarafından denenip başarılı olunmasına rağmen çimento üretimindeki daha sonraki gelişmeler Fransa’da olmamıştır (Postacıoğlu, 1986).

İngiliz duvar ustası olan Joseph Aspdin, 1824 yılında killi bir kireç taşının kalsinasyonu ile yapay çimento üretimi patentini almış ve bu Portland çimentosu’nun başlangıcı olmuştur. Bu ürüne Portland ismini vermesine sebep ise İngiltere’de Portland Adası’nda çıkartılan ünlü yapı taşlarına benzemesidir (Ünal, 1998). Aspdin tarafından üretilen bağlayıcı, üretim sırasında yeterince yüksek sıcaklıklarda pişirilmediği için bugün kullanılan Portland çimentosunun özelliklerine tamamen sahip olamamıştır. Kil ve kalker karışımı hammaddenin yeterince yüksek sıcaklıklara kadar pişirilip öğütülmesi sonucu çimento elde edilmesi, ilk olarak 1845 yılında Isaac Johnson isimli bir İngiliz tarafından gerçekleştirilmiştir (Eskin, 1998).

Geçmişte yapılan araştırmalar neticesinde günümüzde en çok kullanılan Portland çimentosu ile yetinilmeyip; katkılı, puzolanlı değişik çimento tipleri ile ilgili AR-GE çalışmaları hızla devam etmektedir. Bu çalışmalar sadece kaliteli çimento arayışı ile sınırlandırılmayıp

ekonomiklik, doğal çevrenin korunması ile ilgili konularda da araştırmalar sürmektedir (Eskin, 1998).

2.1.3. Çimentonun hammaddeleri

Kireçtaşı (kalker)

Yeraltı sularında travertenler şeklinde, deniz ya da tatlı sularda ise kimyasal organik veya mekanik çökme sonucu kalker yatakları oluşur. Oluşum süreçlerinden de anlaşılacağı üzere kalker üç ana grup altında toplanabilmektedir. Yaygın olarak oluşan kireçtaşlarının çoğu organik, kırıntılı ve kimyasal materyaller içermektedir.

Kimyasal bileşiminde en az % 90 CaCO₃ (kalsiyum karbonat) bulunan kayalara kalker ya da kireç taşı adı verilmektedir. Doğada saf halde bulunan tipine kalsit denir. Kalkerler doğada kalsit ve aragonit kristallerinden oluşmuş bir kayaç olarak bulunduğu gibi CaMg (CO₃)₂ şeklinde dolomit olarak da bulunur. Kalkerin sertlik derecesi 3, özgül ağırlığı 2,5 - 2,7 arasındadır (DPT, Yayın No:2614, 2001; DPT, Rapor:17, 2001).

Kireç, en az % 90 CaCO₃ içeren kireç taşının kireç fırınlarında 900-1000 °C'nin üzerinde kalsinasyonu sonucunda eşitlik 2.1'de kalsiyum oksite dönüşmesiyle elde edilir:



Kalsiyum oksit, su ile reaksiyonu girmesi sonucunda eşitlik 2.2'de ise sönmüş kireç meydana gelir (DPT, Yayın No:2615, 2001).

Marn

Doğada bulunan, % 50-70 oranında kalker ve % 30-50 oranında kil karışımından oluşmuş kayaca marn denilmektedir. Yeryüzünde yaygın olarak bulunduğu için çimento hammaddesi olarak çok kullanılmaktadır. Çimento klinkeri ortalama % 70 kalker ve % 30 kil içeren hammadde karışımının öğütüldükten sonra yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilmektedir. Marn doğal olarak bu bileşimi taşıdığından veya bu bileşime çok yakın özellikte bulunduğundan ideal çimento hammaddesidir. Ayrıca kalkere göre daha yumuşak

olması nedeniyle kolay öğütülebilmekte, kırma-öğütme işlemleri sırasında enerji tüketimi düşük olmaktadır (DPT, Yayın No:2614, 2001; DPT, Rapor:17, 2001). Çimento üretiminde CaCO_3 ve kil miktarına göre kalkerden kile kadar olan karışım hammaddeleri Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi sınıflandırılmıştır (Ünal, 1998).

Çizelge 2.2. CaCO_3 ve kil içeriklerine göre çimento hammaddelerinin sınıflandırılması (Ünal, 1998)

Hammadde	CaCO_3 (%)	Kil (%)
Kalker	96-100	0-4
Marnlı kalker	90-96	4-10
Kalkerli marn	75-90	10-25
Marn	40-75	25-60
Killi marn	10-40	60-90
Marnlı kil	4-10	90-96
Kil	0-4	90-100

Kil

Çimento yapımında ikinci önemli hammadde kildir. Killerin içindeki ana maddeler alkali de içeren alüminyum silikat hidratlardır. Kilin içinde feldspat, kuvars, mika ve turmalin gibi maddeler bulunabilir. Kilin rengini içerisinde bulunan maddeler oluşturur. Kırmızı killerde demir oksit miktarı yüksektir. Mavimsi ve sarımsı killerde organik maddeler, sarı killerde alüminyum oksitleri bulunur. Kil mineralleri başlıca; kaolen grubu, montmorillonit grubu, alkali ihtiva eden kil grubu gibi gruplara ayrılır (Bulgu, 2008; Yalnız, 2006).

2.1.4. Fiziksel özellikler

Hammaddenin inceliği

Tane büyüklüğü dağılımı (incelik), her fabrikaya göre değişik olup hammaddelerin özelliğine ve içindeki bileşenlere göre değişir. Genellikle farinin inceliği 90 μm elek üstü % 12, 200 μm % 2 civarında olması istenir. Kaba öğütülmüş farinde SCaO miktarı yüksek olur. Yakıt tüketimi ve pişirme ısısı farin inceliğine bağlı olarak azalır. Hammadde ne kadar ince öğütülürse yüzey alanı o kadar büyür ve dolayısıyla da sinterlenir. Ancak gereğinden fazla ince öğütmek da fazla enerji kullanımını gerektireceğinden önerilmez (Okucu, 1998).

Farinin homojenliği

Hammaddenin analizi sonunda birbirine karıştırılacak kalsiyum karbonat ve kil miktarlarının belirlenmesi gerekmektedir. Hammaddelerin uygun oranlarda karışımını hem daha hassas yapabilmek, hem de bu maddeleri fırında daha iyi ve üniform pişirilmesini sağlayabilmek için hammaddeler pişirilmeden önce ince olarak öğütülür ve elde edilen bu malzemeye farin denir. Farin, ekseni etrafında yavaşça döndüğü için “döner fırın” adı verilen ve yaklaşık % 3-4 eğimle yatay olarak yerleştirilmiş silindirik şeklindeki fırınlarda 1350-1450 °C civarında pişirilir. Fırın içerisinde pişirilen hammaddeler, uygulanan sıcaklığın etkisiyle kimyasal olaylar sonucunda klinker denilen ürünü oluşturur (Kocataşkın, 1978).

Elde edilen bu fırın malzemesinin iyi homojenize edilmesi ana üretim birimlerinin ekonomik çalışmasını da etkiler. Homojenleştirme, çimento üretiminde klinker ve çimento kalitesinin büyük ölçüde etkileyen en önemli aşamadır. Fırına verilen farinin % CaCO₃ cinsinden titrasyonunun ± 0,22’den fazla olmaması gerekir (DPT, Yayın No:2615, 2001). CaCO₃ miktarının % 1’lik artışı C₃S’in % 13’lük artışına C₂S’i de % 11,5 azalmasına neden olur. Fırın homojen olmayan farinle beslendiğinde klinker kalitesi bozulacağı gibi, pişirme sırasında da sorunlar ortaya çıkmaktadır (Eskin, 1998).

Çimentonun inceliği

İncelik çimentonun önemli bir özelliğidir. Çimentoya aktivite kazandıran husus onun ince olarak öğütülmesidir. Çimento ne kadar ince ise dayanımı o kadar yüksek olur. PÇ 42.5 ile PÇ 52.5 çimentoları ince öğütülmüş çimentolardır. Bu incelik hidrasyon ısısını yükselten bir diğer faktör olmaktadır. CEM IV ve CEM V çimentolarında da kolay öğütülebilen bazı doğal puzolanlar kullanıldığında incelik fazlaşır. Ancak bu ince bölüm, öğütülmüş klinker gibi aktivitesi belirgin olan bir bölüm değildir, yani hidrasyon ısısını yükseltmesinde fazla etkinliği yoktur. Bunlar çimentonun su tutma, su kasma ve erken rötre kapasitesi üzerinde negatif etki meydana getirir. İncelik ‘Blaine özgül yüzeyi’ büyüklüğü ile nicelendirilir. Hava geçirgenliği ölçülerek saptanan bu büyüklük, bir gram çimentodaki tanelerin yüzeylerinin toplamı olarak tanımlanır (cm²/g ve m²/kg). Çimentolarda bu değer 3000 - 4000 cm²/g arasında değerler alır (Akman, 1994).

TS EN 197-1'e göre çimento inceliği 90 µm elek üstü maks. % 1 olarak sınırlandırılmıştır. Ancak katkılı çimentolarda incelik 90 µm elek üstünde % 0,4 civarında tutulması mukavemet sonuçlarını olumlu yönde etkilemektedir. Çimento inceliği, çimentoda istenilen mukavemetleri verecek kadar ince, çimento değirmeni çimento kapasitesini düşürmeyecek kadar yüksek değerlerde tutulmalıdır (Okucu, 1998).

2.1.5. Çimento hammaddelerindeki bileşenler

Magnezyum oksit (MgO)

MgO, kalkerde dolomit halinde bulunur (CaCO_3 , MgCO_3). Esas klinker fazlarında % 2 ağırlığına kadar bağlı haldedir. Bundan fazlası klinkerde serbest MgO (periklas) halinde bulunur. Periklas, su ile Mg(OH)_2 'ye dönüşür ancak diğer donma reaksiyonları bitmişse bu reaksiyon çok yavaş gerçekleşir. Mg(OH)_2 , MgO'dan daha büyük hacim kapladığı ve periklas tanelerinin bulunduğu yerde oluştuğu için betonda genleşme çatlaklarının oluşmasına neden olabilir (Eskin, 1998).

Alkaliler

K_2O ve Na_2O esas olarak kil ve marnlı maddelerden gelirler. Bu bileşikler; feldspat, mika ve illit tanecikleri arasında dağılmışlardır. Küçük bir kısmı da katı yakıt maddeleri (kömür) küllerinde bulunur. Döner fırında hammaddenin pişirilmesi sırasında sinter bölgesinde alkalilerin bir kısmı buharlaşır ve alkali devresini harekete geçirir. Betonun belli ilave maddelerinin içinde alkalilere karşı hassas olan maddeler bulunur. Örneğin; opal (hidrate silis) çimento alkalileriyle reaksiyona girer ve uygun olmayan durumlarda genleşme olayına sebep olur. Bu yüzden elde bulunan hammaddelerden pişirilen klinkerin içindeki alkali miktarının uygun sınırı aştığı durumlarda, ön ısıtmadan önce uçucu alkalilerin bir kısmının fırın gazları ile birlikte by-pass ile uzaklaştırılması gerekir (Eskin, 1998).

Kükürt (S)

Kükürt, hemen hemen tüm çimento hammaddelerinin içinde bulunur. Yakıtın ve farinin kükürdünden yanma ve buharlaşma sonucunda sinter bölgesinde gaz halinde SO_2 oluşur. Bu fırın gazından buharlaşmış alkali ile oksijen alıp, buhar halindeki alkali sülfata dönüşür.

Alkali sülfat, daha soğuk fırın bölgelerinde ve ön ısıtıcıda pişecek maddenin üzerinde yoğunlaşır ve az bir kısmı tozla birlikte uçan alkali sülfat, pişecek madde ile sinter bölgesine dönerken, zor uçucu olması nedeniyle klinker içinde fırından çıkar. Eğer bütün alkalileri bağlamak için yeterli miktarda SO_2 yoksa, o zaman ortamda uçucu alkali karbonatları veya yüksek alkali klorürleri devresi başlar. Klinker fazlarına bağlı olmadıkları sürece alkali karbonatları, sinter bölgesinde yeniden buharlaşabilirler. SO_2 fazla olursa daha ön ısıtıcıdayken $CaCO_3$ ile reaksiyona girer ve fırına $CaSO_4$ olarak geri döner. Sinter bölgesinde tekrar ayrışarak fırın gazının SO_2 devresini büyütür (Eskin, 1998).

Florürler

Çimento hammaddelerinde % 0,3-0,8 arasında mevcuttur. Klorürlerin aksine florürlerin fazlaca uçurluk özellikleri dolayısıyla fırın sisteminde zararlı devreler oluşturmazlar (Eskin, 1998).

Klorürler

Çimentonun ham maddesinde klorür miktarı genel olarak ağırlıkça % 0,01-0,1 arasında değişmektedir. Bu değer çok nadir olarak % 0,03'ü aşar. Klorürler, döner fırında alkalilerle reaksiyona girer, fırın gazı ile sürüklenir ve ön ısıtıcı da biriken alkali klorürler oluşur. Bunlar pişirilerek ham madde ile fırına geri dönerler, ancak alkali sülfatlardan farklı olarak sinter bölgesinde tamamen buharlaşırlar. Alkali klorürler, fırın ön ısıtıcısında kantitatif olarak birikirler ve sinter bölgesi ile ön ısıtıcı arasında fırın duruşuna kadar devrederler. Bu da fırın da oldukça büyük problemlere yol açar. Böylesi problemlerden korunmak amacıyla fırın gazlarının % 10-25 kadar miktarı ön ısıtıcıya girmeden by-pass edilir. Tecrübeler göre farinde aşağı yukarı % 0,015 klorür bulunuyorsa by-pass gereklidir (Eskin, 1998).

Fosfor

Genellikle doğal çimento hammaddesi içinde fosfor miktarı çok azdır. Eğer fosforca zengin malzemelerin işlenmesi gerekirse fosfor miktarı klinkerde % 2,5 olarak ayarlanmaktadır. Bu durumlarda % 0,5 fazla olan P_2O_5 miktarı bilhassa başlangıç mukavemetinde düşürücü etki gösterir (Eskin, 1998).

Kızdırma kaybı

Kızdırma kaybı, su ve karbondioksitten oluşur. En basit şekliyle, su kısmen ilave edilen alçı taşından gelen CaSO_4 , kısmen de serbest kirecin bir kısmına Ca(OH)_2 olarak bağlanmıştır. Serbest veya bağlı kirecin öğütme sırasındaki kısmi karbonizasyonuna bağlı olarak CO_2 miktarı az olabilir. CO_2 'nin başka bir kaynağı da ilave edilen alçı taşından mevcut olabilecek CaCO_3 'ten ileri gelebilir. Bu durumda, LSF (kireç doygunluk faktörü) hesaplamaları gerçek rakamdan % 2 kadar yüksek çıkabilir. Çünkü burada CaCO_3 'ten oluşan CaO bağlı kireç gibi değerlendirilir. Havalandırılmış çimentoda genellikle suyun içinde eser miktarda kalsiyum alüminat ve silikat hidratlara bağlı hidratasyon suyu bulunur. Çimento komponentlerinin CO_2 bağlaması nedeniyle de CO_2 oranı yükselebilir (Eskin, 1998).

2.1.6. Çimentolarda karmaşık bileşikler

PÇ, kalkerli ve killi hammaddelerin döner fırınlarda pişirilmesi sonucunda elde edilen klinkere, az miktar alçı ilave edilerek 0,5 - 80 μm boyutlarında öğütülmesi suretiyle elde edilir. Kimyasal açıdan ana bileşenlerini, kristal yapıdaki kalsiyum silikatlar ve alüminatlar oluşturur.

Döner fırına verilen hammadde karışımı, esas olarak kireç, silika, alümina ve demir oksitten meydana gelir. Bu oksitler, yüksek sıcaklıkta birbirleriyle reaksiyona girerek daha kompleks bileşikler oluştururlar (Mindess ve Young, 1981).

Portland çimentosunda dört ana bileşik bulunur. Bunlar:

1- C_3S ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$)	→	Trikalsiyum silikat
2- C_2S ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$),	→	Dikalsiyum silikat
3- C_3A ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$)	→	Trikalsiyum alüminat
4- C_4AF ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$)	→	Tetrakalsiyum alüminoferrit

(DPT, Yayın No:2615, 2001).

C_3S ve C_2S çimentonun dayanımına etki eden bileşiklerdir. Bunlardan C_3S , çimentoya ilk dayanımını kazandırır. C_2S ise son dayanıma etki eder. C_2S 'nin ilk dayanıma etkisi azdır ve hidratasyon ısı C_3S 'ten daha düşüktür. Hidratasyon sonucu meydana gelen kalsiyum

hidroksit, C_3S 'e göre üç defa daha azdır. $Ca(OH)_2$ 'nin teşekkülü iki bakımdan önemlidir. Bu madde suda eriyebilir. Bu bakımdan yapı devamlı su içinde bulunuyorsa buradaki beton, $Ca(OH)_2$ 'nin devamlı bir şekilde erimesi sonunda gittikçe boşluklu bir hal alacak ve bir müddet sonra mukavemetin azalması ile parçalanacaktır. Yani $Ca(OH)_2$ 'nin teşekkül etmesi çimentonun kimyasal mukavemetinin düşük olmasına neden olacaktır. Diğer sakıncası $Ca(OH)_2$ 'nin mekanik mukavemetinin düşük olmasıdır. Yüksek bir C_3S yüzdesi, ilk dayanımın yüksek olmasını ve düşük bir C_2S yüzdesi de yüksek ısı yayılmasını sağlar. Bunun karşısı ise dayanımının ağır artmasına ve düşük düzeyde ısı yayılmasına neden olur (Okucu, 1998).

C_3A , çimentodaki hidrasyonu en hızlı olan bileşiktir. Hidrasyonu ısısı en yüksektir. C_3A aynı miktardaki diğer bileşiklerden daha fazla ısı meydana getirir. Kısa zamanda priz ve sertleşme yapar. Kimyasal etkili agresif sulara dayanıklı değildir. Sülfatlı sularda ve sülfatlı zeminlerde C_3A yüzdesi yüksek çimentoların kullanılması sakıncalıdır. Bu çimentoda C_3A oranı, maks. % 5 ile sınırlandırılmıştır (Okucu, 1998).

C_4AF , çimentonun erken dayanımına etki eder. C_3A 'ya yakın hızda hidrasyonu yapar ve hidrasyonda yüksek ısı meydana getirir. MgO , pişirme esnasında başka maddelerle birleşmez. Klinkerin hızlı soğutulması sonucunda amorf bir yapı oluşturduğu için önemli bir sakınca oluşturmaz. Fakat yavaş soğutmada kristal hale geçer ve varlığı hacim artışına neden olur (Okucu, 1998).

Çizelge 2.3. Portland çimentosunun tipik kimyasal analizi ve ana bileşen miktar (Erdoğan, 2003)

Oksit	Çimento kimyasındaki karşılığı	Oksijen miktarı (%)	Ana bileşen miktarı (%)
CaO	C	63,6	
SiO ₂	S	20,7	C ₃ S=51,9
Al ₂ O ₃	A	6,0	C ₂ S=20,4
Fe ₂ O ₃	F	2,4	C ₃ A=11,8
SO ₃	S̄	2,1	C ₄ AF=7,3
MgO	M	2,6	
Na ₂ O	N	0,1	
K ₂ O	K	0,9	
Serbest CaO	-	1,4	
Cr	-	0,1	
Çözünmeyen kalıntı	Ç.K.	0,2	
Kızdırma kaybı	K.K.	1,4	

2.1.7. Çimentoların hidratasyonu

Hidratasyon, genel anlamda bir maddenin su ile birleşmesi sonucu ortaya çıkan reaksiyon olarak tanımlanır (Moir, 2003; Ertün ve Türker, 2004).

Portland çimentosunun hidratasyonu ise, anhidrate kalsiyum silikat ve alüminat fazlarının hidrate olmuş ürünler oluşturmak için, su ile reaksiyona girmelerini kapsamaktadır (Moir, 2003). Bu katı hidratlar anhidrate taneciklerden daha fazla yer kaplar ve sonuçta katı ve iç içe geçmiş bir kütle oluştururlar ki bunun porozitesi orijinal karışımın s/ç oranının bir fonksiyonudur.

Çimentonun hidratasyonu sonucunda suda çözünmeyen ve hidrolik bağlayıcı özelliği taşıyan sert bir madde oluşur. Bu proses priz (katılma) ve sertleşme şeklinde iki kademedeyi gerçekleştirir. Çimento hamuru ilk önce priz alarak katılır ancak, henüz yeterli dayanıma sahip değildir. Daha sonra oluşan sertleşme kademesiyle dayanımda önemli ölçüde artış gerçekleşir. Priz zamanı klinker mineralojisi (özellikle serbest kireç oranı), klinker kimyası ve inceliğin bir fonksiyonudur. Genellikle çimentonun ince olması ve kireç seviyesinin yüksek olması daha kısa priz süresi anlamına gelir. Çimentonun hidratasyonu, tanelerin (1-200 µm) yüzeyinden merkeze doğru ilerleyerek gelişmektedir. Buna göre hidratasyonun suyun çimento taneleri etrafındaki hidrate tabaka boyunca difüzyonu şeklinde gerçekleştiği düşünülür (Ertün ve Türker, 2004).

Çimento ve su arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda sert ve katı bir kütle meydana gelir. Çimentonun katı bir kütle haline dönüşümü, aşağıda verilen reaksiyonlardan sonra gerçekleşmektedir:

1. Kimyasal reaksiyonlar (hidratasyon ve hidroliz),
2. Çözünme ve kristalizasyon reaksiyonları,
3. Matriksdeki reaksiyonlar.

Oldukça iri taneciklerden oluşan çimento hidratasyon reaksiyonları sırasında su içinde yavaş yavaş çözünür. Çözünme katı taneciklerin yüzeylerinde meydana gelir ve çözünen bileşikler hemen hidrate hale gelerek tane yüzeyini jel halinde kaplarlar. Böylece, henüz reaksiyona girmemiş olan klinker bileşiklerinin su ile teması önlenmiş olur. Diğer taraftan, çözeltiyeye geçmiş olan klinker bileşikleri de çözelti içinde doygun hale gelerek, çözünme hızının

yavaşlamasına yol açar. Bu etkiler hidrasyon hızının zamanla azalmasına neden olur (Ertün ve Türker, 2004).

