

ÇİMENTO KATKISI OLARAK KULLANILAN
FARKLI DOĞAL PUZOLANLARIN (TRAS)
ELEKTROKİNETİK VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

Ayça DEMİRER

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Mart - 2009

ÇİMENTO KATKISI OLARAK KULLANILAN FARKLI DOĞAL PUZOLANLARIN
(TRAS) ELEKTROKİNETİK VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ayça DEMİRER

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Bülent YILMAZ

Mart - 2009

KABUL ve ONAY SAYFASI

Ayça DEMİRER'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Çimento Katkısı Olarak Kullanılan Farklı Doğal Puzolanların (Tras) Elektrokinetik ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../.....
()

Üye : Prof.Dr. İskender Işık

Üye : Yrd.Doç.Dr. Bülent YILMAZ

Üye : Yrd.Doç.Dr. Cengiz KARAGÜZEL

Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulunun/...../..... gün vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÇİMENTO KATKISI OLARAK KULLANILAN FARKLI DOĞAL PUZOLANLARIN (TRAS) ELEKTROKİNETİK VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ayça DEMİRER

Seramik Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, 2009

Danışmanı: Yrd.Doç.Dr.Bülent YILMAZ

ÖZET

Bu çalışma, benzer kimyasal yapıya ve fizikokimyasal özelliklere sahip çeşitli puzolanlardan hazırlanan katkılı çimentoların referans çimentoya (PÇ 42,5 R) göre moleküler ve elektrokinetik özelliklerinin etkileşimlerini belirlemek için yapılmıştır. Bu amaçla hammaddelere fiziksel, kimyasal, mineralojik, moleküler ve elektrokinetik deneyler uygulanmıştır. Ayrıca puzolanların temas açıları, serbest yüzey enerjileri ve hidrasyon gelişimleri çeşitli teknikler kullanılarak incelenmiştir. Çimento hamurlarında, standart çimento deneyleriyle birlikte XRD ve FT-IR teknikleri kullanılarak hidrasyon gelişimi belirlenmiştir. Ayrıca SEM ile mikro yapıları incelenmiştir.

Yapılan çalışmalarda, puzolanların fiziksel özelliklerinin büyük oranda moleküler yapılarına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Moleküler yapının özellikleri, kristal ve amorf karakterli olmasının yanı sıra, içeriğindeki kimyasal elementlerin varlığına bağlı olarak değişmektedir. Bu da elektrokinetik özellikleri etkilemektedir. Referans çimento ve puzolanlar, bünyelerindeki pozitif ve negatif değerlikli atom ve atom grupları nedeniyle farklı zeta potansiyeli değerleri almıştır. Dolayısıyla pozitif yüklü parçacıklar, negatif yüklü parçacıklarla etkileşerek önce zayıf, sonra kuvvetli bağlarla bağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Puzolan, Elektrokinetik

DETERMINING THE ELECTRO KINETIC AND SURFACE PROPERTIES OF DIFFERENT NATURAL PUZOLANS (TRASS) AS A USED TO CEMENT BLENDED

Ayça DEMİRER

Ceramic Engineering, M.S.Thesis, 2009

Thesis Supervisor: Assoc.Prof. Bülent YILMAZ

SUMMARY

This study has been carried out in order to determine the interactions of molecular and electrokinetic features of blended cement composed of various pozzolanas with similar chemical and physicochemical properties compared to the reference cement (PÇ 42,5 R). For this purpose, the raw materials have been applied physical, chemical, mineralogical, molecular and electrokinetic experiments. In addition, the contact angles, free surface energies, and hydration developments of pozzolanas have been examined using various techniques. The hydration development of the cement doughs has been determined using standard cement experiments as well as XRD and FT-IR techniques. Further, SEM and micro structures have been examined.

In the studies, we have found out that the physical characteristics of pozzolanas depend, to a great extent, on their molecular structures. The features of the molecular structures vary depending on their crystal and amorphous characteristics as well as on their content of chemical elements. This has an effect on their electrokinetic characteristics. The reference group of cement and pozzolanas have been given different values on account of the positive and negative atoms atom groups in their structures. Consequently, the positively charged particles have interacted with the negatively charged ones and initially have bound with weak and later strong bonds.

Keywords: Pozzolana, Electrokinetic

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde benimle birlikte çalışmakla kalmayıp tez çalışmasının her aşamasına sayısız önerileri ile katılan danışmanım Y.Doç.Dr. Bülent YILMAZ' a,

Tezin teorik kısmında büyük yardımlarını gördüğüm Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof.Dr. İskender IŞIK'a, Teorik ve deneysel çalışmamla ilgili numunelerin hazırlanmasında ve analizlerde emeği geçen Ar. Gör. Eda HOCAOĞLU'na, analizlerin yapılmasında yardımlarından dolayı Ser.Müh. Mehmet AKKAŞ'a,

Deneyleerde kullanılan numunelerin tedarik edilmesinde katkılarından dolayı Ser. Müh. Gamze MÜEZZİNOĞLU'na,

Taramalı Elektron Mikroskopisi çalışmalarında yardımlarından dolayı Dokuz Eylül Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Mühendisliği bölümünden Ar.Gör. Faruk EBEOĞLUGİL'e, X-Işınları Difraktometrisi çalışmalarında yardımlarından dolayı Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü X Işınları Laboratuar Tekniker'i Bahri YILDIRIM'a,

Sektörel araştırmalarım sırasında verdikleri değerli bilgilerle araştırmamın şekillenmesinde katkılarından dolayı Sanko Bartın Çimento Fabrikası Genel Müdürü Fevzi BİNGÖL'e,

Yakın ilgi ve desteğini her zaman yanımda hissettiğim değerli ebeveynlerim Birkay-Tuncay DEMİRER ile biricik kardeşlerim Tuğba ve Olcay'a,

Son olarak, Her zaman ilgi ve yardımlarını gördüğüm Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü Öğretim üye ve elemanlarına ayrıca Sanko Bartın Çimento Fabrikası A.Ş. personeline teşekkürlerimi sunmaktan onur duyarım. Tezin taslağı üzerinde görüş bildirenlere de ayrıca teşekkürler. Onların eleştirileri müsveddeyi oldukça iyileştirdi ve pek çok hatayı ortadan kaldırdı.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Tezin Konusu ve Amacı	2
2. ÇİMENTONUN YAPISI VE KİMYASI.....	4
2.1. Çimento Hammaddeleri	4
2.2. Çimento Katkı Maddeleri	5
2.3. Portland Çimentosunun Üretimi	6
2.4. Portland Çimentosunun Kimyasal, Mekanik ve Fiziksel Özellikleri.....	8
2.5. Portland Çimentosunu Oluşturan Ana Bileşenler ve Çimentoya Kazandırdığı Özellikler	10
2.6. Portland Çimento Hidratasyonu.....	11
2.6.1. C ₃ A ana bileşeninin hidratasyonu	13
2.6.2. C ₄ AF ana bileşeninin hidratasyonu	13
2.6.3. C ₃ S ve C ₂ S ana bileşeninin hidratasyonu	14
2.7. Hidratasyon Isısı	14
2.8. Tras ve Traslı Çimentolar	15
2.9. Çimento ile Puzolanlar Arasındaki Reaksiyonlar	17
2.10. Puzolanların Çimentoya Kazandırdığı Özellikler	18
2.10.1. Kimyasal etkilere dayanıklılık.....	18
2.10.2. Beton son mukavemetinde artış.....	18
2.10.3. Hidratasyon ısısı düşüklüğü	18
2.10.4. Geçirimsizlik sağlaması	19
2.10.5. Alkali - agrega reaksiyonunu azaltması	19
2.10.6. Rötire'ye etkisi	19
2.10.7. Ekonomik olması.....	19
2.10.8. Puzolanlı çimentoların enerji maliyetine etkisi	19
2.11. Çimento Süspansiyonlarının Kimyası.....	20

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.11.1. Elektrokinetik özellikler	20
2.12. Tanecik Yüzey Enerjileri	23
2.12.1. Temas açısı ölçümleri.....	23
3. MALZEME VE YÖNTEM	27
3.1. Malzeme	27
3.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler	27
3.1.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler.....	27
3.2. Yöntem	28
3.2.1. Hammaddelerin hazırlanması	28
3.2.2. Hammaddelere uygulanan deneyler	29
3.2.2.1. Kimyasal analizler.....	29
3.2.2.2. Fiziksel analizler	29
3.2.2.3. Moleküler yapı analizleri	30
3.2.2.4. Mineralojik analizler	30
3.2.2.5. Mikro yapı analizleri	30
3.2.2.6. Elektrokinetik analizler	31
3.2.2.7. Temas açısı ölçümleri	31
3.2.3. Çimento pasta örneklerinin hazırlanması	32
3.2.4. Çimento pastalarına uygulanan deneyler.....	32
3.2.4.1. Normal kıvam deneyi	33
3.2.4.2. Priz süresi deneyi	33
3.2.4.3. Hacim genleşme deneyi	34
3.2.5. Çimento pastalarının hidrasyon gelişimi	34
3.2.5.1. XRD ile hidrasyon gelişimi.....	34
3.2.5.2. FT-IR ile hidrasyon gelişimi	35
3.2.5.3. SEM ile hidrasyon gelişimi	35
3.2.6. Çimento harçlarına uygulanan deneyler.....	35
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	36
4.1. Hammaddelere Uygulanan Deneyler.....	36
4.1.1. Kimyasal analizler	36
4.1.2. Fiziksel analizler.....	37
4.1.3. Moleküler yapı analizleri.....	39
4.1.4. Mineralojik analizler	41
4.1.5. Mikro yapı analizleri	42
4.1.6. Elektrokinetik analizler	45
4.1.7. Temas açısı ölçümleri.....	48
4.1.7.1. OPC' nin apolar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri	48
4.1.7.2. OPC' nin polar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri	50
4.1.7.3. Tras 1' in apolar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri	53
4.1.7.4. Tras 1' in polar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri	54

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1.7.5. Tras 2'nin apolar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri	55
4.1.7.6. Tras 2'nin polar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri	56
4.1.7.7. Tras 3'ün apolar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri	57
4.1.7.8. Tras 3'nin polar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri	58
4.1.7.9. Tras 4'ün apolar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri	60
4.1.7.10. Tras 4'nin polar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri	61
4.2. Çimento Pastaları Deney Sonuçları	62
4.2.1. Normal kıvam suyu deneyi.....	64
4.2.2. Priz süresi deneyi.....	64
4.2.3. Hacim genleşme deneyi.....	64
4.2.4. XRD ile hidrasyon gelişimi	65
4.2.5. FT-IR ile hidrasyon gelişimi	69
4.2.6. Mikro yapı deneyleri	73
4.3. Çimento Harçlarına Uygulanan Deneyler.....	77
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	80
KAYNAKLAR DİZİNİ	82
EKLER.....	85
Ek 1	
Ek 1.a. Çimento için Kullanılan Veriler.(Apolar sıvılar için)	
Ek 1.b. Çimento için Kullanılan Veriler.(Polar sıvılar için)	
Ek 1.c. Tras 3 için Kullanılan Veriler. (Apolar sıvılar için)	
Ek 1.d. Tras 3 için Kullanılan Veriler.(Polar sıvılar için)	
Ek 1.e. Tras 1 için Kullanılan Veriler.(Apolar sıvılar için)	
Ek 1.f. Tras 1 için Kullanılan Veriler.(Polar sıvılar için)	
Ek 1.g. Tras 2 için Kullanılan Veriler.(Apolar sıvılar için)	
Ek 1.h. Tras 2 için Kullanılan Veriler.(Polar sıvılar için)	
Ek 1.i. Tras 4 için Kullanılan Veriler.(Apolar sıvılar için)	
Ek 1.j. Tras 4 için Kullanılan Veriler.(Polar sıvılar için)	
Ek 2	
Ek 2.a Hammaddelerin yüzey enerjileri	
Ek 2.b Hammaddelerin apolar sıvılarla temas açılarının kosinüsü	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bir çimento fabrikasının üretim akım şeması	7
2.2. Bir kuru proses döner fırında oluşum ve reaksiyonların şematik gösterimi.....	8
2.3. Portland çimentolarının hidrasyon modeli	12
2.4. Çift tabaka mesafesinin gösterimi	21
2.5. Kimyasalların yükselme hızının ölçüldüğü düzenek	25
4.1. OPC ve puzolanların FT-IR analizleri.....	40
4.2. OPC ve puzolanların XRD analizleri	41
4.3. Ham örneklerin mikro yapıları OPC (a), T1 (b), T2 (c), T3 (d) ve T4 (e).....	44
4.4. OPC ve puzolanların pH'a bağlı zeta potansiyeli değişimi	46
4.5. OPC/heptan-oktan-dekan-dodekan sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları....	48
4.6. OPC için efektif por çapının hesaplanması	49
4.7. OPC/su - bromnaptalin - etilen glikol sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçlar.	50
4.8. T1/heptan-oktan-dekan-dodekan sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları	53
4.9. T1 için efektif por çapının hesaplanması.....	53
4.10. T1/su - bromnaptalen - etilen glikol sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları ..	54
4.11. T2/heptan-oktan-dekan-dodekan sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları	55
4.12. T2 için efektif por çapının hesaplanması.....	56
4.13. T2/su - bromnaptalen - etilen glikol sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçlar....	56
4.14. T3/heptan-oktan-dekan-dodekan sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları	57
4.15. T3 için efektif por çapının hesaplanması.....	58
4.16. T3/su - bromnaptalen - etilen glikol sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçlar....	59
4.17. T4/heptan-oktan-dekan-dodekan sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları	60
4.18. T4 için efektif por çapının hesaplanması.....	61
4.19. T4/su - bromnaptalen - etilen glikol sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları ..	61
4.20. OPC ve puzolan katkılı çimentoların 2. hidrasyon gününde XRD analizleri	66
4.21. OPC ve puzolan katkılı çimentoların 7. hidrasyon gününde XRD analizleri	67
4.22. OPC ve katkılı çimentoların 28. hidrasyon gününde XRD analizleri.....	68
4.23. OPC ve tras katkılı çimentoların 2. hidrasyon günündeki FT-IR analizleri	70
4.24. OPC ve tras katkılı çimentoların 7. hidrasyon günündeki FT-IR analizleri	71
4.25. OPC ve tras katkılı çimentoların 28. hidrasyon günündeki FT-IR analizleri	72
4.26. Hidrate olmamış OPC ve sırası ile 2, 7 ve 28'inci hidrasyon günlerindeki mikro yapıları gelişimi	76

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.27. T1 trası ve T1KÇ'in sırası ile 2, 7 ve 28'inci hidratasyon günlerindeki mikro yapı gelişimi	76
4.28. T2 trası ve T2KÇ'nin sırası ile 2, 7 ve 28'inci hidratasyon günlerindeki mikro yapısı	76
4.29. T3 trası ve T3KÇ'ün sırası ile 2, 7 ve 28'inci hidratasyon günlerindeki mikro yapı gelişimi	76
4.30. T4 trası ve T4KÇ'ün sırası ile 2, 7 ve 28'inci hidratasyon günlerindeki mikro yapı gelişimi	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çimento hammaddelerinin kimyasal bileşimi (% Ağırlıkça)	5
2.2. Klinkerin ana bileşenleri	8
2.3. Portland çimentolarının mekanik ve fiziksel özellikleri	9
2.4. Portland çimentosunun kimyasal özellikleri	9
2.5. Tipik portland çimentosunun oksit bileşimi ve miktarları	10
2.6. Portland çimentosunun ana bileşenlerinin özellikleri	10
2.7. Trasların bileşim yüzdeleri (%ağ)	15
3.1. Kullanılan standart kumun kimyasal ve fiziksel analizleri	27
3.2. Deneyleerde kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri.....	28
3.3. Çimento ve puzolanların temas açısı ölçümleri, serbest yüzey enerjisi ve bileşenlerinin hesaplanmasında kullanılan sıvıların serbest yüzey enerjileri, bileşenleri ve viskoziteleri	28
3.4. Üretilen katkılı ve katkısız çimentoların cinsleri ve kodları.....	29
4.1. Referans PÇ 42,5 çimentosunun kimyasal analizi.....	36
4.2. Tras ve tras katkılı çimentoların kimyasal analiz sonuçları.....	37
4.3. Referans çimento ve puzolanların ortalama boyut değerleri (µm)	38
4.4. Trasların fiziksel özellikleri(wt. %).....	38
4.5. Katkılı çimentoların fiziksel özellikleri(wt. %)	38
4.6. Hammaddelerin mineralojik yapısı.....	42
4.7. SEM görüntülerinin EDX analizleri	45
4.8. Hammadde bileşenlerinin Zeta potansiyel değerlerine göre Regrasyon analizi (OPC hariç)	47
4.9. Hammadde bileşenlerinin Zeta potansiyel değerlerine göre Regrasyon analizi (OPC dahil)	47
4.10. Hammadde özelliklerinin Zeta potansiyel değerlerine göre Regrasyon analizi	47
4.11. OPC/apolar sıvılar sisteminde por çapları ve washburn eşitliği uygulaması.....	49
4.12. OPC/polar sıvılar sisteminden elde edilen temas açıları	50
4.13. Hammaddelerin temas açıları	51
4.14a. Hammaddelerin hesaplanmış yüzey enerjileri (mJ/m ²)	51
4.14b. Hammaddelerin hesaplanmış yüzey enerjileri (mJ/g)	51
4.15. Hammaddelerin hesaplanmış yüzey enerjileri ile Zeta potansiyel değerleri arasındaki regrasyonlar (OPC hariç)	52
4.16. Hammaddelerin hesaplanmış yüzey enerjileri ile Zeta potansiyel değerleri arasındaki regrasyonlar (OPC dahil)	52

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.17. T1/apolar sıvılar sisteminde por çapları ve washburn eşitliği uygulaması	53
4.18. T1/polar sıvılar sisteminden elde edilen temas açıları	54
4.19. T2/apolar sıvılar sisteminde por çapları ve washburn eşitliği uygulaması	55
4.20. T2 /polar sıvılar sisteminden elde edilen temas açıları	57
4.21. T3/apolar sıvılar sisteminde por çapları ve washburn eşitliği uygulaması	58
4.22. T 3 /polar sıvılar sisteminden elde edilen temas açıları	59
4.23. T4/apolar sıvılar sisteminde por çapları ve washburn eşitliği uygulaması	60
4.24. T4 /polar sıvılar sisteminden elde edilen temas açıları	62
4.25. Çimento hamurlarının normal kıvam suyu ve priz süreleri	62
4.26. Çimento pastalarının özelliklerinin zeta potansiyel değerlerine göre regrasyon analizi (OPC) dahil	62
4.27. Çimento pastalarının özelliklerinin zeta potansiyel değerlerine göre regrasyon analizi (OPC) dahil	63
4.28. Çimento pastalarının özelliklerinin özgül yüzey ve reaktif silika değerlerine göre regrasyon analizi (OPC) dahil	63
4.29. Çimento pastalarının özelliklerinin özgül yüzey ve reaktif silika değerlerine göre regrasyon analizi (OPC) hariç	63
4.30. Çimento pastalarının özelliklerinin yüzey enerji değerlerine göre regrasyon analizi .	63
4.31. Çimentoların CaO+MgO+SO ₃ , özgül yüzey ve hacim genişmesinin karşılaştırılması	65
4.32. Çimentoların SEM görüntü bölgesinin EDX analizi	76
4.33. Çimento harçlarının basınç dayanımları	77
4.34. Çimentoların basınç dayanımları ile zeta potansiyellerinin regrasyon analizi	77
4.35. Çimento harçlarının çimento özellikleri ile basınç dayanımlarının regrasyon analizi	78
4.36. Çimentoların basınç dayanımları ile yüzey enerjilerinin regrasyon analizi (OPC hariç)	79
4.37. Çimentoların basınç dayanımları ile yüzey ENERJİLERİNİN REGRASYON ANALİZİ (OPC dahil)	79

1-GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

“Çimento” kelimesi, yontulmuş taş kırıntısı anlamındaki “caementum” kelimesinden türemiştir. Daha sonra bu kelime bağlayıcı anlamında kullanılmaya başlamıştır [1].

Çimento, esas olarak, doğal kalker taşları ve kil karışımının yüksek sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra öğütülmesi ile elde edilen hidrolik bir bağlayıcı malzeme olarak tanımlanır [2].

Kirecin bağlayıcı özelliğinin keşfiyle ilgili kesin bilgiler olmamakla birlikte insanlık tarihinin erken dönemlerinde keşfedildiği söylenebilir. Eski Mısır, Kıbrıs, Girit ve Mezopotamya'nın değişik yörelerinde kirecin bir yapı malzemesi olarak kullanılmasına ait örnekler rastlanılmıştır. Eski Yunanlılar ve Romalılar kireci hidrolik bağlayıcı olarak kullanmışlardır. M.Ö. 70-25 yılları arasında yaşamış olan Mimar Vitruvius “On Architecture” (Mimarlık Üzerine) adlı 10 ciltlik kitabında puzolan ve kireç karışımlarının hidrolik özelliklerinden bahsetmiş, nehir ve deniz kıyısında yapılacak olan yapılarda kullanılabilecek harç için karışım oranı bile vermiştir: iki kısım puzolan (Pulvis Puteolanus) bir kısım kireçle karıştırılır [3].

1824 yılında İngiltere'nin Leeds kentinde, Joseph Aspdin isimli bir duvarcı ustası hazırladığı ince taneli kil ve kalker karışımını pişirerek ve daha sonra öğüterek bağlayıcı bir ürün elde etmiştir. Portland çimentosu İngiltere’de Portland Adasındaki doğal kireç taşına benzemesi sebebiyle, 1824’te İngiliz Joseph Aspdin tarafından bu isim verilmiştir. Daha sonra bu taşın sunî olarak da elde edilebileceği anlaşılmış ve 1845’te “Portland Çimentosu” ismiyle piyasaya çıkarılmıştır. Joseph Aspdin, elde ettiği bu bağlayıcı için 21.10.1824 tarihinde “Portland Çimentosu” adı altında patent almıştır. Aslında Joseph Aspdin tarafından üretilen bağlayıcı, üretim sırasında yeterince yüksek sıcaklıklarda pişirilmediği için bugünkü portland çimentosunun özelliklerine tamamen sahip olamamıştır. Yine de İngiltere Kirkgate İstasyonunun yanındaki halen ayakta olan “Wakefield Arms” binasının Joseph Aspdin'in yaptığı bağlayıcı ile yapıldığı belirlenmiştir [4].

Puzolan; içerisinde fazla derecede aktif silis içeren, tek başına bağlayıcı özelliği olmayan, fakat başka bir bağlayıcı ile karıştırıldığında bağlayıcı özellik kazanan maddelere denir [5].

Bu özellikteki toprak ilk defa Napoli yakınlarındaki Pozzuoli kasabasından elde edilmiştir. Vezüv yanardağı yakınlarındaki bu toprak camlaşmış volkan toprağı olup, günümüzde kullanılan “Puzolan” sözcüğü buradan kaynaklanmıştır. İsrail’de görülen Natufian

binaları 9 m' ye ulaşan çaplarda dairesel barınaklar olup, duvarları işlenmemiş doğal taşların killi-çamur ve öğütülmüş kireçtaşı ile sıvanması ile yapılmıştır [6].

Doğal puzolanlar ince öğütülme yetenekleri sayesinde çimento hamurundaki mikro boşluklara kolayca girmekte ve çimento hamurunun iskelet yapısını değiştirerek dayanıklılığını artırmaktadırlar [10]. Buna ilaveten doğal puzolanlar, ince taneli olmaları sayesinde çimento harcı ve beton üzerinde kayganlaştırıcı bir etki de ortaya koymaktadırlar. Bu etki taze betonun kıvamını ve dolayısıyla işlenebilirliğini iyileştirmektedir [7]. Ancak doğal puzolanlar, çimentonun toplam özgül yüzeyini artırdıkları için su ihtiyacını da artırabilmektedirler [7].

Türkiye'de ilk çimento fabrikası 1911 yılında 20,000 ton/yıl kapasite ile İstanbul Darıca' da kurulmuştur. Cumhuriyetle birlikte ülkemizde yeni fabrikalar devreye girmiş, Darıca'daki fabrikayı 1926'da Ankara, 1930'da Kartal ve Zeytinburnu'nda kurulan fabrikalar izlemiştir. Devlet ilk çimento fabrikasını 1943 yılında Sivas'ta açmıştır [8].

Türkiye'de TÇMB bağlı olarak faaliyet gösteren 2008 yılı itibari ile 55 çimento fabrikası faaliyettedir [9], 2008 yılı Ekim ayı sonu itibariyle toplam çimento üretimi 43 milyon 906 bin 10 ton olarak açıklanmıştır [10]. Türkiye'de 2008 yılında bir önceki yıla göre klinker üretimi %7,56 çimento üretimi %4,41 çimento ihracatı %59,89 ve klinker ihracat'ında % 25,02 artış göstermiştir [11].

Ülkemiz toplam 12 milyon ton çimento ve 2,5 milyon ton klinker ihracatı ile dünyada Çin ve Tayland'dan sonra 3. büyük ihracatçısı konumuna ulaştı. İç tüketimde daralmaya rağmen, 2008 yılında toplam 54 milyon tonluk çimento üretim hacmi ile Avrupa'nın en büyük üreticisi konumuna yükseldik [10].

1.2 Tezin Konusu ve Amacı

Doğal puzolanların moleküler, elektrokinetik ve yüzey özelliklerinin kompozit çimento hidrasyonuna etkilerini belirlemektir. Kompozit çimento hidrasyonu esnasında puzolanların parçacık arası etkileşimi ne yönde etkilediği, puzolanik katkıların kompozit çimento oluşumundaki avantajları; tanecik yüzey özelliklerinin incelenmesi ve elektrokinetik özelliklerin belirlenmesi ile ortaya konulacaktır.

Bu çalışma, farklı oranda reaktif SiO₂ içeren ve farklı mineralojik yapıya sahip olan (Tras 1, Tras 2, Tras 3 ve Tras 4) puzolanların çimento katkısı olarak kullanımlarında taneciklerin moleküler ve elektrokinetik özelliklerinin hidrasyon davranışlarına etkilerini araştırmayı amaçlamaktadır.

Bu amaçla doğal puzolanların fiziksel, kimyasal, mineralojik, elektrokinetik, moleküler ve yüzey özellikleri belirlenmiştir. Yapısal özellikleri belirlenen puzolanların referans çimentoya ilavesi ile hazırlanan çimento pasta ve harçlarının özellikleri, standart çimento testleri ve yapısal analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Bu çalışma ile elde edilecek olan bilimsel ve teknolojik veriler çimento-katkı dengelerinin kurulması için uygun deneysel yöntemlerin geliştirilmesi ve yüzey aktif maddelerin, çimento tanecikleri üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ile katkıların çimento hidrasyonunda tanecikler arasındaki etkileşim mekanizmasına etkisinin belirlenmesini amaçlanmaktadır. Bu çalışmada doğal puzolanların moleküler yapı ve yüzey elektrokinetik özelliklerinin hidrasyon davranışlarına etkilerini araştırmak amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla hazırlanan puzolanlar, çimento pastaları ve harçların özellikleri standart çimento deneyleri ve aletsel analiz teknikleri (XRD, FTIR, ζ potansiyel ve SEM) kullanılarak incelenmiştir.

2. ÇİMENTONUN YAPISI VE KİMYASI

2.1 Çimento Hammaddeleri

Çimento endüstrisinde klinker üretimi için kullanılan farin, genellikle, kireçtaşı, kil ve düzeltici maddelerden oluşmaktadır.

Klinker iki ana bileşen kalsiyum karbonat (kireç taşı, tebeşir, kalkerli marn, karbonat çamuru) ve alümina silikatlar (kil, şist, milli toprak, uçucu küller) ayrıca, kalsiyum karbonatla alümina silikatların karışımını içerebilir (marn, doğal çimento taşı, curuf) [12].

Kalker

Doğada kalsiyum karbonat olarak bulunan sedimenter bir kayadır [13]. Kalkerler saf halde bulunmazlar, çeşitli safsızlıklar içerirler, bu safsızlıklar rengini ve saflığını etkiler.

Kalkerin sertlik derecesi 1.8-5.0 arasında değişmektedir ve özgül ağırlığı 2.2 ile 2.9 arasındadır [14,15].

Kil

Killer, içlerindeki ana maddeleri alkali içeren alüminyum silikat hidratlardır [21]. Kil minerallerinin temel özelliği, kimyasal bileşimlerinde alüminyum oksit (Al_2O_3) bulunması ve sulu alüminyum silikatlardan meydana gelmiş olmasıdır. Bunlarda önemli olanları kaolinit grubu kil mineralleri ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) ve montmorillonit grubu kil mineralleridir ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$) [14, 16, 17].

Çimento sektöründe hammadde olarak kullanılacak kilin standart olarak yapılan analizleri kimyasal ve mineralojik yapısının analizleridir. Killerin kimyasal analizinde Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O , Na_2O , SO_3 ve kızdırma kaybı yüzdeleri belirlenir. Mineralojik analizlerde ise, kil minerallerinin dışında bulunan safsızlıkları oluşturan unsurlar ve % miktarları tespit edilir [17].

Marn

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

nedeniyle kolay öğütülebilmekte, kırma-öğütme işlemleri sırasında enerji tüketimi düşük olmaktadır [14,17].

Alçı taşı

Alçı taşı çorak ve kuru iklim şartları altında deniz suyunun buharlaşması sonucunda tortul kayaçlar olarak oluşmuştur [14]. Alçı taşı doğada, biri iki molekül kristal suyu içeren jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), diğeri susuz kalsiyum sülfat anhidrit minerali halinde olmak üzere iki şekilde bulunur. Gerek jips gerek anhidrit doğada hiçbir zaman saf halde bulunmamaktadır. Bu iki mineral kararsız halde olup biri diğere dönüşebilir. Çimento üretiminde alçı taşı, harcın priz süresini geciktirmek için katılmaktadır [17].

Klinker üretiminin ana komponentlerinden kireç taşı CaO , kil ise SiO_2 ve Fe_2O_3 ü sağlar. İki komponent kullanılarak istenilen modüler elde edilemiyorsa SiO_2 açığı kum taşı, Al_2O_3 için boksit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), Fe_2O_3 için ise demir cevheri veya kavrulmuş pirit kullanılabilir, bu cevherler uygun oranda farine katılır. Çimento endüstrisinde en çok kullanılan hammaddeler, kimyasal bileşimleriyle birlikte Çizelge 2.6' da verilmiştir.

Çizelge 2.1 Çimento hammaddelerinin kimyasal bileşimi (% Ağırlıkça) [18]

Hammaddeler	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K.K
Çimento kayası	13,4	3,5	1,7	42,9	1,0	37,2
Kireç taşı-1	1,2	0,2	0,4	53,4	1,3	43,2
Kireç taşı-2	4,5	0,5	1,6	35,0	14,9	44,0
Marn	6,0	0,6	2,3	49,1	0,4	40,0
İstiridye kabuğu	1,5	0,4	1,2	52,3	0,7	41,8
Killi şist	53,8	18,9	7,7	3,2	2,2	8,2
Kil	67,6	14,3	4,5	0,9	1,2	8,2
Kum taşı	76,6	5,3	3,1	4,7	1,7	6,6
Boksit	10,6	57,6	2,6	-	-	28,4

2.2 Çimento Katkı Maddeleri

Portland çimentosu Çizelge 2.6' da verilen hammaddelerin başka hidratlaşma derecesini ayarlamak amacı ile öğütme kademesinde klinkere % 3-6 oranında yardımcı madde olarak jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ilave edilmektedir. Klinker, alçı taşı katılmadan öğütülürse su ile muamelede hemen sertleşir. Ayrıca portland çimento klinkerine, yüksek fırın cürufu, uçucu kül, tabii cüruf veya tras, kum, kireçli toprak ve demirli maddelere katılmaktadır. Bazı kimya fabrikalarından yan ürün olarak elde edilen CaSO_4 'li maddeler de çimentoya alçı yerine katılabilir [18].

