

**MİNERAL KATKILI ÇİMENTO HARÇLARININ
FİZİKO-MEKANİK ÖZELLİKLERİ ve MİKROYAPISI
ÜZERİNE NANO-SiO₂, NANO-Al₂O₃ ve NANO-Fe₂O₃
TOZLARININ TEKLİ ve BİLEŞİK ETKİSİ**

Meral OLTULU

Doktora Tezi

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Yrd. Doç. Dr. Remzi ŞAHİN

2011

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

MİNERAL KATKILI ÇİMENTO HARÇLARININ FİZİKO-
MEKANİK ÖZELLİKLERİ ve MİKROYAPISI ÜZERİNE NANO-
SiO₂, NANO-Al₂O₃ ve NANO-Fe₂O₃ TOZLARININ TEKLİ ve
BİLEŞİK ETKİSİ

Meral OLTULU

İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2011

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

MİNERAL KATKILI ÇİMENTO HARÇLARININ FİZİKO-MEKANİK ÖZELLİKLERİ ve MİKROYAPISI
ÜZERİNE NANO-SiO₂, NANO-Al₂O₃ ve NANO-Fe₂O₃ TOZLARININ TEKLİ VE BİLEŞİK ETKİSİ

Yrd. Doç. Dr. Remzi ŞAHİN danışmanlığında, Meral OLTULU tarafından hazırlanan bu çalışma 15/04/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Rüstem GÜL

İmza :

Üye : Prof.Dr. Şakir ERDOĞDU

İmza :

Üye : Doç.Dr. İrfan KAYMAZ

İmza :

Üye : Yrd.Doç.Dr. Abdulkadir KAN

İmza :

Üye : Yrd.Doç.Dr. Remzi ŞAHİN

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Bu çalışma BAP projesi kapsamında desteklenmiştir.
Proje No:2008/148

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir

ÖZET

Doktora Tezi

MİNERAL KATKILI ÇİMENTO HARÇLARININ FİZİKO-MEKANİK ÖZELLİKLERİ ve MİKROYAPISI ÜZERİNE NANO-SiO₂, NANO-Al₂O₃ ve NANO-Fe₂O₃ TOZLARININ TEKLİ ve BİLEŞİK ETKİSİ

Meral OLTULU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Remzi ŞAHİN

Bu çalışmada, silis dumanı ve uçucu kül içeren çimento harçlarının basınç dayanımı, kılcal geçirimsizliği ve mikroyapısı üzerinde çimento ana oksitlerinden üçünün nano boyutlu tozlarının (nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ ve nano-Fe₂O₃) tekli, ikili ve üçlü etkisi incelenmiştir. Toz oranları bağlayıcı miktarının %0.5, %1.25 ve %2.5'i şeklinde seçilmiştir. Toz oranları ve harç üretim yöntemi ön deneylerden hareketle belirlenmiştir. Basınç dayanımı erken (3 ve 7.gün), standart (28. gün) ve ileri yaşlardaki (56 ve 180 gün) harçlar, kılcal geçirimsizlik 180 günlük harçlar, ultrases hızları ise, basınç dayanımının ölçüldüğü yaşlara ilaveten, 90, 120 ve 150 günlük harçlar üzerinde belirlenmiştir. Mikroyapısal çalışmalarda ise MIP, BET, XRD ve SEM kullanılmıştır.

Çalışmada, nano tozların türü, miktarı ve harç üretim yönteminin çimento harçlarının taze ve sertleşmiş özelliklerini önemli ölçüde etkiledikleri belirlenmiştir. Türü, oranı ve tekli ya da çoklu kullanımına bağlı olmakla birlikte nano tozlar; silis dumanı içeren harçlarda %21.5, uçucu kül içerenlerde %20.5'e varan oranlarda basınç dayanımını artırmış, sırasıyla, %29 ve %14'e varan oranlarda ise kılcal geçirimsizlikleri düşürmüştür. Harçların fiziko-mekanik ve mikroyapısı üzerinde en iyi sonuçlar, genellikle, silis dumanı içeren harçlarda; tekli kullanımlar için NA tozunun %1.25, ikili kullanımlarda NS+NA tozlarının %0.5, üçlü kullanımlarda ise %0.5 oranında elde edilmiştir. Uçucu kül içeren harçlarda ise; tekli kullanımlar için NS tozunun %1.25, ikili kullanımlarda NS+NA tozlarının %1.25, üçlü kullanımlarda ise %1.25 oranları harçların performansını en fazla artırmıştır. Çalışmada, ikili ve üçlü kullanımda tozlar arasında, mineral katkı türüne bağlı olarak değişen ve harçların fiziko-mekanik özelliklerini olumsuz etkileyen, bir etkileşim olduğu da belirlenmiştir. Deneyler ve mikroyapısal analizlerden tozların harçların mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde gösterdikleri olumlu etkilerin, filler etkisi ile birlikte, tozların puzolanik reaktiviteyi artırmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

2011, 197 sayfa

Anahtar Kelimeler: Çimento harcı, nano-SiO₂, nano-Al₂O₃, nano-Fe₂O₃, mikroyapı, basınç dayanımı, kılcallık

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

SINGLE and COMBINED EFFECT of NANO-SiO₂, NANO-Al₂O₃ and NANO-Fe₂O₃
POWDER on PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES and MICROSTRUCTURE of
CEMENT MORTARS CONTAINING MINERAL ADDITIVE

Meral OLTULU

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Civil Engineering

Advisor: Asst Prof. Dr. Remzi ŞAHİN

In this thesis, the single, binary and ternary effects of three nano-sized powders of main oxides of cement (nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃) on compressive strength, capillarity permeability and microstructure of cement mortars containing silica fume or fly ash were investigated. The powder ratios were selected as 0.5%, 1.25% and 2.5% of the binder amount. The production method of mortar and the amount of powder were determined by the preliminary experiments. Compressive strength was determined for early age (at 3- and 7-days), standard age (at 28-days), and late age (at 56- and 180-days) mortars, capillarity was determined for 180-days-old mortars. Ultrasonic velocities were determined for 3-, 7-, 14-, 28-, 56-, 90-, 120-, 150-days-old mortars. MIP, BET, XRD and SEM analyses were carried out to investigate the microstructure of the samples.

It was found that the type and the amount of nano powders and mortar production methods had significant effect on the fresh and hardened properties of cement mortars. Nano powders increased the compressive strength of mortars containing silica fume up to 21.5% and containing fly ash up to 20.5% ; decreased the capillarity was decreased to 29% and 14%, respectively, depending on the type of powders, ratios and using as single or multiple. The best results on the physico-mechanical and microstructure of the mortars containing silica fume were obtained for the compositions including 1.25% NA powder for single, 0.5% NS+NA powder for binary and 0.5% for ternary utilizations. In mortars containing fly ash, the best results were obtained for the compositions including 1.25% NS powder for single, 1.25% NS+NA powder for binary and 1.25% for ternary utilizations which increased the performance of the mortars the most. In this study, it was determined that the interaction between the powders of binary and ternary combinations had negative effects on the physico-mechanical properties of the mortars which changed depending on the type of the mineral additive. Depending on the experiments and the microstructural analyses, it was concluded that the positive effects of powders on the physico-mechanical properties of the mortars, together with the effect of filler, associated with an increase in pozzolanic reactivity with powder.

2011, 197 pages

Keywords: cement mortar, nano-SiO₂, nano-Al₂O₃, nano-Fe₂O₃, microstructure, compressive strength, capillarity

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında göstermiş olduğu ilgi, destek, öneri ve yardımlarından dolayı danışmanım Sn Yrd. Doç. Dr. Remzi ŞAHİN'e ve tez komitesi üyesi sıfatıyla çalışmaya katkıda bulunan Sn Prof. Dr. Rüstem GÜL ve Sn Doç. Dr. İrfan KAYMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca; çalışmamda mikser temininden dolayı Karayolları Erzurum 12. Bölge Müdürlüğü'ne, nano-SiO₂ ve nano-Al₂O₃ tozlarının temini için DEGUSSA firmasına, akışkanlaştırıcı temininden dolayı SİKA firmasına;

SEM, XRD, MIP ve BET analizlerindeki yardımları için ODTÜ Malzeme ve Metalurji Bölümü ve Merkez Laboratuvarı'ndan Sn. Cengiz TAN, Sn. Necmi AVCI ve Sn. Kemal BEHLÜLGİL'e, XRD kantitatif analizleri için DSİ Genel Müdürlüğü Teknik Araştırma Kalite ve Kontrol Dairesi Başkanlığı'ndan Sn. Ümit ÜNAL'a;

Yazım aşamasındaki katkılarından dolayı Sn. Yrd. Doç. Dr. Zühal OKCU ve Sn. Yrd. Doç. Dr. Melih OKCU'ya, her zaman yanımda oldukları için değerli dostlarım Sn. Yrd. Doç. Dr. Hacer ÇORUH'a, Sn. Arş. Gör. Emine ÇORUH'a ve Sn. İnş. Yük. Müh. Lale YILMAZ ÖNCÜ'ye;

Yurtiçi doktora bursu desteği nedeniyle TÜBİTAK'a, BAP 2008/148 no'lu projeye desteğinden dolayı Atatürk Üniversitesi'ne;

Çalışmamın her aşamasında desteklerini esirgemeyen aileme, özellikle annem Asiya OLTULU'ya içtenlikle teşekkür ederim.

Meral OLTULU

Nisan 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Amaç.....	2
1.2. Kapsam.....	4
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1. Çimento Esaslı Kompozitlerin İç Yapısı.....	6
2.1.1. Hidrate olmamış çimento ve çimento hamuru.....	7
2.1.1.a. Çimentonun ana bileşenleri.....	7
2.1.1.b. Çimento hidrasyon ürünleri ve ayrıntılı incelenmesi.....	13
2.1.2. Agregası.....	22
2.1.3. Boşluk yapısı.....	23
2.1.4. Agregası-çimento hamuru ara yüzeyi.....	30
2.2. İç Yapı Analiz Yöntemleri.....	33
2.2.1. Görüntüleme teknikleri.....	34
2.2.2. Boşluk yapısı belirleme yöntemleri.....	35
2.2.2.a. Civalı porozimetre deneyi (MIP).....	36
2.2.2.b. Gaz adsorpsiyon deneyi (BET).....	39
2.2.3. Kristalografik analiz teknikleri.....	40
2.3. Nanoteknoloji ve nano tozlar.....	43
2.4. Kaynak Özetleri.....	50
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	54
3.1. Materyal.....	54
3.1.1. Agregası.....	54
3.1.2. Çimento.....	55
3.1.3. Silis dumanı.....	55

3.1.4. Uçucu kül	57
3.1.5. Karışım suyu	57
3.1.6. Kimyasal katkı maddeleri	57
3.1.7. Nano tozlar	58
3.1.8. Diğer malzemeler	58
3.1.9. Deneylerde kullanılan aletler	62
3.2. Yöntem	68
3.2.1. Akışkanlaştırıcı türü ve miktarına karar verilmesi (Marsh hunisi Deneyi).....	68
3.2.2. Bileşenlerin oranları ve karıştırma yönteminin belirlenmesi	71
3.2.3. Seçilen parametreler, seviyeleri ve harçların karışım oranları	78
3.2.4. Kodlama	80
3.2.5. Üretilen harçların kalıplara yerleştirilme yöntemi ve kürü	80
3.2.6. Taze harç deneyi (Yayılma Tablası Deneyi).....	81
3.2.7. Sertleşmiş harç deneyleri	81
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	83
4.1. Taze Harç Deney Sonuçları	83
4.2. Sertleşmiş Harç Deney Sonuçları	86
4.2.1. Silis dumanı içeren harçlar üzerinde nano tozların etkisi	86
4.2.1.a. Nano tozların tekli kullanımı	86
4.2.1.b. Nano tozların ikili kullanımı	107
4.2.1.c. Nano tozların üçlü kullanımı	120
4.2.2. Uçucu kül içeren harçlar üzerinde nano tozların etkisi	127
4.2.2.a. Nano tozların tekli kullanımı	127
4.2.2.b. Nano tozların ikili kullanımı	146
4.2.2.c. Nano tozların üçlü kullanımı	157
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	164
KAYNAKLAR	171
EKLER	183
ÖZGEÇMİŞ	198

SİMGELER DİZİNİ

ACI	American Concrete Institute
Al ₂ O ₃	Aluminyum oksit
ASTM	American Society for Testing and Materials
Å	Angström
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C ₃ A	Tri kalsiyum aluminat
C ₄ AF	Tetra kalsiyum alumina ferrit
C ₃ S	Tri kalsiyum silikat
C ₂ S	Di kalsiyum silikat
C-S-H	Kalsiyum silika hidrat
CH	Ca(OH) ₂
dÅ	Atomik düzlemler arasındaki mesafe
EDS	Elektron Kırınımı
Fe ₂ O ₃	Demir oksit
I	Kristalin XRD analizindeki piklerinin şiddeti
MIP	Mercury Intrusion Porosimetry
NA	Nano Al ₂ O ₃
NF	Nano Fe ₂ O ₃
NS	Nano SiO ₂
SA	Süper akışkanlaştırıcı
SD	Silis dumanı
SiO ₂	Silisyum dioksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
TEM	Transmission Mikroskop
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
UK	Uçucu kül
XRD	X ray kırınımı
XRF	X-Ray Fluorescence
nm	Nanometre
r	Boşluk yarıçapı
µm	Mikrometre
σ _{1/v} ,	Cıvanın yüzey gerilimini
θ	Katı ile sıvı arasındaki temas açısı
λ	X-ışınlarının dalga boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Beta-C ₂ S'den Alfa-C ₂ S'e dönüş şeması.....	10
Şekil 2.2.	C-S-H'nin idealleştirilmiş moleküler yapısı	14
Şekil 2.3.	Çimento hamurundaki C-S-H jelleri, boşluklar ve su.....	15
Şekil 2.4.	C-S-H yapısı için öne sürülmüş modeller	16
Şekil 2.5.	Jennings Modeli'nde C-S-H'nin yapısının şematik gösterimi	16
Şekil 2.6.	C-S-H'nin kristal yapısı	18
Şekil 2.7.	Hegzagonal kalsiyum hidroksitler, iğne benzeri etrenjit kristalleri	19
Şekil 2.8.	CH'nin tabakalı yapısı.....	19
Şekil 2.9.	AFm ve AFt fazlarının genel şekilleri.....	20
Şekil 2.10.	Etrenjit şekillenmeleri	20
Şekil 2.11.	Stratlingite oluşumu	21
Şekil 2.12.	Kapiler porozite ve hidrasyon derecesi ilişkisi	28
Şekil 2.13.	Hapsolmuş hava boşluğu	29
Şekil 2.14.	Van Breugel tarafından yapılmış beton boşluk yapısının bilgisayarlı simülasyon şekli	30
Şekil 2.15.	Verilerin üstüste toplanarak 3 boyutlu görüntülerin çıkarılması.....	30
Şekil 2.16.	Geçiş bölgesinin şematik gösterimi	32
Şekil 2.17.	Normal ve yüksek dayanımlı betonların hidrasyon başlamadan önce ve sonra şekilleri	33
Şekil 2.18.	Islatımlı ve ıslatımsız sıvı farkı	37
Şekil 2.19.	S/Ç oranı: 0.45 olan Portland çimento hamuru SEM görüntüsü.....	38
Şekil 2.20.	Gaz adsorpsiyonu sonucunda elde edilen grafik.....	40
Şekil 2.21.	X-ışınının yansıma prensibi	41
Şekil 2.22.	Nanoteknolojinin disiplinlerarası çalışması	45
Şekil 2.23.	Nano tozların yüzey alanı: basitleştirilmiş model.....	48
Şekil 2.24.	Bileşenlerin parçacık boyutu ve yüzey alanına bağlı betonun gelişimi	49
Şekil 2.24.	Verilerin üstüste toplanarak 3 boyutlu görüntülerin çıkarılması.....	51
Şekil 3.1.	Mineral katkıların difraktogramları.....	56
Şekil 3.2.	Deneylerde kullanılan mikserler	62
Şekil 3.3.	Marsh Hunisi'nin kesiti ve boyutları.....	63
Şekil 3.4.	Yayıma tablası.....	63
Şekil 3.5.	Numune kalıpları	63
Şekil 3.6.	Vibrasyon masası	64
Şekil 3.7.	Ultrasonik Banyo	64
Şekil 3.8.	Basınç dayanımı deney aleti	65
Şekil 3.9.	Ultrases geçiş hızı ölçüm aleti.....	65
Şekil 3.10.	Taramalı Elektron Mikroskopu	66
Şekil 3.11.	X-Ray Cihazı.....	67
Şekil 3.12.	Civalı Porozimetre Aleti	67
Şekil 3.13.	BET cihazı.....	68
Şekil 3.14.	Glenium C303 ve ViscoCrete PC15 katkılarının doygunluk noktaları.....	70
Şekil 3.15.	%0.75 oranında beş farklı akışkanlaştırıcı içeren harçların basınç dayanımları.....	71
Şekil 3.16.	Karıştırma yönteminin belirlenmesi için geliştirilen akış diyagramı	73

Şekil 3.17.	Nano tozsuz numunelerin ön deneylerden sonra belirlenen karıştırma şekli	75
Şekil 3.18.	Nano toz ekleme şekillerine göre grupların 3 ve 7 günlük basınç dayanımları.....	76
Şekil 3.19.	Ana deneylere esas olan nihai karıştırma sırası	77
Şekil 3.20.	Toz oranları için üretilen deneme harçlarının basınç dayanım sonuçları ..	78
Şekil 4.1.	SD katkılı (I) ve UK katkılı (II) numunelerin yayılma çaplarının nano toz türü ve oranına göre değişimi	84
Şekil 4.2.	SD içeren harçların 3, 7, 28, 56 ve 180 günlük basınç dayanımlarının tekli nano tozların türü ve oranına bağlı olarak değişimi.....	89
Şekil 4.3.	SD, UK ve %1.25 oranında NS içeren silis dumanlı harçlar'a ait SEM görüntüleri	91
Şekil 4.4.	Nano toz katılmamış örnekler (S)'deki arayüzey boşlukları ve CH dizilimini gösteren SEM görüntüleri.....	92
Şekil 4.5.	SD içeren harçların 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120, 150 ve 180 günlük ultrases geçiş hızlarının tekli nano tozların türü ve oranına göre değişimi	95
Şekil 4.6.	SD içeren tekli nano tozlu harçların kılcallık değerleri	97
Şekil 4.7.	SD içeren harçların MIP ile belirlenen boşluk yapısı üzerine tekli nano tozların türü ve oranının etkisi	99
Şekil 4.8.	Tekli nano toz içeren SD katkılı harçların BET ile belirlenen boşluk yapısı üzerine nano toz türü ve oranının etkisi	103
Şekil 4.9.	SD içeren tekli nano tozlu harçların XRD grafikleri	105
Şekil 4.10.	SD içeren harçların 3, 7, 28, 56 ve 180 günlük basınç dayanımlarının ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranına bağlı olarak değişimi ..	109
Şekil 4.11.	S0.5NSA kodlu harçlardan alınan homojen taneli CSH görüntüsü	110
Şekil 4.12.	Örümcek ağına benzer CSH yapısı	111
Şekil 4.13.	SD içeren harçların 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120, 150 ve 180 günlük ultrases geçiş hızlarının ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranına bağlı olarak değişimi	112
Şekil 4.14.	SD ve ikili nano toz içeren harçların kılcallık deney sonuçları.	114
Şekil 4.15.	SD içeren harçların MIP ile belirlenen boşluk yapısı üzerine ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranının etkisi.....	115
Şekil 4.16.	SD içeren harçların BET ile belirlenen boşluk yapısı üzerine ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranının etkisi.....	118
Şekil 4.17.	SD içeren ikili nano tozlu harçların XRD grafikleri	120
Şekil 4.18.	Üçlü nano toz içeren SD'li harçların 3, 7, 28, 56, 180 günlük basınç dayanımlarının nano tozların oranına bağlı olarak değişimi.....	121
Şekil 4.19.	S1.25NA kodlu harç numunesinde görülen gehlenit minerali	122
Şekil 4.20.	SD içeren harçların 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120 ve 180 günlük ultrases geçiş hızlarının üçlü nano tozların oranına bağlı olarak değişimi.....	123
Şekil 4.21.	SD ve üçlü nano toz içeren harçların kılcallık katsayıları	124
Şekil 4.22.	SD içeren harçların MIP ile belirlenen boşluk yapısı üzerine üçlü nano tozların oranının etkisi.....	125
Şekil 4.23.	SD içeren harçların BET ile belirlenen boşluk yapısı üzerine üçlü nano tozların oranının etkisi.....	126
Şekil 4.24.	SD içeren üçlü nano tozlu harçların XRD grafikleri.....	126
Şekil 4.25.	UK içeren harçların 3, 7, 28, 56 ve 180 günlük basınç dayanımlarının tekli nano toz türü ve oranına bağlı olarak değişimi	129

Şekil 4.26.	F2.5NS kodlu harçlarda görülen topaklaşma.....	130
Şekil 4.27.	UK içeren harçların 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120 ve 180 günlük ultrases geçiş hızlarının tekli nano tozların türü ve oranına göre değişimi.....	134
Şekil 4.28.	UK içeren tekli nano tozlu harçların kılcallık değerleri.....	136
Şekil 4.29.	UK içeren harçların MIP ile belirlenen boşluk yapısı üzerine tekli nano tozların türü ve oranının etkisi.....	138
Şekil 4.30.	Tekli nano toz içeren UK'li harçların BET ile belirlenen boşluk yapısı üzerine nano toz türü ve oranının etkisi.....	141
Şekil 4.31.	UK içeren tekli nano tozlu grupların XRD grafikleri.....	143
Şekil 4.32.	F1.25NS harçlarının SEM görüntüleri.....	144
Şekil 4.33.	F1.25NS harçlarında oluşan etrenjit kristalleri.....	145
Şekil 4.34.	F1.25NA harçlarında görülen etrenjit oluşumları.....	146
Şekil 4.35.	UK'li harçların 3, 7, 28, 56 ve 180 günlük basınç dayanımlarının ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranına bağlı olarak değişimi.....	148
Şekil 4.36.	UK'li harçların 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120, 150 ve 180 günlük ultrases geçiş hızlarının ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranına bağlı olarak değişimi.....	150
Şekil 4.37.	UK ve ikili nano toz içeren harçların kılcallık değerleri.....	151
Şekil 4.38.	UK'li harçların MIP ile belirlenen boşluk yapısı üzerine ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranının etkisi.....	153
Şekil 4.39.	UK'li harçların BET ile belirlenen boşluk yapısı üzerine ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranının etkisi.....	155
Şekil 4.40.	UK içeren ikili nano tozlu grupların XRD grafikleri.....	156
Şekil 4.41.	Üçlü nano toz içeren UK'li harçların 3, 7, 28, 56 ve 180 günlük basınç dayanımlarının nano tozların oranına bağlı olarak değişimi.....	158
Şekil 4.42.	UK'li harçların 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120 ve 180 günlük ultrases geçiş hızlarının üçlü nano tozların oranına bağlı olarak değişimi.....	159
Şekil 4.43.	UK ve üçlü nano toz içeren harçların kılcallık değerleri.....	160
Şekil 4.44.	UK içeren harçların MIP ile belirlenen boşluk yapısı üzerine üçlü nano tozların oranının etkisi.....	162
Şekil 4.45.	UK içeren harçların BET ile belirlenen boşluk yapısı üzerine üçlü nano tozların oranının etkisi.....	163
Şekil 4.46.	UK içeren üçlü nano tozlu harçların XRD grafikleri.....	163

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	C ₃ S'nin polimorfları.....	8
Çizelge 2.2.	C ₂ S'nin polimorfları.....	9
Çizelge 2.3.	Morfolojisine bağlı olarak C-S-H sınıfları.....	17
Çizelge 2.4.	Oluşumlarına göre boşlukların sınıflandırılması.....	25
Çizelge 2.5.	Boşlukların sınıflandırılması.....	26
Çizelge 2.6.	Toz çeşitleri.....	48
Çizelge 3.1.	CEN standart kumunun tane büyüklüğü dağılımı.....	54
Çizelge 3.2.	Kumun özgül ağırlık ve su emme oranı tayini deney sonuçları.....	55
Çizelge 3.3.	Çimentonun fiziksel ve mekanik özellikleri.....	55
Çizelge 3.4.	Çimento, silis dumanı ve uçucu külün kimyasal bileşimi.....	56
Çizelge 3.5.	Ön denemelerde kullanılan akışkanlaştırıcılar ile ilgili bilgiler.....	57
Çizelge 3.6.	NS'nin özellikleri.....	59
Çizelge 3.7.	NA'nın özellikleri.....	60
Çizelge 3.8.	NF'nin özellikleri.....	61
Çizelge 3.9.	Ön deneme harçlarının karışım oranları.....	72
Çizelge 3.10.	Karışım oranları(kg/m ³).....	79
Çizelge 4.1.	Yayımla Tablası Deney Sonuçları.....	83
Çizelge 4.2.	SD'li nano tozlu harçların basınç dayanımları ve kontrole göre değişim oranları.....	87
Çizelge 4.3.	SD'li nano tozlu harçların ultrases geçiş hızı değerleri ve kontrole göre değişim oranları.....	93
Çizelge 4.4.	SD'li nano tozlu harçların 180 günlük kılcallık deneyi sonuçları.....	97
Çizelge 4.5.	SD'li nano tozlu harçların MIP analizleri sonuçları, harçların porozitesi ve boşluk oranları.....	100
Çizelge 4.6.	SD'li nano tozlu harçların BET analizleri sonuçları ve boşluk aralıklarının oranları.....	104
Çizelge 4.7.	SD içeren nano tozlu harçlar için Rietveld Yöntemi'ne göre yapılan kantitatif analiz sonuçları (%).....	106
Çizelge 4.8.	UK'li nano tozlu harçların basınç dayanımları ve kontrole göre değişim oranları.....	128
Çizelge 4.9.	UK'li nano tozlu harçların ultrases geçiş hızı değerleri ve kontrole göre değişim oranları.....	132
Çizelge 4.10.	UK'li nano tozlu harçların kılcallık deney sonuçları.....	135
Çizelge 4.11.	UK'li nano tozlu harçların MIP analiz sonuçları, harçların porozitesi ve boşluk oranları.....	139
Çizelge 4.12.	UK'li nano tozlu harçların BET analizleri sonuçları ve boşluk aralıklarının oranları.....	142
Çizelge 4.13.	UK'li nano tozlu harçların XRD kantitatif analiz değerleri.....	144

1.GİRİŞ

Çimento esaslı kompozitlerin dayanım ve performansını artırmaya yönelik araştırmalara devam edilmektedir. Bu çalışmalaradaki ortak hedef “boşluk oranı daha az, bağlayıcı fazı daha güçlü” bir kompozit yapı oluşturma’dır. Günümüz beton teknolojisinde silis dumanı ve uçucu kül gibi mineral katkı maddeleri bu amaç için kullanılmakta olup bu katkılarla oldukça başarılı sonuçlar alınmaktadır. Ancak, genellikle mikro boyutta (örneğin silis dumanı 0.1-0.2 µm, uçucu kül 1-150 µm arasında) olan bu katkı maddeleri harç veya beton içerisindeki makro ve mikro boşlukların tamamını dolduramamakla birlikte, düşük hidrolik reaktivite göstermeleri nedeniyle, erken yaşlardaki dayanım gelişimini de olumsuz yönde etkilemektedirler. Öte yandan, 2000’li yılların başından itibaren, maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol etme bilimi olan nanoteknoloji ile üretilen ürünlerden nano tozların çimento ve çimento bazlı kompozitlerde kullanılabilirliğinin araştırılmasına başlanmıştır. Mineral katkıların yukarıda belirtilen olumsuz yönlerini kısmen de olsa gidermek, dolayısı ile de dayanım ve dayanıklılığı daha yüksek bir kompozit üretmek için çimentonun ana oksitleriyle aynı kimyasal kompozisyona sahip nano tozların mineral katkı içeren harç ya da betonlara katılması beton teknolojisi açısından anlam ve önem taşımaktadır.

Nano tozlar, 1-100 nm boyutlarında olup oldukça büyük yüzey alanına sahip taneciklerdir. Örneğin; çimentonun özgül yüzey alanı 1 m²/g’den küçük, silis dumanınıninki 15-25 m²/g arasında iken nano-SiO₂’nininki 50 m²/g’den daha büyüktür (Mindess *et al.* 2003; Ji 2005; Jo *et al.* 2007). Yüzey alanının artışı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri önemli ölçüde etkilediğinden nano boyutlu taneciklerin, aynı kimyasal kompozisyona sahip daha büyük boyutlu tanelere göre, bağlayıcı esaslı malzemelerin dayanım ve dayanıklılık özelliklerini daha da iyileştirmesi beklenir. Ayrıca, nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ ve nano-Fe₂O₃ tozlarının tekli kullanımlarının yanında ikili ve üçlü kullanımlarının mineral katkılı harçların fiziko-mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılması, literatürdeki boşluğu doldurulmasına ilaveten, ileri özelliklere sahip çimento esaslı kompozit üretilmesi çabalarına da destek olacaktır.

1.1. Amaç

Çalışmanın amaçları aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

1- Tüm durabilite problemlerinde ilk çare boşluk oranı düşük bir beton üretebilmektir. Dolu bir beton mekanik yönden yüksek mukavemetli olması yanında aynı zamanda geçirimsizliği çok düşüktür. Günümüz beton teknolojisinde kullanılan en düşük boyutlu malzemeler ise mikron düzeyinde olup bu malzemeler betonun boşluklarını dolduramamaktadır. Bu çalışmada, nano boyutta tozlar; Nano-SiO₂ (NS), Nano-Al₂O₃ (NA) ve Nano-Fe₂O₃ (NF) kullanarak yüksek geçirimsizliğe sahip harç/beton geliştirmek amaçlanmıştır.

2- Çimento esaslı kompozitlerin dayanımının C₃S ve C₂S anabileşenlerinin hidratasyonu ile ortaya çıkan C-S-H jellerinin miktarına bağlı olduğu bilinen bir husustur. Ancak, C-S-H jellerinin tümü bir anda meydana gelmemektedir. Buna karşın, çimentonun hidratasyonu sonucunda açığa çıkan Ca(OH)₂ (kısaca gösterimle CH)'in çimento hamuruna kazandırdığı dayanım çok yüksek olmayıp kompozitin durabilitesini de olumsuz yönde etkilemektedir. Bu çalışmada çeşitli mineral katkıları içeren harçlara nano toz/tozlar katılarak bu tozların CH ile reaksiyona girip yeni C-S-H jelleri oluşturularak kompozitin erken ve/veya nihai dayanımının artırılması amaçlanmıştır. İlave olarak, nano tozlar ile CH miktarını azaltmak suretiyle kompozitin durabilitesinin geliştirilmesi de çalışmanın amaçları arasındadır.

3- Mineral katkılı harçların geçirimsizlik ve basınç dayanımı özelliklerini en iyileyen nano toz oranlarının belirlenmesi ve kullanılan tozların silis dumanı ve uçucu külden hangisi ile daha iyi performans göstereceğini belirlemek ise tezin bir başka amacını oluşturmaktadır.

4- Betonun işlevselliğini belirleyen kimyasal reaksiyonlar ve hidratasyon ürünleri mikro ve nano boyutta olmalarına rağmen bu güne kadar yapılan çalışmaların çoğu makro ya

da mezo boyutta yapılmıştır. Bu çalışmada ise XRD, SEM ve MIP gibi enstrümental analiz teknikleri de kullanılarak çimento esaslı kompozitler üzerinde yapılan araştırmalara derinlik katılması amaçlanmıştır. Bu amaçla çalışmada numunelerde bulunan kristal yapıların kantitatif olarak belirlenmesi amaçlanmıştır.

5- Yapılan literatür taramasında konu ile ilgili sınırlı sayıda araştırmanın yapıldığı belirlenmiştir. Bu çalışmalarda ise genelde tek tip nano toz kullanılmıştır (örneğin; Li 2004; Ji 2005; Li *et al.* 2006; Jo *et al.* 2007; Quing *et al.* 2007; Senff *et al.* 2009; Nazari and Riahi 2010a; Nazari and Riahi 2011a). İki farklı tip tozun etkisine, oldukça sınırlı sayıdaki çalışmalar (örneğin Li *et al.* 2004a ve Li *et al.* 2004b) hariç, bakılmamıştır. Üç farklı tip nano tozun birlikte kullanıldığı bir çalışmaya ise rastlanılmamıştır.

6- Önceki çalışmaların birçoğunda (örneğin; Li *et al.* 2004b; Li *et al.* 2006; Senff *et al.* 2009; Nazari and Riahi 2010a) mineral katkısız karışımlar üretilerek nano tozların etkisi incelenmiştir. Bazı çalışmalarda (Quing *et al.* 2007; Li *et al.* 2004a) ise mineral katkılı ve nano toz katkılı numunelerden elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Mineral katkı içeren örnekler üzerinde nano tozun etkisinin incelendiği çalışma sayısı ise sınırlıdır (örneğin, Li 2004; Ji 2005; Nazari and Riahi 2010b; Nazari and Riahi 2011c). Mineral katkılar gibi mikron boyutlu parçacıklar katılmadan nano boyutlu tozların katılmasının çimento kompozitlerinin fiziko-mekanik özelliklerini belirleyen, kompozite açısından ne denli doğru olduğu tartışılmalıdır. Beton teknolojisi açısından bakıldığında, endüstriyel atık olması nedeniyle daha ucuz, mikro/makro boşlukları doldurma olasılığı (filler etkisi) daha yüksek ve aynı zamanda bağlayıcılık özelliği taşıyan bu türden malzemelerin öncelikle çimento kompozitlerinde kullanılmasının gerekli olduğu söylenebilir. Bu çalışmada silis dumanı ve uçucu kül gibi günümüz beton sektöründe en çok kullanılan iki mineral katkı içeren harçlar üzerinde nano tozların etkisinin ne yönde olduğu araştırılmıştır.

7- Literatürde çimento esaslı kompozitlerin özellikleri üzerinde en iyi sonucu veren toz oranları ile ilgili ortak bir sonuca varılamamış olduğu belirlenmiştir. Dahası, birbiri ile çelişen sonuçlara da rastlanılmıştır. Örneğin, Jo *et al.*(2007) NS katılma oranını çimento

ağırlığının %10'una kadar çıkarabilmiş iken Li (2004) ve Quing *et al.* (2007) bu oranın %1-5 arasında olması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu çalışma ile optimum toz oranlarının belirlenmesine yönelik tartışmalara katkıda bulunulması da amaçlanmıştır.

8- Konu üzerinde yapılan önceki çalışmalarda (örneğin Li *et al.* 2004a; Li *et al.* 2004b; Jo *et al.* 2007) kompozitlerin basınç dayanımı genelde numuneler 7 ve 28 günlükken bulunmuş olup, Li (2004) ve Quing *et al.* (2007) hariç, ileri yaşlardaki dayanım gelişimlerinin nasıl olduğu üzerinde durulmamıştır. Bu çalışma ile, 7, 28 ve 56. günlere ek olarak, hem erken (3 gün) hem de ilerleyen yaşlardaki (180 gün) numuneler üzerinde çalışılarak çimento kompozitlerinde görülen dayanım değişimlerinin zamana bağlı olarak belirlenmesi de amaçlanmıştır.

1.2. Kapsam

Yukarıda belirtilen amaçları gerçekleştirmek için yürütülen bu çalışmanın kapsamı aşağıda verilmiştir:

1) Çimento kompoziti türü ve materyal: Çalışmada çimento esaslı kompozit olarak “harç” seçilmiştir. XRD analizlerinin hata düzeylerini düşürmek için harç numunelerde agrega olarak standart CEN kumu kullanılmıştır. Nano toz olarak ise, CaO hariç, çimentonun ana oksitlerini oluşturan SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃'in tozları kullanılmıştır. Tozlar karışıma tekli, ikili ve üçlü katılarak aralarında etkileşim olup olmadığının araştırılması da çalışma kapsamına alınmıştır. Mineral katkı olarak ise yaygın kullanım alanına sahip iki katkı türü olan silis dumanı ve uçucu kül seçilmiştir.

2) Ön denemeler: Nano tozların çimento kompozitlerinde kullanımına yönelik tecrübelerin noksanlığı göz önünde bulundurularak çalışmada tozların harca katılma sürecinin yanısıra ana karışımlara esas olacak toz oranlarını belirlemek için ön deneyler yapılmıştır. Bu kapsamda yapılan denemelerde çeşitli karıştırma yöntemleri denenerek

nano tozların numune içerisinde homojen olarak dağılıp dağılmadığı görsel muayene, yayılma ve basınç dayanımı deneyleri sonuçlarından hareketle belirlenmiştir.

3) Fiziko-mekanik araştırmalar (Sertleşmiş harç deneyleri): Bu kapsamda harçların basınç dayanımları ve kılcal geçirimsizlikleri incelenmiştir. Numunelerin basınç dayanımını belirlemek için tahribatlı ve tahribatsız yöntemler kullanılmıştır. NS, NA ve NF tozlarının basınç dayanımı üzerindeki etkisi erken yaşlarda (3 ve 7 günlük), standart yaşta (28 günlük) ve nispeten ileri yaşlarda (56 ve 180 günlük) tek eksenli basınç deneyinden hareketle tahribatlı olarak belirlenmiştir. Ultrases hızı ölçümleri yapılan tahribatsız deneyler ise 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120, 150 ve 180. günlerde yapılmıştır. Kılcal geçirimsizlik deneyleri ise harçlar 180. günlük iken yapılmıştır.

4) İy yapı çalışmaları (Enstrümental analizler): Bu kapsamda Civalı Porozimetre (MIP) ve BET ile harçların boşluk-boyut dağılımı ve X-Işını Kırınımı (XRD) ile hidrasyon ürünlerinin kristalografik analizleri yapılmıştır. XRD ile seçilen nano tozların, beton dayanımını belirleyen C-S-H jelinin miktarında yaptığı değişiklikler tespit edilmeye çalışılmıştır. Ancak, oluşumu zamanla devam eden bu jel, zayıf kristal yapılı (amorfa yakın) olduğundan, XRD'de güçlü pikler vermemektedir. Bu nedenle bu jelin miktarındaki değişimler CH (Portlandit)'den hareketle dolaylı yoldan belirlenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ile de bu ve önem arz eden diğer kristaller görüntülenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Bu bölümde, XRD, SEM ve MIP gibi enstrümental analizlere temel teşkil etmesi için, çimento esaslı kompozitlerin içyapısı ile ilgili bilgilere yer verilmiştir. Harcı (ve betonu) oluşturan ana bileşenlerden başlanarak verilmiş olan bu bölümdeki bilgilerde özellikle hidrate olmayan ve olan çimento üzerinde durulmuştur. Kristalografi ve görüntüleme analizlerinin çimentonun hidratasyon ürünleri üzerinden yapılması konu ilgili ayrıntılı bilgi verilmesini gerektirmiştir. Bu bölümde, ayrıca, çimento kompozitlerinin boşluk yapısı ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Kapsam bölümünde belirtildiği gibi, bu çalışmada çimento esaslı kompozit olarak “harç” seçilmiştir. Harçlar, maksimum tane boyutu daha küçük olan agregaya içermesinin doğurduğu bazı farklılıklar (çimento miktarı, agregaya-çimento hamuru ara yüzeyi gibi) göz önünde bulundurularak, beton teknolojisinde ayrı bir alt segmentte değerlendirilir. Ancak, her iki malzeme de “çimento esaslı taneli kompozit” olup ortak karakteristiklere sahiptir. Bu nedenle, çimento esaslı kompozitler üzerine yapılan araştırmalarda, birçok zaman, bu iki malzemeden biri üzerinde yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçların diğeri için de geçerli olduğu ifade edilir. Bu nedenle, bu bölümde beton ile ilişkili olarak verilen bilgiler harçlar için de geçerlidir. Yalnız harcı ya da yalnız betonu ilgilendiren hususlar metinde ayrıca belirtilmiştir.

2.1. Çimento Esaslı Kompozitlerin İç Yapısı

Harç ya da beton gibi çimento kompozitleri; matris fazı (çimento hamuru), agregaya ve ara yüzey (çimento hamuru-agregaya temas yüzeyi=geçiş bölgesi)’den oluşan üç fazlı bir içyapıya sahiptir. Aşağıda matris ve pekiştirici fazlar hakkında bilgiler verilmiştir. Ara yüzey fazı ise, konu ile ilgili literatürde yapıldığı gibi, çimento ve agregaya içindeki boşluklar ile birlikte ayrı bir alt başlıkta incelenmiştir. Çünkü, ara yüzeyde bulunan mikroçatlaklar da betonun boşluk sisteminden sayılır (Denys and Gérard 1997).

2.1.1. Hidrate olmamış çimento ve çimento hamuru

Harçların içyapısı üzerinde bağlayıcı fazı oluşturan çimentonun belirleyici etkisi vardır. Harçların fiziksel, kimyasal ya da biyolojik etkiler karşısındaki davranışını belirleyen bu fazın çimentonun su ile reaksiyona girmeden önceki (hidrate olmamış) ve sonraki (hidrate olmuş=çimento hamuru) durumları için ayrı ayrı incelemek gerekir. Çünkü, su/çimento oranı, karıştırma şekli ve süresi gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak, çimento ile temas eden su, bileşenlerin tamamı ile reaksiyona girememesi olasıdır (Neville 2002). Bu nedenle de sertleşmiş harç ya da beton içinde çimentonun ana bileşenlerinin bir kısmının yalnız halleri ile bulunması ihtimal dahilindedir. Aşağıda çimento ana bileşenleri ve hidrasyon ürünleri ilgili bilgiler verilmiştir.

2.1.1.a. Çimentonun ana bileşenleri

Çimentonun üretimi esnasında hammadde karışımının döner fırında pişirilmesi sonucunda ortaya çıkan ve klinkerin yapısını oluşturan başlıca dört farklı ana bileşen (karma oksit) vardır. Bunlar; $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S^1), $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) ve $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF)'dir. Ancak, kalsiyum silikatlar az miktarda safsızlıklar içerir. Safsızlık içeren C_3S 'e alite, C_2S 'e ise belit denir (Baradan vd. 2002). Aşağıda her bir bileşen ile ilgili ayrıntılı bilgi verilmiştir.

i- C_3S : Portland çimentosunun yaklaşık %60'ını oluşturan bu bileşen çimentonun hidrasyonu hidrasyonu sonucu oluşan en önemli hidrasyon ürünleri olan kalsiyum silikat hidrat ($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$, yaygın gösterimi ile C-S-H) ve CH oluşmaktadır. Portland çimentosu ve C_3S hamurunun sertleşme başlangıcı ve sertleşme karakteristikleri benzerdir. Bu nedenle çimento hidrasyonunun anlaşılmasında bir model oluşturması için C_3S hamurunun hidrasyon özellikleri (Kjellsen and Justnes 2004; Kjellsen and

¹ Çimento kimyasında uzun formülasyon yazımından kaçınmak için aşağıdaki kısaltmalar kullanılmaktadır: C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F= Fe₂O₃, H=H₂O ve \hat{S} =SO₃. Bu çalışmada, denklemler gibi özel durumlar hariç, kimyasal formüllerin kısa gösterimleri kullanılmıştır.

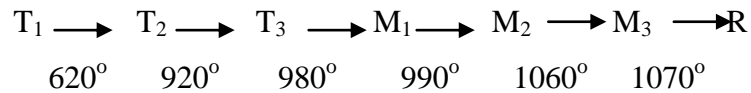
Lagerbrad 2007) ile bu iki hamurun hidratasyonu sonucunda oluşan ürünlerin zamana bağlı gelişimi ve morfolojik yapıları üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Gallucci and Scrivener 2007).

C₃S'in kristal sistemleri trigonal, monoklinik ve triklinik olan 7 polimorfu olduğu bilinmektedir. Bu polimorflar Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Bu ana bileşenin birbirinden farklı dayanım özellikleri gösteren çok sayıda polimorfları aynı anda hamurda bulunabilmektedir. Klinkerde polimorf miktarları; klinker içindeki oranına, safsızlık yüzdesine, piklerin üst üste düşebilme ihtimallerine bağlı olduğundan belirlenmeleri için kesin bir metod bulunmamakta, genelde bu amaçla polimorfları saptamaktaki doğruluğu da tartışılan XRD veya kimyasal metodlar kullanılmaktadır (Taylor 1990; Peterson 2003). Triklinik alitin XRD'den elde edilen ilk üç pikinin karakteristik değerleri (dÅ/I)² sırasıyla; 2.789(100), 2.613(90) ve 2.192(75)'dir (Chatterjee 2001).

Çizelge 2.1. C₃S'nin polimorfları (Peterson 2003)

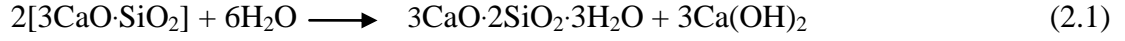
Geçiş sıcaklığı (°C)	Polimorfları	Tipi
1070	R(a,c)	Trigonal
	R(a,c)	Trigonal
	R(a,c)	Trigonal
	R(2a,c)	Trigonal
1060	M ₃ süper hücre	Monoklinik
	M ₃ alt hücre	Monoklinik
990	M ₂	Monoklinik
980	M ₁	Monoklinik
920	T ₃	Triklinik
620	T ₂	Triklinik
Ortam Sıcaklığı	T ₁	Triklinik

C₃S'nin ısınma ile oluşan polimorfik dönüşümü aşağıdaki gibidir (Hewlett 2004).



² Bu gösterimindeki dÅ: kristaldeki ardışık atomik düzlemler arasındaki mesafe, I ise pikin şiddetidir.

Bu ana bileşenin hidratasyonu sonucu oluşan ürünler ise aşağıda verilmiştir:



Üstteki kimyasal reaksiyon ile kompozisyonu C/S ve S/H oranlarına bağlı olan C-S-H'ı belirlemek ve CH miktarına karar vermek zordur (Ramachandran 2001).

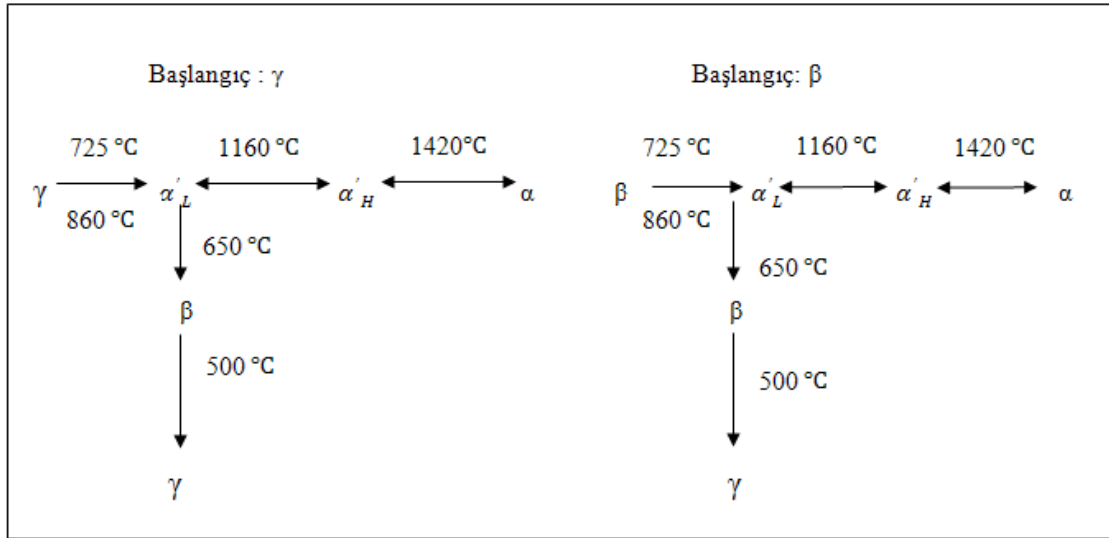
ii- C₂S: Klinkerin %15'i ile %30'unu oluşturmakta ve hegzagonal, ortorombik ve monoklinik formlarda 5 polimorfunun (β , γ , α , α_L , α_H) olduğu bilinmektedir (Peterson 2003). Yuvarlak kesitli ve kristal boyutları 5-40 μm 'dir (Stutzman 2004). β formu 500⁰C'nin altında metastabildir ve hidrolik olarak aktiftir. γ ise normal koşullar altında stabil ve suyla reaksiyonu inaktiftir. α , α_L , α_H yabancı iyon yapılarıyla birleşerek oda sıcaklığında stabilize olurlar. Portland klinkerlerinde C₂S fazı oda sıcaklığında β formu olarak bulunur (Benarchid *et al.* 2004). Bu polimorfların geçiş sıcaklığı, şekli ve tipleri Çizelge 2.2.'de özetlenmiştir (Peterson 2003).

Çizelge 2.2. C₂S'nin polimorfları

Geçiş sıcaklığı (°C)	Polimorfları	Tipi
1425	α	Hegzagonal
1160	α_H	Ortorombik
780-860 (γ 'dan ısınma ile) 690 (β 'dan ısınma ile)	α_L	Ortorombik
630-680 (α_L 'den soğutma ile)	β	Monoklinik
<500 (β 'dan soğutma ile)	γ	Ortorombik

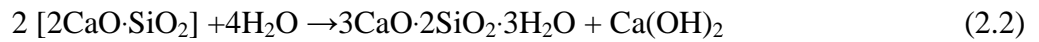
Cürufda, refrakterlerde ve belit çimentosunda bulunan β -C₂S Portland çimentosunun önemli polimorfudur (Hewlett 2004). İçerisinde C₂S'nin %15-30 kadar bulunduğu

C_3S 'nin bulunmadığı belit çimentolarının hidratasyonu ile daha az CH oluşur. Belit çimentosu CO_2 salınımı açısından daha çevrecidir. Optimum klinkerleşme sıcaklığı $100^\circ C$ daha düşüktür bu avantajlarının yanı sıra erken dayanımının çok düşük olması gibi dezavantajları da vardır (Živica 2000; Cuberos 2009; Sedeño *et al.* 2010). $\beta-C_2S$ 'in XRD'den elde edilen ilk üç pikinin karakteristik değerleri ($d\text{\AA}/I$) sırasıyla; 2.783(100), 2.790(97) ve 2.745(83)'dür (Chatterjee 2001). C_2S in ısıtma ve soğutma ile $\gamma-C_2S$ ve $\beta-C_2S$ arasındaki dönüşümleri Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Hewlett 2004).



Şekil 2.1. Beta- C_2S 'den Alfa- C_2S 'e dönüş şeması (Hewlett 2004).

C_2S ' in hidratasyonu aşağıdaki gibidir:



C_2S ' in hidratasyonu C_3S 'den daha yavaştır ve hidratasyon sonucunda oluşan CH, C_3S ' in hidratasyonu sonucu olduğundan daha azdır. C_3S 'de olduğu gibi C_2S 'in hidratasyonunda bulunan C-S-H fazının stokiometrisine karar vermede de belirsizlikler vardır. C_2S , C_3S 'den daha az reaktif olup dayanımını 28. günden sonra kazanır. C_2S ve C_3S zayıf kristalli C-S-H'ı ve güçlü kristalli CH'ı oluşturur (Stutzman 2004).

iii- C₃A: Bu bileşen, Portland çimentosunda yaklaşık olarak %4-11 arasında bulunmakta (Ramachandran and Beaudoin 2001) olup yüksek miktarda bulunduğu çimentolarda çatlamalara yol açan etrenjit ve jips oluşumlarına neden olarak durabilite problemleri oluşturmaktadır (Şahmaran *et al.* 2007). Bu yüzden de çimento bileşiminde belli bir oranın üzerinde olması istenmemektedir. Örneğin, sülfata maruz çimentolarda C₃A %5'den fazla olmamalıdır (Ramachandran 2001).

C₃A, Portland çimentosunun reolojik özelliklerini etkileyen erken hidrasyon üzerinde etkili olmaktadır. Erken priz, C₃A'nın çeşitli kalsiyum alümina hidrat, kalsiyum karbo ve sulfo alüminatlarla olan reaksiyonları ile gerçekleşmektedir (Ramachandran and Beaudoin 2001; Pourchet *et al.* 2009). C₃A ve C₃S içeren sistemlerde C₃A, C₃S'in hidrasyonunda ve sertleşmesinde oldukça etkilidir. Yüksek C₃A içerikli hamurlarda alüminat iyonlarından dolayı C-S-H'nin gelişimi azalmakta, düşük C₃A içeren hamurlarda kalsiyum hidro alüminatlar C-S-H'nin üzerinde gelişmekte ve C-S-H ile C₄A \hat{S} H₁₂(monosülfat=AFm) arasında yakınlık oluşmaktadır (Minard *et al.* 2007). C₃A'nın hidrasyon oranının kullanılan sülfat çeşidine (sodyum, kalsiyum sülfat, hemihidrat veya ikisinin karışımı gibi kalsiyum sülfat çeşitleri) ve miktarına bağlı olduğu belirlenmiştir (Pourchet *et al.* 2009). C₃A erken hidrasyonla hamur dayanımını azaltan kalsiyum hidro alüminatları (C₃ACH-nH, hidroksi AFm, hidrogarnet) oluşturur. Bunu önlemek için klinkere kalsiyum sülfat katılmakta (Taylor 1990; Pourchez *et al.* 2009; Pourchet *et al.* 2009) olup C₃A-CaSO₄ karışımlarının kinetiği pek çok araştırmaya konu olmuştur (Minard *et al.* 2007; Pourchet *et al.* 2009).

C₃A'nın hidrasyonu aşağıda gösterilmiştir (Neville 2002, Sarkar *et al.* 2001):



Portland çimentosunda jips katkısı ile C₃A'nın şekillenmesi kontrol edilir. Ani priz engellenir. C₃A fazı jipsle birkaç dakikada etrenjit (AFt) oluşturmak için reaksiyona girer. Bu reaksiyon ise aşağıda belirtildiği gibi gelişir.

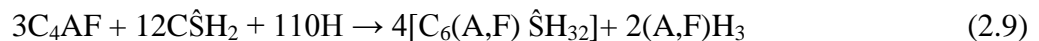
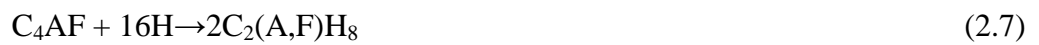


C_3A 'nın jipsle hidratasyonunun gecikmesi C_3A 'nın etrenjit şekillenmesinden dolayıdır. Sülfatın tümü tüketildiğinde etrenjit C_3A ile reaksiyona girer ve mono-sülfo-alüminat hidrati oluşturur (Denklem 2.6). Bu dönüşüm çimentoda 12-36 saat içerisinde ekzotermik bir pikle oluşur. Bazı katkıların katılması bunu geciktirir veya hızlandırır.



C_3A hamurları silikatlılardan daha düşük dayanım gösterir. Saf C_3A polimorfik bir yapı göstermez, kübik yapıdadır. Kübik C_3A 'nın XRD'den elde edilen ilk üç pikinin karakteristik değerleri ($d\hat{A}/I$) sırasıyla; 2.699(100), 1.909(45) ve 1.5587(45)'dir (Chatterjee 2001). Üretim klinkerleri alüminat fazının sadece ortorombik ve kübik formlarını veya ikisinin birlikte halini içermektedir. Bazen de psödoretagonaldir (Taylor 1990).

iv- C_4AF : Bu bileşen (ki diğer bir adı Ferrit Fazı'dır) Portland çimentosunun yaklaşık %8-%12'si arasında olup çimentonun hidratasyonuna ve fiziko-mekaniğine etkisi diğer bileşenlere göre daha azdır. Ortamda sülfat bulunduğunda C_3A ve C_4AF 'nin hidratasyonunda farklılıklar oluşur (Ramachandran 2001). Bazen Brownmillirite minerali adı ile de adlandırılan bu bileşenin (Peterson 2003) çeşitli kompozisyonları vardır. Genel formülü $C_2(A_nF_{1-n})$ olup n; 0 ile 0.7 arasındadır. Saf C_3A kübik yapıda olmasına rağmen C_4AF ve çok miktarda alkali içeren C_3A ortorombik yapıdadır. Kristal yapısı çok komplekstir (Mehta and Monteiro 2001). C_4AF 'nin XRD'den elde edilen ilk üç pikinin karakteristik değerleri ($d\hat{A}/I$) sırasıyla; 2.644(100), 7.25(45) ve 1.8149(45)'dir (Chatterjee 2001). C_3A ve C_4AF 'nin hidratasyonu sonucunda aynı ürünler çıkmasına rağmen C_4AF 'nin reaksiyonu oldukça yavaştır.



Jipsin varlığında C_4AF , C_3A 'dan daha etkilidir. C_3A 'sı yüksek olan çimentolar sülfat ataklarına eğilimli iken C_4AF 'nin yüksek olduğu çimentolar böyle değildir. Hidratasyon hızı ferrit fazının kompozisyonuna bağlıdır. Yüksek miktarda Fe içerirse hidratasyon hızı düşmektedir (Ramachandran 2001).

2.1.1.b. Çimentonun hidratasyon ürünleri ve ayrıntılı incelenmesi

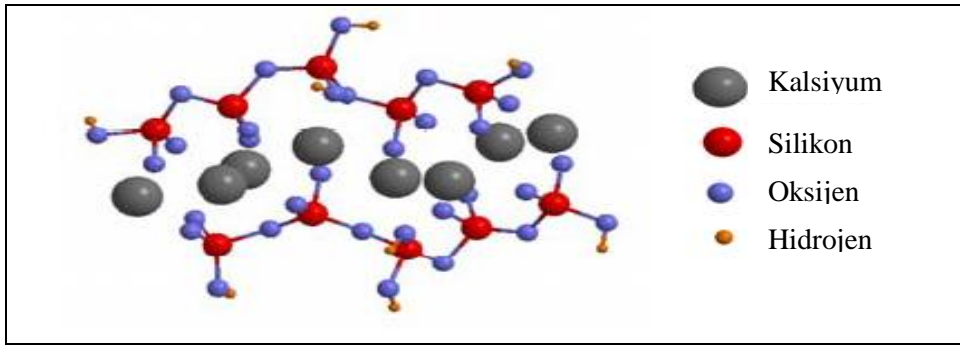
Kimyasal ve fiziksel parametrelere bağlı ve termodinamik, kinetik ve yapısal çeşitliliğe sahip kompleks bir işlem olan çimento hidratasyonu (Nonat 1994) sonucunda oluşan ürünlerden en önemlileri; C-S-H fazı, CH fazı ve kalsiyum sülfat alümina hidratlar (AFm ve AFt fazları)'dır. Yukarıda hangi ana bileşenlerden oluştuğu belirtilen bu fazlarla ilgili ayrıntılı bilgiler aşağıda verilmiştir.

i- C-S-H Fazı: Karma oksitlerin su ile yaptıkları reaksiyonlar sonucu oluşan kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ve kalsiyum alüminat hidratlar (CAH) topluca jel olarak bilinir. Jel partikülleri çoğunlukla lifsi yapıda, yığınlar şeklinde birbirine çapraz bağlı, amorf yapılı, yaklaşık 90 Å boyutlarında elemanlardır (Erdoğan 2003). C-S-H çimento hidratasyon ürünlerinin %50-60'lık kısmını oluşturur ve çimento hamurunun özelliklerini belirleyen en önemli bileşendir. Yüksek özgül yüzeye sahiptir. Bu özellik ona yüksek bağlanma yüzeyi sağlar ve bu yüzden betonun mekanik dayanımını artırır. Çimento hamuruna bağlayıcılık özelliğini Van der Waals kuvvetlerinin etkisi ile kazandırır. Jelin tabakalı yapısı ise çimento hamurunun rötresi, sünmesi, geçirimsizliği ve elastisitesi gibi fiziksel özelliklerini kontrol edebilir (Alizadeh *et al.* 2010). Bazı araştırmacılar C-S-H'ı betonun kalbi olarak isimlendirmektedirler. Betonun rötme ve sünmesinin yanısıra yerleşme, sertleşme, kohezyon gibi önemli özelliklerinden de büyük oranda C-S-H sorumludur (Chen 2003).

C-S-H'in kristal yapısı tam olarak belirlenememiş olup amorf karakterinden dolayı kompozisyonu çeşitlilik göstermektedir. Son dönemde gelişen enstrümental analiz teknikleri ile yaklaşık 100-700 m²/g gibi çok yüksek yüzey alanlı tabakalı bir yapıya

sahip olduğu belirlenen bu jelin doğada bulunan tobermorit mineraline benzediği kabul edilmekte bu yüzden de C-S-H'a tobermorit denilmektedir (Mehta and Monteiro 2001; Plassard *et al.* 2004). Düzensiz tabakalardan oluşan C-S-H, nano boyutlu katı parçacık ve boşluklardan oluşur (Juenger and Jennings 2001; Chen 2003; Richardson 2004).

Gaitero *et al.* (2005), C-S-H'nin idealleştirilmiş molekül yapısının Şekil 2.2'deki gibi olduğunu belirtmiştir. Şekil 2.3'de ise çimentonun su ile temasından başlayarak sertleşme aşamasına kadar geçen süre içerisinde çimento hamurundaki C-S-H jelleri, boşluklar ve suyun dağılımı şematize edilmiştir (Porro 2006).

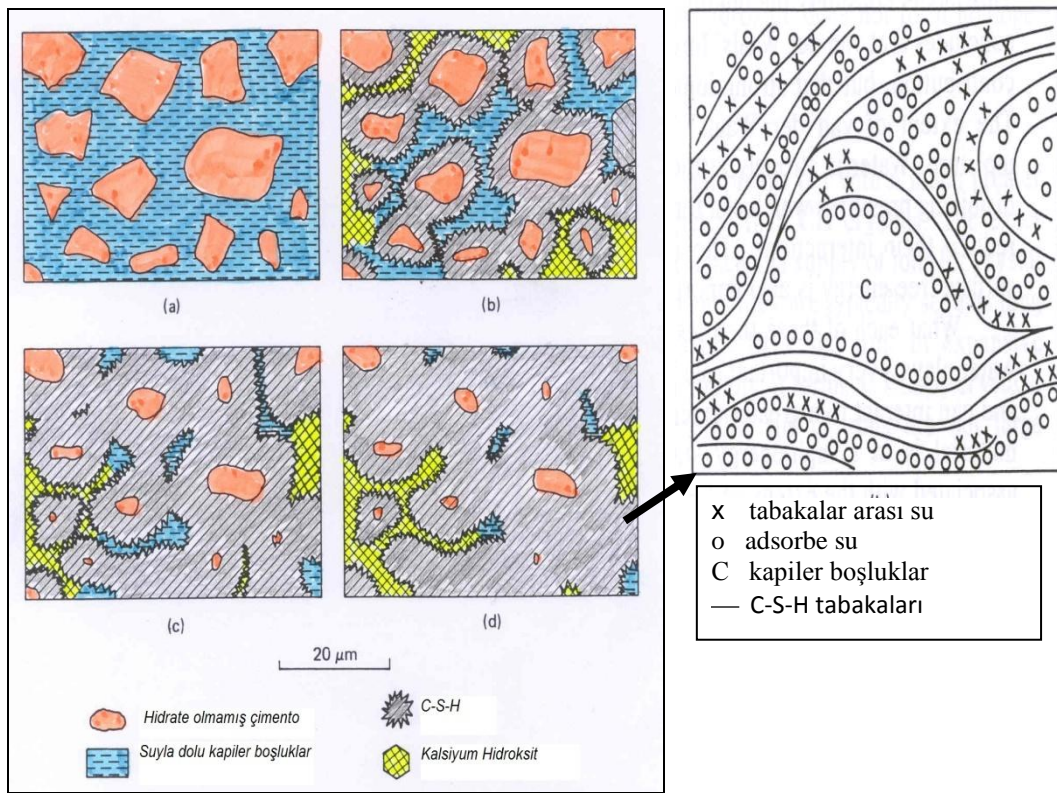


Şekil 2.2. C-S-H'nin idealleştirilmiş molekül yapısı (Gaitero *et al.* 2005)

C-S-H'nin kolloid ve jel benzeri yapılardan oluştuğu 1950'li yıllarda Powers ve arkadaşlarının çalışmalarıyla tanımlanmıştır (Jennings 2004). Bununla birlikte, C-S-H'nin gerçek yapısı tam olarak belirlenememiş olup sahip olduğu özelliklerin kompoziti nasıl etkilediğinin anlaşılması için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bu modellerden bazıları Şekil 2.4'de verilmiştir.

Şekil 2.4'de verilen Feldman ve Sereda Modeli'nde C-S-H'nin yapısı, paralel gruplar halindeki C-S-H tabakalarının 3 boyutlu bir birleşimi olarak tarif edilmiştir. Daimon *et al.* (1977), bu modelin öne sürdüğü iç yapıya benzer olarak, 1.6-100 nm arasında boşluklardan oluşan ve jel tabakaları arasında 0.6-1.6 nm arasında mesafenin bulunduğu

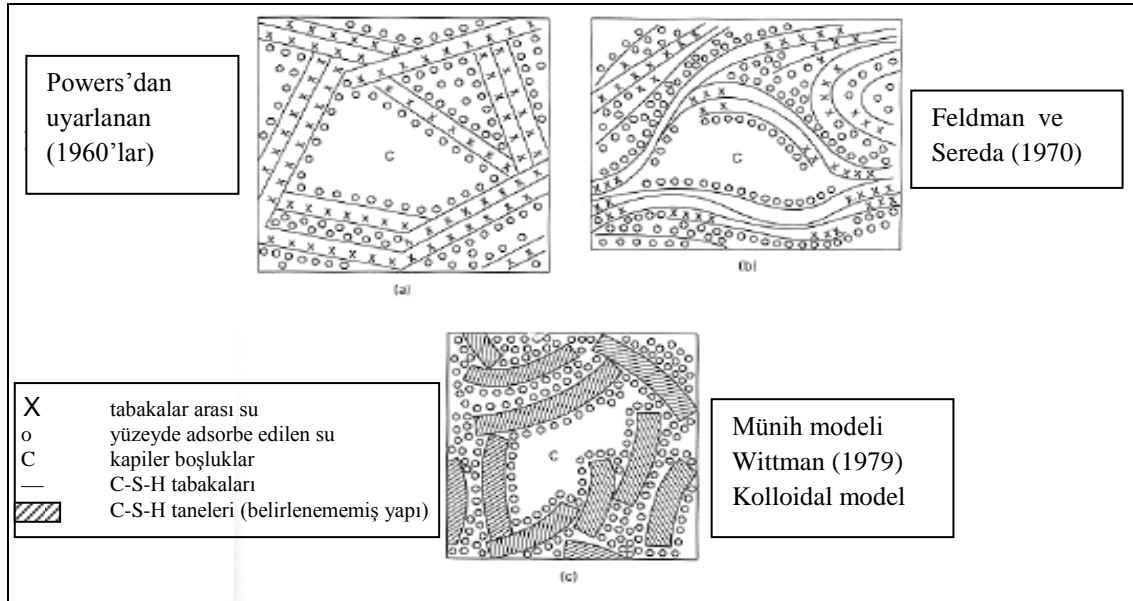
yapıyı ileri sürmüştür (Bonen 2006). Münih modeli ise zerojel(xerogel)³ tanımlamasını getirmiştir. Ayrı ayrı parçacıklardan oluşmuş bir yapı olan bu model özellikle boyut değişimlerini açıklamakta kullanılan en önemli gelişmedir (Taylor 1990). Bu modelde C-S-H parçacıkları arasındaki bağın yüzeysel, kimyasal ve Van der Waals kuvvetlerinden oluştuğu ve mekanik özelliklerin hamurun nem durumuna bağlı olduğu düşünülmektedir (Popovics 1998; Fonseca 2009).



Şekil 2.3. Çimento hamurundaki C-S-H jelleri, boşluklar ve su (Porro 2006).

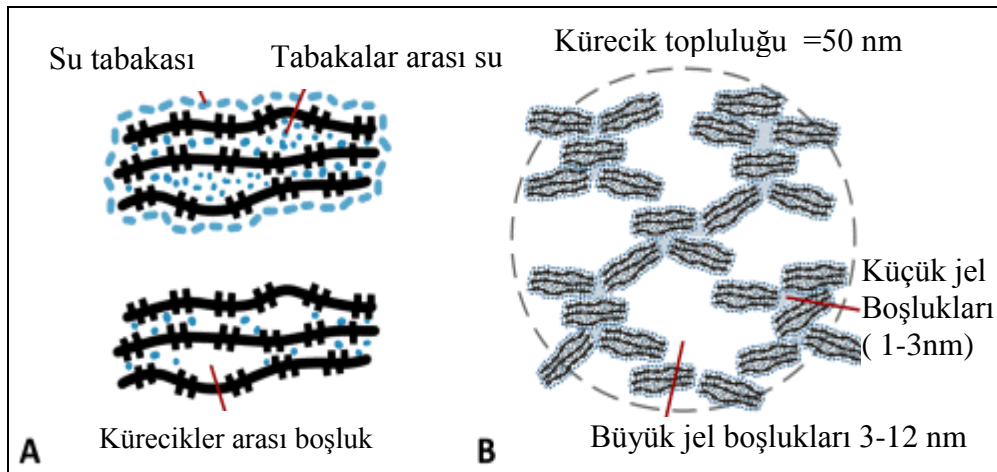
Bu çalışmalara ilaveten, Jennings and Tennis (1994) ve Jennings (2000) C-S-H'ın belirli karakteristik özelliklerini modellemişler ve C-S-H'ı çapı 1.2 nm olan üniform kürecikler içeren yapı olarak tanımlamışlardır (Bonen 2006; Fonseca 2009). Bu model, Allen *vd.* (1987) tarafından yapılan deneysel çalışmalar sonunda ileri sürülen C-S-H'ın 5nm boyutlu kürecik şeklinde birbirinden ayrı parçacıklardan oluştuğu sonucuyla örtüşmektedir (Fonseca 2009).

³ Zerojel (xerogel): Bir jelin büzülmesi engellenmeden kuruması ile oluşan katı şekli



Şekil 2.4. C-S-H yapısı için öne sürülmüş modeller (Kurtis 2009)

Son dönemde en çok kabul gören modelden Jennings kolloid modelinde ise C-S-H'nin yapısı, kürecik olarak adlandırılan, prizmatik şekilli parçacıkların karışımı olarak modellenmiştir. Parçacıkların en küçük boyutu 5 nm, diğer boyutları ise 30-60 nm arasındadır. Parçacıklar tabakalar arası boşlukların yanı sıra dış ve iç boşluklara sahiptir (Şekil 2.5). Bu model üç tip boşluk içermektedir: kürecikler arası boşluklar, küçük jel boşlukları (1-3 nm) ve büyük jel boşlukları (3-12 nm). Büyük jel boşlukları dış bölgelere süzölmüş olan kürecikler arasında sıkışmış veya kürecik foliküllerin üst üste binmesi sonucu oluşmuş boşluklardır (Beaudoin 2010).



Şekil 2.5. Jennings Modeli'nde C-S-H'nin yapısının şematik gösterimi (Beaudoin 2010)

C-S-H'nin morfolojisi ile ilgili olarak da çeşitli varsayımlar ileri sürülmüştür. Çizelge 2.3'de kaynakları ile beraber bu yaklaşımlar verilmiştir.

Çizelge 2.3. Morfolojisine bağlı olarak C-S-H sınıfları (Constantinides and Ulm 2004)

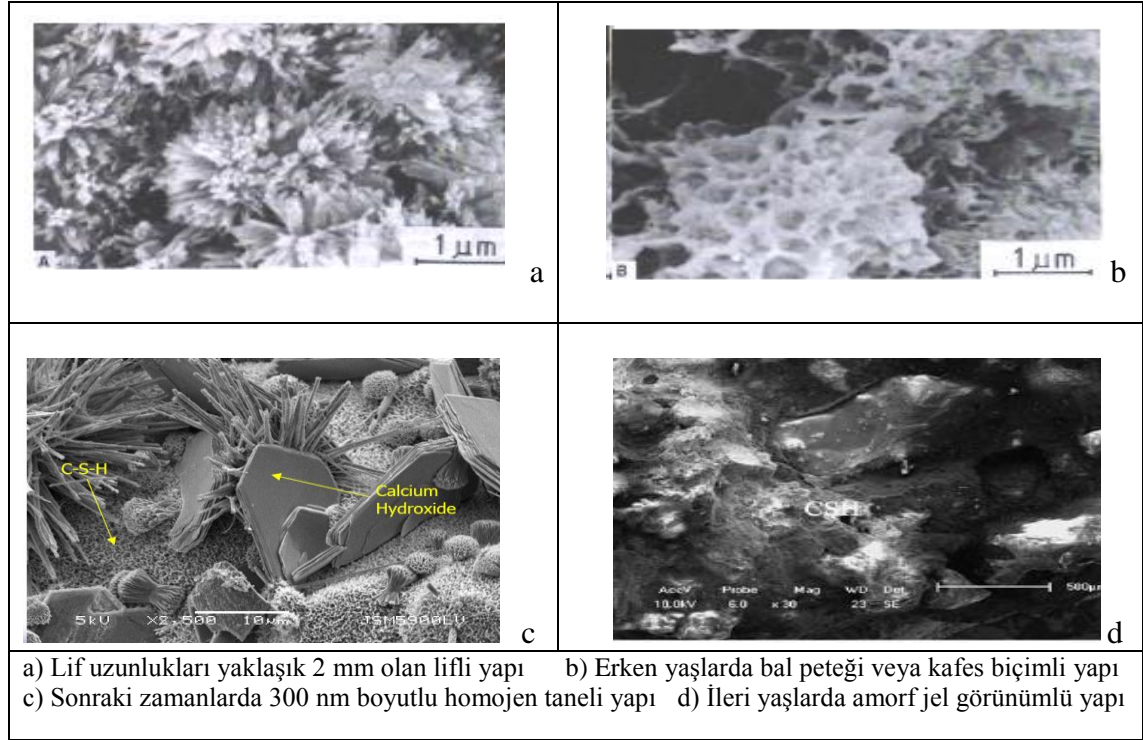
Sınıflandırma	Kaynak
İç ürün - dış ürün	Taplin (1959); Groves (1987); Richardson (1999)
Orta ürün - geç oluşan ürün	Scriveener <i>et al.</i> (1985); Taylor (1997)
Tanecikler (Phenograins) – hamur (groundmass) ⁴	Diamond and Bonen(1993)
Düşük yoğunluklu- yüksek yoğunluklu	Jennings (2000); Tennis and Jennings (2000)

Çizelge 2.3.'de belirtilen erken oluşan ve dış ürün olarak da adlandırılan C-S-H yapısı düşük yoğunluklu ince tabakalı, safsızlığı yüksek C-S-H şeklindedir. Sonradan oluşan C-S-H ise daha yoğun, saf ve kurumadan oluşan fiziksel değişimlere daha dirençlidir. İç ürün olarak adlandırılan C-S-H'nin hidratasyon ilerledikçe veya su/çimento oranı azaldıkça miktarı artmaktadır (Mindess *et al.* 2003). Diamond and Bonen (1995) CSH'ı hamur ve tanecikler olarak ayırmaktadır. Diamond and Bonen (1995) BET ve SANS (Small-Angle Neutron Scattering) ölçümleri ile Tennis and Jennings (2000) ise kantitatif tanımlamalarla C-S-H'ı yüksek yoğunluklu ve düşük yoğunluklu olarak ikiye ayırmışlardır (Fonseca 2009). Kürecik kümeleri 2 farklı yoğunlukla (düşük yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu C-S-H) bir araya gelmekte, porozitelerindeki farklılıklar ise dizilişlerinden kaynaklanmaktadır (Beaudin 2010).

Kristalografik analizlerde amorf karakterinden dolayı C-S-H kompozisyonu çeşitlilik göstermekte, çok belirgin pikleri bulunmamakta ve üst üste düşen iki çok zayıf piki bulunmaktadır (Ramachandran and Beaudoin 2001). Bu hidratasyon ürününün morfolojisi tam olarak çözülememekle beraber (Mindess *et al.* 2003) Diamond (1976)'a göre belirlenmiş dört tip morfolojisi bulunmaktadır. SEM altında normal sıcaklıkta,

⁴ Groundmass; ince taneli hamur kavramını, phenograin ise bu hamura gömülü ayrı ayrı daha büyük parçacıkları tanımlamada kullanılan mineralojik terimlerdir.

Şekil 2.6'daki gibi yaygın lifli yapıdan düzensiz granüllü ve ağsı yapıya kadar farklı morfolojilere sahip olabilmektedir (Sarkar *et al.* 2001).

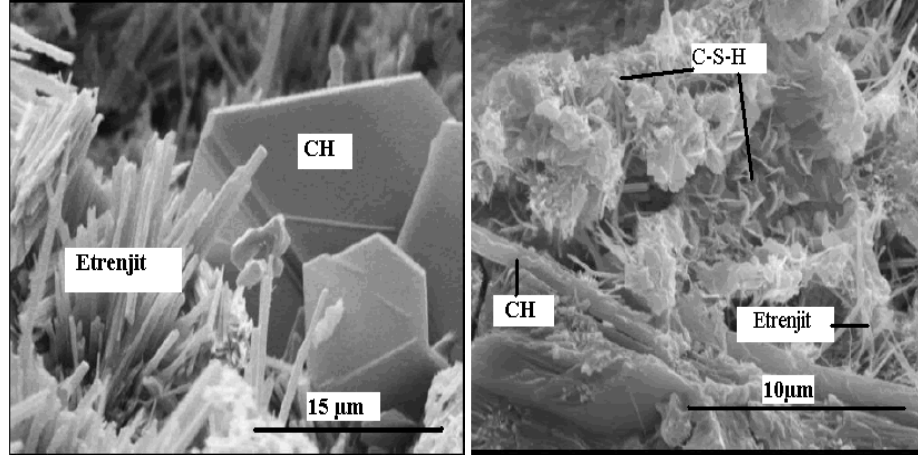


Şekil 2.6. C-S-H'nin kristal yapısı (Ramachandran and Beaudin 2001; Wang *et al.* 2005; Birgisson 2006)

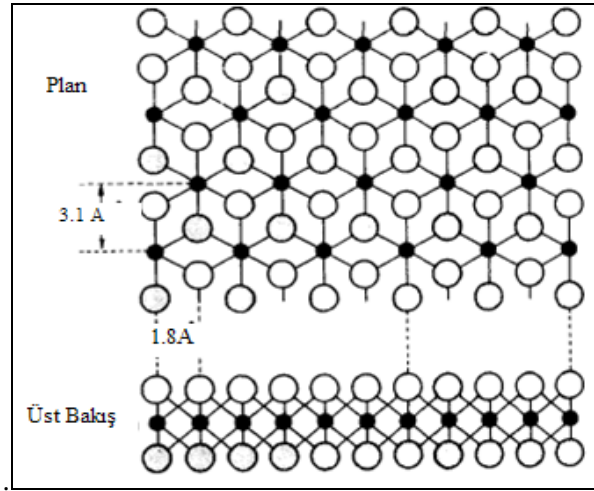
ii - CH fazı: C-S-H fazının aksine CH fazının belirgin kristal yapı/yapılara sahip olduğu söylenebilir. Bu faz, mikron düzeyde farklı hegzagonal prizma morfolojisine sahip yapılardan geniş ince uzun kristallere, blok şeklinde masif yapılara ve ince şekilde saçılmış kristallere kadar farklı şekiller gösterir. Şekil 2.7'de CH kristallerinin en sık görülen hegzagonal yapısı (solda) ile uzun kristal yapısı verilmiştir (Sarkar *et al.* 2001). CH'nin XRD'den elde edilen ilk üç pikinin karakteristik değerleri ($d\text{\AA}/I$) sırasıyla; 2.628(100), 4.90(74) ve 1.927(42)'dir (Chatterjee 2001).