Çimento bileşenlerinin tam olarak hidrate olması için uzun sürenin geçmesi gereklidir. Örneğin, hidrasyonun 28. gününde tanecik yüzeyinde hidrasyonun taneciğin içine işleme derinliği ancak 4 mikron kadardır. Bu derinlik bir yıl sonra 8 mikrona ulaşabilir. Çimento taneciklerinin ortalama 50 mikron olduğu düşünülürse, böyle bir büyüklüğe sahip taneciğin tam olarak hidrate olabilmesi için yaklaşık 5 yılın geçmesi gereklidir. Ancak, tanecik boyutunun daha küçük olması halinde bu süre daha da kısalabilir. Çimentonun hidrasyon reaksiyonları arasında özellikle alüminat (C_3A) ve alitin (C_3S) hidrasyonları önemlidir. Belit (C_2S) ve alit benzer şekilde hidrate olur. Ferrit (C_4AF) ise fazla hidrolik nitelik taşımaz (Ertün ve Türker, 2004).

Portland çimentosu hidrasyonu ekzotermik reaksiyonları kapsar ve ısı açığa çıkarır. Reaksiyonların ilerleyişi, sabit sıcaklıklı iletim ısı ölçüm tekniği kullanılarak izlenebilir (Taylor, 1997). Çimento hidrasyon ısısı (ilk 48 saat boyunca) ince öğütülmüş yüksek oranda C_3S (>%60) ve yüksek oranda C_3A (>%10) içeren çimentolar için en yüksektir (Moir, 2003).

Çimentoda sertleşme sırasında ısı ayrılması 1 ila 3 günde maksimum düzeyde olur. Daha sonra azalan bir hızda devam eder. Portland çimentosunun hidrasyonu kendini oluşturan bileşenlerinkine göre çok daha komplekstir (Moir, 2003). Portland çimentosunun hidrasyonu hakkında genel bilgiler verildikten sonra, oldukça kompleks olan hidrasyon olayının daha iyi anlaşılabilmesi için, silikat fazların (C_3S ve C_2S) ve alüminat fazların (C_3A ve C_4AF) hidrasyonlarını ayrı ayrı ele almak daha uygun olacaktır.

C_3S ve C_2S 'in hidrasyonu

C_3S ve C_2S 'in her ikisi de C-S-H jeli diye bilinen amorf (belirli bir şekli olmayan) kalsiyum silikat hidrat oluşturmak için su ile reaksiyona girerler. C-S H jelleri beton içerisindeki kum ve agregaları bir birine bağlayan yapıştırıcıdır. Reaksiyonlar Çizelge 2.4'te özetlenmiştir (Moir, 2003).

C_3S , C_2S 'den çok daha reaktiftir. $20^\circ C$ 'lik standart sıcaklık koşulları altında tipik bir çimentoda mevcut C_3S 'in 3 günde hemen hemen yarısı, 28 günde ise % 80'ni hidrate olacaktır. Bunun aksine C_2S 'in hidratasyonu hemen hemen 14 güne kadar başlamaktadır.

Çizelge 2.4. Kalsiyum silikatların hidratasyonu (Moir, 2003)

Mineral	Reaksiyon oranı	Reaksiyon ürünleri
C_3S	Orta	C-S-H (Ca/Si \approx 1,7 CH)
C_2S	Yavaş	C-S-H (Ca/Si \approx 1,7 Az miktarda CH)

C_3S ve C_2S 'in her ikisi tarafından üretilen C-S-H jelleri, yaklaşık 1,7 gibi tipik bir Ca/Si oranına sahiptir. Bu oran C_3S 'teki 3/1'lik orandan oldukça düşüktür. Fazla CaCH kristalleri olarak çökelmektedir. C_2S 'in hidratasyonu da bir miktar CH oluşumuna neden olmaktadır. Aşağıdaki denklemler hidratasyon reaksiyonlarını yaklaşık olarak özetlemektedir (Moir, 2003):

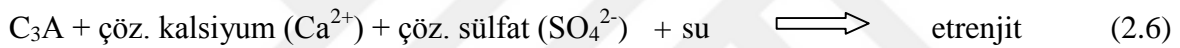


C_3S 'in hidratasyonunun önemli bir özelliği, ilk karıştırmada su ile reaksiyona başlaması ve daha sonra reaksiyonların ertelendiği bir periyoda geçmesidir. Reaksiyonların ertelendiği bu süreç, uygulamada oldukça önemlidir. Çünkü bu durum betonun sertleşmeye başlamadan önce yerleştirilmesine ve sıkıştırılmasına imkân sağlar. Bu bekleme periyodunu açıklamak için birçok teori geliştirilmiştir. Bunlardan en ünlüsüne göre, başlangıçtaki reaksiyon C_3S 'in yüzeyinde koruyucu bir C-S-H tabakası oluşturmaktadır ve bu C-S-H tabakası tahrip olduğunda veya yaşlanmayla veya yapı değişikliği ile daha geçirgen bir hale geldiğinde, bu bekleme periyodu son bulur (Moir, 2003).

Bir elektron mikroskop kullanılarak incelendiğinde büyük C_3S ve C_2S tanecikleri etrafında oluşan C-S-H jelinin oldukça yoğun ve özelliği olmayan bir görüntüsünün olduğu görülmektedir. Bu malzemeler başlangıçta anhidrate malzemeler üzerinde bir reaksiyon çerçevesi oluşturur, fakat hidratasyon ilerledikçe susuz malzemeler tedricen yer değiştirir ve sadece çok iri parçalar (30 mikrondan daha büyük) yıllar süren hidratasyondan sonar bile, reaksiyona girmemiş bir çekirdek olarak kalacaklardır. Bu yoğun hidratasyon dâhili ürün olarak bilinmektedir (Moir, 2003).

C₃A ve C₄AF'nin hidratasyonu

Laboratuarda hazırlanan C₃A ve C₄AF'in su ile yaptığı reaksiyonlar (kalsiyum sülfat ve kalsiyum hidroksitin olduğu ve olmadığı durumlarda) üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır (Odler, 1998). Bulgular dikkatlice yorumlandığında endüstriyel klinker içerisindeki alüminat fazların, sentetik olarak hazırlanan klinkerlerden çok farklılık gösterdiği ve çimento hidratasyonunun önemli miktardaki reaktif silikadan ve alkali mevcudiyetinden, oldukça güçlü bir şekilde etkilendiği görülmektedir. Çözünebilir kalsiyum sülfatın bulunmadığı durumlarda C₃A müteakiben C₂AH₆ 'ya dönüştürmek üzere C₂AH₈ ve C₄AH₁₉ oluşturur. Eğer son olarak suyla karıştırılmadan önce alçı (CsH₂ veya Cs_{1/2}H) C₃A ile öğütülürse, başlangıç reaksiyonları C₃A kristalleri yüzeyinde oluşan bir koruyucu etrenjit tabakası ile kontrol edilir. Reaksiyon aşağıdaki gibi özetlenebilir (Moir, 2003):



Alçının susuz halinin daha hızlı çözünmesi, yeterli miktarda çözülmüş kalsiyum ve sülfat iyonları sağlar ve son olarak bölünen veya oldukça reaktif olan C₃A formlarının reaksiyonlarının kontrolünde oldukça etkili olacaktır.

Birçok ticari Portland çimentosunda, etrenjit oluşumunu sürdürecekt sülfat mevcut değildir. Mevcut sülfat tüketildiği zaman etrenjit, monosülfat diye bilinen ve daha az SO₃ içeren bir fazını oluşturmak üzere C₃A ile reaksiyona girer (Odler, 1998).

Bu reaksiyon aşağıdaki gibi özetlenebilir.



2.1.8. Portland çimentosu

Portland çimentosu, kalker ve kil karışımı hammaddelerin pişirilmeleri ile ortaya çıkan ve "klinker" olarak adlandırılan malzemenin çok az miktarda alçıtaşı ile birlikte öğütülmesi sonunda elde edilen bir üründür; su ile birleştirildiğinde hidrolik bağlayıcılık özelliği kazanmaktadır (Erdoğan, 2003).

Portland çimentosu oluşturan ana bileşenler

Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve yaklaşık miktarları Çizelge 2.5'de verilmektedir. Çizelge 2.5'den görüldüğü gibi, en yüksek miktarlar, sırasıyla, kireç, silis, alümin ve demir okside aittir. Özellikle kireç ve silisin payı yaklaşık olarak %80-90 mertebesindedir. Kireç, genellikle, kalkerli hammaddelerden, silis ve alümin ise killi hammaddelerden sağlanır. Demir oksit, killi veya kalkerli maddelerin yapısında bulunmaktadır.

Çizelge 2.5'de gösterilen SO_3 miktarı aslında klinker öğütülürken eklenen alçıtaşından ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ortaya çıkmaktadır. Çok küçük miktarlarda yer alan magnezyum oksit ve alkalilerin çimentoya hiçbir yararı yoktur, Bu maddeler, çimento içerisinde fazla miktarlarda yer aldıklarından çok zararlı olabilirler.

Çimento faydalı olmadıkları halde Çizelge 2.5'de, yer almalarının nedeni, hammaddelerin içerisindeki çok küçük yüzdelerde bulunan bu maddelerden ekonomik bir şekilde tamamen kurtulmanın mümkün olmayışdır (Erdoğan, 1995).

Çizelge 2.5. Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve miktarları (Erdoğan, 1995)

	Oksit	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 Oksit	Fe ₂ O ₃	F	0,5 – 6
Kükürt Trioksit	SO ₃	\bar{S}	1 – 3
Magnezyum Oksit	MgO	M	0,1 – 4
Alkaliler	Na ₂ O + K ₂ O	N + K	0,2 – 1,3

Hammadde karışımının döner fırında pişirilmesi sonucunda ortaya çıkan ve klinkerin yapısını oluşturan anabileşenler Çizelge 2.6'da gösterilmektedir. Çimentonun yapısını oluşturan anabileşenler, klinkerdekinin aynıdır (Erdoğan, 2003).

Çizelge 2.6. Çimentonun ana bileşenleri (Erdoğan, 2003)

Anabileşenler	Çimento Kimyasına Göre Sembolü
Dikalsiyum silikat, $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S
Trikalsiyum silikat, $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S
Trikalsiyum alüminat, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Tetrakalsiyum alüminoferrit, $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Portland çimentosunun ana bileşenlerin özellikleri

Çimento hamuru veya beton elde edebilmek için, çimento ve su bir araya getirilir getirilmez, her ana bileşen ile su ayrı ayrı reaksiyona girmekte ve her ana bileşenin reaksiyon hızı, reaksiyon esnasında açığa çıkan ısı ve reaksiyon sonucunda oluşan ürünün çimento hamurunun bağlayıcı özeliğine (dayanımına) katkısı farklı olmaktadır. Çizelge 2.6'da, ana bileşenlerin özellikleri relatif olarak belirtilmektedir (Mills ve diğerleri, 1955).

Betonun ve sertleşmiş çimento hamurunun mekanik ve durabilite özelliklerinden bir çoğu kimyasal yapısından çok hidrate ürünlerin koloidal boyuttaki fiziksel yapısına bağlıdır. Bu nedenle çimento jel yapısını iyi tanımak gerekir (Baradan ve diğerleri, 2002).

Karma oksit olarak adlandırılan ve çimentonun birçok özelliğini belirleyen bu bileşenlerden en önemlileri: trikalsiyum silikat ($\text{C}_3\text{S}=3\text{CaO}.\text{SiO}_2$), dikalsiyum silikat ($\text{C}_2\text{S} = 2\text{CaO}.\text{SiO}_2$), trikalsiyum alüminat ($\text{C}_3\text{A}=3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) ve tetrakalsiyum alüminoferrit ($\text{C}_4\text{AF}=4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$) olmaktadır (Baradan ve diğerleri, 2002).

Safsızlık içeren C_3S alite, C_2S belit, C_4AF ise celit olarak adlandırılır. Safsızlıkların kalsiyum silikat hidrateler üzerinde önemli etkileri vardır (Baradan ve diğerleri, 2002).

2.2. Bor

2.2.1. Bor elementi ve özellikleri

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında (3A), metal olmayan (ametal) tek elementtir. Bor elementi periyodik sistemde B simgesi ile gösterilir. Atom numarası 5, atom ağırlığı

10,81 özgül ağırlığı 2,30 – 2,46 ergime noktası ise 2300°C'dir. Havada 100 °C'de yavaşça yükseltgenir ve yüksek sıcaklıklarda yeşil alev vererek yanar. Elmaştan sonra gelen en sert maddedir. Doğada sırasıyla % 19,10 – 20,3 ve 79,7 – 80,0 oranında ¹⁰B – ¹¹B ile gösterilen iki adet izotopu vardır. Doğada serbest halde bulunmaz. Genellikle sodyum, kalsiyum ve magnezyum tuzları halinde bulunur. Yer kabuğu bileşiminde komşuları, karbon, alüminyum ve silisyum kadar yaygın değildir. Ortalama olarak yerkabuğunda 1 ppm ve denizlerde ise 3 - 4 ppm civarında bulunmaktadır. Volkanik gazlar içerisinde ve sıcak kaynar sularda bor miktarının yüksek olduğu, hatta bazı yerlerde ekonomik derişimlere ulaştığı bilinmektedir. Türkiye ve ABD'de bor yataklarındaki sıcak kaynak sularında bor miktarı 100 ppm'in üzerindedir.

Doğada yüz elliden fazla mineralin yapısında bor elementi vardır. Önemli ölçüde hafif ve ısıya karşı kararlıdır. Bor elementinin elektriksel iletkenliği oda sıcaklığında zayıf olup yüksek sıcaklıklarda ise iyi bir iletkenlik gösterir. Ayrıca kristal bor kimyasal olarak inertdir. Kristal yapıda; siyah renkli, kırılğan, sert ve katı haldedir. Amorf durumda ise toz halinde olup siyah veya kahverengi renktedir (Sümer, 2003; Kavas, 1997; Ayyıldız, 2003; Elbeyli, 1997).

Borun kaynağı magmaya bağlansa da sedimanter kayaçların magmatiklerden daha çok bor içerdiği gerçeği de unutulmamalıdır. Bor bileşikleri içerisinde ticari olarak en fazla önem taşıyanları boratlardır. Boratlar grubundan boraks gerek doğada yaygın bulunması ve gerekse de endüstriyel kullanım alanının çok fazla olması nedeniyle bor madenciliği boraks madenciliği; bor endüstrisi de boraks endüstrisi olarak adlandırılır (Sümer, 2003; Ayyıldız, 2003).

2.2.2. Önemli bor mineralleri

Bor mineralleri doğada serbest halde bulunmaz. Oksijenle bağ kurmaya yatkın olduklarından pek çok değişik oksijen bileşimleri vardır. Basitten karmaşığa, sonsuz sayıda değişik molekül yapısına sahip olabilen bor – oksijen bileşimlerine bilim dünyasında borat ismi verilmektedir. Borun bu özeliğinden dolayı sayısı 230'a yaklaşan değişik bor minerali mevcuttur.

Bor mineralleri yapılarında değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren minerallerdir. Bor mineralleri içerisinde en önemlileri; tinkal, kolemanit ve üleksit' dir. Bor ürünlerinin nihai kullanımında yapıdaki B_2O_3 içeriği önemli olduğu için çeşitli bor ürünleri birbirlerinin yerine kullanılır (Sümer, 2003).

Ticari ve endüstriyel önem taşıyan bazı bor mineralleri Çizelge 2,7'de gösterilmektedir (DPT, Yayın No: 2608, 2001). Bu bor mineralleri bazı uygulamalarda doğrudan kullanılmakla birlikte endüstride daha çok yıkama, eleme, flotasyon, kalsinasyon gibi cevher zenginleştirme işlemlerinden geçirilerek rafine bir şekilde kullanılır. Bu şekilde rafine edilmiş ve daha yüksek katma değerli hale getirilen bor mineralleri bor bileşikleri türevlerine dönüştürülür. Önemli bor bileşikleri ve bor içerikleri Çizelge 2.8'de verilmiştir. Çizelge 2.8'den görüleceği üzere zenginleştirme sonucu ortaya çıkan bor bileşiklerinin B_2O_3 yüzdesi bor minerallerine göre daha yüksektir (Sümer, 2003; Elbeyli, 1997).

Tinkal (Boraks)

Sodyum borat hidrati olup kimyasal formülü $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ' dur. Tinkal; % 16 Na_2O , % 36,5 B_2O_3 ve % 47,5 H_2O içerir. Sertliği 2,0 – 2,5 arasında olup özgül ağırlığı 1,7 'dir. Monoklinikal sistemde kristalleşir. Öz biçimli tek kristaller veya kristal kümeleri halinde, çamur ve şeyl içinde bulunur. Kristal yapısı kısa prizma şeklindedir. Tinkal temiz ve cam gibidir. Açık havada dehidratasyona uğradığından yüzey kısmı veya tamamı ince taneli boraks pentahidrat kümesi haline dönüşür ve tebeşir beyazı rengini alır. Tatlı – tuzlu bir tadı vardır. Suda alkali bir eriyik vererek kolaylıkla çözünür ve çözünürlüğü çözeltinin sıcaklığının artması ile artar. Benzen alevinde ergir ve boraks camını meydana getirir. Boraks çamurlu ve tuzlu göllerin buharlaşması sonucu oluşan yataklarda kil, marn ve piroklastik çökeller ile ara tabakalı olarak meydana gelir. Ayrıca susuz bölgelerde, toprakta veya sıcak su kaynaklarında da tinkale rastlanır (Uğurlu, 2009).

Çizelge 2.7. Önemli bazı bor mineralleri ve B₂O₃ içerikleri (DPT, Yayın No:2608,2001)

Mineral	Kimyasal formülü	B ₂ O ₃ , %
Tinkal (ham boraks)	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10 H ₂ O	36,6
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 5 H ₂ O	47,8
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4 H ₂ O	51,0
Üleksit	Na ₂ Ca ₂ B ₁₀ O ₁₈ . 16 H ₂ O	43,0
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 5 H ₂ O	50,9
Meyerhofferit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 7 H ₂ O	46,7
İnyonit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 13 H ₂ O	37,6
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ . 7 H ₂ O	50,0
Kurnakovit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ . 15 H ₂ O	37,3
Borasil (stasfurit)	2Mg ₂ B ₈ O ₁₅ . MgCl ₂	62,6
Datolit	CaBSiO ₄ . (OH)	21,8
Priseit	4CaO.5B ₂ O ₃ . 7 H ₂ O	49,8
Probertit	Na ₂ O. 2CaO. 5B ₂ O ₃ . 10 H ₂ O	49,6
Hidroborasil	CaO. MgO.3B ₂ O ₃ . 6 H ₂ O	50,5
İnderit	2MgO.3B ₂ O ₃ . 15H ₂ O	37,3
Aşarit	Mg ₂ B ₂ O ₅ . H ₂ O	10,7
Sasolit	B(OH) ₃	56,3

Çizelge 2.8. Önemli bor bileşikleri ve B₂O₃ içerikleri (Sümer, 2003; Elbeyli, 1997)

Ürün adı	Kimyasal formülü	B ₂ O ₃ , %
Boraks dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10 H ₂ O	36,5
Boraks pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ . 5 H ₂ O	47,8
Susuz boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69,2
Borik asit	H ₃ BO ₃	56,3
Susuz borik asit	B ₂ O ₃	100,0
Sodyum perborat	NaBO ₃ . 4 H ₂ O	22,0
Sodyum metaborat	Na ₂ B ₄ O ₄ . H ₂ O	64,2
Sodyum oktaborat	Na ₂ B ₈ O ₁₃	81,8

İran, Hindistan, Tibet, Türkiye ve ABD' de boraks yatakları mevcut olup dünya boraks üretiminin % 75'i ABD'deki Kaliforniya ve Eskişehir Kırka'dan sağlanmaktadır (DPT, Yayın No:2608, 2001; Sarız ve Nuhoglu, 1992).

Üleksit

Sodyum kalsiyum borat hidrati olan üleksitin kimyasal formülü Na₂Ca₂B₁₀O₁₈ . 16 H₂O'dur. Kimyasal bileşimi % 7,1 Na₂O, % 14,1 CaO, % 43 B₂O₃, % 35,5 H₂O' dur. Beyaza yakın

şeffaf yapısı nedeniyle bu mineral “pamuk gülü” olarak da adlandırılır. Ufak yumrular ve merccekler halinde bulunur. Çoğunlukla ipek gibi çok uzun lif demetleri şeklinde görülür. Sertliği 2,5 olup özgül ağırlığı 1,96 ‘dir. Üleksit gibi soğuk suda az sıcak suda ve asit içerisinde soda eriyiği bırakarak kolayca çözünür. 25⁰C’de sudaki çözünürlüğü 7,60 gr/l’dir. Kurak bölgelerde, kurumuş tuzlu göllerde rastlanır (Uğurlu, 2009).

Kernit (Razorit)

Bir sodyum borat hidratı olan kernitin kimyasal formülü $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ’dur. Bileşiminde % 23 Na_2O , % 51 B_2O_3 , % 26 H_2O bulunur. Doğada renksiz, saydam ve iğne şeklindeki küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 2,5 – 3,0 olup özgül ağırlığı 1,95’dir. Yapısında % 15,8 bor bulunur. Camsı parlaklık gösterir. Soğuk suda yavaş çözünür. ABD, Arjantin ve Eskişehir Kırka’daki yataklarda bulunur (Bayar, 2001).

Kolemanit

Monoklinal kristal yapısında olup birçok yatakta parlak kristaller halinde oyuklar içinde yer alır. Kimyasal formülü $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’dur. Yapısındaki bor içeriği % 15,7 bor oksit içeriği ise % 50,8’dir. Doğada renksiz ve saydamdır. Sertliği 4,0 – 4,5, özgül ağırlığı ise 2,42 ‘dir. Suda çok zor çözünmesine karşılık asitte (HCl) çok kolay çözülür. 25⁰ C’ de sudaki çözünürlüğü 0,81 gr/l’ dir. Kolemanit bor mineralleri içerisinde en yaygın olanıdır (Bayar, 2001).

