



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜ İKAMELİ ÇİMENTO HARÇLARININ
HİDRATASYON GELİŞİMİNİN FİZİKSEL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

İZZET ÖZDEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. YILMAZ KOÇAK**

DÜZCE, 2020



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜ İKAMELİ ÇİMENTO HARÇLARININ
HİDRATASYON GELİŞİMİNİN FİZİKSEL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

İZZET ÖZDEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. YILMAZ KOÇAK**

DÜZCE, 2020

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜ İKAMELİ ÇİMENTO HARÇLARININ
HİDRATASYON GELİŞİMİNİN FİZİKSEL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

İzzet ÖZDEMİR tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Yılmaz KOÇAK

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Yılmaz KOÇAK

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Hasbi YAPRAK

Kastamonu Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet Emin ARSLAN

Düzce Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 08/06/2020

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

08 Haziran 2020

İzzet Özdemir



TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Yılmaz KOÇAK'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca Yüksek Lisans Tez çalışmamda desteklerini esirgemeyen Işıklar Holding Genel Müdürü Sn. Özgür ÜZELTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca yapmış olduğum test çalışmalarında desteklerini esirgemeyen Ankara Baştaş Çimento fabrikası yetkililerine ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca yapmış olduğum test çalışmalarında Dumlupınar Üniversitesi İLTEM ve Düzce Üniversitesi DÜBİT çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2019.07.05.939 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir

08 Haziran 2020

İzzet Özdemir

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇİNDEKİLER.....	i
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
KISALTMALAR.....	xi
SİMGELER.....	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	4
2.1. ÇİMENTO.....	4
2.1.1. Çimento Hakkında Kısa Bilgi.....	4
2.1.2. Çimentonun Tarihi.....	5
2.1.3. Çimentonun Ana Hammaddeleri.....	8
2.1.3.1. Kalker.....	9
2.1.3.2. Marn.....	9
2.1.3.3. Kil.....	10
2.1.3.4. Demir Cevheri.....	10
2.1.3.5. Boksit.....	11
2.1.3.6. Alçı Taşı.....	11
2.1.4. Çimento Ana Hammadde Kompozisyonu.....	12
2.1.4.1. Kireç Doygunluk Faktörü.....	12
2.1.4.2. Silikat Modülü.....	13
2.1.4.3. Hidrolik Modülü.....	14
2.1.4.4. Alümin Modülü.....	14
2.1.5. Çimento Hidratasyonu.....	15
2.1.5.1. C ₃ A Ana Bileşeninin Hidratasyonu.....	16
2.1.5.2. C ₄ AF Ana Bileşeninin Hidratasyonu.....	16
2.1.5.3. C ₃ S ve C ₂ S Ana Bileşenlerinin Hidratasyonu.....	17
2.1.5.4. Hidratasyon Isısı ve Priz.....	17
2.2. PUZOLANLAR.....	18
2.2.1. Puzolanların Tarihçesi.....	19

2.2.2. Puzolanların Sınıflandırılması	20
2.2.3. Puzolanların Aktivitesi	23
2.2.4. Puzolanik Reaksiyon Ve Reaksiyon Ürünleri.....	24
2.2.5. Pirinç Kabuğu Külü.....	25
2.2.5.1. Pirinç Kabuğu Külünün Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri	26
2.3. HAMMADELERE UYGULANAN ANALİZLERE DAİR LİTERATÜR BİLGİSİ.....	27
2.3.1. X-Işınları Kırınımı Tekniği İle Yapılan Analiz.....	27
2.3.2. Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi Tekniği İle Yapılan Analiz	27
2.3.3. Termo Gravimetrik Termal Analiz.....	30
2.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	31
3. MALZEME VE YÖNTEM	33
3.1. MALZEME	33
3.2. YÖNTEM	33
3.2.1. Hammaddelerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu	33
3.2.2. Örneklerin Hazırlanması.....	34
3.2.3. Deneysel Çalışmalar	36
3.2.3.1. Tane Boyut Analizi.....	36
3.2.3.2. Özgül Yüzey Tayini	36
3.2.3.3. Özgül Ağırlık Tayini.....	36
3.2.3.4. Standart Kıvam Tayini	36
3.2.3.5. Priz Süresi Tayini.....	37
3.2.3.6. Hacim Genleşme Tayini.....	38
3.2.3.7. Kimyasal Analizler.....	39
3.2.3.8. Molekül Yapı Analizleri	39
3.2.3.9. Mineralojik Analizler.....	39
3.2.3.10. Mikro Yapı Analizler.....	39
3.2.3.11. Termal Analizler	39
3.2.3.12. Basınç Dayanımı Deneyleri	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ.....	41
4.1.1. Fiziksel Analizler	41
4.1.2. Kimyasal Analizler	43
4.1.3. XRD Analizleri	44
4.1.4. Moleküler Analiz.....	45
4.2. ÇİMENTO HAMURU ÖRNEKLERİNE UYGULANAN DENEYLER.....	46

4.2.1. Su İhtiyacı Deneyi	46
4.2.2. Priz Süreleri Deneyi	47
4.2.3. Genleşme Deneyleri.....	48
4.2.4. Çimento Hamurlarının XRD Analizleri.....	48
4.2.5. Çimento Hamurlarının TG Analizleri	50
4.2.6. Çimento Hamurlarının FT-IR Analizleri	54
4.2.7. Çimento Hamurlarının SEM Analizleri.....	55
4.3. BASINÇ DAYANIMI	63
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	66
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ	75

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Puzolanların sınıflandırılması.....	22
Şekil 3.1. Pirinç kabuğunun yakıldığı fırın. a) Fırın iç görünüş b) Pirinç kabukları	34
Şekil 4.1. Portland çimento ve pirinç kabuğu külünün tane boyut dağılımları.	42
Şekil 4.2. Portland Çimento ve Pirinç Kabuğu Külünün XRD analizi.	44
Şekil 4.3. Portland Çimento ve pirinç Kabuğu Külü 'nün FT-IR spektrumları.....	45
Şekil 4.4. Çimento hamurlarının su ihtiyaçları.	46
Şekil 4.5. Çimento hamurlarının piriz süreleri.	47
Şekil 4.6. Portland çimento ve pirinç kabuğu külü katkı çimentoların genleşmeleri..	48
Şekil 4.7. Referans Portland çimentonun 28. hidrasyon günündeki XRD analizi.	49
Şekil 4.8. Çimento hamurlarının TG analizi.	51
Şekil 4.9. Çimento hamurlarının farklı sıcaklıklara ait ağırlık kayıpları.	52
Şekil 4.10. Çimento hamurlarının CH içeriği.	53
Şekil 4.11. Referans ve pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarının FT-IR spektrumları.	54
Şekil 4.12. Referans çimento pastasının SEM görüntüsü.	56
Şekil 4.13. K1 kodlu çimento pastasının SEM görüntüsü.	57
Şekil 4.14. K2 kodlu çimento pastasının SEM görüntüsü.	58
Şekil 4.15. K3 kodlu çimento pastasının SEM görüntüsü.	59
Şekil 4.16. K4 kodlu çimento pastasının SEM görüntüsü.	60
Şekil 4.17. K5 kodlu çimento pastasının SEM görüntüsü.	61
Şekil 4.18. K6 kodlu çimento pastasının SEM görüntüsü.	62
Şekil 4.19. Çimento harç numunelerinin basınç dayanımları.	63

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Pirinç çeltiği ve pirinç kabuğu için dünyada üretim oranları.	25
Çizelge 3.1. Üretilen çimento kodları.	34
Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan çimento örneklerinin karışım oranları. .	35
Çizelge 4.1. Portland çimento ve 800 °C altında elde edilen pirinç kabuğu külü özgül yüzey alanı değerleri.	42
Çizelge 4.2. Portland çimento ve pirinç kabuğu külünün kimyasal analizler.	43



KISALTMALAR

A	Alümin, Al_2O_3
AM	Alümin modülü
ASTM	Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
C	Kireç, CaO
CH	Kalsiyum hidroksit
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
EDS	Enerji dağılımlı X-ışınları analizi
F	Demir oksit, Fe_2O_3
FT-IR	Fourier transformlu kızılötesi spektroskopisi
HM	Hidrolik modülü
K1	%2,5 Pirinç kabuğu külü ikameli numune
K2	%5,0 Pirinç kabuğu külü ikameli numune
K3	%7,5 Pirinç kabuğu külü ikameli numune
K4	%10,0 Pirinç kabuğu külü ikameli numune
K5	%12,5 Pirinç kabuğu külü ikameli numune
K6	%15,0 Pirinç kabuğu külü ikameli numune
LSF	Kireç doygunluk faktörü
R	Referans
RHA	Haddelenmiş homojen zırh
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SM	Silikat modülü
STA	Simultane termal analiz
TG	Termal gravimetri
W/C	Su çimento oranı
XRD	X-Işınları difraksiyonu

SİMGELER

cm	Santimetre
g	Gram
keV	Elektronvolt
mm	Milimetre
Pa	Pascal
θ	Thita
α	Alfa
μm	Mikrometre



ÖZET

PIRİNÇ KABUĞU KÜLÜ İKAMELİ ÇİMENTO HARÇLARININ HİDRATASYON GELİŞİMİNİN FİZİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

İzzet ÖZDEMİR

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Yılmaz KOÇAK

Haziran 2020, 74 sayfa

Dünyada endüstri üretimlerinin yan ürünü olan atıkların uzaklaştırılması ve depolanması zor olmasının yanı sıra çevre kirliliğinde de büyük bir sorun oluşturduğu bilinmektedir. Bu atıklardan biri de pirinç üretiminden ortaya çıkan pirinç kabuğudur. Dünyada 120 milyon ton pirinç kabuğu atığı meydana gelmekte ve pirinç kabuğunun yakılmasından 30 milyon ton pirinç kabuğu külü elde edilmektedir. Ülkemizde ve dünyada mineral katkıların kullanımının, beton ve çimento harçlarının basınç dayanımına olumlu etkisi nedeniyle giderek yaygınlaştığı görülmektedir. Özellikle endüstriyel atıkların değerlendirilmesi ile çevresel kirliliğin azaldığı, dolayısıyla çevre ve enerji kaynaklarının korunmasının sağlandığı belirlenmiştir. Dünyada ve ülkemizde yapılan çalışmalar incelendiğinde pirinç kabuğu külünün beton geçirimsizliğini azalttığı ve buna bağlı olarak basınç dayanımını arttırdığı gözlenmiştir. Ancak pirinç kabuğu külünün hidrasyon gelişimine yönelik yapılan çalışmaların ülkemiz genelinde daha az olduğu görülmüştür. Bu bağlamda çalışmada, referans ve pirinç kabuğu külü ikameli (%0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15 oranlarında) çimentolar için 2, 7, 28, 56 ve 90 günlük standart çimento deneyleri ile basınç dayanımları tespit edilmiştir. Ayrıca kritik süre olan 28. hidrasyon gelişimindeki özellikler SEM, TG, XRD, FT-IR gibi analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Sonuç olarak yapılan bu çalışmayla elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslanarak, pirinç kabuğu külünün çimento yerine ikame edilmesiyle meydana gelen reaksiyon tespit edilmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak, pirinç kabuğu külü ikame oranı miktarı; su ihtiyacını ve priz süresini arttırırken, hidrasyon süresince açığa çıkan portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) miktarını azaltmıştır.

Anahtar sözcükler: Pirinç kabuğu külü, Çimento, Hidrasyon, FT-IR, SEM.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF HYDRATION DEVELOPMENT ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF RICE HUSK ASH SUBSTITUTED CEMENT MORTARS

İzzet ÖZDEMİR

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Civil Engineering
Master's Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Yılmaz KOÇAK

June 2020, 74 pages

Removal and storage of the waste by-product of industrial production in the world is a difficult condition but is known to a big problem in environmental pollution. One of the emerging rice production, rice is the shell of this waste. Occur in over 120 million tons of waste rice husk and rice husk ash is obtained from burning 30 million tons of rice. It is observed that the use of mineral additives in our country and the world are becoming increasingly widespread due to the positive effect of concrete and cement mortars on compressive strength. Especially, it is stated that environmental pollution is reduced with the evaluation of industrial waste so the environment and energy resources are protected. When the studies in our country and in the world are examined, it is observed that rice husk ash reduce permeability of concrete and consequently increases the compressive strength. In this context, for reference cement and cements with rice husk ash (0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, and 15% by weight) 2, 7, 28, 56 and 90 day standard cement tests and compressive strength determined. In addition, properties in the 28th development of hydration which are the critical period, as SEM, TG, XRD and FT-IR examined by using analysis techniques. In conclusion, the results obtained in this study compared with each other, instead of cement, rice husk ash replacing the reactions that occur are evaluated. As a result, while the water requirement and setting time was increased by the amount of substitution rate of rice husk ash, the amount of portlandit (Ca(OH)_2) which released during hydration was decreased.

Keywords: Rice Husk Ash, Cement, Hydration, FT-IR, SEM.

1. GİRİŞ

Beton yapı sektöründe dünyada en fazla kullanılan yapı malzemelerinden biri olarak kabul görmektedir. Betonun dayanım ve dayanıklılık özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalar beton, çimento sektöründe ve üniversiteler bünyesinde her geçen gün hızla artan çalışmalarla devam etmektedir. Yapılan bu çalışmalarda betonun özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmek için silis dumanı [1],[2], yüksek fırın cürufu [3],[4], uçucu kül [5],[6] gibi yapay ile tras [7] , zeolit [8], pomza [9], metakaolin [10],[11],[12] gibi doğal mineral katkıları çok yoğun olarak kullanılmaktadır.

Beton ve çimento sektöründe kullanılan puzolanik malzemelerin reaktif silis değerine bağlı olarak puzolanik aktiviteleri de farklılık gösterebilir. Puzolanik aktivite tanımı; alümina silikatlar ve kalsiyum hidroksitler arasında oluşan reaksiyon hızı ve reaksiyon kapasitesi olarak tanımlanabilmektedir. Puzolanik aktivitenin bağlılığı, az zamanda yüzey alanlarına, uzun sürede ise puzolanların kimyasal ve mineralojik yapısına ve bileşimine bağlıdır. Puzolanik özellik gösteren minerallerin yeteri kadar puzolanik aktivite ortaya koyabilmesi için, ufak taneli ve düzensiz bir yapıya sahip olması ile gerekli oranda “SiO₂+Al₂O₃+FeO” bulundurması gerekmektedir [13]. Puzolanik malzeme olarak kabul gören ve pirinç kabuğunun yakılması sonucu ortaya çıkan pirinç kabuğu külü, çimento ve beton sektöründe kullanılmaya başlayan ve önem arz eden bir yapı malzemesi olarak dikkat çekmektedir.

Pirinç, dünyada üretim açısından tahıllar içerisinde üçüncü sırada önemli bir yeri vardır. Yapılan çalışmalarda tahmini 140 milyonluk bir hektarda pirinç ekimi yapılabilmektedir. Bu yaklaşık olarak ekilebilen alanın %11'ine tekabül etmektedir. Pirinç ekimi ve üretimi sonrasında, yüksek miktarlarda atık olarak pirinç kabuğu ortaya çıkmaktadır. Pirinç kabukları birçok ülkede yakıt olarak kullanılabilir. Bu üretim sonucu, kullanılmayan ürün olarak yüksek miktarlarda pirinç kabuğu oluşmaktadır. Pirinç üretiminin yoğun yapıldığı yerde ve civarında bu kabuklar çevre kirliliğine sebebiyet vermektedir [14].

Pirinç üretiminden sonra oluşan pirinç kabuğunun yakılmasıyla meydana gelen pirinç

kabuğu külü miktarı, yaklaşık olarak kabuk miktarının ağırlıkça %20'sini oluşturmaktadır. Kısacası, her sene milyonlarca ton pirinç üretiminde ortaya çıkan kabuğunun yakılması neticesinde, yaklaşık olarak 20 milyon tonu bulan pirinç kabuğu külü oluşmaktadır [15]. Bu ortaya çıkan pirinç kabuğu külü çevrede büyük alanları işgal ederek çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu sebeple atık olan pirinç kabuğu yakılarak pirinç kabuğu külü elde edilmektedir. Pirinç kabuğu külünün kullanım yerlerine göre pirinç kabuğunun yakma biçimi ve sıcaklık derecesi de değişkenlik göstermektedir. Kabuk tamamen yakıt olarak kullanılacaksa, yakma işlem ve aşamalarını sabit tutulmasına gerek kalmamaktadır. Yalnız çimento ve beton sektöründe kullanılacak bir puzolanik malzeme olarak düşünöldüğünde bu kabukların yakılması ve ortaya çıkan pirinç kabuğu külünün soğutulması belli koşullarda gerçekleştirilmelidir [16].

Pirinç kabuğu külünün bünyesinde bulunan ağırlıkça %92 civarındaki SiO₂ yanı sıra az oranlarda kalsiyum oksit, magnezyum oksit, alümina, demir oksit ve alkaliler yer almaktadır. Çok yüksek oranda amorf silika içeren kül, yüksek yüzey alanına ve çok ince tanelere sahip yüksek reaktiflikte puzolanik özellikli bir malzemedir [13],[15].

Puzolanik bir malzeme olan pirinç kabuğu külünün betonda kullanımı ile betonun geçirimsizliğinin düşürölmesi, kimyasal etkilere karşı dayanımı, alkali-silika reaksiyonuna karşı dayanım, işlenebilirlik özelliklerinde iyileşme ve dolayısı ile betonun dayanım ve dayanıklılığında artırma gibi artılar sağlanmaktadır [13],[16],[17].

Yakıt olarak kullanılması durumunda pirinç kabuğunun yakma işlemlerinin sabit olmasına gerek yoktur. Ancak bu kül çimento ve beton sektöründe kullanılacaksa hem yakılmasının hem de elde edilen külün soğutulmasının belli şartlarda yapılması gerekmektedir [18]. Pirinç kabuğunu yakma işlemi 400 °C - 600 °C sıcaklık aralığında belli kriterler altında yapıldığında ve ortaya çıkan külün soğutulması yavaş olmadığında, külde bulunan silika düzensiz yapıya dönüşmektedir. Yüksek miktarda amorf silika içeren pirinç kabuğu külü, geniş yüzey alanına ve çok ince tanelere sahip, yüksek reaktiflikte puzolanik özellikli bir malzeme olarak elde edilmektedir. Daha düşük sıcaklık derecelerine kıyasla 800 °C ve üzerindeki derecelerde pirinç kabuğunun yakılması ile elde edilen pirinç kabuğu külünün yüksek SiO₂ içeriğine, yüksek puzolanik reaktiviteye ve daha büyük özgül yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Puzolanik bir malzeme olan pirinç kabuğu külünün çimento ve betonda kullanımıyla, betonun geçirimsizliğinin düşürölmesi, kimyasal etkilere karşı dayanımı, alkali-silika reaksiyonuna karşı dayanımı, işlenebilirlik özelliklerinde iyileşme ve dolayısı ile

betonun dayanım ve dayanıklılığında iyileşme gibi avantajlar sağlanmaktadır [14],[19].

Pirinç kabuğu küllü gibi puzolanik malzemeler ile çimento arasında oluşan yüzey ve ara yüzey etkileşimleriyle ilgili yapılan çalışmalar uzun yıllardır çimento sektöründe oldukça sınırlı sayıda yapılmıştır. Hâlbuki pirinç kabuğu külünün yalnızca fiziksel ve kimyasal açıdan olmamakla beraber, fiziko-kimyasal kısmından da çok iyi araştırma çalışmaları yapılması son derece önemlidir. Pirinç kabuğu külünün çimento ile uyumluluğu veya uyumsuzluğun belirlenmesinde öncelikli olarak hidrasyon anındaki davranışı ve yüzey özellikleri bulunmaktadır. Yapılan bu çalışmalar ile referans Portland çimento ve pirinç kabuğu küllü, çimento hamuru ve çimento harç numunelerinin özellikleri, uygulanan çimento deneyleri ve FT-IR, XRD, SEM, TG analizlerinden yararlanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslanarak, pirinç kabuğu külünün çimento yerine kullanımı ile meydana gelen hidrasyon esnasındaki reaksiyonlar ile fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler tespit edilmeye çalışılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ÇİMENTO

Bu kısım altında çimento hakkında kısa bir bilgi, çimentonun tarihçesi, çimentonun ana hammaddeleri, ana hammadde kompozisyonu, üretim şekli ve çimentonun hidratasyonu konusunda detaylar bulunmaktadır.

2.1.1. Çimento Hakkında Kısa Bilgi

Öncelikle çimento; kalkerin, kilin, marnın ve demir cevherinin belirli miktarlarda harmanlanarak yaklaşık 1450 °C sıcaklıkta pişirilmesi ile meydana gelen klinkere, alçıtaşı katılarak birlikte öğütülmesi sonucu oluşan toz malzeme olarak tanımlanabilir [20].

Çimento malzemesi su ile birleştirildiğinde sert hale gelebilen bir hamur oluşturan ve seramik, tuğla gibi yapı malzemelerini yapıştırma özelliği elde eden, dayanımını her daim koruyabilen, ince bir şekilde öğütülen malzemedir [21].

Çimento üretimi karmaşık bir yapıya sahiptir ve bu karmaşık işlemleri yapabilecek büyük sanayi yapılarına ihtiyaç vardır. Kalker ve kil, çimentonun temel ana hammaddelerini oluşturmaktadır. Çimento üretimindeki gaye, bu hammaddeleri belli miktarlarda bir araya getirip karıştırmak, yüksek derecelerde yaklaşık olarak 1450 °C sıcaklığa tabi tutmaktır. Yüksek derecede ana ürünlerin formunda değişiklikler meydana gelmektedir. CaO kireç hammaddesinden, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ kil hammaddesinden ortaya çıkmaktadır. Aynı şekilde bu maddeler yüksek derecelerde pişirilip birleşerek çimentoya bağlayıcılık özelliğini ortaya çıkaran alüminatları ve silikatları oluşturmaktadırlar. Çimento üretiminde klinkere hammadde olarak, %3-6 oranında CaSO₄.2H₂O (alçı taşı) katılır [22].

Alçı taşı ile klinker beraber öğütülmeye tabi tutulur. CaSO₄.2H₂O'nun buradaki rolü, çimentodaki priz süresi ile alakalıdır. Yaklaşık %3-6 gibi bir miktar katkı maddesi olarak alçı taşı, klinkerin öğütülmesi sırasında ilave eklenmektedir. Kalkerin öğütülmesi klinkere göre çok daha kolaydır. Bu öğütme sonucunda klinker, kalker hammaddesine

göre taneleri daha büyük olur. Kalkerin tanelerinin daha küçük olması taneler arasında oluşan boşlukları doldurarak çimentonun dayanımını ve kullanılabilirliğini yükselterek daha kolay bir şekilde yayılmasını sağlar [22].

2.1.2. Çimentonun Tarihi

İnsanoğlu ihtiyaçlarını giderme, barınma gibi sebeplerden dolayı uygarlığın başlangıcından beri bir takım malzemeler ile özellikle taş ve benzeri malzemeleri birbirleriyle yapıştırarak uygun bir yapı malzemesi keşfetmeye çalışmıştır. Böyle bir çalışmanın yapılara esneklik getirip, çeşitli ihtiyaçları karşılayacağı anlaşılmaya başlanmıştır. Bağlayıcılık özelliğine sahip eski eser ve yapılar, Roma devirlerine, Yunan dönemlerine ve Girit devirlerine ait eserlerdir. Romalılara ait eserler incelendiğinde bağlayıcıların nasıl elde ettiklerine ait bilgiler bulunabilir [23].

Su kirecinin özelliklerinin geliştirmesi, John Smeaton'nun 1750'li yıllarda İngiltere'de yapmayı düşündüğü deniz feneri için kalker, kil ve alçı malzemelerinin bileşimine puzolan ilave ederek elde ettiği su kireçlerinin deniz suyuna direncini incelemesiyle başlamıştır. 1800'lü yılların ilk zamanlarında Fransa'da buna yakın çalışmaları ise Louis Vicat adlı kişi ileletmiştir. Su kireci malzemesi hakkında yapılan çalışmaları bir araya toplayan Louis Vicat, killi taş malzemelerini ve kalker taşıyı belli miktarlarda bir araya getirip pişirerek su kirecini yapay bir şekilde elde etmeyi başarmıştır. Hidrolik kireci ise; kalker oranı fazla olduğunda kireç gibi sönebilen madde olarak isimlendirilmiştir. Bu maddenin kireç gibi sönmeyeceği fakat yüksek hidrolik özelliklere sahip olduğunda ise içeriğinde killi taş oranının fazla olduğu anlaşılmış ve bu ürün çimento olarak tanımlanmıştır. 1800'lü yılların ortalarında İngiltere, Amerika ve Fransa'da çimento üretilmeye başlanmıştır [23].

Portland çimentosunun keşfini ve patentini ise 1824 yılında Joseph Aspdin adlı bir İngiliz duvarcısı almıştır. Aspdin yapmış olduğu çalışmalarda mevcut killi kalker yerine 3 birim kalker malzemesi ile 1 birim kili karıştırarak ve yüksek sıcaklıklarda pişirerek yüksek dayanım ve yüksek dayanıklılığı olan bir Portland çimentosu üretmiştir [23].

18. yüzyıldaki başlarındaki gelişen teknoloji Dünyanın batı kısmındaki ülkelerde yapı sektöründe gelişmelere faydalı olurken, Osmanlı Devleti ise bu yeni malzeme ve teknolojinin olanaklarına levanten sınıfı çalışmalarını yapıyordu. Apartmanlar, işhanları, demiryolu gibi inşaatları için çimento ihtiyacı konusu yeni pazarlara kapı açmaktadır. XIX. yüzyılın sonlarına doğru ve XX. yüzyılın ilk zamanlarında zorunlu hale gelen imar

yönetmeliğinin başlıca sebeplerin en başında, İstanbul'da meydana gelen yangınlar ve bu yangınların oluşturduğu zararlar ve kagir yapılara dönüş olmuştur. Bunun getireceği en önemli gelişim ise çimento ve beton pazarıdır [24].

O dönemlerde sanayileşmede oldukça geride kalan Osmanlı devleti ise çimento malzemesini dış devletlerden tedarik etmek zorunda kalıyordu. Çimentonun tedarigi yapılan ülkelerin başında Fransa, Belçika, Avusturya ve Almanya geliyordu. Osmanlı'da 19. Yüzyılın ikinci yarısında çimento kireç ile birlikte kullanılmaya başlanmıştır. Bu yıla kadar Horasan adı verilen harç kullanıldığı görülmektedir. 19. Yüzyılın son zamanlarında ise beton malzemesi kullanılmaya başlanmıştır. Beton, betonarme karkas taşıyıcı sistemde hemen hemen 20. yüzyılın başlarında kullanılmaya başlanmıştır. İlk kullanım ise o dönemin en meşhur mimarları Vedat Bey ve Kemalettin Bey tarafından hayata geçirilmiştir [24].

Betonarme kullanımının artması, çimento ithalatında karşılaşılan nakliye ve ulaşım zorluklarını da beraberinde getirmiştir. Bunun sonucunda ise çimentonun ülke içerisinde üretimi için yeni sanayi yapılarının yapılması zorunlu hale gelmiştir. İstanbul'da ilk çimento firması 1906 yılında olan Linardos isminde kurulmuştur. Kurulan ilk şirketten sonra diğer şirketler kurulmaya başlanmıştır. Bunlar; Osmanlı Çimento A.Ş. ve Trabzon Tuğla, Kiremit ve Çimento A.Ş. olarak devam etmiştir. Kurulan bu firmalar, o dönemlerde üretimden ziyade daha çok ihracat ithalat yapmıştır [24]. Sanayileşme girişimlerinin akabinde İstanbul'da 1910 yılında Rum asıllı Osmanlı vatandaşları, Suni Çimento ve Hidrolik Kireç İmaline Mahsus Arslan Osmanlı A.Ş. isminde bir çimento üretim şirketi daha kurmuştur. Bir başka çimento ve su kireci fabrikası ise Darıca'nın Taşlıman mevkiinde hayata geçirilmiştir. 1911 yıllarında Eskişehir mevkiinde bir Alman şirketi tarafından suni Portland çimentosu ve su kireci üretim adı altında bir fabrika daha kurulmuştur [24]. Kurulan bu şirkette üretimde farklı bir sistem uygulanmış ve bu sistemle birçok inşaat malzemesi de (tuğla, kiremit, boru, karo gibi) üretilmiştir. 1919 yılına kadar bu önemli sanayileşme sonucunda 9 adet çimento firması hayata geçirilmiştir. 1930 yılına kadar ise su kireci üretimi çimento üretiminden fazla olmuştur [24].