Doğal bir mineral adı olan Portlandit diye de bilinen CH'nin tabakalı bir yapısı vardır (Şekil 2.8). Bu yapıdaki kalsiyum atomları oktahedral, oksijen atomları ise tetrahedraldır. Tabakalar arası kuvvetler zayıf ihmal edilebilir hidrojen bağları türündendir. Şekil 2.8'deki küçük dolu daireler kalsiyum atomlarını, büyük boş daireler

ise oksijen atomlarını göstermektedir. Hidrojen atomları ise gözükmemektedir (Taylor 1990).



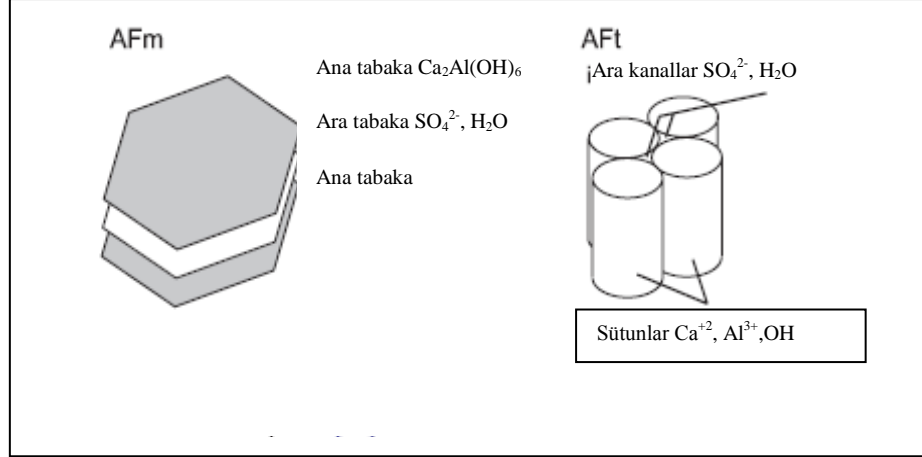
Şekil 2.7. Hegzagonal kalsiyum hidroksitler, iğne benzeri etrenjit kristalleri (Sarkar *et al.* 2001; Stutzman 2001)



Şekil 2.8. CH'ın tabakalı yapısı

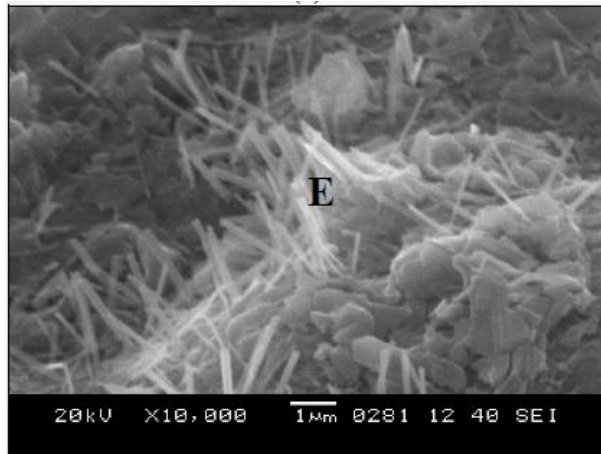
iii- Kalsiyum Sülfü Alümina Hidratlar (AFt ve AFm fazları): Çimentonun hidratasyonu sonucu iki farklı morfolojiye sahip kalsiyum sülfü alümina hidrat oluşur. Bunlar, etrenjit (AFt) ve mono sülfat (AFm) fazlarıdır. AFt kolon ve kanal benzeri yapılardan oluşmakta olup genel formülü $C_6(A,F)X_3H_y$ şeklindedir. AFm ise hegzagonal veya psödo hegzagonal plakalı şekillerdedir ve genel formülü $C_4(A,F)X_2H_y$ şeklindedir. Her iki formülde y ile su molekülünün sayısı, X ile de anyonlar

gösterilmiştir. X ile gösterilen anyonlar önemlidir. Bunlar; Cl^- (Friedel Tuzu), OH^- , SO_4^{2-} (Monosülfat) ve CO_3^{2-} olabilir (Baur *et al.* 2004). Şekil 2.9'da AFt ve AFm'nin genel şekilleri gösterilmiştir.



Şekil 2.9. AFm ve AFt fazlarının genel şekilleri (Baur *et al.* 2004).

Genellikle etrenjit formu erken hidrasyon boyunca boş yerlerde iğne benzeri yapıda oluşmaktadır (Şekil 2.10). Bu şekillenme sonradan bulunduğu sınırlı boşlukta su absorbe edip genişleyerek agromerleşir ve bozulmaya yol açar. Monosülfatların ise hegzagonal plaklı kristal yapıda oldukları yukarıda belirtilmiştir. Erken şekillenen monosülfat küme şeklinde, düzensiz plaklar ile oluşmuş gül biçiminde kristal yapıdadırlar. Sonradan gelişenler ise daha düzenli fakat çok ince hegzagonal plaklar şeklindedirler (Sarkar *et al.* 2001).

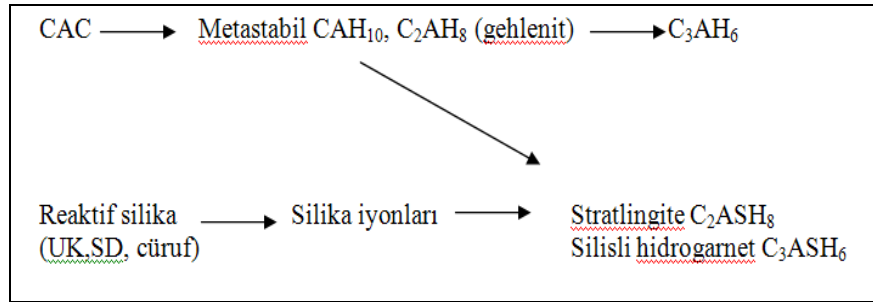


Şekil 2.10. Etrenjit şekillenmeleri (Tosun vd. 2009)

iv- Diğer hidratasyon ürünleri

Çimento hidratasyonu ile yukarıda açıklanan ana ürünlere ilaveten hidrogarnet (C_3AH_6) gibi kübik hidratlar (C_3A/FH_6) ve gehlenit (C_2AH_8) gibi hegzagonal hidratlar (C_2A/FH_8 ve C_4A/FH_{13}) ile CAH_{10} , $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, brucite ($Mg(OH)_2$), hidrotalsit ve sülfat fazları da oluşabilmektedir (Taylor 1990; Erdoğan 1995; Csizmadia *et al.* 2001).

Bunlar arasında özellikle yüksek alüminalı çimentolarda CAH_{10} ve C_2ASH_8 stabil haldeki C_3AH_6 'yı oluşturabilmekte veya aktif SiO_2 ile birleşerek stabil C_2ASH_8 (stratlingite) gibi ürünleri oluşturabilmektedir (Şekil 2.11). Oluşan stratlingite ise dayanımı artırabilmesiyle bilinmektedir (Puertas *et al.* 1999).



Şekil 2.11. Stratlingite oluşumu

Fe'li bileşenlerin hidratasyonu sonucu oluşan ürünler, Al'li bileşenlerin hidratasyonu ile oluşan ürünlere hem kimyasal yapı olarak (Fe-etrenjit: $C_4F\hat{S}_3H_{32}$, Fe-monokarbonat, Fe-monosülfat: $C_4F\hat{S}H_{12}$, Fe-hidrogarnet: $C_6AF\hat{S}_2H_8$ gibi) hem de şekil olarak benzemektedir (Al-etrenjit ve Fe-etrenjit iğnemsî şekilde ve Al-monokarbonat ve Fe-monokarbonat da hegzagonal şekillerdedir.). Bundan dolayı Fe içeren hidratasyon ürünlerinin XRD veya TGA gibi klasik analiz yöntemleri ile belirlenmesi zordur (Möschner *et al.* 2009).

2.1.2. Agregâ

Agregâ, çimento kompozitlerinde en fazla hacmi (Neville 2002) oluşturâna ana unsurlardan biridir. Beton teknolojisinde bu bileşen birçok aèidan incelenmesine rağmen burada yalnızca kristalografik analizlere esas oluşturacak aèidan ele alınmıştır.

ASTM C 294/86 (Anonymous 1991)'e göre agregâ ièerisinde; silis mineralleri (kuvars, opal, kalsedon), kil mineralleri, zeolitler, karbonat mineralleri, sülfat mineralleri, demir sülfid mineralleri ve demir oksitler bulunabilir. Bu mineraller ièerisinde kalsedon, tridimit, kristobalit gibi beton ièinde jel oluşumuna neden olabilen mineraller de bulunabilmektedir. Ayrıca, kil mineralleri, mikalar, feldspat mineralleri, sülfat veya demir oksit gibi mineraller, agregâ olarak kullanılan kayaèların (magmatik, metamorfik ve sedimanter) mineral bileşimleri ve bu minerallerin ayrışma dereceleri betonun fiziksel ve mekanik özelliklerini direkt olarak etkilemektedir (Neville 2002; Quiroga 2003). Agregâlara ait mineral gruplarının ayrışmaları; bağlayıcı maddenin (çimento) ayrışmasına, betonun çatlamasına ve parèalanmasına, agregâ-çimento arası bağların zayıflamasına, ve sonuèta, mukavemetin düşmesine neden olmaktadır (Uz vd. 2003).

Agregâ zelliklerinin belirlenmesinde çeşitli enstrümental analiz yöntemleri kullanılarak; a) zararlı bileşenlerin (ince partiküller, kil parèaları, organik maddeler, sülfat ièerikleri gibi) kimyasal ve doğal yapıları incelenmekte, b) çimento ve agregânın temasından kaynaklanan zararlı ürünler (alkali agregâ jeli gibi) belirlenebilmekte ve c) agregânın boşluk yapısı analiz edilebilmektedir (Stutzman 2001). Ayrıca, imaj analiz teknikleri ile agregânın şekil ve dokusu belirlenebilmektedir (Alexander and Mindess 2006). Bu çalışmalarda; şekil indeksi, kşelilik ve doku imajı yakalayabilen kamera veya aygıtlardan alınan görüntüler farklı matematiksel model ve algoritmalarla analiz edilmektedir.

2.1.3. Boşluk yapısı

Boşluk yapısının özellikleri betonun dayanım, taşınım ve durabilite gibi özelliklerini kontrol etmede önemli paya sahiptir (Feldman 1986; Lange *et al.* 1994; Zhang 1998; Diamond 1999; Baradan vd. 2002; Kumar and Bhattacharjee 2003; Khatib and Mangat 2003; Aligizaki 2006). Çimento bazlı kompozitlerin özellikle geçirimsizlikleri üzerinde boşluk miktarları, su/çimento oranı, çimento inceliği ve kür süresinden ziyade boşluk-boyut dağılımı daha önemli role sahiptir (Feldman 1986; Baradan vd. 2002). Toplam porozitenin yanı sıra, maksimum boşluk çapı, eşik çapı, kritik boşluk çapı, boşlukların yüzdesi ve boşluk boyut dağılımı boşluk yapısını belirleyen parametrelerdir.

Toplam boşluk miktarı ve boşluk boyut dağılımı; su/çimento oranı, kür koşulları, bağlayıcı tipi, mineral ve kimyasal katkıları gibi faktörlerden etkilenmektedir (Atahan 2009). Boşluk boyut dağılımının incelenmesi pekçok araştırmaya konusu olmuş olmasına rağmen boşluk yapısının belirlenmesi, aşağıda belirtilen nedenlerden dolayı, zor bir konudur:

- Boşluk sistemlerinin düzensiz olması (Mindess *et al.* 2003),
- Numunenin önceden kurutulması gibi deneysel etkenler (Mindess *et al.* 2003),
- Boşluk miktarının ve dağılımının zamanla değişimi (Neville 2002),
- Çimentonun temel hidratasyon ürünlerinin (örn. CSH yapısı) yapılarının tam olarak bilinmemesinden kaynaklanan belirsizlikler (Beaudoin and Marchand 2001) ve
- Betonun taşınım ve ısı iletim özelliklerinin anlaşılması ve modellenmesinde karşılaşılan zorluklar (Galle 2001).

Boşluk yapısının anlaşılması için bu yapıyı belirleyen unsurların tanımlanması gerekmektedir. Aşağıda bu yapının anlaşılmasına yönelik olarak geliştirilen ve bir kısmı Civalı Porozimetre (MIP) analizlerinde kullanılan kavramlar açıklanmıştır:

Kritik (ortalama) boşluk çapı: Kümülatif boşluk eğrisinin en dik eğimli yerine tekabül eden ya da diferansiyel eğride maksimum noktaya karşılık gelen çaptır. Civanın malzemeye işlediği en sık rastlanılan boşluk çapıdır (Aligizaki 2006). Kritik ve ortalama boşluk çapı aynı tanımlamalardır (Nokken 2008). Odler ve Robler (1985) bu çapın su/çimento oranından bağımsız, hidrasyon zamanına ve derecesine bağlı olduğunu ve zaman arttıkça değerinin düşebileceğini belirtmişlerdir. Klor difüzyonu katsayısı ile arasında kuvvetli bir ilişki olan (Atahan 2009) bu büyüklük malzemenin geçirimsizliği üzerinde su/çimento oranı, sıcaklık vb. faktörlerin etkisinin açıklanmasında kullanılmaktadır (Aligizaki 2006; Nokken 2008).

Eşik Çapı: Sürekli civa girişini sağlayan çap olup bu çaptan daha büyük çaplarda numune boyunca bağlantılı bir boşluk ağı yoktur (Hewlett 2004; Atahan 2009). Winslow ve Diamond (1970) ise hamurdaki sürekli kanalların minimum yarıçapını civanın numuneye girmeye, boşluk sistemine işlemeye başladığı çap olarak tarif etmektedir (Aligizaki 2006; Nokken 2008).

Toplam porozite: Powers-Brownyard Modeli'ne göre toplam porozite, jel ve kapiler boşlukların toplamıdır (Taylor 1990). Agreganın boşlukları ihmal edilirse iyi sıkıştırılmış taze betonda toplam porozite miktarı %20-25 arasında iken olgunlaşmış ileri yaşlardaki betonda %10-15 arasındadır (Aligizaki 2006).

Toplam porozite ve dayanım arasındaki ilişki çoğu araştırmacının konusu olmuştur. Powers and Brownyard (1948) harçların basınç dayanımları ve porozitesi arasında;

$$S=S_0 e^{(bP)} \quad (2.10)$$

İlişkisi olduğunu ileri sürmüşlerdir. Burada $S_0 = 391$ MPa, $b = -4,3$ ve P poroziteyi göstermektedir (Taylor 1990).

Boşluk yapısı: Bu büyüklük agregada, agrega-çimento hamuru ara yüzeyinde ve çimento hamurunda farklılık göstermekte, çimento hamurundaki %30-%40 kapiler poroziteye karşılık agregalarda bu değer %3-%10 arasında değişmektedir (Şahin 2003). Çimento hamuru, harç ve beton değerlendirildiğinde hamur harçtan, harçta betondan daha geçirimsizdir. Boşluk yapısı olarak betonda ve harçta hamurunkinden daha büyük boyutta boşlukların olduğu belirtilmiştir. Bunun nedeni agrega-çimento hamuru ara yüzeyi fazındaki boşluklardır (Laskar *et al.* 1997; Atahan 2009; Leemann *et al.* 2010).

Boşlukların sınıflandırılması

Çimento esaslı kompozitlerde bulunan boşluklar çeşitli açılardan sınıflandırılmaktadır. Ancak yapılan sınıflandırmalarda esas alınan kompozit türü betondur. Aşağıda bu malzeme özelinde yapılan sınıflandırmalarla ilgili bilgiler ve betondaki boşlukların oluşumlarına göre yapılan sınıflandırmalar verilmiştir.

Çizelge 2.4. Oluşumlarına göre boşlukların sınıflandırılması (Aligizaki 2006)

Var olan boşluklar	Agreganın içerisindeki boşluklar gibi
Üretim esnasında oluşanlar	Yetersiz sıkıştırma, kür etkisiyle hava boşlukları
	Sürüklenmiş hava boşlukları
Hidratasyon esnasında oluşanlar	Kapiler boşluklar
	Jel boşlukları
	Ara yüzeyde oluşan boşluklar
	Terleme ile oluşan boşluklar
	Buharlaştırma ile oluşan boşluklar
	Nem ve sıcaklık değişimleri sonucu oluşan süreksizlikler

Beton boşluklarının isimlendirilmesi ve boyutlarına göre sınıflandırılması konusunda ise araştırmacılar arasında bir mutabakat yoktur. En çok kabul gören sınıflandırmalar Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Boşlukların sınıflandırılması (Aligizaki 2006; Young *et al.* 1998; Setzer 2008)Not: 1nm= 10⁻⁹m =10⁻³µm

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)		Mehta (1986)		Mindess <i>et al.</i> (2002)		Young <i>et al.</i> (1998)		Setzer (2008)		
Boşluk adı	Boşluk çapı	Boşluk tipi	Boşluk çapı	Boşluk adı	Boşluk çapı	Boşluk tipi	Boşluk çapı	Boşluk adı	Boşluk çapı	
mikro boşluklar	<2 nm	CSH jelleri arasındaki boşluklar	1 nm-3 nm	mikro boşluklar "tabakalar arası"	0.5 nm ye kadar	mikro boşluklar	<2.5 nm	mikro boşluklar	mikro jel boşluklar	1 nm-30nm
				mikroboşluklar	0.5-2.5 nm					
mezo boşluklar	2nm-50 nm			küçük (jel) boşluklar	2.5- 10 nm	mezo boşluklar	2.5 nm-100 nm			
		kapiler boşluklar (düşük su/çim)	10nm- 50 nm	orta kapiler	10-50 nm					
makro boşluklar	> 50 nm	kapiler boşluklar (yüksek su/çim)	3 µm-5µm	büyük kapiler	50 nm-10µm	makro boşluk	>100 nm	kapiler boşluklar	mezo kapiler boşluk	1µm-30µm
		sürüklenmiş hava boşlukları	50µm-1 mm	sürüklenmiş hava boşl.	100 µm-1 mm				makro kapiler boşluk	30 µm-1mm
										makro boşluklar

Çizelge 2.5’de verilen boşluk çeşitlerinin anlaşılabilmesi için jel boşlukları, kapiler boşluklar ve hapsolmuş veya sürüklenmiş hava boşluklarının tanımlanması gerekmektedir.

i-Jel boşlukları

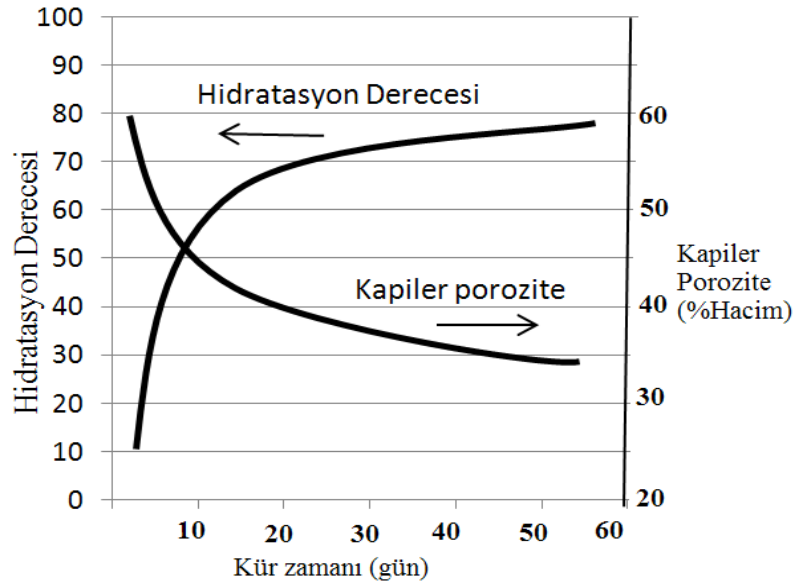
Hidratasyon sonucu oluşan, birbirleriyle bağlantısı olan ve sertleşmiş çimento hamurunun yaklaşık %28’ini oluşturan bu boşlukların ortalama çapının 15-20Å arasında olduğu kabul edilir (Aligizaki 2006). Boşluklarda her zaman fiziksel olarak bağlı su vardır ve bu su 105°C’nin üstünde buharlaşmaktadır (Setzer 2008). Boyutu çok küçük olduğundan bu boşluklardaki buhar basıncı ve adsorplanmış suyun hareketi serbest sudan farklıdır ve kolayca hareket edememekte ve 0°C sıcaklıkta değil de -78°C’de donma göstermektedir. Bu boşluklarda hidrojen bağları ile tutulan suyun belirli koşullarda kaybının, kuruma büzülmesine ve sünmeye katkıda bulunabileceği düşünülmektedir. Bunun yanında bu boşlukların hidrate çimento hamuru dayanımına ve geçirimsizliğine olumsuz bir etkisi yoktur (Neville 2002; Kumar and Bhattacharjee 2003; Erdoğan 2003; Ramyar 2004; Yalçın ve Gürü 2006). Hidratasyon ürünlerinin içerisinde, likid ve hidrate olmamış granüller arasında olduğundan hidratasyon derecesinde önemli bir etkisi vardır (Aligizaki 2006).

ii-Kapiler Boşluklar

Çimentonun hidratasyon ürünleri ile doldurulamayan çimento hamurunda serbest kireç, alkaliler, bazı önemsiz bileşenler, hidrate olmamış çimento ve taze hamurun içindeki suyun bıraktığı gözenekler vardır. Bu boşluklara kapiler boşluklar denilir. (Baradan vd. 2002; Ramyar 2004; Yalçın ve Gürü 2006). Boyutları yaklaşık olarak 1300 nm olup birbirleriyle bağlantıları bulunur (Neville 2002). Çimento hamuru hacminin yaklaşık %40’ına kadar çıkabilmekte, alınacak önlemlerle %0’a kadar inebilmektedir. Jel boşluklarından farklı olarak içerisindeki su hareket edebilmekte ve 105°C’nin altında buharlaşabilmektedir (Setzer 2008). Kapiler boşluklar çimento hamurunun dayanımını, dayanıklılığını azaltır ve beton permeabilitesinden, donma olayı sonucu betonun zarar

görmesinden başlıca sorumlu bu boşluklardır (Feldman 1986; Baradan vd. 2002; Erdoğan 2003; Yalçın ve Gürü 2006; Koleva *et al.* 2008).

Kapiler boşlukların büyüklüğü ve kapsadığı hacim, karışımın su/çimento oranına ve hidrasyonun gerçekleşme ölçüsüne bağlı olmakla birlikte (Young *et al.* 1998) iyi hidrate olmuş, düşük su/çimento oranındaki hamurların kapiler boşlukları 1 ile 5 Å arasında, yüksek su/çimento oranındaki hamurlarda ve erken yaşlarda 30000 ile 50000 Å arasında değişebilir. 5 Å'dan büyük kapiler boşlukların dayanım ve geçirimsizliği olumsuz etkilediği, 5 Å'dan küçük olanların ise (mikro boşluklar) kuruma büzülmesi ve sünmeyi etkilediği kabul edilmektedir (Baradan vd. 2002; Ramyar 2004). Bu boşluklar, Şekil 2.12'den görüldüğü gibi, hidrasyon derecesi arttıkça zamanla azalmaktadır (Young *et al.* 1998).

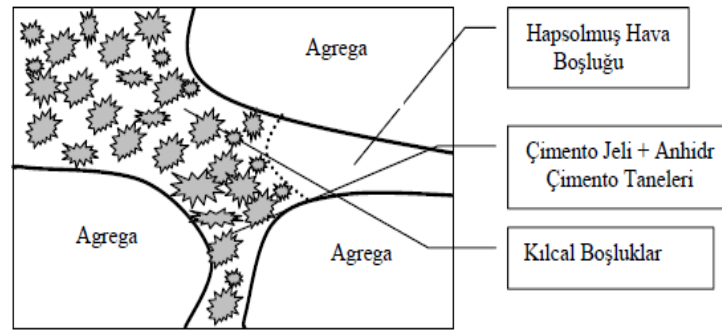


Şekil 2.12. Kapiler porozite ve hidrasyon derecesi ilişkisi (Young *et al.* 1998).

iii-Hapsolmuş veya sürüklenmiş hava boşlukları

Özellikle donma çözülme etkisindeki betonların dayanımını artırmak için hava sürükleyici katkı maddesi kullanıldığında, hava veya başka tür gazlar verilerek yalıtımı sağlanan betonlarda ve boşluklu hafif ağırlıklı agregaların kullanıldığı betonlarda ek

boşluklar oluşabilmektedir (Young *et al.* 1998). Şekil 2.13’de şematize edildiği gibi, düzensiz dağılmış olan bu boşluklar kapiler boşlukların tersine genelde küreseldir (Atahan vd. 2003). Sürüklenmiş hava boşlukları genelde 50 ile 200 μm (yer yer 1 mm’ye çıkabilir) büyüklüğündedir. Hidrate çimento hamurundaki hapsolmuş veya sürüklenmiş hava boşlukları, kapiler boşluklardan çok daha büyük olmakla birlikte dayanımı olumsuz etkiler (Ramyar 2004).

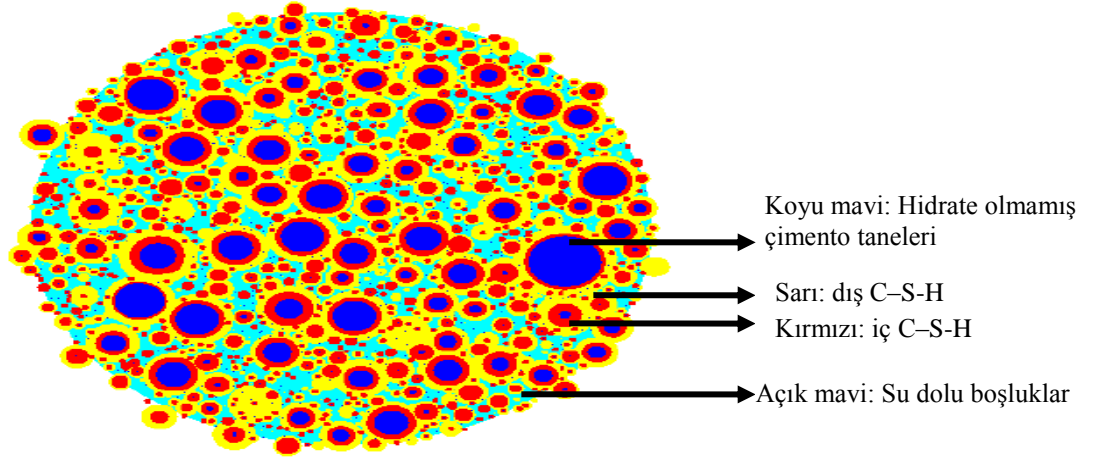


Şekil 2.13. Hapsolmuş hava boşluğu (Atahan vd. 2003).

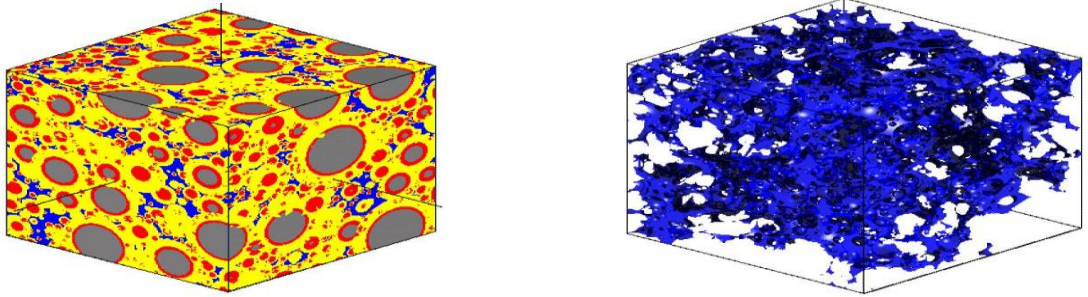
Beton boşluk yapısı ve bu yapının özellikle beton geçirimliliği gibi özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi pek çok araştırmanın konusu olmuştur (Bágel and Živica 1997; Ye 2005). Boşluk yapısının belirlenmesinde uygulanan yöntemler Bölüm 2.2.2’de anlatılmıştır.

Son yıllarda çimento hamuru ve betonun iç yapısını anlamak için bilgisayarlarla sayısal beton geliştirme düşüncesi içine girilmiştir. Bunun sonucunda da boşluk yapısı simulasyon teknikleri ortaya çıkmıştır. Çimento matrisinin içinde agregalardan oluşan beton iç yapısını sonlu eleman ızgaralarıyla haritalayıp termal ve mekanik gerilmelerin hesabının çıkarılması düşünülerek yapılan bu modellemede her bir agrega parçası bir veya birkaç parça sonlu eleman olarak haritalanmaktadır. Çimento hamurunun modellenmesinde öncü çalışmalar Jennings and Johnson (1986) tarafından yapılmış ve sonraları Van Breugel (1991) tarafından geliştirilmiştir. Şekil 2.14 ve 2.15’de çimento hamuru üzerinde yapılmış çalışmalar görülmektedir. Bu şekilde C_3S hidrate olmamış

çimento taneleri gibi küresel olarak, oluşan CSH jeli ise kalınlığı zamanla artan bir kabuk olarak tasvir edilmiştir (Bentz *et al.* 1994). Elde edilen sonuçları 3 boyutlu olarak görebilmek faz oranlarını ve oluşabilecek gerilmeleri saptayabilmek mümkündür.



Şekil 2.14. Van Breugel tarafından yapılmış beton boşluk yapısının bilgisayarlı simülasyon şekli (Bentz *et al.* 1994).



Şekil 2.15. Verilerin üstüste toplanarak 3 boyutlu görüntülerin çıkarılması (Lange and Grasley 2009).

2.1.4. Agrega-çimento hamuru ara yüzeyi

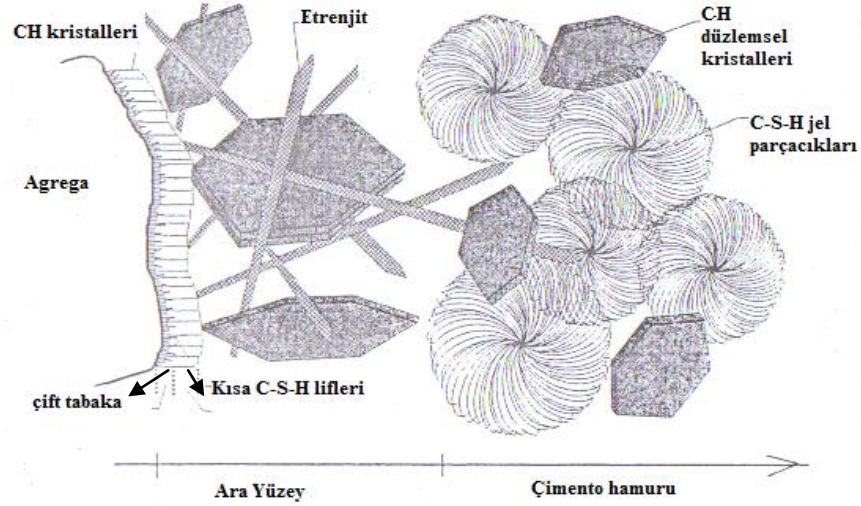
Beton, özellikleri kendisini oluşturan fazların özelliklerine bağlı olan son derece kompleks ve heterojen bir yapı malzemesidir. Fazlarından birisi de agrega-çimento hamuru ara yüzeyidir. Geçiş bölgesi (Interfacial Transition Zone, ITZ) de denilen

agrega-çimento hamuru ara yüzeyi mekanik ve yapısal olarak matrizen daha komplekstir (Garboczi and Bentz 1997). Çimento hamuru ile agrega arasındaki bağ betonun mekanik davranışını ve taşınım özelliklerini büyük ölçüde etkilemekte (Aitcin and Mehta 1990; Nilsen and Monteiro 1993; Garboczi and Bentz 1997; Yang *et al.* 1998; Carcasses *et al.* 1998; Prokopsi and Halbiniak 2000; Hu and Stroeven 2004; Akçaoğlu vd. 2005; Li *et al.* 2006) ve bu temas yüzeyi zayıf bir bölge özelliği taşımaktadır (Shah *et al.* 1994; Mehta and Monteiro 2001). Agrega yanında çimento partiküllerinin toplanmasından dolayı daha boşluklu hale gelen bu bölge hidrate olmamış çimento taneleri, etrenjit iğneleri ve CH kristallerini içermektedir (Delagrave *et al.* 1997; Garboczi and Bentz 1997; Rooij 2000). Bu bölgenin davranışında hegzagonal CH kristallerinin oluşumu ve yönlenmesi etkili olmaktadır (Li *et al.* 2003). Özellikle yüksek performanslı betonların üretiminde yüksek poroziteye sahip bu fazın yapısını anlamak ve güçlendirmek gerekmektedir (Balendran *et al.* 1998).

Elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde, çimento hamuru ile temas eden agrega yüzeyi üzerinde kalsiyum hidroksitten oluşan bir film tabakası olduğu ve bu tabakanın C-S-H formunda başka ince bir tabaka ile kaplı olduğu tespit edilmiştir. Bu çift kat film tabakasının da ara yüzeydeki kalsiyum hidroksit formundaki bir tabakayla kaplı olduğu görülmüştür. Yaklaşık 50 µm kesitinde olan bu bölgede ara yüzeyden çimento pastasına doğru azalan bir porozite gözlenmiştir (Uğurlu 1999). Bu ara yüzey çatlak başlangıçları için en zayıf bölgedir (Vervuurt and Van Mier 1998) ve buradaki mikro çatlaklar yük altında büyüme göstermektedir (Prokopsi and Halbiniak 2000). Geçiş bölgesinin şematik gösterimi Şekil 2.16'da verilmiştir.

Betonun boşluk sisteminden sayılan (Denys and Gérard 1997) bu mikroçatlakların arayüzey bölgesinde oluşmasının nedeni; matrisin elastisite modülünün agreganın elastisite modülünden küçük olmasından kaynaklanan uyumsuzluğun neden olduğu gerilme konsantrasyonları (Taşdemir 1998), çimento hamuru ile agrega arasındaki ısı uyumsuzluğun neden olduğu lokal gerilmelerin oluşturduğu bağ kopması veya çimento hamurunun rötresinin agrega tarafından sınırlandırılması (Young 1988) ya da betonun sertleşme aşamasının ilk periyodunda oluşan terleme nedeniyle hareket eden suyun

agrega taneleri etrafında toplanması ve daha sonra bu tabakanın agrega ile matris arasında nisbî bir hacim değişimi olduğu zaman mikroçatlak çekirdeği oluşturması (Jensen and Chatterji 1996) olabilir.



Şekil 2.16. Geçiş bölgesinin şematik gösterimi (Rooij and Bijen 1998).

Çimento ve katkıların özellikleri ile su/çimento oranı geçiş bölgesinin şekillenmesinde çok önemlidir (Perry and Gillot 1977; Mindess *et al.* 1994; Yang *et al.* 1998; Prokopsi and Halbiniak 2000). Agreganın geometrik şekli, parçacık boyutu, mekanik özellikleri, çimento hamuru ile kimyasal etkileşime girme özelliği de ara yüzeyi etkilemektedir (Muller and Rubner 1998). Su/çimento oranındaki azalma poroziteyi ve geçiş bölgesi kalınlığını azaltmakta, CH'nin gelişimini önleyerek arayüzey yapısını güçlendirmektedirler (Zimbelman 1985; Li 2003). Ara yüzey kalınlığı mineral katkı maddeleri kullanıldığında da azalmaktadır (Rossignolo 2007). Silis dumanı katılan yüksek dayanımlı bir betonun ara yüzeyinde görülen değişimler Şekil 2.17'de şematik olarak gösterilmiştir.

	Hidratasyondan önce	Hidratasyondan sonra
<p>Normal dayanımlı beton</p> <p>(Silis dumanı katılmamış)</p> <p>(su/çim>0.4)</p>		
<p>Yüksek dayanımlı beton</p> <p>(Silis dumanı içeriyor)</p> <p>(su/çim<0.4)</p>		
<p>C: Çimento, W: Su, A:agrega, P: boşluklar G: jel, SF: Silis dumanı, CH: Portlandit</p>		

Şekil 2.17. Normal ve yüksek dayanımlı betonların hidratasyon başlamadan önce ve sonra şekilleri (Muller and Rubner 1998).

2.2. İç Yapı Analiz Yöntemleri

Çimento kompozitlerinin içyapıları çeşitli enstrümental analiz yöntemleri ile incelenebilmektedir. Bir malzemedeki/örnekteki herhangi bir bileşenin cinsi veya derişimiyle orantılı sinyal üreten cihazlarla yapılan analiz anlamında kullanılan Enstrümental Analiz; Spektroskopik Metodlar, Elektrokimyasal Metodlar, Kromatografik Metodlar ve Termal Analiz Metodları olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır (Yaman 2010). Aşağıda, görüntüleme, boşluk yapısı ve kristalografik analizler için geliştirilen analiz yöntemlerinden nispeten yaygın kullanılanların çalışma prensipleri ve çimento kompozitlerinde kullanım alanlarına yönelik bilgiler verilmiştir.

Açıklanan yöntemlerin tamamı bu çalışmada kullanılmamış olup ihtiyaç duyulan yöntemlerin kullanılması ile yetinilmiştir.

2.2.1. Görüntüleme teknikleri

Görüntüleme teknikleri, çimento esaslı malzemelerin mikroyapısı ve yüzey yapısı hakkında detaylı bilgi almak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir mikroskobun performansı, mikroskobun çözünürlüğüne ve görüntüleyebilme kapasitesine bağlıdır. Görüntüleme teknikleri; özellikle son yıllarda kimyasal mikroanalizlerle destekli Taramalı Elektron Mikroskop (SEM), Transmission Mikroskop (TEM) ve daha küçük boyutlarda görüntülemeye ve topografisini belirlemeye imkan veren Atomik Kuvvet Mikroskoplarının (AFM) gelişmesi ile çok önemli gelişmeler kaydetmiştir (Scrivener and Kirkpatrick 2008).

Betonun iç yapısını görüntüleme, başta hidrasyon olayı olmak üzere, çeşitli fiziksel, kimyasal veya biyolojik etkiler sonucu oluşan yeni kristal yapılar ile çatlak oluşumunu analiz etmeye imkan tanımaktadır. Bu amaçla en çok kullanılan görüntüleme yöntemi Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) yöntemidir.

SEM’de görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışını tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir (Anonymous 2010a).

Bu yöntem, farklı kür ortamına maruz numunelerdeki mikro çatlak ve mikroyapısal farklılıkları analiz etmek (Stutzman 2001; Bentz and Stutzman 1994; Silva *et al.* 2002; Nematı 1997; Abell *et al.* 1999), çimentonun hidrasyon derecesini belirlemek ve fazların (boşluklar, CSH jeli, CH, hidrate olmamış çimento) dağılımı, morfolojisi, görüntülenmesi ile agrega-hamur ara yüzey özelliklerini saptamak (Ye *et al.* 2006; Anonymous 2011a; Balendran *et al.* 1998) için kullanılmaktadır. Ayrıca, topografik

görüntüleme ile, çatlak yüzeyleri, yüzey pürüzlülüğü, parçacık boyutu ve şekli mikron altı boyutta incelenebilmektedir (Ferraris *et al.* 2006; Stutzman 2001).

2.2.2. Boşluk yapısı belirleme yöntemleri

Çimento kompozitlerin de içinde bulunduğu gözenekli (poroz) malzemeler nanometreden milimetreye değişen boyutlarda düzensiz boşluklar içermektedirler. Mikhail *et al.* (1964)'de belirtildiğine göre, gözenekli malzemelerin iç yüzeyi ve toplam boşluk miktarı ilk defa Powers and Brownyard (1946-47) tarafından su buharı adsorpsiyonu; Blaine and Valis (1949) ve Gleysteen and Kalousek (1954) tarafından ise su ve azot adsorpsiyonu kullanarak hesaplanmıştır. Aşağıda boşluk analizleri için geliştirilen yöntemlerin adları verilmiştir (Feldman 1986; Aligizaki 2006):

- a) Civa Porozimetre Deneyi (MIP)
- b) Gaz Adsorpsiyon (BET yöntemi)
- c) Wood's metal intrüzyon deneyi
- d) X-Ray mikrotomografi
- e) Termoporometre
- f) NMR (Nükleer Manyetik Rezonans)
- g) SAS (Small Angle Scattering)

Bu metotlardan en çok kullanılanları MIP ve BET yöntemleridir. Mindess *et al.* (2003), kapiler boşluk sistemi için MIP yönteminin, mezo ve mikro boşluklar ile jel boşluk sisteminin analizinde ise BET'in daha iyi sonuçlar verdiğini belirtmiştir. Moon *et al.* (2006) ise betonda BET ile 1-3 nm arasındaki, MIP ile 3 nm–30 µm arasındaki, elektron mikroskobu ile de 30 µm–1 mm arasındaki boşlukların dağılımının belirlenebileceğini bildirmiştir. Buradan, gözenekli malzemelerde boşluk-boyut dağılımının tam olarak yapılmak istenmesi durumunda birden fazla metodun bir arada kullanılması gerektiği sonucu çıkmaktadır.

Metotlarda numunelerin ön hazırlığı da çok önemlidir. Deneylerden evvel var olan suyun uzaklaştırılması için bilinen 2 yöntem bulunmaktadır. Bunlar; kurutma ve solvent değişimidir. Kurutma işleminin fırında, vakumla, P-kurutma, D-kurutma gibi değişik seçenekleri bulunmaktadır. Solventin geçiş kolaylığı malzemenin kompozisyonuna, yaşına ve yoğunluğuna, solvent tipine bağlı olmakla birlikte çok hassas bir süreçtir. Mikroskopla görüntüleme yöntemleri kullanılarak boşluk yapısının belirlenmesi için ise numuneden çok ince kesitler alınarak parlatılması gerekmektedir (Aligizaki 2006).

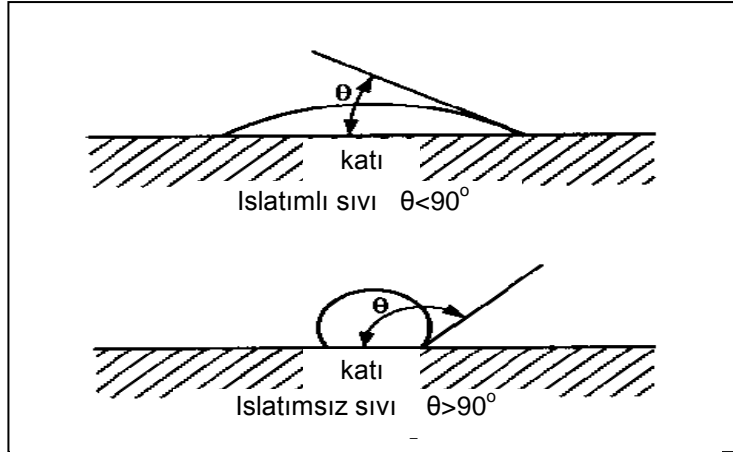
Gözenekli katıların boşluk boyutu dağılımını incelemek için birçok yöntem olmasına rağmen standartlaşmış başlıca iki yöntem vardır: Civalı porozimetre ve BET teorisine göre azot absorpsiyonu (Schulson 1998). Aşağıda bu iki yöntem açıklanmıştır.

2.2.2.a. Civalı porozimetre deneyi (MIP)

MIP birkaç nanometreden birkaç yüz mikrometreye değişen boşluk-boyut dağılımını ve çimento esaslı malzemelerin toplam porozitesini ölçer (Laskar *et al.* 1997; Kumar and Bhattacharjee 2003; Igarashi *et al.* 2004). MIP kullanılarak donma çözünme işlemi boyunca değişen boşluk yapısı da incelenebilmektedir (Kukko 1994).

Civalı porozimetre deneyinde boşluklu numune bir hazne içerisine konur ve civa ile etrafı kaplanır. Bu yöntem, belli bir basınç uygulanarak yalnızca boşluklu malzemelere girebilen civaya dayalı bir sistemdir. Şekil 2.18'den görüldüğü gibi temas açısı 90° 'den büyük sıvılar (civa gibi) yüzeyi ıslatmamaktadır ve ıslatımsız sıvı olarak sınıflandırılmaktadır. 90° 'den küçük olanların (su gibi) ise ıslatımlı sıvı olduğu kabul edilmektedir. Civa çimentolu kompozitini kendiliğinden ıslatamayacağından basınç uygulanmadan boşluklara civa giremez, bu nedenle, düzgün artımlarla civaya basınç uygulanır. Basınç; sıvının yüzey enerjisi, kontak açısı ve boşluk geometrisinin bir fonksiyonudur. Civa artan basınçla büyük boşluklardan küçük boşluklara hareket eder. Eğer sürekli bir boşluk sistemi var ise civa en küçük boşluklara kadar işleyebilir. Boşluk sistemi süreksiz ise civa boşluk duvarlarını yararak numune hacminin içerisine işler.

Boşluk, boşluk-boyut dağılımı (ki her basınç artışında giren civa hacminin hesabıyla belirlenir) ve boşluk çapı bu testin sonucu olarak elde edilebilir (Beaudoin and Marchand 2001; Tarhan 2004).



Şekil 2.18. İslatımlı ve ıslatımsız sıvı farkı

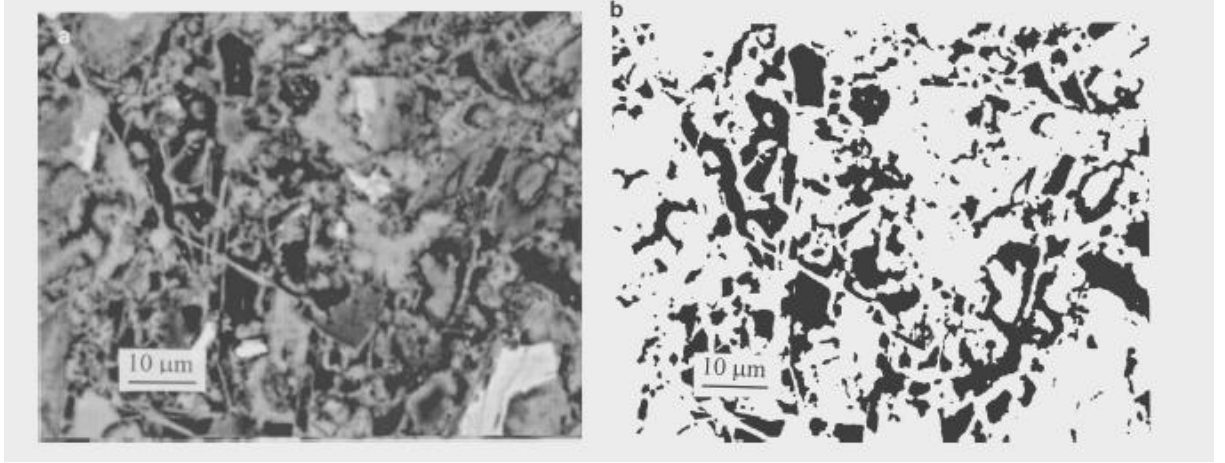
MIP'de aşağıda verilen Washburn Denklemi'nden hareketle hesaplamalar yapılır (Beaudoin and Marchand 2001; Tarhan 2004):

$$P = \frac{-2\sigma_{1/v} \cdot \cos\theta}{r} \quad (2.11)$$

Burada $\sigma_{1/v}$, civanın yüzey gerilimini (~ 485 mN/m); θ , katı ile sıvı arasındaki temas açısını; r , boşluk yarıçapını göstermektedir.

En çok kullanılan yöntemlerden bir olan bu yöntem içinde çeşitli sınırlayıcı faktörler vardır. Diamond (2000)'a göre MIP kullanımının dayandığı başlıca iki temelin doğruluğu kontrol edilmelidir. Bunlardan ilki beton boşluklarının geometrisinin dairesel olarak kabul edildiği ve yöntemde kullanılan Washburn denklemi uygulamasının bu kabulden hareketle yapıldığıdır. Ancak, birçok araştırmacı boşluklarının yapısının daha çok fraktal olduğunu belirlemiştir (Şekil 2.19). Şekil 2.19'da verilen bir çimento

hamuruna ait SEM görüntüsü ve imaj analizinden boşlukların küresel olmadığı görülmektedir.



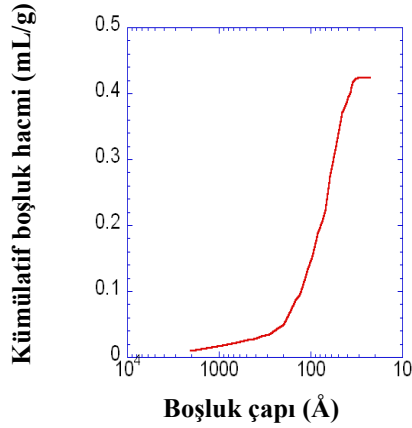
Şekil 2.19. S/Ç oranı: 0.45 olan Portland çimento hamuru SEM görüntüsü (solda) ve bu görüntünün imaj analizinden elde edilen boşluk yapısı (boşluklar siyah renklidir) (Diamond 2000).

Diğer kabul ise betonun tüm boşluklarının dış yüzeye açılabilirdi varsayımdır. Bu varsayın sonucu olarak; jel tarafından kapiler boşlukların bölünmesi, büyük kapiler boşlukların düşük olarak tahmini ve ince boşlukların olmadığı kadar çok belirlenmesi söz konusudur. Büyük boşluklara dar geçitlerle bağlanılan yerlerde boşluk hacmi, sanki dar kısmın çapıymış gibi, yanlış şekilde hesaplanabilmektedir. Bu etki “mürekkep şişesi etkisi (hokka etkisi)” olarak tarif edilir (Diamond 2000). MIP yöntemi ile belirlenen toplam boşluk miktarı gerçek boşluk miktarı değerinden, civanın giremeyebileceği kadar küçük ve izole boşluklar olabileceğinden, düşük bir değer çıkabilmektedir (Cook and Hover 1999). Bütün bu olumsuz yanlarına rağmen MIP’nin, eşik çapının ve hidrate çimentodaki boşluk sistemlerinin kapasitesinin belirlenmesinde kullanımının uygun olacağı (Diamond 2000) ve diğer metotlara nazaran gerçeğe daha yakın sonuçlar verebileceği (Cook and Hover 1999) belirtilmektedir. Ancak, bu yöntemde de numune hazırlama şeklinin deney sonuçlarını etkilemesi söz konusudur (Galle 2001; Kumar and Bhattacharjee 2003).

Aligizaki (2006), MIP'deki sınırlamaları anlayabilmek için, Geri Saçınımlı Elektron (Backscatter Elektron=BSE) mikroskobu kullanılarak mekanik özellikler ile boşluk boyut dağılımları kıyasladığı çalışmasında; imaj analizin büyük boşluklarla ilgili daha fazla bilgi verdiğini, boşluk boyut dağılım şeklinin MIP ile elde edilenle aynı olduğunu, ancak, MIP ile elde edilen boyut büyüklüklerinden 1000 kat daha büyük olduğunu belirlemiştir. Araştırmacı, tüm bunların yanında, toplam boşluk miktarı, eşik çapı ve hidrate çimentodaki boşluk sistemlerinin kapasitesinin belirlenmesinde MIP kullanımının uygun olduğunu belirtmiştir. Bununla birlikte, MIP ile ölçülen hamurların ikinci kez civayla doldurulduklarında, büyük ve süresiz boşlukların duvarlarının civayla kırılması sonucu, eğrilerin farklılık göstermesi nedeniyle MIP yönteminin hamurun yapısını değiştirdiğini söyleyen araştırmacılar da vardır (Taylor 1990). Bazı araştırmacılar da (örneğin, Abell *et al.* 1999), MIP sonuçları ile gerçek boşluk dağılımı arasındaki ilişkinin görüntüleme analizleri ile daha iyi anlaşılabilceği düşüncesindedirler.

2.2.2.b. Gaz Adsorpsiyon Deneyi (BET)

Gaz adsorpsiyonu, hidrate Portland çimentosu gibi mikro boşluklu adsorbentlerin katı yüzeyiyle su buharı veya diğer adsorbatların etkileşimine dayalı bir yöntemdir. Temiz bir katı yüzeyi bir gaz ile tepkimeye sokulduğunda gaz molekülleri yüzeye tutulmakta ve adsorbe olmuş tabakalar oluşturmaktadır. Adsorpsiyon miktarı katının toplam yüzey alanıyla orantılıdır. Yüzey alanının belirlenmesinde, öncelikle sorbentin yüzeyini tek bir tabaka ile kaplamak için gereken molekül sayısının bulunması gerekir. Eğer bu büyüklük tek bir molekülün adsorpsiyonu ile işgal edilen alanla çarpılırsa, yüzey alanı elde edilir (Skalny and Hearn 2001; Odler 2003). Genel itibarıyla gaz adsorpsiyonundan elde edilen tipik bir grafik örneği Şekil 2.20'de verilmiştir. Bu grafikte numunedeki boşlukların çaplarına göre bulunma hacimleri elde edilebilmektedir. BET yöntemi genelde sıvı azot gaz moleküllerinin ulaşabildiği tüm alanı ölçebilmektedir. İşgücü ve zaman gerektiren bu metodun avantajı, bağlantısız mikro çatlakların ve çatlakların ölçümünün yapılabilmesidir (Skalny and Hearn 2001).



Şekil 2.20. Gaz adsorpsiyonu sonucunda elde edilen grafik (Lange and Grasley 2009)

Uygulama olarak en çok adsorpsiyon-desorpsiyon işlemine dayalı BET yöntemi kullanılmaktadır. Yönteme soyadlarını veren üç araştırmacı (Brunauer-Emmett-Teller), katı malzemelerin özel yüzey alanını belirlemede çok tabakalı adsorpsiyon teorisi ile bu metodu geliştirmişlerdir. Bu metotta iki adsorban (nitrojen ve su buharı) çoğunlukla kullanılmakta olup numunelerin hazırlanmasında kurutma işlemi gerekmektedir (Skalny and Hearn 2001; Beaudin and Marchand 2001; Odler 2003). Ancak, CSH fazı içeren numunelerde genelde BET_{N_2} değeri, BET_{H_2O} değerinden daha düşüktür. Araştırmacılara göre farklılık göstermekle birlikte, bunun nedeni genellikle su buharının boyut itibariyle daha küçük olması nedeniyle daha küçük boşluklara ve CSH tabakaları arasına girerek yüksek sonuçlar vermesi ile açıklanmaktadır (Taylor 1990; Odler 2003).

2.2.3. Kristalografik analiz teknikleri

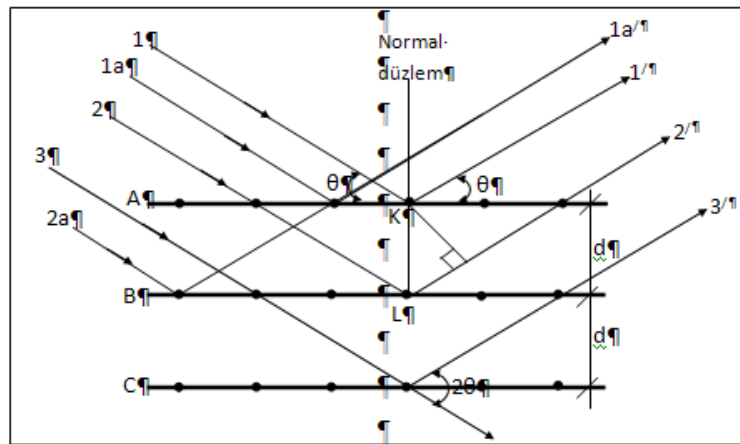
X-Ray Fluorescence (XRF) ve X-Ray Diffraction (XRD) çimento esaslı bağlayıcı malzemelerin araştırılmasında kullanılan iki önemli kristalografik analiz metodudur. Malzeme analizi ve hesaplamalarında XRF metodu elementel analiz, XRD ise yapısal ve faz bileşim çalışmaları için geliştirilmiştir (Chatterjee 2001). Çimento kompozitlerinde, elementel analizden ziyade, faz belirlenmesi, kimyasal kompozisyon ve kristal yapı üzerinde çalışıldığı için burada yalnızca XRD yöntemi ile ilgili bilgilerin verilmesi ile yetinilmiştir.

X- ışınları 0.02-100 Å arasında dalga boyları olan farklı numunelerin (Portlandit, hidrate olmamış çimento gibi) kristal fazlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır (Gaitero *et al.* 2005). XRD betonda Friedel tuzu, etrenjit ve monosülfat içeren fazların gelişiminin ve dönüşümünün araştırılmasında da kullanılır (Şahin and Gül 2006). Monokromatik (tek dalga boylu) bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine çarptığı zaman yansıma meydana gelir. Yansıyan ışınlarının birbirlerini sönlendirmemesi için gereken koşul aşağıdaki bağıntı ile verilir (Crowley 2003; Hammond 2001):

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (2.12)$$

Burada; n bir tamsayı, λ X-ışınlarının dalga boyu, d kristaldeki ardışık atomik düzlemler arasındaki mesafe ve θ atomik düzlem ile hem gelen hem de yansıyan ışın arasındaki açıdır. Bragg Denklemi ya da Bragg Kanunu olarak bilinen bu temel ilişki Şekil 2.21’de gösterilmiştir (Cullity 1966).

Her bir mineral/kristal için d değeri ile bir düzlemdeki atomların sayısı ve türü aynıdır. Yansımalar ise, bir hkl düzlem serisi ile yansıtılan X-ışınlarının aynı fazda olduğu yerlerdeki açılarla sınırlanır. Her bir mineralin farklı geometrisine dayandırılan bu analogi XRD ile yapılan kalitatif analizlerin esasını oluşturur.



Şekil 2.21. X-ışınının yansıma prensibi (Cullity (1966))

Bragg analogisinden hareketle elde edilen basit geometrik ilişkilerin uygulanması ve farklı minerallerin birim hücre parametrelerinin belirlenmesi ile kazanılan tecrübeler, XRD piklerinin şiddetlerinin değişken olduğunu göstermiştir. Birim hücrenin hacmi boyunca X-ışınları için farklı saçılma kabiliyetli atomların yerleşmiş bulunması kırılmanın şiddetini (yoğunluğunu) değiştirir. Şiddet, pozisyonlarından kaynaklanan faz girişim farklılıkları için belli bir doğruluk derecesi ile birlikte, tüm atomlardan olan saçılmanın toplamıdır. Genellikle, yüksek simetrik kristal yapıya sahip malzemeler nisbeten “az sayıda piki olan güçlü yapılar” gösterirken, zayıf kristal simetriye sahip olan malzemeler “çok sayıda piki olan zayıf yapılar” göstermeye meyillidirler (Chatterjee 2001).

Fazların kantitatif belirlenmesi için X-ışını Toz Kırınım analizi gereklidir. Temel prensipler ve prosedür kantitatif analizle aynıdır. Ancak numune hazırlama ve deney şartlarının seçimine daha fazla özen göstermek gerekir. (Şahin and Gül 2006). Difraktogramlardaki piklerin şiddetlerinin, genel olarak, içindeki bileşenlerin oranları ile orantılı olduğu kabullenilmektedir. Bu kabullenme ile yola çıkılarak sabit yada karmaşık yöntemlerle bileşenlerin kantitatif analizleri yapılabilmektedir. Yöntemler arasında, en küçük kareler yöntemini kullanarak XRD grafiğinin herhangi bir noktasında bir mineralin şiddetini hesaplayabilen bir formül geliştiren Rietveld (1969)'in çalışmaları kantitatif analiz için oluşturulan bilgisayar programlarının başlangıcı olmuştur (Anonymous 2011b). Rietveld analizinde çekilen difraktogram kullanılarak, pikleri altından kapatan ve üzerinden geçen bir modelleme yapılmaktadır. Bazı çekimlerde örneğin cinsine bağlı olarak pikler üzerlenebilmekte (bir başka pik ile örtülebilmekte) yada çakışmalar göstermektedir. Rietveld analizi dışındaki bazı kantitatif analizlerde (iç standart, pik alanı eşleştirme vb.) belli bir yerde yoğunlaşmış üst üste düşen piklerde bazı ciddi hatalar oluşabilirken Rietveld tekniğiyle geliştirilen analizlerde bu hatalar minimize edilebilmektedir (Crumbie *et al.* 2006). Geliştirilen programlar numunelerde varlığı tahmin edilen her bir mineral fazı için Rietveld formatına uygun XRD veri dosyaları hazırlandıktan sonra her fazın toplam kristal formdaki mineraller içerisindeki ağırlıkça oranını, Rietveld ölçek faktörüne göre

standart sapması ve orijinal XRD grafiği ile modellenen XRD grafiği arasındaki uygunluk değerini vermektedir (Doğan 2007; Gökdoğan 2009).

XRD, ayrıca, ince kesit mikroskopisinin önemli ölçüde tamamlayıcısıdır. Bununla birlikte bazı araştırmacılar (örneğin Hime 2001), jel veya diğer fazlardaki mineralin safsızlığı ve kristal dislokasyonu nedeniyle mineral ve bileşenlerin konsantrasyonuna karar vermek için betonda XRD kullanımı tavsiye etmemektedir. Betondaki etrenjit veya çimentodaki jips buna en iyi örneklerdir. Bu kristallerin her ikisi de diğer tekniklerle görülmesine rağmen XRD ile belirlenemeyebilir.

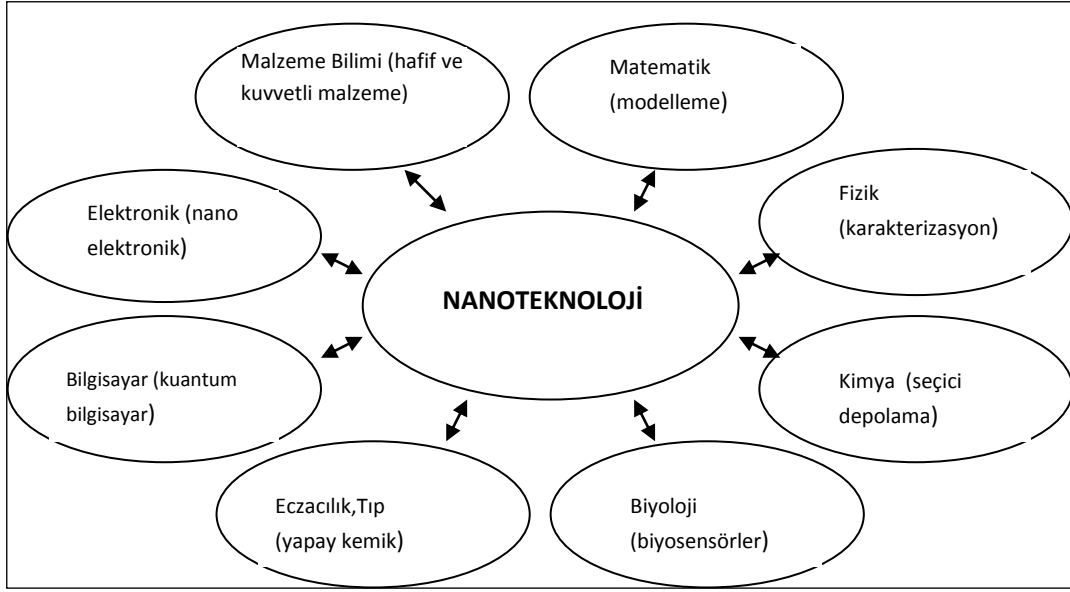
Yukarıda verilen bilgilerden, XRD de dahil, bütün enstrümental analiz yöntemlerinin faydalı bilgiler vermesinin yanında sorgulanabilir yanlarının da olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle, bir enstrümental analiz yönteminin (enstrümental olan ya da olmayan) başka analiz teknikleriyle desteklenmesinin faydalı olacağı söylenebilir.

2.3. Nanoteknoloji ve nano tozlar

Yunanca “cüce” manasına gelen “nano” kelimesi (Anonymous 2011c) herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri anlamına gelmektedir. Buna göre nanometre, metrenin milyarda birine eşit birimi gösterir. Yan yana dizilmiş 2-3 atom bir nanometreyi, yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek de nano ölçekte bir nesneyi oluşturur (Çıracı 2005). Türkçe’ye “moleküler üretim” diye çevrilebilen nano teknoloji ise en az bir karakteristik boyutu nanometre ölçülerinde olan fonksiyonel yapıların üretilmesini ifade eden bir terim (Şahin 2006; Chang *et al.* 2007; Anonymous 2008a) olup mikro elektronik, fizik ve malzeme bilimindeki temel araştırmaların gelişme hızını artıran bir araçtır (Sonebi 2006). Bu teknoloji ile aşından bilgisayar ve otomobil lastiğine, hatta bu gün düşünemediğimiz maddelere kadar, hemen her şeyi değiştirmenin mümkün olduğu ifade edilmektedir (Elvin 2005).

N. Taniguchi'nin 1974'deki bir yayınından ismini alan (Zhu 2004) Nanoteknoloji, ilk defa 1959 yılında, Richard Feynman'ın atomların yer değiştirilmesi suretiyle yeni cihazların tasarımının mümkün olabileceği öngörüsüyle başlamıştır (Feynman 1959). 1980'lerde Taramalı Tünelleme Mikroskobu (TTM) veya Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) gibi ileri teknoloji ürünü mikroskopların geliştirilmesi ile başlangıç öngörüsü gerçekleşmiş olup, 1990'larda Karbon Nanotüplerin bulunması ile bu teknolojinin gelişimi sağlanmış, 2000'lerde ise bu alandaki yarış ülkeler arası boyut kazanmıştır (Mert 2006). Nanoteknoloji yeni bir bilim iken nano boyutlu yapılar dünyanın oluşumundan beri vardır. Kalsiyum bileşenli nanokristallerden oluşan kemik veya yumuşakça kabuğu gibi biyomalzemelerin farklı mekanik özellikleri bunu ispatlamaktadır (Sobolev and Gutiérrez 2006). Yine kil mineralleri buna örnektir (Chang *et al.* 2007).

Nanoteknoloji; Şekil 2.22'de örnekleri verilen, atom altı seviyesindeki yapılarla daha büyük yapıların oluşturulması ya da birkaç nanometreden mikronaltı boyuta değişen boyutlardaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerle ilgilenen disiplinler arası bir bilimdir (Brazil 2003; Sobolev 2006; Şahin 2006; Anonymous 2008b; Anonymous 2008a; Ganesh 2008). Bu teknoloji ile durabilitesi, mekanik performansı, termal, elektrik ve magnetik iletkenlik/yalıtım gibi özellikleri gelişmiş, performansı daha iyi olan akıllı malzemeler de üretilebilmesi mümkündür (Porro 2006; Andersen and Molin 2007). Nano teknolojik çalışmalar; yeni ve ileri malzeme üretimi, nanoelektronik, sağlık, enerji, biyoteknoloji, bilgi teknolojileri ve güvenlik alanları gibi insan toplumunu tüm açıdan etkileyen teknolojik bir devrimdir (Sposito and Fernandez 2005; Sobolev 2006). Öyleki, bu teknoloji ile bilgisayar kontrolü altında atomlar birleştirilerek moleküllerin oluşturulması sağlanırsa; kömür atomlarının yerleri değiştirilerek elmas benzeri yapılar, bakteriden daha küçük bilgisayarlar veya daha kompleks yapıların oluşturulması mümkündür (Phoenix and Treder 2003; Anonim 2006a).



Şekil 2.22. Nanoteknolojinin disiplinlerarası etkileşim şeması (Şahin 2006)

Nanoteknolojide toz üretimi için iki tür yaklaşım vardır. Bunlar, bottom-up (aşağıdan yukarı) ve top down (yukarıdan aşağı) tasarımıdır (Anonim 2006a). Bazı durumlarda da her iki yöntem birlikte (hibrid üretim) uygulanır (Kayır ve Baççıl 2010). Aşağıdan yukarıya doğru olan tasarım, atomla atom veya molekülle molekülün birleştirilerek organik ya da inorganik yapıların oluşturulmasıdır. Bu yaklaşımla parçacıkların boyutları ve şekilleri üretim koşullarıyla kontrol edilebilir. Parçacığın içerisindeki atomlar düzgün yerleştiklerinden bu parçacıklar nanokristal olarak düşünülebilir. Yukarıdan aşağıya doğru olan tasarım ise katı bir maddenin aşındırma veya oyma gibi mekanik etkilerle bölünerek oluşturulması esasına dayanır (Sobolev *et al.* 2006).

Yukarıdan aşağıya üretim yöntemi oldukça çeşitlidir. Bunlar; mekanik, yüksek enerji, ısı (termik), kimyasal, litografik (baskı) ve doğal yöntemlere ayrılır. Genel olarak fiziksel üretim yöntemleri yukarıdan aşağıya üretim grubuna girer. Aşağıdan yukarıya üretim ise maddenin içinde bulunduğu faz haline göre sınıflandırılır. Bunlar gaz fazı yöntemi, sıvı fazı yöntemi ve katı fazı yöntemleridir. Her iki yöntemin de alt uygulamaları vardır (Kayır ve Baççıl 2010). Geniş kullanım alanı olan nanoteknolojinin başlıca kullanıldığı alanlar ile kullanılması düşünülen alanlar aşağıda gruplandırılmıştır:

1-Malzeme alanında: Malzeme özellikleri kendisini oluşturan atom ve moleküllerin yapılarına ve bir araya nasıl geldiğine bağlı olarak değişmektedir. Bir malzeme nano ölçeğe yaklaştıkça elektriksel iletimi, optik absorpsiyonu, kimyasal reaktivitesi ve mekanik özellikleri değişmekte yeni özellikler bile ortaya çıkabilmektedir (Şahin 2006). Bu amaçla bu teknoloji; Nanolitografi^v'de, karbon lif ve karbon nanotüp üretiminde (Ci *et al.* 2008), akıllı malzeme üretimi ve kontrolünde (Anonim 2006b), kendiliğinden temizlenen boyalar, korozyona ve aşınmaya dirençli malzemeler ve camlar için buğulanmayı önleyici kaplamalarda (Süzer 2006), termal izolasyon sağlayan kaplama yapımında, küçük gerilmelere bile duyarlı nanoelektromekanik (NEMS) rezonatörlerin üretiminde (Gülseren 2005), yeni nano mühendislik polimerleri ve yüksek dayanımlı liflerin üretimi ile dayanımı ve işlenebilirliği artıran nano partiküllerde (Sobolev and Gutiérrez 2006),

2-Tıp ve sağlık alanında: Mikro-nano cerrahi (özellikle göz ve beyin cerrahisinde), hücre, doku ve moleküllerde hasar belirlenmesi/onarımında, mikroorganizmaların taşınması ve DNA-modifikasyonunda, gelecekte, insan pili (veya aküsü) olarak işlev görebilecek kandan elektrik üreten cihaz yapımında ya da şekerle beslenen robotlar vücuda yerleştirilerek biyo-nano jeneratörlerin geliştirilmesinde (Anonymous 2011d),

3-Tekstil alanında: Lotus yaprağının kendini temizleme ve kuru kalma özelliğinden yola çıkılarak su tutmayan, kirlenmeyen, hızlı kuruyan (Süzer 2006), yanmayan, hatta kurşun geçirmeyen kumaşların ve akıllı elbiselerin üretiminde (Bayındır 2005),

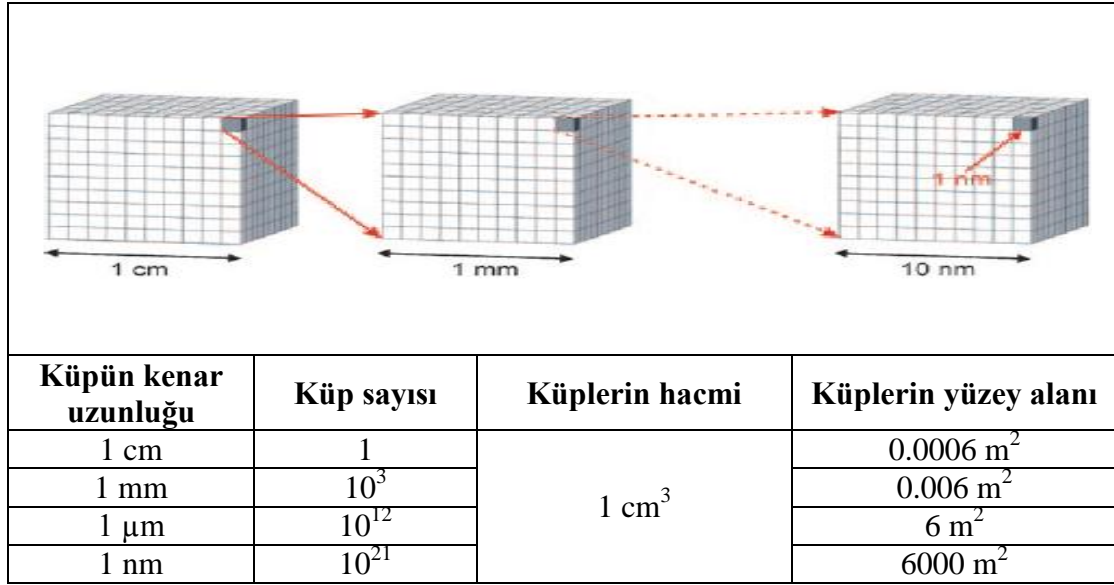
4-Elektronikte: Nano kütüphaneler ve veri depolamada (Yetgin 2006), elektronik devrelerin, chip (yonga) ve CD üretiminde, nanofotonik teknolojilerin kullanıma girmesiyle bilgisayarların hızlandırılması ve DVD'lerin bilgi saklama kapasitesinin artırılmasında (Özbay 2005; Hullman 2006),

^v Nanolitografi: Nano aletler kullanarak molekül ve atom düzeyindeki malzemelerin bir yere biriktirilmesi veya oradan uzaklaştırılması olup mikroskopik cihazları kullanarak atom ve moleküller amaca göre yönlendirilebilmektedir (Anonymous 2011a).

5- Diğer endüstriyel alanlarda: Mikro sensör, mikro makineler ve mikro pompa yapımı, nano boyutlu kaplamalar ile sürtünmesiz yüzeylerin oluşturulması, nano boyutlu elemanlar arası bağlantılarda (Yetgin 2006; Hullman 2006).

Nano parçacık teriminin ilk geçtiği yayın 1980 yıllarında çıkmış, bu tarihten sonra yayın sayısı artan bir hızla devam etmiştir (1990'da 20, 1995'de 300, 2000'de 2100 ve 2008'de 16000 yayın) (Goesmann and Feldman 2010). Benzer artış nano malzeme ve ürünlerin piyasa hacminde de görülmüştür.

Nano tozlar yüksek yüzey alanına sahip ve en az bir boyutu 1-100 nm arasında olan parçacıklardır (Wilson *et al.* 2004). Yüzey alanı ile bu parçacıkların fizikokimyasal özellikleri çok fazla değişebilmektedir. Çok düzgün kristalli bir yapıya kıyasla bağlı olmayan atomların bulunduğu ve koordinasyon düzeninde boşlukların olduğu sistemler çok farklı özellikler gösterirler. Çok sayıda zayıf bağlı yüzey atomları varsa fiziko kimyasal özellikleri çok değişmektedir. Örneğin, yüzey alanı arttıkça erime noktası düşmekte, boyutlar küçüldükçe kimyasal aktivite artmakta ve optik ve mekanik özellikleri gelişmektedir (Wilson *et al.* 2004; Goesmann and Feldman 2010). Şekil 2.23'de 1 cm^3 hacmindeki bir kütlenin sahip olduğu yüzey alanı ile aynı kütlenin nano boyutlara indirgenmesi ile kavuşacağı yüzey alanı gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, başlangıçta 0.0006 m^2 'lik yüzey alanına sahip olan bu cisim nano boyutlara indirildiğinde (ki bu durumda 10^{21} tane küçük küp oluşur) yüzey alanı 6000 m^2 (yaklaşık olarak bir futbol sahası büyüklüğü)'ne ulaşmaktadır. Nano tozların bu özellikleri; dayanımı yüksek, boşluğu az ve akıllı (kontrol edilebilen ve kendini temizleyebilen) kompozit malzemelerin üretime yol açmaktadır (Şahin and Oltulu 2008).



Şekil 2.23. Nano tozların yüzey alanı: basitleştirilmiş model (Goesmann and Feldman 2010).

Nano tozların kullanıldığı sektörler yukarıda açıklandı. Ancak, tezin içine girdiği disiplin göz önünde bulundurulduğunda, bu tozların mühendislikte kullanılan türlerinin belirtilmesi gerektiği ortaya çıkmaktadır. Literatürde “mühendislik nano parçacıkları” olarak sınıflandırılan bu toz çeşitleri ile ilgili örnekler Çizelge 2.6’da verilmiştir.

