

Suda Çözünen Polimerlerin
Çimento ve Beton Özellikleri
Üzerine Etkisinin İncelenmesi

NECİP ATAR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Nisan-2006

SUDA ÇÖZÜNEN POLİMERLERİN ÇİMENTO VE BETON ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Necip ATAR

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

Danışman: Doç. Dr. Asım OLGUN

Nisan - 2006

KABUL ve ONAY SAYFASI

Necip ATAR'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Suda Çözünen Polimerlerin Çimento ve Beton Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

11/05/2006

- Üye : Doç. Dr. Asım OLGUN (Danışman)
Üye : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN
Üye : Yrd. Doç. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../.../ 2006 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

SUDA ÇÖZÜNENEN POLİMERLERİN ÇİMENTO VE BETON ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

NECİP ATAR

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2006

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Asım OLGUN

ÖZET

Bu çalışmada, DMA-MMA diblok kopolimerin Portland çimentosu ve bor atık katkılı çimento üzerine etkisi incelenmiştir. Priz süresi değişimi, basınç dayanımı ve hacim genişmesi belirlenmiştir. Çimento hidrotasyonu X-ray diffraction (X-RD) ve Fourier transforms infrared spektroskopisi (IR) ile görüntülenmiş ve termoanalitik metotlarla (TGA ile DTA) desteklenmiştir. Hidrate çimento hamurunun mikroyapısı taramalı elektron mikroskopisi (SEM) incelenmiştir. Sonuçlar, DMA-MMA diblok kopolimerinin, Portland çimentosunun ve katkılı çimentonun erken priz süresini geciktirdiğini ve her iki çimento tipinde priz sonlanma süresi üzerine kayda değer bir etkiye sahip olmadığına göstermiştir. DMA-MMA diblok kopolimeri su-çimento (su/çimento) oranını 0.5 den 0.42 ye azaltmıştır. Deneysel sonuçlar da DMA-MMA diblok kopolimerinin sadece çimento hamuru hidrasyon hızını değiştirmekle kalmaz, aynı zamanda kalsiyum-silikat-hidrat (C-S-H) mikroyapısını da değiştirir.

Anahtar Kelimeler: Geciktirici, mikroyapı, dayanım, kimyasal karışım, çimento hamuru, diblok kopolimer

AN INVESTIGATION ON THE EFFECT OF WATER-SOLUABLE POLIMERS ON THE PROPERTIES OF CEMENT AND CONCRETE

NECİP ATAR

Chemistry Department, M.S. Thesis, 2006

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Asım OLGUN

SUMMARY

In this study, the effect of DMA-MMA diblock copolymer on the properties of ordinary Portland cement and cement containing boron has been investigated. Variation in setting time, compressive strength, and volume expansion have been determined. Cement hydration was monitored by X-ray diffraction (XRD) and by Fourier transforms infrared spectroscopy, in combination with the thermoanalytical methods (TG/DTA). The microstructural observation of the hydrated cement paste was performed by scanning electron microscopy (SEM). The result showed that DMA-MMA prolongs the early setting time of the Portland cement and composite cement, and has no noticeable effect on the final setting time of the both cement types. The DMAMMA diblock copolymer reduced the water-to-cement ratios (w/c) from 0.5 to 0.42, which improved the compressive strength of the mortars at all curing ages. The experimental results also indicated that the DMA-MMA does not only change the rate of cement paste hydration, but also the microstructure of calcium-silicatehydrate (C-S-H).

Key Words : Retardation, microstructure, strength, chemical admixture, cement paste, diblock copolymer

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada ve akademik çalışmalarımda bana yardımcı olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Asım OLGUN'a, bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a, Doç.Dr. Vural BÜTÜN'e ve hiçbir zaman yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana yardımcı olan Denizli Çimento Sanayi T.A.Ş. Genel Müdürü Sayın Birgül MUŞ'a, Kalite ve Kontrol Şefi Sayın Rafet ÖZGÜN'e ve Laboratuar Personeline teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşamım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve beni her zaman destekleyen aileme ve sevdiğlerime saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ÇİMENTO.....	2
2.1. Portland Çimentosunun Dünya ve Türkiye’de Tarihi Gelişimi.....	2
2.2. Çimento Hammaddeleri.....	3
2.2.1. Kalker.....	4
2.2.2. Kil.....	4
2.2.3. Marn.....	4
2.2.4. Alçı Taşı.....	4
2.3. Çimento Hammadde Karışımı.....	5
2.3.1. Hidrolik modülü (HM).....	5
2.3.2. Silis modülü (SM).....	6
2.3.3. Alümin modülü (AM).....	6
2.3.4. Kireç doygunluk faktörü (KDF).....	7
2.3.5. Kireç standardı (KS).....	7
2.4. Çimento Üretimi.....	8
2.5. Klinker Oluşumu ve Çimentonun Elde Edilmesi.....	9
2.6. Portland Çimentosu Ana Bileşenlerinin Çimentoya Etkisi.....	11
2.7. Çimentonun Hidrolik Özelliği.....	13
2.8. Başlıca Çimento Çeşitleri.....	14
2.8.1. Portland çimentosu.....	14
2.8.2. Erken dayanımı yüksek çimento.....	14
2.8.3. Katkılı çimento.....	14
2.8.4. Harç çimentosu.....	15
2.8.5. Beyaz portland çimentosu.....	15
2.8.6. Yüksek fırın çimentosu.....	15
2.8.7. Süper sülfat çimentosu.....	16
2.8.8. Sülfata dayanıklı çimento.....	16
2.8.9. Trashlı çimento.....	16

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.8.10. Uçucu küllü çimento.....	16
2.9. Çimento Betonu.....	16
2.9.1. Sertleşmiş betonun bazı özellikleri.....	17
2.9.1.1. Dayanım (Mukavemet).....	17
2.9.1.2. Dayanıklılık.....	17
2.9.1.3. Hacim değişimi.....	18
2.9.2. Taze betonun bazı özellikleri.....	19
2.9.2.1. İşlenebilirlik.....	19
2.9.2.2. Segregasyon.....	19
2.9.2.3. Terleme.....	19
3. BOR MİNERALLERİ.....	21
3.1. Bor Elementi.....	21
3.2. Bor Mineralleri.....	22
3.2.1. Kristal suyu içeren boratlar.....	22
3.2.2. Bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile).....	22
3.2.3. Borik asit.....	23
3.2.4. Susuz boratlar.....	23
3.2.5. Borofluoritler.....	23
3.2.6. Borosilikat mineralleri.....	23
3.2.7. Ticari bor mineralleri.....	24
3.3. Rezervler ve Yataklar.....	25
3.3.1. Dünya bor yatakları.....	26
3.3.2. Türkiye bor yatakları.....	26
3.4. Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları.....	27
3.4.1. Cam sanayi.....	29
3.4.2. Seramik sanayi.....	29
3.4.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi.....	30
3.4.4. Yanmayı geciktirici maddeler.....	30
3.4.5. Tarım.....	30
3.4.6. Metalurji.....	30
3.4.7. Nükleer uygulamalar.....	31
3.4.8. Enerji depolama.....	31
3.4.9. Otomobil hava yastıkları.....	31
3.4.10. Atık temizleme.....	31
3.4.11. Yakıt.....	32
3.4.12. Sağlık.....	32
3.4.13. Diğer kullanım alanları.....	33
4. POLİMER.....	35

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1. Polimerlerin Gelişimi.....	35
4.2. Polimerizasyon.....	36
4.2.1. Kondensasyon (basamaklı) polimerizasyon.....	36
4.2.2. Katılma polimerizasyonu.....	37
4.3. Polimer Çeşitleri.....	38
4.3.1. Termoplastikler.....	38
4.3.2. Termosettingler.....	38
4.4. Polimerlerin Çimentoda Kullanımı.....	38
4.4.1. Süperplastikleştiriciler.....	39
4.4.2. Süperplastikleştiricilerin çimentoya etkisi.....	39
4.4.3. Süperplastikleştiricilerin beton özelliklerine etkisi.....	40
4.4.4. Süperplastikleştirici içeren betonların karşılaştıkları sorunlar.....	40
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	42
5.1. Deneylerde Kullanılan Materyaller.....	42
5.1.1. Portland çimentosu klinkeri.....	42
5.1.2. Alçıtaşı.....	42
5.1.3. Tinkal konsantratör atığı.....	42
5.1.4. DMA-MMA polimeri.....	42
5.1.5. Standart kum.....	43
5.1.6. Su.....	43
5.2. Çimento Karışımının Hazırlanması.....	43
5.3. Çimento Katkı Maddelerinin Analizi.....	44
5.3.1. XRF metodu.....	44
5.3.2. Volumetrik B ₂ O ₃ tayini.....	45
5.4. Çimento Karışımlarında Yapılan Fiziksel Deneyler.....	46
5.4.1. Çimento karışımlarının incelik tayini.....	47
5.4.2. Çimento karışımlarının özgül ağırlıklarının tayini.....	47
5.4.3. Çimento karışımlarının özgül yüzey tayini.....	47
5.5. Çimento Hamurunda Yapılan Deneyler.....	47
5.5.1. Çimento karışımlarının normal kıvam tayini.....	48
5.5.2. Çimento karışımlarının priz başlama ve sona erme sürelerinin tayini.....	48
5.5.3. Çimento karışımlarının hacim genleşme tayini.....	48
5.6. Çimento Harçlarında Yapılan Deneyler.....	50
5.6.1. Üretilen katkılı çimentolardan harç hazırlanması.....	50
5.6.2. Harcın karıştırılması.....	51
5.6.3. Harçların rutubet odasında bekletilmesi.....	52
5.6.4. Prizmatik harç numunelerinin basınç ve eğilme dayanımı tayini.....	52

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.7. Çimento Harçlarının SEM Analizleri.....	54
5.8. Çimento Hamurlarının XRD Analizleri.....	54
5.9. Çimento Hamurlarının DTA/TGA Analizleri.....	54
5.10. Çimento Hamurlarının IR Analizleri	54
6. SONUÇLAR.....	55
6.1. Klinkerin ve Tinkal Konsantratör Atığının Kimyasal Analiz Sonuçları.....	55
6.2. Katkılı Çimentonun Fiziksel Analiz Sonuçları.....	55
6.3. Çimento Hamurunda Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	56
7. TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....	68
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Klinker üretimi akım şemasının blok diyagramı	9
4.1. Poli(etilen adipat) poliesterinin kondensasyon polimerizasyonu ile oluşumu	36
4.2. Akrilonitrilin radikalik katılma polimerizasyonu	37
5.1. ARL marka 8600S model XRF spektrometresi	44
5.2. Toni Teknik marka otomatik blaine aleti.....	49
5.3. Toni Teknik 7320-100 marka priz başlama ve sona erme süreleri tayin cihazı.....	49
5.4. Toni Teknik marka Toninorm 2020 model cihaz	53
5.5. Toni Teknik marka Toninorm 2060 model cihaz	53
6.1. Polimer İçeren Portland Çimentosu Harçlarında (S/Ç =0,5) Basınç Dayanımı-Numune Yaşı İlişkisi.....	57
6.2. Polimer İçeren Tinkal Konsantratör Atığı Katkılı Çimento Harçlarının (S/Ç = 0,5) Basınç Dayanımı-Numune Yaşı İlişkisi.....	57
6.3. Polimer içeren Portland çimentosu harçlarında (S/Ç =0,42) basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.....	58
6.4. Polimer içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harçlarının (S/Ç =0,42) basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.....	58
6.5. Portland çimentosu hamurlarının DTA/TG diyagramı.....	59
6.6. Tinkal atığı katkılı çimento hamurlarının DTA/TG diyagramı.....	59
6.7. Polimerin çimento hamurlarının kalsiyum hidroksit miktarları üzerine etkisi.....	60
6.8. Polimerin çimento hamurlarının dehidratasyon sıcaklığı üzerine etkisi.....	60
6.9. 2 Günlük Portland çimentosu hamurlarının XRD örnekleri.....	61
6.10. 7 Günlük Portland çimentosu hamurlarının XRD örnekleri.....	61
6.11. 28 Günlük Portland çimentosu hamurlarının XRD örnekleri.....	62
6.12. Günlük Tinkal atığı katkılı çimento hamurlarının XRD örnekleri.....	62
6.13. 7 Günlük Tinkal atığı katkılı çimento hamurlarının XRD örnekleri.....	63
6.14. 28 Günlük Tinkal atığı katkılı çimento hamurlarının XRD örnekleri.....	63
6.15. 28 Günlük Portland çimentosu hamurlarının IR spektrumları.....	64
6.16. 28 Günlük tinkal atığı katkılı çimento hamurlarının IR spektrumları.....	64
6.17. 28 Günlük P çimento hamurunun SEM mikrografı.....	65
6.18. 28 Günlük P1 çimento hamurunun SEM mikrografı.....	65
6.19. 28 Günlük P5 çimento hamurunun SEM mikrografı.....	66
6.20. 28 Günlük T çimento hamurunun SEM mikrografı.....	66
6.21. 28 Günlük T1 çimento hamurunun SEM mikrografı.....	67
6.22. 28 Günlük T5 çimento hamurunun SEM mikrografı.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Çimento Hammaddelerinin İçerdikleri CaCO_3 Yüzdeleri.....	3
2.2. Klinkerin Oluşum Tepkimeleri Ve Sıcaklık Dereceleri.....	9
2.3. Klinkerin Ana Bileşenleri.....	10
2.4. Portland Çimentosunu Oluşturan Oksitler Ve Yaklaşık Miktarları.....	11
2.5. Portland Çimentosunun Ana Bileşenlerinin Özellikleri.....	11
3.1. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri.....	21
3.2. Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri.....	24
3.3. B_2O_3 Olarak Dünya Bor Rezervleri.....	26
3.4. Türkiye Bor Rezervleri Dağılımı.....	27
3.5. Bor Mineral Ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	28
5.1. Üretilen Çimentoların Cinsleri Ve Kodu.....	43
5.2. Üretilen Çimentolara Giren Malzeme Miktarları.....	43
5.3. Hazırlanan Çimento Harçlarının Cinsleri Ve Kodu.....	50
5.4. Su/Çimento= 0.5 Çimento Harçlarının Katkı Miktarı.....	51
5.5. Su/Çimento= 0.42 Çimento Harçlarının Katkı Miktarı.....	51
6.1. Kullanılan Materyallerin Kimyasal Analizleri.....	55
6.2. Katkılı Çimento Karışımlarının Fiziksel Analiz Sonuçları.....	55
6.3. Su/Çimento = 0,5 Olan Çimento Harçlarının Basınç Dayanımları.....	56
6.4. Su/Çimento = 0.42 Olan Çimento Harçlarının Basınç Dayanımları.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Derece Santigrat
cm ²	Santimetre Kare
cm ³	Santimetre Küp
g	Gram
km	Kilometre
M	Molarite
m	Metre
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mm ²	Milimetre Kare
µm	Mikrometre
N	Newton
ppm	Milyonda Kısım
s	Saniye
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
A	Alümin, Al ₂ O ₃
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ACI	American Concrete Institute
AM	Alümin Modülü
ASTM	American Society for Testing Materials
BNCT	Boron Neutron Capture Therapy
C	Kireç, CaO
C ₂ S	Dikalsiyum Silikat
C ₃ A	Trikalsiyum Alüminat
C ₃ S	Trikalsiyum Silikat
C ₄ AF	Tetrakalsiyum Alüminoferrit
CANMET	Canada Mineral and Energy Technology
DMA-MMA	[2-(dimetilamino) etil metakrilat]-[metil metakrilat] diblok kopolimeri
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devamı)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
F	Demir Oksit, Fe ₂ O ₃
FTIR	Fourier Transform Infrared
HM	Hidrolik Modülü
KDF	Kireç Doygunluk Faktörü
KS	Kireç Standardı
M	Magnezyum Oksit, MgO
MÖ	Milattan Önce
N+K	Alkaliler, Na ₂ O, K ₂ O
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PÇ	Portland Çimentosu
SEM	Scanning Electron Microscope
SM	Silis Modülü
TÇMB	Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği
T	Tinkal Konsantratör Atığı Katkılı Çimento
TS	Türk Standartları
XRD	X Ray Diffraction
XRF	X Ray Fluorescence

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisinin vazgeçilmez ürünlerinden biri olan bor ve bor minerallerinin kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Ülkemiz, cam, deterjan, seramik, tarım, sağlık, yangın söndürücü, metalurji gibi birçok alanda kullanılan bor mineralleri rezervinin %65'ine sahiptir [1]. Son yıllarda bor mineralleri içeren kimyasal atıkların çimento katkısı olarak kullanımı üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır. Erdoğan ve arkadaşları, rafine borojipsin portland çimentosuna ve traşlı çimentoya katkı maddesi olarak kullanımının çimento pastalarının mekanik özellikleri üzerine etkilerini incelemiştir [2]. Rafine borojips çimentonun %4'ü oranında ilave edildiğinde portland çimento pastasının eğilme dayanımını arttırırken traşlı çimento pastasının basınç dayanımını azaltmıştır. Bu sonuçlar, Erdoğan ve arkadaşlarının başka çalışması ile de doğrulanmıştır [3]. Kula ve arkadaşları, kolemanit atığı, taban külü ve uçucu kül atıklarının portland çimentosuna katkı maddesi olarak kullanımının genellikle portland çimento pastasının basınç dayanımlarını geliştirdiğini bulmuşlardır [4]. Başka bir çalışmada, Kula ve arkadaşları, tinkal konsantratör atığı, taban külü ve uçucu kül atıklarını portland çimentosuna ilave etmişler ve bu atıkların çimento katkı maddesi olarak kullanılabilceği sonucuna ulaşmışlardır [5].

Bu çalışmada, Eskişehir Kırka ilçesindeki Etibank Bor İşletmesinden alınmış olan tinkal konsantratör atığı kullanılmıştır. Tinkal konsantratör atığının kimyasal bileşiminde bulunan oksitler (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O) çimentonun bileşiminde de yer almaktadır. Bu atığın belirli oranlarda kullanılması ile elde edilen çimentoların fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin Türk Standartları (TS) ile uyum içinde olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca, bu atığın kullanılması çevre kirliliğini azaltmak açısından da önemlidir. Çimento ve beton sanayinde özellikle 1960'lardan sonra kullanılmaya başlayan polimer kökenli süperplastikleştiricilerin, betonun dayanımını, dayanıklılığını, işlenebilirliğini, geçirimsizliğini, su/çimento oranını geliştirdiği birçok çalışmada ifade edilmiştir [6, 7, 8, 9].

Bu çalışmada, tinkal konsantratör atığı içeren çimentoya, belirli oranlarda DMA-MMA diblok kopolimeri ilave edilmiştir.

Tinkal konsantratör atığı içeren çimentonun fiziksel ve mekanik özelliklerinin tespiti için Türk Standartlarında belirtilen deneyler uygulanmıştır. Çimento harçlarının 2, 7, 28 günlük basınç dayanımları incelenmiş ve 2, 7, 28 günlük bazı çimento hamurlarının XRD ve 28 günlük bazı çimento hamurlarının IR spektrumları alınmış ve SEM analizleri ile termal analizleri (DTA ile TGA) yapılmıştır.

2. ÇİMENTO

2.1. Portland Çimentonun Tarihçesi

Mısırdaki Nil vadisinde bulunan Piramitlere bakıldığı zaman çimentonun o zamandan beri kullanıldığı görülür. Herodot' un kayıtlarına göre ise 5. asırdan önce taşları birbirine yapıştırmak için çimento kullanılmaktaydı. Asrımızda çimento keşfedildiği zaman, bizden evvelki insanların çimento kullandıkları hakkında bir bilgimiz yoktu. Tahmin edildiğine göre jibs kireç taşı karakterinde kayaların üst üste dizilmesi ile meydana getirilmiş bir ocakta ateş yakılmakta sıcaklıkla kayaların nemi ve karbondioksiti uzaklaştırılmakta, bu nedenle kayaların bir kısmı toz haline gelmekte ve taşların arasına düşen bu tozlar, biraz ıslatıldıklarında sertleşerek birbirine yapışmayı sağlamaktaydılar [10].

Mısırlıların kullandığı ilk çimento jibsin kalsine edilmesiyle elde edilmiştir. Kalsine edilmiş kireç taşı Yunan ve Roma devrine kadar kullanılmamıştır. Sönmemiş kireç: su, kum, çakıl, kırılmış taş ve tuğla ile karıştırılarak kullanılmış, muhtemelen ilk karışım kum, kireç ve su olmuş, taş ve tuğlaları yapıştırmak için harç olarak kullanılmıştır. Kırılmış tuğla veya kiremitten yapılan harçtan ilk beton doğmuştur. Önceleri, bu karışım, kaplamalarda daha sonra binaların duvarlarında kullanılmış hemen çok kısa zaman sonra harç içerisine çakıl ve kırma taş girmiştir.

Şunu belirtmek gerekir ki, bazı kumlar diğerlerine göre uzun süre su etkisine dayanmaktadırlar. Aslında her çeşit agrega çimento ile birbirine bağlanmakta, ancak daha sonra anlaşıldığı gibi volkanik karakterli agregalar temiz ve agresif sulara karşı dayanıklı olmaktadır. Eski Yunanlılar Santorin adasından aldıkları volkanik tüfleri kullanmışlar, Santorin toprağı olarak bilinen bu agrega ile yapılan binalar bu güne dek dayanmışlardır. Romalılar Napoli de Vezüv yanardağı civarından aldıkları ve Pozzolana diye adlandırdıkları daha koyu renkli malzemeyi kullanmışlardır. Bu malzemeyi kullanarak bu güne kadar yılların yıpratıcı etkilerine dayanan meşhur Roma Pantheon, Collosseum, Basilica Constantine gibi eserler meydana getirmişlerdir [10].

Yapılardaki bu olağanüstü dayanıklılığı, bazıları Romalıların karıştırma ve fabrikasyonla ilgili bu gün kaybolmuş bazı sırlarının olduğuna inanarak açıklamaktadırlar [10].

Daha sonra Orta Çağda zayıf kalitede harç kullanıldığı tespit edilmiş, bunun nedeninin, tam yakılmamış kireç kullanılması volkanik türlerin ise kullanılmaması olduğu tahmin edilmektedir [10].

12. ve 14. asırdan sonra kirecin iyi yakılması ve volkanik tüflerin kullanılması kalitenin iyileşmesine sebep olmuştur. Daha sonra yüksek fırın cürüfları ve kızdırılmış killer de kullanılmaya başlanmıştır [10].

Portland çimentosunun bileşimi ile ilgili sistematik çalışmalar Amerika’ da başlanmış ve 1906’da termik ve petrolojik metotların uygulanması çimento ile ilgili bilgileri bilimsel temele oturtmuştur [11].

1926 yılından itibaren de Portland Çimento Birliği’ nde Portland Çimentosu ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bunun yanında , bir çok ülkede bu konuda bilimsel çalışma yapılmış ve hidrolik çimentonun gelişimi adım adım sürmüştür [11].

Türkiye’ de ilk çimento fabrikası 20.000 ton/yıl kapasitesi ile 1911 yılında İstanbul Darıca’da kurulmuştur. Bu fabrika 1923 yılında daha da büyütülerek , Türkiye’ nin toplam çimento üretim kapasitesi yılda 40.000 ton kapasiteye yükselmiştir. 1950’li yıllara kadar Ankara, Zeytinburnu (İstanbul), Kartal (İstanbul) ve Sivas’ta 4 yeni çimento fabrikası kurulmuş ve toplam kapasite 370.000 ton/yıla yükselmiştir. 1953 yılında Türkiye Çimento Sanayi T.A.Ş. (ÇİSAN)’nin kurulması ve bunun sonucu olarak üretimin artması ile birlikte çimento hızlı tüketilen temel maddelerden biri haline gelmiştir [11].

2.2. Çimento Hammaddeleri

Çimento üretiminde kullanılan ana hammaddeler jeolojide sedimenter kayalar olarak bilinen kalker, kil ve mardır. Klinker üretiminin ana bileşenleri olan CaO için kalker; SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ için de kil mineralleri temel kaynaklardır. Marn gibi bu dört oksidi bünyesinde bulunduran diğer malzemeler de çimento hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Çimento üretiminde kullanılacak hammaddelerin uygunluk dereceleri onların kimyasal bileşimleri orantılıdır. Bu hammaddeler içerdikleri %CaCO₃ oranına göre şu şekilde sıralanabilir. Çizelge 2.1’de çimento hammaddelerinin içerdikleri CaCO₃ yüzdeleri görülmektedir [12].

Çizelge 2.1. Çimento hammaddelerinin içerdikleri CaCO₃ yüzdeleri.

Hammadde	%CaCO ₃
Mermer	99-100
Kalker	90-98
Kalkerli-Marn	75-90
Marn	40-45
Killi Marn	10-40
Marnlı kil	2-10
Kil	0-2

Hammadde karışımının demir oksit miktarı yetersiz olduğunda bunu telafi etmek gayesi ile demir cevheri veya pirit külü de hammadde karışımının bir bileşeni olarak kullanılmaktadır. Aynı şekilde, silisyum dioksit miktarı yetersiz kaldığında bunu karşılamak amacı ile yüksek silisli kum hammadde karışımının bir bileşeni olarak kullanılmaktadır [13].

2.2.1. Kalker

Kalkerler çok ince taneli, sık yapılı ve büyük bir kısmı kalsit kristallerinden oluşan kütlelerdir. Yapısında az miktarda SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 vardır. Rengi açık sarı-kahverengi arasında değişir [12;13].

Doğada saf olarak bulunan tipine kalsit adı verilir. Kalsit CaCO_3 'tür. Kalsit, kalsiyum karbonatı erimiş olan yer altı sularının çökmesiyle oluşur [12;13].

Beyaz ve kolaylıkla toz haline gelebilen yumuşak yapılı kalkerlere tebeşir kalkerleri denir. Tebeşir kalkerleri kabuklu hayvanların kalıntılarında oluşur. Bu kalker cinslerinin yanında mercan, antrok, nummulitli gibi kalker cinsleri de mevcuttur [12, 3].

2.2.2. Kil

Çimento üretiminde ikinci önemli hammadde kildir. Killeri oluşturan ana bileşen sulu alüminyum silikat bileşikleridir. Killer; kaolin, montmorillonit ve illit gibi kil minerallerinin yanında önemli ölçüde demir oksit, demir sülfür, kum ve kalsit gibi kil dışı mineraller ve az miktarda organik madde içermektedirler. Demir killeri renklendiren maddedir. Bunun yanında organik maddeler de killerin renklenmesine katkıda bulunurlar. Bu şekilde safsızlık içermeyen killerin rengi beyazdır. Killer esas olarak kütlece en çok SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeren maddelerdir. Bunlar az miktarda MgO , CaO , K_2O ve Na_2O içerirler. Killerin özellikleri içerdikleri kil minerallerine göre farklılık gösterir [13].

2.2.3. Marn

Su, rüzgâr gibi dış etkenlerin fiziksel ve kimyasal etkileriyle kopararak sürüklenene büyüklü küçüklü parçaların çukur yerlerde, su dibinde tortullaşmasından oluşan kütlelerdir. İçlerinde bitki ve hayvan kalıntıları bulunur. Belli bileşimleri ve kristal şekilleri yoktur. Yapılarında diğer bütün kütlelerin mineral, parça ve zerrecelerini taşırlar. Marn'ın ana maddesi kil veya kalkerdir. Marn'ın yapısına da demir oksit gibi oksitlerle CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} lar ve SiO_2 bulunur [12,3].

2.2.4. Alçı Taşı

Alçı taşı iki molekül su ihtiva eden kalsiyum sülfattır ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Çorak ve kum iklim şartları altında deniz suyunun buharlaşması neticesinde tortul kayalar olarak oluşmuştur.

Ülkemizde bölgeler genelinde alçıtaşı örnekleri ise çoğunlukla esas olarak jips mineralinden meydana gelmiş olup bazı alçı taşı örneklerinde bu mineralin yanında anhidrit ve bassanit minerallerine de rastlanmıştır [14].

Türkiye’de rezerv bölgelerinden alınan alçı taşı örneklerinin kimyasal analizleri incelendiğinde, SO₃ miktarlarının % 42.40 ile 44.83 arasında, CaO miktarlarının ise % 31.72 ile 32.90 arasında değiştiği görülmektedir [14].

