

**DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PORTLAND ÇİMENTO VE UÇUCU KÜL İKAMELİ
ÇİMENTOLARIN HİDRATASYON GELİŞİMLERİ İLE
FİZİKSEL, KİMYASAL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

SUNA NAS

YAPI EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

**OCAK 2012
DÜZCE**



**DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PORTLAND ÇİMENTO VE UÇUCU KÜL İKAMELİ
ÇİMENTOLARIN HİDRATASYON GELİŞİMLERİ İLE
FİZİKSEL, KİMYASAL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Suna NAS

YAPI EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

**OCAK 2012
DÜZCE**

Suna NAS tarafından hazırlanan PORTLAND ÇİMENTO VE UÇUCU KÜL İKAMELİ ÇİMENTOLARIN HİDRATASYON GELİŞİMLERİ İLE FİZİKSEL, KİMYASAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Yılmaz KOÇAK

Tez Danışmanı, İnşaat Mühendisliği ABD

.....

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Yapı Eğitimi Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ercan ÖZGAN

Yapı Eğitimi ABD, Düzce Üniversitesi

.....

Yrd. Doç. Dr. Hüsnü GERENGİ

Kaynaşlı MYO, Düzce Üniversitesi

.....

Yrd. Doç. Dr. Yılmaz KOÇAK

İnşaat Mühendisliği ABD, Düzce Üniversitesi

.....

Tarih: 11/01/ 2012

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Haldun MÜDERRİSOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Suna Nas

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında deneyimleriyle ve değerli fikirleriyle bana yol gösteren, her türlü konuda yardımcı olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yılmaz KOÇAK'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Standart çimento deneylerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen başta LAFARGE EREĞLİ ÇİMENTO yöneticileri ve laboratuvar çalışanlarına; XRD ve STA analizlerini için D.P.Ü. Seramik Mühendisliği bölümüne, FT-IR analizini için D.P.Ü. Fizik bölümüne çok teşekkür ederim.

Bana maddi ve manevi olarak sürekli destek olan babam Sefer NAS'a ve dualarını eksik etmeyen annem Nebiye NAS'a, en zor anlarımda hep yanımda olan ve moral veren, tezimin başarıyla tamamlanmasını belki de benden daha çok arzulayan ablam Seylap HAZIR'a yürekten teşekkürler.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca değerli katkılarından dolayı Yapı Eğitimi Anabilim dalı öğretim üyelerine, tez yazımında fikirleriyle, yardımlarıyla yanımda olan arkadaşlarım Sevcan BALTA, Zeynep YURTTAŞ, Pınar USTA, Betül İŞBİLİR ve Songül ERTÜRK'e teşekkür ederim.

Aynı zamanda çalışmamın uygulama kısmını destekleyen Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Komisyon Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Ocak 2012

Suna NAS

| İÇİNDEKİLER | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| ÖNSÖZ | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| ŞEKİL LİSTESİ | v |
| ÇİZELGE LİSTESİ | vi |
| KISALTMA LİSTESİ | vii |
| ÖZ | viii |
| ABSTRACT | x |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL KISIMLAR | 4 |
| 2.1. ÇİMENTO | 4 |
| 2.1.1. Çimentonun Tanımı | 4 |
| 2.1.2. Çimentonun Tarihçesi | 5 |
| 2.1.3. Çimentonun Ana Hammaddeleri | 6 |
| 2.1.3.1. Kalker | 6 |
| 2.1.3.2. Kil | 7 |
| 2.1.3.3. Marn | 7 |
| 2.1.3.4. Alçı Taşı | 8 |
| 2.1.4. Çimento Hammadde Kompozisyonu | 8 |
| 2.1.4.1. Silikat Modülü | 9 |
| 2.1.4.2. Hidrolik Modül | 9 |
| 2.1.4.3. Alümin Modülü | 10 |
| 2.1.4.4. Kireç Doygunluk Faktörü | 10 |
| 2.1.5. Çimento Hidratasyonu | 11 |
| 2.1.5.1. C₃A Ana Bileşenin Hidratasyonu | 12 |
| 2.1.5.2. C₄AF Ana Bileşenin Hidratasyonu | 12 |
| 2.1.5.3. C₃S ve C₂S Ana Bileşenin Hidratasyonu | 13 |
| 2.1.5.4. Hidratasyon Isısı ve Priz | 13 |
| 2.2. PUZOLANLAR | 15 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2.1. Puzolanların Tarihçesi..... | 15 |
| 2.2.2. Puzolanların Sınıflandırılması | 16 |
| 2.2.3. Puzolanların Aktivitesi | 18 |
| 2.2.4. Puzolanik Reaksiyon Ve Reaksiyon Ürünleri | 19 |
| 2.2.5. Çalışmada Kullanılan Puzolan İle İlgili Genel Bilgi..... | 20 |
| 2.3. HAMMADDELERE UYGULANAN ANALİZLERE İLİŞKİN | |
| LİTERATÜR BİLGİSİ | 22 |
| 2.3.1. X Işımları Kırınımı Tekniği ile Yapılan Analiz..... | 22 |
| 2.3.2. Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi | |
| Tekniği İle Yapılan Analiz | 22 |
| 2.3.3. Termal Analiz..... | 25 |
| 2.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu | 27 |
| 2.3.5. Zeta Potansiyel | 28 |
| 2.3.5.1. <i>Elektrokinetik Olay Ve Zeta Potansiyelin Ölçülmesi</i> | <i>30</i> |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 34 |
| 3.1. MATERYAL..... | 34 |
| 3.2. YÖNTEM | 34 |
| 3.2.1. Fiziksel Analizler | 34 |
| 3.2.1.1. <i>Tane Boyut Analizi.....</i> | <i>34</i> |
| 3.2.1.2. <i>Özgül Yüzey Tayini</i> | <i>35</i> |
| 3.2.1.3. <i>Özgül Ağırlık Tayini.....</i> | <i>35</i> |
| 3.2.2. Kimyasal Analizler | 35 |
| 3.2.3. Molekül Yapı Analizleri | 35 |
| 3.2.4. Mineralojik Analizler..... | 36 |
| 3.2.5. Elektrokinetik Analizler | 36 |
| 3.2.6. Mikroyapı Analizleri..... | 37 |
| 3.2.7. Termal Analizler | 37 |
| 3.2.8. Hidratasyona Tabi Tutulacak Çimento Hamuruna Ait | |
| Örneklerin Hazırlanması | 37 |
| 3.2.9. Standart Kıvam Tayini..... | 38 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.10. Priz Başlama Ve Sona Erme Süresinin Tayini..... | 38 |
| 3.2.11. Hacim Genleşmesi Tayini | 39 |
| 3.2.12. Basınç Dayanımı Deneyleri..... | 40 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 43 |
| 4.1. MALZEMELERE UYGULANAN ANALİZLER | 43 |
| 4.1.1. Fiziksel Analizler | 43 |
| 4.1.2. Kimyasal Analizler | 45 |
| 4.1.3. XRD Analizleri | 46 |
| 4.1.4. Moleküler Analizler | 47 |
| 4.1.5. Zeta Potansiyellerin Belirlenmesi..... | 48 |
| 4.2. ÇİMENTO HAMURU ÖRNEKLERİNE UYGULANAN DENEYLER | 49 |
| 4.2.1. Su İhtiyacı, Priz Süreleri Ve Genleşme Deneyleri..... | 49 |
| 4.2.2. Hidratasyon Gelişimi | 52 |
| 4.2.2.1. XRD ile Hidratasyon Gelişimi | 52 |
| 4.2.2.2. STA ile Hidratasyon Gelişimi..... | 54 |
| 4.2.2.3. FT-IR ile Hidratasyon Gelişimi | 56 |
| 4.2.2.4. Mikro Yapı Analizleri | 57 |
| 4.3. UÇUCU KÜL İKAME ORANININ BASINÇ DAYANIMINA ETKİSİ | 59 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 62 |
| KAYNAKLAR..... | 65 |
| ÖZGEÇMİŞ | 72 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | | |
|-------------------|--|----|
| Şekil 2.1 | : Puzolanların sınıflandırılması (Massazza'ya göre) | 17 |
| Şekil 4.1 | : PÇ ve UK'nin tane boyut dağılımları (Elek altı) | 44 |
| Şekil 4.2 | : PÇ ve UK'nin XRD analizi | 46 |
| Şekil 4.3 | : PÇ ve UK'nin FT-IR spektrumları | 47 |
| Şekil 4.4 | : PÇ ve UK nin zeta potansiyeli | 48 |
| Şekil 4.5 | : Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının su ihtiyacı | 49 |
| Şekil 4.6 | : Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının priz süreleri | 50 |
| Şekil 4.7 | : Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının genleşme değerleri | 50 |
| Şekil 4.8 | : Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının 28. hidrasyon günündeki XRD analizi..... | 53 |
| Şekil 4.9 | : Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının 28. hidrasyon günündeki DTA-TG analizleri | 54 |
| Şekil 4.10 | : Referans ve UK ikameli çimento hamurlarında UK ikame oranının CH oluşumuna etkisi | 55 |
| Şekil 4.11 | : Referans ve UK ikameli çimento hamurlarında, UK ikame oranının C-S-H oluşumuna etkisi | 55 |
| Şekil 4.12 | : Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının 28. hidrasyon günündeki FT-IR spektrumları | 57 |
| Şekil 4.13 | : Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının 28. hidrasyon günündeki SEM resimleri | 58 |
| Şekil 4.14 | : Referans ve UK ikameli çimento harç örneklerinin basınç dayanımları .. | 59 |
| Şekil 4.15 | : Referans ve UK ikameli çimento harçlarının referans çimentoya göre nispi basınç dayanımları | 60 |

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Çizelge 3.1 : Referans ve UK ikameli çimento harç örneklerine ait karışım oranları ve kodları | 41 |
| Çizelge 4.1 : Malzemelerin fiziksel özellikleri | 44 |
| Çizelge 4.2 : PÇ ve UK'nin kimyasal ve mineralojik özellikleri | 45 |

KISALTMA LİSTESİ

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

| Kısaltmalar | Açıklama |
|---------------------------|---|
| A | Alümin, Al_2O_3 |
| AM | Alümin modülü |
| C | Kireç, CaO |
| CH | Kalsiyum hidroksit (portlandit) |
| CS | Kalsiyum silikat |
| C-S-H | Kalsiyum silikat hidrat |
| C_3S | Trikalsiyum silikat |
| C_2S | Dikalsiyum silikat |
| C_3A | Trikalsiyum alüminat |
| C_4AF | Tetrakalsiyum alüminaferrit |
| DSC | Fark taramalı kalorimetri |
| DTA | Fark esaslı termal analiz |
| F | Demir oksit, Fe_2O_3 |
| FT-IR | Fourier transformlu kızılötesi spektroskopisi |
| HM | Hidrolik modülü |
| LSF | Kireç doygunluk faktörü |
| M | Magnezyum oksit, MgO |
| PÇ | Portland çimentosu |
| Si | Silis, SiO_2 |
| S | Kükürt trioksit, SO_3 |
| SEM | Scanning Electron Microscope |
| SM | Silikat modülü |
| STA | Simultane termal analiz |
| TG | Termal gravimetri |
| UK | Uçucu kül |
| XRF | X-Işınları spektrometresi |
| XRD | X-Işınları difraksiyonu |
| Z.P. | Zeta potansiyel |

**PORTLAND ÇİMENTO VE UÇUCU KÜL İKAMELİ ÇİMENTOLARIN
HİDRATASYON GELİŞİMLERİ İLE FİZİKSEL, KİMYASAL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

(Yüksek Lisans Tezi)

Suna NAS

**DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2012

ÖZ

Çevresel kaynakların korunmasına bağlı olarak endüstriyel atıkların, çimento ve betonda katkı veya ikame malzemesi olarak kullanılmasına ilişkin geçmişten günümüze birçok çalışma yapılmıştır. Bu atıklar içerisinde en yaygın olarak kullanılan malzemelerden biri de uçucu küldür.

Bu çalışmada, Portland çimentosu (PÇ) ve uçucu kül (UK) ikameli çimentonun yüzey etkileşim mekanizmaları araştırılmıştır. PÇ ile UK'nin fiziksel, kimyasal, mineralojik ve mekanik özelliklerinin yanı sıra UK-PÇ tanelerinin elektrokinetik potansiyelleri (zeta potansiyel) belirlenmiştir. PÇ ve UK ile hazırlanan çimento harçları basınç dayanımları için 2, 7, 28, 56 ve 90 gün küre tabi tutulmuştur. Çimento hamurlarının ise 28 gün sonundaki hidratasyon sırasında mineralojik yapısını ve faz gelişimini belirlemek için termal analiz (DTA ve TG), fourier transformlu kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri yapılmış ve elektron mikroskop (SEM) ile mikro yapıları belirlenmiştir. PÇ ve UK ikameli çimento harç örnekleri basınç dayanımı deneyleri yapılarak incelenmiş, sonuçları ve nedenleri diğer analiz sonuçlarıyla birlikte yorumlanmıştır. Sonuç olarak UK ikame oranı miktarı; su ihtiyacını ve priz

süresini arttırırken, hidrasyon süresince açığa çıkan portlandit (Ca(OH)_2) miktarını azaltmıştır. Ayrıca UK, PÇ'ye göre farklı elektro kinetik davranışlar ve yüzey özellikleri göstermiştir. Tüm bu farklılıklar harç örneklerinin basınç dayanımlarını etkilemiştir.

Bilim Kodu :

Anahtar Kelimeler : Çimento, uçucu kül, zeta potansiyel, hidrasyon, termal analiz, XRD, FT-IR.

Sayfa Adedi : 72

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Yılmaz KOÇAK

**THE RESEARCH OF HYDRATION DEVELOPMENT AND PHYSICAL,
CHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT
AND SUBSTITUTED FLY ASH CEMENT**

(M.Sc. Thesis)

Suna NAS

**DUZCE UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2012

ABSTRACT

Many studies were conducted from past to present that depending on the protection of environmental resources, industrial wastes, cement and additive of concrete, or as a substitute for the use of material. One of the most widely used materials in this waste is fly ash.

In this study, the surface interaction mechanisms of Portland cement (PC) and substituted fly ash (FA) cement were investigated. PC-FA particles electrokinetic potential (zeta potential) as well as physical, chemical, mineralogical, and mechanical properties of PC and FA were determined. Cement pastes which prepared with PC and FA 2, 7, 28, 56 and 90 days were cured. To determine mineralogical structure and development phase of these pastes during hydration at the end of 28 days, the thermal analysis (DTA and TG), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) analysis were made, and electron microscopy (SEM) and micro-structures were determined. Compressive strength of cement mortar samples substituted PC and FA which made experiments, were

examined, the results and reasons are interpreted together with results from other analysis.

As a result, while the water requirement and setting time was increased by the amount of substitution rate of FA, the amount of portlandit (Ca(OH)_2) which released during hydration was decreased. In addition, FA according to the PC showed different electro-kinetic behavior and surface properties. All of these differences were affected compressive strength of mortar samples.

Science Code :

Key Words : Cement, fly ash, zeta potential, hydration, thermal analysis, XRD, FT-IR.

Page Number : 72

Adviser : Assist. Prof. Dr. Yılmaz KOÇAK

1. GİRİŞ

Dünya'daki gelişmeler ve hızlı nüfus artışına paralel olarak daha fazla yapıya, bu yapılaşmaya paralel olarak da daha fazla betona ve dolayısı ile de çimentoya ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılarda malzemeleri birbirine bağlamak için dünya da en fazla kullanılan bağlayıcı malzeme çimentodur (Worrell ve diğ., 2000). Fazla miktarda enerji tüketimi ve atmosfere salmış olduğu CO₂ miktarı nedeniyle, dünyada tartışılan çözüm arayışının yoğun olduğu bir konudur. Bu yüzden beton ve çimento sektöründe puzolan kullanılarak, hem ekolojik dengeye hem de ekonomiye katkı sağlanmaktadır.

Hem doğal (zeolit, tras vb.) hem de yapay (uçucu kül, taban külü, silis dumanı, yüksek fırın cürufu vb.) puzolanik malzemeler uzun zamandır çimento ve betonda katkı veya ikame malzemesi olarak kullanılmaktadır. Puzolanik katkıları, çimentoların performanslarının geliştirilmesinde birçok çalışmaya konu olmuştur. Puzolanlar; çimentoda ekonomiklik (Worrell ve diğ., 2000), permabiliteyi azaltması (Shiqun ve Della, 1986), alkali agrega gelişiminin kontrolü (Prigione, 1987), kimyasal direnç sağlaması (Saraswathy ve diğ., 2003), hafiflik (Khandaker ve Anwar, 2004; Aruntaş ve Tokyay, 1996), atıkların değerlendirilmesi (Fu ve diğ., 2002), betonun rötresini azaltması (Homwuttiwong ve Sirivivatnanon, 2004; Kanna ve diğ., 1998) ve mukavemetlerde artış (Pekmezci ve Akyüz, 2004; Turanlı ve diğ., 2004, Yılmaz ve diğ., 2007; Yılmaz ve Olgun, 2008) gibi avantajlar sağlaması nedeniyle üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı bir alandır. Bu puzolanik malzemelerin arasında en çok kullanılanlardan biri de uçucu küldür "UK" (Aruntaş, 2006).

Betonun kalitesi, çimentoların özelliklerine doğrudan veya dolaylı olarak bağlıdır. Katkıları serbest halde, katı veya çözelti olarak çimento yapısında kalmakta, yüzey ile etkileşime girebilmekte ve çimento hamuru veya çimento bileşenleri ile birleşebilmektedir. Kullanılan katkı veya ikame malzemelerinin etkileşimi, tip ve boyutu; su ihtiyacı, hidrasyon ısı, oluşan hidrasyon ürünlerinin kompozisyonu, priz

süresi, mikro yapı ve durabilite gibi betonun fizikokimyasal özelliklerini etkileyebilir (Aydın ve diğ., 2005).

Çimento hidrasyonunda olduğu gibi su içindeki katı taneciklerin birbirleriyle etkileşimlerinin belirlenmesinde kullanılan en önemli teknik, zeta potansiyel ölçümüdür. Bu teknikle kimyasal yapı, çimento hidrasyonu ve C-S-H (kalsiyum silikat hidrat) jel yapısının oluşumu hakkında önemli bilgiler elde edilebilmektedir. Kullanılan katkılar, özelliklerine göre çimento tanelerinin zeta potansiyel değerinin negatifliğini artırarak çimento tanelerinin daha iyi dağılmasını sağlayabilmektedir. Bu artışın çimentonun kimyasal özelliklerine bağlı olduğu yapılan çalışmada doğrulanmıştır (Asakura ve diğ., 1992).

Yapılan araştırmalar sonucunda, zeta potansiyel ölçümüyle çimento tanecikleri, çevresini saran sıvı elektrolit ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmekte ve zamana bağlı olarak zeta potansiyeli değişmekte olduğu belirlenmiştir (Hodne ve Saasen, 2000; Nagele, 1986). Çimento süspansiyonundaki tanelerin zeta potansiyel ve yüzey yükleri, ortamdaki kalsiyum iyonlarının miktarına da bağlıdır. Ca^{2+} düşük değerlerde Ca_3SiO_5 parçacıklarının üzerindeki C-S-H jellerinin zeta potansiyel değeri negatif olmakta, dolayısı ile de taneler dağılmaktadır (dispersiyon). Kalsiyum, C-S-H için potansiyel belirleyici katyondur. Hidrasyon için zeta potansiyel ile geliştirilen C-S-H yüzey modelinden, C-S-H ile tane büyüklükleri ve hidrasyon ortamı arasında özel bir etkileşim olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan literatür taramasındaki deneysel sonuçlara göre çimentonun reaktif çift tabaka ve dengede olmayan adsorpsiyon modeline göre yüzey davranışları gösterdiği, bunun sonucu olarak ayrıca çift tabaka teorisinin elektrolit ile okside olmuş tanecik ara yüzeylerine uygulanabileceğini göstermiştir (Nagele, 1986; Nagele ve Schneider, 1989; Nachbaur ve diğ., 1998). Bu araştırmalar sonucunda mineral içerikli çimentolardan üretilmiş beton içindeki kimyasal yapı ayrıntılı olarak incelenmiş ve meydana gelen reaksiyonlar daha iyi anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra yapılan diğer araştırmalara göre Portland çimentosu (PÇ) klinkerinin mineral katkılarla verdiği zeta potansiyel değerinin, Graham adsorpsiyon modelinin katkı çimentolar için de geçerli olduğu ispatlanmıştır (Nagele ve Schneider, 1987; Nagele ve Schneider, 1988).

Yıllardır çimento sektöründe kullanılan UK ile çimento arasında oluşan yüzey ve ara yüzey etkileşimleriyle ilgili yapılan çalışmaların oldukça sınırlı kaldığı görülmüştür. Halbuki yakılan kömürün özellikleri ile yanma sistemine bağlı olarak farklılık gösteren UK'nin sadece fiziksel ve kimyasal bakımdan değil, fiziko kimyasal bakımdan da çok iyi araştırılması gerekmektedir. Bu nedenle, literatürdeki bilgilerin değerlendirilmesi ile Türkiye'de yaygın olarak bulunan ve çevresel zararları nedeniyle üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı yapay puzolan sınıfındaki UK'nin zeta potansiyel tekniği ile tane davranışlarını belirlemek, çimento tanecikleri ile etkileşim mekanizmasını aydınlatmak ve bu tekniği çimento ve beton sektöründe bir model olarak yerleştirilmek amacıyla bu çalışma yapılmıştır.

Bu amaçla referans, %5, %10, %15, %20 ve %25 UK ikameli hamur ve harç örneklerinin özellikleri, standart çimento deneyleri ve yapısal (XRD, STA, FT-IR, ZETA, SEM) analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ÇİMENTO

Çimento ana başlığı altındaki bölüm, çimentonun yapısı, özellikleri, üretimi ve çimento hidratasyonu hakkında bilgileri içermektedir.

2.1.1. Çimentonun Tanımı

Çimento, su ile karıştırıldığında hidratasyon reaksiyonları ve prosesler nedeniyle priz alan ve sertleşen bir hamur oluşturan, sertleşme sonrası suyun altında bile dayanımını ve kararlılığını koruyan, aynı zamanda betonun en önemli hammaddesi olan, inorganik ve ince öğütülmüş hidrolik bağlayıcıdır (TS EN-197-1, 2002).

Çimento sözcüğü, yontulmuş taş anlamındaki Latince “Caementum” sözcüğünden türetilmiştir. Çimento inşaat teknolojisine göre yapı malzemeleri grubuna dahil edilen bir inşaat malzemesidir. Çimentoya özelliklerini kazandıran iki önemli öğeden biri hammadde bileşimi, diğeri ise klinkerin ısısal işlemleridir. Klinker bileşimi, esas olarak hammadde karışımının kompozisyonuna sıkı sıkıya bağlıdır. Ayrıca kullanılan yakıt cinsi ve yakıt içerisinde kül meydana getiren maddeler de klinker bileşimini etkileyen faktörlerdir (Dayı, 2006).

Çimentonun temel ham maddeleri, kireç taşı ve kildir. Çimento üretimi kompleks bir işlem olması ile birlikte büyük tesislere ihtiyaç duyulmaktadır. Silisin, alümin ve demir oksitle birleşme özelliği vardır. Çimento üretiminde amaç, bu maddeleri belirli oranlarda karıştırmak ve yüksek sıcaklıkta (1350-1500 °C) pişirmektir. Kireç taşından CaO, kilden SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ meydana gelmektedir. Bu maddeler yine yüksek sıcaklıkta aralarında birleşerek çimentoya bağlayıcılık özelliği kazandıran silikat ve alüminatları meydana getirmektedirler. Çimento üretiminde hammadde olarak, klinkere %3-6 oranında alçı taşı (CaSO₄.2H₂O) katılmaktadır. Klinker ve alçı taşı birlikte öğütülmektedir. Alçı taşının görevi, çimentoda priz süresini ayarlamaktır. Klinkere

öğütme sırasında katkı maddesi olarak %2-3 gibi az bir oranda, kireç taşı da katılmaktadır. Kireç taşı klinkerden daha kolay öğütülebilen bir malzemedir. Böylece klinker daha iri, kireç taşı taneleri daha küçük olmakta ve taneler arasındaki boşlukları doldurarak çimentonun mukavemeti ile işlenebilirliğini arttırmakta ve kolay yayılmasını sağlamaktadır (Dayı, 2006).

2.1.2. Çimentonun Tarihçesi

Medeniyetin başlangıcından bu yana insanoğlu tasları ve tuğlaları bir arada tutacak malzeme bulmaya çalışmıştır. Eski çağlarda dahi bu tip bir malzemenin yapıda çeşitlilik ve esneklik getireceği açıktı. Kullanılan en eski bağlayıcılardan biri “çamur” dur. Bugün hala çamurla saman veya diğer bitki fiberleri karıştırılarak bağlayıcı kapasiteleri artırılmış yapı blokları ve parçaları dünyanın çeşitli bölgelerinde kullanılmaktadır. Mısırlılar alçıtaşı harcını Cheops Piramitlerinin (~300 MÖ) yapımında kullanmışlardır (Yeğınobalı, 2001).