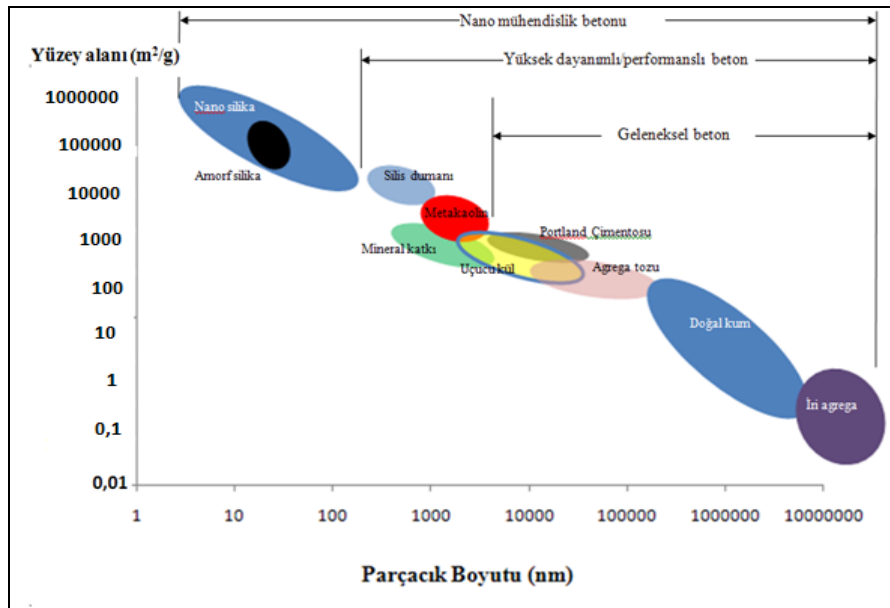
Çimento esaslı kompozitlerde nanoteknoloji ürünlerinin kullanımına ise 2000 yılların başından itibaren başlanmıştır. Kaynak Özetleri bölümünde bu alanda günümüze kadar yapılmış olan çalışmalar ve bu çalışmalarda varılan sonuçlar verilmiştir. Aşağıda ise, nano tozlar özelinde, nanoteknolojik ürünler ile çimento ve çimento kompozitleri arasındaki ilişki ile ilgili olarak kısa bir değerlendirme yapılmıştır.

Çizelge 2.6. Toz çeşitleri (Vippola *et al.* 2011)

Oksitli nano tozlar	Karbonlu nano tozlar	Diğer nano tozlar
Titanyum dioksit	Tek duvarlı karbon nano tüp	Gümüş
Silisyum dioksit	Çok duvarlı karbon nano tüp	Silikon karbit
Çinko oksit	Fularin	Kuantum noktaları
Alüminyum oksit	Grafit lif	AlZrFeO
Demir oksit	Karbon siyahı	AlZrFeO+CNT
Dispersiyum oksit		
Seryum oksit		
Zirkonyum oksit		

Çimento üzerinde yapılan son çalışmalar; 60 μm 'den daha büyük parçacıkların çimento hidratasyonunu ve dayanımı fazla etkilemediğini, 5 μm 'den daha küçük olan parçacıkların erken dayanıma yardım ettiği, 5-30 μm arasının asıl dayanım gelişimine yol açtığı, 30-60 μm 'nin ise uzun süreli dayanımı etkilediğini göstermiştir (Luna and Bernal 2005). Bu nedenle, çimento kompozitlerinde nano toz kullanımının, tozların daha büyük yüzey alanı ve daha güçlü elektrostatik kuvvete sahip olması nedenlerinden dolayı, çimento kinetiğini etkileyip hidratasyonu önemli bir biçimde hızlandırması beklenir (Ginebra *et al.* 2004; Sobolev 2006; Quing *et al.* 2007; Li *et al.* 2004; Bjornstrom *et al.* 2004). Bu yüzden, nanoçimento üretimi ve kullanımı üzerine yapılacak araştırmalar önem kazanmaktadır.

Şekil 2.24'de boyut ve yüzey alanına bağlı olarak betonu oluşturan bileşenlerin betonun evrimine olan katkısı gösterilmiştir. Günümüz beton teknolojisi; Şekil 2.24'de belirtilen konvansiyonel beton dönemini geride bırakmış, yüksek dayanımlı/performanslı beton evresinde bulunmaktadır. Nano teknolojik ürünlerin (nano tozların) ise betonun bir sonraki aşama olan “nano-mühendislik betonu” evresine geçmesine yol açması söz konusudur.



Şekil 2.24. Bileşenlerin parçacık boyutu ve yüzey alanına bağlı betonun gelişimi (Sobolev 2006)

2.4. Kaynak Özetleri

Nano boyutlu bazı tozların çimento kompozitlerinde kullanılma denemelerine 21. yüzyılın ilk yıllarından itibaren başlanmıştır. Bir yandan bu tozların salt çimentonun özelliklerini nasıl etkilediğini inceleyen çalışmalar (Aiu 2006, Perera *et al.* 2007) yapılırken diğer yandan da harç ve beton numuneler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Harç numuneler üzerinde yapılan çalışmalarda varılan sonuçlar aşağıda kronolojik sıra ile özetlenmiştir:

Collepari *et al.* (2004) süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkı ile üretilmiş yüksek performanslı betonlarda amorf nano-SiO₂ (NS), uçucu kül ve silis dumanını birlikte kullanmış sonuçta da amorf NS'nin silis dumanı miktarını azatlığı ve betonun performansının arttığını belirlemişlerdir. Li (2004) ise NS tozu içeren yüksek miktarda uçucu küllü betonların özelliklerini incelediği çalışmasında, NS tozunun başlangıçta uçucu küllün düşük olan aktivitesini ve uçucu küllü betonların kompasitesini artırdığını tesbit etmiştir.

Li *et al.* (2004a) çimento ağırlığının %3, 5 ve 10'u oranında nano-Fe₂O₃(NF) ve NS içeren çimento harçlarının mekanik özelliklerindeki değişimleri incelediği çalışmasında, %10 NF katkılı numuneler hariç, nano toz içeren harçların mekanik özelliklerinin katılmayanlara göre daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. SEM görüntülerinden ise tozların harçlardaki mikro boşlukları doldurduğu ve özellikle NS'in hidrasyon ürünü olan kalsiyum hidroksit (CH) ile sonradan reaksiyona girerek yeni CSH jellerini oluşturduğunu ileri sürmüşlerdir. Li *et al.* (2004b) başka bir çalışmasında ise NF ve NS içeren harçların aynı su/bağlayıcı oranındaki düz harçlarla kıyaslandığında basınç ve eğilme dayanımlarını artırdığını belirlemiştir. Bu çalışmada ayrıca NF içeren harçların içerisinde oluşan gerilmelerin teşhis edilebilme özelliklerinin NF içeriğiyle arttığı, bu nedenle de, NF içeren malzemelerin gerilmelere duyarlı akıllı malzemeler olabileceğinin belirtilmiş olması ilginçtir.

Ji (2005) tarafından yapılan bir çalışmada ise basınç dayanımı aynı olan betonlarla kıyaslandığında NS içeren betonların su geçişine karşı direncinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada ESEM ile de NS katkılı betonların kontrol betonlarından daha kompakt ve üniform yapıya sahip oldukları gözlemlenmiştir.

Li *et al.* (2006) yaptıkları çalışmada ise çimento ağırlığının %3, 5 ve 7'si oranında nano- Al_2O_3 (NA) katkılı harç numunelerin elastisite modülü (E) ve basınç dayanımlarını incelemişlerdir. Sonuçta %7 oranında NA içeren harç numunesinin 7 ve 28. günlerdeki E'nin kontrol numunelerinden daha göre yüksek olduğu belirlenmiştir. Basınç dayanımı açısından ise 3. ve 7. günlerde tüm NA içeren harçların dayanımı kontrole göre biraz artmış olmasına rağmen 28. gün sonunda, %7'lik nano alümina katkılı harç hariç, NA içeren numunelerin basınç dayanım değerleri düşmüştür. Bu çalışmada NA tozu katkısının agrega-çimento ara yüzeyinin kompaktlığını artırdığı ve harcın porozitesini azalttığı da belirlenmiştir.

Jo *et al.* (2007) ise amorf NS içeren betonun 7 ve 28 günlük basınç dayanımının silis dumanı içerenlerden daha yüksek olduğunu göstererek NS'in yüksek performanslı beton için kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada nano tozların beton dayanımını silis dumanından daha fazla artırdığı tesbit edilmiştir. SEM görüntülerinden ise NS'nin sadece mikro yapıyı güçlendirmek için kullanılan bir filler malzeme değil aynı zamanda puzolanik reaksiyonun artmasını sağlayan bir aktifleştirici olarak da etki ettiği belirlenmiştir.

Sobolev *et al.* (2006) NS katkısıyla akışkanlaştırıcı harçların basınç dayanımlarında %15-20'lik bir artış olduğu ve 90 günlük dayanımlarının 150 MPa'a yaklaştığını belirlemişlerdir.

Quing *et al.* (2007) ise silis dumanlı ve NS içeren betonları karşılaştırmışlardır. Sonuçta NS katılan betonun kıvamının daha iyi, hidrasyonun daha hızlı, basınç dayanımı ve aderansının da daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Özellikle erken yaşlarda NS miktarı arttıkça aderans artışının basınç dayanımındaki artıştan daha yüksek olduğu

görülmüştür. NS, CH kristalleri ile reaksiyona girdiğinden silis dumanından daha aktif bir şekilde ara yüzeyi geliştirdiği ve ara yüzeyde toplanan CH kristal boyutlarını düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Campillo *et al.* (2007) daha çevreci olan belit çimentolarının başlangıç dayanımlarının düşük olmasının onların kullanım alanlarını sınırlandırdığını belirterek koloidal NA ve toz NA'yı belit çimentosuna katmış ve bu katkıların erken dayanımı artırdığını tesbit etmiştir.

Senff *et al.*(2009) amorf NS tozlarını çimentonun %0.5, %1, %1.5, %2, %2.5 oranlarında çimento hamuru ve harca katarak bunların taze haldeki özelliklerini incelemişler ve toz miktarı arttıkça akıcılığın, yayılmanın ve sertleşme süresinin azaldığını belirlemiştir. %2.5NS katkısı ile yayılma çapı %19.6 azalmış, plastik viskozitesi %3.6 oranında ve akma dayanımı %157 oranında artmıştır.

Nazari and Riahi (2010a) NS eklenen yüksek dayanımlı KYB betonlarının su absorpsiyonu, eğilmede çekme dayanımı, yarmada çekme dayanımı ve basınç dayanımını araştırmışlardır. %1, %2, %3, %4, %5 oranlarında kullanılan tozlardan %4'e kadar NS kullanımının boşlukların azaltılmasında etkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, 2, 7 ve 28. günlerdeki dayanımlarına bakılmış ve %4'e kadar eklenen tozların basınç dayanımını, yarmada çekme dayanımını ve eğilmede çekme dayanımını artırdığı; %5 oranının ise %4 oranına göre daha düşük değerler aldığını fakat yine de kontrole göre daha yüksek sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

Nazari and Riahi (2010b) NS ve yüksek fırın cürufu eklenen betonların eğilmede çekme dayanımını, boşluk yapısı, termal davranışı ve içyapısını araştırmışlardır. %1, %2, %3, %4 oranlarında kullanılan tozlardan yarmada çekme dayanımı açısından en yüksek dayanımı %3 oranlarında katılanlardan elde etmişlerdir. Porozite açısından %3'e kadar eklenen tozlar poroziteyi azaltmış %4 oranı ise poroziteyi %3 oranı kadar azaltamamıştır.

Givi *et al.* (2010) iki farklı boyutta (15nm ve 80 nm) NS tozlarının çimentonun %0.5, %1, %1.5 ve %2 oranlarında yer değiştirmesiyle üretilen betonların basınç, eğilme ve çekme dayanımları üzerindeki etkisine bakmışlardır. Sonuçta ince tozların erken dayanımı iri boyutlu tozların ise ilerleyen yaşlardaki dayanımı artırdığını tesbit etmişlerdir.

Morsy *et al.* (2011) ise karbon nano tüp ve nano kil gibi nano boyutlu malzemelerin çimento harcının fiziko-mekanik özelliklerine etkisini incelemiştir. Sonuçta %6 oranındaki nano kilin harcın basınç dayanımını %18 oranında artırdığı, %6 nano kil+%2'lik karbon nano tüp içeren karışımların basınç dayanımının ise kontrol numunelere göre %29 daha fazla olduğunu belirlemişlerdir.

Nazari and Riahi (2011a) çimentonun %1, %2, %3, %4, %5 oranlarında nano-ZnO₂ parçacıklarını kullanarak üretilen betonun özelliklerini incelemiş ve sonuçta %4 oranından sonra bu parçacıkların basınç dayanımını azalttığını belirlemişlerdir.

Nazari and Riahi (2011b) nano-TiO₂ (NT) parçacıklarını kullanarak kendiliğinden yerleşen betonların dayanım artışı ve su absorpsiyonunu incelemiş ve %4'e kadar NT parçacıkların mekanik ve fiziksel özellikleri iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir.

Nazari and Riahi (2011c) yüksek fırın cürufu(YFC) ve NT parçacıklarını katarak ürettikleri betonların termal, fiziksel ve mekanik özelliklerini incelediği çalışmalarında %15, %30, %45 ve %60 oranlarında YFC ve %1,2,3,4 oranlarında NT kullanmışlardır. Sonuçta %45 oranına kadar YFC'nin, %3 oranına kadar da NT'in eğilme dayanımını artırdığını belirtmişlerdir. Çalışmada YFC'li karışımlar ile NT'li karışımlar birlikte değerlendirilmiş ve en iyi sonucu NT'li karışımların verdiği belirtilmiştir.

Nazari and Riahi (2011d) farklı kür ortamlarında (suda ve kireçli suda) betonların basınç dayanımları üzerinde NA tozunun etkisini inceledikleri çalışmalarında ise NA oranını maksimum %2 olarak, optimum oranı ise su küründe %1 olarak belirlemişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışmada kullanılan agrega, çimento, kimyasal ve mineral katkı maddeleri, su ve nano tozlar ile diğer madde/aletlerin özellikleri aşağıda verilmiştir.

3.1.1. Agrega

Deneysel çalışmalar çimento harcı numuneleri üzerinde gerçekleştirildiğinden agrega olarak yalnızca ince agrega (kum) kullanılmıştır. Bu amaçla Set Çimento Trakya Fabrikası'ndan temin edilen TS EN 196-1 (Anonim 2009)'e uygun CEN Standart Kumu kullanılmıştır. Bu agreganın seçimiyle bütün karışımlarda aynı granülometri ve yüzey yapısına sahip agrega kullanılarak harcın boşluk-boyut dağılımı üzerinde agrega etkisinin azaltılması ve yapılacak olan kristalografik analizlerde agregadan gelebilecek farklılıkların ortadan kaldırılması amaçlanmıştır.

CEN Standart Kumu yuvarlak taneli olup doğal silis kumundan oluşmaktadır (SiO_2 miktarı en az %98). Maksimum tane boyutu 2 mm olan bu kumun tane büyüklüğü dağılımı Çizelge 3.1'de, TS EN 1097-6 (Anonim 2002) ve TS 3523 (Anonim 1980)'e göre bulunan tane yoğunluğu, su emme ve yüzey nemi sonuçları ise Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. CEN standart kumunun tane büyüklüğü dağılımı

Kare göz açıklığı (mm)	Elekte kalan kümülatif toplam (%)
2,00	0
1,60	7±5
1,00	33±5
0,5	67±5
0,16	87±5
0,08	99±1

Çizelge 3.2. Kumun özgül ağırlık ve su emme oranı tayini deney sonuçları

Kuru özgül ağırlık (kg/dm ³)	DKY özgül ağırlık (kg/dm ³)	Görünen özgül ağırlık (kg/dm ³)	Su emme oranı (%)	Yüzey Nemi Oranı (%)
2.61	2.66	2.75	1.88	-0.98

3.1.2. Çimento

Çalışmada SET Çimento Fabrikası üretimi olan TS EN 197-1 (Anonim 2002b)'e uygun Normal Portland Çimentosu (CEM I 42,5) kullanılmıştır. Çimentonun fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 3.3'de, kimyasal analiz sonuçları ise Çizelge 3.4'de verilmiştir. Bogue denklemlerine göre çimentonun ana bileşenlerinin miktarları; C₃S için %56.3, C₂S için %14.7, C₃A için %8.2 ve C₄AF için %10.3 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3. Çimentonun fiziksel ve mekanik özellikleri

Özgül Ağırlık		3.16
Özgül Yüzey (cm ² /gr)		3555
Litre Ağırlığı (gr)		1116
Priz Başlangıcı (dk)		110
Priz Sonu (dk)		175
Hacim Genişlemesi (mm)		2.00
Basınç Dayanımı (N/mm ²)	2. gün	28.90
	7. gün	45.10
	28. gün	55.40
Eğilme Dayanımı (N/mm ²)	2. gün	5.30
	7. gün	6.80
	28. gün	7.90

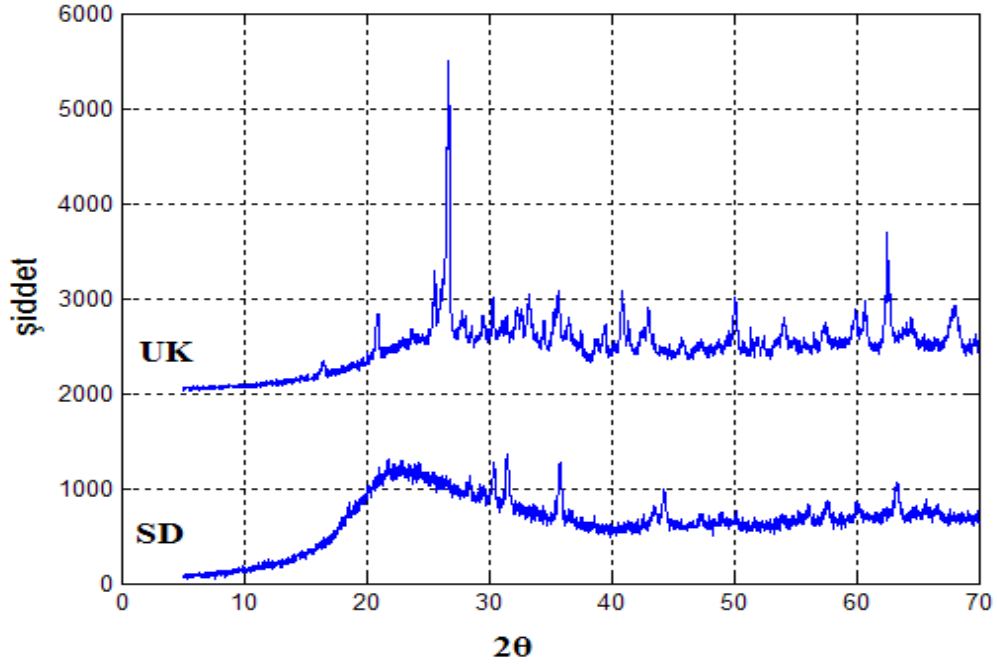
3.1.3. Silis Dumanı

Deneylerde kullanılan silis dumanı Antalya Elektrometalurji İşletmesi'nden temin edilmiştir. Ortalama tanecik boyutu 0.1µm olan silis dumanının özgül ağırlığı 2.2 olup

kimyasal özellikleri Çizelge 3.4’de verilmiştir. Şekil 3.1.’de ise kullanılan mineral katkıların X-ray difraktogramları verilmiştir.

Çizelge 3.4. Çimento, silis dumanı ve uçucu külün kimyasal bileşimi (%)

Kimyasal Bileşen	CEM I 42.5	Silis dumanı	Uçucu kül
SiO ₂	19.33	79.94	48.3
Al ₂ O ₃	5.11	0.83	12.7
Fe ₂ O ₃	3.28	0.41	6.5
CaO	61.31	2.53	23.3
MgO	2.38	7.68	3.0
SO ₃	3.02	0.92	
Na ₂ O	0.28	-	
K ₂ O	0.78	-	
Cl	0.01	-	
Kızdırma Kaybı	2.49	2.96	
Ölçülemeyen	0.49	-	



Şekil 3.1. Mineral katkıların difraktogramları

3.1.4. Uçucu kül

Deneyleerde kullanılan uçucu kül Çayırhan Termik Santrali'nden sağlanmıştır. ASTM C 618 (Anonymous 2002)'e göre C sınıfı olan külün özgül ağırlığı 2.39, incelik değeri ise 1947 cm²/g'dır. Uçucu külün kimyasal özellikleri Çizelge 3.4'de, X-ray difraktogramı ise Şekil 3.1'de verilmiştir.

3.1.5. Karışım Suyu

Karışımlarda; TSE EN 1008 (Anonim 2003)'e uygun, asit reaksiyonu göstermeyen, sülfat, yağ, fazla tuz, endüstri atıkları ve organik madde gibi betonun dayanımını ve dayanıklılığını etkileyecek madde içermeyen içilebilir nitelikteki Atatürk Üniversitesi şebeke suyu kullanılmıştır.

3.1.6. Kimyasal katkı maddeleri

Çalışmada kullanılan nano tozların kimyasal katkı maddeleri ile uyumu ön deneylerle araştırılmıştır. En iyi akışkanlaştırıcı tipi ve optimum akışkanlaştırıcı miktarına karar vermek için yapılan bu deneylerde kullanılan katkı maddeleri Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Ön denemelerde kullanılan akışkanlaştırıcılar ile ilgili bilgiler

Akışkanlaştırıcı İsmi (Ticari adı)	Üretici Firma	Özellik	Akışkanlaştırıcı esası	Yoğunluk (kg/lt)
Glenium C 303	BASF	Yeni nesil Süperakışkanlaştırıcı	Polikarboksilik eter	1,02-1,06
ViscoCrete PC 15	SİKA	Yüksek performanslı Süperakışkanlaştırıcı	Modifiye polikarboksilat esaslı polimer	1.08
Rheobuild 700	BASF	Süperakışkanlaştırıcı	Modifiye Lignin Sülfonat	1,20-1,24
Pozzolith MR 26 S	BASF	Normal ve Orta akışkanlaştırıcı	Modifiye Lignin Sülfonat	1,19-1,23
Sikament 300	SİKA	Hiper akışkanlaştırıcı	Özel tip melamin sülfonat polimeri	1,23±0,02

Ön deneylerde en iyi sonuç modifiye polikarboksilat esaslı polimer içeren (SIKA-ViscoCrete-PC 15) kimyasal katkı maddesi ile elde edilmiş olup ana deneylerde bu katkı kullanılmıştır.

3.1.7. Nano tozlar

Ön çalışmalarda tek tip nano toz (NS), asıl deneylerde ise üç tip nano toz (NS, NA ve NF) üzerinde araştırma yapılmıştır. Üretici firmalardan alınan nano tozların; tane boyutu, özgül yüzey alanı gibi özellikleri ile Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM, Transmission Electron Microscope) ve SEM görüntüleri, EDS'ten hareketle verilen kompozisyonları, X-ışını Kırınımı (XRD) grafiği ve Elektron Kırınımı (ED) görüntüleri Çizelge 3.6-3.8'de verilmiştir.

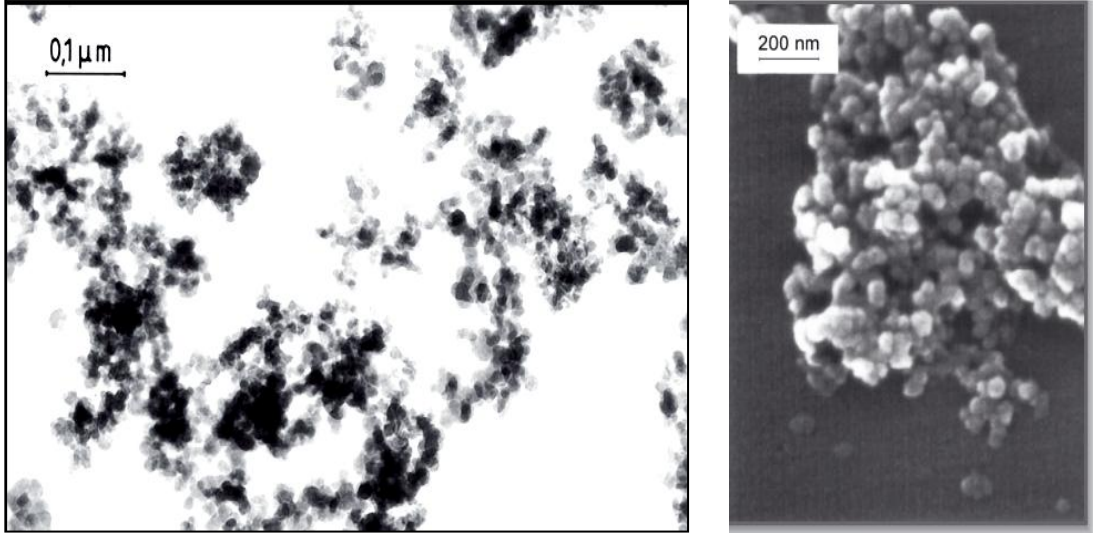
3.1.8. Diğer malzemeler

Numunelerin kalıplara yapışmasını önlemek için mineral yağ esaslı kalıp yağı (Sika Separol), kirece doymuş su ortamı için de söndürülmüş torba kireç kullanılmıştır. Tozların karışım oranlarını belirlemek için yapılan ön deneyler esnasında görülen köpük oluşumu ve bu köpüğün neden olabileceği ek boşlukları önlemek için karışıma köpük kesici katkı (defoamer) eklenmiştir. Köpük kesicinin yoğunluğu 1.35'dir.

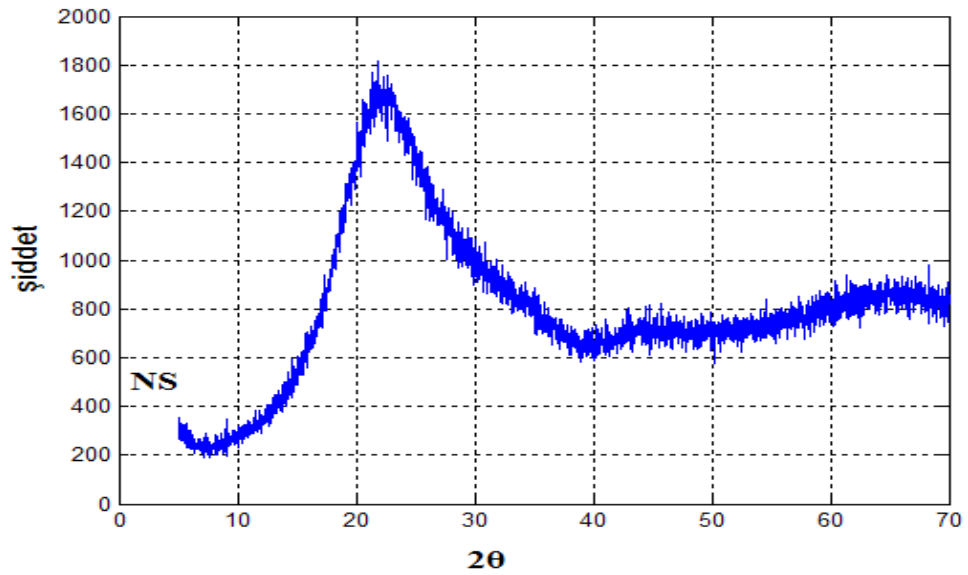
Çizelge 3.6. NS'nin özellikleri

Üretici Firma	Evonik (Degussa)	Kompozisyon	Si, O
Faz yapısı	Amorf	Özgül yüzey alan	200 ±25 m ² /g
Ort. tanecik boyutu	12 nm	Biçim	Küresel gözenekli tanecik

TEM ve SEM Görüntüleri



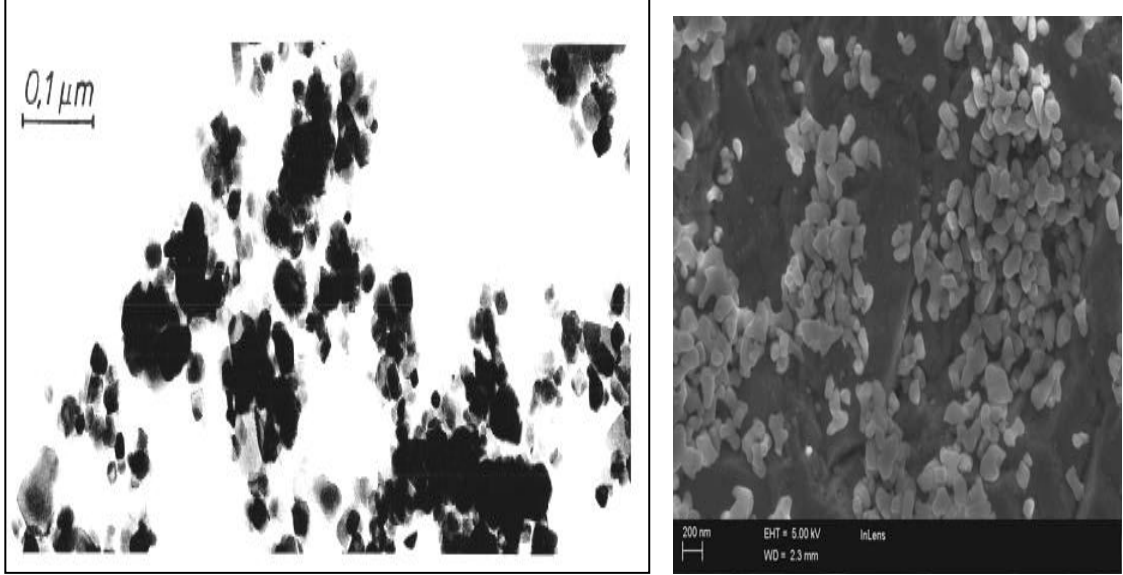
NS'nin X-ray difraktogramı



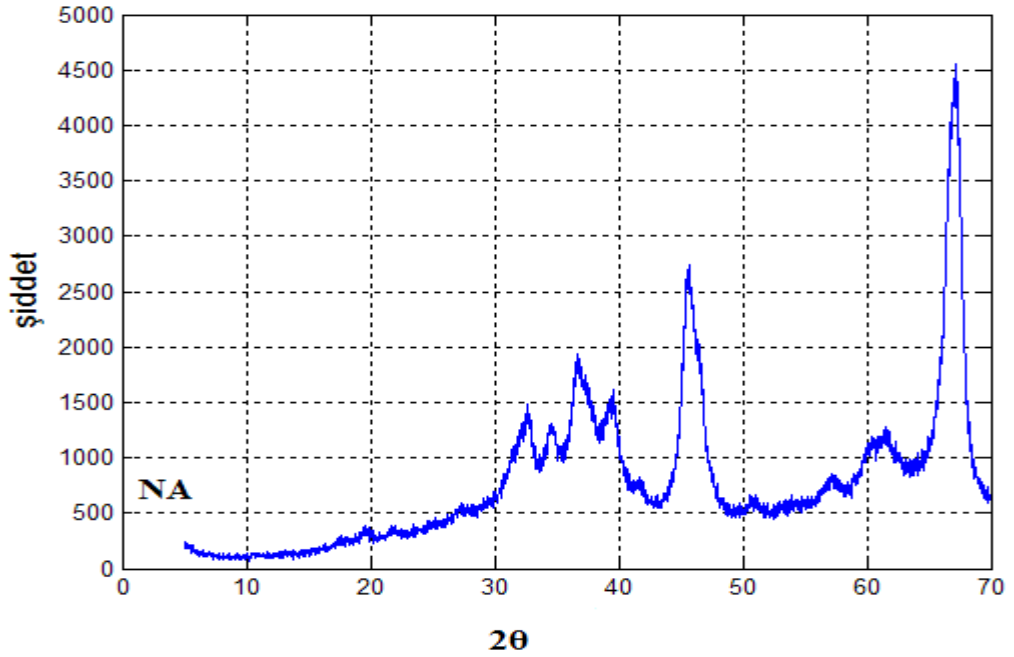
Çizelge 3.7. NA'nın özellikleri

Üretici Firma	Evonik (Degussa)	Kompozisyon	Al, O
Faz yapısı	Gama Alüminyum	Özgül yüzey alan	100±15 m ² /g
Ort. tanecik boyutu	13 nm	Biçim ve Renk	Küresele yakın beyaz

TEM Görüntüleri



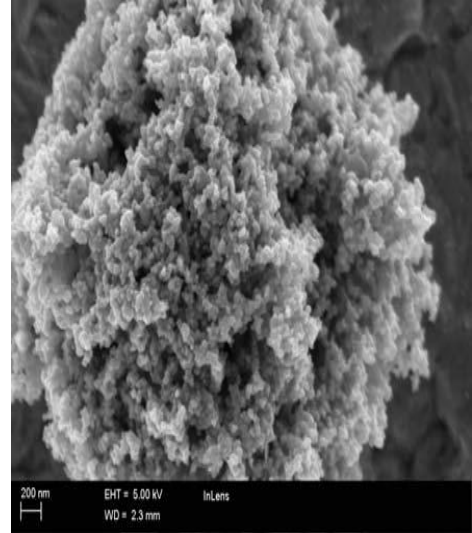
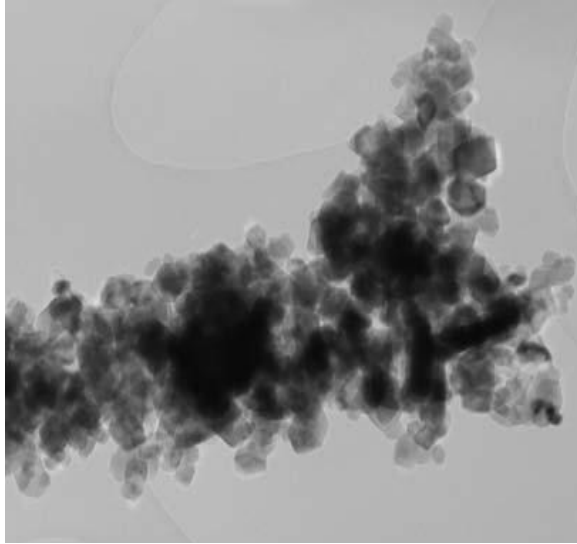
NA'nın X-ray difraktogramı



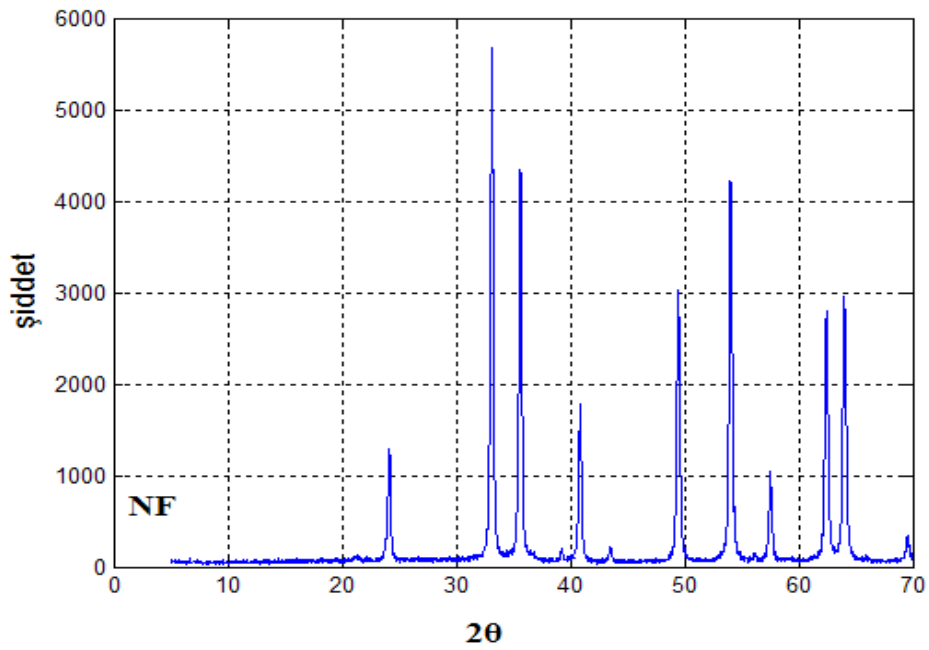
Çizelge 3.8. NF'nin özellikleri

Üretici Firma	NanoAmor	Kompozisyon	Fe, O
Faz yapısı	Maghemit	Özgül yüzey alan	20-60 m ² /g
Ort. tanecik boyutu	13 nm	Biçim ve Renk	Küresel kırmızı kahve

TEM ve SEM Morfolojisi



NF'nin X-ray difraktogramı



3.1.9. Deneylerde kullanılan aletler

Karıştırma mikseri: Deneylerde TS EN 196-1 (Anonim 2009)'de belirtilen özelliklere sahip iki mikser kullanılmıştır (Şekil 3.2). Birinci mikser (Şekil 3.2.a) 4.7 lt hacimli olup bu kazanda bulunan karıştırıcı palet kendi ekseninde 140 rpm/285 rpm, kazan etrafında ise 62 rpm/125 rpm dönüş hızına sahiptir. İkinci mikser ise (Şekil 3.2.b) 3000 rpm'e kadar çıkabilen dönüş hızına sahip mikserdir.



(a)

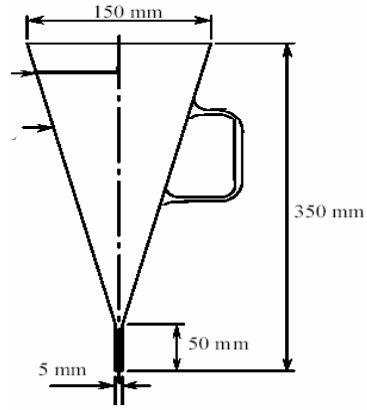


(b)

Şekil 3.2. Deneylerde kullanılan mikserler **a.**Harç karıştırma mikseri **b.** Toz karıştırma mikseri

Marsh Hunisi: Çalışmada çimento-katkı uyumuna karar verebilmek için, Sonebi (2010)'da yapıldığı gibi, hamurun bağıl akışkanlığını ölçen Marsh Hunisi kullanılmıştır. Marsh hunisi farklı geometrilere olabilmektedir (Aitcin 2004). Bu çalışmada kullanılan huninin kesiti ve boyutları Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

Yayılma tablası: Harcın işlenebilirliğini ölçmede ASTM C 230 (Anonymous 2008)'e uygun yayılma tablası kullanılmıştır (Şekil 3.4). 762 mm paslanmaz çelik tablası ve paslanmaz çelik kalıptan oluşan düzenek, taze betonun 15 saniyede 25 defa düşürülmesi sonucu çapında meydana gelen yayılmanın ölçülmesi esasına dayanır.



Şekil 3.3. Marsh Hunisi'nin kesiti ve boyutları



Şekil 3.4. Yayılma tablası

Numune kalıpları: Çalışmada, TS EN 12390-1 (Anonim 2002a)'e uygun 50x50x50 mm boyutunda 12 küpten oluşan çelik kalıplar kullanılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Numune kalıpları

Vibrasyon masası: Üretilen harçlar, TS EN 12390-2 (Anonim 2010a) standartlarına uygun, en düşük frekansı 40 Hz (dakikada 2400 devir) olan vibrasyon masasında yerleştirilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Vibrasyon masası

Ultrasonik Banyo: Nanotoz-su karışımının homojen bir şekilde karışması ve kararlı olabilmesi için uygulanan ön yöntemlerden biri karışımı bir süre ultrasonik titreşime maruz bırakmaktır (Dilek 2008). Bu çalışmada Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Ultrasonik Banyo kullanılmıştır (Şekil 3.7). Banyonun; ultrasonik gücü 600 peak/300 Watt, ısıtıcı gücü 500 Watt ve ultrasonik frekansı ise 28 kHz'dir.



Şekil 3.7. Ultrasonik Banyo

Basınç Dayanımı Test Presi: Numunelerin basınç dayanımının bulunmasında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü'nde bulunan ELE marka AUTOTEST 3000 tipinde 300 ton kapasiteli, yükleme hızı otomatik olarak ayarlanabilen hidrolik pres kullanılmıştır (Şekil 3.8). Yükleme hızı basınç dayanımı üzerinde etkili olduğundan tüm numuneler sabit bir yükleme hızı ile (0.4 MPa/s) yüklenmiştir. Bu yükleme hızı TS 12390-3 (Anonim 2010b)'da belirtilen aralık (0.2-1 MPa/s) içinde kalmaktadır.



Şekil 3.8. Basınç dayanımı deney aleti

Ultrases geçiş hızı ölçüm aleti: Deneylerde numunelerin basınç dayanımları ultrases hızı ile de ölçülmüştür. Betonun boşluk yapısı hakkında fikir veren bu deneyde Proceq/TICO marka, 15-6550 μ s ölçüm aralığına sahip, 3/s dalga hızlı ve 2 adet 5 cm çapında 54kHz transduseri olan ultrases cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Ultrases geçiş hızı ölçüm aleti

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Çalışmada seçilen numunelerden basınç dayanımında kırılan parçalardan SEM ile görüntü alınmıştır. Numuneler SEM ile görüntülenmeden önce 24 saat vakum altında tutulmuş ve 60 saniye süreyle Au-Pd ile kaplanmıştır. Nova NanoSEM 430 Taramalı Elektron Mikroskobu (Şekil 3.10) cihazının kullanıldığı çalışmalarda numune tutucu (holder) ile numune arasındaki elektron deşarjını sağlamak için kontakt malzemesi olarak sıvı karbon kullanılmıştır. Analizler, ODTÜ Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde yaptırılmıştır.



Şekil 3.10. Taramalı Elektron Mikroskobu

X-ray cihazı (XRD): Numunelerin kristalografik analizlerinin belirlenmesinde ODTÜ Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Rigaku D/Max 2200 marka X-Ray cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.11). Cihaz, $CuK\alpha$ radyasyonlu ve Cu Xray tüplü olup numuneler 40kV/40mA akım arasında veri toplama aralığı $2\theta=5-70^\circ$ olacak şekilde 2° /dakika hızında taranmıştır. Bu deney için 56 günlük numuneler üzerinde yapılan mekanik deneylerden elde edilen parçalar öğütülerek 75 μm no.'lu elekten geçecek şekilde elenmiş ve geçen kısımları alınarak numune hazırlanmıştır.

Civalı Porozimetre Aleti (MIP): Numunelerin boşluk yapısı ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Poremaster 60 marka Civalı Porozimetre Cihazı (Şekil 3.12) ile analiz edilmiştir. Temas açısı 130° , civa yüzey gerilimi 0.485 N/m ve maksimum civa basıncı 40 000 psi'dir. Porozite tayini 56 günlük yüksek hızda kırılan numunenin

orta kısmından $\text{Ø}15 \times 10$ mm'lik parçalar alınarak analiz yapılmıştır. Analiz öncesi numuneler $100 \pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kurutulmuştur (Chan *et al.* 2000; Aligizaki 2006).



Şekil 3.11. X-Ray Cihazı



Şekil 3.12. Civalı Porozimetre Aleti

BET analiz cihazı : Numunelerin daha küçük boyutta boşluk yapısının belirlenmesinde ve yüzey alanlarının saptanmasında Şekil 3.13'de görülen Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan BET cihazı (Quantachrome Corporation, Autosorb-6) kullanılmıştır. 56 günlük yüksek hızda kırılan numunenin orta kısmından

Ø10x5 mm'lik parçalar alınarak analiz yapılmıştır. Analiz öncesi numuneler $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta kurutulmuştur.



Şekil 3.13. BET cihazı

3.2.Yöntem

Nano tozların beton teknolojisinde kullanımına yönelik tecrübelerin yetersiz olması, bu çalışmada, çimento-katkı uyumu belirlemek, tozların homojen dağılıp dağılmadığı tesbit etmek ve harcın akışkanlığının normal sınırlar içinde kalmasını sağlamak için ön deneylerin yapılmasını zorunlu kılmıştır. Aşağıda ön deneylerden başlanarak karışım oranları ve sertleşmiş harç deneyleri ile ilgili bilgiler verilmiştir.

3.2.1. Akışkanlaştırıcı türü ve miktarının belirlenmesi (Marsh Hunisi Deneyi)

Çalışmalarda kullanılacak akışkanlaştırıcı türüne ve miktarına karar verebilmek için çimento ve katkı uyumuna bakılmıştır. Normalde betonun ya da harcın akışkanlığı süperakışkanlaştırıcı katkı kullanılmasıyla artmaktadır. Ancak, düşük su/çimento oranlarına sahip yüksek performanslı betonların başlangıçtaki yüksek işlenebilirlikleri kısa süre sonra kaybolabilmekte, hızlı çökme kaybı gösterebilmektedir. Bu durum,

akışkanlaştırıcı ve çimentonun reolojik olarak uyumsuz olması durumunda gerçekleşmektedir (Aitcin 2004; Aytaç 2006).

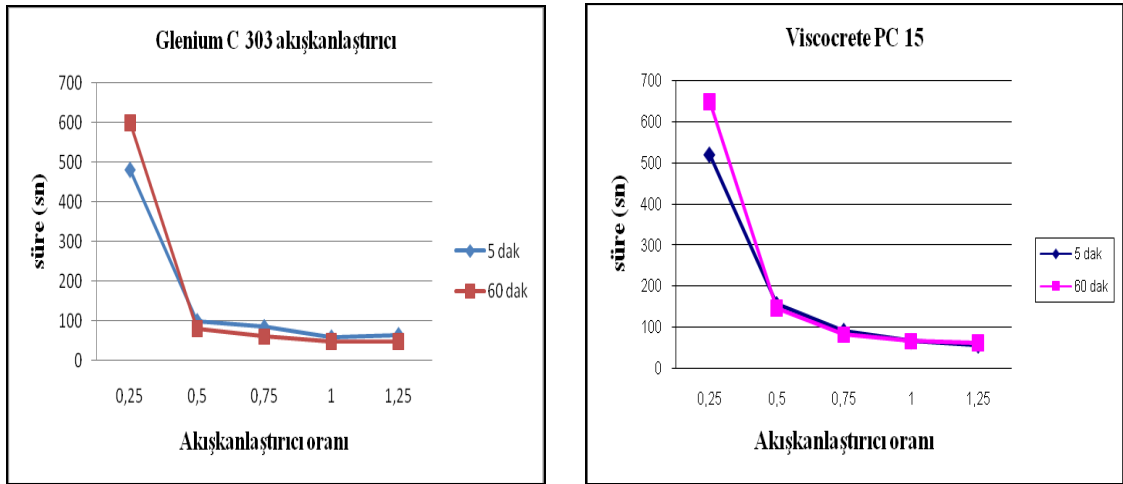
Çimento-katkı uyumu incelenmesinde literatürde (Sonebi 2010) bahsi geçen Marsh Hunisi deneyi esas alınmıştır. Bu deney yöntemi, hazırlanan hamur karışımının, ucunda küçük bir boşluk bırakılmış olan bir huni içerisine dökülmesi ve belirli hacimdeki hamurun bu huni içerisinden geçiş süresinin belirlenmesi ilkesine dayanır. Hazırlanan çimento hamurlarının bağıl akışkanlığını belirlemek amacıyla kullanılan bu deneyde, akış süresi ile akışkanlık arasında ters orantı vardır. Katkı dozajının arttırılmasıyla karışımın viskozitesinin ve akış süresinin azaldığı belirtilmiştir (Aitcin 2004).

Bu yöntemde, akış süresinin katkı dozajıyla değişimi incelenerek “doygunluk noktası” adı verilen bir kavram tanımlanır (Aytaç 2006) ve bu nokta “akışkanlaştırıcı katkı dozajının arttırılmasıyla, akış süresinin ya da viskozitenin çok fazla azalmadığı katkı dozajına karşılık gelen nokta” (Aitcin 2004) olarak tarif edilir. Doygunluk noktasına karşılık gelen dozajdan daha fazla katkı kullanmanın herhangi bir yararı yoktur. Çünkü, ekonomik dezavantajının yanında, bu dozajın üzerinde katkı kullanımı, ayrışmaya ve prizinin gecikmesine neden olabilmektedir. Bu nedenle, doygunluk noktası beton ve harç karışımlarında en iyi reolojik özellikleri sağlayan yaklaşık bir katkı dozajı olarak öngörülebilir (Aytaç 2006).

Süre ölçümü karışım huniye döküldükten sonra parmağın huninin alt ucundan çekilmesiyle başlar ve ölçekli kaptaki hamurun 700 ml. seviyesine gelmesiyle sona erer. Huni içindeki hamur karışımı alt uçta bir basınç yaratır, ancak deney başlatıldığında bu basınç, hamur kütlelerinin zamanla azalmasıyla birlikte sürekli azalır. Marsh hunisi deneyinde, hazırlanan 1200 ml’lik hamurun 1000 ml’lik kısmı, çimento ya da katkının yetersiz performansı nedeniyle huniden akmadığı takdirde, deney geçersiz sayılmaktadır (Aytaç 2006).

Bu çalışmada beş farklı tip akışkanlaştırıcı ve NS tozu içeren karışımlara Marsh hunisi deneyi uygulanmıştır. Ancak, bu katkılardan yalnızca ikisi (Glenium C303 ve

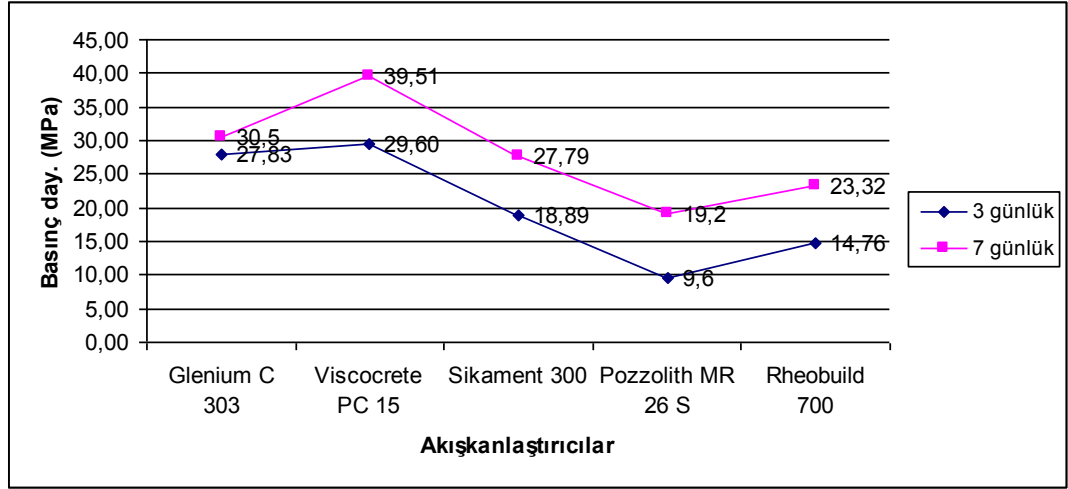
ViscoCrete PC15) için anlamlı sonuçlar elde edilmiş ve doygunluk noktaları belirlenebilmiştir. İki katkı için elde edilen grafikler Şekil 3.14’de gösterilmiştir. Deneyin uygulanma zamanları, literatürde (Aİtcin 2004) belirtildiği şekilde, karışım hazırlandıktan sonraki 5. ve 60. dakika olarak seçilmiştir. Diğer akışkanlaştırıcıların yüksek viskozitesinden dolayı doygunluk noktası değerleri bulunamamıştır.



Şekil 3.14. Glenium C303 ve ViscoCrete PC15 katkılarının doygunluk noktaları

Şekil 3.14’den, Glenium C303 için %0.5, ViscoCrete PC15 için ise %0.75 oranlarının doygunluk noktası olarak kabul edilebileceği görülmektedir. Bununla birlikte, her ikisi için de %0.5 veya %0.75 değerleri alınabilir.

Çalışmada Marsh Hunisi Deneyi’nden kesin yargıya varacak sonuçlar elde edilememesi üzerine destekleyici deney yapılması yoluna gidilmiş ve %0.75 oranı alınarak her beş katkının da kullanıldığı çimento harçları üretilerek 3 ve 7 günlük basınç dayanımı sonuçlarına bakılmıştır. Bu deneyden elde edilen sonuçlar Şekil 3.15’de verilmiştir.



Şekil 3.15. %0.75 oranında beş farklı akışkanlaştırıcı içeren harçların basınç dayanımları

Şekil 3.15'den de görüleceği üzere, Marsh Hunisi Deneyi'nde doygunluk noktaları belirlenebilen katkılar (Glenium C303 ve ViscoCrete PC15) basınç dayanımı deneyinde daha iyi sonuçlar vermişlerdir. Bu ikisi arasında ise polikarboksilik eter esaslı olan katkı (Glenium C303)'dan ziyade modifiye polikarboksilat esaslı polimer içeren katkı (ViscoCrete PC15)'nın daha yüksek basınç dayanımı değeri verdiği, yine aynı şekilde, görülmektedir. Bu bulgulardan hareketle, ana karışımlarda %0.75 oranında yüksek performanslı süperakışkanlaştırıcı ViscoCrete PC15 katkısı kullanılmasına karar verilmiştir.

3.2.2. Bileşenlerin oranları ve karıştırma yönteminin belirlenmesi

Çalışmalarda, çimento:kum oranı literatür (Krizan and Zivanovic 2002; Golaszewski and Szwabowski 2004; Ghosh *et al.* 2005)'den hareketle 1:3 olarak seçilmiştir.

Yüksek dayanımlı betonlarda silis dumanı (SD) çimento ağırlığının %5-%15'i oranında kullanılabilir (Yeğınobalı 2003). Ancak, oluşturacağı bazı sakıncalar nedeniyle, bu oranın % 10'u aşmaması önerilir (Anonymous 1988; Thomas *et al.* 1998). Bu çalışmada SD için %5 oranı seçilmiştir. Uçucu kül (UK) için daha geniş kullanım aralığı ön görüldüğünden literatürden hareketle (Mehta 2004) bu çalışmada %15 oranı seçilmiştir.

Konu ile ilgili önceki çalışmaların birçoğunda numune üretim süreçleri açık olarak belirtilmediğinden çalışmalardan elde edilen sonuçların karşılaştırmasında da zorluk çekilmektedir. Bazı araştırmacılar (örneğin, Jo *et al.* 2007) NS eklenme oranını; çimento ağırlığının %10'u oranına kadar çimento ile yerdeğiştirerek kullanabilmişken, başka araştırmacılar (Li 2004; Quing *et al.* 2007) bu tozun %5 oranlarından fazla kullanılması durumunda topaklaşma olduğu için olumsuz sonuç elde edileceğini belirtmişlerdir. Diğer taraftan, yüzey alanlarının çok fazla olması nedeni ile nano tozların karışımda uniform olarak dağılmama olasılığı vardır (Li *et al.* 2004a; Sobolev *et al.* 2006). Bu nedenlerden dolayı bu çalışmada harçların su/çimento oranı, karıştırma şekilleri ve içerdikleri nano tozların miktarına literatürden elde edilen bilgilere ilaveten, ön denemelerden hareketle karar verilmiştir. Ön deneylerde izlenen yol Şekil 3.16'da gösterilmiştir.

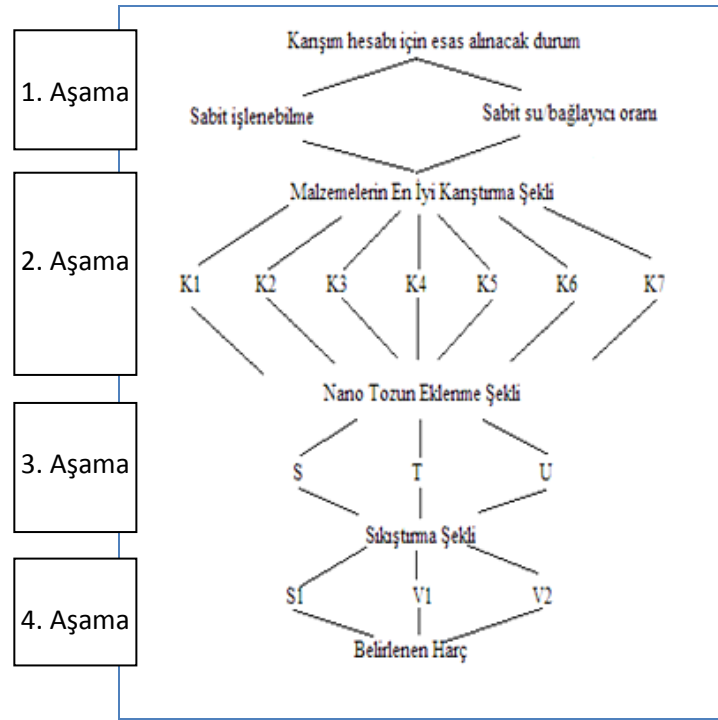
Şekil 3.16'da verilen ön denemelerde, aşamalı olarak, nano tozsuz numunelerin karıştırma şekillerine, karışıma nano tozun eklenme şekline ve harçların sıkıştırma şekline alternatif denemeler yapılarak karar verilmiştir. Üç farklı nano toz ve iki farklı mineral katkı kombinasyonundan oldukça fazla sayıda karışım ortaya çıktığından ön denemelerde aşağıda belirtilen hususlar göz önünde tutularak toz olarak nano-SiO₂ (NS), mineral katkı olarak ise silis dumanı (SD) alınmıştır. Ön denemelerde kullanılacak;

Nano tozların seçiminde, NS tozunun inceliğinin en yüksek (yüzey alanı en fazla) olması nedeniyle en olumsuz sonuçları vermesi endişesi belirleyici olmuştur. Mineral katkı seçiminde de aynı husus göz önünde bulundurularak ön denemelerde UK yerine SD seçilmiştir. Ön deneme harçlarının karışım oranları Çizelge 3.9'da verilmiştir. İlerleyen paragraflarda Şekil 3.16'daki aşamalar açıklanmıştır.

Çizelge 3.9. Ön deneme harçlarının karışım oranları

Kod	Agrega (kg/m ³)	Çimento (kg/m ³)	SD (kg/m ³)	Su (kg/m ³)	Akışkanlaştırıcı katkı (kg/m ³)
ÖK	1591	504	27	213	4

1. Aşama: Konu ile ilgili önceki çalışmaların bir kısmında (Quing *et al.* 2007; Li 2004) su/bağlayıcı oranı ve akışkanlaştırıcı miktarı sabit alınmış, diğer bir kısmında (Jo *et al.* 2007; Li *et al.* 2004) ise sabit su/bağlayıcı oranına karşılık nano tozun miktarına göre harcın (veya betonun) akışkanlığını sağlamak için akışkanlaştırıcı oranı artırılarak karışım hesabı yapılmıştır. Bu çalışmada hangi yöntemin daha iyi sonuç verdiğini belirlemek için her iki yöntem de denenmiştir (Şekil 3.16'daki 1. aşama). Sabit işlenebilme olarak numunelerin yayılma tablasında 20 cm'lik yayılma çapına karşı gelen su/bağlayıcı oranı esas alınmış, sabit su/bağlayıcı oranı olarak ise 0.40 seçilmiştir.



Şekil 3.16. Karıştırma yönteminin belirlenmesi için geliştirilen akış diyagramı

Yapılan çalışmalarda sabit su/bağlayıcı oranına (0.40) göre hazırlanan karışımın yayılması 20 cm'den daha az çıkmış, 20 cm çıkması için gereken suyun katılması durumunda ise su/bağlayıcı oranı 0.45'e çıkmıştır. Bu durumda 7 günlük basınç dayanımı düşmüştür. Karışıma nano toz eklenince de (örneğin, nano toz bağlayıcı oranının %1'i kadar karışıma katıldığında) 20 cm yayılma için gereken su miktarı artmış ve su/bağlayıcı oranı 0.50'ye çıkmıştır. Nano tozun % 2 kadar kullanılmasında ise su/bağlayıcı oranı 0.55'e kadar yükselmiştir. Bu sonuçlar, toz miktarının artması ile

suya olan ihtiyacın artacağını göstermiştir. Bu artış oranı nano toz katıldığında olması muhtemel basınç dayanımı artışını düşürülebilmesi kuvvetle muhtemel olacağından sabit yayılmayı sağlamak için akışkanlaştırıcı miktarının artırılması yoluna gidilmiş ve bu durumda da priz süresinin kabul edilebilir sınırın ötesine geçecek şekilde (24 saat bekleme süresi sonunda kalıbın içerisinde plastik kıvamını korumakta) uzadığı belirlenmiştir. Bu nedenlerden dolayı, karışım hesabında sabit su/bağlayıcı (0.4) oranı esas alınmıştır.

2. Aşama: Mineral katkılı ve nano toz katılmamış numunelerde en iyi karıştırma şekline karar verilmesinde aşağıda açıklanan karıştırma şekilleri denenmiştir. Karıştırma için belirtilen sürelerde mikser düşük hızda (140 rpm) çalıştırılmıştır. Aşağıda verilen ve karışım sırasını belirtilen ifadelerdeki süreler, yanına yazılan bileşenin bir önceki bileşen/bileşenlere eklendikten sonraki karıştırma süresini göstermektedir.

K1- Agregat+çimento (60s)+SD (60s)+(akışkanlaştırıcı + su) (30s)

K2- Agregat+çimento (60s)+ SD (60s) +(1/2 su+akışkanlaştırıcı)(30s)+ 1/2su (90s)

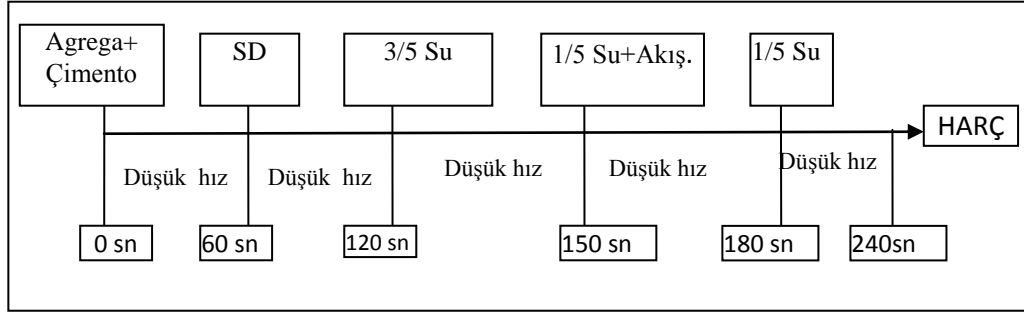
K3- Agregat+çimento+ SD (120s)+1/2 su (30s)+ (1/2su+akışkanlaştırıcı) (90s)

K4- Çimento+ SD (60s)+(su+akışkanlaştırıcı)(120s)+agregat (60s)

K5- Çimento+ SD (60s)+(1/2su+akışkanlaştırıcı) (60s)+agregat (60s)+1/2su(60s)

K6- Agregat +çimento (60s)+ SD (60s)+ 1/2 su (30 sn)+ (1/4 su+akışkanlaştırıcı) (30s)+ 1/4 su (60s)

Ön deneylerde performans kriteri olarak, taze haldeki davranış (gözlemsel olarak) ve 7 günlük basınç dayanım değeri alınmıştır. Buna göre en iyi sonuçlar K6 ile gösterilen karışımda elde edilmiştir. Ancak, ana karışımlar üretilirken nano tozun karışıma girmesi ile su miktarının biraz fazla olması gerektiği göz önünde bulundurularak, K6 nolu karışım aşağıdaki şekilde modifiye edilip son deneme (K7) yapılmış ve bu karıştırma sırası en iyi karıştırma şekli olarak belirlenmiştir (Şekil 3.17).



Şekil 3.17. Nano tozsuz numunelerin ön deneylerden sonra belirlenen karıştırma şekli (K7)

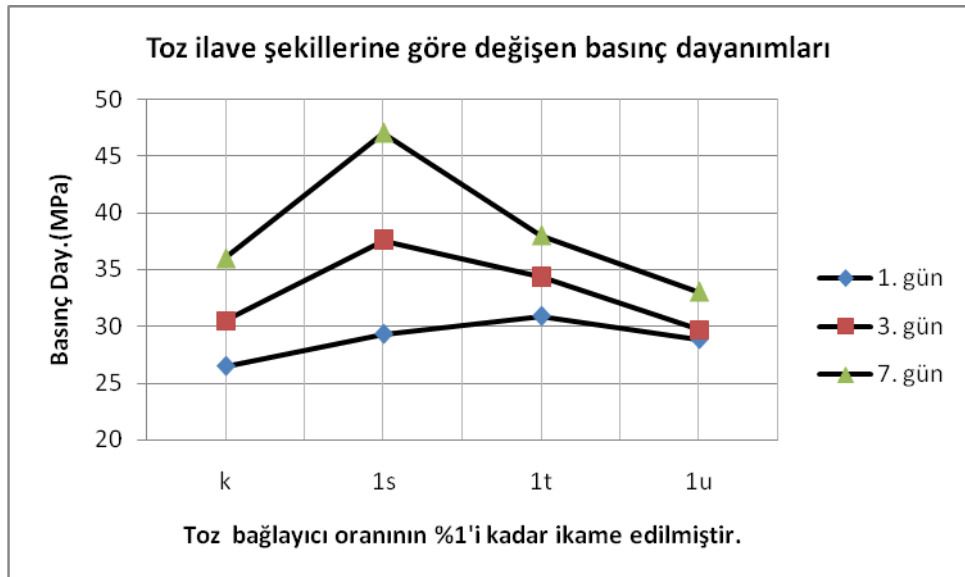
Belirtilen karıştırma şekli Ramachandran (1995)'a da uyumluluk göstermektedir. Ramachandran (1995) katkının, karışım suyu betona eklendikten birkaç dakika sonra ilave edilmesi durumunda çimento tanelerini dağıtma yeteneğini artırmasından dolayı gecikmeli olarak eklenmesini önermektedir. Bunun nedeni olarak Zakka *et al.* (1989) su moleküllerinin aktif çimento partikülleri ile adsorbe olarak üzerlerinin bir hidrat tabakası ile kaplanması ve belirli bir bekleme periyodundan sonra (5-15 dak) SA eklendiğinde reaktif bileşenlerin SA moleküllerini tutması oranının azaldığı ve SA bileşenlerin etkili bir biçimde dağılmasını sağladığı şeklinde açıklamaktadır (Aiad 2003). Bu nedenlerden dolayı 30 sn olan bekleme süresi ana deneylerde 5 dakika olarak alınmıştır.

3. Aşama: Bu aşamada nano tozların karışıma katılmasını içermekte olup bu amaç için aşağıda belirtilen karışımlar denenerek en iyi yöntem yine gözle muayene ile 3 ve 7 günlük basınç dayanım değerlerine bakılarak karar verilmiştir. Bu aşamada karışımlara katılan NS oranı %1'dir.

S: Nano toz, karışım suyunun 3/5 lik kısmı içerisine katılarak 5, 10, 15, 20, 30 dk süreler ile karıştırılmıştır. Basınç dayanım sonuçlarına göre en iyi karıştırma süreleri 15. ve 20 dk olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, nano toz karışım suyunun 3/5 lik kısmı içerisine katılarak yüksek hızda (300 rpm) 15 dk. kadar karıştırılıp sonra K7'de belirtilen şekilde bir karışım sırası uygulanmıştır. Bu yöntem ile üretilen numuneler Şekil 3.16'da "S" ile gösterilmiştir.

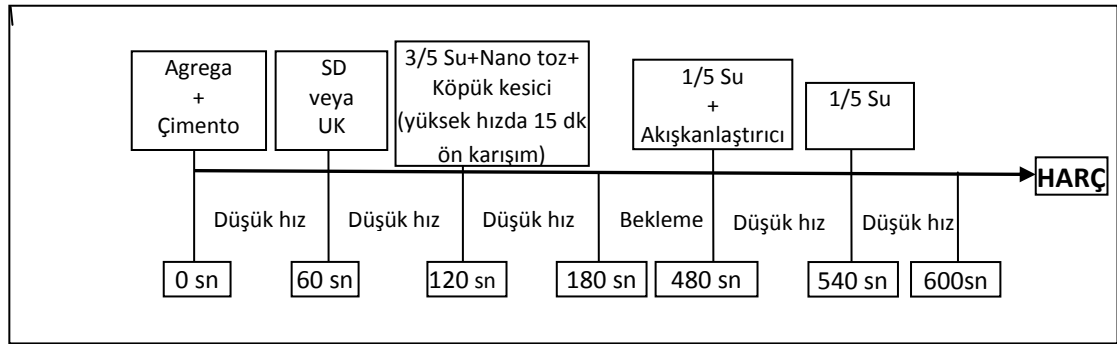
U: Nano toz, karışım suyunun 3/5'lik kısmına katılarak 18 saat süreyle ultrasonik banyoda tutulmuştur. Bundan sonra K7'de belirtilen diğer aşamalar takip edilmiştir. Toz-su karışımlarında homojenlik sağlanması amacıyla gerçekleştirilen bu yöntem Şekil 3.16'da "U" ile gösterilmiştir.

T: Nano toz ile silis dumanı önceden karıştırılarak silis dumanının K7'de belirtilen aşamasında karışıma katılmıştır. Bu yöntem Şekil 3.16'da "T" ile gösterilmiştir. Bu aşamada elde edilen basınç dayanım değerleri Şekil 3.18'de verilmiştir. Şekilde verilen grafiklerden de görüleceği üzere, bütün grupların 3 günlük basınç dayanımları kontrollerine göre daha yüksek çıkmışken U'nun 7 günlük değerleri kontrol numunesinden düşük çıkmıştır. Her üç karışım içinde S ile sembolize edilen numunelerin 7 günlük basınç dayanımları en yüksek çıkmıştır. Bu nedenle bu aşamada en iyi yöntemin S'de anlatılan eklenme şekli olduğuna karar verilmiş ve ana deneylerde bu yöntem takip edilmiştir. Ultrasonik banyonun (U) olumlu etkisinin beklenen düzeyde olmaması ise ilginç bulunmuş ancak bu yöntemin beton teknolojisindeki kullanım güçlükleri de göz önünde alındığında sonuç çok fazla önemsenmemiştir.



Şekil 3.18. Nano toz ekleme şekillerine göre grupların 3 ve 7 günlük basınç dayanımları

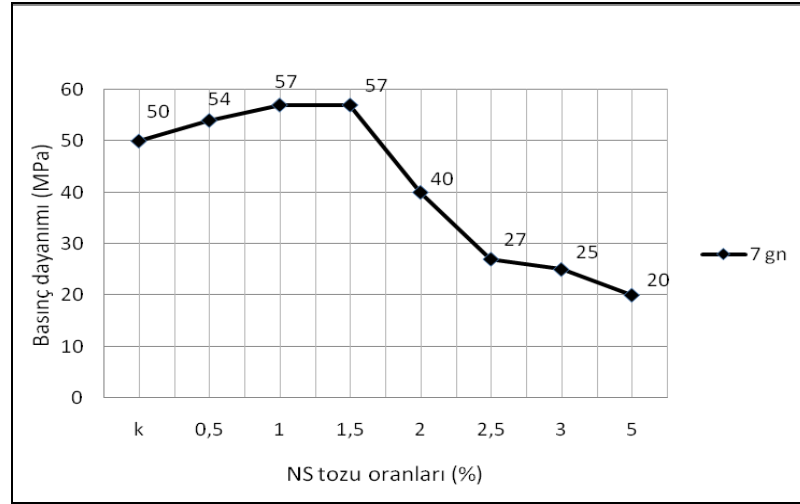
Tozların karışım oranlarını belirlemek için yapılan ön deneyler esnasında görülen köpük oluşumu ve bu köpüğün neden olabileceği ek boşlukları önlemek için literatürdeki gibi (Li *et al.* 2004a ve 2004b) karışıma köpük kesici katkı eklenmiştir. Bağlayıcının %1'i oranında kullanılan bu bileşen "3/5 su+NS+akışkanlaştırıcı" terkibine katılarak 15 dakika süre ile yüksek hızda karıştırılmış ondan sonra karışıma eklenmiştir. Böylece ana deneyler için nihai karıştırma şekli kesinleştirilmiş ve Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.19. Ana deneylere esas olan nihai karıştırma sırası

Karıştırma şekli belirlenen harçlara katılacak nano toz oranlarının belirlenmesi için yine SD ve NS tozu içeren harçlar üzerinde ön çalışmalar yapılmıştır. Ön deneylerde bağlayıcı oranının (çimento+mineral katkı) %0.5-5'i arasında değişen yedi farklı orandaki NS, çimento miktarı ile yer değiştirilerek harç örnekleri üretilmiş ve bu numunelerin 7 günlük basınç dayanımlarından hareketle toz oranları belirlenmiştir. Sonuçlar aşağıda Şekil 3.20'de verilmiştir.

Şekil 3.20'den de görüleceği üzere, basınç dayanımı en yüksek olan örnekler %1-1.5 arasında nano toz içeren harçlardır. %1.5'in üzerinde nano toz içeren örneklerin dayanımlarında belirgin düşüş görülmüştür. Bu verilerden hareketle ana deneylerde nano toz oranlarının bağlayıcı oranının %0.5, %1.25 ve %2.5'i oranlarında çimento miktarı ile yer değiştirilerek kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 3.20. Toz oranları için üretilen deneme harçlarının basınç dayanım sonuçları

3.2.3. Seçilen parametreler, seviyeleri ve harçların karışım oranları

Çalışmadaki ana parametreler, farklı nano tozlar ve mineral katkı maddeleridir. Nano toz olarak, CaO hariç, çimentonun karma oksitlerini oluşturan üç oksidin tozu seçilmiştir. Bunlar Nano-SiO₂ (NS), Nano-Al₂O₃ (NA) ve Nano-Fe₂O₃ (NF)'dir. Mineral katkı olarak ise, çimento esaslı kompozitlerde en yaygın olarak kullanılan iki katkı olan silis dumanı ve uçucu kül seçilmiştir. Nano tozların tekli, ikili kombinasyonları ve üçlü kullanımlarının hem silis dumanı hem de uçucu kül içeren çimento harçları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Toz oranlarının seviyeleri ise, yukarıda belirtilen ön deneylerden hareketle, %0.5, %1.25 ve %2.5 olarak belirlenmiştir. Bu oranlar nano tozların tekli, ikili ve üçlü kullanımlarında sabit tutulmuştur. Örneğin, %2.5 oranında toz içeren bir harç, iki farklı toz içeriyorsa iki toz da %1.25 oranında, üç farklı toz içeriyorsa karışımda her üç nano toz da %0.83 oranında bulunmaktadır.

Yukarıda belirtilen parametre ve seviyeleri ile, her defasında bir faktörü değiştirerek deney yapma¹ yöntemine göre, 44 grup harç numunesi üretilmiştir. Bu gruplardan iki tanesi nano toz içermeyip yalnızca mineral katkı maddeleri ile üretilmiştir (kontrol= şahit numune).

¹ Ürün ve süreci etkileyen faktörlerin performans değeri üzerindeki etkilerini belirleyebilmek için her defasında bir faktör değiştirip diğerlerini sabit tutarak yapılan deney tasarım yöntemi (Şahin 2003).

Karışım hesabı mineral katkısız duruma göre yapılmıştır. Örneğin mineral katkısız karışımın çimento miktarı 531 kg/m^3 iken mineral katkı olarak kullanılan SD çimentonun %5'i (yaklaşık 27 kg/m^3) oranında ikame edilerek kullanılmıştır. Nano toz miktarları da bağlayıcı oranının ($504+27 \text{ kg/m}^3$) %0.5, %1.25 ve %2.5 oranlarında çimento miktarı ile ikame edilerek kullanılmıştır. Sonuçta tüm grupların bağlayıcı miktarı (531 kg/m^3) sabit tutularak sonuçlar karşılaştırılmalı incelenmiştir. UK'li ve diğer tozlarda da aynı şekilde yapılan karışım hesabı Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Karışım oranları (kg/m^3)

Kod	Çimento	NS	NA	NF	Kod	Çimento	NS	NA	NF
S	504	-	-	-	F	451	-	-	-
S0.5NS	501	2,66	-	-	F0.5NS	448	2,66	-	-
S1.25NS	497	6,64	-	-	F1.25NS	444	6,64	-	-
S2.5NS	490	13,28	-	-	F2.5NS	438	13,28	-	-
S0.5NA	501	-	2,66	-	F0.5NA	448	-	2,66	-
S1.25NA	497	-	6,64	-	F1.25NA	444	-	6,64	-
S2.5NA	490	-	13,28	-	F2.5NA	438	-	13,28	-
S0.5NF	501	-	-	2,66	F0.5NF	448	-	-	2,66
S1.25NF	497	-	-	6,64	F1.25NF	444	-	-	6,64
S2.5NF	490	-	-	13,28	F2.5NF	438	-	-	13,28
S0.5NSA	501	1,33	1,33	-	F0.5NSA	448	1,33	1,33	-
S0.5NAF	501	-	1,33	1,33	F0.5NAF	448	-	1,33	1,33
S0.5NSF	501	1,33	-	1,33	F0.5NSF	448	1,33	-	1,33
S1.25NSA	497	3,32	3,32	-	F1.25NSA	444	3,32	3,32	-
S1.25NAF	497	-	3,32	3,32	F1.25NAF	444	-	3,32	3,32
S1.25NSF	497	3,32	-	3,32	F1.25NSF	444	3,32	-	3,32
S2.5NSA	490	6,64	6,64	-	F2.5NSA	438	6,64	6,64	-
S2.5NAF	490	-	6,64	6,64	F2.5NAF	438	-	6,64	6,64
S2.5NSF	490	6,64	-	6,64	F2.5NSF	438	6,64	-	6,64
S0.5NSAF	501	0,89	0,89	0,89	F0.5NSAF	448	0,89	0,89	0,89
S1.25NSAF	497	2,21	2,21	2,21	F1.25NSAF	444	2,21	2,21	2,21
S2.5NSAF	490	4,43	4,43	4,43	F2.5NSAF	438	4,43	4,43	4,43

Diğer bileşenler, bütün karışımlarda sabit olmak üzere, aşağıdaki miktarlardadır:

Su = 213 kg/m^3 , Kum= 1591 kg/m^3 , Akışkanlaştırıcı katkı = 4 kg/m^3 , Köpük kesici= 5.3 kg/m^3

Silis dumanı (yalnız S kodlular için)= 27 kg/m^3 , Uçucu kül (yalnız F kodlular için)= 80 kg/m^3

3.2.4. Kodlama

Çalışmada; silis dumanı S ile uçucu kül F ile kodlanmış olup kontrol numuneleri kontrol numuneleri direkt olarak bu harflerle gösterilmiştir. NS, NA ve NF ile, sırasıyla, nano-SiO₂, nano-Al₂O₃, nano-Fe₂O₃ tozlarını içeren harçlar; NSA, NAF ve NSF ile, sırasıyla, NS+NA, NA+NF ve NS+NF tozlarının ikisinin bir arada kullanıldığı harçlar; NSAF ile ise her üç tozu da içeren harçlar gösterilmiştir. Tozların harçlarda buldukları oran ise yüzde işareti konulmadan S ya da F harfinden hemen sonra yazılmıştır. Örneğin S1.25NSA kodu, toplamda %1.25 oranında NS ve NA tozları içeren silis dumanlı çimento harcını göstermektedir.