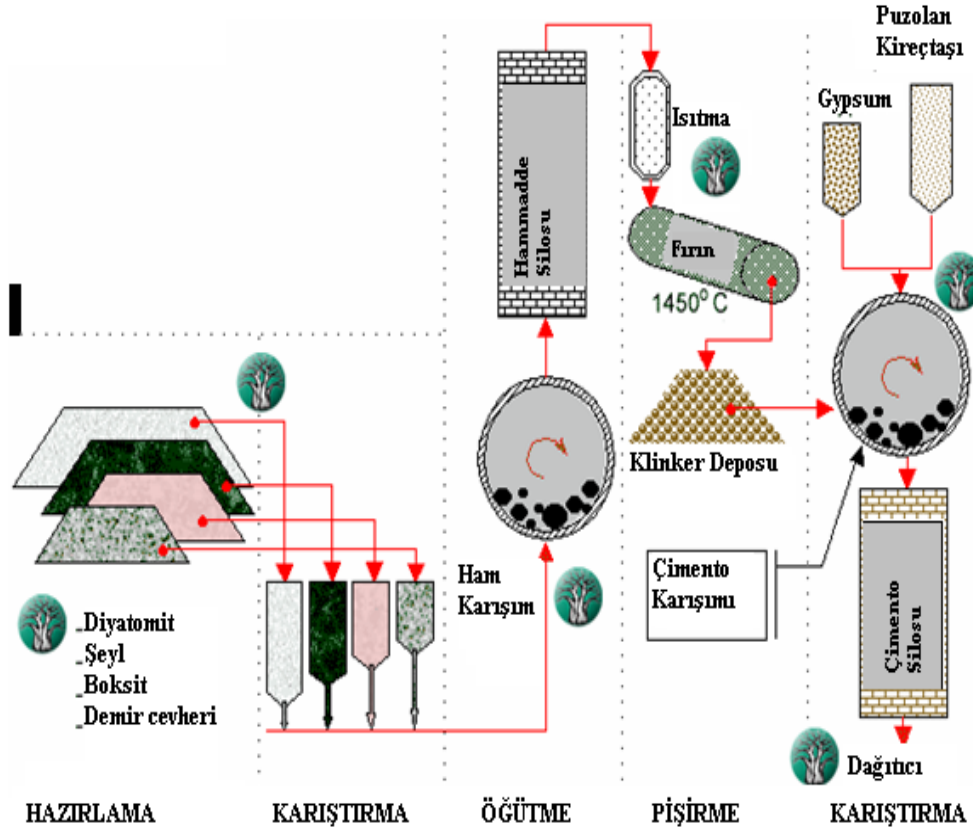
2.3 Portland Çimentosunun Üretimi

Portland çimentosu üretiminde ilk basamak amaca uygun hammaddenin belirlemesidir. Kullanılacak olan ana hammaddeler (kalker ve kil) belirli oranlarda karıştırılarak ön bir kırma işleminden geçirilir ve hammadde stok sahasında stoklanırlar. Bu hammaddeler öğütülerek farin adı verilen karışım elde edilmiş olur ve homojenizasyon sağlanmış olur. Elde edilen farin silolarda depolanır. Farin çok kademeli siklonlardan oluşan bir ön ısıtıcıda ısıtılır, burada hammaddenin de kompozisyonu % 80 – 90 oranında tamamlanmış olur. Malzeme daha sonra döner fırına gönderilir ve burada klinkerleştirilir ve buradan da soğutucuya gönderilir. Çimento üretiminde en son aşama ise klinkerin alçı taşı ve katkı ilavesi ile karıştırılarak öğütülmesi ile nihai ürünün elde edilmesidir.

Çimento üretimindeki aşamaları sırasıyla şu şekilde özetleyebiliriz;

- a) Çimento hammaddesi olan kalker, kil (veya marn) hammadde ocağından alınarak kırıcıya gönderilir.
- b) Kırıcıdan geçen hammadde stoklanır.
- c) Stoktan alınan hammadde değirmene gönderilerek öğütülür. Belli oranlarda kil ve kalker karışımından ibaret öğütülmüş hammadde karışımına “Farin” adı verilir.
- d) Farin silolarda depolanır.
- e) Sonra ısı değiştiricilerden geçirilir (Killi ve kalkerli hammadde öğütülerek ve kuru bir ortamda, yaklaşık 800 – 900 °C’de ön ısıtıcılarda işlem gördükten sonra döner fırına gelmektedir).
- f) Döner fırına verilen Farin 1400°C -1450°C sıcaklıkta pişirilir. Farinin pişmesi sonucunda elde edilen ürüne “Klinker” adı verilir. (Döner fırın içerisinde pişirilen hammaddeler, uygulanan sıcaklık etkisiyle, oksitlere ayrışır. Oksitler arasındaki çeşitli karmaşık reaksiyonlar sonucunda klinkerin (ve çimentonun) ana bileşenleri oluşmaktadır).
- g) Fırından çıkan klinker soğutuculardan geçirilir.
- h) Soğutulan klinker depolanır.
- i) Klinkere alçı taşı eklenerek çimento değirmeninde öğütülür. Öğütülmüş klinker ve alçı taşı karışımına “Çimento” adı verilir.
- j) Çimento pompalanarak silolara doldurulur.
- k) Torbalanarak veya dökme olarak pazarlanır [19].

Bir çimento fabrikasındaki portland çimentosu üretim akım şeması şematik olarak şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 Bir çimento fabrikasının üretim akım şeması [20].

Döner fırın içinde sıcaklıkla birlikte gerçekleşen reaksiyonlar ise şematik olarak şekil 2.2’de gösterilmiştir;

100 °C Serbest suyun buharlaştırılması.

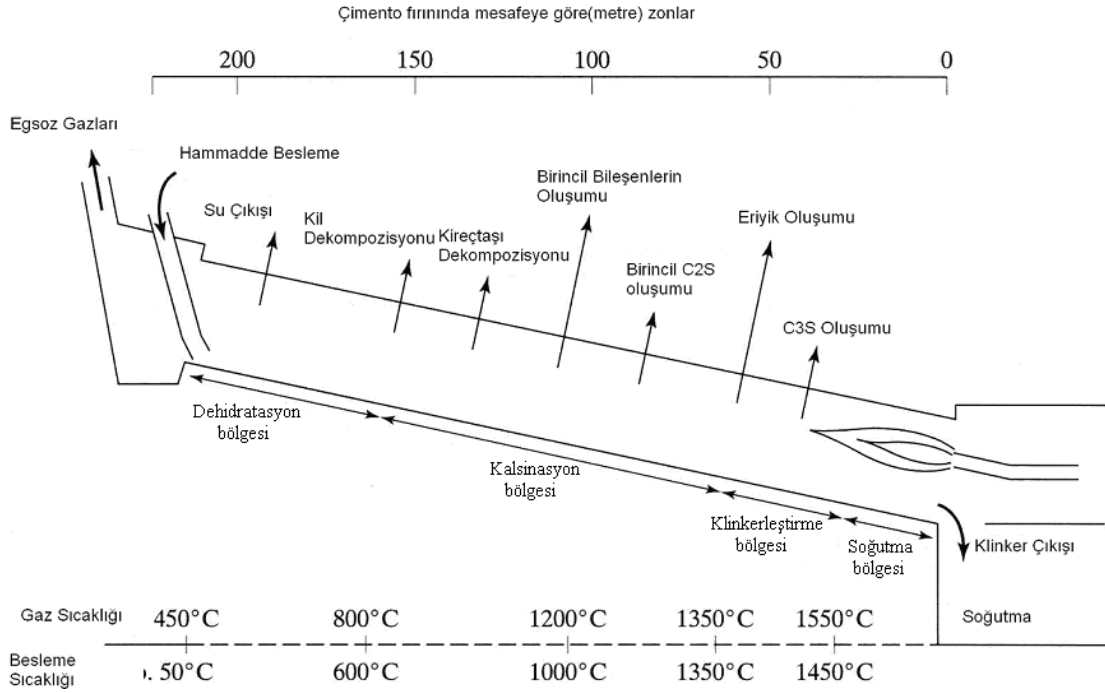
500 °C Bağlı suyun uçurulması

860 °C Kalsinasyonun başlaması

900 °C CaO ile Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 reaksiyonları

1200 °C Sıvı faz oluşumu

1280 °C C_3S oluşumu ve CaO reaksiyonlarının tamamlanması [18].



Şekil 2.2 Bir kuru proses döner fırında oluşum ve reaksiyonların şematik gösterimi [18].

Tüm bu reaksiyonlar sonucu elde edilen portland çimentosu klinkerinin ana bileşenleri Çizelge 2.1’ de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Klinkerin ana bileşenleri [12]

Bileşenin adı	Kimyasal formül	Sembol
Trikalsiyum silikat	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S – alit
Dikalsiyum silikat	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S – belit
Trisilikat alüminat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A – celit
Tetrakalsiyum alüminaferrit	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF – felit

2.4 Portland Çimentosunun Kimyasal, Mekanik ve Fiziksel Özellikleri

Portland çimentolarının (PÇ) karakteristik değerlerle verilen mekanik ve fiziksel özellikleri aşağıdaki Çizelge 2.2’de verilmiştir [13].

Çizelge 2.3 Portland çimentolarının mekanik ve fiziksel özellikleri [13]

Dayanım Sınıfı	Basınç Dayanımı (MPa)			Priz Başlama Süresi(dk)	Genleşme (mm)	Özgül yüzey (cm ² /g)
	Erken		Standart			
	2 Gün	7Gün				
32,5N	-	≥16	≥32,5	≤52,5	≤75	2800
32,5N	≥10	-				
42,5N	≥10	-	≥42,5	≤62,5	≤60	
42,5N	≥20	-				
52,5N	≥20	-	≥52,5	-	≤45	
52,5N	≥30	-				

Çimentonun rutin kimyasal analizi, mevcut olan başlıca oksitlerin yüzde miktarlarını verir. Kimyasal analiz ayrıca kızdırma kaybı ve çözünmeyen kalıntı yüzdelerini de içermektedir. Çözünmeyen kalıntı; hammaddelerin pişme derecesi, gayrisafliklar ve mineral katkıların mevcudiyeti konularında bilgi verir. Kızdırma kaybı ise çimentodaki rutubet ile ön hidrasyon ve karbonatlaşmanın olup olmadığını belirtmektedir. Her iki özellik için de çimento tipine göre üst sınırlar öngörülür [21]. Portland çimentolarının kalite ve yeterliliğini belirlemek amacıyla, karakteristik değerlerle verilen kimyasal özellikleri aşağıdaki Çizelge 2.3’de verilmiştir [13].

Çizelge 2.4 Portland çimentosunun kimyasal özellikleri [13]

Bileşenler	Dayanım Sınıfı	Özellikler (%)
Sülfat Miktarı (SO ₃)	32,5N, 32,5R, 42,5N	3,5
	42,5R, 52,5N, 52,5R	4
Magnezyum Oksit (MgO)	Hepsi için	5
Kızdırma Kaybı	Hepsi için	5
Çözünmeyen Kalıntı	Hepsi için	5
Klorür muhtevası	Hepsi için	0,1

Portland çimentosunun sunun rutin kimyasal analizinde karma oksitler görünmemekte, sadece oksit bileşimi elde edilmektedir. Tipik bir portland çimentosunun oksit bileşimi için Çizelge 2.4’deki değerler örnek verilebilir [22].

Çizelge 2.5 Tipik portland çimentosunun oksit bileşimi ve miktarları [22]

Genel İsmi	Formülü	Sembolü	Miktar(%)
Sönmemiş Kireç	CaO	C	60-67
Silika	SiO ₂	S	17-25
Alümina	Al ₂ O ₃	A	3-8
Demir Oksit	Fe ₂ O ₃	F	0,5-6
Magnezyum Oksit	MgO	M	0,1-4
Kükürt Trioksit	SO ₃	S	1-3
Alkaliler	K ₂ O+Na ₂ O	K+N	0,2-1,3

Çizelge 2.4'deki oksit bileşimi ve miktarları çimento bileşikleri ve reaksiyonları basitleştirmek için kullanılmaktadır. Çizelgedeki SO₃ dışındaki bütün oksitler çimento klinkerini de oluşturan oksitlerdir. Klinker içerisinde SO₃ bulunmamaktadır. Çimentonun içinde yer alan SO₃, çimento üretimi için klinkerin yanı sıra kullanılan alçıdan gelmektedir [22].

2.5 Portland Çimentosunu Oluşturan Ana Bileşenler ve Çimentoya Kazandırdığı Özellikler

Çimentonun su ile hidrate olması ile meydana gelen reaksiyonla sonucunda meydana gelen ana bileşiklerin çimentoya kazandırdığı özellikler aşağıdaki gibidir

Çizelge 2.6 Portland çimentosunun ana bileşenlerinin özellikleri [21]

Çimento Özellikleri	Bileşenlerin Özellikleri			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Reaksiyon Hızı	Orta	Yavaş	Hızlı	Orta
Hidratasyon Isısı	Orta	Az	Çok	Orta
Bağlayıcılık Değeri:				
İlk Zamanlar	Yüksek	Düşük	Düşü	Düşük
Sonunda	Yüksek	Yüksek	Düşü	Düşük

Trikalsiyum silikat, (3CaO,SiO₂, C₃S) / Alit denir, C₃S saf olmayıp katı halde, özellikle MgO ve Al₂O₃ gibi bazı ikincil bileşiklerle modifiye haldedir. Klinkerin en önemli mineralidir. Mukavemet üzerinde en etkili olan yapıdır. Çimentonun kalıcı bağlayıcılık özelliğini tayin eden bileşendir. Çimentonun bağlayıcılık özelliği üzerinde her zaman etkilidir [12,21].

Dikalsiyum silikat, ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_2S) veya Belit denir. C_2S 'in değişik kristal yapıları bulunup en çok mevcut olan β - C_2S 'dir, stabilize olmuş bir yapıdır. Bir başka şekilde C_2S - γ olup hiçbir hidrolik özellik taşımadığından mevcudiyeti hiç istenmez ve çimento'nun erken dayanım kazanması üzerinde etkin değildir.

Kalsiyum alüminoferrit, ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, C_4AF) çimentonun rengini etkileyen bileşendir. C_4AF ne kadar fazla ise çimentonun rengi o kadar koyu olmaktadır. Mukavemet üzerinde yüksek oranda etkilidir [21].

Trikalsiyum alüminat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A). Bu bileşik, % 15'i nadiren aşar genellikle %9-12 miktarlarda bulunmaktadır, çimento karakteristiği üstünde önemli rolü vardır. Klinker içinde bulunun alüminatların en belirginidir. Amorf ve açık gri dikdörtgen prizmatik kristaller halindedir. Akışkanlık üzerinde etkilidir, mukavemet üzerinde etkin değildir.

2.6 Portland Çimento Hidratasyonu

Çimento ve suyun birleşerek kimyasal reaksiyonların yer alması olayına çimentonun hidratasyonu denilmektedir [23].

Çimento ve suyun bir araya getirilmeleriyle elde edilen çimento hamuru, başlangıçta, plastik bir yapıya sahiptir ve bu iki malzemenin birleştiği andan itibaren aralarında hidratasyon başlamaktadır. Hidratasyonun devam etmesiyle, başlangıçta plastik yapıya sahip olan çimento hamuru, giderek plastisitesini kaybetmekte, zamanla katılaşp sert bir malzeme durumunu almaktadır yani; kimyasal reaksiyonlar devam ederken hamurda "priz" denilen katılaşma meydana gelir.

Çimento tanecikleri, su içinde yavaşça çözünür. Çözünme katı parçacık yüzeyleri üzerinde yürür. Çözünen bileşikler hemen hidrate hale gelerek parçacık yüzeyini jel halinde kaplarlar. Böylece henüz reaksiyona girmemiş olan klinker bileşiklerinin su ile teması önlenmiş olur. Diğer taraftan çözeltiye geçmiş olan klinker bileşikleri de çözelti içinde doygun hale gelerek çözünme hızının yavaşlamasına yol açar. Bu etkiler hidratasyon hızının zamanla azalmasına neden olur.

Çimento bileşenlerinin tam olarak hidrate olması için uzun sürenin geçmesi gerekir. Örneğin, hidratasyonun 28. gününde, tanecik yüzeylerinde hidratasyon penetrasyonu derinliği ancak 4 μm kadardır. Bu derinlik 1 yılsonunda 8 μm 'ye ulaşabilir. 50 μm çapında bir klinker partikülünün tam olarak hidrate olması için yaklaşık 5 yılın geçmesi gerekir [23].

2.6.1 C₃A ana bileşenin hidratasyonu

Çimentonun üçüncü ana bileşeni C₃A ve suyun birleşmesi ile çok hızlı ve şiddetli bir reaksiyon meydana gelmekte ve hemen sertleşen kübik kristalli C₃AH₆ oluşmaktadır. Ancak bu ürünler karalı yapıda olmadığı için aşağıdaki denklem elde edilebilir [21,25].



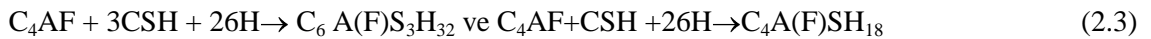
C₃A ile suyun birleşmesi çimentoda ani sertleşme oluşturarak betonun kullanımını ve bağlayıcılık kazanabilmesini engeller. Bu durumu önlemek için üretim esnasında çimentoya standartlarla belirlenen SO₃ miktarını geçmemek kaydıyla çimentonun özelliklerine göre küçük bir miktar alçı taşı katılmaktadır. Böylece C₃A, su ve alçı taşı ayrı bir reaksiyona girerek kalsiyum sülfat alüminhidratın kararlı kübik kristal yapısı 3CaO.Al₂O₃.CaSO₄.12H₂O(C₄ASH₁₂) oluşmaktadır. Fakat bu hidratasyon reaksiyonunda önce iğne gibi uzun, kararsız hegzagonal kristal yapı 3CaO. Al₂O₃. 3CaSO₄. 32H₂O (C₆AS₃H₁₂, “etringit”) oluşmakta, daha sonra kristal kübik yapıya C₄ASH₁₂ dönüşmektedir [21,25, 26].

2.6.2 C₄AF ana bileşenin hidratasyonu

C₄AF’ nin su ve alçı taşı ile reaksiyonu sonucunda elde edilen reaksiyon son ürünleri tıpkı C₃A hidratasyonundaki gibidir. C₄AF’ nin çimentodaki yüzdesi çok küçük olduğundan sonuç üzerindeki rolü büyük değildir. C₄AF, alçıtaşı da aynı reaksiyonu göstermektedir. Bu yönüyle C₃A’ dan farklılık göstermektedir. C₄AF’ nin hidratasyonu aşağıda görüldüğü gibidir [21, 23, 27].



Daha sonra alçılı ortamda sülfat yoğunluğuna bağlı olarak;



Yukarıda görüldüğü gibi, sırası ile etringit ve monosülfat hidrata benzeyen yapılarda bileşikler meydana gelmektedir [25,28].

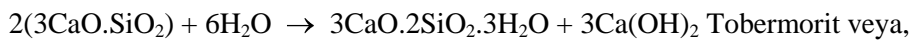
Çimento üretiminde alçıtaşı kullanılmadığı veya gereğinden az kullanıldığı takdirde, C₄AF ana bileşenin göstereceği hidratasyon, C₃A ana bileşenin hidratasyonu kadar şiddetli olmasa bile oldukça hızlıdır ve açığa büyük miktarda ısı çıkaran türdendir.

C₃A oranı düşük, C₄AF oranı yüksek olan çimentolarla yapılan betonların sülfat hücumlarına oldukça dayanıklı olduğu gözlemlenmektedir. Bunun nedeni tam olarak

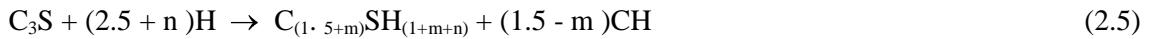
bilinmemekle birlikte, demir iyonu içeren kalsiyum-alümino-monosülfat ürünleri, sülfatlı ortamda etrengit haline dönüşmemektedir [27].

2.6.3 C₃S ve C₂S ana bileşenin hidratasyonu

Çimentonun yaklaşık %75'ini oluşturan kalsiyum silikatların hidratasyonları sonucu lifli düzensiz yapı ile örgü yapı arasında değişen bir dizi hidrat meydana gelmektedir. CaO/SiO₂ oranları ve kristal suyu miktarları değişmekle beraber fiziki yapıları boşluklu bir rijit jel olarak birbirine benzeyen bu hidratlar, C-S-H veya Tobermorit jeli olarak adlandırılır [21].

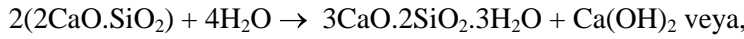


Hidratasyon reaksiyonu aşağıdaki genelleştirilmiş eşitlikle verilmesi daha doğrudur.

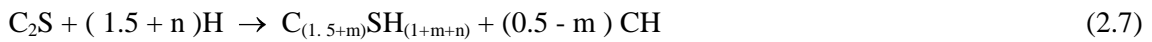


Bu reaksiyon betonun 7 ve 28 günlük mukavemetlerini kazandıran bir reaksiyondur [21].

Dikalsiyum silikat, 2CaO.SiO₂(C₂S) için:



Genelleştirilmiş hidratasyon eşitliği aşağıdaki gibidir.



Dikalsiyum silikat hidrat çok daha yavaş olur ve bu da betona 28 günlük ve daha sonraki son dayanımını kazandıran bir reaksiyondur.

Hidratasyon sonucu elde edilen ürün aynı olmakla birlikte C₂S'nin reaksiyonu C₃S'ye göre daha yavaştır. Dolayısı ile C₃S erken dayanım C₂S ise geç dayanım üzerinde etkili olmaktadır [24].

2.7 Hidratasyon Isısı

Çimento ve suyun birleşmesiyle hidratasyon başlar. Çimentoyu oluşturan ana bileşenlerin su ile birleşerek başlattıkları kimyasal reaksiyonlar ekzotermiktir, bu reaksiyonlar sonucu açığa çıkan ısıların toplamı hidratasyon ısısıdır. Hidratasyon devam ettiği müddetçe ısıyı açığa çıkması da devam eder. Hidratasyon ilk saatlerde oldukça hızlı olmakta ve zaman

ilerledikçe hidratasyon hızı yavaşlamaktadır. Hidratasyon ısısı cal/g veya J/g birimiyle ifade edilir. Normal bir portland çimentosunun toplam hidratasyon ısısı yaklaşık 120cal/g (500J/g)'dır [29].

2.8 Tras ve Traslı Çimentolar

Traslar ya da traslı malzemeler, silisli veya silisli - alüminalı yapıda olup kendi başına kullanıldığı zaman bağlayıcı özelliğe sahip olmayan, ancak çok ince öğütüldüğünde sulu ortamda ve Ca(OH)_2 ile kimyasal reaksiyona girerek hidrolik özellik gösteren doğal puzolanik malzemelerdir. Puzolanlar doğal ve yapay olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Volkanik kül ve tüf, tras, killi şist, diatomit toprağı ve ponza taşı doğal, uçucu kül, silis dumanı, genleştirilmiş kil ve şeyl, pirinç kabuğı külü, yüksek fırın ve termik santral cürufları yapay puzolanlar arasında sayılabilir [30,31].

Doğal puzolanlara bakıldığında; diatomit toprağı ya da kizelgur, volkanik orijinli olmayan tek doğal puzolandır. Diatomit, su yosunları sınıfından tek hücreli mikroskobik alglerin fosilleşmiş silisli katkılarından oluşan bir mineral olarak tanımlanmaktadır.

Doğal puzolanların en önemlisi Almanya' da Ren vadisinde çıkarılan ve tras adı verilen puzolandır. Bu puzolan gayet üstün özelliklere sahip olduğundan birçok ülkelerde ve bu arada bizim ülkemizde de puzolanlar tras olarak adlandırılmaktadır. Puzolan katkılı çimentolara traslı çimentolar denilmektedir. Çizelge 2.7'de doğal puzolanlarda aranılan kimyasal özellikler verilmiştir.

Çizelge 2.7 Trasların bileşim yüzdeleri (%ağ.)

Bileşenler	% ağırlıkça
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	en az 70
MgO	en çok 5
SO_3	en çok 3

Traslı çimento (TÇ), ağırlıkça % 20 - 40 tras ile, karşılıklı olarak, %80 - 20 kısım portland çimentosu klinkerinin bir miktar alçı taşı ile birlikte öğütülmesinden oluşan bir hidrolik bağlayıcıdır. Özetle,

Portland çimentosu klinkeri (%80 - 60) + doğal puzolan (%20 - 40) + alçıtaşı = Traslı Çimento

Traslı çimento su ile birleştiğinde öncelikle portland çimento klinker bileşenleri kimyasal reaksiyona başlayacaktır ve bağlayıcılık değeri yüksek çimento jelleri (C-S-H) ve

Ca(OH)_2 oluşacaktır. Daha sonra çimento ve beton karışımı içerisinde çok ince taneli durumda yer almış olan puzolanlar (Tras), çimentonun hidratasyonu ile ortaya çıkan Ca(OH)_2 ' le ayrıca kimyasal reaksiyona girerek bağlayıcılık özelliği olan yeni C - S - H jelleri oluşturmaktadırlar. Traslı çimentolar hidratasyon ısını azaltır. Çimento bileşenleri içerisinde hidratasyon ısı en yüksek olan bileşenler C_3A ve C_3S bileşenleridir. Çimentoya puzolan katıldığında C_3A ve C_3S miktarlarını azaltmaktadır. Böylece hidratasyon ısı düşmektedir.

Puzolanlı çimentolar çatlama karşı betonun mukavemetini arttırmaktadırlar. Yani, betonda karbonatlaşma nedeniyle oluşan çatlama önlemektedir. Çimentoda hidratasyon sırasında Ca(OH)_2 oluşmaktadır. Bu Ca(OH)_2 bağlanmadığı takdirde, havanın CO_2 ile reaksiyona girerek, CaCO_3 oluşturmakta ve betonda hacim küçülmeleri nedeni ile çatlamalara neden olmaktadır.



Traslı çimento kullanıldığında, trasta bulunan aktif SiO_2 , Ca(OH)_2 ile reaksiyona girmekte ve bunun sonucunda betonun dayanımını arttıran yeni C-S-H jelleri oluşturmaktadır. Ayrıca traslı çimentodan beton hazırlandığında oluşan yeni C-S-H jelleri, porları doldurarak içini bloke etmekte ve betonun su geçirimsizliğini azaltmaktadır.

Bunu haricinde karbonatlaşmayla oluşan birde korozyona sebep olmaktadır. Betondaki demirin etrafında pasif bir gama demir oksit tabakası bulunmaktadır. Bu gama demir oksit tabakası koruyucu bir tabakadır. Bu tabaka, ancak yüksek bazik ortamda stabil olmaktadır. Fakat eğer Ca(OH)_2 havanın CO_2 ile reaksiyona girerek CaCO_3 oluşturursa, baziklik azalmakta ve $\text{pH} = 8$ 'e kadar düşmektedir. $\text{pH} = 3$ 'e düştüğünde bu betonların etrafındaki koruyucu tabaka parçalanmakta ve korozyon başlamaktadır. Bu yüzden karbonatlaşmayla oluşan korozyonu önlemek bakımından da traslı çimento kullanılmaktadır.

Traslı çimentolar, alkali - agrega reaksiyonu denilen alkali silikat hidrat oluşumu ve bu genişmeden meydana gelen çatlama önlemektedir. Dolayısıyla, tras kullanıldığında traslı çimentolarda, bu alkali silikat reaksiyonu azalmaktadır. Çünkü suda çözünebilen alkaliler, genişmeyen kalsiyum alkali silikat hidrat bileşimini oluşturmakta, ayrıca pore çözeltisinde $\text{pH}'ı$ düşürmekte ve sonunda alkali silikattan meydana gelen genişmeler oluşmamaktadır.

Traslı çimentoyla üretilen beton, sülfatlı sular ve sülfatlı topraklara karşı, daha dayanıklıdır. Çimentodaki alüminat bileşeni ile sülfatlı sulardan veya topraklardan gelen sülfatlar reaksiyona girerek etrengit oluşturmaktadır. Bu bileşenin oluşumu sırasında hacimce genişleme olduğundan betonda çatlama meydana gelmektedir. Oysaki traslı çimento

üretildiğinde tras, çimentonun bileşenlerinden C_3A miktarını azalttığından sülfata dayanıklı çimento gibi dayanıklılığı arttırmaktadır.

Traslı çimento, betonda klorun oluşturduğu korozyonu önlemektedir. Yine, klor da por çözeltisinden difüzyonla betonun içine sızarak pasif koruyucu demir oksit tabakasının parçalanmasına neden olup korozyona sebep olmaktadır. Oysaki traslı çimento kullanıldığında, trasın aktif silisinin oluşturduğu C-S-H jelleri geçirimsizliği azalttığından, klorun betonarme demirine kadar işlemlerini önüyor ve böylelikle betonarme demirinin korozyonu önlenmiş oluyor [32].

Traslı çimentoların ilk günlerdeki dayanımları portland çimentolarına göre daha azdır. Ancak zamanla basınç dayanımında artma olur ve uzun vadede portland çimentosunun dayanımına erişmekte hatta bazen daha büyük olabilmektedir.

2.9 Çimento ile Puzolanlar Arasındaki Reaksiyonlar

Gerek suni ve gerekse tabii puzolanlar yüksek derecede silis, alüminyum, demir oksitlerdir. Çimento ile karıştırıldıklarında çimentonun hidratasyonu sırasında meydana gelen serbest kireci bağlarlar. Amorf (aktif) halde olan silis, kireç ile birleşince, kristal hale geçer, işte bu olay puzolanları kendi kimyasal özellikleri ile aynı olan diğer maddelerden ayırmaktadır [25].

Kireç doğal puzolan tepkimesi sonucunda genel olarak kabul edilen puzolan reaksiyonlarının ürünleri aşağıda verilmektedir [30].

- C-S-H formunda kalsiyum silikat hidrat,
- C_4ASH_x formunda kalsiyum alüminat hidrat, (x, 9-13 arasında değişken)
- Hidrate olmuş gehlenit, C_2ASH_8
- Kalsiyum karboalüminat, $C_3A.CaCO_3.H_{12}$
- Etrenjit, $C_3A.3CaSO_4.H_{32}$
- Kalsiyum alüminat monosülfat, $C_4A.CaSO_4.H_{12}$

Bununla birlikte, bütün ürünler aynı zamanda bulunmayabilirler. Bulunmaları ise kirecin kalsiyum hidroksit kullanılabilmesine, hidratasyon reaksiyonlarının derecesine, hidratasyon sırasında çevre koşullarına, puzolanın kimyasal ve mineralojik bileşenlerine bağlı olmaktadır [25,30].

2.10 Puzolanların Çimentoya Kazandırdığı Özellikler

Doğal ve yapay puzolanlar normal portland çimentosunun özelliklerinde teknik bakımdan düzeltici rol oynarlar. Bu özelliklerden bazıları şöyle sıralanabilir;

2.10.1 Kimyasal etkilere dayanıklılık

Portland çimentosunun hidratasyonu sırasında ortaya çıkan serbest kireç, puzolanlar ile reaksiyona girerek kararlı bir bileşik halinde bağlanmaktadır. Böylece serbest kirecin sudaki serbest CO₂ etkisiyle veya doğrudan doğruya çözünerek beton yapısını terk etmesi önlenmiş olur. Yine bu sebepten suyla temas eden betonların sudaki kimyasal maddelere karşı mukavemeti son derece artar. Nitekim uzun süre deniz suyuyla temasta olan puzolansız betonlar kireç kaybına uğramaktadır. Bu bakımdan deniz inşaatlarında katkılı çimentolar tercih edilmektedir [27].