Yunanlılar ve Romalılar kil içeren kireç taşının kalsinasyonundan hidrolik kireci üretmişlerdir. Dahası belli volkanik birikintilerin ince olarak öğütölüp kum ve kireçle karıştırıldığında yalnız normal kireç harcından daha dayanımlı değil ayrıca suya dayanıklı olduğunun farkındaydılar. Fakat 18. yüzyıla kadar bağlayıcı maddelerin doğası anlaşılammıştır. Birkaç öncü çabadan sonra, Joseph Aspdin adında bir Leeds müteahhidi PÇ'nin patentini 1824 yılında almıştır. Bundan sonra hidrolik bağlayıcıların kullanımı tüm Avrupa ve Kuzey Amerika'da yayılmış, bu sayede de PÇ'nin üretiminde kullanılan ekipmanlarda gelişmeler olmuştur (Yeğınobalı, 2001).

Döner fırındaki ilk gelişmeler 1877 yılında İngiltere'de başlamış ve Fredrick Ransome patentini 1885'de aldığı ilk döner fırınla birlikte anılmıştır. Ransome'nin fırını o devirdeki çimento dünyasında devrim niteliğinde olsa da işlevsel döner fırın uzun yıllar sonra üretime girmiştir. Ransome'ın keşfinden birkaç sene sonra bazı öncü Amerikan mühendisleri döner fırını çocukluk çağından çıkarmışlardır. Amerika'daki ilk ekonomik döner fırın Hurry ve Seaman Atlas Çimento Fabrikası tarafından 1895 yılında üretime girmiştir (Yeğınobalı, 2001).

PÇ'nin üretimini artırmasıyla çimento ve hammaddelerinin özelliklerini belirlemeye yönelik deneysel çalışmalara başlanmıştır. Çok sayıda deneyden sonra temel çimento deneylerine 1900 yılında standart getirilmiş, ancak o devirden bu yana bir kaç tanesi revize edilmiş ve tüm dünya da çimento standartlarına yenileri eklenmiştir (Yeğinobalı, 2001).

2.1.3. Çimentonun Ana Hammaddeleri

Çimento üretiminde kullanılan ana hammaddeler; aynı zamanda jeolojide sedimenter kayalar olarak bilinen, kalker (kireçtaşı), kil veya marndır. Klinker üretiminin ana bileşenleri olan CaO için kalker; SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ için de kil mineralleri temel kaynaklardır. Analizlerde Fe₂O₃ oranının düşük olduğu durumlarda uygun oranda demir cevheri de ilave edilmektedir. Marn gibi bu dört oksidi bünyesinde bulunduran malzemeler de çimento hammaddesi olarak kullanılmaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Raporu, 2001; Koçak, 2008).

Bu bileşenlerin istenilen oranlarda tek bir hammaddede bulunması nadirdir. Bu sebeple genellikle yüksek kireç içeren bir bileşen (kalker) ile düşük kireç, buna mukabil daha çok silis, alüminyum ve demir oksit içeren bir bileşenin (kil) uygun karışımının seçilmesi gerekmektedir. Bu iki ana bileşen genellikle kalker ve kil veya kalker ve marndır (Atar, 2006).

Çimento üretiminde kullanılacak olan hammaddelerin uygunluk dereceleri, onların kimyasal bileşimleri ile orantılıdır. Hammadde karışımında CaCO₃ içeriğinin genellikle %75-79 arasında kalmasına ve bunun mümkün olduğunca sabit tutulmasına çalışılır. Çünkü CaCO₃ içeriğindeki küçük bir değişiklik, klinkerdeki dikalsiyum silikat ile trikalsiyum silikat yüzdelerinin değişmesine ve çimento mukavemetinin önemli derecede sapmasına yol açmaktadır (Atar, 2006).

2.1.3.1. Kalker

Kalker; doğada kalsiyum karbonat olarak bulunmaktadır. Klinkerdeki CaO, ağırlıklı olarak bu bileşenlerden sağlanmaktadır. Kimyasal bileşiminde en az %90 CaCO₃ (kalsiyum karbonat) bulunan kayalara kalker ya da kireç taşı, doğada saf halde bulunan tipine ise kalsit denilmektedir. Kalkerler doğada kalsit ve aragonit kristallerinden

oluşmuş bir kayaç olarak bulunduğu gibi $\text{Ca.Mg}(\text{CO}_3)_2$ şeklinde dolomit olarak da bulunur (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001; Mumcu, 2005).

Kalkerin mineralojik incelemesinde, saf halde kalsit ve çok az miktarda aragonit kristallerinden oluştuğu görülür. Kalkerin sertlik derecesi 3, özgül ağırlığı $2,5-2,7 \text{ g/cm}^3$ arasındadır (Dayı, 2006).

2.1.3.2. Kil

Çimento üretiminin ikinci derecede önemli temel hammaddesidir. Kil, mineralojik bileşiminde %90'a kadar kil mineralleri bulunan kayaç olarak tanımlanmaktadır. Kil terimi, endüstriyel alanda kesin sınırlarla saptanarak tanımlanamamasına rağmen hammadde olarak çeşitli alanlarda çok geniş kullanımı vardır. Kil minerallerinin temel özelliği, kimyasal bileşimlerinde alüminyum oksit (Al_2O_3) bulunması ve sulu alüminyum silikatlardan meydana gelmiş olmasıdır (Koçak, 2008).

Yapılan araştırmalarda killerin genel özellikleri 3 grupta incelenmiştir;

- Islandıkları zaman plastiklik özelliği kazanarak istenilen şekli alabildikleri,
- Sularını kaybettiklerinde rijitleştikleri, ancak tekrar ıslandıklarında tekrar plastiklik özelliği kazandıkları,
- Pişirildiklerinde rijit bir bünye yapısı kazandıkları, tekrar ısıtıldıklarında artık plastik özellik kazanamadıkları açıklanmıştır (Ulusoy, 2008).

Bunlarda önemli olanları kaolinit grubu kil mineralleri ($\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$) ve montmorillonit grubu kil mineralleridir ($\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}.n\text{H}_2\text{O}$) (Koçak, 2008).

Çimento hammaddesi olarak kullanılacak kilin kimyasal ve mineralojik yapısının analizlerinin yapılması gerekir. Killerin kimyasal analizinde Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O , Na_2O , SO_3 ve kızdırma kaybı yüzdeleri belirlenir. Mineralojik analizlerde ise, kil minerallerinin dışında bulunan safsızlıkları oluşturan unsurlar ve % miktarları tespit edilir (Yalçın ve Gürü, 2006).

2.1.3.3. Marn

Doğada bulunan, %50-70 oranında kalker ve %30-50 oranında kil karışımından oluşmuş kayaçlara marn denilmektedir. Yeryüzünde yaygın olarak bulunduğu için

çimento hammaddesi olarak çok kullanılmaktadır. Çimento klinkeri ortalama %70 kalker ve %30 kil içeren hammadde karışımının öğütüldükten sonra yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilmektedir. Marn, bu bileşimi taşıdığından veya bu bileşime çok yakın özellikte bulunduğu için ideal çimento hammaddesidir. Ayrıca kalkere göre daha yumuşak olması nedeniyle kolay öğütülebilmekte, kırma-öğütme işlemleri sırasında enerji tüketimi düşük olmaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001; Yalçın ve Gürü, 2006).

2.1.3.4. Alçı Taşı

Çorak ve kuru iklim şartları altında deniz suyunun buharlaşması sonucunda tortul kayaçlar olarak meydana gelmiş taşlardır. Alçı taşı doğada, biri iki molekül kristal suyu içeren jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), diğeri susuz kalsiyum sülfat anhidrit minerali halinde olmak üzere iki şekilde bulunur. Gerek jips gerek anhidrit doğada hiçbir zaman saf halde bulunmamaktadır. Bu iki mineral kararsız halde olup biri diğere dönüşebilir. Çimento üretiminde alçı taşı, harcın priz süresini geciktirmek için katılmaktadır (Yalçın ve Gürü, 2006; Koçak, 2008).

2.1.4. Çimento Hammadde Kompozisyonu

PÇ üretiminde kullanılan hammaddeler başlıca dört bileşeni içermektedirler. Bunlar CaO , SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 'dür. Genellikle iki hammaddenin (kalker ve kil) karıştırılması ve bu karışıma küçük miktarlarda düzeltici malzemenin ilavesiyle çimento üretimine uygun hammadde karışımları elde edilmektedir. Fırına verilmek üzere hazırlanmış olan bu hammadde karışımlarına "Farin" adı verilmektedir. Çimento üretiminde mümkün olduğu kadar az sayıda bileşik ile çalışma tercih edilmektedir. Bu gerek işletmecilik gerek verimlilik açısından önem arz etmektedir. Ancak, doğada çimento hammaddesi için ideal olan kompozisyonda tek başına bir bileşik bulmak mümkün değildir. Bu nedenle, marn-kalker, kalker-kil veya marn-kalker-kil karışımları ile istenilen bileşim sağlanmaktadır (Targan, 2002).

Çimento hammaddesi kompozisyonunun hesaplanmasındaki amaç, döner fırından elde edilen klinkerin istenilen kimyasal ve mineralojik kompozisyonda olmasını sağlamaktır. Çimento üretimine uygun bir hammadde karışımı hazırlamak için kullanılan kil ve kalkerin karışım oranları, bir takım kimyasal modüllere bağlı olarak belirlenmektedir. Üretilen PÇ'nin fiziksel özellikleri ve özellikle mukavemet değerleri büyük ölçüde

fırına beslenen farinin kimyasal bileşimine bağlıdır. Bunun için farini oluşturan bileşenler belirli oranda olmalıdır. Klinker içinde bulunan ana bileşenler arasındaki oranlar; başta kireç doygunluk faktörü (LSF) olmak üzere silikat modülü, hidrolik modül ve alümin modülü ile kontrol edilir (Yalçın ve Gürü, 2006). Bu modüller aşağıdaki formüllerle tanımlanmaktadır.

2.1.4.1. Silikat Modülü

Silikat Modülü (SM), fırın içinde katı fazın sıvı faza oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2.1)$$

Karışım içinde bulunan silis yüzdesinin, alüminyum oksit ve demir oksit toplamına oranı ile de ifade edilen silikat modülü için ideal bir oran vermek çok zordur. Genellikle silikat modülü kullanılan hammadde cinsine göre 1,2-4 arasında değişik değerler alabilir Genel olmamakla beraber tercih edilen silikat modülü 2-2,5 arasındaki değerlerdir Silikat modülü, farinin fırın içindeki durumunu ve klinker kalitesini etkilemesi açısından en önemli parametrelerden biridir. Silikat modülü değerinin yüksek olması, döner fırında yanma işlemlerinin yetersiz olmasına, daha fazla yakıt kullanımına, sinterleşmenin güç olmasına ve daha yüksek ısılarda pişirme gereğine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da elde edilen çimentonun yavaş priz almasına ve geç dayanım kazanmasına neden olmaktadır (Yalçın ve Gürü, 2006; Targan, 2002).

2.1.4.2. Hidrolik Modülü

Portland çimentosu içinde bulunan bazı karakterli oksit olan kireç yüzdesi ile diğer asit karakterli oksitler, silisyum dioksit, alüminyum oksit ve demir oksit yüzdeleri arasında hidrolik modül (HM) denilen bir bağıntı vardır. Bu bağıntı aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir ;

$$HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2.2)$$

Hidrolik modül 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 ise hacimsel stabilitelerinin (dengelerinin) oldukça kötü olduğu görülmüştür (Yalçın ve Gürü, 2006).

Hidrolik modül değeri arttıkça klinkerin pişmesi için gerekli sıcaklık değeri, elde edilen çimentonun erken dayanımı ve hidrasyon ısı artmakta, kimyasal etkilere karşı direnci azalmaktadır (Targan, 2002).

2.1.4.3. Alümin Modülü

Alümin modülü (AM) çimento içinde bulunan alüminyum oksit yüzdesinin, demir oksit yüzdesine oranı olarak tanımlanır ve aşağıdaki formülle ifade edilir (Yalçın, 2006).

$$AM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (2.3)$$

İyi kalitede bir klinker elde etmek için ve en ekonomik sinterleşmeyi sağlamak için alümin modülü 1,3-1,6 arasında olması istenir. Alümin modülünün düşük olması, çimento bileşiklerinin düşük ısılarda oluşumunu sağlamaktadır. Dolayısıyla fırında daha az yakıt harcanmasına neden olur. Bu modülün yüksek olması durumunda pişme güçleşmekte ve yakıt sarfiyatı fazla olmaktadır. Genellikle demir, çimento bileşiklerinin oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Demir oranının yüksek olması sert ve yoğunluğu fazla bir klinker oluşturmakta ve dolayısıyla öğütmede zorluklara neden olarak üretim maliyetini artırmaktadır (Mumcu, 2005).

2.1.4.4. Kireç Doygunluk Faktörü

PÇ içinde hangi miktarda kalsiyum oksit bulunması gerektiği teorik olarak hesaplanabilmektedir. Eğer çimento içinde bulunan bütün silisyum dioksitin C₃S olarak, bütün demir oksidin eşdeğer miktardaki alüminyum oksitle C₄AF olarak ve artan alüminyum oksidin de C₃A olarak bağlandığı kabul edilirse, klinkerdeki kireç doygunluğu tam olarak gerçekleşmiş olur. Bu kabullere göre çimento içinde bulunan silisyum dioksit, alüminyum oksit ve demir oksit tarafından bağlanan maksimum kalsiyum oksit miktarı teorik olarak hesaplanabilir (Yalçın ve Gürü, 2006).

Eğer alüminyum modülü $<0,64$, yani molar olarak $Fe_2O_3 > Al_2O_3$ ise bu durumda bütün Al_2O_3 , klinker içinde C_4AF halinde bulunur. Bu durumda klinker içindeki maksimum kireç ve kireç doygunluk faktörü (LSF) için aşağıdaki bağıntılar verilebilir (Koçak, 2008).

$$LSF = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3} \quad (2.4)$$

Çimento üretimi için uygun olan hammadde karışımındaki kireç doygunluk faktörü $0,85-0,90$ arasındadır (Erdoğan, 2010). LSF oranının 1'in üstünde olması çimentoda serbest kireç bulunduğunu ifade eder. Bu oran alit (C_3S) ve belit (C_2S) oranından etkilenmektedir. Serbest kirecin sabit değerlerine karşılık artan LSF değeri, belit aleyhine alit miktarının artmasına sebep olmaktadır (Koçak, 2008).

2.1.4. Çimento Hidratasyonu

Çimentoyu oluşturan klinker bileşikleri, kimyasal potansiyel olarak aktif durumdadır ve aynı zamanda su ile kolaylıkla reaksiyona girerek çözünür. Daha sonra çözeltide hidroliz reaksiyonları meydana gelir. Çimentoların su ile yaptıkları bu kimyasal reaksiyonlara hidratasyon denir (Yalçın ve Gürü, 2006).

Oldukça iri taneciklerden oluşan çimento su içinde yavaş yavaş çözünmekte ve hidrate hale gelerek tane yüzeyini jel halinde kaplamaktadır. Bu yüzden reaksiyona girmemiş klinker bileşiklerinin su ile etkileşimi önlenmiş olmaktadır. Aynı zamanda çözeltiliye geçen klinker bileşiklerinin su ile teması önlenmektedir. Doymun hale gelen klinker bileşikleri, çözünme hızını yavaşlatmakta ve hidratasyon hızının zamanla azalmasına neden olmaktadır (Yalçın ve Gürü, 2006).

Çimento bileşiklerinin tam olarak hidrate olması için uzun bir süre gerekmektedir. Örnek olarak; 28. hidratasyon gününde tanecik yüzeylerinde hidratasyon penetrasyon derinliği $4 \mu m$, 1 yıl sonunda ise $8 \mu m$ kadardır. $50 \mu m$ çapında bir klinkerin tam olarak hidrate olması için yaklaşık 5 yıl gerekmektedir (Yalçın ve Gürü, 2006).

Hidratasyon sırasında önce plastik kıvamda çimento hamuru oluşmaktadır. Daha sonra oluşan hamur priz başlangıcında plastikliğini kaybetmekte, priz sonu ile de sertleşmekte ve dayanım kazanmaya başlamaktadır (Koçak, 2008).

2.1.5.1. C₃A Ana Bileşenin Hidratasyonu

C₃A, su ile en hızlı reaksiyona giren çimento bileşenidir ve çok yüksek ısı açığa çıkar. İlk olarak C₄AH₁₄ ve C₂AH₈ gibi ürünler elde edilmektedir. Ancak bu ürünler kararlı bir yapıda olmadığı için C₃A + 6H → C₃AH₆ (hidrogarnet) denklemi elde edilebilir. Bu esnada ani priz meydana gelmekte ve işlenebilme özelliğinin olmamasına yol açmaktadır. Katılaştıran çimento hamurunda çatlaklar görülmektedir ve fazla dayanım elde edilememektedir. Bu reaksiyonu yavaşlatmak amacıyla alçı taşı klinker ile birlikte öğütülmektedir (Yeğınobalı, 1999; Aruntaş, 1996).

Alçılı ortamda C₃A'nın hidratasyonu ile C₃A + 3C \bar{S} H + 26H → C₆A \bar{S} ₃H₃₂ (etrenjit) reaksiyonu gelişir. Etrenjit kısa iğneler şeklinde kristalleşmekte ve hacim genişmesi meydana getirmektedir. İleri yaşlarda çimento içinde monosülfat bulunur. Etrenjit oluşumu sırasındaki hacim genişmesi çimento hamuru henüz plastikken meydana geldiği için bir sakınca oluşturmamaktadır. Ancak betonun sertleşmesinden sonra sülfatlar ortama girerse monosülfat hidrat tekrar etrenjite dönüşürse hacim genişmesi olmakta ve betonda çatlamalara yol açmaktadır (Yeğınobalı, 1999).

2.1.5.2. C₄AF Ana Bileşenin Hidratasyonu

Gerçekte C₂A ve C₂F katı eriyiğinin ortalama bileşiği olan C₄AF'nin hidratasyonu, hidratasyon hızı daha az olmakla birlikte C₃A'nın hidratasyonuna benzer. C₃A'nın hidratasyonundaki bir kısım alüminanın yerini demiroksit almaktadır. Hidratasyon reaksiyonu sonunda alçı bulunmadığı ya da belli bir değerin altında olması halinde hidrogarnet (C₄AF + (6+n)H → C₃AH₆ + CFH₂) oluşmaktadır (Yalçın ve Gürü 2006, Erdoğan, 2010).

Daha sonra alçılı ortamda sülfat yoğunluğuna bağlı olarak C₄AF + 3C \bar{S} H + 26H → C₆A(F) \bar{S} ₃H₃₂ ve C₄AF + C \bar{S} H + 26H → C₄A(F) \bar{S} H₁₈ gibi, sırası ile etrenjit ve monosülfat hidrata benzeyen yapılarda bileşikler oluşmaktadır. (Neville, 2006; Aruntaş, 1996).

Çimento üretiminde alçıtaşı kullanılmadığı veya gereğinden az kullanıldığı takdirde, C₄AF ana bileşenin göstereceği hidrasyon, C₃A ana bileşenin hidrasyonu kadar şiddetli olmasa bile oldukça hızlıdır ve açığa büyük miktarda ısı çıkaran türdendir. C₃A oranı düşük, C₄AF oranı yüksek olan çimentolarla yapılan betonların sülfat hücumlarına oldukça dayanıklı olduğu gözlemlenmektedir. Bu durumun sebebi tam olarak bilinmemekle birlikte, demir iyonu içeren kalsiyum-alümino-monosülfat ürünlerinin, sülfatlı ortamda etrenjit haline dönüşmediği düşünülmektedir (Erdoğan, 2010).

2.1.5.3. C₃S ve C₂S Ana Bileşenin Hidratasyonu

Çimentonun yaklaşık %75'ini oluşturan kalsiyum silikatların hidrasyonları sonucu lifli düzensiz yapı ile örgü yapı arasında değişen bir dizi hidrat meydana gelmektedir. CaO/SiO₂ oranları ve kristal suyu miktarları değişmekle beraber fiziki yapıları boşluklu bir rijit jel olarak birbirine benzeyen bu hidratlar, C-S-H veya Tobermorit jeli olarak adlandırılır (Yeğinobalı, 1999). C-S-H jelleri zayıf kristalli koloidal parçacıklardan oluşmaktadır (C-S-H kristalleri tipik olarak 1x0,1x0,01 µm'den daha küçüktür). Lif şekilli bu kristallerin dağılımında bir düzen yoktur. Elektron mikroskopla incelendiğinde C-S-H jelleri üzerinde küçük dikenleri olan bir kese görünümündedirler. C-S-H jellerinin yapısının bir parçası olarak koloidal tabakada adsorbe durumunda su yer almaktadır. Katı koloidal tabakalarının arasında çok küçük boyutlu jel boşlukları bulunmaktadır (Erdoğan, 2010).

2.1.5.4. Hidratasyon Isısı ve Priz

Çimentoyu oluşturan minerallerin her birinin su ile verdiği kimyasal reaksiyonlar sonucu açığa çıkan ısıların toplamına "hidratasyon ısı" denir. Hidratasyon ısı cal/g veya J/g birimiyle ifade edilir. Bir normal PÇ'nin toplam hidrasyon ısı yaklaşık 120 cal/g (500 J/g)'dir (Erdoğan, 1995).

Çimento bileşenleri tam bir kimyasal dengeye ulaşmadan katılaştıklarından yüksek enerjiye sahip olup su ile reaksiyonları ekzotermiktir, yani hidrasyon ısı açığa çıkmaktadır. Hidratasyon süresince çimentonun kimyasal bileşimine de bağlı olarak ısı yayılımı, priz süresi ile ilişkilendirilebilir. Çimento bileşenlerinin hidrasyonları birbirinden tamamen bağımsız olmamaktadır. Sülfat iyonları kalsiyum alüminatların hidrasyonunu geciktirirken, kalsiyum silikatların hidrasyonunu hızlandırmaktadır. Diğer oksit ve gayri saflıklar da bu dört ana bileşenin hidrasyonunu etkilemektedir.

Buna rağmen ilk birkaç günde hızlıdan yavaşına doğru C_3A , C_3S , C_4AF ve C_2S olarak sıralanabilmektedir (Yeğınobalı, 1999).

Hidratasyon ısısı beton teknolojisinde hem yararlı hem de zararlı olabilmektedir. Soğuk havalarda kimyasal reaksiyonlara yardımcı olarak priz ve dayanım kazanmanın normal sürelerde yer almasına katkıda bulunmaktadır. Sıcak havalarda ise taze betonda kıvam kaybını hızlandırmaktadır. Kütle betonlarında havaya açık dış yüzeylere oranla iç bölgelerde ısının yükselmesi, sıcaklık farklarından dolayı ısıl gerilme ve çatlamalara neden olabilmektedir (Yeğınobalı, 1999).

Çimentoğun hidratasyonu ile ilgili aşamalar çimentoğun bileşimine ve iç yapısına ilaveten başka faktörlerden de etkilenmektedir. Ortam sıcaklığındaki artış reaksiyonları hızlandırmaktadır. Çimento inceliğı doğal olarak hidratasyona yardımcı olmaktadır. Bazı araştırmacılara göre 25 μm 'den iri taneler yıllar sonra bile tamamen hidrate olmamaktadır. Jel teşekkülü için gerekli miktarın üzerindeki yoğurma suyu katılma ve dayanım kazanma sürelerini uzatmaktadır. Bayat çimentolar da genellikle geç priz almaktadırlar.

Çimento hamurunda priz başlangıcı ve sona erişi göreceli kavramlar olup deney metoduna göre değişebilmektedir. Ancak, hemen hemen bütün ülkelerde bu amaçla vicat metodu uygulandığından bir görüş birliğı oluşmuştur. Beton teknolojisinde priz süreleri önemlidir. Taze beton priz başlangıcından sonra işlenebilirliğini kaybetmektedir. Diğer taraftan prizin zamanında biterek betonun sertleşip dayanım kazanması beklenmektedir. Bu nedenlerle standartlarda genellikle prizin en erken 45-60 dakikadan sonra başlaması ve en geç 8-10 saat içinde sona ermesi öngörülmektedir. Dolayısı ile klinker bileşimine bağılı olarak katılacak alçı miktarına dikkat edilmesi gerekmektedir (Yeğınobalı, 1999).

Hava ve inşaat koşullarına, çimento türüne bağılı olarak priz sürelerini hızlandırmak veya yavaşlatmak için kimyasal katkıları kullanılabilmektedir.

Priz sırasında yalancı priz ile karşılaşılabilir. Klinkerin yeterince soğumadan alçı taşı ile öğütülmesi sırasında, alçı taşı kısmen kristal suyunun bir bölümünü kaybederek

normal alçıya dönüşebilir. Bilindiği gibi normal alçı 5-10 dakika içinde priz yapmakta ve katılaşmaktadır. Katılaşan çimento hamuru karıştırıldığında tekrar plastik kıvama dönüşüyorsa bunun gerçek priz değil, yalancı priz olduğu anlaşılmakta ve bir sakınca teşkil etmemektedir (Yeğınobalı, 1999).