2.3. Çimento Hammadde Karışımı

Portland çimentosu üretiminde kullanılan hammaddeler başlıca dört bileşeni içermektedirler. Bunlar CaO, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃’dür Genellikle iki hammaddenin (kalker ve kil) karıştırılması ve bu karışıma küçük miktarlarda düzeltici malzemenin ilavesiyle çimento üretimine uygun hammadde karışımları elde edilir ki, fırına verilmek üzere hazırlanmış olan bu hammadde karışımlarına “Farin” denilmektedir [14].

Çimento üretiminde mümkün olduğu kadar az sayıda bileşik ile çalışmak, gerek işletmecilik gerek verimlilik açısından tercih edilmektedir. Ancak, tabiatta çimento hammaddesi için ideal olan kompozisyonda tek başına bir bileşik bulmak mümkün değildir. Bu nedenle, daha çok marn-kalker, kalker-kil veya marn-kalker-kil karışımları ile istenilen bileşim sağlanmaktadır [14].

Çimento hammaddesi kompozisyonun hesaplanmasındaki amaç, döner fırından elde edilen klinkerin istenilen kimyasal ve mineralojik kompozisyonda olmasını sağlamaktır [14].

Çimento üretimine uygun bir hammadde karışımı hazırlamak için, kullanılan kil ve kalkerin karışım oranları bir takım kimyasal modüllere bağlı olarak belirlenmektedir [15;16].

Bunlar, hidrolik modül, silika modülü, alümin modülü, kireç doygunluk faktörü ve kireç standardıdır. Bu modüller aşağıdaki formüllerle tanımlanır [13].

2.3.1. Hidrolik Modülü (HM):

$$HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1.7 - 2.3 \text{ veya } HM = \frac{C}{S + A + F}$$

Hidrolik modül (HM) genellikle 1.7-2.3 değerleri arasında sınırlandırılmaktadır. Kaliteleri iyi olan çimentolarda çoğunlukla hidrolik modülün 2 civarında olduğu görülmüştür. Hidrolik modülü 1.7 ‘den küçük olan çimentoların çoğunlukla dayanım değerlerinin yetersiz olduğu tespit edilmiştir. Hidrolik modülü 2.4 ve daha yüksek olan çimentoların hacimsel stabiliteilerinin (dengelerinin) oldukça kötü olduğu görülmüştür [13].

HM değeri arttıkça klinkerin pişmesi için gerekli sıcaklık değeri, elde edilen çimentonun erken dayanımı ve hidrasyon ısısı artmakta, kimyasal etkilere karşı direnci azalmaktadır [13].

2.3.2. Silika Modülü (SM):

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1.9 - 3.2 \text{ veya } SM = \frac{S}{A+F}$$

Genellikle Silika modülü (SM) 1.9-3.2 arasında değişmektedir. Tercih edilen silika modülü 2.2-2.6 arasındaki değerlerdir. Silis modülü, farinin fırın içindeki durumunu ve klinker kalitesini etkilemesi açısından en önemli parametrelerden biridir. SM değerinin yüksek olması, döner fırında yanma işlemlerinin yetersiz olmasına, daha fazla yakıt kullanımına, sinterleşmenin güç olmasına, daha yüksek ısılarda pişirme gereğine neden olmakta ve elde edilen çimentonun yavaş priz olmasına ve geç dayanım kazanmasına neden olmaktadır [17].

2.3.3. Alümin Modülü

$$AM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 1.5 - 2.5 \text{ veya } AM = \frac{A}{F}$$

Alümin modülü 1.5-2.5 değerleri arasındadır. Alümin modülünün düşük olması, çimento bileşiklerinin düşük ısılarda oluşumunu sağlamaktadır. Bu modülün yüksek olması halinde pişme güçleşir ve yakıt sarfiyatı fazla olmaktadır. Genellikle demir çimento bileşiklerinin oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Demir oranının yüksek olması sert ve yoğunluğu fazla bir klinker oluşturur ve dolayısıyla öğütmede zorluklara neden olarak üretim maliyetini artırmaktadır [13].

Yüksek alüminyum içeren bir farin, çimentonun çabuk priz olmasına ve ilk dayanımların yüksek olmasına yol açmaktadır. Al_2O_3 yerine Fe_2O_3 'ün ikamesi ile, ya da Fe_2O_3 miktarını arttırmak yoluyla C_3A oranı düşürülür ve C_4AF artırılır. Düşük C_3A içeren çimentolar deniz suyuna karşı dayanımı yüksek olan çimentolardır. Düşük hidrasyon ısıları nedeniyle deniz suyunun ve benzeri aşındırıcı etki gösteren ortamlara karşı iyi bir dayanım göstermektedir [13].

Genellikle iyi kalitede bir klinker elde etmek için ve en ekonomik sinterleşmeyi sağlamak için AM'nin 1.3-1.6 arasında olması istenmektedir. Yapılan deney ve gözlemler en iyi klinkerleşmenin, en düşük ısıda en çok sıvı faz oluşumunun sağladığı AM, 1.38 değerinde meydana geldiğini göstermiştir [13].

Alümin modülü klinkerdeki sıvı fazın kompozisyonunu tayin etmektedir. Alümin modülü 0.637 civarında olduğunda, çimento ana bileşenlerinden olan C₃A oluşmaz, yalnızca C₄AF oluşmaktadır. Dolayısıyla elde edilen çimentonun hidrasyon ısı düşük ve priz süresi uzun olmaktadır [13].

2.3.4. Kireç Doygunluk Faktörü (KDF)

$$KDF = \frac{CaO - 0.7(SO_3)}{2.8(SiO_2) + 1.2(Al_2O_3) + 0.65(Fe_2O_3)} = 0.66 - 1.20$$

Kireç doygunluk faktörü 0.66 ile 1.20 arasında değişen değerlere sahip olabilir[3]. 1.00'in üstündeki KDF çimentoda serbest kireç bulunduğunun göstergesidir. Bu oran alit ve belit oranından etkilenmektedir. Serbest kirecin sabit değerlerine karşılık artan KDF değeri belit aleyhine alit miktarının artmasına neden olmaktadır [13].

Bu formülde kireç doygunluk faktörü klinker için değil alçı taşı katılmış çimento içindir. Payda görülen 0.7 SO₃ çimentodaki alçı taşından gelen ve SO₃ ile bağlı olan CaO' i toplam CaO' den çıkarmak içindir. Buna bağlı olarak burada toplam SO₃ çimentoya ilave edilmiş alçı taşından geldiği ve fakat klinkerden gelmediği farz edilmiştir [13].

Klinker tam bir kireç doygunluğuna erişmek için toplam SiO₂'in C₃S halinde, bütün Fe₂O₃'in eşdeğer Al₂O₃'in de C₃A halinde bağlanması gerekmektedir. Ağırlık olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir [14].

$$1 \text{ kısım } SiO_2, C_3S' \text{ de } \frac{3CaO}{SiO_2} = \frac{3.56}{60} = 2.8 \text{ kısım CaO ile bağlanır.}$$

$$1 \text{ kısım } Al_2O_3, C_3A' \text{ de } \frac{3CaO}{Al_2O_3} = \frac{3.56}{102} = 1.65 \text{ CaO ile bağlanır.}$$

$$1 \text{ kısım } Al_2O_3, C_4AF' \text{ de } \frac{4CaO}{Al_2O_3} = \frac{4.56}{102} = 12.20 \text{ CaO ile bağlanır.}$$

$$1 \text{ kısım } Fe_2O_3, C_4AF' \text{ de } \frac{4CaO}{Fe_2O_3} = \frac{4.56}{160} = 1.40 \text{ CaO ile bağlanır.}$$

2.3.5. Kireç standardı (KS)

$$KS = \frac{CaO - 0.7(SO_3) - (Serbest CaO)}{2.8(SiO_2) + 1.2(Al_2O_3) + 0.65(Fe_2O_3)}$$

Kireç Standardı (KS) C_3S miktarı için kullanılmaktadır. Çünkü bütün normal çimentolarda bir miktar serbest kireç bulunmaktadır, yani, hiçbir bileşene bağlanmamış olan kirecin C_3S üretilmesine hiçbir katkısı yoktur. İşte bu nedenle kireç standardı diye bir faktör kullanılmaktadır. Bu faktör kireç doygunluk faktöründen sadece serbest kireci hesaba katması açısından ayrılmaktadır [13].

Bu duruma göre $KS = 1.0$ ise, mümkün olabilen en çok miktardaki silis C_3S şeklinde bulunuyor demektir [13].

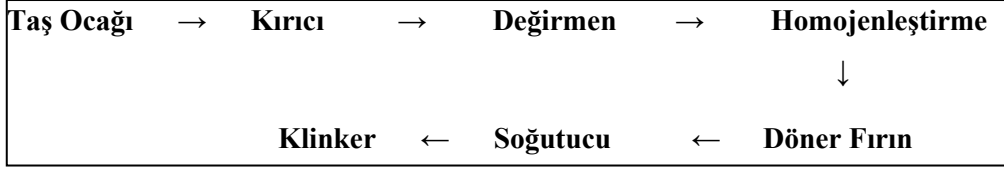
Hammadde karışımında bulunan diğer bileşenlere göre CaO miktarının çok dikkatle hesaplanması gerekmektedir. Fırına verilen kireç miktarı yüksek olursa çok güç piştiği gibi üretilen çimento da çürük ve kalitesi düşük bir çimento olmakta ve geç priz almakta, daha ilk günlerde yüksek dayanım değeri vermektedir. Buna karşılık kireç miktarı düşük olursa, C_3S fazının az oluşumu nedeniyle dayanımları da düşük olur ve eğer karışım fazla pişirilmiş ise yavaş, az pişirilmişse çabuk priz almaktadır. Genellikle portland çimentosu üretiminde iyi kalitede bir klinker elde etmek için kireç standardı 0.92-0.96 değerleri arasında tutulmaktadır [17].

2.4. Çimento Üretimi

Ülkemizde çimento üretim sistemi genel olarak aşağıdaki şekilde özetlenebilir [13].

- Çimento hammaddesi olan kalker, kil (veya marn) hammadde ocağından alınarak kırıcıya gönderilir.
- Kırıcıdan geçen hammadde stoklanır.
- Stoktan alınan hammadde değirmene gönderilerek öğütülür. Belli oranlarda kil ve kalker karışımından ibaret öğütülmüş hammadde karışımına Farin adı verilir.
- Farin silolarda depolanır.
- Sonra ısı değiştiricilerden geçirilir.
- Döner fırına verilen Farin $1400^{\circ}C$ - $1450^{\circ}C$ sıcaklıkta pişirilir. Farinin pişmesi sonucunda elde edilen ürüne ‘klinker’ adı verilir.
- Fırından çıkan klinker soğutuculardan geçirilir.
- Soğutulan klinker depolanır.
- Klinkere alçı taşı eklenerek çimento değirmeninde öğütülür. Öğütülmüş klinker ve alçıtaşı karışımına ‘Çimento’ adı verilir.
- Çimento pompalanarak silolara doldurulur.
- Torbalanarak pazarlanır.

Çimento fabrikalarında klinker üretimi akım şeması şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1. Klinker üretimi akım şemasının blok diyagramı

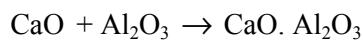
2.5. Klinker Oluşumu ve Çimentonun Elde Edilmesi

Hammadde karışımının fırında pişmesi sırasında, çimentonun % 95'ini teşkil eden klinkerin oluşum tepkimeleri ve sıcaklık dereceleri özet olarak aşağıda verilmiştir [13].

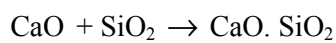
Çizelge 2.2. Klinkerin Oluşum Tepkimeleri ve Sıcaklık Dereceleri

Sıcaklık	Proses	Termik Değişim
100°C'de	Hammaddenin serbest suyunun buharlaşması	Endotermik
500°C ve üstü	Kil minerallerinin bağlı suyunun buharlaşması	Endotermik
800°C-900°C	Kalsinasyon yani CaCO ₃ 'ün bozunması başlar CaCO ₃ → CaO + CO ₂	Endotermik
900°C' ve üstü	Kil minerallerine ait ürünlerin kristalleşmesi	Endotermik
900°C-1200°C arasında oluşan tepkimeler	Kalsiyum oksitle alüminasilikatlar	Ekzotermik

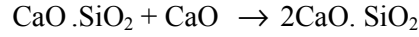
Alüminyum oksitin hepsi aşağıda görüldüğü gibi CaO ile tepkimeye girerek mono kalsiyum alüminat oluşur [13].



Bu basamakta silisyum dioksit de bir miktar kalsiyum oksitle tepkimeye girerek mono kalsiyum silikat oluşturur [13].

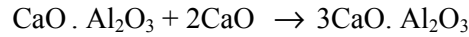


Oluşan bu mono kalsiyum silikat hemen daha fazla kalsiyum oksitle tepkimeye girerek, aşağıda görüldüğü gibi dikalsiyum silikat oluşturur. Fakat bu basamakta oluşan dikalsiyum silikatın derişimi düşüktür [13].

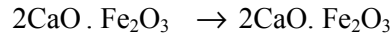


1185 – 1285 °C’de trikalsiyum alüminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ve tetra kalsiyum alümina ferrit ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) oluşur. Dikalsiyum silikat oluşumu tamamlanır [13].

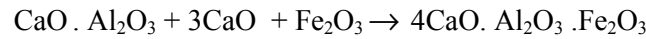
Bu sıcaklık aralığında mono kalsiyum alüminat daha fazla kalsiyum oksitle tepkimeye girerek, trikalsiyum alüminat oluşur [13].



Aynı safhada bir miktar kalsiyum oksit, demir oksitle tepkimeye girerek dikalsiyum ferrit oluşur [13].



Bunu müteakip daha kompleks bir tepkime ile tetrakalsiyum alümina ferrit oluşur [13].



1250°C-1280°C	Sıvı faz oluşumu başlar	Endotermik
1280°C'nin üstü	Daha fazla sıvı faz oluşur. Bunu müteakip trikalsiyum silikatın aşağıda görüldüğü gibi oluşumu ile klinker veya çimento bileşiklerinin oluşumu tamamlanır	
	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Endotermik

Yukarıda belirtilen tepkimeler sonucunda oluşan klinkere yaklaşık % 4-5 oranında alçı taşı katılıp öğütülerek çimento elde edilir. Bu safhada puzolanik maddeler veya cüruf katılarak öğütülürse değişik katkı çimentolar elde edilir [13].

Portland çimentosunun ana bileşenleri Çizelge 2.3’ de, portland çimentosunu oluşturan oksitler ve yaklaşık miktarları da Çizelge 2.4’ de verilmiştir [13].

Çizelge 2.3. Klinkerin Ana Bileşenleri

Bileşenlerin Adı	Kimyasal Formülü	Sembolleri
Trikalsiyum Silikat	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S -Alit
Dikalsiyum Silikat	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S -Belit
Trikalsiyum Alüminat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A -Celit
Tetrakalsiyum Alüminoferrit	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF -Felit

Çizelge 2.4. Portland Çimentosunu Oluşturan Oksitler ve Yaklaşık Miktarları

Oksitler	Yaygın Adı	Kısaltması	Miktarı (% Ağırlıkça)
CaO	Kireç	C	60-67
SiO ₂	Silika	S	17-25
Al ₂ O ₃	Alümin	A	3.0-8.0
Fe ₂ O ₃	Demir Oksit	F	0.5-6.0
SO ₃	Kükürt Trioksit	S	1.0-3.0
MgO	Magnezyum Oksit	M	0.1-4.0
Na ₂ O-K ₂ O	Alkaliler	N+K	0.3-1.3

2.6. Portland Çimentosu Ana Bileşenlerinin Çimentoya Kazandırdığı Özellikler

Çimentonun ve suyun birleşmesi sonucunda çimentoda bir dizi çok karmaşık kimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır. Çimentonun su ile reaksiyonunda, ana bileşenlerin kazandıkları özellikler Çizelge 2.5’de gösterilmektedir. Buradaki değerler ana bileşenler arasındaki karşılaştırmaya göre verilmiştir [13].

Çizelge 2.5. Portland Çimentosunun ana bileşenlerinin özellikleri

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

Portland çimentosu ana bileşenlerinin her birinin çimentoya kazandırdıkları özellikler aşağıdaki gibidir [13].

i. Trikalsiyum silikat (3 CaO.SiO₂.C₃S, Alit)

Alit klinkerin ana mineralidir ve mukavemet yönünden çok önemlidir. Normal Portland çimentosu klinkerinde C₃S ‘in % 58-64 arasında olması gerekmektedir. Klinkerde C₃S %65 den fazla ise pişme zorluğunun yanı sıra çimento dayanımı da düşük olmaktadır. İlk

günlerdeki priz ve sertleşme üzerine en aktif etki yapan bir bileşendir. Hidratasyon neticesinde fazlaca Ca(OH)_2 meydana getirmektedir. Çizelge 2.5.'de görüleceği gibi çimentoların esas bağlayıcılık değerini tayin eden bileşenler, C_3S ve C_2S olmak üzere, kalsiyum silikatlı bileşenlerden biridir [18;19]. C_3S bileşeni hem ilk zamanlarda hem de uzun vadede çimentonun bağlayıcılık özelliğini arttırmaktadır [13].

ii. Dikalsiyum silikat ($2\text{CaO.SiO}_2.\text{C}_2\text{S}$, Belit)

Portland çimentosu klinkerinde %25 kadar C_2S (belit) bulunur. C_2S çimentonun geç dayanım kazanmasında etkindir [13;17]. Belit, alitten daha yavaş sertleşir ama uzun zaman sonra aynı mukavemete ulaşır. C_2S bileşeninin çimentonun bağlayıcılık özelliğine katkısı ilk günlerde az fakat daha sonraları çok yüksektir. C_2S 'nin değişik kristal yapıları bulunup en çok mevcut olan $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 'dir. Bütün çimento tiplerindeki toplam kalsiyum silikatlar miktarının ($\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S}$) yaklaşık olarak %75 civarında olduğu görülmektedir [13;19].

iii. Trikalsiyum alüminat ($3\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{C}_3\text{A}$, Celit)

C_3A klinkerin plastisitesini (işlenebilirliğini) sağlamaktadır. Portland çimentosu klinkerinde C_3A 'nın %10 civarında olması istenir ve bu değerlerin üzerinde C_3A 'nın bulunması çimentonun sülfat direncini azaltmaktadır. C_3A ve suyun birleşmesiyle, gerek ilk saatlerde gerekse 28 güne kadar sertleşmede çok hızlı reaksiyon yapmakta ve yüksek miktarda hidratasyon ısıyı açığa çıkarmaktadır. Ayrıca bu bileşenin çimento dayanımına olumlu bir katkısı da yoktur. C_3A 'nın su ile birleşmesi çimentoda ani sertleşme yaparak taze betonun kullanımını ve betonun bağlayıcılık kazanabilmesini engeller. Bu durumu önlemek için üretim esnasında çimentoya küçük bir miktar alçıtaşı katılmaktadır [13;19].

iv. Tetrakalsiyum alüminoferrit ($4\text{CaO. Al}_2\text{O}_3. \text{Fe}_2\text{O}_3.\text{C}_4\text{AF}$, Felit)

Çimento klinkeri için önemli bileşenlerden biriside tetrakalsiyum alüminoferrittir. Çimentonun rengini etkileyen bileşendir. C_4AF 'e kadar fazlaysa çimentonun rengi o kadar koyu olmaktadır [17]. Dayanım üzerine etkisi zayıftır, stabiliteyi temin eder. C_4AF olarak ifade edilirse de dikalsiyum ferrit (C_2F) ve dikalsiyum alüminat (C_2A) kombinasyonlarıyla temsil edilen geniş bir aralığa yayılmış olup C_4AF bu kombinasyon aralığının sadece belli bir bileşimini oluşturmaktadır. C_4AF bileşeni, su ve alçı taşı arasındaki reaksiyonlar, C_3A bileşenindeki kadar şiddetli olmamakla beraber, burada da C_3A bileşeninin hidratasyon ürünlerine benzer sonuçlar ortaya çıkabilmektedir [13;18;19].

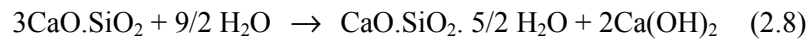
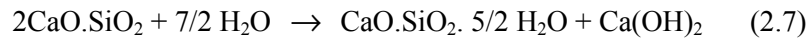
Çimento genellikle, yaklaşık %75 silikatlardan, % 5-10 kalsiyum alüminattan, %5 kalsiyum sülfattan, % 2-4 magnezyum oksit, %1'den az miktarda sodyum-potasyum oksitler ve % 5-10 kalsiyum-alümino ferrit bileşiklerinden oluşmaktadır [13].

2.7. Suyun Çimento Bileşenleri Üzerine Etkisi

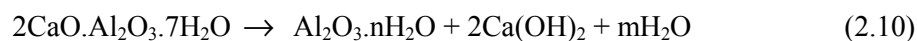
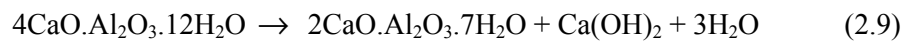
Sönmemiş (susuz) kirece su katıldığında, kireç kabarak sönerken ısı açığa çıktığı çok eskiden beri bilinmektedir. Kirece su katıldığında hızlı bir sertleşme görülmez. Fakat zamanla kendi haline bırakılan sönmüş kireçte veya kumla karıştırılmış kireç harcına karbonatlaşma (CaCO_3 'a dönüşmesi) etkisiyle yavaş seyreden bir sertleşme görülmektedir. Su kireçleri, çimentolar ve alçı su altında hızla sertleşmektedir [20].

Çimentonun priz ve sertleşmesini açıklamak amacıyla bir çok teoriler ortaya atılmışsa da, sertleşme esnasında hidrasyon ve hidroliz olayları meydana geldiği hemen bütün araştırmacılarca kabul edilmektedir. Çimentonun hidrasyon (su ile birleşmesi) ürünlerinin sudaki çözünürlükleri çok düşük olduğundan su ile temas halinde beton çok uzun sürede dahi çözünmemektedir [13;20].

Hidrolik maddelerin sertleşme olayı Le Chatelier teorisine göre iki aşamada gerçekleşmektedir. (1)Bağlanma, (2)Sertleşmedir [21]. Bağlanma birkaç dakikada meydana gelebilen hidratların, belirli bir düzene göre kristallere dönüşmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Sertleşme, amorf hidratların çözünerek tekrar kristallenmesi (küçük kristallerin daha büyük kristallere katılmaları) biçiminde oldukça uzun sürede gerçekleşmektedir. Bağlanma,



hidratlaşma etkileşimleri meydana gelmektedir. Dikalsiyum silikatın bir türü hidrasyona uğramakta diğer türlü ise metastabil olarak kalmaktadır (2.7). Az hidrolik oluşunun sebebi de budur. Trikalsiyum silikatın tamamı, (2.8) denklemine göre hidrasyona uğramaktadır ve hidrolik derecesi yüksektir. $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, portland çimentosunun aktif bileşenlerinden biridir. Böylece çimentonun cinsine göre, birkaç saatten birkaç güne kadar değişen bir süre içinde viskozitesi artmakta ve sonunda hamurun kıvamı sabit kalmaktadır. Sertleşme olayında ise, çimentonun diğer önemli bir bileşeni olan trikalsiyum alüminat, su ile $2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.12\text{H}_2\text{O}$ gibi bir çok hidrat vermektedir. Ancak kireç oranı yüksek olan çimento ortamında, $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.12\text{H}_2\text{O}$ oluşmakta ve bu hidrattan da su etkisiyle yavaş yavaş $2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.7\text{H}_2\text{O}$ meydana gelmektedir [20; 21;22].



Böylece trikalsiyum alüminat ve dikalsiyum alüminat hidratlar hidrolize uğrayarak çimento harcının sertleşmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak, bağlanma trikalsiyum silikat, sertlik ise trikalsiyum alüminat yoluyla gerçekleşmektedir. Bu teori meydana gelmesi gereken mono kalsiyum silikat kristallerin mikroskopta görülmemesi dolayısıyla, kesin bir surette doğrulanamamıştır. Le Chatelier teorisini alçı ile doğrulamak mümkündür. Alçı, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, su ile karıştırılınca, kristalleşen bir dihidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ meydana gelir ve oluşan kristallerin birbirine bağlanması, yani kireçlenmesi yüzünden harç sertleşmektedir. Sertleşme hızı, $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_4\text{AF} > \text{C}_2\text{S}$ sırasına göre verilmektedir. C_3A 'nın neden olduğu ani sertleşmeyi durdurmak için ortama geciktirici olarak alçı taşı katılmakta, bu da $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ oluşumunu yapmaktadır [20; 21;22].

2.8. Başlıca Çimento Çeşitleri

Uygulama alanının çeşitliliği nedeniyle birçok çimento türü üretilmiştir. Türkiye'de çimento üretimine ait bazı standartlar şunlardır: TS 19 Portland Çimentoları, TS 20 Yüksek Fırın Çimentoları, TS 21 Beyaz Portland Çimentosu, TS 22 Harç Çimentosu, TS 26 Traslı Çimento, TS 640 Uçucu Küllü Çimento, TS 809 Süper Sülfat Çimentosu, TS 3646 Erken Dayanımı Yüksek Çimento, TS 10156 Katkılı Çimento, TS 10157 Sülfatlara Dayanıklı Çimentolarıdır [23;24].

2.8.1. Portland Çimentosu

Bu çimentolar katkısız çimentolardır. Hammadde karışımının pişmesi sonucunda elde edilen klinkerin bir miktar alçıtaşı ile birlikte öğütülmesi sonucu elde edilen hidrolik bağlayıcıdır. 28 günlük basınç mukavemetine göre PÇ 32.5, PÇ 42,5 ve PÇ 52.5 isimlerini alır [13].

2.8.2. İlk Dayanımı Yüksek Portland Çimentosu

Bunlar daha kısa sürede dayanım kazanan, katkısız çimentolardır. C_3S oranı diğer Portland çimentolarına nazaran daha yüksektir. Bu sebeple daha hızlı hidrasyon yapmakta, daha çok hidrasyon ısıyı açığa çıkarmaktadır ve ilk günlerde daha yüksek bağlayıcılık göstermektedir [13].

2.8.3. Katkılı Çimento

Katkılı çimento, portland çimentosu klinkerin ağırlıkça en çok % 10'u puzolonik malzeme ile değiştirilerek elde edilen karışım bir miktar alçı taşı ile öğütülmesinden oluşan bir hidrolik bağlayıcıdır [14]. Özetle:

PÇ klinkeri (en az % 81) + puzolan (en çok % 19) + alçı taşı → Katkılı Çimento

Gerek katkı ve gerekse traslı çimento aslında Portland – puzolan tipi çimentolardır. Katkılı çimento de genellikle % 10-15 oranında puzolonik malzeme kullanılmaktadır ve katkı çimentoda ise kullanılan doğal puzolan oranı % 20-40 arasındadır [14].

Katkılı çimentoda puzolonik madde kullanıldığına göre traslı çimento için açıklanan teknik özellikler belli ölçüde katkı çimento içinde geçerlidir [14].

2.8.4. Harç Çimentosu

Harç çimentosu en fazla %60 oranında puzolonik madde içeren bir tip çimentodur. Dayanım limitleri biraz daha düşük tutulmuştur [14].

2.8.5. Beyaz Portland Çimentosu

Beyaz Portland çimentosu, normal Portland çimentosunun basınç dayanımı hacim genişmesi ve incelik gibi fiziksel özellikleri göstermesi bakımından hiçbir fark yoktur. Portland çimentosu ile beyaz Portland çimentosu arasındaki en önemli fark birisinin gri renkte, diğerinin ise beyaz renkte olmasıdır. Beyaz renk kullanılan kilin özel nitelikte olmasıyla elde edilebilmektedir [14;25]. Beyaz Portland çimento üretiminde kullanılan hammaddelerde demir ve mangan miktarlarının düşük olması nedeniyle C_4AF 'nin de miktarı düşüktür. Portland çimentosunun 4 ana bileşeninden sadece C_4AF renkli bir bileşendir ve normal Portland çimentosuna karakteristik rengini veren bu bileşendir; bu faz ne kadar fazla ise renkte o kadar gri olmaktadır. Fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki benzerlikten dolayı beyaz Portland çimentosu teknik olarak normal Portland çimentosunun kullanıldığı bütün işlerde kullanılabilir [14]. Beyaz portland çimentosu genelde dekoratif açıdan önemli olmalarına rağmen dayanım bakımından Portland çimentosu ile eşdeğer olarak üretilmektedir [25].