2.10.2 Beton son mukavemetinde artış

Puzolanlı çimentolar ile yapılan betonların son dayanımları normal portland çimentosu ile yapılan betonlardan daha yüksek olmaktadır. Başlangıç dayanımları normal portland çimentosunu vermiş olduğu dayanımdan az olmamasına karşın 90 gün sonraki dayanımlarda fazlalık görülmektedir. Dayanım artışı bir seneden sonra da devam etmektedir.

Puzolanlar, çimentonun hidratasyonu ile oluşan ve dayanıma katkısı son derece az olan Ca(OH)₂ ile reaksiyona girerek çimentolaşabilen malzeme miktarının artmasına neden olarak beton dayanımını arttırır [32].

2.10.3 Hidratasyon ısısı düşüklüğü

Puzolanlar çimentoların hidratasyon ısısını azaltır. Puzolan ihtiva eden çimentoların bu özelliği kütle beton inşaatlarında hidratasyon ısısını düşürmek suretiyle büyük faydalar sağlamaktadır. Beton döküldüğünde çıkan hidratasyon ısısının yüksekliği nedeniyle su buharlaşmakta, dolayısıyla hidratasyon tamamlanamamakta veya betonda çatlamlar olmaktadır. Ayrıca, çimentoya puzolan katıldığında C₃A ve C₃S miktarını azaltmakta, böylece hidratasyon ısısını azaltarak hem maksimum beton sıcaklığını düşürmekte hem de maksimum sıcaklığa erişilen süreyi uzatmaktadır.

Portland çimentosunun hidratasyonu sonucunda oluşan Ca(OH)₂ ile puzolanlar arasındaki kimyasal reaksiyon, çimentonun hidratasyonun'dan daha yavaştır. Bu durum taze betonda sıcaklık artış hızını azalmasına neden olur [27].

2.10.4 Geçirimsizlik sağlaması

Puzolanlı çimentolarla yapılan betonlar daha geçirimsiz olmaktadır. Puzolanlı çimentolardan beton hazırlandığında çok sıkı bir yapı oluşturan C - S - H bileşiği oluşmakta, bu böylece porları doldurarak içini bloke etmekte ve betonun geçirimliliğini azaltmaktadır. Bu sayede sıkı beton teşkil ettiğinden demire nüfuz ederek korozyona sebep olan suyu geçirmez. Dolayısıyla, su altı inşaatlarında liman, köprü ayağı ve sulama kanalı inşaatlarında tercihen rahatlıkla kullanılabilir [27].

2.10.5 Alkali - agreg a reaksiyonunu azaltması

Çimento içinde bulunan alkali (Na ve K) oksitleri agreg a içinde bulunan ve aktif silis ihtiva eden bazı minerallerle de reaksiyona girerek alkali silikat hidrat jelleri meydana getirirler. Sertleşmiş beton içinde meydana gelen bu alkali silikat hidrat jelleri fazla miktarda su absorbe ederek genişlemek suretiyle betonun yer yer çatlamasına sebep olurlar. Dolayısıyla, puzolan kullanıldığında, puzolanlı çimentolarda, bu alkali silikat reaksiyonuna engel olarak alkali-agrega reaksiyonunun neden olduğu genişmeleri azaltmaktadır. Çünkü suda çözünebilen alkaliler, genişmeyen C-S-H bileşimini oluşturmakta, ayrıca pore çözeltisinde pH'ı düşürmekte ve sonunda alkali silikattan meydana gelen genişmeler olmamaktadır [27,32].

2.10.6 Rötreye etkisi

Tabii puzolan olan trasla yapılan betonlarda, istenilen kıvamı verebilmek için daha fazla su kullanılmasına ihtiyaç vardır. Bu da betonun rötyesini artırır [18].

2.10.7 Ekonomik olması

Puzolanlar çimentoya katılmakla hem çimentonun özelliklerini iyileştirmekte, hem de ekonomik olmaktadır. Üretim sırasında çimentoya katılan %35 oranındaki puzolan çimento maliyetinde büyük ölçüde düşüş sağlar [18].

2.10.8 Puzolanlı çimentoların enerji maliyetine etkisi

Çimento üretim süreci enerjinin en etkin kullanıldığı teknolojilerden biridir. Çimento üretiminde kullanılan enerjinin büyük çoğunluğunu elektrik enerjisi teşkil eder. Üretim maliyetinde birinci derece rol oynayan enerjinin gerektiği kadar kullanılması ve tasarruf edilmesi maliyeti düşürecektir. Puzolanik katkı maddeleri çimento üretiminin ikinci safhasında devreye girdiğinden birim klinker başına üretilen çimento miktarını arttırmakta, dolayısıyla hem

enerji tasarrufuna hem de fabrika bacalarından daha az zehirli gaz atılmasına imkan sağlamaktadır [18].

2.11 Çimento Süspansiyonlarının Kimyası

2.11.1 Elektrokinetik özellikler

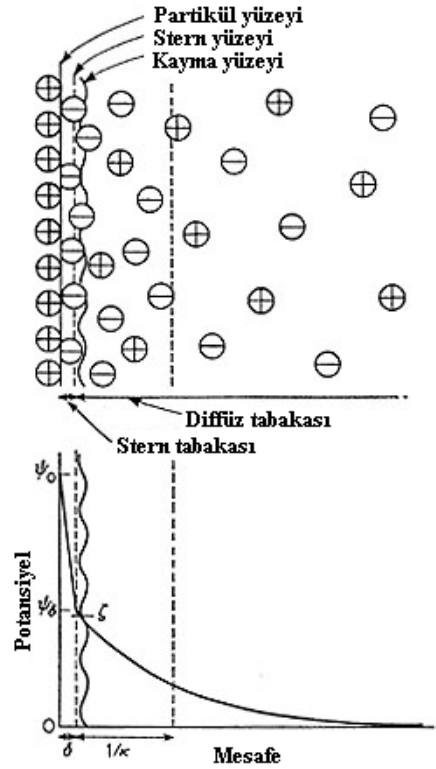
Zeta potansiyel, taneler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür. Zeta potansiyel ölçümü dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir ve elektrostatik dağılma kontrolünde anahtar rol oynar. Belirli bir yükteki tane, süspansiyon içerisindeki karşı yükteki iyonları çeker sonuç olarak yüklü tanenin üzerinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur ve daha sonrada yüklü tanenin üzerinden dışa doğru yayılmış bir yüzey oluşur. Yayılmış bu yüzey içerisinde “kayma yüzeyi “ diye adlandırılan bir sınır bulunur. Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım tek bir parça olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel zeta potansiyeli olarak isimlendirilir ve hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenir. Tanelerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü değil, zeta potansiyel değeri belirler [33,34].

Zeta Potansiyel Nedir:

İçinde çözündüğü sıvı ortam ve parça arasında bir ara yüz oluşturan yük birkaç mekanizmayla oluşabilir. Bunların arasında parça yüzeyinde iyonik gruplar ayrışması ve değişik yüklü iyonların solüsyonundan yüzey alanına değişik adsorplama vardır. Örnek olarak killerdeki iyon değiştirme mekanizmalarını verebiliriz.

Parça yüzeyinde yükün gelişimi komşu ara yüz alanındaki iyonların dağılımını etkiler. Bu etki yüzeye yakın parçacıkların tersi elektrik yüklü iyonların artan bir şekilde çarpışmasından kaynaklanır. Böylece elektriksel çift tabaka partikül-sıvı ara yüzeyinde oluşur.

Çift tabakanın iki bölümden oluştuğu düşünülebilir. İyonların güçlü bir şekilde yüzeye bağlı olduğu iç bölge (özellikle adsorplanmış iyonları içerir) ve elektrostatik gücün dengesine bağlı iyon dağılımının olduğu dış bölüm. Bu alandaki potansiyel 0 yüzey noktasından daha uzak değerlere ulaştıkça değişir.



Şekil 2.4 Çift tabaka mesafesinin gösterimi

Mikroelektroforetikte olduğu gibi elektrik alanına maruz kaldığında her partikül ve ona yakın iyonlar solüsyona doğru hareket eder. İyon atmosferi ve onu çevreleyen ortamla-parça arasında bir potansiyel oluşur buna zeta potansiyeli denir.

Zeta potansiyeli mili voltla ölçülür ve birkaç mekanizmadan meydana gelir. Partikül yüzeyinde iyonik grupların ayrılması ve yüzey bölgesine doğru solüsyon iyonlarının farklı adsorpsiyonu gibi. Partikül yüzeyindeki net yük yakın bölgedeki iyon dağılımından etkilenir. Yüze yakın yerde zıt iyonların konsantrasyonu artar. Bu da parçacık-sıvı ara yüzeyi bölgesinde çift tabaka oluşumunu sağlar.

Elektriksel alanda, mikro elektroforetik olarak her parçacık ve birleşmiş iyonlar solüsyonun bir ünitesine doğru taşınırlar. Bu ünite ile ortam arasındaki yüzey potansiyeli zeta potansiyelini verir. Zeta potansiyeli kolloidal stabilite ve flokülasyon prosesini kontrol eder.

Süspansiyonun kararlılığı partiküllerin yüzey yükleri ile ilgilidir. Yüzey yükleri süspansiyonların elektrokinetik özellikleri ölçülerek elde edilebilen zeta potansiyeli ile değerlendirilebilir [35].

Bu tekniği kullanarak yapılan araştırmaların sonuçlarına göre imento tanecikleri, çevresini saran sıvı elektrolit ile çok hızlı bir Şekilde reaksiyona girmekte ve zamana bağlı olarak zeta potansiyeli değişmektedir. Çimento süspansiyonundaki parçacıkların zeta potansiyel ve yüzey yükleri aynı zamanda ortamdaki kalsiyum iyonlarının miktarına bağlıdır. Ca^{2+} düşük değerdeyken Ca_3SiO_5 parçacıklarının zerindeki C-S-H' jelleri ve klinkerin zeta potansiyel değeri negatiftir yani parçacıklar disperse olmaktadır. Kalsiyum CSH (kalsiyum silikat hidratları) için potansiyel belirleyici katyon olduğu ve hidratasyon için CSH yüzey modeli geliŐtirilmiŐ (zeta potansiyel ile). CSH ile parçacık büyüklükleri ve hidratasyon ortamı arasında özel bir etkileşim olduğu sonucu çıkartılmıŐtır. Deneysel sonuçlar çimentonun reaktif çift tabaka ve dengede olmayan adsorbsiyon modeline göre yüzey davranıŐları gösterdiğini bunun sonucunda ayrıca çift tabaka teorisinin elektrolit ile okside olmuş tanecik ara yüzeylerine uygulanabileceğini göstermiştir [35]. Bu alıŐmalar, mineral içerikli çimentolardan üretilmiŐ beton içindeki kimyasal yapının anlaŐılmasını saėlamıŐtır. Aynı zamanda başka araŐtırmacılar tarafından portland imentosu klinkerinin mineral katkılarla verdiği zeta potansiyel değeri araŐtırılmıŐ ve Graham adsorbsiyon modelinin katkılı çimentolar için geçerli olduğu ispatlanmıŐtır [36]. Katkılar, imento tanelerinin zeta potansiyel değerinin negatifliğini artırarak imento tanelerinin daha iyi dağılmasını sağlarlar. Bu artıŐın çimentonun kimyasal kompozisyonuna bağlı olduğunu yapılan çalıŐmalarla doėrulanmıŐtır [37].

Kristalizasyon süreci, genel olarak, aşırı doğgun bir çözeltide çekirdeklenme ile yeni yüzeyin oluşması, bu oluşan yzeeye çözeltiden difüzyonla yapısal iyonların aktarımı ve ardından yüzey tarafından adsorplanması, adsorplanan bu iyonların kristal yüzeyi boyunca taŐınması ve kristal kafesi içerisine yerleŐmesi kademelerinden oluşmaktadır. Farklı fiziksel olaylardan oluşan bütün bu kademeler sonucundaki kristalizasyon davranışlarını mevcut bilgileri kullanarak açıklamak oldukça zordur. Bu davranıŐlardan biri, aynı Őartlar altında aynı parçacık boyutuna sahip kristallerin farklı hızlarda büyümesi ve çözünmesi veya diğer bir ifade ile büyüme ve çözünmedeki saılımdır. Birçok araŐtırmacı büyümedeki saçılmanın nedeninin yüzey reaksiyonu ile ilgili olması gerektiğini göstermiştir [38].

Kristalizasyon kinetiğine parçacık yüzey potansiyelinin etkisi Knapp'ın çözünürlük için yaptėı yaklaŐıma dayanmaktadır [38]. Bu yaklaŐıma göre yüzey, potansiyel parçacık znrlğini etkilemektedir. Ancak bu etkinin varlığının çok küçük boyutlarda mevcut olduğu varsayılmıŐtır. Yapılan varsayıma göre bu etki sadece küçük parçacık boyutlarında değil daha büyük parçacık boyutlarında da mevcut olabilmektedir.

Aynı parçacık boyutuna sahip kristallerin farklı hızlarda büyümesi veya çözünmesi, Knapp etkisi nedeniyle olabildiği gibi elektriksel çift tabakanın direncinden de kaynaklanabilir. Dolayısıyla, elektriksel yüzey potansiyeli, kristallerin büyüme ve çözünme davranışlarına her zaman aynı yönden etkilememektedir. Bu farklılığın temel nedeni, iki ayrı mekanizmanın varlığından kaynaklanmaktadır. Bunlar:

Yüksek yüzey potansiyelli bölgeler, elektriksel çift tabaka nedeniyle kütle aktarımına ek bir direnç oluşturarak, büyüme hızının düşmesine neden olmaktadır.

Yüksek yüzey potansiyelli bölgeler, Knapp etkisi nedeniyle denge çözünürlüğünü düşürerek, yüksüz bölgelere göre aşırı doygunluk miktarının artmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı, yüksek yüzey potansiyelli yüzeyler göreceli olarak daha hızlı büyümektedirler.

Bu etkiler tüm yüzey potansiyeli taşıyan kristallerde mevcut olup, daha etkin olan mekanizma büyüme ve çözünme yönünü belirlemektedir.

2.12 Tanecik Yüzey Enerjileri

Serbest yüzey enerjileri ve etkileşen iki yüzey arasındaki bileşenleri adhezyon, kaplama işlemleri, matbaa, mürekkep giderme yağlama gibi birçok sanayi uygulamaları için çok önemlidir ve bunların günlük hayat, biyoloji, kimya ve biokimya üzerinde etkisi vardır. Aynı zamanda, flatasyon, selektif flatasyon, filtreleme, yoğunlaştırma, katı ve sıvı, özellikle su, arasındaki ara yüzey etkileşimlerine bağlıdır. Bu etkileşimler genel olarak etkileşim kuvvetini belirleyen iki süreç arasındaki ara yüzey gerilimiyle kontrol edilir. Bu yüzey, yüzey özelliklerinin, özellikle'de katıların serbest yüzey enerji bileşenlerinin tanımlanması, yüzey temelli mekanizmanın anlaşılması için kilit rol oynar. Bu bilgi sanayi uygulamalarındaki kolloidal süspansiyonların sabitliği, moleküler kendinden oluşma, ıslatma, kabarcık parçası, parça parça etkileşim gibi etkileşimlerin mekanizmasına temel bakış sağlar.

2.12.1 Temas açısı ölçümleri

İlk olarak 1805'te Thomas Young tarafından tanımlanan temas açısı ölçümleri, şu anda katıların yüzey özelliklerini tanımlamak ve minimum denge uzaklığında katı ve sıvı arasındaki etkileşim enerjisini saptamada en doğru ve en basit yöntemdir. Temas açısının değeri " θ ", katı ve sıvı arasındaki adhezyon enerjisi ve sıvı moleküllerin kohezyon enerjisi arasındaki rakip eğilimlerin ölçümüdür. Sıvı moleküller arasındaki kohezyon çalışması/etkinliği sıvı ve katı arasındaki adhezyon kuvvetini aşarsa, katı yüzeye konulan bir damla sıvı ile ölçülebilir bir temas açısı oluşturur. Adhezyon kohezyondan daha yüksek olursa, yayılma meydana gelir [39].

Su temas açısı genelde yüzey su geçirmezliğini (hidrofobiklik) ölçüt olarak kullanır yani, temas açısı ne kadar büyük olursa katı yüzeyi de o kadar su geçirmez (hidrofobik) olur. Bu, aynı zamanda, katı yüzeyin serbest yüzey enerjisini hesaplamak içinde kullanılır. Kural olarak, daha düşük yüzey serbest enerjilerine γ_s sahip olan katılar daha yüksek değerde su temas açıları gösterir.

Temas açısı ölçümlerinin düzgün ve pürüzsüz yüzeylerde uygulanması kolaydır ve düzgün yüzeylerdeki sıvıların temas açılarını ölçmek için birçok tanınan teknik vardır. İlgili katı maddenin yüzeyine bir damla su koyarak, temas açısı üç fazlı temasta (katı-sıvı-hava) sulu safhada kolaylıkla ölçülebilir. Pürüzsüz, düz bir yüzey hazırlamak için, bir mineral örneği elmas testeresiyle kesilir ve alümina gibi aşındırıcı bir tozla parlatılır. Fakat parlatma işlemi boyunca mineral yüzeylerin, özelliklede sülfat minerallerin yüzeylerinin, önemli kimyasal değişikliklere ve atomik düzenlemelere uğradığı iyi bilinmektedir. Bu nedenle, temas açılarının doğrudan toz halindeki numunelerde ölçülmesi istenir. Aynı zamanda, dolgular, pigmentler, lifler gibi saf tozların tanımlanması için geleneksel temas açısı ölçüm tekniklerini kullanmak hem güvenilir değildir hem de yararsızdır [39].

Bazen, ilgili maddeler, temas açısı ölçümlerinde sessiz damla tekniğinin kullanılmadığı, sadece tozlandırılmış formda bulunur. Katı madde toz halinde olduğunda temas açısının değerini bulmak zordur. Temas açısı ölçümlerine ilişkin zorluklara rağmen tozların temas açılarını belirlemek için bazı yöntemler mevcuttur. Kapiler artış ve ince tabaka kılcal yükselme yöntemleri toz halindeki katı maddeler için en yaygın biçimde kullanılır.

Thin Layer Wicking Methodu:

TLW Methodu, tozların su geçirmezliğini belirlemek için kullanılmaktadır [40,41]. Bir toz ya da MP' ler yoluyla dikey olarak bir kimyasalın emmesi Washburn denkleminde tanımlanır [42].

$$h^2 = \frac{t \cdot R \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta}{2 \cdot \eta} \quad (1)$$

t, MP'ler yoluyla h (mm) çözücü madde üstüne çıkarmak için kimyasal için gerekli zaman

γ_L ve η kimyasalın yüzey gerilimi (dyne/cm) ve kıvamlılığı (cP), sırasıyla,

R = MP'ler yoluyla etkili gözenek boyutu

$\cos \theta$, temas açısının kosinüsü

Böylece, denklemde iki bilinmeyen vardır, R ve $\cos\theta$ Geleneksel olarak, bir dizi kimyasallar dizisi (dekan, tetradekan, pentadekan kullanılarak) $\cos\theta = 1$ tozlar yoluyla ilk tehlikedir.

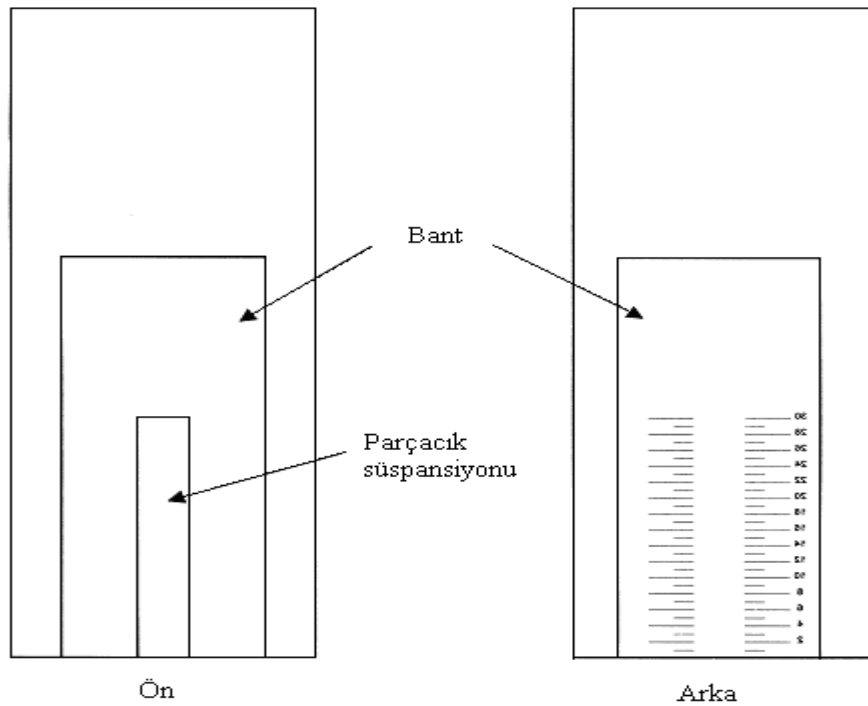
R ve $\frac{2\eta.h^2}{t.v.\gamma_L}$ taslağının merkezinden geçen gerilim çizgisinin eğimi olarak tanımlanır.

R durmayan çözücü madde olarak belirlenirse, toz ve belirlenmiş $\cos\theta$ yüzünden su bir tehlikedir. Düzenlenmiş method, bağlantı açısını saptamak için MP'ler sayesinde sadece suyun fitillenmesinden yararlanarak geliştirilmiştir. Bu da, birçok kimyasal ve slaytlar serisi yerine sadece bir çözücü (su) ve bir seri slaytın kullanımını gerektiren yüzey su geçirmezliğinin saptanmasını kolaylaştırır. Methodu basitleştirmek için R değerlerini ilgilendiren iki varsayım gereklidir. Farklı MP'ler için R değerleri benzer ve bağımsız ölçüde oldukları varsayılırsa, Washburn denklemi şu şekilde olur:

$$h^2 = t.\alpha.\cos\theta \text{ veya } h^2 = t.\alpha.\theta \quad (2)$$

α değişmez ve $\frac{R.\gamma_L}{2.\eta}$ 'e eşittir. h^2 ye karşı t bir taslak $\cos\theta$ 'un bir eğimini verir.

Bundan sonra, a $\cos\theta$ ve MP'lerin bilinen bağlantı açısı arasında standart bir bükey kurulur.



Şekil 2.5 Kimyasalların yükselme hızının ölçüldüğü düzenek [43]

İnce tabaka kılcal yükselme, düz, önceden temizlenmiş, cam mikroskop parçaları üzerinde uygulanır. Mikroskop parçaları Şekil 2,5'de gösterildiği gibi kullanılır. Parçanın arka kısmı bir bantla kaplanır ve kimyasal'ın yükselmesinin takibini sağlamak için milimetre işaretlenir. Parçanın ön kısmı 30 mm'lik dikdörtgenden alınmış 5 mm'lik bir bantla kaplanır. MP süspansiyonu dikdörtgen bölgeye yerleştirilir ve kurumaya bırakılır. Şerit bariyer dikdörtgen bölgeyle süspansiyonu tutmak için yeterli geri çekilme sağlanır. En uygun kuruma koşullarını saptamak için, parçalar, tezgah üstünde (15-23 °C derece) ortam sıcaklığı ile oranlı nemlilikte (%40-65) 1, 2, 3, 6, 7, 8, 10 ve 12 gün için kurutulur ve gelişme boyunca, beklenen sonuçları vermeyen parçalar kurutma, koşulları altında kuruyan parçalarla ve kuruma süresini azaltmak için bir vakum fırın kullanarak hazırlanırlar (sonuçlar gösterilmemektedir). Kuruduktan sonra, şerit bant parçaların ön kısmından alınır. Kılcal yükselme deneyimi için, parça dik olarak çökelmiş MP'ler dışa gelecek şekilde bir beher kabının içine sıkı sıkı kapatılır. Çözücü madde parçanı dibine değene kadar beher kabına eklenir. MP'lerin yükselmesi gerekli zaman kaydedilir. Geçerlilik için dekan çözücüleri kullanırken, parçalar çözücü üzerinde buharla doymak için 15 dakika askıya alınır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde; deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler ve bu hammaddelerin özelliklerini belirlemek için yapılan çalışmalar, deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar, cihazlar ve kullanılan deneysel yöntemler açıklanmıştır.

3.1 Malzeme

Bu bölüm; deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler ile bu hammaddelerin karakterizasyon çalışmaları için yapılan analizler ve deneylerde kullanılan kimyasallar ile özelliklerini içerir.

3.1.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler

Çalışmada TS EN 197-1 [44] standartlarına uygun Çimsa Eskişehir Çimento Fabrikası tarafından üretilen CEM I 42,5 R (PÇ 42,5) tipi portland çimentosu klinkeri kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan puzolan (Tras) örnekleri yine aynı fabrikadan temin edilmiştir.

Harç örneklerinin hazırlanmasında TS EN 196-1'e [45] uygun Pınarhisar Çimento Sanayi tarafından üretilen Çizelge 3.1'deki fiziksel özelliklere sahip Rilem Cembureau kumu ve Bartın ili şehir şebeke suyu kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Kullanılan standart kumun kimyasal ve fiziksel analizleri [45]

Kimyasal analiz		Fiziksel analiz	
Bileşenler	Miktar, (%)	Elek boyutu,(mm)	Kümülatif elek üstü, (%)
SiO ₂	94,05	2,00	-
Al ₂ O ₃	2,98	1,60	6,65
Fe ₂ O ₃	0,15	1,00	35,02
CaO	0,17	0,50	62,24
MgO	0,03	0,16	82,14
SO ₃	0,05	0,08	99,01

3.1.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Elektrokinetik çalışmalarda zeta potansiyel pH ayarlamak amacıyla asitler ve bazlar, temas açısı ölçümlerinde ise polar ve apolar sıvılar kullanılmıştır. Kullanılan çeşitli kimyasalların adları ve özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Ayrıca polar ve apolar sıvıların yüzey gerilimleri ve viskoziteleri ise Çizelge 3.3'de verilmiştir. Mekanik testlerin yapılması aşamasında Bartın ili şebeke suyu kullanılırken, diğer deneylerde iletkenliği 20 µmhos/cm olan Mimnipure Basic marka saf su arıtma cihazından elde edilen su kullanılmıştır.

Çizelge 3.2 Deneyleerde kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri

Kimyasal Adı	Formülü	Mol Ağırlığı	Safılık derecesi	Üretici firma
Sodyum Hidroksit	NaOH	35,05	26	Riedel de-haen
Heptan	C ₇ H ₁₆	100,21	>99	Merck
Oktan	C ₈ H ₁₈	114,23	>99	Merck
Dekan	C ₁₀ H ₂₆	142,29	>99	Merck
Dodekan	C ₁₂ H ₂₆	170,34	>99	Merck
Bromonaptelen	C ₁₀ H ₇ Br	207,08	>99	Merck
Etilen Glikol	HOCH ₂ CH	62,07	>99	Merck
Hidroklorik asit	HCl	36,50	37-38	Merck
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	98,08	99	Merck

Çizelge 3.3 Çimento ve puzolanların temas açısı ölçümleri, serbest yüzey enerjisi ve bileşenlerinin hesaplanmasında kullanılan sıvıların serbest yüzey enerjileri, bileşenleri ve viskoziteleri [46].

Sıvılar	$\gamma_L, \mu\text{J}/\text{m}^2$	$\gamma_L^{LW},$	$\gamma_L^{AB}, \mu\text{J}/\text{m}^2$	$\gamma_L^+, \mu\text{J}/\text{m}^2$	$\gamma_L^-, \mu\text{J}/\text{m}^2$	η, poise
Heptan	220,30	20,30	0,00	0,00	0,00	0,00409
Oktan	21,60	21,60	0,00	0,00	0,00	0,00542
Dekan	23,80	23,80	0,00	0,00	0,00	0,00907
Dodekan	25,30	25,30	0,00	0,00	0,00	0,01493
Bromonaptalin	44,40	44,40	0,00	0,00	0,00	0,04890
Etilen Glikol	48,00	29,00	19,00	1,92	47,00	0,19900
Su	72,80	21,80	51,00	25,50	25,50	0,01000

3.2 Yöntem

Bu bölüm’de, yapılan deneylerin prosedürleri, başlıklar halinde incelenmiştir. Örneğin, çimento ve puzolanların artan pH’ın zeta potansiyeline etkisi, çimento ve puzolanların temas açısı ve yüzey enerjileri hesapları, puzolanların ve çimentonun mekanik özellikleri, mineralojik özellikleri birbirleri arasındaki korelasyonları incelenmiştir.

3.2.1 Hammaddelerin hazırlanması

Çimsa Eskişehir Çimento Fabrikasından temin edilen Portland Çimentosu klinkeri ve alçıtaşı ağırlıkça %95 klinker %5 alçıtaşı olacak şekilde karıştırılmış ve laboratuvar tipi biyeli değirmende 60 dakika öğütülerek referans çimento (OPC) üretilmiştir.

Aynı fabrikadan temin edilen doğal puzolanlar (Tras) hava kurutmalı bir etüvde önce 2 saat süre ile kurutulmuş ve ayrı ayrı halkalı bir değirmende 30 dakika öğütülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan OPC ve puzolan örneklerine ‘ Hammaddelere uygulanan deneyler ’ yapılmıştır.

Tüm puzolanlar ağırlıkça %20 oranında portland çimentosu ile karıştırılarak bir bilyeli değirmende 68 dv/dk’da 60 dakika süre ile öğütülerek puzolan katkılı çimentolar üretilmiştir. Deneysel çalışmaların pasta ve harç testlerinde kullanılmak üzere referans (OPC) ve her puzolandan bir tane olmak üzere toplam 5 adet çimento örneği hazırlanmıştır. Üretilen katkılı ve katkısız çimentoların cinsleri ve kodları çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4 Üretilen katkılı ve katkısız çimentoların cinsleri ve kodları

Örnek No	Örnek bileşimi	Örnek kodu
1	Portland Çimentosu (PÇ 42,5 R)	OPC
2	% 20 tras 1 katkılı çimento	T1KÇ
3	% 20 tras 2 katkılı çimento	T2KÇ
4	% 20 tras 3 katkılı çimento	T3KÇ
5	% 20 tras 4 katkılı çimento	T4KÇ

3.2.2 Hammaddelere uygulanan deneyler

Deneyler TS EN 196-6 [47] “Çimento Deney Metotları” standardına göre hazırlanmış ve etüvde kurutulmuş örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir

3.2.2.1 Kimyasal analizler

Çimento, katkılı çimento ve puzolanların kimyasal analizleri (XRF) spectro X-LAB 2000 X-Ray spektrometresi ile D.P.Ü. Seramik Mühendisliği laboratuvarlarında yapılmıştır. Puzolanların reaktif SiO₂ (RS) deneyi ise HCl (%36) ve KOH (%37) kullanılarak TS EN 196-2’e göre Sanko Bartın Çimento Fabrikasında yapılmıştır. Puzolanların ve referans çimentonun ve katkılı çimento örneklerinin kimyasal analizleri deneysel çalışmalar kısmında verilmiştir.

3.2.2.2 Fiziksel analizler

Fiziksel analizlerden çimento incelik tayini deneyi, TS EN 196-6 [47] “Çimento Deney Metotları –Bölüm 6: incelik tayini” standardına göre yapılmıştır. Elek analizleri Hosokowa-Alpine Air Jet Sieve 200 LS-N model cihazla Bartın Çimento Fabrikasında yapılmıştır.