Probertit

Kimyasal formülü $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olup yapısında % 49,6 düzeyinde bor oksit bulunur. Doğada, kirli beyaz ve açık sarı renklere görülür. Lifsi görünüme sahiptir. Kristalleri 5 mm’den 5 cm’ye kadar uzayabilir. Bursa Kestelek, Kütahya Emet Doğanlar civarındaki yataklarda kalın tabakalar halinde bulunur. Önemli ölçüde bulunduğu yer ABD’dir (Bayar, 2001).

Sasolit (Borik Asit)

Kimyasal formülü H_3BO_3 olan sasolit katı borik asit olarak da bilinir. Triklinal kristal sisteme sahiptir. Yapısında % 17,5 bor, % 56,4 B_2O_3 vardır. Sertliği 1,0 olup özgül ağırlığı 1,48'dir. Küçük öz biçimli, beyaz ve yağlı parlak görünümlü kristaller şeklinde, doğal olarak amonyum tuzları ve kaynakları civarında bulunur. Yapay borik asit endüstride genellikle kolemanitten üretilir (Elbeyli, 1997; Sarız ve Nuhoğlu, 1992; Önem, 2000).

2.2.3. Önemli bor bileşikleri

Bor mineralleri bazı alanlarda doğrudan kullanılmakla birlikte daha çok yıkama- eleme, flotasyon, kalsinasyon gibi cevher zenginleştirme işlemlerinden geçirilerek rafine bir şekilde endüstride kullanılmaktadır. Bu şekilde rafine edilerek daha yüksek B_2O_3 içeriğine getirilen bor mineralleri bor bileşikleri türevlerine dönüştürülür. Bor bileşiklerinin pek çok türevi vardır. Ancak bunlardan borik asit, susuz borik asit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, sodyum perborat gibi bor bileşikleri büyük miktarlarda kullanılmakta ve pazarlanmaktadır (Uğurlu, 2009).

Borik asit

Bor, yerkabununun bileşimine giren elementler arasında en az bulunanlardan biri olup, yerkabunda % 0,001 oranında, deniz sularında ise 3-5 ppm düzeyinde bulunmaktadır (Aydın, ve diğerleri, 2003).

Bor mineralleri ve bor bileşikleri çok çeşitli alanlarda kullanılmakta ve kullanım alanları giderek artmaktadır. Türkiye 803 milyon ton (B_2O_3 bazında) bor rezervi ile dünya bor rezervlerinin % 63'ünü bulundurmaktadır. Bu nedenle bor stratejik bir öneme sahiptir (Özdemir, ve diğerleri, 2003).

Bor türevleri içinde en önemlilerinde biri olarak bilinen borik asit pek çok bor türevinin sentezinde ana çıkış maddelerinden biridir. Cam ve seramik endüstrisinde büyük oranda kullanılan borik asit diğer bor türevlerinin hazırlanması, temizlik maddeleri üretiminde, gıda sektöründe, kozmetik sanayi, nükleer teknoloji, tekstil, metal endüstrisi ve tarımda geniş olarak kullanım alanı bulmaktadır (Polat, 1987).

Bilindiği gibi bor bileşikleri ziraat, deterjan, ağaç işleme, cam elyafı, cam ve seramik sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Borik asit seramik sektöründe de eritici ve bağlayıcı olarak yaygın kullanılan bir bor bileşimidir. Gerek kuru mukavemetleri arttırması gerekse sinterleme sıcaklığını düşürme etkisi nedeniyle pişirmede enerji tasarrufu sağlamaktadır.

Çok sayıda mineral borik asit içerir, fakat tüm dünyada ekonomik olarak bilinen üç önemli mineral vardır: boraks, üleksit ve kolemanit. Bu üç mineral, dünya borat ihtiyacının yaklaşık % 90'in karşılayan basta Türkiye ve Amerika Birleşik Devletleri olmak üzere çok sınırlı sayıdaki ülkelerde bulunmaktadır (Helvacı, 2003). Boratlar, önemli ölçüde boroksit (B_2O_3) içeren borik asitlerin tuzları veya esterleri olarak tanımlanır ve endüstri tarafından borik asit sağlayan bileşikler olarak bilinir (Delikanlı ve diğerleri, 2003).

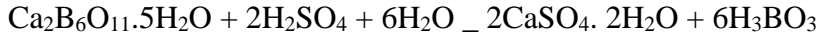
Borik asit üretimi doğada bulunan bor cevherinin mineral asitlerden biri ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Ancak, kullanılan asidin türüne göre değişik yan ürünler oluşmaktadır. Günümüzde kolemanitten borik asit üretiminde daha çok sülfürik asit kullanılmaktadır. Gene arsenik içeren diğer bir bor mineralinden borik asit ve boraks üretimi halinde ürünlere arsenigin hangi oranlarda geçtiği konusunda araştırmalar yapılmıştır. Ham maddeden gelen çözünebilir safsızlıklar, arsenik ve sülfürik asit fazlalığı üretimin en önemli kademesi olan kristalizasyonu etkilemektedir (Aydın ve diğerleri, 2003).

Birçok sanayi alanında kullanılan borik asit (H_3BO_3), antiseptikler, bor alarımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalist, cam, cam elyafı, emaye, sır sanayilerinde kullanılmaktadır. Dünyadaki borik asit üretimine toplu olarak bakıldığında sodyum borat (tinkal, kernit) mineraline sahip ülkelerin diğer mineralleri olsa bile, borik asit üretiminde sodyum boratları kullandıkları görülmektedir (ABD ve Arjantin gibi). Avrupa ülkeleri ve Türkiye'de borik asit üretiminde kolemanit kullanılmaktadır. Batı Avrupa'daki tesislerde genellikle Türk kolemanitleri kullanılmaktadır ve yaklaşık 100.000 ton borik asit üretim kapasitesi vardır. Rusya'da borik asit üretimi için magnezyumlu bor minerallerini kullanmaktadır. Türkiye'de borik asit Etibank tesislerinde kolemanitten üretilmektedir (www.scribd.com).

Kolemanitten borik asit üretimi

Türkiye'de borik asit, kolemanitten üretilmektedir. Üretimi Etibank yapmaktadır. Üretim prosesi temelde, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyona sokulmasından ibarettir.

Asağıda gösterildiği gibi, reaksiyon sonucu jips ve borik asit oluşur. Üretim sırasında oluşan jips, çevre kirliliğine sebep olmaktadır.



Üretimde öncelikle, kolemanitin boyutu <0,2 mm olacak şekilde, değirmenlerde öğütülür. Öğütülmüş kolemanit, sülfürik asitle reaksiyona sokularak çözeltiye alınır. Bu reaksiyon 80–100 °C'de gerçekleşir (Polat, 1987). Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır.

Bu nedenle sanayide borik asidi kristallendirmek için genellikle doygun çözeltiyi 80°C'den 40 °C'ye soğutmak yeterli olmaktadır (www.scribd.com).

Filtrasyon

Kolemanit asitle çözeltiye alındıktan sonra, kimyasal reaksiyon sebebiyle jips çamuru oluşmaktadır. Bu jipsin ortamdan uzaklaştırılması için çözeltiyi basınçlı filtrelerle süzmek gerekir. Bu amaçla, iki aşamalı süzme yapılır. İlk aşamada tüm çözelti 15–20 dk. boyunca süzülür. İlk aşamadan geçmiş olan süzüntü, ikinci aşamada ise başka bir basınçlı filterede 3 saate yakın süzülür. Bu aşamalar sonucunda elde edilen jips çamuru artık havuzuna gönderilir (Şahin, 2009).

Kristalizasyon

Filtrasyon sonrası elde edilen kolemanit çözeltisi, sabit bir debi ile kristalizatöre beslenir. Kristalizatöre gelen çözelti, özel spreylemlerle püskürtülerek, kristalizatöre yayılır.

Bu şekilde, oluşan kristallerin boyutu artırılarak, işlemin daha verimli devam etmesi sağlanmış olur. Kristal boyutlarının etkilendiği faktörler ise; beslenen çözeltinin yoğunluğu, çözelti içindeki katılar ve besleme hızıdır (Şahin, 2009).

Santrifüj

Çözelti kristalizatöre 80–90 °C sıcaklıkta girdikten sonra 40–45 °C sıcaklıkta çıkarak santrifüje beslenir. Santrifüjde, çözelti kristalleriden ayrılır (Şahin, 2009).

Kurutma

Santrifüjden çıkan kristaller bir miktar nemlidir. Ürün bu şekilde nemliken satışa sunulamaz. Bu amaçla, akışkan yataklı kurutucularla kurutulması gerekmektedir. Bu tür kurutucularda, dışarıdan alınan hava, belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra, kurutucu içine döşenmiş olan malzemeye alttan verilir. Kurutucudan çıkan ürün torbalanarak satılır (wikipedia.org).

Üleksitten borik asit üretimi

Üretim prosesi temelde, üleksitin hidroklorik asit ile reaksiyona sokulmasından ibarettir. Uleksit minerali ile hidroklorik asit arasındaki reaksiyon sonunda meydana gelen karışım, su ile soğutulup süzülür. Bu çözeltinin soğutulması ile borik asit saf olarak kristallemekte ve böylece elde edilen borik asit kristalleri santrifüj filtrede ayrılarak kurutulmaktadır (wikipedia.org).

Beyaz renkli, kokusuz ve kristal katı haldeki borik asidin (H_3BO_3) özgül yoğunluğu 1,51 gr/cm³ ve borik asidin ergime sıcaklığı 170,9 °C' olup kaynama noktası 1860 °C dir (Durak, 2003). Borik asit ısıtıldığında önce suyunu kaybederek meta borik aside (HBO_2) dönüşür. Daha sonraki ısıtma ile bor okside (B_2O_3) dönüşür. Borik asitin yapılan analizlerde % 56,3 B_2O_3 içerdiği ve malzemenin % 76,27'sinin 0,125–0,5 mm tane boyut aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Ticari bor oksit, B_2O_3 'tür ve genellikle % 1 su içerir. Genellikle borik asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Renksiz cam görünüslüdür. Oda sıcaklığında higroskopiktir. Bor oksit ve susuz boraks cam sanayiinde çok kullanılır. Yüksek sıcaklıkta borik asitten su buharlaşırken B_2O_3 kaybı artmaktadır. Cam üretim projesinde, borik asit yerine, bor oksit kullanılması enerji ve hammadde avantajı sağlamaktadır. Bor oksit porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme işlemlerinde, seramik kaplamalarda

kullanılır. Ayrıca pek çok organik reaksiyonun katalizörüdür. Pek çok bor bileşiminde başlangıç maddesidir (www.scribd.com).

Susuz borik asit

Bor trioksit veya susuz borik asit olarak da bilinen bor oksit, bor oksitleri içinde ticari bakımdan önemli olanıdır. Borik asidin yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak suyunun uçurulması ile elde edilir. Renksiz ve camsı yapıdadır. Ergime noktası 580°C civarında olup daha çok cam üretiminde kullanılmaktadır (Uğurlu, 2009).

Boraks dekahidrat

Molekül ağırlığı 381,43, özgül ağırlığı 1,71 olan bu bileşik 740°C 'de erir. Suda çözünürken hafif alkali bir çözelti verir. Sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla artar. Bileşiminde % 36,5 B_2O_3 vardır (Uğurlu, 2009).

Boraks pentahidrat

Molekül ağırlığı 291,35 ve özgül ağırlığı 1,88'dir. Mineral adı tinkalkonit olan boraks pentahidrat, doğada boraksın atmosferde dehidratasyonundan oluşan birikintiler halinde bulunur (Uğurlu, 2009).

Susuz boraks

Disodyum tetraborat olarak da bilinen bu bileşimin molekül ağırlığı 201,27 özgül ağırlığı ise 2,3 olup renksiz ve çok sert bir kristaldir. Hem camsı hem de çeşitli kristalin yapısında bulunur. Boraksın kademeli olarak ısıtılıp kristal suyunun uçurulması ile elde edilir (Uğurlu, 2009).

Sodyum perborat

Deterjanlarda katkı maddesi olarak kullanılan bir bileşiktir. Ayrıca tekstil sanayinde, mum, sünger ve tutkal yapımında da kullanılır. Suda metaborata göre daha az çözünen bir madde

olduğu için perborat olarak adlandırılır. Uygulamalarda hiçbir zaman neminin % 1'in altına düşmesi istenmez. Aksi durumda depolanmasında sorunlar yaşanır (Othmer, 1978).

2.2.4. Bor yataklarının oluşumu

Bor yatakları neojen dönemde yaklaşık günümüzden 24 milyon yıl önce dünyayı saran levhaların birbirleri ile sınır oluşturdukları bölgelerde meydana gelmiştir. Bor yataklarının bulunduğu yerlerde volkanik kayaların ve volkanik kaynaklı kayaların çok yaygın ve yoğun olması, boratların tüfler içerisinde yataklanması, bor yatakları ile volkanizma arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir.

Dünyanın en büyük borat yatakları kumsal çökeltme sonucu gölsel ortamlarda meydana gelmiştir. Bunlar genellikle kil, kil taşı, volkanik kül (tüf), kireç taşı ve benzer tortul tabakalarla ara katmanlıdır.

Boratların göllerde çökmesini kontrol eden koşullar, göl suyu sıcaklığı, ortamın buharlaşma hızı, suyun pH'ı, basınç, dip ve yüzey akıntılarıdır. Bu nedenle suyun sıcaklığının yüksek olması ve yüksek pH (8,5 – 11,0) boratların çözünürlüğünü artırır ve dolayısıyla da çökeltme durur.

Borat yataklanması, gölün dip ve yüzey akıntılarında korunmuş, hareketsiz bölgelerde suyun bor içeriği açısından doygunluğa erişmesi sonucu meydana gelmiştir. Bor yataklarının devamlılık göstermeyip mercerler halinde olması da bu yüzdendir. Denizlerde de borat oluşumlarına rastlanmaktadır. Buradaki boratlar çoğunlukla ekonomik değere sahip değildir (Sarız ve Nuhoglu,1992; Önem, 2000).

Dünyada ve Türkiye'de bor yatakları

Dünyadaki borat yatakları önem sırasına göre; Türkiye, ABD, Arjantin ve Rusya federasyonu olarak sıralanmaktadır. Bu dört ülkenin dışında çorak bölgelerde mevsimlik birikinti göllerin kurumasıyla yüzeyde ortaya çıkan borat yatakları da Çin, Şili, Bolivya, Sırbistan, Peru ve İran gibi ülkelerdedir (Sarız ve Nuhoglu,1992).

Türkiye’ de ise bilinen ve işletilmekte olan borat yatakları Balıkesir (Bigadiç- Susurluk), Bursa (Kestelek - M. Kemal Paşa), Kütahya (Emet) ve Eskişehir (Kırka) yörelerinde toplanmıştır (Çizelge 2.9) (Sümer, 2003).

Türkiye’deki borat yatakları mineralojik ve jeolojik açıdan büyük benzerlikler gösterir. Borat yataklarının içinde bulunduğu karasal neojen yapı; hemen hemen her yerde kireç taşları ile başlayıp, tüflerle ara katkılı marnlı - killi boratlı serilere geçer ve üst kısımda kireç taşları ile sonlanır (Sümer, 2003; Elbeyli, 1997; Sarız ve Nuhoğlu, 1992; Bayar, 2001).

Çizelge 2.9. Türkiye’deki borat yatakları (Sümer, 2003)

Üretim yeri	Cevher	Rezerv, milyon ton	Tenör % B ₂ O ₃	Kapasite, ton/yıl	Üretim, ton/yıl
Kırka	Tinkal	605,5	25,8	200 000	558
Bigadiç	Üleksit	49,2	29,1	200 000	200
	Kolemanit	576,4	29,4	200 000	90
Emet	Kolemanit	835,6	27,5-28,5	500 000	300
Kestelek	Kolemanit	7,7	25,0-33,2	100 000	60
Toplam		2 074,4		1 200 000	1208

Eskişehir, Kırka bor yatakları

Eskişehir’ in güney batısında yer alan Kırka borat yatakları Türkiye de bilinen tek sodyumlu borat yatakları olup Etibank tarafından işletilmekte ve tinkalden üretim yapmaktadır. Yapılan çalışmalarda yaklaşık % 25 B₂O₃ içeren 605 milyon ton üzerinde cevherin varlığı saptanmıştır. Bölgede açık maden işletmeciliği yapılmaktadır. Tesisin yıllık kapasitesi 200 000 ton, yıllık üretim 558 ton’dur. Zenginleştirme sonrası cevherin tenörü % 34’lere yükseltilmektedir (Uğurlu, 2009).

Kütahya, Emet bor yatakları

Kütahya’nın yaklaşık 60 km. batısında yer alan ve Etibank tarafından işletilen beş ocak vardır. Bu ocaklarda kolemanit üretimi yapılmaktadır. Bölgenin toplam rezervi 836 milyon tondur. Cevherin tenörü % 28 ile % 37 arasında değişmektedir. Cevher zenginleştirme işlemi sonrası B₂O₃ oranı % 43 – 45’lere yükseltilmektedir. Ocaklar açık ve kapalı olarak işletilmektedir. Etibank tarafından işletilen tesisin yıllık kapasitesi 500 000 ton olup yıllık üretim ise 300 ton’dur (Uğurlu, 2009).

Balıkesir, Bigadiç bor yatakları

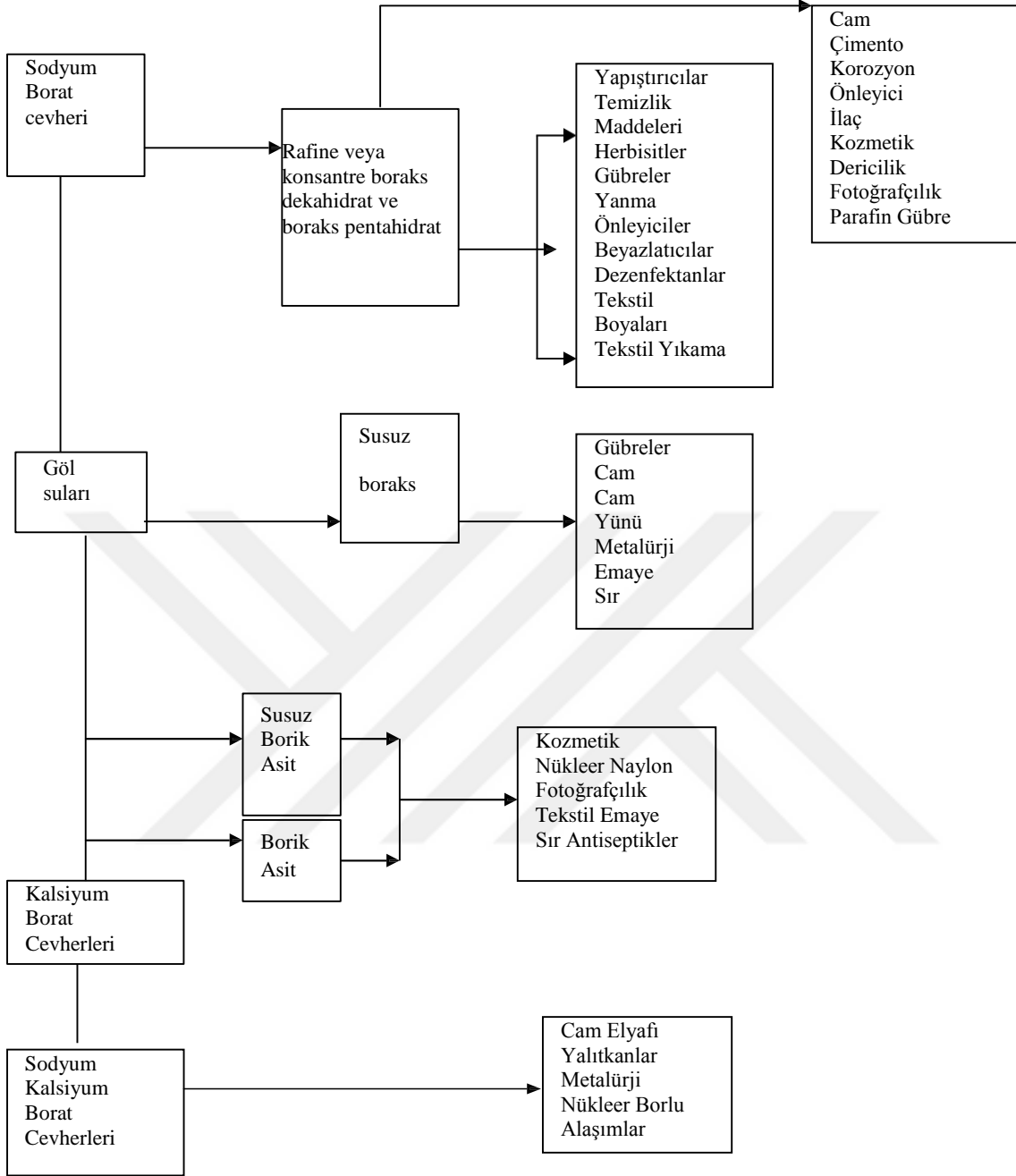
Balıkesir ilinin 40 km. güneyinde Bigadiç yöresinde işletilen iki ocak mevcuttur. Yatakların toplam rezervi 44 milyon ton üleksit 576 milyon ton kolemanittir. Cevherin tenörü % 40 (B_2O_3) düzeyindedir. Mercekler veya tabakalar şeklinde olan boratların ana minerali kolemanit olup bunun yanı sıra üleksit, pandemit ve inyonit de mevcuttur. Tesiste konsantre kolemanit ve üleksit üretimi yapılmaktadır. Tesis kapasitesi kolemanit ve üleksit için 400.000 ton olup yıllık üretim 200 ton üleksit ve 90 ton kolemanittir. Cevher zenginleştirme işlemleri sonrası tenör % 40 - 44 düzeylerine ulaşmaktadır (Uğurlu, 2009).

Bursa Mustafa Kemal Paşa bor yatakları

Bölgede 7,7 milyon ton rezerve sahip kolemanit yatakları bulunmaktadır. Cevherin tenörü % 25 - 32 (B_2O_3) düzeyindedir. Tesis kapasitesi 100 000 ton olup yılda 60 ton kolemanit üretimi yapılmaktadır (Sümer, 2003; DPT, Yayın No:2608, 2001; Sarız ve Nuhoğlu, 1992).