2.8.6. Yüksek Fırın Portland Çimentosu

Bu iki çimento Portland çimento klinkerinin ani olarak soğutulmuş yüksek fırın cürufu, (buna granüle cüruf veya yüksek fırın kumu denilmektedir) ile birlikte öğütülmesiyle elde edilir. Bu maksatla kullanılan cürufun aşağıdaki şarta uygun olması gerekmektedir [19].

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 \text{ (çözünür)}} \geq 1$$

Demir Portland çimentosu en az %70 Portland çimento klinkeri ve en çok %30 granüle yüksek fırın cürufu ihtiva eden bir karışımın alçı taşı ilave edilerek öğütülmesiyle elde edilir. Yüksek fırın Portland çimentosu % 15-69 Portland çimentosu klinkeri ve % 85-31 granüle yüksek fırın cürufu ihtiva eden karışımın alçı taşı ilave edilerek öğütülmesiyle elde edilir [19].

2.8.7. Süper Sülfat Çimentosu

Süper sülfat çimentosu özel bir çimentodur. Bu çimentonun üretiminde kullanılan malzemeler, granüle yüksek fırın cürufu (en az %65) ile kalsiyum sülfat ve az miktarda (en çok %5) Portland çimentosu klinkeridir. Bu çimento, içerdiği yüksek miktardaki kalsiyum sülfattan ötürü, cürufu çimentolar gibi yüksek fırın cüruf çimentolar sınıfına dahil edilmektedir [14].

2.8.8. Sülfata Dayanıklı Çimento

Bunlar Portland çimentoları gibi katkısız çimentolardır. Sadece C_3A miktarları en fazla % 5 dir. Bu yüzden C_3A miktarı düşük olan klinkerlerden üretilirler. Sülfatlı ortamlara dayanıklı çimentolardır [13].

2.8.9. Tras ve Traslı Çimento

% 60-70 Portland çimento klinkeri ve 30-40 trasın (puzulona benzer volkanik kül) alçı taşı ilave edilerek öğütülmesiyle elde edilir [19].

Çimentonun dayanım değerlerinde öğütülme inceliğinin çok büyük etkisi vardır. Standart şartnamelerde çimentonun öğütme inceliği için muayyen değerler istenmektedir. İncelik denemesi cm^2 sinde 900 ve 4900 delik ihtiva eden (yani delik açıklığı 0,2 mm ve 0,09 mm olan) eleklerde, öğütülmüş maddenin elenmesi ve elek üzerinde kalan miktarları yüzde olarak ifade etmek suretiyle yapılmaktadır [19].

Çimento inceliğini tayin için genellikle kullanılmakta olan bu metottan başka son senelerde bir gram maddenin mm^2 olarak spesifik yüzeyi şeklinde inceliği ifade etme yolu tercih edilmektedir ve spesifik yüzey miktarı çimentonun kalitesinde büyük bir önem taşımaktadır. Bu spesifik yüzey “Blain” permeabilimetre cihazı ile ölçülmektedir. Spesifik yüzey için çıkan Türk normunda da mecburi değerler tesbit edilmiştir [19].

2.8.10. Uçucu Küllü Çimento

Ağırlıkça karşılıklı olarak %10-30 oranında uygun uçucu kül ile % 90-70 oranında Portland çimentosu klinkerinin bir miktar alçı taşı ile öğütülmesinden oluşan bir hidrolik bağlayıcıdır. Dayanım bakımından Portland çimentosuna eşdeğerdir. Puzolonik madde içeren çimentolar gibi çeşitli bozucu ortamlarda Portland çimentosuna nazaran daha dayanıklıdır [14].

2.9 Çimento Betonu

Beton, çimento, agrega (kum, çakıl, kırma taş), su ve gerektiğinde çeşitli kimyasal ve/veya mineral katkıları içeren bir kompozit malzemedir. İyi bir betonda tüm agrega tanelerinin çimento hamuruyla kaplanmış olması gerekir. Bu sistem içindeki bağlayıcı malzeme

olan çimentonun suyla reaksiyonu (hidratasyon) sonucunda beton dayanım kazanır. Betonda kullanılan suyun iki işlevi vardır [26]:

- a. Hidratasyon adı verilen kimyasal reaksiyonu başlatıp sürdürmek,
- b. İşlenebilirliği sağlamak.

2.9.1 Sertleşmiş betonun bazı özellikleri

Beton üretenlerin ve kullananların nihai hedefi, elde edilecek sertleşmiş betonun istenilen özellikleri sağlayabilmesidir. Sertleşmiş beton [18]:

- 7, 28 veya daha sonraki günler için hedeflenen dayanıma sahip olmalı,
- Yeterli dayanıklılığa sahip olmalı; yani, sertleşmiş beton, zamanla karşılaşabileceği donma-çözülme, sülfat hücumları, asitler, agregadaki reaktif silis ile çimento alkalileri arasında yer alabilecek alkali-silis reaksiyonlarına, aşınmaya ve benzeri etkenlere yeterli dayanıklılığı gösterebilmeli,
- Yeterli hacim sabitliğine sahip olmalıdır; yani, sertleşmiş beton, aşırı büzülme veya genleşme nedeniyle çatlamlar göstermemelidir.

2.9.1.1 Dayanım (Mukavemet)

Dayanım, malzemenin kırılma alabileceği en yüksek gerilme olarak tanımlanır. Beton basınç yükleri altında daha iyi davranış gösterdiğinden, betonun dayanımından söz edildiğinde, diğer dayanımlar belirtilememişse, basınç dayanımı anlaşılır. Su/çimento oranı arttıkça dayanım azalır [26]. Betonda aranılan en önemli özellik yüksek bir dayanıma sahip olması ve bu dayanımını zamanla kaybetmemesidir. Beton mukavemetini oluşturan esas unsur, bu malzemeyi oluşturan çimentonun hidratasyon reaksiyonu sonucu oluşan silikat ve alüminat hidratlardır [27].

2.9.1.2 Dayanıklılık

Dayanıklılık, bir malzemenin çevre koşullarına karşı direnci olarak tanımlanabilir. Genel olarak, geçirimsizliği az olan, yoğun betonlar diğerlerine oranla daha dayanıklıdır [53]. Dayanıklı bir beton, hava etkileri, kimyasal etkiler ve yıpranma gibi çevresel etkilere karşı parçalanmadan dayanabilen bir betondur [27].

Hava etkisiyle betonun parçalanmasına, başlıca donma-çözülme olayları, ıslanma-kuruma ve sıcaklık değişimleri sonunda meydana gelen büzülme ve genişleme neden olur. İyi malzeme seçmek ve beton yapım süresince etkili bir kontrol yapmak suretiyle bu etkilere karşı dayanıklı beton yapmak mümkündür. Betona hava veren katkı maddeleri de bu dayanıklılığı artırır [27].

Betonda meydana gelen kimyasal bozukluklar çeşitli kimyasal maddelerin teması sonucu oluşur. Kimyasal maddeler beton bünyesine su içinde çözülmüş olarak girer. Hatta beton bünyesine saf suyun girmesi de zararlı etki yapar. Saf su beton boşlukları içinde bulunan kalsiyum hidroksiti çözümlenerek dışarı taşır. Kalsiyum hidroksitin veya diğer klinker bileşiklerinin çözülerek dışarı taşınması, betonun kalitesi üzerine önemli surette etkir. Su içinde çözünen maddeler suyla birlikte sürüklenir ve yüzeye geldiği anda buharlaşma sonucu beton yüzeyinde beyaz bir çökelek şeklinde kalıntı bırakır. Effloresans (çiçeklenme) olarak bilinen bu olay beton mukavemeti üzerine olumsuz etki yapar [27].

2.9.1.3 Hacim değişimi

Hacim değişikliği, sertleşmiş betonun ıslanma-kuruma ve sıcaklık değişimleri sonunda meydana gelen genişleme ve büzülmedir. Çimento ve suyun karışıma giren hacimleri kimyasal reaksiyonlar sonunda küçülür. Bu beton hacminde küçük bir değişikliğe neden olur. Beton taze halde iken, priz yapmadan önce, katı parçacıklar aşağı doğru hareket eder ve serbest suyun üst kısmında toplanmasıyla yerleşme rötresine neden olurlar [27]. Betonda, hiç yük uygulanmamışken bile, ortam rutubeti ve sıcaklığına bağlı olarak, deformasyonlar görülebilir. Taze halde iken içerdiği suyun ortam rutubetine bırakıldığında buharlaşma yolu ile kaybolması betonun “rötre” denilen büzülmesine neden olur [26].

Yüksek oranda su/çimento oranının neden olduğu bu hacim değişikliği betonda arzu edilmeyen bir çok durumların ortaya çıkmasına neden olur. Betonda rötre sonucu çatlaklar meydana gelir. Çatlaklar, betonun fiziksel etkilere karşı dayanıklılığını azaltır. Çatlaklardan giren sular beton içine çevreden zararlı iyonların taşınmasına yol açar. Betonarme demirlerinin korozyonu için uygun bir ortam yaratır. Ayrıca betonun donma-çözülme sonucu parçalanması kolaylaşır [27].

Betonda hacim değişikliğinin diğer önemli bir nedeni de, hidrasyonla sertleşen beton içinde bulunan klinker bileşiklerinin oluşturduğu jellerdir. Bunlar su absorbe ettikleri zaman genişlerler, kurdukları zaman ise büzülürler. Betonun ıslanma ve kuruma sırasında jellerde meydana gelen bu hacim değişikliği betonda çatlamalara neden olabilir. Kurumanın neden olduğu büzülme, ıslanmanın neden olduğu genişlemeden biraz daha fazladır. Birçok beton, ıslanmanın sebep olduğu basınç gerilmesine kolayca dayandığı halde, kuruma sonucunda meydana gelen gerilme (büzülme) nedeniyle çatlamaktadır [27].

Sertleşmiş betonun dayanım kazanma hızı ve miktarı ile çimento hamurunun gözenekliliği ve dayanıklılığı da, yine, çimentonun ne ölçüde ve hızda hidrasyon yaptığına bağlı özelliklerdir; yani, çimento inceliği ve çimento kompozisyonu ile yakından ilgili olan özellikler olmaktadır [18].

2.9.2 Taze betonun bazı özellikleri

Henüz priz aşamasına gelmemiş olan taze betonun üç ana özelliği bulunur [28]:

- İşlenebilirlik,
- Segregasyon,
- Terleme.

2.9.2.1 İşlenebilirlik

İşlenebilirlik veya işlenebilme, betonun döküm, taşıma ve yerleştirme işlemleri sırasında üniform bir plastik kıvamı göstermesi özelliğidir. Bu özellik, karışıma giren elemanların kendi özellikleri kadar karışım oranları ile de ilgilidir. Betonların işlenebilme özelliğinin derecesi söz konusu yapının durumuna da bağlıdır. Örneğin bir beton blok yapımı için uygun olan beton kıvamı, ince betonarme bir yapı için yeterli değildir [27].

Genellikle sıvılar için kullanılan “kıvam” deyimini taze betonun akıcılığını nitelendirmekte kullanılır. Betondaki kıvam kavramı işlenebilirlik yeteneği ile birlikte düşünülmelidir. Bu konuda belirtilmesi gereken diğer bir husus da işlenebilirlik yeteneğinin artırılması için su miktarının yükseltilmesi yerine (iri-ince) agrega oranlarının iyi ayarlanması ve akışkanlaştırıcı katkı kullanılmasının en akılcı çözüm yöntemi olduğudur [28].

2.9.2.2 Segregasyon

Betonun hazırlanması, taşınması, yerleştirilmesi ve sıkıştırılması sırasında iri tanelerin ince tanelerden ayrışması olayına “segregasyon” denir. Segregasyon ya iri agregaların eğik düzlem boyunca ince agregalardan daha çabuk yol almaları şeklinde, yada özellikle sulu karışımlarda iri agregaların çökmesi biçiminde meydana gelmektedir. Eğer betonun yerleştirileceği yere kısa mesafede taşınması mümkün olabilirse, segregasyon tehlikesi azalır. Betonun oldukça yüksek yerden düşürmek, oluktan geçirmek, iletim yönünde değişiklikler yapmak, bir engelle karşılaştırmak segregasyonu artırır. Böyle durumlarda kendini tutabilen kohezyonlu beton kullanılmalıdır [28].

2.9.2.3 Terleme

Terleme, taze karışım içindeki suyun kalıba yerleştirilmiş betonun yüzeyinde birikmesidir. Beton yerleştirildiğinde karışım içindeki malzemenin suyu tutamaması sonucu meydana gelir; agreganın çökmesi ile bağlantılıdır. Terleme eğilimi büyük çapta çimento özelliklerine bağlıdır. Çimento inceliği artırılarak terleme azaltılabilir. Çimentoda C_3A bileşeninin oranı yükseldikçe terleme azalır. Betona kalsiyum klorürlü katkı maddesi eklenmesi terleme olayının geriletir. Beton döküm ortamındaki yüksek ısı terleme oranını artırır.

Terleme, imento hamuru yeterince sertleşerek, çökelme iřleminin sona ermesine kadar devam eder [28].

Taze betonun işlenebilme ve terleme özellikleri ile imento ve su arasındaki reaksiyonların yer alma hızı ve miktarı (ve hidratasyona bağlı olarak, priz süresi, hidratasyon ısısı miktarı ve hızı), hem imento inceliği hemde imento kompozisyonu tarafından önemli ölçüde etkilenen özelliklerdir [18].

3. BOR MİNERALLERİ

3.1 Bor Elementi

Elementel bor, 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ve bağımsız olarak İngiliz Kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur. 1909 yılında, Weintraub BCl_3 bileşiğini bir elektrik ark ocağında dekompoze ederek %99 saflıkta bor elementi elde etmiştir. Bu tarihten sonra da yüksek saflıkta bor elementi elde etmek için yeni yöntemler geliştirilmiştir [29].

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur [30].

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflardır. Alfa rombohedral yapı 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de beta rombohedral yapı oluşur. Amorf yapı yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral yapıya dönüşür [30].

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünler oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [30]. Bor elementinin fiziksel özellikleri çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Bor elementinin fiziksel özellikleri.

Özellik	Değeri
Atom ağırlığı	10.811 ± 0,005 veya 0,007
Erime noktası	2075 °C
Kaynama noktası	4000 °C
Isıl genleşme katsayısı [cm/°C, 0 °C için]	8,3.10 ⁻⁶
Knoop sertliği	2100-2580 HK
Mohs sertliği	9,3
Vickers sertliği [MNm ⁻²]	49000

3.2 Bor Mineralleri

Doğada serbest olarak bulunmayan borun çok sayıda minerali bulunmaktadır. Bilinen bor minerallerinden bazıları aşağıda verilmiştir [1].

3.2.1 Kristal suyu içeren boratlar

Kernit (razorit)	: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boraks (tinkal)	: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sborgit	: $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit	: $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Probertit	: $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	: $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nobleit	: $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Gowerit	: $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Fluorovit	: $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Preseit (pandemit)	: $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit	: $\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	: $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
İnderit	: $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

3.2.2 Bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile)

Teeploit	: $\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit	: $\text{CuB} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Hilgardit	: $\text{Ca}_2\text{BO}_8 \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Borasit	: $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	: $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	: $\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F})\text{BO}_3$
Suseksit	: MnBO_3H
Szaybelit	: $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Lüneburgit	: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kahnit	: Ca_2BAs
Sulfoborit	: $\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3.2.3 Borik asit

Sassolit (doğal borik asit) : $B(OH)_3$

3.2.4 Susuz boratlar

Jenemejevit : $Al_6BO_{15} \cdot (OH)_3$

Kotoit : $Mg_3B_2O_8$

Ludvigit : Mg_2FeBO_5

Nordenkiöldine : $CaSnB_2O_6$

Rodozoit : $CsB_{12}Be_4Al_4O_{28}$

Varvikit : $(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$

3.2.5 Borofluoritler

Avagadrit : $(K, Cs)BF_4$

Ferruksit : $NaBF_4$

3.2.6 Borosilikat mineralleri

Bakerit : $Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH)3H_2O$

Kapelenit : $(Ba, Ca, Ce, Na)_3(V, Ce, La)_6(BO_3)_6Si_3O_9$

Karyoserit : Melanoseritin toryumca zengin türüdür.

Danburit : $CaB_2Si_2O_8$

Datolit : $Ca_2B_2Si_2O_9 \cdot H_2O$

Dumortiyerit : $Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$

Grandidiyerit : $(Mg, Fe)Al_3BSiO_9$

Homilit : $(Ca, Fe)_3B_2Si_2O_{10}$

Hovlit : $Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$

Hyalotekit : $(Pb, Ca, Ba)_4BSi_6O_{17}(OH, F)$

Kornerupin : $Mg_3Al_6(Sr, Al, B)_5O_{21}(OH)$

Manondonit : $LiAl_4(AlBSi_2O_{10})(OH)_8$

Melanoserit : $Ce_4CaBSiO_{12}(OH)$

Safirin : $Mg_3, 5Al_9Si, 5O_2$

Searlesit : $NaBSi_2O_6H_2O$

Serendibit : $Ca_4(Mg, Fe, Al)_6(Al, Fe)_9(Si, Al)_63O_4$

Tritom : $(Ce, La, YTh_5(Si, B)_3(O, OH, F))_{13}$

İdokreyz (vezüvyanit) : $Ca_{10}Mg_2Al_4(Si_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$

3.2.7 Ticari bor mineralleri

Ticari öneme sahip olan bor mineralleri çizelge 3.2’de verilmiştir [31, 32].

Çizelge 3.2 Ticari öneme sahip bor mineralleri.

Yapı	Mineral adı	Kimyasal formül	% B ₂ O ₃
Sodyum borat	Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5
	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	48,8
	Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0
Kalsiyum borat	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8
	İnyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37,6
	Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8
Sodyum-kalsiyum borat	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0
	Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6
Magnezyum borat	Aşarit	Mg ₂ B ₂ O ₅ .H ₂ O	41,4
	İnderit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O	37,3
	Pinnoit	MgB ₂ O ₄ .3H ₂ O	42,5
Magnezyum-kalsiyum borat	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5
Borosilikat	Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O	21,8
Magnezyum-demir borat	Ludvigit	Mg ₂ FeBO ₅	17,8
Magnezyum klorür çifte tuzu	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2
Hidrojen borat	Sassolit	H ₃ BO ₃	56,4

Boraks (Tinkal), Na₂B₄O₇.10H₂O: Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2-2.5, özgül ağırlığı 1,7 g/cm³ B₂O₃ içeriği %36,5’dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir [1].

Kernit (Razorit), Na₂B₄O₇.4H₂O: Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde kristaller şeklinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1,95 g/cm³ ve B₂O₃ %51’dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka’da Na-borat kütlelerinin alt seviyelerinde yer alır. Dünyada Arjantin ve ABD’de bulunur [1].

Üleksit, NaCaB₅O₉.8H₂O: Tabiatta masif, karnabahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde

kolemanit, hidroborasit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir. B_2O_3 içeriği %43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır [1].

Probertit, $NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$: Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49,6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur [1].

Kolemanit, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$: Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı $2,42 \text{ g/cm}^3$ 'dür. B_2O_3 içeriği %50,8'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestel'de, dünyada ise ABD'de bilinen birçok yatak vardır [1].

Pandermit (Priseit), $Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$: Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği %49,8'dir [1].

Hidroborasit, $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$: Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği %50,5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğneköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur [1].

3.3. Rezervler ve Yataklar

Dünya bor rezervleri hakkında güvenilir kesin bir rakam vermek güç olmakla beraber Çizelge 3.3'e göre dünya rezervi yaklaşık 363 milyon ton B_2O_3 ve muhtemel rezerv ise 522 milyon ton B_2O_3 olarak verilmektedir. Dünyanın önemli bor yataklarının ise; Türkiye, ABD ve Rusya'da olduğu bilinmektedir [32, 33].

Ülkemiz dünya rezervlerinin çoğunluğuna sahip olmasının yanı sıra, mineral çeşitliliği ve cevher tenörü bakımından da doğal bir üstünlüğe sahiptir [34].

Çizelge 3.3 B₂O₃ olarak dünya bor rezervleri [33].

Ülke	Görünür Ekonomik Rezerv	Muhtemel Mümkün rezerv	Toplam Rezerv	Toplam Rezervdeki Pay (%)
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72,20
A.B.D.	40.000	40.000	80.000	6,80
Rusya	40.000	60.000	100.000	8,50
Çin	27.000	9.000	36.000	3,10
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0,80
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1,60
Şili	8.000	33.000	41.000	3,50
Peru	4.000	18.000	22.000	1,90
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1,30
Sırbistan	3.000	0	3.000	0,30

3.3.1. Dünya bor yatakları

Dünya bor üretiminde söz sahibi olan ABD'nin bor yatakları, Güney Kaliforniya'da olup, başlıca cevherler tinkal, kernit ve tuzlu sudaki boratlardır. Bunlar Boron, Searles Gölü ve Death Vadisi'nde bulunmaktadır. Arjantin bor rezervleri, Jujuy, Salta ve Catamarca (Peru yakınlarında) bulunmaktadır ve genellikle kolemanit, üleksit, tinkal ve inyoit türü mineraller bulunmaktadır. Şili bor yatakları, Arjantin ve Bolivya sınırında oluşmuştur ve esas üretimi üleksittir. Çin bor yatakları, Jilin, Lianoing, Quinghai ve Tibet bölgelerinde olup boraks, borik asit, ham bor üretilmektedir. Rusya bor yatakları, Vladivostok yakınlarında olup danburit ve dalolit olarak elde edilmektedir [1].

3.3.2. Türkiye bor yatakları

1. Kırka borat yatakları: Eskişehir ilinin 60 km güneybatısında yer almaktadır. Havzada Miosen sonunda oluşan fay çatlaklarından gelen borik asit, sodyum ve magnezyum içeren eksolasyonlar, volkanik çamur ve küller neojen sularına karışarak çökelmişlerdir. Derin kısımlarda boraks kristallenirken, sıg kesimlerde üleksit primer olarak çökelmiştir. Alüvyonlar ve bazaltın altında bir kalker tabakası, bu tabakanın altında ise 60 m kalınlığında kil-marn serisi bulunmaktadır. Bu seriyi borat tabakası takip etmektedir. Boratlar başlıca tinkal cevherinden ibarettir. Bunun yanı sıra kolemanit, kernit, üleksit gibi mineraller ile indernit, inderborit gibi

sulu magnezyum boratlar da vardır. Ancak, bu mineraller yataktaki boratların %10-15'i kadardır [35].

2. Emet borat yatakları: Bor yatakları Kütahya ilinin 60 km batısında yer almaktadır. Cevherleşme kolemanit ağırlıkta olup %1'e varan oranlarda arsenik bulunmaktadır. Bölgede 2 farklı alanda üretim yapılmaktadır. Espey bölgesinde 2 ocakta yer altı işletmeciliği yapılırken, Hisarcık bölgesinde açık işletme yöntemi uygulanmaktadır [35]. Ayrıca 2003 yılı içerisinde tamamlanmak üzere 100.000 ton/yıl üretim kapasiteli borik asit tesisi kurulacaktır.

3. Bigadiç borat yatakları: Bor yatakları Balıkesir ili Bigadiç ilçesinin kuzeydoğusunda yer almaktadır. Bölgedeki yataklanma, diğer Batı Anadolu borat yataklarında olduğu gibi neojen tortulları içerisinde oluşmuştur. Alttan ve üstten kalker tabakaları ile çevrelenen boratlı bölgenin ortasında zayıf bir tinkal oluşumu vardır. Bu tinkalin çevresi ise kolemanit ile sarılmıştır. Bölgede 6 adet yer altı işletmesi ve 1 adet açık ocak ile kolemanit ve üleksit cevheri üretilmektedir [35].

4. Kestelek borat yatakları: Bursa ilinin Mustafakemalpaşa ilçesinin güneydoğusunda yer almaktadır. Yatak neojen göl tortulları içerisinde oluşmuş ve paleozoik kristalin kayaçlar üzerine oturmuştur. Boratlar, killer arasında oluşmuş yumrular halindedir [35]. Başlıca bor minerali kolemanit olup, hidroborsit, probertit ve üleksit gibi yan mineraller olarak görülür [43]. Çizelge 3.4.'de Türkiye bor rezervleri dağılımı gösterilmiştir [33].

Çizelge 3.4 Türkiye bor rezervleri dağılımı.

Üretim yeri	Cevher	Rezerv milyon ton	B ₂ O ₃ bazında rezerv	Tenör % B ₂ O ₃
Eskişehir-Kırka	Tinkal	604	156	26-27,5
Balıkesir-Bigadiç	Üleksit	49	14	28-30
	Kolemanit	576	167	28-30
Kütahya-Emet	Kolemanit	835	225	26-28
Bursa-Kestelek	Kolemanit	7,5	2	29-31
Toplam		2071,5	564	

3.4. Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları

Dünyada yıllık bor tüketiminin kullanıldığı alanlar yüzde olarak şöyledir: %41 izolasyon, fiberglas ve tekstil sanayinde, %13 seramik ve bileşikler sanayinde, %12 deterjan ve temizlik

sanayinde, %8 metalurji sanayinde, %7 tarım sanayinde ve %19’da diğer sahalarda kullanılmaktadır [36]. Çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10’a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Çizelge 3.5’de bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 3.5 Bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları [1].

Ürün	Kullanım alanları
Amorf bor ve kristalin bor	Askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde muhafaza
Bor filamentleri	Havacılık için kompozitler, spor malzemeleri için kompozitler
Bor halidleri	İlaç sanayi, katalizörler, elektronik parçalar, bor filamentleri ve fiber optikler
Özel sodyum boratlar	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiriciler, gübre ve zirai araçlar
Fluoroborik asit	Kaplama solüsyonları, fluoroborat tuzlar, sodyum bor hidrürler
Sodyum bor hidrürler	Özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlaştırma, metal yüzeylerin temizlenmesi, araba yakıtı
Bor esterleri	Polimerizasyon reaksiyonları için katalizör, polimer stabilizatörleri, yangın geciktiriciler
Kalsiyum bor cevherleri	Tekstil cam elyafı, bor alaşımları, nükleer atık muhafazası
Sodyum bor cevheri	Yalıtım cam elyafı, borosilikat cam
Borik asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, cam, emaye, sır, katalizör
Susuz boraks	Gübre, cam, cam elyafı, emaye, sır, yangın geciktirici, metalurjik cüruf yapıcı
Sodyum perborat	Deterjan ve beyazlatıcı, tekstil
Sodyum metaborat	Yapıştırıcı, deterjan, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum pentaborat	Yangın geciktirici, gübre

Bor mineralleri ve kullanım alanları [1]:

- Cam sanayi
- Seramik sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Yanmayı geciktirici maddeler
- İlaç ve kimya sanayi
- Tarım
- Metalurji
- Enerji depolama
- Otomobil hava yastıkları
- Atık temizleme işlemleri
- Pigment ve kurutucu olarak
- Nükleer uygulamalar
- Diğer kullanım alanları

3.4.1. Cam sanayi

Bor, pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilmeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini azaltırken, yüzey sertliğini, kırılma indisini, saydamlığını ve dayanıklılığını artırdığından ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır. Ayrıca, cam elyafı, optik cam elyafı, borosilikat cam üretiminde de bor bileşikleri kullanılmaktadır [1, 37].

3.4.2. Seramik sanayi

Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısısını azaltan borik asit %20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32'si borik asit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik asit veya susuz boraks da kullanılır. Bor, sırn kıvamlılığını ve yüzey gerilimini düşürürken parlaklığı ve saydamlığı artırır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamadır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, % 3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır [1, 38].

3.4.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55 °C'nin üstünde aktif hale geçerler. Ayrıca bor, pH'yı dengeler, suyu yumuşatır, yağları parçalar ve aynı zamanda anti bakteriyeldir [1, 37].

3.4.4. Yanmayı geciktirici maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoroborat gelir [1].

3.4.5. Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kaba yoncalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır. Son araştırmalar borun meyve ağaçlarındaki generatif organlarda yeterli düzeyde bulunmasının verimlilik açısından gerekli olduğunu ve hatta bor noksanlığı belirtisi görülmeyen meyve ağaçlarında bile dışsal bor takviyesinin badem, zeytin, elma, vişne gibi çeşitli meyve türlerinde verimi artırdığı bilinmektedir [1, 39].