Darıca'da ve Eskişehir 'da kurulan çimento fabrikaları devlet desteğiyle kapasitelerini artırmış ancak üretilen çimentoya karşılık tüketimi karşılayamamıştır. Arada oluşan çimento açığını gidermek için tekrardan ithalat yoluna başvurulmuştur. Bu iki şirket savaş yıllarında ayakta kalamamış ve iflas etmişlerdir. 1920'de iki şirket bir araya

gelerek yeni bir şirket kurmayı başarmıştır. Bir araya gelen bu iki şirket bu zor dönemde tekrardan üretim yapmaya başlamıştır [24]. Cumhuriyetin ilk dönemlerinde yapı sektörünün gelişimi yeteri kadar olmadığından dolayı, yeni imarlar için hayata geçirilen yapılarda ihtiyaç olunan malzemelerin büyük çoğunluğu dış ülkelere tedarik edilmektedir. 1923 yılından 1929 yılına kadar geçen zamanda 4 adet çimento üretim fabrikası ilave olarak faaliyete başlamıştır. Yalnız bu kurulan fabrikalar da ihtiyaç olunan çimento malzeme talebini yerine getirememiştir. Devletçilik anlayışı 1930 ve 1950 yılları arasında çimento üretimine de yansımıştır. Devlet bu yıllarda planladığı çimento üretim fabrikasını bazı gecikmelerden dolayı Sivas ilinde 1943’de kurmuştur. 1943’den 1950’li yılına kadar çimento üretim sektöründe 6 adet çimento fabrikası kurulmuştur. Bu fabrikaların 5 tanesi özel sektöre aitken 1 tanesi devlet fabrikasıdır. 1950’li yıllar, çimento üretiminin planlanması ve daha ileri düzeyde üretim yapılmasını sağlayacak ve kurumsallığın ön plana çıktığı dönemlerdir. Bu dönemlerde Türkiye Çimento Sanayii Türk Anonim Şirketi (ÇİSAN) kurulmuştur. Hemen ardından da Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği faaliyete geçmiştir. Bu dönemlerde yetkiyi elinde bulunduran kurum ÇİSAN 4 adet üretim tesisinin ileri seviye getirilmesi ve 9 adet çimento üretim fabrikasının daha hayata geçmesini sağlamıştır [24].

1960 ve 1980 dönemi askeri müdahaleler sebebiyle çimento sektörü zora girmiş ama bütünüyle değerlendirildiğinde bu yıllarda çimento üretimi ciddi oranda artmıştır. İthalatın durması 1969 yılını bulurken, ihracat 1973 yılında hayata geçmiştir. Bu yıllarda, daha önceden ihalesi yapıp tamamlanamayan 6 adet üretim fabrikası faaliyete geçirilmiş ve ilave olarak 1969’da 4 adet fabrika daha yapılmıştır. 1972 ve 1978 yılları çimento için ihtiyaç olunan yan ürünler içinde şirketlerin faaliyete geçirildiği yıllardır. 1980 yılına gelindiğinde faaliyette olan çimento üretim fabrikası sayısı 34 olmuştur. Özel şirketlere ait 13 fabrika bulunmakta iken, diğer 21 fabrikanın işletimi Türkiye Çimento Sanayi şirketi tarafından idare edilmektedir. Fabrikalar üretimlerine devam ederken karşılaşılan sorunların başında fiyat politikası olmuştur. 1960 yılında yayınlanan kanun ile satış politikası netlik kazanmıştır. O dönemlerde Ülkemizde satışı yapılan çimento fiyatlarının Avrupa’da satışı yapılan çimento satış fiyatlarına nazaran düşük kalması, Ülkemizde üretilen ambalaj kâğıdının Dünya kraft kâğıt satış fiyatlarına göre de yüksek kalması çimento üretim sektörünü yine sıkıntılı sonuçlar meydana gelmesine sebebiyet vermiştir [24].

Çimento sektörü 1980’li yıllardan daha sonrasını en parlak yıllar olarak anmaktadır.

1980 yılının başlarında meydana gelen kriz ve terör hadiselerinin yarattığı etki sonrası durağan hale geçen sektör, ithal ürünlerin gelmesi ile tekrardan canlanma göstermiştir. Bu yıllarda çimento satış fiyatlarında serbestlik ilkesi gelmiştir. Serbest fiyat politikası en önce firmalar arası rekabet ortamı sağlanmış olup, fiyatların düşüşü gözlenmiş ve dünya piyasasındaki rekabet gücünü de yükseltmiştir [24].

Her geçen yıl çimento sektöründe ülkemiz önemli derecede gelişme göstermiş ve 2018 yılı itibarı ile Türkiye’de 52’si entegre çimento fabrikası ve 20’si öğütme paketleme tesisi olmak üzere toplamda 72 tesisteki faaliyeti ile dikkat çekmektedir. Bu tesislerle 2016 yılındaki çimento üretimiyle Türkiye 75,4 milyon ton ile dünyada 5. Sırada, Avrupa’da ise 1. sırada yer almaktadır [25].

2.1.3. Çimentonun Ana Hammaddeleri

Kireçtaşı (kalker), kil ve/veya marn, çimento üretiminde kullanılan ana hammaddeleri oluşturmaktadır. Bu hammaddeler jeoloji dalında sedimenter kayalar olarak bilinmektedirler [26].

Kireçtaşları genellikle tortul kayaç biçiminde meydana gelmektedir. Triyas, Jura, Devoniyen ve Kretase gibi kireç taşları dikkat çekmektedir. Kretase taşlarının içeriğinde fosil bulunabilir ve minerolojik değişimlere maruz kalmış olabilir. Bazı kireçtaşları da fosilli veya kil+kalker içerikli bulunabilir. Bu kayalar, kireçtaşı-kil oranına göre değişkenlik göstermekte ve kireçli marn, killi marn ya da marn ismini almaktadır [26].

Mercan içerikli olanlar daha genç olan kireçtaşlarıdır. Bu kayalar pekişmiş kayalar ve pekişmemiş kayalar aralığında değer verilebilir. Shell depozitleri bu grup da değerlendirilebilir [26].

Genellikle yumuşak ve gevşek yapıli materyaller, çimento üretimi için kullanılan kil mineralleridir. Bu malzemeler tane boyut oranına göre ayrılmaktadır. Kili şist, şeyl ve kristalin şistler kayaç tipi killi materyallerden oluşmaktadır. Kil mineralinin meydana gelmesinde granit, gnays, bazalt ve bazaltik tüflerin varlığı mineralin oluşmasında rol alabilir [26].

Fe, SiO₂ ya da Al₂O₃ içerikli materyaller ham karışımın kimyasal yönde etkiye sahip klinker üretimi için gerekli katkı maddeleridir. Bu materyallere örnek verecek olursak kuvarşlı kum, demir cevheri, laterit gibi malzemelerdir [26].

Çimento üretiminde ihtiyaç olunacak hammaddelerin kullanılabilme dereceleri o

malzemelerin kimyasal kombinezonlarıyla orantılıdır. Örneğin kireçtaşı kombinasyonu için kireç standardı bir kıstas olarak bilinmektedir [26].

Hammadde karışımında CaCO_3 içeriğinin genellikle %75-79 arasında kalmasına ve bu oranın olabildiğince aynı kalmasına çalışılır. Çünkü CaCO_3 bileşimindeki ufak bir değişim, klinkerdeki C_2S ile C_3S oranlarının değişimine yol açar, bu da çimento dayanımının önem arz edecek şekilde sapmasına neden olmaktadır [27].

Çimento üretiminde kullanılan kalker, marn, kil veya analizlerde Fe_2O_3 oranının düşük olduğu durumlarda ilave edilen demir cevheri, boksit ve alçıtaşı ile ilgili bazı bilgiler aşağıda başlıklar halinde açıklanmıştır.

2.1.3.1. *Kalker*

Yapı olarak kalsiyum karbonattan oluşmaktadır. Kimyasal formülasyonu CaCO_3 dür. Kalkerin hammaddesinin en saf rengi beyazdır ve sarı renkten kahve tonlarına kadar değişkenlik gösterir. Renk değişimine sebep olan bünyesinde bulunan killi malzemeler ve demir bileşikleridir. Bu hammadde hayvan kabuklarından meydana gelmektedir. Kabuklarının jeolojik dönemlerden bu yana birikmesiyle meydana gelmektedir [28].

Çimentonun hammaddeleri içerisinde öğütülmesi en güç olan hammadde kalkerdir. Bunun en önemli sebebi jeolojik yapısından ve jeolojik yaş ne kadar eski döneme dayanıyor ise kalkerin sertlik derecesi o kadar yükselir. Kalkerin ortalama sertlik derecesi 1,8-3 Mohs, yoğunluğu ise $2,2-2,8 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Kalsit ve aragonit kalker hammaddesinin saf şeklidir. Diğer CaCO_3 çeşitleri; manyezit ve dolomittir. Kimyasallar formülleri ise sırasıyla şu şekildedir; MgCO_3 ve $\text{CaMg}(\text{CO}_3)$ 'dir. Kalsit maddesinin yoğunluğu $2,7 \text{ g/cm}^3$ iken aragonitin $2,95 \text{ g/cm}^3$ 'dür [28].

2.1.3.2. *Marn*

Marn; silis, killi hammaddeler, ilave olarak demir oksit içeren kalkere denilmektedir. Uygun olarak değerlendirilen marn, çimento üretiminde talep edilen miktarda oksit içeren malzemedir. Çimento sektöründe kalker ve kile göre, marn daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü doğal olan bir karışım, yapay olan bir karışıma göre daha homojen bir malzemedir. Bunun en önemli sonucu çok daha kolay pişmesi ve bu duruma ilave olarak fırında yakıt tasarrufu sağlamasıdır. Durum böyle olunca marn, öğütülme işlemi çok daha kolay olan bir malzemedir. Marn, sarı, gri ve siyah olmak üzere değişik renklerde bulunabilmektedir. Bunun nedeni bünyesinde bulunan killi malzemelerden dolayıdır [21].

Marn, doğada kil ve kalkerin bir arada bulunduğu bir oluşum olup, %35-85 kil ve %15-65 kalkerden meydana gelmektedir. Marn, aslında karakteri kil olan ancak kalker tarafından kirlenmiş bir malzemedir. Bu özelliği sebebi ile kilin geleneksel kullanımlarında tercih edilmez. Ancak, kalsine edilen marn, kalsine kil yapısı gereği, puzolanik özellik gösterebilmektedir [29].

Uygun sıcaklıkta kalsine edilen kil ve kalker içeren doğal marn, kalsinasyon sonrasında hem kalsine kil hem de kalsine kalker içerdiği için yukarıda açıklanan beklentileri karşılayan bir yapıda olabilmektedir. Diğer taraftan, kalsine marn, klinker miktarı azaltmak amaçlı kullanılan diğer puzolanlardan daha fazla miktarda doğal olarak ve kolay elde edilebilmektedir. Bu nedenle, kalsine edilmiş marn, sürdürülebilir katkı çimento üretimlerinde kullanılabilir, yüksek potansiyelli ve keşfedilmeye açık, alternatif çimento katkı malzemesi kaynağıdır [29].

Jeolojik açıdan marn hammaddesi, kalsiyum karbonatın ve kil içerikli maddelerin aynı zamandaki çökelti teşekkülü sonucunda meydana gelmiş bir tortul kayadır.

2.1.3.3. *Kil*

Kil ve kil mineralleri çok önemli endüstriyel minerallerdir. Kil minerallerinin endüstriyel uygulamaları üzerinde birçok çalışma mevcuttur [30].

Kil, çimento üretiminde kullanılan diğer en önemli hammaddedir. Sulu alüminyum silikatlar kili meydana getiren ana bileşiklerdir. Kil; kaolin minerali, montmorillonit minerali ve illit mineralinin yanı sıra önemli miktarda demir oksit, demir sülfür, kum, kalsit gibi kil olmayan minerallerden oluşmaktadır. Kile rengini veren madde demirdir. Bazı organik maddeler de kilin renk almasına katkı sağlamaktadır. Kilin saflığını etkileyecek mineraller içermediği sürece kilin rengi beyazdır. Ağırlıkça içeriği SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 olan maddelerdir. Kil içeriğinde çoğu zaman bir ve birden fazla kil mineralini birlikte barındırmaktadır. Kuvars, feldspat gibi mineraller de kil mineralinin yanında yer almaktadır. Kaolinit, mika, montmorillonit ve klorit, kimyasal yapı bakımından birbirlerine göre farklı özelliğe sahiptir [31].

2.1.3.4. *Demir Cevheri*

Demir aktif bir metal olduğu için tabiatta nadiren elementel halde, çoğunlukla oksitli bileşikleri halinde bulunur. Halojenlerle, sülfürle, fosfatla, karbon ve silisyumla bileşik oluşturabilir, seyreltik asitlerden hidrojen gazı çıkarabilir. Nemli havaya terkedilince elektrokimyasal bir süreç olan korozyona maruz kalarak pas oluşturur. Demirin, +2

değerlik aldığı bileşikleri ferroz bileşikleri, +3 değerlik aldığı bileşikleri de ferrik bileşikleri olarak adlandırılır. Ferroz bileşikleri kolayca oksitlenerek ferrik bileşiklerine dönüşür. Demir, başlıca kaya ve mineral yapıdaki bu bileşiklerin karışımı olan ve renkleri koyu griden pas kırmızısına kadar değişen demir cevherlerinden elde edilir. Doğada en sık rastlanılan demir mineralleri; hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), götit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), pirit (FeS_2) ve siderittir (FeCO_3) [32].

Demir cevheri hammaddesi en çok hematit şeklinde var olmaktadır. Demir cevheri hammaddesinin rengi kırmızıdır. Hematit $4,9 \text{ g/cm}^3$ ile $5,3 \text{ g/cm}^3$ arasında bir yoğunluğa sahiptir.

Demir cevheri hammaddesinin katı halden sıvı hale geçişinin ve bu sıcaklığın koruma noktasının belirlenmesi imkânsızdır. Atmosferik koşullar altında ısıtılan demir oksit çözünerek oksijen ile manyetik bir hal almaya başlamaktadır. Düzensiz bir yapıya sahip olan demir cevherinin rengi kırmızıya yakındır. Bünyesinde barındırdığı demir oksit ile demir cevheri hammaddesi, öğütülmüş malzemelerin çok daha basit bir şekilde pişirilmesine yardımcı olmaktadır. Silikat modül ve alüminyum modül oranlarının da düşürülmesinde demir cevheri hammaddesi rol almaktadır [21].

2.1.3.5. Boksit

Boksitler hidrate alüminyum oksit minarelleri ile birlikte safsızlık olarak da başlıca silika, demir oksit ve titanyum dioksit içerirler. Bunların dışında boksitlerin, çok çeşitli mineralleri daha az oranlarda veya eser miktarlarında içermesi mümkündür. Bazı kaynaklarda boksitleri yine içerde alüminyum hidratın türüne ve içerdiği temel safsızlığa göre sınıflandırma yapılmaktadır. Buna göre boksitler, saf jibsitik, silika içeren jibsitik, karışık, böhmitik ve diasporitik olmak üzere başlıca beş gruba ayrılmaktadır [33].

2.1.3.6. Alçı Taşı

Bileşim olarak kalsiyum sülfattan oluşan bir mineraldir. Kurak mevsim bölgelerindeki çökelmiş tortul kütleler arasında, marn ve kil yatakları içinde yahut yakınında bulunan bir mineraldir. Alçı taşının sertlik derecesi 2,0-2,4 mohs; yoğunluğu ise $2,2-2,4 \text{ g/cm}^3$ 'dir. Alçı taşı bileşiminde iki molekül kristal suyu bulunması durumunda ki şekline jips denmektedir. Kimyasal formülü $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Son yıllarda doğal alçı taşı yerine, ek olarak termik santrallerin baca gazından kükürt arıtma tesislerinden açığa çıkan alçı da kullanılmaktadır [31].

2.1.4. Çimento Ana Hammadde Kompozisyonu

Çimento üretimi için gerekli olan hammaddeler dört ana bileşen olarak kapsanabilir. Kalker ve kilin karıştırılması ve ortaya çıkan karışıma bir miktar iyileştirici malzemelerin katılması ile çimento üretimine hazır hammadde bileşimlerine sahip olunmuş olur. Pişirilmek için hazırlanan bu karışıma farin adı verilir. Çimento üretiminde en uygun bileşik malzeme ile çalışma tercih edilmelidir. Bu uygun işletmecilik, ekonomi ve yüksek verimlilik açısından son derece önemlidir. Doğada çimento hammaddesini yalnızca tek bir bileşik ile üretmek imkânsızdır. Bundan dolayı, marn, kalker ve kil ile kendi aralarında belirli oranlarda karışım yapılarak istenilen kalitede bir bileşim sağlanabilmektedir [34].

Üretiminde kullanılacak olan kalker ve kilin uygun oranlarda karışımı bir kaç kimyasal modülle ilişkili bir şekilde belirlenebilmektedir. Üretimi yapılacak olan Portland çimentosunun fiziksel açıdan nitelikleri, en önemlisi de dayanım değerleri fırında pişirilen farinin kimyasal içeriğine bağlılık göstermektedir. Bu yüzden farini meydana getiren bileşenlerin uygun miktarda olması gerekmektedir. Klinkerin içerisinde mevcut olan bileşenler arasındaki miktarlar; kireç doygunluk faktörü, silikat modül, hidrolik modülü ve alümin modül ile hesaplanmaktadır.

2.1.4.1. Kireç Doymuluk Faktörü

Çimento üretici firmaların ortak amacı olabildiğince yüksek kalitede klinker elde etmektir. Yüksek kaliteli klinker malzeme ise yüksek C_3S içermelidir. Bu ise kullanılacak olan toplam malzemenin hammadde karışımına ve üretim şartlarına göre değişmektedir. Çimento üretimi için çok özenle hesaplanması gereken kimyasal oksitlerin başında ise CaO gelmektedir [35].

Karışımındaki önemli unsur CaO oranının dikkatli bir şekilde hesaplanması ve karışıma ilave edilmesi çok önemlidir. Hammadde karımışında yüksek oranda çıkan kireç doygunluk faktörü (LSF), yüksek oranda yakıt ihtiyacına gerek duyulmasını sebebiyet vermekte, oranın yüksek çıkmasından dolayı malzeme zor pişmekte ve serbest kirecin çok olmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı bu tip çimentoların ilk günlerdeki dayanımları yüksek çıkmakta, ancak aşırı serbest kireç hacim genişlemelerinin artmasına sebebiyet vermektedir. Kireç doygunluk faktörünün düşük olması durumunda ise pişme çok daha basit olmaktadır. Diğer bir dezavantajı ise C_3S fazının az, C_2S fazının fazla meydana gelmesi, erken dayanımın istenilen düzeyde olmamasına sebep olmaktadır.

İstenilen kalitede klinker elde edebilmek için LSF oranı 0,90-0,95 aralığında olması istenmektedir [36].

Portland çimentonun bünyesinde ihtiyaç olunan kalsiyum oksit miktarının ne kadar olması hesaplanabilmektedir. Çimentonun içeriğinde mevcut olan bütün SiO_2 'in, C_3S olarak, demir oksidin aynı orandaki Al_2O_3 ile C_4AF olarak ve yükselen Al_2O_3 'de C_3A olarak bağlandığı düşünülürse, klinkerdeki kireç doygunluğu tam anlamıyla gerçekleşmiş olmaktadır. Düşünülen bu teori ile yola çıkılır ise, çimento bünyesinde mevcut olan SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 tarafından bağlanan maksimum CaO oranı hesaplanabilmektedir. Klinker içerisindeki kireç doygunluk faktörü aşağıdaki denklemler ile hesaplanabilir [37].

Eğer Alüminyum Modülü > 0.64

$$\text{LSF} = \frac{\text{CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.1)$$

Eğer Alüminyum Modülü < 0.64

$$\text{LSF} = \frac{\text{CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,10\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,70\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.2)$$

Hesaplamalar sonucunda 1'in üzerindeki kireç doygunluk faktörü miktarı, çimento malzemesinde serbest kireç bulunduğu işaretidir. Bu oran alit (C_3S) ve belit (C_2S) oranından etkilenmektedir. Serbest kirecin sabit değerlerine karşılık artan LSF değeri belit aleyhine alit miktarının artmasına neden olmaktadır [35].

2.1.4.2. Silikat Modülü

Silikat modülü (SM) klinker kalitesine etki veren en kritik modüllerden biridir. Bu modül Denklem 2.3'de görüleceği üzere çimentodaki SiO_2 miktarının, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 toplamına bölünmesi ile hesaplanmaktadır.

$$\text{SM} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.3)$$

Silika modülü, hammaddelerin belli miktarlarda karıştırılması ve daha sonra karışımın öğütülmesi ile ortaya çıkan farinin pişirilme ünitesi içerisindeki mevcudiyetini ve aynı zamanda klinker performansını etkilemesi bakımından önemli modüllerden biridir. Alüminyum oksit ve demir oksit aleyhine silisyum oksit oranının yükselmesi pişirme zorluğuna, yakıt miktarının artmasına ve çok daha fazla sıcaklıklarda pişirmeye sebebiyet vermektedir. İstenmeyen yüksek oranda çıkan silika modülü, fırın astarının

aşınması, donma başlangıcının uzaması ve çimentonun dayanım kazanımını geciktirmesi gibi problemlere sebebiyet vermektedir [36].

Karışımın bünyesinde bulunan SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 toplamına bölümü ile ortaya çıkan silikat modül için standart bir değer vermek son derece güçtür. Silikat modül değeri, kullanılan hammaddelere göre 1,2-4 aralığında değer alabilmektedir. Bütün çalışmalarda genel olmamakla beraber alınan silikat modülü değeri 2-2,5 arasındaki değerlerdir. Bu modül değerinin istenilenden fazla çıkması, fırın içerisinde yanma işleminin az olmasına, bundan dolayı yakıt kullanımının artmasına, sinterleşme işleminin zor olmasına ve çok yüksek sıcaklıklar da pişirmeye gerek vardır. Bu özelliklere sahip olan çimento geç priz ve geç dayanım almaktadır [24],[32].

Farinin minerolojik yapısı ve diğer kimyasal değerler, silika modül değerinin her fabrikaya özgü bir değer çıkmasına sebep olmaktadır. Silika modülünde en uygun değerlerin hesaplanması her bir üretim fabrikası hammadde özelliklerine, minimum pişirme şartlarına ve klinkerin niteliğine bağlı kalarak belirlenmelidir [38].

2.1.4.3. Hidrolik Modülü

Portland çimentosu içinde bulunan kalsiyum oksit oranı ile silisyum dioksit, alüminyum oksit ve demir oksit oranlarının toplamına bölünmesiyle elde edilir. Hidrolik modül (HM) Denklem 2.4'de formüle edilmiştir.

$$HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2.4)$$

Değer olarak hidrolik modül 1,7-2,3 değerleri arasında yer almaktadır. İyi kalitedeki çimentolarda hidrolik modülün değerinin 2,0 civarında olduğu görülmektedir. Hidrolik modül değeri 1,7'den daha az olan çimentoların, genellikle çimentodan istenen dayanım değerinin yeteri kadar iyi olmadığı ispatlanmıştır. Hidrolik modül değerinin 2,4 ve 2,4'den fazla olan çimentoların ise hacimsel denge değerlerinin oldukça iyi durumda olmadığı izlenmiştir. Hidrolik modülün değeri yükselmesi, klinkeri pişirmek için ihtiyaç duyulan ısının, ortaya çıkan çimentonun dayanımının ve hidratasyon ısısının artmasına sebep olmaktadır. Aynı zamanda kimyasallara karşı dayanımını da düşürmektedir [34].

2.1.4.4. Alümin Modülü

Alümin Modülü (AM), Portland çimentosu içerisinde yer alan alüminyum oksit miktarının, demir oksit miktarına bölünmesi ile bulunmakta ve Denklem 2.5'de

gösterildiği gibi formüle edilmektedir [26].

$$AM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (2.5)$$

Kaliteli bir klinker ve ekonomik açıdan sinterleşmeyi elde etmek adına alümin modülü 1,3-1,6 civarında bir değer alması gerekmektedir. Çimento bileşiklerinin düşük ısılarda elde etmek için alümin modülünün düşük olması gerekmektedir. Alümin modülünün düşük olması fırında da yakıt konusunda tasarruf edilmesine sebep olmaktadır. Bu modül değerinin istenenden yüksek olması durumunda pişirme zorlaşmakta ve yakıt miktarı artmaktadır. Demir malzemesi, çimento bileşiklerinin oluşumunu daha basitleştirmektedir. Demir değerinin fazla alınması çok sert ve yoğunluğu aşırı olan klinker meydana getirmekte, bundan dolayı da öğütme işlemi zora girerek üretim maliyetini yükseltmektedir [39].

2.1.5. Çimento Hidratasyonu

Betonu oluşturan bileşenler karıştırıldıktan bir süre sonra plastik özelliklerini kaybederek katı ve sert bir yapıya dönüşmektedir. Bu olayın başlıca sebebi çimento ile suyun tepkimeye girmesi olarak açıklanmaktadır. Bu tepkime sonucu ortaya çıkan kimyasal reaksiyona da “hidratasyon” denilmektedir. Hidratasyon gelişimi su miktarına ve sıcaklık durumuna bağlı olarak değişmektedir. Hidratasyon gelişimi ve sonradan ortaya çıkan sıcaklık, üretici ve uygulayıcı açısından son derece önem arz etmektedir. Betonun birçok özelliğini anlamak için, bu ortaya çıkan reaksiyonun çok iyi anlaşılması gerekmektedir [40].

Hidratasyon sürecini başlatan olay, çimento ile suyun birleşmesi sonucu oluşmaktadır. Çimento tanecikleri bir miktarı suyun içinde çözünmektedir. Bu çözünebilen bileşenler, farklı hızda ve değişik miktarlarda tepkimeye girmektedir. Bu tepkimeler esnasında bir miktar ısı meydana gelmekte ve yeni ürünlerin oluşmasına sebebiyet vermektedir. Meydana gelen yeni ürünler, çimento hamurunun sertleşmesine ve agrega parçalarının çimento hamuru ile kenetlenmesine neden olmaktadır. Portland çimentosu, kireçtaşı ve kilin yüksek derecelerde pişirilmesi ve bu pişirilme işlemi sonucu meydana gelen klinkerin alçıtaşıyla birlikte öğütülmesiyle oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıkta pişirme sonucu klinkerin yapısında oluşan silikatlar, alüminatlar ile sonradan ilave edilen alçı taşı, hidratasyon reaksiyonu sürecini doğrudan etkilemektedir [40].

Çimentoyu oluşturan bileşenlerin tam anlamıyla hidratasyona uğrayabilmesi için çok

daha fazla sürelerle ihtiyaç vardır. Örneğin; 28. hidrasyon gününde tane yüzeylerinde penetrasyon derinliği 4 µm iken 365 günün bitiminde 8 µm kadardır. 50 µm boyutuna sahip klinkerin tamamının hidrate olabilmesi için ihtiyaç olan zaman tahmini olarak 5 yıldır [26].