Örnekler, $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ' de kurutulularak 0,1 duyarlıkta elektronik terazide 20 g. tartılarak alınmıştır. 20 g'lık örneklere, ayrı ayrı 45 μm , 90 μm eleklerde 2500 Pa emiş gücü 3 dakika süre ile uygulanmıştır. Eleme işlemi sonunda, elekler üzerinde kalan miktarlar her seferinde tartılarak kaydedilmiştir. Elek üzerinde kalanlar, bir sonraki elek üzerine aktarılarak işleme devam edilmiş ve örneklerin tane büyüklükleri tespit edilmiştir [47]. Ayrıca Çimento ve puzolanların d10, d45 ve d90 tane çapında tane boyut analizleri Malvern Hydro 2000 G marka cihaz ile yaş metod uygulanarak Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında yapılmıştır.

Özgül yüzey tayini Toni Technic marka 6565 model Blaine cihazı ile TS EN 196-6 "Çimento Deneysel Metotları" standardına göre Bartın Çimento Fabrikasında yapılmıştır.

Özgül ağırlıkları Quantachrome marka MVP-3 model piknometre cihazı ile Bartın Çimento Fabrikasında belirlenmiştir.

3.2.2.3 Moleküler yapı analizleri

Referans çimento ve puzolanlar ile hidrasyon sonrası elde edilen katkılı çimento örneklerinin kafes ve moleküler yapısının belirlenmesi için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri yapılmıştır. Bu testler Bruker marka Vertex 70 model FT-IR cihazı kullanılarak D.P.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Testlerde kullanılan örnekler 45 μm boyutlarının altına öğütülerek cihazın ATR ünitesine direkt yerleştirilmiş ve 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında değerleri ölçülmüştür.

3.2.2.4 Mineralojik analizler

Referans çimentonun, puzolanların ve hidrasyon sonrası elde edilen katkılı çimento örneklerinin mineralojik analizi, Rikagu marka miniflex model XRD (X-Işınları difraksiyonu) cihazı ile $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak $10-70^{\circ}$ açı aralığında $1^{\circ}/\text{dk}$ çekim hızı ile D.P.Ü. Seramik Mühendisliği laboratuvarında belirlenmiştir.

3.2.2.5 Mikro yapı analizleri

Hidrasyon sonrası elde edilen referans ve katkılı çimento pastalarının 2,7 ve 28'inci hidrasyon günlerindeki mikro yapıları Dokuz Eylül Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarında JSM-6060 model JEOL marka SEM ile yapılmıştır.

3.2.2.6 Elektrokinetik analizler

Elektrokinetik analizlerde ζ potansiyel tekniği kullanılmıştır. Bu analizler Zetasizer⁺ marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. Deneyleerde maximum 45 μm tanecik çapına sahip OPC ve Tras örnekleri kullanılmıştır. Her örnekten ayrı ayrı 0,2 g alınarak 50 ml saf su içinde 20 dakika karıştırılarak NaOH ile pH'ları ayarlanmıştır. Çalışılan her pH değerinde 20 adet taneciğin hareket hızları cihaz tarafından Smoluchowski denklemine göre hesaplanarak ζ potansiyel değerlerine dönüştürülmüştür [48].

3.2.2.7 Temas açısı ölçümleri

Katı sıvı arasındaki temas açılarının belirlenmesi işlemi hidrofobik-hidrofilik yüzey özelliklerinin önemli olduğu çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılan özel bir yöntemdir.

Bu çalışmada temas açısı ölçümleri, ince tabaka ıslatma (Thin Layer Wicking, TLW) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Van Oss tarafından geliştirilen bu yöntemde kapiler yükselme metodunda olduğu gibi Washburn eşitliğinden faydalanılarak temas açıları hesaplanmaktadır. Temas açısı ölçümleri çimento ve puzolanların her birisi için, mineral yüzeyleri herhangi bir kimyasal reaktifle aktive edilmeden hesaplanmıştır [49].

Çimento ve puzolanların sıvı süspansiyonları, öğütülmüş belirli miktar örneğin saf su içerisinde dağıtılması ile hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyonlarda en uygun pulp yoğunluğunun ağırlıkça %3 katı olduğu yapılan denemeler sonucunda belirlenmiştir. Hazırlanan solüsyonlardan yaklaşık 4 mL kadarı pipet yardımıyla alınarak mikroskop camları (2.5-7.5 cm) üzerine homojen ince bir tabaka oluşturacak şekilde yayılmıştır. Böylece mikroskop camları ince bir mineral tabakası ile kaplanmıştır.

Tane ile kaplı örnekler 18 saat boyunca oda sıcaklığında, daha sonra da 2 saat 105 °C etüvde kurutulmuştur. Böylece ölçümlerde hatalara neden olabilecek taneler arasında oluşan porlardaki su yapıdan uzaklaştırılmıştır. Bunu takiben tane kaplı mikroskop camlarının soğutma işlemi nem kapmamaları için havası çekilmiş bir desikatörde diğer işlemlere geçilene kadar bekletilmiştir [49].

İnce bir tabaka ile kaplanmış mikroskop camları dikey şekilde hazırlanan düzenek yardımıyla apolar ve polar sıvılara yaklaşık 5 mm sıvı içine girecek şekilde daldırılmıştır.

Daldırma işleminden önce tane kaplı mikroskop camları, kapalı bir kapta daldırılacakları sıvıların buharında yaklaşık 1 saat, yayılma basıncını dengelemek amacıyla bekletilmiştir. Mikroskop camları sıvılara daldırıldıklarında, taneler arasındaki boşluklarda

ilerleyen sıvı 1 ile 3 cm arasında gözlenmiş ve zamana göre aldığı yol (h) kaydedilmiştir. Her bir sıvı için testler en az üç kez tekrar edilmiştir. Tüm deneyler 21 ± 2 °C oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

1980'ler de Van Oss, katı yüzey serbest enerjisini, yüzey gerilimleri bilinen sıvılar yardımıyla Lifshitz Vander Walls (γ_{LW}) ve polar (γ_{AB}) etkileşimlerinin toplamı şeklinde hesaplamıştır. Van Oss, Chaudry ve Good eşitliği (OCG) kullanılarak toz haldeki mineral yüzeylerinin serbest enerjileri, bilinen temas açısı değerlerinden faydalanılarak hesaplanabilmektedir [49]. Dolayısı ile temas açılarından yararlanılarak katıların serbest yüzey enerjilerinin belirlenmesi mümkündür.

Bu eşitlik, γ_{LW} (Lifshitz Van der Walls etkileşimi), γ_s^+ (elektron alma) ve γ_s^- (elektron verme) gibi enerji bileşenlerini de içerdiğinden katı yüzeyinin serbest enerjisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu bileşenlerin belirlenmesi için yüzey enerjisi bilinen sıvılardan ve temas açısından faydalanılmıştır. Burada kullanılan sıvıların γ_{LW} , γ_s^+ ve γ_s^- değerleri bilindiğinden OCG denkleminde bilinmeyen sadece üç bileşen kalacaktır (γ_{LW} , γ_s^+ ve γ_s^-). Bu üç bilinmeyen için üç farklı sıvıdan (su, etilen glikol, bromonaptelen) elde edilen sonuçlar üç denklem ile çözümlenerek katı yüzeyinin serbest enerjisi Lifshitz Van der Waals ve asit- baz enerjilerinin toplamı olarak hesaplanmıştır [49].

3.2.3 Çimento pasta örneklerinin hazırlanması

Çalışmada kullanılacak olan referans ve katkıli çimentolar, ayrı ayrı 20'şer g ağırlıklarda tartılarak su/çimento (s/ç) oranı %50 olmak üzere hazırlanmıştır.

2, 7 ve 28 gün hidrasyon süresine göre örnekler kalıplardan çıkarılarak 2 saat 60°C' de etüvde bekletilmiş ve boyunca hidrasyona tabi tutularak referans ve katkıli çimento hamuru örnekleri oluşturulmuştur. Hidrasyon sonrası sertleşen örnekler daha sonra agat havanda toz haline getirilerek katkıli çimento hamuru karakterizasyon testleri yapılmıştır. Bütün örnekler her analiz için ayrı ayrı hazırlanmıştır.

3.2.4 Çimento pastalarına uygulanan deneyler

Çimento ve suyun oluşturdukları karışıma çimento hamuru denilmektedir. Bu kısımda Laboratuarda üretilen çimentoların normal kıvam, priz süresi ve hacim genişmesi deneylerinden bahsedilmiştir.

3.2.4.1 Normal kıvam deneyi

Normal kıvam tayini, TS N 196-3 [50] “Çimento Deney Metodları” standardına göre yapılmıştır. Normal kıvam, Vicat aleti sondasının serbest bırakıldığı andan itibaren 30 saniyede çimento hamuru içerisine, 5-7 mm uzaklıkta kalıncaya kadar batabilmesini sağlayan kıvamdır.

Deney 20 ± 2 °C sıcaklıkta ve bağıl nemi %65 olan bir laboratuvar ortamında yapılmıştır. 0,1 g hassasiyete sahip terazide tartılan 500 g çimento, sert lastikten yapılmış bir Vicat kalıbına konulmuştur (Vicat kalıbı; derinliği $40,0 \pm 0,2$ mm; üst iç çapı 70 ± 5 mm ve alt iç çapı 80 ± 5 mm olan kesik koni şeklindedir). Çimentonun içine 125 g saf su ilave edilmiştir. Karışım iyice yoğrularak bu işleme 3 dakika devam edilmiştir. Bu işlemden sonra çimento hamuru 1 dakika içerisinde hafifçe yağlanmış olan Vicat halkası içine yerleştirilmiş ve fazla olan çimento hamuru sıyrılıp düzgün bir yüzey elde edilmiştir. Daha sonra Vicat sondası üst seviyeye 1 mm kalacak şekilde indirilerek hamur içerisine serbest bırakılmıştır. Sondanın çimento hamuruna 5-7 mm kaldığı an normal kıvam olarak belirlenmiştir. Deney boyunca aletin sarsıntıya maruz kalmaması sağlanmıştır [50].

Normal kıvam tayini; Atom Teknik Marka Vicat aleti, Kern marka KB model hassas terazi ve atom teknik marka karıştırıcı kullanılarak Sanko Bartın Çimento Fabrikasında yapılmıştır.

3.2.4.2 Priz süresi deneyi

Priz sürelerinin tayini, TS EN 196-3 [50] “Çimento Deney Metodları” standardına göre yapılmıştır. Deney 20 ± 2 °C sıcaklıkta ve bağıl nemi %65 olan bir laboratuvar ortamında yapılmıştır. Normal kıvam tayini için hazırlanan hamur Vicat halkası içine yerleştirilmiştir. Priz başlama süresi için iğne her 10 dakikada bir hamura batırılmıştır. İğnenin bir defa girmiş olduğu yere bir daha girmemesine dikkat edilerek çimento hamuruna batan iğne, cam levhaya 4 ± 1 mm uzaklıkta kaldığı ana kadar geçen süre en yakın 5 dakikaya yuvarlatılarak priz başlangıç süresi sayılmıştır. Priz başlangıcından sonra iğne her 15 dakikada bir batırılmıştır. Vicat iğnesinin ilk 0,05 mm kadar battığı an ile sıfır olarak kabul edilen zaman, en yakın 15 dakikaya yuvarlatılarak priz sonu süresi olarak tayin edilmiştir [50]. Priz başlama ve sona erme süreleri Atom Teknik Marka Vicat halkası, sondası ve iğnesi kullanılarak Bartın Çimento Fabrikasında yapılmıştır.

3.2.4.3 Hacim genleşme deneyi

Hacim genleşme tayini TS N 196-3 [50] “Çimento Deney Metodları” standardına göre yapılmıştır. Hacim genleşme deneyi için normal kıvam tayininde hazırlanan hamur kullanılmıştır. Hafif yağlanmış Le Chatelier kalıbı yine hafif yağlanmış olan plakanın üzerine konup, sıkıştırmaksızın veya vibrasyon yapmaksızın harç ile doldurulmuş ve düz kenarlı bir spatül kullanarak üst yüzeyin seviyesi ayarlanmıştır. Doldurma sırasında kalıbın yarık kısmının açılmaması için uygun bir lastik bantla tutturulmuştur. Kalıbın üstü hafif yağlanmış plaka ile örtülmüştür ve bütün cihaz hemen rutubet dolabına konmuştur. Burada $24 \pm 0,5$ saat $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de ve %98 bağıl nemde muhafaza edilmiştir. $24 \pm 0,5$ saatlik süre sonunda gösterge uçları arasındaki mesafe (A) en yakın 0,5 mm'ye yuvarlatılarak ölçülmüştür. Sonra kalıp (30 ± 5) dakika içinde kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp su banyosu kaynama sıcaklığında ($3 \text{ saat} \pm 5$ dakika) bekletilmiştir. Kaynama süresi sonunda gösterge uçları arasındaki mesafe (B), en yakın 0,5 mm'ye yuvarlatılarak ölçülmüştür. Kalıbın (20 ± 2) $^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğuması beklenmiştir. Gösterge uçları arasındaki mesafe (C), en yakın 0,5 mm'ye yuvarlatılarak ölçülmüştür. Her örnek için (A) ve (C) ölçümleri kaydedilip (C-A) farkı hesaplanmıştır. (C-A)'nın iki değerinin ortalaması en yakın 0,5 mm'ye yuvarlatılarak toplam hacim genleşmesi elde edilmiştir [50]. Hacim genleşme deneyi Atom Teknik Marka Le Chatelier kalıbı kullanılarak Bartın Çimento Fabrikasında yapılmıştır.

3.2.5 Çimento pastalarının hidrasyon gelişimi

Çalışmada kullanılacak olan referans ve katkıli çimentolar, ayrı ayrı 20'şer g ağırlıklarda tartılarak su/çimento (s/ç) oranı %50 olmak üzere hazırlanmıştır. 2, 7 ve 28 gün hidrasyona tabi tutularak referans ve katkıli çimento pastası örnekleri oluşturulmuştur.

Hidrasyon süresine göre örnekler kalıplardan çıkarılarak 2 saat 60°C 'de etüvde bekletilmiş ve hidrasyon sonrası sertleşen örnekler daha sonra agat havanda toz haline getirilerek katkıli çimento pastası karakterizasyon testleri yapılmıştır.

3.2.5.1 XRD ile hidrasyon gelişimi

Çimento pastalarının XRD ile hidrasyon gelişimi XRD cihazı ile Cu K_α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak Ham, 2, 7 ve 28 hidrasyon gününde belirlenmiştir.

3.2.5.2 FT-IR ile hidrasyon gelişimi

Çimento pastalarının FTIR ile hidrasyon gelişimi Buruker marka Verteks 70 model FT-IR cihazı ile 400-4000 cm^{-1} dalga sayısında Ham, 2, 7 ve 28 hidrasyon gününde belirlenmiştir.

3.2.5.3 SEM ile hidrasyon gelişimi

Çimento pastalarının 2, 7 ve 28. gündeki mikro yapı çalışmaları farklı büyütme oranlarında Dokuz Eylül Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarında JSM - 6060 JEOL marka SEM ile yapılmıştır.

3.2.6 Çimento harçlarına uygulanan deneyler

Çimentoların basınç mukavemeti deneyleri, TS 196-1'e [45] uygun 40x40x160 mm boyutlarında üçlü çelik harç kalıpları kullanılarak yapılmıştır. Deney yapılan odanın neminin %50-60 arasında olmasına dikkat edilmiştir. Mukavemet deneyleri için 225 ml su örnek kabına konulmuş ve 450 g çimento tartılarak üzerine eklenmiştir.

Alet otomatik programda çalıştırdıktan bir dakika sonra 1350 g kum, hacim üzerine toplam bir dakikayı geçmeyecek şekilde ilave edilmiştir. Alet otomatik programını tamamladıktan sonra harcın yarısı kalıba dökülmüş ve kalıp şok tablasına yerleştirilmiştir. Şok cihazı 1 dakika içinde 60 vuruş yapacak şekilde çalıştırılmıştır. Sonra kalan harcın tamamı kalıbın içine boşaltılarak şok cihazı, tekrar 1 dk içinde 60 vuruş yapacak şekilde çalıştırılmıştır.

Kalıp fazlası master ile sıyrılıp kalıp üzeri cam plaka ile örtülerek etiketlenmiş ve %90 nemli rutubet dolabında 24 saat bekletilmiştir. Kalıplar söküldükten sonra örnekler kür suyu sıcaklığı $20 \pm 1^\circ\text{C}$ olan kür havuzlarında basınç mukavemeti deneyi uygulanıncaya kadar bekletilmiştir [45].

Çimento harç örneklerinin basınç dayanımları 2, 7 ve 28 gün sonra TS-EN 196-1'e göre Atom-Technik marka cihaz kullanılarak Bartın Çimento Fabrikasında belirlenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

4.1 Hammaddelere Uygulanan Deneyle

Bu bölümde; hammaddelerin karakterizasyonu; çimento hamuru örneklerine uygulanan deneyler ve mukavemet deneyleri olmak üzere başlıca üç bölümden oluşmaktadır. Hammaddelere kimyasal, fiziksel, mineralojik, moleküler ve zeta potansiyel analizleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçları gösterir çizelge ve şekiller analizlerin takip eden bölümlerinde verilmiştir.

4.1.1 Kimyasal analizler

Deneylelerde kullanılan hammaddelerden klinker, alçıtaşı ve OPC'nin kimyasal analizleri Çizelge 4.1'de, puzolanların ve puzolan katkılı çimentoların kimyasal analizi Çizelge 4.2'de, verilmiştir.

Çizelge 4.1 Referans PÇ 42,5 çimentosunun kimyasal analizi

Malzemelerin Kimyasal Kompozisyonu (%)	Klinker	Alçı taşı	OPC
SiO ₂	20,73	4,12	21,30
Al ₂ O ₃	3,40	-	3,56
Fe ₂ O ₃	2,99	0,17	2,70
CaO	63,43	32,62	63,58
MgO	0,19	0,28	0,54
K ₂ O	0,81	0,04	0,81
Na ₂ O	-	-	-
Mn ₂ O ₃	0,05	0,01	0,05
SO ₃	0,86	37,6	3,89
TiO ₂	0,22	-	0,22
Cl	0,00	-	0,02
L. O. I.	7,29	25,14	3,31
Reaktif SiO ₂ (wt. %)			
Mineralojik kompozisyon(wt. %)			
C ₃ S	59, 86		51, 93
C ₂ S	15, 83		20, 64
C ₃ A	11, 23		9, 77
C ₄ AF	8, 20		8, 04

Bütün trasların ana bileşenleri SiO₂ ve Al₂O₃ bileşikleridir. Minor elementler açısından değerlendirildiğinde bütün traslarda % K₂O değerleri % Na₂O değerlerinden daha yüksektir. T1

trasında ağırlıkça $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı (S/A) 5,64 dür ve kızdırma kaybı değerleri açısından diğerlerinden daha yüksek bir değer almıştır. T2 trasında S/A oranı 5,62 dir % K_2O 4,03 değeri ile diğer tas örneklerine göre K^+ iyonlarınca zengin olduğunu göstermektedir. T3 trasında S/A oranı 5,96' dir ve bu trasın % SiO_2 değeri diğerlerinden daha yüksektir. T4 trasında S/A oranı 4,19 olup diğerlerine oranla en küçük değer bulunmuştur. Ayrıca bu tras % Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve CaO açısından diğerlerinden oldukça farklıdır.

Trasların RS% (reaktif SiO_2 %) değerleri, S/A oranına bağlı olarak artış göstermektedir. Örneğin T4'ün RS% oranı baz alındığında T1 trasında 1,35, T2 trasında 1,34, T3 trasında 1,42 kat daha fazla RS bulunmaktadır.

Çizelge 4.2 Tras ve tras katkılı çimentoların kimyasal analiz sonuçları

Kimyasal bileşen	Traslar				Tras katkılı çimentolar			
	T1	T2	T3	T4	T1KÇ	T2KÇ	T3KÇ	T4KÇ
SiO_2	67,65	66,14	68,57	61,26	33,94	33,42	33,93	31,81
Al_2O_3	12,00	11,77	11,51	14,63	5,89	5,85	5,64	6,50
Fe_2O_3	2,64	5,29	3,05	5,93	2,66	2,95	2,82	3,49
CaO	2,43	2,53	2,67	4,39	50,84	49,47	50,62	50,95
MgO	1,45	1,48	1,40	1,62	0,82	0,73	0,77	0,90
K_2O	2,95	4,03	3,69	2,92	2,29	1,52	1,46	1,29
Na_2O	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn_2O_3	0,03	0,05	0,03	0,09	0,05	0,05	0,05	0,06
SO_3	0,07	0,08	0,05	0,17	3,22	3,23	3,15	3,41
TiO_2	0,23	0,41	0,35	0,61	0,24	0,26	0,27	0,34
Cl ⁻	-	-	-	-	0,01	0,01	0,01	0,01
K.K	10,52	8,19	8,65	8,39	0,04	2,49	1,28	1,22
Reaktif SiO_2	54,40	33,63	49,69	26,00	-	-	-	-

Katkılı çimentoların kimyasal yapısı ise OPC ve kullanılan trasın kimyasal analizleri ile uyumlu olarak değişmiştir (Çizelge 4.2).

4.1.2 Fiziksel analizler

Deneylerde kullanılan hammadde örnekleri aynı sürelerde öğütülmelerine rağmen partiküllerin ortalama çapları birbirlerinden farklı değerler almıştır (Çizelge 4.3). 10 μm partikül büyüklüğünde T4, 45 μm T2 ve 90 μm T4 trası diğerlerinden daha kolay

öğütülmüşlerdir. OPC 10 ve 45 µm partikül büyüklüğünde diğerlerinden daha zor öğütülmesine rağmen 90 µm partikül büyüklüğünde T3 trası daha kolay öğütülmüştür. Ham örneklerin öğütülmesinde mineralojik bileşim etkili olmuştur (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.3 Referans çimento ve puzolanların ortalama boyut değerleri (µm)

Örnek	d10	d45	d90
OPC	2,76	16,62	39,77
T1	1,42	6,16	30,57
T2	1,30	6,00	30,43
T3	1,75	7,26	26,92
T4	1,12	14,65	39,80

Çizelge 4.4 Traslarn fiziksel özellikleri(wt. %)

Katkılar	Partikül Boyut aralığı (elek üstü), %			Özgül yüzey, (cm ² /g)	Özgül ağırlık, (g/cm ³)
	> 45µm	> 90 µm	> 200 µm		
T1	8,4	0,3	-	9660	2,10
T2	22,9	0,0	-	5930	2,29
T3	47,8	0,6	-	4433	2,29
T4	26, 1	3,0	0, 5	4375	2,75

Katkılı çimentoların fiziksel özellikleri incelendiğinde OPC ve tras etkileşimleri sonucunda öğütülebilirlik değişmektedir. T2KÇ çimentosu T1KÇ ve T3KÇ çimentosuna göre daha kolay öğütülmesine rağmen özgül yüzeyi düşük ve özgül ağırlığı daha yüksektir. T4KÇ çimentosu ise diğer 3 trasan daha farklı öğütülebilirlik değerleri sergilemiştir (Çizelge 4.5).

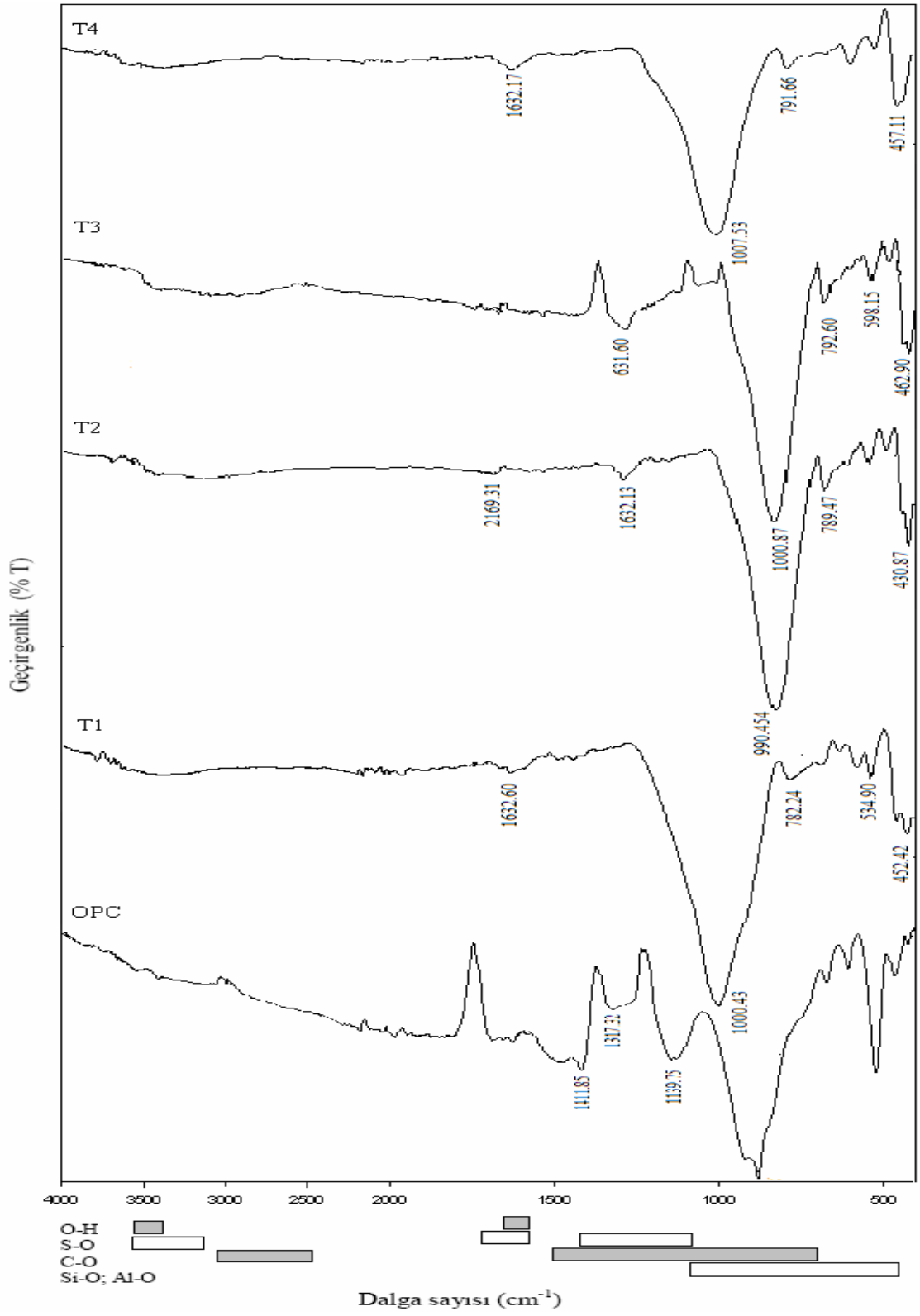
Çizelge 4.5 Katkılı çimentoların fiziksel özellikleri(wt. %)

Çimentolar	Partikül Boyut aralığı (elek üstü), %			Özgül yüzey, (cm ² /g)	Özgül ağırlık, (g/cm ³)
	> 45µm	> 90 µm	> 200 µm		
OPC	6,00	0,80	-	3115	3,17
TKÇ1	7,10	0,50	-	5802	2,70
TKÇ2	5,50	0,20	-	5163	2,74
TKÇ3	7,60	0,40	-	5840	2,72
TKÇ4	10,80	0,80	0,10	3320	3,04

4.1.3 Moleküler yapı analizleri

FT-IR spektroskopisi OPC ve pozolanların kafes ve moleküler yapılarını belirlemek için kullanılmıştır. Katı kafeslerini oluşturan atomların titreşimleri $400-1600\text{ cm}^{-1}$ de, moleküler titreşimler ise $1600-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülmektedir (Şekil 4.1).

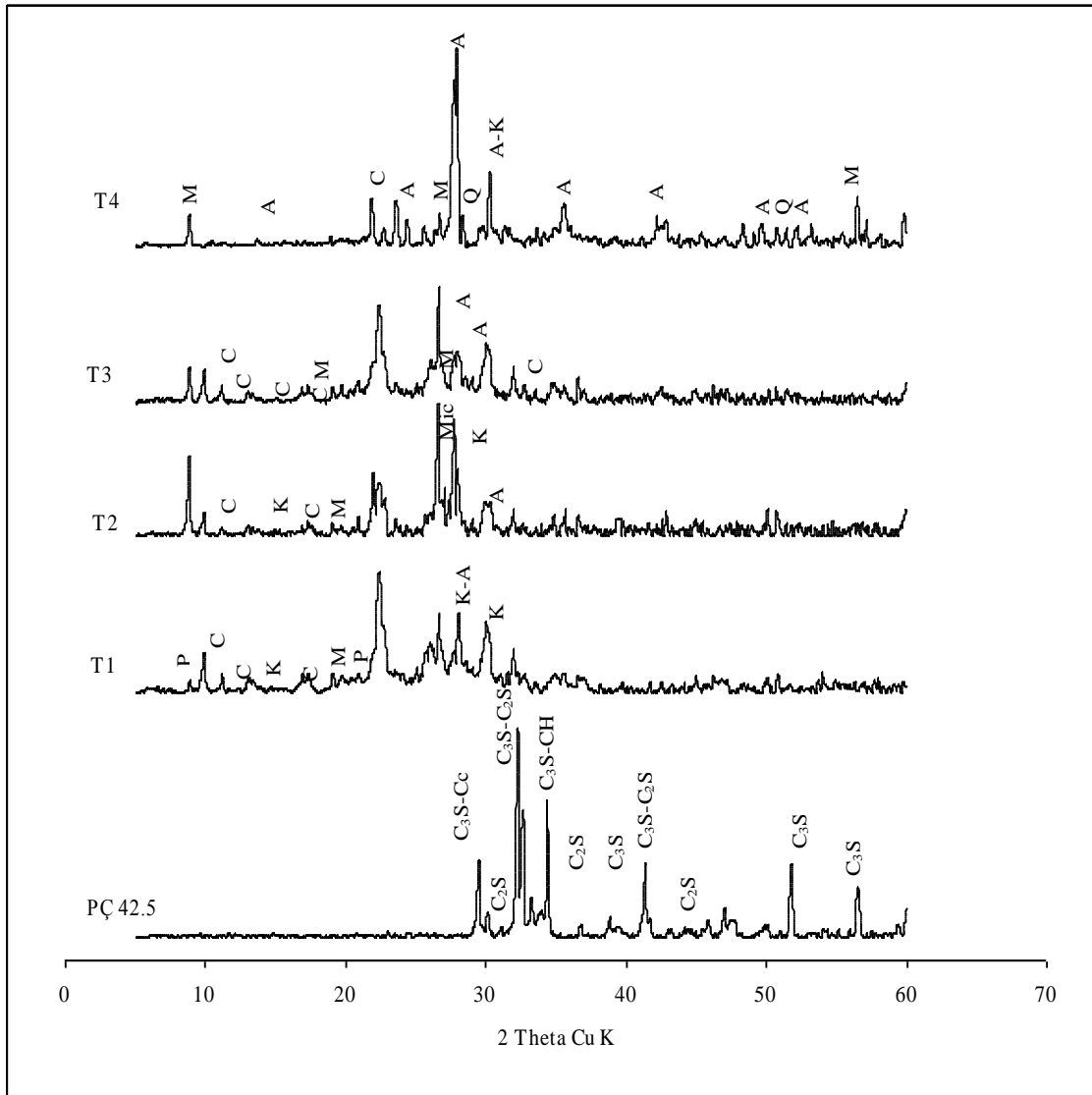
Hammaddelerin FT-IR analizi sonuçlarına göre kafes yapılarındaki Si-O bağları 990 [51] ve 1043 [52] cm^{-1} dalga sayısında simetrik titreşimler şeklindedir. Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağları ise $457, 462, 430, 452$ ve 418 cm^{-1} [53] simetrik titreşimler yapmaktadır. Yapılarda Si-O-Si bağları chain (tetrahedra) ve cyclic şeklinde görülmüştür. Yapılarda Al-O-Al bağları $791, 792, 789, 782$ ve 664 cm^{-1} [54,55] simetrik titreşimler göstermektedir. 3300 cm^{-1} bölgesi ise hammaddelerin yüzey alanına bağlı olarak pik vermiştir.