2.2.5. Borun kullanım alanları

Ülkemiz açısından büyük stratejik öneme sahip doğal bir kaynak olan bor mineralleri; hammadde, yarı mamul ve mamul madde olarak çok geniş ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Şekil 2.1). Günlük yaşamımızda ve endüstride değişik amaçlarla kullanılan çok sayıdaki bor bileşikleri içerisinde en çok kullanılanları boraks, sodyum tetraborat, pentahidrat, susuz sodyum tetraborat, borik asit, sodyum perborat ve susuz borik asittir. Bazı endüstrilerde bor minerali konsantreleri kullanılırken bazılarında ise rafine bor bileşikleri tercih edilmektedir. Ayrıca bor bileşikleri ve minerallerinin ucuz olması da borun kullanım alanlarını hayli yaygınlaştırmıştır. Bazı durumlarda ise mineral konsantreleri ile bor bileşikleri birbirinin yerine kullanılabilir (Uğurlu, 2009).



Şekil 2.1. Borun kullanım alanları (DPT, Yayın No:2414, 1995)

Yine, aynı alanda karşıt özelliklere sahip ürünlerin üretiminde de kullanılır. Örneğin patlayıcı yapımında kullanıldığı gibi yanmayı önleyicilerin yapımında da bor kullanılmaktadır (Sarız ve Nuhoğlu, 1992; Bayar, 2001).

Tüketim paylarına göre bor ve bileşiklerini kullanım alanları açısından Çizelge 2.10'daki şekilde sınıflandırmak mümkündür.

Çizelge 2.10. Bor ve bileşiklerinin kullanım alanları (DPT, Yayın No:2608, 2001; Uğurlu, 2004)

Sanayi Adı	Tüketim Payı, %
Cam ve Cam Eşya	34
Sabun ve Deterjan	16
Porselen ve Emaye	14
Ziraat	14
Metal	2
Diğer	20

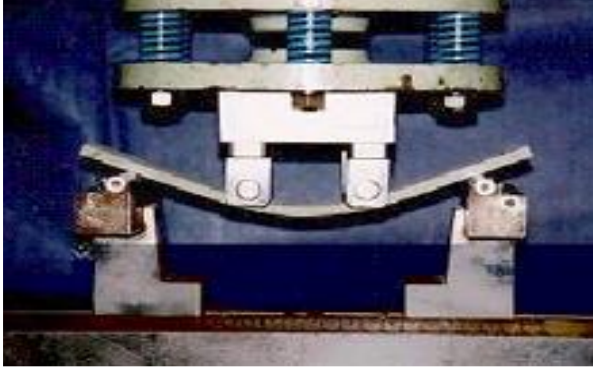
2.3. Polivinil Alkol (PVA)

PVA (polivinil alkol) lifler ilk olarak 50 yıl önce Japonya’da üretilen organik liflerdir. Bu noktadan itibaren PVA lifler çeşitli endüstriyel uygulamalarda yoğun olarak kullanıldılar. PVA lifler yüksek elastisite modülü ve çekme dayanımına sahip oldukları gibi, UV ışınları, kimyasal etkiler ve hava koşullarına karşı mükemmel direnci ile öne çıkarlar. 1980’li yıllardan itibaren asbest kökenli liflerin sağlığa karşı tehlikelerinin üzerinde giderek daha fazla durulması PVA liflerin asbest liflerin yerini almaya başlamasına neden olmuştur (Kalyoncu, 2007).



Şekil 2.2. PVA lifler (Kalyoncu, 2007)

Çelik, karbon, Kevler ve fiberglas lifler gibi, PVA lifler de eğilmeye karşı betonun çok daha dayanıklı olmasını sağlayan yüksek elastisite modülüne sahip olup çimentolu kompozitlerin direncini arttırmırlar. Diğer liflerden farklı olarak PVA lifler hidrofil özelliğini gösterirler ve bu durum hidratasyon ve kür asamalarında matrisle arasında moleküler bağ kurulmasını sağlar. Bağ direnci, eğilme dayanımı ve yüksek elastisite modülü PVA lif katkılı betonların eğilme ve çekme dayanımı açısından yüksek performans göstermesine yol açarlar (Kalyoncu, 2007).



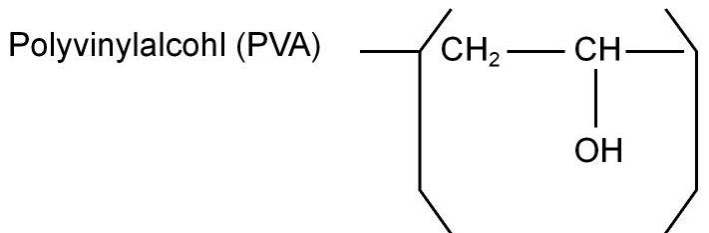
Şekil 2.3. PVA lifli çimentolu kompozitlerde eğilme deneyi (Kalyoncu, 2007).

PVA lifler yüksek bağ dayanımı ve ultra inceliklerinden dolayı yüksek yayılım göstermeleri ile kuruma büzülmesi çatlaklarını açılmadan önlerler. İsviçre’de yapılan deneyler sonucunda PVA liflerin 20 yıl sonrasında bile herhangi bir bozunmaya uğramadıkları görülmüştür. Zirkonyum kaplı polipropilen, AR ve naylon liflere göre, kuvvetli alkali ortamlarda PVA lifler daha yüksek performans göstermektedirler.

PVA lifler sudan daha yüksek yoğunluğa sahip oldukları için karıştırma, pompalama ve yüzey sonlama işlemleri sırasında karışım içinde stabil kalarak yüzeye çıkmazlar. Yüzey sonlama işlemleri sırasında yatay kaldıkları için pürüzsüz bir yüzey elde edilir.

PVA lifler, perde duvarlar, shotcrete uygulamaları, tünel çalışmalarında, lif donatılı çimentolu levhaların üretiminde kullanılmaktadırlar.

PVA liflerin ana maddesi olan PVA reçinesi Amerikan Gıda ve İlaç kurulu tarafından da onaylanmıştır. PVA’nın kimyasal yapısının ana taşlarını karbon, hidrojen ve oksijen meydana getirdiği için, yanma sırasında dioksin ve amonyak gibi zararlı maddeler çıkmaz (Kalyoncu, 2007).



Şekil 2.4. PVA kimyasal yapısı (Kalyoncu, 2007)

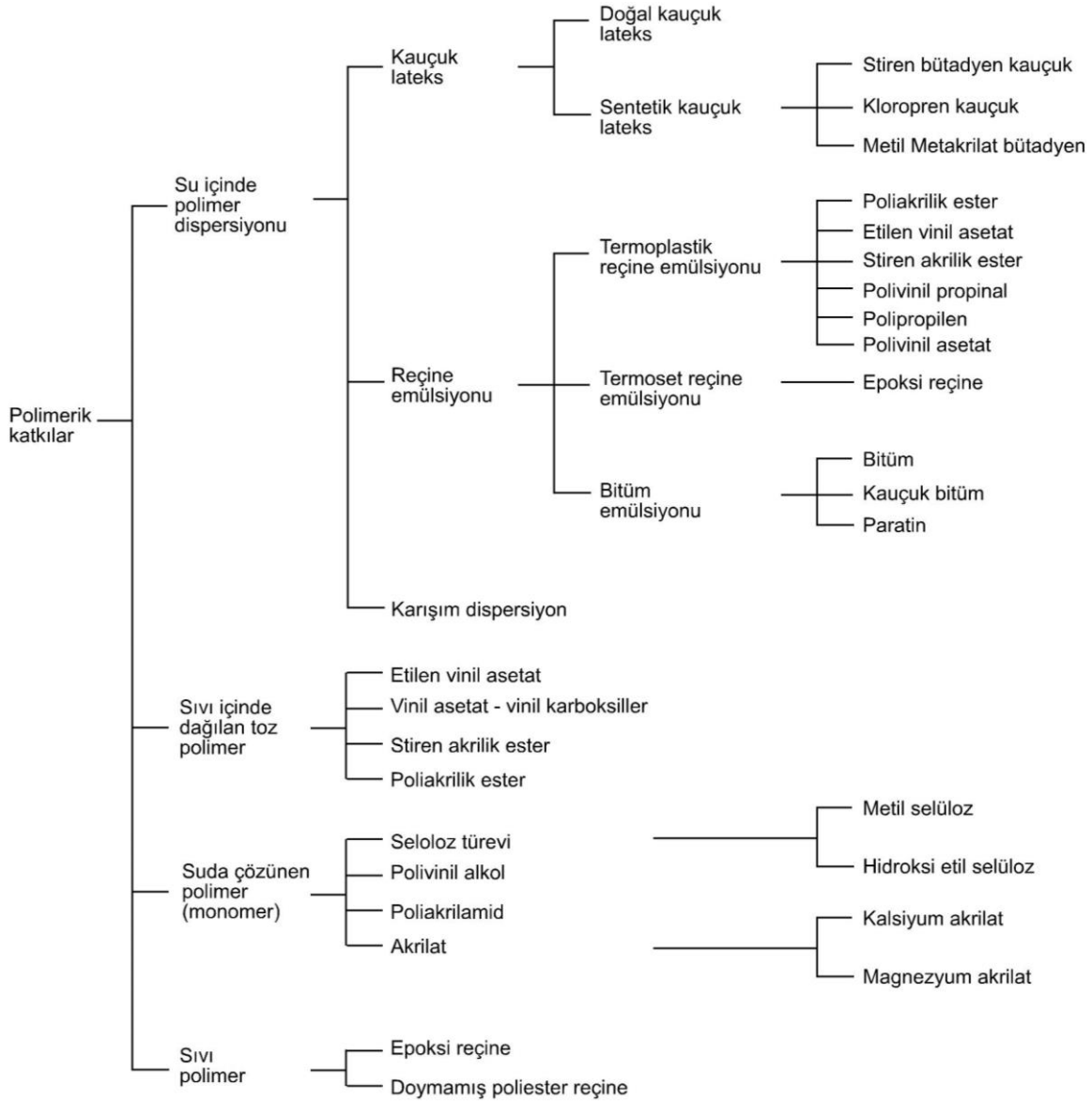
2.4. Polimer Katkılı Çimento

Çimento mukavemetini yükseltme çabaları çimentonun daha ilk bulunduğu yıllardan itibaren başlamıştır. Hiç boşluk içermeyen bir çimento hamur fazı üretebilmekle sağlayabileceğimiz en yüksek mukavemete ulaşabiliriz. Doğal olarak agrega-çimento arakesitlerinde de boşluk kalmaması önemlidir. Betona bor katılması, bor atomunun küçük yarıçapı ve hafifliği nedeniyle söz konusu boşlukları doldurucu bir özelliğe çimentoyu kazandırmaktadır. Bor mukavemetini artırmanın diğer bir yolu ise çimentoya polimer katılmasıdır. Polimerlerin çimento teknolojisinde kullanılması 1950 yıllarına dayanır. O yıllarda çimento ağırlığının %20 civarlarında çimentoya polimer katılmasındaki en önemli amaç çimentoya esneklik kazandırmaktır. Çimentoya borla birlikte boşlukların polimer katılarak doldurulması çimentonun dayanım ve dayanıklılığını artıracaktır. Boşlukların tamamen boş olmaması nedeniyle polimer katkı çimentolara düşük viskoziteli polimer kullanılması önemlidir. Polivinyl alkol hem uzun zincirli yapısı, hem de çok düşük viskozitesiyle bu çalışmada tercih edilmiştir (www.udel.edu).

Günümüzde çimentoya polimer emdirilmesinde esnekliğin yanısıra çimento donatı aderansını iyileştirme, çekme mukavemetini artırma, su çimento oranında akışkanlığı artıma da hedefler arasına girmiştir. Çimentoya polimer katılmasında ana amaç basınç mukavemetini artırmak değildir. Genellikle nükleer santrallerde radyasyon kalkını olarak kullanılan polimer katkı çimentolar aynı zamanda şiddetli kimyasal etkilere maruz kalınan durumlarda yüksek geçirimsizliği nedeni ile tercih edilmektedir.

Polimer olarak polivinil asetat ve polivinil alkol polivinil esterle, epoksiler, bütadyen kopolimeri, vinilden klorid polimerleri, polivinil esterler, epoksiler ve bazı akrilik kopolimerler tercih edilmektedir.

Polimer türleri, karışımlar, miktarları üzerinde sürekli araştırmalar yapılmakta ve her yıl yeni yeni karışımlar geliştirilmektedir. Bu çalışmada polivinil alkol kullanılmıştır. Polimerik katkılar genelde 4 ana katagoride yer alırlar. Bunlar a) suda çözünen polimerler (polivinil alkol bu grupta yer almaktadır) b) çimentoya katılan su içinde polimer dispersiyonu, c) Su içinde dağılabilen toz polimerler ve d) sıvı polimerler. Şekil 2.5 polimerik katkılar ve bu dört katagoride yer alan polimerleri özetlemektedir.

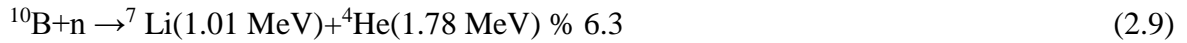
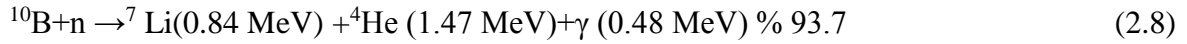


Şekil 2.5. Çimentoya katılan polimerik maddelerin sınıflandırılması (Özturan, 2013)

2.5. Çimentoda Bor Kullanılması

Nükleer enerji santralleri, hastanelerin nükleer tıp birimlerinde ve nükleer araştırma ve deney laboratuvarlarında, nükleer izotop üretim merkezlerinde kayma ve devrilmeye karşı güvenliğini sağlamanın yanısıra nükleer kazalarda saçılacak radyasyona karşıda çevrenin güvenliğinin sağlanması için özel çimentolar kullanılması gerekir. Bu çimentolara polimer emdirilmesinin yanısıra bor gibi malzemelerin katılması da son derece önemlidir. Nükleer kaza durumunda saçılan radyasyona karşı biyolojik korumada en temel amaç özellikle kaza sonrası açığa çıkabilecek x-ışını ve γ -ışınlarından insanların ve çevrenin korunması için bu binalarda kullanılan çimentonun bu ışınları emerek durdurması gerekmektedir. Sadece bu

ışınlar değil aynı zamanda özellikle nükleer reaktör kazalarında açığa çıkabilecek elektrik yükü taşıyan ve atom çekirdeğinin ağır parçacığı olan yüksek hızlardaki nötronlar polimer malzemelerin moleküler yapısında bulunan hidrojen atomu ya da bor mineralleri tarafından tamamen emilerek yok edilirler. Bor atomunun nötronu nasıl yakaldığına dair reaksiyon aşağıda verilmektedir.

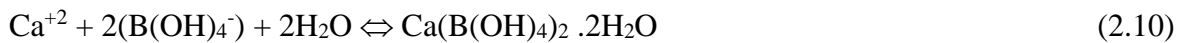


Bor atom çekirdeğı, nötronlara karşı oldukça duyarlı olup, onları çok fazla yutabilme niteliğine sahip olduğundan, özellikle nükleer santraller gibi nitelikli yapıların çimentolarına mutlaka ilave edilmesi önem arz etmektedir.

Borun çimentoya katılması sadece nötron ve radyasyonu emmesinden dolayı ve hamurun porlu yapısını azaltıcı nedenlerle değildir. Aynı zamanda borun ısı iletkenlik değerinin çok düşük olması, hafifliği, kullanılabilme ve işlenebilme kolaylığı ısıya dayanımı, asit ve bazlara dayanıklılığı, bakteri barındırmayışı gibi birçok avantajları nedeniyle bor inşaat sektöründe ideal bir yapı malzemesi olarak tercih edilmelidir.

Bu avantajlarına ilaveten bor ilavesi ile çimento hidrasyonunun yavaşladığı ve hatta durduğu, buna bağlı olarak priz süresinin de uzadığı literatürde verilmektedir (Taylor, 1997). Literatürde boratlar çimento, çimento matriksini bozan kısa dönemli priz ve hidrasyonunu geciktirici bileşikler olarak ifade edilmektedir (Conner, 1990).

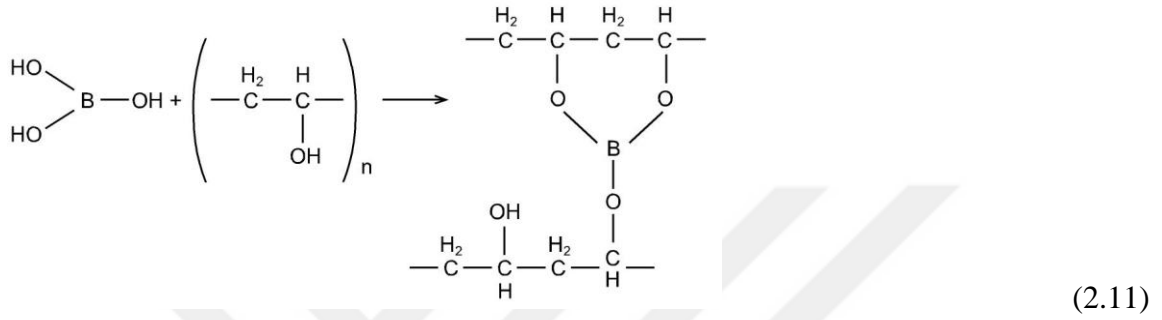
Bor bileşiklerinin çimento hidrasyonu esnasında, kalsiyum oksit (CaO) su (H₂O) ile kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) oluşturmak için tepkimeye girer. Bu tepkime sırasında gözenek suyu hızla alkali bir çözeltiye dönüşür. Alkali çözeltiye dönüşen gözenek suyunda kalsiyum (Ca²⁺) kanyonları ve hidroksil (OH⁻) anyonlarının konsantrasyonu artarken B(OH)₃ hızla çözünür. Karışımdaki B(OH)₃ iyonları ile OH⁻ anyonları reaksiyona girerek B(OH)₄ bileşimini oluşturur. Sonrasında Ca²⁺ kanyonları B(OH)₄ tepkimeye girer.



Oluşan kalsiyum di borat (CBH6) bileşimi bir kısım çimento partikül yüzeyinin tamamı yada bir bölümü üzerine çökerek kaplar. Yüzeyinin tamamı ya da bir bölümü geçirimsiz CBH6

tabakası ile kaplanan çimento partiküllerinin hidrasyon reaksiyonu ya tamamen durur veya oldukça gecikir. Bu durum partiküllerin topaklaşmasına (kesilmesine-pıhtılaşmasına) neden olur (Pehlivanoğlu ve diğerleri, 2013).

Benzer bir reaksiyon bor atomlarının çimentoya katılan polimer ile girdiği aşağıda verilen çapraz bağ reaksiyonu ile gerçekleşir.



PVA ile bor arasındaki bu çapraz bağlanma nedeniyle aynen kalsiyum iyonlarında gördüğümüz türden bir tepkime sonucunda PVA ve bor miktarının çimentoda artışı priz sürelerini artırıcı etkiye neden olur (Uslu ve Enginar, 2006).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Deneysel çalışmada, CEM I 42,5 N çimentosu, borik asit, polivinil alkol, damıtık su ve generium katkısı kullanılmıştır.

3.1.1. Çimento

Deneysel çalışmada kontrol çimentosu olarak laboratuvarında üretilen CEM I 42,5 N çimentosu kullanılmıştır. CEM I 42,5 N kontrol çimentosunun TS EN 196-2 Çimento deney metotları-Bölüm 2: Çimentonun kimyasal analizi (TS EN 196-2, 2010), TS EN 196-3 Çimento deney metotları-Bölüm 3: Priz süresi ve genleşme tayini (TS EN 196-3, 2012) ve TS EN 196-1 Çimento deney metotları-Bölüm 1: Dayanım tayini (TS EN 196-1, 2009) standartlarına göre belirlenen fiziksel, kimyasal ve mekanik deney sonuçları fabrika raporlarından alınmış ve Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. CEM I 42,5 N Kontrol çimentosunun özellikleri

Analiz	Oksit	Değer	Analiz	Deneysel	Değer
Kimyasal, %	SiO ₂	20,32	Fiziksel	Özgül ağırlık, cm ³ /g	3198
	Al ₂ O ₃	5,38		Hacim genleşmesi, mm	1
	Fe ₂ O ₃	3,3		Su ihtiyacı, g	28,3
	CaO	63,58		Priz başı, dk	170
	MgO	1,65		Priz sonu, dk	235
	SO ₃	2,97		Yoğunluk	3,15
	Na ₂ O ₃	0,15		Mekanik	Basınç dayanımı, MPa
	K ₂	0,71	3 gün		33,10
	Cl	0,012	7 gün		37,48
	HCl	0,29	28 gün		42,25

3.1.2. Borik asit

Borik asit (BA), Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Borun bileşikler içerisinde en yaygın olarak kullanılan borik asit (H₃BO₃) beyaz bir katıdır.

3.1.3. Polivinil alkol

Polivinil alkol, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. M_w 85000-124,000, 99+% hydrolyzed-CAS No:9002-89-5 kodlu numunesi kullanılmıştır.

3.1.4. Damıtık su

Orta Doğu Teknik Üniversitesinin Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği laboratuvarında bulunan saf su cihazından elde etmiş olduğumuz damıtık su kullanılmıştır.

3.2. Metot

Çimento numunelerine ait fiziksel deneyler olan yayılma deneyi, priz süresi tayini deneyleri ve çimento hamuruna uygulanan deneyler olan basınç dayanım ve eğilme dayanım deneyleri Gazi Üniversitesinin Teknoloji Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Yapı Malzemesi laboratuvarında yapılmıştır. Çimento hamuru numunelerine uygulanan SEM ve XRD analiz yöntemleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında yapılmıştır.

3.2.1. Deneylerde kullanılan çimentolara ait fiziksel deneyler

Yayılma tayini deneyi

Bu deney akıcı ve çok akıcı çimento hamuru karışımlarının işlenebilme özelliklerinin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Deneyin ilk aşamasında ölçüleri belirli tepesi kesik koni ($h=200, \Phi=130$ (üst), $\Phi=200$ (alt) mm) şeklindeki bir kalıp içine iki eşit tabaka halinde ve her tabakası 15 kez özel bir çubukla şişlenerek standart olarak çimento hamuru doldurulur. Alet, 70x70 cm ebatlarında, 16 kg ağırlığında ve BS 1881-105'e uygun olmalıdır. Kap kaldırıldıktan sonra bir kenarı menteşeli diğer kenarı ancak belirli bir yüksekliğe kalkmasına izin verilen tabla 15 kez düşürülür. Bu şekilde yayılan çimento hamurunun çapı ölçülür (BS, 1881).