Hidrasyon esnasında öncelikle plastik kıvamda çimento hamuru oluşmakta, daha sonra oluşan bu plastik kıvamdaki çimento hamuru prizın başlangıcı ile plastik özelliğini yitirmekte ve prizın tamamlanmasıyla da sertleşerek dayanım elde edilmektedir [37].

2.1.5.1. C_3A Ana Bileşenin Hidratasyonu

Su ile en hızlı reaksiyona giren çimento bileşeni C_3A 'dır. Bu bileşim sonrasında çok yüksek ısı açığa çıkmaktadır. İlk önce C_4AH_{14} ve C_2AH_8 gibi ürünler ortaya çıkmaktadır Bu ortaya çıkan ürünler kararlı bir yapıda olmadığı için $C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6$ ürünü oluşabilmekte, bu sırada da ani priz olayı ortaya çıkabilmekte, istenilen işlenebilirlik özelliğini ortadan kalkabilmektedir. Katı hale gelen hamurda kılcal çatlamlar görülebilmekte ve fazla dayanıma ulaşamamaktadır. Bundan dolayı alçı taşı klinker ile öğütülerek bu reaksiyon yavaşlatılabilmektedir [41],[42].

Alçılı ortamda C_3A 'nın hidratasyonu ile $C_3A + 3C\bar{S}H + 26H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$ reaksiyonu görülür. Etrenjit kısa iğnecikler biçiminde kristalleşerek boyut genişlemesine yol açmaktadır. İleri yıllarda çimento içerisinde (C-A- \bar{S} -H) bulunmaktadır. Etrenjitin meydana gelişi esnasındaki hacimin artması çimento pastası henüz plastik durumdayken ortaya çıktığından dolayı herhangi bir sorun teşkil etmemektedir [41].

2.1.5.2. C_4AF Ana Bileşenin Hidratasyonu

C_4AF 'nin dayanıma etkisi yok denecek kadar az olmaktadır. Bununla birlikte çimentoya gri rengi vermektedir. C_2A ve C_2F ortalama bileşiği olan C_4AF 'dir. C_4AF 'nin hidratasyonu, C_3A 'nın hidratasyonuna benzer. Ancak C_4AF hidrasyon hızı C_3A 'nın hidrasyon hızından daha düşüktür. C_3A 'nın hidrasyonunda bir kısım alüminanın yerinde demiroksit bulunmaktadır. Hidrasyon sonucunda alçı bulunmadığı ya da istenilen değerin altında bulunması durumunda hidrogarnet ($C_4AF + (6+n)H \rightarrow C_3AH_6 + CFH_2$) oluşmaktadır [26].

Alçıtaşının çimento üretiminde kullanılmadığı veya istenilen oranlardan daha az kullanıldığı takdirde, C_4AF ana bileşenin göstereceği hidrasyon, oldukça hızlıdır ve

büyük miktarda ortaya ısı çıkmaktadır. Düşük miktarda C_3A oranı ve yüksek miktarda C_4AF oranı bulunan çimentolar ile oluşturulan beton ürünlerinin sülfat ataklarına çok daha dayanım gösterdiği gözlemlenebilmektedir [43].

2.1.5.3. C_3S ve C_2S Ana Bileşenlerinin Hidratasyonu

Kalsiyum silikatlar yaklaşık olarak çimentonun %75'ini oluşturmaktadır. Bu kalsiyum silikatların hidratasyonları sonucu bir sıra hidrat ortaya çıkmaktadır. CaO/SiO_2 oranı ve kristal suyu oranları değişkenlikle birlikte birbirlerine benzeyebilen hidratlar Tobermorit jeli veya C-S-H jeli adında isimlendirilir ve bu jeller çimentoya bağlayıcılık özelliği kazandırmaktadır [41].

Tobermorit jelleri zayıf kristalli kolloidal parçalardan meydana gelmektedir (C-S-H kristalleri tipik olarak $1 \times 0,1 \times 0,01 \mu m$ 'den küçüktür). Lifsi kristal dağılımlarında herhangi bir düzen olamamaktadır. Elektron mikroskopuyla bakıldığında Tobermorit jelleri üstünde ufak dikenler bulunan bir kese görünümündedir [43].

2.1.5.4. Hidratasyon Isısı ve Priz

Çimentonun su ile birleşmesi anında oluşan kimyasal reaksiyon sebebi ile meydana gelen ısıya hidratasyon ısısı denilmektedir. Birimi, cal/g ya da J/g olarak ifade edilmektedir. Standart bir Portland çimentosunun 120 cal/g hidratasyon ısısı bulunmaktadır [44].

Priz alma ve sertleşme sırasında ortaya çıkan ısı sonucunda betonda sıcaklık artışı görülmektedir. Çimentonun bu ekzotermik davranışı pek çok sakıncalı durumlara neden olur. Büyük kütle betonlarında, beton döküm şekli standart döküme göre hızlı olarak dökülmesi, beton iç sıcaklığını artırmaktadır. Dış kısım hava ile temas ettiğinde soğumakta ve büzülmeleere neden olmaktadır. Dozajın yüksek olması da betonun sıcaklık derecesinin artmasına neden olmaktadır. Bu aşırı hacimdeki kütle, dış kısmının büzülmesini önlemekte, betonun çatlamasına sebebiyet vermekte ve geçirimli bir malzeme üretilmiş olmaktadır. Çimentoyu oluşturan bileşenler tam olarak kimyasal denge adındaki sınıra ulaşmadan katı hal aldıklarından dolayı yüksek bir enerjiye sahip olup su ile reaksiyonlarında hidratasyon ısısı oluşmaktadır. Isı yayılımı çimentonun priz süresiyle de ilişkilendirilebilir. Çimentoyu oluşturan bileşenlerin hidratasyon olayları birbirinden bağımsız olmamaktadır. SO_4 iyonları C_3A 'nın hidratasyonunu yavaşlatırken, C_3S hidratasyonunu hızlandırmaktadır. Diğer oksitler ise dört ana bileşenin hidratasyonuna etki etmektedir. Buna rağmen ilk günlerde hızlıdan yavaşça doğru C_3A ,

C_3S , C_4AF ve C_2S olarak sıralanabilmektedir [41].

Hidratasyon ısısının miktarı, duruma göre yararlı ya da zararlı farklı etkilere neden olabilir. Yarar sağlayan hususlardan bir tanesi; havaların soğuk olduğu dönemlerde kimyasal reaksiyon olaylarına katkı sağlayarak priz almanın yanı sıra dayanım kazanmanın istenilen zamanda gerçekleşmesine destek olmaktadır. Zararlı etkenlerden biri ise; havaların sıcak olduğu dönemlerde taze betonda kıvam kaybını normal zamanlara göre hızlandırmasıdır. Bir başka zararlı noktası; kütle betonlarda hava ile temas eden dış kısımlara oranla betonun iç kısımlarında ısı artışına, sıcaklık değişikliklerinde dolayı ise ısıl gerilmelere ve çatlamalara sebebiyet vermesidir [41].

Çimento hidratasyonu, bir kısım çimentonun bileşimiyle ilgili olsa da, diğer başka faktörlerden de olabildiğince etkilenmektedir. Örneğin ortamdaki sıcaklık artış veya azalışları reaksiyonların hızlanmasına veya azalmasına sebep olmaktadır. Kullanılan çimentonun inceliği de hidratasyon olayına yardımcı olmaktadır. Yapılan araştırmalara göre $25\mu m$ 'den iri taneler uzun yıllar geçse bile tamamen hidratasyonunu tamamlamamaktadır. Çimentoların uzun süre beklemiş olması oldukça önemlidir. Çünkü bayat çimentolar geç priz almaktadır [41].

Beton teknolojisinde de priz alma süreleri oldukça önem arz etmektedir. Taze bir beton prizini almaya başladıktan sonra işlenebilirliğini kaybetmeye başlamaktadır. Diğer yandan priz zamanında tamamlanması ve betonun sertleşip dayanım elde etmesini önemlidir. Dolayısıyla çimento içerisindeki alçı oranı belirlenirken son derece özen gösterilmesi gerekmektedir. Gelişen teknoloji ile priz sürelerini hızlandırmak veya düşürmek için kimyasal katkı maddeleri de kullanılmaktadır. Ancak bu kimyasal katkı maddeleri, kullanılan çimento türüne, hava ve inşaat koşullarına göre değişiklik göstermektedir [41].

2.2. PUZOLANLAR

Puzolanlar, çok yüksek sıcaklıklarda silikatlar ve alümin silikatların çok hızlı bir şekilde soğutulmaları sonucu amorf bir yapıya dönüşmesi neticesinde oluşmuşlardır. İçerisinde çok fazla oranda kolloidal tane içeren özellikle aktif silis barındıran malzemelerdir. Puzolanların doğal hallerinde bağlayıcılık özelliği yok denecek kadar az olup; öğütüldüklerinde, normal sıcaklık ve sulu ortamda kalsiyum hidroksitle birleştikleri zaman bağlayıcılık özelliği kazanan silisli veya silisli ve alüminli

malzemeler olarak tanımlanmaktadır [20],[45].

Puzolan terimi, her ülkeye göre özel olarak adlandırılmış olup “Tras” ismini Almanya’da, “Santorin toprağı” ismini ise Yunanistan’da görebilmekteyiz. Türkiye’de ise volkanik tuf karakterli puzolanlar tras olarak adlandırılmaktadır. Son zamanlarda tras ve katkılı çimentolar önemli hale geldikten sonra puzolan ismini almıştır [46].

Puzolanlar, çeşitli açıdan benzerlik göstermektedir. Bunlar genellikle, kimyasal, fiziksel ve minerolojik açıdan benzerliklerdir. Ancak puzolanları kimyasal bileşim bakımından değerlendirildiğinde puzolan malzemeleri SiO_2 esaslı iken, Portland çimentosu CaO esaslıdır. Bundan dolayıdır ki çoğu puzolanın kendi başlarına bağlayıcı özellikleri yoktur [45].

Puzolanlara örnek olarak, yüksek fırın cürufu, silis dumanı, tras, diatomit, zeolit ve pişmiş killer örnek gösterilebilir. Puzolanların ciddi olarak ekonomik ve teknik olarak yarar sağlamaktadır. Betonun özelliklerine de ekteki etmektedir. Puzolanların beton içeriğinde iki temel etkisi bulunmaktadır. Bunlardan biri Puzolanik etki iken bir diğeri ise boşlukları doldurma etkisidir. Bazı araştırmacılara göre boşluk doldurma özelliği puzolanik etkiden daha önemlidir [47].

2.2.1. Puzolanların Tarihçesi

Volkanik kül içerikli toprak malzemelerinin sönmüş kireç ve kum ile birleşme sağlanarak, su içerisinde çözünmeyen harç yapım çalışmaları çok uzun yıllar öncesine dayandığını bilmekteyiz [15].

Romalılar, MÖ 300. yıllarda bu malzemeleri puzolan olarak tanımlanmış ve beton, harç gibi malzemelerinin yapımında yaygın bir şekilde kullanmışlardır. Vitruvius adındaki mimar, ‘Mimarlık Üzerine’ ismini verdiği bir kitap yazmış ve bu eserde puzolandan bahsetmiştir. Mimar Vitruvius’un tezinde Romalılar, pişirilen kil malzemenin, öğütülen tuğlanın veya kiremitin puzolan özelliğine sahip bir malzeme olduğunu düşünmüştür. Romalı insanlar volkanik külü, sönmüş kireç ve su ile karıştırarak, suyun içerisinde de sertleşme ve bağlayıcılık özelliği gösterebilen harç elde etmeyi; aynı zamanda bu harcın içine taş ve benzeri parçacıkları ekleyerek, günümüzdeki betona benzer malzeme yapmayı başarmışlardır. Osmanlı Devletinde çok yaygın bir kullanım alanı olan “Horasan harcı” isimdeki malzeme de, pişirilen kil içerikli tuğla, kiremit ve çömlek tarzında malzemelerin öğütüldükten sonra sönmüş kireç ile karıştırılması neticesinde ortaya çıkmıştır [15]. En başta; tarifi edilen özelliklerdeki toprak malzeme Napoli şehri

yakınlarında bulunan Puzzuoli adındaki kasabada bulunmuştur. Kasaba yakınlarında bulunan Vezüv yanardağı çevrelerinde bulunan bu toprak malzeme ilerleyen zamanlarda günümüze kadar Puzolan adı ile gelmektedir [48].

Bilim adamlarının Çatalhöyük'teki Neolitik çağda yapılan yapıların üzerindeki harçlardan alarak yaptıkları araştırmalar sonucu orada kullanılan harçların 8000 yıl öncesine dayandığını öğrenmişlerdir. Kullanılan harçlar, çok yüksek ihtimalle içeriği volkanik kül olan toprak malzemelerle yapıldığı düşünülmektedir. 3000-4000 yıl önce Girit'te ve Rodos'ta yapılmış olan su inşaatları ve mozaik tarzındaki işler, günümüze kadar herhangi bir şekilde dayanıklılığını kaybetmemiş durumdadır. Yapılan çalışmalar sonucunda da mevcut olan bu ve benzeri inşaatlarda da puzolan ve sönmüş kireçten meydana gelen bağlayıcılar kullanılmıştır [48].

Puzolanik malzeme kullanımındaki azalma XIX. yüzyılın sonlarına doğru Portland çimentosunun bulunması ile başlamıştır. Ülkemizde ise, puzolanların çimento malzemesi olarak kabul edilmesi 1950 yılından sonra olmuştur. Bu kabulün nedeni ise Portland çimento ve puzolanik madde karışımlarının kullanılmasıyla beraber beton ve harçlarda bağlayıcılık niteliklerinde etken faydalar görülmesidir [49].

2.2.2. Puzolanların Sınıflandırılması

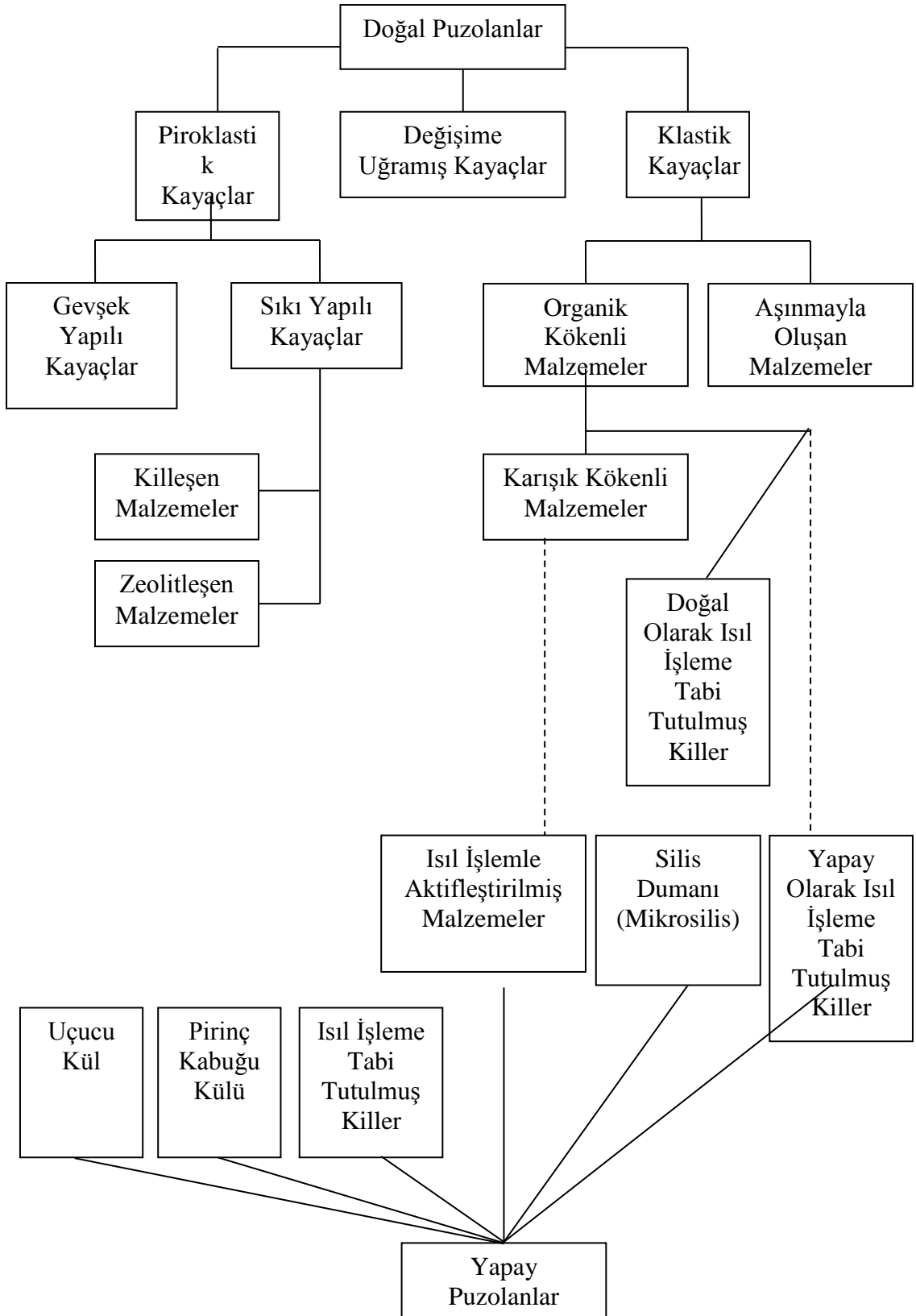
Puzolanlar doğal ve yapay olarak iki başlık altında incelenebilir. Doğal puzolan ve yapay puzolan olarak kullanılan birçok puzolanik malzeme, çimentoya karıştırılarak veya bir miktar ilave edilerek kullanılmaktadır [26]. Doğal puzolanları örneklendirecek olursak; doğada bulunan volkanik küller, tüfler ve volkanik camlar, zeolitler, diatomitler ve diatomlu toprak malzemelerdir [43]. Doğal puzolanları çimentoda kullanmak için sadece öğütmek yeterlidir. Yapay puzolanlar ise; puzolanik özelliğe çok az miktarda sahip ya da hiç bünyesinde puzolanik özellik barındırmayan malzemelerin kimyasal ve fiziksel değişkenliklerinin bir sonucudur [50].

Doğal olan puzolanların ana oluşumu volkanik tortul kayalardan meydana gelmiştir. Ancak bünyesinde farklı malzemelerden oluşmuş maddeleri de içermektedirler [46]. Puzolanik malzemelerin oluşumunda rol alan doğal ürünler; silisi doğal, alüminyum silikatlı doğal veya her ikisinin bileşimi sonucu meydana gelen doğal malzemelerdir. Yalnız başına puzolanik özelliğe sahip malzemeler suya katıldıklarında kendi başlarına sertleşmezler. Ancak ince taneli olarak öğütülme işlemine tabi tutulduğunda ve su ile birleştiğinde, çözülmüş olan Ca(OH)_2 , dayanımı iyileştiren Ca_2SiO_3 ile C_3A

bileşiklerini meydana getirmek için reaksiyona girerler. Oluşan bu bileşikler aslında hidrolik olan maddelerin de sertleşmesi ile meydana gelen bileşiklere oldukça benzerdir. Puzolanların oluşumunda tepkimeye sebep olan SiO_2 ve Al_2O_3 iken, diğer kısım ise Fe_2O_3 ve diğer oksitleri kapsamaktadır. Reaktif olan CaO miktarı sertleşme olması için ihmal edilebilir. Puzolanik malzemelerin reaktif SiO_2 oranı ağırlıkça %25,0'den az olmamalıdır [46].

Suni puzolanlar endüstriyel atıklardır. Bunlar arasında en çok karşımıza çıkanlar ise; yüksek fırın cürufu, uçucu kül ve silis dumanıdır. Bunlardan başka doğal malzemelerin ısı işlem görmesi sonucu ortaya çıkan puzolanik malzemeler de bir başka puzolan sınıfında ayrılabilir ya da yapay puzolan olarak da sınıflandırılmaktadır. Puzolanların sınıflandırılması konusunda birçok tablo ve şekil bulunmaktadır. Bu sınıflandırmalar içerisinde F. Massazza'nın yapmış olduğu sınıflandırma Şekil 2.1'de verilmiştir [37].

Doğal puzolanları gruplandırarak olursak; piroklastik kayaç, değişime maruz kalmış kayaç ve klastik kayaç olmak üzere üç gruptadır. Piroklastik kayaçların oluşumu; eriyik magmanın çok hızlı ve kuvvetli bir şekilde dışarı fırlaması sonucunda şekil kazanması ve hızla soğuması ile de yüzeyinde kırıntılar oluşarak meydana gelmektedir. Değişim geçirmiş kayaçlar; yüksek oranda silis içerikli malzemedir. Bu kayaçlar, suyun içerisinde eriyebilen oksitlerin çözülmesi ile kimyasal değişikliğe maruz kalan kayaların, durgun sularda değişik orijinli maddelerle birlikte çökmesiyle biçim kazanmaktadırlar. Klastik kayaçlar ise, kil ve diatomit malzemesini bünyesine alan klastik köklü kayaçlardır. Kil malzemesinin puzolanik davranışının az olması, Portland çimento ile kullanılmasına olanak vermemektedir. Ancak kil malzemeye uygun sıcaklıklarda yapılacak işlemlerin ardından, kilin puzolanik özelliğini istenilen miktarda artırmak mümkündür [37],[42].



Şekil 2.1. Pozolanların sınıflandırılması.

2.2.3. Puzolanların Aktivitesi

Puzolanik aktivite, puzolanın içerisindeki aktif amorf silisin kalsiyum hidroksit ile reaksiyona girebilme ve sertleşebilme özelliğine denir. Tam anlamıyla puzolanik aktivitede bu iki ana özelliğin aynı anda oluşması büyük önem arz etmektedir. Aşağıdaki bir takım özellikler, yüksek miktarda aktiviteye sahip olan puzolanlarda yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir [22].

- Yüksek miktarda alkali ve SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .
- Üst sınırlarda camsı faz miktarları
- Alan olarak, büyük özgül yüzeydir.

Puzolanik malzemelerin istenilen düzeyde puzolanik aktiviteye sahip olabilmesi, bu malzemenin ince öğütülmesine, amorf bir yapıya sahip olmasına, istenilen oranda silis, alümin ve demir oksite sahip olmasına bağlıdır. Dayanım aktivite indeksinin hesaplanması ile puzolanik aktivite hesaplanabilir. Bu değer ise aşağıdaki hesaplanma yöntemiyle bulunabilir [51].

Dayanım aktivite indeksleri= $(A/B) \times 100$

Formüldeki;

A= Puzolan katkılı harç örneklerinin ortalama basınç dayanımı,

B= Kontrol harç örneklerinin ortalama basınç dayanımıdır.

Buradaki puzolanlı harç numuneler ve kontrol harç numunelerini meydana getiren malzeme miktarları ve deney aşamaları ASTM C 311 (2019) ve TS EN 450 - 1 (2012) standartlarında gösterilmektedir [46].

Puzolanik aktivite deneyinden sonra istenilen değer elde edildiği takdirde o malzemenin puzolanlığı kanıtlanabilir. Bu deneyler mekanik deneylerin yanı sıra kimyasal deneyler ile de gerçekleştirilebilir. Mekanik deney içeriği, puzolan kireç ve puzolan-çimento harç örnekleri için uygulanan eğilme deneyi ve basınç dayanımı deneyidir. Kimyasal deney ise puzolan içerikli çimentonun su ile gerçekleştirdiği hidrasyonun sonunda oluşan kalsiyum hidroksiti belirlemeye dayanır. Puzolanik malzemeleri irdelemenin başka kıstası ise puzolan içerikli çimento pastasındaki özgül yüzeyin artış hızı belirlemektir. Farklı kalsiyum hidroksitin emme hızına karşılık, aynı özgül yüzey artış hızı denk gelmektedir [22].

Puzolanların homojen olmayan bir formda olmaları ve hidrasyonun karışık formu sebebiyle, puzolanik aktiviteyi daha net açıklayabilir bir sistem bulunmamaktadır. Bu durumda ancak genel bir özet ile açıklama yapılabilir. Bu açıklamanın özet hali şu şekildedir [37],[52];

- Diğer bütün özellikleri aynı kalmak üzere puzolanın bağladığı karbon hidroksit oranının yüksek olması, puzolandaki aktif durumdaki madde miktarının fazlalığına göstermektedir.
- Puzolanik aktivite kısa süre zarfında özgül yüzey alanına, uzun süre zarfında mineralojik ve kimyasal karışım miktarına göre değişir.
- Puzolanların bağladığı Ca(OH)_2 oranı, aktif puzolanın faz içeriğindeki SiO_2 değeri ile alakalıdır.
- Puzolan ve kireç karışımında kireç/puzolan miktarı yükselmesi, Ca(OH)_2 bağlanmasını yükseltir.
- Zeolitik puzolanlar camsı puzolanlara göre daha aktiftirler.
- Değişik puzolanlardaki mevcut fazlar, değişik kireç bağlayabilme özelliğine sahiptirler.
- Kireç ve puzolan karışımlarındaki suyun miktarı bağlanan kirecin miktarı ile orantılıdır.

2.2.4. Puzolanik Reaksiyon Ve Reaksiyon Ürünleri

Nemli ortamda ince taneli olarak öğütülmüş puzolanların CH ile reaksiyonu, puzolanik reaksiyon olarak tanımlanır. Puzolanın kalsiyum hidroksit ile reaksiyonu, bir takım parametrelere bağlı olarak ilişkilendirilebilir. Bunlar kısaca aralarındaki davranış, incelik, bileşik miktarı, sıcaklık ve katkı malzemeleri gibi bazı faktörlerdir [42].

Puzolanların bileşimi büyük oranda silis ve alüminen meydana gelmektedir. Küçük taneli puzolan, sönmüş kireç ve su ile birleştirildiğinde, malzemeler arasında kimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan reaksiyon ürünleri aşağıdaki gibidir [52].

- C-S-H formunda kalsiyum silikat hidrat,
- Kalsiyum alüminat hidrat (C_4ASH_x), x: 9-13 aralığında,

- Hidrate olmuş, C_2ASH_8 (gehlenit),
- Kalsiyum karboalüminat, $C_3A.CaCO_3H_{12}$,
- Etrenjit, $C_3A.3CaSO_4.H_{12}$,
- Kalsiyum alüminatmonosülfat, $C_4A.CaSO_4.H_{12}$.

Ancak bahse konu bu ürünlerin tamamı aynı zamanda oluşmayabilir. Reaksiyon sonucu kireç ürününün kalsiyum hidroksiti kullanması, hidrasyon reaksiyon derecesi, hidrasyon anındaki çevre durumu ve puzolanların mineralojik ve kimyasal bileşeni bu ürünlerin oluşmaları için etkide bulunabilir [42],[52].

2.2.5. Pirinç Kabuğu Külü

Dünya genelinde pirinç üretimini Çin, Hindistan, Bangladeş ve Tayland çekmekte olup, toplam üretim yaklaşık olarak 500 milyon ton civarındadır [53]. Pirinç kabuğu, pirinç ürününün %20'sini; Pirinç külü de pirinç kabuğunun %20'sini oluşturmaktadır. Bu bağlamda yaklaşık 20 milyon ton pirinç kabuğu külü meydana geldiği söylenebilir [54]. Pirinç çeltiği ve pirinç kabuğu için dünyada üretim oranları üretilen ülkelere göre Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Pirinç çeltiği ve pirinç kabuğu için dünyada üretim oranları.