Şekil 4.1 OPC ve puzolanların FT-IR analizleri.

4.1.4 Mineralojik analizler

Hammaddelerin mineralojik yapısını belirleyen XRD sonuçlarına göre OPC klinker mineralleri olan Alit ve Belit'den oluşmaktadır. Kimyasal analiz sonuçlarından hesaplanan mineralojik yapıya göre, yapıda ayrıca felit (C_3A) ve selit (C_4AF) mineralleri bulunmasına rağmen XRD analizinde görülmemiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 OPC ve puzolanların XRD analizleri

C (klinoptilolit) $KNa_2Ca_2(Si_{29}Al_7)O_{72} \cdot 24H_2O$

Çizelge 4.6 Hammaddelerin mineralojik yapısı

Mineral	Sembol	Formül	OPC	Tras 1	Tras 2	Tras 3	Tras 4
Alite	C ₃ S	3CaOSiO ₂	+				
Belite	C ₂ S	2CaOSiO ₂	+				
Anortit	A	(Ca,Na)(Al,Si) ₂ Si ₂ O ₈		+	+	+	+
Klinoptilolit	C	KNa ₂ Ca ₂ (Si ₂₉ Al ₇)O ₇₂ .		+	+	+	
Kalsit	Cc	CaCO ₃	+				
Kuvars	Q	SiO ₂		+	+	+	+
Kyanit	K	Al ₂ SiO ₅		+	+		
Mikroklin	Mic	KAlSi ₃ O ₈			+		
Muskovit	M	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂			+	+	+

Bütün trasların kristal yapısı alümina silikatların Na⁺, K⁺ ve Ca²⁺ elementleriyle oluşturduğu minerallerden oluşmaktadır (Çizelge 4.6).

T1 trası Anortit, Klinoptilolit, Kuvars ve Kyanit minerallerinden oluşmaktadır. T2 trasının mineralojik yapısı T1 trasına benzemekle birlikte yapıda mikroklin ve Muskovit mineralleri bulunmaktadır bunun nedeni kimyasal analizden görüleceği gibi yapıdaki K₂O miktarının fazlalığıdır (Çizelge 4.6).

T3 trasını T1 trasından farkı yapısında Kyanit minerali yerine Muskovit bulunmasıdır. T2 trasında potasyum muskovit ve mikroklin minerallerine dağılmışken T3 trasında sadece muskovit mineralinin yapısında yer almıştır. T4 trası ise anortit kuvars ve muskovitten oluşmakta diğer 3 trasın aksine yapısında klinoptilolit içermemektedir.

4.1.5 Mikro yapı analizleri

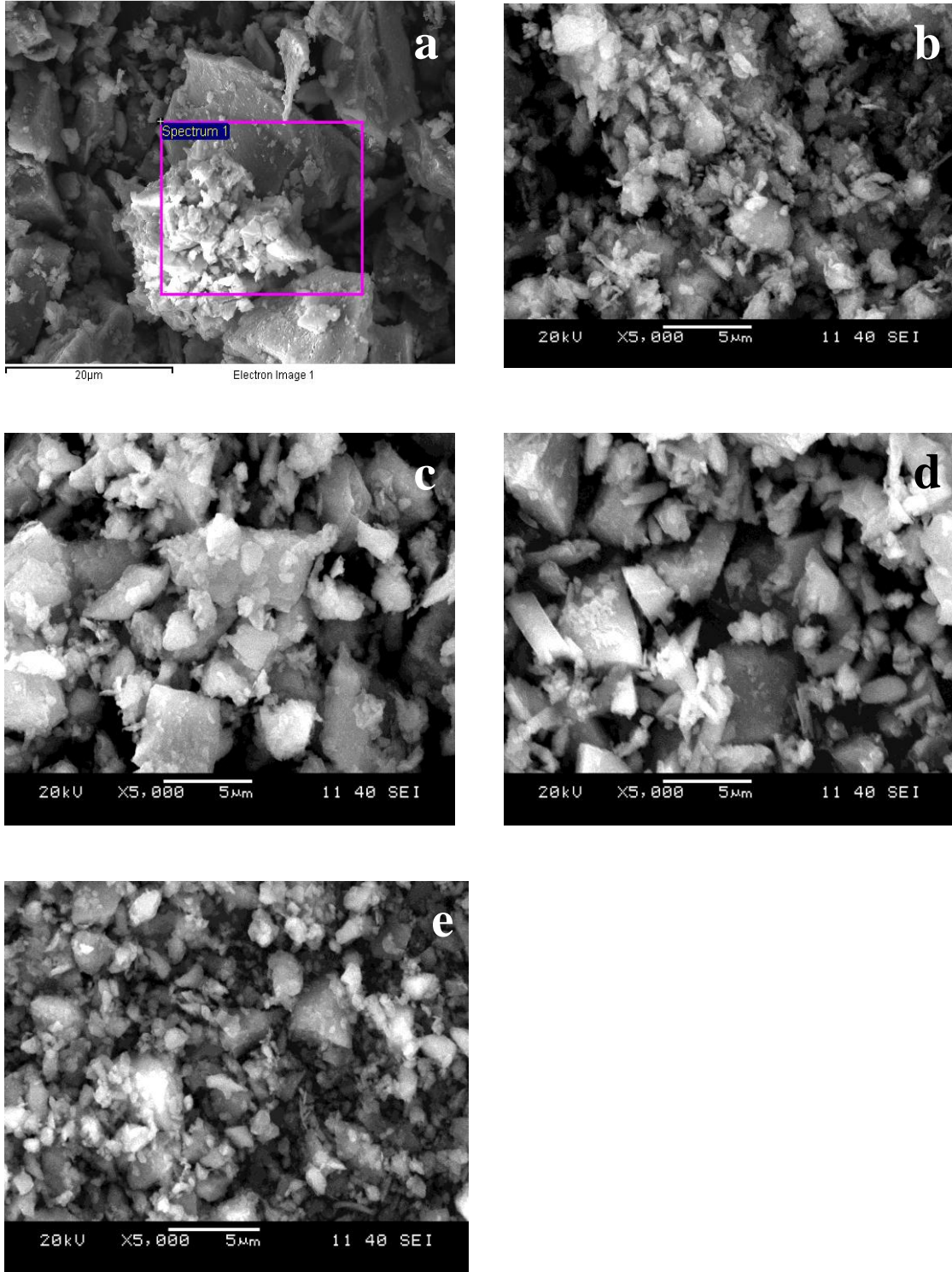
Referans çimento ve puzolanların mikro yapı görüntüleri ve EDX element analizleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Hammaddelerin mikro yapısı XRD sonuçlarını desteklemektedir.

OPC'nin mineralojik yapısında büyük ve çok köşeli alit kristalleri ve yuvarlak şekilli belit kristalleri göze çarpmaktadır. OPC'nin mikro yapı görüntüsüne EDX analizi yapıldığında alit kristallerinin üstüne çökelmiş CaO kristalleri görülmektedir(Şekil 4.3).

T1 trasının mineralojik yapısı Anortit, Klinoptilolit, Kuvars ve Kyanit minerallerinden oluşmaktadır mikro yapı incelendiğinde yapıda çok köşeli klinoptilolite minerali ve uzun çubuklar şeklinde anortit ve yumru şeklinde kuvars mineralleri görülmektedir.

Aynı yapının EDX analizi ise Si, Al, Ca ve K atomlarınca zengin yapısı bunu doğrulamaktadır. T2 trasının mikro yapısı T1 trasının mikro yapısına benzemekle birlikte daha büyük ve çok köşeli yapılar hakimdir.

EDX analizinin Ca ve Si elementlerince oluşması nedeniyle yüzeyde anortit mineralinin yoğun bir şekilde görüntülediği söylenebilir. T3 trasında ise EDX analizi sonuçlarına göre mikro yapının yoğun muskovit taneciklerinden oluştuğu ayrıca anortit ve klinoptilolit mineralleri göze çarpmaktadır. T4 trası ise anortit kuvars ve muskovit kristalleri görülmektedir.



Şekil 4.3 Ham örneklerin mikro yapıları OPC (a), T1 (b), T2 (c), T3 (d) ve T4 (e)

Çizelge 4.7 SEM görüntülerinin EDX analizleri

Element	% ağırlık				
	OPC (a)	T1 (b)	T2 (c)	T3 (d)	T4 (e)
Si	7,78	51,75	18,59	50,58	35,54
Al	1,19	9,53	3,58	8,60	3,26
Fe	0,84	4,88	3,57	5,66	11,49
Ca	29,25	3,24	19,55	3,50	17,93
Mg	0,96	0,68	4,75	0,80	6,84
Na	-	0,43	0,16	0,27	0,54
K	0,36	5,73	0,49	6,45	0,80
O	59,63	22,64	48,16	22,68	21,92
S	-	0,29	1,05	0,11	0,17
Cl	-	0,11	0,04	0,09	0,05

SEM görüntülerine göre EDX analizi incelendiğinde yüzeylerin kimyasal yapısı belirlenmiştir. Ancak EDX ile kimyasal analiz sadece yüzeyin kimyasal analizini verdiği için hammaddelerin kimyasal analizinden oldukça farklılık göstermektedir (Çizelge 4.7).

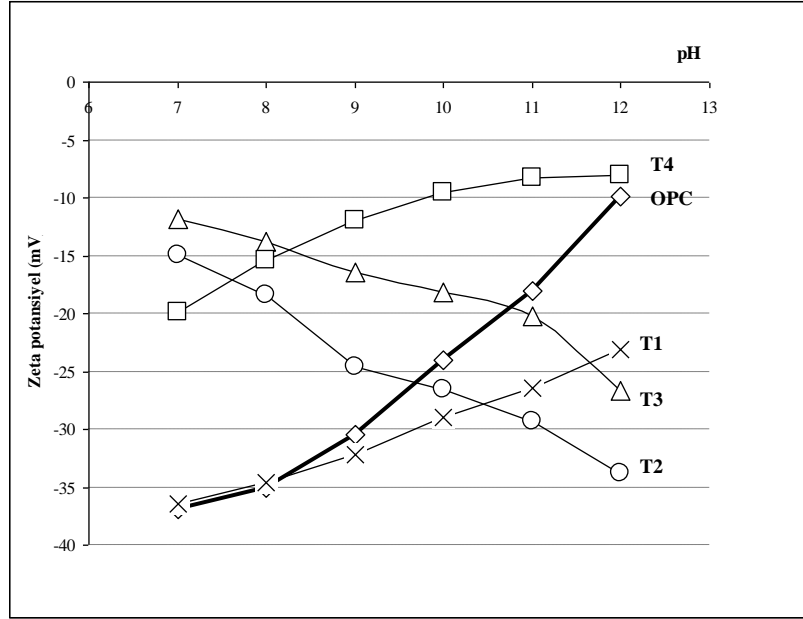
4.1.6. Elektrokinetik analizler

ζ potansiyel bir katı yüzeyine yapışmış bir sıvı tabakası ile ona değerek hareket eden sıvı tabakası arasında ölçülen elektriksel potansiyel farkıdır. Test sonuçlarına göre hammaddelerin ζ potansiyel değerleri negatiftir. OPC kristal yapısındaki Ca^{2+} iyonlarından dolayı pozitif ζ potansiyel değerleri alması beklense de alçı taşının yapısındaki SO_3^{2-} iyonlarından dolayı yük dengesinin bozulması sonucunda negatif değerler almıştır ve pH arttıkça $+\zeta$ potansiyel değerlerine doğru hareket etmektedir.

T1 trası asidik bölgeden birbirine yakın ζ potansiyeli değerlerine sahip olanlar birbirlerini elektriksel olarak iterken farklı değerlere sahip olanlar ise çekecektir. Bu nedenle OPC; T1, T2 ve T3 trasını kuvvetle çekerken T4 trasını ise itecektir. Sonuçta OPC ile T1, T2 ve T3 taneciklerinin bir araya gelmesi (kaagülasyon) T4 taneciklerine göre daha kolay gerçekleşecektir (Şekil 4.4).

Zeta potansiyel eğrilerinin oluşumunu kimyasal olarak açıklamak amacı ile kimyasal bileşenler Olan (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve CaO) ile zeta potansiyel değerlerinin regresyon analizi

yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre bütün bileşenler nötr bölgede regrasyon katsayısı verirken bazik bölgede sadece SiO₂ ve CaO regrasyon katsayısı vermiştir bu durum zeta potansiyel oluşumunda bu bileşenlerin etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4 OPC ve puzolanların pH'a bağlı zeta potansiyeli değişimi

SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO ve SO₃ artan pH ile birlikte zeta potansiyele etki etmektedir. Fe₂O₃ ise pH 8-9 aralığında etkili olsada etkisi ihmal edilebilir. K₂O ise pH 7 ve 12 bölgelerinde etkilidir.

pH 7 değerinde K₂O değerinin Regrasyonu yüksek olması T2 ve T3 traslarının zeta potansiyelini pozitif yakın bir hale getirmesini açıklamaktadır. pH 8 değerinde ise yüksek regrasyon bulunmadığından geçiş bölgesi olarak tanımlanmıştır. pH 9 bölgesinde CaO nun yüksek regrasyonu nedeniyle yüksek oranda CaO içeren T4 trası pozitif zeta potansiyeli vermektedir (Çizelge 4.2). pH 10 değerinde ise CaO ve MgO potansiyeli pozitifleştirirken SiO₂ ve Al₂O₃ ün devreye girmesiyle bu iki bileşene sahip olan trasların potansiyeli negatifleşmiştir. pH 11 ve 12 değerlerinde ise K₂O ve SO₃ değerleride devreye girmektedir. Ancak K₂O pH 7 deki davranışından saparak potansiyeli bu pH aralığında negatifleştirmektedir. Zeta potansiyelin pH 12 değerinde negatifleşmesinin en önemli etkeni olarak K₂O nun aktifleşmesi olduğu söylenebilir. T4'ün bu bölgede pozitif Zeta potansiyel vermesinin nedeni CaO, MgO' dur.

Çizelge 4.8 Hammadde bileşenlerinin Zeta potansiyel değerlerine göre Regrasyon analizi (OPC hariç)

Hammadde bileşenleri	Zeta Potansiyel					
	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
SiO ₂	0,00	0,10	0,33	0,50	0,56	0,60
Al ₂ O ₃	0,01	0,06	0,35	0,60	0,75	0,85
Fe ₂ O ₃	0,17	0,30	0,30	0,28	0,20	0,12
CaO	0,02	0,20	0,59	0,81	0,88	0,80
K ₂ O	0,51	0,20	0,00	0,10	0,31	0,70
SO ₃	0,00	0,07	0,32	0,52	0,63	0,70
MgO	0,00	0,05	0,24	0,42	0,51	0,60

Regrasyon analizine OPC nin bileşenleri dahil edildiğinde katsayılar düşmektedir bunun nedeni trasların zeta potansiyel mekanizmasının OPC nin kinden farklı olarak gerçekleşmesidir (Çizelge 4.9).

Trasların özgül yüzey ve reaktif SiO₂ gibi bileşenleri ile zeta potansiyelleri arasındaki ilişki araştırıldığında özgül yüzeyin pH 7-9 arasında regrasyon verdiği görülmektedir. Bu durum artan pH değerleri ile trasların kuvvetli bazik ortamda çözüldüğünü göstermektedir. Reaktif SiO₂ ile zeta potansiyel arasındaki ilişki ise oldukça zayıftır (Çizelge 4.10)

Çizelge 4.9 Hammadde bileşenlerinin Zeta potansiyel değerlerine göre Regrasyon analizi (OPC dahil)

Hammadde bileşenleri	Zeta Potansiyel					
	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
SiO ₂	0,35	0,33	0,15	0,01	0,07	0,38
Al ₂ O ₃	0,31	0,41	0,36	0,16	0,01	0,07
Fe ₂ O ₃	0,31	0,43	0,41	0,30	0,11	0,00
CaO	0,36	0,37	0,20	0,02	0,04	0,30
K ₂ O	0,60	0,50	0,18	0,00	0,13	0,57
SO ₃	0,37	0,37	0,21	0,03	0,04	0,30
MgO	0,35	0,41	0,29	0,09	0,00	0,15

Çizelge 4.10 Hammadde özelliklerinin Zeta potansiyel değerlerine göre Regrasyon analizi

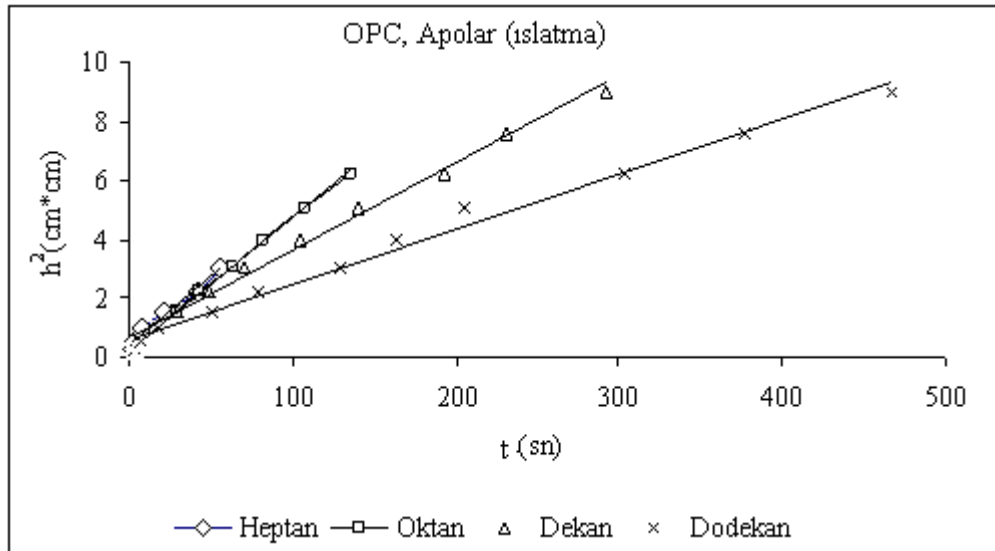
Tras	Zeta Potansiyel					
	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	Ph 12
Özgül yüzey	0,80	0,98	0,88	0,62	0,35	0,05
RS%	0,19	0,34	0,38	0,36	0,27	0,17

4.1.7 Temas açısı ölçümleri

Çimento yüzeyinin hidrofobisite şartlarını belirlemek ve puzolan katkıları ile çimentonun hidratasyon gelişimi esnasındaki puzolanların hidratasyona etkisini temas açıları ile yorumlamak amacıyla ince tabaka ıslatma yöntemi ile temas açıları ölçümü yapılmıştır.

4.1.7.1 OPC' nin apolar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri

Por çapını tespit edebilmek amacıyla, çimento ile kaplı mikroskop camları apolar sıvılara daldırılmıştır. Burada polar bir etkileşim olmadığından Washburn eşitliğinde $\cos \theta=1$ olacaktır. Şekil 4.5 heptan, oktan, dekan, dodekan için yapılan ıslatma deney sonuçlarını göstermektedir.



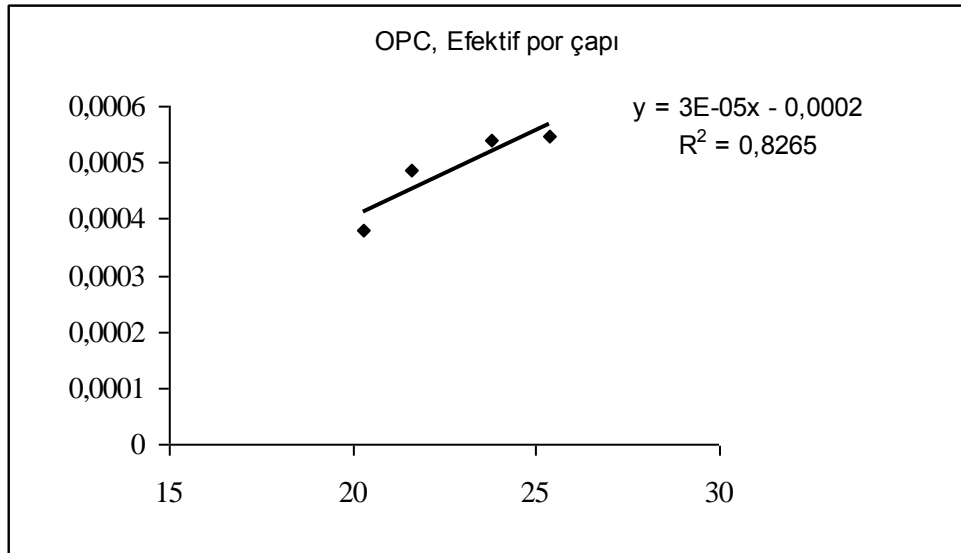
Şekil 4.5 OPC/heptan-oktan-dekan-dodekan sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları

Şekil 4.5'de görüldüğü gibi çimento için yapılan her bir ıslatma testi üç kez tekrarlanmış ve bunların ortalama eğimleri alınmıştır. Elde edilen ortalama eğimler Washburn eşitliğinde yerlerine yazıldığında, bu dört apolar sıvı için Çizelge 4.11'deki değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.11 OPC/apolar sıvılar sisteminde por çapları ve washburn eşitliği uygulaması

	$R(h^2/t)$	η (Poise)	2η	γ ($\mu J/m^2$)	$R*2\eta$
Heptan	0,046	0,0041	0,0082	20,30	0,00038
Oktan	0,045	0,0054	0,0108	21,60	0,00049
Dekan	0,030	0,0091	0,0181	23,80	0,00054
Dodekan	0,018	0,0149	0,0299	25,35	0,00055

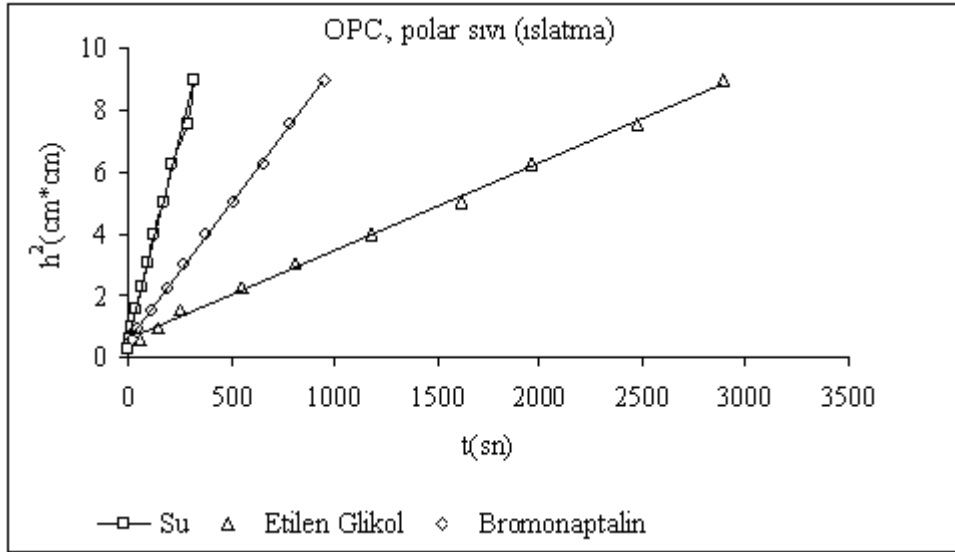
Yukarıdaki tablodan faydalanılarak R_{eff} hesaplanabilir. Bunun için γ_L 'ye karşılık gelen $R \cdot 2\eta$ değerlerinin grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi ise efektif por çapını verir (Şekil 4.6). Şekil 4.6'da elde edilen doğrunun eğimi çimento taneleri arasında oluşan boşluğun ortalama çapını yani efektif por çapını vermektedir. Efektif por çapı belirlendikten sonra, temas açısını bulmak için polar sıvılarla yapılan ıslatma deneyleri sonucunda belirlenen R_{eff} değeri Washburn eşitliğinde yerine konularak su, etilen glikol ve bromonaptelen için temas açıları hesaplanmıştır. Burada elde edilen por çapı $5 \cdot 10^{-5}$ cm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.6 OPC için efektif por çapının hesaplanması

4.1.7.2 OPC'nin polar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri

Temas açısını belirlemek ve bulunan temas açılarından faydalanılarak yüzey ve ara yüzey enerjilerini hesaplamak için çeşitli polar sıvılarla yapılan ıslatma deney sonuçları Şekil 4.7' de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 OPC/su - bromnaptalin - etilen glikol sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçlar

Polar sıvılarla yapılan ıslatma verilerinden, kullanılan polar sıvıların her biri için washburn eşitliğini kullanarak Çizelge 4.12'de temas açıları hesaplanmıştır.

Ölçülen temas açıları +/-2 sapma ile bulunmaktadır.

Çizelge 4.12 OPC/polar sıvılar sisteminden elde edilen temas açıları

Polar sıvılar	R eff, (cm)	h^2	γ , $\mu\text{J}/\text{m}^2$	η (poise)	$2.\eta$	$\cos \theta$	T (sn)	θ
Saf su	0,00003	4,00	72,80	0,01	0,02	0,29	125,00	72,96
Etilen glikol	0,00003	9,00	48,00	0,20	0,40	0,86	2888,00	30,53
Formamid	0,00003	6,57	58,00	0,05	0,09	0,75	457,00	41,25
Bromonaphtalen	0,00003	9,00	44,40	0,05	0,10	0,70	947,00	45,75

Çizelge 4.13'de herhangi bir reaktifle muamele edilmemiş toz çimentonun temas açısı dört farklı polar sıvı için bulunmuştur.

Çizelge 4.13 Hammaddelerin temas açıları

Polar sıvılar	Temas Açıları Teta				
	OPC	T1	T2	T3	T4
Saf su	72,96	80,05	71,14	74,05	76,85
Etilen glikol	30,53	51,54	63,56	64,86	58,73
Formamid	41,25	65,51	64,21	76,61	73,98
Bromonaphthalen	45,75	51,90	64,08	67,97	70,83
R_{eff}	3×10^{-5}	2×10^{-5}	5×10^{-5}	8×10^{-5}	5×10^{-5}

Hammaddelerin hesaplanmış yüzey enerjileri (mJ/m^2) olarak Çizelge 4.14.a'da, verilmiştir. Bu yüzey enerjileri hammaddenin yüzey alanı ile çarpılarak bulunan birim kütle için yüzey enerjileri ise (mJ/g) olarak ise Çizelge 4.14b'de verilmiştir.

Çizelge 4.14a Hammaddelerin hesaplanmış yüzey enerjileri (mJ/m^2)

Örnek	Yüzey Enerjileri mJ/m^2					
	γ_K^{LW}	γ_K^-	γ_K^+	γ_K^{AB}	γ_{KS}	γ_{ad}
OPC	32,079	2,420	6,270	7,790	39,869	-93,889
T1	29,130	0,850	6,356	4,648	33,778	-85,173
T2	23,016	0,124	22,343	3,328	26,344	-96,094
T3	21,138	0,213	19,727	4,099	25,237	-92,451
T4	19,634	1,207	13,472	8,064	27,698	-89,542

Çizelge 4.14b Hammaddelerin hesaplanmış yüzey enerjileri (mJ/g)

Örnek	Yüzey Enerjileri mJ/g					
	γ_K^{LW}	γ_K^-	γ_K^+	γ_K^{AB}	γ_{KS}	γ_{ad}
OPC	9,993	0,754	1,953	2,427	12,419	-29,246
T1	16,901	0,493	3,688	2,697	19,598	-49,417
T2	11,883	0,064	11,536	1,718	13,601	-49,613
T3	12,345	0,124	11,521	2,394	14,738	-53,991
T4	6,518	0,401	4,473	2,677	9,196	-29,728

Hammaddelerin hesaplanmış yüzey enerjileri ile Zeta potansiyel değerleri arasındaki regresyonlar karşılaştırıldığında trasların pH 7-8 de γ_K^{LW} (katının lewis enerjisi) değerinde artış olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.15).

Katı-sıvı ara yüzeyinin enerjisi (γ_{KS}) ise yine pH 7-8 de regresyon katsayısının yükselmesinden bir ilişki olduğu gözlenmektedir. Aynı regresyonlara OPC'nin değerlerini ilave

ettiğimizde zeta potansiyeldekine benzer sonuçlarla karşılaşılmaktadır, Örneğin, γ_{KS} regresyon değerleri değişmemesine rağmen γ_K değeri ise azalmaktadır (Çizelge 4.16). Bu durum OPC nin traslardan farklı davranışlarının doğal bir sonucudur.