3.2.5. Üretilen harçların kalıplara yerleştirilme yöntemi ve kürü

Yerleştirme yöntemi, harçlar da dahil bütün çimento kompozitlerin boşluk yapısı üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Bu nedenle çalışmada, bütün örneklerin hem standart hem de en iyi şekilde yerleşmesinin sağlanabilmesi için, ASTM C 109/C 109M-05 (Anonymous 2005)'de önerilen üç farklı sıkıştırma yöntemi denenmiş ve basınç dayanım değerlerinden hareketle nihai sıkıştırma şekline karar verilmiştir.

I- Elle sıkıştırma: İki tabaka halinde kalıbına dökülen numune, yukarıda numarası belirtilen ASTM standardında verilen esaslara göre sıkıştırılmıştır.

II- Vibrasyonla yerleştirme A: Kalıplara iki tabaka halinde doldurulan numunenin her bir tabakası vibrasyon masasında 10 sn süre ile vibre edilmiştir.

III- Vibrasyonla yerleştirme B: Kalıplara tek tabaka halinde doldurulan harçlar vibrasyon masasında 15 sn süre ile vibre edilmiştir. Son iki yöntemde titreşim süresine karar verilirken harcın segregasyona uğramaması göz önünde bulundurulmuştur.

Deneyler sonunda, vibrasyon masası ile yerleştirilenlerin 7 günlük basınç dayanım değerlerinin elle yerleştirilenlerinkinden daha homojen dağıldığı görülmüştür. Ancak,

iki tabaka halinde vibre etme ile tek tabaka halinde vibre etme arasında basınç dayanımları açısından önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle, ana deneylerde numuneler tek tabaka halinde kalıplarına konulup vibrasyon masasında 15 sn süre ile titreşime tabi tutularak yerine yerleştirilmiştir.

Harçların üretimi TS EN 196-1 (Anonim 2009)'e göre yapılmıştır. Yerleştirme esnasında harç kalıpları vibrasyon masasına sıkıştırılarak oynaması önlenmiştir. Her bir deney için 3 adet numune üretilmiştir. Harçlar üretildikten 1 gün sonra kalıptan çıkarılmış ve deney anına kadar TS EN 12390-2 (Anonim 2010a)'e uygun olarak $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 'deki kirece doygun suda bekletilmiştir.

3.2.6. Taze harç deneyi (Yayılma Tablası deneyi)

Çalışmada taze harç deneyi olarak TS EN 413-2 (Anonim 2010c)'de belirtilen yayılma tablası deneyi yapılmıştır. Yayılma çapını belirlemek için harç, kesik koni şeklindeki kalıba iki tabaka halinde doldurulup her bir tabaka şişleme çubuğu ile 10 kez şişlenmiştir. Bu işlemi takiben, 10-15 s içerisinde kalıp yavaşça ve tam düşey olacak şekilde yukarı çekilip yayılma tablasına, saniyede bir kez olmak üzere 15 düşü yaptırılarak, serbest kalan harcın yayılması temin edilmiştir. Yayılan harç tabakasının çapı kumpasla birbirine dik iki doğrultuda 1 mm hassasiyetinde ölçülüp ortalaması alınarak yayılma değeri bulunmuştur. Sonuçlar Bulgular Bölümü'nde verilmiştir.

3.2.7. Sertleşmiş harç deneyleri

Bu çalışmada harçların mekanik özelliği; basınç dayanımı ve ultrases hızı, fiziksel özelliği ise kılcallık deneyi ile belirlenmiştir. Deney ve analiz sürelerine kadar numuneler su kürü ortamında tutulmuştur. Basınç dayanımı deneyleri erken yaşlar (3. ve 7. gün), standart yaş (28. gün) ve ileri yaşlarda (56. ve 180. gün) yapılmıştır. Deneyler esnasında yükleme hızı 0.4 MPa/sn alınmıştır. Ultrases ölçümleri ise 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120, 150 ve 180. günlerde yapılmıştır.

Kılcallık deneyi ise 180. günde yapılmıştır. Bu deney için numuneler su kürü ortamından alınarak 24 saat süreyle etüvde tutulmuştur. Etüvden çıkarıldıktan sonra soğutulan numuneler, kesik yüzeyleri 0.5 cm batacak şekilde, suya konulmuştur. Diğer yüzeyleri ise su almaması için bantlanmıştır. İlk 24 saat sonra numuneler su içerisinde çıkarılarak nemli bir bezle kurulanmış, tartılmış ve aşağıdaki formülden hareketle kılcallık katsayısı bulunmuştur:

$$K = \frac{Q^2}{A^2 \times t} \dots\dots\dots(3.1)$$

Formüldeki Q, emilen su miktarı (cm³); K, kılcallık katsayısı (cm²/sn); A, numunenin suyla temas ettiği alan (cm²); t, geçen süre (sn) 'dir.

Tozların harçların boşluk yapısı üzerindeki etkisi numunelerin 56. günde Civalı Porozimetre (MIP) ve BET analizi ile boşluk-boyut dağılımı incelenerek belirlenmiştir. Numunelerden örnek alırken 5 cm'lik küp numunelerin birisi 56. günde ek çatlaklar oluşturmaması için yüksek hızda (1 MPa/sn) kırılmış bu numunenin orta bölgesinden örnek parçalar alınmıştır. Zamanla oluşacak olan karbonatlaşma boşluk yapısını etkileyeceğinden (Lawrence *et al.* 2007) deney anına kadar hidrasyonunun durdurulması için asetona batırılmış (Poon *et al.* 2000; Hossain and Lachemi 2007), vakumlanarak desikatörde bekletilmiştir.

X-Işını Kırınımı (XRD) analizlerinde ise CuK α radyasyonlu Cu Xray tüpü kullanılmıştır. Bu analizle, seçilen nano tozların C-S-H jeli miktarında yaptığı değişiklikler tespit edilmesi amaçlanmıştır. Jelin miktarı ise Ca(OH)₂ (Portlandit)'den hareketle dolaylı yoldan belirlenmiştir. Bu amaçla da XRD ile kalitatif ve kantitatif analizler yapıp Portlandit miktarı tespit edilmiş Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ile de bu kristaller görüntülenmiştir. Kantitatif analizler Rietveld Yöntemi'ne göre yapılmıştır. Sonuçlar Araştırma Bulguları'nda verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

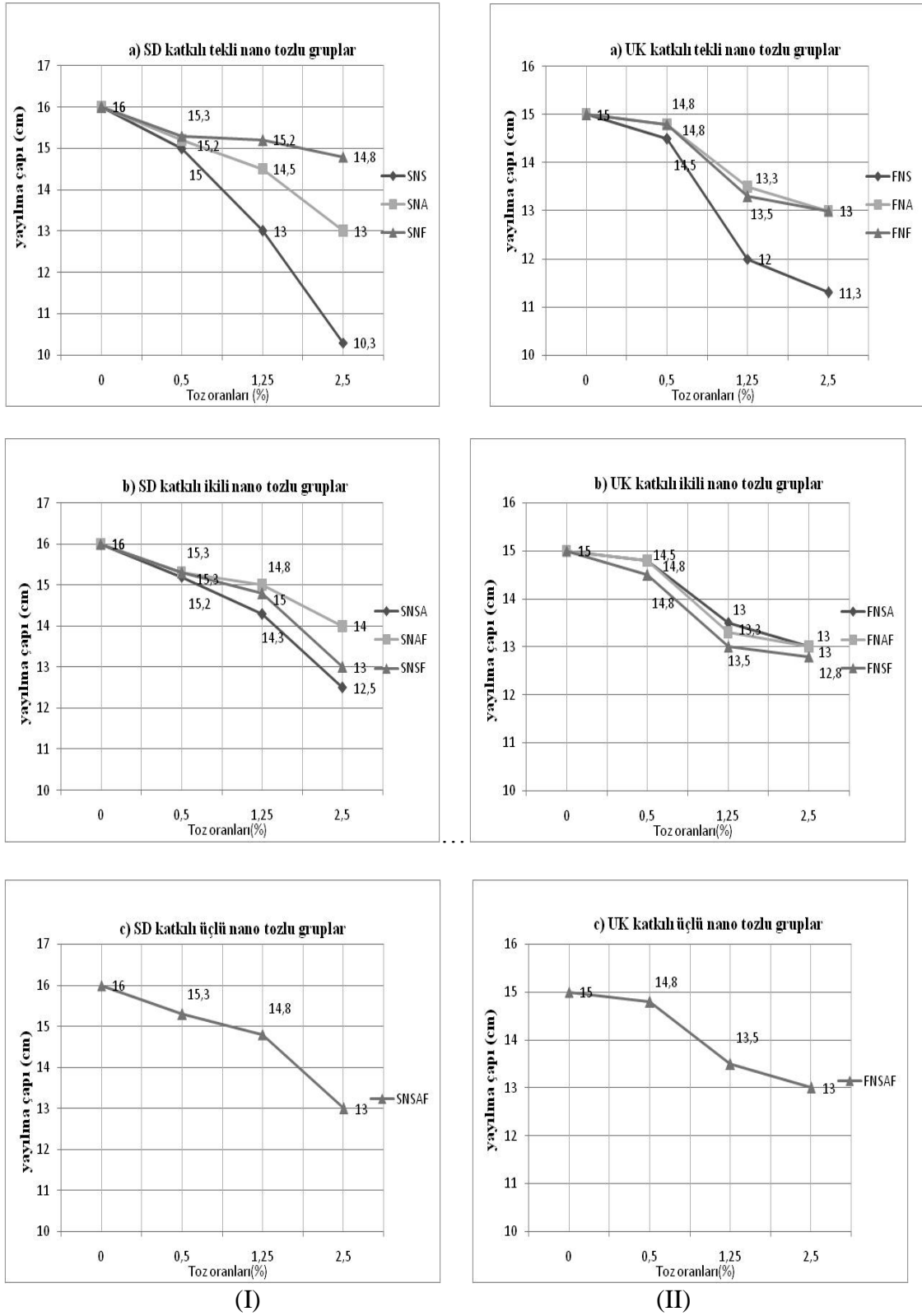
Bu bölüm, deneylerde elde edilen bulguları ve bulgulardan hareketle yapılan değerlendirmeleri içermektedir. Sonuçlar, taze ve sertleşmiş harç deneyleri için ayrı başlıklar altında verilmiştir. Sertleşmiş harç sonuçları, silis dumanı (SD) ve uçucu kül (UK) içeren harçlar için ayrı ayrı ele alınmış olup tozların bu harçlar üzerindeki tekli, ikili ve üçlü etkisi, basınç dayanımı, ultrases hızı, kılcallık ve enstrümental analiz yöntemlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile incelenmiştir.

4.1. Taze Harç Deney Sonuçları

Harç gruplarının yayılma çapları Çizelge 4.1’de, sonuçların silis dumanlı ve uçucu küllü harçların toz içeriğine göre ayrı ayrı olarak çizilen grafikleri ise Şekil 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Yayılma Tablası Deney Sonuçları

No	Kodu	Y. çapı (cm)	No	Kodu	Y. çapı (cm)
1	S (kontrol)	16,0	23	F (kontrol)	15,0
2	S0.5NS	15,0	24	F0.5NS	14,5
3	S1.25NS	13,0	25	F1.25NS	12,0
4	S2.5NS	10,3	26	F2.5NS	11,3
5	S0.5NA	15,2	27	F0.5NA	14,8
6	S1.25NA	14,5	28	F1.25NA	13,5
7	S2.5NA	13,0	29	F2.5NA	13,0
8	S0.5NF	15,3	30	F0.5NF	14,8
9	S1.25NF	15,2	31	F1.25NF	13,3
10	S2.5NF	14,8	32	F2.5NF	13,0
11	S0.5NSA	15,2	33	F0.5NSA	14,5
12	S1.25NSA	14,3	34	F1.25NSA	13,0
13	S2.5NSA	12,5	35	F2.5NSA	12,8
14	S0.5NAF	15,3	36	F0.5NAF	14,8
15	S1.25NAF	15,0	37	F1.25NAF	13,3
16	S2.5NAF	14,0	38	F2.5NAF	13,0
17	S0.5NSF	15,3	39	F0.5NSF	14,6
18	S1.25NSF	14,8	40	F1.25NSF	13,0
19	S2.5NSF	13,0	41	F2.5NSF	12,5
20	S0.5NSAF	15,3	42	F0.5NSAF	14,8
21	S1.25NSAF	14,5	43	F1.25NSAF	13,5
22	S2.5NSAF	13,3	44	F2.5NSAF	13,0



Şekil 4.1. SD katkı (I) ve UK katkı (II) numunelerin yayılma çaplarının nano toz türü ve oranına göre değişimi

Şekil 4.1'den görüldüğü gibi, karışıma nano toz katılması, mineral katkıdan bağımsız olarak, harçların yayılmasını düşürmüştür. Ancak, azalma oranları her iki mineral katkı için de nano toz türü ve oranına bağlı olarak değişmiştir. Bu değişim, nano toz oranının artması ile daha da belirginleşmiştir. En fazla düşüş ise, yine mineral katkıdan bağımsız olarak, %2.5 oranında tekli, ikili ve üçlü nano toz içeren harçlarda görülmüştür.

Tozların tekli kullanımlarında, hem SD hem de UK'li harçlar için, harçların yayılma çapını en fazla düşüren toz NS'dir. En az düşüşe ise SD'lı harçlarda NF tozu, UK'lü harçlarda ise NA ve NF tozları yol açmıştır. SD içeren harçlarda tozların birbirine göre etkisi çok daha belirgin iken UK'li harçlarda NA ve NF tozlarının hemen hemen aynı oranda etki ettikleri söylenebilir. Tüm gruplar içinde en fazla düşüş (%36) ise NS tozu oranının en yüksek olduğu S2.5NS grubunda görülmüştür. (Deney esnasında S2.5NS harç grubunun yerine yerleştirilmesinde de zorluk çekilmiştir.)

Tozların ikili kullanımlarında ise SD içeren harçlarda yayılma çapını NS+NA tozlarının en fazla, NA+NF tozlarının ise en az düşürdüğü tesbit edilmiştir. UK içeren harçlarda ise yayılma çapını düşürmesi bakımından tozların ikili kombinasyonları arasında belirgin bir farkın olmadığı söylenebilir.

Tozların üçlü kullanımda ise her iki mineral katılı harçların yayılma çaplarında da düşüşler gözlemlenmiştir. Bu düşüş; toplam %2.5 oranında üçlü toz içeren harçlardan SD içerenlerde %19, UK içeren harçlarda ise %13 oranında gerçekleşmiştir.

Karışıma nano toz eklenmesi ile yayılma çaplarında görülen düşüşlerin SD içeren harçlarda UK içerenlere göre daha fazla olduğu tesbit edilmiştir. Buradan, özellikle tekli kullanımlarda NS tozunun diğerlerine göre yayılma çapını daha fazla düşürmesi de dikkate alındığında, hem mineral katkı hem de nano tozun inceliklerinin artması ile harçların işlenebilirliklerinin bir göstergesi olan yayılma çapının düşeceği sonucu çıkarılabilir. Nitekim, çalışmada kullanılan silis dumanının inceliği ($200.000 \text{ cm}^2/\text{g}$) uçucu külünkinden ($1947 \text{ cm}^2/\text{g}$)'den daha fazladır. Diğer taraftan, NS, NA ve NF tozların yüzey alanları, sırasıyla, 200 ± 25 , 100 ± 15 ve $20-60 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir (Çizelge 3.6).

4.2. Sertleşmiş Harç Deneyleri Sonuçları

Sertleşmiş harç deneyleri sonuçları, sonuçlar üzerinde yapılan değerlendirilmelerin anlaşılabilirliğini kolaylaştırmak amacıyla, mineral katkı tipi ve nano toz içeriğine göre başlıklandırılarak verilmiştir. Bu amaçla, önce silis dumanı içeren harçlarda nano tozların tekli, ikili ve üçlü kullanımlarının etkisi bütün deney ve analiz sonuçlarından hareketle incelenmiş, ardından aynı yaklaşım uçucu kül içeren harçlara uygulanmıştır. Değerlendirmeler, nano tozların harçların önce fiziko-mekanik özellikleri (basınç dayanımı, ultrases geçiş hızı ve kılcallık deney sonuçları) daha sonra da mikroyapısı (boşluk yapısı (MIP ve BET), görüntüleme (SEM) ve kristalografik (XRD) analiz sonuçları) üzerindeki etkisi göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

4.2.1. Silis dumanı içeren harçlar üzerinde nano tozların etkisi

4.2.1.a. Nano tozların tekli kullanımı

i- Basınç dayanımı sonuçları ve değerlendirilmesi: Tek tip nano toz içeren SD'li harçların basınç dayanımları ile ilgili bilgiler Çizelge 4.2'de, basınç dayanımında zamanla görülen değişimler ise Şekil 4.2'de verilmiştir.

Şekil 4.2'den, referans numuneler dahil, tüm grupların dayanımlarında zamanla artış olduğu görülmektedir. Çizelge 4.2'te verilen A sütunundan da görüldüğü gibi, tekli nano toz içeren bütün harç gruplarındaki artış kontrol numunesinde görülen artıştan (%45) daha fazla olmuştur. Artış oranları ise harcın içerdiği nano toz türü ve miktarına bağlı olarak %51 ila %82 arasında değişen oranlarda gerçekleşmiştir. Yüksek oranda (%2.5) toz içeren örneklerde erken yaşta (3 gün) oranla ileri yaşta (180 gün) görülen dayanım artışları diğer toz oranlarından fazla olmuştur. Ancak, %2.5 oranında nano toz içeren harçların erken yaşlardaki basınç dayanımını kontrol numunesine göre, az ya da çok, düşürmüş olduğu da göz önünde bulundurulmalıdır. Örneğin, S2.5NS grubundaki artış oranı %82 olmasına rağmen bu grubun 180 günlük dayanımı bile kontrol numunesinin 3 günlük dayanımından düşüktür.

Çizelge 4.2. SD'li nano tozlu harçların basınç dayanımları ve kontrole göre değişim oranları

No	Kod	Basınç Dayanımı (MPa)					A*	Kontrole göre değişim (%)					
		3	7	28	56	180		3	7	28	56	180	
1	S	44,7	54,3	56,9	63,9	65,0	45,4						
2	S0.5NS	47,1	57,1	60,8	68,2	72,0	52,7	5,5	5,1	6,9	6,8	10,8	
3	S1.25NS	49,2	59,1	63,6	71,0	75,0	52,6	10,0	8,7	11,7	11,1	15,4	
4	S2.5NS	19,2	21,5	32,2	33,6	35,0	82,1	-57,0	-60,5	-43,4	-47,4	-46,2	
5	S0.5NA	45,1	55,4	60,2	68,3	69,9	54,9	0,9	2,0	5,8	7,0	7,5	
6	S1.25NA	49,6	61,6	68,4	77,8	78,9	59,0	11,0	13,4	20,2	21,8	21,3	
7	S2.5NA	42,2	52,1	60,3	68,4	70,7	67,6	-5,6	-4,1	6,0	7,1	8,8	
8	S0.5NF	48,6	57,1	70,8	73,2	74,6	53,7	8,6	5,2	24,5	14,6	14,8	
9	S1.25NF	44,9	54,7	65,9	66,3	67,6	50,7	0,4	0,7	15,9	3,8	4,1	
10	S2.5NF	43,8	54,0	64,0	65,0	69,4	58,6	-2,0	-0,6	12,5	1,8	6,8	
11	S0.5NSA	47,1	57,5	72,2	73,6	75,1	59,4	5,5	5,8	26,9	15,2	15,6	
12	S1.25NSA	45,5	60,6	67,5	68,6	69,9	53,7	1,8	11,5	18,7	7,4	7,5	
13	S2.5NSA	44,0	53,5	63,3	64,9	67,1	52,6	-1,6	-1,6	11,2	1,7	3,3	
14	S0.5NAF	45,7	55,9	66,2	67,9	69,7	52,5	2,2	3,0	16,4	6,3	7,2	
15	S1.25NAF	38,9	50,8	62,0	65,2	66,1	69,7	-12,9	-6,5	9,0	2,1	1,7	
16	S2.5NAF	43,3	53,7	63,7	66,3	68,8	59,1	-3,2	-1,2	11,9	3,8	5,9	
17	S0.5NSF	43,3	54,4	64,2	66,7	68,5	58,2	-3,1	0,2	12,7	4,4	5,4	
18	S1.25NSF	43,8	53,5	65,8	67,0	67,0	52,9	-1,9	-1,5	15,6	4,9	3,1	
19	S2.5NSF	46,2	55,7	69,5	70,5	72,3	56,7	3,3	2,5	22,2	10,5	11,3	
20	S0.5NSAF	44,4	54,6	67,2	69,9	70,2	57,9	-0,6	0,5	18,0	9,4	8,0	
21	S1.25NSAF	43,5	53,5	66,6	67,9	68,4	57,1	-2,6	-1,4	17,0	6,4	5,2	
22	S2.5NSAF	39,9	50,8	58,0	64,0	67,0	67,7	-10,7	-6,5	2,0	0,3	3,0	

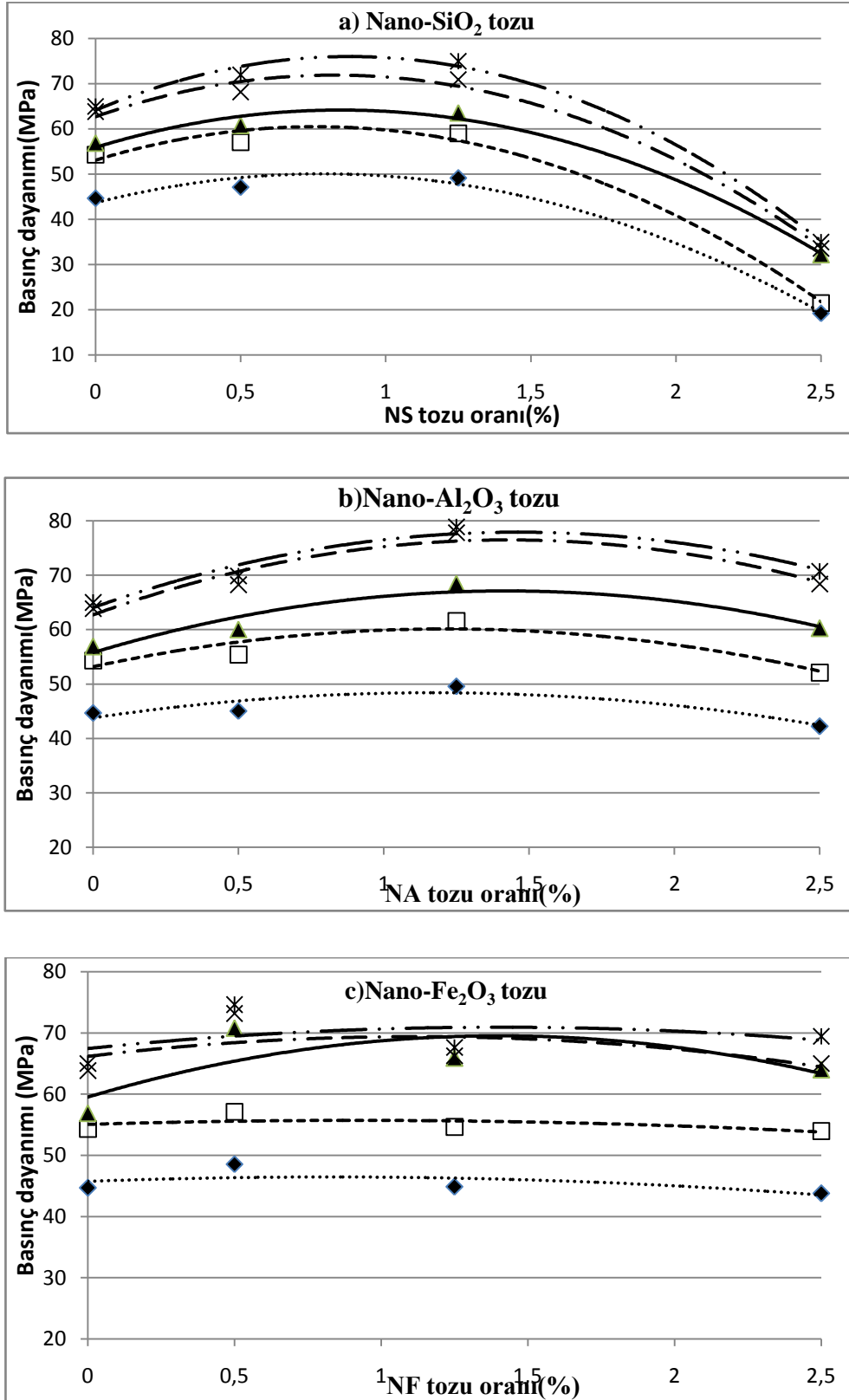
*: A=Harçların 3 günlük basınç dayanımlarına oranla 180 günde artış oranı (%)

%0.5 ve %1.25 oranında katılan NS tozunun harçların basınç dayanımını, kontrol numunelerine göre, her yaşta artırmış olduğu Çizelge 4.2'den görülmektedir. Artış oranının %5 ila %15 arasında değiştiği bu toz oranlarında NS erken yaşlarda dayanımı artırmış olması sonucu (4.1-4.5 denklemlerinde açıklanan nedenlerden dolayı) Ye *et al.* 2007 ve Senff *et al.* 2009 ile uyumlu çıkmıştır. Jo *et al.* 2007 ve Givi *et al.* 2010'a benzer şekilde ileri yaşlardaki artış oranları erken yaşlardakinden daha fazla olmuştur. Bu sonuçlar NS tozunun, puzolanların gösterdiği etkiye benzer şekilde, zaman ilerledikçe dayanımdaki artışı daha da belirginleştirdiğini göstermektedir. %2.5 oranında NS tozu içeren numunelerde (S2.5NS grubu) ise, kontrol numunelerine göre,

%43 ila %61 arasında değişen oranlarda dayanım azalması tesbit edilmiştir. Bu iki sonuç, silis dumanı içeren çimento harçlarının basınç dayanımlarının NS tozu katılımı ile artırılabilceğini ancak NS tozu kullanımının bir üst sınırı olduğunu göstermektedir.

NA içeren harçlarda ise, S2.5NA grubunun 3 ve 7 günlük dayanımları hariç, nano toz bütün yaşlardaki harçların dayanımlarını artırmıştır. Özellikle NA tozunun erken yaşlardaki dayanımı artırabileceği sonucu Campillo *et al.* 2007 ile uyumlu çıkmıştır. Çizelge 4.2'de verilen oranlardan, Li *et al.* 2006'daki gibi belli bir üst sınır geçmemek koşulu ile, NA tozunun miktarının artmasının harcın dayanımını artıracığı ve bu artışın, puzolanik etki gibi, ilerleyen yaşlarda çok daha belirgin hale geleceği sonucu çıkarılabilir. Ayrıca S2.5NA grubunun 3. ve 7. günlerdeki basınç dayanımı azalışı %2.5NS katkılı harçlarla kıyaslandığında daha az olmaktadır. Bu sonucun nedeni olarak NS'nin yüzey alanının NA'ya göre daha fazla olması ve bunun da topaklaşmaya neden olduğu düşünülmektedir. İleri yaşlardaki dayanım artışını %2.5 oranında NA içeren karışımlar teyid etmektedir. Nitekim, %2.5 NA tozu içeren harçların erken yaşlardaki basınç dayanımı kontrol numunesinden düşük olmasına rağmen ilerleyen yaşlardaki dayanımı kontrol numunesininkinden %7-%9 arasında daha fazla çıkmıştır. Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2(b)'den, %1.25 oranındaki NA tozunun harçların basınç dayanımını en fazla artırdığı görülmektedir.

NF tozu da, S1.25NF ve S2.5NF gruplarının erken dayanımları hariç, harçların basınç dayanımlarını artırmıştır. Çizelge 4.2 (c) 'den, NF tozunun harçların basınç dayanımını üzerindeki etkisinin 28. günde çok daha belirgin olduğu görülmektedir. En yüksek artış oranları ise %0.5 oranında NF tozu katılan numunelerde görülmüştür. NF içeren harçlarda toz oranının arttıkça, erken yaşlarda daha fazla olmak üzere, bütün yaşlarda dayanımda düşme eğilimi görülmüştür. Ancak, %2.5 oranında NF tozu içeren harçların 180. gündeki dayanım artışının (%7) 56. gündeki dayanım artışından (%2) fazla çıkmış olması, daha ileri yaşlarda (örneğin 1 ya da 5 yıl gibi) yüksek oranda NF tozu içeren harçların dayanımlarının daha da artacağına işaret etmektedir. Aynı durum NA tozu için de geçerlidir.

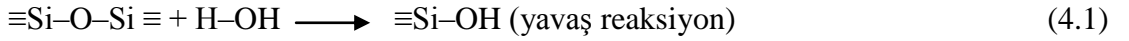


Şekil 4.2. SD içeren harçların 3, 7, 28, 56 ve 180 günlük basınç dayanımlarının tekli nano tozların türü ve oranına bağlı olarak değişimi

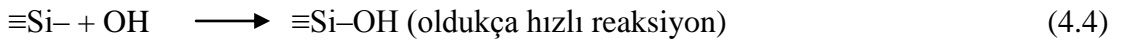
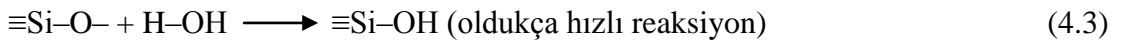
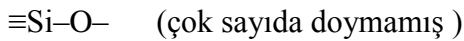
SEM incelemelerinde nano toz katılması ile harçların içyapılarının, kontrollerine göre, daha da yoğunlaştığı görülmüştür (Şekil 4.3). Şekil 4.3 (a)'da yalnızca silis dumanı içeren (nano toz katılmamış) harca, (b)'de yalnızca uçucu kül içeren (nano toz katılmamış) harca, c)'de ise harçların performansını en çok artıran karışımlardan biri olan %1.25 oranında nano-SiO₂ içeren silis dumanlı harca (S1.25NS) ait SEM görüntüleri verilmiştir. Her üç görüntü de 20.000 büyütme ile elde edilmiş olup harçların içyapılarının a ve b'de boşluklu, c'de ise yoğun olduğu görülmektedir.

NS tozlu harçlarda görülen yoğun yapı hem tozun boşlukları doldurucu etkisinden hem de CH ile reaksiyona girerek yeni C-S-H ları oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Li *et al.* 2004b; Givi *et al.* 2007). Yüzey alanının büyüklüğünden dolayı NS ile SD'nin reaksiyonları arasında aşağıdaki gibi bazı farklar bulunmaktadır:

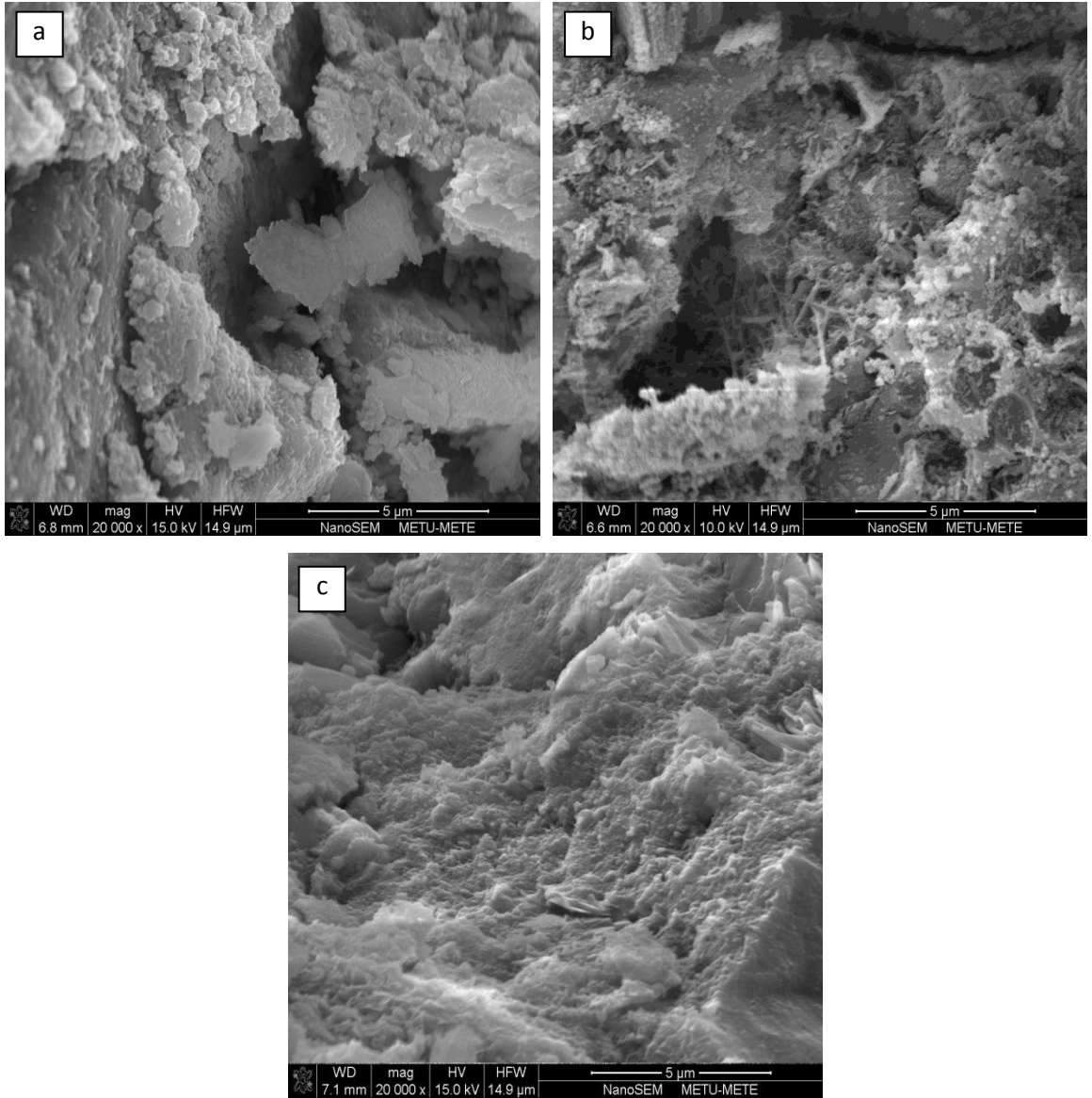
SD katkısı ile oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



NS katkısı ile:

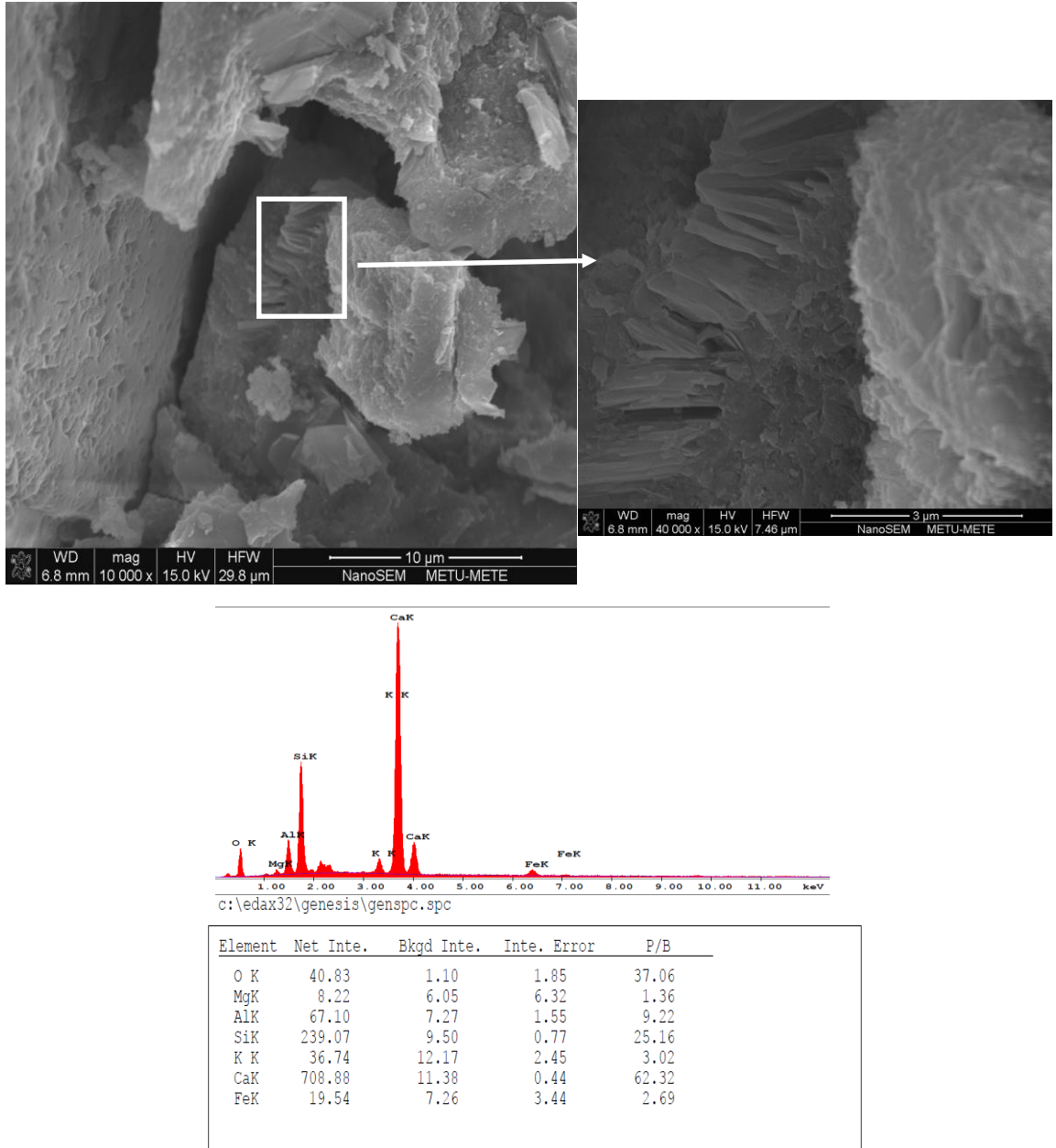


Bu ifadelerden de görülebileceği gibi NS'li kompozitlerde çok sayıda doymamış halde olan ve yüzeyde bulunan bağların etkisiyle SD'lilerden farklı olarak reaksiyonlar oldukça hızlı ve daha fazla alanda gerçekleştiğinden daha yoğun yapılar oluşmaktadır. Bu durum özellikle erken yaşlarda dayanım artışına neden olmaktadır (Ye *et al.* 2007)



Şekil 4.3. SD, UK ve %1.25 oranında NS içeren silis dumanlı harçlar'a ait SEM görüntüleri (a) SD içeren harçların kontrol numunesi (S) (b), UK içeren harçların kontrol numunesi (F)ve (c) %1.25 oranında NS içeren silis dumanlı harçlar (S1.25NS)

Çalışmada özellikle agrega-çimento hamuru arayüzeyindeki boşluklar ve CH dizilimlerinin nano toz içermeyen harçlarda daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Aşağıda silis dumanı içeren kontrol numunelerinden alınmış SEM görüntülerinde bu durum gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Nano toz katılmamış örnekler (S)'deki arayüzey boşlukları ve CH dizilimini gösteren SEM görüntüleri

ii-Ultrases geçiş hızı açısından yapılan değerlendirilmesi: SD içeren harçlar üzerinde ölçülen ultrases hızı sonuçları ve bu hızların kontrol numunesine göre değişimi Çizelge 4.3'de, hızların tekli nano toz türü ve oranına göre zamanla değişimleri ise Şekil 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. SD'li nano tozlu harçların ultrases geçiş hızı değerleri ve kontrole göre değişim oranları

	Ultrases Geçiş Hızları (m/sn)									A*	Kontrolle göre Değişim Oranları (%)								
	3	7	14	28	56	90	120	150	180		3	7	14	28	56	90	120	150	180
S	4302	4389	4402	4467	4500	4527	4554	4554	4568	6									
S0.5NS	4372	4403	4486	4486	4526	4559	4587	4614	4618	6	1,6	0,3	1,9	0,4	0,6	0,7	0,7	1,3	1,1
S1.25NS	4392	4429	4468	4494	4520	4575	4589	4603	4628	5	2,1	0,9	1,5	0,6	0,4	1,1	0,8	1,1	1,3
S2.5NS	3941	4029	4152	4267	4316	4366	4392	4403	4385	11	-8,4	-8,2	-5,7	-4,5	-4,1	-3,6	-3,6	-3,3	-4,0
S0.5NA	4299	4393	4400	4458	4478	4532	4559	4559	4572	6	-0,1	0,1	0,0	-0,2	-0,5	0,1	0,1	0,1	0,1
S1.25NA	4395	4400	4437	4469	4582	4582	4582	4590	4638	6	2,2	0,3	0,8	0,1	1,8	1,2	0,6	0,8	1,5
S2.5NA	4180	4273	4292	4384	4484	4489	4490	4493	4497	8	-2,8	-2,6	-2,5	-1,9	-0,4	-0,8	-1,4	-1,3	-1,6
S0.5NF	4380	4400	4445	4491	4569	4569	4564	4564	4626	6	1,8	0,2	1,0	0,5	1,5	0,9	0,2	0,2	1,3
S1.25NF	4186	4341	4397	4397	4416	4429	4442	4455	4455	6	-2,7	-1,1	-0,1	-1,6	-1,9	-2,2	-2,5	-2,2	-2,5
S2.5NF	4308	4364	4434	4447	4480	4481	4494	4494	4494	4	0,2	-0,6	0,7	-0,4	-0,4	-1,0	-1,3	-1,3	-1,6
S0.5NSA	4339	4389	4434	4546	4574	4590	4597	4597	4607	6	0,9	0,0	0,7	1,8	1,6	1,4	0,9	0,9	0,9
S1.25NSA	4388	4413	4452	4498	4531	4545	4572	4586	4599	5	2,0	0,5	1,1	0,7	0,7	0,4	0,4	0,7	0,7
S2.5NSA	4253	4325	4343	4419	4492	4529	4553	4550	4575	8	-1,1	-1,5	-1,3	-1,1	-0,2	0,0	0,0	-0,1	0,2
S0.5NAF	4304	4340	4422	4485	4554	4580	4587	4587	4587	7	0,1	-1,1	0,5	0,4	1,2	1,2	0,7	0,7	0,4
S1.25NAF	4270	4295	4371	4476	4509	4522	4536	4549	4549	7	-0,7	-2,1	-0,7	0,2	0,2	-0,1	-0,4	-0,1	-0,4
S2.5NAF	4282	4355	4406	4478	4506	4530	4571	4565	4572	7	-0,5	-0,8	0,1	0,3	0,1	0,1	0,4	0,2	0,1
S0.5NSF	4199	4242	4410	4470	4522	4539	4552	4565	4570	9	-2,4	-3,3	0,2	0,1	0,5	0,3	-0,1	0,2	0,0
S1.25NSF	4212	4278	4359	4455	4495	4500	4532	4535	4555	8	-2,1	-2,5	-1,0	-0,3	-0,1	-0,6	-0,5	-0,4	-0,3
S2.5NSF	4286	4341	4404	4481	4512	4526	4560	4577	4600	7	-0,4	-1,1	0,1	0,3	0,3	0,0	0,1	0,5	0,7
S0.5NSAF	4328	4402	4441	4493	4519	4533	4573	4573	4587	6	0,6	0,3	0,9	0,6	0,4	0,1	0,4	0,4	0,4
S1.25NSAF	4282	4355	4406	4478	4484	4524	4565	4565	4577	7	-0,5	-0,8	0,1	0,3	-0,4	-0,1	0,2	0,2	0,2
S2.5NSAF	4286	4341	4404	4469	4502	4522	4556	4567	4576	7	-0,4	-1,1	0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,3	0,2

*: A = Harçların 3 günlük ultrases hızlarının 180 gündeki artış oranı (%)

Şekil 4.5'den görüldüğü gibi, referans numuneler dahil tüm grupların ultrases geçiş hızlarında, basınç dayanımlarında olduğu gibi, zamanla artış görülmüştür. 3 günlük hızlara kıyasla 180. günün sonunda görülen artış yüzdeleri; S2,5NS grubunda %11, diğer gruplarda ise %4 ila %9 arasında değişen oranlarda gerçekleşmiştir.

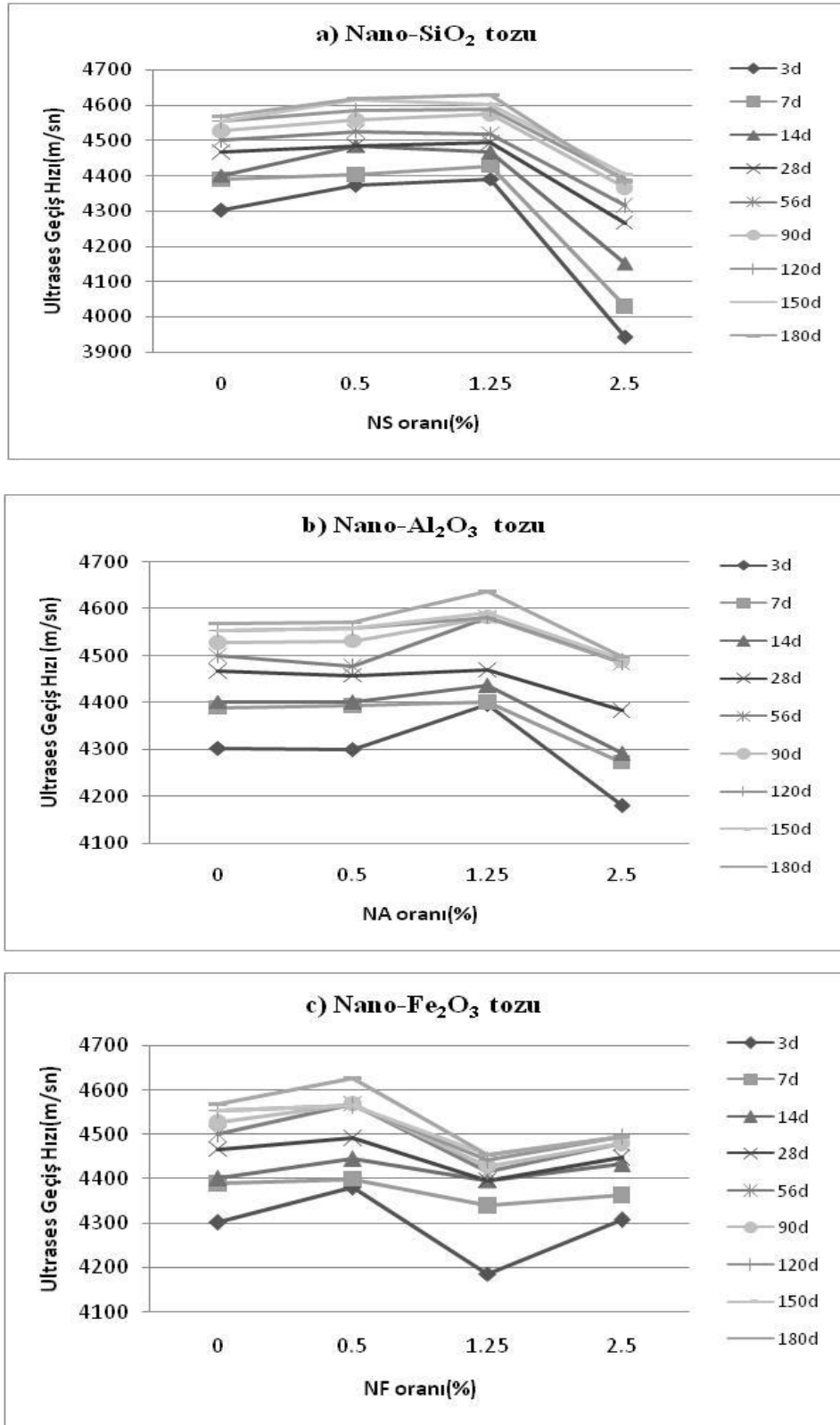
%0.5 ve %1.25 oranındaki NS tozunun SD katkılı grupların dayanımlarını artırmış olup artış oranı S0.5NS ve S1.25NS grubunda 3. ve 14. günde %1.5-2.1, diğer yaşlarda ise

%0.3-1.3 oranları arasındadır. Bu sonuçlar, basınç dayanımındaki artış oranları ile karşılaştırıldığında, ultrases geçiş hızlarındaki artışın daha az olduğunu göstermektedir.

%2.5 oranında NS tozu içeren numunelerde (S2.5NS grubu) ise, basınç dayanım sonuçları ile paralel olarak, ciddi oranda dayanım azalması söz konusudur (Şekil 4.5(a)). Düşüş oranları, erken yaşlarda daha fazla ilerleyen yaşlarda ise nispeten azdır (Çizelge 4.3). Bu sonuçlar SD içeren çimento harçlarının ultrases geçiş hızlarında NS tozu katılımı ile miktar artış olabileceğini ancak NS tozu miktarının bir üst sınırı olduğunu göstermektedir. Bu çalışma sınırları içerisinde %1.25'in üzeri olarak belirlenen bu üst sınırın olumsuz etkisi haçların yaşları ilerledikçe azalmaktadır.

NA tozu içeren numunelerin 3 günlük ultrases geçiş hızlarına kıyasla 180 günlük hızlarındaki artışın S0.5NA ve S1.25NA gruplarında %6, S2.5NA grubunda ise %8 oranında olduğu tesbit edilmiştir (Çizelge 4.3). İlk iki grubun artışı kontrol numunesinde görülen artışa eşittir. S2.5NA grubunda görülen %8'lik artış oranı ise, NA tozunun erken yaşlardaki harçların ultrases hızlarını düşürmesine (hatta mutlak değerce bu grubun hızlarının kontrol numunesinden daha düşük olmasına) rağmen, %2.5 oranındaki NA tozunun olumsuz etkisinin zamanla azalmasını göstermesi açısından anlamlıdır. Buradan, daha ileri yaşlarda (örneğin 1 yıl gibi) NA tozu içeren harçların dayanımlarının kontrol numunesine yaklaşabileceği, belki de geçebileceği, sonucu çıkarılabilir.

Harçlara %0.5 oranında NA tozunun katılması ultrases hızlarında her hangi bir değişikliğe yol açmamıştır. %1.25 oranında NA tozu katılması ultrases hızını %0.1-2.2 arasında değişen oranlarda ve dalgalı bir seyir izleyerek artırmış %2.5 oranı ise bütün yaşlarda düşürmüştür (Çizelge 4.3). Ayrıca, NS tozunun aynı oranı ile karşılaştırıldığında, %2.5 oranında NA tozu katılan numunelerdeki hız düşüşünün NS tozu katılan numunelerde görülen azalmadan çok daha az olduğu yine Çizelge 4.3'den görülmektedir. Bu verilerden, basınç dayanımında olduğu gibi, NA tozunun ideal oranının %1.25 olduğu ve NA toz oranının artması ile harçlarda görülen olumsuzlukların NS tozu düzeyinde olmayabileceği sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.5. SD içeren harçların 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120, 150 ve 180 günlük ultrases geçiş hızlarının tekli nano tozların türü ve oranına göre değişimi

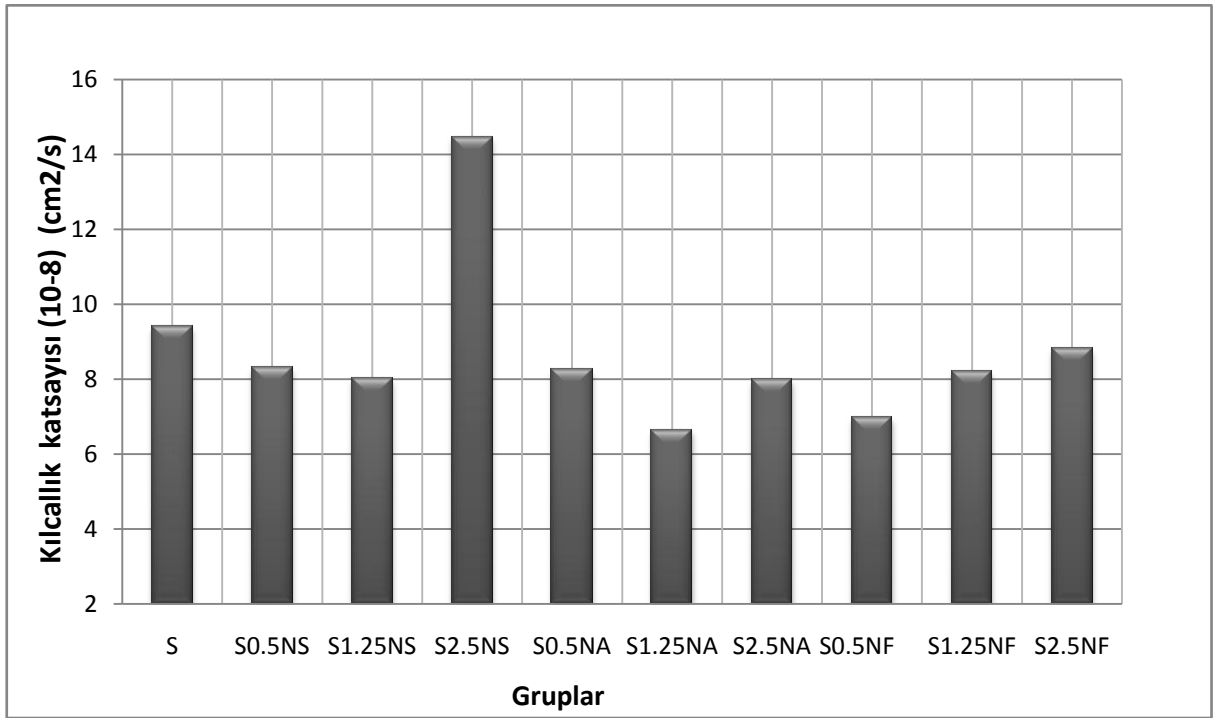
NF tozu içeren harçların ultrases hızlarında değişim ise ilginç bir seyir izlemiştir. Bu grupta %0.5 oranında NF katılması ile ultrases hızları %0.2-1.8 arasında değişen oranlarda artmış iken %1.25 ve %2.5 oranında NF içeren harçların ultrases hızları kontrollerine göre düşmüştür (Şekil 4.5 (c)). En fazla düşüş ise, NS ve NA tozlarının aksine, %1.25 oranında NF içeren harçlarda görülmüştür. Bu sonuç, basınç dayanımında olduğu gibi, ultrases hızında da NF tozunun en iyi oranının %0.5 olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, %0.5 ve %1.25 oranında NF tozu içeren harçların 3 günlüklerine göre 180. gündeki hız artış oranlarının kontrol numunesi ile aynı (%6), %2.5 oranında NF tozu içeren harçların ise kontrolünkinden daha düşük çıkmış olduğu Çizelge 4.3'den görülmektedir.

iii-Kılcallık deney sonuçları ve değerlendirilmesi: SD içeren harçların 180 günlük kılcallık deneyi sonuçları Çizelge 4.4'de, bu sonuçlardan hareketle çizilen tekli toz içeren harçların grafikleri ise Şekil 4.6'da verilmiştir.

Şekilden 4.6'dan da görüldüğü gibi, %2.5 oranında NS içeren karışım hariç, tekli tozlar harçların kılcallık değerlerini düşürmüştür. Bu düşüş, kontrol numunesine göre, S0.5NS ve S1.25NS gruplarında, sırasıyla, %12, %15; S0.5NA, S1.25NA ve S2.5NS gruplarında, sırasıyla, %12, %29 ve %15; S0.5NF, S1.25NF ve S2.5NF gruplarında ise, sırasıyla, %26, %13 ve %6 oranlarında olmuştur. %2.5 oranında NS tozu katılması ise harcın kılcallığını %54 oranında artırmıştır. Bu oranlardan görüldüğü gibi, harçlara düşük oranlarda NS tozu katılması harcın geçirimsizliğini düşürmüş, buna karşın, yüksek oranda katılması ise büyük oranda artırmıştır. Diğer taraftan, NA tozu en düşük (%0.5) ve en yüksek (%2.5) oranda katıldığında harcın kılcallığını biraz, ara değerde (%1.25) katıldığında ise çok fazla düşürmüştür. NF tozunda ise toz miktarı arttıkça kılcallıkta artmıştır.

Bu çalışmada, harçların kılcallıklarının nano tozun türüne ve oranına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. NS ve NA tozlarında %1.25 oranı en iyi sonucu vermişken NF'de %0.5 oranı en iyi sonucu vermiştir. Tozların kılcallık değerlerini düşürmesi harçlarda bulunan nano ve mikro düzeydeki boşlukların bir kısmının bu tozlar

tarafından doldurulması ile açıklanabilir. Diğer taraftan, bu sonuçlar diğer deneylerle paralellik göstermekte olup basınç dayanımı ve ultrases geçiş hızı yükselten toz türleri ve oranları numunelerin kılcallık değerlerini de düşürmüştür.



Şekil 4.6. SD içeren tekli nano tozlu harçların kılcallık değerleri

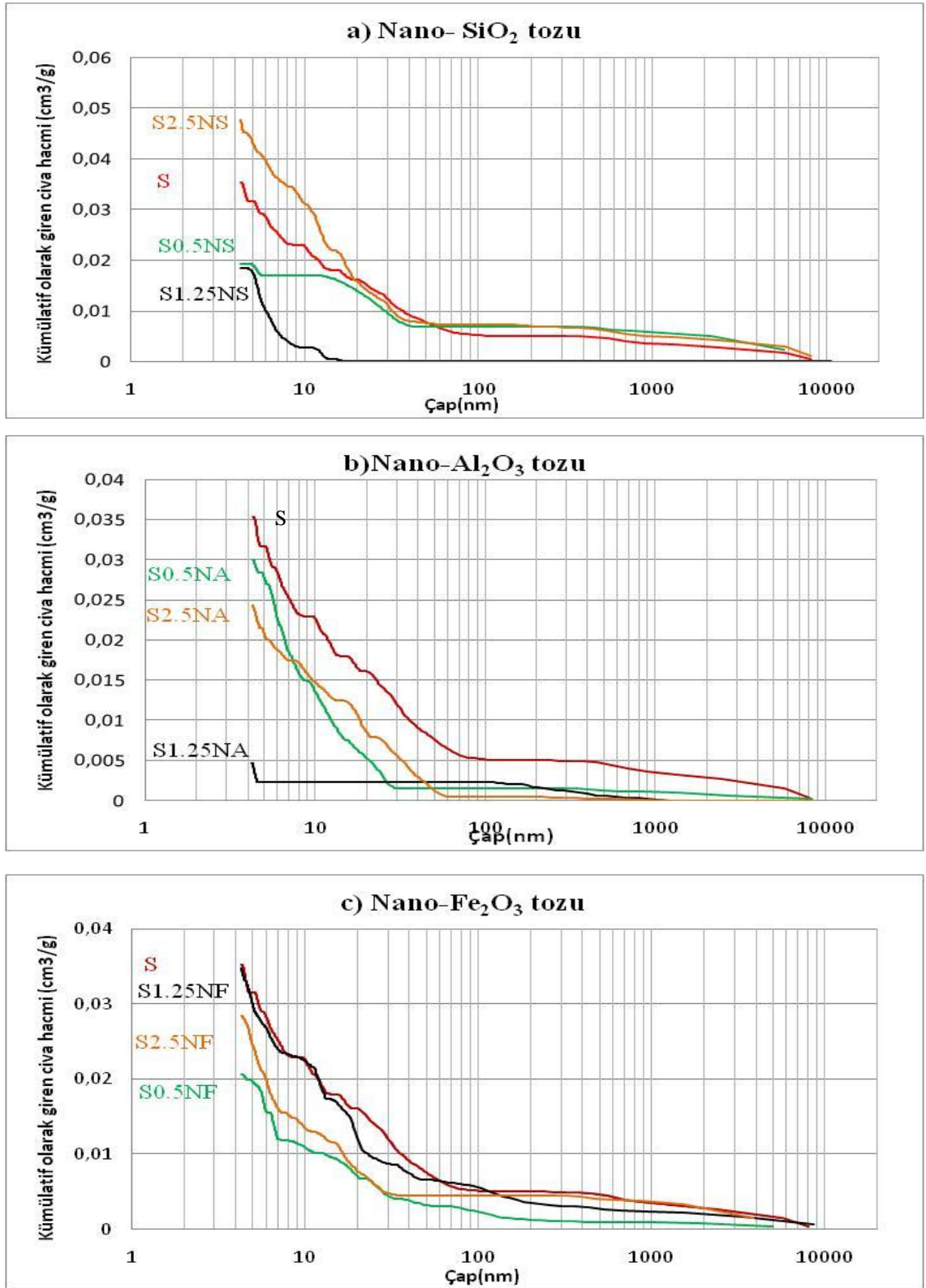
Çizelge 4.4. SD'li nano tozlu harçların 180 günlük kılcallık deneyi sonuçları

No	Kod	Kılcallık değerleri		No	Kod	Kılcallık değerleri	
		Sonuç (cm ² /sn)	Değişim (%)			Sonuç (cm ² /sn)	Değişim (%)
1	S (kontrol)	9,4	-	12	S1.25NSA	7,8	-17
2	S0.5NS	8,3	-12	13	S2.5NSA	8,4	-11
3	S1.25NS	8,0	-15	14	S0.5NAF	8,2	-13
4	S2.5NS	14,5	+54	15	S1.25NAF	8,3	-12
5	S0.5NA	8,3	-12	16	S2.5NAF	8,2	-13
6	S1.25NA	6,6	-29	17	S0.5NSF	8,3	-12
7	S2.5NA	8,0	-15	18	S1.25NSF	8,1	-14
8	S0.5NF	7,0	-26	19	S2.5NSF	7,8	-17
9	S1.25NF	8,2	-13	20	S0.5NSAF	7,6	-19
10	S2.5NF	8,8	-6	21	S1.25NSAF	8,0	-15
11	S0.5NSA	6,7	-29	22	S2.5NSAF	8,7	-8

iv- MIP analizleri sonuçları ve boşluk yapısı ile ilgili değerlendirilmesi: Tek tip nano toz içeren harçlar üzerinde yapılan MIP analizlerinden elde edilen eğriler Şekil 4.7’de, numunelere giren kümülatif civa hacmi değerleri ise Çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelge 4.5’de, ayrıca, harçların porozite değerleri ile, Kuramsal Temeller bölümündeki Çizelge 2.5’de verilen Mindess *et al.* (2002)’nin sınıflandırması esas alınarak belirlenen çap aralığındaki boşlukların dağılım yüzdeleri de verilmiştir. Çizelgede belirtilen oranlar, ilgili boşluk aralığındaki civa hacminin toplam civa hacmine oranlanması ile elde edilmiştir. Örneğin, S (kontrol) numunesin 4-10 nm arasındaki boşlukların oranı tüm boşluk hacminin %36’sıdır.

Çizelge 4.5’den görüldüğü gibi, nano tozlar katılması ile harçların boşluk miktarlarında önemli oranda değişiklikler olmuştur. Nitekim, harçlara %0.5 oranında NS tozu katılması ile %45, %1.25 oranında katılması ile %48 oranında giren civa miktarında azalma olduğu, buna karşın, %2.5 oranında NS tozu katılmasının civa miktarını %43 oranında artırdığı tesbit edilmiştir (Çizelge 4.5). Buradan NS tozu içeren harçlar içinde en fazla boşluğa sahip olan grubun S2.5NS, en az gözenekliliğe sahip olanın ise S1.25NS grubu olduğu sonucu çıkmaktadır.

%2.5 oranında NS katılması ile harçların boşluk miktarlarının artmasının üretim esnasında yaşanan işlenebilme kaybı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.1’den de görülebileceği üzere SD içeren harçlara %2.5 oranında NS katılması yayılma çapını %36 oranında azaltmıştır. Çalışmada kullanılan tozlar içerisinde en yüksek yüzey alanına sahip ($200\pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$) olan bu toz türünün miktarının artırılması taneciklerin kendi aralarında birleşmesine yol açmakta, dolayısı ile de, tozlar karışım içinde homojen dağılamamaktadır. Kuo *et al.* (2006)’da bu düşüncede olduğunu belirtmiştir. Bu durum boşluk miktarını artırdığı gibi basınç dayanımı ve ultrases geçiş hızlarını da düşürmektedir.



Şekil 4.7. SD içeren harçların MIP ile belirlenen boşluk yapısı üzerine tekli nano tozların türü ve oranının etkisi

Çizelge 4.5. SD'li nano tozlu harçların MIP analizleri sonuçları, harçların porozitesi ve boşluk oranları

No	Kod	Toplam giren civa hacmi (cm ³ /g)	Porozite (%)	Çap (nm) aralığına göre boşluk oranları (%)					
				4-10	10-50	50-100	100-500	500-1000	>1000
1	S (kontrol)	0,0353	4,42	36	42	7	2	4	9
2	S0.5NS	0,0193(-45)	2,12(-52)	12	52	-	-	5	31
3	S1.25NS	0,0184(-48)	1,81(-59)	86	14	-	-	-	-
4	S2.5NS	0,0505(+43)	4,83(9)	39	45	1	2	3	10
5	S0.5NA	0,0299(-15)	3,1(-30)	55	40	1	1	-	3
6	S1.25NA	0,0047(-87)	0,58(-87)	50	-	-	36	8	6
7	S2.5NA	0,0245(-31)	2,71(-39)	40	55	3	1	-	1
8	S0.5NF	0,0207(-41)	2,44(-45)	47	38	5	6	-	4
9	S1.25NF	0,0349(-1)	3,88(-12)	35	46	3	8	1	7
10	S2.5NF	0,0284(-20)	2,56(-42)	52	32	-	1	1	14
11	S0.5NSA	0,0103(-71)	1,36(-69)	-	78	-	-	2	20
12	S1.25NSA	0,0124(-65)	1,6(-64)	80	-	-	-	3	17
13	S2.5NSA	0,0335(-5)	3,62(-18)	36	50	8	-	1	5
14	S0.5NAF	0,0279(-21)	2,67(-40)	66	23	-	-	2	9
15	S1.25NAF	0,0207(-41)	2,45(-45)	45	23	-	-	6	26
16	S2.5NAF	0,0253(-28)	4(-9)	17	46	7	7	3	20
17	S0.5NSF	0,0281(-20)	2,79(-37)	50	30	-	7	10	3
18	S1.25NSF	0,0224(-37)	2,66(-40)	19	17	20	-	8	36
19	S2.5NSF	0,0182(-48)	2,02(-54)	45	37	-	-	2	16
20	S0.5NSAF	0,0192(-46)	2,21(-50)	36	46	-	1	2	15
21	S1.25NSAF	0,0018(-95)	0,19(-96)	-	-	-	-	15	85
22	S2.5NSAF	0,0299(-15)	3,1(-30)	55	40	-	1	1	3

Not: Parantez içindeki değerler, kontrol numunesine göre değişimi göstermektedir (%).

SD içeren harçlara NA tozu katılması ile kümülatif olarak giren civa hacmi ve porozite düşmüş değerler almış ve en düşük değer S1.25NA grubunda görülmüştür. Kontrol(S)'e göre yüzdesel olarak kümülatif giren civa hacminin azalması S0.5NA, S1.25NA ve S2.5NA gruplarında, sırası ile, %15, %87 ve %31 oranlarında olmuştur (Çizelge 4.5). Basınç dayanımı ve porozite açısından da en iyi performansı S1.25NA grubu göstermiştir. S0.5NA grubunda 2.5 ile 10 nm arası boşluklar artış göstermiştir. Hatta 50 nm'den küçük boşluklar tüm boşlukların %95'idir. Buradan büyük boşlukların filler etkisi ile daha küçük boşluklara dönüştüğü söylenebilir. 50 nm'nin üzerindeki boşluklar

ise azalmıştır. S1.25NA grubunda, kontrole göre, 2.5-10 nm ve 100-1000 nm arası boşlukların arttığı, 10-100 nm arası boşlukların kaybolduğu söylenebilir. Bu grupta boşluklar daha küçük boşluklara dönüşmüştür. S2.5NA grubunda ise kontrole göre 50 nm'den küçük boşluklar artmış, 50 nm'den büyükleri ise azalmıştır. Özellikle 10-50 nm arasındaki boşluklarda artış belirgindir. Boşlukların % 95'i 50 nm'den küçüktür (Şekil 4.7 (b)).

NF katkılı gruplarda kümülatif olarak giren civa hacmi kontrole göre daha düşük değerler almıştır. En düşük değer (%41) ise S0.5NF grubunda görülmüştür. Tüm grupların boşluk yapısı eğrileri benzer olup kontrol numunesinin porozitesine göre S0.5NF, S1.25NF ve S2.5NF gruplarının porozitesi, sırasıyla, %45, %12 ve %42 oranlarında azalmıştır. Bu durum diğer deneylerle paralellik göstermektedir. NF tozu içeren harçların boşluk miktarı üzerinde %1.25 oranına göre %0.5 ve %2.5 oranlarının daha iyi sonuçlar vermesi toz miktarının artması ile boşluk miktarının nasıl değiştiğini açıklamakta zorluk çıkarmaktadır. Çünkü bu sonuçlar topaklaşma etkisi ile açıklanamaz. Bu konu üzerinde daha ayrıntılı çalışmaların yapılması gerekir.

%0.5 oranında NF tozu katılması ile harçların 2.5-10 nm ve 100-500 nm arası arasındaki boşlukları artmış, 500-1000 nm arasındaki boşluklar kaybolmuş 1000 nm'nin üzeri boşluklar ise azalmıştır (Şekil 4.7). 2.5-10 nm arasındaki boşlukların artmasıyla dayanımın arttığı söylenebilir. %2.5 oranında NF tozu katılan (S1.25NF) grupta ise kontrole göre 50-100 nm arası ve 500 nm'den büyük boşluklar azalmış, ancak, 100-500 nm arasındakiler artmıştır. 2.5-10 nm arası boşlukların ise kontrolden çok fazla bir farkı yoktur. S2.5NF grubu ise kontrole göre 2.5-10 nm arasındaki ve 1000 nm'den büyük boşlukları artırmış, 10-1000 nm aralığındakileri ise azaltmıştır. Tozların kendi boyutlarındaki boşluk aralıklarını azaltmaları filler etkisi ile açıklanabilir.

v- BET analizi sonuçları ve yüzey alanı açısından boşluk yapısının değerlendirilmesi: Tek tip nano toz içeren harçlar üzerinde yapılan BET analizlerinden elde edilen eğriler Şekil 4.8'de, numunelerdeki boşlukların yüzey alanları ile BET ile belirlenebilen aralıklardaki boşlukların oranları Çizelge 4.6'da verilmiştir. BET

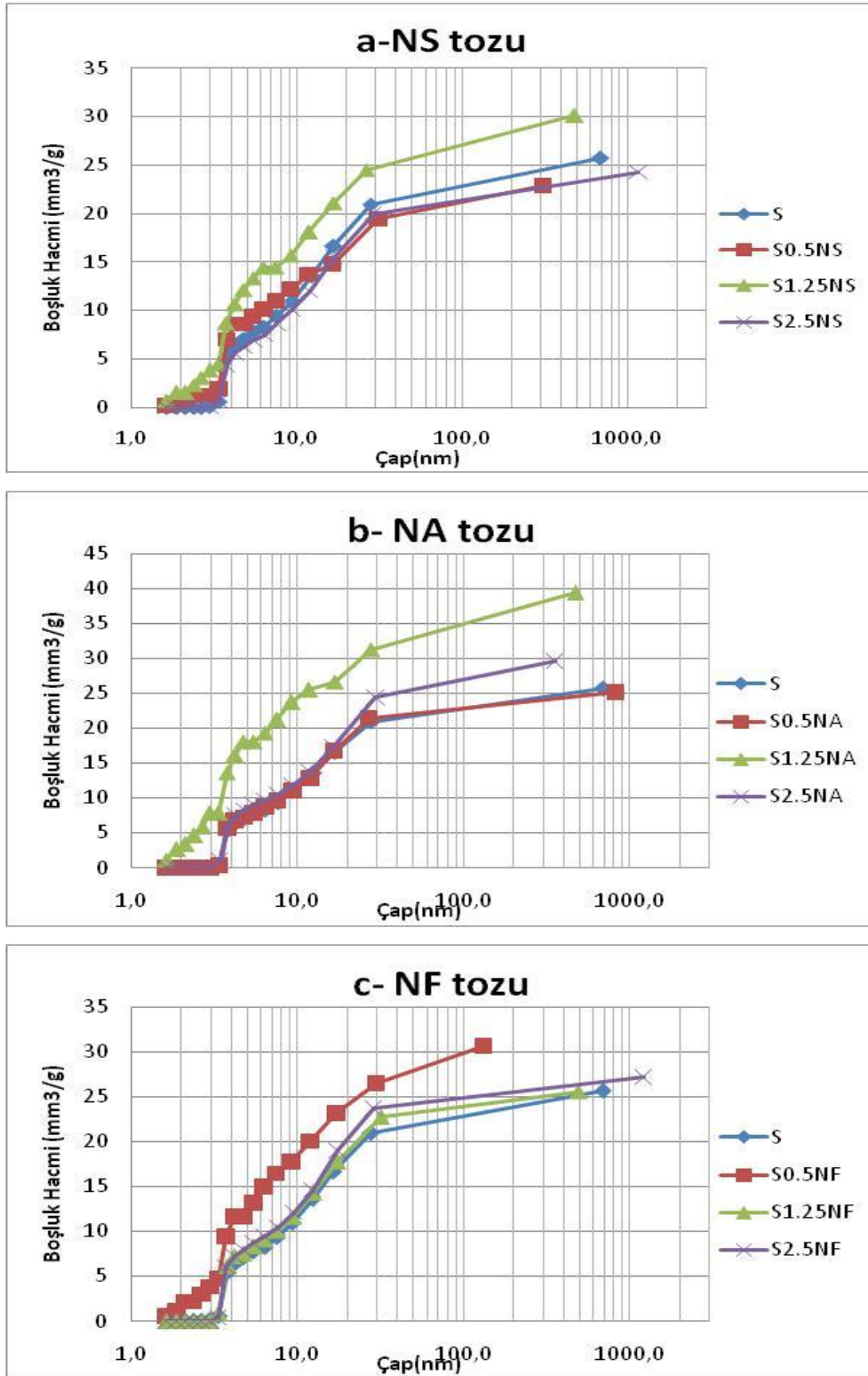
analizlerinde yüzey alanının artması boşluk boyutların düşmesi anlamına gelmektedir (Eserci 2007).

Harçlara NS tozunun %0.5 ve %1.25 oranlarında katılması boşlukların yüzey alanlarını, kontrol numunesine göre, artırmış; %2.5 oranında katılması ise azaltmıştır (Çizelge 4.6). Bu durum, boşluk-boyut dağılımın değişmesine yol açmıştır. Nitekim, NS tozunun %0.5 ve %1.25 oranlarının 2.5 nm'in altındaki boşlukların miktarını artırmışken 10 nm'in üzerindeki düşürdüğü Çizelge 4.6'dan görülmektedir. %2.5 oranı ise 10 nm'in üzerindeki kontrole göre önemli ölçüde artırmıştır.

NS tozunun %1.25 oranının boşluk yapısını daha da inceltmiş olması bu grubu oluşturan harçların fiziko-mekanik özellikleri üzerinde de etkisini göstermiştir. Nitekim, Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4'den de görülebileceği üzere, bu grubun basınç dayanımı ve ultrases hızları diğer tekli NS içeren gruplara göre daha yüksek, kılcallığı ise daha düşüktür.

Diğer taraftan, S2.5NS grubunun, kontrole yakın sonuçlar vermiş olmasına rağmen, 2.5 nm'den küçük boşluk oluşturmamış, 2.5-10 nm arasındaki boşlukları kısmen düşürmüş, 10 nm'den büyük olanların oranını ise artırmıştır. Toz oranının yüksek olmasına karşın küçük boşlukları artmayıp büyük boşlukların artması, tozun karışırken topaklaştığını ve yerleşmeyi etkileyerek ek boşluklar oluşturması ile açıklanabilir. Bu grubun fiziko-mekanik özelliklerinin diğer NS içerenlerden düşük çıkması da bununla ilişkilidir.

NA eklenen harçlarda ise S0.5NA ve S1.25NA grupları yüzey alanlarını kontrol numunesine göre, sırasıyla, %12 ve %180 oranlarına artırmışken S2.5NA grubunun herhangi bir etkisi olmamıştır. Bütün gruplar içerisinde NA tozun %1.25 oranında kullanıldığı karışımın yüzey en fazla artırmış olması dikkat çekmektedir. Bu durum, %1.25 oranında NA tozu içeren harçların boşluk boyut dağılımını da önemli ölçüde değiştirerek 10 nm'nin üzerindeki azaltmış, 2.5 nm'nin altındakileri ise artırmıştır (Çizelge 4.6). Bu sonuç, boşluk boyutlarının incelendiği anlamına gelmektedir. Başka bir ifadeyle, büyük boşlukların daha küçük boşluklara dönüştüğü söylenebilir.