3.4.6. Metalurji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoroboratlar ve fluoroborik asitler ise; kalay, kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için

elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşebilme niteliğini geliştirmektedir. Son dönemlerde manyetik ayırıcılarda kullanılmasıyla devrim yaratan, sürekli yüksek manyetik alan şiddeti oluşturan magnetlerin içinde nadir metallerin yanı sıra bor da bulunmaktadır [1, 38].

3.4.7. Nükleer uygulamalar

^{10}B ve ^{11}B izotoplarının nötron absorplama kapasitesi yüksek olduğundan dolayı bor izotopları nükleer reaksiyonların denetlenmesine yardımcı olurlar. Bu nedenle atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (^{10}B) kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır [1, 38].

3.4.8. Enerji depolama

Termal depo pillerinde, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dehidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir. Bor, demir ve nadir element kombinasyonu (metglas) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün, bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde direk akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır [1].

3.4.9. Otomobil hava yastıkları

Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır [1].

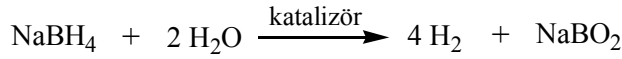
3.4.10. Atık temizleme

Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır [1].

3.4.11. Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor bileşikleri, uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Bu bor bileşikleri, hidrojenle karşılaştırıldıklarında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat onlar, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir [1].

Sodyum borhidrür, bir katalizör varlığında su ile tepkimeye girerek hidrojen gazı üretme özelliğine sahiptir. Sodyum bor hidrürün alkali çözeltisine, oda sıcaklığında bile rutenyum gibi bir katalizör eklendiğinde aşağıdaki tepkimeye göre hidrojen gazı açığa çıkar.



Hidrojen üretiminde sodyum bor hidrür kullanımının avantajları:

- Sodyum borhidrür ve sodyum metaborat çözeltilerinin yanıcı olmaması,
- Tepkimenin kolayca kontrol edilebilir olması,
- Hidrojenin yarısının sodyum borhidrürden, diğer yarısının ise sudan gelmesi,
- Heterojen katalizörlerin pek çok kez kullanılabilir olması,
- Sodyum metaboratın yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilmesi.

Millennium Cell şirketi, sodyum borhidrürün bu özelliğine dayanan taşınabilir hidrojen depolama sistemleri geliştirmiştir (Hydrogen on Demand). Uluslararası otomobil üreticisi DaimlerChrysler firması Millennium Cell'in Hydrogen on Demand teknolojisini kullanan Natrium isimli otomobili üretmiştir.

Bu sistemin (Hydrogen on Demand) yukarıda sayılan avantajları yanında dezavantajları da mevcuttur. Bunlardan birincisi Millennium Cell'in geliştirdiği katalizör kısmen, çok nadir bulunan ve pahalı bir element olan rutenyumdan oluşmaktadır. Diğer bir sorunda sodyum borhidrür yakıtının kendisidir. Sodyum bor hidrürün maliyeti çok yüksektir. Boraksın hidrojen zengin sodyum borhidrüre dönüştürülmesinin ucuz veya yaygın kullanım için yapılabileceği tam kesinlik kazanmamıştır [40, 41, 42].

3.4.12. Sağlık

Bor nötron yakalama tedavisi, BNCT (Boron Neutron Capture Therapy), kanser tedavisinde kullanılmaktadır. ^{10}B 'ca zenginleştirilmiş örnekler, BCNT'de kullanılan ve klinik denemelerde kullanılmak üzere potansiyel bor ilaçlarının bir numaralı öncüsüdür. Özellikle, beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve

sağlıklı hücelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. Tümör hücelerinin içinde yada yanında bulunan ^{10}B , bir nötron yakaladıktan sonra parçalanır ve üretilen yüksek enerjili ve ağır yüklü parçacıklar yalnızca yakın konumdaki tümör hücelerini yok ederlerken yanlarındaki sağlıklı hücelere büyük oranda zarar vermezler. Ayrıca, insan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır [1,42, 43].

3.4.13. Diğer kullanım alanları

Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. %30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir. Borlu bileşiklerin ahşap malzemeyi, mantar, böcek ve yangın tehlikesine karşı korunmasında etkili ve yeterli sonuçlar verdiği tespit edilmiştir [1, 44].

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor triflorür katalizör olarak kullanılmaktadır [1, 37].

Bor karbür ve bor nitrür, döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı malzeme püskürtme malzemelerinde de aşınmaya dayanıklı malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Bor karbür aşınmaya dayanıklı makine aksamı yapımında, atom reaktörlerinde kontrol elemanı, radyasyon önleyici zırh malzemesi, ultrasonik öğütmede aşındırıcı olarak kullanılmakta ve delici matkap uçları yapımında da yararlanılmaktadır. Bor nitrür hegzogonal ve kübik polimorfu olan bir bor bileşimidir. Hegzogonal bor nitrür, yüksek sıcaklığa dayanıklı oksidasyon direnci yüksek bir malzemedir. Cam ve metalurji sektöründe nozul olarak kullanılmaktadır. Kübik bor nitrür, elmas sertliğinde mükemmel bir malzemedir. Suni elmas olarakta anılmaktadır. Bütün aşındırıcılarda elmasın yerini almaktadır [1, 37, 45].

Yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı, cam elyafı halinde, tekstil üretiminde kullanılır. Kumaş boyalarının korunmasında, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır [1, 38].

Son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucu, bir bor bileşiği olan magnezyum diboridin (MgB_2), 39 K gibi yüksek bir kritik sıcaklığa sahip olması nedeniyle, geleceğin süperiletken malzemesi olabileceği keşfedilmiştir. Süperiletkenler, çok yüksek akım yoğunluklarını (santimetrekare başına 1 milyon amper gibi) hiçbir enerji kaybına neden olmadan taşıyabildikleri için santrallerden şehirlere verimli enerji iletimi, güçlü mıknatıs isteyen uygulamalar (manyetik rezonans, maglev trenleri vs.), büyük miktarlarda enerjinin manyetik

alanda depolanması yada mikroelektronikte istenmeyen ısının önlenmesi gibi birçok uygulama alanı vardır. Ne var ki bilinen süperiletkenlerin çok düşük olan kritik sıcaklıkları, bu tür önemli uygulamaları gerçekleştirmeye engel olmaktadır. Magnezyum diboridin bir süperiletken olarak keşfi, bu tür uygulamalara yeni ufuklar açacaktır [42].

Borik asidin özelliklerinden yararlanılarak yapılan, son yılların önemli buluşlarından biri de “sürtünmeyi neredeyse ortadan kaldıran karbon film kaplaması”dır. Geliştirilen bu uygulama, sürtünme sorununu ortadan kaldırdığı gibi aynı zamanda çok sert bir malzeme olması nedeniyle aşınma tehlikesini de büyük ölçüde gidermektedir. Malzeme, alüminyum ve çelik gibi metallerin yanı sıra plastik ve seramik gibi daha farklı özellikteki malzemelere de kolaylıkla tutunabilmekte ve bunların yüzeylerini herhangi bir yağla kaplı oldukları zamankinden çok daha kaygan hale getirmektedir. Bu kayganlık borik asidin kendine özgü yapısından kaynaklanmaktadır. Bu önemli buluş, elektronik, ziraat, uzay, havacılık, tıp ve otomotiv gibi birçok alanda kullanılmaktadır [42, 46].

Borun ileri yıllarda önemli miktarda kullanılacağı bir üretim dalı da çimento endüstrisidir. Farine bor eklenerek üretilen çimento klinkeri ve çimentonun önemli avantajları vardır. Borlu çimentonun özellikleri arasında klinkerin öğütülme enerjisinde %50'ye kadar azalma, basınç dayanımının artması ve klinkerin pişme sıcaklığının düşmesi sayılabilir [13, 47].

4. POLİMER

4.1. Polimerlerin Gelişimi

Aralarında kauçuk, selüloz, nişasta, protein gibi doğal polimerlerin bulunduğu ürünler, asırlarca doğadan sağlanarak insanlar tarafından çeşitli ihtiyaçların giderilmesinde yararlanılmışlardır. Üretim ve işlenmeleri için değişik metotlara ihtiyaç gösteren bu maddelerin kendi aralarında ortak olan bazı özelliklere sahip olduğu da bunların kullanımı sırasında ortaya çıkmıştır. Günlük hayatımızda lastik, elyaf, reçineler veya plastikler adını verdiğimiz bu maddeler ağırlığı birkaç bin ile milyonlar arasında olan moleküllerden ibaret topluluklardır [48].

Kekule 1850'lerde organik moleküllerin yapılarının gösterimi için kullanılan tekniği geliştirmiştir. Bu dönemlerde polimerlerle ilgilenen bilim adamları da bazı önemli sonuçlara ulaşmışlardır. Örneğin, Goodyear 1830'larda yapışkan karakterli doğal kauçuğu az miktarda kükürtle ısıtarak (vulkanizasyon işlemi) kullanılabilir elastomere veya daha fazla kükürtle ısıtarak sert plastiğe (ebonit) çevirmeyi başarmıştır. 1888'de John Dunlop, kauçuğun otomobil lastiği olarak kullanılmasına öncülük yapmıştır. J. Mercer 1844'te pamuğu (selüloz) bazla etkileştirerek endüstriyel kullanıma uygun, kristalitesi yüksek ve iyi boyanabilen mercerize pamuğu geliştirmiştir. Schönbein 1947'de, pamuğu nitrik asitle etkileştirerek yüksek oranda nitrolanmış selülozu (nitro selüloz veya selüloz nitrat) elde etmiştir [63]. Bu dönemde 1939'da stiren, 1879'da isopren ve 1880'de metakrilik asit gibi bazı vinil polimerizasyonları da gerçekleştirilmiştir [48].

Baekeland, fonksiyonel grup sayısının önemini anlayarak 1909'da uygun miktarlarda fenol ve formaldehit kullanıp kontrollü bir şekilde fenolik termoplastik reçine sentezlemeyi ve bu ürünleri termosetting polimer haline getirmeyi başarmıştır. Bazı koşullarda fenol ve aşırı formaldehitten bakaliti, asidik ortamda az miktarda formaldehitte fenolü tepkimeye sokarak novalak adındaki termoplastik reçineleri sentezlemiştir. Bakalit, ilk sentetik plastik olarak kabul edilmektedir [49].

Modern polimer kimyasının gelişmesine önderlik yapan kişi 1953'de Nobel ödülü alan Hermann Staudinger'dir. Staudinger, doğal ve sentetik polimerlerin o zamana kadar kabul edilen kolloidal yada halkalı yapıda moleküller olmadığını, zincire benzer uzun moleküllerden oluştuğunu ilk kez 1920'de öne sürmüştür [49].

1960'lardan sonra NMR'ın, 1980'de katı-hal NMR'ının ve FTIR'ın daha, daha sonraları Raman spektroskopisi ve yüzey analiz tekniklerinin polimer araştırmalarında kullanılması önemli basamaklardır. Polimerlerin elektronik yolla elektriği iletebileceğine

yönelik ilk araştırmalar ise Shrakawa, MacDiarmid ve Hegeer tarafından 1977’de yayınlanmış ve sözü edilen araştırmacılar 2000 yılı Nobel ödölünü almışlardır [49].

Yukarıda özetlenen gelişmeler sonucunda günümüzde milyonlarca polimer sentezlenmiş ve bunların birçoğu bugün insanların vazgeçilmez unsurları haline gelmişlerdir.

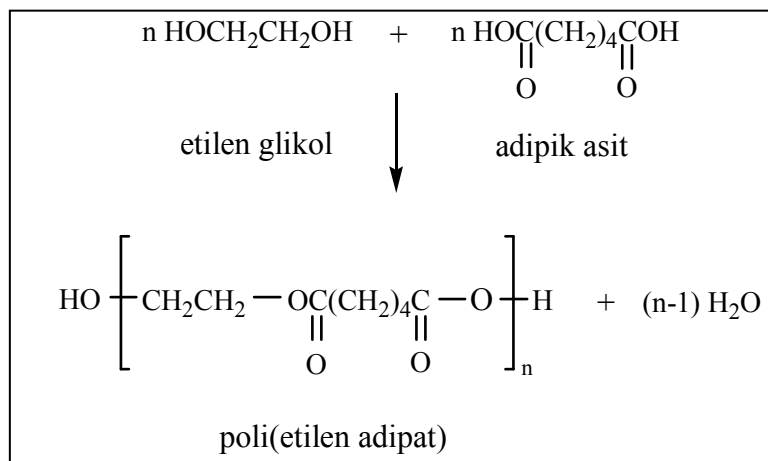
4.2. Polimerizasyon

Polimerler büyük moleküllerden oluşmuş maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir [50].

Polimerizasyon reaksiyonları, katılma ve kondensasyon olarak iki temel gruba ayrılır. Bu ikisi arasındaki sınırın kesin olmadığı, nadir de olsa aynı polimerizasyonda her iki temel reaksiyonun var olabileceği tespit edilmiştir [48].

4.2.1. Kondensasyon (basamaklı) polimerizasyon

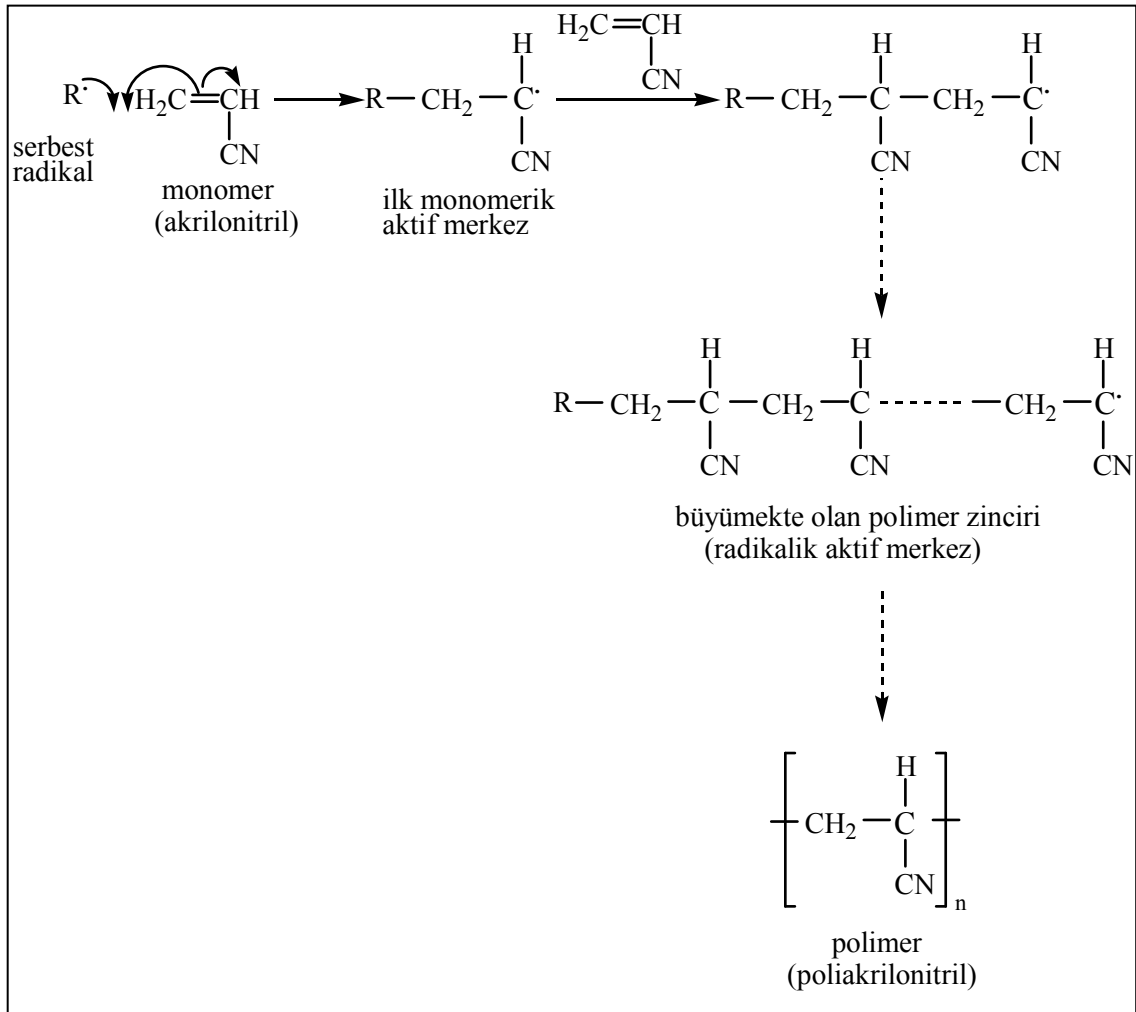
Bu reaksiyonlarda, iki yada daha fazla fonksiyonel grup (-OH, -COOH, -NH₂ gibi) bulunan moleküller kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çoğu kez H₂O, NH₃ gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Poli(etilen adipat) poliesterinin oluşması bu tür reaksiyonlar için bir örnektir [50].



Şekil 4.1 Poli(etilen adipat) poliesterinin kondensasyon polimerizasyonu ile oluşumu.

4.2.2. Katılma polimerizasyonu

Zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, genel olarak, katalizör yada başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde (birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur [50]. Akrilonitrilin polimerizasyonu radikalik katılma reaksiyonlarına bir örnektir [49].



Şekil 4.2. Akrilonitrilin radikalik katılma polimerizasyonu.

4.3. Polimer Çeşitleri

Polimerleri genel olarak termoplastikler ve termosettingler olarak iki grupta toplayabiliriz.

4.3.1. Termoplastikler

Termoplastik ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan bir kavramdır. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıdadır. Polimer zincirlerini London kuvvetleri, polar etkileşimler ve hidrojen bağları türü kuvvetler bir arada tutar. Moleküller arasındaki sözü edilen etkileşimlerin hepsine birden van der Waals kuvvetleri, ikincil kuvvetler veya moleküller arası kuvvetler denir. Çözücüler veya ısı etkisi ile ikincil etkileşimler kırılıldığından dolayı, termoplastikler çözülebilir veya eritilebilir malzemelerdir. Plastik bardaklar, çöp ve alışveriş poşetleri, oyuncaklar, tükenmez kalem gövdeleri, şişe kapakları bu tip polimerlerden yapılmıştır [50].

Selüloziklerden polimerler (selüloz nitrat ve asetat) ve poliamitler (nylon), viniliklerden polikarbürler, polialkoller (polivinil klorür, polivinil asetat, poliakrilikler) bu gruba dahil polimerlerdir [51].

4.3.2. Termosettingler

Termosettingler, zincirler arası yoğun çapraz bağ içeren (ağ-yapı), ısı ile eritilemeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, çözünmezler, yeniden şekillendirilemezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Telefon kutuları, bilgisayar klavyesi, televizyon kabinleri, mutfaklarda kullanılan melamin tabaklar termosetting polimerlerden yapılmış malzemelerdir [49].

Fenolik reçineler (fenol formaldehit), amino reçineleri (üre formaldehit, melamin formaldehit), doymamış poliesterler (terilen), polieterler (poliepoksitler), poliüretanlar, silikonlar, bu gruba dahil polimerlerdir [52].

4.4. Polimerlerin Çimentoda Kullanımı

Özellikle 1960'dan 1990'lara kadar polimerler, çimento harcı içinde veya betonda akışkanlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Akışkanlaştırıcılar sınıfı, ilk olarak 1960'ların başlarında Japonya ve Almanya'da gelişmiş, 1970'lerin ortasında ise ABD'de kullanılmaya başlanmıştır. 1990'lı yıllarda ise yeni süper akışkanlaştırıcılar veya diğer bir ifadeyle süperplastikleştiriciler betonda kullanılmaya başlanmıştır [44]. Süperplastikleştiriciler (yüksek oranda su azaltıcılar), polimerlerin ana yapısına düzenli aralıklarla bağlı sülfonik asit grupları içeren doğrusal polimerlerdir [53]. Sülfonik asit grupları, dağılıma sebep olur ve çimento tanelerindeki yüzey

yüklerini nötralleştirmekten sorumludur. Bu yüzden çimento taneleri bir araya toplanarak bağlanır, su serbest bırakılır ve ondan sonra betonun veya pastanın viskozitesi azalır [54].

4.4.1. Süperplastikleştiriciler

Süperplastikleştiriciler, organik polielektrolit ve polimerik dağıtıcılar olup, kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılmışlardır [55]:

- a. Sülfone edilmiş sentetik polimerler
- b. Karboksile edilmiş sentetik polimerler
- c. Karma işlevli sentetik polimerler

Birinci grubun en önemli ve tanınan örnekleri melamin formaldehit sülfonat kondensatı (MFS) ve naftalin formaldehit sülfonat kondensatı (NFS)'dir. İkinci grup, poliakrilatlar ve polikarboksilat polimerlerden meydana gelmiştir. Üçüncü grup süperplastikleştiriciler, kimyasal yapılarında farklı anodik ve polar fonksiyonlara sahiptirler. Modifiye lignosülfonatlar bu gruba örnek gösterilebilir.

4.4.2. Süperplastikleştiricilerin çimentoya etkisi

Süperplastikleştirici katkıları, taze betonda akışkanlık bilimini değiştirecek kadar pozitif bir davranışa sahiptir [56]. Bu polimerik karakterli katkıları, çimento taneleriyle fiziksel ve kimyasal olarak karşılıklı etkileşim halindedir. Fiziksel etkileşim, çimento taneleri yüzeyinde katkı moleküllerinin adsorpsiyonundan meydana gelmektedir. Bununla birlikte adsorplanmış polimerik moleküller arasında sterik etki varlığı, komşu çimento tanelerinin topaklaşmasına engel olur ve çimento taneleri dağılır [57, 58]. İnce bir tabaka olarak çimento taneleri tarafından adsorplanmış katkıları, negatif elektrik yükü nedeniyle çimento taneleri arasında itme kuvvetleri meydana getirirler. Bu yüzden hem bir araya toplanmaları önlenir hemde taze beton içinde homojen olarak dağılırlar. Çimento taneleri arasındaki iç sürtünme varlığı, oldukça gelişen işlenebilirlik sonucu olarak ve sterik etki yüzünden azalır. Diğer bir deyişle süperplastikleştiriciler, çimentonun hidrasyon ürünleriyle tepkimeye girebilir. Bu, tercihli olarak C_3A ile tepkimesiyle başlangıç hidrasyon hızının düşmesiyle diğer C_3S bileşeninin hidrasyon tepkimesinin gecikmesi bunların bazıları olarak bildirilmiştir [59].

Süperplastikleştiricili yüksek performanslı betonun akıcılığını inceleyen çalışmalarda, akıcılığın, çimento, süperplastikleştiriciler ve onların etkileşimine bağlı olarak birçok parametre tarafından etkilenebileceği ifade edilmiştir [21, 60]:

- Çimentonun kimyasal ve faz bileşimleri, özellikle C_3A ve alkali içerikleri,
- Çimento inceliği,

- Çimentodaki kalsiyum sülfatın miktarı ve tipi,
- Süperplastikleştiricinin kimyasal yapısı ve ortalama molekül ağırlığı,
- Süperplastikleştiricinin sülfolanma derecesi ve zıt iyonun yapısı,
- Süperplastikleştiricinin dozajı ve ilave metodu.

4.4.3. Süperplastikleştiricilerin beton özelliklerine etkisi

Süperplastikleştiricilerin özelliği, çimentonun miktarı veya yapısı, su/çimento oranı, süperplastikleştiricinin tipi, dozajı ve ekleme zamanı gibi faktörlere bağlı olarak betonun çökmesini artırarak betonun akışkanlığını artırmaktır. Süperplastikleştiricilerin, çoğu çimento tipi için betonun işlenebilirliğini geliştirdiği bulunmuştur [61]. Günümüzde, süperplastikleştiriciler 0,2'ye yaklaşan bir su/çimento oranıyla işlenebilir beton üretmeyi mümkün kılmaktadır. Ek olarak, süperplastikleştiriciler uzun zincirli partiküllerinin koloidal büyüklüğü, taze betondaki su akış kanallarını tıkayabilir, böylece yüksek çökmeli bir betonda ayrışmayı ve aşırı terlemeyi önler. Bu yeniliklerin ortaya çıkmasıyla birlikte, yüksek dayanımlı beton, yüksek işlenebilirlikli beton ve yüksek performanslı betonu içeren yeni bir beton ailesi geliştirildi. Bu modern betonlarda, işlenebilirliği kontrol eden, su miktarından ziyade süperplastikleştiricilerin miktarıdır. Su muhtevasının ve su/çimento oranının çok düşük oluşu, betonun genellikle yüksek dayanımlı ve çok düşük geçirimsizlikli olmasını sağlar [62].

Süperplastikleştiricilerin diğer bir özelliği, düşük geçirimsizlik ve betonun yüksek dayanımına yol açan işlenebilirliği etkilemeksizin % 12-25 oranında gerekli suyu azaltmasıdır [4]. Ayrıca, betonun önemli özelliklerinden biri olan betonun donma-çözülme kararlılığı, kullanılan süperplastikleştirici katkının düşük miktarlarında bile gelişmektedir [63].

Süperplastikleştiricilerin bütün bu özellikleri, betonun dayanım, dayanıklılık ve işlenebilirlik gibi temel özelliklerini iyileştirmiştir [44].

Diğer taraftan Jiang ve arkadaşları, betonun su gözeneklerinde yeterli çözünür alkali içeriği olmadıkça beton özelliklerine süperplastikleştiricilerin üstün bir etkisinin olmayacağını vurgulamıştır [64].

4.4.4. Süperplastikleştirici içeren betonların karşılaştıkları sorunlar

Yüksek performanslı taze betonların problemleri, işlenebilirlik (çökme) kaybı, ayrışma ve terleme, priz sürelerindeki değişiklikler olarak sayılabilir.

Betonda yüksek oranda su azaltıcı (süperplastikleştirici) kullanımı çökme kaybı problemini doğurur. Çökme kaybı problemi, beton yerleştirilmeden hemen önce betona katkılar ilave edilmesi ile üstesinden gelinebilir. Ancak, böyle bir işlemin dezavantajları vardır.

Örneğin, kontrol dozajı yeterli olmamaktadır ve ona dağıtıcılar, depolar ve katkıları taşıyacak araç gibi yardımcı ekipmanlar gereklidir. Grup tesisinde ilave edilen katkılar, kontrol dozajını geliştirmek yanında, karıştırıcının yük ağırlığını ve ilave su eğilimini azaltmalıdır [65].

Süperplastikleştirici katkı miktarı çok yüksek olan betonlarda, beton karışımının terleme ve ayrışması yükselmektedir fakat bu durum geciktirici polimerik katkıların ilavesiyle ortadan kalkmıştır [66]. Su ve süperplastikleştirici katkının iki kademedeki katılması da terlemeyi azaltmaktadır [67].

Yüksek oranda su azaltıcılar genel olarak taze betonun prizini geciktirirler. Gecikme, yüksek oranda su azaltıcıların çimento tanelerince adsorpsiyonu ile açıklanabilir, çimento tanelerini saran yüksek oranda su azaltıcı molekülleri bunların hidrasyonuna bir oranda engel olurlar. Gecikme, yüksek oranda su azaltıcıların yüksek oranda kullanılmasıyla daha da belirginleşir [68, 69]. Akıcı beton elde edebilmek için süperplastikleştirici olarak karboksile sentetik polimerler kullanıldığı takdirde gerekli süperplastikleştirici miktarı daha az olduğu gibi priz süreleri de uzamamaktadır. Bu polimerler çimento tanelerinin yüzeyini tamamen sarmamakta ve hidrasyona engel olmamaktadır [70, 71, 72]. Priz süreleri, çimento tipi ve polimerlerin cinsine göre değişiklik göstermektedir [55].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deneylerde Kullanılan Materyaller

Çimento karışımının hazırlanmasında Portland çimentosu klinkeri, alçıtaşı, tinkal konsantratör atığı, çimento harcı karışımlarında ise DMA-MMA polimeri, standart kum ve su kullanılmıştır.

5.1.1. Portland çimentosu klinkeri

Çalışmalarda kullanılan portland çimentosu klinkeri Denizli Çimento Sanayi T.A.Ş.'den sağlanmış olup; kimyasal, fiziksel ve mineralojik analizi yapılmıştır.