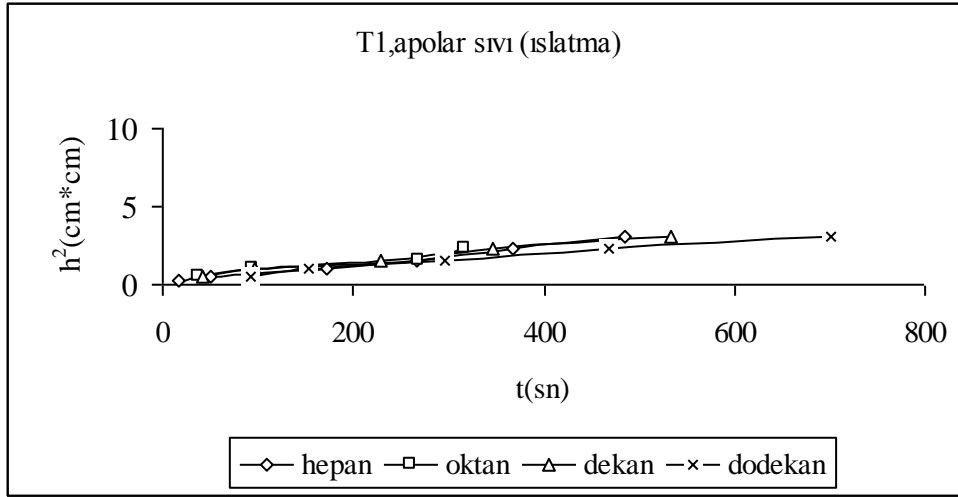
Çizelge 4.15 Hammaddelerin hesaplanmış yüzey enerjileri ile Zeta potansiyel değerleri arasındaki regresyonlar (OPC hariç)

R^2	Zeta Potansiyel					
γ	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
γ_K^{LW}	0,71	0,94	0,92	0,71	0,44	0,11
γ_K^-	0,88	0,62	0,17	0,02	0,02	0,26
γ_K^+	0,32	0,07	0,04	0,22	0,47	0,85
γ_K^{AB}	0,02	0,03	0,36	0,65	0,85	0,97
γ_K	1,00	0,92	0,52	0,23	0,05	0,03
γ_{KS}	0,93	0,73	0,27	0,06	0,00	0,16

Çizelge 4.16 Hammaddelerin hesaplanmış yüzey enerjileri ile Zeta potansiyel değerleri arasındaki regresyonlar (OPC dahil)

R^2	Zeta Potansiyel					
γ	pH7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
γ_K^{LW}	0,81	0,94	0,84	0,48	0,10	0,04
γ_K^-	0,91	0,74	0,31	0,04	0,05	0,43
γ_K^+	0,56	0,41	0,11	0,00	0,22	0,71
γ_K^{AB}	0,19	0,05	0,03	0,31	0,72	0,98
γ_K	0,88	0,86	0,54	0,17	0,00	0,28
γ_{KS}	0,93	0,79	0,39	0,09	0,01	0,30

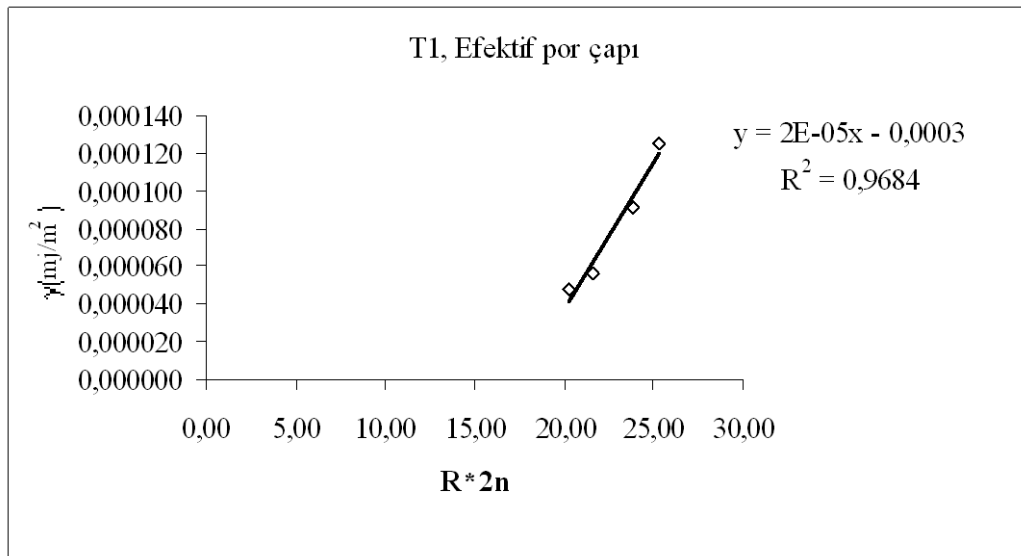
4.1.7.3 Tras 1'in apolar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri



Şekil 4.8 T1/heptan-oktan-dekan-dodekan sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları

Çizelge 4.17 T1/apolar sıvılar sisteminde por çapları ve washburn eşitliği uygulaması

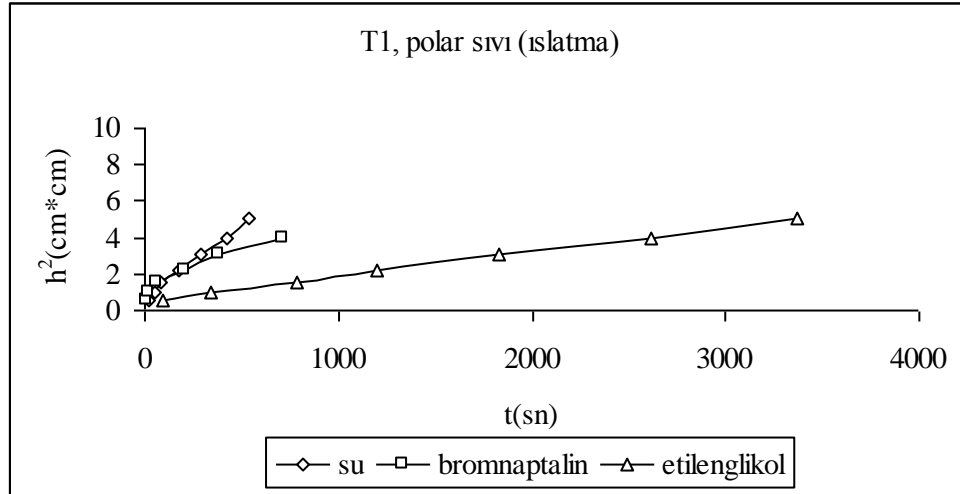
Apolar sıvılar	R(h ² /t)	η(Poise)	2.η	γ _L (μJ/m ²)	R x 2η
Heptan	0,0058	0,00409	0,00818	20,30	0,000047
Oktan	0,0052	0,00542	0,01084	21,60	0,000056
Dekan	0,0050	0,00907	0,01814	23,80	0,000091
Dodekan	0,0042	0,01493	0,02986	25,35	0,000125



Şekil 4.9 T1 için efektif por çapının hesaplanması

4.1.7.4 Tras 1' in polar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri

Temas açısını belirlemek ve bulunan temas açılarından faydalanılarak yüzey ve ara yüzey enerjilerini hesaplamak için çeşitli polar sıvılarla yapılan ıslatma deney sonuçları şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10 T1/su - bromnaptalen - etilen glikol sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları

Polar sıvılarla yapılan ıslatma verilerinden, kullanılan polar sıvıların her biri için washburn eşitliğini kullanarak Çizelge 4.18'de temas açıları hesaplanmıştır.

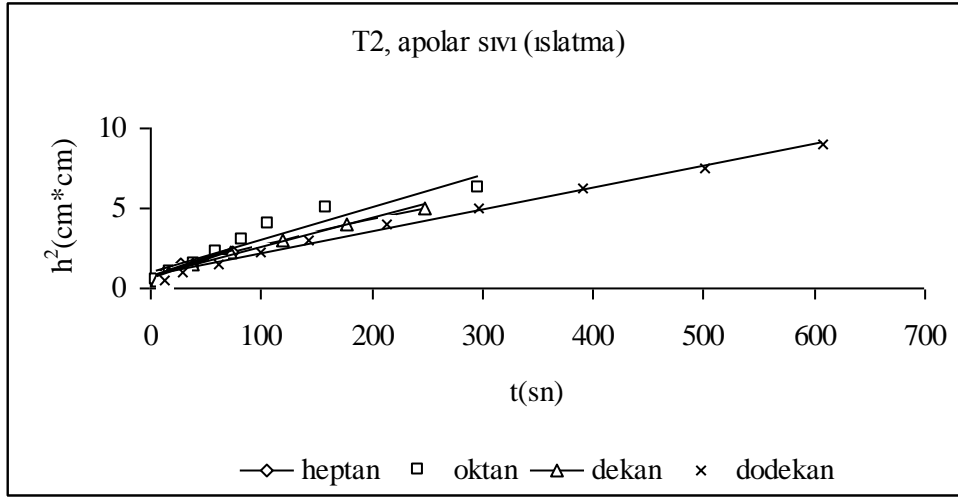
Ölçülen temas açıları +/-2 sapma ile bulunmaktadır.

Çizelge 4.18 T1/polar sıvılar sisteminde elde edilen temas açıları

Polar sıvılar	r eff, (cm)	h ²	γ , $\mu\text{J}/\text{m}^2$	η (poise)	2. η	cos θ	T (sn)	θ
Saf su	0,00002	4,00	72,80	0,0100	0,0200	0,17	318	80,05
Etilen glikol	0,00002	5,06	48,00	0,1990	0,3980	0,62	3373	51,54
Formamid	0,00002	3,06	58,00	0,0455	0,0910	0,41	579	65,51
Bromonaphtalen	0,00002	4,00	44,40	0,0489	0,0978	0,62	714	51,90

Çizelge 4.18'de herhangi bir reaktifle muamele edilmemiş toz çimentonun temas açısı dört farklı polar sıvı için bulunmuştur.

4.1.7.5 Tras 2'nin apolar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri

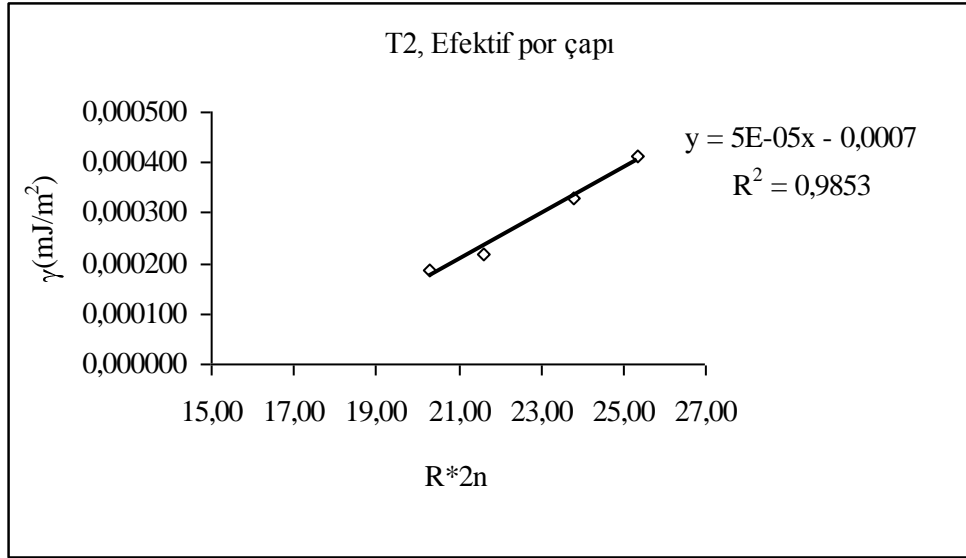


Şekil 4.11 T2/heptan-oktan-dekan-dodekan sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi çimento için yapılan her bir ıslatma testi üç kez tekrarlanmış ve bunların ortalama eğimleri alınmıştır. Elde edilen ortalama eğimler washburn eşitliğinde yerlerine yazıldığında, bu dört apolar sıvı için Çizelge 4.19'deki değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.19 T2/apolar sıvılar sisteminde por çapları ve washburn eşitliği uygulaması

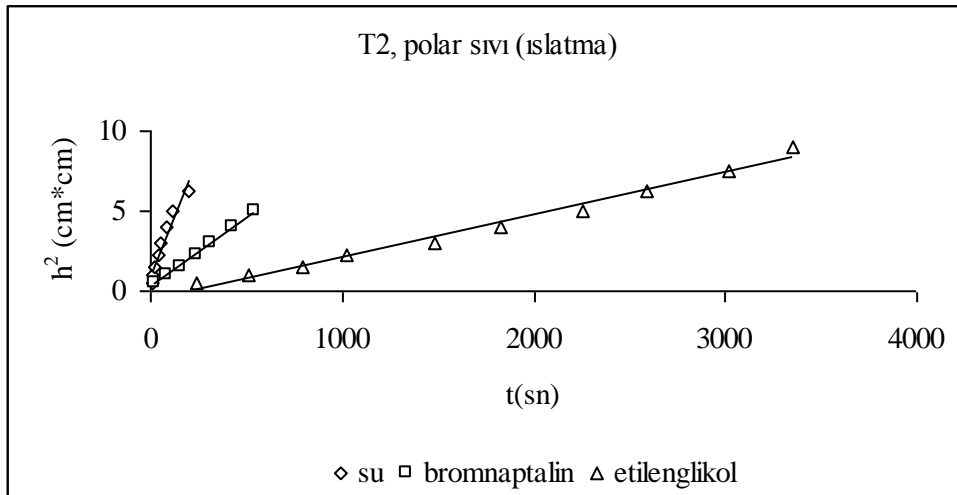
Apolar sıvılar	$R(h^2/t)$	η (Poise)	$2 \cdot \eta$	γ_L ($\mu\text{J}/\text{m}^2$)	$R \times 2\eta$
Heptan	0,0229	0,00409	0,00818	20,30	0,000187
Oktan	0,0202	0,00542	0,01084	21,60	0,000219
Dekan	0,0181	0,00907	0,01814	23,80	0,000328
Dodekan	0,0138	0,01493	0,02986	25,35	0,000412



Şekil 4.12 T2 için efektif por çapının hesaplanması

4.1.7.6 Tras 2'nin polar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri

Temas açısını belirlemek ve bulunan temas açılarından faydalanılarak yüzey ve ara yüzey enerjilerini hesaplamak için çeşitli polar sıvılarla yapılan ıslatma deney sonuçları Şekil 4.13' de gösterilmiştir.



Şekil 4.13 T2/su - bromnaptalen - etilen glikol sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları

Polar sıvılarla yapılan ıslatma verilerinden, kullanılan polar sıvıların her biri için Washburn eşitliğini kullanarak Çizelge 4. 20'de temas açıları hesaplanmıştır.

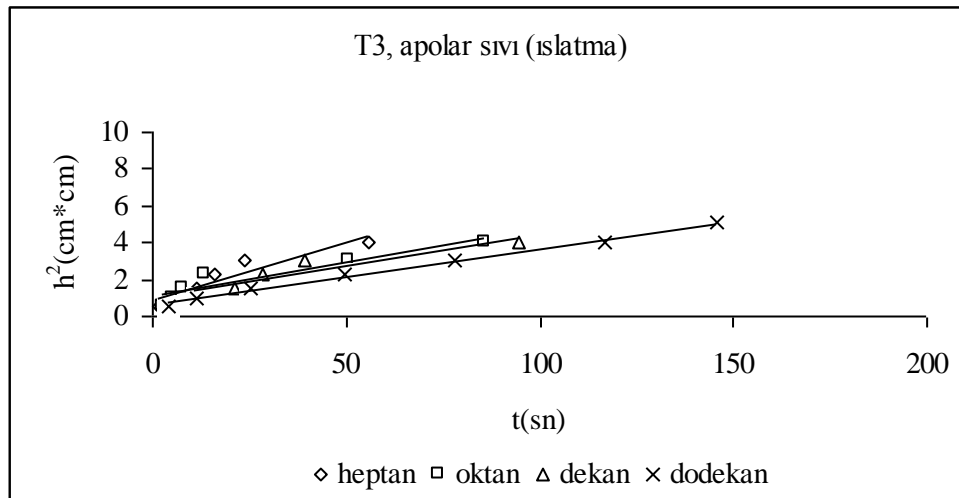
Çizelge 4.20 T2 /polar sıvılar sisteminden elde edilen temas açıları

Polar sıvılar	r eff, (cm)	h ²	γ , $\mu\text{j/m}^2$	η (poise)	2. η	cos θ	T (sn)	θ
Saf Su	0,00005	4,00	72,8	0,0100	0,0200	0,32	68	71,14
Etilen glikol	0,00005	9,00	48,0	0,1990	0,3980	0,45	3352	63,56
Formamid	0,00005	9,00	58,0	0,0455	0,0910	0,44	649	64,21
Bromonaphtalen	0,00005	5,06	44,4	0,0489	0,0978	0,44	510	64,08

Ölçülen temas açıları +/-2 sapma ile bulunmaktadır.

Çizelge 4.20’de herhangi bir reaktifle muamele edilmemiş toz çimentonun temas açısı dört farklı polar sıvı için bulunmuştur.

4.1.7.7 Tras 3’ün apolar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri

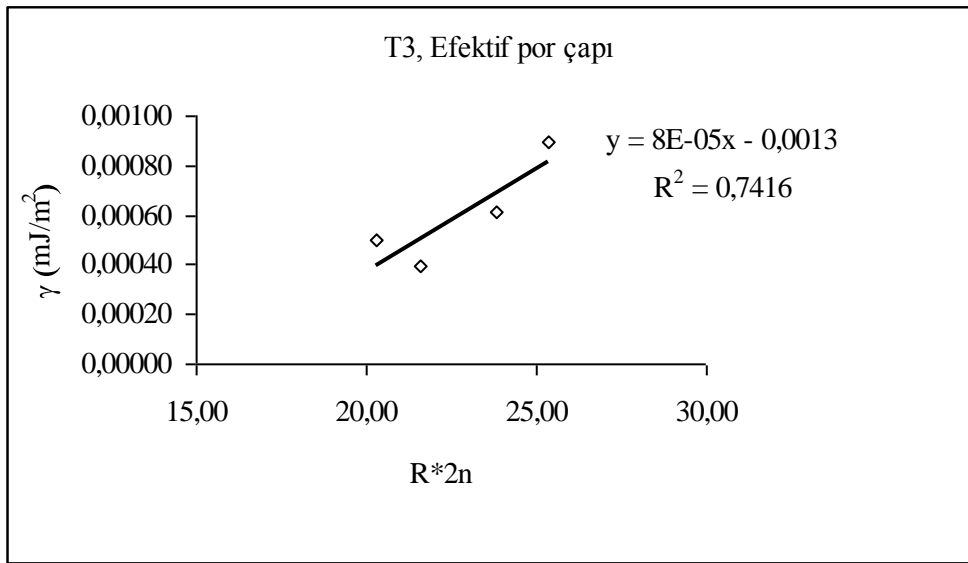


Şekil 4.14 T3/heptan-oktan-dekan-dodekan sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları

Şekil 4.14’de görüldüğü gibi çimento için yapılan her bir ıslatma testi üç kez tekrarlanmış ve bunların ortalama eğimleri alınmıştır. Elde edilen ortalama eğimler washburn eşitliğinde yerlerine yazıldığında, bu dört apolar sıvı için Çizelge 4.21’deki değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.21 T3/apolar sıvılar sisteminde por çapları ve washburn eşitliği uygulaması

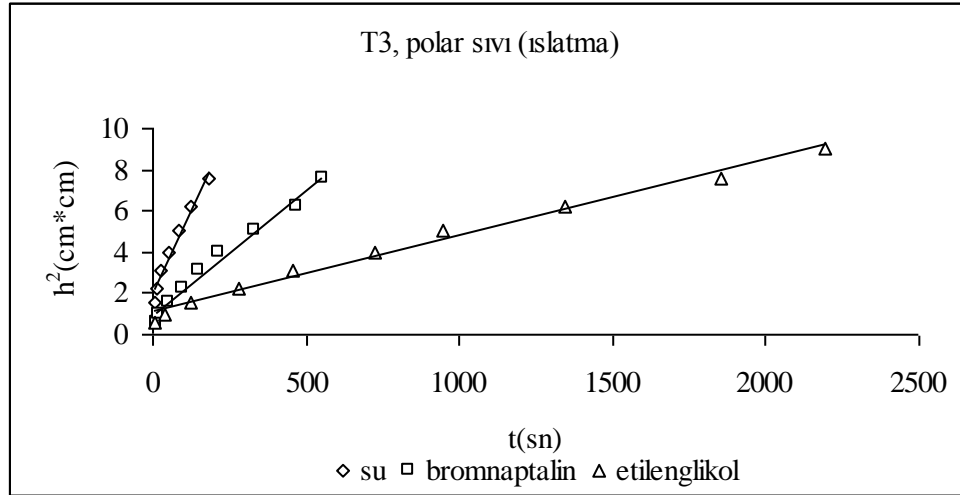
Apolar sıvılar	R(h ² /t)	η(Poise)	2.η	γ _L (mJ/m ²)	R x 2η
Heptan	0,062	0,0041	0,0082	20,30	0,00050
Oktan	0,036	0,0054	0,0108	21,60	0,00039
Dekan	0,034	0,0091	0,0181	23,80	0,00061
Dodekan	0,030	0,0149	0,0299	25,35	0,00090



Şekil 4.15 T3 için efektif por çapının hesaplanması

4.1.7.8 Tras 3'nin polar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri

Temas açısını belirlemek ve bulunan temas açılarından faydalanılarak yüzey ve ara yüzey enerjilerini hesaplamak için çeşitli polar sıvılarla yapılan ıslatma deney sonuçları şekil 4.16' da gösterilmiştir.



Şekil 4.16 T3/su - bromnaptalen - etilen glikol sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları

Polar sıvılarla yapılan ıslatma verilerinden, kullanılan polar sıvıların her biri için washburn eşitliğini kullanarak Çizelge 4.22’de temas açıları hesaplanmıştır.

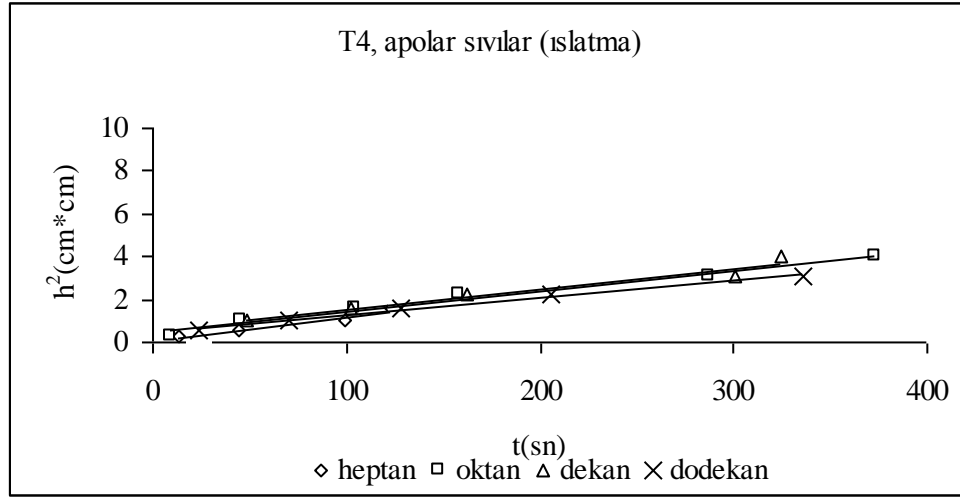
Çizelge 4.22 T 3 /polar sıvılar sisteminden elde edilen temas açıları

Polar sıvılar	r eff, (cm)	h²	γ , $\mu\text{j/m}^2$	η (poise)	2. η	cos θ	T (sn)	θ
Saf su	0,00008	4,00	72,8	0,0100	0,0200	0,27	50	74,05
Etilen glikol	0,00008	9,00	48,0	0,1990	0,3980	0,42	2196	64,86
Formamid	0,00008	9,00	58,0	0,0455	0,0910	0,23	762	76,61
Bromonaphtalen	0,00008	7,56	44,4	0,0489	0,0978	0,38	555	67,97

Ölçülen temas açıları +/-2 sapma ile bulunmaktadır.

Çizelge 4.22’de herhangi bir reaktifle muamele edilmemiş toz çimentonun temas açısı dört farklı polar sıvı için bulunmuştur.

4.1.7.9 Tras 4'ün apolar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri

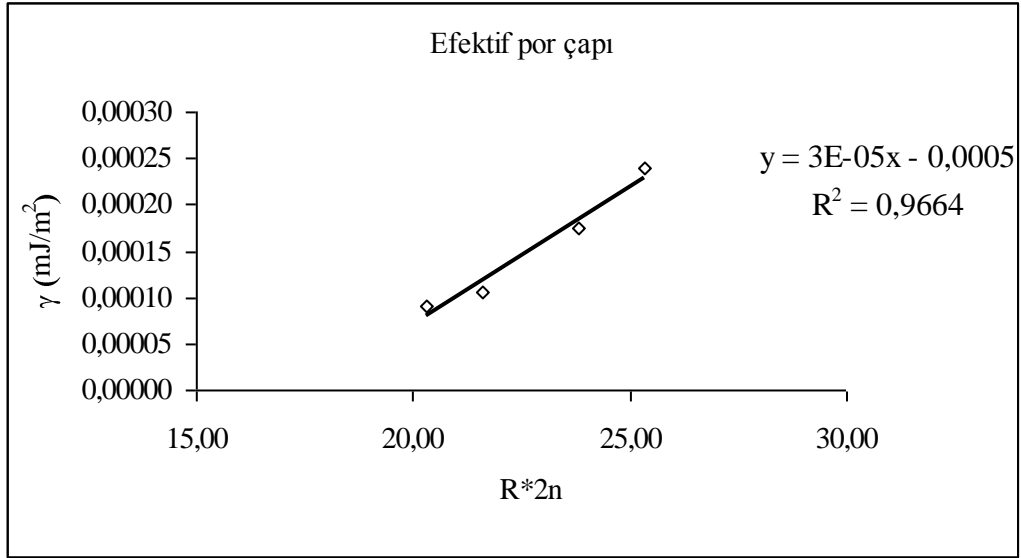


Şekil 4.17 T4/heptan-oktan-dekan-dodekan sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi çimento için yapılan her bir ıslatma testi üç kez tekrarlanmış ve bunların ortalama eğimleri alınmıştır. Elde edilen ortalama eğimler washburn eşitliğinde yerlerine yazıldığında, bu dört apolar sıvı için Çizelge 4.23’deki değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.23 T4/apolar sıvılar sisteminde por çapları ve washburn eşitliği uygulaması

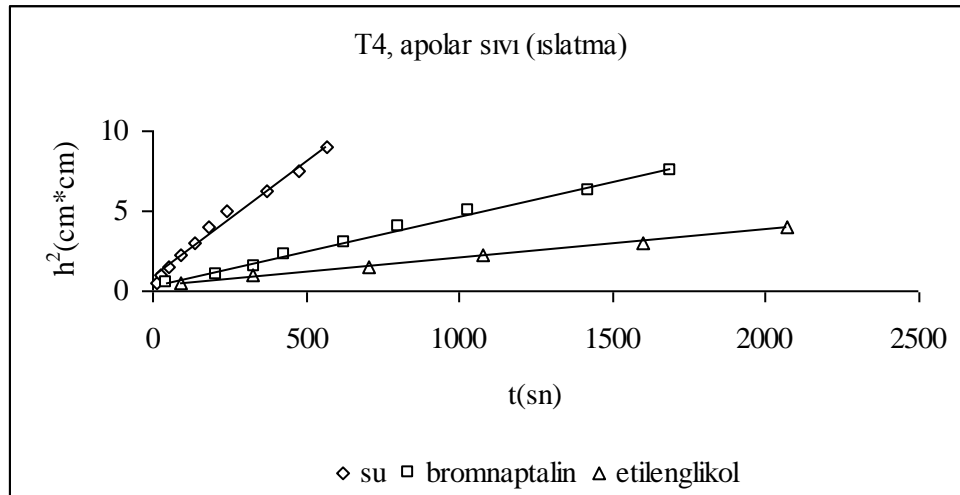
Apolar sıvılar	R(h ² /t)	η(Poise)	2.η	γ _L (mJ/m ²)	R x 2η
Heptan	0,0111	0,0041	0,0082	20,30	0,00009
Oktan	0,0097	0,0054	0,0108	21,60	0,00011
Dekan	0,0096	0,0091	0,0181	23,80	0,00017
Dodekan	0,0080	0,0149	0,0299	25,35	0,00024



Şekil 4.18 T4 için efektif por çapının hesaplanması

4.1.7.10 Tras 4'nin polar sıvılar ile yapılan ıslatma deneyleri

Temas açısını belirlemek ve bulunan temas açılarından faydalanılarak yüzey ve ara yüzey enerjilerini hesaplamak için çeşitli polar sıvılarla yapılan ıslatma deney sonuçları şekil 4.19' da gösterilmiştir.



Şekil 4.19 T4/su - bromnaptalen - etilen glikol sisteminde üç tekrarlı ıslatma deney sonuçları

Polar sıvılarla yapılan ıslatma verilerinden, kullanılan polar sıvıların her biri için washburn eşitliğini kullanılarak Çizelge 4.23'de temas açıları hesaplanmıştır.

Çizelge 4.24 T4 /polar sıvılar sisteminden elde edilen temas açıları

Polar sıvılar	r_{eff} , (cm)	h^2	γ , $\mu\text{j/m}^2$	η (poise)	$2.\eta$	$\cos \theta$	T (sn)	θ
Saf Su	0,00003	4,00	72,80	0,0100	0,0200	0,23	161	76,85
Etilen glikol	0,00003	4,00	48,00	0,1990	0,3980	0,52	2130	58,73
Formamid	0,00003	3,06	58,00	0,0455	0,0910	0,28	580	73,98
Bromonaphtalen	0,00003	7,56	44,40	0,0489	0,0978	0,33	1690	70,83

Ölçülen temas açıları +/-2 sapma ile bulunmaktadır.

Çizelge 4.23’de herhangi bir reaktifle muamele edilmemiş toz çimentonun temas açısı dört farklı polar sıvı için bulunmuştur.

4.2 Çimento Pastaları Deney Sonuçları

Çimento hamuru örneklerinin TS EN 196-3’e göre standart kıvam suyu, su ihtiyacı ve priz süreleri Çizelge 4.25’de verilmiştir [50].

Çizelge 4.25 Çimento hamurlarının normal kıvam suyu ve priz süreleri

Çimento pastaları	Kıvam Suyu (%)	Priz Süresi (dk)		Hacimsel genleşme(mm)
		Başlangıç	Bitiş	
OPC	27,50	120	180	1,0
TKÇ1	31,80	140	225	0,9
TKÇ2	32,60	165	260	1,0
TKÇ3	32,00	155	240	0,8
TKÇ4	28,00	210	255	1,0

Çizelge 4.26 Çimento pastalarının özelliklerinin zeta potansiyel değerlerine göre regresyon analizi (OPC) dahil.

Pasta özellikleri	Zeta Potansiyel					
	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
Kıvam suyu %	0,25	0,12	0,00	0,14	0,50	0,85
Priz başlangıcı	0,35	0,57	0,71	0,59	0,28	0,02
Priz sonu	0,62	0,64	0,40	0,12	0,00	0,22

Çizelge 4.27 Çimento pastalarının özelliklerinin zeta potansiyel değerlerine göre regrasyon analizi (OPC) dahil.

Pasta özellikleri	Zeta Potansiyel					
	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
Kıvam suyu %	0,18	0,06	0,02	0,25	0,64	0,93
Priz başlangıcı	0,35	0,57	0,71	0,59	0,28	0,02
Priz sonu	0,62	0,64	0,40	0,12	0,00	0,22

Çizelge 4.28 Çimento pastalarının özelliklerinin özgül yüzey ve reaktif silika değerlerine göre regrasyon analizi (OPC) dahil

Pasta özellikleri	Özgül yüzey, (cm ² /g)	% RS
Kıvam suyu %	0,88	0,39
Priz başlangıcı	0,97	0,83
Priz sonu	0,42	0,82

Çizelge 4.29 Çimento pastalarının özelliklerinin özgül yüzey ve reaktif silika değerlerine göre regrasyon analizi (OPC) hariç.

Pasta özellikleri	Özgül yüzey, (cm ² /g)	% RS
Kıvam suyu %	0,83	0,39
Priz başlangıcı	0,95	0,83
Priz sonu	0,38	0,82

Çizelge 4.30 Çimento pastalarının özelliklerinin yüzey enerji değerlerine göre regrasyon analizi

Pasta özellikleri	Yüzey Enerjileri $\mu\text{J}/\text{m}^2$					
	γ_K^{LW}	γ_K^-	γ_K^+	γ_K^{AB}	γ_K	γ_{KS}
Kıvam suyu %	0,25	0,72	0,10	0,99	0,00	0,03
Priz başlangıcı	0,59	0,28	0,02	0,68	0,15	0,07
Priz sonu	0,55	0,03	0,52	0,03	0,51	0,61

4.2.1 Normal kıvam suyu deneyi

Normal kıvam suyu deneyi sonuçlarına göre (Çizelge 4.25) çimentoların pH 12 deki zeta potansiyelleri (Çizelge 4.26), Blaine ve %RS (Çizelge 4.28). Katı sıvı ara yüzeyinin enerjisi (γ_{KS}) değerleri pastaların su ihtiyacını etkilemiştir (Çizelge 4.30).

OPC ve trasların FT-IR analizi sonuçlarına göre belirlenen molekül yapısında yapıya bağlı OH moleküllerini gösteren $3400-3800\text{ cm}^{-1}$ bölgesinin alanı ve ζ potansiyelin pH 12 bölgesindeki değerleri ile puzolanlı çimentoların su ihtiyacı arasında da bir ilişki bulunmaktadır. Bu durum molekül yapılarında OH miktarı ile su ihtiyacı arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle Tras yüzeyleri, artan $-\zeta$ potansiyelle birlikte hidrofilik yüzeyler oluşturarak hidrofobik yüzeyler oluşturmaktadır. Bu durum pastalarda su ihtiyacının, tanecik yüzey alanları ile birlikte tanecik yüzeylerinin hidrofilik/hidrofobik özellikleri tarafından belirlendiğini göstermektedir.

4.2.2 Priz süresi deneyi

Puzolanlı çimento pastalarının priz süresi OPC ye göre artmıştır (Çizelge 4.25). Traslarsulu ortamda OPC nin çözünmesi sonucunda artan pH ile birlikte yapılarının bozunması sonucunda içerdikleri elementleri sulu çözeltiye bırakması priz sürelerini kısaltmaktadır.

Zeta potansiyel değerleri ile priz başlangıcı ve sonu değerlerinin pH 8-10 aralığında gerçekleştiğini maksimum hızı ise pH 9'da olduğunu göstermektedir. Priz sonu ise pH 8'de öngörülmektedir (Çizelge 4.26). Priz başlangıcında özgül yüzey alanı ve reaktif SiO_2 oranı priz bitişinde ise reaktif SiO_2 oranı daha etkilidir (Çizelge 4.28). Priz başlangıcında asitlik-bazlık yüzey enerjisi (γ_K^{AB}) ile Lewis asitlik bazlık yüzey enerjileri (γ_{KS}) etkili olmaktadır (Çizelge 4.30). Priz sonunda ise (γ_K^{LW}) bir etkisi gözlenmemiştir.