Şekil 4.8. Tekli nano toz içeren SD katkılı harçların BET ile belirlenen boşluk yapısı üzerine nano toz türü ve oranının etkisi

Çizelge 4.6. SD'li nano tozlu harçların BET analizi sonuçları ve boşluk aralıklarının oranları

No	Kod	Yüzey alanı (m ² /g)	Çap (nm) aralığına göre boşluk oranları (%)		
			<2.5	2.5-10	>10
1	S (kontrol)	5,1	-	45	55
2	S0.5NS	6,0(18)	5	48	47
3	S1.25NS	7,5(47)	10	42	48
4	S2.5NS	4,4(-14)	-	42	58
5	S0.5NA	5,7(12)	-	44	56
6	S1.25NA	14,3(180)	15	45	40
7	S2.5NA	5,1(0,0)	-	40	60
8	S0.5NF	6,9(35)	10	48	42
9	S1.25NF	7,5(47)	-	45	55
10	S2.5NF	6,1(20)	-	45	55
11	S0.5NSA	7,1(39)	14	40	46
12	S1.25NSA	6,9(35)	13	36	51
13	S2.5NSA	3,8(-25,5)	10	40	50
14	S0.5NAF	5,6(10)	1	44	55
15	S1.25NAF	6,9(35)	7	43	50
16	S2.5NAF	5,1(0,0)	6	39	55
17	S0.5NSF	5,7(12)	1	38	61
18	S1.25NSF	5,1(0,0)	10	45	45
19	S2.5NSF	6,9(35)	6	46	48
20	S0.5NSAF	8,0(57)	1	43	56
21	S1.25NSAF	6,7(31)	1	42	57
22	S2.5NSAF	7,7(51)	2	41	57

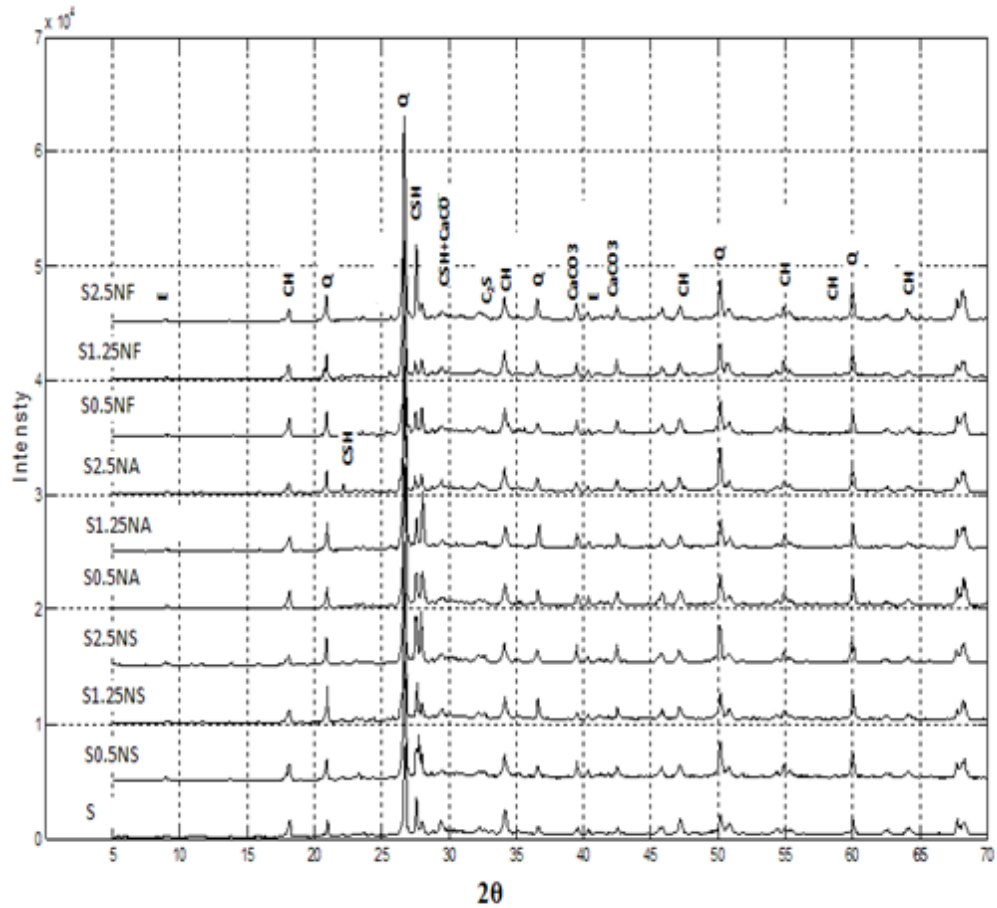
Not: Parantez içindeki değerler, kontrol numunesine göre değişimi göstermektedir (%).

NF tozu eklenen gruplarda ise tozun %1.25 ve %2.5 oranları yüzey alanını kontrole göre, sırasıyla, %47 ve %20 oranlarında artırmış olmasına rağmen boşluk-boyut dağılımı üzerinde bir etkisi olmamış olması (Çizelge 4.6) ilginç bulunmuştur. %0.5 oranında NF tozu içeren gruplar ise hem yüzey alanını hem de 2.5 nm'nin altındaki boşluk oranını artırmış hem de 10 nm'den büyük olanların oranı düşürmüştür. Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4'den de görülebileceği üzere, bu grubun fiziko-mekanik özellikleri de diğer NF tozu içerenlere göre daha iyi çıkmıştır.

Tekli nano toz içeren gruplar üzerinde genel bir değerlendirme yapılacak olursa, SD içeren harçlara üç farklı tip nano tozun katılması ile en iyi performansı %1.25 oranında

NA içeren (S1.25NA) grubun gösterdiği söylenebilir. Bu grup, 180. günün sonunda basınç dayanımını %22 ve ultrases geçiş hızını %2 oranında artırmış, kılcallığını ise %29 oranında azaltmıştır. Yine bu grup; MIP’de giren civa hacmini ve poroziteyi en yüksek (%87) oranda azaltmış, BET’de yüzey alanını ve 2.5 nm’den küçük boşlukların oranını en fazla artıran grup olmuştur.

vi- XRD sonuçları ve değerlendirilmesi: Tekli nano toz içeren harçların XRD grafikleri Şekil 4.9’da Rietveld Yöntemi ile yapılan kantitatif analiz sonuçları ise Çizelge 4.7’de verilmiştir. Çizelge 4.7’deki kantitatif analizde, CH miktarı başta olmak üzere, bulunabilen ürünler/mineraller verilmiştir.



Şekil 4.9. SD içeren tekli nano tozlu harçların XRD grafikleri

Şekil 4.9'dan görüldüğü gibi, en güçlü pik Q (Quartz)'a aittir. Bu pik, harçlara konulan agregadan gelmektedir. Bunun dışında difraktogramlarda; E(etrenjit), CH (Portlandit), CSH, CaCO₃ (Kalsit) ve C₂S'e ait piklere rastlanmıştır. Aşağıda, çalışmanın amacı doğrultusunda önem arzeden CH, E ve G bulunma yüzdeleri verilmiş olup CH'nin miktarından hareketle değerlendirmeler yapılmıştır. Kantitatif analizler sonucunda bulunan diğer ürünlerin % olarak numunelerde bulunma oranları Ek 1'de her grup için ayrı ayrı verilmiştir.

Çizelge 4.7. SD içeren nano tozlu harçlar için Rietveld Yöntemi'ne göre yapılan kantitatif analiz sonuçları (%)

KOD	Portlandit (CH)	E	G	KOD	Portlandit (CH)	E	G
S	17,2	5,5	2,4	S0.5NSA	11,8(-31)	4,2	1,7
S0.5NS	13,3(-23)	4,6	2,2	S1.25NSA	15,8(-8)	5,3	2,7
S1.25NS	12,1(-30)	4,4	2,5	S2.5NSA	14,9(-13)	5,0	2,8
S2.5NS	9,7(-44)	4,9	2,8	S0.5NAF	13,4(-22)	4,5	2,4
S0.5NA	12,4(-28)	3,7	1,7	S1.25NAF	14,5(-16)	4,7	1,7
S1.25NA	11,2(-35)	3,4	1,6	S2.5NAF	16,4(-5)	5,2	1,9
S2.5NA	12,3(-28)	4,1	2,3	S0.5NSF	14,5(-16)	4,5	1,9
S0.5NF	14,6(-15)	4,6	2,8	S1.25NSF	16,6(-3)	4,7	2,5
S1.25NF	13,1(-24)	4,0	1,9	S2.5NSF	10,4(-40)	3,7	1,2
S2.5NF	9,9(-42)	2,7	0,8	S0.5NSAF	14,5(-16)	3,4	2,1
E: Etrenjit G: Gehlenit				S1.25NSAF	12,9(-25)	2,9	2,2
				S2.5NSAF	12,0(-30)	4,3	2,3

Not: Parantez içleri kontrol numunesine göre azalma miktarını göstermektedir (%).

Çizelge 4.7'den de görülebileceği üzere, SD içeren harçlara tekli nano tozların katılması ile bütün harç gruplarındaki CH miktarında kontrol numunesine göre azalma olmuştur. CH miktarının azalması nano tozun türü ve oranına bağlı olarak değişmiştir.

SD içeren harçlara %0.5, %1.25 ve %2.5 oranında NS tozunun katılması ile CH miktarında, sırasıyla, %23, %30 ve %44 oranında azalma olmuştur. Görüldüğü gibi, karışımdaki NS miktarının artması ile CH miktarında daha fazla azalma olmuştur. Bu sonuç, NS tozunun CH'ı bağlayarak CSH'a dönüştürmesi ile açıklanabilir. Nitekim,

S0.5NS ve S1.25NS kodlu numunelerin basınç dayanımının artıp, boşluk oranının azalttığı da tesbit edilmiştir. Ancak, bütün tekli tozlar içinde NS tozunun %2.5 oranının CH miktarını en fazla düşürmüş olmasına karşın, S2.5NS kodlu numunenin fiziko-mekanik özellikleri diğer iki oranlı harçtan daha düşük çıkmıştır. Bu numunede azalan işlenebilme nedeniyle fazladan boşluklar oluşmuş, bu da dayanımı düşürmüş, kılcallığını artırmıştır.

Harçlara NA ve NF tozları katılması da CH miktarını azaltmıştır. NA tozu katılan harçlarda en fazla düşüş S1.25NA kodlu numunede olmuşken NF tozu katılanlarda S2.5NSF kodlu numunede olmuştur. CH'in azalmasının yeni CSH jellerinin oluşmasına yol açacağı yaklaşımını, en yüksek dayanım artışı gösterdiği için S1.25NA kodlu numuneler doğrularken S2.5NSF kodlu numuneler doğrulamamaktadır.

4.2.1.b. Nano tozların ikili kullanımı

Bu bölümde SD içeren harçlara iki tip nano tozun aynı anda katılması ile elde edilen harçların fiziko-mekanik özellikleri ve içyapıları incelenmiştir.

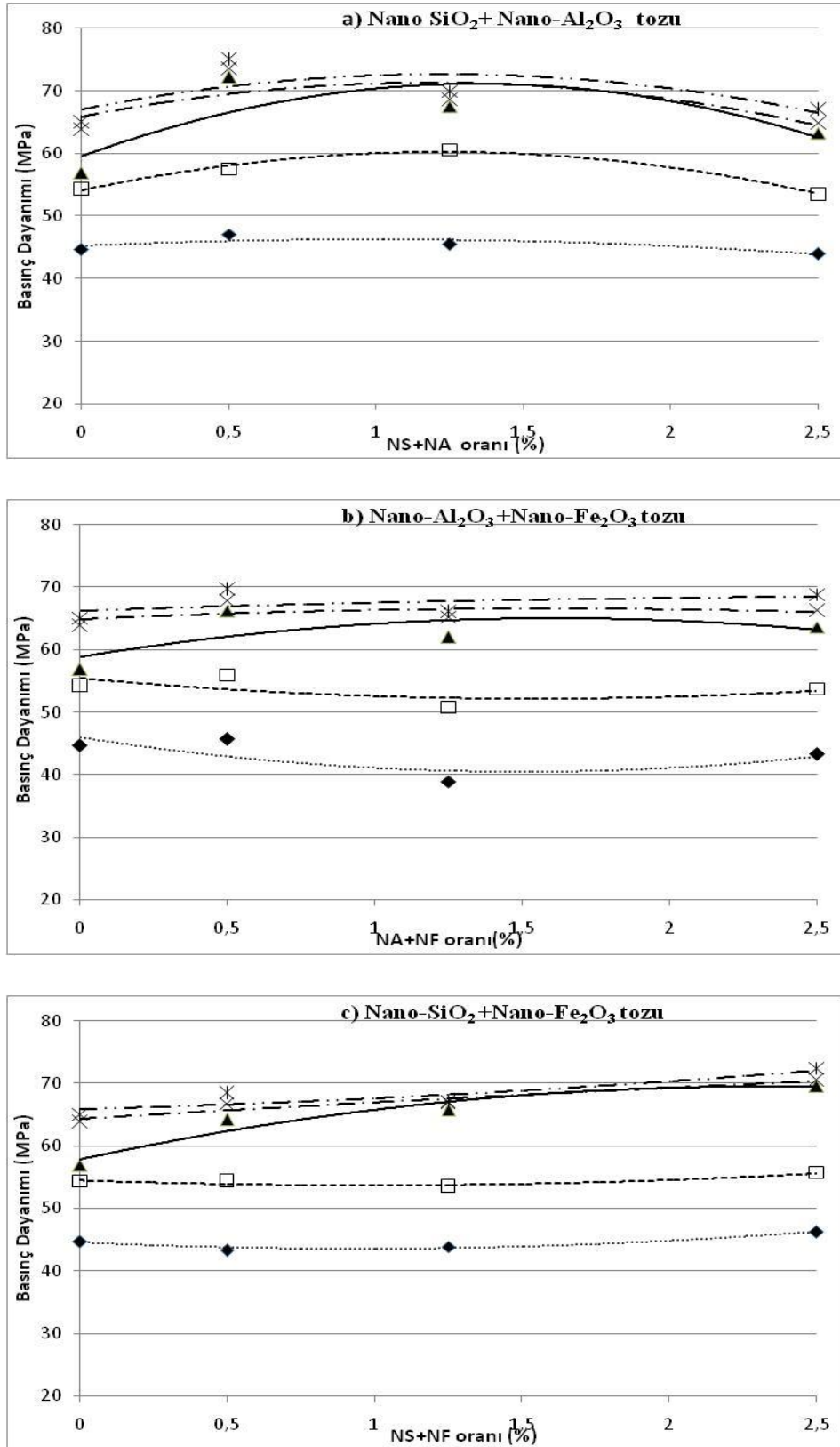
i-Basınç dayanımı sonuçları ve değerlendirilmesi: Nano tozların ikili kullanımı ile üretilen harçların basınç dayanımları ile ilgili bilgiler Çizelge 4.2'de, basınç dayanımında zamanla görülen değişimler ise Şekil 4.10'da verilmiştir.

Şekil 4.10'da verilen her üç grafikten de görülebileceği gibi, bütün grupların basınç dayanımları zamanla artmıştır. 3 günlük dayanımlarına göre 180. gündeki dayanımları %53-%70 arasında değişen oranlarda olan bu artışlar, kontrol numunelerinin artışından (%45) fazladır (Çizelge 4.2). Ancak, S1.25NAF grubu hariç, bu artışların bir birine yakın oranlarda (%53-%59 arasında) çıkması dikkat çekmiştir. En yüksek artış (%70) ise toplam %1.25 oranında NA+NF tozları içeren grupta görülmüştür. Bu gruptaki artışın bu denli yüksek olmasının sebebi bu grubun 3 günlük dayanımının kontrolüne göre düşük olmasıdır. Yine de bu sonuç, NA+NF tozu kombinasyonun hızlı dayanım artışına yol açtığını göstermesi bakımından anlamlıdır.

NS+NA tozları içeren harçların basınç dayanımı, aynı yaşlardaki kontrollerinin dayanımlarına oranla, toz oranı ve yaşa bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi, NS+NA tozlarının en düşük (%0.5) oranda kullanılması harçların erken ve ileri yaşlardaki dayanımını artırmıştır. Bu ikili toz kombinasyonunda, NS+NA toz oranı %0.5'i aştıkça, özellikle erken yaşlardaki dayanımlar olmak üzere, bütün yaş gruplarında düşme eğilimi görülmüştür. Öyleki, bütün yaşlarda basınç dayanımındaki en az artış oranları %2.5 oranında NS+NA tozları içeren grupta görülmüştür. Üç toz oranında da maksimum dayanım artışı 28. günde gerçekleşmiştir.

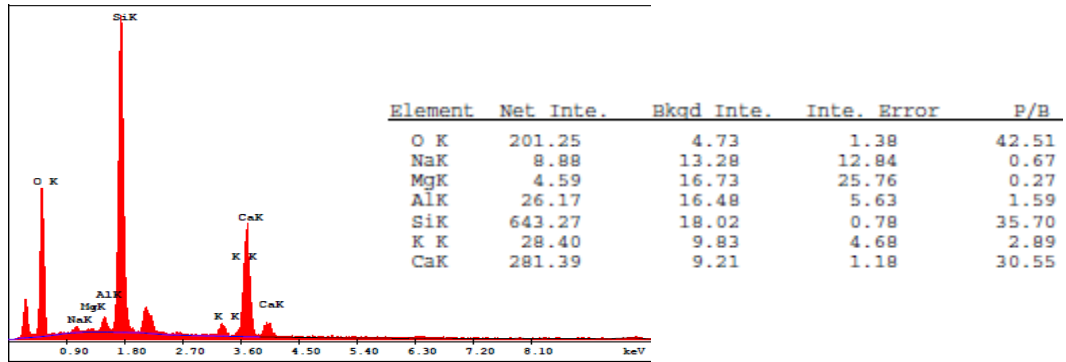
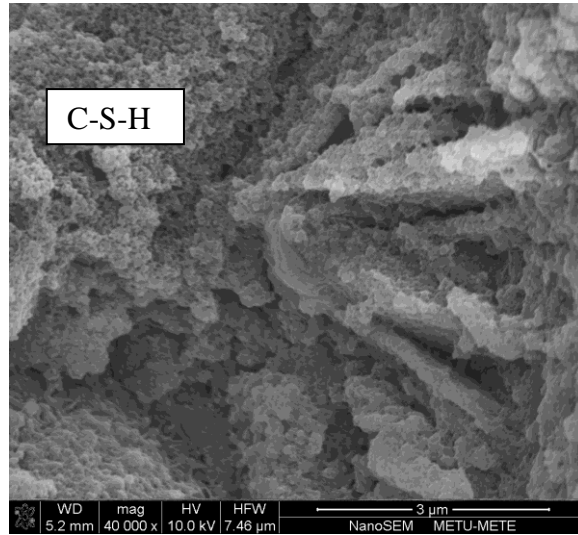
NA+NF tozu içeren harçlardaki dayanım değişimleri de NS+NA tozları içeren harçlarla paraleldir. Ancak, Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi, NA+NF tozu içeren harçlarda görülen dayanım artış oranları NS+NA tozları içerenden daha düşüktür. Özellikle S1.25NAF kodlu harçların erken yaşlardaki dayanımının kontrol numunesinden %7-%13 oranında düşük çıkmış olması dikkat çekmiştir.

NS+NF tozu içeren harçlarda ise diğer iki ikili toz kombinasyonunda görülen dayanım değişimlerinden farklı bir durum gözlenmiştir. Önceki ikili tozlarda en yüksek artış oranları %0.5 oranında toz içeren harçlarda görülmüş iken NS+NF tozu içeren harçlarda %2.5 toz oranında görülmüştür. Ancak bu ikili tozlarda da en fazla artışlar 28. günde olmuştur. Sonuçlar, NS+NF toz grubunun %2.5 oranından daha yüksek oranlarda da kullanımının araştırılması gerektiğini ortaya koymuştur.



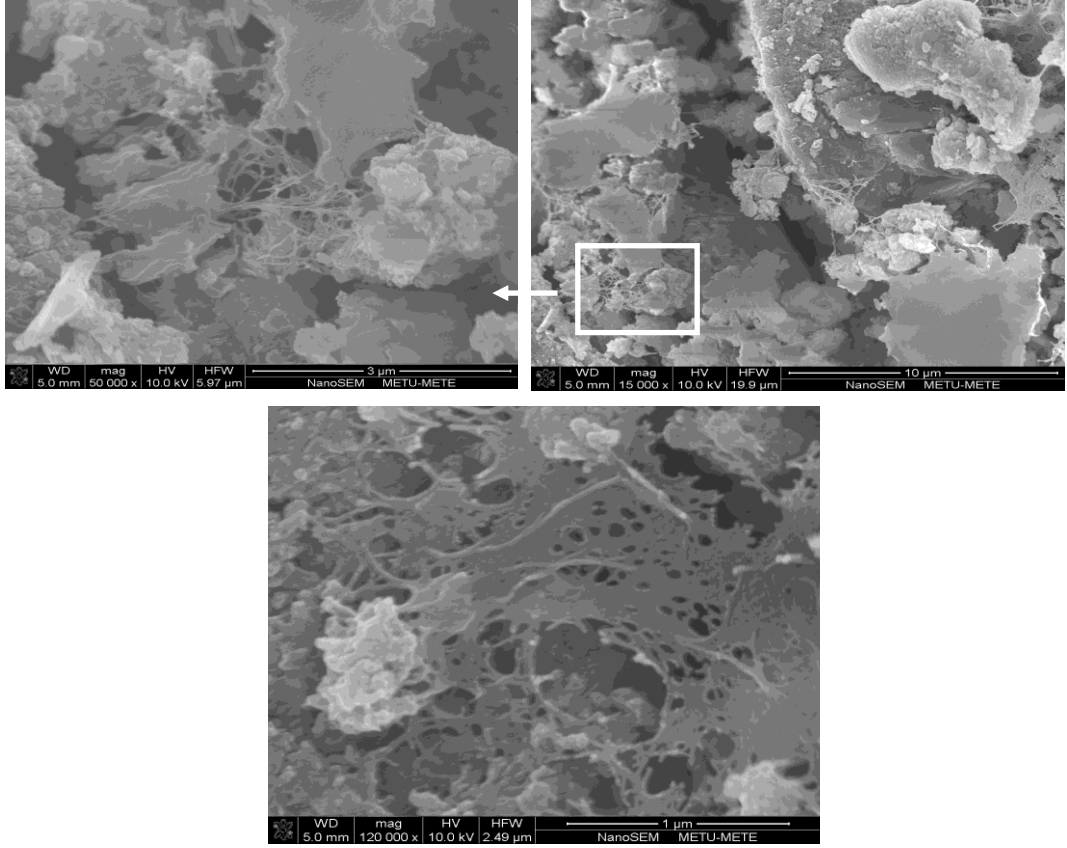
Şekil 4.10. SD içeren harçların 3, 7, 28, 56 ve 180 günlük basınç dayanımlarının ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranına bağlı olarak değişimi

İkili nano toz kullanılan numunelerde de yoğun C-S-H yapılarının olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.11’de verilen S0.5NSA kodlu harçlara ait SEM görüntüsünde kar tanesi (homojen taneli) yapılı CSH kristalleri görülmektedir.



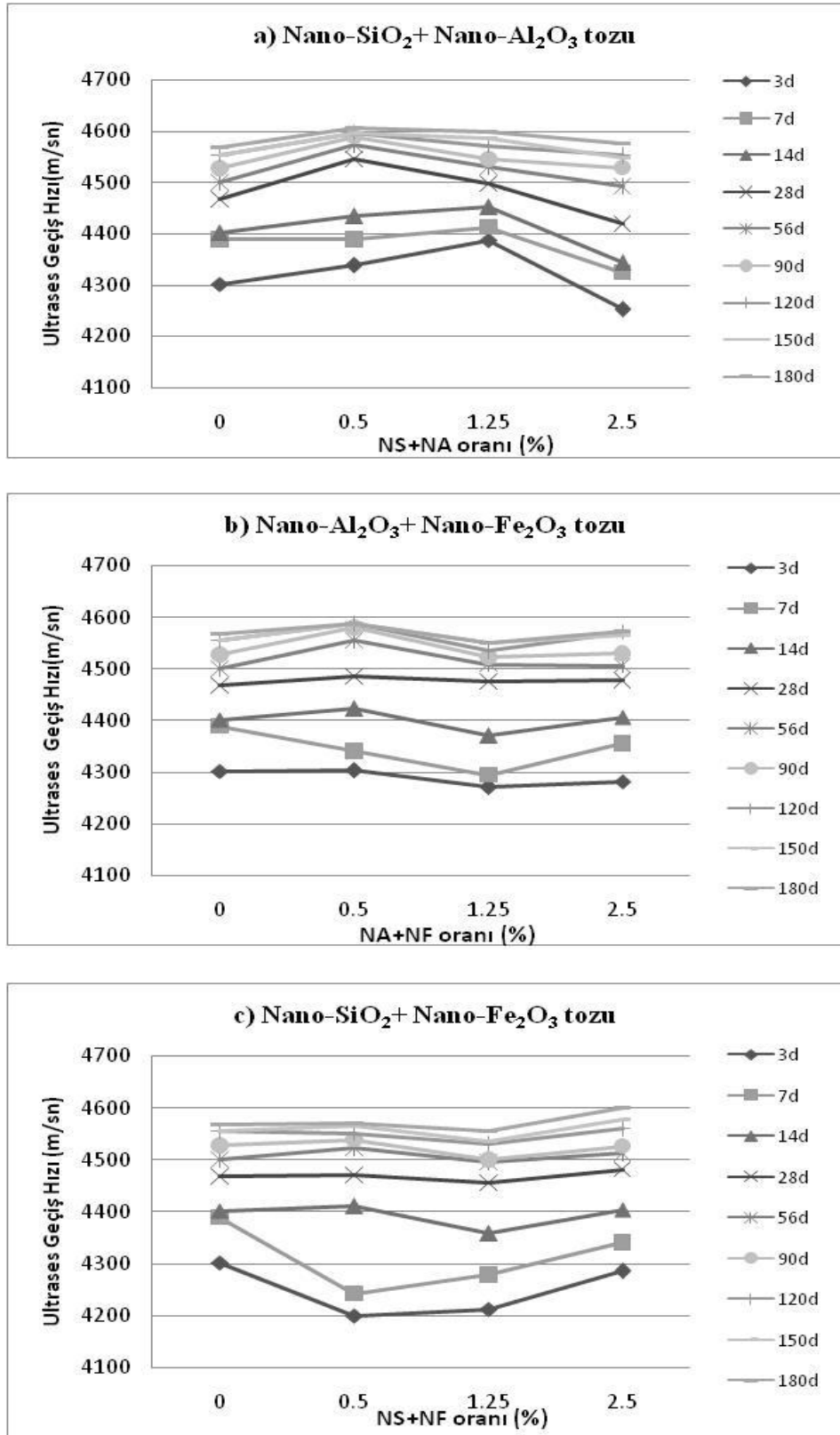
Şekil 4.11. S0.5NSA kodlu harçlardan alınan homojen taneli CSH görüntüsü

Ayrıca SD içeren harçlara NS+NF tozlarının katılması ile ise, özellikle örümcek ağına benzer yapıların oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.12’de örneği verilen bu yapıların CSH olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.13. Örümcek ağına benzer CSH yapısı

ii-Ultrases geçiş hızı açısından yapılan değerlendirilmesi: İkili toz içeren harçlar üzerinde yapılan ultrases geçiş hızı deneyi sonuçları Çizelge 4.3’de, hızların toz türü ve oranına göre zamanla değişimi ise Şekil 4.13’de verilmiştir. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.13(a)’dan görüldüğü gibi, NS+NA toz içeren harçların ultrases hızları zamanla artmıştır. Artışlar, 3 günlük sonuçlara göre 180 gün sonunda S0.5NSA S1.25NSA, S2.5NSA grupları için, sırasıyla, %6, %5 ve %8 oranında gerçekleşmiştir. Kontrol numunesinin bu süre zarfındaki artışının %6 olduğu göz önünde bulundurulacak olursa en fazla artışın toplamda %2.5 oranında NS+NA tozu içeren harçlarda gerçekleştiği ortaya çıkmaktadır. Ancak, bu kombinasyonun harçların ultrases hızını, ilk günlerde daha çok olmak üzere, düşürdüğünü ve 180. gün sonu itibari ile kontrol numunesinin hızlarına eşit hale getirdiğini de belirtmek gerekir. Diğer taraftan, basınç dayanımı sonuçlarında benzer şekilde, ilk günlerde %1.25 oranı daha iyi sonuçlar vermesine rağmen 28. günden sonra %0.5 oranının ultrases hızlarını artırmada daha fazla etkili olduğu tesbit edilmiştir.

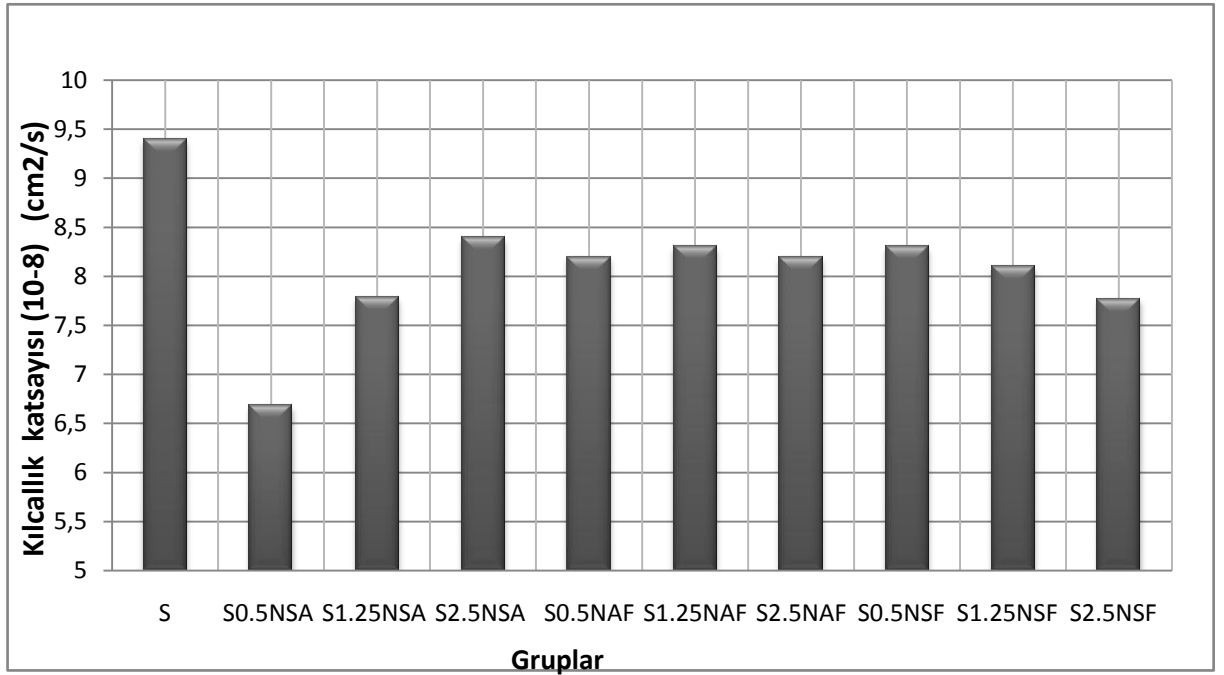


Şekil 4.13. SD içeren harçların 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120, 150 ve 180 günlük ultrases geçiş hızlarının ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranına bağlı olarak değişimi

NA+NF tozlarını içeren karışımlarda ise tüm grupların 180 günlük hızlarının 3 günlüklerine oranı %7 civarındadır. Ancak, bu kombinasyonda hem %1.25 hem de %2.5 oranları, erken yaşlarda daha fazla olmak üzere, harçların ultrases hızlarını düşürmüşlerdir. Anomali olan 7 günlük değer göz önünde bulundurulmazsa, S0.5NAF grubunun tüm yaşlarda en iyi sonucu (özellikle 56. ve 90. günlerde) verdiği söylenebilir (Şekil 4.13(b)). Bununla birlikte, 180. gün itibari ile grupların hızları birbirinden çok farklı değildir. Bu grupta en düşük hız değerleri %1.25 oranında NA+NF tozu içeren harçlarda görülmüştür.

iii-Kılcallık deneyi sonuçları ve değerlendirilmesi: İkili toz içeren örnekler üzerinde 180 gün sonra yapılan kılcallık deney sonuçları Çizelge 4.4 ve Şekil 4.14’de verilmiştir.

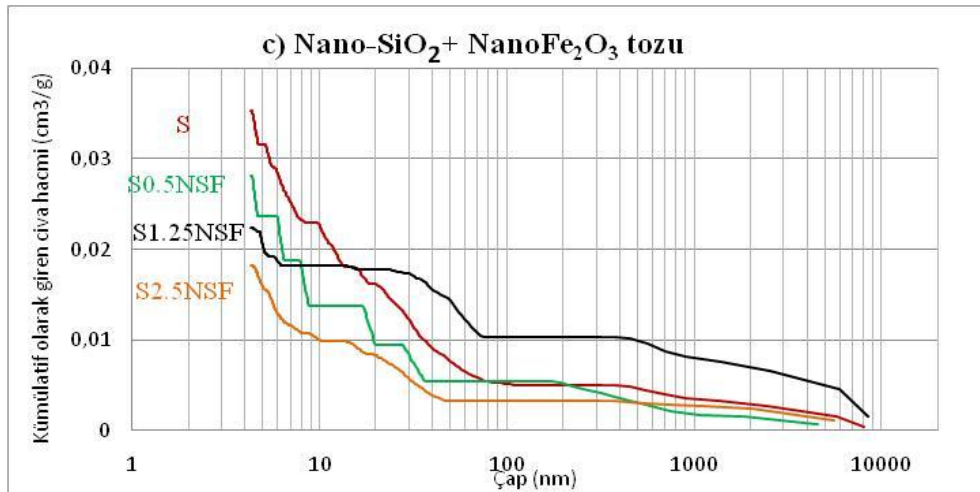
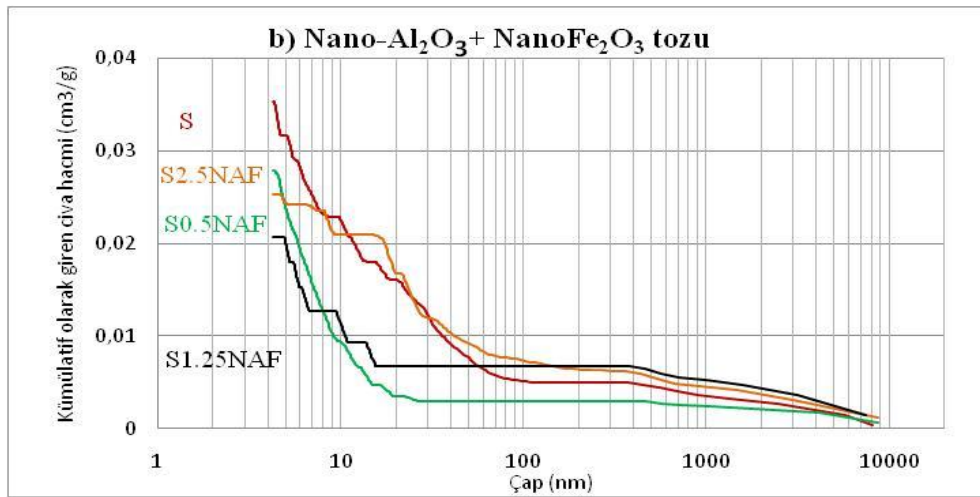
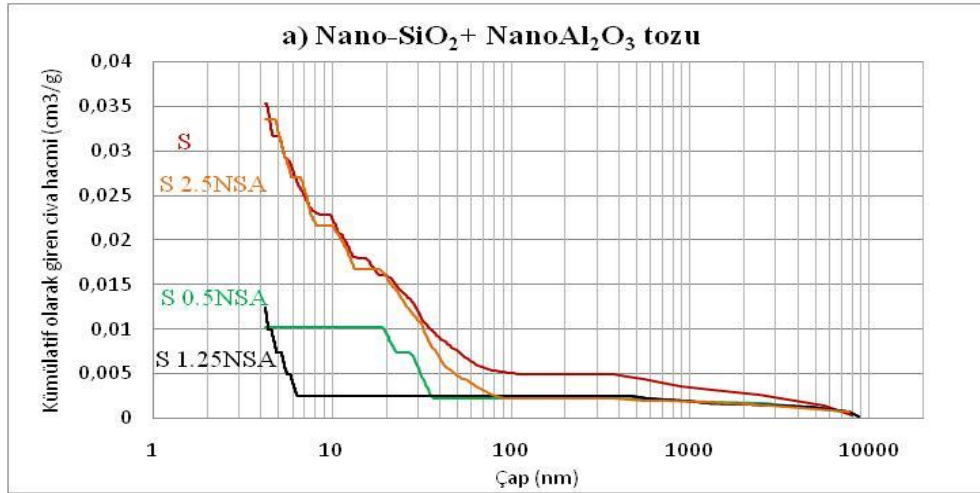
Şekil 4.14’den görüldüğü gibi, tozların ikili olarak kullanılmaları da harçların kılcallık değerlerini düşürmüştür. 180. gün sonu itibari ile bu düşüşler; S0.5NSA, S0.5NAF ve S0.5NSF gruplarında, sırasıyla, %29, %13 ve %12; S1.25NSA, S1.25NAF ve S1.25NSF gruplarında, sırasıyla, %17, %12 ve %14; S2.5NSA, S2.5NAF ve S2.5NSF gruplarında ise, sırasıyla, %11, %13 ve %17 oranlarında gerçekleşmiştir (Çizelge 4.4). Bu oranlar, %0.5 ve %1.25 oranında toz içeren örneklerde NS+NA tozlarının, %2.5 oranında toz içeren örneklerde ise NS+NF tozlarının kılcallıkları daha çok azalttığını göstermektedir. Bütün gruplar içinde %0.5 oranında NS+NA tozları içeren harçların kılcallıkları ise diğer gruplarla mukayese edilemeyecek düzeyde düşük çıkmıştır. Kılcallık ile ilgili bu sonuçlar basınç dayanımı ile paralellik arz etmektedir. Örneğin, kılcallığı en çok düşüren toz oranları ve kombinasyonları, aynı zamanda, basınç dayanımını da en fazla artırmışlardır.



Şekil 4.14. SD ve ikili nano toz içeren harçların kılcallık deney sonuçları

iv- MIP analizleri sonuçları ve boşluk yapısı ile ilgili değerlendirilmesi: İkili nano toz içeren harçların MIP sonuçları Çizelge 4.5, grafikleri ise Şekil 4.15’de verilmiştir. Çizelge 4.5’den görüldüğü gibi, NS+NA tozu içeren grupların her üçü de toplam giren civa hacmini ve poroziteyi kontrol numunesine göre azaltmıştır. Özellikle %0.5 oranında NS+NA tozu içeren grupta (S0.5NSA) bu düşüş çok daha belirgin olup bütün ikili karışımlar içinde en fazla düşüş de bu grupta görülmüştür. Bu sonuç, bütün ikili toz türleri ve oranları arasında bu grubun kılcallığının daha düşük, basınç dayanımının yüksek olması sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, MIP-kapilarite-dayanım arasında anlamlı bir ilişkinin olduğunu göstermektedir.

S0.5NSA grubunun boşluk-boyut dağılımı da kontrole göre değişmiştir. Çizelge 4.5’den bu grubun 50-1000 nm arasındaki boşlukların azalttığı, buna karşın, 10-50 nm arasındakileri ise kayda değer oranda artırdığı görülmektedir. Yine Çizelge 4.5’den, 10 nm’den küçük boşluklara civanın giremediği görülebilmektedir. Buradan hareketle harçtaki boşlukların birbirleriyle bağlantılı olmadığı sonucu çıkarılabilirse de BET analiz sonuçlarına bakmadan kesin bir yargıya varmak doğru değildir.



Şekil 4.15. SD içeren harçların MIP ile belirlenen boşluk yapısı üzerine ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranının etkisi

S1.25NSA grubu da S0.5NSA grubuna benzer sonuçlar vermiştir. %1.25 oranında NS+NA tozu kullanılması da büyük boyuttaki boşlukları küçülttüğü söylenilebilir. Ancak, bu gruptaki inceleme 4-10 nm arasındaki boşlukların artması ile olmuştur. Diğer taraftan, her iki (S1.25NSA ve S0.5NSA) grubun da 1000 nm'den büyük boşlukları bir miktar artırmış olması dikkat çekmektedir. S2.5NSA grubu ise kontrol numunesine benzer bir dağılım göstermekle birlikte 10-50 nm arası boşluk yüzdesini bir miktar artırmış, 1000 nm'den büyük boşluk oranını ise biraz azaltmıştır.

NA ve NF tozlarının birlikte kullanıldığı gruplarda ise toplam giren civa hacmi ve porozitenin düştüğü tesbit edilmiştir. En fazla düşüş ise S1.25NAF grubunda görülmüştür. Bu tozlar harçların boşluk-boyut dağılımını da etkilemiştir. Bu değişim; S0.5NAF ve S0.5NAF gruplarında 10 nm'den küçük boşlukların oranının artması, 10-50 nm arasındakilerin ise azalması yönünde olmuşken S2.5NAF grubunda tersi şeklinde olmuştur. S2.5NAF grubunda boşluk çaplarının katılan tozlarla birlikte arttığı da açık bir şekilde görülmektedir (Çizelge 4.5). %0.5 ve %1.25 oranlarında tozlar kullanılan harçlarda boşlukların incelenmesi tozların filler etkisi ile açıklanabilir.

NS+NF tozları da hem toplam giren civa hacmi hem de poroziteyi düşürmüştür. Bu grupta en bariz düşüş ise %2.5 oranında NS+NF tozu içeren harçlarda görülmüştür. Kontrol numunesine göre, S0.5NSF ve S0.5NSF harçlarında boşluk çaplarının inceldiği S1.25NSF grubunda ise irileştiği görülmüştür (Çizelge 4.5). NS+NF tozları içeren harçlar üzerinde yapılan basınç dayanımı deneylerinde en az artış da bu grup (S1.25NSF)'ta görülmüştür (Çizelge 4.2).

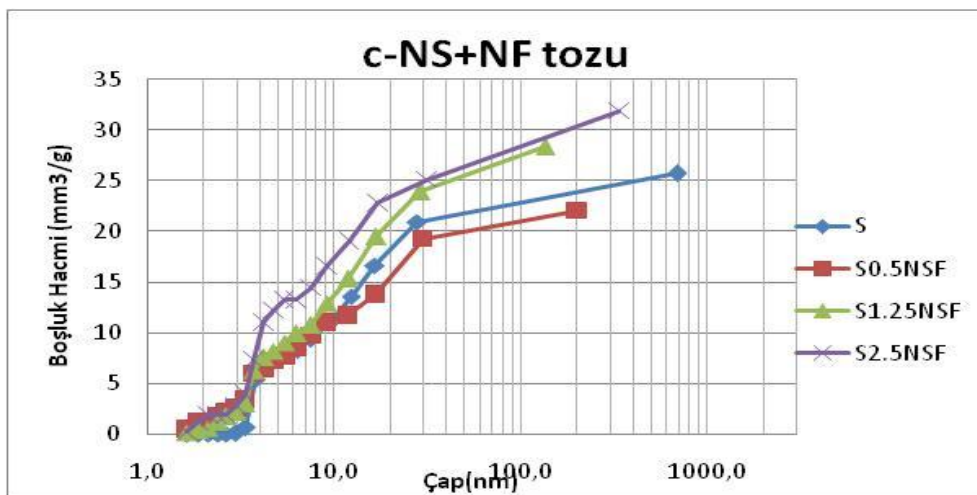
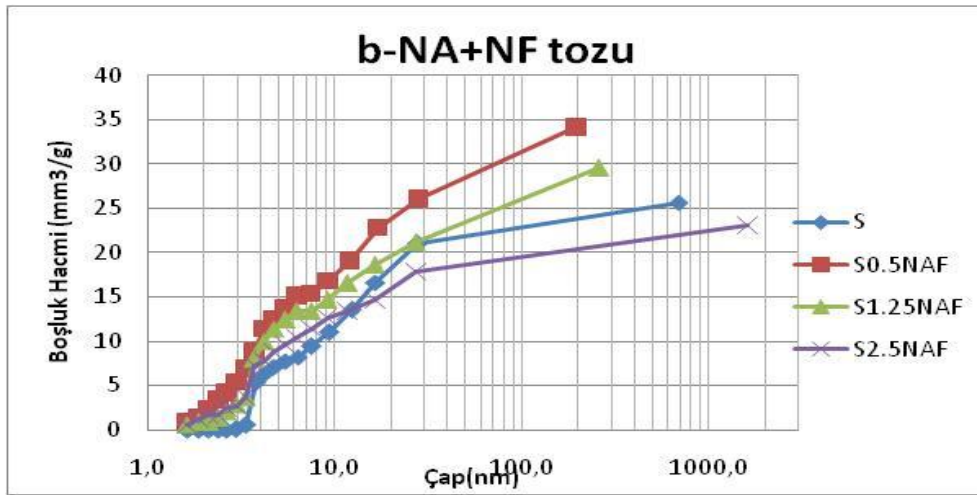
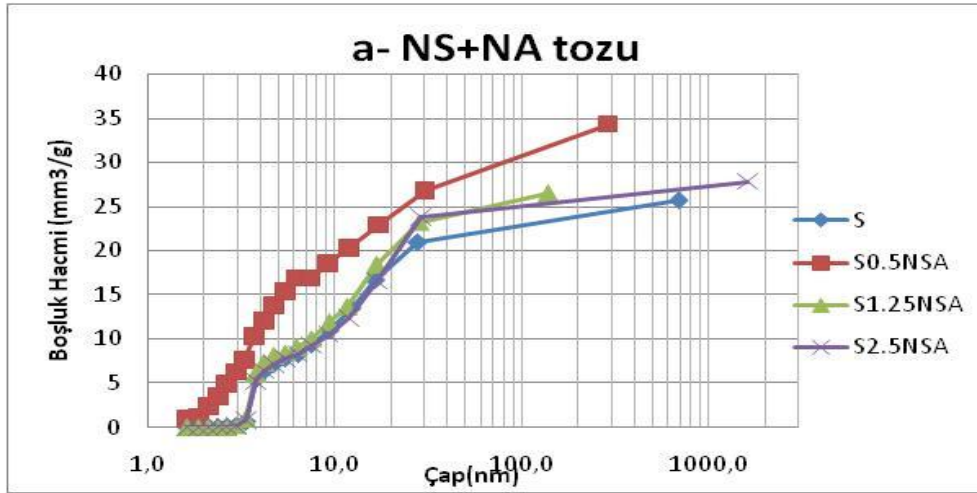
v- BET analizi sonuçları ve yüzey alanı açısından boşluk yapısının değerlendirilmesi: İkili nano toz içeren harçların BET deneyi sonuçları Çizelge 4.6'da, grafikleri ise Şekil 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.6'dan da görüldüğü gibi, NS ve NA tozlarının birlikte kullanıldığı harçlardan toplamda %0.5 ve %1.25 oranlarında toz içerenlerde, kontrole göre, boşlukların yüzey alanları artırmış, %2.5 oranında toz içerenlerde ise azaltmıştır. BET ile analiz edilebilen

ap aralıklarının dağılımına bakıldığında ise NS+NA tozlarının katılması ile harçların boşluk dağılımlarının incelendiği görölmüştür. Ancak, yüzey alanı kontrol numunesine göre %25.5 gibi önemli oranda düşüren S2.5NSA kodlu harçta bile boşlukların incelenmesi ilginç bulunmuştur. Bu grupta yüzey alanındaki değişim ile basınç dayanımı sonuçları uyum içindedir.

NA ve NF tozlarını birlikte bulandıran harçlarda ise S0.5NAF ve S1.25NAF kodlu numunelerde boşlukların yüzey alanları artmışken S2.5NAF kodlu numunenin yüzey alanı kontrol ile aynı çıkmıştır. Bu grubu oluşturan harçlardan NA+NF tozlarını %0.5 ve %2.5 oranında içerenlerin boşluk-boyut dağılımları kontrole numunesi ile aşağı yukarı aynı çıkmışken %1.25 oranında içerenlerin boşlukları ise incelmıştır (10 nm'nin altındakilerin oranı artmıştır, (izelge 4.6)). Bu grupta 3 günlük dayanımlarına göre 180 gün sonunda en fazla artış da S1.25NAF numunesinde görölmüştür.

NS+NF tozları içeren gruplarda ise S0.5NSF ve S2.5NSF kodlu harçların boşlukların yüzey alanlarını artırdığı S1.25NSF kodlu olanın ise kontrole aynı boşluk yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir (izelge 4.6). En fazla artış ise %35 ile %2.5 oranında NS+NF tozları içeren harçlarda görölmüştür. Bu grup (S2.5NSF) basınç dayanımının da en büyük artışı sağladığı gibi kılcallığı da en fazla oranda düşürmüştür. Bu ikili toz kombinasyonun, harçların boşluk-boyut dağılımları üzerindeki etkisinin BET ile incelendiği analizlerde eklenen toz oranı artışı ile boşluk yapısının incelendiği veya irileştiği gibi net bir sonuca varılamadığından anlamlı sonuçlara ulaşılammıştır.



Şekil 4.16. SD içeren harçların BET ile belirlenen boşluk yapısı üzerine ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranının etkisi

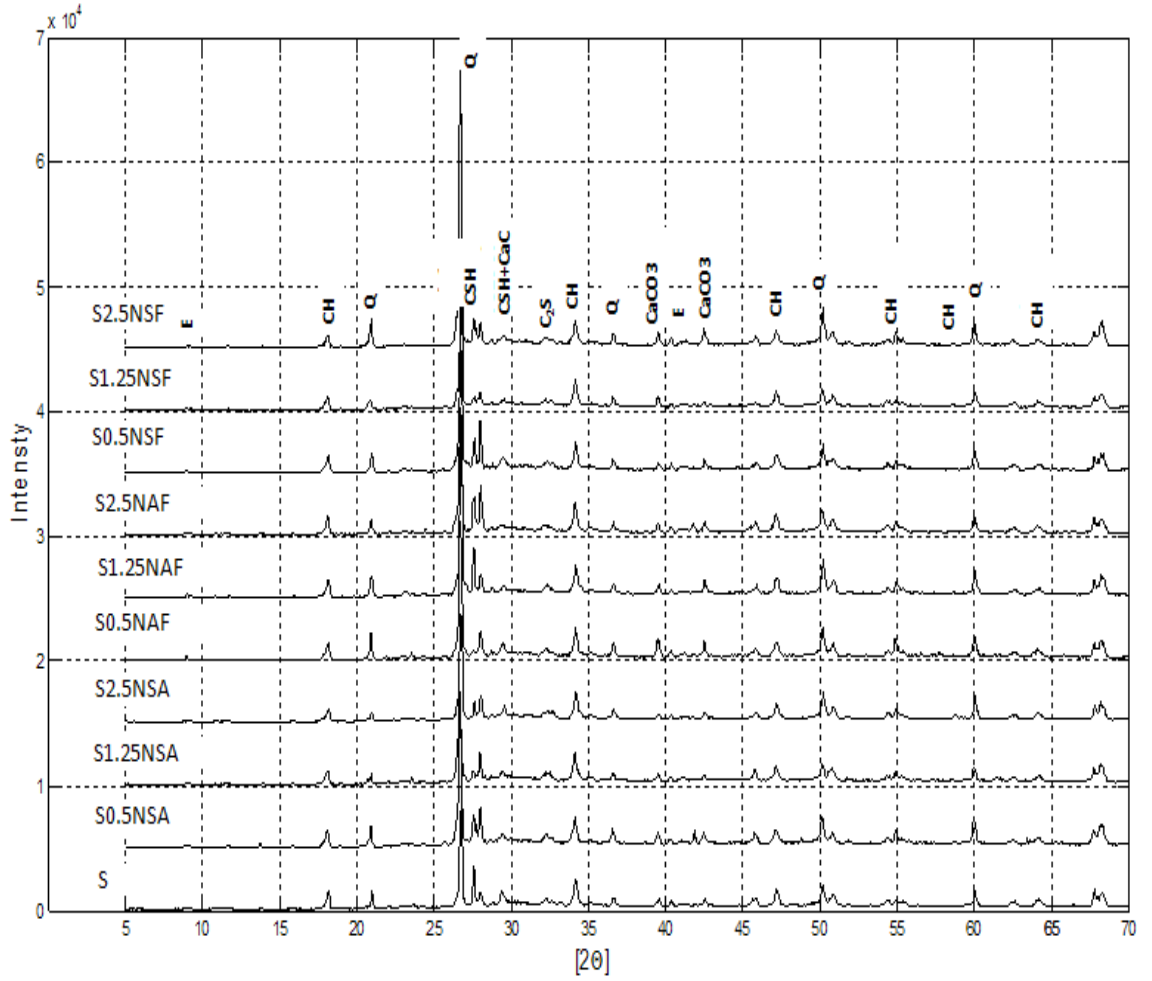
vi- XRD sonuçları ve değerlendirilmesi

İkili nano toz içeren harçların XRD grafikleri Şekil 4.17’de Rietveld Yöntemi ile yapılan kantitatif analiz sonuçları ise Çizelge 4.7’de verilmiştir

Harçlara NS+NA tozlarının katılması ile de, kontrole göre, Portlandit miktarları düşüş göstermiştir (Çizelge 4.7 ve Şekil 4.17). En az Portlandit miktarı S0.5NSA, en fazla ise S1.25NSA kodlu numunelerde görülmüştür. Bu grupta dayanım açısından da en iyi sonuç S0.5NSA harçlarında görülmüştür. Portlandit değeri fazla olan S1.25NSA grubunda Etrenjit değerleri de fazladır.

NA+NF gruplarında da kontrole göre Portlandit miktarları düşüş göstermekle beraber en az Portlandit değeri S0.5NAF, en fazla da S2.5NAF kodlu harçlarda görülmüştür. Azalan Portlandit miktarı ile S0.5NAF en yüksek dayanıma sahip olmuştur. S2.5NAF grubunda Etrenjit miktarı fazladır.

İkili gruplardan NS+NF gruplarında ise en az CH değeri %2.5 oranında, en fazla da %1.25 oranında ikili toz içeren harçlarda görülmüştür. S2.5NSF kodlu harçlardaki Portlandit değerleri genel itibari ile tüm ikili gruplardakilerden daha düşüktür. Kantitatif analizleri incelendiğinde S2.5NSF grubunda ayrıca Etrenjit, Gehlenit minerallerinin değerleri de düşüş göstermiştir.

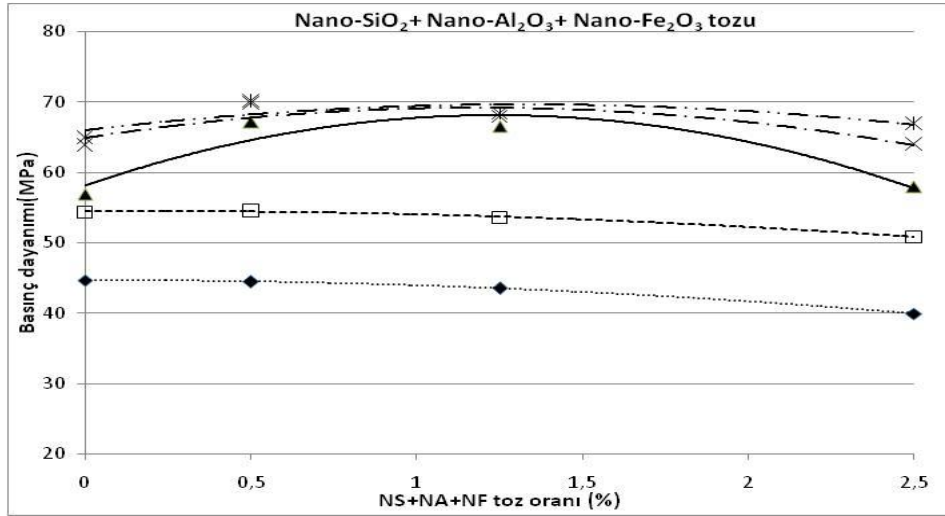


Şekil 4.17. SD içeren ikili nano tozlu harçların XRD grafikleri

4.2.1.3. Nano tozların üçlü kullanımı

Bu bölümde, NS+NA+NF tozlarının birlikte kullanılmasının harçların fiziko-mekanik özellikleri ve mikroyapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

i- Basınç dayanımı sonuçları ve değerlendirilmesi: Nano tozların üçlü kullanımı ile üretilen harçların basınç dayanım değerleri Çizelge 4.2’de, grafikleri ise Şekil 4.18’de verilmiştir.



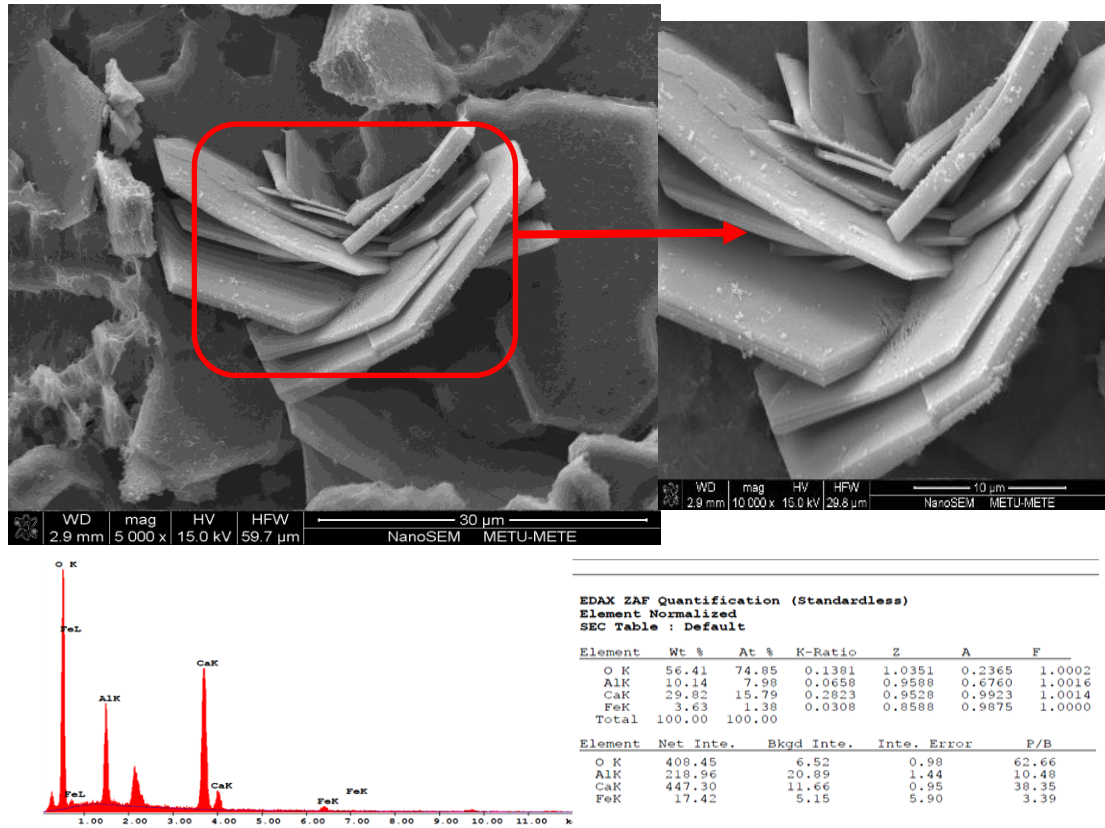
Şekil 4.18. Üçlü nano toz içeren SD'li harçların 3, 7, 28, 56, 180 günlük basınç dayanımlarının nano tozların oranına bağlı olarak değişimi

Her üç tozu da içeren S0.5NSAF, S1.25NSAF ve S2.5NSAF kodlu numunelerde, 3 günlüklerine göre 180 gün sonunda, %57-%68 arasında değişen oranlarda dayanım artışı olduğu Çizelge 4.2'den görülmektedir. Hiçbir toz içermeyen kontrol numunesinin bu süre içindeki artışı ise %45'dir. Görüldüğü gibi nano tozların üçünün bir arada kullanılması da harçların nihai basınç dayanımını artırmıştır. En yüksek artış (%68) ise %2.5 oranında NS+NA+NF tozu içeren grupta görülmüştür. Farklılığının bu denli büyük olmasında bu grubun (S2.5NSAF) harçların 3 günlük dayanımını düşürmesi etken olmuştur. Bununla birlikte bu sonuç, toplamda %2.5 oranında üçlü toz içeren grubun dayanım artış hızını göstermesi bakımından önemlidir.

Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi, tozların üçlü kullanımı da harçların erken ve ileri yaşlardaki dayanımını toz oranına bağlı olarak etkilemiştir. Erken yaşlardaki (3 ve 7 günlük) dayanımlar üzerinde %0.5 oranının herhangi bir etkisi olmamış iken %1.25 ve %2.5 oranları olumsuz yönde etkilemiştir. Üçlü toz içeren harçlarda da, S2.5NSAF grubu hariç, maksimum artışlar 28. günde gerçekleşmiştir. Buradan 7. gün ile 28. gün arasında nano tozların aktivitesinin arttığı sonucu çıkarılabilir.

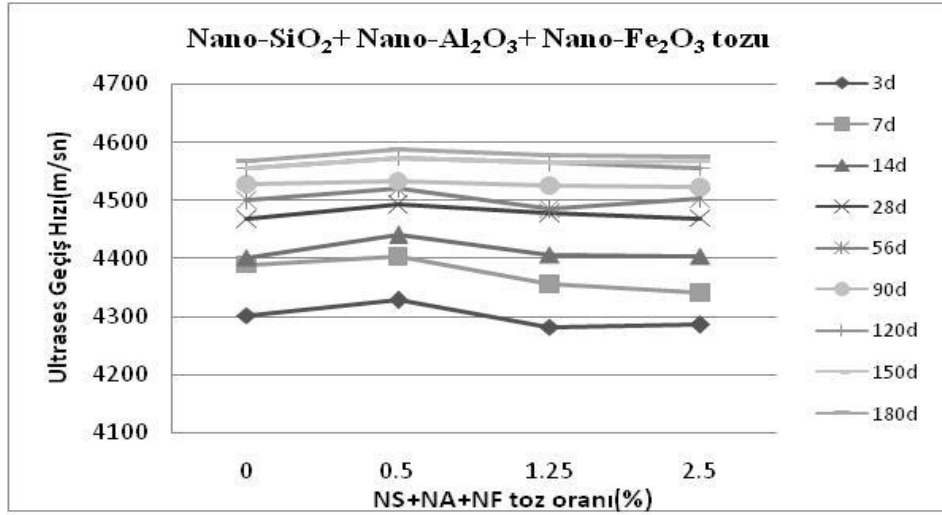
SD içeren tüm harçlar grupları birlikte değerlendirildiğinde en iyi performansın; tekli tozlarda S1.25NA, ikililerde S0.5NSA, üçlülerde ise S0.5NSAF kodlu harçlarda elde

edildiği görülmüştür. Görüldüğü gibi her üç grupta da ortak olan nano toz türü NA'dır. Bunun nedenini belirlemek için yapılan SEM çalışmalarında NA içeren harçlarda Bölüm 2.2.1.b'de anlatılan gehlenit (C_2AH_8)'in yoğun şekilde bulunduğu tesbit edilmiştir. Gehlenit CH gibi hegzagonal yapıda ancak daha ince ve üst üste binmiş bir morfolojiye sahiptir. S1.25NA kodlu harç numunesinde görüntülenen bu mineral Şekil 4.19'da verilmiştir. Gehlenit aktif silis içeren katkı maddesiyle birlikte dayanımı artıran Stratlingite'i oluşturmaktadır. Puertas *et al.* (1999), CSH'a ek olarak, Stratlingite mineralinin de basınç dayanımında artış oluşturduğunu bildirmiştir. Özellikle NA içeren gruplardaki dayanım artışı ve diğer özelliklerindeki olumlu gelişmelerin stratlingite mineralinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Ancak, XRD ile yapılan kantitatif analizlerde Stratlingite minerali aranılacak mineral olarak girilemediği için bu kristal XRD'de belirlenememiştir.



Şekil 4.19. S1.25NA kodlu harç numunesinde görülen gehlenit minerali

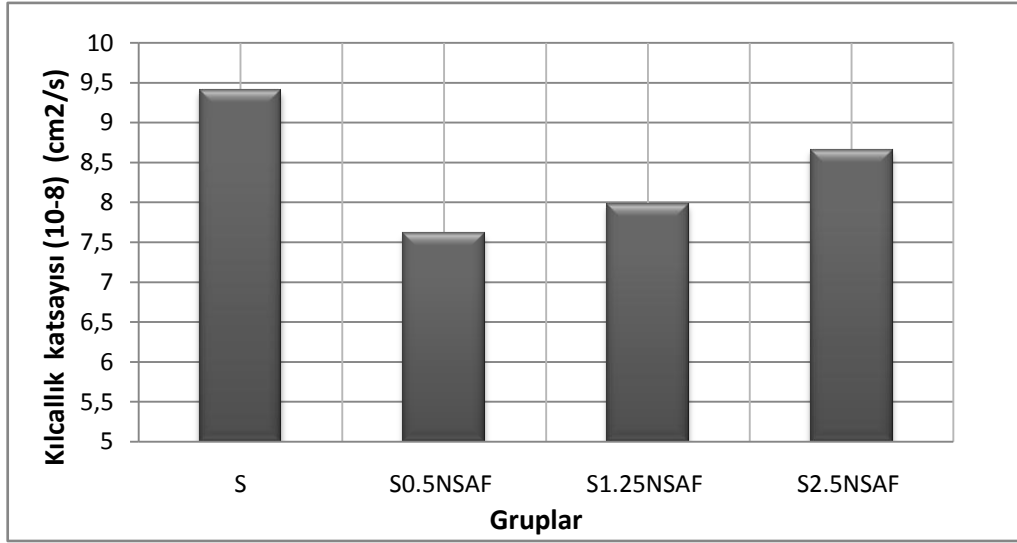
ii-Ultrases geçiş hızı açısından yapılan değerlendirilmesi: NS+NA+NF tozları içeren harç numuneleri üzerinde yapılan ultrases hızı deneyi sonuçları izelge 4.3’de, grafikleri ise Şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.20. SD içeren harçların 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120 ve 180 günlük ultrases geçiş hızlarının l olarak katılan nano tozların oranına bağlı olarak değişimi

Çizelge 4.3’den grldği gibi, 180. gün itibari ile S0.5NSAF kodlu harçlardaki artış kontrol numunesi ile aynı olmasına rağmen diğer iki (S1.25NSAF ve S2.5NSAF) harç türünde artışlar kontrol numunesinden daha fazla olmuştur. Diğer taraftan, yine aynı çizelgeden, %0.5 oranında l toz içeren harçların ultrases hızlarının 9 farklı ölçüm yaşında da kontrolünden daha yüksek çıkmışken, %1.25 ve %2.5 oranında toz içerenlerin ultrases hızlarının erken yaşlarda kontrolden daha düşük olduğu görülmektedir. Buna rağmen bu grupların 180 gün sonundaki ultrases hızları kontrol numunelerinininkinden daha yüksektir. S1.25NSAF ve S2.5NSAF kodlu harçların ultares hızlarının zamanla değişimi birbiri ile paralelik arzetmiştir.

iii-Kılcallık deneyi sonuçları ve değerlendirilmesi: l toz içeren harçların kılcallık deney sonuçları izelge 4.4’de, grafiği ise Şekil 4.21’de verilmiştir.



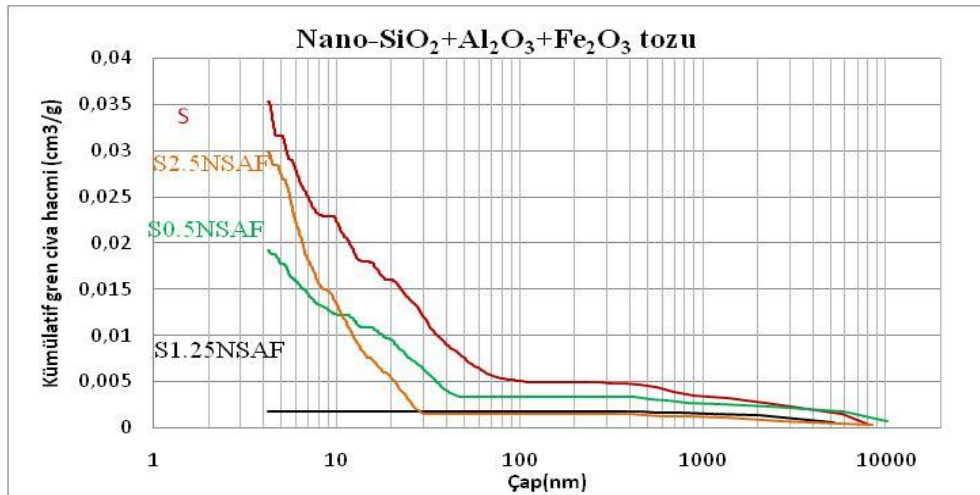
Şekil 4.21. SD ve üçlü nano toz içeren harçların kılcallık katsayıları

Şekil 4.21’den de görüldüğü gibi, tozların üçlü kullanımı da harçların kılcallıklarını düşürmüştür. Kontrol numunesine göre bu düşüş S0.5NSAF, S1.25NSAF ve S2.5NSAF kodlu harçlarda, sırası ile, %19, %15 ve %8 oranlarında gerçekleşmiştir (Çizelge 4.4). Buradan görüldüğü gibi tozların kılcallık üzerindeki etkisi toz miktarı ile yakından ilişkili olup toz oranının artması geçirimsizlik üzerinde olumsuz etki yapmıştır. Bu sonuçlar da basınç dayanımı ile paralellik arz etmektedir. Nitekim, 180. gün sonunda yapılan basınç dayanım deneylerinde de en yüksek değer %0.5 oranında, en düşük değer ise %2.5 oranında üçlü toz içeren harçlarda görülmüştür.

iv- MIP analizleri sonuçları ve boşluk yapısı ile ilgili değerlendirilmesi: Üçlü nano toz içeren harçların MIP analizleri sonuçları Çizelge 4.5’de, grafiği ise Şekil 4.22’de verilmiştir.

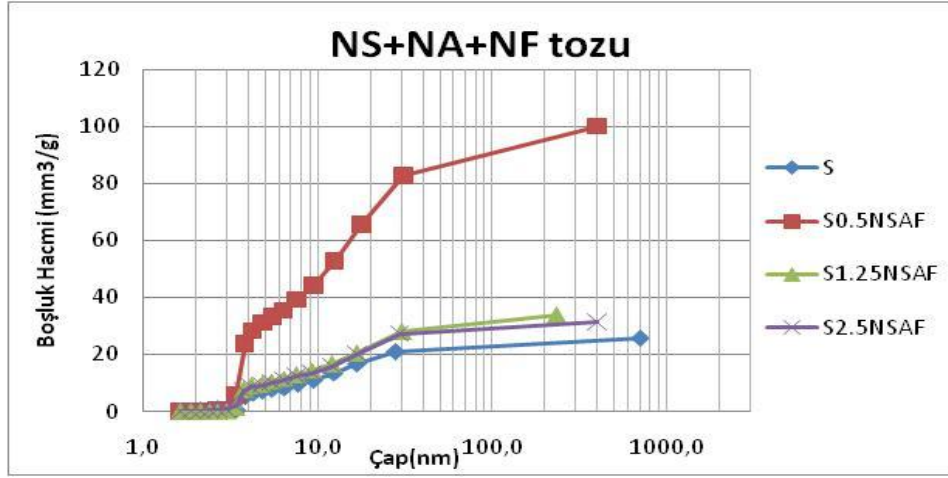
Çizelge 4.5’den de görüldüğü gibi, tüm gruplar kontrole göre toplam giren civa hacmini ve poroziteyi azaltmıştır. En fazla düşüş ise S1.25NSAF kodlu harçlarda görülmüştür. Ancak, MIP ile yapılan boşluk dağılımlarının giren civa hacmi ve porozite sonuçları ile çelişmesi nedeniyle S1.25NSAF kodlu harçların MIP sonuçları anomali kabul edilmiş ve değerlendirme dışı tutulmuştur. Şekilde 4.22’de verilen eğriden artan basınca rağmen giren civa hacminde bir değişiklik olmaması deneysel bir hata ihtimalini de akla

getirmektedir. Diğer taraftan, MIP yönteminde birbiri ile bağlantılı boşluklara civa girebildiği için bu harçtaki boşlukların birbirleriyle bağlantısız olabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır. Bu sonuçlar, Kuramsal Temeller (alt bölüm 2.2.2.a)'da değinilen Diamond (2000)'in MIP analizleri ile ilgili endişelerini desteklemektedir. Bu gruptaki diğer iki harç türünden S0.5NSAF kodlu olanlar 1000 nm'den büyük boşluk oranını artırmış, S2.5NSAF kodlu olanlar ise boşluk çaplarını düşürmüştür.



Şekil 4.22. SD içeren harçların MIP ile belirlenen boşluk yapısı üzerine üçlü olarak katılan nano tozların oranının etkisi

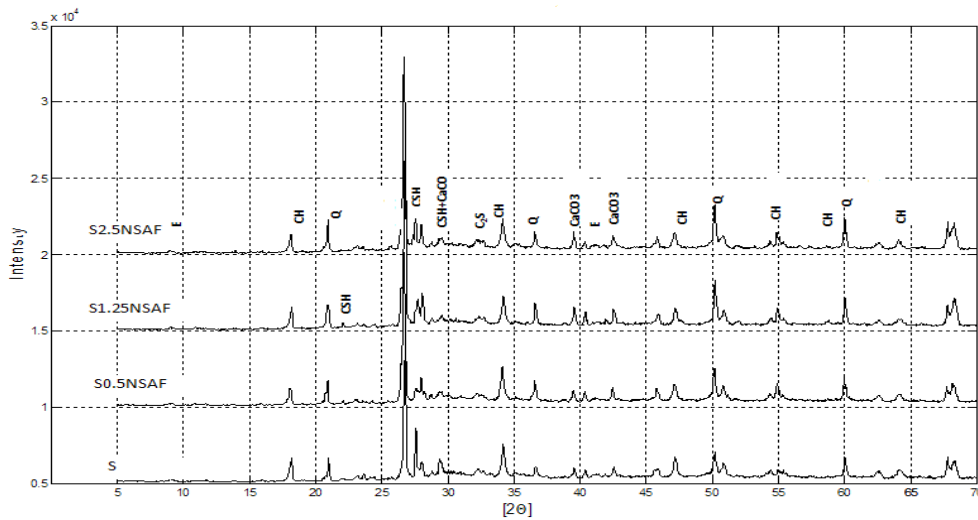
v- BET analizi sonuçları ve yüzey alanı açısından boşluk yapısının değerlendirilmesi: Üç farklı nano toz içeren harçlar üzerinde yapılan BET analiz sonuçları Çizelge 4.6'da, grafiği ise Şekil 4.23'de verilmiştir. Çizelge 4.6'dan da görülebileceği üzere üçlü toz içeren tüm gruplar harçlardaki boşlukların yüzey alanlarını artırmıştır. Maksimum artış ise %57 ile S0.5NSAF kodlu harçta görülmüştür. Bu harç diğer deneylerde de daha iyi performans göstermiştir. Ancak, her üç (S0.5NSAF, S1.25NSAF ve S2.5NSAF) harç türü de BET ile belirlenen boşluk dağılımları üzerinde kayda değer etki oluşturmamıştır.



Şekil 4.23. SD içeren harçların BET ile belirlenen boşluk yapısı üzerine üçlü olarak katılan nano tozların oranının etkisi.

vi- XRD sonuçları ve değerlendirilmesi

Üçlü nano toz içeren harçların XRD grafikleri Şekil 4.24'de Rietveld Yöntemi ile yapılan kantitatif analiz sonuçları ise Çizelge 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.24 ve Çizelge 4.7'den üçlü nano tozlarda, toz oranının artışı ile Portlandit miktarının azaldığı görülmektedir. Bu sonuç Portlandit azalması ve dolayısıyla artan CSH miktarı ile basınç dayanımının artacağı sonucu ile örtüşmemektedir. Bunun nedeni olarak bu grupta da, yetersiz işlenebilme nedeniyle oluşan boşlukların dayanımı azalttığı düşünülmektedir.



Şekil 4.24. SD içeren üçlü nano tozlu harçların XRD grafikleri

4.2.2. Uçucu kül içeren harçlar üzerinde nano tozların etkisi

UK içeren harçlara nano tozlar katılması ile elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Değerlendirmelerde SD içeren harçlarla karşılaştırmalar yapılmıştır.

4.2.2.a. Nano tozların tekli kullanımı

i- Basınç dayanımı sonuçları ve değerlendirilmesi: Tek tip nano toz içeren UK'li harçların basınç dayanımları ile ilgili bilgiler Çizelge 4.8'de, basınç dayanımında zamanla görülen değişimler ise Şekil 4.25'de verilmiştir.

UK katkılı tek tip nano toz içeren bütün harç gruplarının 180 günlük dayanımlarının 3 günlük dayanımlarına oranla arttığı Çizelge 4.8'den görülmektedir. Ancak bu artış, kontrol grubundaki artış oranı (%63) ile karşılaştırıldığında, nano toz içeren gruplarda toz türüne ve miktarına bağlı olarak değişmiştir. NS tozu içeren harçlar %58-%66, NA tozu içeren harçlar %64-%71, NF tozu içerenler ise %93-%96 arasında artış göstermiştir. Görüldüğü gibi, NF tozu içeren harçların dayanımlarında zamanla görülen artış oranı diğer iki toz türünden bariz şekilde fazladır. NA tozu içeren grupların kontrol numunesinden biraz fazla, NS tozu içeren bazı grupların ise kontrol numunesi ile aynı ya da daha düşük değerler vermiş olması ise dikkat çekmektedir.

Çizelge 4.8'den kontrolle (F) ile karşılaştırıldığında %0.5 ve %1.25 oranlarında NS tozu içeren numunelerin tüm yaşlarda basınç dayanımının arttığı gözlemlenmiştir. Bu iki oran arasında da en iyi sonucu, SD katkılı numunelerde olduğu gibi, F1.25NS kodlu numuneler vermiş olup bu harçlar tüm yaşlarda kontrole göre %18-19 oranında dayanımı artırmıştır. Yine SD içeren numunelerde olduğu gibi, bu grupta da %2.5 oranında NS tozu içeren numunelerin (F2.5NS grubu) basınç dayanımlarında azalma eğilimi gözlemlenmiştir. Bu sonuç, NS toz katkısının mineral katkılı çimento harçlarının basınç dayanımlarını arttığını, fakat bunun bir üst sınırının olduğunu göstermektedir. Bu çalışma sınırları içinde üst sınır %1.25 oranı olarak belirlenmiştir. Bulunan sonuçlar NS tozunun hem filler etkisi göstererek hem de puzolanik reaksiyonu artırarak daha yoğun bir matris ve agrega-çimento hamuru ara yüzeyi oluşturması esasına dayanmaktadır. Bulunan bu sonuçlar Ji 2005 ve Lin *et al.* 2008 ile de uyumlu çıkmıştır.