Ülke	Pirinç Çeltiği	Pirinç Kabuğu
Bangladesh	27	5,4
Brazil	9	1,8
Burma	13	2,6
China	180	36
India	110	22
Indonesia	45	9
Japan	13	2,6
Korea	9	1,8
Philippines	9	1,8
Taiwan	14	2,8
Tailand	20	4
US	7	1,4
Wietnam	18	3,6
Others	26	5,2

Pirinç kabukları birçok ülkede yakıt olarak kullanılmaktadır. Pirinç kabuklarının yakılmasıyla ortaya çıkan kül miktarı, kabuk miktarının ağırlıkça %20'si kadardır. Bir

başka deyişle, yılda 500 milyon ton pirinç üretiminde elde edilen 100 milyon ton pirinç kabuğunun yakılması sonucunda, 20 milyon ton civarında kül ortaya çıkmaktadır [14]. Bu nedenle atık olan pirinç kabuğu yakılarak pirinç kabuğu külü elde edilmektedir. Külün kullanım alanına göre kabuğun yakma şekli ve derecesi de değişebilmektedir. Pirinç kabuğunun yakıt olarak kullanılması durumunda yakılma koşullarını sabit olmasına gerek yoktur. Ancak bu kül çimento ve beton sektöründe kullanılacaksa hem yakılması hem de elde edilen külün soğutulması belli koşullarda gerçekleştirilmelidir [18].

Pirinç kabuğu külünün içerisinde yer alan ağırlıkça %92 - %93 kadar silikanın yanı sıra çok küçük yüzdelerde alümina, demir oksit, kalsiyum oksit, magnezyum oksit ve alkaliler de bulunmaktadır. Pirinç kabuğunu yakma işlemi 400 °C - 600 °C sıcaklık aralığında kontrollü olarak yapıldığında ve elde edilen külün soğutulması hızlı olduğunda küldeki silika, amorf yapıya dönüşmektedir. Daha fazla amorf silika içeren pirinç kabuğu külü, yüksek yüzey alanına ve çok ince tanelere sahip yüksek reaktivlikte puzolanik özellikli bir malzeme olarak elde edilmektedir [14], [15]. Düşük sıcaklık derecelerine kıyasla 800 °C ve üstündeki sıcaklıklarda pirinç kabuğunun yakılması ile elde edilen külün yüksek SiO içeriğine sahip olduğu, yüksek puzolanik reaktiviteli olduğu ve daha büyük özgül yüzey alanına sahip olduğu ortaya konmuştur. Puzolanik bir malzeme olan pirinç kabuğu külünün çimento ve betonda kullanımı ile betonun geçirimsizliğinin azaltılması, kimyasal etkilere karşı direnç, alkali-silika reaksiyonuna karşı direnç, işlenebilirlik özelliklerinde iyileşme ve dolayısı ile betonun dayanım ve dayanıklılığında iyileşme gibi avantajlar sağlanmaktadır [14], [18], [15], [54], [56], [57].

2.2.5.1. *Pirinç Kabuğu Külünün Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri*

Pirinç kabuğu külünün yapısı, pirinç kabuğunun yapısı ile ilgilidir. Yakma sonucu oluşan külde organik bileşiklerden gelen az miktarda karbon bulunur. Kabuktaki karbon miktarına göre kül iki şekilde tanımlanır [58]. Karbon miktarı %1,5'den az ise kül, %1,5'den fazla ise odun kömürü denir. Pirinç kabuğu külünde silis %80-90 oranında bulunur. Bu araştırma açısından da külün en önemli özelliği amorf silisin 'den ileri gelen puzolanikliğidir. Pirinç kabuğu külünün gözenekliliği, özgül yüzeyinin büyüklüğü amorf silise sahip olması külün puzolanikliliğini kanıtlamaktadır [58].

Gözeneklilik; kabuklar yandığı zaman organik yapı bozularak gözenekli boşluklu kül

oluşur. Külün gözenekliliği ile spesifik yüzey arasında lineer bağlantı olduğunu belirtilmiştir [58].

Özgül yüzey; külün gözenekliliğinin yanısıra spesifik yüzey de önemlidir. Külün spesifik yüzeyi BET adsorpsiyon yöntemi ile saptanır. Spesifik yüzey kabuk yakma sıcaklığı, süresi, öğütme şekli ve süresi ile değişir. Puzolanik özellikte spesifik yüzey ile değişir [59].

Pirinç kabuğu külünün bileşimi, kabuğunun ve yakma koşullarına göre değişir. Genelde SiO₂ %80-90 arasında, diğer bileşiklerde buna bağlı olarak değişmektedir [58].

2.3. HAMMADELERE UYGULANAN ANALİZLERE DAİR LİTERATÜR BİLGİSİ

2.3.1. X-Işınlari Kırınımı Tekniğı İle Yapılan Analiz

Malzemenin kristal içeriğinin araştırılması ve içyapısının morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde X-ışınları analiz yöntemi ile çok önemli veriler tespit edilebilmektedir. Ayrıca X- ışınları analizi, numunelere gönderilen sıcaklık ile sinterleşme aşamasında ilk çekirdeklenme kısmından başlayarak son kristalleşme aşamasına kadar olan tüm kristallenme işlemlerini kapsamaktadır. Bu analizler, tüm işlem boyunca numunelerde oluşan değişik kristal fazların meydana gelmesindeki ardışıklığın çözülmesinde ve çok daha uygun sıcaklık kriterlerini tanımlamakta büyük yarar sağlamaktadır [60].

X-Işını Kırınım yöntemi, kristal fazının kendine has atomik sıralamasına bağlı olarak, ışınların karakteristik bir düzen içerisinde kırılması esasına dayanır. Her bir faz için uygulanan kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi yalnızca o kristali tanımlamaktadır [61].

2.3.2. Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi Tekniğı İle Yapılan Analiz

Kızılötesi (IR) spektroskopisi, organik veya inorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir araçtır [62]. Kızılötesi spektrumu, maddeyi meydana getiren atomlar arasındaki bağların titreşimi sonucu ortaya çıkan frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile örneğin parmak izini göstermektedir [62]. Her maddenin kendine ait bir spektrumu vardır. Organik madde spektrumlarının özellikle 2000 cm⁻¹'den sonra gelen kısmı çok daha ince ayrıntılıdır. Bu bölgeye parmak izi bölgesi denmekte ve spektrumu iki kat genişleterek alınmaktadır. Böylece madde hakkında daha ayrıntılı

bilgi elde edilebilmektedir [62]. Veri, farklı moleküler bağlardan kaynaklanan farklı titreşim frekanslarını temsil etmektedir [62].

İnfrared tekniğinde, molekülün bünyesindeki kimyasal olan bağlar titreşme, bükülme ve salınım gibi bütün hareketler için ihtiyaç olunan enerji, Infrared ışınların elektro manyetik enerjisinden absorplanmaktadır. Alınım sonucunda IR spektrumları, molekülün içerisindeki fonksiyonel grupları göstermektedir. Bu kısımda ölçümü yapılan absorpsiyonlar pik ile tanımlanır. IR spektrumları yoğunlukla dalga numarası adı altında ifade edilmektedir. Ölçülebilen absorpsiyonların bağılılığı, numune kalınlığı ve konsantrasyon ile ilişkilidir. Kimyasal olan bağlar C-H, C-C gibi aynı oran ve şekilde enerji adsorplanmaz. Pikler yapılarına ve şekillerine göre tanımlanmaktadır. Yapılarına göre olan pikleri; kuvvetli pikler, orta pikler ve zayıf pikler olarak sıralanmaktadır. Şekillerine bağlı olan pikler ise geniş pikler, orta pikler ve dar pikler olarak ifade edilmektedir. Numunelerde malzeme tipi, piklerin bulunduğu yer, yapıları ve şekilleri analiz edilerek belirlenir. Pikin boy ve alan ölçümü yapılarak miktarları da belirlenmektedir [63].

Moleküler bağ özelliğini belirleyebilmek için kullanılan infrared spektroskopisi (IR), malzemenin ışınları absorplaması üzerine yoğunlaşmış bir spektroskopi dalıdır. Fiziksel bakımdan gerçekten de oldukça hızlı ve ekonomik bir yöntemdir. Bu teknik iki açıdan önemli bir özelliğe sahiptir. Bunlardan ilki kristal kafes tanımlamalarının fiziksel parametrelerinin kaynağı olması; diğeri ise numunelerin arasındaki saf deneysel nitel ilişkilerinin açığa çıkarılması olarak sıralanabilir. Ayrıca katı yüzeydeki sıvı ve gaz adsorpsiyonunun analizi çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [64],[65].

Kimyasal olarak bağlı yapıların titreşimsel hareketleri infrared rejimde frekanslar bulundurmaktadır. İnfrared analizlerinde radyasyon topluluğunun şiddeti numune etkileşimi öncesi (I_0) ve sonrası (I) ölçülmektedir. Frekansa karşılık I/I_0 diyagramı infrared spektrumunu vermektedir [66].

Maddeye monokromatik infrared ışın bandı ile aydınlatılma yapıldığında, molekül ve moleküllerin titreşim eylemleri sebebiyle, bu ışınlar az veya çok adsorbe edilebilirler. Yapılan çalışmalarda adsorpsiyon ile dalga boyu aralarında çıkan grafik, o maddenin bir karakteristiğidir ve maddenin tanımlanabilmesinde kullanılmaktadır. İnfrared spektroskopisinde infrared ışınının dalga boyu 1000-300000 nm arasında incelenebilmektedir. Ancak yapılan analizlerde yoğunlukla 2500-25000 nm arasındaki

dalga boyu ışıklardan yararlanılmaktadır. Bu yararlanılan dalga boyu aralığına infrared bölgesi denilmektedir. IR’ de ışıklar genellikle dalga sayıları ile verilmektedirler. Formülü; $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (cm⁻¹)’dir. Buna göre yukardaki dalga boyları aralığı $\bar{\nu} = \frac{1}{2500} \cdot 10^{-7} = 4000$ cm⁻¹ ve $\bar{\nu} = \frac{1}{25000} \cdot 10^{-7} = 400$ cm⁻¹’dir. 400 cm⁻¹’den az IR ışıklarının performansları rotasyon performansları düzeyinde olduğundan havada bulunan moleküller tarafından çok basit bir şekilde emilmektedir [64],[65].

Moleküler analizler, FT-IR analizi yardımıyla taneciklerin yüzeyindeki moleküler topluluklarını ifade edebilmek için kullanılmaktadır. Yapılan numuneler ile alakalı çalışmalarda infrared spektrumu; silisyum-alüminyum, kükürt, karbon ve hidroksit titreşim ve deformasyon bağındaki titreşim sayısından meydana gelmektedir. Dalga boyunda oluşan bu titreşim sayısı arasındaki değişiklikler 4 bölge şeklinde analizi yapılabilir [67].

400 cm⁻¹ - 1100 cm⁻¹ arasındaki bölge birinci bölge olarak adlandırılmakta ve Si ile Al bağlarına denk gelmektedir. Çimento meydana getiren kalsiyum silikat titreşimleri 930 cm⁻¹, 1000 cm⁻¹ ve 1010 cm⁻¹ dalga sayılarında yoğun görünür iken, 2920 cm⁻¹ - 2930 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ - 2855 cm⁻¹ dalga sayılarında ise kalsiyum ve karbon titreşimleri çok daha yoğun gözükmektedir. Bütün çimentolarda kalsiyum silikat titreşimini görebiliriz. Ancak referans çimentoların titreşimi 1000 cm⁻¹ -1010 cm⁻¹ dalga sayıları kısmında çok daha yoğunluk gösterir [67],[68].

İkinci bölge S (kükürt) bölgesi olarak ifade edilebilmekte ve üç dalga sayısı aralığında (1100-1300, 1620-1685 ve 3100-3600 cm⁻¹) S-O bağı olarak izlenmektedir. S-O bağı, çimento içerisine priz süresini ayarlamak için kullanılan alçı taşından oluşmaktadır [60],[62].

Üçüncü bölge 700-1500 cm⁻¹ titreşim dalga sayıları aralığında olup C (C-O) titreşim bağlarını ifade etmektedir. Bunun yanı sıra 2500-3000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ikinci bağlar şeklinde izlenmektedir. Bu bağlar çimentonun karbonasyonunun bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır [64],[69].

Dördüncü bölge su moleküllerini içermekte olup, 3400-3450 ile 1620-1650 cm⁻¹ dalga sayılarındaki titreşim ve deformasyon bağları (O-H) şeklinde izlenmektedir. 3400-3450 cm⁻¹ dalga sayıları aralığı susuz bileşiklerin varlığını göstermektedir. Çimento hidratasyonunda portlandit ve tobermorite sırasıyla, 3650 ve 3630 cm⁻¹ dalga

sayılarında görülmektedir [68],[69].

Bu bölgelerde oluşan dalga sayıları yardımıyla minerallerdeki moleküler bağ karakterizasyonu belirlenebilmektedir [70].

2.3.3. Termo Gravimetrik Termal Analiz

Eş zamanlı termal analiz veya eş zamanlı ısıl analiz olarak da bilinen Simultane termal analiz kısacası; birden fazla termal analizin aynı anda tek bir numunenin üzerine uygulanabilmesiyle gerçekleştirilmesidir. Bunlar; (DTA) fark esaslı termal analiz, (DSC) fark taramalı kalorimetri ve (TG) termal gravimetri olarak yapılabilmektedir [37].

Fark esaslı termal analizler, farklı sıcaklıklardaki numunelerin ısıtılarak kontrollü bir şekilde ölçümü yapılabilen bir analiz metodudur. Kontrol genellikle, sıcaklık aralığı üzerinde çalışıldığında tepki vermeyen asal maddelerle yapılır. Numunenin belirli bir sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle ısı yayılarak (ekzotermik) ya da ısı alınarak (endotermik) kendi sıcaklığı artacak, ya da kontrole bağlı olarak azalacaktır. Hidratasyon sırasında çimento bileşiminin dönüşümünün izlenmesi için DTA idealdir. DTA, TGA ile aynı anda uygulanabilir [71].

Thermo-gravimetrik analiz (TGA); belirli bir miktardaki numunenin (20-25 mg) belirli bir sıcaklıkta ısıtıldığında numune ağırlığında oluşacak değişiklikleri ölçen, ısıdan dolayı bozulan fazların miktarlarını tespit edebilmeye imkân tanıyan bir ısıl analiz yöntemidir. Sertleşmiş çimento sistemlerindeki kalsiyum hidroksitin ölçülmesinde yaygın olarak başvurulan bir metottur [72]. Numunedeki kütle değişimi başlıca; numuneyi oluşturan bileşime, uygulanan sıcaklığa, ısıtma hızına ve ısıtılan fırındaki gazın tipine bağlıdır. Belirli bir ısı altında oluşan ağırlık kaybı belirli bir kimyasal içeriğin durumunu özetler. Kütle değişim büyüklüğü, numune bileşiminin miktarını gösterir. Numunedeki serbest bulunan su buharlaşırken, numunenin ağırlığı azalır. Sıcaklık da oda sıcaklığından, yaklaşık 100 °C ye yükseltilir. Hidratasyon ürünlerinde bağlı olan su; 100 °C ile 400 °C aralığında öncelikle C-S-H jelinde, alümine hidratlardaki kalan su ile birlikte kaybolur. 400 °C ile 500 °C arasında, katı haldeki kalsiyum oksit ve su buharına ayrılan kalsiyum hidroksit göreceli ağırlık farkını sağlar. Başlangıçta mevcut olan kalsiyum hidroksit miktarının belirlemek için bu kütle kayıp miktarı değerlendirilebilir. 500 °C ve üzeri sıcaklıklarda, ilave edilen bir miktar suyun kaybı hidratasyon ürünlerinden dolayı olur. 800 °C civarında karbonatlı fazlar

karbondioksit kaybeder. Belirlenen kalsiyum hidroksit miktarı ve Thermo gravimetrik analiz hidrasyon derecesinin bir göstergesidir. Puzolanik reaksiyonlardan dolayı kalsiyum hidroksitin kaybolmasının izlenmesi ile puzolanların reaktivitesi değerlendirilebilir [70].

Portland çimentoda oluşan temel reaksiyonların, mineral ilaveli çimento harçlarında oluşan temel reaksiyonların ve kimyasal ilaveli çimento harçlarında oluşan temel reaksiyonların, daha önce simultane termal analiz ile yapılan analizlere göre değişik sıcaklık aralıklarında oluştuğunu göstermektedir [37]. Buna göre;

0 °C ile 100 °C arasında: Gözeneklerde meydana gelen kimyasal ve fiziksel suyun dehidratasyonu (Endotermik),

100 °C ile 450 °C arasında: Etrenjit, C-S-H, alüminasilikat, alüminat ve diğer hidratların dehidratasyonu (Endotermik),

450 °C ile 580 °C arasında: CH (Ca(OH)₂)'ın dehidroksilasyonu (Endotermik),

750 °C ile 825 °C: CaCO₃'ün dekarbonasyonu (Ekzotermik).

2.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu

Malzemelerin çok ince ayrıntısına kadar görebilmesi insan gözü için sınırlıdır. Bazı optik cihazlara yapılan ufak çaplı değişiklikler ile malzemeler, ince ayrıntısına kadar görebilir hale gelmiştir. Bu cihazların, malzemeleri çok ince ayrıntısına kadar büyütebilme ve görüntüsü üzerinde değişiklik yapabilme özellikleri sınırlı kalmıştır. Bundan dolayı bazı araştırmacılar bu optik cihazlar üzerinde çalışmalar yaparak yeni sistemler geliştirmeyi başarmışlardır. Bu geliştirilen cihazlar, elektroniğin ve optik sistemin birlikte kullanımı sonucu yüksek oranda büyütme, çok ince ayrıntılara kadar incelemeler, üzerinde işlem ve analiz yapabilme gibi birçok özelliği çözebilen cihazlar olarak geliştirilmiştir. İlk olarak 1965 yılında kullanılmaya başlanan taramalı elektron mikroskobunun teknolojik gelişmeler ile birlikte her geçen zaman performansı ilerletilmiştir [73].

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik mikroskobun yeteri kadar büyütme olanak vermeyen durumlarda başvurulan ilk inceleme yöntemidir. SEM, teste tabi olacak numunenin üzerine iletilen elektron ışınları numune ile etkileşime girerek değişik sinyaller meydana getirir. Bu oluşan sinyaller uygun sinyal toplayıcılarla toplanarak görüntü eldesine artı olarak elementel bilgiler de verebilmektedir [66].

SEM'in çalışma prensibi, alan emisyonlu gun'dan çıkan elektronların kullanımını analiz edilecek malzemenin yüzeyine göndermesi sonucunda meydana gelen etkileşmelerden yararlanılmasına dayanmaktadır. SEM'in genel açıdan bu enerjisi yaklaşık 200 ila 300 eV den 100 keV'a kadar değişebilmektedir. Elektron demeti öncelikle yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanır ve objektif mercekle odaklanır. Daha sonra odaklanan elektron demeti, manyetik saptırıcı bobinler ile analizi yapılacak numunenin yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Elektron mikroskobunda görüntü oluşumunun temel prensibi; elektron demeti ile gözlemlenen numunenin yüzey ile gerçekleştirdiği fiziksel etkileşmelerin neticesinde meydana gelen sinyallerin toplanması ve incelenmesine dayanmaktadır. SEM'deki görüntü, yüksek düzeydeki gerilim ile hızlandırılan elektronların numunenin üzerine sabitlenmesi, elektronların numunenin yüzey kısmında tarama aşamasında numune ve elektron atomlarının kendi aralarında meydana gelen girişimler neticesinde oluşan tepkilerin algılayıcılarda birikmesi ve sinyal güçlendirici kısımdan aktarıldıktan sonra katot ışınları tüpünün monitörüne yansıtılmasıyla elde edilmektedir. Teknolojik sistemler, algılayıcı bölümden iletilen sinyalleri dijital sinyallere çevirip daha sonra da bilgisayarın ekranına aktarabilmektedir [74].

Taramalı elektron mikroskobu üç ana kısımdan meydana gelmektedir. Bunlar; optik bir kolon, numune konulabilmesi için bir hücre ve bu analiz için görüntüleme sistemidir. Optik kolonun olduğu kısımda elektron demeti gönderebilen bir elektron tabancası bulunmaktadır. Gönderilecek elektronları analizi yapılacak örneğe doğru hızlandırabilmek adına anot plakası bulunur. Elektron demetinin ince olabilmesi için yoğunlaştırıcı mercekler, odaklama işinin yapılabilmesi için objektif merceği, bu merceğe bağlı değişik çaplarda apatürler, elektron demetinin numunenin yüzey kısmını tarayabilmesi için bobinler bulunmaktadır. Bu kısımda bulunan mercek sistemi, manyetik alan ile elektron demetini inceltmek veya odaklanma işlemini yapmaktadır. Optik kolon ve numune yaklaşık 10^{-4} Pa gibi bir sıkıştırmada tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demetini görüntü ekranıyla aynı anda tarayabilen manyetik bobinler yer almaktadır [70].

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümü, deneylerde kullanılan hammaddelerin özellikleri ve yapılan deneylerin prosedürü oluşturmaktadır.

3.1. MALZEME

Çalışma boyunca, TS EN 197-1 standartlarına uygun Ankara Baştaş Çimento fabrikasında üretimi yapılan CEM I 42,5 R tipi çimento kullanılmıştır [75]. Puzolanik malzeme olarak Düzce ili Konuralp mevki çeltik değirmeninden temin edilen Pirinç Kabuğu kullanılmıştır. Harç numunelerinin hazırlanmasında Ankara ili Elmadağ ilçesi şehir şebeke suyu kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Hammaddelerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu

Akçakoca Pirinç Değirmeninden temin edilmiş olan pirinç kabukları, Bartın Işıklar tuğla fabrikasında elektrikli Italforni Marka kül yakma fırınında, dakikada 10 °C artış olacak şekilde kontrollü olarak yakma işlemine tabi tutulmuştur. 800 °C fırın sıcaklığı, 80 dakikada elde edilmiş olup daha sonra sıcaklık sabitlenerek pirinç kabukları fırın içerisinde 3 saat bekletilmiştir. 3 saatin sonunda fırın kapatılarak fırın sıcaklığı 300 °C ye düşene kadar pirinç kabuğu külleri fırın içerisinde bırakılmıştır. Pirinç kabuğu külü içerisindeki silisin amorf yapıya sahip olabilmesi ve puzolanik özellik kazanabilmesi için fırından çıkarılan küller 20 °C oda sıcaklığında desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Pirinç kabuğunun yakıldığı fırın ve içerisine yerleştirilen pirinç kabuğu Şekil 3.1' de verilmiştir.



a)



b)

Şekil 3.1. Pirinç kabuğunun yakıldığı fırın. a) Fırın iç görünüş b) Pirinç kabukları

Hazırlanan pirinç kabuğu külü, çimento ağırlığının %0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15 oranında ikame edilerek 7 farklı tipte çimento üretilmiştir. Üretilen çimentoların kodları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Üretilen çimento kodları.

Numune no	Numune bileşimi	Çimento kodu
1	Referans çimento (PÇ 42,5 R)	R
2	%2,5 pirinç kabuğu külü ikameli çimento	K1
3	%5 pirinç kabuğu külü ikameli çimento	K2
4	%7,5 pirinç kabuğu külü ikameli çimento	K3
5	%10 pirinç kabuğu külü ikameli çimento	K4
6	%12,5 pirinç kabuğu külü ikameli çimento	K5
7	%15 pirinç kabuğu külü ikameli çimento	K6

3.2.2. Örneklerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılacak olan referans ve pirinç kabuğu ikameli çimentolar, ayrı ayrı 10’ar g ağırlıklarda tartılarak su/çimento oranı %50 olmak üzere hazırlanmıştır. XRD, FT-IR, TG analizleri için üretilen çimento hamuru örnekleri 28 gün sonunda kalıplardan çıkarılarak agat havanda toz haline getirilmiştir. SEM çekimleri için ise numuneler kırılarak, kırılan yüzey üzerinden görüntü elde edilmiştir.

Harç numunelerinin hazırlanmasında TS EN 196-1' e uygun olarak Ankara Baştaş Çimento fabrikasında üretilen çimento, CEN standart kum ve içilebilir nitelikte olan şebeke suyu kullanılmıştır [76].

Deneysel çalışmalarında kullanılan çimento örneklerine ait karışım oranları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan çimento örneklerinin karışım oranları.

Numune Kodları	Çimento Miktarı, g	Pirinç Kabuğu Külü Miktarı, g	Su Miktarı, g	Standart Kum Miktarı, g	Su/Çimento
R	450	0			
K1	438,75	11,25			
K2	427,5	22,5			
K3	416,25	33,75	225	1350	0.5
K4	405	45			
K5	393,75	56,25			
K6	382,5	67,5			

Malzemeler karıştırma yapılacak cihaza boşaltılmadan önce kalıplar temizlenip karıştırıcı çalışır hale getirilmiştir. Belirli oranlardaki pirinç kabuğu külü ve çimento belirlenen su miktarlarına göre karıştırma kabına koyulmuştur. Daha sonra karıştırıcı düşük bir hızda çalıştırılmıştır. Yaklaşık 30 saniye sonunda 1350 g kum 30 saniye içerisinde ikame edilmiştir. İşlemin ardından karıştırıcı yüksek hızda çıkarılarak karıştırma işlemine 30 saniye daha devam edilmiştir. 180 saniyelik sürenin sonunda karıştırıcı durdurulmuştur. Kabın etrafına ve tabanına yapışan harçlar bir sıyırıcı ile kabın ortasına toplanmıştır. Yüksek hızdaki karıştırıcı ile birlikte karıştırma işlemine yaklaşık 60 saniye daha devam edip karıştırıcı durdurulmuştur. Hazırlanan harç kaptan alınarak kalıba iki tabaka halinde doldurulmuştur. Birinci tabakanın doldurulduktan sonra sıkıştırma aparatı kullanılarak sıkıştırma işlemi yapılmıştır. Hazırlanan tabla kalıp sarsma tablası cihazına sabitlenerek 60 sarsma işlemi yapılmıştır. İkinci tabaka içinde aynı sarsma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sarsma işlemi ardından kalıp dikkatlice alınarak harç fazlalıkları ufak bir master yardımıyla enine testere yordamıyla temizlenmiştir. Daha sonra küre tabi tutulacak kalıpların üstü 210x185 mm boyutlarındaki cam ile örtülerek çimento kür kabinine alınarak 24 saat bekletilmiştir. Numuneler 24 saatin sonunda kür kabininden alınarak kalıptan çıkarılmıştır. Belirli bölmelere numuneler 2,

7, 28, 56 ve 90 günlük bekleme sürelerine göre kür havuzuna yerleştirilmiştir.

3.2.3. Deneysel Çalışmalar

Bu bölüm, çalışmada yapılan deneylerin metodolojik kısmını oluşturmaktadır.

3.2.3.1. Tane Boyut Analizi

Çimento inceliğinin belirlenebilmesi için, TS EN 196-6 “Çimento Deney Metotları - Bölüm 6: incelik tayini” standardı esas alınmıştır [77]. Referans çimento ve pirinç kabuğu külü, 0,1 hassasiyete sahip terazide 10 g. tartılarak, 2 dk süre ve 2000 Pa emiş gücü ile 40 ve 90 µm eleklerden elenmiştir. Elek analizleri Alpine marka E200 LS model cihazla Ankara Baştaş Çimento Fabrikasında yapılmıştır.

Ayrıca referans çimento ve pirinç kabuğu külünün tane boyut analizleri Malvern Hydro 2000 G marka cihaz ile belirlenmiştir.

3.2.3.2. Özgül Yüzey Tayini

Özgül yüzey tayini için gerekli numune miktarı, TS EN 196-6 “Çimento Deney Metotları” kısmında belirtilen standarda göre belirlenmiştir. Etüvde kurutulmuş olan numunelerin özgül yüzey değerleri, Atom Teknik marka ATOM-CM-BL101 model otomatik Blaine cihazı ile TS EN 196-6 “Çimento Deney Metotları” standartlarına göre Ankara Elmadağ Baştaş Çimento Fabrikası’nda yapılmıştır [77].

3.2.3.3. Özgül Ağırlık Tayini

Özgül ağırlıkları Kyoto KEM DA-640 model piknometre cihazı ile Ankara Elmadağ Baştaş Çimento’da belirlenmiştir.