Priz süresi tayini deneyi

Priz başlangıcı ve sona erme süreleri, TS EN 196-3 “Çimento Deney Metotları- Bölüm 3: Priz süresi ve genleşme tayini” (TS EN 196-3, 2012) standardına göre yapılmıştır. Deneyde Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İnşaat Mühendisliği laboratuvarındaki RMU-Testing Equipment marka otomatik Vicat aleti ve halkası, Toni Teknik marka karıştırıcı ve 0,1 g duyarlıkta Sartorius Basic marka elektronik terazi kullanılmıştır. Vicat aleti üzerinde takılı olan özel kağıda çimento hamurunun priz başlangıcı ve priz sonu kayıt edilmiştir. Standart kıvam tayininde kullanılan çimento hamurları, priz sürelerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Vicat halkası, otomatik Vicat aletine konulmuş ve Vicat aletinin iğnesi temizlenerek her beş dakikada bir çimento hamuruna batacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra deney sonucunun daha doğru olabilmesi için iğnenin her batışından sonra iğne bir bez yardımı ile temizlenmiştir. Burada çimento hamuruna batan iğnenin, cam levhaya 3-5 mm uzaklıkta kaldığı ana kadar geçen süre, priz başlangıcını vermektedir. Priz başlangıcından sonra her 5 dakikada iğnenin hamura batması devam etmiş ve iğnenin en çok çimento hamuruna 1 mm girdiği an, priz sona erme süresi olarak tespit edilmiştir. Otomatik Vicat aletinde iğnenin her batışı, halkanın değişik yerlerine olmuş ve dıştan içe doğru çapı küçülen spiral bir şekilde batma işlemi devam etmiştir.

3.2.2. Çimento hamuruna uygulanan deneyler

Çimento hamuru numunelerinin hazırlanması

Çimento hamuru numunelerini hazırlama işlemine aşağıdaki oranları verilen çözeltiler ile başlanmıştır. Çözeltiler de PVA ve borik asit aşağıdaki Çizelge 3.1’de belirtilen yüzdeleri kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. PVA ve Borik asit karışım yüzdeleri

Karışım No	Yüzde %	
	PVA	H ₃ BO ₃
1	0	0
2	1	0
3	1	0,25
4	1	0,50
5	2	0
6	2	0,25
7	2	0,50
8	3	0
9	3	0,25
10	3	0,50

Çözeltileri ise şu kuralı baz alarak hazırlanmıştır. 80 gr. damıtık su için; 70 gramını tekabül eden PVA miktarı ile birlikte cam beherin içine koyarak karıştırıcısı olan ısıtıcının üstünde 1 saat süre ile karıştırılmıştır. 10 gramını da tekabül eden borikasit ile birlikte cam beherin içine koyarak karıştırıcısı olan ısıtıcının üstünde 1 saat süre ile karıştırılmıştır. Aynı ayrı oluşturulan çözeltileri daha büyük cam beherin içine koyarak 1 saat süre ile karıştırarak harca eklenecek çözelti elde edilmiştir. Bu işlemleri 10 karışım için ayrı ayrı yaptıktan sonra çözelti hazırlama işlemi bitirilmiştir. Çimento hamuru hazırlanması işleminde öncelikle her karışım için çözeltisi karıştırma kabına dökülmüştür. Sonra 30 saniyelik aşamalarda karıştırma hızı artırılırken çimento ilave edilmiştir. 90 saniye sonunda karışım durdurulmuştur. Karışımlar üç bölmesi olan 4×4×16 cm. boyutlarındaki çelikten imal edilmiş kalıplara doldurulmuştur. Kalıptan bir gün sonra çıkarılan harç numuneleri, kodlandıktan sonra 3'lü çelik tel sepetlere konulmuştur. Numuneler 3, 7 ve 28 gün boyunca kür havuzunda 20 ± 2 °C sıcaklık ile % 100 nisbi nem ortamında kür edilmiştir. Numunelerin içerisine konulan kür kabındaki su ara ara kontrol edilerek su eklenmiştir. Numuneler, deneyden 15 dk önce kür havuzundan çıkarılmış ve nemli bez ile kurulanmıştır. Kalıplardaki numuneler 3-7-28 günlük basınç dayanım ve eğilme dayanım deneyleri için hazırlanmıştır.

Eğilme dayanım deneyi

Eğilme dayanımı deneyleri, Ele Autotest 250 marka eğilmede çekme ve basınç deney cihazı kullanılarak TS EN 196-1'e (TS EN 196-1, 2009) göre yapılmıştır. Cihazın yükleme hızı 0,05 kN/sn olarak alınmış ve bütün deneylerde aynı yükleme hızı kullanılmıştır. Her çimento hamuru numunesi için 3 deney numunesi kırılarak aritmetik ortalamaları dayanım değeri olarak alınmıştır. PÇ 42.5 ile katkılı çimento hamurlarının 28 günlük eğilme dayanımı TS EN 196-1'de verilen (TS EN 196-1, 2009) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$R_f = 1.5F_f \frac{1}{b^3} \quad (3.1)$$

Burada,

R_f : Eğilme dayanımı, MPa,

b : Prizma şekilli numunenin kare kesitinin kenar uzunluğu, mm,

F_f : Prizma şekilli numunenin kırıldığı anda ortasına uygulanan yük, N,

l : Mesnet silindirleri arasındaki mesafe, mm'dir (TS EN 196-3, 2012).

Basınç dayanımı deneyi

Basınç dayanımı deneyi ELE Autotest 250 eğilmede çekme ve basınç deney cihazı kullanılarak TS EN 196-1'e (TS EN 196-1, 2009) göre yapılmıştır. Deney cihazının yükleme hızı 2,4 kN/s olarak ayarlanmış ve bütün deneyler buna göre yapılmıştır. Deney sonuçları, 6 deney numunesi kırıldıktan sonra aritmetik ortalamaları alınarak belirlenmiştir. 3, 7 ve 28 gün yaşlarında dayanım değerleri elde edilmiştir. PÇ 42.5 katkılı tüm çimento hamurlarının basınç dayanım sonuçları TS EN 196-1'de verilen aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (TS EN 196-1, 2009).

$$R_c = \frac{F_c}{A} \quad (3.2)$$

Burada;

R_c : Basınç dayanımı, MPa,

F_c : Kırılmadaki en büyük yük, N,

A (1600 mm²) : Yükleme plakaların veya uzatma plakalarının alanı (40 mm x 40 mm) mm²'dir (www.aski.gov.tr).

3.2.3. Diğer deneyler

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM'de görüntü oluşturma örnek üzerine gönderilen elektron demetinin örnekten yansımaları ve yansıyan sinyallerin algılanması esasına dayanır. SEM tekniklerinin kullanılması görüntülerde mükemmel alan derinliği sağlar ve morfolojiyi tanımlamaya oldukça elverişlidir (Yanez ve Barbosa, 2003).

SEM görüntüyü büyötmek için elektron ışını kullanır. SEM'in çözünme gücü dalga boyuna bağlıdır. SEM elektron lensleri tarafından odaklanan elektron ışını örneğin üzerini tarar ve sinyaller görüntü olarak algılanır. SEM ile örneğin yüzey morfolojisi incelenir. SEM'in örnek şekli hacimli ve büyüktür (Chescoe ve Goodhew, 1990).

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), katı cisimlerin mikro yapılarını değerlendirmek amacıyla kullanılan bir mikroskobik inceleme yöntemidir. SEM elektron- optik denen bir sistemle çalışır ve yüzeyleri tararken elektron kaynağı kullanır.

Elektron mikroskoplarla; yüzbinlerle ifade edilen büyütmelere ulaşmak mümkündür. Bu tip mikroskoplarda görüntü elde etmek için elektronlar kullanılır.

Elektronlar negatif elektrik yüklü kısa dalga boylu partiküllerdir. Elektronlar havadaki gaz molekülleri tarafından tutuldukları için, ancak birkaç mikron hareket edebilirler. Bu yüzden vakumlu bir tüp içinde elektronların hareket etmesi sağlanır. Elektron Mikroskobunun çalışma prensibi bu vakumlu tüp içinde elektronların yön değiştirmesi esasına dayanır. İki tip Elektron Mikroskobu vardır:

TEM: Kesit özelliklerini ortaya koyar. Dolayısıyla iki boyutlu görüntü verir.

SEM: Yüzey özelliklerini ortaya çıkarır. Dolayısıyla üç boyutlu görüntü verir (Anonim, 2007).

X-Işını kırınımı (XRD)

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında yapılan X-Işını kırınımı ölçümleri Panalytical marka, Empryan model cihazda ölçülmüştür. Tarama hızı 2°/ dk ve Smoothing faktörü 4'tür.

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı x-ışınları kırınımı (XRD) kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışını kırınımı, aşırı miktarlardaki X-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X-ışınının içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme neticesinde saçılma oluşur. Eğer X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık X-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırınım meydana gelir (Skoog ve diğerleri, 1996).

XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit x-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak X- ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit X-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır (Şekil 3.1).

Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler (Skoog ve diğerleri, 1996). Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

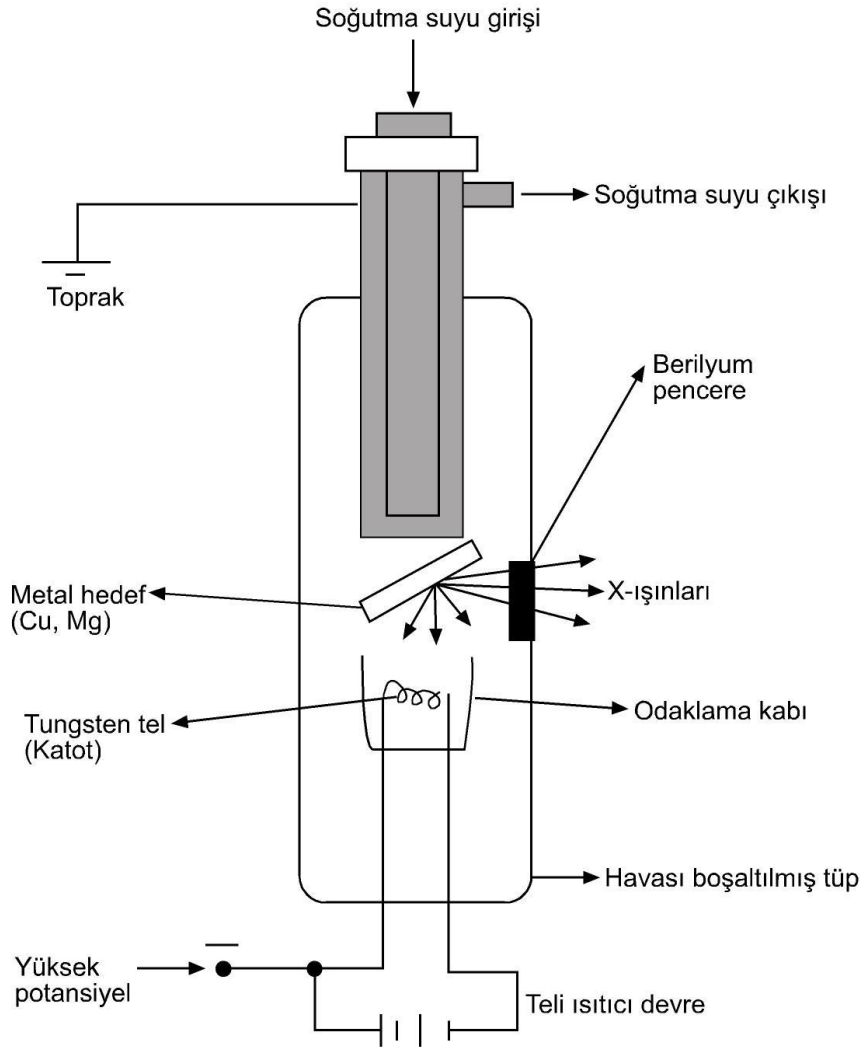
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{bağıntısıyla belirlenir.} \quad (3.3)$$

Burada;

h: planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s),

c: ışık hızı (3×10^8 m/s),

λ ise x-ışınının dalga boyudur (Şişman, 2006).



Şekil 3.1. Bir X ışını tüpü

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen x-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir. X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansması olayından çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorft) bir kristal düzlemine gelen x-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez (Şişman, 2006).

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınımına uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Difraksiyon deseni elde edebilmek için; x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir x-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, x-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil.3.2 (a)'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 3.2'de ki MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında X ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil.3.2. (b)'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

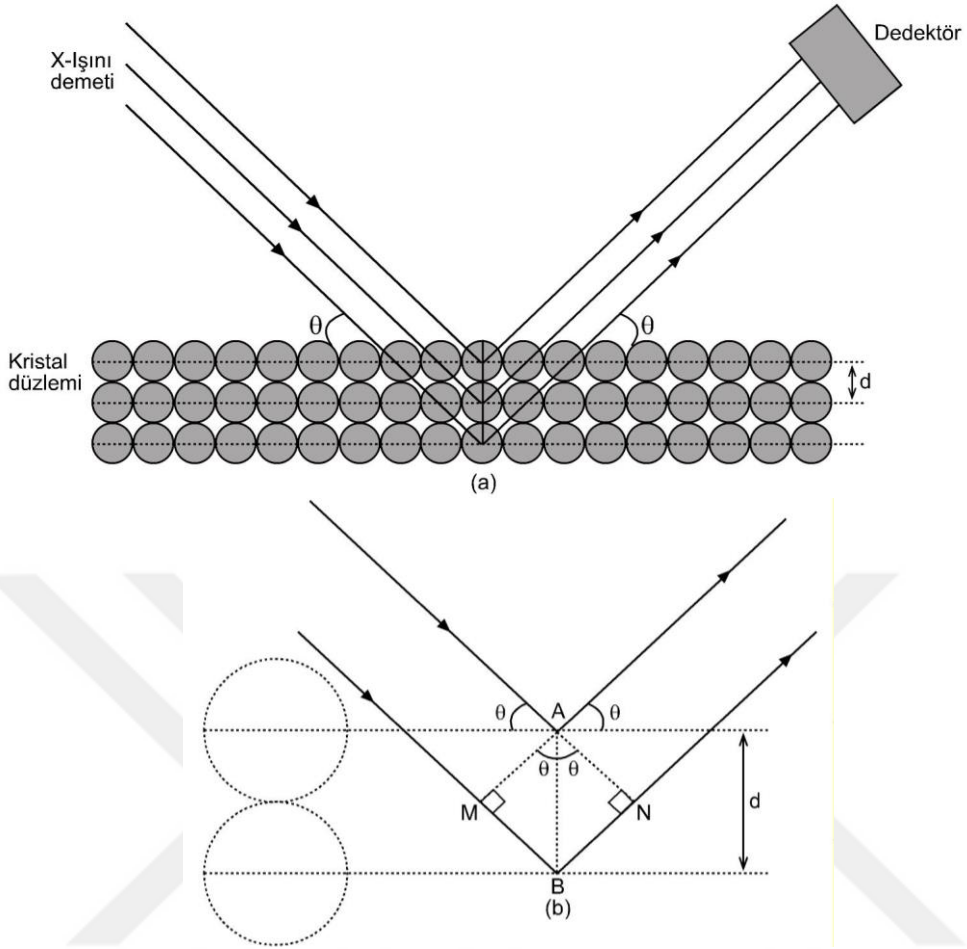
$$MBN=MB+BN \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin\theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (3.5)$$

$$MB=BN=dsin\theta \quad (3.6)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 3.2. (a) Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi

Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$MB+BN=2d \sin\theta$ olarak bulunur.

Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir.

Bu nedenle;

$2d \sin\theta=n \times \lambda$ bağıntısı elde edilir.

Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan x-ışınının dalga boyu) bilirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder (Şişman, 2006).

4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

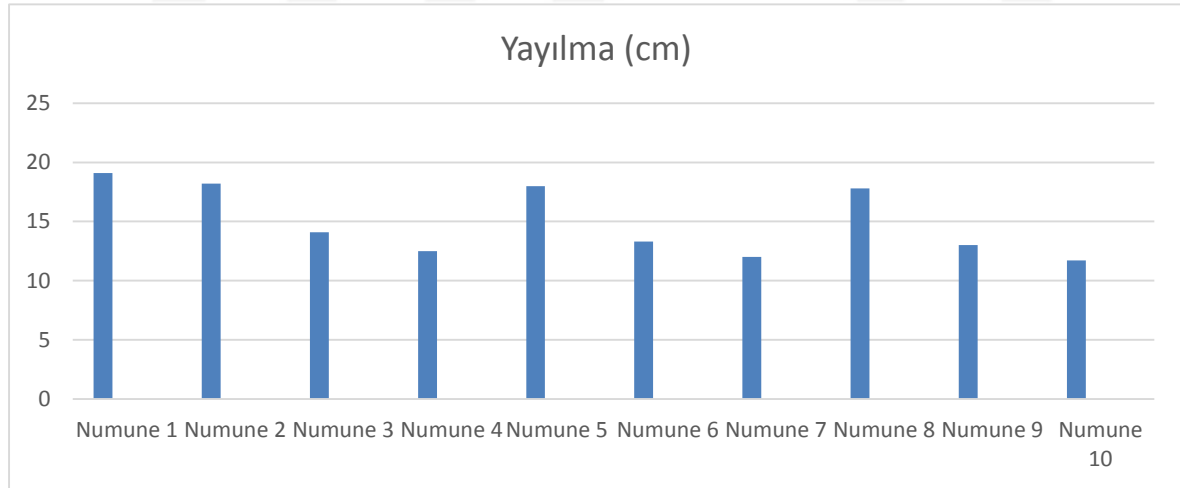
4.1. Deneylerde Kullanılan Çimento Hamurlarına Ait Fiziksel Deneyler

4.1.1. Yayılma tayini deneyi verileri

Yayılma tayini deneyi taze hamur serilerinde karışımdan hemen sonra yapılmış ve sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Örneklerin aralarındaki ilişki Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Yayılma tayini deneyi sonuçları

Karışım No	Yayılma (cm)
1	19,1
2	18,2
3	14,1
4	12,5
5	18
6	13,3
7	12
8	17,8
9	13
10	11,7



Şekil 4.1. Yayılma tayini deneyinin numuneler arasındaki ilişkisi

Deney sonuçlarından görüldüğü üzere yalnızca PVA olan 2,5 ve 8. numunelerin de referans numune olan 1.numaralı numune hariç yayılma miktarı fazladır. Numunelere H_3BO_3 (Borik asit) ilave edildikçe yayılma miktarı azalmaktadır. 3,6 ve 9. numunelerin borik asit miktarları arttırıldığında 4,7 ve 10. numunelerde görüldüğü üzere yayılma miktarları azalmaktadır. Polivinil alkol ve borik asit miktarları arttırıldığında yayılma miktarları azalmakta,

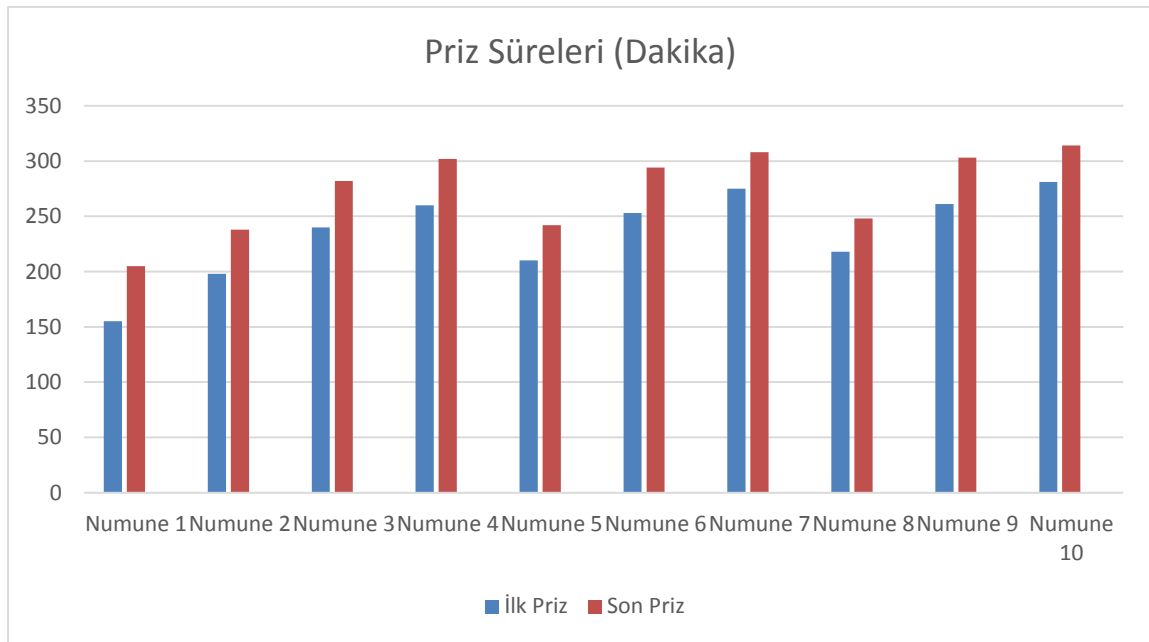
dolayısıyla kıvam kayıpları artmaktadır. Bu sonuçlar literatür değerleriyle uyumaktadır (Aktaş, 2014).