Çizelge 4.8. UK'li nano tozlu harçların basınç dayanımları ve kontrole göre değişim oranları

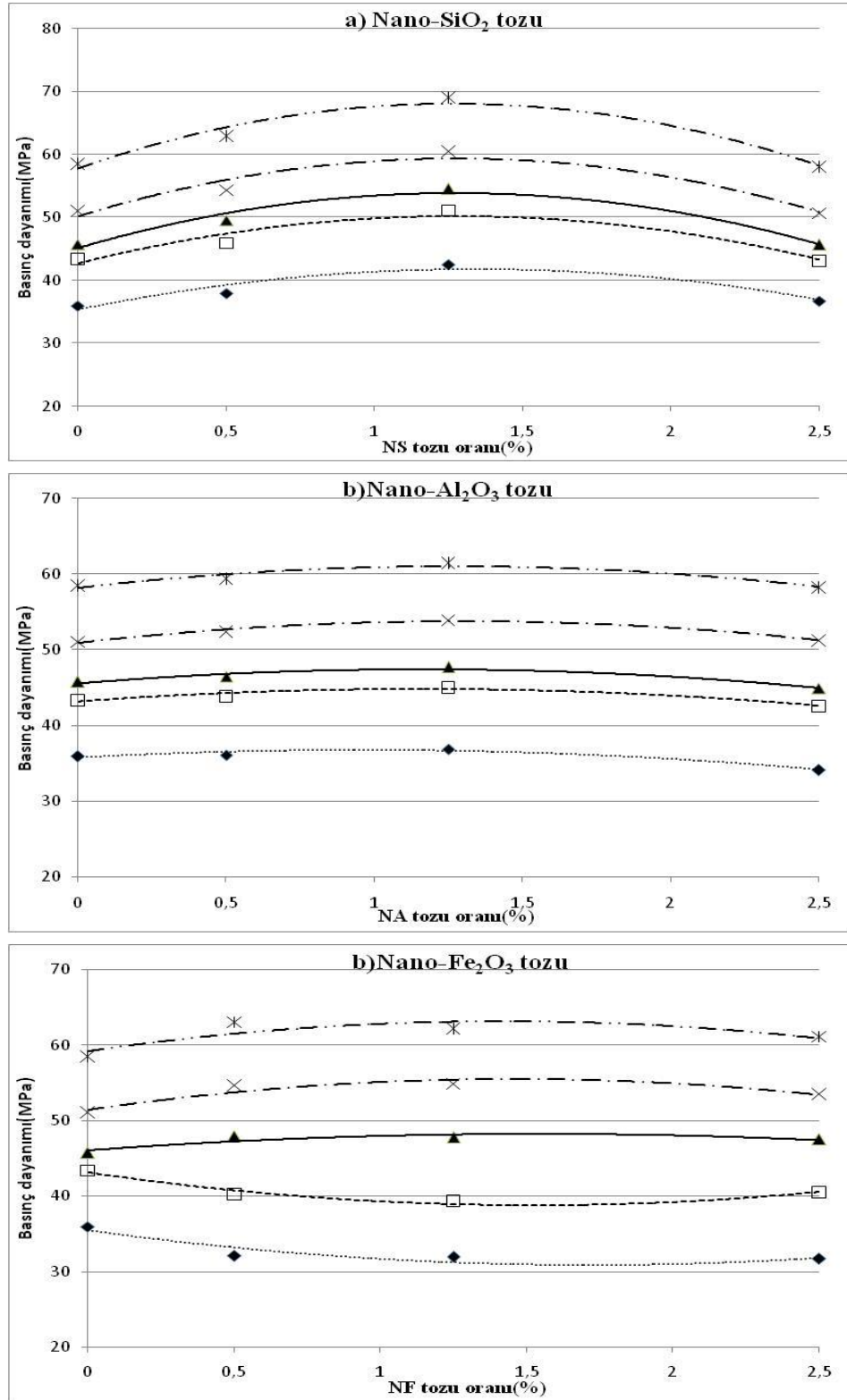
No	Kod	Basınç Dayanımı (MPa)					A*	Kontrole göre değişim (%)					
		3	7	28	56	180		3	7	28	56	180	
1	F	35,94	43,34	45,74	51,02	58,50	62,8						
2	F0.5NS	37,96	45,90	49,54	54,26	62,90	65,7	5,6	5,9	8,3	6,4	7,5	
3	F1.25NS	42,52	51,09	54,54	60,44	69,00	62,3	18,3	17,9	19,2	18,5	17,9	
4	F2.5NS	36,73	43,04	45,61	50,63	58,00	57,9	2,2	-0,7	-0,3	-0,8	-0,9	
5	F0.5NA	36,12	43,84	46,47	52,41	59,37	64,4	0,5	1,2	1,6	2,7	1,5	
6	F1.25NA	36,91	45,01	47,69	53,87	61,44	66,5	2,7	3,9	4,3	5,6	5,0	
7	F2.5NA	34,09	42,55	44,91	51,22	58,25	70,8	-5,1	-1,8	-1,8	0,4	-0,4	
8	F0.5NF	32,08	40,22	47,89	54,60	63,00	96,4	-10,7	-7,2	4,7	7,0	7,7	
9	F1.25NF	31,89	39,30	47,77	54,82	62,17	94,9	-11,3	-9,3	4,4	7,4	6,3	
10	F2.5NF	31,67	40,51	47,49	53,48	61,07	92,8	-11,9	-6,5	3,8	4,8	4,4	
11	F0.5NSA	35,46	41,57	44,41	53,71	60,67	71,1	-1,3	-4,1	-2,9	5,3	3,7	
12	F1.25NSA	36,01	48,81	55,31	58,32	65,79	82,7	0,2	12,6	20,9	14,3	12,5	
13	F2.5NSA	36,78	43,95	50,04	53,74	61,24	66,5	2,3	1,4	9,4	5,3	4,7	
14	F0.5NAF	36,22	45,30	53,70	59,41	68,16	88,2	0,8	4,5	17,4	16,4	16,5	
15	F1.25NAF	39,52	48,79	55,63	59,24	67,56	70,9	10,0	12,6	21,6	16,1	15,5	
16	F2.5NAF	37,57	46,33	56,14	57,80	65,22	73,6	4,5	6,9	22,7	13,3	11,5	
17	F0.5NSF	36,12	44,88	50,70	57,19	65,36	81,0	0,5	3,5	10,8	12,1	11,7	
18	F1.25NSF	38,49	47,21	50,88	56,34	63,53	65,0	7,1	8,9	11,2	10,4	8,6	
19	F2.5NSF	39,55	51,53	54,84	56,31	64,64	63,4	10,0	18,9	19,9	10,4	10,5	
20	F0.5NSAF	32,07	41,89	51,18	52,45	59,22	84,7	-10,8	-3,3	11,9	2,8	1,2	
21	F1.25NSAF	38,45	47,28	60,17	66,42	70,50	83,4	7,0	9,1	31,6	30,2	20,5	
22	F2.5NSAF	34,17	38,58	47,07	51,80	58,61	71,6	-4,9	-11	2,9	1,5	0,2	

*: A=Harçların 3 günlük basınç dayanımlarına oranla 180 gündeki artış oranı (%)

Öte yandan, Çizelge 4.2 ile Çizelge 4.8 (Şekil 4.2.a ile Şekil 4.25.a) karşılaştırıldığında, NS tozunun;

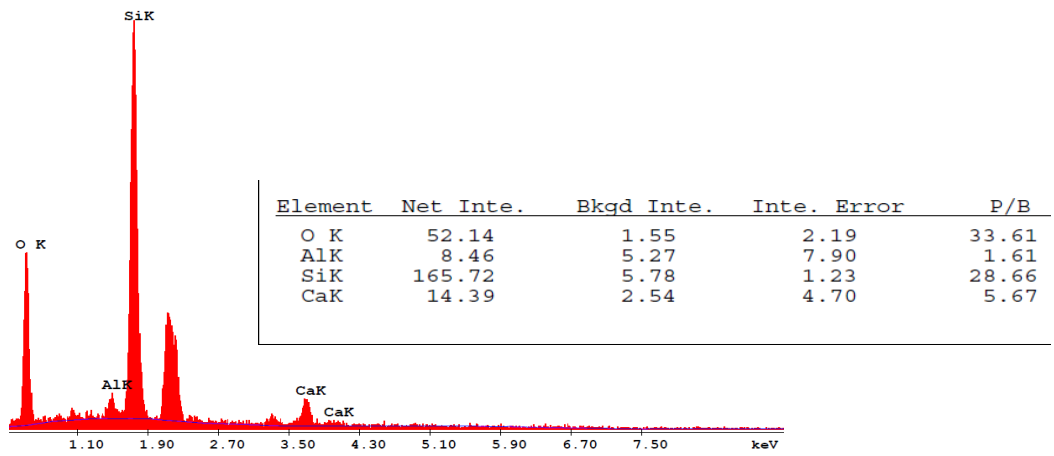
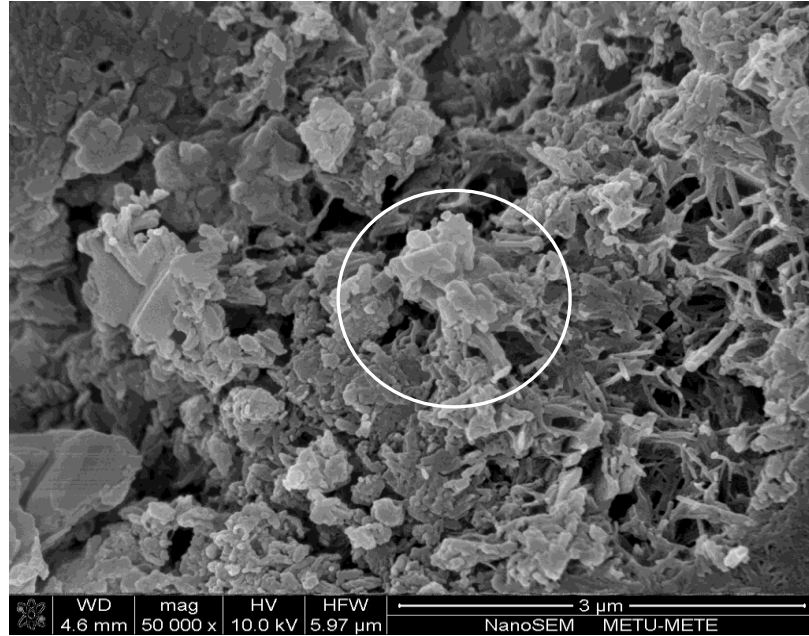
- %0.5 oranında katılması ile SD ve UK katkılı numunelerde benzer sonuçların elde edildiği,

- %1.25 oranında katılması ile UK katkılı harçların dayanımlarındaki artışın SD katkılı olanlardan çok daha fazla olduğu (en belirgin artış 3 günlüklerde olup Li 2004 ile uyumlu çıkan bu sonuç NS'nin 4.1-4.5 denklemlerinde açıklanan reaksiyonları neticesindedir.)



Şekil 4.25. UK içeren harçların 3, 7, 28, 56 ve 180 günlük basınç dayanımlarının tekli nano toz türü ve oranına bağlı olarak değişimi

- %2.5 oranında katılması ile SD içeren harçlarda görülen düşüşün UK içeren harçlardan çok fazla olduğu, görülmüştür. Bu nedenlerden dolayı, NS tozunun UK ile daha iyi performans gösterdiği söylenebilir. Bununla birlikte, SD içeren harçlara %2.5 oranında NS tozu katılmasının harcın dayanımını başlangıçta aşırı (%57) düşürmesine karşın 180 gün onu itibari ile en fazla dayanım artışı (%82) gösterdiğini de belirtmek gerekir. UK içeren harçlara %2.5 oranında NS tozu katılması ile oluşan dayanım düşüşünün topaklaşma ile olduğu düşünülmekte ve bu durumda Şekil 4.26 ile desteklenmektedir.



Şekil 4.26. F2.5NS kodlu harçlarda görülen topaklaşma

NA tozunun %0.5 oranında UK içeren harçlar eklenmesi kontrol numunesinden pek farklı sonuçlar doğurmamışken %1.25 oranı daha yüksek dayanım değerlerine neden olmuştur. %2.5 oranı ise, erken yaşlarda daha belirgin olmak üzere, dayanımı düşürmüştür ancak ilerleyen yaşlarda kontrol numunesinin dayanımına yaklaşmıştır (Çizelge 4.8).

NA tozu SD içeren harçlarla farklı UK içeren harçlarda farklı etkiler oluşturmuştur. SD'li harçlar üzerinde bu toz türü, özellikle de %1.25 oranı, çok daha iyi sonuçlar vermiş iken UK'li harçlarda kontrol numunesinden çok fazla farklı sonuçlar vermemiştir.

Bu grupta en ilginç sonuç ise UK katkılı harçlara NF tozu katılması ile elde edilmiştir. Her üç toz oranı da erken yaşlardaki (3. ve 7. günlerde) dayanımları düşürmüştür, standart (28. gün) ve ileri yaşlarda ise (28 ve 56) artırmıştır. NF tozunun her 3 oranının da UK katkılı harçların bütün yaşlardaki dayanımlarını hemen hemen eşit olarak etkilemekle birlikte, düşük toz oranlarında (F0.5NF) daha iyi sonuçlar alınabileceği söylenebilir (Çizelge 4.8).

NF toz türünü diğerlerine göre ilginç kılan 3 günlük dayanımlarına kıyasla 180. günün sonunda görülen dayanım artış yüzdelerinin kontrol numunesinde görülen orandan (%63) çok daha fazla (%96'lara varan oranlarda) artırmış olmasıdır. Dayanımdaki bu artış hızı NF tozunun UK'nin puzolanik aktivitesini zamanla artırması ile açıklanabilir. Nitekim, SD içeren harçlarda NF tozunun bu düzeyde bir etki göstermemiş olduğu Çizelge 4.2'den görülmektedir.

ii-Ultrases geçiş hızı sonuçları ve değerlendirmesi: UK içeren harçlar üzerinde ölçülen ultrases hızı sonuçları ve hızların kontrol numunesine göre değişimi Çizelge 4.9'da, hızların tekli nano toz türü ve oranına göre zamanla değişimleri ise Şekil 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. UK'li nano tozlu harçların ultrases geçiş hızı değerleri ve kontrole göre değişim oranları

	Ultrases Geçiş Hızları (m/sn)									A*	Kontrole göre Değişim Oranları (%)								
	3	7	14	28	56	90	120	150	180		3	7	14	28	56	90	120	150	180
F	4017	4143	4260	4309	4340	4371	4397	4422	4435	10									
F0.5NS	4058	4179	4326	4363	4432	4432	4464	4497	4517	11	1,0	0,9	1,6	1,3	2,1	1,4	1,5	1,7	1,8
F1.25NS	4162	4274	4335	4360	4483	4483	4483	4503	4530	9	3,6	3,2	1,8	1,2	3,3	2,6	2,0	1,8	2,1
F2.5NS	4100	4224	4319	4356	4381	4400	4426	4458	4472	9	2,1	1,9	1,4	1,1	1,0	0,7	0,7	0,8	0,8
F0.5NA	4166	4218	4325	4413	4419	4419	4432	4445	4458	7	3,7	1,8	1,5	2,4	1,8	1,1	0,8	0,5	0,5
F1.25NA	4168	4237	4334	4436	4436	4449	4462	4469	4469	7	3,8	2,3	1,7	2,9	2,2	1,8	1,5	1,0	0,8
F2.5NA	4127	4172	4304	4371	4390	4434	4440	4453	4460	8	2,7	0,7	1,0	1,5	1,2	1,4	1,0	0,7	0,5
F0.5NF	3946	4003	4324	4423	4462	4468	4475	4481	4481	14	-1,7	-3,4	1,5	2,7	2,8	2,2	1,8	1,3	1,0
F1.25NF	4103	4211	4282	4368	4413	4432	4439	4452	4452	9	2,2	1,6	0,5	1,4	1,7	1,4	1,0	0,7	0,4
F2.5NF	4095	4200	4278	4365	4410	4430	4435	4468	4476	9	2,0	1,4	0,4	1,3	1,6	1,3	0,9	1,0	0,9
F0.5NSA	4018	4160	4308	4395	4411	4427	4434	4440	4440	11	0,0	0,4	1,1	2,0	1,6	1,3	0,8	0,4	0,1
F1.25NSA	4051	4198	4293	4364	4428	4428	4428	4428	4445	10	0,8	1,3	0,8	1,3	2,0	1,3	0,7	0,1	0,2
F2.5NSA	4086	4221	4293	4385	4404	4436	4449	4462	4475	10	1,7	1,9	0,8	1,8	1,5	1,5	1,2	0,9	0,9
F0.5NAF	4165	4278	4340	4405	4439	4454	4467	4493	4503	8	3,7	3,2	1,9	2,2	2,3	1,9	1,6	1,6	1,5
F1.25NAF	4172	4277	4326	4394	4439	4439	4445	4478	4494	8	3,9	3,2	1,5	2,0	2,3	1,6	1,1	1,3	1,3
F2.5NAF	4162	4262	4340	4421	4420	4469	4483	4491	4493	8	3,6	2,9	1,9	2,6	1,9	2,2	2,0	1,6	1,3
F0.5NSF	4138	4253	4301	4356	4423	4423	4423	4432	4450	8	3,0	2,7	1,0	1,1	1,9	1,2	0,6	0,2	0,3
F1.25NSF	4163	4239	4292	4360	4421	4421	4421	4442	4455	7	3,7	2,3	0,8	1,2	1,9	1,1	0,6	0,4	0,4
F2.5NSF	4107	4236	4315	4395	4433	4446	4459	4472	4490	9	2,3	2,2	1,3	2,0	2,2	1,7	1,4	1,1	1,2
F0.5NSAF	4148	4187	4300	4399	4438	4450	4464	4477	4477	8	3,3	1,1	0,9	2,1	2,3	1,8	1,5	1,2	0,9
F1.25NSAF	4205	4325	4381	4436	4452	4478	4491	4518	4518	7	4,7	4,4	2,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,2	1,9
F2.5NSAF	4152	4323	4335	4379	4430	4443	4449	4462	4475	8	3,4	4,3	1,8	1,6	2,1	1,6	1,2	0,9	0,9

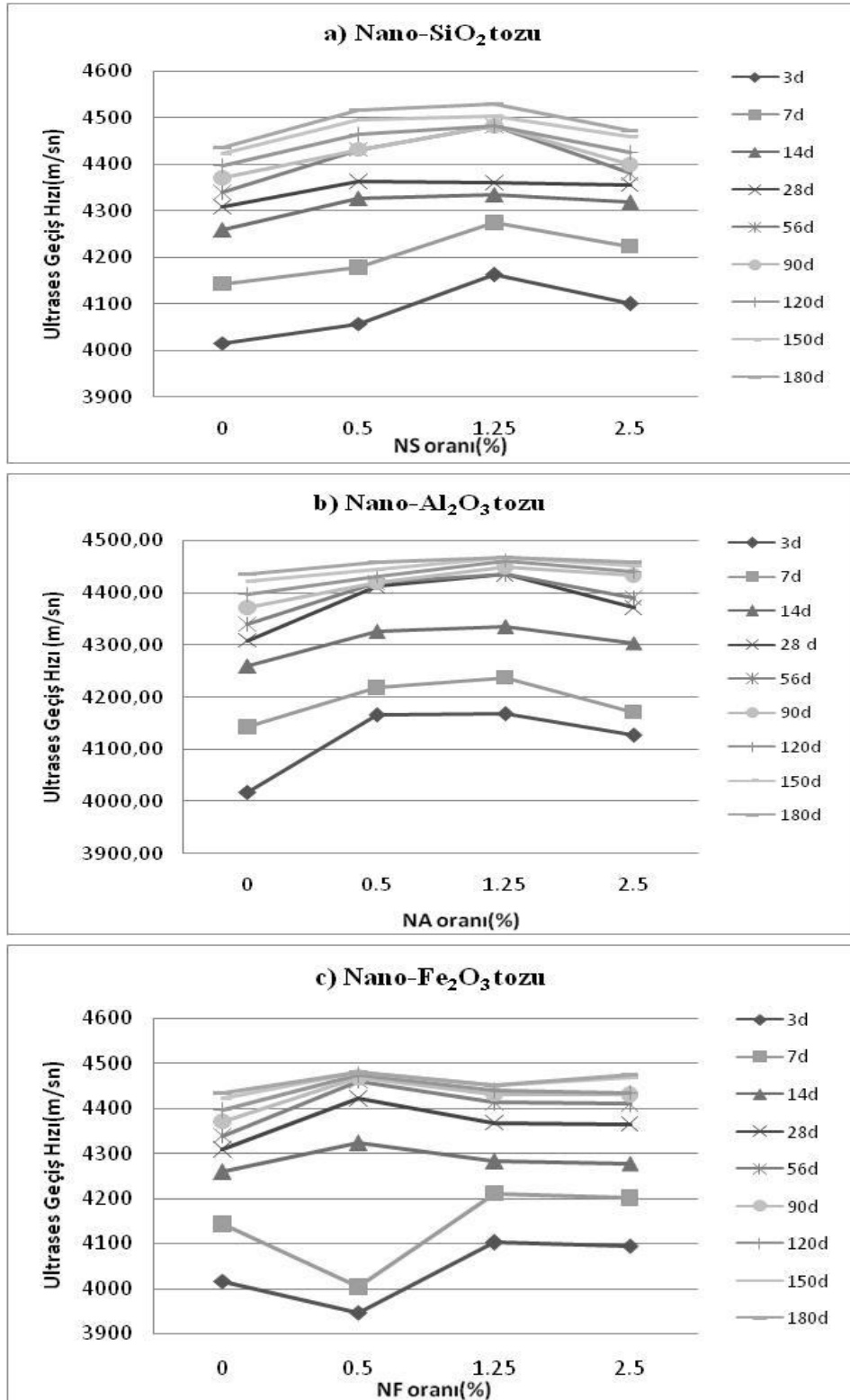
*: A = Harçların 3 günlük ultrases hızlarının 180 gündeki artış oranı (%)

Kontrol numuneleri (F) ile karşılaştırıldığında NS tozu katılması ile UK içeren harçların 3 günlüklerine göre 180 gündeki ultrases hızlarında farklılıklar gözlemlenmiştir. Üç farklı oranda NS katılan harçların 3 günlük ultrases hızları kontrollerinkinden yüksek çıkmıştır (Şekil 4.27(a)). Ancak bu artış, %0.5 oranında NS içeren harçlarda giderek artmış, %1.25 ve %2.5 oranında NS içerenlerde ise azalmıştır. Örneğin, 1.25 oranında NS içeren harçlarda 3 günlük hızlar kontrolünkinden %3.6 oranında fazla iken 180 gün sonunda bu artış %2.1'e düşmüştür. Bu yüzden, mutlak değerce daha büyük olmasına rağmen, F1.25NS ve F2.5NS kodlu numunelerin 180 günlük hız artışları kontrol numunesinden daha düşük çıkmıştır (Çizelge 4.9).

Yapılan değerlendirmelerden, UK içeren harçlara %1.25-%2.5 gibi nispeten yüksek oranlarda NS tozu katılması ile erken yaşlardaki imento kompozitinin ultrases hızlarının (dolayısı ile dayanımının) artacağı, ancak, bu artışın etkisini zamanla azalacağı; %0.5 gibi düşük oranlarda katılmasının ise giderek daha fazla artacak şekilde kompozitin ultrases hızını artıracaağı sonucu çıkmaktadır.

UK katkılı harçlara NA tozu katılması ile, F0.5NA ve F1.25NA kodlu numunelerde daha fazla olmak üzere (sırasıyla, %3.7 ve %3.8), erken yaşlardaki (3gnlk) ultrases hızlarının kontrole göre arttığı belirlenmiştir (izelge 4.9). Ancak her üç grupta da bu artış zamanla azalarak %0.5-%0.8 aralığına inmiştir. Bu nedenle 3 günlüklerine oranla 180 günlüklerinde görülen artış her üç grupta da kontrol numunesinden daha az olmuştur. Buradan, düşük dozlarda daha fazla olmak üzere, NA tozunun da erken yaşlarda UK içeren harçların ultrases hızını artıracaağı ancak bu etkinin zamanla kaybolacağı sonucu çıkmaktadır.

Harçlara %1.25 ve %2.5 oranında NF tozu katılması ile NA tozuna benzer sonuçlar elde edilmiştir (izelge 4.9). Ancak, NF tozunun %0.5 oranında katılması harçların erken yaşlardaki (3 ve 7 gün) ultrases hızlarını öneli oranda düşürmüş iken orta yaşlarda (28 ve 56 gün) belli oranda artırmış ancak 90. günden sonra artış hızı azalmaya başlanmıştır (şekil 4.27). F0.5NF kodlu harcın bu şekilde dalgalı bir etki göstererek 180. gün sonunda kontrol numunesinde görülen %10'luk artıştan daha fazla (%14) artış göstermesi dikkat çekmiştir.



Şekil 4.27. UK içeren harçların 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120 ve 180 günlük ultrases geçiş hızlarının nano tozların türü ve oranına göre değişimi

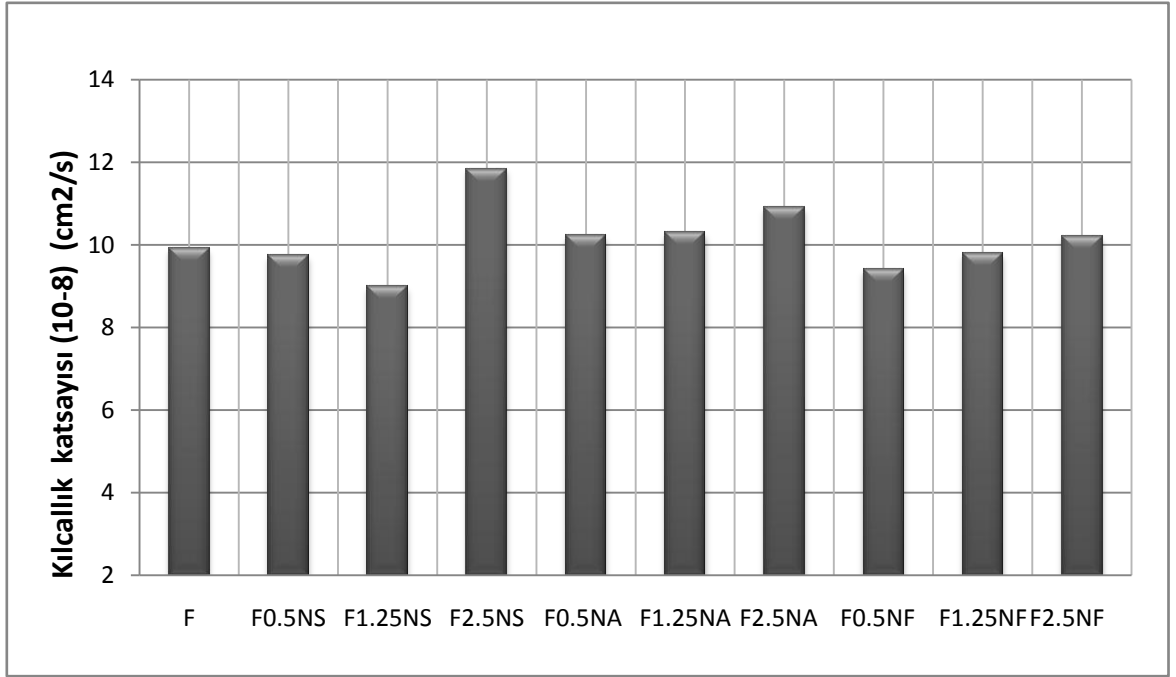
iii-Kılcallık deneyi sonuçları ve değerlendirilmesi: UK içeren harçların kılcallık deney sonuçları Çizelge 4.10'da, bu sonuçlardan hareketle çizilen tekli toz içeren harçların grafikleri ise Şekil 4.28'de verilmiştir.

Şekil 4.28'den ve Çizelge 4.10'dan görüleceği gibi, 180. gün sonunda yapılan kılcallık deney sonuçlarına göre, UK içeren harçlara %0.5 ve %1.25 oranlarında NS tozu katılması ile harçların kılcallıkları, kontrole göre, sırasıyla, %2 ve %9 oranında azalmışken %2.5 oranı %20 oranında artırmıştır. Bu durum F2.5NS grubunun kılcallık açısından olumlu sonuçlar vermediğini göstermekte ve basınç dayanımı deneyleri ile paralellik göstermektedir. Tekli tozlarda geçirimsizliği en çok NS tozunun %1.25 oranı düşürmüştür.

Çizelge 4.10. UK'li nano tozlu harçların kılcallık deney sonuçları

No	Kod	Kılcallık değerleri		No	Kod	Kılcallık değerleri	
		Sonuç (cm ² /sn)	Değişim (%)			Sonuç (cm ² /sn)	Değişim (%)
1	F (kontrol)	9,9		12	F1.25NSA	9,1	-8
2	F0.5NS	9,7	-2	13	F2.5NSA	10,0	+1
3	F1.25NS	9,0	-9	14	F0.5NAF	9,0	-9
4	F2.5NS	11,8	+20	15	F1.25NAF	9,0	-9
5	F0.5NA	10,2	+3	16	F2.5NAF	9,0	-9
6	F1.25NA	10,3	+4	17	F0.5NSF	9,2	-7
7	F2.5NA	10,9	+10	18	F1.25NSF	9,3	-6
8	F0.5NF	9,4	-5	19	F2.5NSF	9,3	-6
9	F1.25NF	9,8	-1	20	F0.5NSAF	10,1	+2
10	F2.5NF	10,2	+3	21	F1.25NSAF	8,5	-14
11	F0.5NSA	10,3	+4	22	F2.5NSAF	10,8	+9

%0.5, %1.25 ve %2.5 oranında NA tozu içeren harçlar ise, kontrol grubuna göre, sırasıyla, %3, %4 ve %10 oranında kılcallığı artırmışlardır. F0.5NA ve F1.25NA kodlu harçların 180 gün sonu itibari ile kontrol numunelerine göre basınç dayanımını artırmış olmalarına rağmen kılcallığı da artırmış olmaları ilginç bulunmuştur.



Şekil 4.28. UK içeren tekli nano tozlu harçların kılcallık değerleri

NF tozu katılan harçlarda ise %0.5 ve %1.25 oranları, kontrole göre sırasıyla, %5 ve %1 oranlarında kılcallığı azaltmıştır. Bu tozun %2.5 oranı kılcallığı %3 oranında artırmıştır (Çizelge 4.10).

SD içeren harçlar ile karşılaştırma yapıldığında ise UK içeren harçlarda tekli nano tozların harçların kılcallık üzerinde daha az olumlu etki gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Nitekim, %2.5 oranındaki NS tozu hariç, SD katkılı harçların kılcallıklarının nano toz katılması ile düştüğü Şekil 4.4'den görülmektedir. UK katkılı harçlarda ise, F1.25NS ve F0.5NF kodlu harçlar hariç, diğerlerinin kılcallıkları kontrol numunesi civarında ya da ondan daha fazladır. Görüldüğü gibi, nano tozlar mineral katkı maddesi türüne bağlı olarak kılcallık üzerinde farklı etki göstermektedir. Her iki mineral katkı türünde de kılcallığı en fazla NS tozunun %2.5 oranının artırmış olması anlamlı bulunmuştur.

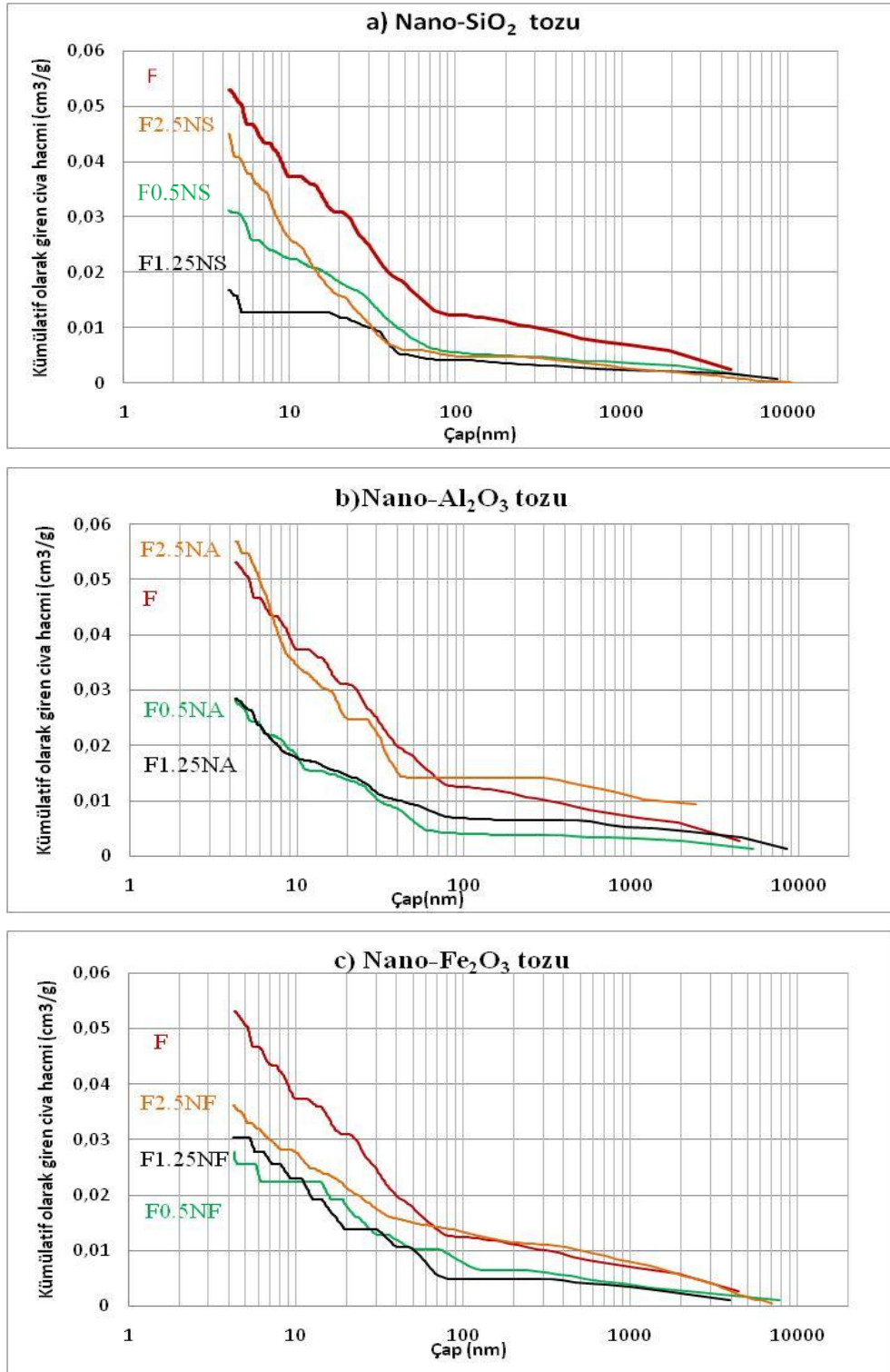
iv- MIP analizleri sonuçları ve boşluk yapısı ile ilgili değerlendirilmesi: Tek tip nano toz içeren harçlar üzerinde yapılan MIP analizlerinden elde edilen eğriler Şekil 4.29'da; numunelere giren kümülatif civa hacmi değerleri, harçların poroziteleri,

Çizelge 2.4’de verilen Mindess *et al.* (2002)’nin sınıflandırması esas alınarak belirlenen çap aralıklarındaki boşlukların dağılım yüzdeleri ise Çizelge 4.11’de verilmiştir. UK içeren harçlara NS tozu katılması ile kontrole göre tüm gruplarda kümülatif olarak giren civa hacmi ve porozite değerleri azalmıştır (Çizelge 4.11). En çok azalma F1.25NS grubunda görülmüştür. NS tozu boşluk çaplarının incelmeye yol açmış olmasına rağmen, F2.5NS kodlu harç hariç, sonuçlar kontrole yakındır.

NA tozları ise %0.5 ve %1.25 oranında katıldıklarında poroziteyi ve kümülatif olarak giren civa hacmini azaltmış %2.5 oranında katıldığında ise bu değerleri artırmıştır (Çizelge 4.11). Basınç dayanımı ve kılcallıkta da en iyi performansı F1.25NA vermiş, F2.NA ise hem kılcallığı artırmış hem de basınç dayanımını düşürmüştür. Boşluk dağılımı incelendiğinde ise F0.5NA kodlu harçların boşluk çaplarında bariz bir incelmeye görülmekte iken diğer iki (F1.25NA ve F2.5NA) harç türünde 10 nm’nin altındaki boşluklarının oranlarının artmasına karşın 1000 nm’nin üstündekilerin oranının da bir miktar arttığı görülmektedir.

UK içeren harçlara NF tozu katılması da her üç oranda da kümülatif olarak giren civa hacmi ve porozite değerleri kontrole göre düşürmüştür. Özellikle porozite açısından en belirgin düşüş ise %0.5 oranında NF tozu içeren harçlarda görülmüştür. F0.5NF kodlu harçların kılcallıkları da diğerlerine göre düşüktür. Boşluk çapı açısından NF tozu içeren harçlar değerlendirildiğinde ise %0.5 ve %2.5 oranlarında toz içeren harçların boşluk çaplarında bariz bir irileşmenin olduğu, %1.25 oranında toz içerenlerin ise 10-100 nm arasındaki boşluk miktarını artırdığı Çizelge 4.11’den görülmektedir.

SD içeren harçlardan elde edilen MIP sonuçları ile mukayese edildiğinde; SD’li harçlarda NA tozunun %1.25 oranı, UK’li harçlarda ise NS tozunun %1.25 oranının giren civa hacmini ve poroziteyi en fazla düşürdüğü tesbit edilmiştir. Ayrıca, SD içeren harçlarda NS tozunun %2.5 oranının, UK içeren harçlarda ise NA tozunun %2.5 oranının giren civa hacmini ve poroziteyi en fazla artırdığı belirlenmiştir.



Şekil 4.29. UK içeren harçların MIP ile belirlenen boşluk yapısı üzerine tekli nano tozların türü ve oranının etkisi

Çizelge 4.11. UK'li nano tozlu harçların MIP analiz sonuçları, harçların porozitesi ve boşluk oranları

No	Kod	Toplam giren civa hacmi (cm ³ /g)	Porozite (%)	Çap (nm) aralığına göre boşluk oranları (%)					
				<10*	10-50	50-100	100-500	500-1000	>1000
1	F	0,0531	5,75	30	37	11	6	4	13
2	F0.5NS	0,0312(-41)	4,39(-24)	28	43	11	3	3	12
3	F1.25NS	0,0168(-68)	1,73(-70)	25	45	6	6	3	15
4	F2.5NS	0,0451(-15)	4,18(-27)	42	45	2	2	2	7
5	F0.5NA	0,0287(-46)	3,43(-40)	37	41	8	1	2	11
6	F1.25NA	0,0285(-46)	3,26(-43)	38	30	9	1	4	19
7	F2.5NA	0,0569(+7)	6,15(7)	39	36	0	2	2	21
8	F0.5NF	0,0288(-46)	2,47(-57)	22	42	9	9	3	15
9	F1.25NF	0,0303(-43)	3,23(-44)	25	42	18	1	3	12
10	F2.5NF	0,0362(-32)	4,00(-30)	23	35	5	9	19	23
11	F0.5NSA	0,0380(-28)	3,91(-32)	41	32	13	8	1	6
12	F1.25NSA	0,0240(-55)	5,69(-1)	65	31	-	1	1	13
13	F2.5NSA	0,0282(-47)	3,55(-38)	38	36	5	2	4	15
14	F0.5NAF	0,0142(-73)	1,49(-74)	14	60	12	1	1	12
15	F1.25NAF	0,0105(-80)	1,28(-78)	9	30	5	-	11	54
16	F2.5NAF	0,0234(-56)	2,53(-56)	32	47	11	2	1	7
17	F0.5NSF	0,0172(-68)	2,1(-64)	15	34	18	4	2	28
18	F1.25NSF	0,0159(-70)	3,95(-31)	28	38	9	10	1	14
19	F2.5NSF	0,0203(-62)	2,28(-60)	58	25	4	1	1	11
20	F0.5NSAF	0,0240(-55)	3,63(-37)	25	35	10	8	6	16
21	F1.25NSAF	0,0010(-98)	0,07(-99)	0	0	0	0	0	100
22	F2.5NSAF	0,0577(+9)	6,58(14)	40	35	4	5	3	13

Not: Parantez içi değerler, kontrol numunesine göre değişimi göstermektedir (%).

*: MIP ile ölçülebilmemiş olan en düşük çap 4 nm'dir. Bu nedenle, tablodaki <10 nm ile 4-10 nm arası boşluklar kast edilmiştir.

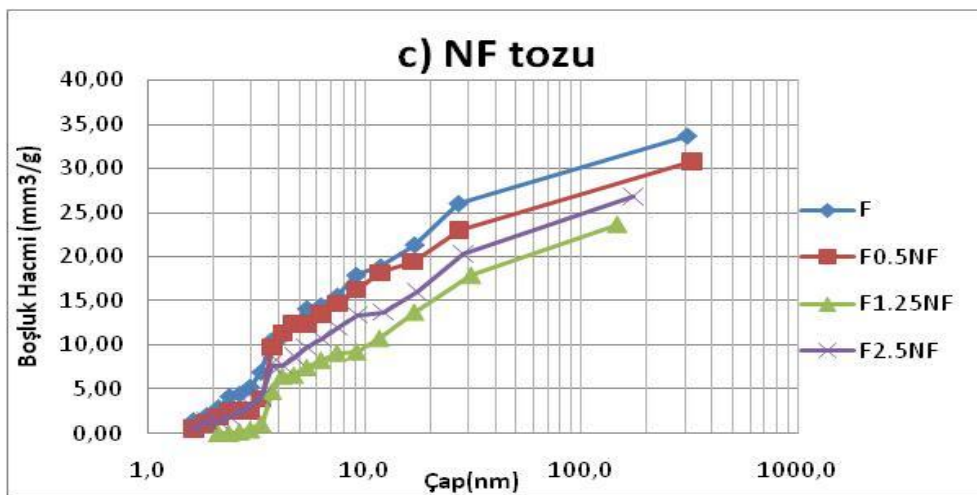
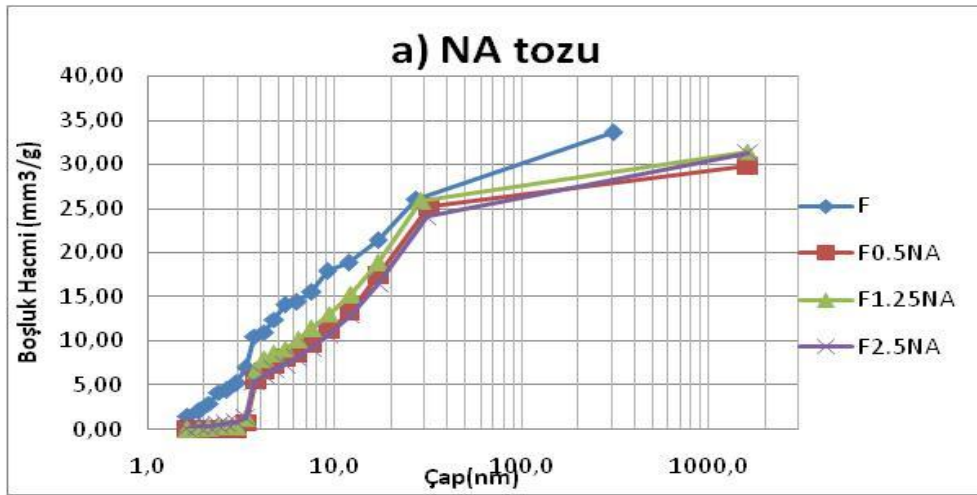
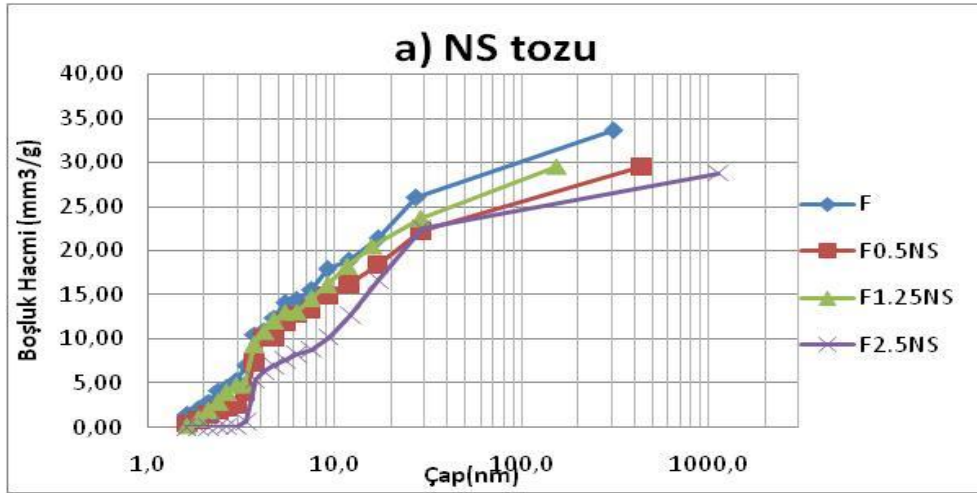
v- BET analizi sonuçları ve yüzey alanı açısından boşluk yapısının değerlendirilmesi : Tek tip nano toz içeren harçlar üzerinde yapılan BET analizlerinden elde edilen eğriler Şekil 4.30'da, numunelerdeki boşlukların yüzey alanları ile BET ile belirlenebilen aralıklardaki boşlukların oranları Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12'den görüldüğü üzere harçlara %0.5 ve %1.25 oranında NS tozunun katılması ile numunelerdeki boşlukların yüzey alanları, sırasıyla, %15 ve %35 oranında artmış, %2.5 oranında NS tozunun katılması ile ise %16 oranında azalmıştır. Görüldüğü gibi en fazla artış F1.25NS kodlu harçlarda olmuştur. Boşlukların dağılımında ise %2.5 oranındaki NS tozunun boşluk çaplarını büyüten yönde etki ettiği görülmektedir.

NA tozunun, numunelerin yüzey alanları üzerinde %10'dan daha düşük oranlarda etki etmiş olmasına rağmen, %0.5 ve %2.5 oranları yüzey alanını küçültme, %1.25 oranı ise büyütme yönünde etki etmiştir (Çizelge 4.12). Her üç toz oranı da boşluk çaplarını büyütülmüştür.

UK içeren harçlara NF tozu katılması ile ise F0.5NF kodlu harçlarda yüzey alanı artmış, F1.25NF ve F2.5NF kodlu harçlarda ise azalmış olduğu Çizelge 4.12'den görülmektedir. Boşluk çapları ise %0.5 ve %2.5 oranında NF tozu içeren harçlarda kontrol numunesi ile hemen hemen aynı iken %1.25 oranında NF tozu içeren harçlarda irileşme olduğu söylenebilir.

SD içeren numuneler üzerinde yapılan BET analizi ile UK içeren numunelerde yapılan BET analizi sonuçları birbirleri ile karşılaştırıldığında; SD'li harçlardaki analizlerde nano tozların harçlardaki boşlukların yüzey alanını büyüttükleri bariz olarak görülürken UK'li harçlarda bu türden bir sonuç çıkarmanın mümkün olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.30. Tekli nano toz içeren UK'li harçların BET ile belirlenen boşluk yapısı üzerine nano toz türü ve oranının etkisi

Çizelge 4.12. UK'li nano tozlu harçların BET analizleri sonuçları ve boşluk aralıklarının oranları

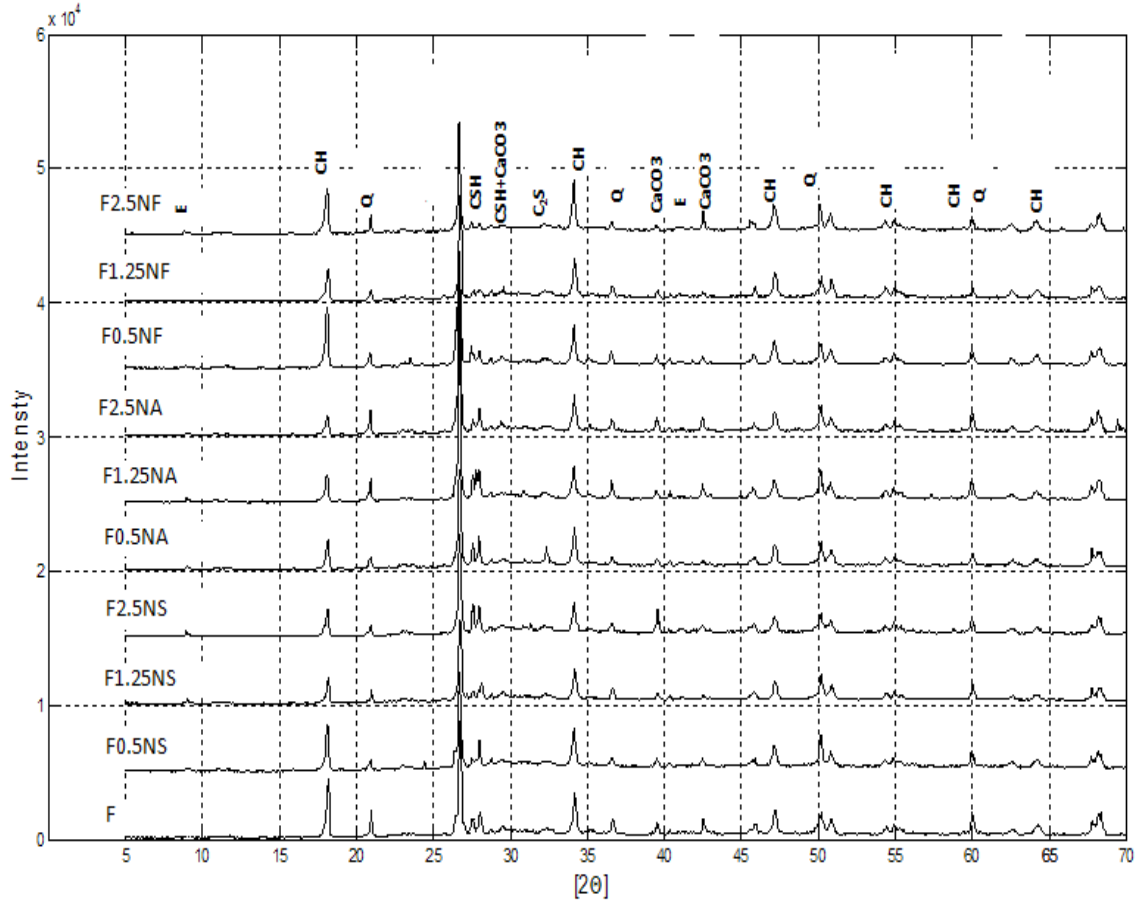
No	Kod	Yüzey alanı (m ² /g)	Çap (nm) aralığına göre boşluk oranları (%)		
			<2.5	2.5-10	>10
1	F	6,2	13	40	47
2	F0.5NS	7,1(15)	7	43	50
3	F1.25NS	8,4(35)	13	42	45
4	F2.5NS	5,2(-16)	-	35	65
5	F0.5NA	5,8(-6)	-	38	62
6	F1.25NA	6,8(10)	1	41	58
7	F2.5NA	5,7(-8)	2	32	66
8	F0.5NF	8,8(42)	8	44	48
9	F1.25NF	3,7(-40)	1	38	61
10	F2.5NF	4,5(-27)	9	40	51
11	F0.5NSA	4,5(-27)	14	35	51
12	F1.25NSA	5,9(-5)	12	38	50
13	F2.5NSA	7,6(23)	9	40	51
14	F0.5NAF	8,5(37)	14	43	43
15	F1.25NAF	6,4(3)	14	39	47
16	F2.5NAF	7,2(16)	8	44	48
17	F0.5NSF	5,2(-16)	10	38	52
18	F1.25NSF	4,9(-21)	10	41	49
19	F2.5NSF	7,2(16)	10	46	44
20	F0.5NSAF	5,4(-13)	-	37	63
21	F1.25NSAF	8,9(44)	12	39	49
22	F2.5NSAF	5,4(-13)	-	32	68

Not: Parantez içleri, kontrol numunesine göre değişimi göstermektedir (%).

vi- XRD sonuçları ve değerlendirilmesi: UK içeren karışımlara tekli nano tozun eklenmesi ile üretilen harçların XRD grafikleri Şekil 4.31'de Rietveld Yöntemi ile yapılan kantitatif analiz sonuçları ise Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.13'den görüldüğü gibi, UK'li karışımlara NS tozu katılması ile toz oranına bağlı olarak CH miktarı değişmiştir. F0.5NS kodlu harçlarda CH miktarı %6 oranında artmış iken F1.5NS ve F2.5NS kodlu harçlarda CH miktarı, sırasıyla, %14 ve %20 oranında azalmıştır. En az Portlandit miktarı %2.5 oranında NS içeren harçlarda oluşmuş olmasına karşın en fazla dayanım artışı %1.25 oranında NS içeren karışımlarda

görülmüştür. F2.5NS kodlu harçlarda oluşmuş olan ilave boşlukların dayanımı düşürdüğü düşünülmektedir.



Şekil 4.31. UK içeren tekli nano tozlu grupların XRD grafikleri

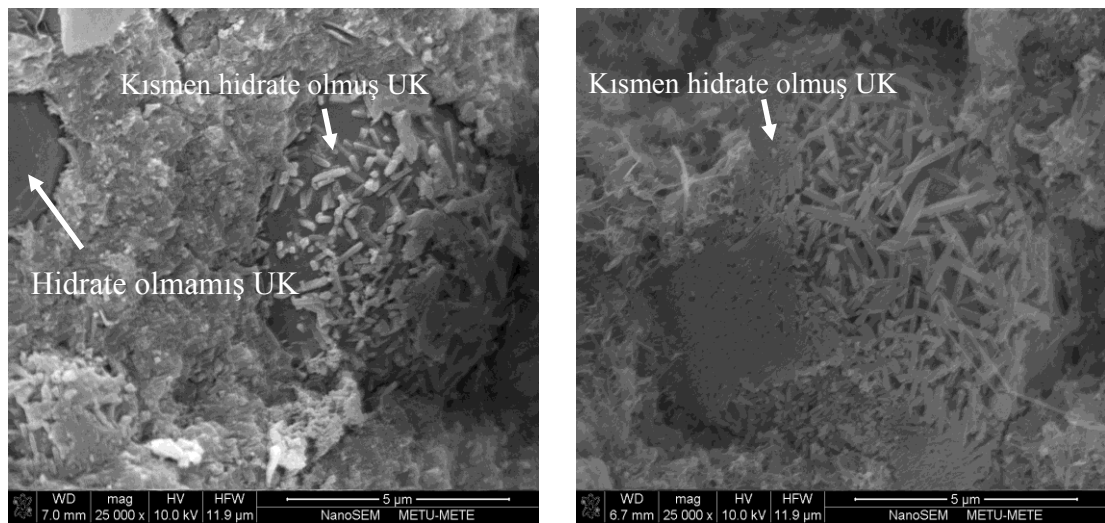
NA tozu içeren harçlarda ise toz katılması ile CH miktarı en fazla %1.25 oranında toz içeren harçlarda (F1.25NA) düşmüştür. Bu gruptaki basınç dayanım artışı da en fazla F1.25NA kodlu harçlarda görülmüştür.

NF tozu içeren harçlarda ise %0.5 oranında toz katılması CH miktarını etkilememiş iken %1.25 ve %2.5 oranında toz katılması ile, sırası ile, %7 ve %21 oranında CH miktarı artmıştır. NF tozunun oranının artması ile CH miktarının artması ilginç bulunmuştur. Bu grupta dayanım artışı en fazla F1.25NF kodlu harçlarda görülmüş iken F0.5NF kodlu harçlardaki artış da ona çok yakındır. Ayrıca nano toz eklenmesi özellikle uçucu kül katkılı numunelerde NS katkısı ile hamurun yoğunlaştığı ile yoğun bir yapının oluştuğu

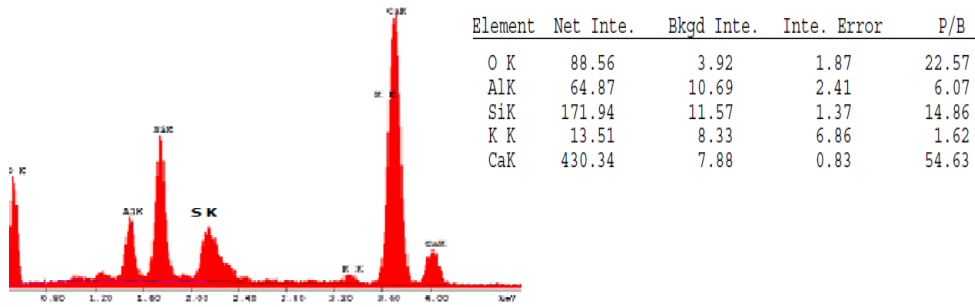
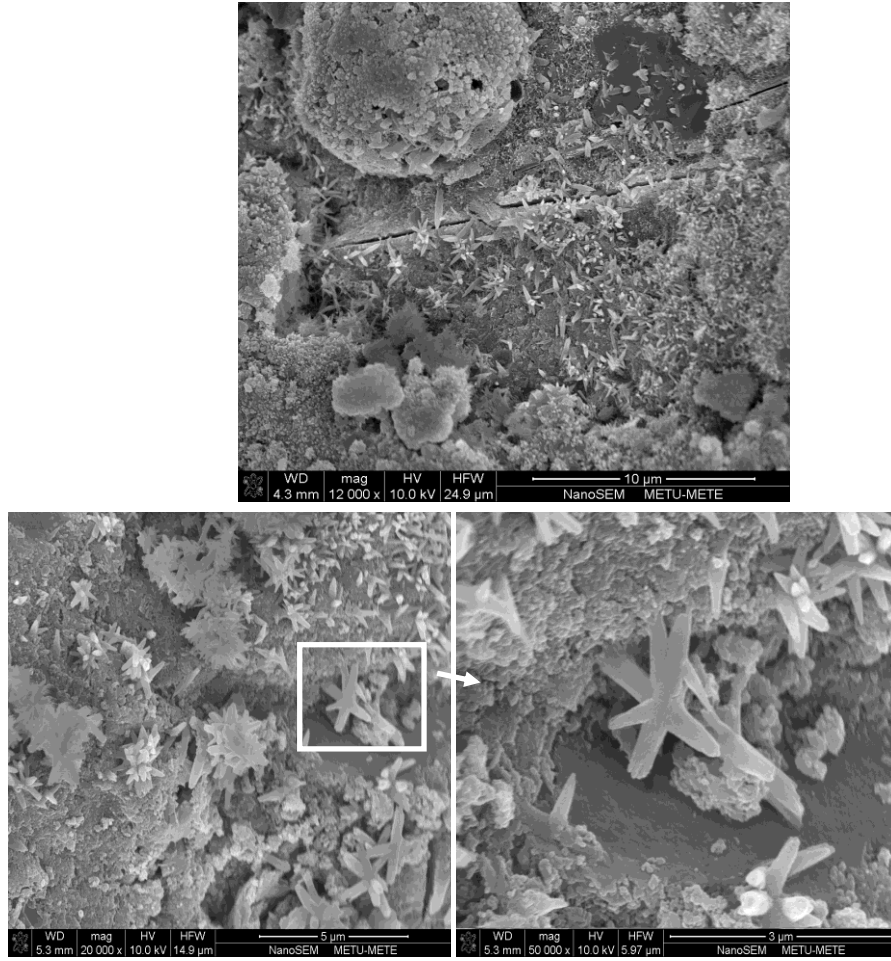
söylenmektedir. Şekil 4.32’de hidrate olmamış ve hidrate olmaya başlamış UK farkı görülmektedir. Yine UK’li nano tozlu harçların kantitatif analizlerinden SD katkılarına göre etrenjit miktarlarının fazla olduğu görülmüştür. SEM görüntüleri ile de bu durum desteklemiştir . Şekil 4.33’de yıldız şeklinde, Şekil 4.34 ’de klasik iğnemi yapıda etrenjit kristalleri görülmektedir.

Çizelge 4.13. UK’li nano tozlu harçların XRD kantitatif analiz değerleri

KOD	Portlandit (CH)	E	G	KOD	Portlandit (CH)	E	G
F	24,1	5,8	2,2	F0.5NSA	27,4(14)	6,1	2,0
F0.5NS	25,6(6)	5,8	3,0	F1.25NSA	20,6(-15)	5,3	2,8
F1.25NS	20,7(-14)	6,3	2,6	F2.5NSA	16,1(-33)	4,7	3,0
F2.5NS	19,4(-20)	6,7	3,8	F0.5NAF	23,1(-4)	5,6	2,8
F0.5NA	21,8(-10)	5,7	2,5	F1.25NAF	22,6(-6)	6,3	2,6
F1.25NA	17,2(-29)	5,2	1,6	F2.5NAF	20,5(-15)	5,4	2,1
F2.5NA	18,0(-25)	5,5	2,2	F0.5NSF	25,9(7)	5,8	3,2
F0.5NF	24,0(0)	5,5	2,1	F1.25NSF	21,9(-9)	5,6	2,7
F1.25NF	25,7(7)	6,1	2,7	F2.5NSF	15,9(-34)	5,7	3,4
F2.5NF	29,1(21)	5,9	1,9	F0.5NSAF	25,5(6)	6,6	3,2
E: Etrenjit G: Gehlenit				F1.25NSAF	22,8(-5)	5,4	3,5
				F2.5NSAF	19,8(-18)	5,3	1,8

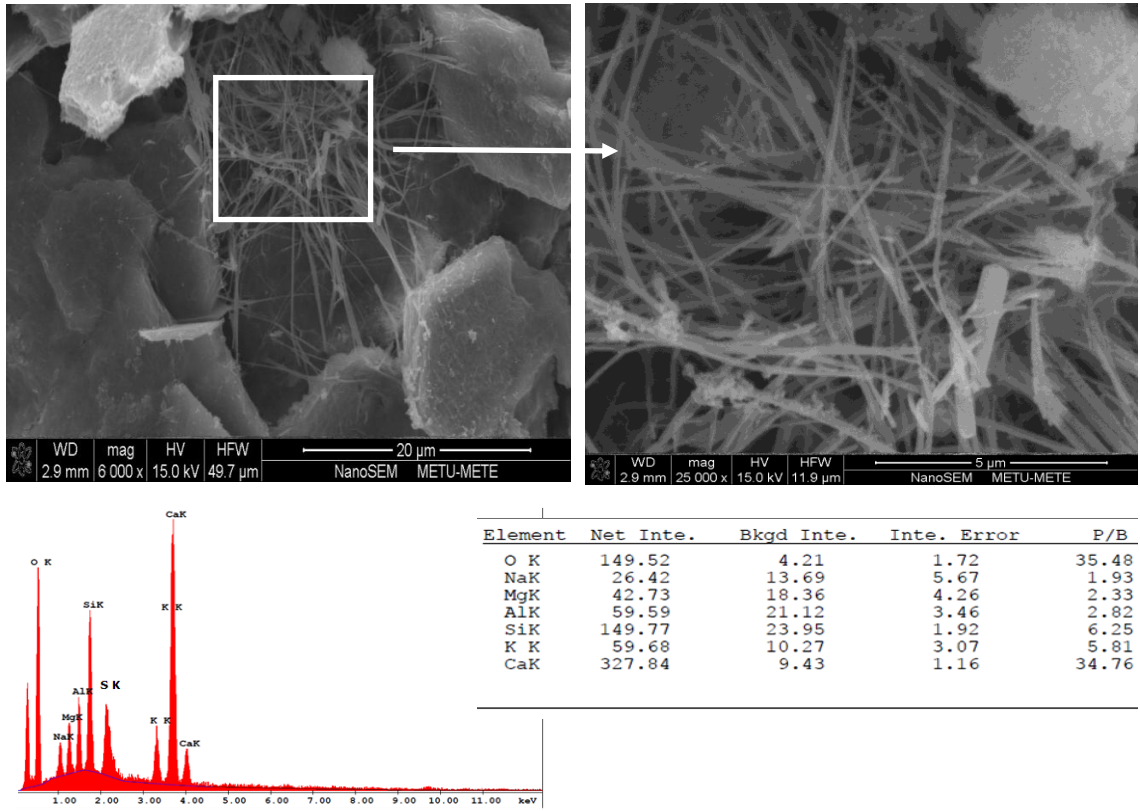


Şekil 4.32. F1.25NS harçlarının SEM görüntüleri



Şekil 4.33. F1.25NS harçlarında oluşan etrenjit kristalleri

UK içeren harçlara nano toz katılması klasik morfolojiye sahip etrenjitlerin de oluştuğu tesbit edilmiştir. Şekil 4.34’de etrenjit oluşumu verilmiştir.



Şekil 4.34. F1.25NA harçlarında görülen etrenjit oluşumları

4.2.2.b. Nano tozların ikili kullanımı

Bu bölümde UK içeren harçlara iki tip nano tozun aynı anda katılması ile elde edilen harçların fiziko-mekanik özellikleri ve içyapıları incelenmiştir.

i- Basınç dayanımı sonuçları ve değerlendirilmesi: Nano tozların ikili kullanımı ile üretilen harçların basınç dayanımları ile ilgili bilgiler Çizelge 4.8'de, basınç dayanımında zamanla görülen değişimler ise Şekil 4.35'de verilmiştir.

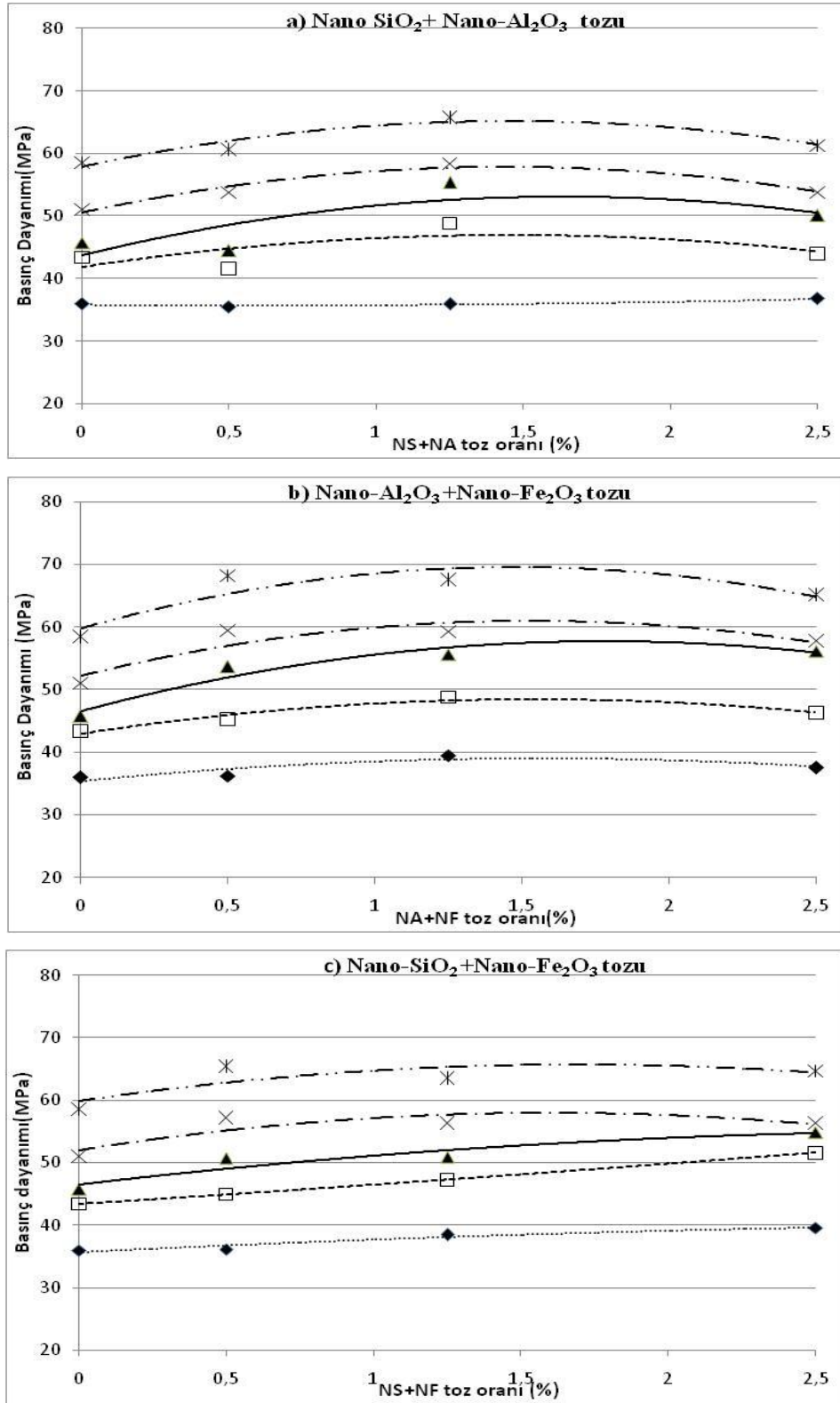
İkili toz olarak NS+NA kullanılan grupların 180 günlük dayanımlarının 3 günlük dayanımlarına oranı %66.5-%88 arasındadır (Çizelge 4.8). Kontrol numunesinin bu süre zarfındaki dayanım artışının %63 olduğu göz önünde bulundurulacak olursa NS+NA tozlarının her üç oranının da harçların basınç dayanımı artırdığı görülür. En yüksek artış (%88) ise F1.25NSA kodlu harçlarda olmuştur. NS+NA tozlarının %0.5 oranı, harçların

28. gün ve daha erken yaşlardaki dayanımı düşürmüş olmasına rağmen 180.gün sonunda kontrol numunesinin dayanımını geçmiştir. Bu gruptaki en ilginç sonuç, dayanım artış hızlarının 28. günde (F0.5NSA kodlu harç için 56. günde) maksimum olması, ondan sonraki yaşlarda giderek azalmasıdır.

NA+NF ikili kombinasyonundaki gruplar ise her yaş için dayanımı kontrol numunesinin dayanımına göre önemli oranda artırmışlardır. Erken yaşlarda F1.25NAF kodlu harcın basınç dayanımı kontrole göre en fazla artış göstermekle birlikte 180. gün itibariyle F0.5NAF kodlu harç, tüm ikili tozlu gruplar içinde, en yüksek dayanımı göstermiştir. Bu grupta da dayanım artış hızları 28. günde maksimuma erişmiş ondan sonraki yaşlarda giderek azalmıştır. Ancak, bu eğilim F0.5NAF kodlu harçlarda diğer iki harç grubu kadar belirgin değildir.

Çizelge 4.8 incelenecek olursa, F0.5NAF kodlu harçların 180 günlük nihai dayanım tekli tozlarda en yüksek dayanımı veren F1.25NS kodlu harçlardakine yakın olduğu görülür. Ancak, dayanım gelişimi iki harç tipinde farklı gerçekleşmiştir. En büyük fark, F1.25NS kodlu harcın 3 günlük dayanımı %18 oranında artırmışken F0.5NAF kodlu harcın %0.8 oranında artırmış olmasıdır. Nihai dayanım açısından değerlendirildiğinde bu sonuç; daha az oranda toz kullanılarak da yüksek dayanım elde edilebileceğini göstermesi bakımından önemlidir.

İkili nano tozların NS+NF şeklinde kullanımı, her üç oranda da, kontrole göre dayanımı artırmıştır. Bu kombinasyonda 180 gün sonu itibari ile en yüksek artış (%81) %0.5 oranında ikili toz içeren harçlarda görülmüştür. Bu gruplarda toz oranı arttıkça harçların 3 günlük dayanım değerleri artmıştır. Ancak, yüksek toz oranında (%2.5) daha fazla olmak üzere, bu gruptaki harçların bu artış oranları 28. günden sonra düşmüş eğilimi göstermişlerdir. Bu düşüş, F0.5NSF kodlu harçlarda 56. günden sonra ve diğerlerine göre daha az oranda gerçekleşmiştir. Yukarıda F0.5NAF kodlu harç için yapılan “daha az toz kullanılarak daha yüksek dayanım elde edilmesi” ile ilgili değerlendirmenin benzeri bu gruptaki F0.5NSF kodlu harç için de yapılabilir. Ancak, F0.5NAF kodlu harcın nihai dayanım artış oranı (%88) F0.5NSF kodlunununkinden (%81) daha yüksektir.



Şekil 4.35. UK'li harçların 3, 7, 28, 56 ve 180 günlük basınç dayanımlarının ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranına bağlı olarak değişimi

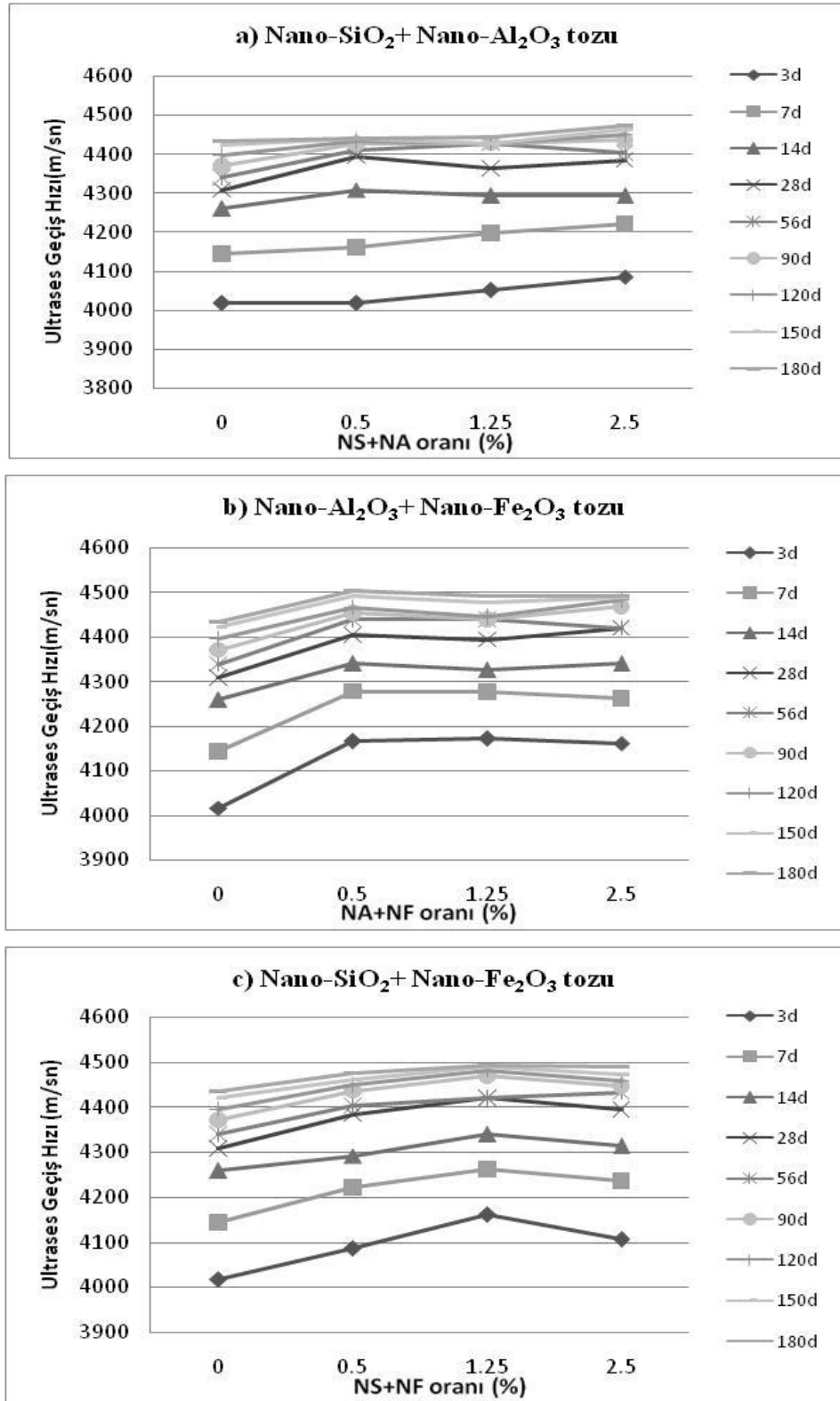
SD içeren harçlar ile UK içeren harçlara ikili nano toz katılması durumu birbiri ile karşılaştırılacak olursa (Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.8); ikili nano tozların SD'li harçların bir çoğunun erken dayanımlarını düşürmesine rağmen UK'li harçlarınkileri düşürmediği, her ikisinde de maksimum artışların genelde 28. günde oluşu, 180 gün sonu itibari ile maksimum artış oranının SD'li harçlarda %0.5 oranında NS+NA tozlarını içeren harçlarda UK'li harçlarda ise %0.5 oranında NA+NF tozları kullanılan harçlarda gerçekleştiği görülür.

ii-Ultrases geçiş hızı açısından yapılan değerlendirilmesi: İkili toz içeren harçlar üzerinde yapılan ultrases geçiş hızı deneyi sonuçları Çizelge 4.8'de, hızların toz türü ve oranına göre zamanla değişimi ise Şekil 4.36'da verilmiştir.

NS+NA tozlarının her üç oranı da kontrole göre ultrases geçiş hızlarını 180 gün sonu itibari ile önemli ölçüde artırmamışlardır. Ancak, toz oranının artışı ile erken yaşlardaki ultrases hızlarının kontrole göre daha fazla arttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, basınç dayanımı deneyinde görüldüğü gibi, numunelerin yaş ilerledikçe (28 ya da 56. günlerden sonra) ultrases hızlarının artış oranları düşüş eğilimi gösterip kontrol numunesinde görülen artışa yaklaşmaktadırlar (Çizelge 4.9). Belirtilen davranışı göstermekle birlikte en yüksek hız artış oranları %2.5 oranında NS+NA tozları içeren karışımlarda görülmüştür.

NA+NF tozları ise, toz oranında bağımsız olarak, harçların erken yaşlarda hızlarını kontrole göre yüksek oranlarda (%4) artırmışlardır. Ancak, her ne kadar 28 ya da 56. günlerden biraz toparlansa da, numune yaşı ilerledikçe düşmüştür.