5.1.2. Alçıtaşı

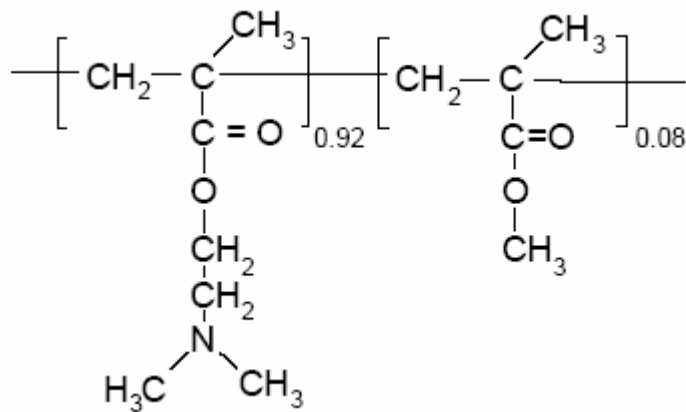
Denizli Çimento Sanayi T.A.Ş. için Denizli Kaklık yöresinden getirilen alçıtaşı kullanılmıştır.

5.1.3. Tinkal konsantratör atığı

Katkılı çimentonun üretilmesinde kullanılan tinkal konsantratör atığı, Eskişehir Kırka ilçesindeki Eti-Maden Bor İşletmesinden alınmıştır.

5.1.4. DMA-MMA polimeri

Bu çalışmada DMA-MMA [2-(dimetilamino) etil metakrilat]-[metil metakrilat] diblok kopolimeri (M_n : 40 000, PD : 1.10) kullanılmıştır.



5.1.5. Standart kum

Harç üretiminde kullanılan kuma standart kum denir. Kumun granülometresi ve diğer özellikleri TS 819'da verilmiştir [73]. Bütün harç karışımlarında Göltaş Çimento Sanayi T.A.Ş.'den temin edilen standart kum kullanılmıştır.

5.1.6. Su

Betonlarda kullanılan su, Denizli Çimento Sanayi T.A.Ş.'de kullanılan, içilebilen Kaklık şehir suyudur.

5.2. Çimento Karışımının Hazırlanması

Çimento karışımı, portland çimentosu klinkerine alçı taşı ve tinkal konsantratör atığı katılarak elde edilmiştir. Önce Portland çimentosu klinkeri belirli bir süre bilyeli bir değirmende öğütülmüş daha sonra % 3 tinkal konsantratör atığı ve % 3,7 alçıtaşı klinkerin üzerine ilave edilerek öğütülmeye devam edilmiştir. Öğütme işlemi Denizli Çimento Sanayi T.A.Ş.'nde demir bilyeli değirmende gerçekleşmiştir. Bu değirmenin öğütme kapasitesi 6,000 kg olup, öğütme işlemi 3 defa yapılmıştır. Elde edilen çimento karışımları homojenizasyonun sağlanması için birlikte iyice karıştırılmış ve daha sonra 32, 90 ve 200 µm eleklerde elek analizi yapılmıştır. Üretilen çimentoların cinsleri ve kodu Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Üretilen çimentoların cinsleri ve kodu.

Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
Portland çimentosu (katkısız çimento)	P
Tinkal konsantratör atığı katkılı çimento	T

Üretilen çimentoların malzeme miktarları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Üretilen çimentolara giren malzeme miktarları.

Çimentonun kodu	Klinker g	Alçıtaşı		Tinkal konsantratör atığı	
		%	g	%	g
P	5760	4	240	-	-
T	5598	3,7	222	3	180

5.3. Çimento Katkı Maddelerinin Analizi

Çimento üretiminde kullanılan klinker ve tinkal konsantratör atığının kimyasal analizi XRF metodu ile yapılmıştır. Klinker için ARL marka 8600S model XRF spektrometresi (Şekil 5.1), tinkal konsantratör atığı için ise Siemens SRS-3000 model XRF spektrometresi kullanılmıştır. Bu analizlerin sonuçları Çizelge 6.1 ve 6.2’de verilmiştir.



Şekil 5.1 ARL marka 8600S model XRF spektrometresi.

5.3.1. XRF metodu

Analizi yapılan numunede iç kabuk boşluğunun X-ışınları kullanılarak oluşturulması ve bu boşluğun dış kabuk elektronları tarafından doldurulması sırasında yayılan X-ışınlarının ölçülmesi ilkesine dayanan yöntem X-ışınları floresans spektroskopisi adı verilmektedir. Örneğe gönderilen X-ışınları, numuneden yayılan X-ışınlarından daha büyük enerjiye sahiptir yani floresans ışımalarının dalga boyu örneğe gönderilen ışımaların dalga boyundan daha büyüktür. X-ışınları kaynağı olarak X-ışını tüpü kullanıldığında, hızlandırma gerilimi, analiz elementinin absorpsiyon kenarından daha küçük bir kısa dalga boyu sınırı oluşturacak şekilde seçilmelidir. Ultraviyole ve görünür bölgede olduğu gibi, floresans ışımalarının şiddeti, numune tarafından absorplanan ışımaların fonksiyonudur ve örneğin derişimi ile doğru orantılıdır.

X-ışınları floresansının kaydedilmesi ve ölçülmesi için kullanılan alet, X-ışınları absorpsiyonu için kullanılanlarla aynıdır. X-ışınları floresans spektroskopisi metodu ile sıvı ve gaz halindeki numuneler incelenebilir. Katı numuneler toz haline getirildikten sonra bir bağlayıcı madde ile yüksek basınç altında preslenerek tablet haline getirilir. Çözeltiler ise plastik veya hafif elementlerden yapılmış metalik hücreler içinde numune bölmesine yerleştirilirler. Gaz halindeki numunelerin analizi için yüksek basınca dayanıklı kaplar kullanılır.

X-ışınları spektroskopisi yöntemi ile nitel analizlerde, floresans şiddeti veya şiddetin logaritmasına karşın dalga boyu, enerji veya kanal sayısının kaydedildiği spektrumlar, bilinen spektrumlarla karşılaştırılır [74].

5.3.2. Volumetrik B₂O₃ tayini

Volumetrik metotla B₂O₃ tayini aşağıdaki gibi yapılmaktadır :

Analitik terazi ile 400 mL'lik behere 1,000 g numune tartılır. 50 mL kaynamış saf su ve 5 mL derişik HCl ilave edilir. Beherin üstü saat camı ile kapatılır ve elektrikli ısıtıcı üzerinde 5 dakika kaynatılır. Çözelti soğutulur, saat camı ve beherin kenarları saf su ile yıkanır. Beher içine 3-4 damla metil kırmızısı damlatılır, pembe renk alan çözelti manyetik karıştırıcı üzerine konulur ve magnet ile karıştırılır. 5 M NaOH çözeltisi, beher içindeki çözelti sarı renk olasıya kadar damla damla ilave edilir. Beher tekrar elektrikli ısıtıcıya alınır ve kaynama noktasına kadar ısıtılır. 5 dakika sonra indirilir. Bu işlemin amacı, ortamda bulunan demir ve alüminyumu hidroksit halinde çöktürmektir. Sıcak çözelti, siyah bant (veya 41 numaralı Whatman) süzgeç kağıdından 500 mL'lik erlene süzülür.

Süzgeç kağıdı üzerindeki çökelek sıcak saf su ile 6-7 kez yıkanır. Çökelek atılır, huni erlenin üzerine yıkanır. Süzüntü 200-250 mL olmalıdır. Çözelti kırmızı-pembe rengi olana kadar 0,5 M HCl'den ilave edilir ve soğumaya bırakılır. Soğutulduktan sonra manyetik karıştırıcı üzerine konulur ve 0,5 M NaOH faktörlü çözelti ile sarı renk olana kadar titre edilir. Sarı renk oluşuktan sonra 8-10 damla fenolftalein ve 10 g mannitol ilave edilerek, 0,5 M NaOH çözelti ile açık pembe-soğan kabuğu rengi görülene kadar titre edilir.

5 gram daha mannitol ilave edilir. Renk değişmiyorsa titrasyon bitmiştir. Renk değişiyorsa titrasyona açık pembe renk sabit kalana dek devam edilir. Sarfiyat kaydedilir.

Hesaplama :

$$\% B_2O_3 = \frac{F \times (S - S_0) \times 0,017405 \times 100}{T}$$

F : 0,5 M NaOH faktörü

S : 0,5 M NaOH sarfiyatı (mL)

S₀ : Numune hariç aynı reaktifler kullanılarak yapılan kör denemenin sarfiyatı (mL)

T : Numune tartımı (g) [13].

5.4. Çimento Karışımlarında Yapılan Fiziksel Deneyler

Bilyeli değirmende öğütülerek elde edilen çimentolarda incelik, özgül yüzey ve özgül ağırlık fiziksel deneyleri TS EN 196-1 standardına göre Denizli Çimento Sanayi T.A.Ş.'nde yapılmıştır [75]. Sonuçlar Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çimento inceliği yada çimentonun öğütüldüğü incelik, toz çimento tanelerinin ortalama boyutunu ifade etmektedir. Toz çimento tanelerinin çapı 1-200 µm arasında değişiklik gösterir. Büyük çoğunluk 20-30 µm arasındadır [54].

- a. Elek üzerinde kalan miktar, % olarak çimento standartlarında belirtilen büyüklükteki göz açıklığındaki eleklerden elendikten sonra, bu elekler üzerinde kalan miktar, % ağırlık olarak bulunur.
- b. Özgül yüzey, cm²/g olarak, Blain aleti kullanılarak ve hava geçirgenliği prensibine uyularak 1 g çimento numunesindeki tanelerin toplam yüzeyinin cm²'si cinsinden belirlenir. Blain metodu, tane büyüklüğü dağılımının ölçülmesi için bir metot değildir. Yalnızca geometrik yüzey alanının tam değerini veren metottur.

Blain aleti ile yapılan incelik tayini diğer metotlara göre daha güvenilir olduğu için özgül yüzey tayininde en çok kullanılan yöntemdir [54]. Çimentolarda aranan en düşük incelik çimentoların tipine göre değişiklik göstermektedir. Türkiye'de üretilen değişik tip çimentolarda aranan en düşük incelik 2800-4000 cm²/g'dır [18].

Klinkerin öğütülmüş olduğu incelik, başta çimento priz süreleri olmak üzere hidrasyon ısı ve dayanım gibi bazı çimento özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Çimentonun inceliği arttıkça tane sayısında artma olmakta ve bu nedenle su ile temas edebilecek yüzey fazlaşmaktadır. O bakımdan, ince olarak öğütülmüş çimentolarda kimyasal reaksiyonlar daha hızlı yer alarak sertleşme olayı daha hızlı ve daha iyi gelişmektedir. Bunun yanında, incelik artması ile çimentoda açığa çıkan ısı hızında da artma görülmektedir [4].

Çimento taneleri aşırı derecede ince ise, taneler öğütme değirmeninde iken veya depolama esnasında çimento çevreden bir miktar nem alarak hidrasyon başlayabilir ve bu vakitsiz hidrasyon nedeniyle bağlayıcılık değerinde kayıp olur. Çimento taneleri gereğinden iri ise, hidrasyon hiçbir zaman mükemmel olamaz ve kimyasal olaylar tam gelişemez. Bu durum çimentonun bağlayıcılık değerini olumsuz yönde etkiler. Ayrıca, priz süreleri, hidrasyon ısı ve diğer çimento özellikleri etkilenir [40].

5.4.1. Çimento karışımlarının incelik tayini

Laboratuarda üretilen çimentolarda tane büyüklüğü, Tonindustrie Type EML marka cihazla 32, 90, 200 μm 'lik elekler kullanılarak yapılmıştır.

5.4.2. Çimento karışımlarının özgül ağırlıklarının tayini

Çimento karışımlarının özgül ağırlıkları TS EN 196-1 standardına göre Le Chatelier balonu kullanılarak tayin edilmiştir [75].

5.4.3. Çimento karışımlarının özgül yüzey tayini

Çimento karışımlarının özgül yüzeylerinin tayini TS EN 196-1 standardına göre Toni Teknik marka otomatik Blaine aleti (Şekil 5.2) ile yapılmıştır [75].

5.5. Çimento Hamurunda Yapılan Deneyler

Çimento ve suyun oluşturdukları karışıma çimento hamuru denilmektedir. Laboratuarda üretilen çimentoların normal kıvam, priz süresi ve hacim genişmesi deneyleri Denizli Çimento Sanayi T.A.Ş.'nde beton laboratuvarında yapılmıştır. Sonuçlar çizelge 6.4'de verilmiştir.

Çimentoya belirli oranlarda su katılarak elde edilen hamurun normal kıvamda olup olmadığı Vicat aleti yardımıyla ve çimento standartlarında açıklanan yöntemle tespit edilir [30, 12]. TS EN 196-1 göre Normal kıvam, Vicat aletinin sondasının serbest bırakıldığı andan itibaren 30 saniye içinde çimento hamuru içine, cam levhaya 5-7 mm uzaklık kalıncaya kadar batabilmesini sağlayan kıvamdır [75].

TS EN 196-1'e göre priz süresi, çimentonun su ile birleştiği zaman ile çimento hamurunun katılarak plastik özelliğini kaybettiği zaman arasındaki süre olarak tanımlanmaktadır. TS EN 196-1'e göre priz başlama süresi, çimento ile suyun karıştırıldığı andan itibaren, çimento hamurunun fiziksel değişiklik göstererek, Vicat iğnesinin cam levhaya 3-5 mm uzaklık kalıncaya kadar inmesine neden olan kıvama ulaşması için geçen zamandır. Genellikle priz başlama süresi 2-4 saat arasındadır. Priz sona erme süresi, çimento ile suyun

karıştırıldığı andan itibaren Vicat iğnesinin hamura 1 mm'den fazla giremeyeceği kıvama ulaştığı ana kadar geçen zamandır. Genellikle priz sona erme süresi 5-8 saat arasındadır [75].

Priz süresi çimento hamurunun sertleşmesinden önceki katılaşma süresini belirttiği için çimento hamurunun kullanımı bakımından değerli bilgiler vermektedir. Çimento, su ve agregalarla beton karışımının hazırlanmasından sonra taze betonun taşınabilmesi, kalıba yerleştirilebilmesi ve sıkıştırılabilmesi hususları beton yapılar için çok önemli olmaktadır. Eğer bu işlemler kolay ve başarılı bir şekilde yerine getirilmeden önce çimento priz süresini tamamlıyor ise, betonun yerleştirilmesi ve sıkıştırılması iyi bir şekilde yapılamayacak, yapıda istenilen beton kalitesi elde edilemeyecektir. Diğer taraftan, betonun priz süresi gereğinden uzun ise, o taktirde betonda sertleşme geç başlayacak ve böylece betonun bağlayıcılık değeri ile kalıpların sökülebilmeye zamanı etkilenecektir [18].

5.5.1. Çimento karışımlarının normal kıvam tayini

Normal kıvam tayini, TS EN 196-1 standardına uygun olarak 20 °C sıcaklıkta ve bağıl nemi % 75-80 olan beton laboratuvarında Toni Teknik 7320-100 marka cihazla (Şekil 5.3) otomatik olarak yapılmıştır [75].

5.5.2. Çimento karışımlarının priz başlama ve sona erme sürelerinin tayini

Laboratuvarda üretilen çimentoların priz süresi deneyi, 20 °C sıcaklıkta ve bağıl nemi % 75-80 olan beton laboratuvarında, Toni Teknik 7320-100 marka cihazla (Şekil 5.3) TS EN 196-1 standardına göre yapılmıştır [75].

5.5.3. Çimento karışımlarının hacim genleşme tayini

Çimento karışımlarının hacim değişimi, TS EN 196-1 standardına uygun olarak Le Chatelier halkası ile tayin edilmiştir [75].



Şekil 5.2 Toni Technik marka otomatik Blaine aleti.



Şekil 5.3 Toni Technik 7320-100 marka priz başlama ve sona erme süreleri tayin cihazı.

5.6. Çimento Harçlarında Yapılan Deneyler

Çimento, su ve kumun oluşturdukları karışıma çimento harcı denilmektedir [40]. Harçta kullanılan kum, TS 819 Rilem-Cembureau standart kumu özel bir kumdur [73]. Beton harçları tinkal konsantratör atığı içeren çimento karışımına, NSF, MFR, PS, SS katkı maddeleri ilave edilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çimento harçları Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3 Hazırlanan çimento harçlarının cinsleri ve kodu.

Çimento harcının cinsi	Çimento harcı
Portland çimentosu (katkısız çimento) harcı	P
Tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	T
% 0.1 DMA-MMA içeren Portland çimentosu harcı	P1
% 0.2 DMA-MMA içeren Portland çimentosu harcı	P2
% 0.3 DMA-MMA içeren Portland çimentosu harcı	P3
% 0.4 DMA-MMA içeren Portland çimentosu harcı	P4
% 0.5 DMA-MMA içeren Portland çimentosu harcı	P5
%0.1 DMA-MMA içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	T1
%0.2 DMA-MMA içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	T2
%0.3 DMA-MMA içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	T3
%0.4 DMA-MMA içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	T4
%0.5 DMA-MMA içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	T5

5.6.1. Üretilen katkıli çimentolardan harç hazırlanması

Su/Çimento oranı 0.5 olacak şekilde harç, ağırlıkça 1 kısım bağlayıcı malzeme (çimento), 3 kısım standart kum ve 1/2 kısım suyun karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Daha sonra Su/Çimento oranı 0.42 alınarak harç hazırlanmıştır Su olarak içilebilen musluk suyu kullanılmıştır. Laboratuarda üretilen çimento harçlarının elde edilmesi TS EN 196-1 metoduna uygun olarak bağıl nemi % 75-80 arasında olan beton laboratuvarında yapılmıştır [75]. Hazırlanan çimento harçlarının katkı miktarı Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.4 Su/Çimento= 0.5 Çimento harçlarının katkı miktarı.

Çimento harcı	Katkı		Su miktarı g	Çimento miktarı g	Kum miktarı g
	%	g			
P	-	-	225	450	1350
T	-	-	225	450	1350
P1	0.1	0.450	225	450	1350
P2	0.2	0.900	225	450	1350
P3	0.3	1.350	225	450	1350
P4	0.4	1.800	225	450	1350
P5	0.5	2.250	225	450	1350
T1	0.1	0.450	225	450	1350
T2	0.2	0.900	225	450	1350
T3	0.3	1.350	225	450	1350
T4	0.4	1.800	225	450	1350
T5	0.5	2.250	225	450	1350

Çizelge 5.5 Su/Çimento= 0.42 Çimento harçlarının katkı miktarı.

Çimento harcı	Katkı		Su miktarı g	Çimento miktarı g	Kum miktarı g
	%	g			
P	-	-	189	450	1350
T	-	-	189	450	1350
P1	0.1	0.450	189	450	1350
P2	0.2	0.900	189	450	1350
P3	0.3	1.350	189	450	1350
P4	0.4	1.800	189	450	1350
P5	0.5	2.250	189	450	1350
T1	0.1	0.450	189	450	1350
T2	0.2	0.900	189	450	1350
T3	0.3	1.350	189	450	1350
T4	0.4	1.800	189	450	1350
T5	0.5	2.250	189	450	1350

5.6.2. Harcın karıştırılması

Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5'te verilen katkıları belirtilen su miktarında çözüldü ve karıştırma kabına konuldu. Üzerine 450 g çimento ilave edildi. Karıştırıcı düşük hızda 30

saniye çalıştırıldı. Daha sonra 1350 g kum, karıştırma devam ederken yavaş yavaş katıldı. Kumun katılması 1 dakika sonunda bitmiş olmalıdır. 1 dakika sonunda karıştırıcı yüksek hıza ayar edilerek 30 saniye daha karıştırıldı. Bu 90 saniyelik karıştırma sonunda karıştırıcı durduruldu ve karıştırma kabının cidarına bulaşmış olan harç 15 saniye içinde kabın içine kazandı. 75 saniye kadar beklendi ve karıştırıcı tekrar yüksek hızda bir dakika daha karıştırıldı. Böylece harç kalıplara konulmak üzere hazır hale getirildi.

Karıştırma işlemi bitince elde edilen harç kalıplara alındı. Her bir kalıp üç bölmelidir. Kalıplar sarsma aletine yerleştirildi. Sarsma aleti çalıştırıldı ve 60 saniye içinde 60 sarsma yapıldı. Alet durduktan sonra kalıp sarsma tablasından alındı ve üzerindeki kalıp başlığı çıkarıldı. Harcın fazlası metal bir master ile sıyrıldı. Kalıp üst yüzü aynı master ile düzlendi.

5.6.3. Harçların rutubet odasında bekletilmesi

Harç kalıpları 20 °C sıcaklık ve % 95 nispi nem içeren rutubet odasına konuldu. 24 saat sonra kalıplar söküldü ve kalıptan çıkan her 40x40x160 mm ebadındaki harç prizmasının alt yüzleri numaralandı. Daha sonra harç prizmaları odanın içerisinde bulunan su bölmelerine konularak basınç dayanımı ve eğilme dayanımı testlerinin yapılacağı güne kadar (2,7,28 gün) bekletildi.

5.6.4. Prizmatik harç numunelerinin basınç dayanımı tayini

Prizmatik harç numuneleri dayanım tayinlerinden 15 dakika önce rutubet odası içerisindeki su bölmelerinden alınıp bir bezle kurulandı. Daha sonra prizmatik harç numuneleri eğilme dayanımı deneyinde kırılarak ikiye bölündü. Daha sonra her bir prizmanın basınç dayanımı ölçülerek ortalaması alındı. Basınç dayanımı deneyleri Toni Teknik marka Toninorm 2020 model aletle, eğilme dayanımı deneyleri ise Toni Teknik marka Toninorm 2060 model aletle yapılmıştır. Basınç dayanımında harç prizmasına yük 2400±200 N/s hızda olacak şekilde, eğilme dayanımında ise harç prizmasına yük 50±10 N/s hızında olacak şekilde kırılıncaya kadar artırılarak uygulanır. Ölçülen değerler aletten okundu. Eğilme dayanımı değerleri çizelge 6.5'te, basınç dayanımı grafikleri ise şekil 6.1, 6.2, 6.3 ve 6.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4 Toni Technik marka Toninorm 2020 model cihaz.



Şekil 5.5 Toni Technik marka Toninorm 2060 model cihaz.

5.7. Çimento Hamurlarının SEM Analizleri

Taramalı elektron mikroskop çalışmaları (SEM) için 28 günlük seçilen çimento hamurları kullanılmıştır. Bir çimento hamuru yaklaşık 10 mm kare küplere kesilmiştir. Hidrate çimento hamurları hidrasyon reaksiyonlarını durdurmak için asetonda bekletilmiştir. Numuneler kuruduktan sonra altınla kaplanıp, JEOL JXA 840A marka SEM cihazıyla mikro yapı görüntüleri elde edilmiştir.

5.8. Çimento Hamurlarının XRD Analizleri

2, 7 ve 28 günlük çimento hamuru numuneleri 63µm elek altına öğütülmüştür. 30 kV voltajda ve 15 mA akımda $CuK\alpha$ monokromatik ışını kullanılarak A Rigaku Miniflex marka X-RD cihazıyla analiz edilmiştir.

5.9. Çimento Hamurlarının DTA/TGA Analizleri

28 günlük seçilen çimento hamurlarının DTA ve TGA analizleri Shimadzu, DTG-60H Simltaneous DTA-TGA Apparatus cihazı kullanarak, 35-1100 °C aralığında, dakikada 10 °C artarak, azot gazı atmosferi altında (100 cm³/dk) yapılmıştır.

5.10. Çimento Hamurlarının IR Analizleri

28 günlük seçilen çimento hamurlarının ve DMA-MMA diblok kopolimerinin infrared spektrumları 4000-400 cm⁻¹ aralığında Bruker Vertex 70 FT-IR cihazıyla alınmıştır.

6. SONUÇLAR

6.1. Klinker, Tinkal Konsantratör Atığı ve Alçı Taşının Kimyasal Analiz Sonuçları

Çizelge 6.1 Kullanılan materyallerin kimyasal analizleri

Bileşen	Kimyasal Analiz (%)		
	Klinker	Tinkal Atığı	Alçı Taşı
SiO ₂	21.22	10.95	0.94
Al ₂ O ₃	4.28	0.91	0.54
Fe ₂ O ₃	5.05	1.47	0.37
CaO	66.04	14.90	32.46
MgO	1.47	7.57	1.71
SO ₃	1.20	0.43	42.56
Na ₂ O	0.22	12.00	0.47
K ₂ O	0.63	1.31	0.25
B ₂ O ₃	-	9.70	-
Kızdırma Kaybı	0.16	39.06	20.78

Çizelge 6.2. Katkılı Çimento Karışımlarının Fiziksel Analiz Sonuçları

Çimento Karışımları	Normal Kıvam Suyu (%)	Priz Süreleri (dk)		% Elek Bakiyesi		Özgül Yüzey (m ² /kg)	Özgül Ağırlık (kg/m ³)	
		Başlama	Sonu	32 µ	90 µ			
P	25.0	190	240	27	1	3527	3.15	
P ₁	P+0.1%DMA-MMA	25.5	200	250				
P ₂	P+0.2%DMA-MMA	26,0	210	260				
P ₃	P+0.3%DMA-MMA	26.5	220	270				
P ₄	P+0.4%DMA-MMA	27.0	230	270				
P ₅	P+0.5%DMA-MMA	28.0	240	270				
T		26.0	300	380	27.2	1.0	3520	3.13
T ₁	T+0.1%DMA-MMA	26.5	310	390				
T ₂	T+0.2%DMA-MMA	27.0	320	400				
T ₃	T+0.3%DMA-MMA	27.5	330	400				
T ₄	T+0.4%DMA-MMA	28.0	340	400				
T ₅	T+0.5%DMA-MMA	28.2	350	400				

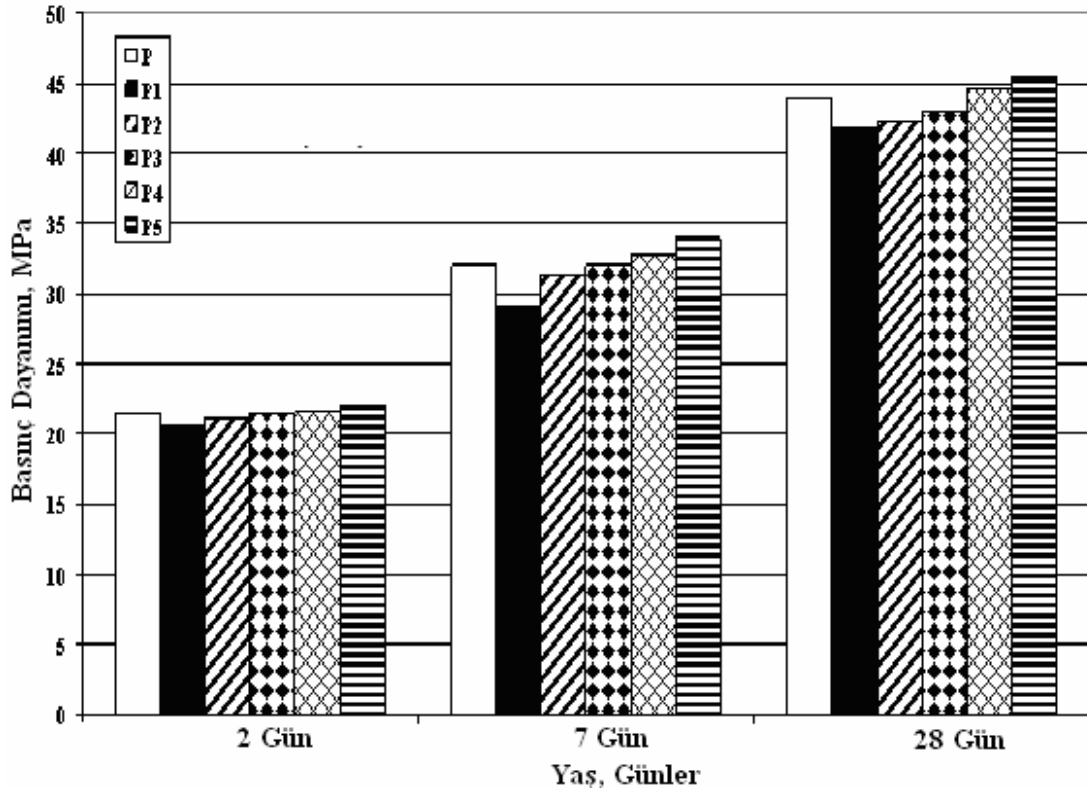
6.3 Çimento Harçlarında Yapılan Deneyler

Çizelge 6.3 Su/Çimento = 0,5 olan çimento harçlarının basınç dayanımları.