2.2. PUZOLANLAR

Puzolanlar doğal hallerinde bağlayıcılık özelliği bulunmayan ya da oldukça çok az olan, ancak öğütülerek ince taneli yapıya sahip olduklarında, normal sıcaklıkta ve sulu ortamda kalsiyum hidroksitle birleştiklerinde bağlayıcılık özelliği kazanan, silikali veya alüminali malzemelerdir (Erdoğan, 2010).

Ancak bütün silisli ve alüminli malzemeler puzolan olarak kabul edilemez. Örnek olarak kuvars (SiO_2), mullit ($\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$) ve sillimanit (SiAl_2O_5) puzolanik özelliğe sahip değildir (Aruntaş, 1996).

Günümüzde doğal ve yapay olarak birçok puzolanik madde çimentoya doğrudan katılarak ya da bir kısmını ikame etmek yolu ile kullanılmaktadır. Puzolanik malzemeler esas olarak reaktif SiO_2 ve Al_2O_3 içermektedirler (Yalçın, 2006).

Puzolanik malzemeler köken, yapı, kimyasal ve mineralojik bileşenleri bakımından oldukça farklıdır. Sulu ortamlarda bağlayıcı özelliğe sahip kararlı yeni hidrasyon ürünleri oluşturmak için kireçle birleşme eğilimine sahiptirler (Özkan, 2009).

2.2.1. Puzolanların Tarihçesi

Bilim adamlarının Konya-Çatalhöyük'teki Neolitik çağa ait evlerin harçları üzerinde yaptıkları araştırmalar, orada kullanılan harçların 8000 yıl eski olduğunu ortaya çıkarmıştır. Sadece kil, kireç veya alçıdan oluşturulan harçların suya dayanıklı olmadıkları hatırlanacak olursa, oradaki harçların büyük bir olasılıkla volkanik kül içeren topraklarla yapılmış olma gerçeği elde edilmektedir. Zira Çatalhöyük, Erciyes ve Hasandağı gibi dağların çok uzağında bir yer değildir. Girit'te, Rodos'ta ve birçok yerde üç dört bin yıl önce yapılmış olan su yapıları ve mozaik işleri de bugün hala

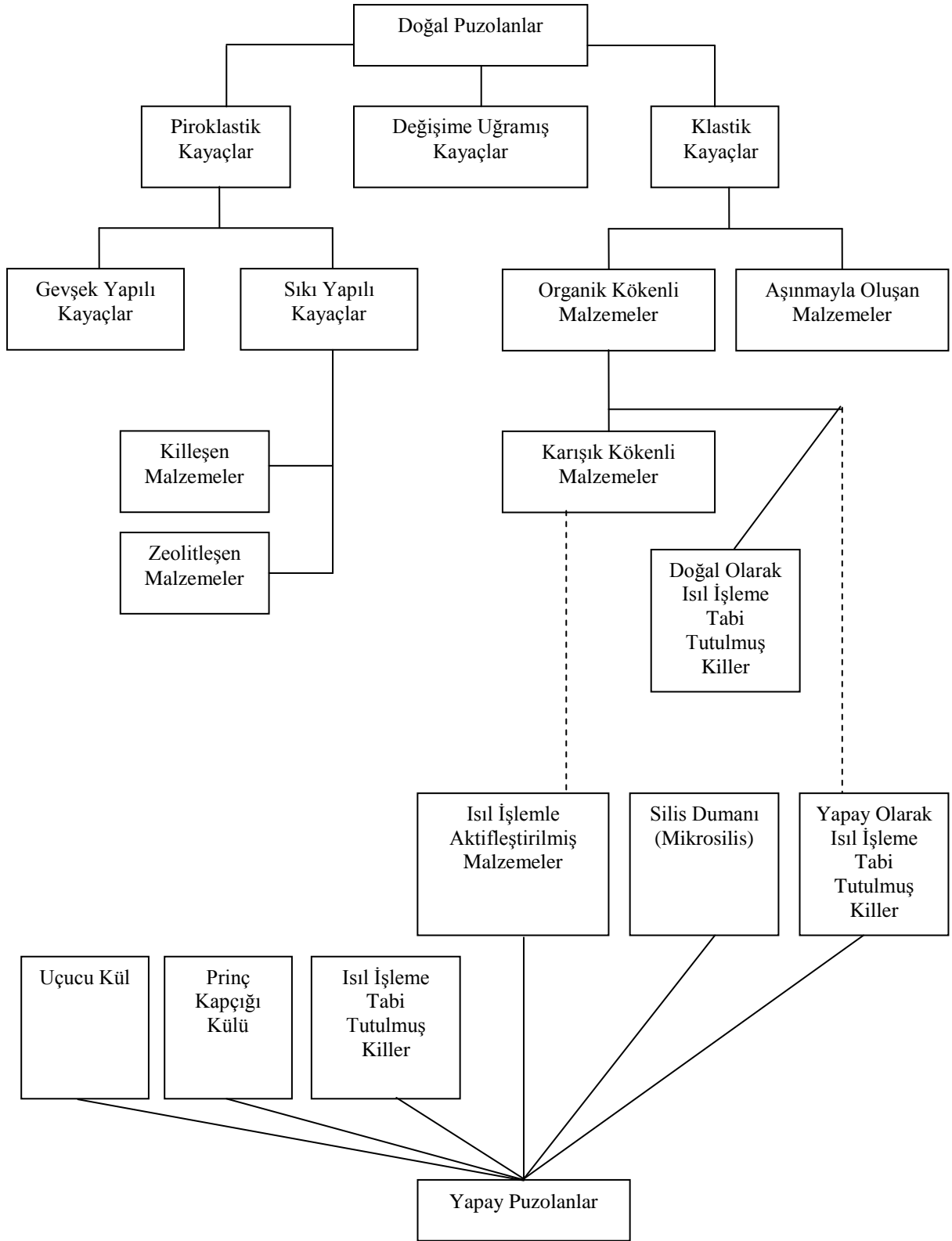
dayanıklılığını korumaktadır. Bu yapılarda da puzolan ve söndürülmüş kireçten oluşan bağlayıcılar kullanılmıştır.

Ancak, puzolan tanımına giren malzemelere “puzolan” isminin verilmesi ve o tür malzemelerin harç ve beton yapımında yaygın olarak kullanımı, MÖ 300 yılı civarında Romalılar tarafından başlatılmıştır. Puzolanik malzemelerin bağlayıcılık potansiyelinin Romalılar tarafından keşfedilmesi ve bu tür malzemelerin pozzolana (puzolan) olarak anılmaya başlanması, Romalı ünlü mimar Marcus Vitruvius Pollio'nun MÖ 300 - MÖ 200 yılları arasında tamamladığı Mimarlık Üzerine On Kitap (De Architectura Libri Decem) isimli eserinin ikinci kitabında bahsedilmektedir. Vitruvius'a göre, Romalılar, pişirilmiş kilin veya öğütülmüş tuğla veya kiremitin de puzolanik özellik gösterdiğinin bilincinde olmuşlardır. Romalılar volkanik külü, volkanik küllü toprağı veya pişirilmiş kili, söndürülmüş kireçle ve suyla birleştirerek, su altında da sertleşebilen bağlayıcı hamur elde etmişlerdir. Bu tür bağlayıcıların içerisine taş parçaları gömerek, bugünkü betona benzer betonlar yapmışlardır. Osmanlılar zamanında yaygın olarak kullanılan “Horasan harcı” da kilden yapılan ve pişirilen tuğla, kiremit, çömlek gibi malzemelerin öğütülmüş durumdayken söndürülmüş kireçle birleştirilmesi sonucunda elde edilmiştir (Erdoğan ve Erdoğan, 2007).

2.2.2. Puzolanların Sınıflandırılması

Doğal puzolanlar; doğadaki volkanik küller, volkanik tüfler, volkanik camlar, zeolit, diatomit ve diatomlu topraklar olarak örneklenebilmektedir (Erdoğan, 2010). Doğal puzolanlar öğütmenin dışında bir işlem gerektirmezler. Yapay puzolanlar; çok az puzolanik özelliğe sahip olan veya hiç olmayan malzemelerin kimyasal ve/veya yapısal modifikasyonlarının bir sonucu oluşur (Özkan, 2009).

Yapay puzolanlar endüstriyel atıklar olup en çok tanınanları; silis dumanı, UK ve YFC'dir. Ayrıca bazı doğal malzemelerin ısı işleme tabi tutulması sonucunda elde edilen puzolanik malzemeler de yapay puzolan olarak sınıflandırılmaktadır. Puzolanlar, birçok uzmana göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bunlar içerisinde popüler olan F. Massazza'nın yapmış olduğu puzolanların kökenini temel alan sınıflandırma şeklidir (Aruntaş, 1996; Koçak, 2008). Massazza'ya göre sınıflandırma Şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1: Pozolanların sınıflandırılması (Massazza'ya göre) (Koçak, 2008)

Massazza'nın sınıflandırmasına göre doğal pozolanlar, bu sınırlandırmaya göre 3 ana gruba ayrılmaktadır. İlk grup olan piroklastik, eriyik haldeki magmanın şiddetle dışarı atılması sonucunda biçimlenmekte ve sonra hızla soğuması ile içinde gaz kabarcıkları

bulunan cam gibi bir malzeme meydana gelmektedir. Bundan dolayı, bu malzemelerin kimyasal kompozisyonu yeryüzüne çıkan magmanın kompozisyonuna bağlıdır. İkinci gruba, değişime uğramış yüksek silisli malzemelerden meydana gelmektedir. Bu puzolanlar, su içinde eriyen oksitlerin ayrılması ile kimyasal değişime uğrayan genellikle açık renkli kayaların, durgun sulara farklı orijinli malzemelerle birlikte çökmesiyle şekillenirler. Bu malzemeler, genellikle puzolanik özeliği azaltan kil ile karışık olarak bulunmaktadır. Doğal puzolanların son grubu ise, kil ve diatomit toprağını içine alan klastik orijindir. Kilin puzolanik davranışının eksik olması, PÇ ikame malzemesi olarak kullanılmasına olanak vermemekle birlikte uygun sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon, kilin puzolanik özelliğini önemli miktarda yükseltmektedir (Aruntaş, 1996; Koçak, 2008).

2.2.3. Puzolanların Aktivitesi

Puzolanların bir takım maddelerde var olan kalsiyum hidroksitle (Ca(OH)_2) sulu ortamda “reaksiyona girme” ve “sertleşme” kapasitesine puzolanik aktivite denir. Gerçek puzolanik aktiviteden söz edebilmek için bu iki ögenin aynı zamanda oluşması gerekmektedir. Yüksek aktiviteye sahip puzolanların aşağıdaki özelliklere sahip olduğu deneysel olarak belirlenmiştir (Dayı, 2006).

- Yüksek SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve alkali miktarı.
- Yüksek camsı faz miktarı,
- Büyük özgül yüzey.

Bir malzemenin puzolanlığının kanıtlanabilmesi için puzolanik aktivite deneyinde olumlu sonuç vermesi gerekmektedir. Bu deneyler doğal ve yapay puzolanlarda mekanik ve kimyasal deneyler şeklinde gerçekleştirilir. Mekanik deneyler; puzolan-kireç, puzolan-çimento harç örnekleri üzerinde yapılan eğilme ve basınç dayanımı deneyleridir. Kimyasal deneyler ise puzolanlı çimentonun su ile yaptığı hidrasyon sonunda çözeltide oluşan Ca(OH)_2 'i saptamaya dayanır. Ayrıca puzolanların reaktivitesi spektrofotometrik ve kalorimetrik yöntemlerle de saptanabilir. Puzolanik maddeleri değerlendirmenin bir başka kriteri ise puzolan içeren çimento hamurlarındaki özgül yüzeyin artış hızını ölçmekle gerçekleştirilir. Değişik kalsiyum hidroksit-emme hızlarına, benzer özgül yüzey artış hızları karşılık gelir (Dayı, 2006).

Genel olarak, puzolanların heterojen bir yapıda olmaları ve hidratasyonun karmaşık yapısı nedeniyle puzolanik aktiviteyi açıklayıcı bir model geliştirilememektedir. Bununla beraber, bu hususta ancak genel eğilimler açıklanabilir. Bunların bir kısmı aşağıda özetlenmiştir (Erdoğan ve diğ., 1999; Koçak, 2008);

- Diğer özellikler aynı kalmak üzere puzolanın bağladığı Ca(OH)_2 miktarının fazla olması, bu puzolanda aktif olan madde miktarının da fazlalığına işaret eder.
- Bir puzolanın kısa dönemdeki aktivitesi esas olarak özgül yüzey alanına (Blaine), buna mukabil uzun dönemdeki aktivitesi ise kimyasal ve mineralojik kompozisyonuna bağlıdır.
- Bir puzolanın bağladığı Ca(OH)_2 miktarı, puzolanın aktif fazlarının içerisindeki SiO_2 miktarı ile ilişkilidir.
- Belirli sınırlar dahilinde kireç-puzolan karışımlarında, kireç/puzolan oranının artması Ca(OH)_2 bağlanmasını artırır.
- Zeolitik puzolanlar, camsı puzolanlara göre genel olarak daha aktiftir.
- Farklı puzolanlarda bulunan camsı fazlar, farklı kireç bağlayabilme yeteneğine sahiptir.
- Puzolan-kireç karışımlarında ortamda su miktarının fazla olması, bağlanan kireç miktarını artırır.

2.2.4. Puzolanik Reaksiyon Ve Reaksiyon Ürünleri

Puzolanların ince öğütülmüş halde ve rutubetli ortamda kalsiyum hidroksit (CH) ile reaksiyonu, puzolanik reaksiyon olarak adlandırılır. Bir puzolanın CH ile davranışı, camsı bileşik miktarı ve incelik gibi puzolanın bazı özellikleri kadar, sıcaklık ve katkı malzemeleri gibi bazı dış faktörler ile de ilişkilidir (Aruntaş, 1996).

Kireç doğal puzolan tepkimesi sonucunda genel olarak kabul edilen puzolan reaksiyonlarının ürünleri aşağıda verilmektedir (Erdoğan, 1999).

- C-S-H formunda kalsiyum silikat hidrat,
- C_4ASH_x formunda kalsiyum alüminat hidrat, (X, 9-13 arasında değişken)
- Hidrate olmuş gehlenit, C_2ASH_8
- Kalsiyum karboalüminat, $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_{12}$

- Etrenjit, $C_3A.3CaSO_4.H_{32}$
- Kalsiyum alüminatmonosülfat, $C_4A.CaSO_4.H_{12}$

Bunlarla birlikte, bütün ürünler aynı zamanda bulunmayabilirler. Bulunmaları durumu kirecin kalsiyum hidroksit kullanılabilmesine, hidratasyon reaksiyonlarının derecesine, hidratasyon sırasında çevre koşullarına, puzolanın kimyasal ve mineralojik bileşenlerine bağlı olmaktadır (Aruntaş, 1996; Erdoğan, 1999).

2.2.5. Çalışmada Kullanılan Puzolan İle İlgili Genel Bilgi

Çalışmada kullanmış olduğumuz yapay puzolan sınıfında olan UK ile ilgili bazı temel bilgiler aşağıda verilmiştir.

UK; termik santrallerde elektrik üretimi sırasında kömürün yanması sonucu baca çıkışlarında elektro filtreler yardımı ile tutulan çok ince taneciklerden oluşmaktadır. Atık malzeme olarak ortaya çıkan, uçabilen ve çok ince taneli olan yapay puzolan sınıfındaki bu küllere, UK adı verilmektedir (Aruntaş, 2006).

UK'ler F ve C sınıfı olarak iki gruba ayrılmıştır. F sınıfı UK'ler, antrasit veya bitümlü kömürlerden elde edilen ve puzolanik özelliğe sahip olan $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$ (S+A+F) toplamı %70'in üzerinde olan küllerdir. C sınıfı UK'ler genellikle linyit veya düşük bitümlü kömürlerden elde edilen ve puzolanik özelliğinin yanı sıra kendiliğinden de bir miktar bağlayıcı özelliğe sahip S+A+F toplamı %50'nin üzerinde olan küllerdir. UK; %60-90 camsı bileşen içeren, çapları 1-200 μm arasında değişiklik gösteren, yoğunluğu, 2,1-2,7 g/cm^3 olan küresel şekilli ve gri renkli bir yapıya sahiptir (Aruntaş, 2006; Erdoğan 2010).

UK'nin inşaat sektöründe yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biri de çimento sanayisidir. UK'nin çimento yerine katkı malzemesi olarak kullanılması ile ekonomiklik permeabilite azaltması alkali agrega gelişiminin kontrolü, kimyasal direnç sağlanması, atıkların değerlendirilmesi ve betonun rötresini azaltması gibi avantajlar sağlanmaktadır. Ayrıca çimento ve betonda priz başlama ve priz sonu süresini katkı oranına bağlı olarak artırması gibi avantajları nedeniyle üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı bir malzemedir UK'nin hidratasyon üzerine etkileri kimyasal

kompozisyonuna, yüzey alanına ve kimyasal reaktivitesine (amorfl faz içeriğine) bağı olarak değişiklik göstermektedir (Koçak, 2008).

UK puzolanik özelliği olan ve betonun birçok özelliğini olumlu etkileyen değerli bir beton katkısıdır. UK küresel yapısı nedeniyle betonun islenebilme özelliğini iyileştirmekte, taze betonda su kusmayı (terleme) azaltmakta, betonun hidrasyon ısını azaltarak kütle betonu dökümüne imkan tanımakta, puzolanik reaksiyon sayesinde betonun uzun dönemli dayanımına katkıda bulunmakta, betonun geçirimsizliğini azaltmakta ve betonun iç ve dış kaynaklı yıpratıcı etkilere dayanıklılığını arttırmaktadır. Bu yararlı özellikleri UK'nin çimento ve beton üretiminde yaygın olarak kullanımına ve araştırmaların bu konu üzerinde yoğunlaşmasına yol açmıştır (Güçlüer, 2010).

UK'ler küresel bir yapıya sahip olduklarından su gereksinimini arttırmazlar ve düşük bir su-çimento oranı ile istenilen islenebilirlik sağlarlar. UK'ler sulu ortamda kireci bağladıkları için betonu dış etkilere daha dayanıklı yapar, su geçirimsizliğini azaltır. UK'ler sulu ortamda kireci bağlayarak ekstra tobermorit jellerinin oluşumunu sağlar. Bu jeller beton porozitesini azaltır, dayanıklılığını artırır (Güçlüer, 2010).

UK, çimento harcı ya da beton içerisinde katkı veya ikame malzemesi olarak kullanılmaktadır. Çimento yerine kullanılan UK sayesinde doğal kaynaklar korunmakta, CO₂ emisyonu azalmakta ve enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Ayrıca UK kullanılması ile alkali agrega gelişiminin kontrolü, çevresel etkilere karşı kimyasal direnç, hidrasyon ısı ve betonun rötresinin azalması gibi avantajlar sağlanmaktadır. Bu avantajları nedeniyle yaygın olarak kullanılan UK'ler betonun dayanım ve/veya dayanıklılık özelliklerini geliştirmektedir (Subaşı ve diğ., 2010).

UK'ler beton teknolojisinde ya çimento ile birlikte doğrudan betona katılarak, ya da betonda kum yerine kullanılabilirler. Çimento üretimi sırasında klinkere katılıp öğütülerek UK'li çimento olarak da değerlendirilebilirler. Kum yerine kullanıldığında özgül yüzey artarsa da kumdan az da olsa tasarruf sağlanır. UK'lerin puzolanik özellikleri de olduğundan bunları çimento yerine kullanmak daha avantajlıdır. UK'ler daha büyük özgül yüzey ve inceliğe sahip olduklarından bağlayıcı hacminin artmasını

ve çimentodan ekonomi sağlarlar. Araştırmalar ağırlıkça %20 oranında UK kullanılmasının beton basınç dayanımı açısından olumlu sonuçlar verdiğini göstermiştir (Güçlüer, 2010).

UK, normal, hafif ve giderek kullanımı yaygınlaşan hazır beton üretiminde gerek katkı gerekse ikame malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bundan başka UK, ön üretim ve ön gerilmeli beton elemanlarının yapımında da kullanılmaktadır (Güçlüer, 2010).

2.3. HAMMADDELERE UYGULANAN ANALİZLERE İLİŞKİN LİTERATÜR BİLGİSİ

2.3.1. X-Işınları Kırınımı Tekniği İle Yapılan Analiz

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar (ODTÜ Merkez Laboratuvarı, 2011).

2.3.2. Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi Tekniği ile Yapılan Analiz

Moleküler bağ karakterizasyonunu belirlemek için infrared (titreşim) spektroskopisi (IR) kullanılmaktadır. İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Bu hızlı, ekonomik ve yıkıcı olmayan bir fiziksel yöntemdir. IR tekniği hem kristal kafes tanımlamalarının fiziksel parametrelerinin kaynağı hem de numuneler arası saf deneysel nitel ilişkilerin açığa çıkarılması bakımından çok yönlü bir özelliğe sahiptir. Katı yüzeyindeki gaz ve sıvı adsorpsiyonunun incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Karakaya 1996; Gündüz, 1990).

Infrared tekniğinde, moleküllerdeki kimyasal bağların titreşim, eğilme, bükülme, sallanma gibi tüm hareketleri için gerekli olan enerji, infrared ışınların elektro manyetik enerjisinden absorplanır. Bu absorpsiyonlar sonucu elde edilen IR spektrumları, molekül içindeki fonksiyonel grupları gösterir. Burada ölçülen absorpsiyonlar pikler ile

ifade edilir. Infrared spektrumlar genellikle dalga numarası ile tanımlanır. Burada ölçülen absorbans, konsantrasyona ve numune kalınlığına doğrudan bağlıdır. Kimyasal bağlar C-H, C-C gibi aynı miktarda aynı şekilde enerji adsorplamaz. Pikler yapılarına bağlı olarak kuvvetli, orta ve zayıf, şekillerine bağlı olarak geniş, orta ve dar olarak tanımlanır. IR spektrumları, piklerin bulunduğu yere, yapılarına ve şekillerine göre incelenerek numunelerde malzeme cinsi tayin edilir. Pik boyu ve pik alanı ölçülerek standartlar ile karşılaştırmak suretiyle miktar tayini de yapılabilir (Sırımoğlu ve diğ., 2011).

Malzeme içindeki kimyasal olarak bağlı yapıların titreşimsel hareketleri infrared rejimde frekanslara sahiptir. İnfrared deneylerde radyasyon demetinin şiddeti (ışık frekansının birer fonksiyonu olarak) numune etkileşimi öncesi (I_0) ve sonrası (I) ölçülür. Frekansa karşılık I/I_0 diyagramı infrared spektrumu verir (İssi, 2005).

Bir madde monokromatik infrared ışın bandı ile aydınlatıldığında, moleküllerin titreşim hareketleri nedeniyle, infrared ışınlar az veya çok adsorbe edilirler. Deneylerde dalga boyu ile adsorpsiyon arasında çizilen grafik maddenin bir karakteristiğidir ve maddenin tanımlanmasında kullanılabilir. İnfrared ışınlarının dalga boyları 1000-300000 nm arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde, genellikle dalga boylan 2500-25000 nm arasında olan ışıklardan yararlanır. Bu aralığa yakın infrared ve infrared bölgesi denir. İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boyları ile değil, daha çok dalga sayılarıyla verilir. Dalga sayısı $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} (\text{cm}^{-1})$ dir. Buna göre yukardaki dalga boyları aralığı $\bar{\nu} = \frac{1}{2500} \cdot 10^{-7} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ ve $\bar{\nu} = \frac{1}{25000} \cdot 10^{-7} = 400 \text{ cm}^{-1}$ dir.

Dalga sayılan 400 cm^{-1} den daha küçük ışınların enerjileri rotasyon (dönme) enerjileri seviyesinde olduklarından dolayı havadaki moleküller tarafından bile kolaylıkla adsorbe edilirler (Karakaya, 1996; Gündüz, 1990).

Moleküler analizler Fourier transformlu kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) tekniği kullanılarak tanecik yüzeylerindeki molekül gruplarını tanımlamak için kullanılabilir. Bu amaçla yapılan çimento, katkılı çimento ve puzolanlarla ilgili çalışmalarda infrared spektrumu başlıca 4 geniş band bölgesinde değerlendirilebilir. Bunlar Si-Al, S, C ve

OH titreşim ve deformasyon bağlarındaki titreşim sayılarından oluşmaktadır. Bu dalga boyundaki titreşim sayıları aralarındaki farklar bölgesel olarak değerlendirilebilir (Puertas ve diğ., 2004).

FT-IR analizlerindeki birinci bölge 400-1100 cm^{-1} bölgesidir. Bu titreşim dalgaları Si (Si-O ve Si-O-Si) ve Al (Al-O, Al-O-Al) bağlarına karşılık gelmektedir. Çimentonun bileşenlerinden kalsiyum silikatlar 930, 1000-1010 cm^{-1} dalga sayılarında, kalsiyum ve karbon titreşimleri ise 2920-2930 ve 2850-2855 cm^{-1} dalga sayıları aralığında daha yoğundur. Bu kalsiyum silikat titreşimleri bütün çimentolarda görülmektedir. Fakat referans çimentoların titreşim bandları 1000-1010 cm^{-1} dalga sayısı aralığında daha yoğundur (Puertas ve diğ., 2003; Puertas ve diğ., 2004).