4.1.2. Priz süresi tayini deneyi sonuçları

Litaratürde çimentoya borik asit, boraks gibi bor bileşikleri katılmasının çimentonun hidrasyon süresini uzattığı görülmekte, bu nedenle karboksilik asit, lignin, şeker ve bazı fosfat bileşikleri gibi bor bileşikleri de güçlü bir priz geciktirici olarak çimentoda kullanılmaktadır (Pehlivanoğlu, 2013). Örneklerimizin priz süresi tayini deneyi sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiş ve aralarındaki ilişki de Şekil 4.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. Priz süresi tayini deneyi sonuçları

Karışım No	Priz Süreleri (Dakika)	
	İlk Priz	Son Priz
1	155	205
2	198	238
3	240	282
4	260	302
5	210	242
6	253	294
7	275	308
8	218	248
9	261	303
10	281	314



Şekil 4.2. Priz süresi tayini deneyinin numuneler arasındaki ilişkisi

TS EN 197-1'e göre çimentoların 1 saatten (60 dakikadan) önce prize başlamaması gerekir. Dene sonuçlarında referans numunenin priz başlangıç ve bitiş süreleri 155-205 dakikadır. 2, 5 ve 8. numunelerde yalnızca PVA miktarı priz başlangıç ve bitiş sürelerini az miktarda arttırmaktadır. 1 nolu referans örneğimizle karşılaştırıldığında 3 nolu örnekteki ilave borik asit priz başlangıç süresini 155 den 240'a ve bitiş süresini de 205'den 282'ye arttırmıştır. Bu artış 4 nolu örnekteki gibi bor miktarının 3. Örneğe göre iki katı artırıldığında daha fazla olmuştur. 6 ve 9. numunelerde borik asit ilavesi sonucu priz başlama ve bitiş süreleri artmıştır. 4, 7 ve 10. numunelerde borik asit miktarının iki katına artırılması ise priz başlama ve bitiş sürelerini çok daha fazla arttırmıştır. Bu Ca^{2+} katyonlarının $B(OH)_4$ ile tepkimeye girmesi ve oluşan kalsiyum di borat (CBH_6) bileşiğinin çimento partikül yüzeyinin tamamı yada bir bölümü üzerine çökerek kaplaması sonucunda hidrasyon reaksiyonunun gecikmesi yada tamamen durması sonucuna bağlı olarak priz süresinin de uzaması ile ilgilidir.

Polivinil alkol ve borik asit miktarları artırıldığında priz başlama ve bitiş süreleri gecikmektedir. 2 numaralı örnekteki PVA katkısını 5. Örnekte bir kat ve 8 numaralı örnekte ise 3 kat arttırdığımızda priz başlangıç süreleri sırasıyla 198, 210, 218 olarak artış göstermiştir. Aynı örnekler için priz bitiş süreleri de sırasıyla 238, 242 ve 248 olarak artmıştır. Borik asit ilavesinde artışlarla karşılaştırıldığında bor ile PVA'nın çapraz bağlanmasından kaynaklı priz başlangıç ve bitiş artışlarının çok daha kısıtlı kaldığı da açıkça görülmektedir.

4.2. Çimento Hamuru Deneyleri

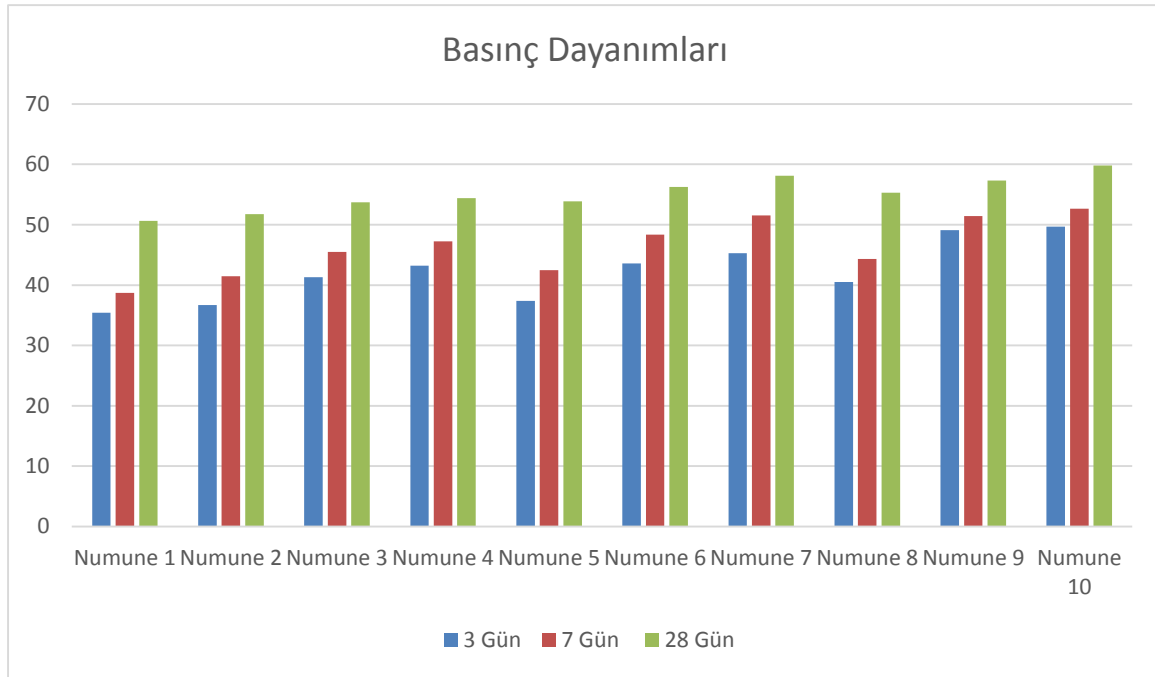
4.2.1. Basınç dayanımı deneyi

Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Laboratuvarında üretilen çimento hamurlarının basınç dayanım deneyleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İnşaat Mühendisliği Malzeme laboratuvarında yapılmıştır.

Laboratuvarda üretilen çimento hamurlarının 3,7 ve 28 günlük basınç dayanımı deney sonuçları Çizelge 4.3'te, numuneler ile basınç dayanımı arasındaki ilişki Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Numunelerin 3,7 ve 28 günlük basınç dayanımları

Karışım No	Basınç Dayanımı (MPa) 4×4×16 cm		
	3 Gün	7 Gün	28 Gün
1	35,4	38,7	50,63
2	36,69	41,47	51,75
3	41,33	45,48	53,73
4	43,2	47,22	54,41
5	37,38	42,46	53,87
6	43,57	48,37	56,24
7	45,28	51,56	58,14
8	40,49	44,35	55,33
9	49,71	52,68	59,83
10	49,1	51,41	57,41



Şekil 4.3. Numunelerin 3,7 ve 28 günlük basınç dayanımları arasındaki ilişkisi

Çimento hamurlarının borik asitin ilavesiyle birlikte 3,7 ve 28 günlük basınç dayanımlarında fazla olmasa da bir artış gerçekleşmiştir. Ayrıca basınç dayanım artışı örneklere PVA eklenmesinde tıpkı priz süresinde olduğu gibi çok cüzi olmuştur. Örneğin saf PVA (2 nolu örnek), iki kat PVA (5 nolu örnek) ve üç kat PVA (8 nolu örnek) artışlarında, üç günlük basınç dayanım testleri, sırasıyla 36.69, 37.38 ve 40.49 olarak cüzi miktarda artmıştır. Borik asit ilavesinde basınç dayanım artışı PVA ilavesine oranla daha etkili olmuştur. 2, 5 ve 8 nolu örnekler PVA'nın sırasıyla bir, iki ve üç kez artırıldığı örneklerdir. Bu örneklerde PVA ilavesindeki basınç dayanım artışları, bekleme süresi olarak 3 ve 7 günlere nazaran 28 günlük bekleme süresinde daha belirgin olmuştur. Bu yüzden ileride yapılacak benzer deneylerde 28 günlük testlere daha fazla güvenilmesi önem arz etmektedir.

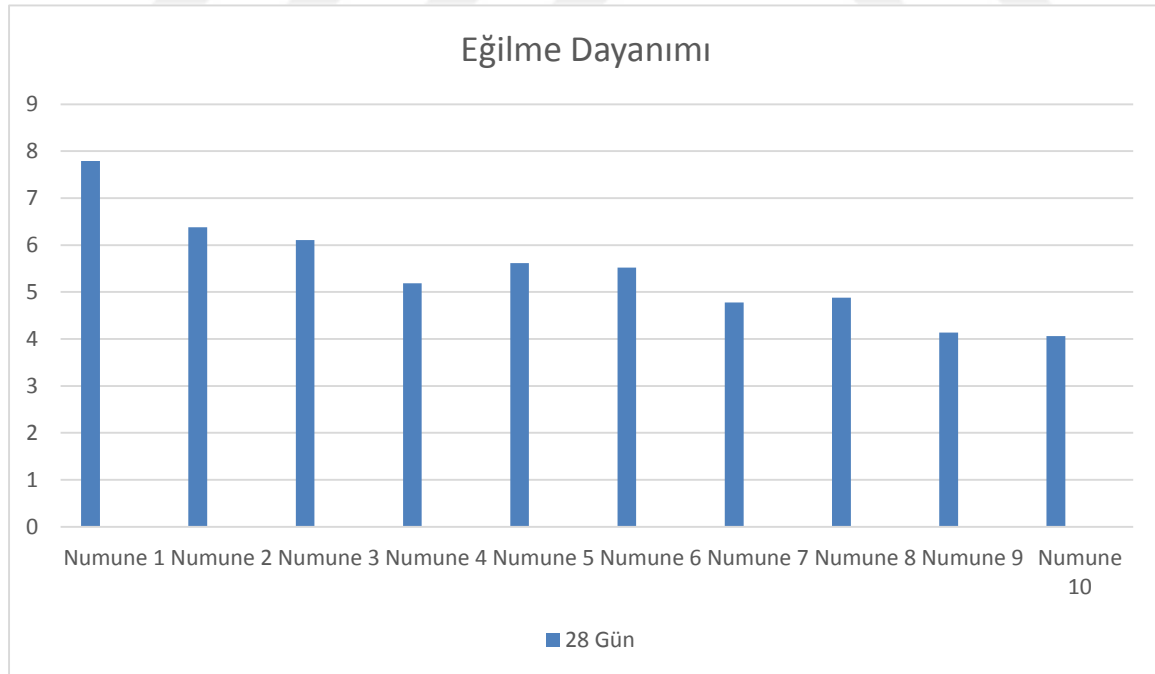
4.2.2. Eğilme dayanımı deneyi

Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Laboratuvarında üretilen çimento hamurlarının eğilme dayanım deneyleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İnşaat Mühendisliği Malzeme laboratuvarında yapılmıştır.

Laboratuvarında üretilen çimento hamurlarının 28 günlük eğilme dayanımı deney sonuçları Çizelge 4.4'te, numuneler ile eğilme dayanımı arasındaki ilişki Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Numunelerin 28 günlük eğilme dayanımları

Karışım No	Eğilme Dayanımı (MPa) 4×4×16 cm
1	7,79
2	6,38
3	6,11
4	5,19
5	5,62
6	5,52
7	4,78
8	4,88
9	4,14
10	4,06



Şekil 4. 4. Numunelerin 28 günlük eğilme dayanımları arasındaki ilişkisi

Eğilme dayanım deneyleri sonuçlarına göre yalnızca PVA kullanılan 2,5 ve 8. Numunelerde 28 günlük eğilme dayanımlarında az miktar azalma gerçekleşmiştir. Borik asitin ilavesiyle

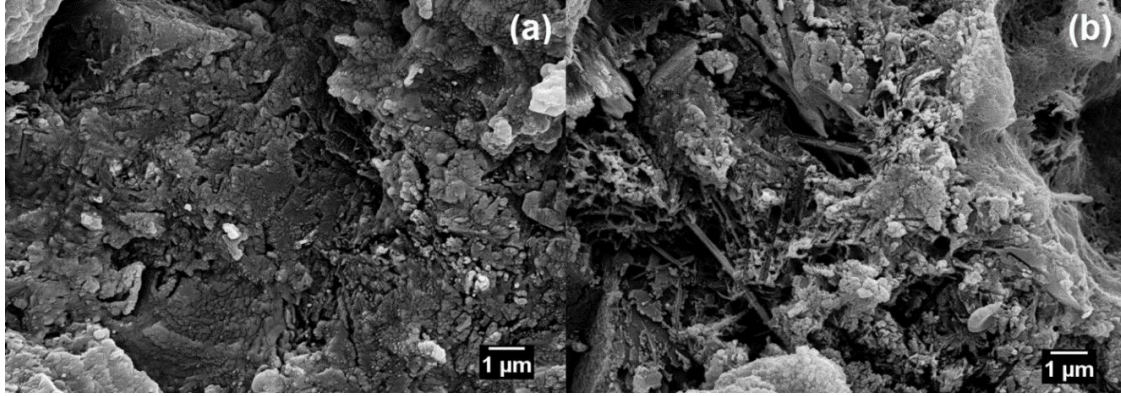
birlikte 28 günlük eğilme dayanımlarında daha fazla azalma gerçekleşmiştir. Borik asit artışının eğilme dayanımı arasındaki ilişkileri incelediğimizde referans örnek olan bir nolu numune ile borik asit katkılı 3 nolu örnek ve bir kat daha borik asit ilaveli edilmiş 4 nolu örneklerde eğilme dayanımı sırasıyla %21 ve %33 olarak azalmışken, aynı şekilde iki kat daha PVA ilave edilmiş 6. ve 7. nolu örneklerde eğilme dayanımı sırasıyla %29 ve %38 olarak azalmış, yine üç kat PVA ilaveli 9 ve 10 nolu örneklerdeki eğilme dayanımı testlerini sırasıyla %46 ve 48 olarak azaldığı görülmektedir. Borik asit katkısının, örnekleri daha basınca dayanıklı ve priz sürelerini artırıcı pozitif etkilerine karşın Ca^{2+} katyonlarının $B(OH)_4$ ile tepkimeye girmesi ve oluşan kalsiyum di borat (CBH_6) bileşiğinin eğilme dayanımı ciddi bir şekilde etkilemesi sonucunda çimento hamurunun eğilme dayanımında istenmeyen azaltıcı etkileri açıkça görülmektedir. Yine borik asitin PVA ile girmiş olduğu çapraz bağlanma sonucunda örnekleri daha rijit yanı basınç altında kırılğan ve eğilme dayanımını azaltıcı etkileri görülmüş, üstelik aynı bor oranında PVA'nın bir, iki ve üç kez artırıldığında eğilme dayanımlarındaki azalış miktarları daha yüksek yüzdeyle gerçekleşmiştir. Borik asit artışının eğilme dayanımındaki azalışı literatür değerleriyle de uyuşmaktadır (Sancak, 2015).

4.3. Diğer Deneyler

4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

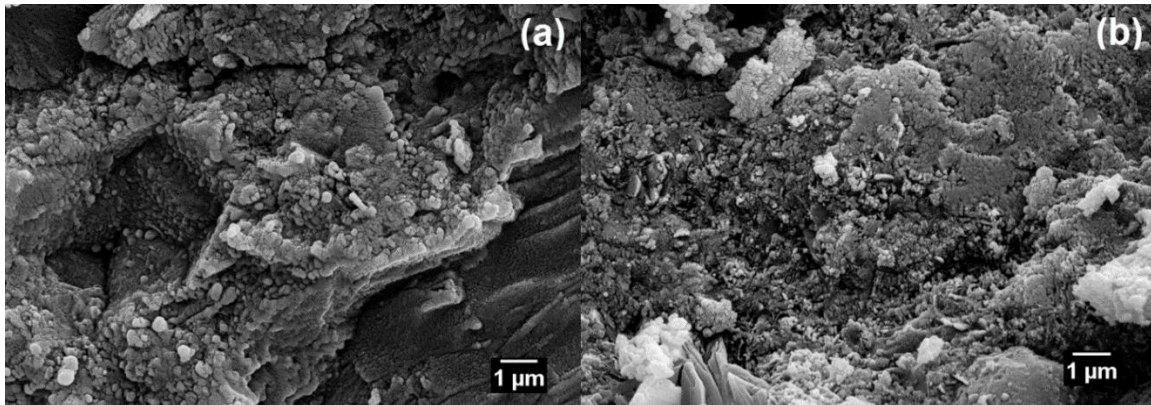
SEM görüntü analizi için alınan numuneler, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında SEM cihazında yapılmıştır. Mikrograf sonuçları Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

Şekil 4.5'te ki mikrograflar incelendiğinde, sisteme hiç PVA ve H_3BO_3 katmadığımız (a) nolu örnekte oldukça çatlaklı, tek düze ve kristal yapılardan oluşmayan bir yapı elde edildiği görülmektedir. B nolu örnekteki, sadece PVA katıldığına mikrografi sonuçlarında çok iri delikli arada iğne şeklinde muhtemelen PVA'dan kaynaklı oluşumlar gözlenmiştir. Ayrıca yapının yaklaşık 3-5 mikron arasındaki bu gözenekli yapılardan dolayı çimento hamuru kalitesinin oldukça düşük olduğunu söylenebilir. Zaten eğilme dayanımı testlerindeki azalma da çimentonun oldukça kalitesiz olduğunu göstermekte ve SEM sonuçlarını teyit etmektedir.



Şekil 4.5. Borik asit ve PVA katkılı çimento hamurlarının SEM görüntüsü a) 1 numaralı numune, b) 2 numaralı numune

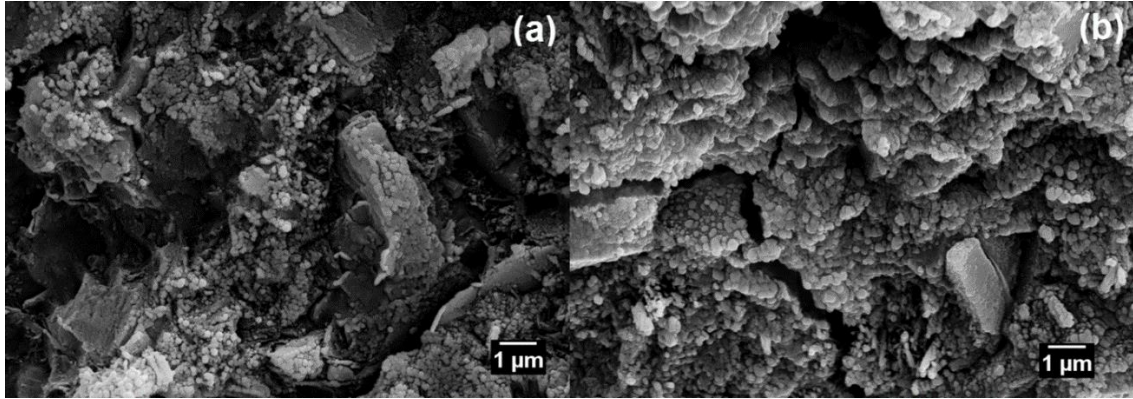
Şekil 4.6 a) daki mikrograflar incelendiğinde borik asit ilavesiyle yapının homojene çok yakın tanelerden oluştuğu, gözeneklerin küçük çaplı borik asit atomlarının gözeneklere yerleşmesi nedeniyle gözeneklerin oldukça azaldığı, çatlak genişliklerinin kısaldığı ve kristal yapılara dönüştüğü ve bu arada gözenek çaplarının küçüldüğü (1 mikrometrenin altında) çatlaksız yapının oluştuğu görülmektedir. Şekil 6 b) deki borik asit miktarının bir kat daha artırıldığı numunenin mikrografi incelendiğinde ise uzun ama çok dar (50-100 nanometrelik) çatlakların oluştuğu gözlenmektedir. Çatlakların oluşmasının temel nedeninin PVA'ya çapraz bağlanan bor miktarından daha fazla ilave edilmesi ve çapraz bağlanma reaksiyonundan arta kalan borların çimento yapısındaki Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi iyonik reaksiyonları sonucunda çimento hamuru yapısının iyice esneksizleştiği ve kırılğan olduğu net bir şekilde görülmekte ve sonuçların eğilme dayanım testleriyle de bu durum teyit edilmektedir.



Şekl 4.6. Borik asit ve PVA katkılı çimento hamurlarının SEM görüntüsü a) 3 numaralı numune, b) 4 numaralı numune

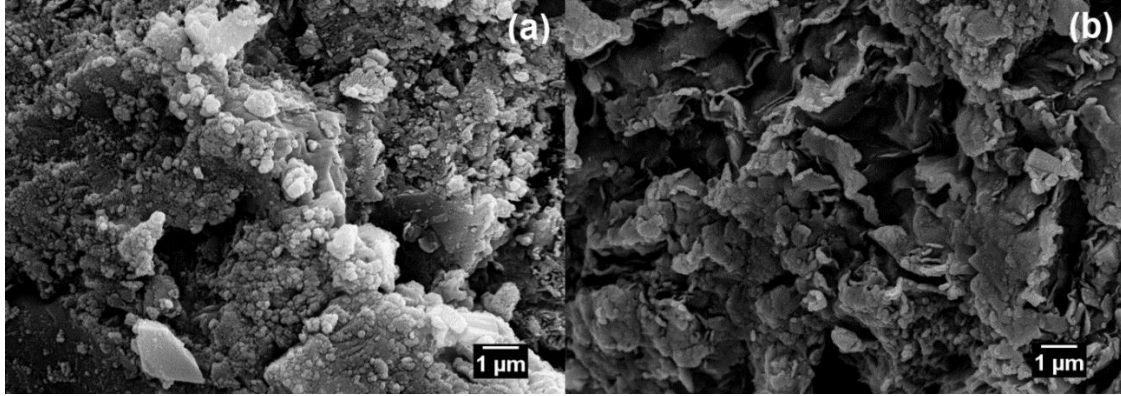
Şekil 4.7 a' da borik asitin katılmadığı ve PVA'nın iki katına çıkarıldığı örneğin mikrografi incelendiğinde, 600-700 nanometrelik uzun çatlakların açıkça görüldüğü ancak şekil 5 b' de

verilen bir kat PVA katkılı örneğe oranla daha kaliteli bir çimento hamuru numunesinin oluştuğu görülmektedir. Basınç dayanım testlerine de bakıldığında PVA ilavesinin çimento hamurunun basınç dayanımını artırdığını teyit etmektedir. Mikrografa dikkatle bakıldığında tanelerin PVA ilavesiyle küresel hale dönüştüğü de ayrıca tespit edilmiştir. Şekil 7 b’de borik asitin bir kat PVA’nın iki kat kullanıldığı durumda çatlaklı yapının devam ettiği SEM mikrografta görülmektedir.