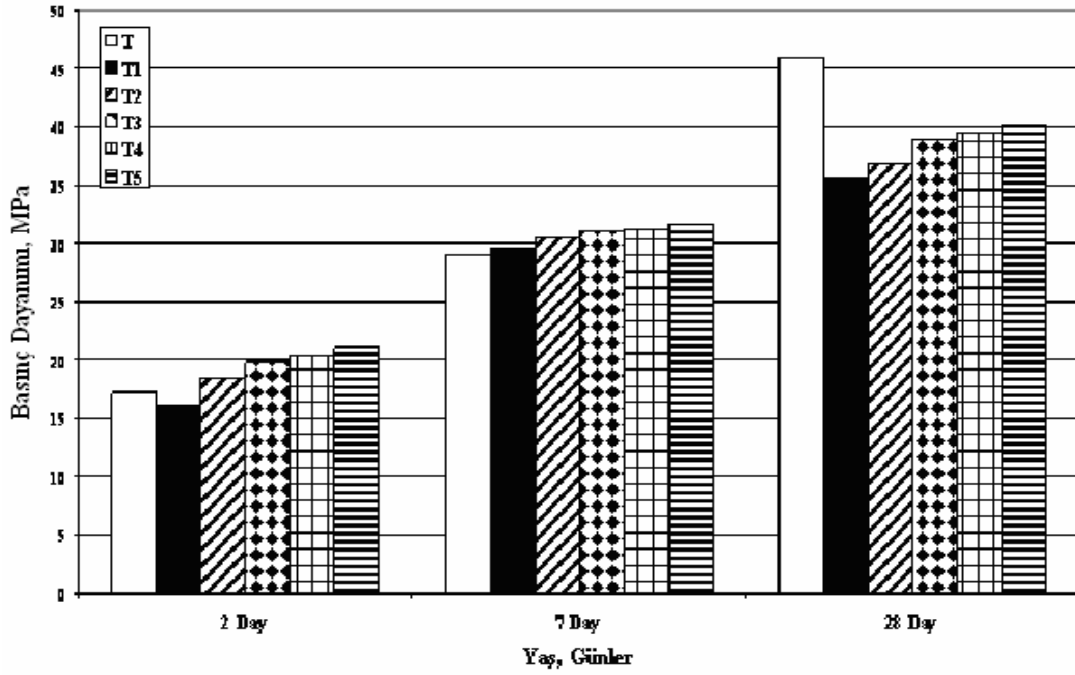
Çimento	2 Günlük (N/mm ²)	7 Günlük (N/mm ²)	28 Günlük (N/mm ²)
P	21.4	32.0	43.9
P1	20.5	29.1	41.8
P2	21.2	31.4	42.2
P3	21.5	32.0	43.0
P4	21.6	32.8	44.5
P5	22.0	33.9	45.4
T	17.2	29.0	46.0
T1	16.0	29.4	35.6
T2	18.5	30.5	36.8
T3	19.8	31.0	39.0
T4	20.4	31.3	39.5
T5	21.0	31.6	40.2
TS EN 196-1	>10.1	>21.0	>32.5

Çizelge 6.4 Su/Çimento = 0.42 olan çimento harçlarının basınç dayanımları

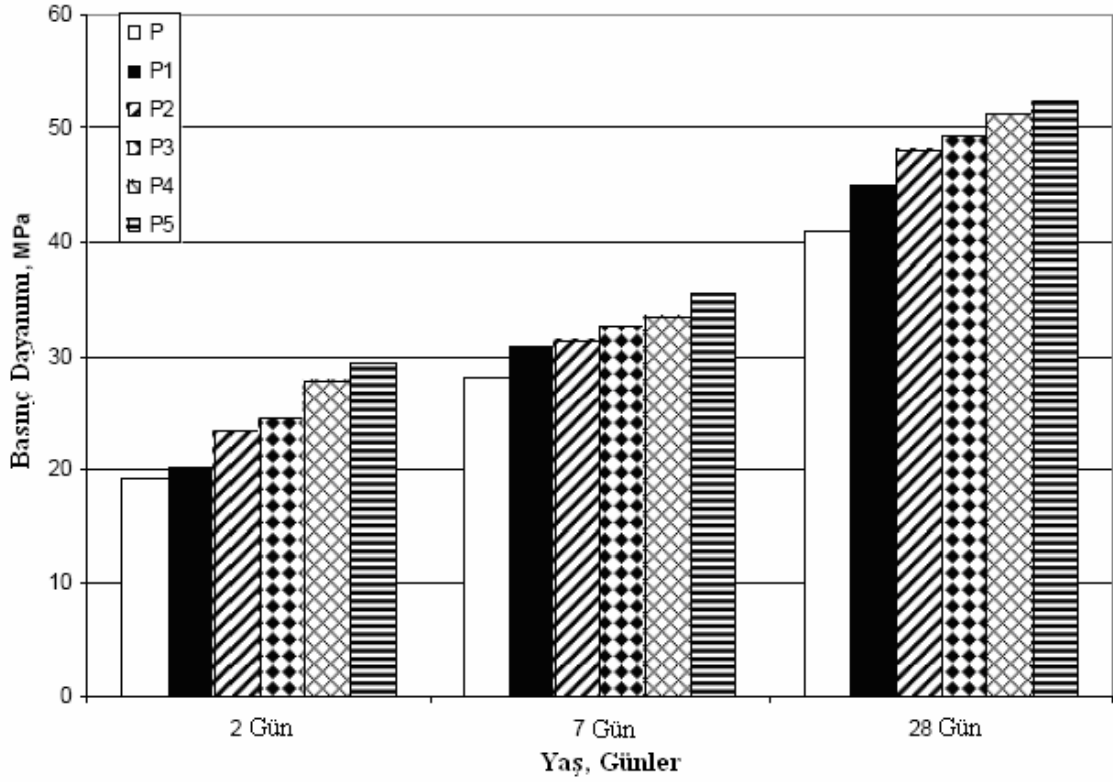
Çimento	2 Günlük (N/mm ²)	7 Günlük (N/mm ²)	28 Günlük (N/mm ²)
P	19.0	28.0	40.9
P1	20.2	30.8	45.0
P2	23.3	31.3	48.0
P3	24.5	32.5	49.3
P4	27.7	33.4	51.2
P5	29.4	35.5	52.5
T	15.2	27.2	44.3
T1	16.6	29.9	47.1
T2	19.2	30.6	50.2
T3	20.3	31.5	51.0
T4	21.0	32.0	52.6
T5	21.8	32.4	54.0



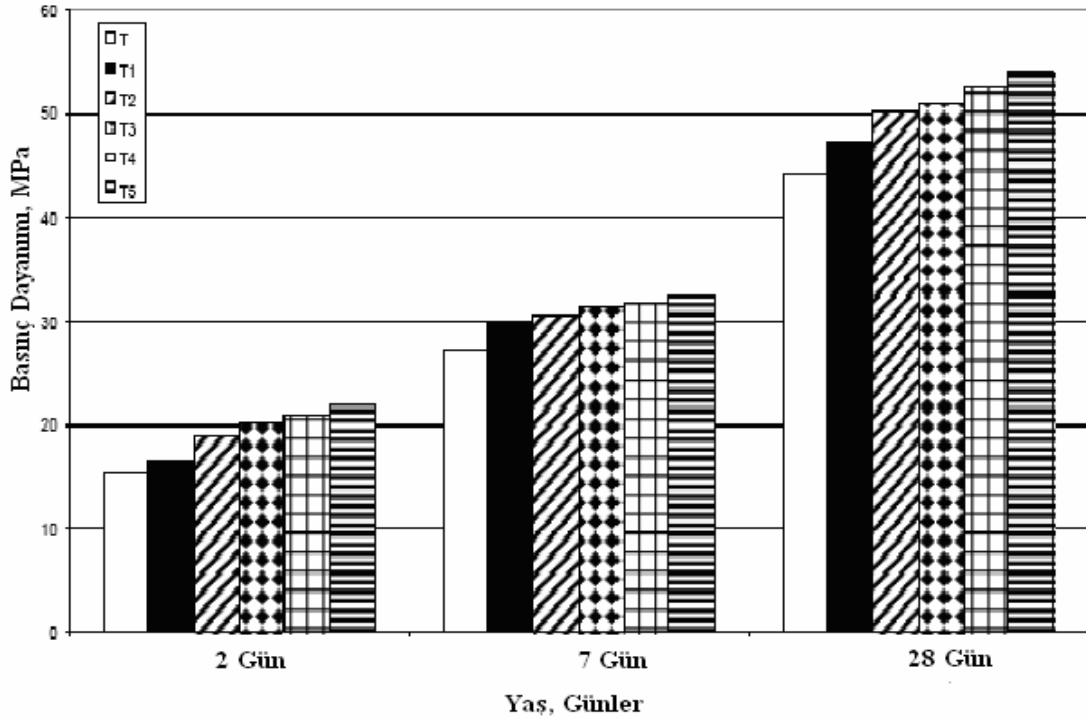
Şekil 6.1 Polimer içeren Portland çimentosu harçlarında (S/Ç =0,5) basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi



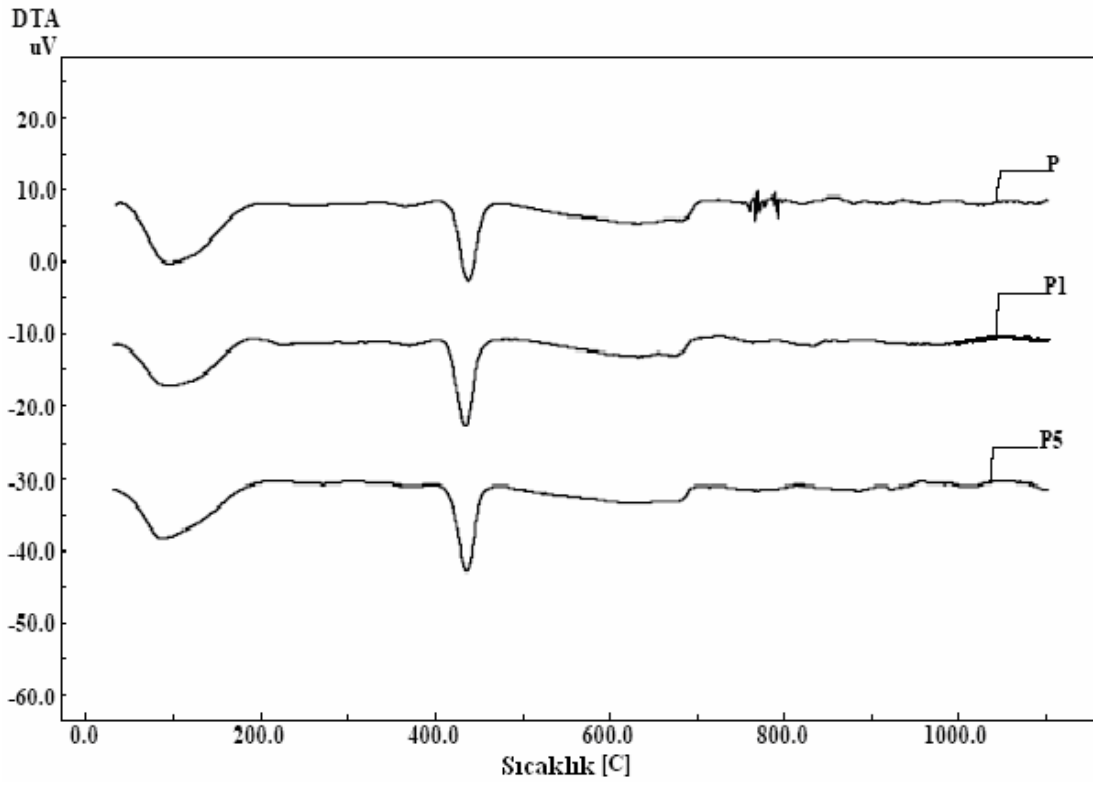
Şekil 6.2 Polimer içeren tincal konantrator atığı katkılı çimento harçlarının (S/Ç = 0,5) basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



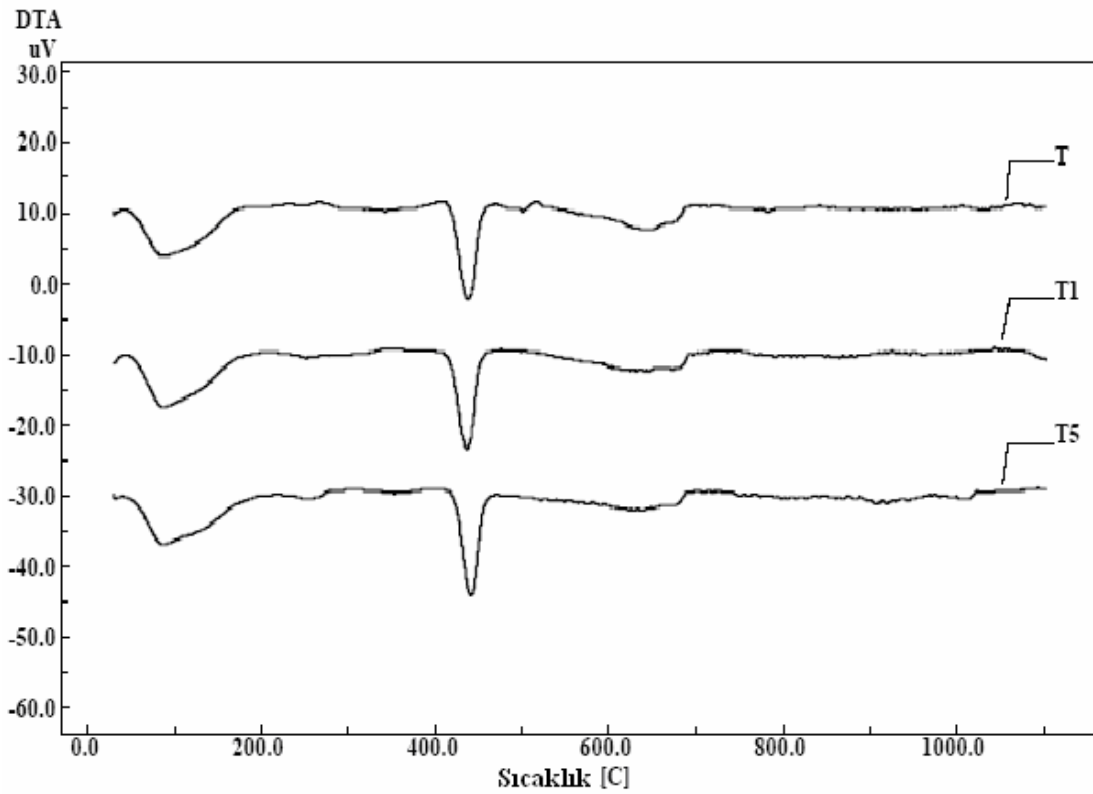
Şekil 6.3 Polimer içeren Portland çimentosu harçlarında ($S/Ç = 0,42$) basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi



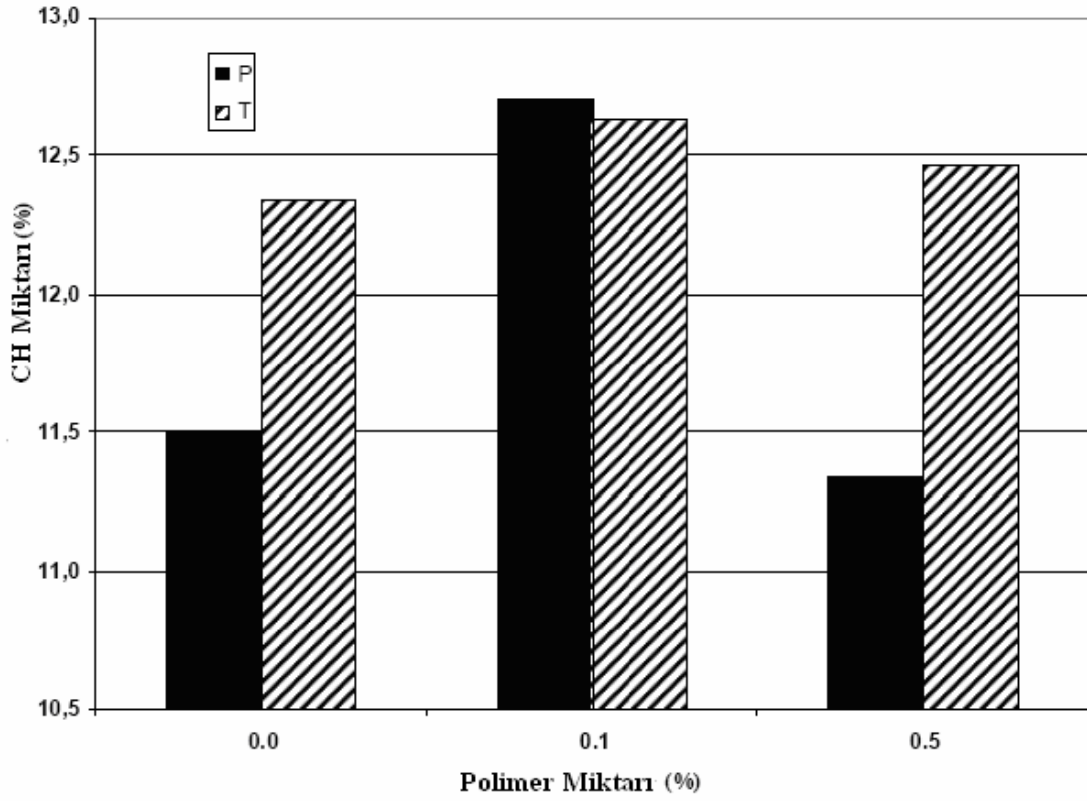
Şekil 6.4 Polimer içeren tincal konsantratör atığı katkıli çimento harçlarının ($S/Ç = 0,42$) basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



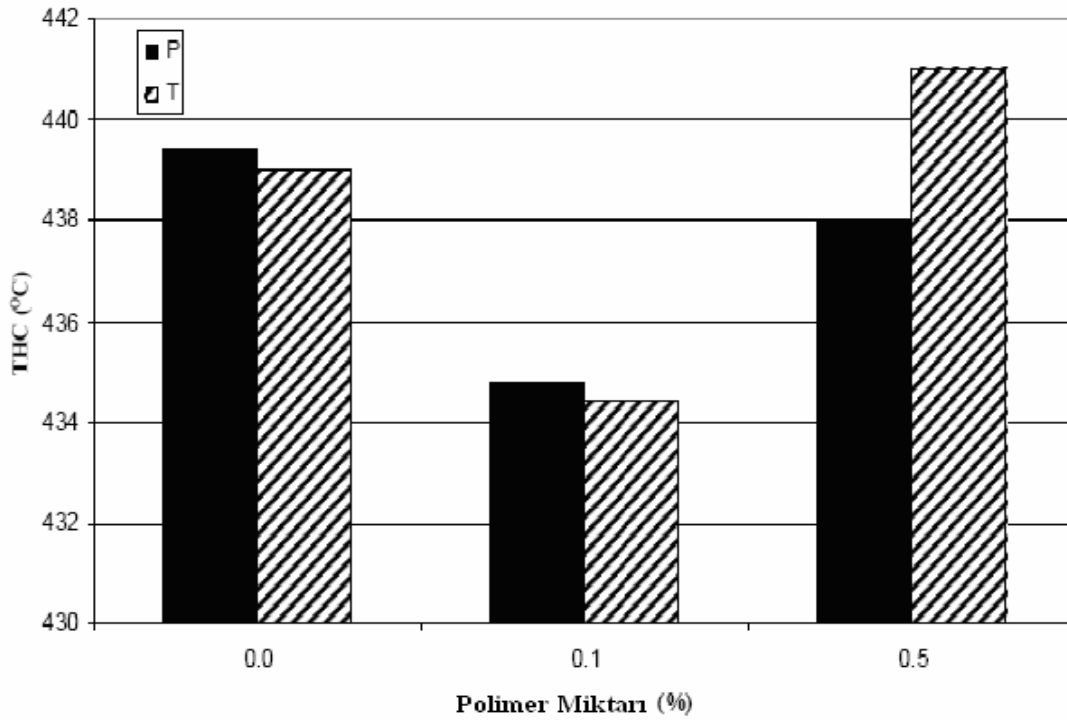
Şekil 6.5 Portland çimentosu hamurlarının DTA/TG diyagramı



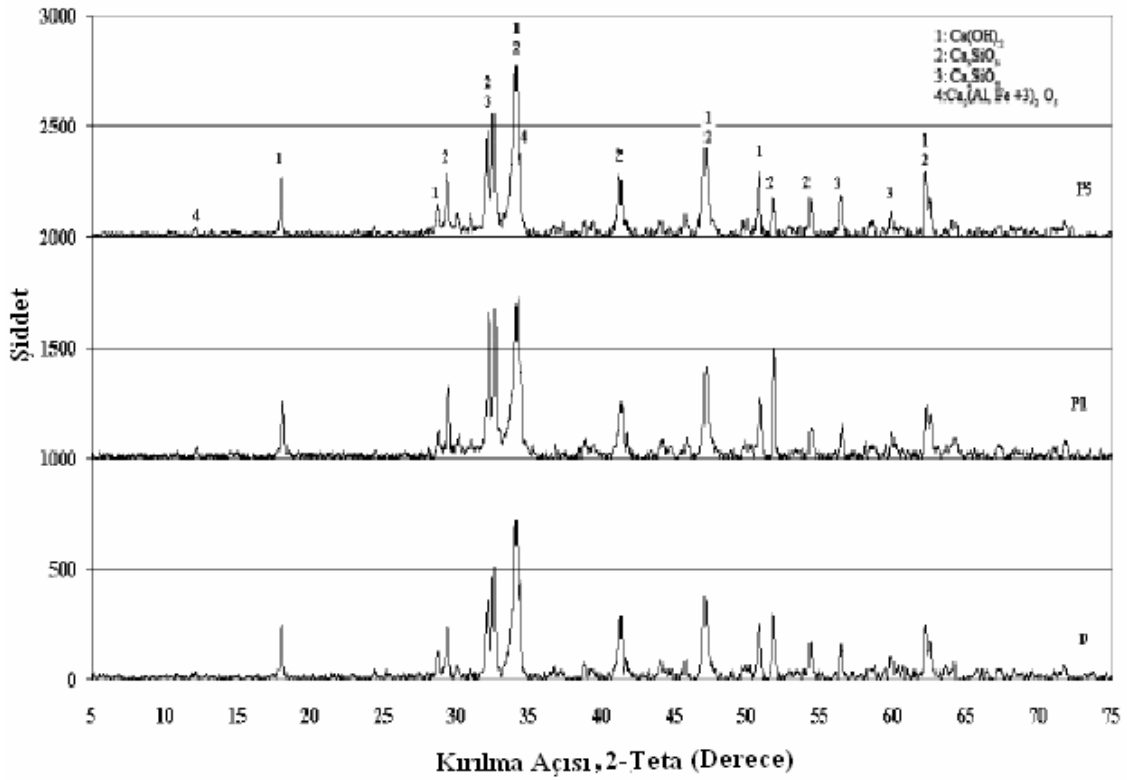
Şekil 6.6. Tinkal atığı katkıli çimento hamurlarının DTA/TG diyagramı



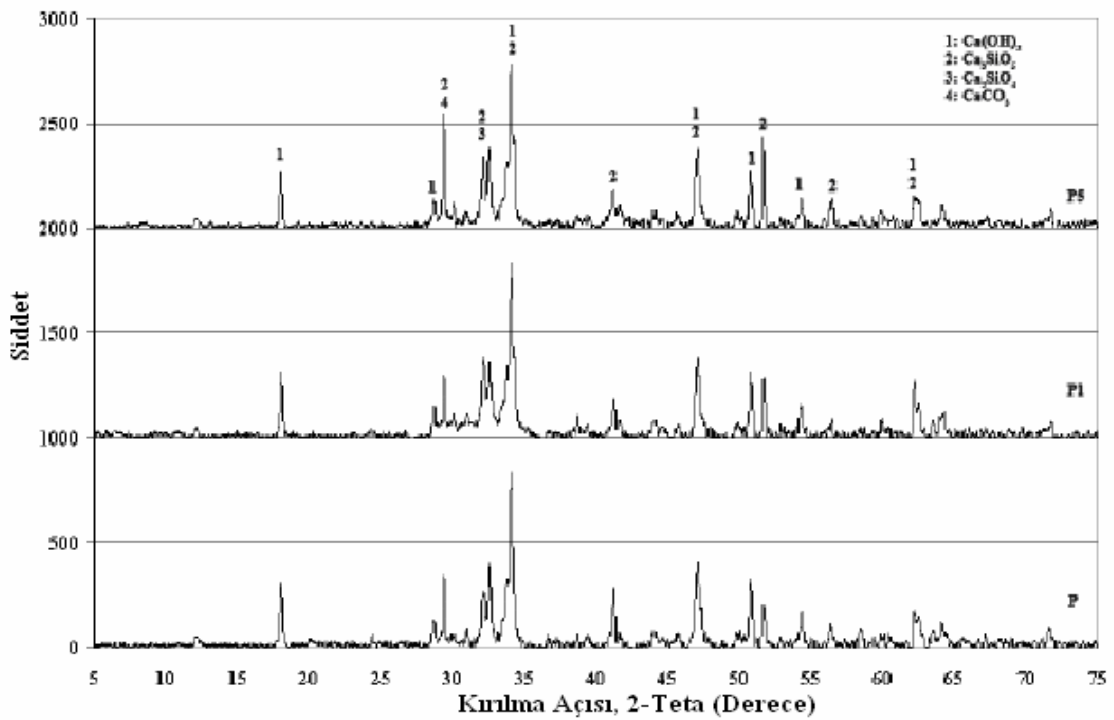
Şekil 6.7. Polimerin çimento hamurlarının kalsiyum hidroksit miktarları üzerine etkisi



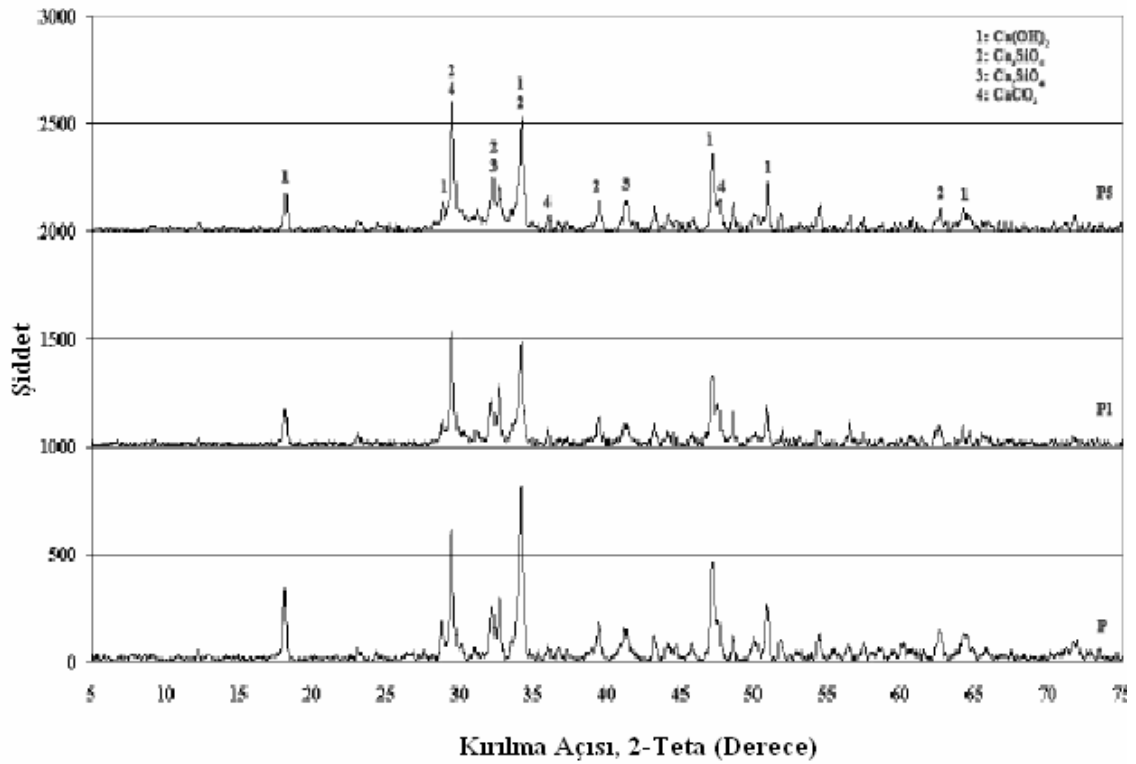
Şekil 6.8. Polimerin çimento hamurlarının dehidratasyon sıcaklığı üzerine etkisi