İkinci bölge ise S (kükürt) bölgesidir. S titreşim dalgaları üç bölgede (1100-1300, 1620-1685 ve 3100-3600 cm^{-1}) S-O bağı olarak görülmektedir. Bu bağlar çimento içeriğindeki alçı taşından kaynaklanmaktadır (Puertas, 2004; Gomes ve Ferreira 2005).

700-1500 cm^{-1} titreşim dalgaları üçüncü bölgeyi göstermektedir. Bu bölgede C (C-O) titreşim bağları vardır. Ancak ikinci bağlar 2500-3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında bulunmaktadır. Bu, çimentonun karbonasyonunun bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır (Karakaya, 2006; Varast ve diğ., 2005).

Su moleküllerini gösteren bölge ise dördüncü bölgedir. Bu bölgedeki titreşim ve deformasyon bağları (O-H) 3400-3450, 1620-1650 cm^{-1} dalga sayılarında bulunmaktadır. Bu bölgede katkısız çimento harç örneklerinde daha düşük dalga sayılarında (3409-3414 cm^{-1}) görülür. Bu susuz bileşiklerin varlığını göstermektedir. Bunun aksine PÇ harçlarında daha yüksek dalga sayılarında (3441-3446 cm^{-1}) oluşmakta ve daha az oranda susuz bileşikleri göstermektedir. Hidrate edilmiş çimentolarda portlandit ve tobermorite sırasıyla 3650 ve 3630 cm^{-1} dalga sayılarında görülmektedir (Varast ve diğ., 2005; Puertas ve Fernandez-Jimenez, 2003).

Bu bölgelerde oluşan dalga sayıları yardımıyla minerallerdeki moleküler bağ karakterizasyonu belirlenebilmektedir.

2.3.3. Termal Analiz

Simultane termal analiz (STA) sisteminde, iki veya daha fazla termal analiz tekniğinin aynı anda tek bir numune üzerine uygulanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu teknikler, fark esaslı termal analizler (DTA) ile termal gravimetri (TG) ya da fark taramalı kalorimetri (DSC) ve termal gravimetri (TG) şeklinde yapılabilir (Koçak, 2008).

DTA, farklı sıcaklıklarda numuneler arasında yapılan ve numunelerin ısıtılarak kontrollü (denetim) olarak ölçüldüğü bir analiz metodudur. Denetim genellikle, sıcaklık aralığı üzerinde çalışıldığında tepki vermeyen toz alüminaya benzer asal maddelerle yapılır. Eğer belirli bir sıcaklıkta bir numune reaksiyona uğrarsa, numune reaksiyon ısıyı yayarak (ekzotermik) ya da ısı alarak (endotermik) kendi sıcaklığı artacak ya da denetime bağlı olarak azalacaktır. Bir termokupü (ısı çifti) göz önüne alınan sıcaklık farkı kaydedilmek üzere her maddenin sıcaklığını ölçer. Hidratasyon sırasında çimento bileşiminin dönüşümünün izlenmesi için DTA idealdir. DTA, TGA ile aynı anda uygulanabilir (Kosmatka ve diğ., 2003).

DTA, uzun zamandan beri kil mineralleri, karbonatlar, sülfatlar ve zeolitler gibi minerallerin tanımlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca bu yöntemle çimentoyu oluşturan ana bileşiklerin, hidratasyonda ısının etkisiyle birlikte meydana gelen dönüşümleri de izlenebilmektedir. DTA'da reaktif numune ile reaktif olmayan referans madde arasındaki ısı farkı ($^{\circ}\text{C}$) zamanın fonksiyonu olarak belirlenmekte ve tepkimelerin sıcaklıkları, termodinamiği ve kinetiği hakkında önemli bilgiler vermektedir. TG ise, sıcaklığın fonksiyonu olarak gaz ayrılması veya adsorpsiyonu nedeniyle yoğun fazların oluşumu veya ağırlık kaybının belirlenmesini sağlamaktadır (Karakaya, 2006).

Termo-gravimetrik analiz (TGA) belirli miktarda numunenin (20-25 mg) belirli bir hızda ısıtıldığında numune ağırlığında meydana gelen değişikliği ölçerek, ısı ile bozulan fazların miktarlarını tespit edebilmeye olanak tanıyan bir ısı analiz yöntemidir ve sertleşmiş çimento sistemlerindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in ölçülmesinde sıkça başvurulan bir metottur (Turanlı ve diğ., 2005-2007).

TGA, kontrol edilen oranlarda ısıtmalı olarak numunenin kütlesini ölçen bir tekniktir. Numunenin ağırlık değişimi, numunenin bileşimine, sıcaklığa, ısıtma hızına ve fırındaki gazın tipine bağlıdır (hava, oksijen, nitrojen, argon ya da diğer gazlar). Belirli bir sıcaklıktaki kütledeki değişim belirli bir kimyasal bileşiğin durumunu tanımlar. Ağırlık değişimi büyüklüğü numunedeki bileşimin miktarını gösterir. Numunenin serbest suyu buharlaşır, numunenin kütlesi azalır, sıcaklık da oda sıcaklığından yaklaşık 100 °C ye yükseltilir. Hidratasyon ürünlerinde ve özellikle alümine hidratlardaki suya bağlı olarak numune ayrıca bir miktar su kaybedecektir. 100 ile 400 °C arasında, hidratasyon ürünlerinde bağlı olan su, ilk olarak C-S-H jelde, alümine hidratlardaki kalan su ile birlikte kaybolur. Yaklaşık 400 ile 500 °C arasında, kalsiyum oksit (katı) ve su buharına ayrılan kalsiyum hidroksit göreceli ağırlık farkını sağlar. Numunede başlangıçta mevcut olan kalsiyum hidroksitin ne kadar olduğunu belirlemek için bu ağırlık kaybı miktarı kullanılabilir. 500 °C üzerinde, eklenen suyun küçük bir miktarı hidratasyon ürünlerinden kaybolabilir. Karbonatlı fazlar 800 °C civarında karbondioksit kaybeder. Belirlenen kalsiyum hidroksit miktarı ve TGA hidratasyon derecesinin bir göstergesidir ki bir model olarak yerini almıştır. Puzolanik reaksiyondan dolayı kalsiyum hidroksitin kaybolmasının izlenmesi ile puzolanların reaktivitesi değerlendirilebilir (Amalia ve diğ., 2011).

Diferansiyel termal analizde bir numune ile diğer standart başka bir numune aynı anda ısıtılarak veya soğutularak arada oluşan sıcaklık değişimi sıcaklığa veya zamana bağlı olarak bir diyagrama dökülür. Bu diyagramda ısı alan (endotermik) ve ısı veren (ekzotermik) bölgeler çeşitli amaçlar doğrultusunda analiz edilen numune için parmak izi niteliği taşıyabilir. DTA diyagramları ile dekompozisyon sıcaklıkları, kristalin faz değişimleri, kimyasal değişimler hakkında bilgi elde etmek mümkündür. Termo gravimetrik analizde ise yine sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı (% olarak) zaman ve sıcaklığın birer fonksiyonu olarak incelenebilir (İssi, 2005).

DSC sıcaklığın fonksiyonu olarak termal tepkimelerle bir numuneden çıkan veya numune içinden geçen ısı akışı arasındaki farkı ölçmektedir. DSC olarak tanımlanan bu yöntem kalorimetri olarak isimlendirilen analizin farklı bir grubudur. Kalorimetri bir maddenin spesifik ısı veya termal kapasitesini ölçer ve DTA ile yakın bir ilişkisi vardır.

DSC, her ikisi de kontrollü şekilde ısıtılan numune ve referans madde arasındaki sıfır sıcaklık farkını tespit etmek için gereken enerji miktarını ölçmektedir (Karakaya, 2006).

DSC ve DTA eğrileri birbirine benzemektedir. Isıtma işlemi sırasında numunede endotermik ve ekzotermik tepkimeler oluşur. Endotermik reaksiyonda numune enerji almakta, ekzotermik reaksiyonda ise enerji vermektedir (Karakaya, 2006).

STA ile ilgili yapılan daha önceki termal analiz testleri PÇ, mineral katkı ve kimyasal katkı çimento harcında meydana gelen temel reaksiyonların, genel olarak aşağıdaki sıcaklık aralıklarında meydana geldiklerini göstermektedir (Koçak, 2008).

0-100 °C: Gözeneklerdeki kimyasal ve fiziksel suyun dehidratasyonu (endotermik),

100-450 °C: Kalsiyum silikat hidrat (C-S-H), kalsiyum alümina silikat hidrat (CASH, etrenjit), alüminat, alüminasilikat ve diğer hidratların dehidratasyonu (endotermik),

450-580 °C: CH (Ca(OH)₂)'in dehidroksilasyonu (endotermik),

750-825 °C: CaCO₃'ün dekarbonasyonu (ekzotermik).

2.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkanının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope “SEM”) 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir (Gaziantep Üniversitesi Taramalı Elektron Mikroskobu Laboratuvarı, 2011).

Optik mikroskobun yetersiz kaldığı büyütmelerde doğrudan başvurulmuş inceleme yöntemidir. Taramalı elektron mikroskobunda numune üzerine gönderilen elektron

demeti numune ile etkileşime girerek değişik sinyaller oluşturur. Bu sinyaller (ikincil elektronlar, geri yansıyan elektronlar, x ışınları v.b.) uygun detektörlerle toplanarak görüntü eldesinin yanı sıra elementel bilgi de sağlanabilmektedir (İssi, 2005).

Taramalı Elektron Mikroskopunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir (İ.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2011).

Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan detektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Amalia ve diğ., 2011).

2.3.5. Zeta Potansiyel

Üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı puzolanik malzemelerin çimento ile uyumlarının tanımlanabilmesi açısından en önemli faktörlerden biri, malzemelerin yüzey yüklerinin bilinmesidir. Puzolanların büyük bir bölümünü oluşturan mineraller polar sulu ortam ile temasa geçtiklerinde yüzeylerinde yükler oluşmaktadır. Bu yükler mineral yüzeylerindeki iyon dağılımını etkilemektedir. Aynı yüklü iyonlar itilirken, farklı yüklü iyonlar yüzeye doğru çekilmektedir. Böylece biri mineral yüzeyinde diğeri

de sulu fazda olmak üzere iki tabaka şeklinde elektriksel çift tabaka oluşmaktadır. Bu tabakada yani mineral yüzeyinde bulunan iyonlar, mineral ile birlikte hareket etmekte ve aynı zamanda hidrate olmaktadır. Bu tabakada ölçülen potansiyel zeta potansiyel olarak tanımlanmaktadır. Zeta potansiyel her ne kadar yüzey potansiyeline eşit olmasa da, yüzey potansiyeli hakkında çok önemli değerler vermekte ve çimento biliminde kullanılmaktadır (Uçar ve diğ., 2010).

Stern potansiyeli ($\delta \psi$) doğrudan ölçülemediğinden dolayı, elektrokinetik ölçümlerden yararlanılarak tahmin edilebilmektedir. Elektrokinetik özellikler, elektriksel çift tabakanın çözelti kısmında; mineral tarafındaki sabit tabaka ile diğer hareketli dağılmış iyonlar tabakasını ayıran kayma yüzeyi üzerindeki potansiyel büyüklüğüne bağlıdır. Yüklü mineral tanecikleri ile etrafındaki sulu çözeltinin birbirlerine göre hareketlerinde, çözelti-tane arasındaki kayma yüzeyindeki ölçülebilen potansiyele “Elektrokinetik Potansiyel” veya “Zeta Potansiyel” denir (Koçak, 2008).

Su içerisinde belli bir yük kazanan tane, süspansiyon içerisindeki karşı yükteki iyonları çekmektedir. Buna bağlı olarak yüklü tanenin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi ve dışı doğru yayılmış bir yüzey oluşmaktadır. Tane yüzeyi ile bu yüzeye adsorblanmış iyon tabakası, kondansatörün tabakalarına benzediği için bu yapıya “elektriksel çift tabaka” denilmektedir (Uçar ve diğ., 2010).

Zeta potansiyel, elektriksel çift tabakanın kontrol altında tutulabildiği ve deneysel olarak ölçülebildiği bir büyüklüktür. Özellikle kolloidal sistemlerde, flokülasyon, koagülasyon ve stabilite, flotasyonda reaktiflerin adsorbsiyonu, hava kabarcıklarının mineral tanelerine yapışması olaylarının açıklanması ve zeta potansiyeline göre korelasyonları her zaman yapılmaktadır (Shaw, 1970; Fuerstnau ve Chander, 1985).

Zeta potansiyel aşağıdaki yöntemlerden birisi ile kontrol altında tutulabilir (Adamson, 1967).

- Farklı iyonların konsantrasyonlarının ve değerliklerinin etkisi zeta potansiyel, elektrolit konsantrasyonu (elektriksel çift tabaka kalınlığının azalmasından) ve eklenen katyonların değerliliği arttıkça, düşer.

- Potansiyel belirleyen iyonlar zeta potansiyel doğrudan yüzey elektrik yüküne ve bu da potansiyel belirleyen iyonların miktarına bağlı olduğundan, bu iyonların ilavesiyle zeta potansiyelin hem işareti hem de yükü kolaylıkla değiştirilebilir.
- Aynı değerlikli iyonların atomik çapı aynı değerliliğe sahip iyonlarda atomik yarıçap arttıkça zeta potansiyel düşer.
- Hidrojen iyonu, yüksek değerlikli iyonlar ve kompleks organik katyonlar kuvvetli olarak zeta potansiyeli azaltır ve hatta çok düşük konsantrasyonlarda bile işaretini değiştirir.
- Yüzey aktif maddelerin zeta potansiyele etkisi çok belirgindir.

2.3.5.1. Elektrokinetik Olay ve Zeta Potansiyelin Ölçülmesi

Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen çözeltinin birbirine göre hareketi elektrokinetik olaylara neden olmaktadır. Elektrokinetik, elektriksel çift tabakanın hareketli kısmını yüzeyden ayırmaya girişildiği zaman meydana gelen dört olayla ilgilidir.

Elektriksel alan yüklü yüzeye uygulandığı zaman, elektriksel çift tabakanın her iki tabakasında da bir kuvvet oluşmaktadır. Yüklü yüzey ve buna bağlı olan kısımlar elektrik alanına paralel hareket etme eğiliminde iken elektriksel çift tabakanın hareketli kısmındaki iyonlar ise buna zıt yönde net bir yer değiştirme göstermektedirler. Bu sırada çözeltinin kendisi de iyonlarla beraber hareket ederek, bir akışa neden olmaktadır. Bunun tersi olarak da, eğer elektriksel çift tabakanın yüklü yüzey ve dağılmış iyonlar tabakası birbirine bağlı olarak hareket ettirilirse bir elektrik alanı oluşur. Burada mineral tanelerinin hareketi veya oluşan elektrik alanı, dört elektrokinetik olayı meydana getirmektedir (Uçar, 1995; Uçar, 2004). Bunlar:

Elektroforez; eğer sistemde yüklü parçacıklar sıvı içerisinde asılı halde duruyorlarsa ve sisteme bir elektrik alanı uygulanırsa, parçacıklar hareketsiz sıvı içerisinde hareket ederler. Buna “elektroforez” denir. Şiddeti bilinen bir elektrik alanı içerisindeki yüklü parçacığın hızının ölçülmesi, parçacığın net elektrik yükü veya yüzey potansiyeli hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

Elektroosmoz; uygulanan elektrik alana göre sıvının, yüklü ve hareketsiz kapileri veya poroz tıkaç formundaki katıdan geçerek hareket etmesi olayıdır. Sıvı hareket hızının

ölçülmesi ile sabit duran yüklü duvarın net elektrik yükü veya elektrik potansiyeli hakkında bilgi elde edilir.

Akma potansiyeli (Streaming potential); elektrolitin bir kapiler veya poroz tıkaç içerisinde geçişe zorlanmasıyla oluşur. Kapiler veya tıkaç net bir yük taşır ve akışla birlikte potansiyel farkı oluşur. Bu potansiyel yükün (şarjın) ters iletkenlik, iyon difüzyonu ve daha az olarak elektroozmosiz tarafından mekanik taşınmaya karşı çıkar. Bir galvanometre aracılığı ile kapilerin veya poroz tıkaçın uçları arasındaki potansiyel farkı ölçülerek yüzeydeki elektrik yükü ve potansiyeli hakkında bilgi edinilir.

Çökme potansiyeli (Sedimentation potential); yüklü parçacıkların gravite veya santrifüj kuvvetin etkisi altında hareketsiz sıvı içerisinde çökmesi ile oluşan potansiyel farkıdır.

Minerallerin zeta potansiyellerinin ölçülmesinde, yukarıdaki elektrokinetik tekniklerden en çok kullanılanı elektroforez yöntemidir. Bu yöntemde mineral süspansiyonu veya kolloid madde bir elektroliz cihazında elektrolit olarak kullanılmaktadır. Cihaza elektrik akımı verildiği zaman süspansiyondaki taneler yüklerine göre çözelti içindeki elektrik alanında hareket etmektedir. Hareketin hızı ve yönünden yararlanarak elektrokinetik potansiyeli (zeta potansiyeli) ve yüzey elektrik yükünün işaretini belirlemek mümkündür (Uçar, 1995; Uçar, 2004).

Mineral tanelerinin elektroforetik hareketliliği, makro elektroforez ve mikro elektroforez adı verilen iki yöntem ile bulunabilir. Makro elektroforetik metoda göre çalışan cihazlardan en gelişmiş olanı Tseliuz cihazıdır. Bu cihazda U şeklinde tüpün alt kısmına elektroforetik hareketliliği ölçülecek çözelti, onun üzerine de tüpün her iki ucuna da olmak üzere çözelti ile aynı iletkenliğe sahip saf bir sıvı ilave edilir. Bu sıvı içine her iki uca birer platin elektrot daldırılır ve elektrotlara bir potansiyel farkı uygulandığında saf sıvı-çözelti sınırının, çözeltideki taneciklerin hareketine göre anoda veya katoda hareket ettiği görülür. Bu yöntemle kolloid taneciklerinin yük işaretleri belirlenir ve hareketin hızından zeta potansiyeli de hesaplanabilir (Uçar, 1995; Uçar, 2004).

Mineral taneleri kararlı bir süspansiyon halinde ve mikroskop altında görülebilecek durumda ise parçacıkların elektroforetik hareketliliği doğrudan doğruya mikro elektroforez cihazı ile ölçülebilir. Mikro elektroforez cihazı, bir mikroskobun görüş alanına yerleştirilmiş yatay durumdaki ince yassı bir cam hücreden oluşur. Hücrenin her iki ucunda platin elektrotlar bulunur. Platin elektrotlar $0,001-0,01 \text{ mol/dm}^3$ konsantrasyona kadar uygundur. Aksi halde Cu/CuSO_4 veya Ag/AgCl elektrotları kullanılarak gaz oluşumu engellenebilir (Uçar, 1995; Uçar, 2004).

10 μm 'nin altına öğütülmüş mineral tanelerinden belirli bir miktar alınarak belirli bir miktar suyun içerisine aktarılıp, pH'sı ayarlanır. Bu sırada çözünme olmaması gerekir, eğer çözünme varsa denge oluncaya kadar bekletilir. Hazırlanan süspansiyon cam hücreye doldurulup hücre alettaki yerine konur ve elektrotlar da bu hücredeki yerlerine hava kabarcığı kalmayacak şekilde takılır. Hücre aydınlatılarak mikroskopta görüş alanı saptanır. Bu sırada hücre içerisinde tane çökmesinin olup olmadığı kontrol edilir. Çökme ancak iri tane olması durumunda söz konusudur. Elektrotlardan potansiyel ancak solüsyonun sabit olması durumunda verilebilir. Eğer solüsyon dengede değilse bir süre beklenerek dengeye gelmesi sağlanır. Elektrotlar aracılığı ile sisteme belirli bir potansiyel uygulandığında hücredeki kolloidal taneler yüzeylerindeki net elektrik yükünün tersi işareti taşıyan elektrot yönünde hareket ederler. Hareketin hızı, mikroskobun okülerinde bulunan, bir aralığı 50 μm olan retikül çizgilerinden, tanenin kat ettiği yol ve alete bağlı kronometre ile de bu yolu katediş zamanı ölçülerek bulunur (Uçar, 1995; Uçar, 2004).

Sisteme potansiyel uygulandığında, yüklü tanecikler hareket ederken genellikle belli bir yüzey yüküne sahip olan cam tüp hücreye bağlı olarak (elektroosmoz nedeniyle), sıvı da hareket eder. Tüp civarındaki sıvı akışı hücre tamamen kapalı olduğundan ters yönde bir akış ile dengelenir. Böylece sıvı akımıyla birlikte tanelerde hareket eder. Ters yöndeki akış hızı tüpün merkezinde maksimumdur ve tüpün içinde parabolik bir değişim gösterir. Bu parabol üzerinde öyle bir yer vardır ki her iki yöne doğru olan sıvı akışı birbirini dengeleyerek elektroosmozun etkisini yok ederek akış hızını sıfır yapar. İşte bu noktaya hareketsiz seviye (stationary level) denir. Hücrenin yapısına göre bu seviye değişmektedir. Silindirik bir hücre için bu seviye hücre duvarından itibaren hücre iç çapının %14,6'sı kadar mesafede iken, dikdörtgen kesitli bir hücre için genişliğin

%20,4'ü kadar mesafededir. İşte tüp içerisinde gözlenen taneciğın ölçülen hızının elektroosmozdan etkilenmemesi için tüm ölçümlerin bu seviyede yapılması gereklidir. Bu seviyeye, cihazda bulunan mikrometrik vida yardımıyla ayarlama yapılır. Bu şekilde en az 10 ölçüm yapılır. Yapılan bu ölçümlerden uç değerler atılarak, bulunan ortalama zamandan tanelerin hızı bulunur (Uçar, 1995; Uçar, 2004).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

Çalışmada, TS EN 197-1 standardına uygun Bolu Çimento fabrikası tarafından üretilen CEM I 42,5 R (PÇ 42,5) tipi çimento kullanılmıştır (TS EN 197-1, 2002).

Puzolanik malzeme olarak Zonguldak Çatalağzı Termik Santralinden temin edilen F tipi UK kullanılmıştır.

Harç numunelerinin hazırlanmasında TS EN 196-1' e uygun olarak Set Trakya Çimento Sanayi tarafından üretilen standart kum ve Zonguldak ili Ereğli ilçesi şehir şebeke suyu kullanılmıştır (TS EN 196-1, 2002).

3.2. YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri standart çimento deneyleri ve yapısal (XRD, STA, FT-IR ve SEM) analiz teknikleri kullanılarak incelenmiş ve ayrıntılı olarak sunulmuştur.

3.2.1. Fiziksel Analizler

Fiziksel analizlerde tane boyut dağılımı, özgül yüzey alanlarına ve özgül ağırlıkları belirlenmiştir.

3.2.1.1. Tane Boyut Analizi

Çimento ve UK'nin tane boyut analizleri Malvern Hydro 2000 G marka cihaz ile yaş metot uygulanarak Kütahya Porselen AŞ'de yapılmıştır.

3.2.1.2. Özgül Yüzey Tayini

Özgül yüzey tayini Toni Technic marka 6565 model Blaine cihazı ile TS EN 196-6 “Çimento Deney Metotları” standardına göre Ereğli Lafarge Çimento’da yapılmıştır (TS EN 196-6, 2000).

Deney numunesi miktarı TS EN 196-6 “Çimento Deney Metotları” standardına göre belirlenerek deney, etüvde kurutulmuş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir (TS EN 196-6, 2000).

3.2.1.3. Özgül Ağırlık Tayini

Özgül ağırlıkları Quantachrome marka MVP-3 model piknometre cihazı ile Ereğli Lafarge Çimento’da belirlenmiştir.

3.2.2. Kimyasal analizler

Çimento, katkı çimento ve puzolanların kimyasal analizleri (XRF) ARL marka 8680 S model X-Ray spektrometresi ile TS EN 196-2’e göre Ereğli Lafarge’da yapılmıştır. Puzolanların reaktif SiO₂ (RS) deneyi ise TS EN 196-2’e göre yapılmıştır.

3.2.3. Molekül yapı analizleri

Referans çimentoların, UK ve hidrasyon sonrası elde edilen örneklerin kafes ve moleküler yapısının belirlenmesi için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri yapılmıştır.

Bu testler Bruker marka Vertex 70 model FT-IR cihazı kullanılarak D.P.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analiz için yaklaşık 1 mg numune 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ATR cihazı ile ölçülmüştür.

3.2.4. Mineralojik analizler

Referans çimentoların, UK ve hidratasyon sonrası elde edilen örneklerin mineralojik analizi, Rikagu marka miniflex model XRD (X-Işınları difraksiyonu) cihazı ile Cu K_α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak 10-70° açı aralığında 1°/dk çekim hızı ile D.P.Ü. Seramik Mühendisliği laboratuvarında tespit edilmiştir.