3.2.3.4. Standart Kıvam Tayini

Numunelerin standart kıvam tayinleri, Ankara Elmadağ Baştaş Çimento Fabrikası Laboratuvarında, TS EN 196-3 “Çimento Deney Metotları - Bölüm 3: priz süresi ve genişleme tayini” kısmında belirtilen standarda göre tespit edilmiştir. Deney TS EN 196-3 “Çimento Deney Metotları – Bölüm 3: Priz süresi ve genişleme tayini” standardına göre 450 g numune için belirlenen %0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15 ikame oranında pirinç kabuğu külü, çimento ve karışım suyu başlangıç olarak toplam numune ağırlığının %25’i kadar alınarak dereceli silindir (mezür) ile ölçülmüştür [78]. Öncelikle Vicat aleti ince bir yağ ile yağlanmış ve göstergesi sıfıra göre ayarlanmıştır. Karıştırma kabına karışım için hazırlanan su temsili 450 gramlık numune suyun içerisine boşaltılmıştır.

Daha sonra süreölçer düşük hızda yaklaşık 90 saniye süreye ayarlanarak karıştırıcı çalıştırılmış ve 90 saniye sonunda karıştırıcı durdurularak yaklaşık 15 saniye dinlendirilmiştir. Plastik bir kazıyıcı yardımı ile karıştırma kabının iç kısımlarına yapışan pasta sıyrılarak tekrardan karışıma eklenerek ve karıştırıcı tekrar düşük hızda yaklaşık 90 saniye çalıştırılarak 180 saniyelik karıştırma işlemi tamamlanmıştır. Herhangi bir sıkıştırma yapmadan daha önce yağlanmış ve cam levha üzerine yerleştirilmiş vicat halkasına çimento pastası yerleştirilmiştir. Kalıbın üzerine taşan çimento pasta fazlalığı spatula yardımıyla alınmıştır. Vicat kalıbı ve taban plakası sondanın altında merkezlenecek şekilde cihaza yerleştirilerek sonda pastayla temas edene kadar yavaş bir şekilde indirilmiştir. Sonda kendi ağırlığınca serbest düşüş bırakılarak pastanın merkez kısmına girmesi sağlanarak 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 durumdaki su miktarı; kıvam için ihtiyaç olunacak su miktarı şeklinde kaydedilmiştir.

3.2.3.5. Priz Süresi Tayini

Hazırlanan numunelerin priz başlangıç ve sona erme süre tayinleri, Ankara Elmadağ Baştaş Çimento Fabrikası Laboratuvarında, TS EN 196-3 “Çimento Deney Metotları - Bölüm 3: priz süresi ve genleşme tayini” standardına göre tespit edilmiştir [78].

Deney TS EN 196-3 “Çimento Deney Metotları - Bölüm 3: Priz süresi ve genleşme tayini” 450 g numune için belirlenen %0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15 ikame oranında pirinç kabuğu külü ve çimento tartılarak ve kıvam deneyinde belirlenen karışım suyu miktarı dereceli silimdir (mezür) ölçülmüştür. Öncelikle Vicat aleti ince bir yağ ile yağlanmış ve göstergesi sıfıra göre ayarlanmıştır. Hiçbir sıkıştırma işlemi yapmadan daha önce yağlanmış ve cam levha üzerine yerleştirilmiş vicat halkasına çimento hamuru yerleştirilerek kalıbın üstüne taşan çimento hamuru fazlalığı spatula yardımıyla alınmıştır. Vicat kalıbı ve taban plakası cihaza yerleştirilerek iğne pastaya değene dek çok yavaş bir şekilde indirilmiştir. Hareket halindeki parçaların hızlı bir şekilde inmesini engellemek için iğne birkaç saniye bekletilmiş ve iğne serbest bırakılarak kendi öz ağırlığı ile hamurun içerisine girmesi sağlanmıştır. Batma işlemi tamamlandığı andan itibaren 30 sn sonra göstergeden okuma yapılmıştır. İğne her batma işleminden sonra temizlenmektedir. Aynı numuneye farklı noktalara batırılma şartıyla, pastaya

batırılan yerler arasındaki ve kalıbın kenarından olan mesafe en az 1 cm olacak şekilde ayarlanarak 10 ar dakika aralıklarla tekrarlanmıştır. Deneye başlandığı andan başlayarak iğne ve taban plakası arasında okunan ara yaklaşık 4 cm oluncaya kadar geçen süre 5 dakikaya ayarlanarak priz başlama süresi olarak kaydedilmiştir.

Prizin başlangıç süresi belirlenen numune ile dolu vicat halkası ters çevrilerek taban plakası ile temas eden yüzey üste getirilerek ve priz sona erme süresi deneyi yapılmıştır. Ufak batmaların daha net ve doğru bir şekilde gözlemlenebilmesi için vicat iğnesi bağlantı halkası ile tutturulmuştur. Priz başlangıç süresinin belirlenmesindeki işlemler uygulanarak batırma işlemi 30 dakika aralıklarla tekrarlanmıştır. Priz başlama tayini deneyine başlandığı andan itibaren iğnenin ilk 0,05 milimetre kadar pastaya battığı zamana kadar kaydedilen süre en yakın 15 dakikaya yuvarlama yapılarak priz sona erme zamanı olarak kaydedilmiştir.

3.2.3.6. Hacim Genleşme Tayini

Hacim genleşme tayini TS EN 196-3 “Çimento Deney Metotları - Bölüm 3: Priz süresi ve genleşme tayini” standartlarına göre 20 ± 2 °C oda sıcaklığında bir laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir [78]. İki adet Le Chatelier aleti ve cam malzeme ince bir yağ katmanı ile yağlandıktan sonra kalıplar cam levhalar üzerine yerleştirilmiştir. Bu deneyde kullanılan Le Chatelier aleti 3 cm çapında kesik bir silindir ve kesik kenarlara bağlı 15 cm uzunluğundaki çubuklardan oluşmaktadır. Standart kıvam deneyinde belirlenen pirinç kabuğu külü ve çimento oranları kullanılarak iki tane örnek numune hazırlanmıştır. Numunelerin aletin içine koyulması sırasında yarık olan kısmın açılmaması için uçlar bir pul bağlanmıştır. Hazırlanan hamur aletin içine sıkıştırma işlemi yapılmadan doldurulup, aletin üst kısmı bir spatula ile düzeltilmiştir. Daha sonra aletin üstüne cam levha ve ağırlık konularak rutubet odasında $24 \pm 0,5$ saat muhafaza edilmiştir. $24 \pm 0,5$ saat sonra pullar çözüldükten sonra çubuklar arasındaki açıklık ölçülmüştür. Diğer bir ölçüm için aletin üzerindeki cam levha kaldırılarak aletin çubukları yukarıya gelecek şekilde kaynatma suyuna daldırılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalıpların bulunduğu su ile dolu kaynatma kabı yaklaşık 30 dakika içerisinde kaynama derecesine gelene kadar ısıtılmış, kaynama sıcaklığına ulaşıldıktan 3 saat sonra kalıpların çubuk uçları arasındaki açıklık ölçülmüştür. Üçüncü ölçüm için ise kalıplar kaynatma kabından alınarak laboratuvar ortamında 20 ± 2 °C de soğumaya bırakılmış daha sonra çubuk uçları arasındaki açıklık ölçülmüştür. Üçüncü ve birinci ölçülerin aralarındaki fark alınarak toplam hacim genleşmesi kaydedilmiştir.

3.2.3.7. Kimyasal Analizler

Çimento ve 800 °C yanma sıcaklığında elde edilen pirinç kabuğu küllerinin kimyasal analizleri, Ankara Baştaş Çimento Fabrikası Laboratuvarı tarafından, TS EN 196-2'e göre tespit edilmiştir [79].

3.2.3.8. Molekül Yapı Analizleri

Hidratasyona tabi tutulan referans ve pirinç kabuğu külü katkılı çimento numuneleri 28. günündeki molekül yapısını belirlemek amacıyla FT-IR analizi uygulanmıştır. Analiz Shimadzu marka IRPrestige 21 model FT-IR cihazı kullanılarak Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analiz için dalga sayısı 400-4000 cm⁻¹ arasında ATR cihazı ile ölçüm yapılmıştır.

3.2.3.9. Mineralojik Analizler

Hidratasyona tabi tutulan referans ve pirinç kabuğu külü katkılı çimento numuneleri 28. günündeki mineralojik analizi, Rigaku Ultima - IV X-Işını Kırınım cihazı ile Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi laboratuvarında tespit edilmiştir.

3.2.3.10. Mikro Yapı Analizler

Hidratasyona tabi tutulan referans ve pirinç kabuğu külü katkılı çimento numuneleri 28. günündeki mikro yapı analizleri FEI marka Quanta FEG 250 model değişebilen farklı basınçlı tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılarak Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarında belirlenmiştir.

3.2.3.11. Termal Analizler

Hidratasyona tabi tutulan referans ve pirinç kabuğu külü katkılı çimento numunelerin 28. günündeki termal analizleri (Termal Gravimetri "TG") 25 °C/dk ısıtma süresi ile tam olarak 1000 °C sıcaklığa yükseltilerek gerçekleştirilmiştir. Analizde gaz olarak azot ve 40 mg'lık numuneler kullanılmıştır. Termal analizler Shimadzu marka DTG 60H - DSC 60 marka cihaz kullanılarak Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarında belirlenmiştir.

3.2.3.12. Basınç Dayanımı Deneyleri

Çimento harç örneklerinin basınç dayanımları TS-EN 196-1'e göre Atom Teknik marka

cihaz kullanılarak Ankara Elmadağ Baştaş çimento fabrikasında belirlenmiştir.

TS 196-1'e [76] uygun olarak %0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5 ve 15 oranlarında pirinç kabuğu külü ile ikame edilerek hazırlanmış olan numuneler, 2, 7, 28, 56 ve 90 gün kür havuzunda bekletilmiştir. Bu süreler sonlarında kür havuzundan alınan her bir prizma numuneye, 50 N/s hızında bir kuvvet uygulanmış ve bu kuvvet numune ortadan kırılıncaya kadar artırılmıştır. İki parça halindeki her bir numune, sulu bir beze sarılarak basınç dayanımı deneyi yapılmaya kadar korunmuştur. Basınç dayanımı için bu numuneler cihazın plakalarından 10 mm taşacak şekilde yerleştirilmiş, 2400 ± 200 N/s hızda bir kuvvet uygulanmış ve bu kuvvet numune kırılıncaya kadar artırılmıştır. Kırılma anındaki kuvvet, basınç dayanımı olarak kaydedilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

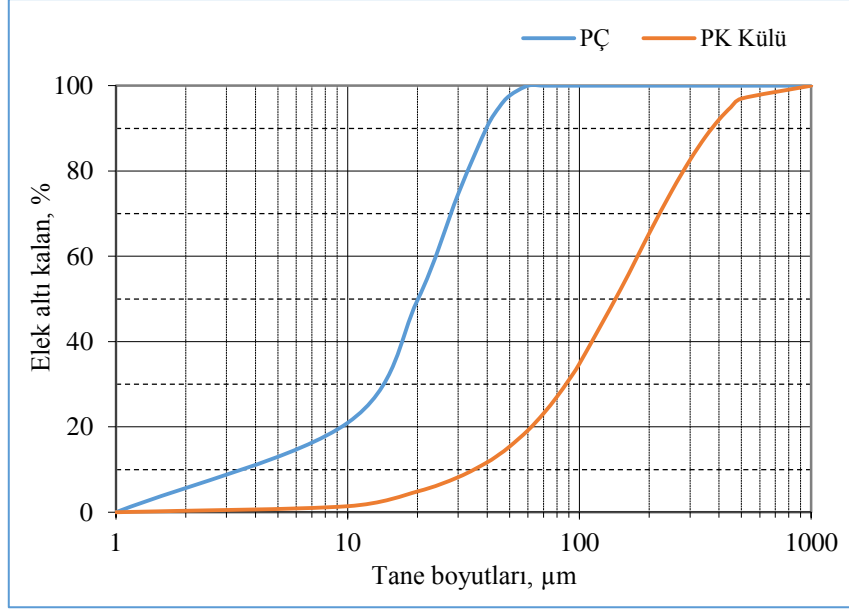
Bu bölüm, malzemelerin fiziksel, kimyasal, moleköl ve mineralojik özellikleri için yapılan analizler, referans ve pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarına uygulanan deneyler ile referans ve pirinç kabuğu külü ikameli çimento harçlarına uygulanan basınç dayanımı çalışmaları olmak üzere üç temel bölümden meydana gelmektedir.

4.1. MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ

Malzemelerin özelliklerini tespit edebilmek için yapılan analizler sonucunda elde edilen sonuçlar, her analiz için ayrılan ilgili bölümlerde verilmiştir.

4.1.1. Fiziksel Analizler

Malzemelerin fiziksel özelliklerini belirleyebilmek için de tane boyut dağılımı, elek analizi, özgül yüzey alanları ve özgül ağırlık analizleri yapılmış; tane boyut dağılımı Şekil 4.1'de, malzemelerin fiziksel özellikleri (elek analizi, özgül yüzey alan ve özgül ağırlık değerleri) ise Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Portland çimento ve pirinç kabuğu külünün tane boyut dağılımları.

Yapılan tane boyut analiz değerleri dikkate alındığında, Portland çimentonun daha ince tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.1). Portland çimento ve pirinç kabuğu külü %90 elek altı oranlarına göre sırasıyla 40 ve 375 µm, %50 elek altı oranında ise 20 ve 150 µm tane boyutlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Cordeiro ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada kullanılan pirinç kabuğu külü'nün tane boyut yapısı ile çalışmamızda herhangi bir öğütme işlemine tabi tutulmadan kullanılan pirinç kabuğu külü'nün tane boyut yapısının benzer olduğu belirlenmiştir [80].

Çalışmada kullanılan PÇ ve pirinç kabuğu külü'nün elek analizi, özgül yüzey alan ve özgül ağırlık değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Portland çimento ve 800 °C altında elde edilen pirinç kabuğu külü özgül yüzey alanı değerleri.

Malzemeler	Boyut aralığı (elek üstü), %		Özgül ağırlık, g/cm ³	Özgül yüzey (Blaine), cm ² /g
	>40 µm	>90 µm		
Portland çimento	15,5	8,6	3,07	3427
Pirinç kabuğu külü	86,1	61,1	2,01	6710

Çizelge 4.1'de elde edilen veriler PÇ'ye göre; pirinç kabuğu külü'nün daha düşük özgül ağırlık değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum pirinç kabuğu külü

ikamesi ile elde edilen çimentoların özgül ağırlık değerlerinin de düşük olduğunu göstermektedir. Özgül yüzey alanı değerlerine göre ise en yüksek değere sahip olan malzemenin pirinç kabuğu külü olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1). Burada pirinç kabuğu külü'nün özgül yüzey alanı değerinin PÇ'den yüksek olması, bu malzemenin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

4.1.2. Kimyasal Analizler

PÇ ve pirinç kabuğu külü'nün kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Portland çimento ve pirinç kabuğu külünün kimyasal analizler.

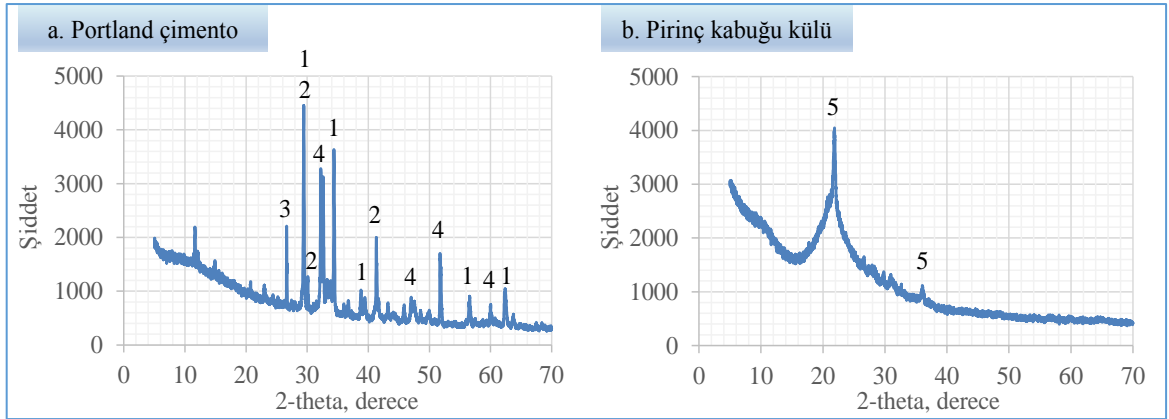
Kimyasal Kompozisyon	Portland Çimento	Pirinç Kabuğu Külü
SiO ₂	21,16	89,6
Al ₂ O ₃	6,01	2,96
Fe ₂ O ₃	3,15	1,15
CaO	62,16	0,75
MgO	2,3	0,63
SO ₃	2,75	0,55
Na ₂ O	0,36	0,44
K ₂ O	1,1	3,12
CL ⁻	-	0,0071
Kızdırma Kaybı	2,8	7,16
S+A+F	30,32	93,27
S.CaO	0,59	-

Deneylerde kullanılan malzemelerin kimyasal kompozisyonlarına göre Portland çimento yüksek oranda CaO içerirken, düşük oranda Al₂O₃, Fe₂O₃ ve SO₃ bileşiklerinden oluşmaktadır. Pirinç kabuğu külü'nün ana bileşeni SiO₂'dir. Pirinç kabuğu külü'ndeki potasyum oksit'in (K₂O) sodyum oksit'den (Na₂O) daha yüksek miktarda olması K⁺iyonlarınca zengin olduğunu göstermektedir. Pirinç kabuğu külü'nün S+A+F toplamının %70'i aştığını görülmektedir. Pirinç kabuğu külü, F sınıfı uçucu kül ile aynı kategoridedir [81] ve S+A+F miktarı %93,27 olması bu malzemenin yüksek puzolanik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Christopher ve diğ. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada 30 araştırmacının çalışmasında pirinç kabuğu külü'nün S+A+F oranlarının toplamının %97,74 ile %73,93 aralığında olduğu,

çalışmada kullanılan pirinç kabuğu külü'nün bu sonuçlarla benzer özellikte olduğu belirlenmiştir [82]. ASTM C618, beton içerisinde C sınıfı ve F sınıfı uçucu kül için kızdırma kaybının %6 ile sınırlandırıldığı ifade edilmektedir. Kullanılan pirinç kabuğu külü'nün kızdırma kaybının %7,16 olması bu sınırı aştığını göstermektedir. Ancak düzgün bir pişirme işlemi gerçekleşirse bu sonucun daha da düşük seviyeye çekilebileceği ifade edilmektedir [82],[83]. Bununla birlikte de Sensale ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada iki farklı pirinç kabuğu külünün kızdırma kayıplarının %13,11 ve 11,01 değerlerinde olması, kullanılan pirinç kabuğu külünün yanma ortamının daha kontrollü olduğunu göstermektedir [84]. ASTM C618'e göre kükürt trioksit (SO₃) içeriği (%0,55) çimentolu malzemede puzolanik karışım olarak uygulama için izin verilen maksimum sınır olan %4'ten daha azdır.

4.1.3. XRD Analizleri

XRD analizleri çalışmada kullanılan Portland çimento ve Pirinç kabuğu külünün mineralojik yapısını belirlemek amacıyla yapılmıştır (Şekil 4.2).



[1: C₃S-Alit (3CaOSiO₃), 2: C₂S-Belit (2CaOSiO₃), 3: C₃A-Trikalsiyum alüminat (3CaO. Al₂O₃), 4: Brownmillerit (Ca₂(Al,Fe³⁺)₂O₅), 5: Kuvars (SiO₂)]

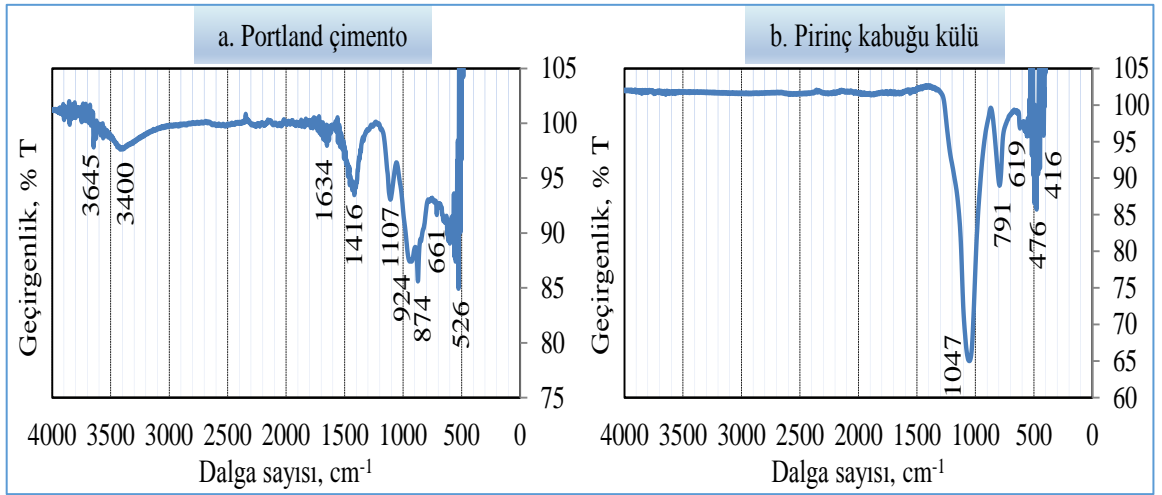
Şekil 4.2. Portland Çimento ve Pirinç Kabuğu Külünün XRD analizi.

Portland çimento ana bileşenlerini alit, belit, trikalsiyum alüminat ve brownmillerit oluşturmaktadır (Şekil 4.2-a) [85]. Pirinç kabuğu külü'nün mineralojik bileşimine ait XRD' ye göre camsı ve kristal fazların olduğu görülmektedir. Pirinç kabuğu külü'nün yapısındaki SiO₂ kuvars formunda bulunmaktadır. Aynı zamanda pirinç kabuğu külü'nün camsı fazın 2θ'nın 16 - 34 °C arasında maksimum duruma geldiği görülmüştür. Dolayısıyla camsı fazın kuvars kristalinin maksimum pikine yakın olması

nedeniyle silis' si bir karakter taşıdığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.2-b). Karakteristik α -cristobalit zirveleri 22 °C ve 36,00 °C'de izlenmektedir. $2\theta = 22$ °C'de oluşan ana tepe noktasında oluşan Kuvars'ın varlığının, yanma esnasında homojen olmayan oksijen dağılımı nedeniyle amorf silika kristalleşmesi nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir [86],[87].

4.1.4. Moleküler Analiz

FT-IR analizleri tanecikteki molekül gruplarını tanımlamak için kullanılabilir. Bu amaçla yapılan çimento ve puzolanlar la 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 [44;46]. 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. Portland Çimento ve pirinç Kabuğu Külü 'nün FT-IR spektrumları.

FT-IR spektroskopisinde katı kafeslerini oluşturan atomların titreşimleri 500-1600 cm^{-1} , moleküler titreşimler ise 1600-3000 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir. Portland çimentonun FT-IR analizi sonucunda 526, 661, 874, 924, 1107, 1416, 1416, 1634 3400 ve 3645 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim pikleri görülmektedir (Şekil 4.3-a). Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağları 526 cm^{-1} dalga sayısında titreşim pikleri vermektedir. Kafes yapılarındaki Si-O bağları 874 cm^{-1} dalga sayısında titreşim piki şeklindedir. Portland çimentoda alçıyı gösteren Kükürt-Oksijen bağları (S-O) 661, 1107 ve 1634 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir. C-O bağları ise 1416 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir. Yapısındaki su iyonları ve moleküllerine ait titreşim pikleri 3400 ve

1645 cm⁻¹ dalga sayılarında bulunmaktadır [69],[88].

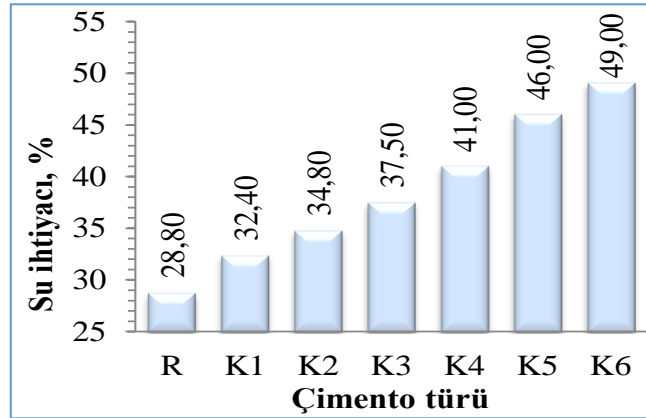
Pirinç kabuğu külünün FT-IR analizi sonucunda 416, 476, 619, 791 ve 1047 cm⁻¹ dalga sayılarında titreşim pikleri görülmektedir (Şekil 4.3-b). Si-O gerilme titreşimleri 619 ve 800 cm⁻¹ dalga sayısında görülmektedir. 1047cm⁻¹ deki zirve, Si-O-Si ve -C-O-H gerilmesi ve -OH deformasyonu nedeniyle meydana gelmektedir. O-Si-O bağları ise 476 cm⁻¹ deki dalga sayısında görülmektedir [89],[90],[91].

4.2. ÇİMENTO HAMURU ÖRNEKLERİNE UYGULANAN DENEYLER

Çimento hamuru örneklerine su ihtiyacı, priz süreleri ve genişleme deneyleri TS EN-196-3'e göre yapılmıştır [78]. Ayrıca çimento hamurlarının hidrasyon gelişimini araştırmak için XRD, FT-IR, TG ve SEM analizleri yapılmış ve deneylerle ilgili çizelge ve şekiller ilgili bölümlerde verilmiştir.

4.2.1. Su İhtiyacı Deneyi

TS EN 196-3'e göre yapılarak elde edilen referans ve pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarının su ihtiyacı değerleri Şekil 4.4' de verilmiştir [78].

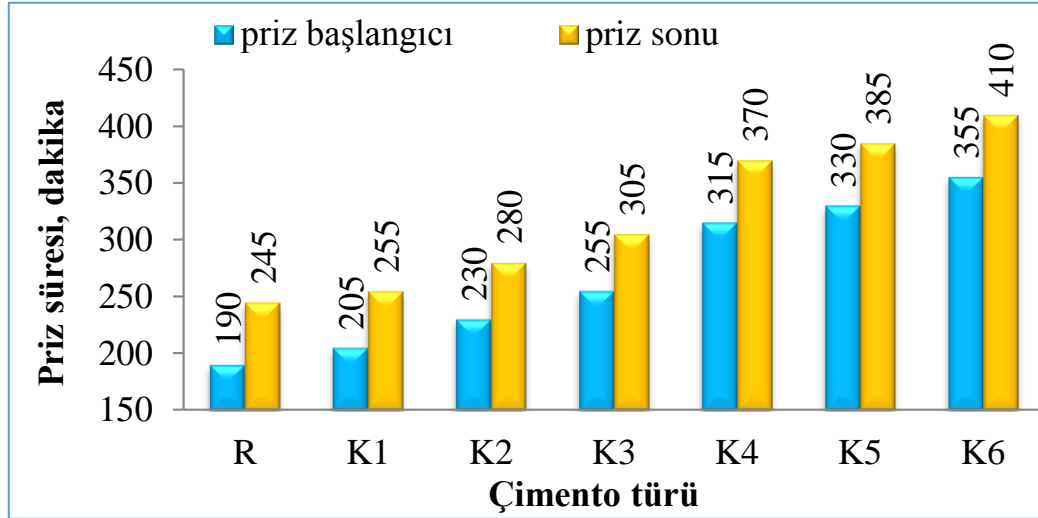


Şekil 4.4. Çimento hamurlarının su ihtiyaçları.