4.2.3 Hacim genleşme deneyi

Çimentolarda hacim genleşmesi kimyasal bileşim (CaO , MgO ve SO_3) ve özgül yüzey alanına bağlı olarak değişmektedir.

Çizelge 4.31 Çimentoların CaO+MgO+SO₃, özgül yüzey ve hacim genişmesinin karşılaştırılması

Çimentolar	CaO+MgO+SO ₃	Özgül yüzey, (cm ² /g)	Hacimsel genişleme(mm)
OPC	68,02	3115	1,0
T1KÇ	54,88	5802	0,9
T2KÇ	53,44	5163	1,0
T3KÇ	54,54	5840	0,8
T4KÇ	55,26	3320	1,0

4.2.4 XRD ile hidratasyon gelişimi

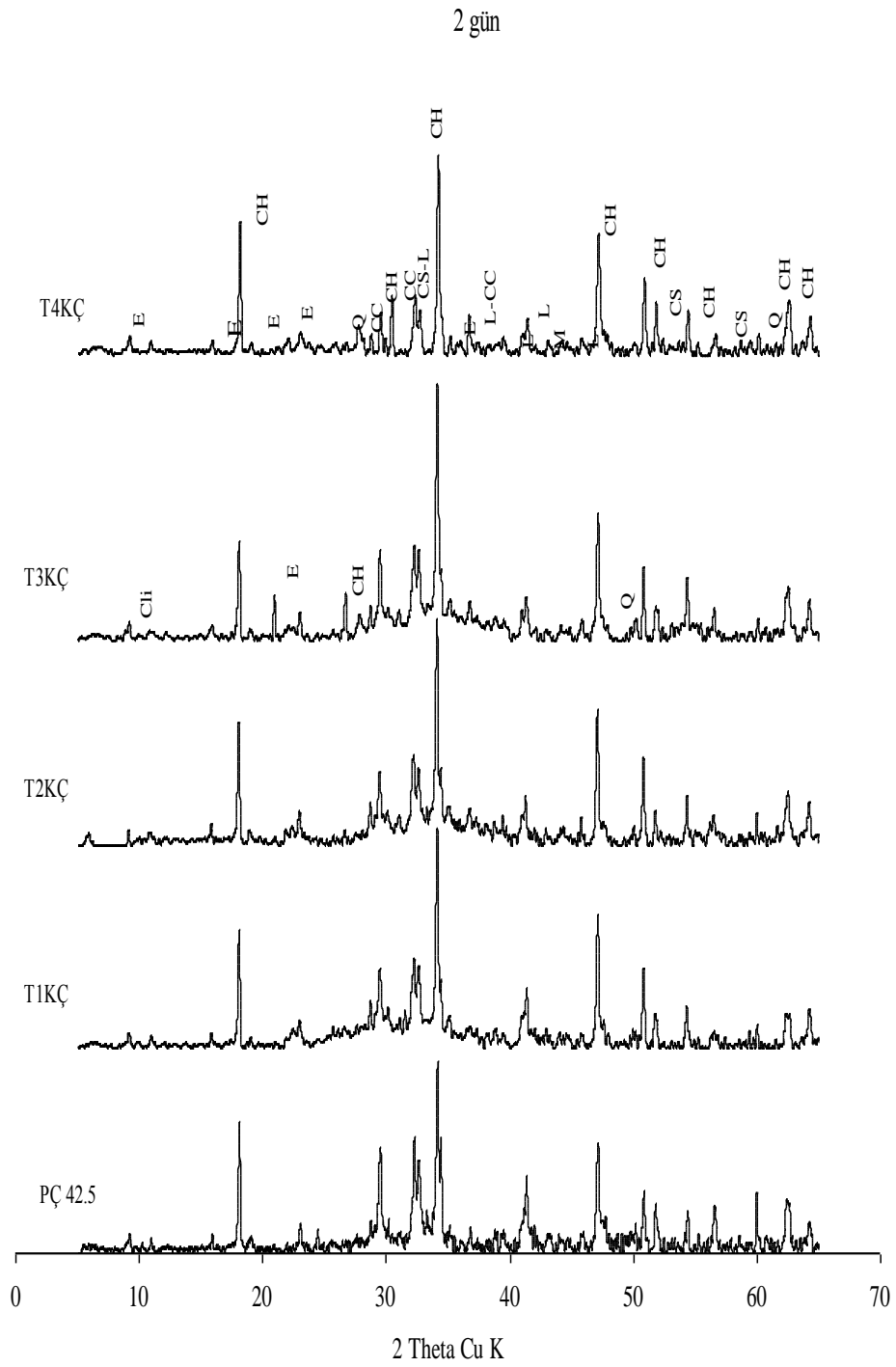
Hidratasyon gelişimi, XRD cihazı kullanılarak 2, 7 ve 28'ci günlerde hidrate edilmiş pastaların mineralojik yapısına göre incelenmiştir (Şekil 4.20-4.21-4.22). Hidrate olmuş pastalarda hidratasyon ürünleri olan Portlandite (CH), kalsium silikat hidrate (CSH) ve Ettringite ($C\bar{A}S\bar{H}$) ile birlikte hidrate olmamış klinker mineralleri (C₃S ve C₂S) içermektedir.

2 inci hidratasyon gününde tüm çimento pastalarında hidratasyon reaksiyonları başlamıştır. Pastaların su ihtiyacına paralel olarak yapılarında Ettringit oluşumları mevcuttur. OPC'e göre T1KÇ, T2KÇ ve T4KÇ pastalarında CH miktarı T3KÇ'den daha yüksektir (Şekil 4.20). Bu durum T3 trasının puzolanik reaksiyonunun diğerlerinden daha hızlı olduğunu göstermektedir.

Reaksiyonun hızlı gerçekleşmesinin nedeni olarak T3'ün içeriğindeki reaktif SiO₂ miktarı düşünülebilir. Ancak T1 trasında reaktif SiO₂ miktarı T3 den daha fazladır. Fakat T3'ün özgül yüzey alanının yüksekliği burada rol oynamıştır.

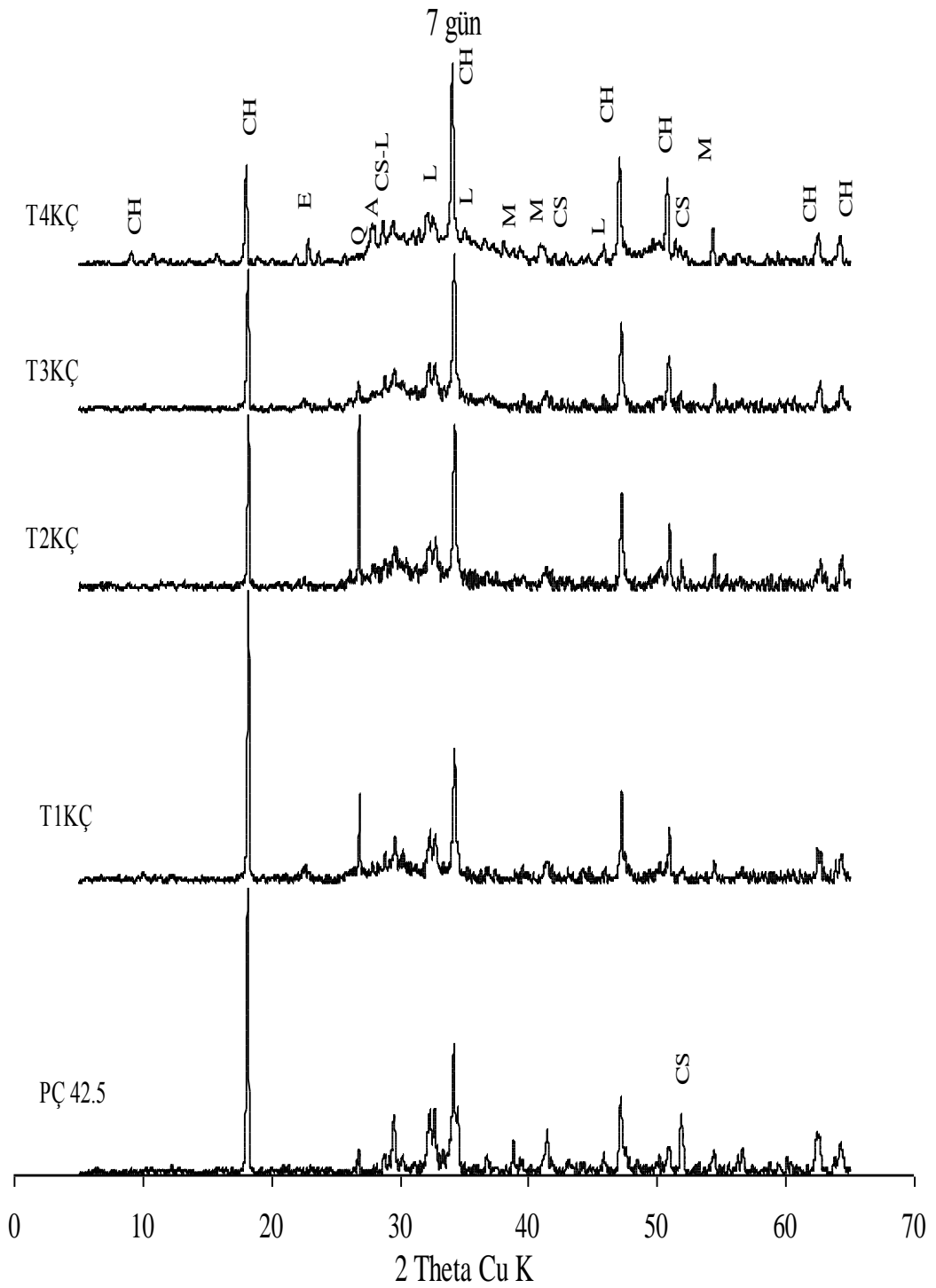
7 inci hidratasyon gününde OPC, T1KÇ çimentosunda CH pikleri diğerlerine oranla daha keskin bir yapı kazanmıştır (Şekil 4.21). Bu durum hidratasyonun T2KÇ ve T3 KÇ ye göre daha fazla CH ürettiği düşünülse de üretilen CH'nin tüketilmemesi CH piklerinin şiddetini artırmaktadır.

28 inci hidratasyon gününde OPC ve T4KÇ pastası hariç diğerlerinin CH piklerinin şiddeti düşmüş CSH piklerinin şiddeti artmıştır (Şekil 4.22). Yapılarda Ettringit oluşumları azalmıştır.



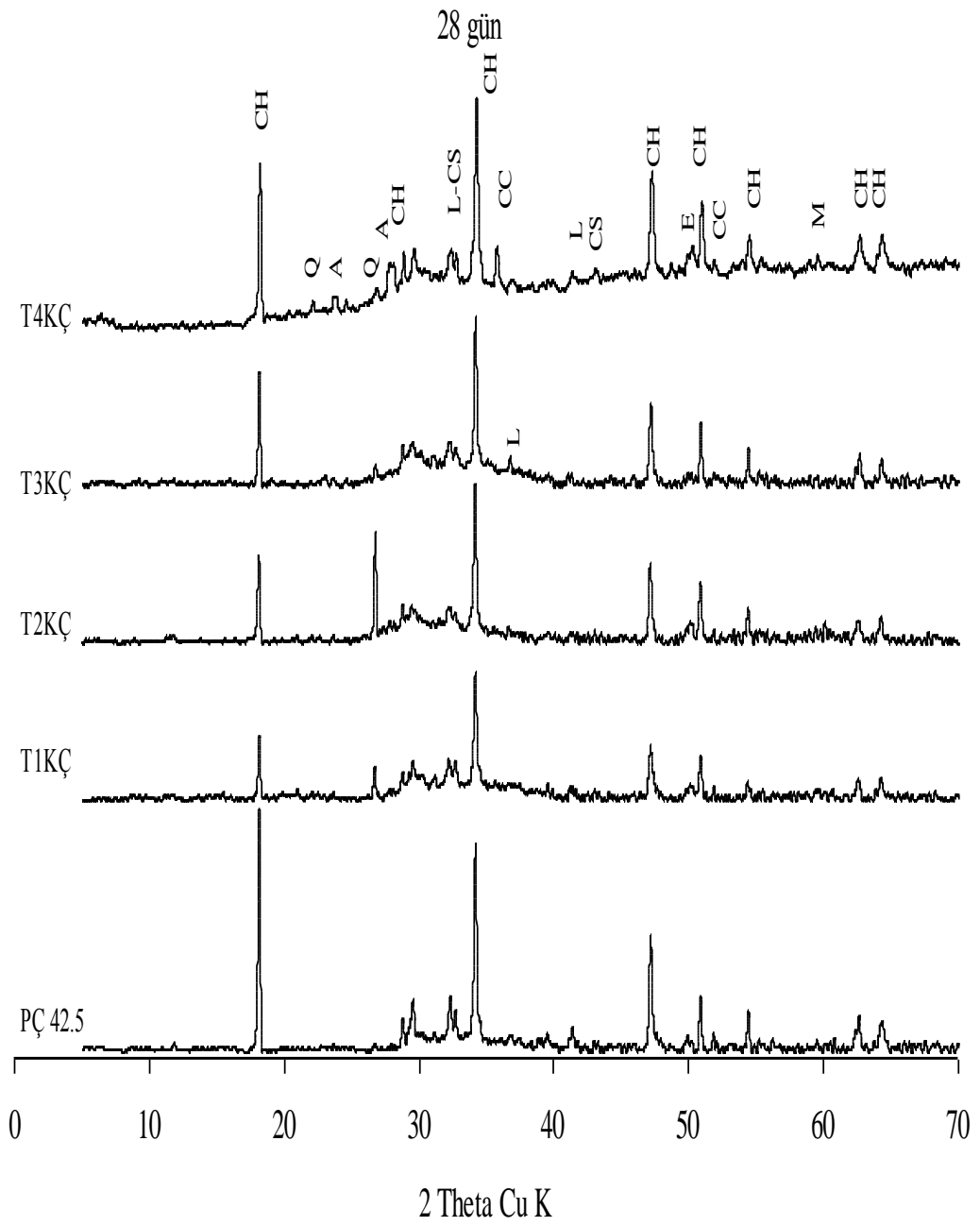
Şekil 4.20 OPC ve puzolan katkılı çimentoların 2. hidrasyon gününde XRD analizleri

(CH-Portlandit, E-Ettringit, Q-Kuvars, L-Larnit, Cc-Kalsit, Cs-Kalsiyum silikat)



Şekil 4.21 OPC ve puzolan katkılı çimentoların 7. hidrasyon gününde XRD analizleri

(CH-Portlandit, E-Ettringit, Q-Kuvars, L-Larnit, M-Muskovit, Cs-Kalsiyum silikat)



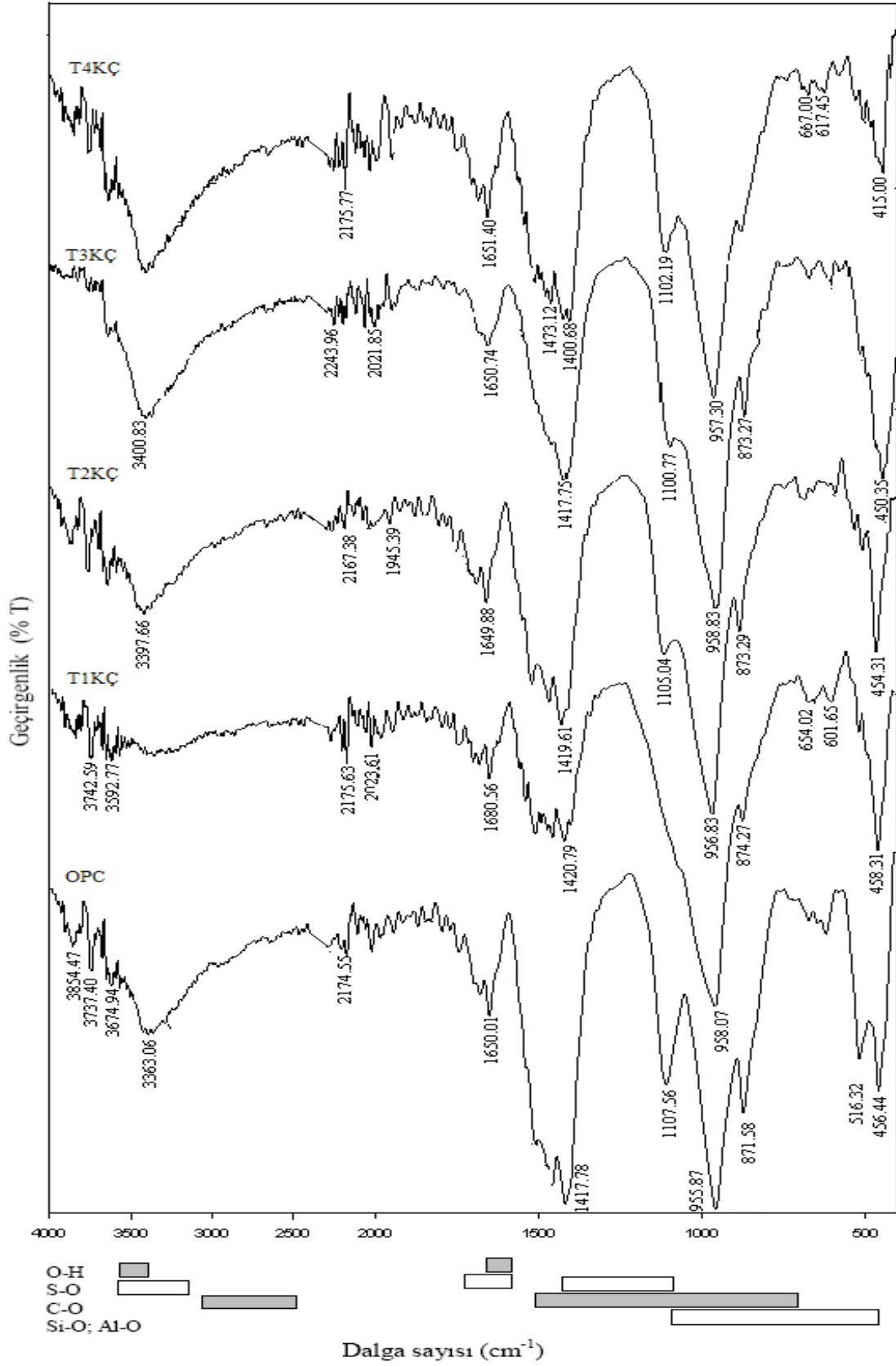
Şekil 4.22 OPC ve katkılı çimentoların 28. hidrasyon gününde XRD analizleri

(CH-Portlandit, Q-Kuvars, L-Larnit, M-Muskovit, Cs-Kalsiyum silikat, A-Albit, Cc-Kalsit)

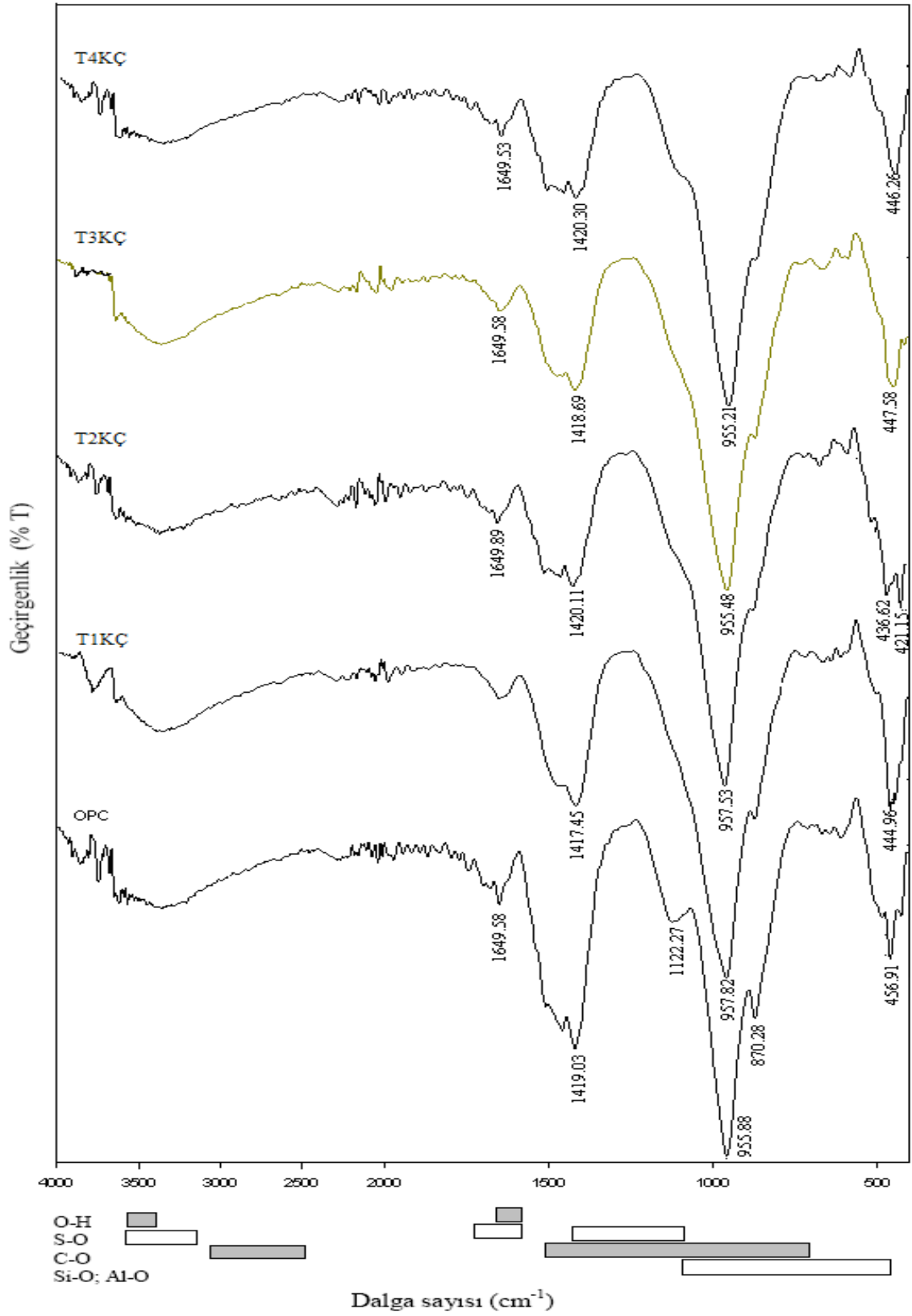
4.2.5 FT-IR ile hidratasyon gelişimi

FT-IR ile hidratasyon gelişimi izlenerek, tanecik yüzeylerindeki OH bağlarının hareketliliği gözlemlenebilir. Bu durum çimento biliminde yüzey alanlarının anlaşılmasında kullanılabilir. Referans ve katkıli çimentoların, hidratasyon gelişimindeki kafes ve moleküler yapıları Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25 arasında verilmiştir.

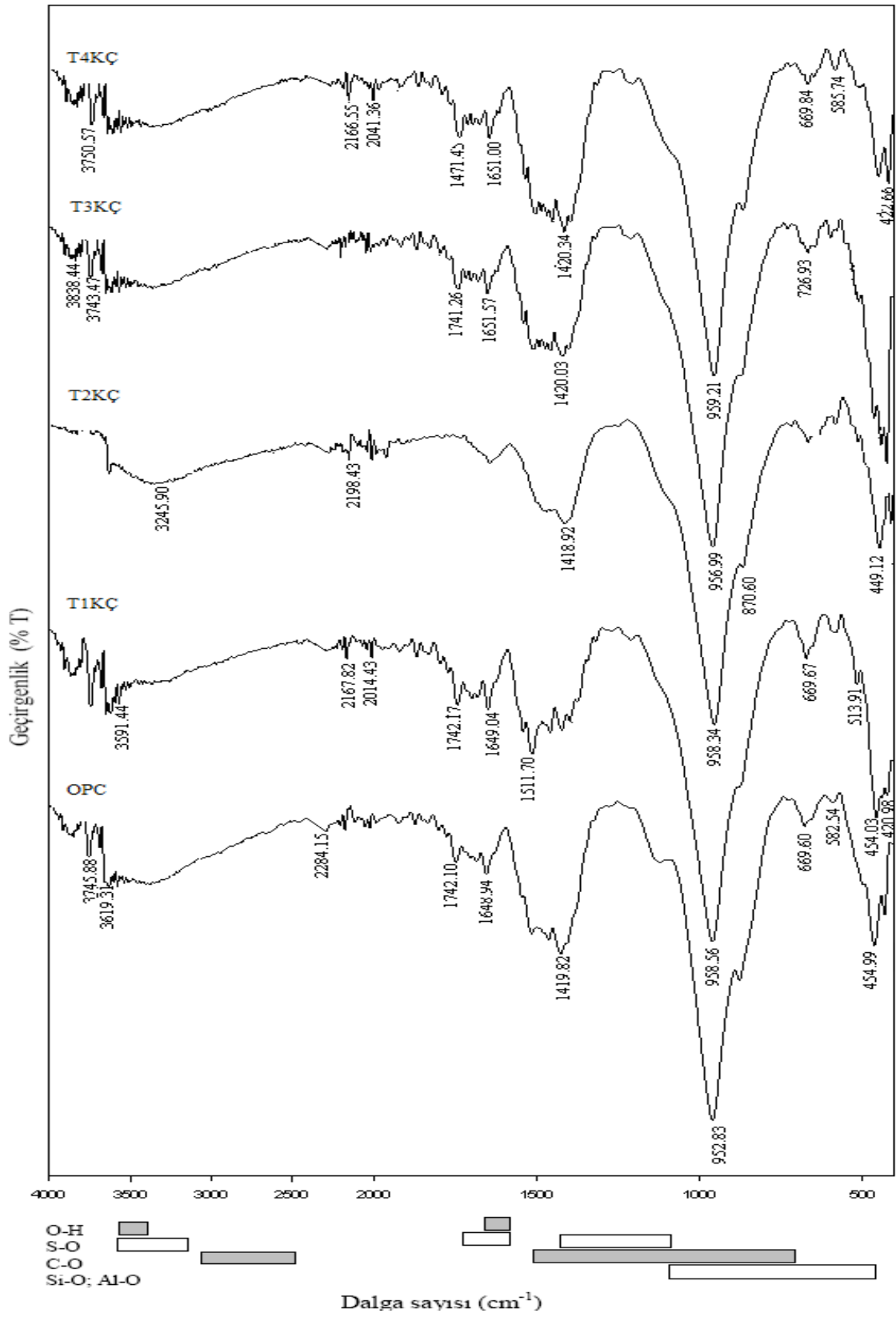
FT-IR ile hidratasyon gelişiminin incelenmesinde cm^{-1} olarak dalga sayılarındaki pik derecesi ve şiddeti göz önünde tutulmuştur. Bütün FT-IR çekimleri dalga sayılarına göre incelendiğinde $450\text{-}505\text{ cm}^{-1}$ arasının hidrate olmamış kalsiyum silikat (CS), $960\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ bölgesi hidrate olmuş CS' ları, $700\text{-}710$ ve 1400 cm^{-1} bölgesi karbonat ve 1100 cm^{-1} bölgesi ise sülfat fazlarını göstermektedir. $1600\text{-}1622\text{ cm}^{-1}$ bölgesi moleküler suyu, 3400 cm^{-1} bölgesi C-S-H jellerindeki suyu, 3600 cm^{-1} bölgesi ise CH kristallerindeki suyu göstermektedir [56].



Şekil 4.23 OPC ve tras katkılı çimentoların 2. hidrasyon günündeki FT-IR analizleri



Şekil 4.24 OPC ve tras katkılı çimentoların 7. hidrasyon günündeki FT-IR analizleri



Şekil 4.25 OPC ve tras katkılı çimentoların 28. hidrasyon günündeki FT-IR analizleri

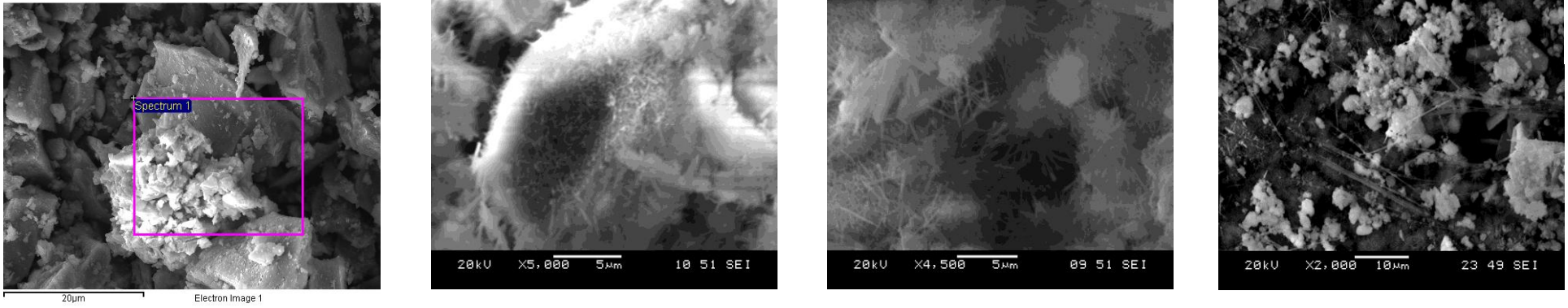
4.2.6 Mikro yapı deneyleri

Mikro yapı analizinde referans ve traslı çimentoların 2,7 ve 28inci hidrasyon günündeki mikro yapıları orijinal yapıları ile karşılaştırılarak incelenmiştir.

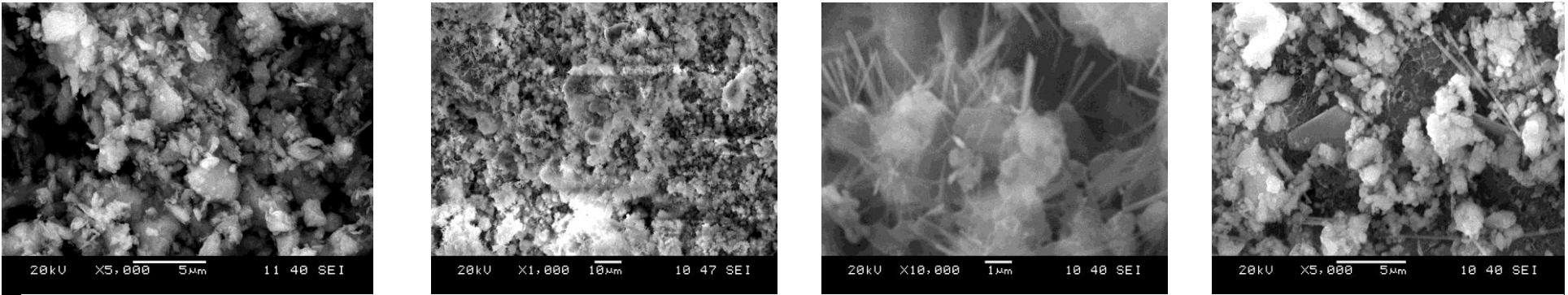
OPC pastasında geniş bir bölgede hidrate olmuş çimento tanecikleri üstünde düzensiz parçacıklar şeklinde gelişmiş CSH ile birlikte iğne yapılı CH ve hegzagonal prizma şeklinde $CA\bar{S}H$ kristalleri bulunmaktadır (Şekil 4.26). 2 ve 7'inci günlerde yapıda jel porları görülmektedir. $CA\bar{S}H$ kristalleri özellikle 28'inci günde belirgindir kırık yüzeyin üstünde henüz reaksiyona girmemiş CH ile birlikte görülmektedir.