3.2.5. Elektrokinetik Analizler

Hammaddelerin elektrokinetik (zeta) potansiyelleri mikroeletroforez adı verilen teknik kullanılarak ölçülmüştür. Mikroeletroforez tekniğinde, bir kapiler içerisindeki süspansiyon ortamında bulunan parçacıkların elektriksel bir alanda göç etme hızından yararlanılmaktadır. Elektroforez hücresi adı verilen bu kapilerin iki ucuna yerleştirilmiş elektrotlara bağlı bir güç kaynağı yardımıyla, kapiler içerisinde bir elektriksel alan oluşturulmaktadır. Kapiler içerisine transfer edilmiş süspansiyon içerisindeki kolloidal taneciklerin hareketi, mikroskop yardımıyla izlenerek, elektroforetik mobilite (hareketlilik) bulunmaktadır. Buradan da zeta potansiyeli schmulowski denklemi kullanılarak doğrudan alet tarafından belirlenmektedir. Bu amaçla, Zeta-Meter System 3.0 + marka zeta potansiyel ölçüm cihazı kullanılmıştır. Elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi için hammaddeler, agat havanda 10 µm boyutunun altında kalacak şekilde öğütülmüştür.

Zeta potansiyel ölçümü için agat havanda ile iyice öğütülen bütün hammaddelerden 0,5 g numuneler alınarak, ayrı ayrı beherler içindeki 50 ml saf su içine konmuş ve 10 dk karıştırılarak HCl ve NaOH çözeltileri ile pH'leri ayarlanmıştır. Ayrıca betonun pH'sinin de 11-13 arasında olduğu dikkate alınarak çimento örneklerinin pH'si bu değerlerde tutulmaya çalışılmıştır. Daha sonra iri tanelerin çökmesi için 5 dk dinlendirildikten sonra zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Çalışılan her pH değerinde yeteri kadar (min. 10) tanenin hareket hızlarına göre cihazın mikro işlemcisi tarafından Smoluchowski denklemine göre hesaplanarak ζ potansiyel değerlerine dönüştürülmüş ve cihaz tarafından ortalama zeta potansiyel değerleri belirlenmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Karıştırma esnasında karışımın sıcaklığı 20±2 °C olarak ayarlanmıştır.

Minerallerin zeta potansiyel ölçümleri D.P.Ü. Maden Mühendisliği Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

3.2.6. Mikroyapı Analizleri

Hidratasyon sonrası elde edilen referans ve katkılı çimento hamurlarının 28. gündeki mikro yapı çalışmaları farklı büyütme oranlarında JEOL marka JSM 6060LV model değişken basınçlı tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılarak Fatih Üniversitesi Bio-nanoteknoloji laboratuvarında yapılmıştır.

3.2.7. Termal Analizler

Hidratasyon sonrası elde edilen örneklerin simultane termal analizleri (diferansiyel termal “DTA” ve termal gravimetri “TG”) 20 °C/dk ısıtma hızı ile 1000 °C maksimum sıcaklığa çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerde azot gazı ve yaklaşık 50 mg'lık örnekler kullanılmıştır. STA'ler Perkin Elmer marka S II model cihaz kullanılarak D.P.Ü. Seramik Mühendisliği laboratuvarında belirlenmiştir.

3.2.8. Hidratasyona Tabi Tutulacak Çimento Hamuruna Ait Örneklerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılacak olan referans ve katkılı çimentolar, 20'şer g ağırlıklarda ayrı ayrı tartılarak su/çimento oranı kıvam suyu miktarları esas alınarak hazırlanmıştır. 28 gün hidratasyona tabi tutularak referans ve UK ikameli çimento hamuru örnekleri oluşturulmuştur. Örnekler hidratasyon sürelerine göre kalıplardan çıkarılarak 2 saat süre ile 60 °C'de etüvde bekletilmiş ve hidratasyon sonrası sertleşen numuneler daha sonra agat havanda toz haline getirilmiştir. Her analiz için bu işlem bütün örnekler için ayrı ayrı yapılmıştır.

3.2.9. Standart Kıvam Tayini

Deney TS EN 196-3 “Çimento Deney Metotları – Bölüm3: Priz Süresi ve Genleşme Tayini” standardına göre 20±2 °C oda sıcaklığında ve bağıl nemi %65 olan bir laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir (TS EN 196-3, 2002). 500 gram numune için belirlenen ikame oranında UK ve çimento 1 gram doğrulukla tartılarak ve karışım suyu

başlangıç olarak toplam numune ağırlığının %25'i kadar alınarak dereceli mezürle ölçülmüştür. Vicat aletine sonda takılarak vicat halkası (kalıp) ve taban camı ince yağ ile yağlanarak ve sonda cam levha üzerine indirilerek vicat aletinin göstergesi sıfıra ayarlanmıştır. Karıştırma kabına karışım için hazırlanan su katılarak 5-10 saniye içerisinde temsili 500 gramlık numune suyun içerisine boşaltılmıştır. Boşaltma işlemi sonunda kronometre düşük hızda 90 saniye süreye ayarlanarak karıştırma mikseri çalıştırılmış ve 90 saniye sonunda karıştırma mikseri durdurularak 15 saniye dinlendirilmiştir. Uygun bir kazıyıcı ile karıştırma kabının iç çeperlerine yapışan hamur sıyrılarak karışıma eklenmiş ve mikser tekrar düşük hızda 90 saniye çalıştırılarak 180 saniyelik karıştırma işlemi tamamlanmıştır. Hiçbir sıkıştırma veya vibrasyon yapmadan daha önce yağlanmış ve cam levha üzerine yerleştirilmiş vicat halkasına çimento hamuru yerleştirilmiş, kalıbın üstüne taşan çimento hamuru fazlalığı düzgün bir şekilde spatül yardımıyla alınmıştır. Vicat kalıbı ve taban plakası sondanın altında merkezlenecek şekilde cihaza yerleştirilerek sonda hamur ile temas edinceye kadar yavaşça indirilmiştir. Sonda serbest bırakılarak kendi ağırlığı ile hamurun merkezine girmesi sağlanmış ve batma işlemi tamamlandığında sondanın alt yüzü ile taban plakası arasındaki mesafenin okuması yapılmıştır. Her batırma işleminden sonra sonda temizlenerek, kıvam için gerekli olan su miktarının tayini için sondanın cam levhaya olan uzaklığı 6 ± 1 mm oluncaya kadar su artırılarak ya da azaltılarak deneye devam edilmiştir. Mesafenin 6 ± 1 mm okunduğu durumda su miktarı, kıvam için gerekli su miktarı olarak kaydedilmiştir.

3.2.10. Priz Başlama ve Sona Erme Süresinin Tayini

Deney TS EN 196-3 “Çimento Deney Metotları – Bölüm3: Priz Süresi ve Genleşme Tayini” standardına göre 20 ± 2 °C oda sıcaklığında ve bağıl nemi %65 olan bir laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir (TS EN 196-3, 2002). 500 gram numune için belirlenen ikame oranında UK ve çimento 1 gram doğrulukla tartılarak ve kıvam deneyinde bulunan karışım suyu miktarı dereceli mezürle ölçülmüştür. Vicat aletine iğne takılarak vicat halkası (kalıp) ve taban camı ince yağ ile yağlanmış, iğne cam levha üzerine indirilerek ve vicat aletinin göstergesi sıfıra ayarlanmıştır. Karıştırma kabına karışım için hazırlanan su katılarak 5-10 saniye içerisinde temsili 500 gramlık numune suyun içerisine boşaltılmıştır. Boşaltma işlemi sonunda kronometre düşük hızda 90 s

süreye ayarlanarak karıştırma mikseri çalıştırılmış ve 90 s sonunda karıştırma mikseri durdurularak 15 s dinlendirilmiştir.

Uygun bir kazıyıcı ile karıştırma kabının iç çeperlerine yapışan hamur sıyrılarak karışıma eklenmiş ve mikser tekrar düşük hızda 90 saniye çalıştırılarak 180 saniyelik karıştırma işlemi tamamlanmıştır. Hiçbir sıkıştırma veya vibrasyon yapmadan daha önce yağlanmış ve cam levha üzerine yerleştirilmiş vicat halkasına çimento hamuru yerleştirilerek kalıbın üstüne taşan çimento hamuru fazlalığı düzgün bir şekilde spatül yardımıyla alınmıştır. Vicat kalıbı ve taban plakası cihaza yerleştirilerek hamur ile temas edinceye kadar yavaşça indirilmiş, iğne serbest bırakılarak kendi ağırlığı ile hamurun içerisine girmesi sağlanmış ve batma işlemi tamamlandığında iğnenin alt yüzü ile taban plakası arasındaki mesafenin okuması yapılmıştır. Her batırma işleminden sonra iğne temizlenmiştir. Aynı numuneye batırılma işlemleri, iğnenin hamura batırıldığı noktalar arasındaki ve kalıp kenarından olan mesafe en az 10 mm olacak şekilde ayarlanarak 10 dakika aralıklarla tekrarlanmıştır. Deneye başlandığı andan itibaren iğne ile taban plakası arasında okunan mesafe 4 ± 1 mm oluncaya kadar geçen süre en yakın 5 dakikaya yuvarlatılarak priz başlangıç süresi olarak kaydedilmiştir.

Priz başlama süresi tespit edilen numune ile dolu vicat halkası ters çevrilerek taban plakası ile temas eden yüzey üste getirilerek priz sona erme süresi tayini yapılmıştır. Küçük batmaların doğru şekilde gözlemlenebilmesi için vicat iğnesi bağlantı halkası ile tutturulmuş, priz başlama süresinin tayinindeki işlemler uygulanarak batırma işlemi 15 veya 30 dakika aralıklarla tekrarlanmıştır. Deneye başlandığı andan itibaren iğnenin ilk 0,05 mm kadar hamura battığı ana kadar geçen süre en yakın 15 dakikaya yuvarlatılarak priz sona erme süresi olarak kaydedilmiştir.

3.2.11. Hacim genleşmesi tayini

Deney TS EN 196-3 “Çimento Deney Metotları – Bölüm3: priz süresi ve genleşme tayini” standardına göre 20 ± 2 °C oda sıcaklığında ve bağıl nemi %65 olan bir laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir (TS EN 196-3, 2002). İki adet Le Chatelier kalıbı ve cam levha yağlandıktan sonra kalıplar cam levhalar üzerine yerleştirilmiştir. Standart kıvam deneyinde belirlenen UK ve çimento miktarı kullanılarak iki adet temsili numune hazırlanmıştır. Doldurma sırasında kalıbın yarık kısmının açılmaması için uçlar bir pul

ya da ip ile bağlanmıştır. Hazırlanan hamur kalıbın içine sıkıştırma veya vibrasyon uygulaması yapılmadan doldurulmuş ve kalıbın üst yüzeyi bir spatula ile kenar seviyesinde düzeltilmiştir. Daha sonra kalıbın üstüne cam levha ve ağırlık yerleştirilerek rutubet dolabında $24\pm 0,5$ saat muhafaza edilmiştir. $24\pm 0,5$ saat sonra ipler ve pullar çözüldükten hemen sonra çubuk uçları arasındaki açıklık 0,5 mm hassasiyetle ölçülmüştür. İkinci ölçüm için kalıplar üzerindeki cam levha kaldırılarak kalıbın çubukları yukarıya gelecek şekilde kaynatma suyuna daldırılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalıpların bulunduğu su ile dolu kaynatma kabı 30 ± 5 dakika içinde kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmış, kaynama sıcaklığına ulaşıldıktan 3 saat ± 5 dakika sonra kalıpların çubuk uçları arasındaki açıklık 0,5 mm hassasiyetle ölçülmüştür. Üçüncü ölçüm için kalıplar kaynatma kabından alınarak laboratuvar ortamında 20 ± 2 °C de soğumaya bırakılmış daha sonra çubuk uçları arasındaki açıklık 0,5 mm hassasiyetle ölçülmüştür. En son olarak da üçüncü ve birinci okumaların farkı alınarak mm cinsinden toplam hacim genişmesi kaydedilmiştir.

3.2.12. Basınç Dayanımı Deneyleri

UK ikameli çimento harç örneklerinin (40x40x160 mm) hazırlanması; Deney TS EN 196-1 “Çimento Deney Metotları – Bölüm1: Dayanım tayini” standardına göre 20 ± 2 °C oda sıcaklığında ve bağıl nemi %65 olan bir laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir (TS EN 196-1, 2002). Referans ve %5, 10, 15, 20, 25 UK ikame oranlarına sahip her bir grup numune için su/çimento oranı 0,50 olarak belirlenerek malzeme miktarları hazırlanmıştır. Çimento kalıpları temizlenerek yağlanmış ve mikser çalışmaya hazır duruma getirilerek, belirlenen su karıştırma kabı içerisine konularak üzerine UK ve çimento ilave edilmiştir. Bu işlemin hemen ardından mikser düşük hızda çalıştırılarak ve 30 saniye sonunda 1350 gram referans kumu 30 saniye içerisinde karışıma sürekli olarak ilave edilmiştir.

Ardından mikser yüksek hızda ayarlanarak karışıma 30 saniye daha devam edilmiş ve toplam 1 dakika 30 saniyelik süre sonunda mikser durdurulmuştur. Durdurma işleminin hemen ardından 15 saniye içerisinde kabın çeperlerine ve tabanına yapışan harçlar lastik bir sıyrıcı yardımıyla kabın ortasına toplanmış, daha sonra karıştırma işlemine yüksek hızda 60 saniye daha devam edilmiş ve bu süre sonunda mikser durdurulmuştur. Kabın içerisindeki harç kalıbın her bir bölümüne iki tabaka halinde olacak şekilde doldurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Birinci tabakanın doldurulmasından hemen sonra sıkıştırma test aparatı (40x40x160 mm çimento numuneleri için) kullanılarak sıkıştırma işlemi yapılmış ve kalıp sarsma tablası cihazına sabitlenerek 1 dakika içinde 60 sarsma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sarsma işlemi sonunda ikinci tabaka için kalan harç kalıba yerleştirilerek birinci tabakadaki gibi uygulanan işlemler tekrarlanmıştır. Kalıp, sarsma tablasından dikkatlice alınarak harç fazlalığı, dik tutulan bir masterla her yöne bir kere olacak şekilde enine testere hareketi ile sıyrılarak alınmıştır. Kalıpların üstü 210x185 mm boyutlarındaki cam ile örtülerek numuneler %90 nem oranına sahip kür kabinine alınmış ve 24 saat bekletilmiştir. 24 saatin sonunda numuneler kür kabininden alınarak dikkatli bir şekilde kalıptan çıkarılmış, numuneler aralarında boşluk olacak şekilde yatay olarak kür suyu sıcaklığı 20 ± 1 °C olan kür havuzuna yerleştirilmiş ve basınç mukavemeti deneyi uygulanıncaya kadar bekletilmiştir.

Referans (R) ve UK ikameli çimento harç örneklerinin hazırlanmasında kullanılan malzeme miktarları ve kodları Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Referans ve UK ikameli çimento harç örneklerine ait karışım oranları ve kodları

| Kod | UK İkame Miktarı | Çimento Miktarı (g) | UK Miktarı (g) | Su Miktarı (ml) | Standart | |
|------|------------------|---------------------|----------------|-----------------|-----------------|------|
| | | | | | kum miktarı (g) | W/C |
| R | %0 | 450 | 0 | 225 | 1350 | 0,50 |
| 5UK | %5 | 427,5 | 22,5 | 225 | 1350 | 0,50 |
| 10UK | %10 | 405 | 45 | 225 | 1350 | 0,50 |
| 15UK | %15 | 382,5 | 67,5 | 225 | 1350 | 0,50 |
| 20UK | %20 | 360 | 90 | 225 | 1350 | 0,50 |
| 25UK | %25 | 337,5 | 112,5 | 225 | 1350 | 0,50 |

Çimento basınç dayanımı tayini; Referans ve %5, 10, 15, 20, 25 oranlarında UK ile ikame edilen her bir grup çimento harcı 2, 7, 28, 56 ve 90 gün kür havuzunda bekletildikten sonra alınmış daha sonra numunelerin TS EN 196-1 standardına uygun olarak basınç dayanımı değerleri tespit edilmiştir. Prizma numune deney cihazına yan yüzeylerden biri üzerine ve uzunluk eksenini mesnet silindirlerinin eksenine dik olacak şekilde mesnet silindirleri üzerine yerleştirilmiştir. Yük, yükleyici silindir vasıtası ile prizmanın karşı yan yüzünden dik olarak uygulanarak ve düzgün olarak 50 ± 10 N/s hızında olacak şekilde prizma numune kırılıncaya kadar artırılmıştır. Prizmanın kırıldığı anda ortasına uygulanan kuvvet (F_f) kaydedilmiş, iki parçaya bölünmüş olan yarım prizmalar basınç dayanımı deneyine kadar ıslak bir bezle sarılarak muhafaza edilmiştir. Yarım prizmalar, cihazın plakaları arasına $\pm 0,5$ mm'den fazla taşmayacak şekilde merkezlenerek ve prizmanın arka yüzü plakadan veya yardımcı plakalardan 10 mm taşacak şekilde uzunlamasına yerleştirilmiştir. Yük 2400 ± 200 N/s hızda olmak üzere düzgün şekilde, prizma kırılana kadar artırılarak kırılmadaki en büyük yük (F_c) kaydedilmiştir.

Çimento harç örneklerinin basınç dayanımları 2, 7, 28, 56 ve 90 gün sonra TS-EN 196-1'e göre Atom-Technik marka cihaz kullanılarak Ereğli Lafarge Çimento Fabrikasında belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

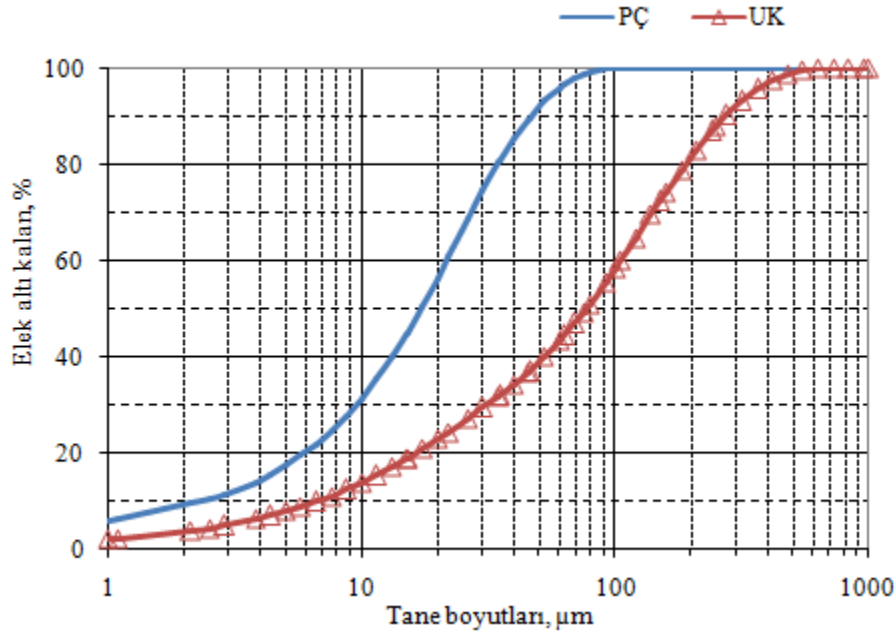
Bulgular ve tartışma bölümü malzemelere uygulanan analizler, çimento hamuru örneklerine uygulanan deneyler ve basınç dayanımı deneyleri olmak üzere başlıca üç bölümden oluşmaktadır.

4.1. MALZEMELERE UYGULANAN ANALİZLER

Malzemelere fiziksel, minerolojik, moleküler ve zeta potansiyel analizleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçları gösterir çizelge ve şekiller, analizlerin ilgili bölümlerinde verilmiştir.

4.1.1. Fiziksel Analizler

Fiziksel analizlerde tane boyut dağılımı, özgül yüzey alanları ve özgül ağırlıkları belirlenmiştir. PÇ ve UK'nin tane boyut dağılımları Şekil 4.1'de, yine aynı malzemelerin ve UK ikameli çimentoların fiziksel özellikleri (özgül yüzey alan ve özgül ağırlık değerleri) ise Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : PÇ ve UK'nin tane boyut dağılımları (Elek altı)

Çizelge 4.1: Malzemelerin fiziksel özellikleri

| Malzemeler | Özgül ağırlık, g/cm ³ | Özgül yüzey, cm ² /g |
|------------|----------------------------------|---------------------------------|
| PÇ | 3,10 | 3885 |
| UK | 2,00 | 4150 |
| 5 UK | 3,06 | 3962 |
| 10 UK | 3,00 | 3940 |
| 15 UK | 2,95 | 4105 |
| 20 UK | 2,89 | 4215 |
| 25 UK | 2,83 | 4198 |

Tane boyut analiz değerlerine bakıldığında, PÇ'nin daha ince tane yapısına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.1). PÇ ve UK %90 elek altı oranlarına göre sırasıyla 48 ve 260 µm, %50 elek altı oranında ise 18 ve 80 µm tane boyutlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak özgül yüzey alanı değerlerine göre ise en küçük boyutlu malzemenin UK olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1). Burada UK'nin özgül yüzey alanı değerinin tane boyut dağılımlarına göre PÇ'den yüksek olması gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

PÇ'nin özgül ağırlığı 3,10 g/cm³ iken, UK'nin özgül ağırlığı 2,00 g/cm³'dür (Çizelge 4.1). Bu nedenle fiziksel olarak gözenekli kürelerden oluşan ve düşük özgül ağırlığa

sahip olan UK, PÇ'ye ikame edildiği zaman elde edilen UK ikameli çimentoların da özgül ağırlığını düşürmektedir

4.1.2. Kimyasal analizler

PÇ ve UK'nin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Ayrıca PÇ'nin kimyasal analizinden Bogue formülüne göre mineralojik yapısı hesaplanmıştır.

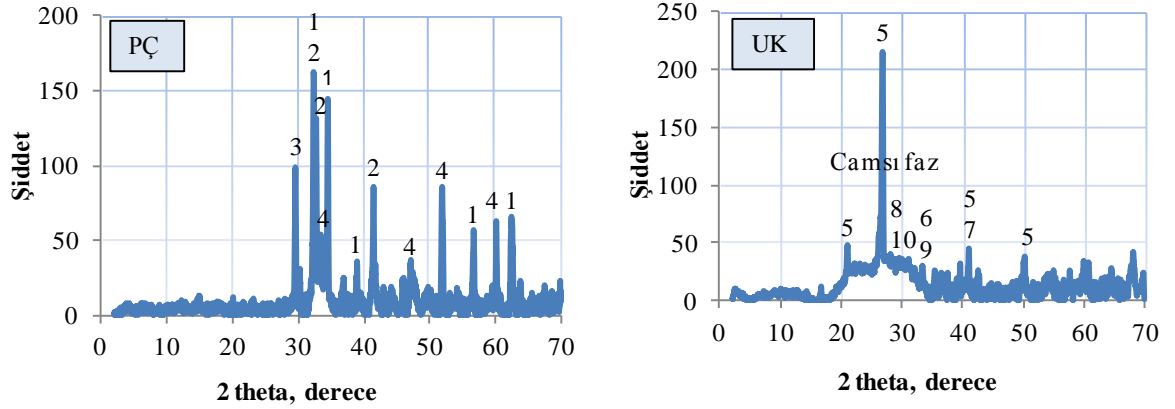
Çizelge 4.2: PÇ ve UK'nin kimyasal ve mineralojik özellikleri

| Materyaller | PÇ | UK |
|------------------------------------|--------|--------|
| Kimyasal kompozisyonlar | | |
| SiO ₂ (S) | 21,34 | 54,35 |
| Al ₂ O ₃ (A) | 4,84 | 24,33 |
| Fe ₂ O ₃ (F) | 3,72 | 7,08 |
| CaO (C) | 60,77 | 3,02 |
| MgO (M) | 1,3 | 2,46 |
| SO ₃ | 3,3 | 0,37 |
| Na ₂ O | 0,14 | 0,73 |
| K ₂ O | 0,45 | 1,82 |
| Cl ⁻ | 0,0071 | 0,0057 |
| Kızdırma kaybı | 2,83 | 1,20 |
| S+A+F | - | 85,74 |
| Reaktif CaO | - | 2,58 |
| Reaktif SiO ₂ | - | 39,52 |

Deneyleerde kullanılan malzemelerin kimyasal kompozisyonlarına göre PÇ yüksek oranda CaO içerirken, düşük oranda Al₂O₃, Fe₂O₃ ve SO₃ bileşiklerinden oluşmaktadır. UK'nin S+A+F miktarı %85,74 olup ASTM C 618'e göre %70 üzerinde ve CaO'nun %10'dan az (%3,02) olması nedeniyle F sınıfı (düşük kireçli) UK sınıfına girmektedir. Ayrıca reaktif kireç miktarının %10'un altında olması (%2,58) nedeniyle TS EN 197-1'de verilen V sınıfı (silissi UK) kapsamına girmektedir. V sınıfı UK, reaktif silis miktarının %25'in üzerinde (%39,52) olması nedeniyle koşulların tamamına uymaktadır. UK'nin ana bileşeni SiO₂'dir. UK'deki potasyum oksit'in (K₂O) sodyum oksit'den (Na₂O) daha yüksek miktarda olması K⁺ iyonlarınca zengin olduğunu göstermektedir. Ayrıca S+A+F miktarı %74,4 olup ASTM C 618'e göre %70 üzerinde olması nedeniyle olumlu puzolanik özellik göstermektedir (ASTM C 618, 2002; TS EN 197-1, 2002).