Elde edilen verilere göre referans çimentoya göre, K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 kodlu çimento hamurlarındaki su ihtiyacı sırasıyla %12,5, %20,8, %30,2, %42,3, %59,7 ve %70,1 oranında artmıştır (Şekil 4.4). Pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurları, referans çimento hamuruna göre tane boyutuna ve Blaine değerine bağlı olarak daha fazla oranda suya ihtiyaç gösterdiği ve elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.1) [15],[54],[19],[56].

4.2.2. Priz Süreleri Deneyi

TS EN 196-3'e göre yapılarak elde edilen referans ve pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarının priz süreleri Şekil 4.5' de verilmiştir [78].



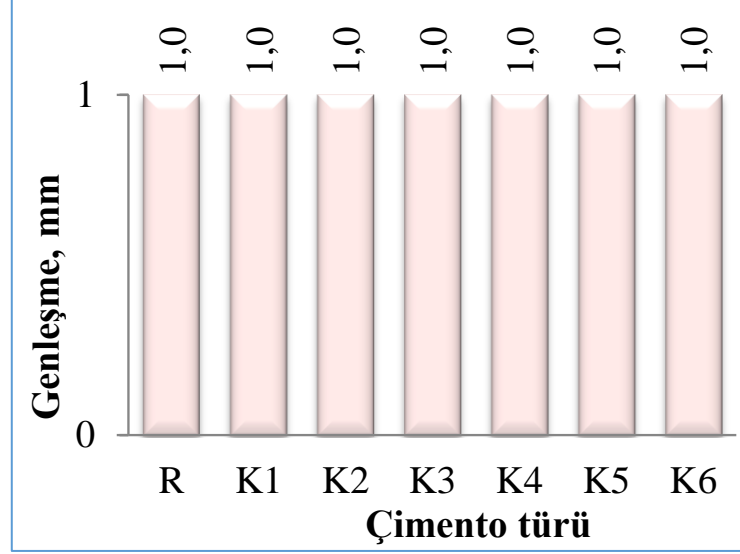
Şekil 4.5. Çimento hamurlarının priz süreleri.

Priz başlama süreleri birbirleriyle kıyaslandığında en az sürenin 190 dakikayla referans çimento hamurunda, en fazla sürenin ise 355 dakikayla %15 Pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurunda olduğu izlenmektedir. Elde edilen verilere göre referans çimentoya göre, K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 kodlu çimento hamurlarındaki priz başlama süreleri sırasıyla, %7,9, %21,1, %34,2, %65,8, %73,6 ve %86,8 oranında artmıştır. Priz sonu sürelerinde ise en az sürenin yine 245 dakikayla referans çimento hamurunda, en fazla sürenin ise 410 dakika ile %15 oranındaki pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurunda olduğu izlenmektedir. Elde edilen verilere göre referans çimentoya göre, K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 kodlu çimento hamurlarındaki priz sonu süreleri sırasıyla, %4,1, %14,3, %24,5, %51,0, %57,1 ve %67,3 oranında artmıştır (Şekil 4.6). Genel olarak priz süreleri değerlendirildiğinde, standartlarda 60 dakika olarak belirtilen minimum priz başlama süresinin üzerinde ve 600 dakika olarak belirtilen maksimum priz sonu süresinin altında olduğu belirlenmiştir [78].

Priz süresi değerlerinin standartlardaki değerler arasında olması, dayanımın uygun zaman aralıklarında sağlanacağı, taze betonun taşınmasında, yerleştirilmesinde ve sıkıştırılmasında zorluklarla karşılaşmayacağı, kalıp sökme işlemlerinin sorunsuz olarak yapılabileceği ve betonun dış iklim koşullarından olumsuz olarak etkilenmeyeceği düşünülmektedir.

4.2.3. Genleşme Deneyleri

TS EN 196-3'e göre yapılarak elde edilen referans ve pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarının genleşme değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir.

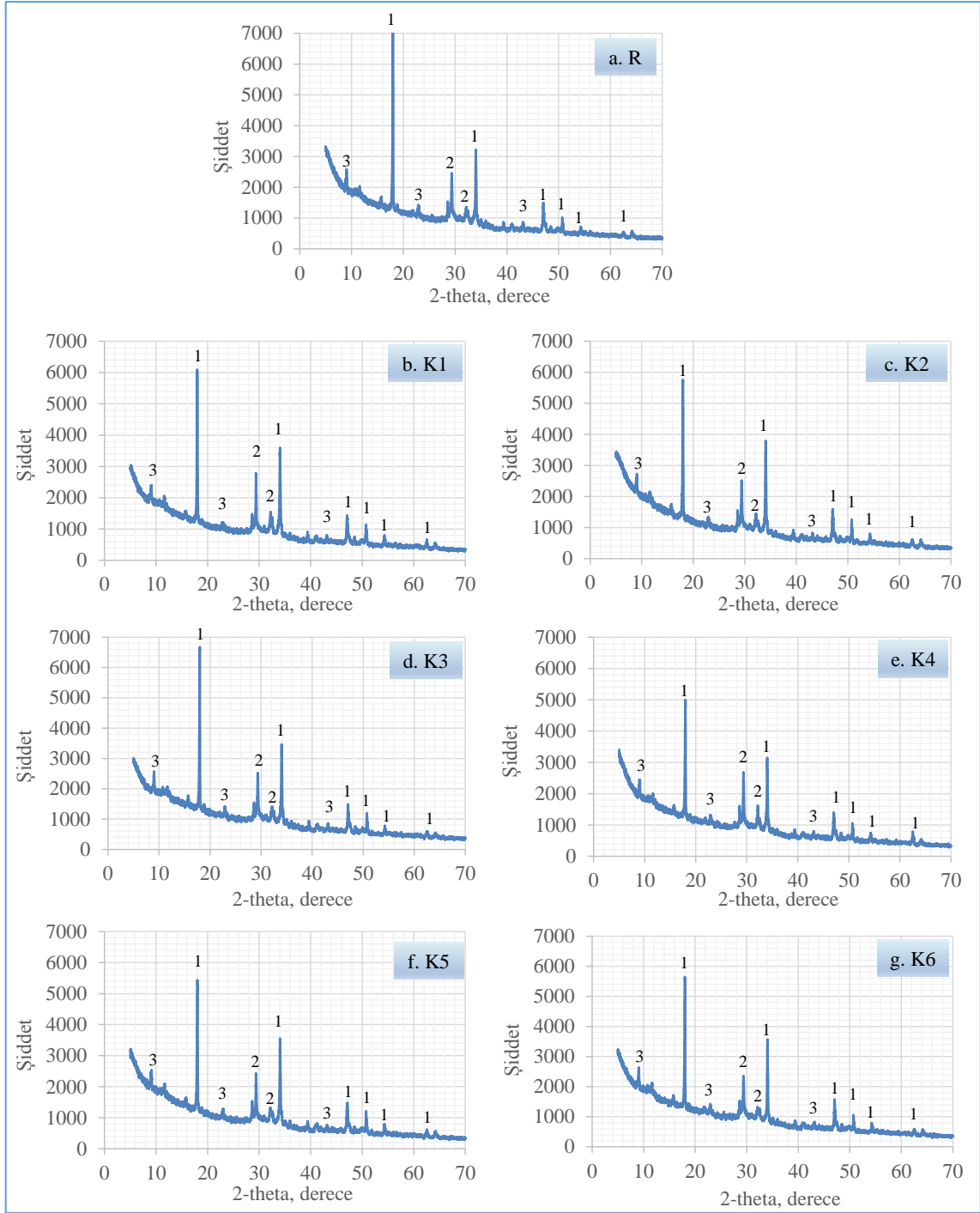


Şekil 4.6. Portland çimento ve pirinç kabuğu külü katkılı çimentoların genleşmeleri.

Referans ve pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarının hacim genleşme değerlerini belirlemek için Le Chatelier deneyi yapılmıştır. Çimento bünyesinde bulunan MgO ve CaO fazla miktarda olduğu zaman genleşmeye neden olmaktadır. Oluşan bu genleşmeler betonda hasarlara neden olabilmektedir. Yapılan Le Chatelier deneyi sonucundaki verilere göre genleşme değerleri tüm çimento hamurlarında 1 mm olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Bu değerlere göre hacim genleşme değerlerinin TS EN 197-1'de belirtilen 10 mm sınır değerinden düşük olması, genleşme açısından herhangi bir sorun oluşturmayacağını göstermektedir [75].

4.2.4. Çimento Hamurlarının XRD Analizleri

XRD analizi ile hidrasyon gelişimi, 28 gün sonlarında hidrate edilmiş referans ve pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarının faz gelişimlerini incelemek için yapılmış ve Şekil 4.7'de verilmiştir.



1: CH-Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 2: C-S-H-Tebermorit, 3: Etrenjit
($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}26\text{H}_2\text{O}$)

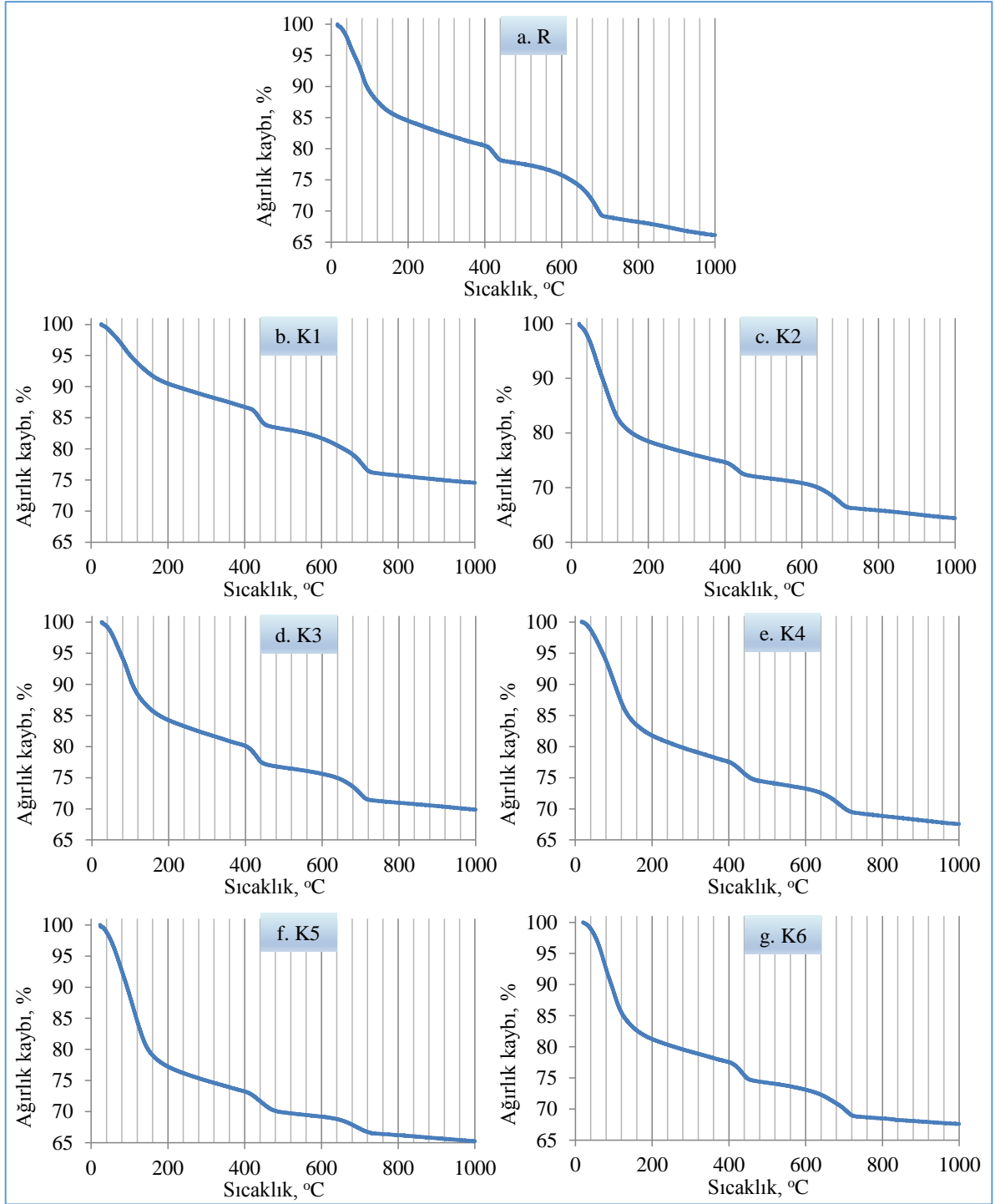
Şekil 4.7. Referans Portland çimentonun 28. hidrasyon günündeki XRD analizi.

Hidrate olmuş hamurlar, hidrasyon ürünleri olan portlandit (CH), kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ve etrenjit ($\text{CA}\bar{\text{S}}\text{H}$) içermektedir [92]. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, portlandite (CH) karşılık gelen pikler, referans çimento pastasına kıyasla 28. Hidrasyon gününde daha düşük yoğunlukta gözlenmiştir. Bu durum, pirinç kabuğu

külü 'nün puzolanik özelliğinden dolayı portlandite ile reaksiyona girdiğini ve çimento benzeri hidratlı ürünlerin oluşumuna katkıda bulunan bir puzolanik malzeme olduğu doğrulanmaktadır.

4.2.5. Çimento Hamurlarının TG Analizleri

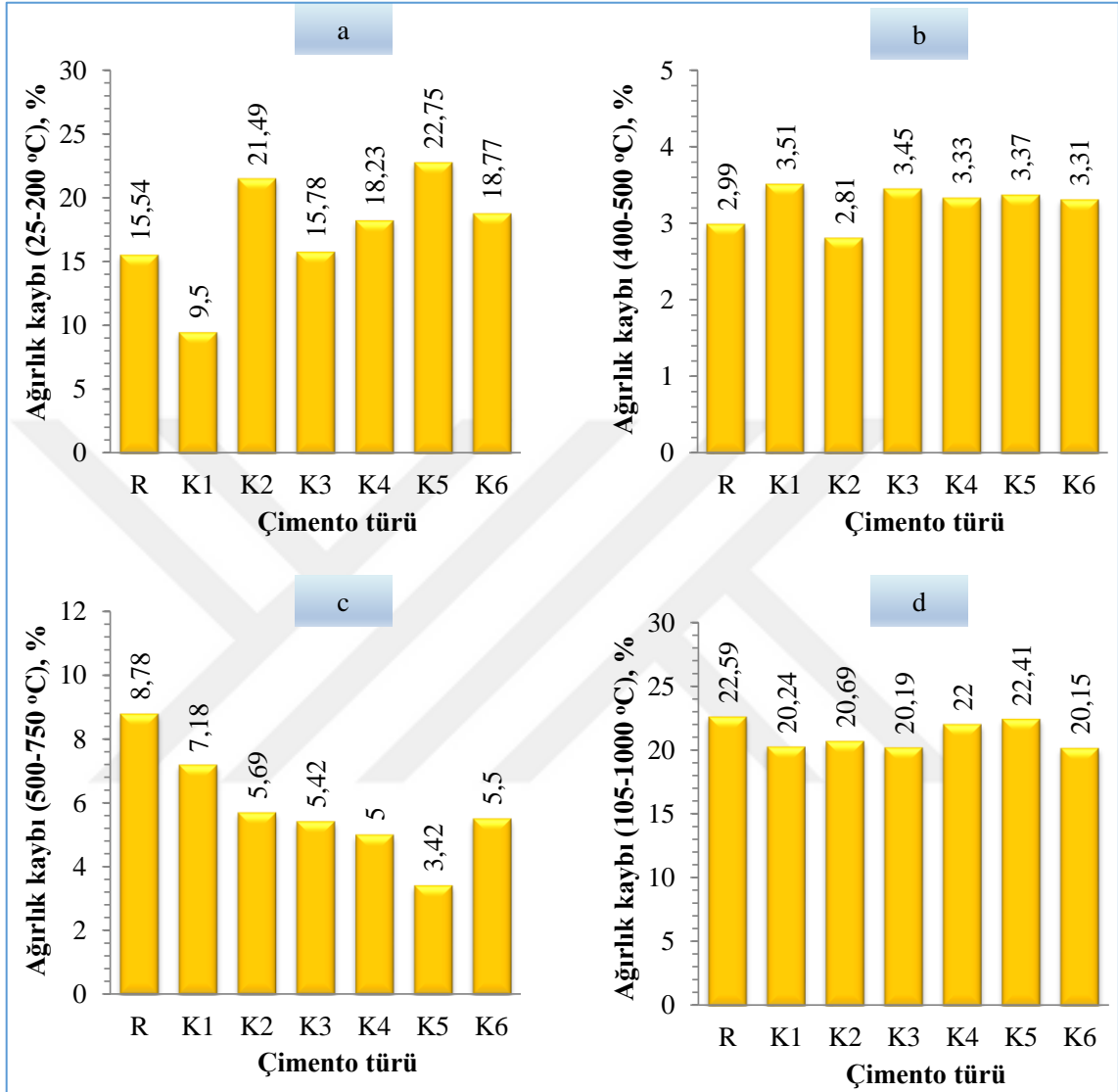
Puzolanların hidratasyon gelişimlerinin hangi oranlarda olduğunu belirlemek amacıyla çimento hamurlarının ağırlık kayıpları belirlenmektedir. Aslında reaksiyon anında meydana gelen ürünlerin bileşimi tam olarak bilinmediği ve buharlaşan ve kimyasal olarak bağlı suyun (kalsiyum sülfatlar ve hegzagonal tetrakalsiyum alüminyum hidratlar) aralarındaki fark tam olarak tahmin edilemediğinden, bu metod tam olarak doğru kabul edilmemektedir. Ancak, buharlaşmayan su miktarı, normal Portland çimento ve puzolanik çimento hamurlarının hidratasyon gelişimini belirlemek için önemli bir faktör olarak düşünülmektedir [93]. Bu amaçla termal gravimetri (TG) analizi, 28 gün sonunda hidrate edilmiş referans ve pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarının faz gelişimlerini incelemek için yapılmış ve Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Çimento hamurlarının TG analizi.

Hidratasyona tabi tutulmuş çimento hamurlarının 25-200 °C sıcaklık aralığında yapısal ve kristal su ile C-S-H ve AFt (trisülfoalüminat- $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 32H_2O$) fazlarının farklı aşamalardaki dehidratasyonu ve ayrışması, 400 ve 500 °C sıcaklık aralığında ise $Ca(OH)_2$ (CH)'nin ayrışması olarak gelişmiştir. $CaCO_3$ 'ün ayrışması ise 500 ve 750 °C aralığında gelişmiştir. 105 °C ila 1000 °C sıcaklık aralığında C-S-H jel, C-H ve diğer hidratlı ürünlerin (kimyasal olarak bağlanmış su veya buharlaşmayan su içeriği)

dehidrasyonu ve ayrışması nedeniyle su kaybını belirtmektedir [94],[95],[96],[97]. Şekil 4.8'den hesaplanan farklı sıcaklık aralıklarındaki ağırlık kayıpları Şekil 4.9'da verilmiştir.



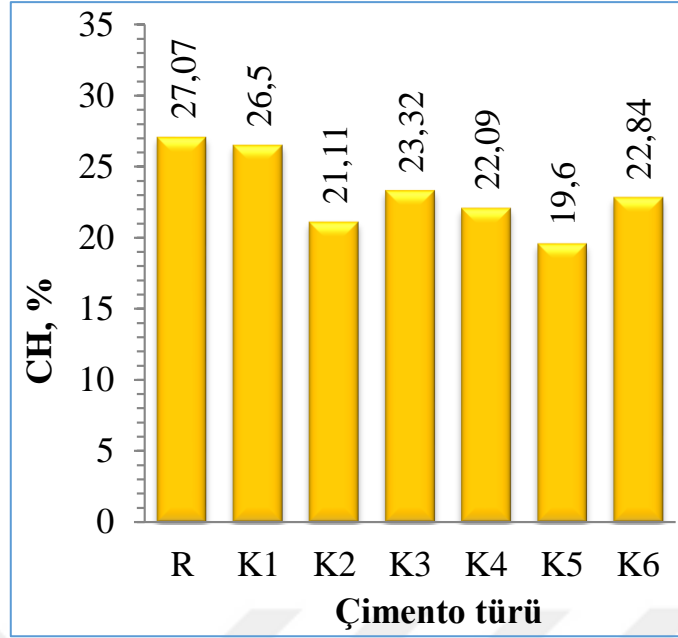
Şekil 4.9. Çimento hamurlarının farklı sıcaklıklara ait ağırlık kayıpları.

Yapılan analiz sonucunda CH'nin bütün içeriği, Denklem 4.1'den CH'm dehidrasyonu ve CaCO₃ ayrışım kütlesi ile hesaplanabilir:

$$CH(\%) = A_1 * \frac{74}{18} + A_2 * \frac{74}{44} \quad (4.1)$$

Denklemden yer alan A1 ve A2, sırasıyla CH'nin dehidrasyonu ve CaCO₃'ün ayrışmasından kaynaklanan ağırlık kayıplarını; 74, 18 ve 44 ise sırasıyla CH, H₂O ve CO₂'nin molekül ağırlığını ifade etmektedir [98],[96].

Denklem 4.1'den hesaplanarak elde edilen CH'm tüm içeriği Şekil 4.10'da verilmiştir.



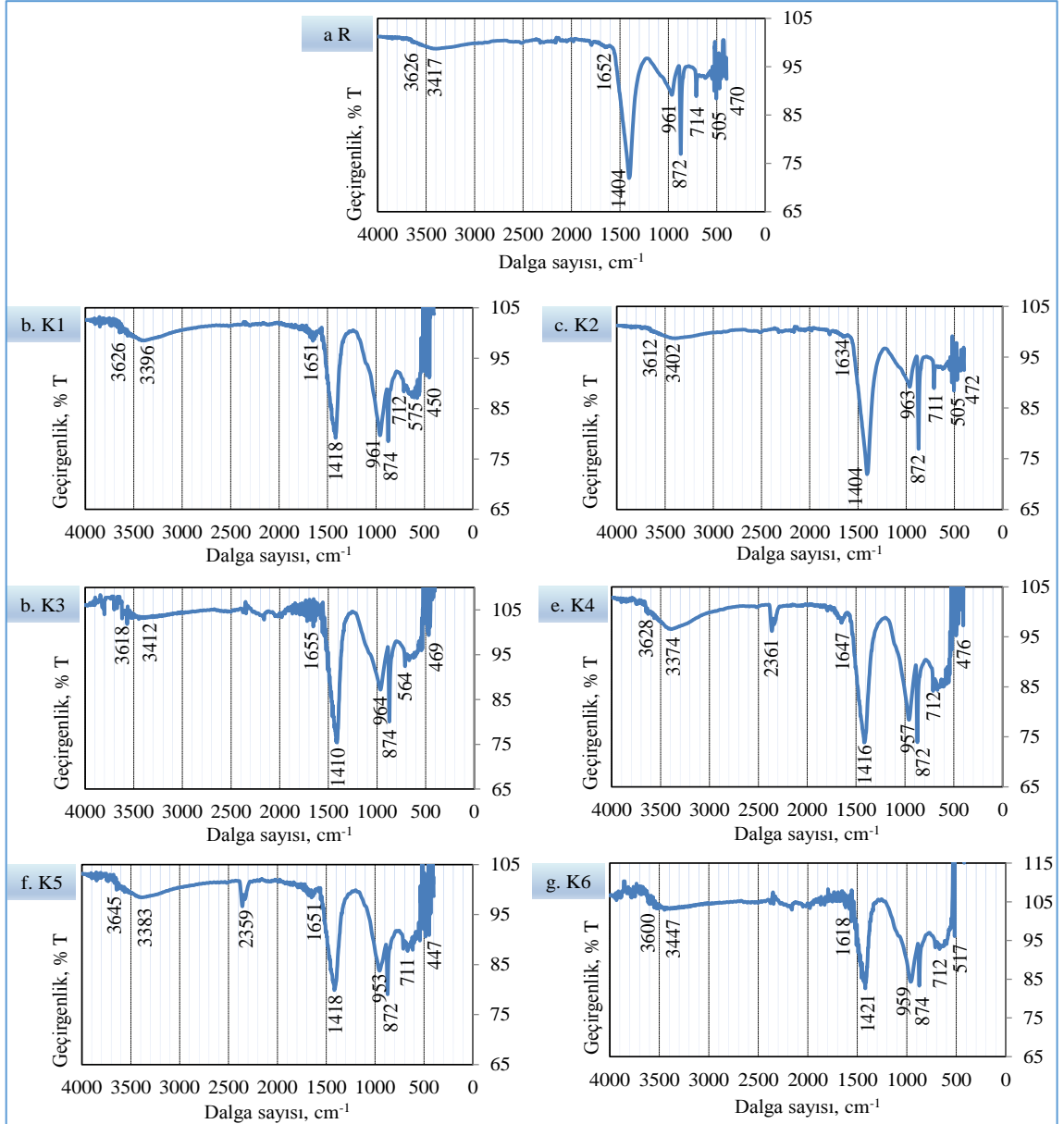
Şekil 4.10. Çimento hamurlarının CH içeriği.

Genel olarak ağırlık kayıpları değerlendirildiğinde, 25 - 200 °C sıcaklık aralığında yapısal ve kristal su ile C-S-H ve Aft fazlarının farklı aşamalarındaki dehidratasyonu referans çimento hamurunda %15,54 oranında gerçekleşirken; K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 kodlu çimento hamurlarında sırasıyla, %9,5, %21,49, %15,78, %18,23, %22,75 ve %18,77 oranında meydana gelmiştir (Şekil 4.9-a). 105 °C ila 1000 °C sıcaklık aralığında C-S-H jel, C-H ve diğer hidratlı ürünlerin dehidrasyonu nedeniyle su kaybı referans çimento hamurunda %22,59, oranında oluşurken, K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 kodlu çimento hamurlarında sırasıyla, %20,24, %20,69, %20,19, %22,00, %22,41 ve %20,15 oranlarında gerçekleşmiştir (Şekil 4.9-d). Ayrıca R kodlu çimento hamuru örneklerinde CH'in ve CaCO₃'ün ayrışmasından kaynaklanan ağırlık kayıplarının sırasıyla %2,99 ve %8,78 olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.9-b,c). Bu nedenle, R örneğindeki denklem ile hesaplanan CH içeriği %27,07 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.10). Pirinç kabuğu külü ikamesi ile hazırlanan K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 kodlu çimento hamurlarındaki CH'in ve CaCO₃'ün ayrışmasından kaynaklanan ağırlık kayıpları sırasıyla, %3,51-%7,18, %2,81-%5,69, %3,45-%5,42, %3,33-%5,00, % 3,37-%3,42 ve %3,31-%5,50 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.9-b,c). Denklemden yararlanılarak hesaplan CH içeriği K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 kodlu çimento hamurlarında sırasıyla, %26,50, %21,11, %23,32, %22,09, %19,60 ve %22,84 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.10). Elde edilen sonuçlar, referans çimentoya kıyasla pirinç kabuğu külünün tüm oranlarda CH içeriğini azalttığı ve XRD analizleriyle benzer özellikler gösterdiği işaret

etmektedir.

4.2.6. Çimento Hamurlarının FT-IR Analizleri

Portland çimento ve pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarının hidrasyon gelişimindeki kafes ve molekül yapılarına ait FT-IR grafikleri Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Referans ve pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarının FT-IR spektrumları.