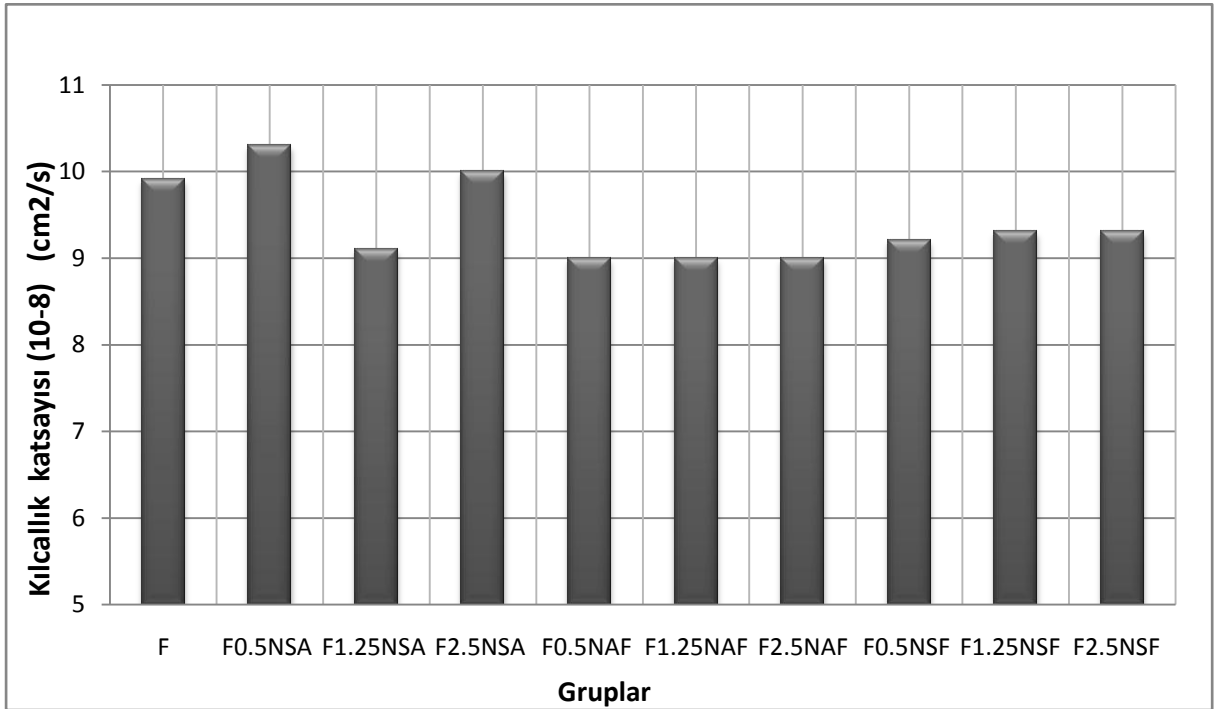
NS+NF grupları ise NA+NF gruplarına benzer davranış sergilemiştir. Ancak bu grupta 3 günlük harçların ultrases hızlarını en çok tozların %1.25 oranı, ondan sonra %0.5 oranı en az ise %2.5 oranı artırmıştır. 180 gün sonrasında ise en iyi sonuç F2.5NSF kodlu harçlarda görülmüştür.



Şekil 4.36. UK'li harçların 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120, 150 ve 180 günlük ultrases geçiş hızlarının ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranına bağlı olarak değişimi

iii-Kılcallık deneyi sonuçları ve değerlendirilmesi: İkili toz içeren örnekler üzerinde yapılan kılcallık deney sonuçları Çizelge 4.10 ve Şekil 4.37’de verilmiştir.

Şekil 4.37’den de görüleceği üzere, nano tozların ikili kullanımı ile harçların kılcallıkları, F0.5NSA ve F2.5NSA kodlu örnekler hariç, düşmüştür. Kılcallık katsayısını; NS+NA tozlarının %0.5 ve %2.5 oranı, sırasıyla, %4 ve %1 oranlarında artırmışken %1.25 oranı %8 oranında azaltmıştır. NA+NF ve NS+NF toz kombinasyonları ise, toplam toz oranından bağımsız olarak, sırasıyla, %9 ve %6 oranlarında kılcallık katsayısını düşürmüşlerdir.



Şekil 4.37. UK ve ikili nano toz içeren harçların kılcallık değerleri

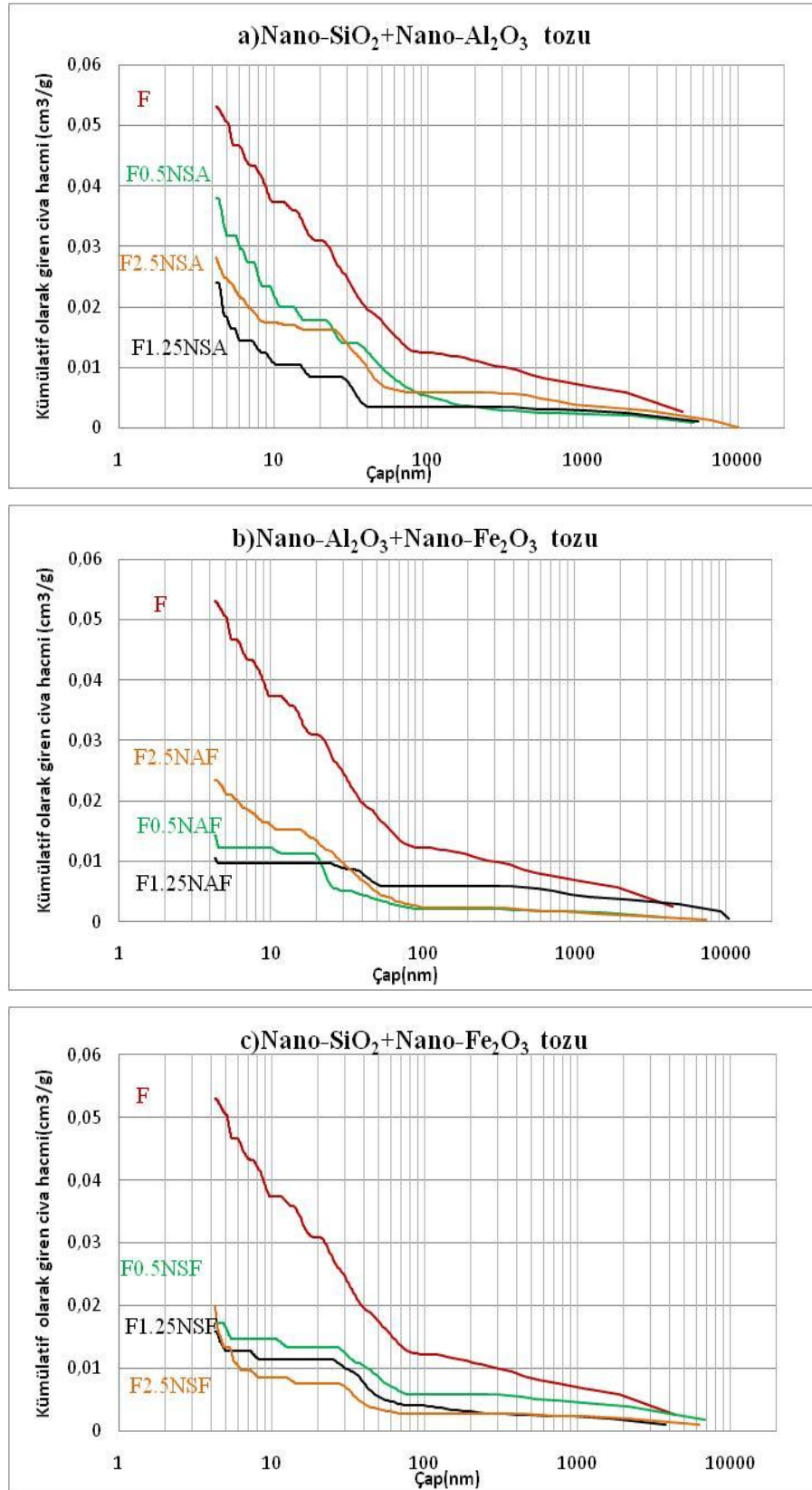
Kılcallık deneyleri 180. günde yapıldığı için bu sonuçları aynı yaştaki harçların basınç dayanımları ile karşılaştırmak mümkündür. NS+NA tozu içeren karışımlar içinde en yüksek dayanım artışını kılcallığı en fazla düşürmüş olan %1.25 oranının gösterdiği, NA+NF ve NS+NF tozlarını içeren harçların ise kendi içinde birbirlerine yakın (sırasıyla, %11.5-%16.5 ve %8.6-%11.7 arasında değişen) oranlarda dayanım artışı gösterdikleri Çizelge 4.8’den görülmektedir. Bu sonuçlar kılcallık deneyi ile basınç

dayanımı arasında paralel ilişkinin olduğunu göstermektedir. Tek istisna ise NS+NA tozu kombinasyonun %0.5 ve %2.5 oranlarının, kontrol numunesine göre, harçların kılcallıklarını bir miktar artırmış olmasına rağmen basınç dayanımlarını kontrol numunesinin altına düşürmemiş olmasıdır. Ancak, tüm ikili gruplar içinde 180. günde en az dayanım artışı da bu kombinasyonun belirtilen bu iki oranında görülmüştür. Dahası, bu iki oran içinde de kılcallığı %4 oranında artıran F0.5NSA kodlu harç basınç dayanımını %3.7 oranında artırmışken, kılcallığı %1 oranında artıran F2.5NSA kodlu harç basınç dayanımını %4.7 oranında artırmıştır.

SD'li harçlara ikili toz katılması durumu ile UK'li harçlara ikili toz katılması durumu bir biri ile karşılaştırıldığında; kılcallık katsayısının SD'li harçlarda %12-%29 arasında değişen oranlarda net olarak düştüğü, UK'li harçlarda ise düşünün hem %6-%9 arasında kaldığı hem de iki numunede kontrole göre artışların görüldüğü söylenebilir. Buradan, ikili nano tozların silis dumanı katkılı harçlar kılcallık üzerinde daha iyi sonuçlar verdiği ortaya çıkmaktadır.

iv- MIP analizleri sonuçları ve boşluk yapısı ile ilgili değerlendirilmesi: İkili nano toz içeren harçların MIP sonuçları Çizelge 4.11, grafikleri ise Şekil 4.38'de verilmiştir.

NS+NA tozları içeren harçlardan %1.25 oranının, kılcallık deneyi ile paralellik gösterecek şekilde, toplam giren civa hacmini diğer iki orana göre daha fazla düşürdüğü Çizelge 4.11'den görülmektedir. Ancak aynı sonuç porozite hesaplamalarında elde edilememiş olduğundan F1.25NSA kodlu harçların porozite sonucu anomali olarak değerlendirilmiştir. Çünkü porozite ile ilgili bu sonuç, MIP ile tayin edilen boşluk-boyut dağılımı ile de çelişmektedir. Nitekim, Çizelge 4.11'den %1.25 oranında NS+NA tozları katılması ile boşluk çaplarının bariz şekilde düştüğü görülmektedir. Bu gruptaki diğer iki toz oranından %0.5 ve %2.5 oranları ise giren civa miktarını, sırası ile, %28 ve %47 oranlarında; poroziteyi ise, yine sırası ile, %32 ve %38 oranlarında azaltmıştır. Basınç dayanımı ve kılcallık deneylerinde de %2.5 oranı daha iyi sonuçlar vermiştir.



Şekil 4.38. UK'li harçların MIP ile belirlenen boşluk yapısı üzerine ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranının etkisi

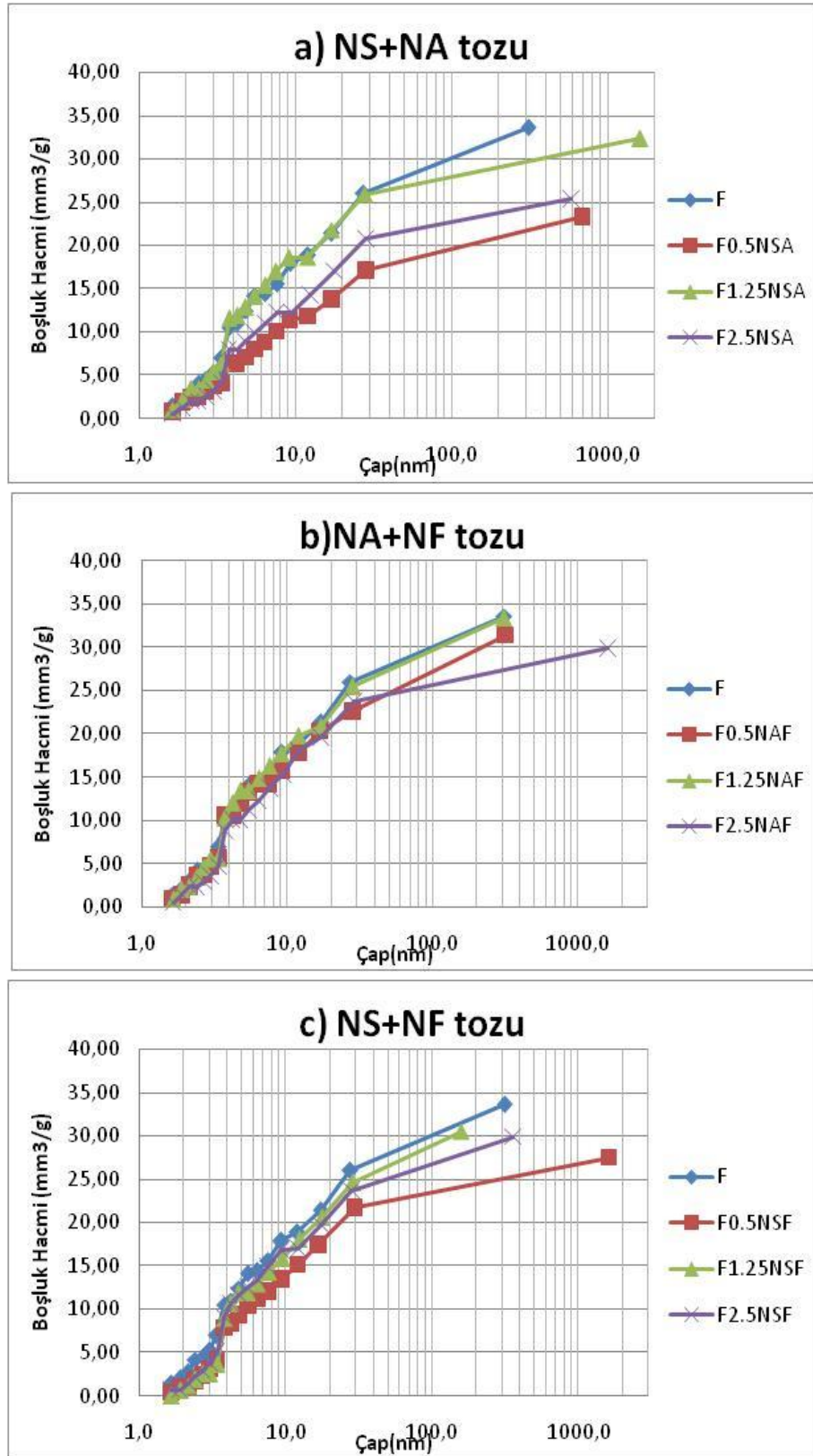
NA+NF kombinasyonunda ise her üç toz oranının birbirine yakın sonuçlar vermesine karşın, %1.25 oranı toplam giren civa hacmini ve poroziteyi daha fazla düşürmüştür (Çizelge 4.11) . Ancak, %1.25 oranının bu olumlu etkisi boşluk-boyut dağılımında tam görülememiştir. Çizelge 4.10'dan görüldüğü gibi, F1.25NAF kodlu harcın boşluk boyutları tozların etkisi ile artmıştır. %0.5 ve %2.5 oranlarında toz içeren harçlarda ise, kümülatif giren civa hacmi ve porozite sonuçlarına uygun olarak, büyük boşlukların küçüldüğü söylenilebilir.

NS+NF tozlarını birlikte içeren harçlarda tozların her üç oranı da, birine yakın oranlarda, hem toplam giren civa hacmini hem de poroziteyi düşürmüştür. Bu grubun boşluk-boyut dağılımı ise %0.5 oranında irileşme, %1.25 oranında kontrol numunesi ile aynı kalma, %2.5 oranında ise küçülme şeklinde olmuştur. Görüldüğü gibi boşluk boyut dağılımı, toplam giren civa hacmi ve porozite sonuçları ile tam olarak örtüşmemektedir. Buradan, MIP ile yapılan boşluk-boyut dağılımı analizlerinin doğruluğunun sorgulanması gerektiği sonucu çıkmaktadır.

MIP ile elde edilen sonuçlar SD ve UK içeren harçlarda birbirine paralel şekilde çıkmıştır. Her ikisi de toplam giren civa hacmi ve poroziteyi azaltıcı yönde etki etmişlerdir.

v- BET analizi sonuçları ve yüzey alanı açısından boşluk yapısının değerlendirilmesi: İkili tozlu harçların BET sonuçları Çizelge 4.12, grafikleri ise Şekil 4.39'da verilmiştir.

UK içeren harçlardaki boşlukların yüzey alanlarının NS+NA tozlarının %0.5 ve %1.25 oranında katılması ile, sırasıyla, %27 ve %5 oranında düştüğü; %2.5 oranında katılması ile de %23 oranında arttığı Çizelge 4.11'den görülmektedir. NA+NF tozları içeren harçlarda ise, en fazla %0.5 oranında olmak üzere, ikili toz katılması ile harçlardaki boşlukların yüzey alanları artmıştır. Her iki (NS+NA ve NA+NF) kombinasyondaki harçların boşluk-boyut dağılımlarında da kontrole göre önemli bir değişiklik olmamıştır.

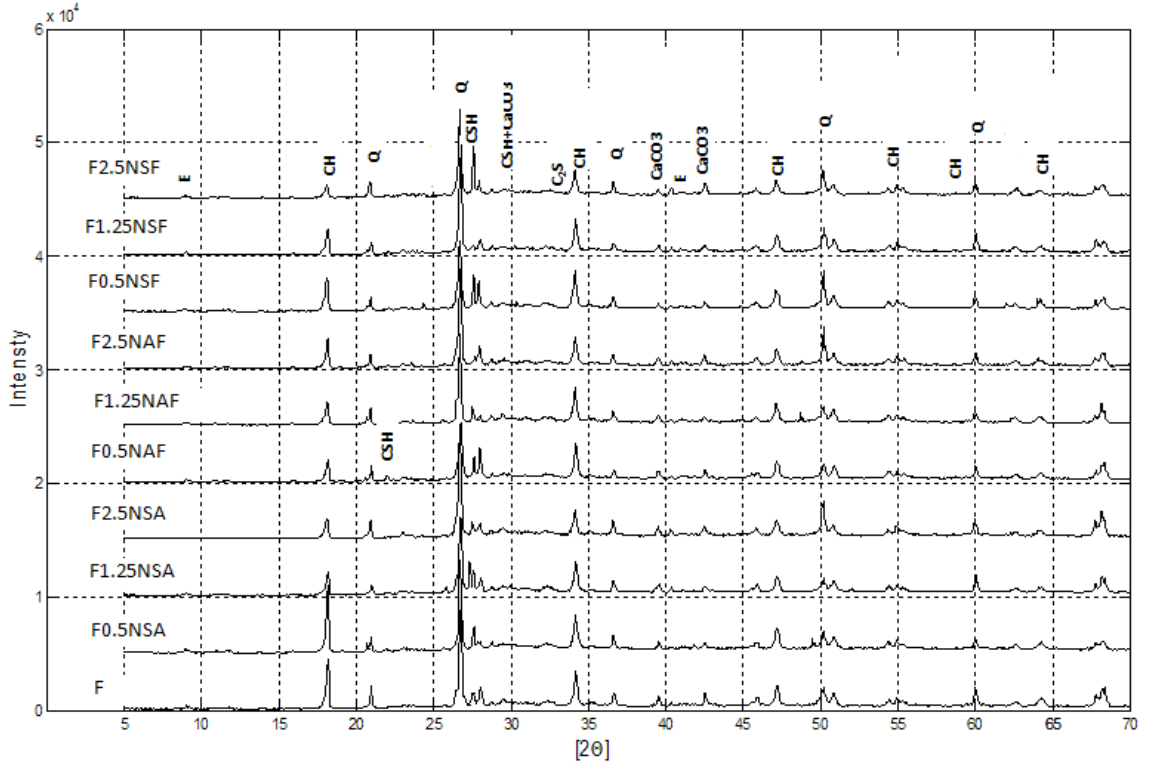


Şekil 4.39. UK'li harçların BET ile belirlenen boşluk yapısı üzerine ikili olarak katılan nano tozların türü ve oranının etkisi

NS+NF tozları ise %0.5 ve %1.25 oranlarında kullanıldıklarında harçlardaki boşlukların yüzey alanlarını düşürmelerine karşın %2.5 oranı artırmıştır. Boşluk boyut dağılımları ise F0.5NSF ve F1.25NSF kodlu harçlarda irileşme, F2.5NSF kodlu harçlarda ise 2.5-10 nm arasına yığılma eğilimi göstermiştir.

SD ve UK'li harçların BET sonuçlarının mukayese edilmesi ile; ikili tozların SD'li harçlara katılması ile boşlukların yüzey alanlarında genelde artış, UK'li harçlara katılması ile ise bazı harçlarda artış bazılarında ise azalma olduğu görülmüştür.

vi- XRD sonuçları ve değerlendirilmesi: İkili nano tozun eklenmesi ile üretilen harçların XRD grafikleri Şekil 4.40'da Rietveld Yöntemi ile yapılan kantitatif analiz sonuçları ise Çizelge 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.40. UK içeren ikili nano tozlu grupların XRD grafikleri

İkili gruplardan NS+NA tozlarının karışıma %0.5 oranında katılması CH miktarını artırmış iken, %1.25 ve %2.5 oranında katılması, sırası ile, %15 ve %33 oranlarında

azaltmıştır (Çizelge 4.13). Bu gruplarda artan toz oranı ile CH miktarı azalması dikkat çekmektedir. CH miktarı en az F2.5NSA kodlu harçlarda görülmesine rağmen F1.25NSA harçlardaki dayanım artışı daha fazla çıkmıştır.

NA+NF tozları da, artan toz oranı ile ters orantılı olarak, CH miktarını etkilemiştir. %0.5, %1.25 ve %2.5 oranındaki ikili tozlar, sırası ile, %4, %6 ve %15 oranında CH miktarını düşürmüşlerdir. Bu sonuçlar bu grupta görülen basınç dayanımı artışı ile tam olarak örtüşmemektedir.

NS+NF tozlarını içeren gruptaki CH miktarı değişimi de NS+NA tozlarını içeren gruba paraleldir. Bu grupta da tozların %0.5 oranı CH miktarını artırmışken diğer iki oran azaltmıştır. Bu sonuçlar da bu grupta görülen basınç dayanımı artışı ile tam olarak örtüşmemektedir.

4.2.2.c. Nano tozların üçlü kullanımı

Bu bölümde, NS+NA+NF tozlarının birlikte kullanılmasının UK içeren harçların fiziko-mekanik özellikleri ve mikroyapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

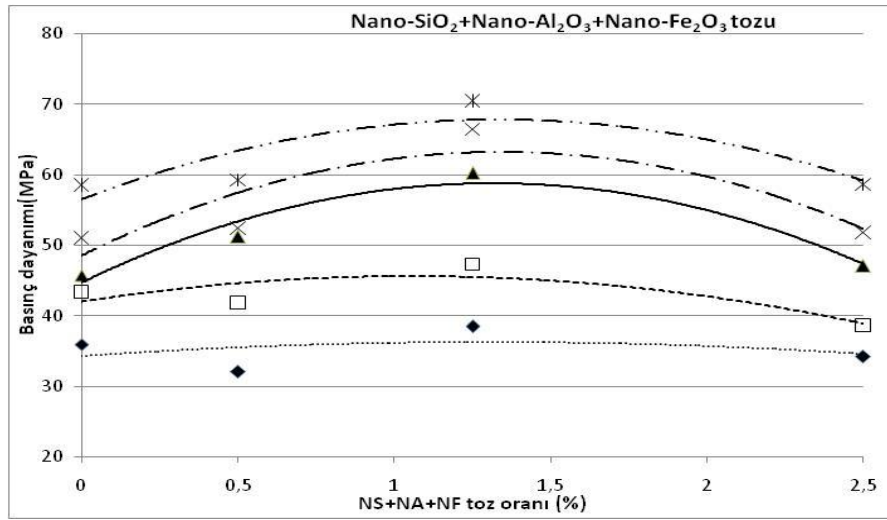
i- Basınç dayanımı sonuçları ve değerlendirilmesi:

Nano tozların üçlü kullanımı ile üretilen harçların basınç dayanım değerleri Çizelge 4.8'de, grafikleri ise Şekil 4.41'de verilmiştir.

F0.5NSAF, F1.25 NSAF ve F2.5NSAF kodlu harçların kontrol numunesine göre dayanımlarındaki artış oranlarının yaşa bağlı olarak değişiklik gösterdiği Şekil 4.41 ve Çizelge 4.8'den görülmektedir.

Üçlü tozların %0.5 ve %2.5 oranında katılması ile harçların dayanımları erken yaşlarda (3 ve 7 günde) kontrol numunesinden daha düşük olmuş iken ileri yaşlarda artmış ve

180 gün sonunda, az da olsa, kontrol numunesini geçmiştir. Ancak, %1.25 oranında NS+NA+NF tozları içeren harçların hem erken hem standart hem de ileri yaşlardaki dayanım değerleri kontrol numunesinden önemli oranda fazla olmuştur. Bu harcın 28 günlük dayanımının kontrol numunesinden %31.6 oranında fazla olması ve her ne kadar 180. günde bile %20.5'lük fark olsa bile, 28. günden sonra dayanım farkının azalmaya başlaması dikkate değer bir durumdur.



Şekil 4.41. Üçlü nano toz içeren UK'li harçların 3, 7, 28, 56 ve 180 günlük basınç dayanımlarının nano tozların oranına bağlı olarak değişimi

SD ve UK içeren harçlar karşılaştırıldığında karışıma üçlü tozların;

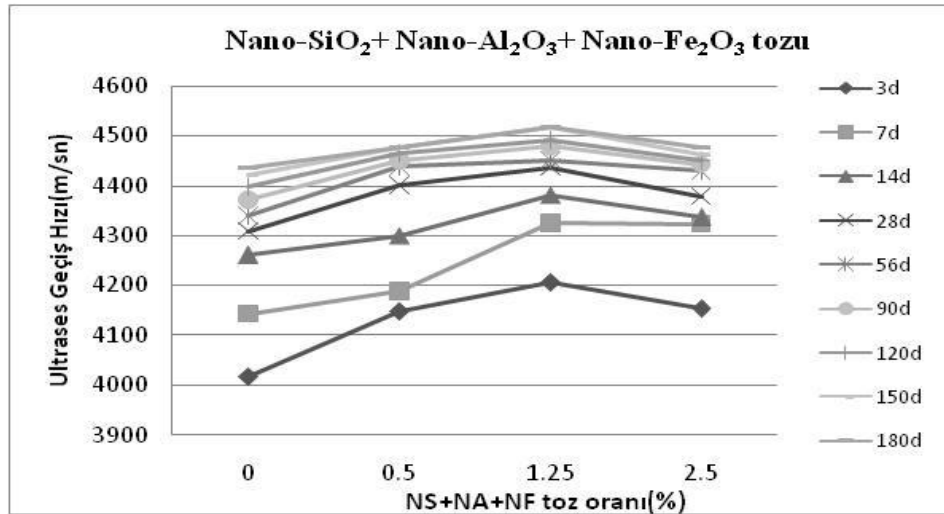
- %0.5 ve %2.5 oranında katılmasının her iki mineral katının erken yaşlardaki dayanımını düşürmesine rağmen ilerleyen yaşlardaki dayanımını artırdığı, SD'li harçlardaki nihai artış oranlarının UK'li harçlardan daha fazla olduğu,

- %1.25 oranında katılmasının ise SD'li harçların erken dayanımını düşürmesine rağmen nihai dayanımını %5.2 oranında artırdığı, UK'li harçların, nihai dayanımını ise %20.5 oranında olmak üzere, bütün yaşlardaki dayanımı artırmış olduğu, tesbit edilmiştir (Çizelge 4.2 ve 4.8). Buradan, tozların üçlü kullanılmasının mineral katkı türüne bağlı olarak dayanımları farklı şekilde etkileyeceği ve üçlü tozların SD'li

harçlarda %0.5 oranının, UK'li harçlarda ise %1.25 oranının mekanik davranışı daha iyi geliştireceği sonucu çıkarılabilir.

ii-Ultrases geçiş hızı açısından yapılan değerlendirilmesi: NS+NA+NF tozları içeren harç numuneleri üzerinde yapılan ultrases hızı deneyi sonuçları Çizelge 4.9'da, grafikleri ise Şekil 4.42'de verilmiştir.

Tozların üçlü kullanımları harçların 3 günlük ultrases geçiş hızlarını kontrol numunesine göre önemli ölçüde artırmıştır. Ancak, ilerleyen yaşlarda aradaki fark azalmıştır. Bu nedenle, kontrol grubunun 3 günlük numunelere göre 180 günlük geçiş hızı artış oranı %10 iken, üçlü toz içeren harçlarda bu oran %7-8 arasında olmuştur (Çizelge 4.9). Bu sonuç, tozların genelde erken yaşlardaki harçların ultrases geçiş hızını artırdığını göstermektedir.



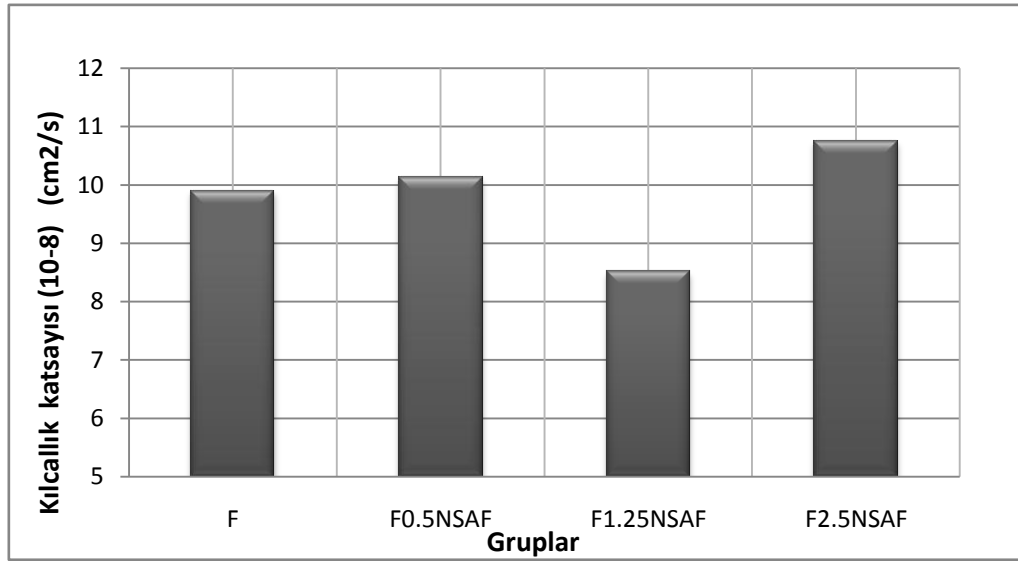
Şekil 4.42. UK'li harçların 3, 7, 14, 28, 56, 90, 120 ve 180 günlük ultrases geçiş hızlarının üçlü nano tozların oranına bağlı olarak değişimi

Sonuçlar toz oranları açısından değerlendirildiğinde, basınç dayanımı deneyinde olduğu gibi, erken yaşlarda da nihai olarak da ultrases geçiş hızındaki en yüksek artışın %1.25 oranında üçlü toz içeren harçlarda gerçekleştiği görülmektedir.

SD içeren harçlarla mukayese edildiğinde de, yine, en iyi sonuçların SD içeren harçlarda %0.5 oranında, UK içeren harçlarda ise %1.25 oranında elde edildiği görülmüştür (Çizelge 4.3 ve 4.9).

iii-Kılcallık deneyi sonuçları ve değerlendirilmesi: Üçlü toz içeren harçların kılcallık deney sonuçları Çizelge 4.10'da, grafiği ise Şekil 4.43'de verilmiştir.

Şekil 4.43 ve Çizelge 4.10'dan görüleceği üzere, üçlü tozlar UK içeren harçların 180. gün sonundaki kılcallık toz oranına bağlı olarak değiştirmiştir. Bu değişim %0.5 ve %2.5 oranındaki tozlarda artış (sırasıyla %2 ve %9), %1.25 oranında ise %14'lük düşüş şeklinde gerçekleşmiştir. Görüldüğü gibi, basınç dayanımı ve ultrases geçiş hızında en iyi sonucu veren oran kılcallığı da azaltmıştır.



Şekil 4.43. UK ve üçlü nano toz içeren harçların kılcallık değerleri

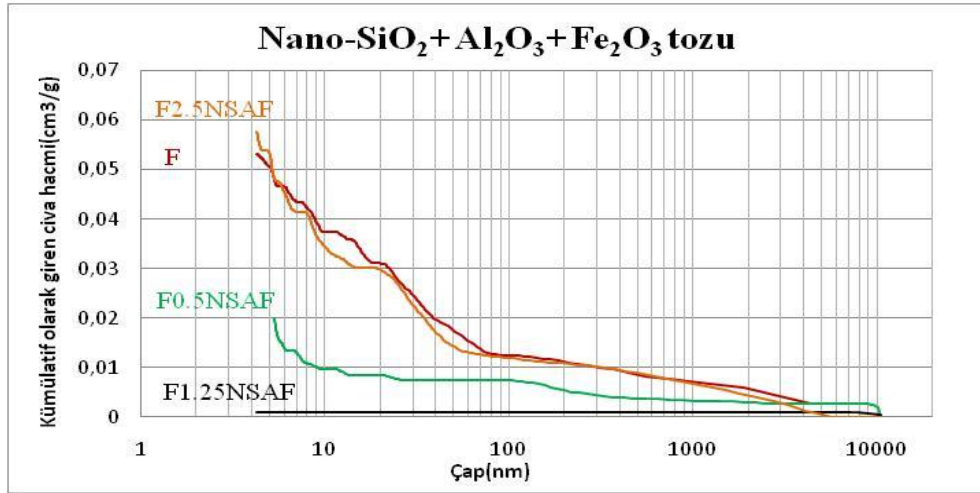
Üçlü nano tozların, başta %0.5 olmak üzere, her üç oranı da SD içeren harçların kılcallıklarını düşürmüştür (Çizelge 4. 10). UK içeren harçlarda ise yalnızca %1.25 oranının aynı etkiyi gösterdiği yukarıda belirtilmiştir. Görüldüğü gibi, harçların kılcallıkları üzerinde de üçlü tozların etkisi, mineral katkı türüne bağlı olarak değişmiştir.

iv- MIP analizleri sonuçları ve boşluk yapısı ile ilgili değerlendirilmesi: Üçlü nano toz içeren harçların MIP analizleri sonuçları Çizelge 4.11, grafiği ise Şekil 4.44'de verilmiştir.

Üçlü nano toz içeren gruplar MIP sonuçları incelendiğinde, kontrol (F)'e göre, F0.5NSAF ve F1.25NSAF kodlu harçların kümülatif giren civa hacimlerini, sırasıyla, %55 ve %98 oranlarında, poroziteyi ise, yine sırasıyla, %37 ve %99 oranlarında azalttıkları görülmüştür. F2.5NSAF kodlu harçlar ise kümülatif giren civa hacmini %9, poroziteyi ise %14 oranında artırmıştır (Çizelge 4.10). Görüldüğü gibi, %1.25 oranında üçlü toz içeren harçlarda boşluk miktarı oldukça yüksek oranda azalmıştır. Öyleki, Şekil 4.44'den de görüldüğü gibi, bütün numuneler için aynı olan basınç altında çalışılmış olmasına rağmen F1.25NSF kodlu harca olan civa girişi ihmal edilebilecek orandadır. Bunun nedenlerinden biri de %1.25 oranında üçlü toz içeren harçların içindeki boşlukların birçoğunun küçük ve birbirleriyle bağlantısız olması olabilir. Bu nedenle F1.25NSF kodlu harcin boşluk-boyut dağılımı yapılamamıştır. Diğer iki (%0.5 ve %2.5) orandaki üçlü toz içeren harçların boşluk boyut dağılımları ise kontrol numunesi ile aşağı yukarı aynıdır.

Diğer taraftan, %1.25 ve %2.5 oranlarında üçlü toz içeren harçların MIP sonuçları kılcallık deney sonuçları paralellik gösterirken %0.5 oranının üçlü toz içeren harçların farklılık arz ettiğini belirtmek gerekir.

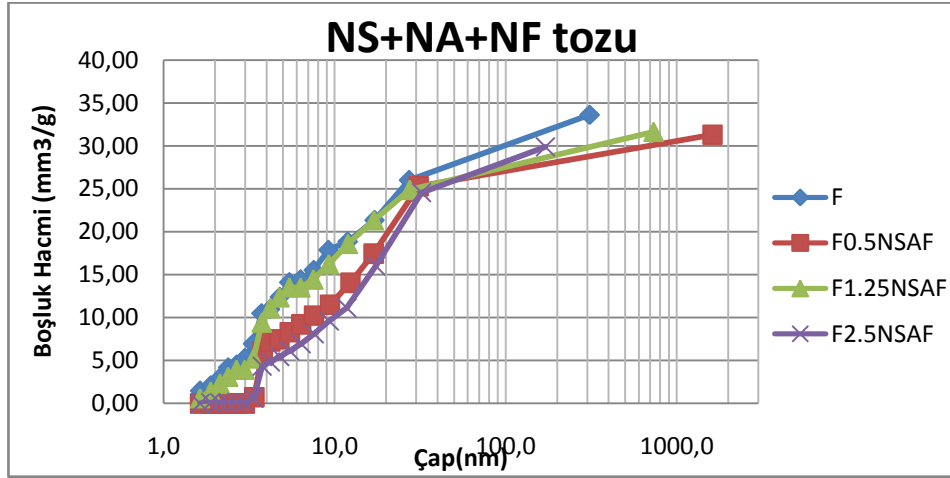
Üçlü tozların mineral katkı türüne göre etkisi incelenecek olursa bu tozların; SD'li harçların her üçünde hem kümülatif giren civa hacimlerini hem de poroziteyi azalttığını, UK'li harçlarda ise %2.5 oranında artırdığını diğer iki oranda azalttığını söylemek mümkündür. Ancak, her iki mineral katkı türünde de NS+NA+NF tozlarının %1.25 oranında kullanılması ile harçların hem kümülatif giren civa hacimleri hem de porozitesinin %95 ve üzerindeki oranlarda azaldığını vurgulamak gerekir.



Şekil 4.44. UK içeren harçların MIP ile belirlenen boşluk yapısı üzerine üçlü nano tozların oranının etkisi

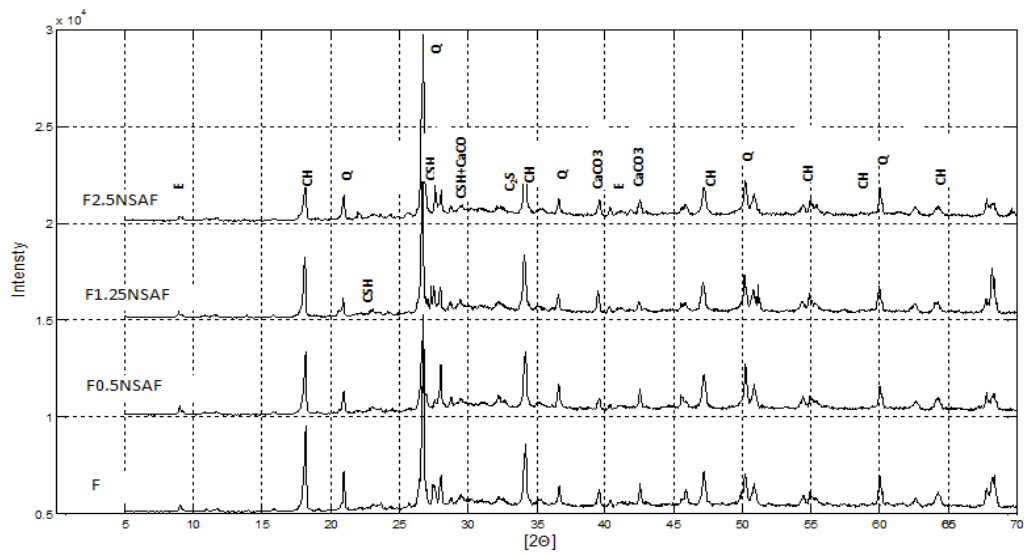
v- BET analizi sonuçları ve yüzey alanı açısından boşluk yapısının değerlendirilmesi: Üç farklı nano toz içeren harçlar üzerinde yapılan BET analiz sonuçları Çizelge 4.11, grafiği ise Şekil 4.45’de verilmiştir. Üçlü tozların %0.5 ve %2.5 oranının kullanılması harçlardaki boşlukların yüzey alanlarını %13 oranında düşürmüştüken, %1.25 oranında kullanılması %44 oranında artırmıştır. Harçların boşluk-boyut dağılımları ise %0.5 ve %2.5 oranlarında toz içeren karışımlarda, kontrole göre, irileşmiş iken %1.25 oranında toz içerenlerde kontrol numunesinin dağılımına benzerdir. Bu sonuçlar kılcallık sonuçları ile paralellik göstermektedir.

SD ve UK katkılı harçlara üçlü toz katılması ile BET analizlerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. Silis dumanı harçların her üç oranında da boşlukların yüzey alanlarını artırmış iken, uçucu kül, yukarıda belirtildiği gibi, yalnızca %1.25 oranında artırmıştır. Ancak, F0.5NASF kodlu harcın MIP sonuçları hariç, her iki mineral katkı içeren harçların BET sonuçları MIP ve kılcallık deneyleri ile uyum içindedir.



Şekil 4.45 UK içeren harçların BET ile belirlenen boşluk yapısı üzerine üçlü nano tozların oranının etkisi.

vi- XRD sonuçları ve değerlendirilmesi: Üçlü nano toz içeren harçların XRD grafikleri Şekil 4.46'da, kantitatif analiz sonuçları ise Çizelge 4.13'de verilmiştir. NS+NA+NF tozlarının üçlü kullanımı ile harçlarda oluşan CH miktarı toz oranına bağlı olarak değişmiştir. Tozların %0.5 oranı CH miktarını %6 oranında artırmışken, %1.25 ve %2.5 oranında kullanımı %6 ve %18 oranında azaltmıştır (Çizelge 4.13). Bu sonuçlar üçlü toz içeren harçlardaki dayanım artışı ile tam olarak örtüşmemektedir.



Şekil 4.46. UK içeren üçlü nano tozlu harçların XRD grafikleri

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ ve nano-Fe₂O₃ tozlarının silis dumanı ve uçucu kül içeren çimento harçlarına katılması ile harçların fiziko-mekanik ve mikroyapısı üzerinde bariz olumlu etkiler görülmüştür. Örneğin, 180 gün sonundaki dayanımlarda silis dumanı içeren harçlarda %21.5, uçucu kül içerenlerde ise %20.5 oranlarında artış; kılcallıklarında ise, sırasıyla, %29 ve %14 azalma gerçekleşmiştir. Tozlar, boşluk miktarını azaltarak ya da boşluk boyut-dağılımını incelterek veya beton teknolojisinde ayrı yeri olan Ca(OH)₂ miktarını düşürerek içyapıda iyileşme sağlamıştır. Bununla birlikte, tozların etkisi toz türü, miktarı ya da tekli veya çoklu kullanımına bağlı olarak değişmiştir. Aşağıda, bu çalışmadan çıkarılabilecek sonuçlar özetlenmiştir:

1- Nano toz içeren çimento esaslı kompozitlerin üretilmesinde kullanılan mineral katkı malzemesinin tipi, nano toz oranı ve karıştırma şeklinin harcın taze ve sertleşmiş özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

2- Mineral katkılı harçlara eklenen nano tozlar, tipine ve oranına bağlı olarak, yayılma çapını azaltmışlardır. Silis dumanı içeren harçlarda tekli kullanımda NS tozunun %2.5 oranı, ikili kullanımlarda ise NS+NA kombinasyonunun %2.5 oranı yayılma çapını en fazla azaltan gruplar olmuşlardır. Uçucu kül içeren harçlarda ise tekli kullanımda yine NS tozunun %2.5 oranı yayılma çapını en çok düşürmüş iken ikili tozlar arasında bu açıdan belirgin fark gözlenmemiştir. Üçlü toz kombinasyonlarında ise toz oranı arttıkça yayılma çapı düşmektedir. Özellikle mineral katkıların ve tozların incelik değerleri ve eklenme oranları arttıkça yayılma çaplarının azaldığı görülmüştür. Azalan yayılma çapı ise, azalma oranına bağlı olarak, harçların işlenebilmesini düşürmüş ve yerleştirme gücünü yaşanmasına yol açmıştır. Bu da bazı gruplarda tozların etkisi ile olabilecek iyileşmeleri engellemiştir.

3-Silis dumanı içeren numunelerde nano tozların tekli kullanımında NS ve NA tozunun %0.5 ve %1.25 oranları, NF tozunun ise %0.5 oranı her yaşta kontrole göre basınç dayanımlarını artırmıştır. Diğer toz oranlarından %2.5NS tüm yaşlarda, %2.5NA,

%1.25NF ve %2.5 NF ise erken yaşlarda dayanımı düşürmüştür. %2.5NA, %1.25NF ve %2.5NF oranları ise ilerleyen yaşlarda dayanımı artırmışlardır. %2.5NS tozunun olumsuz etki göstermesine rağmen %2.5NA ve %2.5NF tozlarının daha ileri yaşlardaki harç dayanımlarını artabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu nedenle bu grupların 1-5 yıl gibi süreler için dayanımlarının incelenmesine gerek duyulmaktadır. Bu sonuçlar ultrases geçiş hızı için de geçerli olup, basınç dayanımını artıran toz türü ve oranının ultrases geçiş hızını da artırdığı, ancak kontrole göre ultrases geçiş hızlarının değişim oranının basınç dayanımındakinden daha düşük olduğu tesbit edilmiştir.

4- Nano tozların tekli kullanımı silis dumanı içeren harçların kılcallığını genelde düşürmüştür. Bu sonuç, tozların harçlarda bulunan nano ve mikro düzeydeki boşlukların bir kısmını doldurmuş olabileceği ile açıklanmıştır. Silis dumanı katkılı ve tek tip nano toz içeren gruplarda basınç dayanımını ve ultrases geçiş hızını yükselten toz türleri ve oranları kılcallık katsayısını da düşürmüştür. Ancak, üst sınırı toz türüne bağlı olmak şartı ile, toz oranının artması ile kılcal geçirimsizlik katsayıları artırmıştır. Bu sonuç, nano toz oranının artması ile harçların kompazitesinin artacağı bunun da geçirimsizliği düşüreceği beklentisi ile çelişmektedir. Burada yüzey alanları yüksek olan nano tozların oranlarının artması ile topaklaşmanın meydana gelip geçirimsizliği artırdığı düşünülmektedir. Bu sonuç, ayrıca, tozların optimum oranının belirlenmesine yönelik yapılan/yapılacak olan çalışmaların önemini de göstermektedir.

5- Silis dumanı ve tekli nano toz içeren gruplarda MIP ile yapılan boşluk yapısı incelemelerinde basınç dayanımı yüksek olan numunelerde kümülatif giren civa hacmi miktarı ve porozite değerlerinde de düşüş olduğu görülmüştür. Bu sonuç, nano tozların filler etkisi göstererek kontrole kıyasla daha büyük boşlukları küçülttüğü ve kendi boyutlarındaki boşluk oranlarını azalttıkları ile açıklanmıştır. Bu gruplar üzerinde yapılan BET analizlerinde ise nano toz katkısı ile genelde yüzey alanının arttığı (S2.5NS ve S2.5NA grupları hariç), dolayısıyla, boşluk boyutlarının küçüldüğü görülmüştür. Özellikle basınç dayanımı yüksek olan numunelerde 2.5 nm'nin altındaki boşlukların yüzdesindeki artış dikkat çekmiştir.

6- Silis dumanı içeren ikili nano tozlu gruplarda en fazla dayanım artışı NS+NA ve NA+NF gruplarının %0.5 oranında, NS+NF grubunun ise %2.5 oranında görülmüştür. Ultrases geçiş hızı deneyinde de paralel sonuçlar elde edilmiştir. Burada da basınç dayanımını artıran grupların kılcal geçirimsizliği azalttığı, en iyi sonucun da %0.5 oranında NS+NA içeren harçlarda olduğu görülmüştür. Ancak, başta NS+NF grubu olmak üzere, bu grupların da ilerleyen zamanlardaki (1 yıl-5 yıl) fiziko-mekanik davranışının incelenmesi gerekmektedir.

7- Silis dumanı içeren ikili nano tozlu gruplarda basınç dayanımını artıran toz oranlarının kılcal geçirimsizliği azalttığı, en iyi sonucun da %0.5 oranında NS+NA içeren harçlarda olduğu görülmüştür. Dayanım artışı ile giren civa hacmi ve porozite azalması arasındaki ilişki bu gruplarda da vardır. Bu da civalı porozimetre (MIP) ve kılcal geçirimsizlik arasında anlamlı ilişki olduğunu göstermektedir. BET sonuçları ise, en belirgin olarak %0.5 oranında NS+NA tozları içeren numunelerde olmak üzere, tüm ikili grupların boşluk çaplarının kontrole göre küçüldüğünü göstermiştir.

8- Silis dumanı içeren harçlarda tozların üçlü kullanımları ise harçların erken ve ileri yaşlardaki dayanımını, toz oranına bağlı olarak, etkilemiştir. Erken yaşlardaki (3 ve 7 günlük) dayanımlar üzerinde NS+NA+NF tozlarının %0.5 oranının herhangi bir etkisi olmamışken diğer oranlar dayanımı olumsuz etkilemişlerdir. S2.5NSAF kodlu harçlar hariç, tüm oranlarda kontrole göre basınç dayanımında görülen maksimum artışlar 28. günde gerçekleşmiştir. Bu sonuç, tozların 7 ile 28. gün arasında puzolanik aktiviteyi artırması ile açıklanabilir.

9- Silis dumanı içeren harçlarda üçlü tozların oranının artması ile kılcal geçirimsizlik değerleri artmış, ancak kontrol numunesinin yine altında kalmıştır. MIP analizlerinde ise tüm grupların kontrole göre toplam giren civa hacmini ve poroziteyi azalttıkları tesbit edilmiştir. BET analizlerinde ise üçlü toz içeren tüm gruplardaki boşlukların yüzey alanlarını arttığı belirlenmiş, ancak, bu yöntem ile ölçülen boşluk dağılımı üzerinde üçlü tozların kayda değer bir etki göstermediği anlaşılmıştır.

10- 180. gün sonu itibari ile silis dumanı içeren harçlarda en iyi sonuçlar; tekli kullanımlar için bağlayıcı malzemenin %1.25'i oranında NA tozu, ikili kullanımlarda %0.5'i oranında NS+NA tozları, üçlü kullanımlarda ise %0.5'i oranında NS+NA+NF tozları ile elde edilmiştir. Ancak, tozların ikili ya da üçlü kullanımının harçların basınç dayanımı ve kılcal geçirimliliği üzerinde, tekli kullanıma göre, daha iyi sonuçlar vermediği tesbit edilmiştir. Bu sonuç, ikili ve üçlü kullanımda tozlar arasında, harçların fiziko-mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etkilere yol açan, bir etkileşimin olduğunu göstermektedir. Bu nedenle silis dumanı içeren çimento esaslı kompozitlerin performanslarının artırılmasında nano tozların tekli kullanılması önerilebilir. Bu çalışmada, literatürde en çok kullanılan NS tozunun aksine, NA tozunun diğer tozlardan daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

11- Uçucu kül katkılı numunelerde NS tozu silis dumanı katkılılara göre benzer etki göstermiş olup bu tozun %1.25 oranının, özellikle erken yaşlarda olmak üzere, basınç dayanımını diğerlerine göre daha çok artırdığı belirlenmiştir. %2.5 oranı ise dayanımda düşümlere yol açmış, ancak, bu düşümler %2.5NS oranının silis dumanı içeren numuneler üzerindeki etkisinden az olmuştur. Buradan NS tozunun uçucu kül katkısı ile daha iyi performans gösterdiği sonucu çıkarılabilir. Silis dumanı içeren numunelerin basınç dayanımında çok daha iyi sonuçlar gösteren NA tozu ise uçucu kül içeren harçlarda aynı etkiyi gösterememekle birlikte en iyi oranı yine %1.25 olmuştur. NF tozu için ise, %0.5 oranı biraz daha yüksek sonuç vermekle birlikte, genel itibariyle tüm oranlarda hemen hemen aynı etkinin görüldüğü söylenebilir. NS ve NA grupları ultrases geçiş hızını, erken yaşlarda çok daha fazla olmak üzere, artırmışlardır. NF tozu içeren grup ise ultrases geçiş hızlarında dalgalı bir seyir (örneğin F0.5NF için önce düşüş, sonra artış, daha sonra tekrar düşüş) izlemiştir. Harçların dalgalı bir dayanım değişimi göstermelerinin nedenlerini belirlemek için ayrıntılı çalışmaların yapılmasına ihtiyaç vardır.

12- Uçucu kül ve tekli nano toz içeren harçlarda NS ve NF tozlu numunelerde (%2.5NF grubu hariç) basınç dayanımını en çok artıran toz türü ve oranının kılcal geçirimliliği de en fazla düşürdüğü belirlenmiştir. NA tozlu gruplarda ise basınç dayanımını artıran oranların kılcal geçirimlilik değerlerini de artırmaları ilginç bulunmuştur. MIP

sonuçlarından, %2.5 oranında NA içeren harçlar hariç, tüm tek tip nano tozların harçların kümülatif civa hacimlerini ve porozitesini azalttığı görülmüştür. BET analizlerinde ise boşlukların yüzey alanları üzerinde tozların etkisi ile ilgili olarak, silis dumanı içeren harçlarda görülen net sonuç gibi, bir sonuç çıkarmak mümkün olamamıştır.

13- Uçucu kül ve iki farklı tip nano toz içeren gruplarda, NS+NA tozlarının %1.25 oranı basınç dayanımını kontrole göre en fazla artırmıştır. İlginç bir şekilde tüm ikili tozların dayanım artış hızları 28. günde (F0.5NSA ve F0.5NSF kodlu harçlar için 56. günde) maksimum olmuş ve ondan sonraki yaşlarda giderek azalmıştır. Benzer davranış ultrases hızı geçişlerinde de görülmüştür. Bu bulgular, ikili tozların puzolanik reaktiviteyi belli bir aralıkta (14. gün ile 28 veya 56 arasında) daha fazla etkilemesi ile açıklanabilir.

14- Uçucu kül içeren harçlarda tozların tekli kullanımı ile ikili kullanımının basınç dayanımı üzerindeki etkisi karşılaştırıldığında, en yüksek sonuçları veren F1.25NS ve F0.5NAF kodlu harçların basınç dayanımlarının birbirine yakın olduğu görülmüştür. Buradan, ikili nano tozlar ile “daha az oranda toz kullanılarak istenilen dayanım artışının sağlanacağı” sonucu çıkmaktadır. Toz oranının az kullanılması, toz maliyetini düşürmesinin yanında, özgül yüzey alanları oldukça yüksek olan bu bileşenlerin topaklaşmasını da önleyebilir. Nitekim, bu çalışmada özgül yüzey alanı en yüksek olan NS tozunun miktarının belli bir üst sınırı (%1.25) aşması ile harçların fiziko-mekanik özelliklerinin bariz bir şekilde zayıfladığı belirlenmiştir.

15- İkili nano toz içeren silis dumanlı harçlarda, özellikle erken yaşlarda görülen, dayanım düşüşü, ikili nano toz içeren uçucu küllü harçlarda (F0.5NSA kodlu harç hariç) görülmemiştir.

16- İkili toz içeren uçucu küllü harçların kılcal geçirimsizliği ile basınç dayanımı arasında genelde paralel ilişkinin olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, silis dumanı katkılı gruplarla kıyaslandığında, ikili nano tozların silis dumanı katkılı harçların kılcal geçirimsizlikleri üzerinde daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

17- İkili toz içeren uçucu küllü harçlarda, hem MIP hem de BET ile analiz edilen boşluk yapısı ile basınç dayanımı ya da kılcal geçirimsizlik arasında güçlü bir ilişki kurulamamıştır.

18- Üçlü toz içeren uçucu küllü harçlarda ise basınç dayanımı ve ultrases geçiş hızında en iyi sonucu %1.25 oranının verdiği, bu oranın kılcal geçirimsizliği de en fazla azalttığı görülmüştür. %1.25 ve %2.5 oranlarında üçlü toz içeren harçların MIP sonuçları ve kılcal geçirimsizlik deneyi sonuçları paralellik gösterirken %0.5 oranlı üçlü toz içeren harçlarda aynı paralel ilişki kurulamamıştır.

19- Uçucu kül içeren tüm gruplar (tekli, ikili ve üçlü) içinde en iyi sonuç %1.25 oranında NS+NA+NF tozlarını içeren harçlarda görülmüştür. Bu harçta, kontrole göre, basınç dayanımında %7-32, ultrases hızında %2-5 oranları arasında artış; kılcal geçirimsizliğinde %14, giren civa hacminde %98 ve porozitesinde %99'lara varan oranlarda azalma görülmüştür.

20- Silis dumanı içeren harçlar üzerinde yapılan XRD analizlerinde, toz türü ve oranında bağımsız olarak, harçtaki CH kristalinin miktarının nano toz ile azaldığı belirlenmiştir. Uçucu kül içeren harçlarda ise tozlar genelde CH miktarını azaltmış olmakla birlikte silis dumanı içeren örneklerdeki gibi kesin sonuçlar elde edilememiştir. Harçlardaki CH miktarının azalması, bu kristalin nano tozların etkisi ile CSH jeline dönüşmesi şeklinde yorumlanmıştır. Böylece hem dayanım artışı sağlanmış hem de CH bağlanarak harçların durabilitesinin artmasına neden olunmuştur. Silis dumanlı birçok harçta CH miktarı ile harçların fiziko-mekanik özellikleri arasında anlamlı ilişki kurulabilmiştir.

21- SEM görüntülerinden özellikle nano tozların optimum oranda kullanıldığı numunelerde yoğun bir iç yapı gözlemlenmişken, optimum orandan fazla katılan tozların topaklaşma oluşturabileceği görülmüştür. SEM ile C-S-H ve CH gibi hidrasyon ürünleri de gözlemlenmiştir. Ancak, çalışmada bazı hidrasyon ürünlerinin (gehlenit, etrenjit, farklı morfolojideki C-S-H vb. gibi) zamana bağlı olarak harcın

özellikleri üzerine etkilerinin daha detaylı incelenmesi için ileri çalışmaların yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

22- Çalışmada, çimento esaslı kompozitlerin mikro yapısının incelenmesinde kullanılan MIP, BET, XRD gibi enstrümental analiz yöntemlerin kesin sonuçlar veren yöntemler olarak görülmemesi sonucuna varılmıştır. Bu sonuca özellikle uçucu kül içeren harçlar üzerinde nano tozların etkisi incelenirken varılmıştır. Nitekim, MIP ve BET ile yapılan boşluk-boyut dağılım analizleri bazı gruplar için diğer deneylerden elde edilen bulguları desteklemekte iken bazı gruplarda desteklememiştir. Burada nano tozların katılması ile harçların boşluk yapılarının karakterinin değişebileceği de göz önünde bulundurulmalıdır. Her iki yöntemin de boşlukların bir biri ile bağlantılı olması halinde doğru sonuçlar vereceği literatürde belirtilmiştir. Nano tozlar boşlukların yapısını değiştirip nispeten bağımsız kürecikler haline getirmiş olabilir. Diğer taraftan, XRD ile yaptırılan kantitatif analiz sonuçları da kesin yargıya varabilecek sonuçlar çıkarılmasına imkan tanımamıştır.

23- Konu üzerinde çalışma yapacak araştırmacılar için;

i- nano tozların harçların fiziko-mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin zamana bağlı olarak değiştiği göz önünde bulundurularak çok daha ileri yaşlardaki (1-5 yıl gibi) örnekler üzerinde çalışılması,

ii- nano tozların mineral katkıların puzolanik reaktivitelerini etkilemesi üzerine daha ayrıntılı araştırmalar yapılması,

iii- farklı kür yöntemleri (buhar ve otoklav kür yöntemleri de dahil) ve daha farklı mineral katkı malzemeleri ile de özelliklerin değişiminin incelenmesi,

iv- harç numuneleri yerine beton örnekler üzerinde çalışmaların yapılması önerilir.

KAYNAKLAR

- Abell, A.B., Willis, K.L., and Lange, D.A., 1999. Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 211, 39-44.
- Aiad, I. 2003. Influence of Time Addition of Superplasticizers on the Rheological Properties of Fresh Cement Pastes. *Cement and Concrete Research*, 33, 1229-1234.
- Aitcin, P.C., Mehta, P.K, 1990. Effect of coarse-aggregate characteristics on mechanical properties of high-strength concrete. *ACI Mater. Journal*. 87 (2) 103–110.
- Aitcin, P.C., 2004. *High Performance Concrete*. E&FN SPON, New York.
- Aiu, M., 2006. *The Chemistry and Physics of Nano-Cement*. University of Delaware, <http://www.ce.udel.edu/cibe/reu/REU06/Aiu%20Report.pdf> (01.01.2011).
- Akçaoğlu, T., Tokyay, M., Çelik T., 2005. Assessing the ITZ microcracking via scanning electron microscope and its effect on the failure behavior of concrete. *Cement and Concrete Research*, 35, 358–363.
- Alexander, M., Mindess, S., 2006. *Aggregates in Concrete*. Taylor&Francis, New York.
- Aligizaki, K.K., 2006. *Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements*. Taylor & Francis, New York.
- Alizadeh, R. Beaudoin, J.J., Raki, L., 2010. Viscoelastic nature of calcium silicate hydrate. *Cement & Concrete Composites*, 32, 369–376.
- Andersen, M.M., Molin, M., 2007. NanoByg – a survey of nanoinnovation in Danish construction. (01.12.2009)
http://www.nanet.nuuploadcentre/nanetnanobyg/nanobyg_asurveyof
- Anonim, 1980. TS 3523. Beton Agregalarının Yüzey Nemi Oranının Tayini.
- Anonim, 2002. TS EN 1097-6. Agregaların Mekanik ve Fiziksel Özellikleri için Deneyler. Bölüm 6: Tane Yoğunluğuve Su Emme Oranının Tayini.
- Anonim, 2002a. TS EN 12390-1 Beton - Sertleşmiş Beton Deneyleri - Bölüm 1: Deney Numunesi ve Kalıplarının Şekil, Boyut ve Diğer Özellikleri
- Anonim, 2002b. TS EN 197-1, Çimento- Bölüm 1: Genel Çimentolar- Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri
- Anonim, 2003. TS EN 1008, Beton-Karma Suyu-Numune Alma, Deneyler ve Beton Endüstrisindeki İşlemlerden Geri Kazanılan Su Dahil, Suyun, Beton Karma Suyu Olarak Uygunluğunun Tayini Kuralları
- Anonim, 2006a. Teknik not, Nanoteknoloji- Çimento ve Beton. Çimento ve Beton Dünyası 58.
- Anonim, 2006b. TÜBİTAK Vizyon 2023 Projesi, Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları 2003-2023 Strateji Belgesi, Versiyon 19.
- Anonim, 2009. TS EN 196-1 Çimento deney metotları - Bölüm 1: Dayanım tayini.
- Anonim, 2010a. TS EN 12390-2 Beton-Sertleşmiş beton deneyleri-Bölüm 2: Dayanım deneylerinde kullanılacak deney numunelerinin hazırlanması ve küre tabi tutulması.
- Anonim, 2010b. TS EN 12390-3 Beton-Sertleşmiş beton deneyleri-Bölüm 3: Deney numunelerinin basınç dayanımının tayini.
- Anonim, 2010c. TS EN 413-2 Çimento - Harç çimentosu - Bölüm 2: Deney yöntemleri

- Anonymous, 1988. Condensed Silica Fume in Concrete. FIP State of Art Report, 37p, Thomas Telford, London.
- Anonymous, 1991. ASTM C294/86, Standard Descriptive Nomenclature of Constituents of Natural Mineral Aggregates.
- Anonymous, 2002. ASTM C 618, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete.
- Anonymous, 2005. ASTM C 109/C 109M-05 Standart Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars.
- Anonymous, 2008. Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement.
- Anonymous, 2008a. Nanoteknoloji, <http://www.elektrotekno.com/about3487.html> (13.11.2006).
- Anonymous, 2008b. http://www.actionbioscience.org/education/uddin_chowdhury.html (01.03.2011)
- Anonymous, 2010a. <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.html> (01.10.2010).
- Anonymous, 2011a. <http://www.concrete-experts.com/pages/sem.htm> (01.10.2011).
- Anonymous, 2011b. <http://home.planet.nl/~rietv025/> (01.03.2011)
- Anonymous, 2011c. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Nano> (01.03.2011).
- Anonymous, 2011d. Power from blood could lead to 'human batteries' <http://www.smh.com.au/articles/2003/08/03/1059849278131.html> (01.03.2011).
- Anonymous, 2011e. Nanolithography. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanolithography> (01.03.2011)
- Atahan, H.N., Taşdemir, M.A., Oktar, O.N., 2003. Yüksek Dayanımlı Betonlarda Çimento Hamurunun Boşluk Yapısının Beton Özelliklerine Etkisi. *İtüdergisi/d mühendislik Cilt:2, Sayı:1, 23-34.*
- Atahan, H.N., Oktar, O.N., Taşdemir, M.A., 2009. Effects of water–cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste. *Construction and Building Materials, 23,1196–1200.*
- Aytaç, A.H., 2006. Portland Çimentosu Kompozisyonunun Akışkanlaştırıcı Katkı Performansına Etkisi. Y. Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Bágel, L., Živica, V., 1997. Relationship between pore structure and permeability of hardened cement mortars: On the choice of effective pore structure parameter, *Cement and Concrete Research, 27, 8, 1225-1235.*
- Balendran, R.V., Pang, H.W., Wen, H.X., 1998. Use of scanning electron microscopy in concrete studies. *Structural Survey, 16/3; 146.*
- Baradan, B., Yazıcı, H., Ün, H., 2002. Betonarme Yapılarda Kalıcılık. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayını, Ecem Ofset, İzmir.
- Baur, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehrli, B., Johnson, C. A., 2004. Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research, 34, 341–348.*
- Bayındır, M., 2005. Türkiyede Nanoteknoloji. Nanoteknoloji Destekli Akıllı Elbiseler. *Bilim ve Teknik Dergisi, (24.11.2006).*
(<http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/turkiyenano.pdf>)
- Beaudoin, J.J., Marchand J., 2001. Pore Structure. Chapter 14, *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, Ed: V.S., Ramachandran, J.J., Beaudoin, Noyes.
- Beaudoin, J. J., 2010. On the Validity of Colloidal Models for Hydrated Cement Paste,

- http://www.cementlab.com/C-S-H_Colloid_Model.html (01.03.2011).
- Benarchid, M.Y., Diouri, A., Boukhari, A., Aride, J., Rogez, J., Castanet R., 2004. Elaboration and thermal study of iron–phosphorus-substituted dicalcium silicate phase. *Cement and Concrete Research*, 34, 1873–1879.
- Bentz, D.P., Stutzman, P.E., 1994. SEM Analysis and Computer Modelling of Hydration of Portland Cement Particles. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, 60-73.
- Birgisson, B., 2006. Nanomodification of Cement Paste to Improve Bulk Properties of Concrete. NSF Workshop on Nanomodification of Cementitious Materials.
- Bjornstrom, J., Martinelli A., Matic, A., Borjesson, L., and Panas, I., 2004. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. *Chemical Physics Letters*, 392, 242–248.
- Bonen, D., 2006. The Nanostructure of the Cement Paste and Its Porosity. 2nd International Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering, Quebec City, Canada.
- Brazil, R., 2003. Nanotechnology–The issues. Royal Society of Chemistry, <http://www.rsc.org/pdf/policy/nanotechnology.pdf> (01.03.2011).
- Campillo, I., Guerrero A., Dolado J.S., Porro A., Ibáñez J.A., Goñi S., 2007. Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements. *Materials Letters*, 61, 8-9, 1889-1892.
- Carcasses, M., Petit J.Y., Olliver J.P., 1998. Gas Permeability of Mortars in Relation with the Microstructure of Interfacial Transition Zone (ITZ). Second int. Conference on “The Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites”, RILEM, E&FN Spon.
- Chan, Y.N., Luo X., Sun W., 2000. Compressive strength and pore structure of high-performance concrete after exposure to high temperature up to 800°C. *Cement and Concrete Research* 30, 247–251.
- Chang, T.P., Shih J.Y., Yang K.M., Hsiao T.C., 2007. Material properties of portland cement paste with nanomontmorillonite. *J Mater Sci*, 42, 7478–7487
- Chatterjee, A.K., 2001. X-Ray Diffraction. Chapter 8, *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, Ramachandran, V.S., Beaudoin, J.J. Noyes, New York, USA, 275-332.
- Chen, J.J., 2003. The nanostructure of calcium Silicate Hydrate. PhD thesis, Illionis University.
- Ci L., Suhr J., Pushparaj V., Zhang X., Ajayan P.M., 2008. Continuous Carbon Nanotube Reinforced Composites. *Nano Letters*, (Article in Press).
- Collepari, M., Ogoumah Olagot J.J., Troli, R., Simonelli, F., Collepari, S., 2004. Combination of Silica Fume, Fly Ash and Amorphous Nano-Silica in Superplasticized High-Performance Concretes. *Proceedings of VII AIMAT Congress, Italy*, (01.01.2011)
<http://www.encosrl.it/enco%20srl%20ITA/servizi/pdf/aggiunte/22.pdf>
- Constantinides, G., Ulm F.J., 2004. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. *Cement and Concrete Research* 34, 67–80.
- Cook, R.A., Hover K.C., 1999. Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Res*, 29, 933-943.

- Crumbie, A., Walenta G., Füllmann T., 2006. Where is the iron? Clinker micro analysis with XRD Rietveld, optical microscopy/pointcounting, Bogue and SEM-EDS techniques. *Cement and Concrete Research* 36, 1542–1547.
- Crowley, M.M., 2003. Physicochemical And Mechanical Characterization of Hot-Melt Extruded Dosage Forms. PhD Thesis, The University of Texas at Austin www.lib.utexas.edu/etd/d/2003/crowleymm032/crowleymm032.pdf. (01.02.2011) ok
- Csizmadia, J., Balazs G., Tamas D., 2001. Chloride ion binding capacity of aluminoferrites. *Cement and Concrete Research*, 31, 577-588.
- Cuberos, A.J.M., Torre Á.G., Sedeño M.C.M., Real L.M., Merlini M., Miguel L.M.O. Aranda A.G., 2009. Phase development in conventional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints. *Cement and Concrete Research*, 39, 833–842.
- Cullity, B.D., 1966. X-Ray Diffraction (Translator: Ali SÜMER). Teknik Üniversite Matbaası, 546s, İstanbul (In Turkish).
- Çıracı, S., 2005. Metrenin milyarda birinde bilim ve teknoloji. *Bilim ve teknik Dergisi, Türkiye'de Nanoteknoloji*, <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/turkiyenano.pdf>. (01.02.2009)
- Delagrave, A., Bigas J.P., Ollivier J.P., Marchand J., Pigeon M., 1997. Influence of the interfacial zone on the chloride diffusivity of mortars. *Advanced Cement Based Materials*, 5, Issues 3-4, 86-92.
- Denys, B. and Gérard B., 1997. Modelling of permeability in cement-based materials: part 1- uncracked medium. *Cement and Concrete Research*, 27 (5), 761-775.
- Diamond, S., 1999. Aspects of concrete porosity revisited. *Cement and Concrete Research* 29, 1181–1188.
- Diamond, S., 2000. Mercury Porosimetry an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Res.*, 30, 1517-1525.
- Dilek, E.F., 2008. Nanoakışkanların Hazırlanması ve Isıl İletkenliklerinin Belirlenmesi. Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Doğan, Ö., 2007. Afşin/Elbistan termik santrali uçucu küllerinden çöktürülmüş kalsiyum karbonat (CaCO₃) kazanım koşullarının araştırılması, Y. Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Eserci, D., 2007. Alümina, Zirkonya ve Alümina-Zirkonya kompozit malzeme üretimi, karakterizasyonu ve etkin difüzyon sabitinin bulunması. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Erdoğan, T.Y., 1995. Betonun oluşturan malzemeler: Çimentolar. Türkiye Hazır Beton Birliği. İstanbul.
- Erdoğan, T.Y., 2003. Beton. METU pres, 741p, Ankara.
- Elvin, G., 2005. Nanotechnology and Design. 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction, RILEM Proceedings pro045: Nanotechnology in Construction, Spain.
- Ferraris, C.F., Stutzman P.E., Snyder K. A., 2006. Sulfate Resistance of Concrete: A New Approach. Portland Cement Association, 93, Illionis, USA.
- Feynman, R.P., 1959. *There's Plenty of Room at the Bottom* is the title of a famous speech given by on December 29 <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (01.03.2011)

- Feldman, R.F., 1986. Pore structure, permeability and diffusivity as related to durability. 8th International Congress on the chemistry of cement, 22-27.
- Fonseca, P.C., 2009. Characterization and numerical modeling of calcium silicate hydrate. PhD Thesis, Northwestern University, Evanston, Illinois.
- Gaitero, J.J., Ibarra Y.S., Erkizia E., Campillo I., 2005. Characterisation and Reduction by Nano- Additions of The Effect of Ca-Leaching in Cement Pastes. 2nd Inter. Symp. on Nanotechnology in Construction, RILEM Proceedings pro045: Nanotechnology in Construction, Spain.
- Galle, C., 2001. Effect of drying on cement based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, 31, 467-1477.
- Gallucci, E., Scrivener K., 2007. Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems. *Cement and Concrete Research*, 37, 492–501.
- Ganesh, C., 2008. Nanotechnology It's Importance & Applications. ICFAI National College, http://www.indianmba.com/Faculty_Column/FC748/fc748.html (08.08.2008).
- Garboczi, E.J., Bentz D.P., 1997. Analytical formulas for interfacial transition zone properties. *Advanced Cement Based Materials*, 6, 3-4, 99-108.
- Ghosh, P., Mandal S., Chattopadhyay B.D., Pal S., 2005. Use of microorganism to improve the strength of cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 35, 1980– 1983.
- Ginebra, M.P., Driessens F.C.M., and Planell J.A., 2004. Effect of the particle size on the micro and nanostructural features of a calcium phosphate cement: a kinetic analysis. *Biomaterials*, 25, 3453–3462.
- Givi, A.N., Rashid S.A., Aziz F.N.A, Salleh M.A.M., 2010. Experimental investigation of the size effects of SiO₂ nano-particles on the mechanical properties of binary blended concrete. *Composites Part B: Engineering*, 41/8, 673-677.
- Goesmann, H., Feldmann C., 2010. Nanoparticulate Functional Materials. *Chem. Int. Ed.*, 49, 1362–1395 <http://www.mendeley.com/research/nanoparticulate-functional-materials-angewandte> (01.03. 2011).
- Golaszewski, J., Szwabowski J., 2004. Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 34, 235–248.
- Gosselin, C., 2009. Microstructural development of calcium aluminate cement based systems with and without supplementary cementitious materials. Swiss Federal Institute of Technology Lausanne, EPFL Thesis no: 4443.
- Gökdoğan, T., 2009. Taşocaklarında solunabilir tozdeki kristalin SiO₂ miktarının belirlenmesi. Y. Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, (<http://library.cu.edu.tr/tezler/7202.pdf>)
- Gülseren, O., 2005. Nano Haberler. *Bilim ve Teknik Dergisi*, Türkiye Nanoteknoloji, <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/turkiyenano.pdf> (24.11.2006).
- Hammond, C., 2001. *The Basis of Crystallography and Diffraction*. Oxford Science Publications, 331 p., New York.
- Hewlett, P., 2004. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Elsevier Science & Technology Books.

- Hime, W.G., 2001. Chemical Methods of Analysis of Concrete. Chapter 3, Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, Ed: V.S., Ramachandran, J.J., Beaudoin, Noyes.
- Hossain, K.M.A., Lachemi M., 2007. Strength, durability and micro-structural aspects of high performance volcanic ash concrete. *Cement and Concrete Research* 37, 759–766
- Hu, J., Stroeven P., 2004. Properties of the Interfacial Transition Zone in Model Concrete. *Interface Science*. 12, 389–397.
- Hullmann, A., 2006. The economic development of nanotechnology - An indicators based analysis, [http://cordis.europa.eu/pub/nanotechnology.docs/nanoarticle_\(01.03.2009\)](http://cordis.europa.eu/pub/nanotechnology.docs/nanoarticle_(01.03.2009))
- Igarashi, S., Kawamura M., Watanabe A., 2004. Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model. *Cem&Con. Composites*, 26, 977–985.
- Jensen, A.D. and Chatterji S., 1996. State of the art report on micro-cracking and lifetime of concrete- part 1. *Materials and Structures*, 29, 3-8.
- Jennings, H.M., 2004. Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage. *Materials and Structures/Concrete Science and Engineering*, 37, 59-70.
- Ji, T., 2005. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*, 35, 1943-1947.
- Juenger, M.C.G, Jennings H.M., 2001. The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste. *Cem. Concr. Res.*, 31, 883–892.
- Jo, B.W., Kim C.H., Tae G., Park J., 2007. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and Building Materials*, 21, 1351–1355.
- Kayır ve Baççıl 2010; Nanoteknoloji nedir? (<http://www.metalurjist.gen.tr/docs/makale4.pdf>) (01.03. 2011)
- Khatib, J.M., Mangat P.S., 2003. Porosity of cement paste cured at 45°C as a function of location relative to casting position. *Cement & Concrete Composites* 25, 97–108.
- Kjellsen, K.O., Justnes H., 2004. Revisiting the microstructure of hydrated tricalcium silicate—a comparison to Portland cement. *Cement & Concrete Composites*, 947–95.
- Kjellsen, K.O., Lagerblad, B., 2007. Microstructure of tricalcium silicate and Portland cement systems at middle periods of hydration-development of Hadley grains. *Cement and Concrete Research*, 37, 1, 13-20.
- Koleva, D.A., Wit J.H.W., Breugel, K.V., Veleva L.P., Westing E. V., Copuroglu O., Fraaij A.L.A., 2008. Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures. Part II: Pore network, electrical properties and electrochemical response. *Materials Characterization*, 59, 6, 801-815.
- Krizan, D., Zivanovic B., 2002. Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali–slag cements. *Cement and Concrete Research*, 32, 1181–1188
- Kukko, H., 1994. Frost Effects on the Microstructure of High Strength Concrete, RILEM Proceedings pro001: Durability of High Performance Concrete.