4.1.3. XRD Analizleri

XRD analizleri çalışmada kullanılan PÇ ve UK'nin mineralojik yapısını belirlemek amacıyla yapılmıştır (Şekil 4.2).



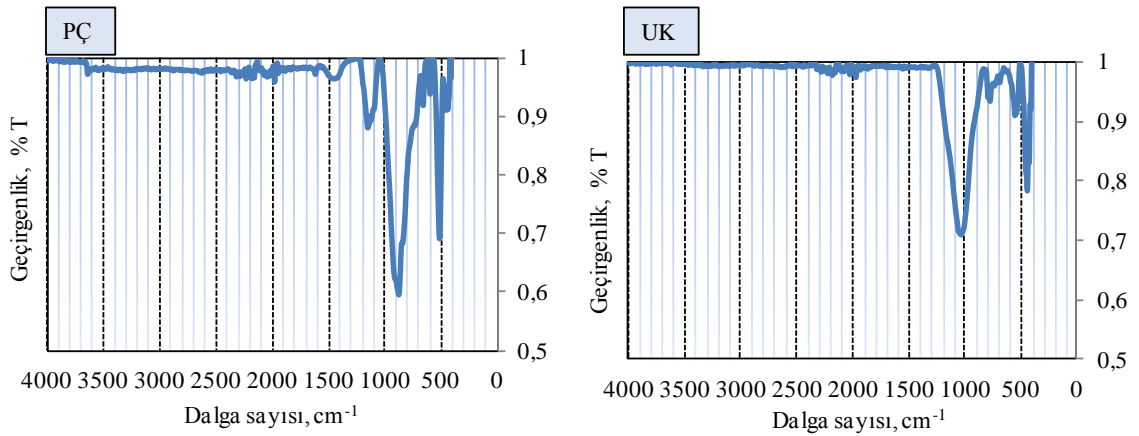
Şekil 4.2: PÇ ve UK'nin XRD analizi

[(1: C₃S-Alit (3CaOSiO₃), 2: C₂S-Belit (2CaOSiO₃), 3: C₃A-Trikalsiyum alüminat (3CaO. Al₂O₃), 4: Brownmillerit (Ca₂(Al,Fe³⁺)₂O₅), 5: Kuvars (SiO₂), 6: Hematite (Fe₂O₃), 7: Mullit (3Al₂O₃.2SiO₂), 8: Albit (NaAlSi₃O₈), 9: Magnesiferit (MgFe₂O₄), 10: Sanidin (KAlSi₃O₈)]

PÇ ana bileşenlerini alit, belit, trikalsiyum alüminat ve brownmillerit oluşturmaktadır (Şekil 4.2). UK'nin mineralojik bileşimine ait XRD'ye göre camsı ve kristal fazların oluştuğu görülmektedir. UK'de alüminyum silikatlar mullit (3Al₂O₃.2SiO₂) (Şekil 4.2) oluştururken, yapıdaki SiO₂ ayrıca kuvars formunda bulunmaktadır. Demir ise hematit (Fe₂O₃) minerali olarak bulunmaktadır. Yapıdaki K⁺ elementi feldspat minerali olan sanidinden gelmektedir. Aynı zamanda UK'de camsı fazın 2θ'nın 18-33° arasında maksimum duruma geldiği görülmüştür. Dolayısıyla camsı fazın kuvars kristalinin maksimum pikine yakın olması nedeniyle silis'si bir karakter taşıdığı anlaşılmaktadır.

4.1.4 Moleküler Analizler

FT-IR analizleri tanecikteki molekül gruplarını tanımlamak için kullanılabilir. Bu amaçla yapılan çimento ve puzolanlarla ilgili FT-IR çalışmalarında infrared spektrumu başlıca 4 geniş band bölgesinde değerlendirilmiştir. Bunlar Si-Al, S, C ve OH bağındaki hareketlerine karşı gelen piklerden oluşmaktadır (Puertas ve diğ., 2004; Gomes ve Ferreira, 2005). Ayrıca, bu dalga boyundaki titreşim sayıları aralarındaki farklar bölgesel olarak değerlendirilebilir. Yapılan analizlerle elde edilen FT-IR sonuçlarından moleküllerin yüzey yapıları belirlenmiş ve Şekil 4.3’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.3: PÇ ve UK'nin FT-IR spektrumları

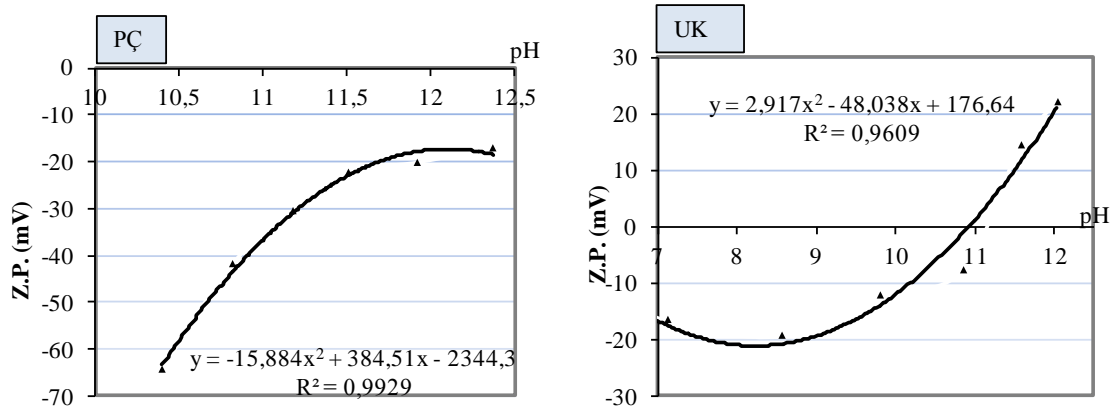
FT-IR spektroskopisinde katı kafeslerini oluşturan atomların titreşimleri 400-1600 cm⁻¹, moleküler titreşimler ise 1600-4000 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir. PÇ'nin FT-IR analizi sonucunda 433, 511, 656, 871, 1137, 1429, 1605, 3387 ve 3626 cm⁻¹ dalga sayılarında titreşim pikleri görülmektedir (Şekil 4.3). Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağları 433 ve 511 cm⁻¹ dalga sayısında titreşim pikleri vermektedir. Kafes yapılarındaki Si-O bağları 871 cm⁻¹ dalga sayısında titreşim piki şeklindedir. PÇ'de alçıyı gösteren Kükürt-Oksijen bağları (S-O) 656, 1137 ve 1605 cm⁻¹ dalga sayısında görülmektedir. C-O bağları ise 1429 cm⁻¹ dalga sayısında görülmektedir. Yapısındaki su iyonları ve moleküllerine ait titreşim pikleri 3387 ve 3626 cm⁻¹ dalga sayılarında bulunmaktadır (Govin ve diğ., 2006; Gomes ve Ferreira, 2005).

UK'nin FT-IR spektroskopisi sonucunda çok az miktarda absorbe su ile alümina silikatların varlığına rastlanmıştır. 1025 cm⁻¹ dalga sayısındaki absorpsiyon bölgesinde görülen O-Si-O ve O-Al-O bağları asimetrik titreşimler şeklindedir. Pik eğrisinin

altındaki en geniş alan, bu bölgededir. 771 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise kuvars'ın varlığını göstermektedir. Genel olarak mullit fazları 1138 cm^{-1} dalga sayılarında görülmesine rağmen burada 1025 cm^{-1} dalga sayısında güçlü bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Hematit fazları ise 440 cm^{-1} dalga sayısında ortaya çıkmıştır. $500-650 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki küçük pikler ise silikat ve alümina silikat fazlarını göstermektedir. Yapıya hidrojen köprüleri ile bağlı su ise 3607 cm^{-1} bölgesinde piklerde tespit edilmiştir (Şekil 4.3) (Drazan ve Zelic, 2006; Yu-Fen ve diğ., 2006).

4.1.5. Zeta Potansiyellerin Belirlenmesi

Yapılan çalışmalar sonucunda çimento harç örneklerinin dayanımlarında, taneciklerin koagülasyon veya flokülasyon özellikleri için zeta potansiyelin $\pm 25 \text{ mV}$ aralığında olması gerektiği belirtilmiştir (Neubauer ve diğ., 1998; Termkhajornkit ve Nawa, 2004). Bu durum dikkate alındığında çimento harcına katkı malzemesi olarak kullanılacak puzolanların çimento ile birlikte zeta potansiyelinin belirlenmesi, taneciklerin uyumluluğu açısından önemlidir. PÇ ve UK taneciklerinin uyumunu belirlemek için zeta potansiyel ölçümleri Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4: PÇ ve UK'nin zeta potansiyeli

Zeta potansiyel mineral içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Buna göre, çimentonun yüzey yükü genellikle negatif (Neubauer ve diğ., 1999; Yılmaz ve diğ., 2009; Yoshioka ve diğ., 2002) ancak yapısına göre pozitif (Zhang ve diğ., 2001; Yoshioka ve diğ., 2002; Nachbaur ve diğ., 1998) de olabilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre PÇ'nin bütün pH değerlerinde negatif yüklü olduğu görülmektedir (Şekil 4.4). Aynı zamanda PÇ'nin yapısında bulunan Ca^{2+} iyonları pH artışına bağlı olarak

yüzey yükünü pozitif yüke doğru yaklaştırmıştır. PÇ'nin negatif yüklü olmasının nedeni Jips'ten (CaSO_4) gelen SO_4^{2-} iyonları ile kendi yapısında bulunan CO_3^{2-} , OH^- ve Si-O bağlarıdır (Şekil 4.4). Bu nedenle Ca^{2+} , H^+ , SO_4^{2-} ve OH^- PÇ için potansiyel belirleyen iyonlardır (Dorum ve diğ., 2010).

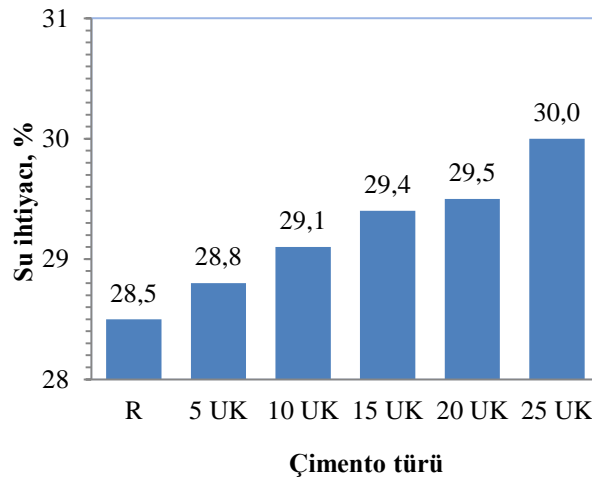
UK, zeta potansiyelleri incelendiğinde pH 11 civarında sıfır yük noktasına sahiptir (Şekil 4.4). Bu noktanın altında negatif, üstünde ise pozitif yüzey yükü oluşmaktadır. UK'nin Si-O-H bağları ve bunların 3400-3600 cm^{-1} bölgelerindeki yansımaları zeta potansiyel değerlerinin negatifliğe neden olurken, Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Fe^{2+} iyonları zeta potansiyelini pozitif yapmaktadır. UK'nin yüzey yükünün işaret değiştirmesi sonucunda PÇ ile hidratasyon ortamında koagüle olacağını açıklamaktadır (Dorum ve diğ., 2010).

4.2. ÇİMENTO HAMURU ÖRNEKLERİNE UYGULANAN DENEYLER

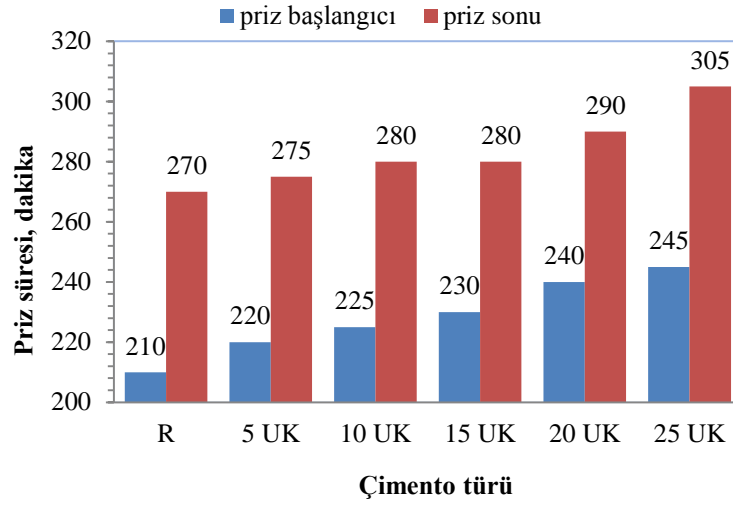
Çimento hamuru örneklerine su ihtiyacı ve priz süreleri, hidratasyon gelişimi ve mikro yapı deneyleri yapılmıştır. Deneylerle ilgili çizelge ve şekiller aşağıda verilmiştir.

4.2.1. Su İhtiyacı, Priz Süreleri ve Genleşme Deneyleri

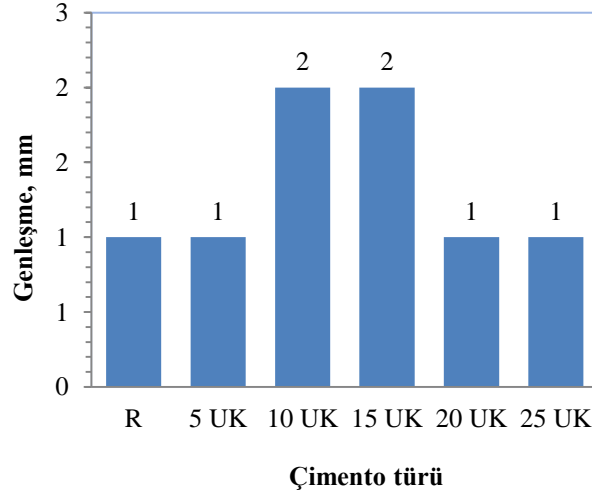
TS EN 196-3'e göre referans ve UK ikameli çimento hamurlarının su ihtiyacı, priz süreleri ve genleşme deneylerine ait bulgular sırasıyla Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir (TS EN 196-3, 2002).



Şekil 4.5: Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının su ihtiyacı



Şekil 4.6: Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının priz süreleri



Şekil 4.7: Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının genleşme değerleri

Referans çimento hamuruna göre su ihtiyacı ve priz süreleri UK ikameli çimento hamurlarında artmıştır (Şekil 4.5). Su ihtiyacının özgül yüzey alanı değerine bağlı olarak arttığı düşünülmektedir. Priz sürelerinin ise, PÇ tanecikleri pH 11-12 arasında UK taneciklerini kuvvetle çekmesine rağmen (Şekil 4.4). UK'nin yapısında bulunan mullit'in (Şekil 4.2) reaksiyona girmemesi sonucunda uzadığı düşünülmektedir.

Çimentoya katılan UK oranı arttıkça işlenebilirlik ve dolayısıyla özdeş kıvamın elde edilebilmesi için gereken su miktarının göreceli bir artışı söz konusudur (Şekil 4.5). Bu artış, referans çimentoya göre 5-10-15-20-25 UK kodlu çimento hamurunda sırasıyla %1,1, %2,1, %3,2, %3,5 ve %4,2 oranında artmaktadır. Bu sonuçlara tüm ikameli çimento hamuru örneklerinde, su/çimento oranının fazlaca yükseltilmesine gerek

duyulmadan, UK'nin özgül yüzey alanı ve küresel tane yapısına sahip olmasından dolayı özdeş taze beton kıvamının elde edilmesine önemli derecede katkı sağladığı söylenebilir.

Çimentoda bulunan fazla miktarda MgO ve CaO zamanla çimento hamurunda genişmeye yol açmaktadır. Bu genişmeler beton içerisinde çatlama ve hasarlara neden olmaktadır. Çimentodan kaynaklanan hacim genişmelerini belirlemek için Le Chatelier deneyi yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre (Şekil 4.7) genişme değerleri tüm çimento hamurlarında 1 ile 2 mm arasında meydana gelmiştir. Sonuçlardan hacim genişmelerinin TS EN 196-3'te belirtilen 10 mm sınır değerinden düşük çıktığı görülmüştür (TS EN 196-3, 2002; Dorum ve Tekin, 2004).

Yapılan deneyler sonucundaki priz başlama süreleri kıyaslandığında 210 dakika ile en az sürenin referans çimento hamurunda olduğu görülmektedir. Diğer tüm ikame oranlarında priz başlama sürelerinde göreceli bir artış olduğu görülmektedir. Bu artış, referans çimentoya göre 5-10-15-20-25 UK kodlu çimento hamurunda sırasıyla %4,7, %7,1, %9,5, %14,2 ve %16,7 oranında artmaktadır. Priz sonu süreleri ise yine 270 dakika ile en az sürenin referans çimento hamurunda olduğu görülmektedir. Priz sonu sürelerindeki bu artış, referans çimentoya göre 5-10-15-20-25UK kodlu çimento hamurunda sırasıyla %1,9, %3,7, %3,7, %7,4 ve %13 oranında arttığı görülmektedir (Şekil 4.5).

Genel olarak priz süreleri değerlendirildiğinde tüm çimento hamuru örneklerinde minimum priz başlama süresinin (60 dakika) üzerinde sağlandığı ve maksimum priz sonu sürelerinin (600 dakika) altında olduğu görülmektedir (TS EN 196-3, 2002; Varast ve diğ., 2005).

Priz süresinin uygun aralıklarda olmasından dolayı da taze betonun taşınmasında ve yerleştirilmesinde güçlük çekilmeyeceği, dayanımın istenilen zaman aralığında kazanılabileceği, kalıp sökme sürelerinin uygun zamanlarda yapılabileceği ve böylelikle de betonun dış iklim koşullarından etkilenmeyeceği söylenebilir (Rytwo ve diğ., 2002).

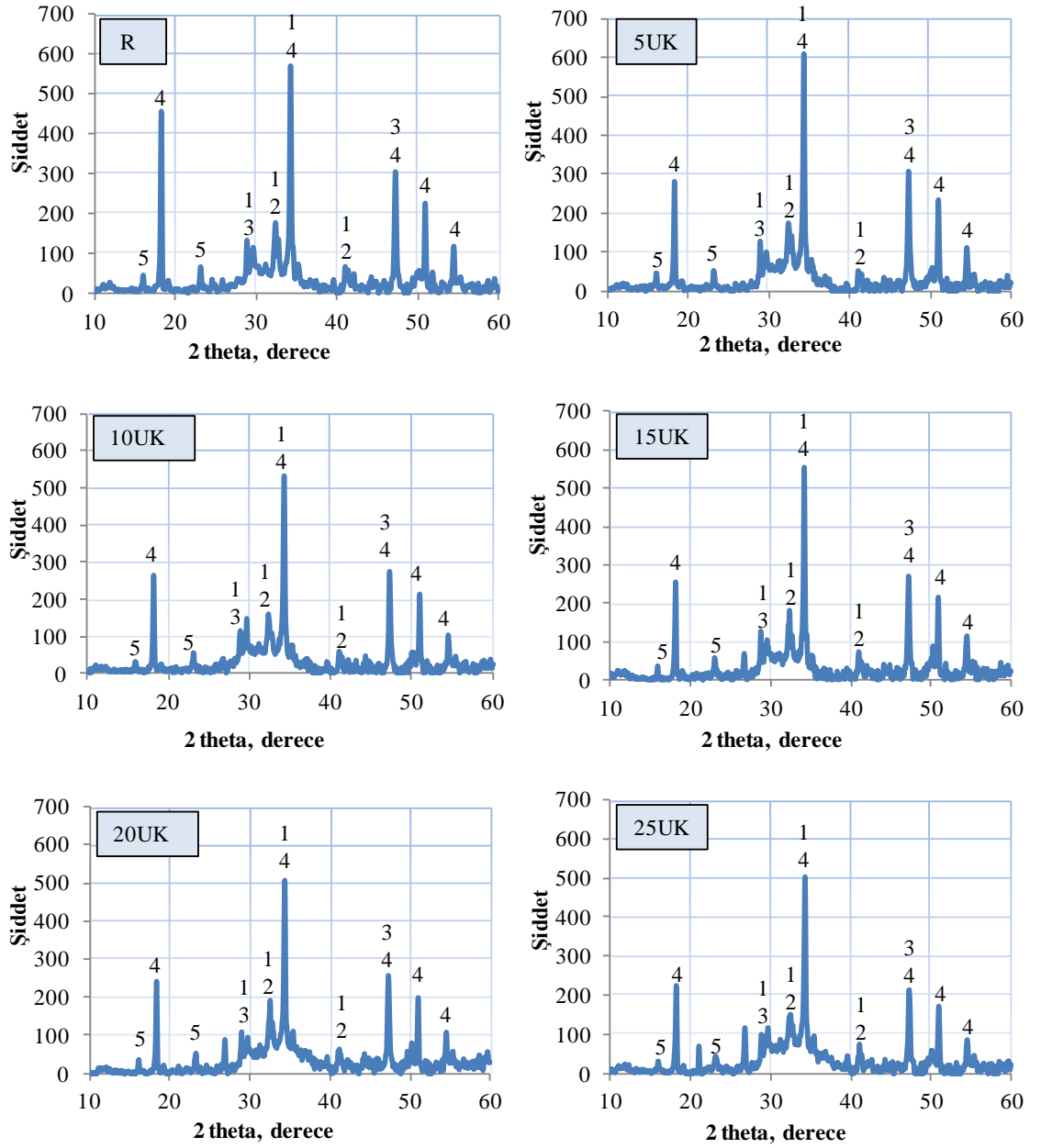
4.2.2. Hidratasyon Gelişimi

Çimento hamurlarının hidratasyon gelişimlerini izlemek için XRD, STA ve FT-IR analizleri yapılmıştır.

4.2.2.1. XRD ile hidratasyon gelişimi

XRD ile hidratasyon gelişimi, 28 gün sonlarında hidrate edilmiş Referans (R) ve uçucu kül (UK) ikameli çimento hamurlarının faz gelişimlerini incelemek için yapılmıştır (Şekil 4.8).

Hidrate olmuş hamurlar, hidratasyon ürünleri olan portlandit (CH), kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ve etrenjit ($CA\bar{S}H$) ile birlikte hidrate olmamış klinker mineralleri (C_3S ve C_2S) içermektedir. UK ikameli çimento hamuru, R çimento hamuruna göre UK ikame oranları arttıkça CH miktarının daha az oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.8). Bu durum UK'nin puzolanik özelliğinden kaynaklanmaktadır.