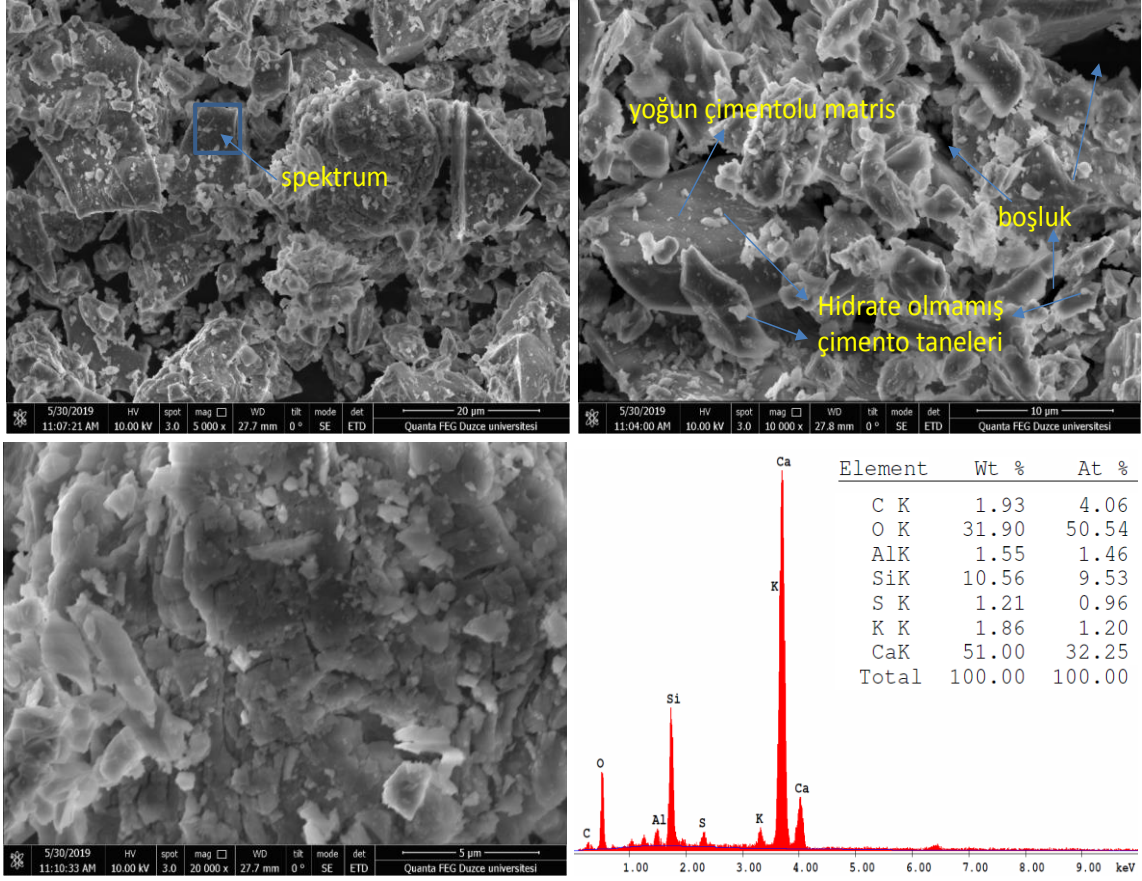
FT-IR analiziyle hidrasyonun incelenmesinde piklerin değer ve şiddetleri hesaplanılarak göz önünde tutulmuştur. Bütün FT-IR grafikleri incelendiğinde 3600-

3645 cm^{-1} bölgesi, C-S-H'nin kalsiyum hidroksit bağlarını, bağlanmış ve absorbe edilmiş suyun varlığını, 3374-3447 ve 1618-1655 cm^{-1} bölgesi ise yapıya tutunmamış suyun varlığını göstermektedir [99],[100]. Portlandit'in karbonasyonundan oluşan karbonat fazları (CO_3^{-2}) 1404-1421 cm^{-1} , 872-874 cm^{-1} ve 711-714 cm^{-1} absorpsiyon bandı bölgelerinde görülmektedir [97],[100],[101]. Bunun yanı sıra hidrate olmamış CS' ler 447-517 cm^{-1} ve hidrate olmuş CS'ler, 953-964 cm^{-1} bölgelerinde görülmektedir [99]. 2800-3700 cm^{-1} kısımdaki geniş absorpsiyon bandı CaCO_3 'ün olduğunu göstermektedir [99]. Çimento hamurlarının 1404-1421 cm^{-1} bölgesindeki pikler izlendiğinde referans ve pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarındaki CH piklerinin XRD ve TG analiz sonuçları ile uyum sağladığı gözlenmiştir (Şekil 4.11).

4.2.7. Çimento Hamurlarının SEM Analizleri

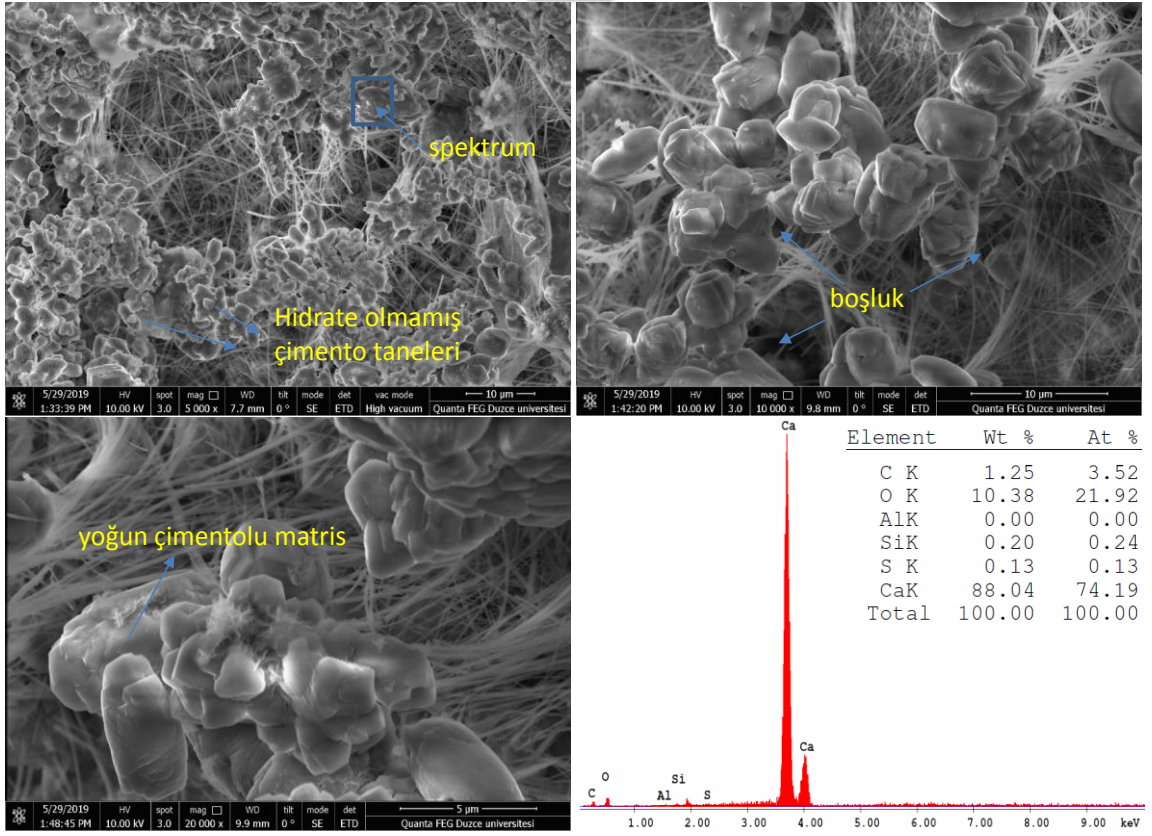
Referans ve pirinç kabuğu ikameli çimento hamurların 28. hidratasyon günündeki mikro yapılarını belirlemek için 5000, 10000 ve 20000 büyütmelemlerde SEM resimleri çekilmiş ve Enerji dağılımlı X-ışınları (EDS) analizleri yapılmıştır. Referans çimento hamurunun SEM resimleri ve EDS analizi Şekil 4.12'de verilirken; K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 kodlu çimento hamurlarıninkiler Şekil 4.13-Şekil 4.18 aralığında verilmiştir.

R



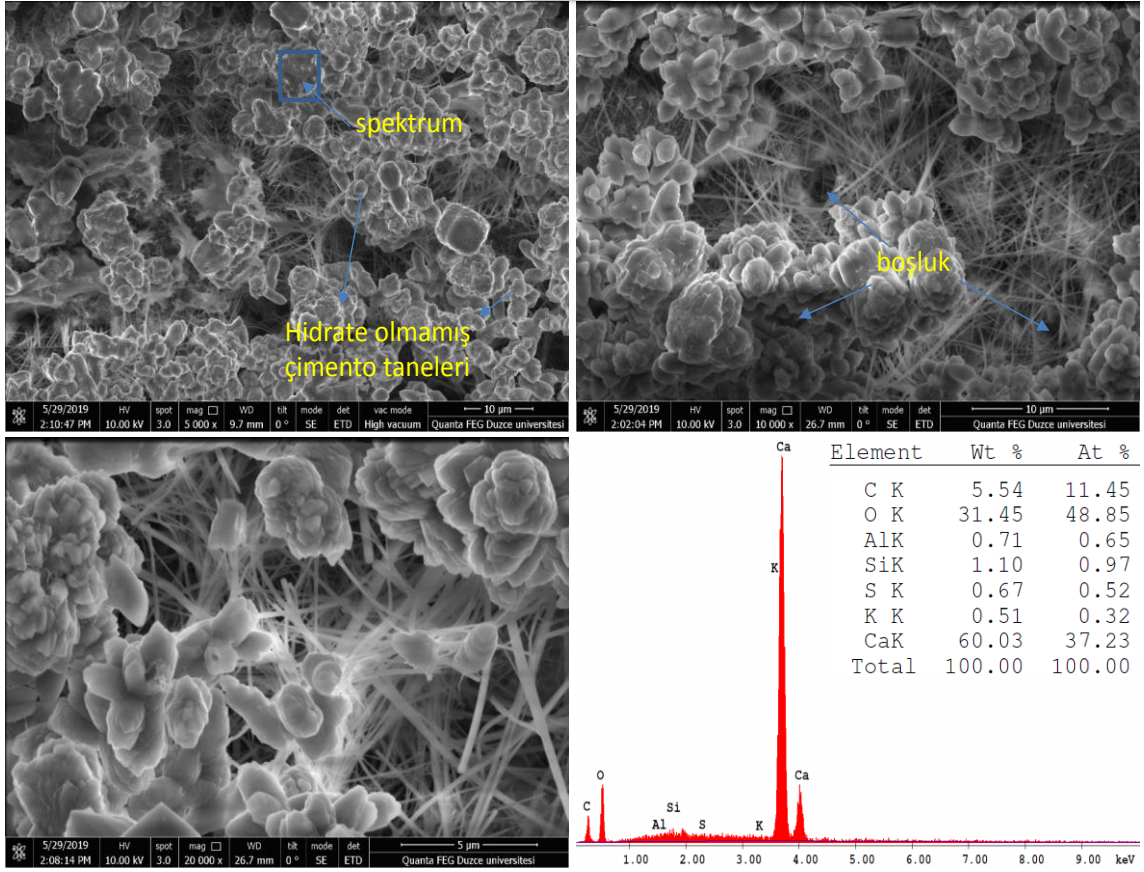
Şekil 4.12. Referans çimento pastasının SEM görüntüsü.

K1



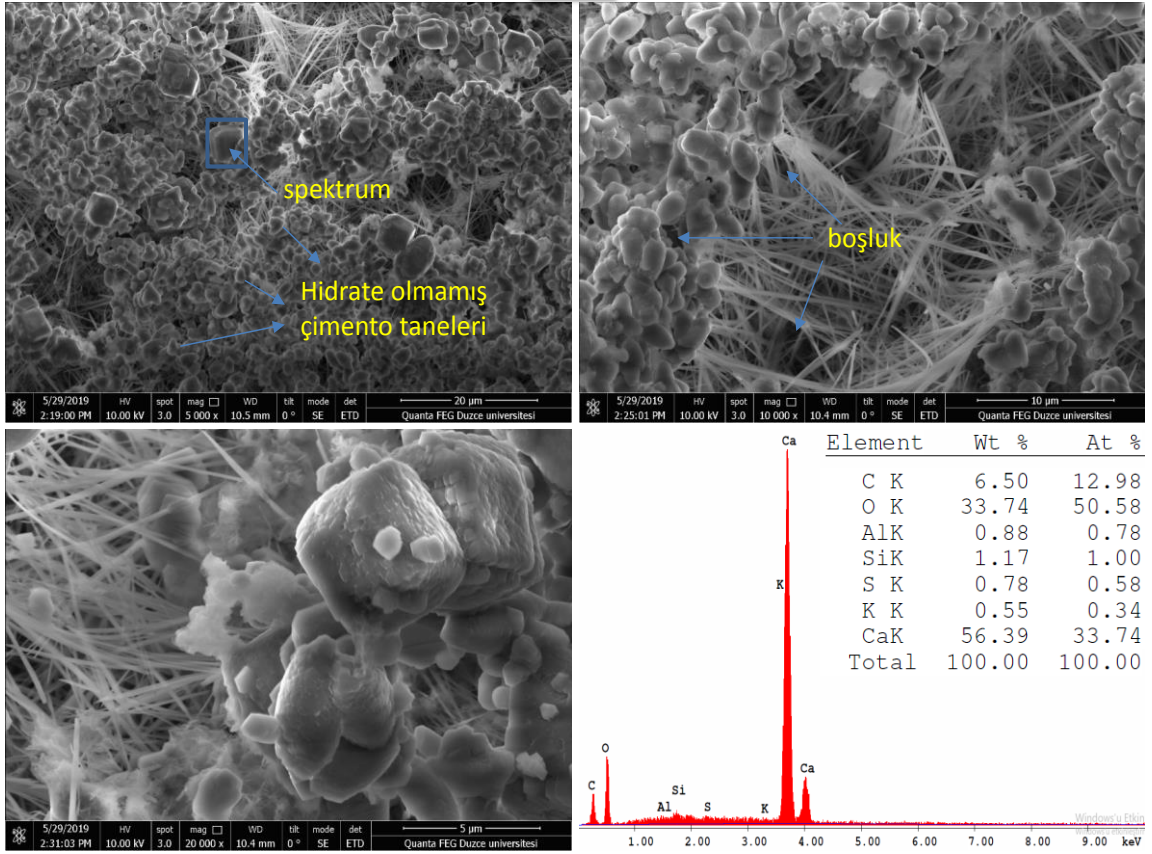
Şekil 4.13. K1 kodlu çimento pastasının SEM görüntüsü.

K2



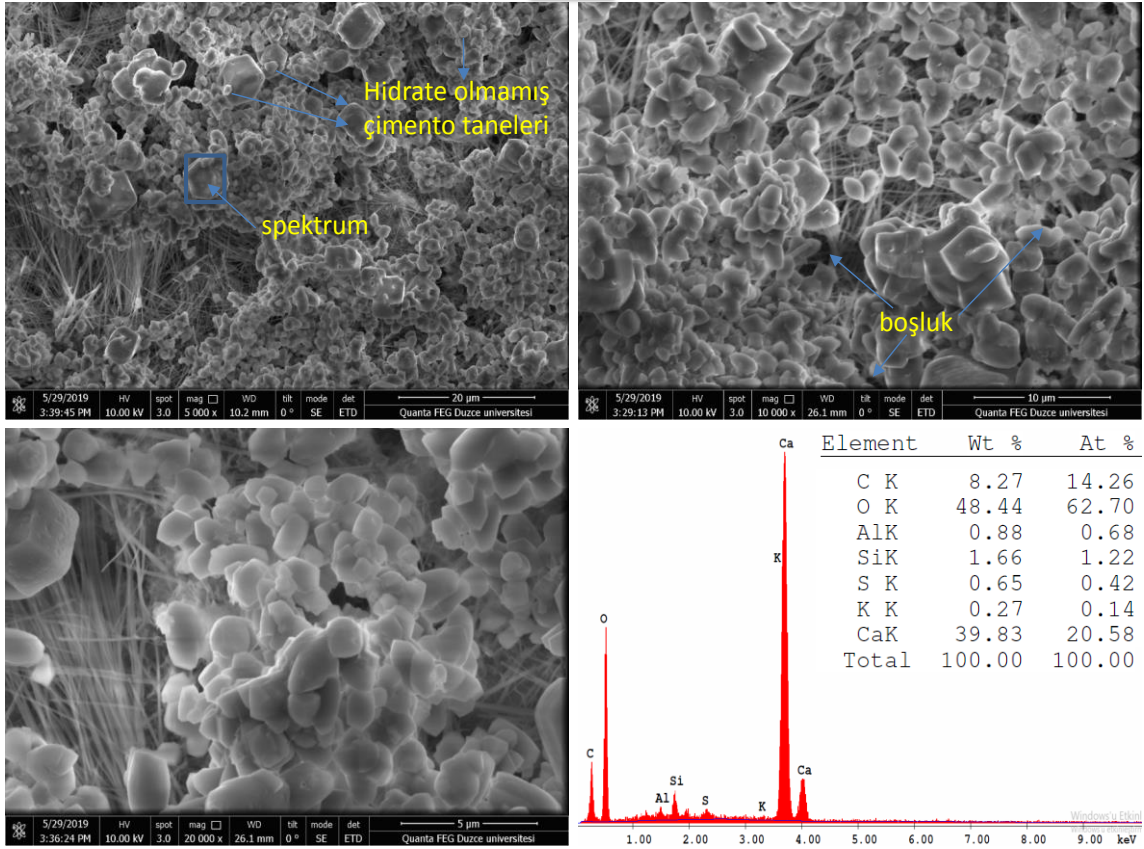
Şekil 4.14. K2 kodlu çimento pastasının SEM görüntüsü.

K3



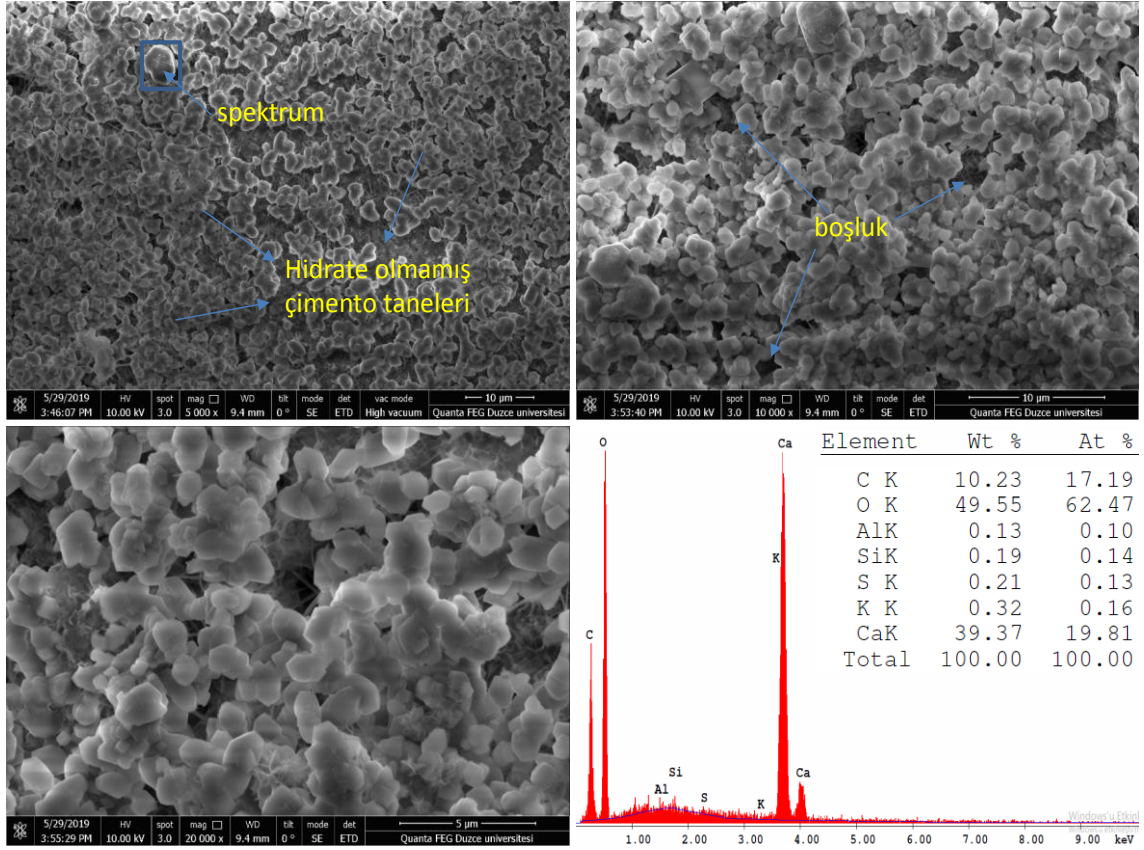
Şekil 4.15. K3 kodlu çimento pastasının SEM görüntüsü.

K4



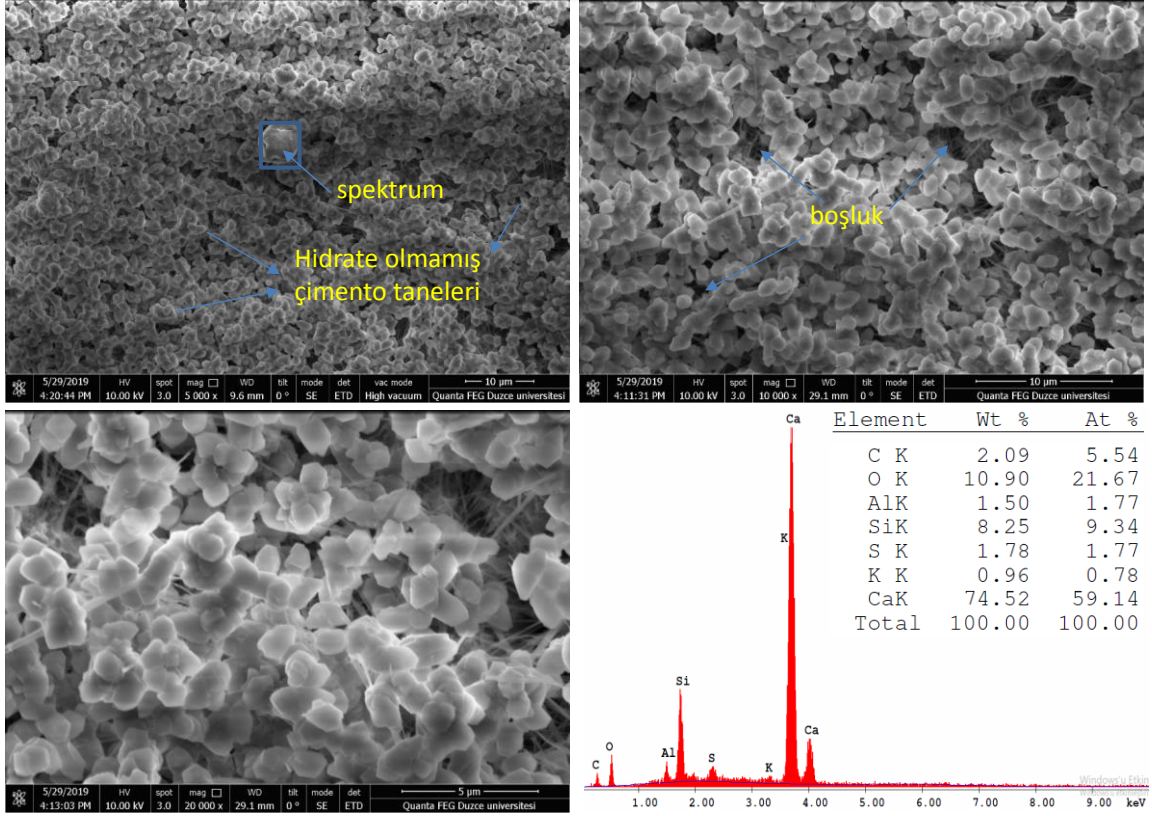
Şekil 4.16. K4 kodlu çimento pastasının SEM görüntüsü.

K5



Şekil 4.17. K5 kodlu çimento pastasının SEM görüntüsü.

K6



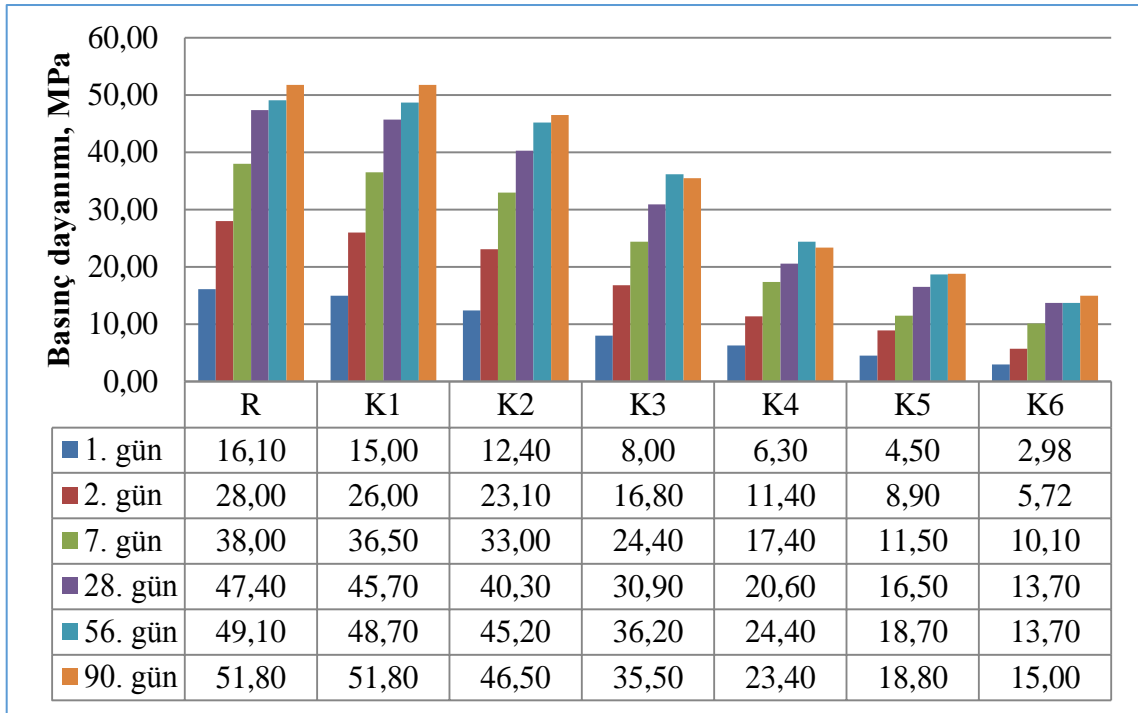
Şekil 4.18. K6 kodlu çimento pastasının SEM görüntüsü.

Referans Çimento (R) hamurun SEM görüntüsüne göre yoğun olarak yapıya hakim olan C-S-H fazı görülmüştür. Bu şekilsiz jel tüm yapıda hakim fazı teşkil etmiş, boşlukları doldurarak stabil bir görünüm vermiştir. Ancak çimento hamurunda yer yer hidrate olmamış çimento tanelerine rastlanmıştır (Şekil 4.12). K1 kodlu çimento hamurunun hidrasyonuna göre, klinker ve pirinç kabuğu külü tanecikleri C-S-H'nin ışınal lifsi yapısıyla çevrelenmiş, boşlukları doldurmaya çalışmış, ancak yer yer boşluklara rastlanmıştır. Bu lifsi yapı kireççe zengin olup, puzolanlardaki C-S-H yapısına kıyasla daha gözeneklidir. Ayrıca, R kodlu çimento hamuruna göre daha fazla hidrate olmamış çimento tanelerine ve nispeten daha az stabil bir yapıya rastlanmıştır (Şekil 4.13). Referans çimento hamuru ile diğer pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarının mikro yapısı karşılaştırıldığında, pirinç kabuğu külü ikame oranı ile doğru orantılı olarak çok daha fazla gözenekliliğe ve susuz pirinç kabuğu külü ve çimento tanesine sahip olduğu, ancak çok daha az kararlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.14 – Şekil 4.18). Büyük boyutlu veya kaba RHA tanelerinin bulunması nedeniyle, pirinç kabuğu külü hamurların matrisinde hücrel mikro yapıları tarafından oluşturulan iç gözeneklilik de bulunmaktadır. Aslında, pirinç kabuğu külü tanelerinin daha yüksek

yüzey alanı ve amorf silika içeriği göz önüne alındığında, ikincil C-S-H jeli oluşturarak puzolanik reaksiyona tamamen katılmış olması beklenmektedir [102],[93]. Ancak gerek tane boyutunun iriliği, gerekse EDS analizinde daha yüksek miktarlarda kalsiyum ve oksijen bulunmasına rağmen daha az silika 'nın bulunması nedeniyle, pirinç kabuğu külünün, çimento hidrasyon ürünü olan $Ca(OH)_2$ ile reaksiyona beklendiği gibi giremediğini ve ikincil C-S-H jeli oluşumunu sayılamadığını göstermektedir.