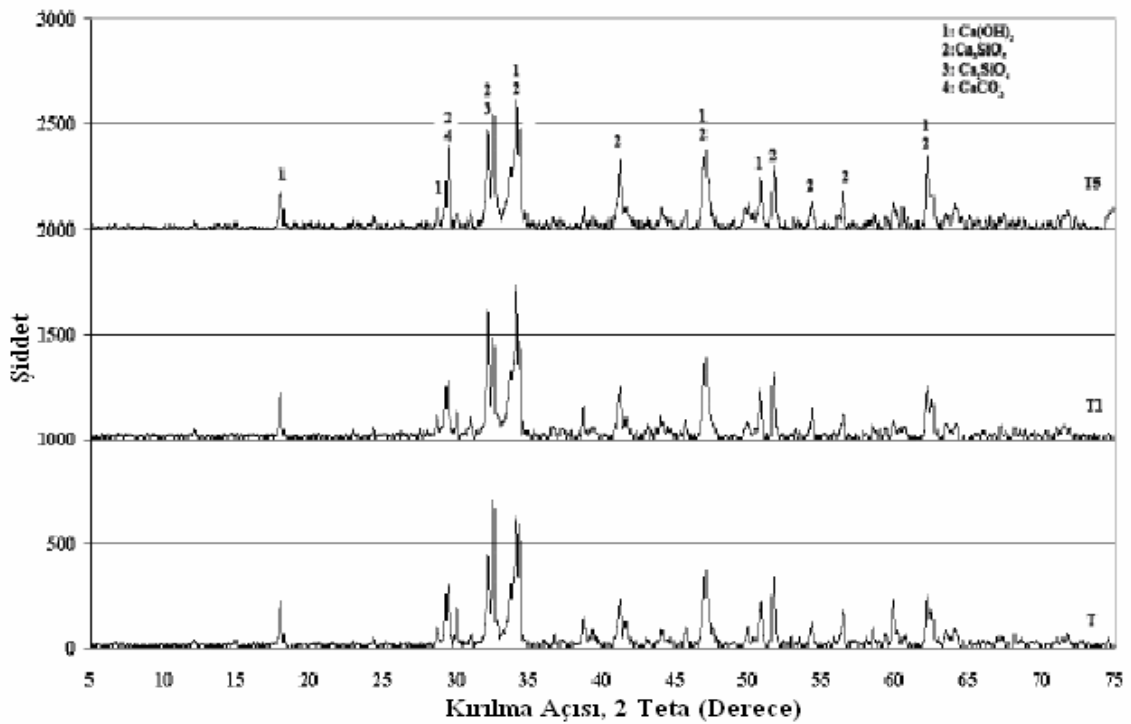
Şekil 6.9. 2 Günlük Portland çimentosu hamurlarının XRD örnekleri



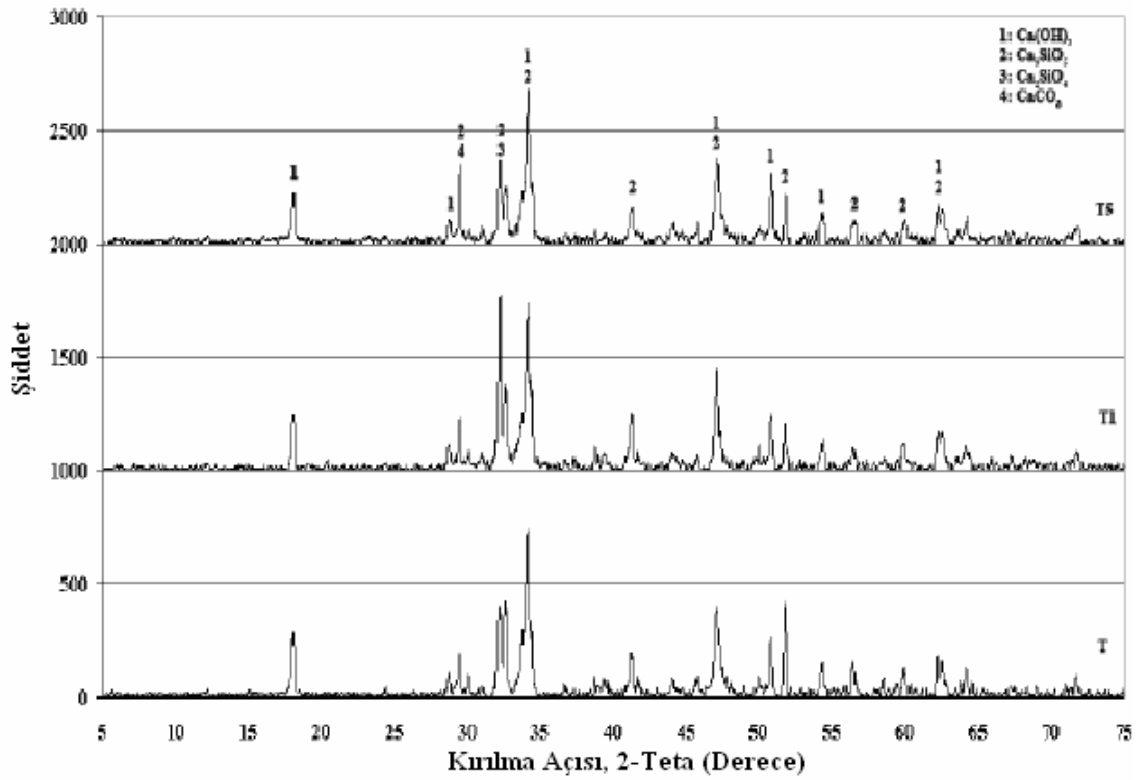
Şekil 6.10. 7 Günlük Portland çimentosu hamurlarının XRD örnekleri



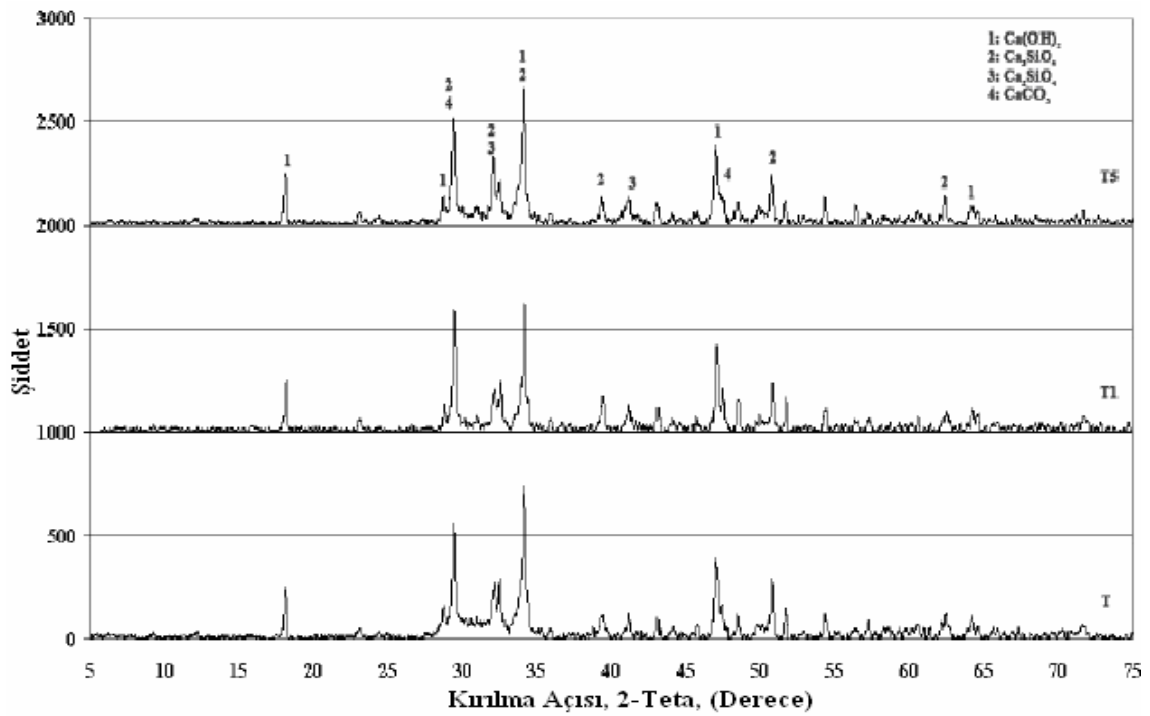
Şekil 6.11. 28 Günlük Portland çimentosu hamurlarının XRD örnekleri



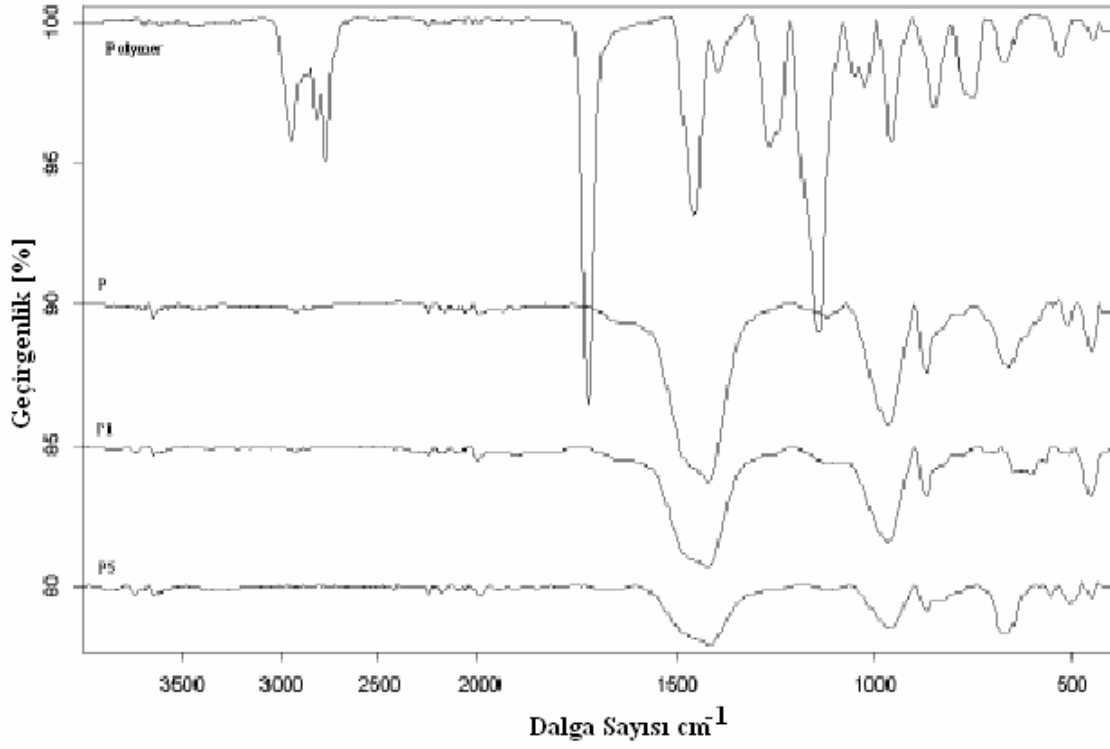
Şekil 6.12. 2 Günlük Tinkal atığı katkıli çimento hamurlarının XRD örnekleri



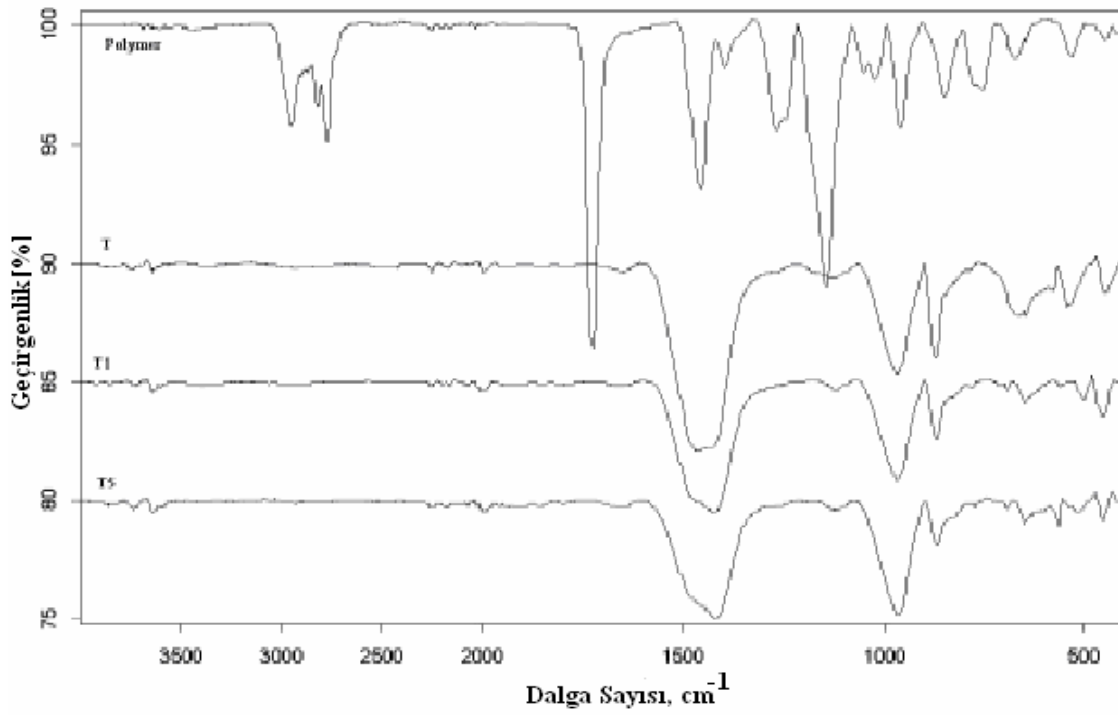
Şekil 6.13. 7 Günlük Tinkal atığı katkıli çimento hamurlarının XRD örnekleri



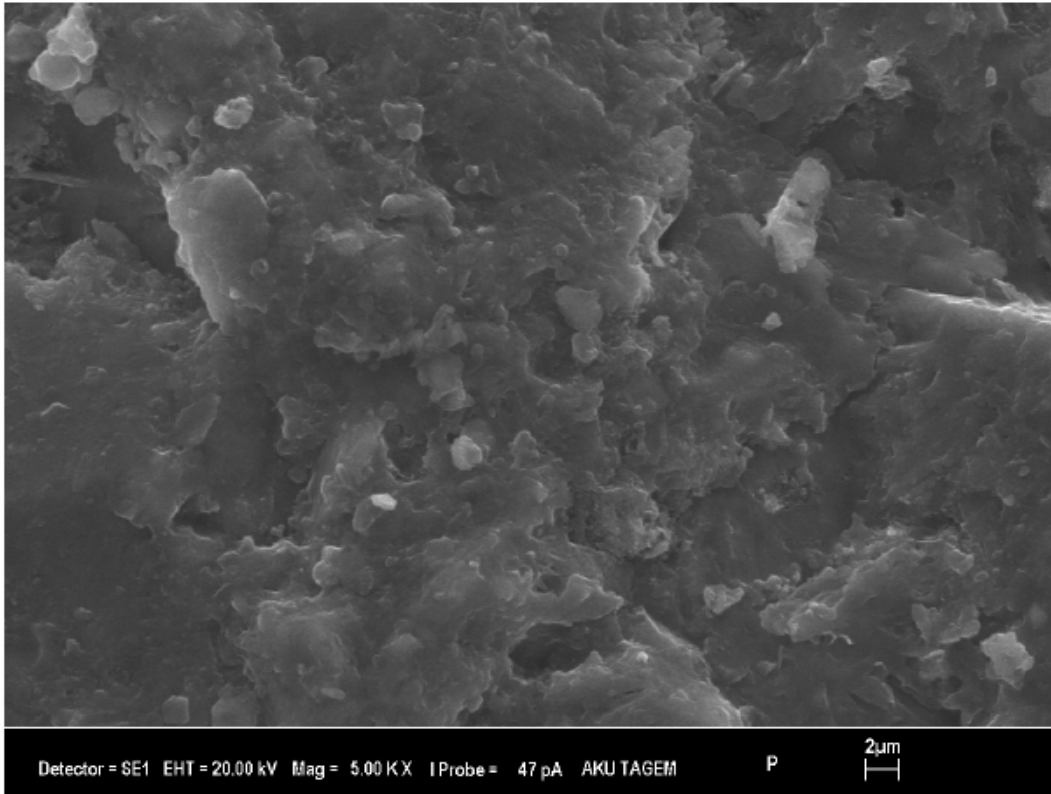
Şekil 6.14. 28 Günlük Tinkal atığı katkıli çimento hamurlarının XRD örnekleri



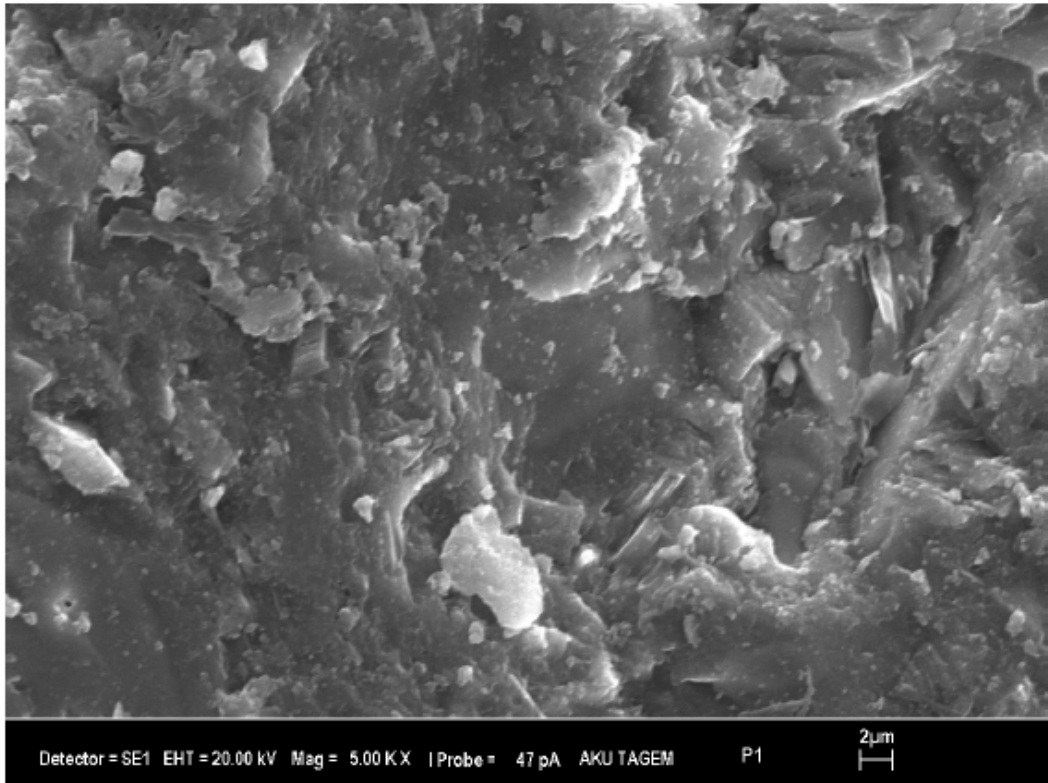
Şekil 6.15. 28 Günlük Portland çimentosu hamurlarının IR spektrumları



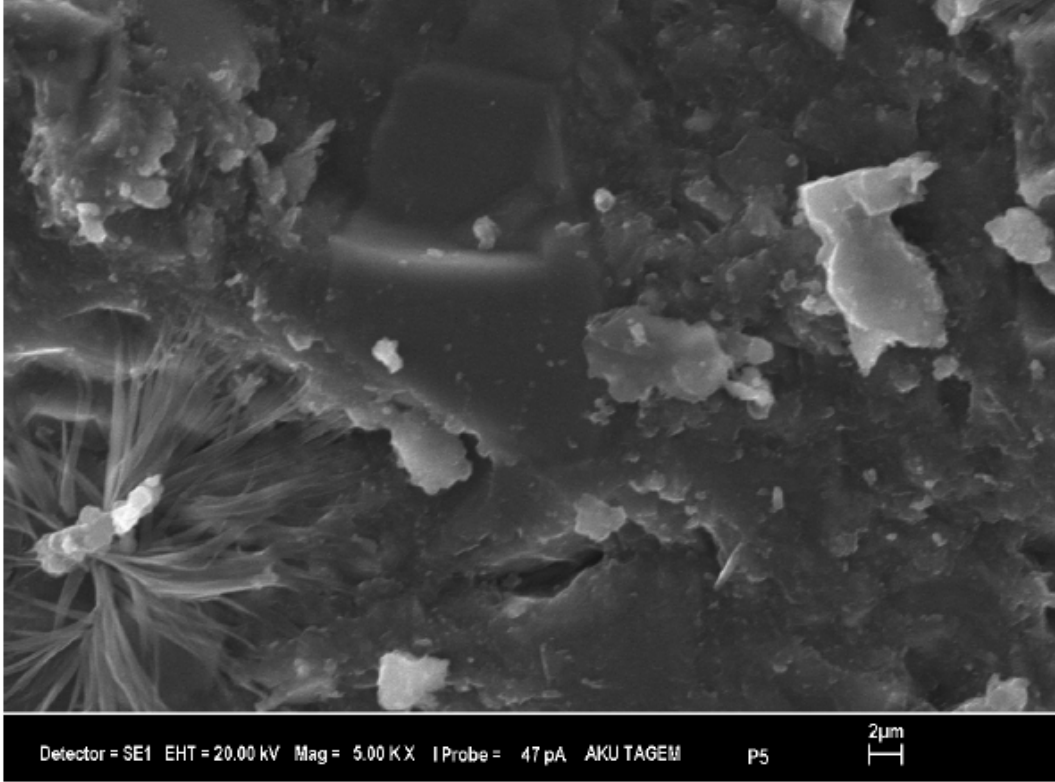
Şekil 6.16. 28 Günlük tincal atığı katkıli çimento hamurlarının IR spektrumları



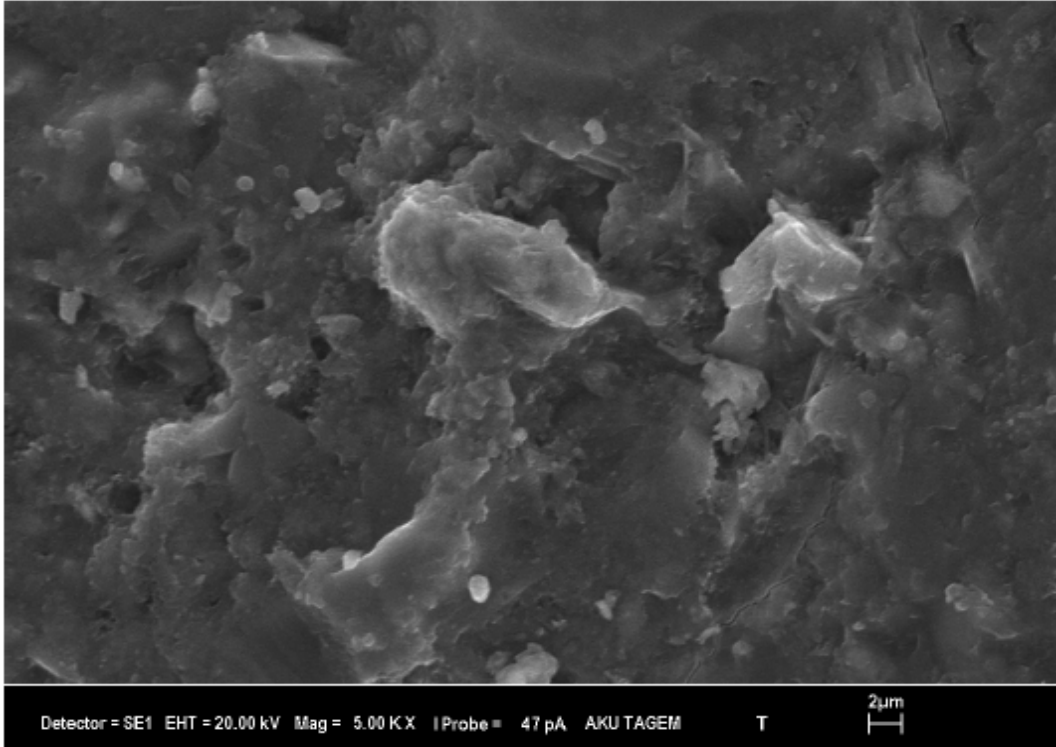
Şekil 6.17. 28 Günlük P çimento hamurunun SEM mikrografigi



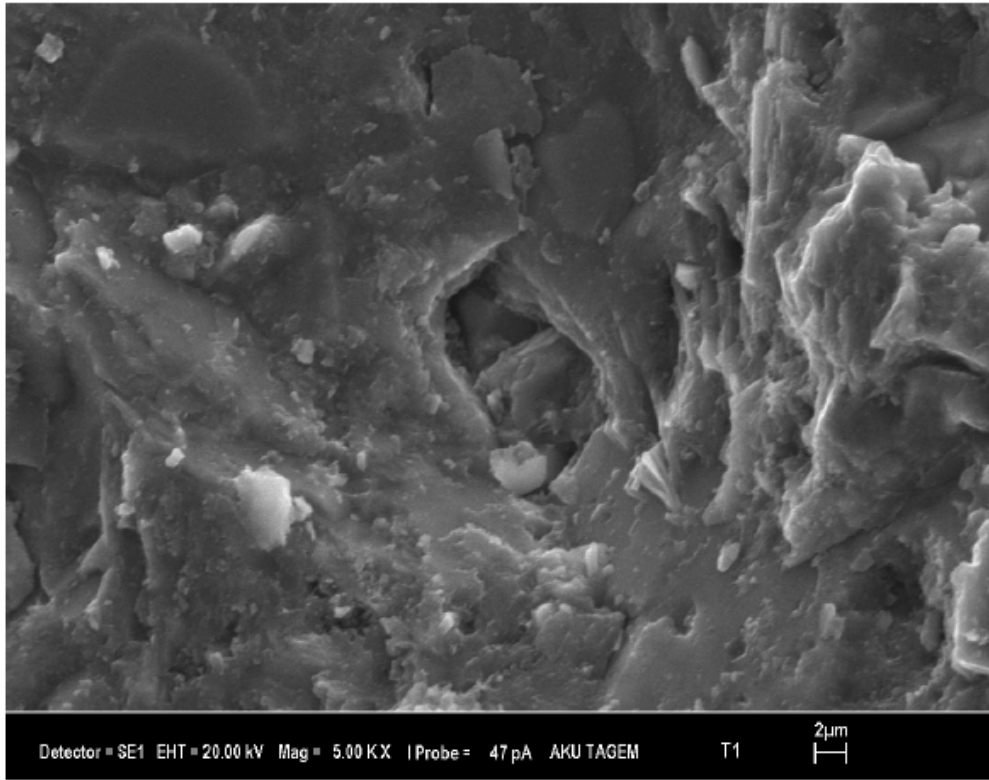
Şekil 6.18. 28 Günlük P1 çimento hamurunun SEM mikrografigi



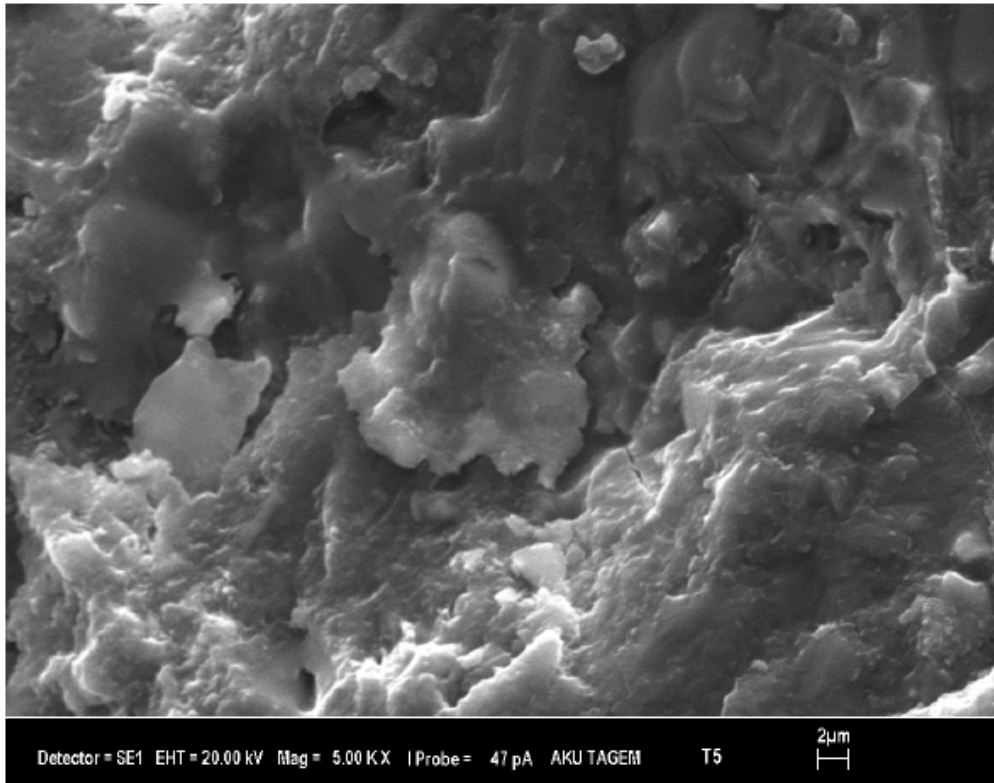
Şekil 6.19. 28 Günlük P5 çimento hamurunun SEM mikrografı



Şekil 6.20. 28 Günlük T çimento hamurunun SEM mikrografı



Şekil 6.21. 28 Günlük T1 çimento hamurunun SEM mikrografı



Şekil 6.22. 28 Günlük T5 çimento hamurunun SEM mikrografı

7. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Bu çalışmada DMA-MMA diblok kopolimerinin Portland çimentosu ve bor içeren çimento üzerine etkisi incelenmiştir. Bu tez, DMA-MMA diblok kopolimerinin kimyasal katkı olarak kullanılabilirliğinin incelendiği bir ön çalışmadır.