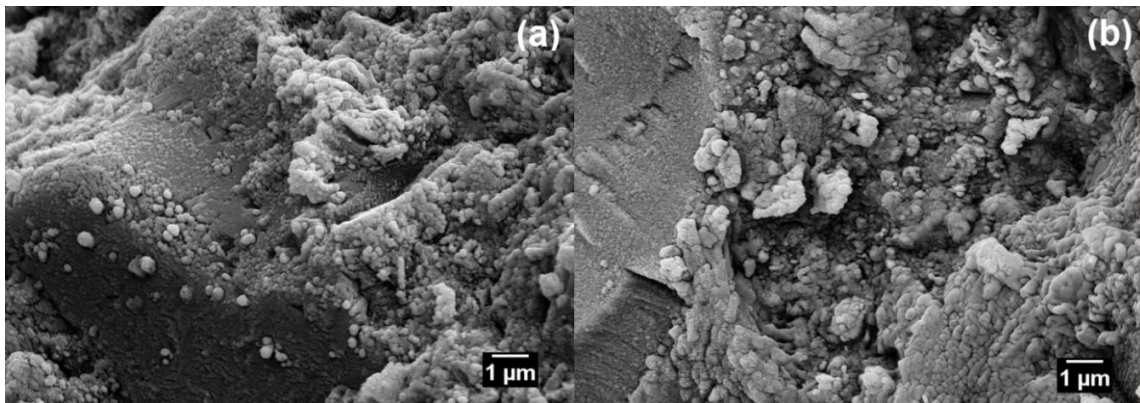
Şekil 4.7. Borik asit ve PVA katkılı çimento hamurlarının SEM görüntüsü a) 5 numaralı numune, b) 6 numaralı numune

Borik asit miktarının ve PVA miktarlarının ikişer kat artırıldığı Şekil 4.8 a’da verilen mikrograf örneğinde, gözenekli yapının iyice azaldığı ve çok iyi ve daha kaliteli çimento hamuru oluştuğu gözlenmiştir. Bu örnek de basınç dayanım testleri sonuçlarına göre en kaliteli çimento hamuru örneklerinden birisi olarak görülmektedir. Şekil 4.8 b’de ki mikrografta da görüleceği üzere borik asit katmadan, PVA 3 katına çıkarmak sistemi güçlendireceğine çok daha kötü duruma getirmiştir. Bir mikrometreden uzun geniş çatlaklı kötü bir kristalli yapılı çimento hamuru elde edilmiştir. Gerçekten de basınç dayanım testlerine bakıldığında aynı örneğin 3 günlük basınç dayanımının bir önceki örnek olan Şekil 4.8 a’da ki örneğe göre %10.6 olarak azaldığı görülmektedir. Buradan da anlaşıldığı üzere PVA çimentoya ilave olarak borik asitsiz katılacaksa 1 kattan fazla katılmamalıdır.



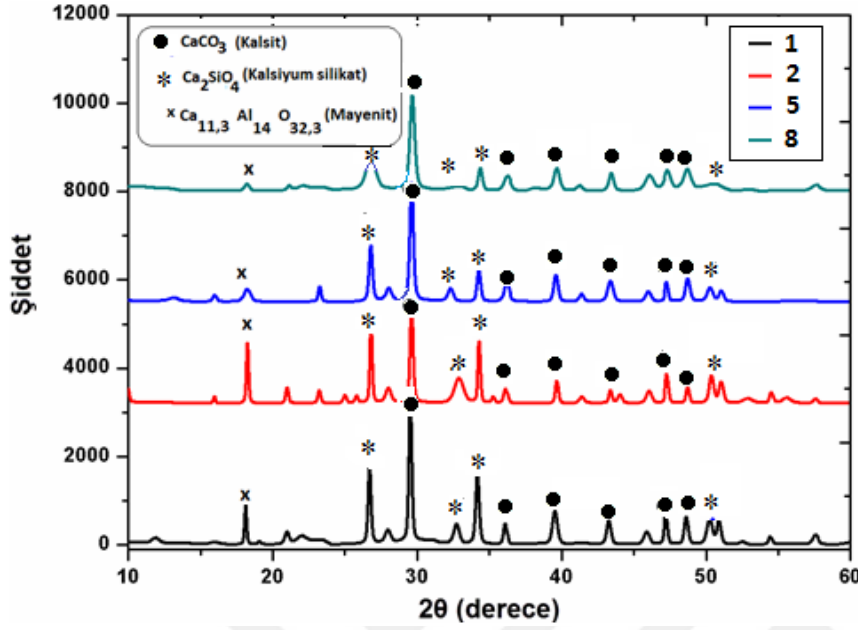
Şekil 4.8. Borik asit ve PVA katkılı çimento hamurlarının SEM görüntüsü a) 7 numaralı numune, b) 8 numaralı numune

Şekil 4.9 a'da verilen PVA'nın 3 kat bor katkılı örnekte çatlakların iyice azaldığı, gözenekli yapının da çatlaklarla birlikte iyice azaldığı mikrografta net bir şekilde görülmektedir. Çapları yaklaşık 500 nanometrelik grainlerden oluşan sıkı neredeyse gözeneksiz ve boşluksuz güçlü ve kaliteli bir kristal yapısı mikrografta belirgin bir şekilde görülmektedir. Daha önce kaliteli bir çimento hamuru örneği olarak lanse ettiğimiz Şekil 4.8 a'da verilen örnekten de daha kaliteli bir çimento hamuru örneği olduğu görülmekte, iki örnek karşılaştırılarda Şekil 4.9 a'daki örneğin 4.8 a'daki örneğe göre 3 günlük basınç dayanımının % 8.4 arttığı görülmektedir. Şekil 4.9 b'de PVA'nın 3 kez, borikasitin ise 2 kat artırıldığı örnekte çimento hamuru kalitesinin tekrar bir önceki örneğe göre düştüğü görülmektedir. Bu örnekte de borik asit miktarının artırılmasının Ca^{+2} iyonlarla reaksiyonu sonucu çimento hamuru yapısını diğer benzer örneklerdeki gibi gösterdiği daha kırılgan hale getirdiği tekrar teyit edilmiştir.



Şekil 4.9. Borik asit ve PVA katkılı çimento hamurlarının SEM görüntüsü a) 9 numaralı numune, b) 10 numaralı numune

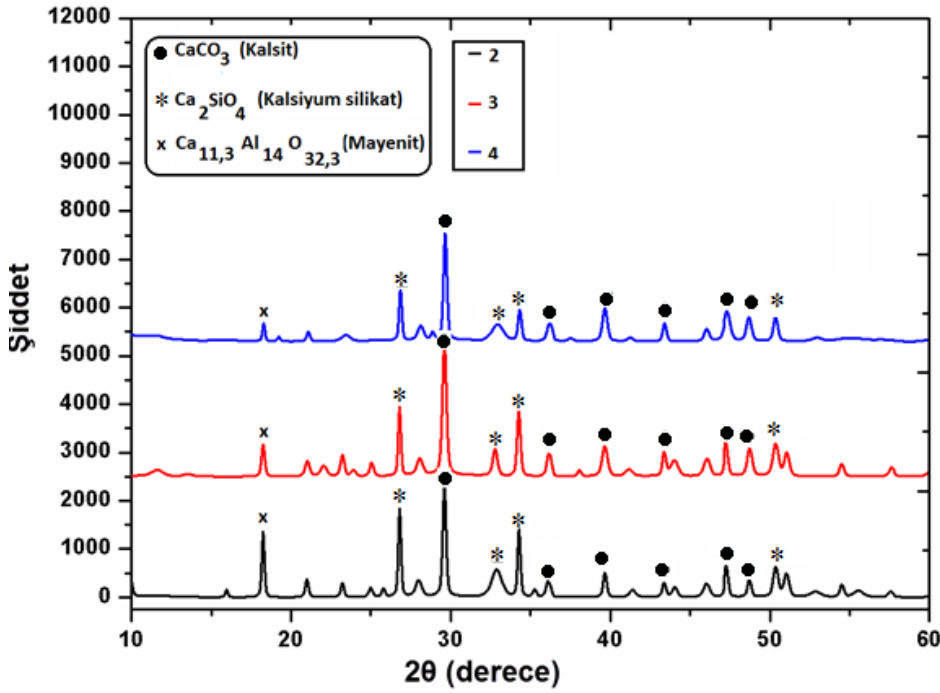
4.3.2. X- Işınları kırınımı (XRD)



Şekil 4.10. PVA değişen oranlarda PVA içeren numunelerin XRD grafikleri

Şekil 4.10'da PVA 'nın etkisinin incelendiği XRD grafikleri yer almaktadır. Bu grafiklerde 2θ açısı 29.48° , 36.07° , 39.52° , 43.25° , 47.26° ve 48.56° karşılık XRD spektrumları değerlerinin kalsit (CaCO_3)'ten kaynaklandığı görülmektedir (JCPDS Pattern No: 2-623). Kalsitin yanısıra başka bileşik oluşumları da gözlemlenmiş olup, 2θ değerleri 26.71° , 32.73° , 34.16° ve 50.60° piklerinden kaynaklanan değerler bu malzemenin içerisinde kalsiyum silikat (Ca_2SiO_4) bileşiğinin oluştuğunu (JCPDS Pattern No: 1-1029) ve 2θ değeri 18.11° 'deki pikte ise mayenit ($\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$) oluştuğunu göstermektedir (JCPDS Pattern No: 78-910). Bu pikler grafikte sırasıyla \bullet , $*$ ve x olarak gösterilmiştir. Grafiğe göre PVA yüzdesi arttıkça 2θ $32,73^\circ$ değerindeki kalsiyum silikata ait pik küçülmekte ve %3 PVA değerinde tamamen yok olmaktadır. Bu pikin PVA ile yüzeydeki absorbe olmuş atomların arasındaki ilişkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha fazla yorumlara gitmek spekülasyon olur. Aynı zamanda 28° civarındaki pik konsantrasyona bağlı olmadan doğrusal bir varlık göstermeden %3 PVA konsantrasyonunda yok olmaktadır. Yapılan deneylerden elde edilen veriler çerçevesinde buna bir açıklık getirilmemiştir. Ancak %3 PVA değerinin malzemeyi modifiye etmek açısından optimum değer olduğu açıktır. Grafiğe göre 1 nolu numuneden 8 nolu numuneye gittikçe PVA miktarlarında artış bulunmakta olup beklendiği gibi kristalleşmede azalma görülmektedir. Ayrıca 2θ değeri 28° civarındaki borik asite ait olduğu düşünülen pik azalma göstermektedir. $32,73^\circ$ ve ikiye yarılmış olan 50.60° pikleride

artan PVA konsantrasyonu ile yok olmaktadır. Ayrıca PVA miktarı arttıkça kalsiyum silikata ait olduğu düşünülen pik baskılanmaktadır. Aynı şey 18.11°'deki mayenit piki içinde geçerlidir. Tüm bu olgular PVA konsantrasyonunu arttıkça yüzeyde daha amorf yapının oluşmasına bağlanmıştır. SEM görüntülerine bakıldığında sadece PVA katkısı bulunan örneklerde gitgide amorfliğin arttığı ve bu sebeple 8 numaralı numunede en kötü sonucun alındığı saptanmıştır. XRD verileri de bu durumu kanıtlar nitelik taşımaktadır.

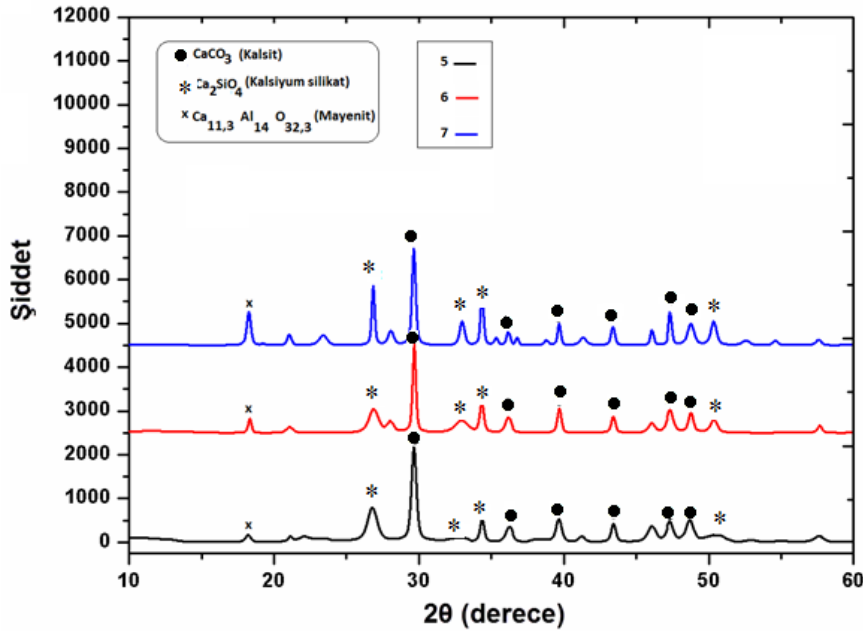


Şekil 4.11. Sabit PVA konsantrasyonunda Borik asit konsantrasyonunun etkisini incelendiği XRD

Bir önceki şekilde gösterilen tüm pikler burada da söz konusudur. Ancak buradaki değişimler bir önceki kısımdaki değişimler kadar net değildir. Değişimler büyük oranda kalsitin pikleri olan 29.53°, 36.07°, 39.52°, 43.25°, 47.26° ve 48.56° değerlerinde meydana gelmektedir.

Şekil 4.11'de 2, 3 ve 4 nolu numunelerin XRD grafikleri yer almaktadır. Bu grafiklere göre 2θ değerleri olarak 29.53°, 36.07°, 39.52°, 43.25°, 47.26° ve 48.56° değerlerinin kalsit (CaCO₃)'ten kaynaklandığı görülmektedir (JCPDS Pattern No: 2-623). Kalsitin yanısıra başka bileşik oluşumları da gözlemlenmiş olup, 2θ değerleri 26.66°, 32.73°, 34.16° ve 50.60° piklerinden kaynaklanan değerler bu malzemenin içerisinde kalsiyum silikat (Ca₂SiO₄) bileşiğinin oluştuğunu (JCPDS Pattern No: 1-1029) ve 2θ değeri 18.11°'deki pikte ise mayenit (Ca_{11,3}Al₁₄O_{32,3}) oluştuğunu göstermektedir (JCPDS Pattern No: 78-910). Borik

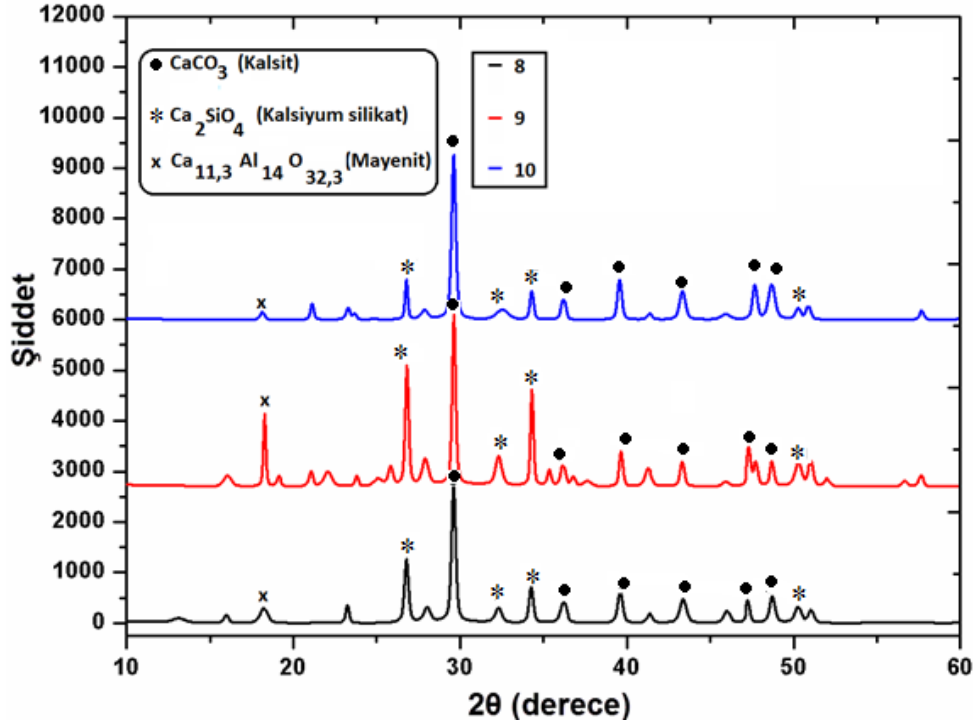
asit katkılı olan malzemelerde borik asitin katkı miktarı çok düşük olduğundan dolayı grafikte borik asitli bir yapıya rastlanmamıştır. Ancak borik asit katkısıyla XRD grafiklerinin piklerinde kaymalar gerçekleşmiş olup, PVA katkılı örneklerde böyle bir duruma rastlanmamıştır. Örneğin ana pik (29.53° piki) 3 nolu örnekte 29.57° , 4 nolu örnekte ise 29.67° olarak saptanmıştır. Bu durumda borik asit katkısı arttığında piklerdeki kayma oranı artışı da verilerle desteklenmektedir. PVA konsantrasyonunun %1 'de tutulması sonucunda borik asitin aşırı bir etkisi görülmemektedir.



Şekil 4.12. 5, 6 ve 7 nolu numunelerin X- ışınları kırınımı (XRD)

Şekil 4.12'de PVA miktarı iki katına çıkarılıp borik asit etkisi tekrar gözlemlendiğinde kalsiyum silikata ait olan 32.73° ve 50.60° pikler ortalamasının üzerinde bir büyüme gözlemlenmiştir. Bu da kalsiyum silikatta borik asit arasındaki etkileşimin sonucudur. Ayrıca borik asit konsantrasyonu arttıkça 28° civarında tanımlanamayan bir pik ortaya çıkmıştır. Tüm bunlar borik asitin % 2 PVA konsantrasyonunda etkin olduğunu göstermektedir. 5, 6 ve 7 nolu numunelerin XRD grafikleri yer almaktadır. Bu grafiklere göre 2θ değerleri olarak 29.53° , 36.07° , 39.52° , 43.25° , 47.26° ve 48.56° değerlerinin kalsit (CaCO_3)'ten kaynaklandığı görülmektedir (JCPDS Pattern No: 2-623). Kalsitin yanısıra başka bileşik oluşumları da gözlemlenmiş olup, 2θ değerleri 26.66° , 32.73° , 34.16° ve 50.60° piklerinden kaynaklanan değerler bu malzemenin içerisinde kalsiyum silikat (Ca_2SiO_4) bileşiğinin oluştuğunu (JCPDS Pattern No: 1-1029) ve 2θ değeri 18.11° 'deki pikte ise mayenit ($\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$) oluştuğunu göstermektedir (JCPDS Pattern No: 78-910). Şekil 4.11'deki gibi Şekil 4.12'de

de borik asitten kaynaklı pik kaymaları mevcuttur. Bu grafikte 6 ve 7 nolu numunelerin ana pik değeri 29.62° olup, borik asit katkısıyla pik kayması yaptığını göstermektedir. Aynı zamanda PVA miktarında Şekil 4.11'dekine göre artış olduğundan dolayı pik şiddetlerinde azalmalar görülmüş ve bu durum kristal yapıdan amorf yapıya geçişin bir göstergesi olarak, SEM görüntüleriyle de ispatlanmıştır.



Şekil 4.13.8, 9 ve 10 nolu numunelerin X- ışınları kırınımı (XRD)

Yukarıda bulduğumuz veriler artan PVA konsantrasyonu ile borik asit etkileşiminin artıp artmadığını araştırması gerektiğini ortaya çıkarmıştır. PVA konsantrasyonu %3 civarına çıkarıldığında elde edilen XRD değerlerinin hiçbir değişim göstermediği görülmektedir. (Şekil 4.13) Bu sonuçlarda çimentonun etkin bir şekilde geliştirilmesi için PVA konsantrasyonunun optimum değerinin olduğu ve bu değeri aşınca ek bir gelişme olmadığı görülmektedir. Bu grafiklere göre 2θ değerleri olarak 29.53° , 36.07° , 39.52° , 43.25° , 47.26° ve 48.56° değerlerinin kalsit (CaCO_3)'ten kaynaklandığı görülmektedir (JCPDS Pattern No: 2-623). Kalsitin yanısıra başka bileşik oluşumları da gözlemlenmiş olup, 2θ değerleri 26.66° , 32.73° , 34.16° ve 50.60° piklerinden kaynaklanan değerler bu malzemenin içerisinde kalsiyum silikat (Ca_2SiO_4) bileşiğinin oluştuğunu (JCPDS Pattern No: 1-1029) ve 2θ değeri 18.11° 'deki pikte ise mayenit ($\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$) oluştuğunu göstermektedir (JCPDS Pattern No: 78-910). Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'deki gibi Şekil 4.13'te de borik asitten kaynaklı pik

kaymaları mevcuttur. Bu grafikte 9 ve 10 nolu numunelerin ana pik değeri 29.57° olup, bor katkısıyla pik kayması yaptığını göstermektedir. Aynı zamanda PVA miktarında Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'dekine göre artış olduğundan dolayı pik şiddetlerinde azalmalar görülmesi beklenmiş, ancak borik asit katkısının oransal etkisiyle bor iyonları PVA ile Bölüm 2 de verilen 2.11 nolu reaksiyonda belirtildiği üzere çapraz bağ reaksiyonları sebebiyle kristalliğin azalması engellenmiştir. Bilindiği üzere bir yapıya %0.5 civarlarında ilave edilen borik asit katkısı, yapının kristal yapısını güçlendirirken, daha fazla ilavesi yapıyı camsı amorf hale getirmektedir. Ancak yukarıda belirtildiği üzere PVA katkılı borik asitliörneklerde yapıdaki ilave borik asitler PVA ile çapraz bağ reaksiyonları oluşturarak malzemenin kristalliğinin zenginleşmesini sağlamıştır. 9 ve 10 numaralı örneklerin SEM görüntülerine bakıldığında bu kristal yapının zenginliği çok net görülebilmektedir.