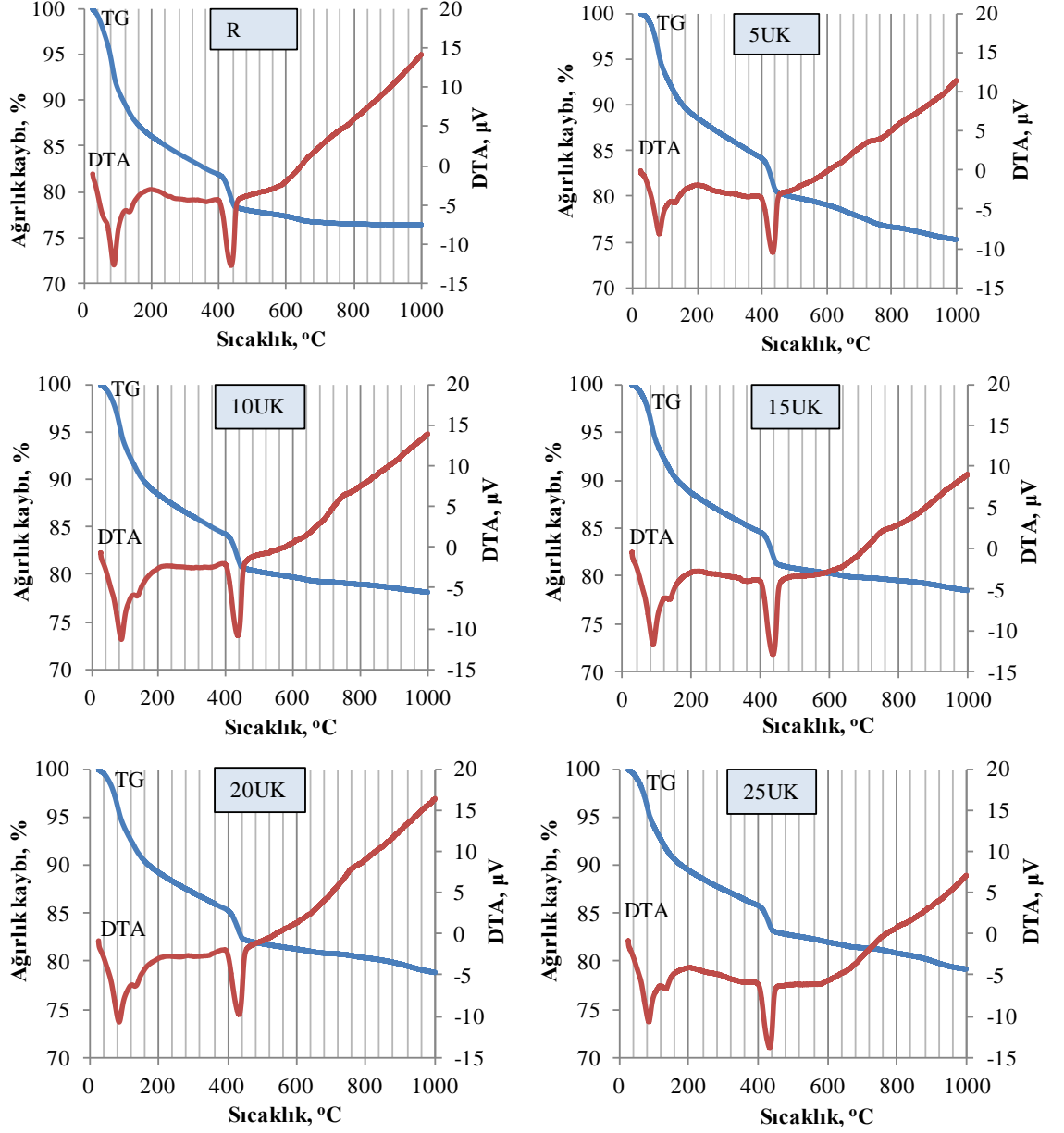


Şekil 4.8: Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının 28. hidrasyon günündeki XRD analizi

[1: C₃S-Alite (3CaOSiO₃), 2: C₂S-belit (2CaOSiO₃), 3: Kalsit (CaCO₃), 4: CH-Portlandit (Ca(OH)₂), 5: Etrenjit (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂26H₂O)]

4.2.2.2. STA ile hidrasyon gelişimi

R ve UK ikameli çimento hamurlarının 28 . hidrasyon günlerinde ikame oranlarına göre, diferansiyel termal (DTA) ve termal gravimetri (TG) analizleri Şekil 4.9’da verilmiştir.

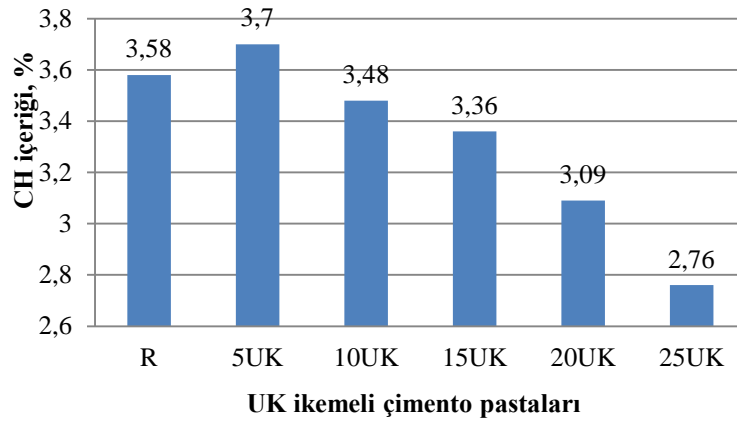


Şekil 4.9: Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının 28. hidrasyon günündeki DTA-TG analizleri

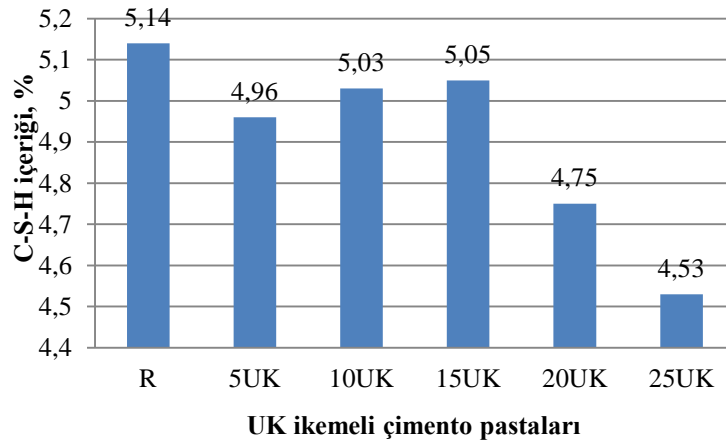
Hidrasyona tabi tutulmuş çimento hamurlarının yaklaşık 100 °C sıcaklıkta kepler boşluklardaki suyun dehidratasyonu ve 100-200 °C sıcaklık aralığında endotermik etkiler, C-S-H jellerinin farklı aşamalardaki dehidratasyonu olarak gelişmiştir. 436 ve

440 °C sıcaklık aralığında ise $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH)'nin dehidrasyonu olarak gelişmiştir. CaCO_3 'ün dekarbonasyonun fazla belirgin olmayan pik görüntüleri ise 764 ve 784 °C aralığında gelişmiştir (Şekil 4.9) (Zhang ve diğ., 2001; Skripkiunas ve diğ., 2007).

Hidratasyona tabi tutulmuş olan çimento hamurlarının farklı sıcaklık aralıklarında TG analizleriyle belirlenen kütle kayıplarına göre yaklaşık olarak ortaya çıkan CH miktarı Şekil 4.10'da, C-S-H miktarı ise Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.10: Referans ve UK ikemeli çimento hamurlarında UK ikame oranının CH oluşumuna etkisi



Şekil 4.11: Referans ve UK ikemeli çimento hamurlarında, UK ikame oranının C-S-H oluşumuna etkisi

Referans ve UK ikemeli çimentolarla elde edilen TG analiz sonuçlarından elde edilen kütle kayıpları, genel olarak UK ikame oranına göre azalmıştır (Şekil 4.9). Beklendiği gibi UK'nin puzolanik özelliğinden dolayı hem CH, hem de erken yaşta C-S-H

miktarlarında göreceli bir azalma olmuştur. Referans çimento hamuru örnekleri esas alındığında, 28 gün sonunda yapılan analiz sonucuna göre oluşan CH miktarları %3 ikame oranında %3 daha fazla oluşurken, %10-15-20-25 ikameli çimentolarda sırasıyla %3, %6, %14 ve %23 oranlarında azalmaktadır (Şekil 4.10). Oluşan C-S-H miktarları ise %5-10-15-20-25 ikameli çimentolarda sırasıyla %3,5, %2,1, %1,7, %7,6 ve %11,9 oranlarında azalmaktadır (Şekil 4.11).

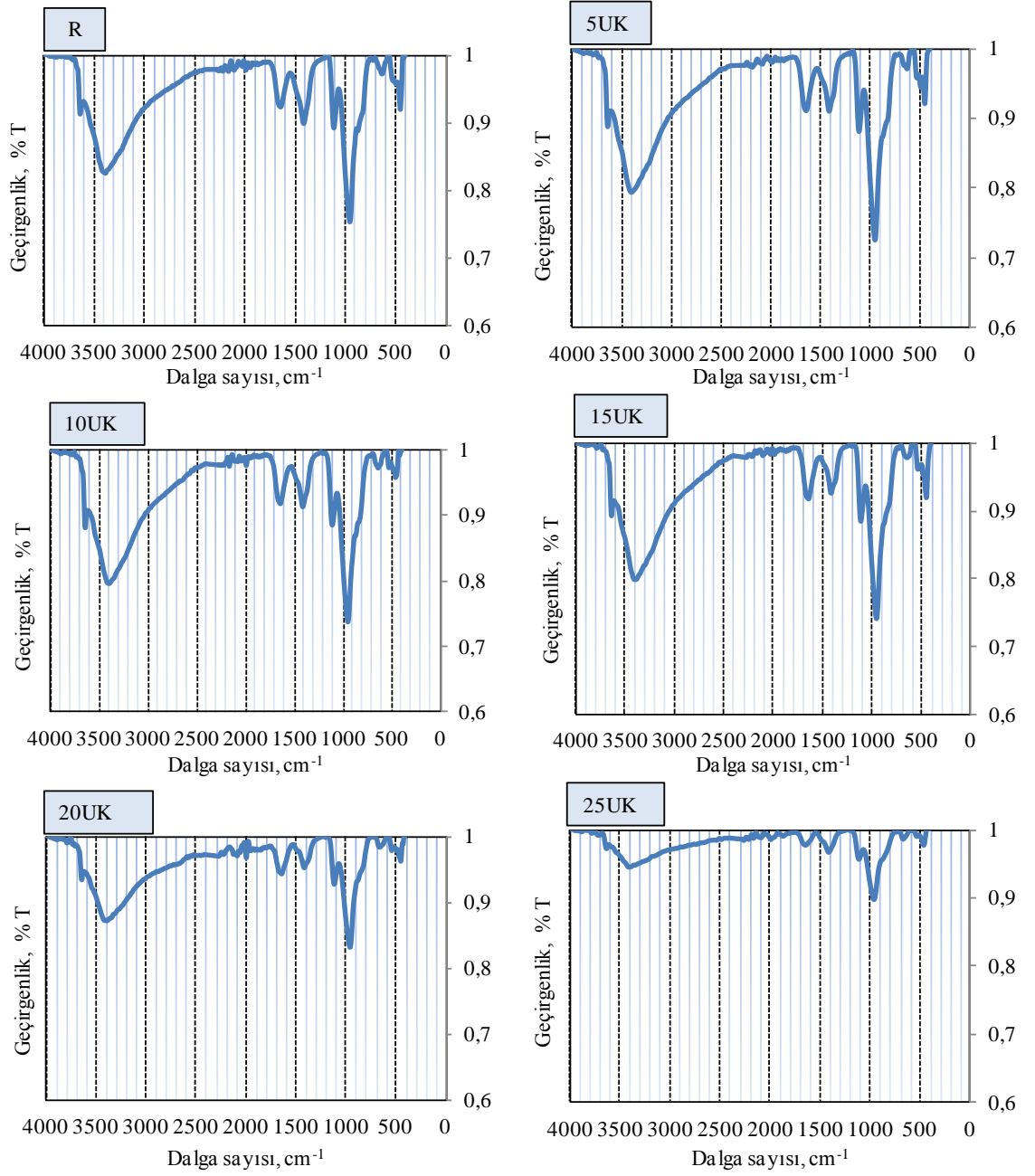
25-200 °C sıcaklık aralığında özellikle tüm UK ikameli çimento hamurlarında hem daha az yapısal ve kristal su ile C-S-H fazlarının dehidratasyonu, hem de 400-450 °C sıcaklık aralığındaki CH'nin daha az dehidrasyona uğradığı izlenmiştir (Şekil 4.10, Şekil 4.11). Bu da termal analizlerden elde edilen sonuçların, XRD ve FT-IR analizlerinden elde edilen bulgularla uyumlu olarak geliştiğini göstermiştir.

4.2.2.3. FT-IR ile hidratasyon gelişimi

R ve UK ikameli çimento hamurlarının hidratasyon gelişimindeki kafes ve molekül yapılarına ait FT-IR grafikleri Şekil 4.12'de verilmiştir.

FT-IR ile hidratasyon gelişiminin incelenmesinde piklerin değeri ve şiddetleri göz önünde tutulmuştur. Bütün FT-IR grafikleri incelendiğinde 3620-3715 cm^{-1} bölgesi, C-S-H'nin kalsiyum hidroksit bağlarını, bağlanmış ve absorbe edilmiş suyun varlığını göstermektedir. Yapıya tutunmamış su 3373-3389 ve 1624-1637 cm^{-1} , karbonat fazları 1388-1400, 817-862 ve 613-655 cm^{-1} , sülfat fazları 1093-1105 cm^{-1} bölgelerinde görülmektedir. Bunun yanı sıra hidrate olmamış kalsiyum silikatlar (CS), 441-455 cm^{-1} ve hidrate olmuş CS'ler, 937-943 cm^{-1} bölgelerinde görülmektedir (Şekil 4.12) (Skripkiunas ve diğ., 2007).

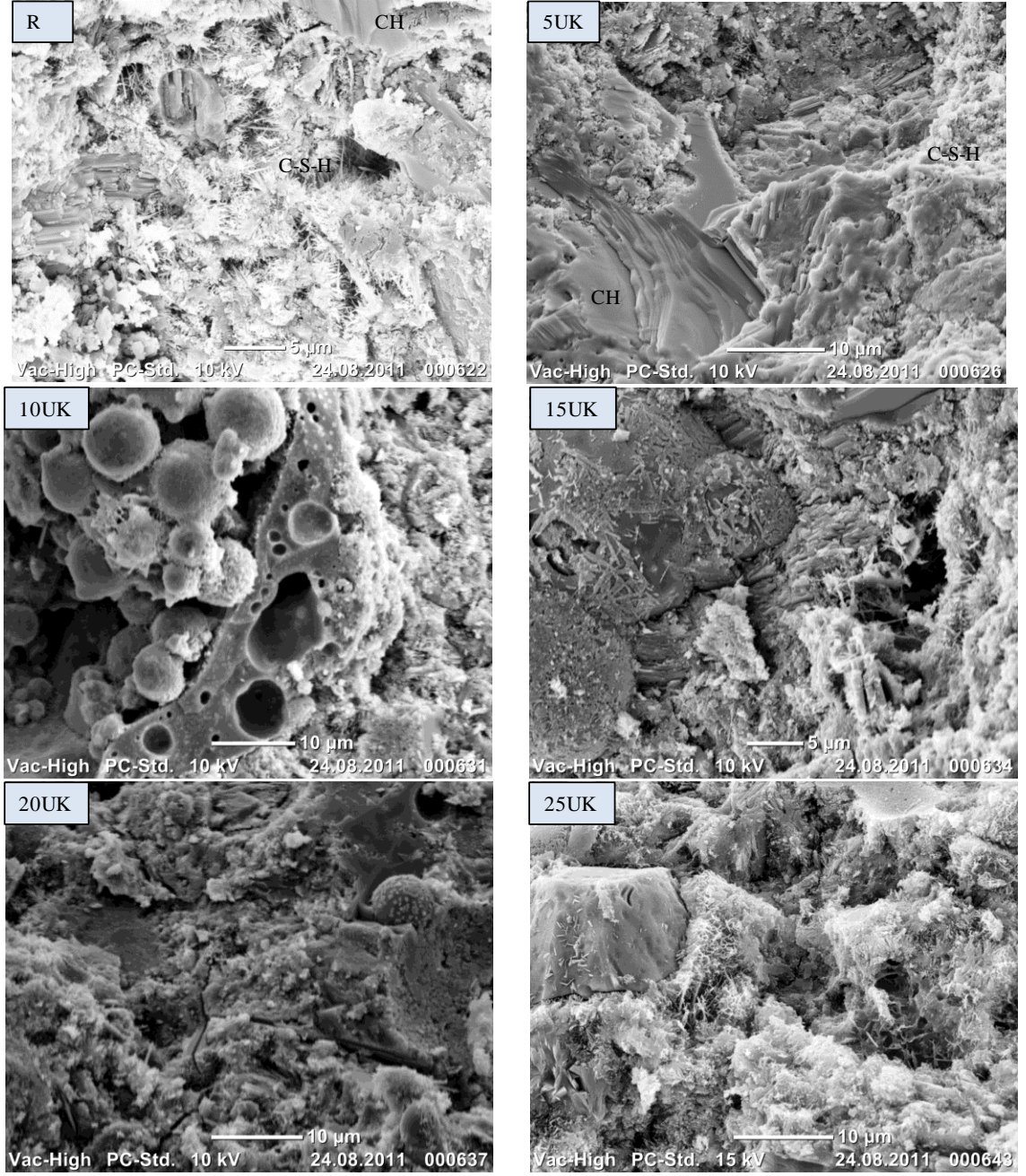
2800-3700 cm^{-1} bölgesindeki geniş absorpsiyon bandı CaCO_3 'ün varlığını göstermektedir. 800-1100 cm^{-1} bölgesindeki ana pikin sağında ve solundaki iki küçük pik C_2S 'nin varlığını göstermektedir (Pan ve diğ., 2002). Bu iki küçük pikin hidratasyon süresi ilerledikçe azalması çimento hamurunun sertleştiğini göstermektedir. Ayrıca her iki çimentoda da 1388-1400 cm^{-1} bölgesindeki pikler izlendiğinde UK ikameli çimento hamurlarındaki CH piklerinin Referans çimento hamuruna göre tüm ikame oranlarında azaldığı ve bu durumun da XRD sonuçları ile uyum sağladığı gözlenmiştir.



Şekil 4.12: Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının 28. hidrasyon günündeki FT-IR spektrumları

4.2.3. Mikro Yapı Analizleri

Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının 28. hidrasyon günündeki mikro yapıları (SEM) Şekil 4.13’da verilmiştir.



Şekil 4.13: Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının 28. hidrasyon günündeki SEM resimleri

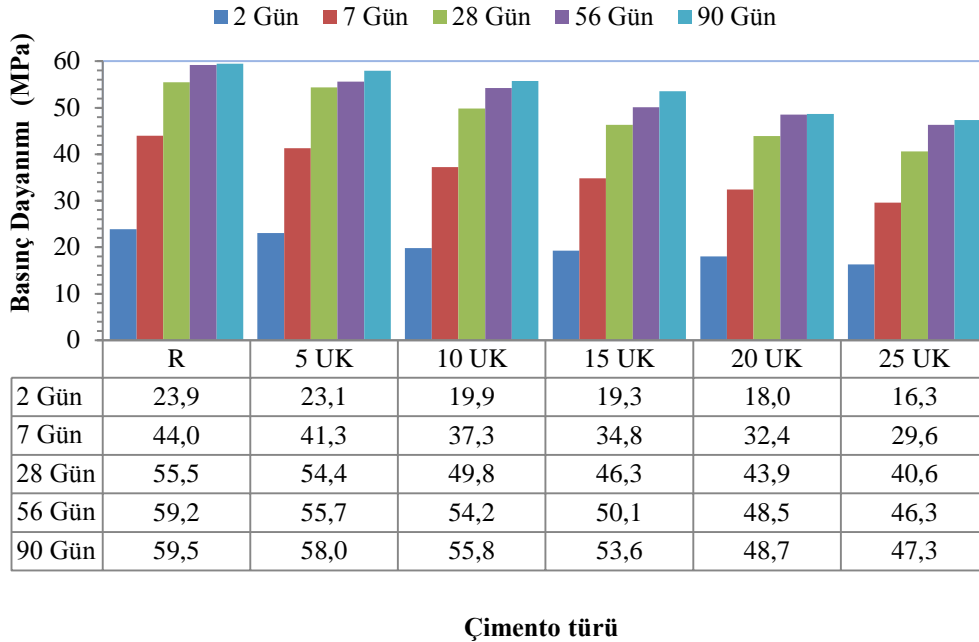
SEM görüntüleri incelendiğinde; Referans çimento hamurunda CH'lerin üstünde tabakalanmış veya iğnemi şekilde kristallenmiş C-S-H varlığı dikkat çekmektedir. 5UK kodlu çimento hamurunda ise yoğun olarak görülen CH ve C-S-H'ler boşlukları neredeyse tamamen doldurmuştur. 10-15-20-25 kodlu UK ikameli çimento hamurlarında ise hidrate taneciklerinin üzerinde C-S-H tabakaları oluşsa da UK ikame oranları arttıkça yer yer boşluklar daha sık görülmektedir. Ancak bu çimento

hamurlarında da hidrasyonun devam ettiği görülmektedir (Şekil 4.13). SEM çekimleri sonucundaki bulgular, DTA/TG, XRD ve FT-IR analizlerinden elde edilen bulgularla uyumlu olarak gelişmiştir.

4.3. UÇUCU KÜL İKAME ORANININ BASINÇ DAYANIMINA ETKİSİ

Puzolanlar, çimento ile hidrasyonu sonucu oluşan portlandit ile tepkimeye girmekte ve bu nedenle çimento harcına ya da betona su karıştırıldıktan sonra, bir süre ortamda portlandit'in toplanma süresince PÇ'ye seyreltici bir etki yapmaktadır. Ancak zamanla ortamda portlandit birikmesi, puzolanların da sistemin dayanımını artıran etkilerinin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bu nedenle, puzolan kullanımıyla betonun erken dayanımında bir düşüş olması beklenmekte, ileriki yaşlardaki dayanımlarının ise PÇ harç örneklerinin sonuçlarına ulaşması hatta bunları geçmesi beklenmektedir (Ernst ve diğ., 2000; Canpolat ve Yılmaz, 2006).

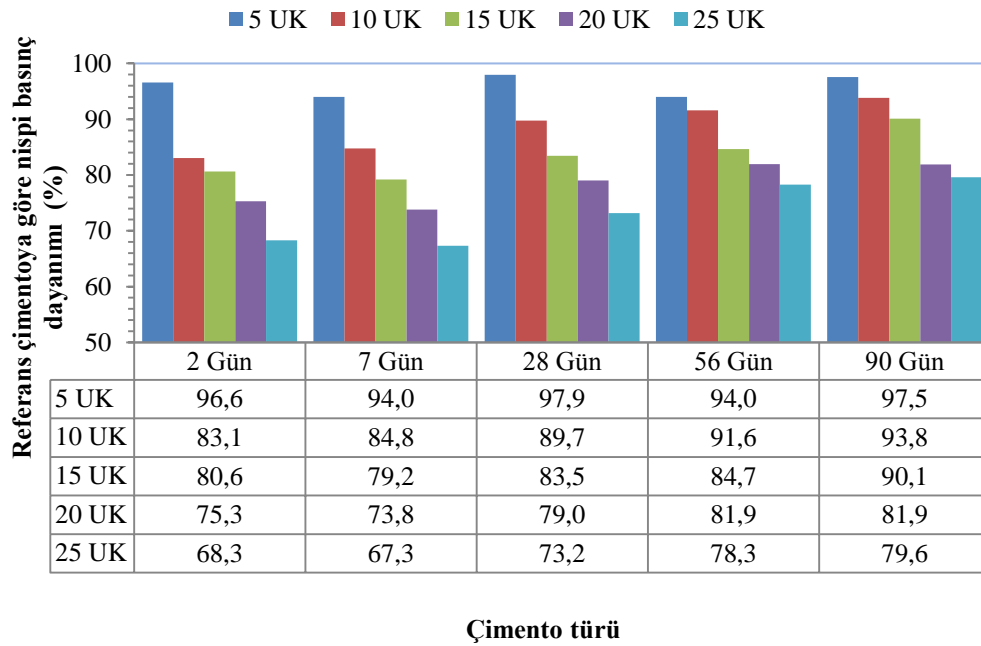
TS-EN 196-1'e göre çimento harç örneklerinin basınç dayanımı deneyleri yapılmış ve sonuçları Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14: Referans ve UK ikameli çimento harç örneklerinin basınç dayanımları

UK'nin elektrokinetik potansiyeline göre R ile uyumlu olmasına rağmen, UK ile ikame edilen çimentoların Referans çimento hamuruna göre dayanımlarındaki bu farklılığın nedeni tane boyutu ve özgül yüzey alanları ile hidrasyon aşamalarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca UK ikameli çimento hamurlarında puzolanın ortama girmesi ile C₃S ve C₃A azalmış ve daha az CH açığa çıkmış dolayısı ile erken yaştaki dayanım azalmıştır. Ancak puzolanik özelliğe sahip olan UK kalan CH'yi zamanla bağlayarak yeni (puzolanik) C-S-H jeline dönüştürmüş ve boşlukları tıkamıştır. Bu durum XRD, FT-IR ve DTA/TG analizleri ile SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Dolayısıyla zamana bağlı olarak dayanımda artış görülürken ve dayanıklılıkta da bir artış olacağı düşünülmektedir.

Referans çimentoya göre nispi basınç dayanımları Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.15: Referans ve UK ikameli çimento harç örneklerinin referans çimentoya göre nispi basınç dayanımları

Yapılan basınç dayanımı deney sonuçlarına göre tüm yaşlarda ve UK ikame oranında referans çimento harç örneklerinin en yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. 2 gün sonundaki basınç dayanımları esas alındığında referans çimento harç örneklerine

göre, 5-10-15-20-25 UK kodlu harç örnekleri sırasıyla %96,7, %83,1, %80,6, %75,3 ve %68,3 oranında bir dayanım sergilemektedir. 7 gün sonundaki referans çimento harç örneklerine göre, 5-10-15-20-25 UK kodlu harç örnekleri sırasıyla %94, %84,8, %79,2, %73,8 ve %67,3 oranında bir dayanım göstermektedir. 28 gün sonundaki referans çimento harç örneklerine göre, 5-10-15-20-25 UK kodlu harç örnekleri sırasıyla %97,9, %89,7, %83,5, %79 ve %73,2 oranında bir dayanım sergilemektedir (Şekil 4.26). 56 gün sonundaki referans çimento harç örneklerine göre, 5-10-15-20-25 UK kodlu harç örnekleri sırasıyla %94, %91,6, %84,7, %81,9 ve %78,3 oranında bir dayanım meydana gelmektedir. 90 gün sonundaki referans çimento harç örneklerine göre, 5-10-15-20-25 UK kodlu harç örnekleri sırasıyla %97,5, %93,8, %90,1, %81,9 ve %79,6 oranında bir dayanım ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.15).