Portland çimentosunun ve tinkal atık katkılı çimentonun priz başlama ve sonu süreleri Çizelge 6.2' de verilmiştir. Portland Çimentosunun priz başlama süresi 190 dk, priz sonu süresi 240 dk ve tinkal atık katkılı çimentonun priz başlanma süresi 300 dk, priz sonu süresi ise 380 dk bulunmuştur. Bir çok araştırmacı, çimentoda borun varlığının çimentonun priz süresini geciktirdiğini bildirmiştir. DMA-MMA diblok kopolimerinin çimentoya ilave edilmesiyle çimentonun priz başlama süresinin geciktiği Çizelge 6.2' de gözükmektedir. Her iki çimento tipinde DMA-MMA diblok kopolimerinin miktarının artmasıyla çimentonun priz başlama süresi dereceli olarak artmıştır. Benzer olarak her iki çimento tipinde %0.3' e kadar DMA-MMA diblok kopolimerinin ilavesiyle priz sonu süresi gittikçe artmıştır. DMA-MMA diblok kopolimerinin miktarının artmasıyla Portland Çimentosunun priz sonu süresinin çok az artırması ve bu polimerin bor katkılı çimentonun priz geciktirici yeteneğini azaltması ilginçtir.

DMA-MMA diblok kopolimerinin Portland Çimentosu ve tinkal atık katkılı çimento harçlarının (Su/Çimento=0.5) basınç dayanımları üzerine etkisi Çizelge 6.3' de gösterilmiştir. 2 günlük kür yaşlarında DMA-MMA diblok kopolimerinin ilavesiyle Portland Çimentosu harcının basınç dayanımı az miktarda artarken, tinkal atık katkılı çimento harçlarında basınç dayanımı önemli derecede artmıştır. 7 günlük kür yaşlarında tinkal atık katkılı çimento harçlarına DMA-MMA diblok kopolimerinin ilavesiyle basınç dayanımı giderek artmıştır. Benzer olarak 7 günlük kür yaşlarında polimerin Portland çimentosunun basınç dayanımına etkisi aynı eğilimdedir. 28 günlük kür yaşlarında polimer içeren tinkal atık katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı, polimer içermeyen tinkal atık katkılı çimento harcının basınç dayanımından daha düşüktür.

Su/Çimento oranı 0.42 olan çimento harçlarının basınç dayanımları Çizelge 6.4'de verilmiştir. DMA-MMA diblok kopolimerini içeren çimento harçlarının basınç dayanımları, polimer içermeyen çimento harçlarının basınç dayanımlarından yüksektir. DMA-MMA diblok kopolimerinin ilavesiyle çimento harçlarının basınç dayanımları giderek artmıştır.

Diferansiyel termal analiz, farklı çimento fazlarının hidrasyonuna DMA-MMA diblok kopolimerinin etkilerini incelemek üzere kullanılmıştır. 28 günlük çimento pastalarının hidrasyonu sırasında üç önemli endotermik reaksiyon gerçekleşmiştir. Bensted ve Varma ve Odler ve Abdul-Maula'nın önerdiği üzere, CSH'nin (120°C 'da) ve ettringitin (145°C 'da)

bozunma pikleri hidrasyonun 4. saatinde çakışma göstermektedir. Bunun yanında, CSH hidrasyonuna ve ettringit bozunmasına ait ilk pikleri ayırmak da mümkündür (Şekil 5 ve 6). Yaklaşık 410-460 °C'deki endotermik pik, kalsiyum hidroksitin kalsiyum oksite ve suya parçalanmasına karşılık gelir. 650 °C civarındaki endotermik pik de karbonat fazının bozunmasıyla ilişkilidir. Şekil 5 ve 6'da gösterildiği üzere, DMA-MMA diblok kopolimeri P ve T çimento pastalarının DTA eğrilerini etkilemiştir. % 0,1 DMA-MMA içeren çimento pastaları, CH'nin dehidrasyon sıcaklığında az bir düşüş göstermiştir. Daha fazla DMA-MMA (%0,5) pastalardaki CH fazının kalitesini gözle görülür şekilde artırmıştır. DMA-MMA diblok kopolimeri olmayan P çimento hamurundaki CH miktarının, T çimento pastasındaki miktardan daha az olduğuna dikkat etmek gerekir. Bu sonuç, çimento pastasına bor katkısının, çimentoda CH gelişimine belirgin etkilerinin olduğunu göstermektedir. Daha yüksek miktarlarda DMA-MMA diblok kopolimeri ilavesi, hazırlanan diğer karışımlardan belirgin şekilde daha az CH oluşumu gösteren P5 karışımında CH gelişimini engellemiştir.

İki çimento sisteminin (polimerli ve polimersiz) zamanla gelişimi XRD ile belirlenmiş ve Şekil 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14'de gösterilmiştir. Şekiller, 2, 7 ve 28 günlük kürlerden sonra alınan X-ışınları piklerini göstermektedir. Tek başına (yalnızca) çimento ve polimerle aktifleştirilmiş çimentonun hidrasyonunu gösteren XRD pikleri Şekil 9'da gösterilmiştir. Beklenen kristal hidrasyon ürünleri açıkça gözlenmektedir. Kalsiyum hidroksit iki günde epeyce bir miktarda oluşmuş ve kristal şeklinde tepkime ürünü olarak elde edilmiştir. Artan DMA-MMA diblok kopolimeri içeriği ile kalsiyum hidroksit miktarı da artmıştır. 7 günlük kür sonunda, kalsiyum karbonat oluşmuştur (Şekil 10). XRD sonuçlarında belirgin bir şekilde gözlenen kalsiyum karbonatın miktarı, kalsiyum hidroksitin karbonasyonuna (karbon dioksitçe doyurulması) bağlanabilir. C₃S fazlarının varlığında, maksimum şiddetin gözlendiği pikler C₂S'inkiler ile çakışmakta ve bu da değişimin gözlenmesini güç hale getirmektedir. Bu yüzden, bu eğilim anlaşılabilir. Bu fazların miktarı, artan zaman ve DMA-MMA diblok kopolimeri varlığında azalmıştır. Kür süresi 7 gün olan çimentonun XRD sonuçlarında belirgin farklılıklar vardır. Kontrol sisteminde, kalsiyum hidroksit çok yüksek miktarlarda oluşmuş, artan DMA-MMA diblok kopolimeri varlığında miktar azalmıştır. T çimento pastasının X-ışını pikleri Şekil 6.13'de gösterilmiştir. Belirlenen fazlar şu şekildedir: kalsiyum hidroksit, C₃S, C₂S ve kalsiyum karbonat. Çimentoda bulunan kalsiyum hidroksitin miktarı kür (zamanları) sırasında yavaşça artmıştır. 7 günlük hidrasyona uğramış çimentoda açığa çıkan kalsiyum karbonat piki ve bu pikin şiddeti, kür zamanı arttıkça artış göstermiştir. Sonuçlar, DMA-MMA diblok kopolimerinin birleşmesine bağlı olarak iki farklı çimento sisteminin hidrasyon hızlarında bazı kalitatif farklılıklar olduğunu göstermektedir. Kalsiyum karbonatın oluşmasına bağlı olarak, DMA-MMA diblok kopolimerinin birleşmesiyle PC çimentosunda kalsiyum

karbonat içeriğinde hızlı artış gözlenmiştir. PC çimentosunda kalsiyum hidroksit oluşum hızı 2. ve 7. günler arasında da yüksektir ve hızlı C-S-H fazının gelişmesine öncülük eder.

28 günlük hidratlanmış çimentoların (katkılı ve katkısız) IR spektrumları Şekil 6.15 ve 6.16'da verilmiştir. DMA-MMA diblok kopolimeri içermeyen Portland çimentosunun spektrumuna bakıldığında 3639, 1419, 1121, 966, 868, 661, 511, and 451 cm^{-1} 'de bantlar görülmektedir. 3639 cm^{-1} civarında gözlenen bant, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'ten gelen OH'a aittir. 1419 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar, hidratlanan çimento pastasındaki kalsiyum karbonatın varlığını gösterir ve pik şiddeti, her iki çimento pastasında artan DMA-MMA diblok kopolimeri varlığında azalmaktadır. 868 cm^{-1} 'de gözlenen bant da, pastalardaki hidratlanmamış dikalsiyum silikat (C_2S)'in varlığına işaretir. Çimento tipine bağlı olmaksızın, artan DMA-MMA diblok kopolimeri varlığında bant şiddetleri büyük ölçüde azalma göstermektedir. Bu sonuç, çimento pastasında bulunan artan DMA-MMA diblok kopolimerinin C_2S 'in hidratlanma hızı üzerinde olumlu etkisi olduğunu göstermektedir. Önceki çalışmalar kuru çimentoda, en güçlü Si-O gerilme (ν_3) bantlarının 925 cm^{-1} 'de, Si-O eğilme (ν_4) titreşimin 524 cm^{-1} 'de ve Si-O eğilme (ν_5) titreşimlerin 460 cm^{-1} 'de olduğunu göstermektedir. Çalışmamızda, Si-O asimetrik gerilme (ν_3) titreşimlerinin yüksek dalga boylarına (961-967 cm^{-1}) kayması, CSH fazının oluşmasıyla birlikte silikat birimlerinin SiO_4^{4-} polimerizasyonuna işaret etmektedir. PC ve TW çimento pastalarında SiO_4^{4-} 'in polimerizasyonu sonucunda, 524 cm^{-1} 'deki Si-O gerilme (ν_3), Si-O eğilme (ν_4) titreşim, ve Si-O eğilme (ν_5) titreşim bantlarının bağıl şiddetleri de, belirgin değişikliklere uğrar. PC çimento pastasının Si-O gerilme (ν_3) titreşim bantlarının şiddeti artan DMA-MMA diblok kopolimeri varlığında büyük ölçüde azalma göstermektedir (Şekil 6.15).

Seçilmiş 28 günlük çimento pastalarının (DMA-MMA diblok kopolimerli ve polimersiz) taramalı elektron mikrogafikleri Şekil 6.17, 6.18, 6.19, 6.20, 6.21, 6.22'de verilmiştir. Şekil 6.17'de polimersiz P çimento pastasının mikroyapısı verilmiştir ve sık bir mikroyapıyı göstermektedir ki buda Portland çimento pastasının tipik bir özelliğidir. Çok büyük bir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH) kristali ve kalsiyum silikat (CSH)'in gözenekli kompozit kütlesi de ayrıca gözlemlenmiştir. Şekil 18, CH fazının kristalit morfolojisinin polimerden açıkça etkilendiğini göstermektedir. Polimer varlığında, kristalitler katkı içermeyen P pastasındakinden daha küçük ve incedir. % 0,5 DMA-MMA diblok kopolimeri içeren P çimentosunda, CH belirgin bir şekilde dönüşmüş ve CSH'in oldukça sık yapısı oluşmuştur (Şekil 6.19). Ayrıca, hidratlanmış fazları kısmen kaplayan bir polimerik film de gözlenmiştir. Şekil 20'de, doğrudan karşılaştırma yapabilmek için, Şekil 6.17'dekiyle aynı magnifikasyonla alınmış T çimento pastası mikrogafisi verilmiştir. Mikroyapı, CSH'in çok sık yapısının gözlemlendiği P çimento pastasından

gözle görülür şekilde farklıdır. Polimer içeren (%0,1) T çimento pastasının morfolojisi, aynı miktarda polimer içeren P çimentosuyla benzerdir, ancak çimento hidrasyon ürünleri T çimento pastasında belirgindir (Şekil 6.21). % 0,5 polimer içeren P çimento pastasıyla karşılaştırıldığında (Şekil 6.22), T çimento pastası, CSH'ın sık yapısını bastıran daha sık yapıda olan CH'a sahiptir. Bu da, bor katkısının çimentonun hidrasyon hızına etkisi olarak yorumlanabilir.

Elde edilen deneysel verilere göre aşağıda sıralanan sonuçlar çıkarılabilir:

- Portland çimento klinkeri yerine tinkal atığı kullanıldığında erken yaşlarda harcın basınç dayanımında düşüş gözlemlenmiştir, fakat 28 günlük kür yaşında harçların dayanımları PÇ ile karşılaştırılabilecek değerlerdedir.
- PÇ içeren harca %0.3 (çimento ağırlığı) 'e kadar DMA-MMA diblok kopolimeri ilave edildiğinde, tüm kür yaşlarında örneklerin basınç dayanımlarında küçük düşüşler meydana gelmiştir. Ancak, PÇ çimentosunda DMA-MMA diblok kopolimerinin kullanımı, harçların 7 günlük dayanımlarında kayda değer artış gösterirken, 28 günlük dayanımlarda ise azalma göstermiştir.
- DMA-MMA diblok kopolimeri, bütün kür yaşlarında PÇ ve T harçlarının direnç gelişimlerini hızlandıran su-çimento oranını önemli ölçüde düşürmüştür.
- PÇ ve T çimento hamurlarına DMA-MMA diblok kopolimerinin ilavesi priz başlangıcını yavaşlatmış, priz sonlanmasına ise kayda değer bir etkisi olmamıştır.
- Çalışılan iki yöntemde oluşan hidrasyon ürünleri büyüklük açısından farklı olmalarına rağmen, son ürünlerle uyum göstermektedir. Kalsiyum hidroksit, tüm sistemlerde başlangıçta oluşmuş, inceleme süresince de iyi bir kristal reaksiyon ürünü olarak kalmıştır.
- DMA-MMA diblok kopolimeri ile çeşitli hidratlaşmış çimento fazları arasındaki etkileşimler güçlü bağlar oluşturmuş ve bu bağlar sıradan PÇ ve T çimentosuyla kıyaslandığında daha dayanıklı bir materyal oluşturmuştur.
- DMA-MMA diblok kopolimeri ile modifiye edilmiş çimento hamuru, aktifleştiricisiz çimento hamuru ile karşılaştırıldığında yoğun bir mikroyapı göstermektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] DPT, 2001, Bor tuzları, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Cilt II, 65 s.
- [2] Erdogan, Y., Genc, H. ve Demirbas, A., 1992, Utilization of borogypsum for cement, Cement and Concrete Research, 22, 841-844 p.
- [3] Erdogan, Y., Genc, H. ve Demirbas, A., 1994, Partially-refined chemical by product gypsums as cement additives, Cement and Concrete Research, 24, 601-604 p.
- [4] Kula, I., Olgun, A., Erdogan, Y. and Sevinc, V., 2001, Effects of colemanite waste, coal bottom ash and fly ash on the properties of cement, Cement and Concrete Research, 31, 491-494 p.
- [5] Kula, I., Olgun, A., Sevinc, V. and Erdogan, Y. 2002, An investigation on the use of tincal ore waste, fly ash and coal bottom ash as Portland cement replacement materials, Cement and Concrete Research, 32, 227-232 p.
- [6] Akman, M.S., 1990, Yapı malzemeleri, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul, 162 s.
- [7] Ramachandran, V.S., and Malhotra, V.M., 1984, Superplasticizers, in concrete admixtures handbook: Properties, science and technology, ed. V.S. Ramachandran, 211-268 p.
- [8] Shah, S.P., Wang, K. And Weiss, J., 2003, Dayanıklı beton için bileşim dizaynı (Çev. Ş. Kurbetçi), Hazır Beton Dergisi, Sayı:55, 61-68 s.
- [9] U.S. Department of transportation. Federal Highway administration, 1999, Superplasticizers, [www.fhwa dot.gov/infrastructure/materialsgrp/suprplz.html](http://www.fhwa.dot.gov/infrastructure/materialsgrp/suprplz.html).
- [10] KOCAÇİTAK, S., “Çimento ve Deneyleri”, D.S.İ. Yayın No: 882, Ankara, 1978.
- [11] DPT, “Çimento Hammaddeleri ve Yapı Malzemeleri”, Cilt 1-2-3-7. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisasa Komisyonu Raporu, 1996.
- [12] DPT, “Toprak Sanayi Hammaddeleri”, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 2001.
- [13] Kula, İ., 2000, Bor endüstri atıklarının çimento üretiminde katkı maddesi olarak değerlendirilmesi, Doktora tezi Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 118 s.
- [14] TARGAN, Ş., “Kula Cürufu, Bentonit, Külve Kolemanit Konsantratör Atıklarının Çimento Üretiminde Değerlendirilmesi”, Eylül, 2001.
- [15] DUDA, H.W., “Cement Data Book”, Bauverlag Gmbh, Berlin, Germany, 1976.
- [16] FUNDAL, E., “Burnability of Cement Raw Mixes”, World Cement Technology, 1-6, U.K., 1979.
- [17] GOUDE, G.R., “Başarılı ve Kârlı Bir Çimento Fabrikasının Altın Anahtarı: Hammadde Karışımı”, TÇMB Çimento Bülteni 19 (178), 1983.3

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [18] Erdoğan, T. Y., 1995, Türkiye’de üretilen çimentolar, özellikleri ve kullanımları, Çimento sempozyumu, TMMOB inşaat ve kimya mühendisleri odası, Ankara, 67-80 s.
- [19] Özdemir, B., “Çimento Teknolojisi”, Türkiye Çimento Sanayi T.A.Ş., Yayın No:47, Ankara, 1978.
- [20] Olcay, A., “Kimyasal Teknolojiler”, A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara, 1998.
- [21] Kocaçıtak, S., “Çimento ve Deneyleri”, D.S.İ. Yayın No: 882, Ankara, 1978.
- [22] Sanıgök, Ü., “Anorganik Endüstriyel Kimya”, İ.Ü. Yayın No: 3451, İstanbul, 1987.
- [23] TS 19, “Portland Çimentoları”, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Nisan, 1995.
- [24] TS 10157, “Sülfatlara Dayanıklı Çimento”, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Nisan, 1999
- [25] Tonak,,T., “Çimento Standartları” Çimento Sempozyumu, TMMOB İnşaat ve Kimya Mühendisleri Ofisi, 81-87, Ankara, 1997.
- [26] Özkul, H., Taşdemir, M.A., Tokyay, M. ve Uyan, M., 1999, Her yönüyle beton, THBB, İstanbul, 117 s.
- [27] Şensöz, B.Ö. ve Yalçın, S., 2000, Çimento ve beton, Batıçim yayını, İzmir, 125 s.
- [28] Açar,E., Süttaş, İ. ve Öztaş,G., 1998, Beton yollar, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul, 392 s.
- [29] Baudis, U. and Fichte, R., 1995, Boron and boron alloys, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A4, 281-293 p.
- [30] Doonan, D.J. and Lower, L.D., 1978, Boron compounds, Kirk and Othmer, Enc. Chem. Eng., John Wiley and Sons Ltd., Newyork, 3rd Ed., 80-92 p.
- [31] Garrett, D.E., 1998, Borates, Academic Press, 504 p.
- [32] Roskill, 2002, The economics of boron, 10th Edition, 264 p.
- [33] Etiholding, 2003, Ürünler bor genel bilgi, www.etiholding.gov.tr/tr/0_sayfa_ortakSayfa.asp?hangi_sayfa=4_sayfa_a_1.
- [34] Poslu, K. ve Aslan, İ.H., 1995, Dünya bor mineralleri ve bileşikleri üretiminde Türkiye’nin yeri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 33-42 s.
- [35] Sönmez, E., 1991, Kırka tinkal cevheri ve konsantresinin zenginleştirilme olanaklarının araştırılması, Doktora tezi Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 108 s. (yayımlanmamış).
- [36] Çalık, A., 2002, Türkiye’nin bor madenleri ve özellikleri,www.mmo.org.tr/muhendismakina/2002/mayis/güncel_turkiye_bor.html.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [37] Özpeker, I., 2001, Bor yataklarının değerlendirilmesi, Türkiye borat yatakları, Workshop, İTÜ Maden Fakültesi, 16.03.2001, Edt. Kırıkoğlu, S., Budakoğlu, M. ve Çelenli, A., 57-68 s.
- [38] Acarkan, N., 2002, Boron products and their uses, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Kütahya, 1-5 p.
- [39] Balcı, S. and Çağlar, S., 2002, Boron application for fruit cultivation, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Kütahya, 189-192 p.
- [40] Erarslan, K. and Karakoç, F., 2002, Boron ignition systems-1: Hydrogen engines and integrated systems, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Kütahya, 149-154 p.
- [41] Millennium Cell, 2002, Hydrogen on demand, www.millenniumcell.com/solutions/index.html.
- [42] Yılmaz, A., 2002, Her derde deva hazinemiz bor, Bilim ve Teknik Dergisi, Sayı 414, 38-48 s.
- [43] Adams, L., Hosmane, S.N., Eklund, J.E., Wang, J. and Hosmane, N.S., 2002, Novel route boron-10 enriched pentaborane(9) from boric acid and its conversion to nido-¹⁰B₁₀H₁₄ and anti-¹⁰B₁₈H₂₂: Synthetic advance in polyhedral borane chemistry and in BNCT research, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Kütahya, 129-133 p.
- [44] Akman, M.S., 2002, Yüksek performanslı betonların taze haldeki özellikleri üzerine katkı maddelerinin etkisi (Çev. M. Mutlu), www.sika.com.tr/images/YPB1bol.pdf, 10 s.
- [45] Addemir, O., 2002, Boron products and Turkey, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Kütahya, 15-21 p.
- [46] Argon Technology Transfer Highlights, 1998, Argonne wins the triple crown, www.itd.anl.gov/highlights/9-2/triplecrown.html.
- [47] Harben, R.W. and Dickson, E.M., 1984, An overview of the economics and market Outlook for borates, Industrial Minerals, 19-24 p.
- [48] Renda, N., 1999, Polimer kimyası ders notları, G.Ü. Eğitim Fakültesi, Ankara, 34 s.
- [49] Saçak, M., 2002, Polimer kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 475 s.
- [50] Baysal, B., 1981, Polimer kimyası, O.D.T.Ü. Fen ve Edebiyat Fakültesi yayın no:33, Çağlayan Basımevi, 363 s.
- [51] Doğu, E., 1993, Polimer katkılı çimento betonları, Yüksek lisans tezi İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 92 s. (yayımlanmamış).
- [52] Billmeyer, W., 1971, Textbook of polymer science, Wiley international edition (Toppan printing company), 577 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [53] Verbeck, G.J., 1968, Field and laboratory studies of the sulfate resistance of concrete, In performance of concrete resistance of concrete to sulfate and other environmental conditions: Thorvaldson symposium, 113-124 p.
- [54] Mindess, S., and Young, J.F., 1981, Concrete, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 671 p.
- [55] Ramachandran, V.S., Malhotra, V.M., Jolicoeur C. and Spiratos, N., 1998, Superplasticizers: Properties and applications in concrete, CANMET publ. MTL, 97-114 p.
- [56] Simard, M.A., Nkinamubanzi, C., Jolicoeur, C., Perraton, D. and Aïtcin, P.C., 1993, Calorimetry, rheology and compressive strength of superplasticized cement pastes, Cement and Concrete Research, 23, 939-950 p.
- [57] Andersen, P.J. and Roy, D.M., 1988, Effect of superplasticizers molecular weight on its absorption on and dispersion of cement, Cement and Concrete Research, 18, 980-986 p.
- [58] Uchihawa, H., Hanehara, S., Shirasaka, T. And Sawaki, D., 1992, Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste, Cement and Concrete Research, 22, 1115-1129 p.
- [59] Odler, T. and Becker, T., 1980, Effect of some liquefying agents on properties and hydration of portland cements and tricalcium silicate pastes, Cem. and Conc. Res., 10, 321-331 p.
- [60] Huynh, H.T., 1996, Bull Liaison LCPC 206, Ref. 4053, 63-73 p.
- [61] Ramachandran, V.S., and Malhotra, V.M., 1984, Superplasticizers, in concrete admixtures handbook: Properties, science and technology, ed. V.S. Ramachandran, 211-268 p.
- [62] Shah, S.P., Wang, K. And Weiss, J., 2003, Dayanıklı beton için bileşim dizaynı (Çev. Ş. Kurbetçi), Hazır Beton Dergisi, Sayı:55, 61-68 s.
- [63] Richard, G., Alain, B. and Michel, P., 1996, Effect of superplasticizer dosage on mechanical properties, permeability and freeze-thaw durability of high-strength concrete with and without silica fume, ACI Mater Journal, 93, 111-120 p.
- [64] Jiang, S., Kim, B.G. and Aïtcin, P.C., 1999, Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility, Cement and Concrete Research, 29, 71-78 p.
- [65] Wallace, M., 1985, Flowing concrete produced at the batch plant, Concrete Construction, 30-(4): 337-343 p.
- [66] Hwang, C.L., Lee, J.C., 1989, The effects of NFS superplasticizer on the micro and macro properties of concrete materials, 3rd CANMET/ACI Intern. Conf. on Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, 40-57 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [67] Tazawa, E., Mtasiwa, B. and Takahashi, M., 1997, Effect of types of superplasticizer and mixing methods on the properties of cementitious systems, ACI SP-173, 637-656 p.
- [68] Khayat, K.H., Gattioni, M. and Nmai, C., 1997, Effect of silica fume and fly ash replacement on stability and strength of fluid concrete containing anti-washout admixture, ACI SP-173, 695-718 p.
- [69] Shiba, D., Kitagawa K., Shimoda, M. And Izumi, T. and Mizunuma, T., 1998, A study on the qualities of high flow concrete using a new high range water reducing agent polyether type, 4rd CANMET/ACI Intern. Conf. on Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, 71-85 p.
- [70] Mäder, U., Wombacher, F. and Lichtsteiner, F., 1997, Thixotropic agents for cementitious material, 5rd CANMET/ACI Intern. Conf. on Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, 185-198 p.
- [71] Sakai, K., Watanabe, H. and Kinoshita, M., 1997, Slump loss improvement of low heat high strength concrete, ACI SP-173, 287-299 p.
- [72] Shonaka, M., Kitagawa K., Satoh H., Izumi, T. and Mizunuma, T., 1997, Chemical structures and performance of new high range water reducing and air entraining agents, ACI SP-173, 599-614 p.
- [73] TS 819, 1988, Rilem-Cembureau standart kumu, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 6 s.
- [74] Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993, Enstrümantal analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, 453 s.
- [75] TS EN 196-1, 2003, Çimentoların fiziki ve mekanik deney metotları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 28 s.