- Kumar, R., Bhattacharjee B., 2003. Study on some factors affecting the results in the use of MIP method in concrete research. *Cement and Concrete Research* 33, 417–424.
- Kuo, W.Y., Huang J.S., Lin, C.H., 2006. Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 36, 886 – 895
- Kurtis, K., 2009. Portland cement Hydration. <http://people.ce.gatech.edu/~kk92/hyd07.pdf> (01.04.2011).
- Lange, D.A., Jennings H.M. and Shah S.P., 1994. Image Analysis Techniques For Characterization of Pore Structure of Cement-Based Materials. *Cement and Concrete Research*. 24, 5, 841-853.
- Lange D.A., Grasley Z.C., 2009. Pore structure of cement-based materials and a new method to measure permeability. <https://netfiles.uiuc.edu/~dlange/www/research/presentations/LangeBelfast.ppt> (01.02.2009).yok
- Laskar, A.I., Kumar R., Bhattacharjee B., 1997. Some aspects of evaluation of concrete through mercury intrusion porosimetry. *Cem. Concr. Res.* 27 (1) 93– 105.
- Lawrence, R.M., Mays T.J., Rigby S.P., Walker P., D'Ayala D., 2007. Effects of carbonation on the pore structure of non-hydraulic lime mortars. *Cement and Concrete Research* 37, 1059–1069
- Leemann, A., Loser R., Münch B., 2010. Influence of cement type on ITZ porosity and chloride resistance of self-compacting concrete. *Cement & Concrete Composites* 32, 116–120.
- Li G., Zhao X., Chen L., 2003. Improve the strength of concrete-filled steel tubular columns by the use of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 33, 733–739.
- Li G., 2004. Properties of High volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*, 34, 1043-1049.
- Li, H., Xiao H., Yuan, J., Ou, J., 2004a. Microstructure of cement mortar with nano-particles. *Composites, Part B: Engineering*, 35(2), 185-189.
- Li, H., Xiao H., Ou, J., 2004b. A study on mechanical and pressure sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cem. and Conc. Res.* 34, 435-438.
- Li, Z., Wang H., He S., Lu Y., Wang M., 2006. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Materials Letters*, 60, pp:356-359.
- Lin, K.L., Chang W.C., Lin D.F., Luo H.L., Tsai M.C., 2008. Effects of nano-SiO₂ and different ash particle sizes on sludge ash–cement mortar. *Journal of Environmental Management* 88, 708–714
- Luna, A.G., Bernal D.R., 2005. High Strength Micro/Nano Fine Cement, 2nd International Symposium On Nanotechnology In Construction, RILEM Proceedings Pro045: Nanotechnology in Construction, Spain.
- Mert, F., 2006. Nanoteknoloji ve Endüstriyel Uygulamaları. www.ctf.edu.tr/ctftbiyo/yenikongre/kongre2006/kongre_programi (03.04.2007).
- Mehta, P.K., Monteiro P.J.M., 2001. *Concrete Microstructure. Properties and Materials*, Indian Concrete Ins.
- Mehta P.K., 2004. High-performance, High-volume fly ash concrete for sustainable development. International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology, Beijing, China.

- Mikhail, R.S., Copeland L.E., Brunauer S., 1964. Pore Structures and Surface Areas of Hardened Portland Cement Pastes by Nitrogen Adsorption. *Canadian Journal of Chemistry*, 42.
- Minard, H., Garrault S., Regnaud L., Nonat A., 2007. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. *Cement and Concrete Research* Volume 37, Issue 10, 1418-1426.
- Mindess, S., Qu L., Alexander M.G., 1994. The influences of silica fume on the fracture properties of paste and micro- concrete. *Advances in Cement Research*. 6, No:23, 103-107.
- Mindess, S., Young J.F., Darwin D., 2003. *Concrete*, Pearson Education.
- Moon, Y., Kim H.S., Choi D.S., 2006. Relationship between average pore diameter and chloride diffusivity in various concretes. *Construction and Building Materials* 20, 725–732.
- Morsy, M.S., Alsayed S.H., Aqel M., 2011. Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar. *Construction and Building Materials*, 25, 1, 145-149.
- Möschner, G., Lothenbach B., Ulrich A., Figi R., 2009. The fate of iron oxides during the hydration of cement. *Empa Activities* 08/09, [http://www.empa.ch/abt135/Construction Chemistry \(01.03.2011\)](http://www.empa.ch/abt135/Construction%20Chemistry%20(01.03.2011))
- Muller, H.S., Rubner K, 1998. High-Strength Concrete-Microstructural Characteristics And Related Durability Aspects. *RILEM Proc.*, Pro 001, 23-37.
- Nazari, A., Riahi S., 2010a. The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete , *Composites Part B: Engineering*, In Press, Corrected Proof.
- Nazari, A., Riahi S., 2010b. Splitting tensile strength of concrete using ground granulated blast furnace slag and SiO₂ nanoparticles as binder , *Energy and Buildings*, In Press, Corrected Proof.
- Nazari, A., Riahi S., 2011a. The effects of zinc dioxide nanoparticles on flexural strength of self-compacting concrete. *Composites Part B: Engineering*, 42, 2, 167-175.
- Nazari A., Riahi S., 2011b. The effect of TiO₂ nanoparticles on water permeability and thermal and mechanical properties of high strength self-compacting concrete. *Materials Science and Engineering: A*, 528, 2, 756-763.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011c. The effects of TiO₂ nanoparticles on physical, thermal and mechanical properties of concrete using ground granulated blast furnace slag as binder, *Materials Science and Engineering: A*, 528, 4-5, 2085-2092.
- Nazari, A., Riahi S., 2011d. Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al₂O₃ nanoparticles, *Materials Science and Engineering: A*, 528, 3, 1183-1191.
- Nemati, K.M., 1997. Fracture Analysis of Concrete Using Scanning Electron Microscopy, *Scanning* Vol. 19, 426–430
- Neville, A.M., 2002. *Properties of Concrete*. Pearson Education, England.
- Nilsen, A.U., Monteiro, P. J. M., 1993. Concrete. A three phase material, *Cement and Concrete Research*. 23, 147-151.
- Nokken, M.R., Hooton, R.D., 2008. Using pore parameters to estimate permeability or conductivity of concrete. *Materials and Structures*, 41, 1–16.

- Nonat, A., 1994. Interaction between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate. *Materials and Structure*, 27, 187-195.
- Odler, I., 2003. The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials. *Cement and Concrete Research*, 33, 2049–2056.
- Özbay, E., 2005. Nanofotonik: Fotonlarla Dans, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Türkiyede Nanoteknoloji. http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/turkiye_nano.pdf. (01.03.2011)
- Perera Y., Cano J., Martínez S., Quercia G., Blanco A., 2007. Characterization of Nanocement Phases by Field Emission, Scanning Electron Microscopy (FESEM), *Acta Microscopica*, 16 ,1-2. 206-207.
- Perry, C., Gillot J.E, 1977. The influence of mortar– aggregate bond strength on the behavior of concrete in uniaxial compression. *Cement Concrete. Research*. 7, 553– 564.
- Peterson, V.K., 2003. Diffraction investigations of cement clinker and tricalcium silicate using Rietveld analysis. PhD Thesis. University of Technology, Sydney.
- Phoenix, C., Treder M., 2003. Safe Utilization of Advanced Nanotechnology, <http://responsiblenanotechnology.org/Safe.pdf> (01.03.2011) ok
- Plassard, C., Lesniewska E., Pochard I., Nonat A., 2004. Investigation of the surface structure and elastic properties of calcium silicate hydrates at the nanoscale. *Ultramicroscopy*, 100, 331–338.
- Poon C.S., Lam L., Wong Y.L., 2000. A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash, *Cement and Concrete Research*, 30, 447-455.
- Popovics, S., 1998. *Strength and Related Properties of Concrete: A Quantitative Approach*. New York: John Wiley and Sons.
- Porro, A., 2006. *Nanoscience And Nanotechnology in Construction Materials*. <http://www.mmsconferencing.com> (11.10.2006).
- Pourchet, S., Regnaud L., Perez J.P., Nonat A., 2009. Early C₃A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate. *Cement and Concrete Research*, 39, 989–996.
- Pourchez, J., Grosseau P., Ruot B., 2009. Current understanding of cellulose ethers impact on the hydration of C₃A and C₃A-sulphate systems. *Cement and Concrete Research*. 39, 664.
- Prokopsi, G., Halbiniak J., 2000. Interfacial transition zone in cementitious materials. *Cement Concrete. Research*. 30, 579–583.
- Puertas, F., Blanco-Varela M.T., Vazquez T.;1999. Behaviour of cement mortars containing an industrial waste from aluminium refining stability in Ca(OH)₂ solutions. *Cement and Concrete Research*, 29, 1673–1680.
- Quing, Y., Zenan Z., Deyu K., Rongshen C., 2007. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*. 21(3), 539-545.
- Quiroga, P. N., 2003. *The Effect of the Aggregates Characteristics on the Performance of Portland Cement Concrete*. MS Thesis.
- Ramachandran, V.S., 1995. *Concrete Admixtures Handbook*, Noyes Publications, New Jersey.

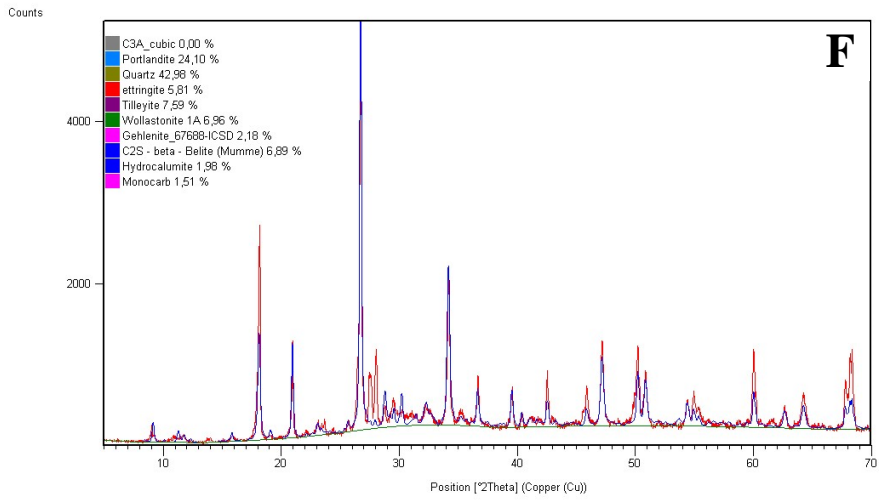
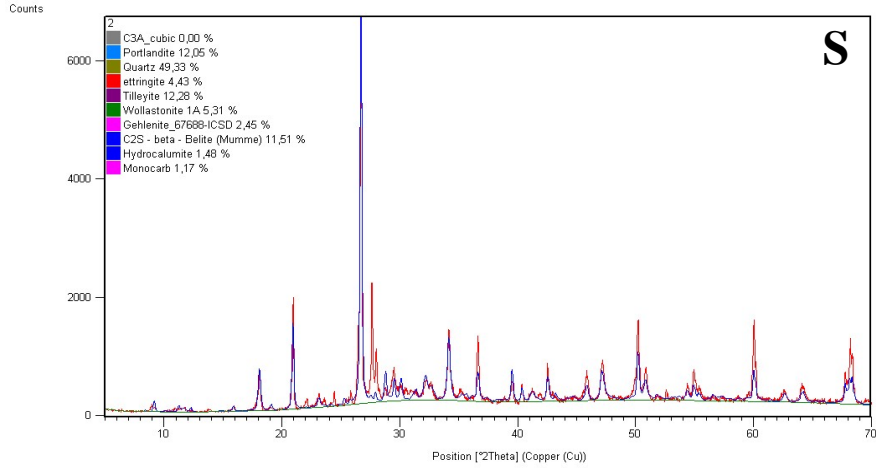
- Ramachandran, V.S., 2001. Concrete Science. Chapter 1, Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, Ramachandran, V.S., Beaudoin, J.J. Noyes, New York, USA, 1-62.
- Ramachandran, V.S., Beaudoin J.J., 2001. Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, Principles, Techniques, and Applications, Noyes Publications.
- Ramyar, K., 2004. Portland Çimentosunun Kompozisyonu ve Hidratasyonu. İMO İzmir Şubesi Yıl: 19 Sayı: 115 26.
- Richardson, IG., 2004. Tobermorite/jennite and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C–S–H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, b-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cem.Concr Res.*,34:1733–1777.
- Rooij, M.R., Bijen J.M., 1998. Introduction of Syneresis in Cement Paste. Second int. Conference on “The Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites”. RILEM, E&FN Spon.
- Rooij, M.R.De., 2000. Syneresis in cement paste systems. PhD Thesis, Delft University of Technology.
- Rossignolo, J. A., 2007. Effect of Silica Fume and SBR Latex on the Paste-aggregate Interfacial Transition Zone. *Materials Research*, Vol. 10, No. 1, 83-86.
- Sarkar, S.L., Aimin X, Jana D, 2001. Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes. Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, Ramachandran, V.S., Beaudoin, J.J. Noyes, New York, USA, 231-274.
- Schulson, E. M., 1998. Ice Damage to Concrete-Special Report. US Army Corps of Engineers, 55p, New Hampshire.
- Scrivener, K.L., Kirkpatrick R.J., 2008. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, 38, 128–136.
- Sedeño, M.C.M., Cuberos A.J.M., Torre Á.G.D., Pinazo G.Á., Ordóñez L.M. Gateshki M., Aranda M.A.G., 2010. Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and early age hydration, *Cement and Concrete Research*, 40, 359–369.
- Senff, L., Labrincha J.A., Ferreira V.M., Hotza D., Repette W.L., 2009. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building materials* 23, 2487-2491.
- Setzer, M.J., 2008. The structure of concrete. http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~m16120/coe/intensivecourse/setzer_lecture1_1.pdf (01.06.2008).
- Shah, P.S., Lange A.D., Li Z., Mitsui K., 1994. Relationship between Microstructure and Mechanical Properties of the Paste-Agregate Interface, *ACI Materials Journal*, 91, No.1, 30-39.
- Silva, A.G., Lotufo R.A., Flores F.C., 2002. Classification of Microstructures by Morphological Analysis and Estimation of the Hydration Degree of Cement Paste in Concrete. Proceedings of the XV Brazilian Symposium on Computer Graphics and Image Processing.
- Skalny, J. and Hearn N., 2001. Surface Area Measurements. Chapter 13, Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, Ed: V.S., Ramachandran, J.J., Beaudoin, Noyes.

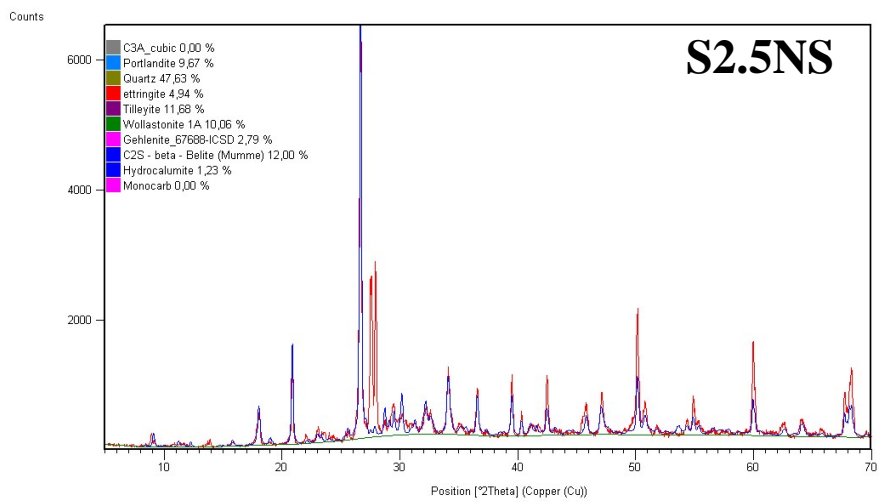
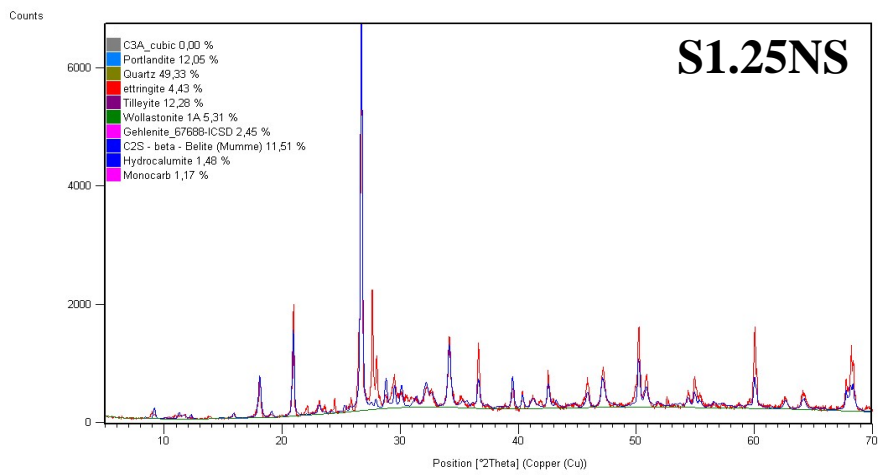
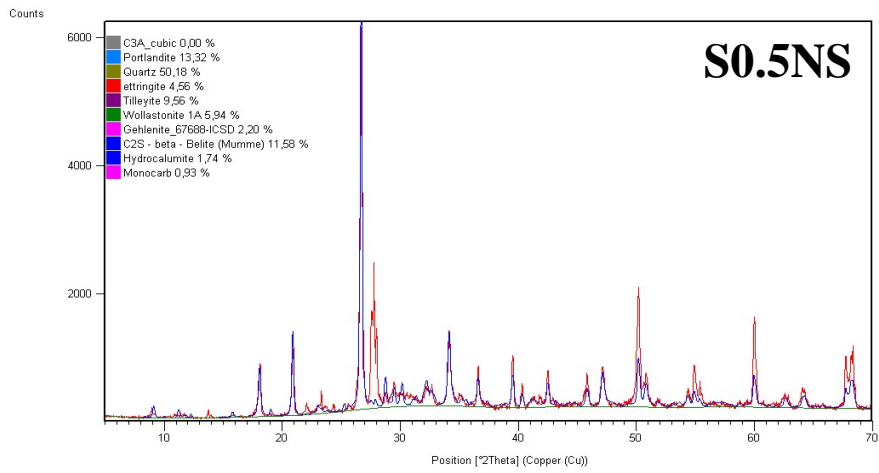
- Sobolev, K., 2006. Nanomodification of Cement NSF Workshop on Nanomodification of Cementitious Materials, Portland Cement Concrete and Asphalt Concrete. <http://www.ce.ufl.edu/nanoworkshop> (22.11.2006) yok
- Sobolev, K., Flores I., Hermosillo R., Torres-Martínez L.M., 2006. Nanomaterials and nanotechnology for High-performance cement composites. Proceedings of ACI Session on “Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives”, Denver, USA.
- Sobolev, K. and Gutiérrez M. F., Nanotechnology of Concrete. <http://nano-cement.50webs.com> (10.10.2006).
- Sonebi, M., 2006. Utilization of micro-indentation technique to determine the micromechanical properties of ITZ in cementitious materials, Proceedings of ACI Session on “Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives”, Denver, USA.
- Sposito, A., Fernandez, F., 2005. Nanotechnologies For The Conservation Of Cultural Heritage: Unsolved Problems And Perspectives. 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction, RILEM Proceedings pro045: Nanotechnology in Construction, Spain.
- Stutzman, P., 2004. Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. *Cement & Concrete Composites*, 26, 957–966.
- Stutzman, P.E., 2001. Scanning Electron Microscopy in Concrete Petrography, Reprinted from *Materials Science of Concrete Special Volume: Calcium Hydroxide in Concrete* www.fire.nist.gov/bfrlpubs/build01/art086.html. (01.03.2011)
- Süzer, S., Nanoteknoloji, 2006. Kimyanın Sihirli Değneği ve Yüzeyler. *Bilim ve Teknik Dergisi, Türkiyede Nanoteknoloji*, <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/nanoteknoloji.pdf>. (01.03.2011)
- Şahin, R., 2003. Normal Portland Çimentolu Betonların Don Direncinin Taguchi Yöntemi ile Optimizasyonu ve Hasar Analizi. Doktora tezi, Atatürk Üniv., Erzurum.
- Şahin, R. and Gül R., 2006. Crystallographic analysis of deterioration of concrete exposed to freeze- thaw and freeze-deicing salt. 7th Inter. Congress on Advances in Civil Engineering, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Şahin, Y., 2006. Kompozit Malzemelere Giriş
- Şahin, R., and Oltulu M., 2008. New Materials For Concrete Technology: Nano Powders. 33rd Conference on Our World in Concrete & Structures, Singapore.
- Şahmaran, M., Kasap Ö., Duru K., Yaman İ.Ö., 2007. Effects of mix composition and water-cement ratio on the sulfate resistance of blended cements, *Cement & Concrete Composites*, 29,159–167.
- Tarhan, M., 2004. Mineral Katkıların Yüksek Dayanımlı Betonların Mekanik Davranışına ve Hızlı Klorür Yayınımına Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Taşdemir, M.A., 1998. Betonun mekanik davranışına mikroyapısal etkiler. X. Ulusal Mekanik Kongresi, 15-19 Eylül, 17-37, İstanbul.
- Taylor, H.F.W., 1990. *Cement Chemistry*, 2nd ed., Thomas Telford, London.
- Thomas, M.D.A., Cail K., Hooton R.D., 1998. Development and field applications of silica fume concrete in Canada: a retrospective. *Can. J. Civ. Eng.*, 25, 391-400.

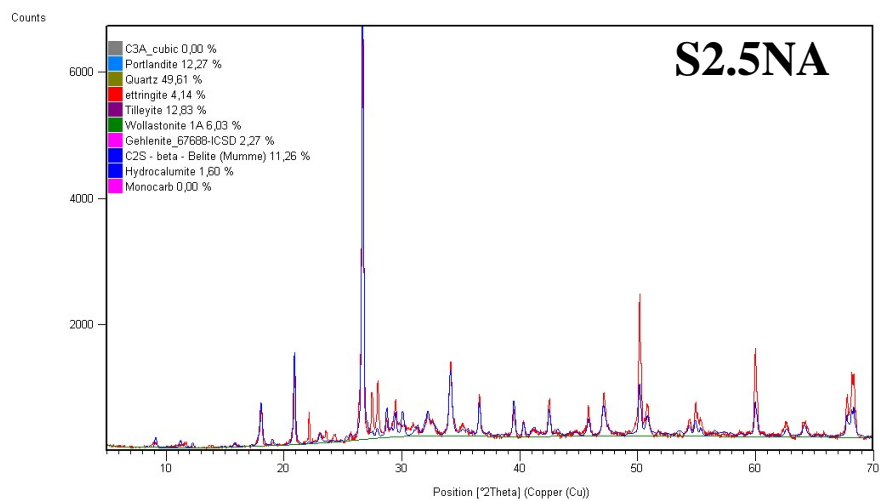
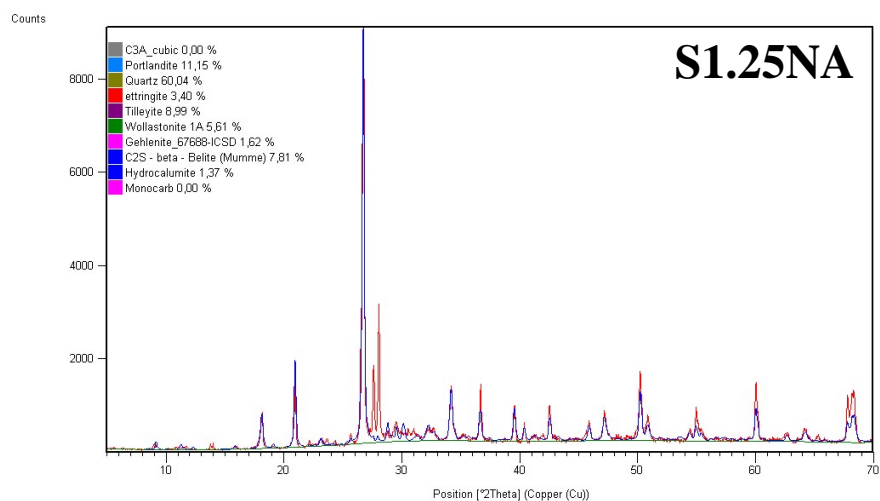
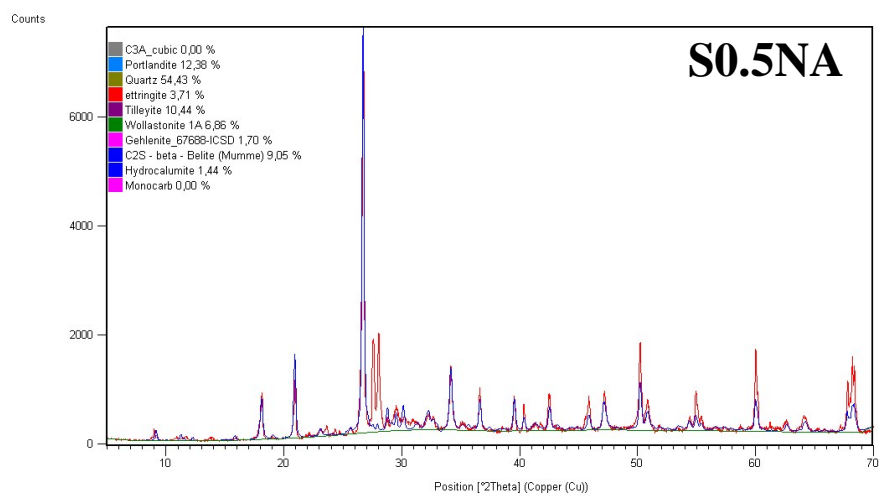
- Tosun, K., Felekoğlu B., Baradan B., Altun İ. A., 2009. Portland kalkerli Çimento Bölüm II, Sülfat dayanıklılığı. İMO Teknik Dergi, 4737- 4757.
- Uğurlu, A., 1999. Agregat-Çimento Hamuru Bağı Üzerine. 2.Ulusal Kırmataş Sempozyumu, İstanbul.
- Uz, B., Bacak G., Yılmaz M., 2003. İstanbul ve Civarı Agregalarının Petrografik Özellikleri ve Beton Dayanımına Etkileri. İM Ulusal Kırmataş Sempozyumu, İstanbul.
- Vervuurt, A., Van Mier J.G.M, 1998. Fracture of The Bond Between Aggregate and Matrix: An Experimental And Numerical Study. Second Int. Conf. on “The Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites”, RILEM, E&FN Spon.
- Vippola, M, Bard D., Sarlin E., Tuomi T., Tossavainen A., 2011. Nanoatlas of selected engineered nanoparticles.
- Wang, X.S., Wu B.S., Wang Q.Y., 2005. Online SEM investigation of microcrack characteristics of concrete at various temperatures, Cement and Concrete Research 35, 1385– 1390.
- Wilson, M., Kannangara K., Geoff S., Simmons M., and Raguse B., 2004. Nanotechnology Basic Science and Emerging Technologies, Chapman & Hall/CRC.
- Yalçın, H., Gürü M., 2006. Çimento ve Beton, Palme Yayıncılık.
- Yaman, M., 2010. Enstrümental Analiz Ders Notları. Fırat Üniversitesi, Elazığ. http://www.profdrmehmetyaman.com/ders_notlari/ens.pdf (23.03.2010).
- Yang, S., Zhongzi X., Mingshu T., 1998. Improving the structure of the interfacial zone and its influence on the long-term behavior of mortars, Materials and Structures, 31, 230-234.
- Ye, G., 2005. Percolation of capillary pores in hardening cement pastes, Cement and Concrete Research, 35, 167– 176.
- Ye, G., Zhou J., Breugel K., Schutter G., 2006. Characterisation of the Hydration of Portland Cement Blended with Blast Furnace Slag Based on SEM Image Analysis. RILEM Proceedings pro046, 444-453
- Yeğınobalı, A., 2003. Silis dumanı ve çimento ile betonda kullanımı. Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Ankara.
- Yetgin, S. H., 2006. Nanoteknoloji ve nano kompozitler, <http://web.sakarya.edu.tr/~hyetgin/Nanokompozitler.ppt> (01.04.2007).
- Young, J.F., 1988. A review of the pore structure of cement paste and concrete and its influence on permeability. Permeability of Concrete, ACI Publication SP-108, 1-18, Detroit.
- Young, J.F., Mindess S., Gray R. J., Bentur A.,1998. The Science and Technology of Civil Engineering Materials, Prentice Hall, New Jersey.
- Zhang, B., 1998. Relationship Between Pore Structure And Mechanical Properties of Ordinary Concrete Under Bending Fatigue Cement and Concrete Research, 28, 5, 699–711.
- Zhu, W., Bartos P.J.M. Porro A., 2004. Application of nanotechnology in construction, Summary of a state-of-the-art report, Materials and Structures, 37, 649-658.
- Zimbelman, R., 1985. A Contribution to the Problem of Cement–Aggregate Bond. Cement Concrete Research, 15, 801– 808
- Živica, V., 2000. Properties of blended sulfoaluminate belite cement. Construction and Building Materials. 14, 433-437.

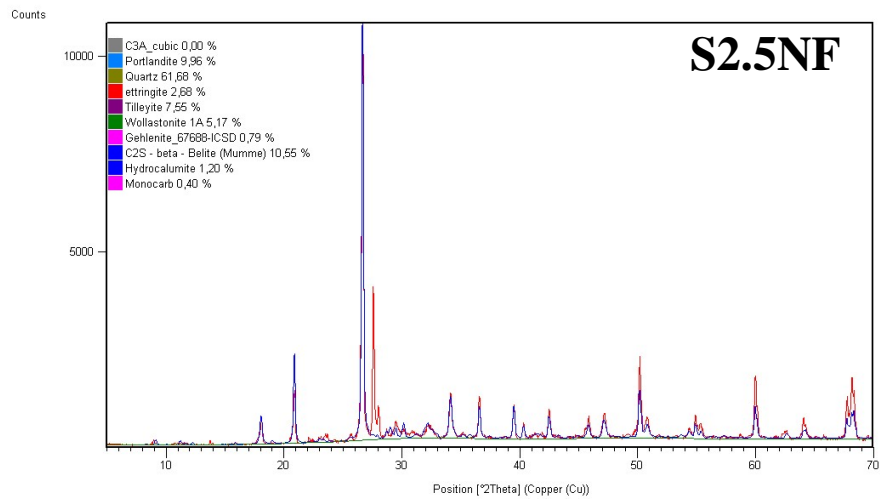
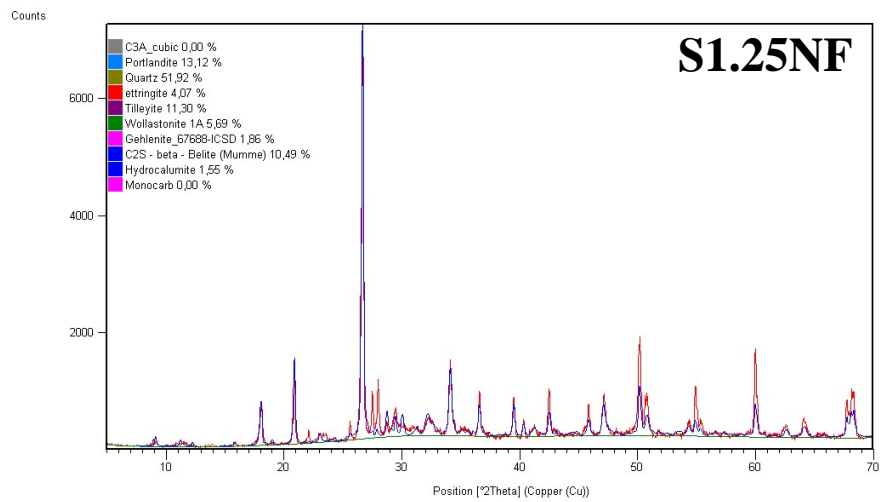
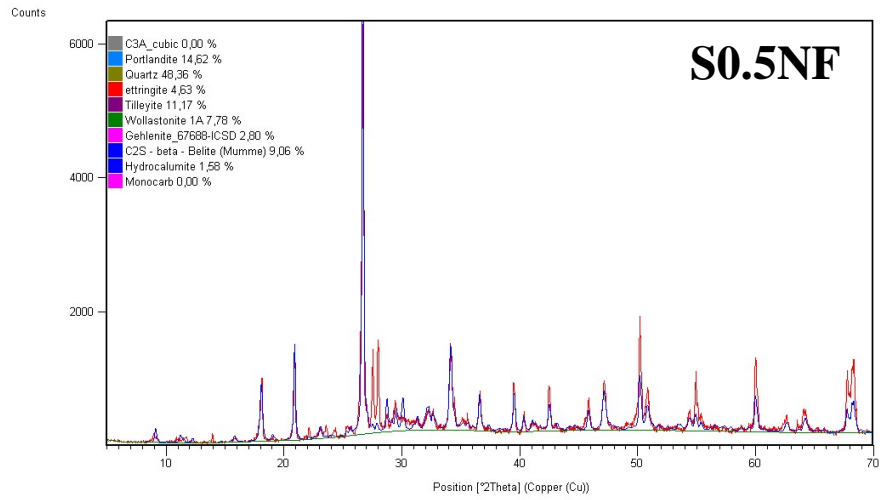
EKLER

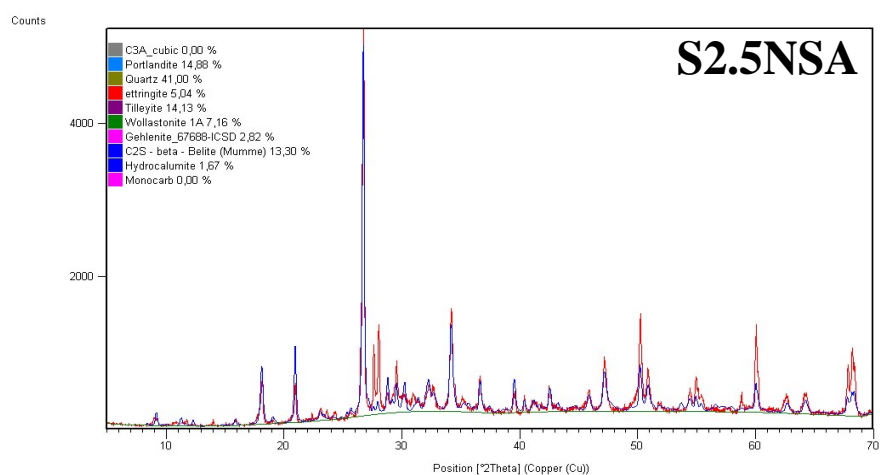
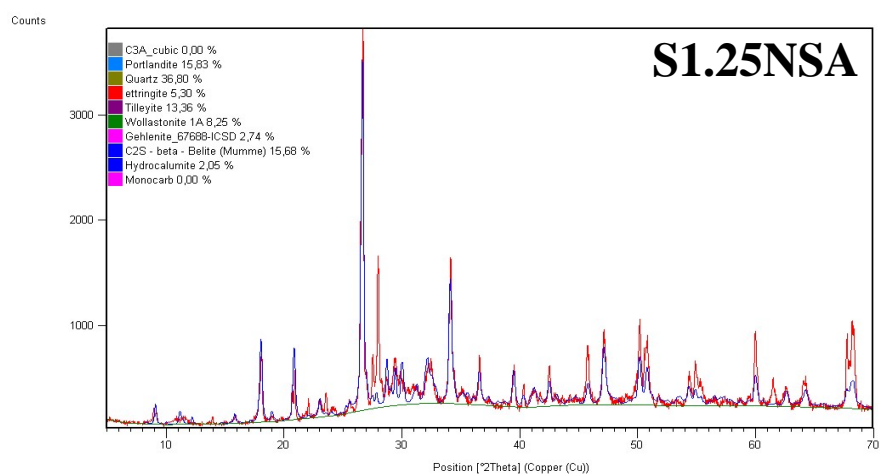
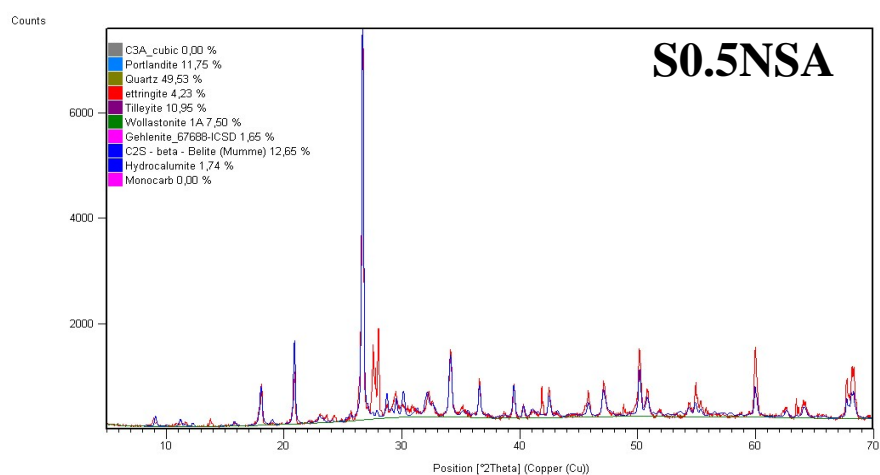
Ek. 1. Grupların XRD kantitatif analiz sonuçları

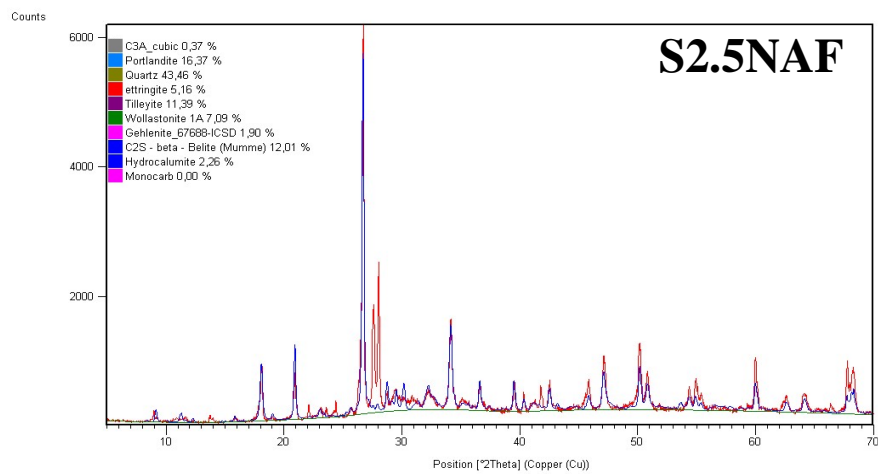
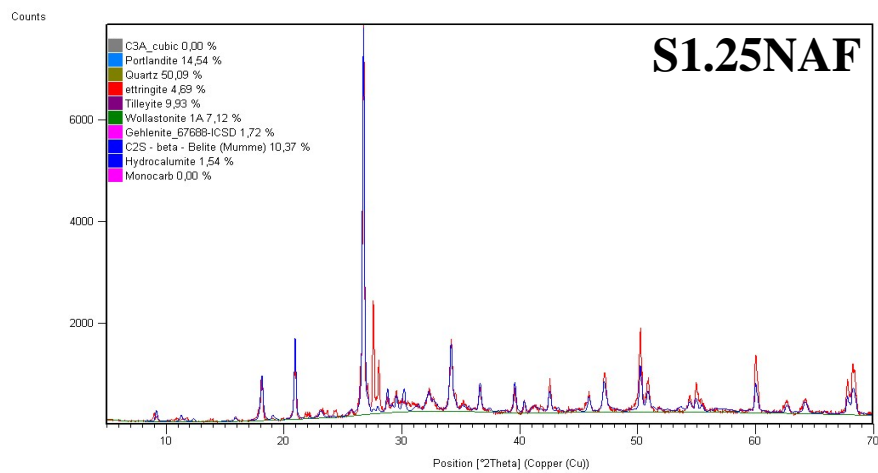
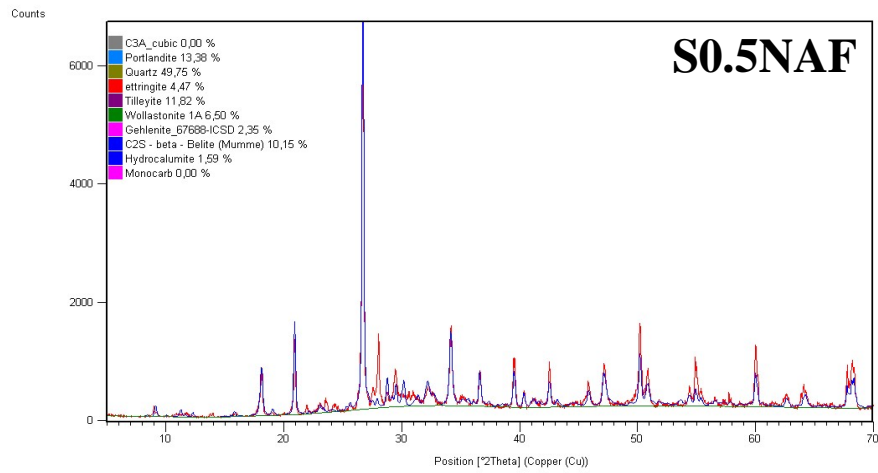


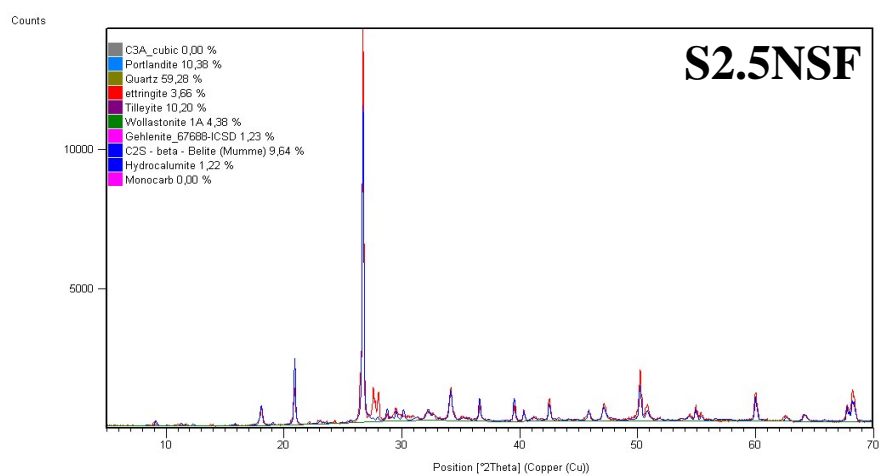
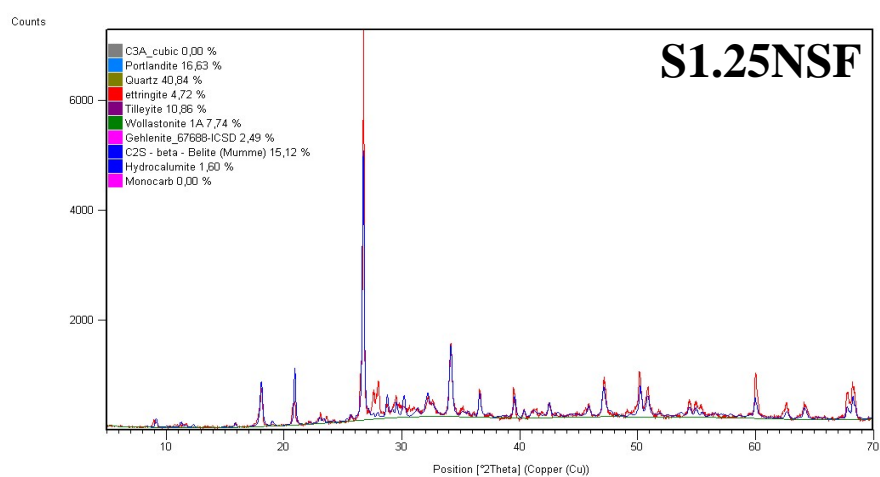
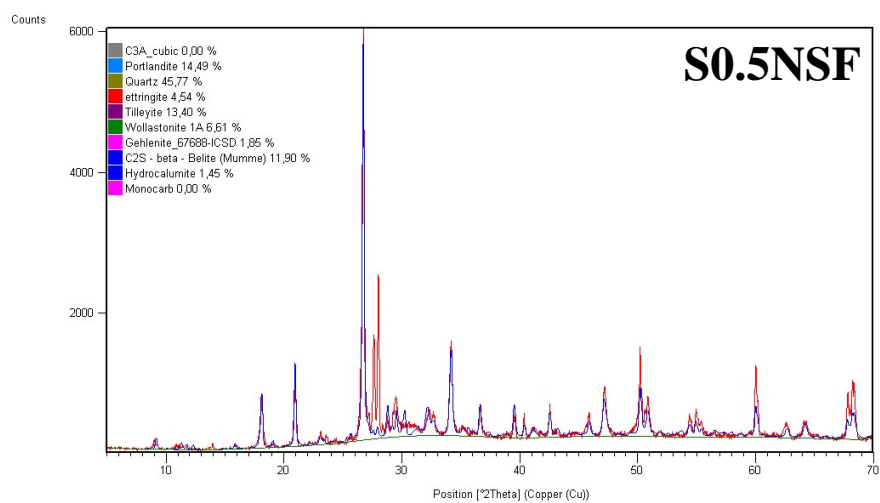


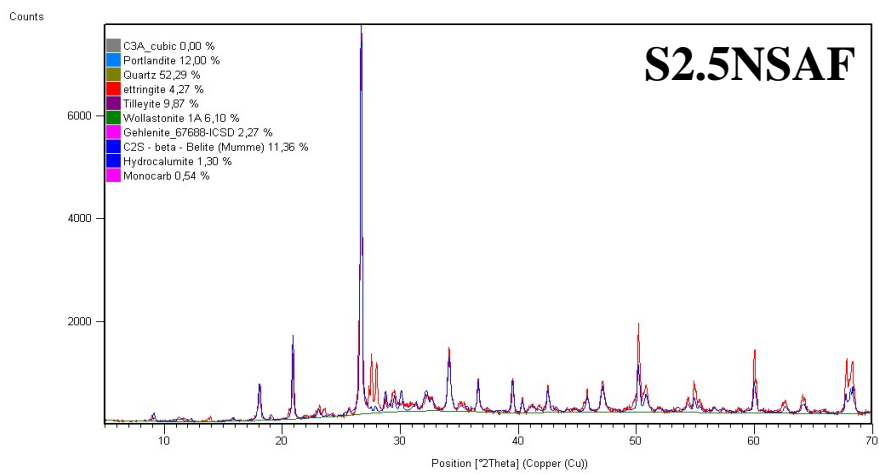
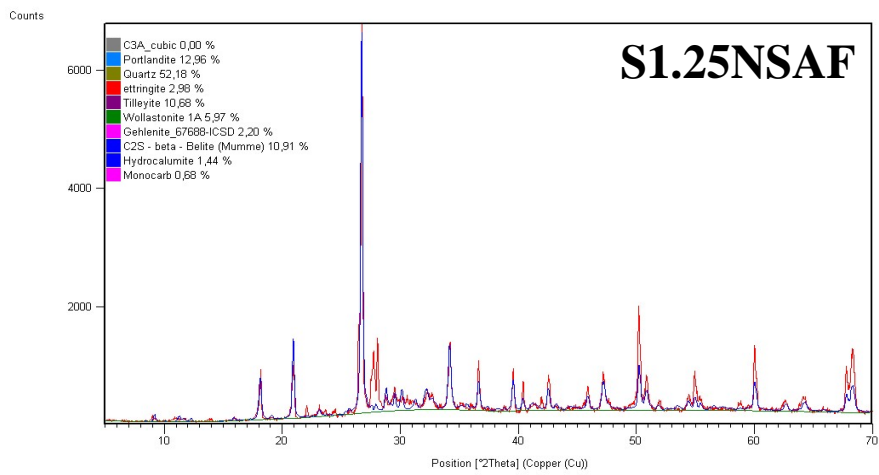
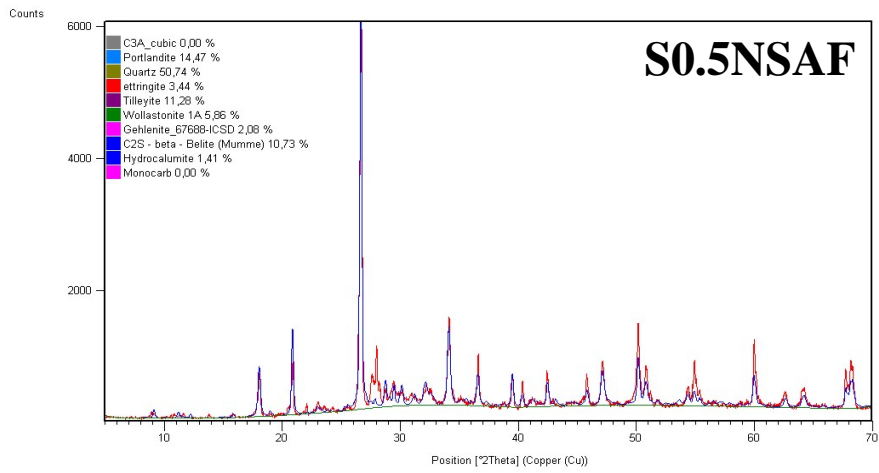


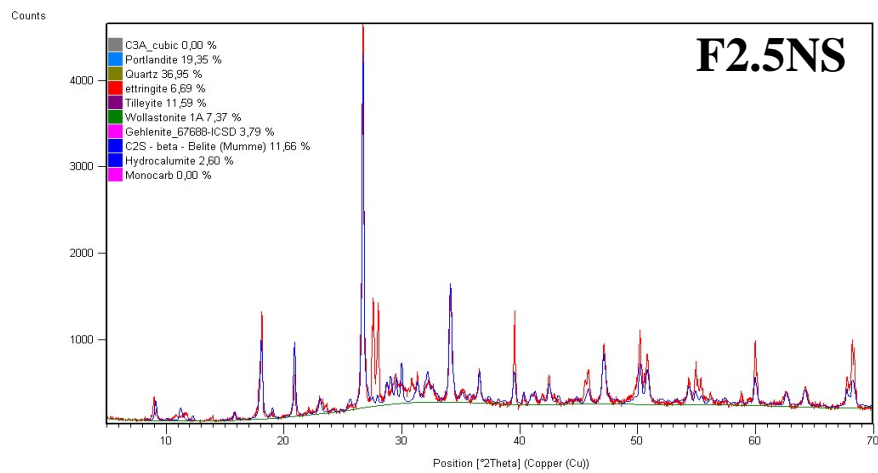
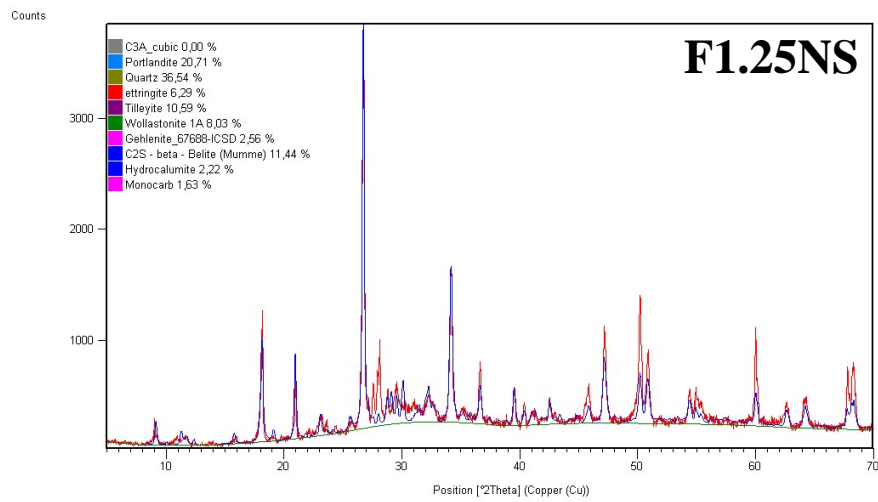
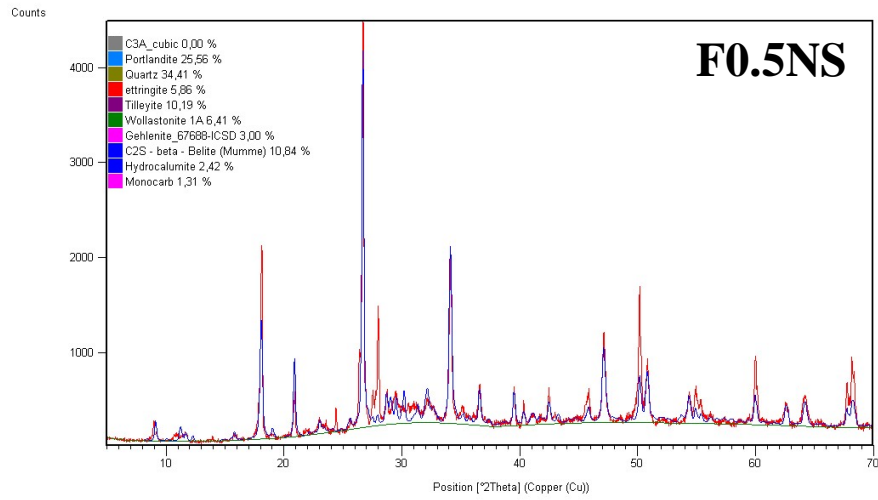


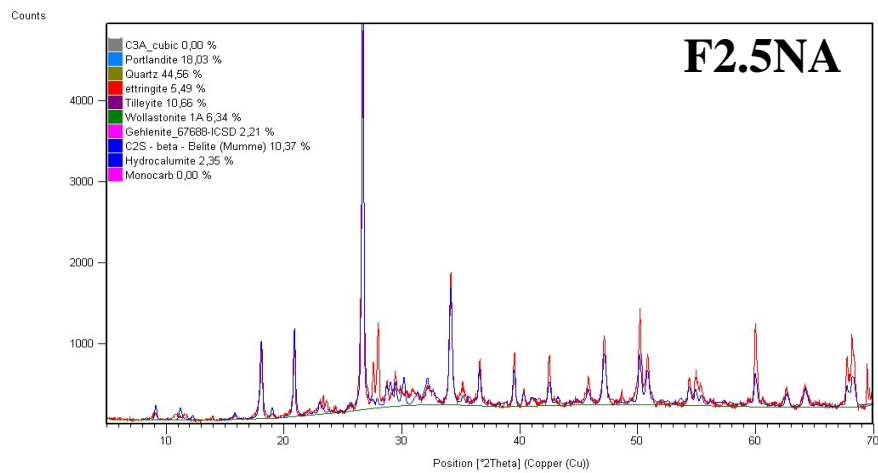
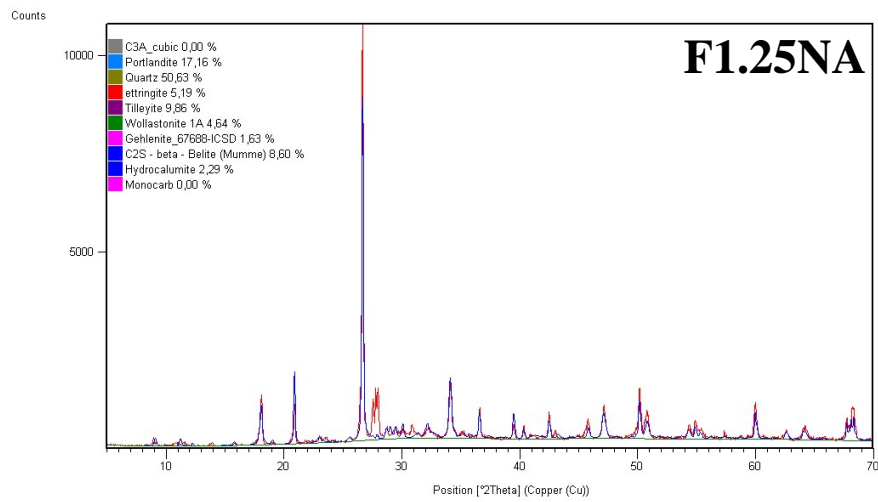
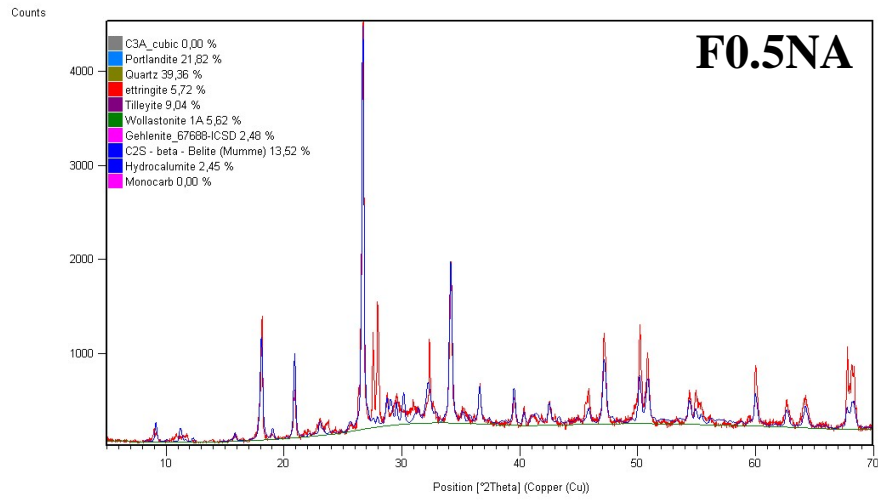


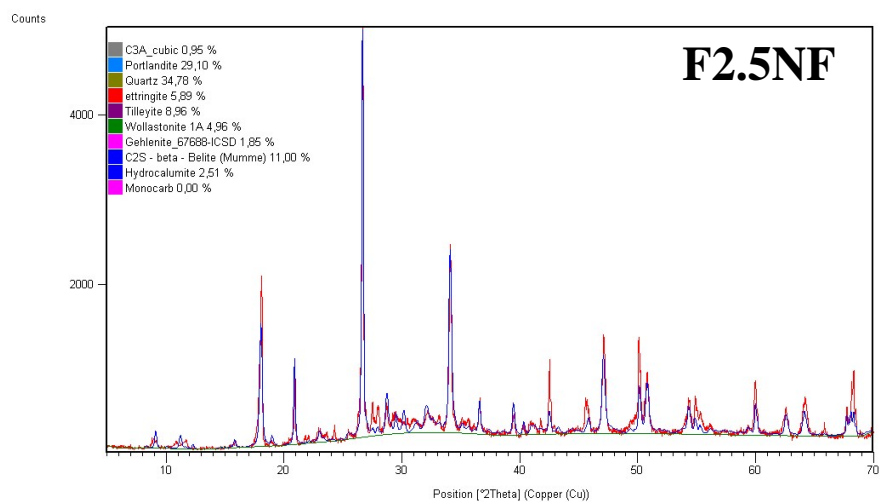
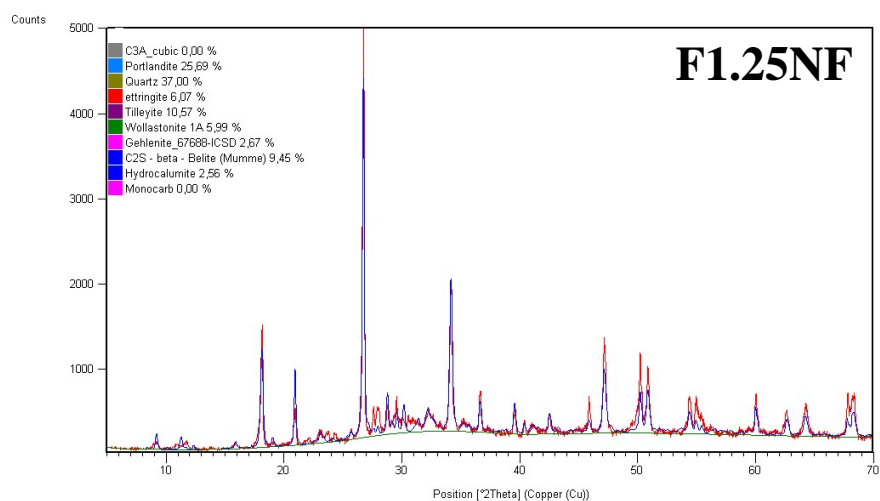
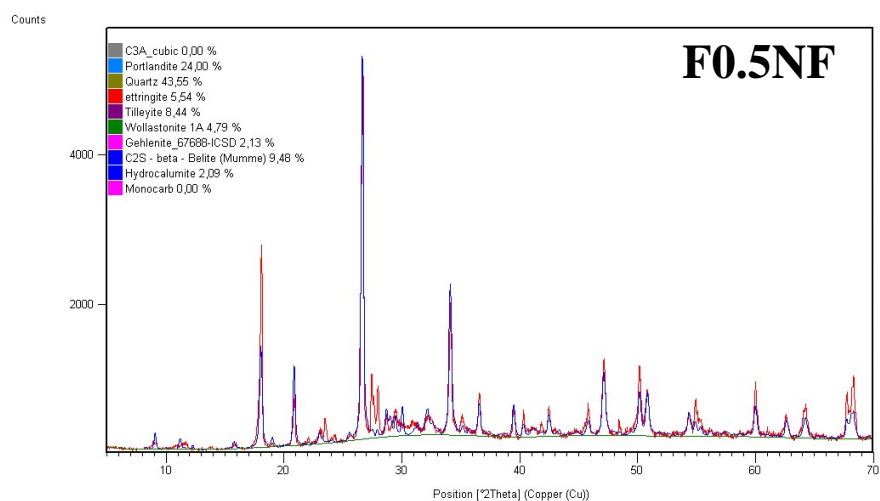


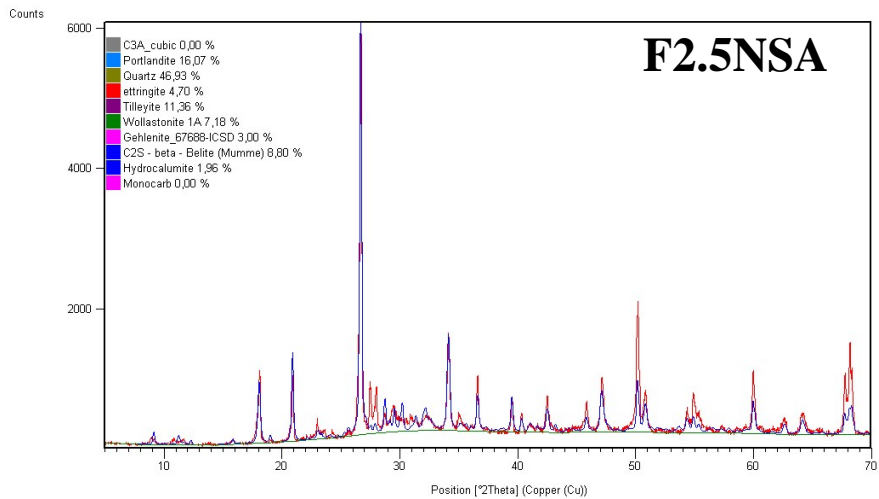
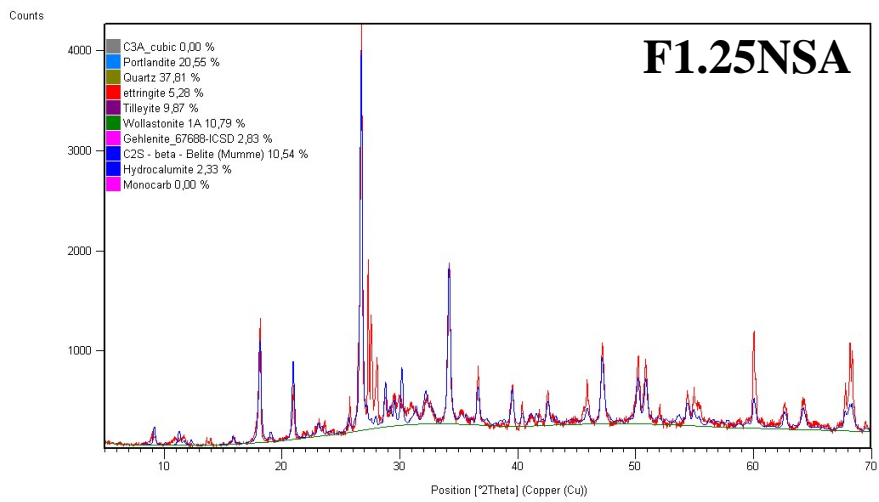
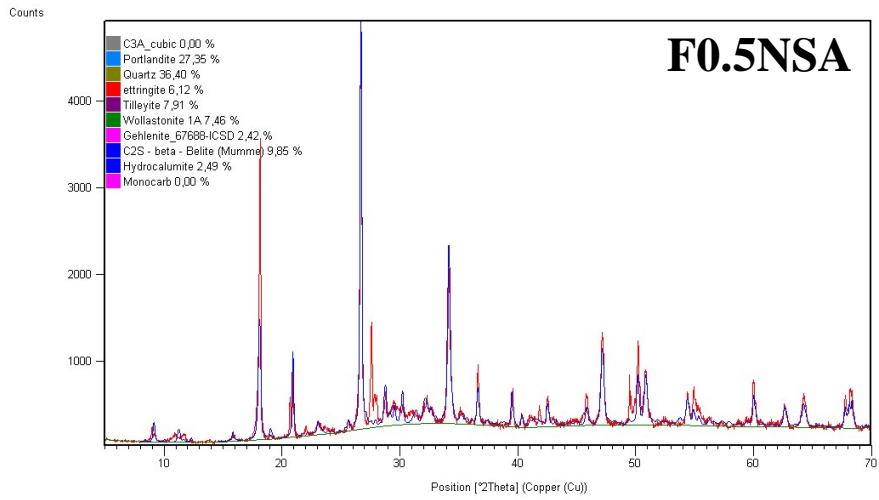


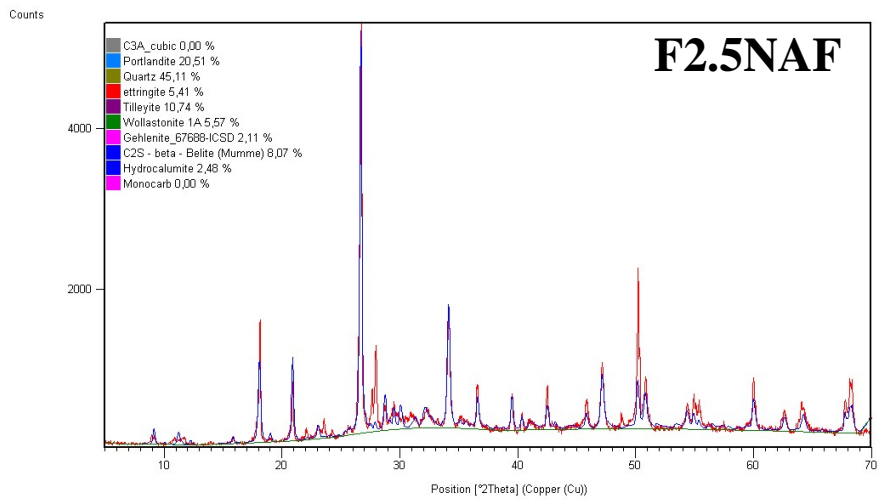
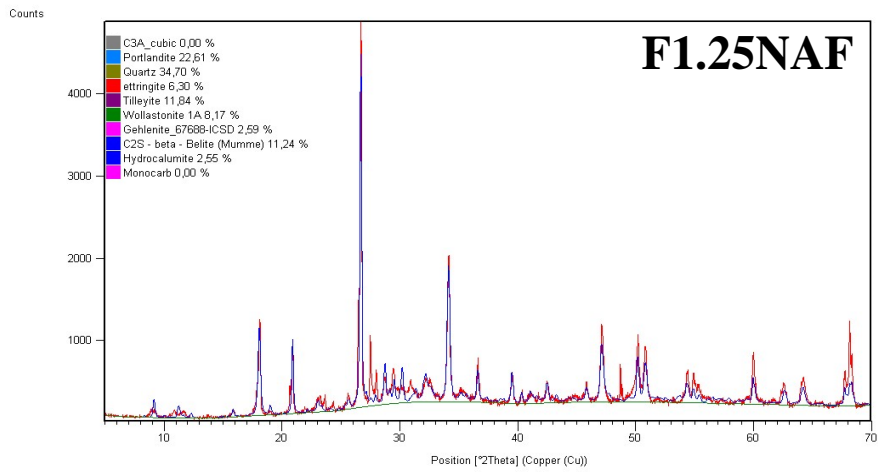
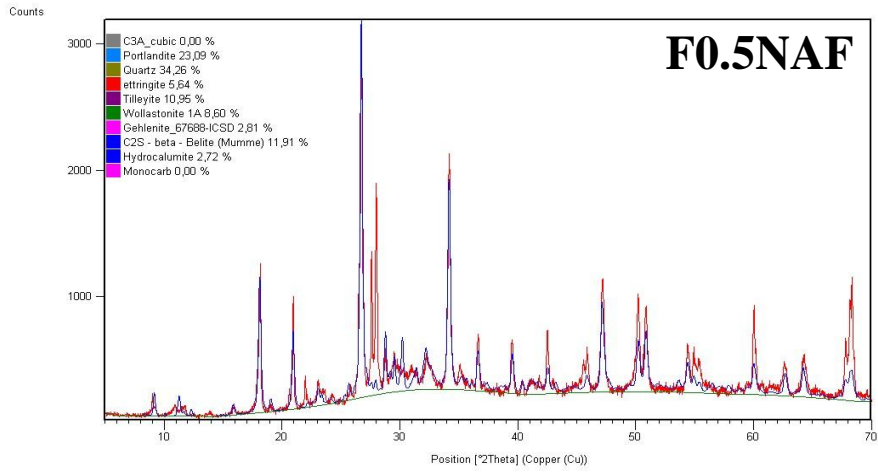


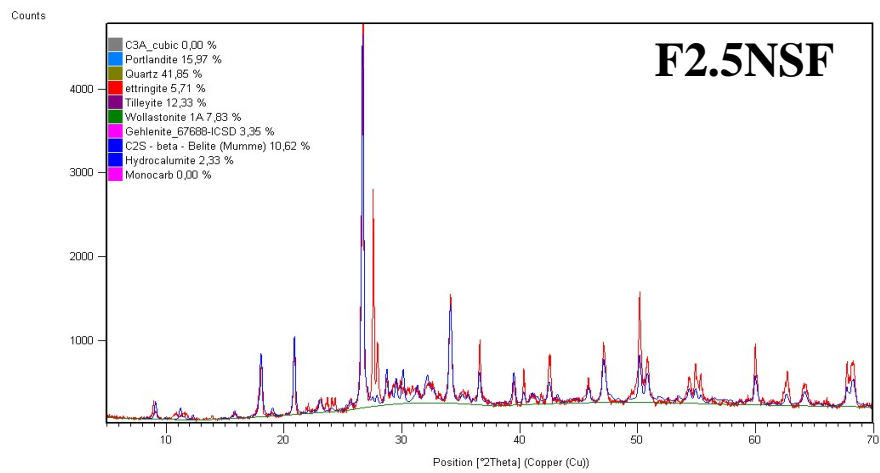
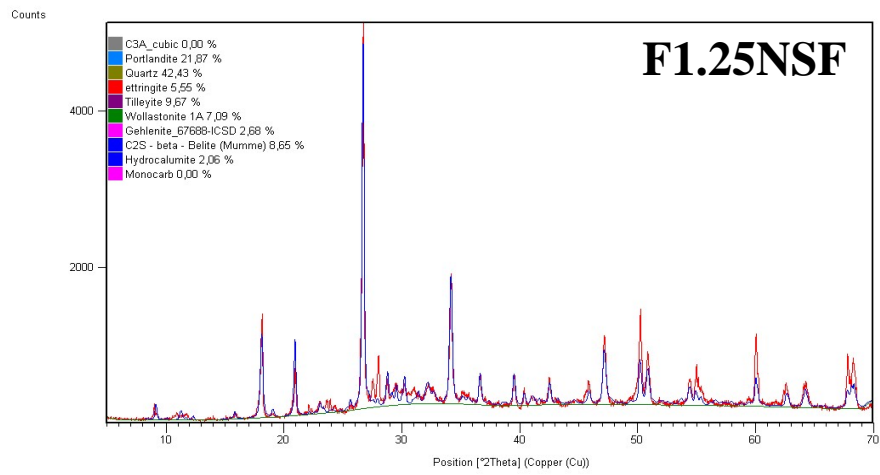
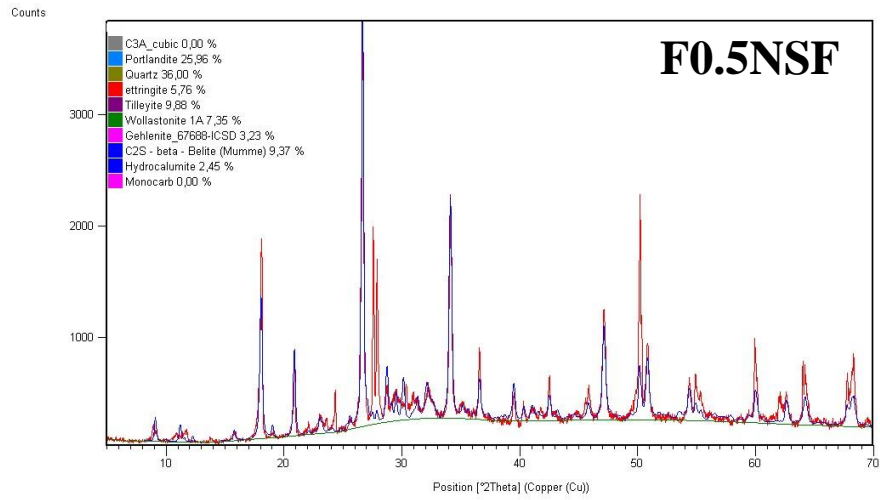


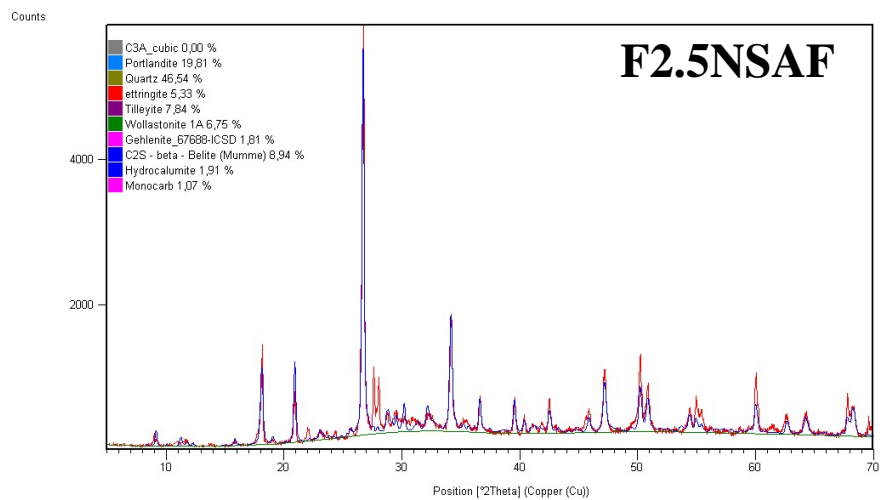
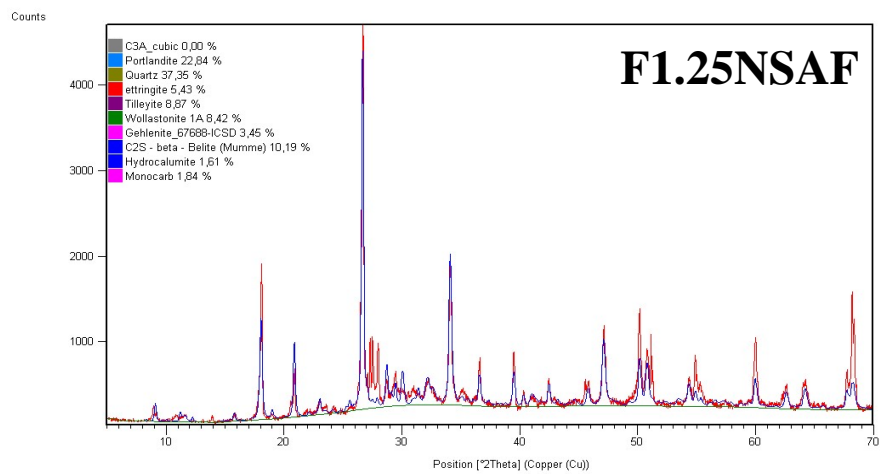
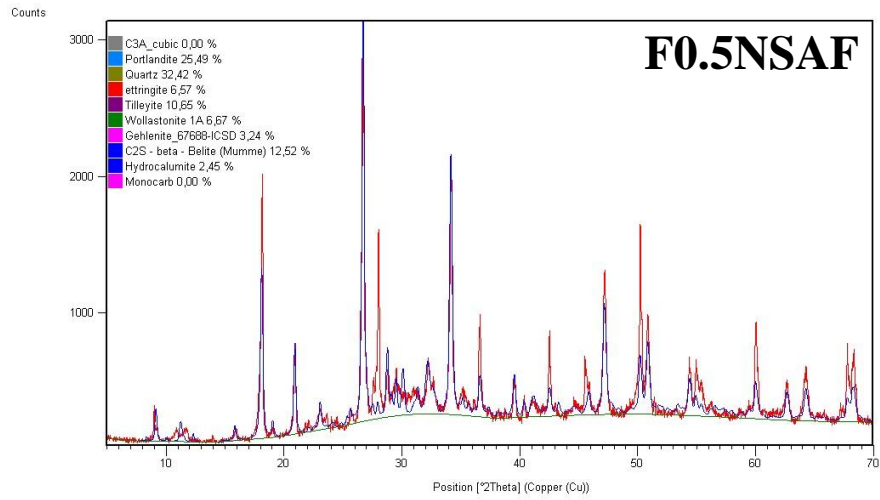












ÖZGEÇMİŞ

Erzurum'da 1980 yılında doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Erzurum'da tamamladı. 1997 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü'nden 2001 yılında bölüm birinciliği ile mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2004 yılında "Yüksek dayanımlı betonların bazı mekanik ve fiziksel özellikleri üzerine polipropilen lif miktarı ve çeşidinin etkisi" isimli yüksek lisans tezini hazırladı. 2004 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü'nde Doktora öğrenimine başladı.

Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümünde 2002 yılından beri Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.