5. SONUÇLAR

1. Polivinil alkol ve borik asit miktarları arttırıldığında yayılma miktarları azalmakta, dolayısıyla kıvam kayıpları artmaktadır.
2. Litaratürde çimento hamuruna borik asit, boraks gibi bor bileşikleri katılması çimento hamurunun hidrasyon süresini uzatmakta olup, bu çalışmada da polivinil alkol ve borik asit miktarları arttırıldığında priz başlama ve bitiş sürelerinin benzer şekilde geciktiği görülmüştür.
3. Borik asit ilavesinde artışlarla karşılaştırıldığında borik asit ile PVA'nın çapraz bağlanmasından kaynaklı priz başlanıç ve bitiş artışlarının çok daha kısıtlı kalmaktadır.
4. Çimento hamurlarına borik asit ilavesinde basınç dayanım artışı PVA ilavesine oranla daha etkili olmaktadır.
5. PVA ilavesindeki basınç dayanım artışları, bekleme süresi olarak 3 ve 7 günlere nazaran 28 günlük bekleme süresinde daha belirgin olmuştur. Bu yüzden ileride yapılacak benzer deneylerde 28 günlük testlere daha fazla güvenilmesi önem arz etmektedir.
6. Eğilme dayanım deneyleri sonuçlarına göre yalnızca PVA kullanılan örneklerde 28 günlük eğilme dayanımlarında az miktar azalma gerçekleşmiştir. Borik asitin ilavesiyle birlikte 28 günlük eğilme dayanımlarında daha fazla azalma olduğu görülmüştür.
7. Borik asit artışının eğilme dayanımı arasındaki ilişkileri incelendiğinde borik asit katkısının, örnekleri daha basınca dayanıklı ve priz sürelerini artırıcı pozitif etkilerine karşın Ca^{2+} kationlarının $B(OH)_4$ ile tepkimeye girmesi ve oluşan kalsiyum di borat (CBH_6) bileşiğinin eğilme dayanımı ciddi bir şekilde etkilemesi sonucunda çimento hamurunun eğilme dayanımında istenmeyen azaltıcı etkileri görülmüştür.
8. Çimento hamuruna ilave edilen borun PVA ile girmiş olduğu çapraz bağlanma sonucunda örnekler basınç altında kırılğan ve eğilme dayanımını azaltıcı etkiler göstermiştir.
9. Borik asit oranında PVA'nın bir, iki ve üç kez arttırıldığında eğilme dayanımlarındaki azalış miktarları daha yüksek yüzdeyle gerçekleşmiş ve borik asit artışının eğilme dayanımındaki azalışı literatür değerleriyle de uyuşmakta olduğu görülmüştür.

10. SEM mikrograflar incelendiğinde, sisteme hiç PVA ve H_3BO_3 katmadığımız örneklerin oldukça çatlaklı, tek düze ve kristal yapılardan oluşmayan bir yapıda olduğu görülmüştür.
11. Örneklere sadece PVA katıldığında SEM mikrografı sonuçlarında çok iri delikli arada iğne şeklinde muhtemelen PVA'dan kaynaklı oluşumlar gözlenmiş ve eğilme dayanımı testlerinde bu sonucu teyit etmiştir.
12. SEM mikrograflar incelendiğinde borik asit ilavesiyle yapının homojene çok yakın tanelerden oluştuğu, gözeneklerin küçük çaplı bor atomlarının gözeneklere yerleşmesi nedeniyle gözeneklerin oldukça azaldığı, çatlak genişliklerinin kısaldığı ve kristal yapılara dönüştüğü ve bu arada gözenek çaplarının küçüldüğü çatlaksız yapı gözlenmiştir.
13. Borik asit miktarının bir kat daha artırıldığı örneklerde SEM mikrograflarında uzun ama çok dar çatlaklar oluşmuş, bu çatlakların oluşmasının temel nedeninin PVA'ya çapraz bağlanan borik asit miktarından daha fazla ilave edilmesi ve çapraz bağlanma reaksiyonundan arta kalan borların çimento yapısındaki Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi iyonik reaksiyonları sonucunda çimento hamuru yapısını iyice esneksizleştirdiği ve kırılabilir bir yapıya sebep vermiştir. SEM mikrograflarda gözlenen bu sonuç eğilme dayanım testleriyle de uyumaktadır.
14. Borik asitin katılmadığı ve PVA'nın iki katına çıkarıldığı örneklerin SEM mikrografları incelendiğinde, 600-700 nanometrelik uzun çatlaklar görülmüş, ancak bir kat PVA katkılı örneğe oranla daha kaliteli bir çimento hamuru örneği oluşmuştur. Bu sonucun basınç dayanım testleriyle de uyduğu ve PVA ilavesinin çimento hamurunun basınç dayanımını artırdığı görülmüştür.
15. SEM mikrografı örneklerinde tanelerin PVA ilavesiyle küresel hale dönüştüğü de görülmüştür.
16. Borik asitin bir kat PVA'nın iki kat kullanıldığı durumda çatlaklı yapının devam ettiği SEM mikrograflarında net bir şekilde gözlenmiştir.
17. Borik asit miktarının ve PVA miktarlarının iki kat artırıldığı örneklerin SEM mikrograflarında gözenekli yapının iyice azaldığı ve çok iyi ve daha kaliteli çimento hamuru oluştuğu gözlenmiştir.

18. Borik asit katmadan, PVA 3 katına çıkarmak sistemi güçlendireceğine çok daha kötü duruma getirmiş, bir mikrometreden uzun geniş çatlaklı kötü bir kristalli yapılı çimento hamuru elde edilmiştir. Bu sonucun basınç dayanım testleriyle de uyduğu görülmektedir.
19. Genel olarak PVA'nın çimentoya ilave olarak borsuz katılması durumunda 1 kattan fazla katılmaması gerekmektedir.
20. PVA'nın 3 kat borik asit katkılı örnekte çatlakların iyice azaldığı, gözenekli yapının da çatlaklarla birlikte iyice azaldığı mikrografta net bir şekilde görülmüştür.
21. Çapları yaklaşık 500 nanometrelik tanelerden oluşan sıkı neredeyse gözeneksiz ve boşluksuz güçlü ve kaliteli bir kristal yapısı mikrografta belirgin bir şekilde görülmüştür.
22. PVA'nın 3 kez, borikasitin ise 2 kat artırıldığı örneklerde çimento hamuru kalitesinde azalma görülmüştür. Bu durum borik asit miktarının artırılmasının Ca^{+2} iyonlarla reaksiyonu sonucu çimento hamuru yapısını diğer benzer örneklerdeki gibi gösterdiği daha kırılğan hale getirdiği şeklinde izah edilebilir.
23. Tüm numunelerin XRD analizlerinde 2θ değerleri literatür ile karşılaştırıldığında pik değerlerinden örneklerimizin kalsit ($CaCO_3$), kalsiyum silikat (Ca_2SiO_4) ve mayenitten ($Ca_{11.3}Al_{14}O_{32.3}$) oluştuğu görülmüştür.
24. XRD grafiklerinde sadece PVA ekli malzemeler gözlemlendiğinde, malzemedeki PVA miktarı arttıkça beklendiği gibi kristalleşmede azalma görülmüş, böylece örneklerde PVA miktarının artışı malzemenin daha amorf bir yapıya geçmesine sebep olmuştur. PVA miktarı arttıkça pik şiddetlerinin azalması da buna kanıt olarak gösterilmekte olup, SEM görüntüleri de bu yoruma yine destek olmaktadır.
25. Borik asit katkılı tüm malzemelerin XRD grafiklerinde de 1 nolu örneğin XRD grafiğine göre, grafiklerin piklerinde kaymalar gerçekleşmiş olup, PVA katkılı örneklerde böyle bir duruma rastlanmamıştır.
26. Borik asit katkısı pik kaymasında etken olarak rol almıştır. 1 numaralı örnekte ana pik 29.53° 'de iken, bor katkılı olan 3 nolu örnekte 29.57° , 4 nolu örnekte ise 29.67° , 6 ve 7 nolu örneklerde 29.62° ve 9 ve 10 nolu örneklerde ise 29.62° olarak saptanmıştır. Bu

durumda borik asit katkısı arttığında piklerdeki kayma oranı artışı da verilerle desteklenmektedir.

27. PVA miktarı en fazla ürün olan 9 ve 10 örneklerinde kristalleşme, XRD grafikleri kıyaslandığında en iyi olan örnekler olup gidişata göre PVA miktarının en fazla olduğu örneklerden 9 numaralı örnekte pik şiddetlerinde azalmalar görülmesi beklenmesine rağmen borik asit katkısının oransal etkisiyle borik asit iyonları PVA ile etkileşim oluşturarak kristalliğin azalmasını engellemiştir, hatta kristalliği artırmıştır. Bu durum 9 ve 10 numaralı örneklerin SEM görüntüleriyle de desteklenmiştir.



KAYNAKLAR

- Akman, M. (1994). *Beton teknolojisine giriş*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul: Akman yayıncılık, 21-29.
- Aktaş, Ö. U. (2014). *Polimer katkı çimento esaslı kaplama malzemelerinin fiziksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Alhozaimy, A.M., Soroushian. P. and Mirza, F. (1996). Mechanical properties of reinforced concrete and materials polypropylene fiber the effects of pozzolanic. *Cement Concrete Compos* 18, 85–92.
- Anonim (2007). *Uludağ Üniversitesi-Elektron Mikroskopu Notları*. Uludağ Üniversitesi, Bursa, 30-34.
- Aydın, A.O., Gülensoy, H., Akıcıoğlu, A. ve Sakarya, A., (2003). Kolemanitlerdeki arseniğin borik asit ve boraks üretimine etkisi, *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1), 51-58.
- Ayyıldız, G. (2003). *Borun harçta kullanılması*, Yapı Laboratuvar Projesi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Baradan, B., Yazıcı, H. ve Ün, H. (2002). *Durabilite*, Dokuz Eylül Mühendislik Fakültesi, *Fen Ve Mühendislik Dergisi*, 8(1), 51-58.
- Bayar, D. (2001). *Sulu çözümlerden adsorbsiyonla bor giderimi ve deney tasarımı*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Berger, L. D. and Ivison, M. T. (1962). *In Water-Soluble Resins, 1st ed.*; Davidson, R. L. I., Sittig, M., Eds.; Reinhold: New York.
- Bindiganavile, V. and Banthia, N. (2001). Polymer and steel fiber-reinforced cementitious composites under impact loading, part 1: bond-slip response. *ACI Mater Journal*, 98(1), 10–16.
- Bindiganavile, V., Banthia, N. and Aarup, B. (2002). Impact response of ultra-high strength fiber reinforced cement composite. *ACI Mater Journal*, 99(6), 543–548.
- BS 1881, Method for determination of flow, Part 105,1984.
- Bulgu, M. (2008). *Perlitin çimentoda puzolanik katkı maddesi olarak kullanılabilirliği*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Chatterjee, A.K (1996). High Belite Cements-Present Status and Future Technological Options: Part I, *Cem. Concr. Res.* 26, 1213–1225.
- Chescoe, D. and Goodhew, P. J. (1990). The operation of transmission and scanning electron microscopes. *Microscopy Handbooks*, Royal Microscopical Society, Oxford: Oxford Science.

- Conner, J. R. (1990). *Chemical fixation and solidification of hazardous waste*, New York: Van Nostrand Reinhold.
- Czarnecki, L. (2007). Concrete-polymer composites: “Trends shaping the future”, *International Journal-Society of Materials Engineering for Resources*, (15), 1-5.
- De la Torre, A.G., Aranda, M.A.G., De Aza, A.H., Pena, P. and De Aza, S. (2005). Belite Portland Clinkers. *Synthesis and Mineralogical Analysis*, 44,185–191.
- Delikanlı, K., Çalık, A. ve Uzun, H. A. (2003) Sade Karbonlu Bir Çeliğin Borlama Özelliklerinin İncelenmesi, *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5 (1), 99-110.
- Devlet Planlama Teşkilatı (1995). *Kimya Sanayi Hammaddeleri*, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT: 2414, Ankara.
- Devlet Planlama Teşkilatı (2001). *Kimya Sanayi Hammaddeleri*, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT: 2608, DPT:2427, DPT, Ankara.
- Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, (2006). *Çimento sanayii ön raporu*, Ankara, 28-29.
- DPT (2001). *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu*, Yayın No: DPT:2614-ÖİK:625, Ankara.
- DPT (2001). *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu*, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri IV (Çimento Hammaddeleri) Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 17.
- Durak, E. (2003). Borik asitin katkı maddesi olarak yağlama yağında kullanılmasının araştırılması, *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5 (1).
- Elbeyli, F. Y. (1997). *Boraks ve borik asit üretiminde ortaya çıkan katı atıkların çimento sanayinde değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erdoğan, T. Y. (1995). *Betonu oluşturan malzemeler çimentolar*, Ankara: Türkiye Hazır Beton Birliği.
- Erdoğan, T. Y. (2003). *Beton*, Ankara: METU Press, 11-63, 169-208, 572-604.
- Erdoğan, T. Y. (2003). *Beton*, Ankara: Türkiye Hazır Beton Birliği.
- Ertün, T. ve Türker, P. (2004). *Çimento kimyası*, Ankara: TÇMB Yayını, 39-43.
- Eskin, C. C. (1998). *Çimentoların katkı maddeleri ile birlikte veya ayrı öğütülmesinin beton dayanımı üzerindeki etkileri*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 1-41.
- Ghosh, S.N., Rao, P.B., Paul, A.K. and Raina, K.J. (1979). The chemistry of the dicalcium silicate mineral, *Mater Science*. 14, 1554–1566.
- Gimenez, V., Mantecon, A. and Cadiz, V. J (1996). The chemistry of the dicalcium silicate mineral, *Appl Polym Science*, 59, 425.

Helvacı, C. (2003). Türkiye borat yatakları jeolojik konumu, ekonomik önemi ve bor politikası, *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5 (1), 4-41.

İnternet: URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.aski.gov.tr%2Fm.asp%3FTID%3D48%26bolge%3DYENIMAHALLE%26PN%3D1%26TPN%3D1%23arsiv+%282011%29&date=2016-05-16>. Son Erişim Tarihi: 15.03.2015.

İnternet: URL:
http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Ftr.wikipedia.org%2Fwiki%2FBorik_asit&date, Son Erişim Tarihi: 15.03.2015.

İnternet: URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.scribd.com%2Fdoc%2F6705697%2FBork-Ast-Uretim&date>, Son Erişim Tarihi: 15.03.2016.

İnternet: URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.udel.edu%2Fpchem%2FC446%2FExperiments%2Fexp5.pdf&date>, Son Erişim Tarihi: 15.03.2015.

Jones, M.R. and McCarthy, A. (2005). Behavior and assessment of foamed concrete for construction application. In: Proc. int. conf. use foam. concr. Constr, University of Dundee, *Scotland*, 61–88.

Kalyoncu, H. (2007). *Çelik, karbon ve polivinil alkol (pva) mikroliflerin tekil ve karma olarak kullanımının çimento harçların mekanik özelliklerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Kavas, T. (1997). *Seydişehir kırmızı çamuru ve kırka bor atıkları kullanılarak kaliteli yapı malzemesi üretim imkanlarının araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

Kim, Y.M. and Hong, S.H (2004). Influence of minor ions on the stability and hydration rates of β -dicalcium silicate, *Journal Am Ceram Socienes*, 87, 900–905.

Kocataşkın, F. (1978). *Çimento ve özellikleri hakkında ne biliyorsunuz*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1-20.

Manolis, G.D., Gareis, P.J., Tsono, A.D. and Neal, J.A. (1997). Dynamic properties of poly-propylene fiber-reinforced concrete slabs. *Cement Concrete Compos*, 19, 341–349.

Mills, A. P., Hayward, H.W. and Radar, I.F. (1955). *Materials of construction*, New York: John Wiley and Sens.

Mindess, S. and Young, J. F. (1981). *Concrete*, New Jersey: Prentice-Hall.

Moir, G. (2003). *Cements, advanced concrete technology, constituent materials*, Ed. Newman, J., Choo, B. S., Elsevier, 1st ed. Oxford.

Odler, I. (1998). *Hydration, setting and hardening of Portland cement*, In Hewlett PC (ed.) Lea's Chemistry of Cement and Concrete, London: Arnold.

- Okucu, A. (1998). *Bigadiç ve Turnatepe (Balıkesir) yörelerindeki zeolitik ve perlitik tüflerin puzolanik özellikleri*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Önem, Y. (2000). *Sanayi Madenleri* (İkinci Basım), Ankara: Kazan Ofset.
- Othmer, K. (1978). *Rzynaelopatie of chemical technology*, 2nd Edition, New York: Long Wiloy and Song.
- Özdemir, M., Kıpçak, İ. ve Öztürk, N. (2003). Bor endüstrisi katı atıklarından boraksın katı-sıvı özütlemeye ile geri kazanılması, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5 (1), 175-182.
- Özturan, T. (2013). Özel betonlar, *Hazır Beton Dergisi*, 70-83.
- Park, C.K (2001). Phase transformation and hydration of dicalcium silicate containing stabilizers, *Journal Ceram Socines Japan*, 109, 380–386.
- Pehlivanoglu, H. E., Davraz, M. ve Kılınçarslan, Ş. (2013). Kolemanitlerdeki arsenigin borik asit ve boraks üretimine etkisi, *Süleyman Demirel University International Technologic Science*, 5(3), 39-48.
- Peled, A. and Mobasher, B. (2003). *The pultrusion technology for the production of fabric-cement composites*. In: Brandt AM, Marshall IH (eds) Proceeding of the 7th international symposium on brittle matrix composites 7 (BMC-7). Warsaw, Poland.
- Polat, M. (1987). *Türkiye’de ve dünyada bor ve bor teknolojisi uygulamalarının araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Postacıoğlu, B. (1986). *Bağlayıcı maddeler*, İstanbul: Teknik Kitaplar Yayınevi.
- Şahin, M. (2009). *Borik asit katkılı tuğla üretiminin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Sancak, E. (2015). Borlu aktif belit (bab) çimentosu ile üretilen harçlarda kısa süreli donatı korozyonu davranışının araştırılması, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 19 (1), 89 – 98.
- Sarız, K. ve Nuhoglu, F. (1992). *Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği*, Anadolu Üniversitesi, *Mühendis Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 133-136.
- Şengül, Ö. ve Doğan, A. Ü. (2010). *Polimer katkılı betonların durabilite özellikleri*. 5. Ulusal Beton Kongresi, TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, İstanbul.
- Şişman, Ş. (2006). *CdS, CdSe ve CdTe birleşik yari iletken ince filmlerinin aynı çözültiden elektokimyasal olarak au (111) elektrodu üzerinde büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS spektroskopisi ile karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Skoog, D. A., West, D. M. and Holler, F. J. (1996). *Fundamentals of analytical chemistry*, Orlando, Florida.

- Sümer, G. (2003). Bor bileşikleri, *TMMOB Kimya Mühendisliği Dergisi*, 164-165.
- T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, (2001). *Yapı malzemeleri - I (alçı - kireç - kum - çakıl - micir - boya toprakları - tuğla kiremit) çalışma grubu raporu*. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, DPT: 2615 - ÖİK: 626, Ankara.
- Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry* (2nd Edition), London: Thomas Telford Publishing.
- Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry*, London: Thomas Telford.
- TS EN 196-1. (2009). *Çimento deney metotları - Bölüm 1: dayanım tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, 16-18.
- TS EN 196-2. (2010). *Çimento deney metotları - Bölüm 2: çimentonun kimyasal analizi*, Ankara: Türk Standartları Enstitüsü, 22-32.
- TS EN 196-3. (2012). *Çimento deney metotları - Bölüm 3: priz süresi ve genleşme tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, 2-6.
- TS EN 197-1. (2002). *Çimento - Bölüm 1: genel çimentolar- bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri*, Ankara: Türk Standartları Enstitüsü, 2-15.
- Uğurlu, A. (2004). *Boraks üretiminde ortaya çıkan atık malzemenin çimento içerisinde değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Uğurlu, A. (2009). *Boraks üretiminde ortaya çıkan atık malzemenin çimento içerisinde puzolanik malzemeler ile birlikte kullanılmasının çimento üzerindeki etkileri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ünal, M. (1998). *Atık seramik karoların çimento üretiminde kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Uslu, İ. ve Enginar, H. (2006). *Polimer katkili ve bor-polimer katkili yüksek özellikli beton üretimi*, Eğitimcilerin Eğitimi Çalıştayı, TÜSSİDE.
- Viswanath, P. (2007). *Development of polymer cement composites*, Doktora Tezi, Cochin University of Science and Technology, Faculty of Technology, Kochi.
- Yalnız, H. (2006). *Çimento sanayi hammadde ocağı üretim planlaması*, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Yanez, M. and Barbosa, S. E. (2003). Changes in particle area measurements due to SEM accelerating voltage and magnification, *Microsc Res Tech*, 61(5), 463-468.
- Yenialaca, Ç. (2009). *Bor ve kullanım alanları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇAĞLAR, Hakan
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 1985, Kırıkkale
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0(553) 6531979
 e-mail : hakancaglar71@yahoo.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Kazaların Çevresel ve Teknik Araştırması ABD	Devam ediyor
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Yapı Eğitimi ABD	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi/Teknik Eğitim Fakültesi/Yapı Öğretmenliği	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-2010	Sakarya Üniversitesi	Öğrenci Asistanlığı
2010-2011	Adapazarı Kız Meslek Lisesi	Öğretmen
2011	Şırnak Üniversitesi	Araştırma Görevlisi(ÖYP)
2011-2016	Ahi Evran Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

Yayımlar

Apay, A.C. ve Çağlar, H. (2012). Study On Thermal Insulation For Energy Efficiencies In Terms Of A Sample Shopping Center (SC) Thermal Insulation Project, *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, 28(2), 545-554.

Bayraktar, O., Sağlam-Çitoğlu, G. ve Çağlar, H. (2016). *Abana İlçesindeki Yığma Yapılarda Kullanılan Malzemelerin Tespiti Ve Güçlendirme Önerileri*. I.Uluslararası Abana Sempozyumu.

Çağlar, H ve Beskirli, M. (2014). Investigation of Thermal Insulation Materials Technical Specifications and Cost Analysts, *Energy Education Science and Technology Part B: Social and Educational Studies*, 6(2), 213-222.

Çağlar, H., Aksu, L., Uslu, İ., Bayraktar, O. ve Sağlam-Çitoğlu, G. (2016). *Ormanların Altın Bitkisi olan Defnenin Kastamonu'nun Gelişimine Etkisi*. I.Uluslararası Abana Sempozyumu.





GAZİ GELECEKTİR..