Traslı çimento pastalarından T1KÇ (Şekil 4.27), T2KÇ (Şekil 4.28) ve T3KÇ (Şekil 4.29) pastasında hidrate olmuş CH ve hemen her tarafta oluşmuş CSH ile birlikte T1KÇ ve T4KÇ (Şekil 4.30) pastalarında $CA\bar{S}H$ görülmektedir. OPC den farklı olarak traslı çimento pastalarında ham örneklerinin çok köşeli yüzeylerinin üstü hidrasyon ürünleri ile kaplı bulunmaktadır.

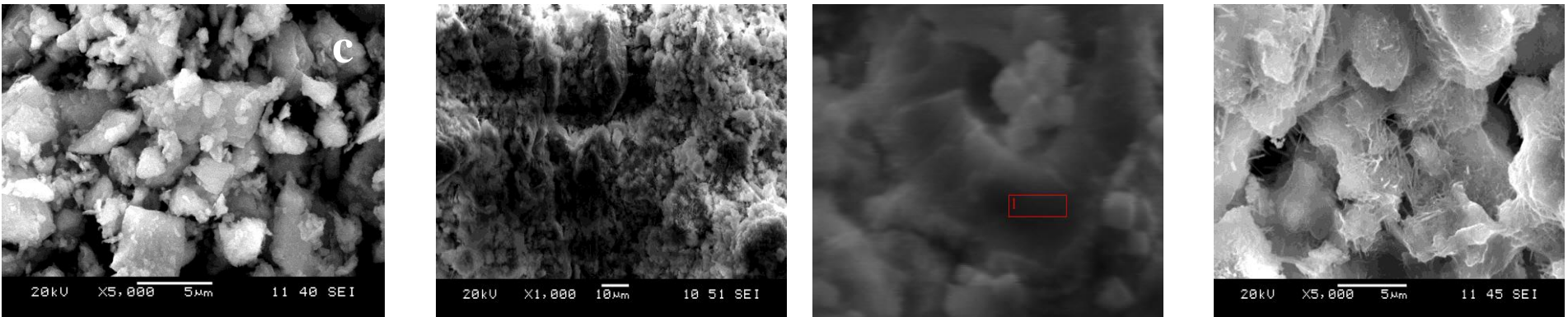
Çimento pastalarının SEM görüntü bölgelerinin 2 günlük EDX analizlerinde (Çizelge 4.30) OPC'de ana bileşenlere ilave olarak yoğun K^+ görülmekte ancak 7 ve 28'inci günlerde kaybolmaktadır. Diğer çimento pastalarında ise EDX alınan bölgenin yapısına bağlı olarak farklı kimyasal bileşimler bulunmaktadır.



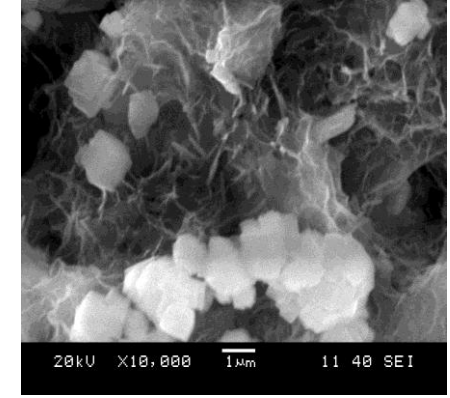
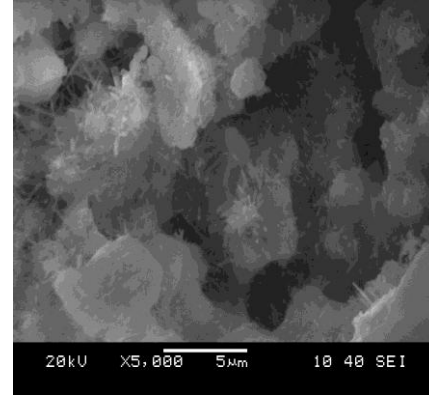
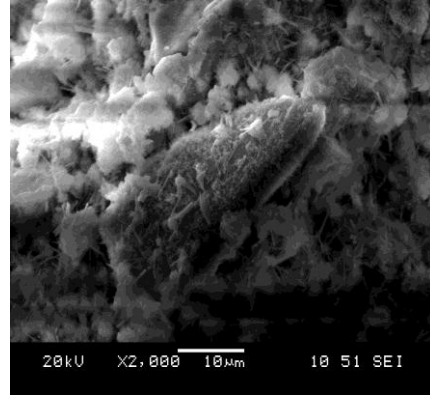
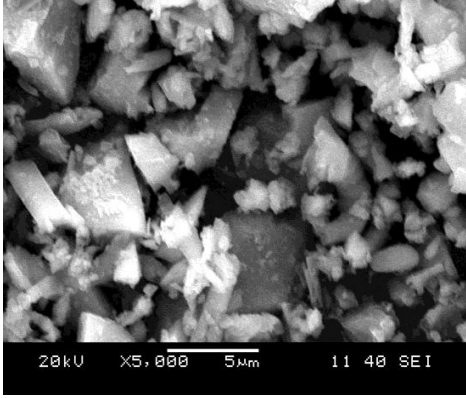
Şekil 4.26 Hidrate olmamış OPC ve sırası ile 2, 7 ve 28'inci hidrasyon günlerindeki mikro yapısı gelişimi



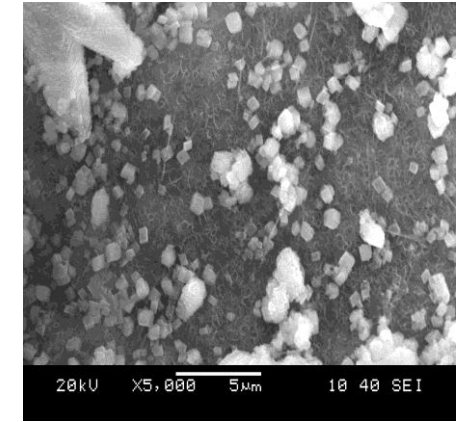
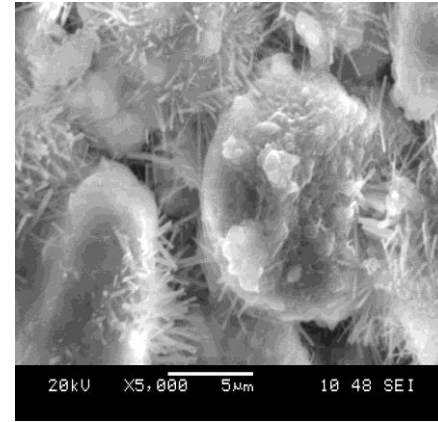
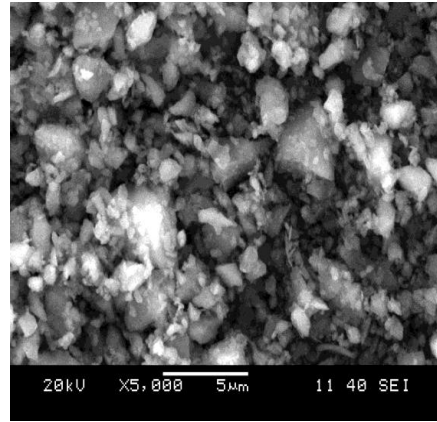
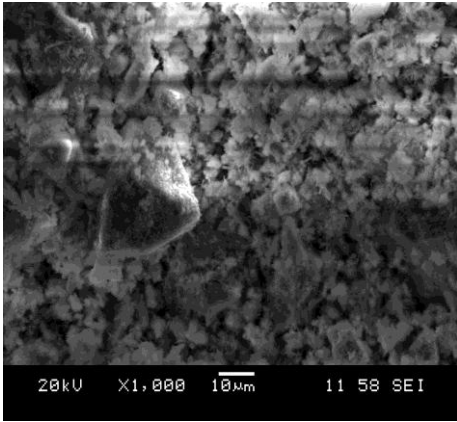
Şekil 4.27 T1 trasi ve T1KÇ'in sırası ile 2, 7 ve 28'inci hidrasyon günlerindeki mikro yapı gelişimi



Şekil 4.28 T2 trasi ve T2KÇ'nin sırası ile 2, 7 ve 28'inci hidrasyon günlerindeki mikro yapısı



Şekil 4.29 T3 trasi ve T3KÇ'ün sırası ile 2, 7 ve 28'inci hidrasyon günlerindeki mikro yapı gelişimi



Şekil 4.30 T4 trasi ve T4KÇ'ün sırası ile 2, 7 ve 28'inci hidrasyon günlerindeki mikro yapı gelişimi

Çizelge 4.32 Çimentoların SEM görüntü bölgesinin EDX analizi

Atom	OPC			T1KÇ			T2KÇ			T3KÇ			T4KÇ		
	2 gün	7 gün	28 gün	2 gün	7 gün	28 gün	2 gün	7 gün	28 gün	2 gün	7 gün	28 gün	2 gün	7 gün	28 gün
Si	23,54	8,01	10,45	2,53	18,82	13,82	34,03	18,11	16,22	22,96	16,36	15,42	41,83	15,98	12,84
Al	8,32	1,52	2,28	0,21	4,01	2,49	13,14	2,1	4,65	7,62	3,35	4,37	9,38	3,88	2,99
Fe	31,66	-	-	-	3,15	-	-	1,51	3,27	15,23	2,64	2,05	3,22	3,46	1,17
Ca	3,73	62,33	58,14	70,76	44,75	55,13	13,58	36,11	44,58	9,66	44,02	46,63	12,7	47,13	43,45
Mg	4,25	0,33	0,35	0,08	0,86	0,4	0,03	3,02	0,95	4,08	0,67	0,52	0,41	0,79	0,37
Na	0,25	-	-	0,17	-	-	4,35	1,13	-	0,4	-	-	1,53	-	1,07
K	9,46	0,71	1,55	0,11	1,06	0,68	0,58	1,11	1,86	6,43	1,03	2,18	5,13	1,22	1,88
O	15,52	20,8	21,1	20,89	22,58	26,4	29,61	29,26	26,96	23,73	24,22	27,7	21,44	21,2	35,2
S	0,5	1,49	1,53	0,32	1,42	1,07	0,4	0,28	-	0,61	1,41	1,05	0,61	1,03	1,05
Cl	0,26	-	-	0,04	-	-	0,01	-	-	0,24	-	-	0,008	-	-

4.3 Çimento Harçlarına Uygulanan Deneyler

TS-EN 196-1'e göre yapılan basınç deneylerinin ortalama olarak belirlenen sonuçları Çizelge 4.33'de verilmiştir [45].

Çizelge 4.33 Çimento harçlarının basınç dayanımları

Çimento harçları	Ortalama Basınç dayanımları (N/mm ²)		
	2 gün	7 gün	28 gün
OPC	15,7	33,0	49,7
T1KÇ	22,7	42,9	59,8
T2KÇ	23,5	41,5	58,5
T3KÇ	25,9	45,0	60,7
T4KÇ	17. 4	27,0	45. 6

Çimento harçları erken dayanımlarının oluşmasında (2 gün) pH 12 önemli bir rol oynamaktadır. 7 ve 28 günlük dayanımlarda ise pH 11 de rol almaktadır. Bunun nedeni asidik yapıli tras minerallerinin yüksek pH'lı ortamda çözünerek hidrasyona katılmalarıdır (Çizelge 4.34). Çimento harçlarının erken dayanımlarında aynı zamanda (2 gün) normal kıvam suyu, özgül yüzey ve priz başlangıcı gibi özelliklerde etkili olmaktadır (Çizelge 4.35). Ancak reaktif SiO₂ nin etkisi diğerlerinden daha azdır. Bunun nedeni zeta potansiyel değerlerinde de görüldüğü gibi puzolanik reaksiyonların ortamın pH'ına aşırı bağıllığıdır.

Basınç dayanımı testleri sonuçlarına göre dayanımların gelişiminde puzolanların elektrokinetik özellikleri, molekül grupları ve yüzey yapıları etkili olmuştur.

Çizelge 4.34 Çimentoların basınç dayanımları ile zeta potansiyellerinin regrasyon analizi

Dayanım günleri	pH değerlerine göre Zeta potansiyel					
	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
2 gün	0,31	0,16	0,01	0,08	0,39	0,79
7 gün	0,04	0,00	0,11	0,40	0,67	0,76
28 gün	0,05	0,00	0,10	0,40	0,70	0,79

Çizelge 4.35 Çimento harçlarının çimento özellikleri ile basınç dayanımlarının regrasyon analizi

Çimento özellikleri	Dayanım günleri		
	2 gün	7 gün	28 gün
Kıvam Suyu (%)	0,90	0,70	0,77
Özgül yüzey, (cm ² /g)	0,91	0,88	0,92
% Reaktif Silis	0,50	0,66	0,65
Priz başlama (dakika)	0,79	0,85	0,90
Priz sonu (dakika)	0,20	0,30	0,31

Bu çalışmayı önemli hale getiren özelliklerden biride hammaddelerin yüzey enerjilerinin çimento özelliklerine etkilerini belirlemektir. Dayanım gelişimi ile yüzey enerji bileşenlerini regrasyon analizi yapıldığında (Çizelge 4.36) erken dayanımlarda trasların elektron verme enerjilerinin (γ_K^-) elektron alma (γ_s^+) enerjilerinden daha etkili olduğunu görmekteyiz. Traslar pH'a göre yüzey yüklerinin değiştiğinden (γ_K^{AB}) asitlik-bazlık, katı (γ_K) ve katı-sıvı ara yüzey (γ_{KS}) enerjileri erken dayanımlarda etkili olmaktadır.

7 ve 28'inci günlerde dayanımlar geliştikçe elektron verme enerjilerinin (γ_K^-) yerine elektron alma (γ_s^+) enerjileri etkili olmaktadır ve zeta potansiyel sonuçlarına göre trasların yüzey alanlarına bağlı olarak tanecik (Çizelge 4.10) yapıları önemlerini kaybetmesi nedeniyle katı yüzey enerjisi (γ_K) ve katı sıvı ara yüzey enerjiside (γ_{KS}) önemini kaybetmektedir. Fakat asitlik bazlık ara yüzey enerjisi (γ_K^{AB}) ile dayanımlar arasındaki ilişki güçlenmektedir. Yüzey enerjileri ile dayanımlar arasında yapılan regrasyon analizine OPC dahil edildiğinde (Çizelge 4.37) regrasyon katsayısı değerleri değişmekte ve katının yüzey enerjisi (γ_K) değeri dayanım gelişiminde daha az etkili olmaktadır. Şüphesiz bu sonucun alınmasında OPC nin katkılı çimentolara göre farklı davranışlar sergilemesidir.

Çizelge 4.36 Çimentoların basınç dayanımları ile yüzey enerjilerinin regresyon analizi (OPC hariç)

Yüzey enerjileri	Ortalama Basınç dayanımları (N/mm ²)		
	2 gün	7 gün	28 gün
γ			
γ_K^{LW}	0,07	0,27	0,31
γ_K^-	0,15	0,03	0,02
γ_K^+	0,75	0,59	0,58
γ_K^{AB}	0,82	0,86	0,88
γ_K	0,04	0,00	0,01
γ_{KS}	0,08	0,00	0,00

Çizelge 4.37 Çimentoların basınç dayanımları ile yüzey enerjilerinin regresyon analizi (OPC dahil)

Yüzey enerjileri	Dayanım günleri		
	2 gün	7 gün	28 gün
γ			
γ^{LW}	0,14	0,00	0,00
γ_K^-	0,83	0,44	0,50
γ_K^+	0,15	0,03	0,02
γ_K^{AB}	0,87	0,84	0,88
γ_K	0,44	0,08	0,10
γ_{KS}	0,26	0,05	0,05

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Trasların RS% (reaktif SiO₂ %) değerleri, S/A oranına bağlı olarak artış göstermektedir.
- Ham örneklerin öğütülmesinde mineralojik bileşim etkili olmuştur. Katkılı çimentolarda OPC ve tras etkileşimleri sonucunda öğütülebilirlik değişmektedir.
- Hammaddelerin FT-IR analizi sonuçlarına göre kafes yapılarındaki Si-O bağları simetrik titreşimler şeklindedir ve Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağları da simetrik titreşimler yapmaktadır. Yapılarda Si-O-Si bağları zincir ve halka şeklinde görülmüştür. 3300 cm⁻¹ bölgesi ise hammaddelerin yüzey alanına bağlı olarak pik vermiştir.
- Bütün trasların kristal yapısı alümina silikatların Na⁺, K⁺ ve Ca²⁺ elementleriyle oluşturduğu minerallerden oluşmaktadır. Traslarda bulunan başlıca mineraller Anortit, Klinoptilolit, Kuvars, Kyanit, Mikroklin ve Muskovitdir.
- Hammaddelerin mikro yapısı XRD sonuçlarını desteklemektedir.
- Hammaddelerin ζ potansiyel değerleri negatiftir. OPC kristal yapısındaki Ca²⁺ iyonlarından dolayı pozitif ζ potansiyel değerleri alması beklense de alçı taşının yapısındaki SO₃²⁻ iyonlarından dolayı yük dengesinin bozulması sonucunda negatif değerler almıştır ve pH artıkça +ζ potansiyel değerleri oluşmaktadır. OPC ve Tras etkileşiminde birbirine yakın ζ potansiyeli değerlerine sahip olanlar birbirlerini elektriksel olarak iterken farklı değerlere sahip olanlar ise çekecektir. Bu nedenle OPC; T1, T2 ve T3 trasını kuvvetle çekerken T4 trasını ise itmektedir. Sonuçta OPC ile T1, T2 ve T3 taneciklerinin bir araya gelmesi (kaagülasyon) T4 taneciklerine göre daha kolay gerçekleşmiştir.
- Temas açılarının değerleri küçüldükçe hidrofilik özellikler artmaktadır buna göre OPC ve T3 trası diğerlerine göre suyu daha fazla sevmektedir. Polar sıvılarda ise OPC ve T1 trası hidrofilik özellikler göstermektedir.
- Pastalarda su ihtiyacının, tanecik yüzey alanları ile birlikte tanecik yüzeylerinin hidrofilik/hidrofobik özellikleri tarafından belirlendiğini göstermektedir.
- Priz başlangıcında özgül yüzey alanı ve reaktif SiO₂ oranı priz bitiğinde ise reaktif SiO₂ oranı daha etkilidir.

- Çimentolarda hacim genişmesi kimyasal bileşim (CaO, MgO ve SO₃) ve özgül yüzey alanına bağlı olarak değişmektedir.
- OPC ve katkılı çimentoların FT-IR analizlerinde 3600 cm⁻¹ bölgesi hidrasyonun izlenmesi açısından önem taşımaktadır.
- Basınç dayanımı testleri sonuçlarına göre dayanımların gelişiminde trasların elektrokinetik özellikleri, molekül grupları ve yüzey yapıları etkili olmuştur.
- Çimento harçları erken dayanımlarının oluşmasında (2 gün) pH 12 önemli bir rol oynamaktadır. 7 ve 28 günlük dayanımlarda ise pH 11 de rol almaktadır ve aynı zamanda normal kıvam suyu, özgül yüzey ve priz başlangıcı gibi özelliklerde etkili olmaktadır.
- Dayanım gelişimi ile yüzey enerji bileşenlerini regresyon analizi yapıldığında (Çizelge 4.32) erken dayanımlarda trasların elektron verme enerjilerinin (γ_K^-) elektron alma (γ_s^+) enerjilerinden daha etkili olduğunu görmekteyiz. Traslara pH'a göre yüzey yüklerinin değiştiğinden (γ_K^{AB}) asitlik-bazlık, katı (γ_K) ve katı-sıvı ara yüzey (γ_{KS}) enerjileri erken dayanımlarda etkili olmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Singer C.A., History of Technology, C.I , Oxford, 1977
- [2] [1-1---1 http://beton2004.googlepages.com/30.pdf](http://beton2004.googlepages.com/30.pdf)(1)
- [3] Klemm, AV “Cementitous Materials: Historical Notes” Materials Science of Concrete (Ed. J. Skalny) C I s 1-26 The American Ceramic Society, 1989
- [4] <http://beton2004.googlepages.com/30.pdf>
- [5] <http://www.itusozluk.com/>
- [6] İnşaat Mühendisliği Bölümü **Yapı Malzemesi Dersi Yrd. Doç. Dr. Hayri ÜN**
- [7] Şükrü YETGİN ve Ahmet ÇAVDAR ,Doğal Puzolan Katkı Oranının Çimentonun Dayanım, İşlenebilirlik, Katılaşma ve Hacim Genleşmesi Özelliklerine Etkisi, Sayfa, 687-689, 2005
- [8] <http://www.bilgipasaji.com/forum/c-d-455/82245-cimentonun-tarihcesi.html>
- [9] TÇMB 2008 yılı faaliyet raporu
- [10] <http://www.tumgazeteler.com/haberleri/turkiye-cimento-mustahsilleri-birligi/>
- [11] http://www.batisoke.com.tr/Mali_Bilgiler/2008/BTSKFaatiyetRaporu2008.pdf
- [12] Betonarme yapılarda kalıcılık, DÜ , Müh.Fak. Yayınları.,yayın no:298
- [13] TS EN-197-1, “Çimento-Bölüm 1: Genel çimentolar-Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri”, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 3, 5, 8-10 (2002).
- [14] Atar N., “suda çözünen polimerlerin çimento ve beton özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya, 2,3 (2006).
- [15] Sekizinci Eş Yıllık Kalkınma Planı, *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri IV(Çimento Hammaddeleri) Çalışma Grubu Raporu*, Ankara, 17 (2001)
- [16] Çimento ve Beton Dünyası., Vol/Yıl:8, No/Sayı 46 Kasım-Aralık (2003)
- [17] Yalçın H., Gürü M., “Çimento ve beton” *Palme Yayıncılık*, Ankara, 17-22, 44, 59, 73, 242 (2006).
- [18] YILMAZ, B., Ders notları, DPÜ Müh. Fak. Seramik Müh. Böl., Kütahya, (yayımlanmamış)
- [19] (Türkiye Çimento Sanayii T.A.Ş. yayını 1973, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı yayını 1973)
- [20] www.bambu-ricement.com
- [21] Yeğınobalı, A., “Portland çimentosu (Bazı temel bilgiler)”, *TÇMB*, Ankara, 113 (1999).
- [22] Targan, Ş., “Kula cürufu, bentonit, kül ve kolamanit atıklarının çimento üretiminde değerlendirilmesi”, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 12-14 (2002).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [23] Yalçın H., Gürü M., “Çimento ve beton” *Palme Yayıncılık*, Ankara, 17-22, 44, 59, 73, 242 (2006).
- [24] ciks.cbt.nist.gov/bentz/nistir5756/node15.html
- [25] Aruntaş, H.Y., “Diatomitlerin çimentolu sistemlerde puzolanik malzeme olarak kullanılabilirliği”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 12-17, 19 (1996).
- [26] Griesser, A., “Cement-superplasticizer interactions at ambient temperatures”, Doktora Tezi, *Swiss Federal Institute Of Technology*, Zürich, 16 (2002).
- [27] Erdoğan, T.Y., “Beton” *ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim Aş.*, Ankara, 15, 18, 29-35, 171-184, 190, 204 (2003).
- [28] Neville, A.M., “Properties of concrete”, *Pearson Education Limited*, England, 4:8-18, 78(2006).
- [29] Erdoğan, E., “Çimentoya bor katkısı, uçucu kül, yüksek fırın cürufu ilavesiyle özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 48, 97 (2006).
- [30] Erdoğan, K., Tokyay, M., Türker P., “Traslar ve traslı çimentolar”, *TÇMB/ARGE/Y99.2*, Ankara, 7, 9, 12, 15, 18, 22, 51 (1999).
- [31] Yeğinobalı, A., “Çimentoda yeni standartlar ve mineral katkıları”, *Türkiye Mühendislik Haberleri*, 426: 56-61 (2003).
- [32] Yetkin, Ş., Çavdar, A., “Doğal puzolan katkı oranının çimentonun dayanım, işlenebilirlik, katılaşma ve hacim genleşmesi özelliklerine etkisi”, *Fırat Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 17 (4): 687-692 (2005).
- [33] Shaw, D. J., “Introduction to colloid and surface chemistry”, *Buttenvorths*, Second Edition, 231 (1970).
- [34] Fuerstnau, D. N., Chander, S., “Thermodynamics of flotation, advances in mineral processing”, *Arbiter Symposium*, New Orleans, Louisiana, 121-136(1985).
- [35] E. Nägele “Correlation between zeta-potential and mechanical properties for cementitious materials” *Cement and Concrete Research*, Volume 21, Issue 4, July 1991, Pages 478-483
- [36] Fu, Y. Wang, S. Huang, X. Hou and W. Hou “The influences of siliceous waste on blended cement properties” *Cement and Concrete Research*, Volume 33, Issue 6, June 2003, Pages 851-856
- [37] Nägele and U. Schneider “The zeta-potential of cement:Part IV. Effect of simple salts” *Cement and Concrete Research*, Volume 17, Issue 6, November 1987, Pages 977-982
- [38] Yüzey potansiyelinin sitrik asitin kristalizasyon kinetiğine etkisi Askar İLYASKAROV*, A. Nusret BULUTCU *İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 80626, Maslak, İstanbul* *İTÜ Dergisi/dmühendislik* Cilt:2, Sayı:4, 75-85 Ağustos 2003

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [39] R.A. Hazzard, G.M. Hodges, J.D. Scott, C.B. McGuinness, K.E. Carr, Early intestinal microparticle uptake in the rat, *J. Anat.* 189(Pt 2) (1996) 265–271.
- [40] Z. Li, R.F. Giese, C.J. van Oss, H.M. Kerch, H.E. Burdette, Wicking technique for determination of pore size in ceramic **References** materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 77(8) (1994) 2–2222.
- [41] Z. Li, R.F. Giese, C.J. van Oss, Surface thermodynamic properties of synthetic hydroxalcite compounds, *Langmuir* by macrophage, 10(1) (1994) 3–333.
- [42] E.W. Washburn, The dynamics of capillary flow, *Phys. Rev. II* 17(3) (1921) 273–283.
- [43] D.A. Norris *et al.* / *Journal of Controlled Release* 59 (1999) 173–
- [44] TS EN 197–1 “Genel Çimentolar – Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri”, **Türk Standartları Enstitüsü**, Ankara, (2002).
- [45] TS EN 196-1, “Çimento Deney Metotları – Bölüm1: Dayanım tayini”, **Türk Standartları Enstitüsü**, Ankara, (2002). 77
- [46] Va Oss,1994; Chibowski ve Holysz,1997; Kwok,1999;Yıldırım 2001-2003)
- [47] TS EN 196-6, “Çimento Deney Metotları – Bölüm6: _nicelik tayini”, **Türk Standartları Enstitüsü**, Ankara, (2000).
- [48] Worrell, E., Martin, N., Price L., “Potentials for energy efficiency improvement in the US cement industry” **Energy**, 25 (12): 1189-1214 (2000).
- [49] Karagüzel, C., “Na feldspat mineralinin flotasyon yöntemi ile ayrımında hidrofobisiteyi etkileyen parametreler”, Doktora Tezi, **Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir, (2005).
- [50] TS EN 196-3, “Çimento Deney Metotları – Bölüm3: Priz süresi ve genleşme tayini”, **Türk Standartları Enstitüsü**, Ankara, (2002).
- [51] A. Govin, A. Peschard and R. Guyonnet, Modification of cement hydration at early ages by natural and heated wood, *Cement and Concrete Composites* 28(1)(2006)12-20
- [52] F. Puertas, A. Fernández-Jiménez and M.T. Blanco-Varela, Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research* 34(1)(2004) 139-148
- [53] C.E.M. Gomes, O.P. Ferreira and M.R. Fernandes, Influence of vinyl acetate-versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes, *Materials research* 8(1)(2005) 51–56.
- [54] Th. Perraki and A. Orfanoudaki, Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece, *Applied Clay Science* 25(1-2)(2004)9-16
- [55] K. Nakanishi, P.H. Solomon, *Infrared Absorption Spectroscopy*. Holden-Day, Oakland, CA (1977) p.54.
- [56] Gomes, C.E.M., Ferreira O.P., Fernandes, M.R., “Influence of vinyl acetate-versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes”, **Material Research**, 8 (1): 51–56 (2005).

Ek 1.g. Tras 2 için Kullanılan Veriler.(Apolar sıvılar için)

h, cm	Apolar sıvılar															
	Heptan				Oktan				Dekan				Dodekan			
	t,sn	t,sn	t,sn	t,ort	t,sn	t,sn	t,sn	t,ort	t,sn	t,sn	t,sn	t,ort	t,sn	t,sn	t,sn	t,ort
0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,75	9	3	5	6	2	8	8	6	9	2	6	6	15	12	11	13
1	21	8	11	13	9	24	20	17	26	7	16	16	26	26	36	29
1,25	34	21	27	27	27	54	39	40	51	28	37	39	40	69	73	61
1,5	68	77	75	74	35	72	70	59	87	59	73	73	76	110	113	100
1,75	-	-	-	-	77	96	78	84	134	107	115	119	125	152	152	143
2	-	-	-	-	99	112	109	107	203	121	206	176	220	218	206	214
2,25	-	-	-	-	148	174	154	159	261	242	243	249	309	296	287	297
2,5	-	-	-	-	288	309	290	296	-	-	-	-	379	401	393	391
2,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	483	509	511	501
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	610	606	609	608

Ek 1.h. Tras 2 için Kullanılan Veriler.(Polar sıvılar için)

h, cm	Polar Sıvılar											
	Su				Etilen Glikol				Bromonaptalin			
	t,sn	t,sn	t,sn	t,ort	t,sn	t,sn	t,sn	t,ort	t,sn	t,sn	t,sn	t,ort
0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,75	4	10	5	6	121	276	314	237	33	15	14	20
1	6	25	8	13	186	700	658	515	118	45	84	82
1,25	8	43	16	22	372	968	1040	793	212	111	163	162
1,5	28	66	18	37	575	1178	1327	1027	281	182	267	243
1,75	56	76	34	55	841	1863	1737	1480	385	245	306	312
2	94	86	68	82	1198	2223	2058	1826	473	367	448	429
2,25	127	106	104	112	1775	2520	2484	2260	571	552	557	560
2,5	241	197	171	203	2155	2839	2778	2591	-	-	-	-
2,75	-	-	-	-	2783	3086	3189	3019	-	-	-	-
3	-	-	-	-	3359	3380	3319	3353	-	-	-	-

Ek 2

Ek 2.a Hammaddelerin yüzey enerjileri

	γ_K^{LW}	γ_K^-	γ_K^+	γ_K^{AB}	γ_{KS}	γ_{ad}
OPC	32,079	2,420	6,270	7,790	39,869	-93,889
T1	29,130	0,850	6,356	4,648	33,778	-85,173
T2	23,016	0,124	22,343	3,328	26,344	-96,094
T3	21,138	0,213	19,727	4,099	25,237	-92,451
T4	19,634	1,207	13,472	8,064	27,698	-89,542

Ek 2.b Hammaddelerin polar sıvılarla temas açıları

Polar sıvılar	Temas Açıları Teta				
	OPC	T1	T2	T3	T4
Saf su	72,96	82,61	74,45	71,66	82,15
Etilen glikol	30,53	51,54	63,56	70,13	71,06
Formamid	41,25	65,51	64,21	79,32	80,06
Bromonaphtalen	46,33	61,84	66,54	70,26	78,63
R eff	0,00003	0,00002	0,00005	0,0001	0,00005

Ek 2.b Hammaddelerin apolar sıvılarla temas açılarının kosinüsü

	Temas Açıları Cos θ				
	OPC	T1	T2	T3	T4
Saf su	0,29	0,13	0,27	0,31	0,14
Etilen glikol	0,86	0,62	0,45	0,34	0,32
Formamid	0,75	0,41	0,44	0,19	0,17
Bromonaphtalen	0,69	0,47	0,40	0,34	0,20
R eff	0,00003	0,00002	0,00005	0,0001	0,00005