Bu sonuçlara göre beklendiği gibi ileriki hidrasyon günlerinde referans çimentoya göre UK ikameli harç örneklerinde basınç dayanımların arttığı tespit edilmiştir.

Genel olarak değerlendirilirse 2 gün sonunda ortalama basınç dayanımları %5 oranında UK içeren çimento ile üretilmiş harç örneklerinde 23,1 MPa değeri ile minimum basınç dayanımı olan 20 MPa değerinin üzerinde gerçekleşmiştir. 28 gün sonunda kütlece %5-10-15-20 oranında UK ikame edilerek üretilmiş harç örneklerinde elde edilen basınç dayanımı değerleri, 42,5 MPa olan Cem I çimentoları için minimum basınç dayanımı değerinin üzerinde elde edilmiştir. %25 oranlarındaki çimento harç örneklerinin bu değerlerin altında kalmasına rağmen, TS EN 197-1'de en düşük dayanım olan 32,5 MPa değerinin üzerinde sağlandığı görülmektedir. (Varast ve diğ., 2005).

Bu durum özellikle yüksek dayanım gösteren çimentolara göreceli olarak yüksek oranlarda UK katılmasıyla, ilk aşamada daha düşük dayanımlı bir standart çimento elde edilebileceğini ortaya koymaktadır. Ancak uzun sürede bu yöntemle puzolanların özelliklerinden dolayı dayanımdan taviz verilmeden dayanıklılık şartının da sağlanmış olacağı düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan deneyler ve analizler sonucunda elde edilen bulgular genel olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- UK'nin kimyasal analiz sonucunda, ASTM C 618'e göre F sınıfı (düşük kireçli), TS EN 197-1'e göre ise V sınıfı olduğu tespit edilmiştir.
- Tane boyut analizine göre UK'nin iri, PÇ'nin ise ince tane boyut yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Buna rağmen UK'nin özgül yüzey alanının yüksek olması onun gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca UK'nin özgül ağırlığının daha düşük olması, UK ikameli çimentoların da özgül ağırlığının azalmasına neden olmuştur.
- UK amorf yapıya sahip olmasına rağmen, az da olsa kristal yapıda kuvars, sanidin, albit ve hematit içermektedir. PÇ ise kristal yapıya sahiptir.
- UK yüzey yükleri açısından PÇ ile uyumludur.
- UK pH 11 civarında sıfır yük noktasına sahipken, PÇ'nin yüzey yükü mutlak değer olarak azalmıştır. Her iki mineralin yüzey yüklerinin zıt olması koagülasyon olayının artışı belirlemiştir.
- Tanelerin bir araya gelmesinde yüzey yükleri, incelikleri ve puzolanik özellikleri önem taşımaktadır.
- Hidratasyon esnasındaki fazların gelişimini izlemek için 28 gün yaşında yapılan XRD, DTA/TG ve FT-IR analizleri ile UK ikame oranının artışına göre açığa çıkan CH miktarının referans çimento hamurlarına göre azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumda referans çimento harç örneklerine nazaran, UK ikameli harç örneklerindeki erken dayanım düşmüştür. Ancak ileriki yaşlarda puzolanik özelliğe sahip olan UK, kalan CH'yı zamanla bağlayarak yeni (puzolanik) C-S-H jeline dönüştürecek, gözenekleri tıkayacak ve hidratasyon ısını düşürecektir. Dolayısıyla zamana bağlı olarak sülfat direncinin sağlanacağı, dayanım ve dayanıklılığın da artacağı düşünülmektedir.

- Priz süreleri ise minerolojik yapının bozunması ve reaktif bileşiklerinin miktarlarına göre değişmektedir. UK'nin yapısında bulunan mullit'in reaksiyona girmemesi, zeta potansiyelin pozitif ve doğru hareket etmesiyle hidrofobik (Si-O) yüzeyler oluşturmakta ve bu nedenle de UK ikameli çimento hamurlarında priz süresi uzamaktadır.
- UK ikameli çimentolarda kimyasal yapı, özgül yüzey ve porozite gibi değerlere bağlı olarak gereken su miktarında göreceli bir artış olmaktadır.
- Hacim genleşmelerinin TS EN 196-3'te belirtilen 10 mm sınır değerinden düşük çıktığı ve hacim genleşmesi açısından herhangi bir problem oluşturmayacağı tespit edilmiştir.
- Referans ve UK ikameli çimento hamurlarının SEM görüntüleri incelendiğinde; referans çimento hamurunda CH'lerin üstünde tabakalanmış veya iğnemsî şekilde kristallenmiş C-S-H varlığı görülmüştür. UK ikameli çimento hamurlarında ise hidrate taneciklerinin üzerinde C-S-H tabakaları oluşsa da UK ikame oranları arttıkça yer yer boşluklar daha sık görülmektedir. Ancak bu çimento hamurlarında da hidratasyonun devam ettiği görülmektedir.
- Gerçekleştirilen basınç dayanımı deney sonuçlarına göre 28 gün sonunda kütlece %5-10-15-20 oranında UK ikame edilerek üretilmiş harç örneklerinde elde edilen basınç dayanımı değerleri, 42,5 MPa olan Cem I çimentoları için minimum basınç dayanımı değerinin üzerinde elde edilmiştir. %25 oranlarındaki çimento harç örneklerinin bu değer altında kalmasına rağmen, TS EN 197-1'de en düşük dayanım olan 32,5 MPa değerinin üzerinde sağlandığı görülmektedir. Bu durumda özellikle yüksek dayanım gösteren çimentolara göreceli olarak yüksek oranlarda UK katılmasıyla, ilk aşamada daha düşük dayanımlı bir standart çimento elde edilebileceğini ortaya koymaktadır. Ancak uzun sürede bu yöntemle puzolanların özelliklerinden dolayı dayanımdan taviz verilmeden dayanıklılık şartının da sağlanmış olacağı düşünülmektedir.

Sonuç olarak taneler arası etkileşimin ve malzemelerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi, meydana gelen reaksiyonların anlaşılmasına katkı sağlayacaktır. Bu nedenle araştırmalarda, standart çimento deneyleri yanında DTA-TG, FT-IR, XRD, SEM ve zeta potansiyel gibi meydana gelen yapısal değişikliklerin izlenebildiği modern teknikleri kullanmanın yararlı olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki öneriler sıralanabilir:

- Çimento ve beton sektöründe kullanılacak puzolanların, çimentolarla etkileşimlerinin olumlu olup olmadığını belirlemek amacıyla diğer analiz tekniklerinin yanında zeta potansiyel, FT-IR ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi çalışmalarının da önemli olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle çimentoların puzolanik malzemelerle uyumu, kısa zamanda uygulanabilen zeta potansiyel tekniği ile önceden belirlenirse diğer deneysel çalışmaların sonuçları hakkında önceden bir fikir sahibi olunarak, bu malzemelerle ilgili deneysel çalışmaların yapılmasına ya da yapılmamasına karar verilebilir.
- Diğer puzolanik malzemelerin de zeta potansiyellerinin araştırılması ve sonuçlar arasında ilişki kurulmasında yarar olduğu düşünülmektedir.
- Kimyasal katkıların, çimento ve puzolanik malzemelerin çeşitli analitik teknikler ve zeta potansiyel analizleri kullanılarak meydana gelen yapısal değişiklikler de incelenmelidir.
- İmkanlar ölçüsünde farklı puzolanik malzemeler ile her hidrasyon aşaması için DTA-TG, FT-IR, XRD ve SEM gibi meydana gelen yapısal değişikliklerin belirlenmesinin yararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- ADAMSON, A.W., 1967, *Physical chemistry of surface*, Interscience Publishers, U.S.A., 247.
- AMALIA, D., KUSHERMINA, P., HARDIAN, R., 2011, *SEM (Scanning Electron Microscopy) and TEM (Transmission Electron Microscopy)*, <http://www.4shared.com/office/sto8LYEO/SEM> [Ziyaret Tarihi: 14 Aralık 2011].
- ARUNTAŞ, H.Y., 2006, Uçucu küllerin inşaat sektöründe kullanım potansiyeli, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 21 (1), 193-203.
- ARUNTAŞ, H.Y., 1996, *Diatomitlerin çimentolu sistemlerde puzolanik malzeme olarak kullanılabilirliği*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12-17.
- ARUNTAŞ, H.Y., TOKYAY M., 1996, Katkılı çimento üretiminde diyatomitin puzolanik malzeme olarak kullanılabilirliği, *Çimento ve Beton Dünyası*, 1 (4), 3-41.
- ASAKURA M.R., YOSHIDA, H., NAKAE, H., 1992, Influence of superplasticer on fluidity of fresh cement paste with different clinker phase composition, *9 th International Congress Chemical Cements*, New Delhi, India (IV), 570-576.
- ASTM C 618, 2002, Standart Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete, *Annual Book of ASTM Standards*, Pennsylvania 1-10.
- ATAR, N., 2006, *Suda çözünen polimerlerin çimento ve beton özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2-3.
- AYDIN S., AYTAÇ, A. H., RAMYAR, K., 2005, Çimento kompozisyonu ve kimyasal katkı kökeninin beton özelliklerine etkisi, *Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu*, Ankara, 1, 34.
- BARADAN, B., 2004, *Portland Çimentosu-Uçucu Kül-Yüksek Fırın Cürufu Esaslı Bağlayıcıların Yüksek Sıcaklık Davranışının İncelenmesi*, Dokuz Eylül Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, İzmir, TÜBİTAK Proje no.103I003/2004-373.
- CANPOLAT, F., YILMAZ, K., 2002, Doğal zeolit ve uçucu kül katkıları ve katkısız harçların sülfat dayanıklılığı, *Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2, 1-1.

- ÇELİK, Ö., YURTER, G., KAN, S., YEPREM, A., 2004, Farklı Puzolanik Katkıların Çimento Harçlarının Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi, *Doğuş Üniversitesi Dergisi*, 5 (2), 147-154.
- DAYI, M., 2006, *Doğal ve yapay puzolanların kompoze çimento üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- DORUM, A., KOÇAK, Y., YILMAZ, B., UÇAR, A., 2010, Uçucu kül katkıli çimento hidratasyonuna elektrokinetik özelliklerin etkisi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25, 449-457.
- DRAZAN, J., ZELIĆ, J., 2006, *The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions*, *Ceramics– Silikaty*, 50 (2), 98-105.
- ERDOĞAN, T.S., ERDOĞAN T.Y., 2007, *Kimyasal Katkı Maddeleri ve Tarihi Geçmişleri, II. Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, Ankara, s.23-34.
- ERDOĞAN, T.Y., 2010, *Beton*, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim AŞ., Ankara.
- ERDOĞAN, T., 1995, Türkiye’de üretilen çimentolar, özellikleri ve kullanımları, *Türk Mühendis ve Mimarlar Birliği Dergisi*, Ankara, 16-27.
- ERDOĞDU, K., TOKYAY, M., TÜRKER P., 1999, *Traslar ve traslı çimentolar*, TÇMB/AR-GE/Y99.2, Ankara.
- ERNST, W., NATHAN M., LYNN P., 2000, *Potentials for energy efficiency improvement in the US cement industry*, *Energy*, 25 (12), 1189-1214.
- FUERSTNAU, D. N., CHANDER, S., 1985, Thermodynamics of flotation, advances in mineral processing, *Arbiter Symposium*, New Orleans, Louisiana, 121-136.
- GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ , *Taramalı Elektron Mikroskopu Laboratuvarı*, http://www1.gantep.edu.tr/~sem_lab/index.php?option=com_content&view=article&id=3:taramal-elektron-mikroskopu&catid=6:doekuemanlar [Ziyaret Tarihi: 4 Kasım 2011].
- GOMES, C.E.M., FERREIRA, O.P., 2005, Analyses of microstructural properties of va/veova copolymer modified cement pastes, *Polimeros: Ciencia E Tecnologia*, 15 (3), 193-198.
- GOMES C.E.M. FERREIRA O.P., FERNANDES M.R., 2005, Influence of vinyl acetate-versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes, *Material Research*, 8 (1): 51–56.
- GOVIN, A., PESCHARD, A., GUYONNET, R., 2006, Modification of cement hydration at early ages by natural and heated wood, *Cement Concrete Composites*, 12-20,.
- GÜNDÜZ, T., 1990, *Instrumental analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 122-123.

- HODNE, H., SAASEN, A., 2000, The effect of the cement zeta potential and slurry conductivity on the consistency of oil-well cement slurries, *Cement and Concrete Research*, 30 (11), 1767-1772.
- HOMWUTTIWONG C.S., SİRİVİVATNANON, V., 2004, Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar, *Cement and Concrete Research*, 34 (7), 1087-1092 .
- İSSİ, A., 2005, *Tarihi Buluntuların Karakterizasyon Teknikleri - Ders Notları*, Anadolu Üniversitesi.
- İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, <http://www.istanbul.edu.tr/eng2/metalurji/> [Ziyaret Tarihi: 10 Aralık 2011].
- KANNA, V., OLSON, R.A., JENNİNGS, H.M., 1998, Effect of shrinkage and moisture content on the physical characteristics of blended cement mortars, *Cement and Concrete Research*, 28 (10), 1467-1477.
- KARAKAYA, M. Ç., 2006, *Kil minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri*, Bizim Büro Basımevi, Ankara, 541- 595.
- KHANDAKER, M., ANWAR, H., 2004, Properties of volcanic pumice based cement and lightweight concrete, *Cement and Concrete Research*, 34 (2), 283-291.
- KLARA, S., BAYRAKTARA, İ., ÖNER, M., 2000, İnce Tane Boyu Analizinde Kullanılan Yöntemler, *Madencilik Dergisi*, 39(2), 29-47.
- KOÇAK, Y., 2008, *Çimento-Puzolan Etkileşiminde Moleküler ve Elektrokinetik Davranışların Araştırılması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü.
- KOSMATKA, S.H , KERKHOFF B., PANARESE, W.C., 2003, *Design and Control of Concrete Mixtures, EB00*, Portland Cement Association, Illinois, Chapter 2(21-56)
<http://www.ctu.edu.vn/colleges/tech/bomon/ktxd/baigiang/CONCRETE/Chap.2/Chap2.pdf> [Ziyaret Tarihi : 20 Kasım 2011].
- KARAKAYA, M. Ç., 2006, *Kil minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri*, Bizim Büro Basımevi, Ankara, 541, 595.
- MUMCU, U., 2005, Çimento üretimindeki istikrarlı hammadde bileşiminin sağlanması, kalite ve verimliliğin artırılması, *Çimento ve Beton Dünyası*, 45-49.
- NACHBAUR, L., NKİNAMUBANZİ, P.C., NONAT, A., MUTİN, J.C., 1998, Electrokinetic Properties which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspensions during Early Age Hydration, *Journal of Colloid Interface Science*, 202 (2), 261-268.
- NAGELE, E., 1986, The Zeta-potential of cement : Part II: Effect of pH-value, *Cement and Concrete Research*, 16 (6): 853-86.
- NAGELE, E., SCHNEIDER, U., 1987, The zeta-potential of cement: Part IV. Effect of simple salts, *Cement and Concrete Research*, 17 (6), 977-982.

- NAGELE, E., SCHNEIDER, U., 1988, The zeta-potential of cement:Pt.V: Effect of surfactants, *Cement and Concrete Research*, 18 (2), 257-264.
- NAGELE, E., SCHNEIDER, U., 1989, The zeta-potential of blast furnace slag and fly ash, *Cement and Concrete Research*, 19 (5), 811-820.
- NEUBAUER, C.M., YANG, M. JENNINGS, H.M., 1998, Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: effects of admixtures, *Advanced Cement Based Materials*, 8 (1), 17-27.
- NEVILLE, A.M., 2006 , *Proporties of concrete*, Pearson Education Limited, England, 78 (4), 8-18.
- ORTA DOĞU TEKNİK ÜNİVERSİTESİ, Merkez Laboratuvarı, 2011, <http://www.centallab.metu.edu.tr/?q=node/61> [Ziyaret Tarihi: 2 Aralık 2011].
- ÖZKAN, Ş., 2009, *Kimyasal Etkilere Dayanıklı Çimento Üretimi Üzerine Bir Araştırma*, , Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- PAN, Z., CHENG, L., LU, Y., YANG, N., 2002, Hydration products of alkali-activated slag-red mud cementitious material, *Cement and Concrete Research*, 32, 357-362.
- PEKMEZCİ, B.Y., AKYÜZ, S., 2004, Optimum usage of a natural pozzolan for the maximum compressive strength of concrete, *Cement and Concrete Research*, 34 (12), 2175-2179.
- PRIGIONE, S.G., 1987, Portland-zeolite-cement for minimizing alkali-aggregate expansion, *Cement and Concrete Research*, 17 (3), 404-410.
- PRINCE, W., ESPAGNEA, M., AİTCİN, P.-C., 2003, Etrenjit formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility, *Cement and Concrete Research*, 33, 635-641.
- PUERTAS, F., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., BLANCO-VARELA, M.T., 2004, Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate, *Cement And Concrete Research*, 34 (1), 139-148.
- PUERTAS, F., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., 2003, Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes, *Cement & Concrete Composites*, 25, 287-292.
- RYTWO, G., TROP, D., SERBAN, C., 2002, Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations, *Applied Clay Science*, 20 (6), 273-282.
- SAKLARA, S., BAYRAKTARA, İ., ÖNER, M., 2000, İnce Tane Boyu Analizinde Kullanılan Yöntemler, *Madencilik Dergisi*, 39(2), 29-47.

- SARASWATHY, V., MURALIDHARAN, S., THANGAVEL, K., SRINIVASAN, S., 2003, Influence of activated fly ash on corrosion-resistance and strength of concrete , *Cement and Concrete Composites*, 25 (7), 673-680.
- SHAW, D. J., 1970, *Introduction to colloid and surface chemistry*, Buttenvorths, Second Edition, 231.
- SEKİZİNCİ BEŞ YILLIK KALKINMA PLANI, 2001, *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri IV (Çimento Hammaddeleri) Çalışma Grubu Raporu*, Ankara, 17.
- SHIQUN, L., DELLA, M.R., 1986, Investigation of relations between porosity, pore structure, and C1- diffusion of fly ash and blended cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 16 (5), 749-759.
- SIRIMOĞLU, N., TALAY, A., ÖZİŞ, A., İŞLER, R., *Plastik Ambalaj Malzemeleri İçin Uygulanan Kalite Kontrol Testleri*, Petkim Petrokimya Holding A.Ş., Türkiye.
- SKRIPKIUNAS, G., SASNAUSKAS, V. DAUKSYS, M., PALUBİNSKAİTE, D., 2007, Peculiarities of hydration of cement paste with addition of hydrosodalite, *Materials Science*, 25 (3), 627-635.
- TARGAN, Ş., 2002, *Kula cürufu, bentonit, kül ve kolomanit atıklarının çimento üretiminde değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 12-14.
- TERMKHAJORNKİT, P., NAWA, T., 2004, The fluidity of fly ash-cement paste containing naphthalene sulfonate superplasticizer, *Cement and Concrete Research*, 34 (6), 1017-1024,.
- TS EN-196-1, 2002, *Çimento deney metodları-Bölüm 1: Dayanım tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 11-14.
- TS EN-196-2, 2002, *Çimento deney metodları-Bölüm 2: Çimentonun kimyasal analizi*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 12-21.
- TS EN-196-3, 2002, *Çimento deney metodları-Bölüm 3: Priz süresi ve genişleme tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 2-8.
- TS EN-196-6, 2000, *Çimento deney metodları-Bölüm 6: İncelik tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 3-5.
- TS EN-197-1, 2002, *Çimento-Bölüm 1: Genel çimentolar-Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 3, 5, 8-10.
- TURANLI, L., YÜCEL, H., GÖNCÜOĞLU, C., ÇULFAZ, A., UZAL, B., 2005-2007, *Doğal Zeolitlerin İnşaat Endüstrisinde Kullanımı*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü.
- TURANLI, L., UZAL, B., BEKTAS, F., 2004, Effect of material characteristics on the properties of blended cements containing high volumes of natural pozzolans, *Cement and Concrete Research*, 34 (12), 2277-2282.

- UÇAR, A., 1995, *Fluorit flatasyonuna yüzey özelliklerinin etkisi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 11-22.
- UÇAR, A., 2004, *Kolloid ve yüzey kimyası*, Ders Notu, Kütahya, 138-155.
- UÇAR A., KOÇAK Y., DORUM, A., 2010, *Çimento Sektöründe Zeta Potansiyel*, e-Journal of New World Sciences academy, 5 (3).
- ULUSOY, A., 2008, *Uçucu kül-tekstil fabrikası atık külü ve bazaltik pomzanın tuğla üretiminde katkı olarak kullanılması*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- ÜNAL, O., UYGUNOĞLU, T., 2004, *Soma Termik Santral Atığı Uçucu Külün İnşaat Sektöründe Değerlendirilmesi*, Türkiye 14. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, Zonguldak, Türkiye.
- VARAST, M.J., DE BUERGO, M.A., FORT, R., 2005, Natural cement as the precursor of Portland cement: methodology for its identification, *Cement And Concrete Research*, 35, 2055-2065.
- WORRELL, E., MARTIN, N., PRICE L., 2000, Potentials for energy efficiency improvement in the US cement industry, *Energy*, 25 (12), 1189-1214.
- YALÇIN, H., GÜRÜ M., 2006, *Çimento ve Beton*, Palme Yayıncılık, Ankara, 17-22, 44, 59, 73, 242.
- YEĞİNOBALI, A., 1999, *Portland çimentosu (Bazı temel bilgiler)*, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Çimento ve Beton Araştırma-Geliştirme Enstitüsü, Ankara.
- YEĞİNOBALI, A., 2001, 21. Yüzyılın çimentoları, *Çimento ve Beton Dünyası*, 30, 36-39.
- YEĞİNOBALI, A., 2003, Çimentoda Yeni Standartlar ve Mineral Katkılar, *Türkiye Mühendislik Haberleri*, 426, 56-61.
- YILMAZ, B., UÇAR, A., ÖTEYAKA, B., UZ, V., 2007, Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended portland cement, *Building and Environment*, 42, 3808-3815.
- YILMAZ, B., ERTÜN, T., UÇAR, A., ÖTEYAKA, B., ÖNCE, G., 2009, A study on the effect of zeolites (clinoptilolite) on volcanic tuff blended cement paste and mortars, *Magazine of Concrete Research*, 61 (2), 133-142.
- YILMAZ, B., 2008, A study on the effects of diatomite blend in natural pozzolan blended cements, *Advances in Cement Research*, 20, 13-21.
- YILMAZ, B., OLGUN, A., 2008, Studies on cement and mortar containing low-calcium fly ash, limestone, and dolomitic limestone, *Cement and Concrete Composites*, 30, 194-201.
- YILMAZ, B., EDİZ, N., 2008, The use of raw and calcined diatomite in cement production, *Cement and Concrete Composites*, 30, 202-211.

- YOSHIOKA, K., TAZAWA, E., KAWAI, K., ENOHATA, T., 2002, Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals, *Cement and Concrete Research*, 32 (10), 1507-1513.
- YU-FEN, Y., GUO-SHENG, G., ZHEN-FANG, C., QING-RU, C., 2006, Surface modification of purified fly ash and application in polymer, *Journal of Hazardous Materials*, 133 (1-3), 276-282.
- ZHANG, T., SHANG, S., YIN, F., AISHAH, A., SALMIAH, A., Ooi, T.L., 2001, Adsorptive behavior of surfactants on surface of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 31 (7), 1009-1015.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : NAS, Suna
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve veri : 20.07.1985 Trabzon
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (533) 397 30 56
e-mail : suna_nas@hotmail.com

Eğitim Derece

Eğitim Birimi

Mezuniyet tarihi

| | | |
|--------|--|------|
| Lisans | Süleyman Üniversitesi/ Yapı Öğretmenliği | 2009 |
| Lise | Zonguldak Anadolu Teknik Lisesi | 2003 |

İş Deneyimi

Yıl

Yer

Görev

| | | |
|------|----------------------------------|--------------------|
| 2010 | Gümüşova İMKB Anadolu Lisesi | Öğretmen/İngilizce |
| 2010 | Gölyaka Atatürk İlköğretim Okulu | Öğretmen/İngilizce |

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımlar

Gerengi, H., NAS, S., 2010, *Korozyon İnhibitörü Olarak Fındıkkabuğu Ekstaktının Düşük Karbon Çeliğine Etkisi*, Ulusal Meslek Yüksekokulları Öğrenci Sempozyumu, 87, Düzce , Türkiye.

Hobiler

Bilim, Felsefe, Kişisel Gelişim, Seyahat, Basketbol