4.3. BASINÇ DAYANIMI

TS-EN 196-1'e göre çimento harç örneklerinin basınç dayanımı deneyleri yapılmış ve sonuçları Şekil 4.19'de verilmiştir.



Şekil 4.19. Çimento harç numunelerinin basınç dayanımları.

Çimento harç numunelerinin basınç dayanım sonuçlarına göre tüm hidrasyon aşamalarında referans çimento harç örneklerinin en yüksek dayanım değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Çimento harçlarının basınç dayanımlarının 1. hidrasyon gününde K6 kodlu çimento harç örneğinde 2,98 MPa ile en düşük, referans çimento harç örneğinin ise 16,10 MPa ile en büyük olduğu tespit edilmiştir. Referans çimento harç örneklerine göre 1. hidrasyon gününde, K1, K2, K3 K4, K5 ve K6 kodlu çimento harç örneklerinde sırasıyla %7, %23, %50, %61 %72 ve %81 oranında bir dayanım düşüklüğü sergilenmektedir. Çimento harçlarının basınç dayanımlarının 2. hidrasyon

gününde K6 kodlu çimento harç örneğinde 5,72 MPa ile en düşük, referans çimento harç örneğinin ise 28,00 MPa ile en büyük olduğu tespit edilmiştir. Referans çimento harç örneklerine göre 2. hidratasyon gününde, K1, K2, K3 K4, K5 ve K6 kodlu çimento harç örneklerinde sırasıyla %7, %18, %40, %59 %68 ve %80 oranında bir dayanım düşüklüğü sergilenmektedir. Çimento harçlarının basınç dayanımlarının 7. hidratasyon gününde K6 kodlu çimento harç örneğinde 10,10 MPa ile en düşük, referans çimento harç örneğinin ise 38,00 MPa ile en büyük olduğu tespit edilmiştir. Referans çimento harç örneklerine göre 7. hidratasyon gününde, K1, K2, K3 K4, K5 ve K6 kodlu çimento harç örneklerinde sırasıyla %4, %13, %36, %54 %70 ve %73 oranında bir dayanım düşüklüğü sergilenmektedir. Çimento harçlarının basınç dayanımlarının 28. hidratasyon gününde K6 kodlu çimento harç örneğinde 13,70 MPa ile en düşük, referans çimento harç örneğinin ise 47,40 MPa ile en büyük olduğu tespit edilmiştir. Referans çimento harç örneklerine göre 28. hidratasyon gününde, K1, K2, K3 K4, K5 ve K6 kodlu çimento harç örneklerinde sırasıyla %4, %15, %35, %57 %65 ve %71 oranında bir dayanım düşüklüğü sergilenmektedir. Çimento harçlarının basınç dayanımlarının 56. hidratasyon gününde K6 kodlu çimento harç örneğinde 13,70 MPa ile en düşük, referans çimento harç örneğinin ise 47,10 MPa ile en büyük olduğu tespit edilmiştir. Referans çimento harç örneklerine göre 56. hidratasyon gününde, K1, K2, K3 K4, K5 ve K6 kodlu çimento harç örneklerinde sırasıyla %1, %8, %26, %50 %62 ve %72 oranında bir dayanım düşüklüğü sergilenmektedir. Çimento harçlarının basınç dayanımlarının 90. hidratasyon gününde K6 kodlu çimento harç örneğinde 15,00 MPa ile en düşük, referans çimento harç örneğinin ise 51,80 MPa ile en büyük olduğu tespit edilmiştir. Referans çimento harç örneklerine göre 90. hidratasyon gününde, K1, K2, K3 K4, K5 ve K6 kodlu çimento harç örneklerinde sırasıyla %0, %10, %31, %55 %64 ve %71 oranında bir dayanım düşüklüğü sergilenmektedir. Sonuçlar incelendiğinde hidratasyon günleri ilerledikçe pirinç kabuğu külü ikameli çimento harç örneklerinin basınç dayanımı değerlerinin gelişme hızlarının, 1, 2 ve 7. hidratasyon günündeki çimento harç örneklerine göre nispeten tüm ikame oranlarında arttığı görülmektedir. Bunun yanı sıra 2 gün sonunda ortalama basınç dayanımları K1 ve K2 kodlu pirinç kabuğu ikameli çimento harç örneklerinde sırasıyla 26,00 ve 23,10 MPa değeri ile minimum basınç dayanımı olan 20 MPa değerinin üzerinde gerçekleşmiştir. 28. günün sonunda ise K1 kodlu pirinç kabuğu ikameli çimento harç örneklerinde sırasıyla 45,70 MPa değeri ile 42,5 MPa olan Cem I çimentoları için minimum basınç dayanımı değerinin üzerinde elde edilmiştir. Ancak daha yüksek yüzey alanı ve amorf silika

içeriğine sahip olan pirinç kabuğu külünün tane yapısının iri olması, EDS analizinde daha yüksek miktarlarda kalsiyum ve oksijen bulunmasına rağmen daha az silika 'nın bulunması, pirinç kabuğu külünün çimento hidrasyon ürünü olan Ca(OH)_2 ile reaksiyona beklendiği gibi girememesi ve ikincil C-S-H jeli oluşumunu sağlayamaması nedeniyle özellikle K3, K4 K5 ve K6 kodlu çimentoların tanelerinin Şekil 4.14 – Şekil 4.17'deki mikro yapılarını tespit edebilmek için çekilen SEM resimlerinde görüldüğü gibi yeterince hidrasyon gelişimlerinin tamamlanamaması nedeniyle istenen basınç dayanımı değerlerine ulaşamamıştır.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen deney ve analizlerden elde edilen bulgulara göre;

- Kimyasal analiz bulgularına göre pirinç kabuğu külünün silisçe zengin olduğu (%89.16) ve puzolanik özellik taşıması açısından (S+A+F=93,27) olumlu özellik gösterebileceği,
- Elek üstü tane boyut aralıkları (45 µm, 90 µm) ile özgül yüzey alanı değerlerine bakıldığında; pirinç kabuğu külünün CEM I tip çimentoya göre daha büyük tane boyut yapısına ve daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olduğu,
- Pirinç kabuğu külünün referans çimentoya göre fiziksel olarak özgül ağırlığının düşük olması, elde edilen pirinç kabuğu külü ikameli çimentoların da özgül ağırlığını düşüreceği, bu sayede de özgül ağırlığı düşük çimentolar elde edilebileceği,
- Referans çimentoya göre pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarında, kimyasal yapı, özgül yüzey ve porozite gibi değerlere bağlı olarak gereken su miktarında önemli derecede bir artış olduğu,
- Referans ve pirinç kabuğu külü katkılı çimento hamurlarının genleşme değerlerinin TS EN 197-1'de 10 mm olarak verilen maksimum değerden düşük olduğu ve hacim genleşmesi açısından herhangi bir problem oluşturmayacağı,
- Genel olarak priz süreleri değerlerinde önemli derecede bir artış olmasına rağmen, TS EN 197-1'de 60 dakika olarak belirtilen minimum priz başlama süresinin üzerinde ve 600 dakika olarak belirtilen maksimum priz sonu süresinin altında olduğu,
- Hidratasyon anındaki fazların gelişimini gözlemlemek için 28 gün yaşında yapılan XRD, TG ve FT-IR analizleri ile pirinç kabuğu ikameli çimento hamurunda açığa çıkan CH miktarının referans çimento hamurlarına göre azaldığı,
- Referans ve pirinç kabuğu külü ikameli çimento hamurlarının SEM görüntüleri incelendiğinde; gerek tane boyutunun iriliği, gerekse EDS analizinde daha yüksek miktarlarda kalsiyum ve oksijen bulunmasına rağmen daha az silika 'nın bulunması

nedeniyle, pirinç kabuğu külünün, çimento hidrasyon ürünü olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile reaksiyona beklendiği gibi giremediğini, tanelerin hidrasyon gelişimlerinin yeterince gerçekleşmediği ve dolayısı ile ikincil C-S-H jeli oluşumunu sağlayamadığı,

- Gerçekleştirilen basınç dayanımı deney verilerine göre 28. gün sonunda K1 kodlu harç numunelerinde elde edilen basınç dayanım değeri, 42,5 MPa olan Cem I çimentoları için minimum basınç dayanımı değerinin üzerinde elde edildiği; bunun yanı sıra pirinç kabuğu külü tanelerinin daha yüksek yüzey alanı ve amorf silika içeriğine sahip olması nedeniyle beklendiği gibi 90. hidrasyon gününde ikincil C-S-H jeli oluşturarak puzolanik reaksiyona tamamen katılmış olması nedeniyle referans çimento harcının basınç dayanımı değeri ile aynı olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak standart çimento deneyleri yanında, çimento hidrasyon gelişimlerinde meydana gelen reaksiyonların anlaşılmasına katkı sağlayacak olan XRD, FT-IR, TG ve SEM gibi meydana gelen yapısal bakımdan değişikliklerin gözlemlenebildiği tekniklerin kullanımının faydalı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca Türkiye’de atık olarak dikkat çeken pirinç kabuğundan elde edilen külün, çimentoya ikamesi ile hem atıkların değerlendirilmesi hem de daha az klinker üretileceği için ekolojik bir fayda sağlanabileceği düşünülmektedir.

Yapılan bu araştırmada ilave bir enerji kaybının önlenmesi için elde edilen pirinç kabuğu külü, öğütme işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Bu nedenle pirinç kabuğu külünün olumlu puzolanik özellik göstermesine rağmen iri tane yapısına sahip olması ve yeterince hidrasyon gelişimlerinin gerçekleşmemesi nedeniyle hazırlanan harç örneklerinin basınç dayanım değerlerinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle yapılacak daha sonraki çalışmalarda pirinç kabuğu külünün hem çimento inceliğinde öğütülmesinin hem de su ihtiyacı da dikkate alınarak belirli oranlarda su miktarında artış ya da akışkanlaştırıcı katkı kullanılarak çimento harç örneklerinin hazırlanmasının yararlı olacağı düşünülmektedir. Böylelikle pirinç kabuğu külü ikameli çimentoların basınç dayanımı değerleri hem erken yaşlarda hem de ileriki yaşlarda daha yüksek değerlerde elde edilebilecektir. Ayrıca diğer puzolanik malzemelerin de ayrı ayrı, ya da bir arada kullanılarak elde edilecek olan çimentoların hidrasyon gelişimlerinde meydana gelen reaksiyonların anlaşılmasına katkı sağlayacak olan XRD, FT-IR, Termal analiz ve SEM gibi meydana gelen yapısal bakımdan değişikliklerin gözlemlenebildiği tekniklerin kullanımının faydalı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Y. Koçak, "A study on the effect of fly ash and silica fume substituted cement paste and mortars," *Scientific Reserach and Essays*, c. 5, sayı 9, ss. 990-998, 2010.
- [2] K. S. Vaibhav, M. Nagaladinni, M. Madhushree and B. P. Priya, "Effect of silica fume on fly ash based geopolymer mortar with recycled aggregates," *Sustainable Construction and Building Materials*, c. 1, ss. 595-601, 2019.
- [3] A. Dorum, Y. Koçak, B. Yılmaz ve A. Uçar, "The effects of blast furnace slag on the cement surface properties and hydration," *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, sayı 19, ss. 47-58, 2009.
- [4] A. A. Ramezaniyanpour, H. Bayat, M. Bagheri and M. A. Moeini, "The effect of fly ash and blast-furnace slag on mechanical, rheological and durability of self-consolidating concrete-a review," *5th National and 1st International Conference on Modern Materials and Structures in Civil Engineerin*, Tehran, Iran, 2016, ss. 1-14.
- [5] Z. Li, "Drying shrinkage prediction of paste containing meta-kaolin and ultrafine fly ash for developing ultra-high performance concrete," *Materials Today Communications*, c. 6, ss. 74-80, 2016.
- [6] Y. Koçak ve S. Nas, "The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements," *Construction and Building Materials*, c. 73, ss. 25-32, 2014.
- [7] Y. Koçak, "Tras ikame oranının portland çimentosunun fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisi," *Engineering Sciences*, c. 5, sayı 3, ss. 564-572, 2010.
- [8] Y. Koçak, E. Taşçı, ve U. Kaya, "The effect of using natural zeolite on the properties and hydration characteristics of blended cements," *Construction and Building Materials*, c. 47, ss. 720-727, 2013.
- [9] K. Yıldız, Y. Koçak ve A. Dorum, "Pomza zeolit ve cem I çimentosunun minerolojik moleküler elektrokinetik ve termal uyumunun yüksek dayanımlı betona etkisinin araştırılması," *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, c. 25, sayı 4, ss. 867-879, 2009.
- [10] A. Subaşı ve M. Emiroğlu, "Effect of metakaolin substitution on physical, mechanical and hydration process of White Portland cement," *Construction and Building Materials*, c. 95, ss. 257-268, 2015.
- [11] O. Keleştemur ve B. Demirel, "Effect of metakaolin on the corrosion resistance of structural lightweight concrete," *Construction and Building Materials*, c. 81, sayı January, ss. 172-178, 2015.
- [12] R. Siddique and E. H. Kadri, "Effect of metakaolin and foundry sand on the near surface characteristics of concrete," *Construction and Building Materials*, c. 25, sayı 8, ss. 3257-3266, 2011.

- [13] E. Gülbandılar ve Y. Koçak, "Predicting the splitting tensile strength of concrete containing zeolite and diatomite under the effect of MgSO₄ by ann," *Materials, Methods & Technologies*, c. 10, sayı 2015, ss. 529-540, 2016.
- [14] S. Yıldız, İ. Balaydın ve Z. Ç. Ulucan, "Pirinç kabuğu külünün beton dayanımına etkisi," *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, c. 19, sayı 1, ss. 85-91, 2007.
- [15] S. T. Erdoğan ve T. Y. Erdoğan, "Puzolanik mineral katkılar ve tarihi geçmişleri," *2.Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu*, Ankara, Türkiye, 2007, ss. 264-329.
- [16] Y. Koçak ve L. Alpaslan, "The effect of using waste tire rubber powder on the physical and mechanical properties of portland cement," *International Scientific Publications*, c. 469, sayı 10, ss. 353-358, 2016.
- [17] Y. Koçak ve M. Savaş, "Zeolit ve diatomit ikameli betonların sülfürik asit etkisine karşı davranışı," *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, c. 5, sayı 3, ss. 845-855, 2018.
- [18] A. N. Givi, S. A. Rashid, F. N. A. Aziz and M. A. M. Salleh, "Contribution of rice husk ash to the properties of mortar and concrete: A Review," *Journal of American Science*, c. 6, sayı 3, ss. 157-165, 2010.
- [19] C. L. Hwang and D. S. Wu, "Properties of cement paste containing rice husk ash," *American Concrete Institute*, ss. 114,733-762, 1989.
- [20] T. Y. Erdoğan, *Beton*, 2. baskı, Ankara, Türkiye: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş., 2010, ss. 188-189.
- [21] I. S. Gözde, "Kalker ve klinker özelliklerinin kalkerli çimento özelliklerine etkisi," Doktora tezi, İnşaat Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye, 2007.
- [22] M. Dayı, "Doğal ve yapay puzolanların kompoze çimento üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması," Yüksek lisans tezi, İnşaat Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2006.
- [23] A. Yeğinobalı, *Çimento Yeni Bir Çağın Malzemesi*, 2. baskı, Ankara, Türkiye: Demo Yayınevi, 2003, ss. 11-14.
- [24] Y. Sey, *Türkiye Çimento Tarihi*, 1. baskı, İstanbul, Türkiye: Tarih Vakfı Yayınları, 2003, ss. 25-39.
- [25] T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, "Çimento sektörü raporu," Türkiye, ss. 5, 2018.
- [26] M. S. Kırkoğlu, F. Yavuz, U. S. Okyay ve A. Yıldız, *Çimento Hammaddeleri, Ders Notları*, İstanbul, 1990.
- [27] N. Atar, "Suda çözünen polimerlerin çimento ve beton özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi," Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye, 2006.
- [28] M. Hatipoğlu, M. S. Kırkoğlu, H. B. Buzlu, Y. Kibici ve C. Helvacı, "Türkiye' deki süstaşlarının endüstriyel hammaddeler içerisindeki önemi," 64. Jeolojik Kongresi, Ankara, 2011.
- [29] Y. Akgün, "Alternatif puzolan kalsine marn içeren sürdürülebilir katkı

- çimentolar,” *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, c. 10, sayı 2, ss. 779-789, 2019.
- [30] H. H. Murray, “Applied clay mineralogy,” *Occurrences, Processing And Application Of Kaolins, Bentonite, Palygorskitesepiolite And Common Clays*, c. 55, sayı 6, ss. 131-141, 2007.
- [31] A. Yeğınobalı, “Silis dumanı ve çimento ile betonda kullanımı,” *Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği*, c. 6, sayı 01, ss. 39-45, 2009.
- [32] N. Ort, “Attepe demir cevherinin akışkan yatakta direkt indirgenmesi,” Doktora tezi, Kimya Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye, 2011.
- [33] H. S. Altundoğan, “Boksit kullanılarak sulardan fosfat giderilmesi,” Doktora tezi, Kimya Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye, 1998.
- [34] Ş. Targan, Y. Erdoğan, A. Olgun, B. Zeybek ve V. Sevinç “Kula cürufu , bentonit ve kolemanit atıklarının çimento üretiminde değerlendirilmesi,” *Proceedings of The 1st International Boron Symposium*, Kütahya, 2002.
- [35] A. V. Korkmaz, “Usability of mudstone as alternative cement clay raw material in cement production,” *Bilimsel Madencilik Dergisi*, c. 58, sayı 1, ss. 7-15, 2019.
- [36] F. Şahin, “Çimento hammadde ve üretim sürecinde esnek hesaplama yöntemlerinin kullanımı,” Yüksek lisans tezi, Maden Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, 2009.
- [37] Y. Koçak, “Çimento-puzolan etkileşiminde molüküler ve elektrokinetik davranışların araştırılması,” Doktora tezi, Yapı Eğitim, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2008.
- [38] W. H. Duda, “*Cement-Data book*,” 2. baskı, Berlin, Almanya: Bauverlag GmbH, 1983, ss. 123-132.
- [39] U. Mumcu, “Çimento üretimindeki istikrarlı hammadde bileşiminin sağlanması, kalite ve verimliliğin artırılması,” *Çimento ve Beton Dünyası*, c. 55, ss. 45-49, 2005.
- [40] Akçansa, Çimentonun hidratasyonu Heidelberg Cement Teknik Notlar 3, *Ders Notları*, İstanbul, 2004.
- [41] A. Yeğınobalı, *Portland Çimentosu*, 2. baskı, Ankara, Türkiye: Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Çimento ve Beton Araştırma-Geliştirme Enstitüsü, 1999, ss. 18-28.
- [42] H. Y. Aruntaş, “Diatomitlerin çimentolu sistemlerde puzolanik malzeme olarak kullanılabilirliği,” Doktora tezi, Mimarlık, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 1996.
- [43] T. Y. Erdoğan, *Beton*, 3. baskı, Ankara, Türkiye: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş., 2010, ss. 156-158.
- [44] T. Erdoğan, “*Türkiye’de üretilen çimentolar, özellikleri ve kullanımı*,” Ankara, Türkiye, Türk Mühendis ve Mimarlar Birliği Dergisi, 1995, ss. 16-27.
- [45] D. Alkaya, “Uçucu küllerin zemin iyileştirmesinde kullanılmasının incelenmesi,” *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, c. 5, sayı 01, ss. 61-72, 2009.

- [46] U. Gündeşli, “Uçucu kül, silis dumanı ve yüksek fırın cürufunun beton ve çimento katkısı olarak kullanımı üzerine bir kaynak taraması,” Yüksek lisans tezi, İnşaat Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, 2008.
- [47] Ö. Şengül, M. A. Taşdemir ve O. E. Gjörv, “Puzolanik malzemelerin betonun mekanik özellikleri ve klor iyonu yayılımına etkisi,” *İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, c. 6, sayı 01, ss. 53-64, 2007.
- [48] S. Urhan, “Temel yapı malzemesi çimentonun öyküsü,” *Metalurji-Malzeme Dergisi*, c. 24, sayı 124, ss. 124, 2000.
- [49] A. Okucu, “Bigadiç ve turna tepe yörelerindeki zeolitik ve perlitik tüflerin puzzolonik özellikleri,” Doktora tezi, İnşaat Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 1998.
- [50] Ş. Özkan, “Kimyasal etkilere dayanıklı çimento üretimi üzerine bir araştırma,” Yüksek lisans tezi, Yapı Eğitimi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 2009.
- [51] T. Y. Erdoğan, *Beton*, 3. baskı, Ankara, Türkiye: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş., 2003, ss. 741.
- [52] K. Erdoğan, M. Tokyay ve P. Türker, *Traslar ve Traslı Çimentolar*, 8. baskı, Ankara, Türkiye: Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, 2009, ss. 16-23.
- [53] A. Şapaloğlu, “Pirinç üretim-tüketim zincirinde pazarlama kanallarının yapısı ve pirinç pazarlama marjları,” Yüksek lisans tezi, Tarım Ekonomisi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye, 2015.
- [54] B. İşbilir, “Pirinç kabuğu külü ikameli çimento numunelerinin mekanik özelliklerinin incelenmesi,” Yüksek lisans tezi, Yapı Eğitimi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2012.
- [55] C. L. Hwang and S. Chandra, “The use of rice husk ash in concrete,” *Waste Materials Used In Concrete Manufacturing*, c. 4, ss. 184-234, 1996.
- [56] C. L. Hwang and S. Chandra, *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, 1st Edition, New Jersey, United States of America: Noyes Publications, 1996, ss. 198.
- [57] C. L. Hwang and D. S. Wu, “Properties of Cement Paste Containing Rice Husk Ash,” *International Concrete Abstracts Portal*, c. 114, ss. 733-762, 1989.
- [58] F. Mazlum, “Pirinç kabuğu külünün puzzolanik özellikleri ve külün çimento harcının dayanıklılığına etkisi,” Doktora tezi, Yapı Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 1989.
- [59] M. N. Al-Khalaf and H. A. Yousif, “Use of rice husk ash in concrete,” *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, c. 6, sayı 4, ss. 241-248, 1984.
- [60] M. Akyol, K. Kıymaç ve A. Ekicibil, “Geçiş metali Dy katkılı $Zn_{0.80-4y}DyO_x$ bileşiklerinin yapısal ve manyetik özelliklerinin araştırılması,” *Çukurova Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, c. 26 -2, ss. 173-182, 2011.
- [61] Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi. (2019, 15 Ekim). X - Işınları Kırınımı tekniği ile yapılan analiz.

Erişim: <https://iltem.dpu.edu.tr/laboratuvarlar/mineralojik-analiz-laboratuvari/>.

- [62] T. Büyüksirt ve H. Kuleaşan, “Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı,” *Gıda Journal Of Food*, c. 39, ss. 235-241, 2014.
- [63] N. Sırımoğlu, A. Talay, A. Öziş ve R. İşler, “Plastik ambalaj malzemeleri için uygulanan kalite kontrol testleri,” *Petkim Kalite Kontrol ve Teknik Servis Müdürlüğünde Yapılan Çalışmalar*, ss. 1-10, 2015.
- [64] M. Ç. Karakaya, *Kil Minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri*, 1. baskı, Ankara, Türkiye: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 2006, ss. 541-595.
- [65] T. Gündüz, *Instrümental analiz*, 9. baskı, Ankara, Türkiye: Gazi Kitabevi, 1990, ss. 122-123.
- [66] A. İssi, *Tarihi buluntuların karakterizasyon teknikleri*, *Anadolu Üniversitesi Ders Notları*, Eskişehir, 2005.
- [67] F. Puertas, A. Fernandez-Jimenez and M.T. Blanco-Varela, “Pore Solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate,” *Cement And Concrete Research*, c. 34, sayı 01, ss. 139-148, 2004.
- [68] F. Puertas and A. Fernandez-Jimenez, “Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes,” *Cement And Concrete Composites*, c. 25, ss. 287-292, 2003.
- [69] M. J. Varas, M. A. De Buergo and R. Fort, “Natural cement as the precursor of portland cement: Methodology for its identification,” *Cement and Concrete Research*, c. 35, sayı 11, ss. 2055-2065, 2005.
- [70] S. Nas, “Portland çimento ve uçucu kül ikameli çimentoların hidrasyon gelişimleri ile fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin araştırılması,” Yüksek lisans tezi, Yapı Eğitimi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2012.
- [71] S. H. Kosmatka, B. Kerkhoff and W. C. Panarese, “Design and Control of concrete mixtures,” *Portland Cement Association*, c. 14, ss. 21-56, 2008.
- [72] L. Turanlı, H. Yücel, C. Göcüoğlu, A. Çulfaz ve B. Uzal, “Doğal zeolitlerin inşaat endüstrisinde kullanımı,” *Orta Doğu Teknik Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü*, s. 17, 2007.
- [73] Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi. (2019, 22 Ekim). *Taramalı Elektron Mikroskopu*. Erişim: <http://www.dubit.duzce.edu.tr/2929-sayfa-taramali-elektron-mikroskopu>.
- [74] Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi. (2019, 01 Kasım). *Taramalı Elektron Mikroskopu*. Erişim: <https://daytam.atauni.edu.tr/?ts-portfolio=taramali-elektron-mikroskopu-sem>.
- [75] *Genel çimentolar-bileşim, özellikleri ve uygunluk kriterleri Çimento- Bölüm 1*, Türk Standartları Enstitüsü, TS EN 197-1, 2012.
- [76] *Çimento denet metodları - Bölüm 1: Dayanım tayini*, Türsl Standartları Enstitüsü, TS EN 196-1, 2016.
- [77] *Çimento deney metodları - Bölüm 6: İncelik tayini*, Türk Standartları Enstitüsü,

TS EN 196-6, 2020.

- [78] *Çimento deney metodları - Bölüm 3: Priz süresi ve hacim genişleme tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, TS EN 196-3, 2010.
- [79] *Çimento deney metodları - Bölüm 2: Çimentonun kimyasal analizi*, Türk Standartları Enstitüsü, TS EN 196-2, 2013.
- [80] G. C. Cordeiro, R. D. Toledo Filho and E. De Moraes Rego Fairbairn, "Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete," *Materials and Structures*, c. 42, sayı 7, ss. 983-992, 2009.
- [81] *Standart Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Naturel Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete*, ASTM C. 618 Standarts, 2002.
- [82] C. Fapohunda, B. Akinbile and A. Shittu, "Structure and properties of mortar and concrete with rice husk ash as partial replacement of ordinary Portland cement - A review," *International Journal of Sustainable Built Environment*, c. 6, sayı 2, ss. 675-692, 2017.
- [83] K. H. Obla, "Specifying Fly Ash for Use in Concrete," *Concrete inFocus*, sayı Spring, ss. 60-66, 2008.
- [84] G. R. Sensale and I. R. Viacava, "A study on blended portland cements containing residual rice husk ash and limestone filler," *Construction Building Materials*, ss. 166,873-888, 2018.
- [85] M. T. Blanco Varela, S. Martinez-Ramirez, I. Erena and M. Gener "Characterization and pozzolanicity of zeolitic rocks from two Cuban deposits," *Applied Clay Science*, c. 33, sayı 2, ss. 149-159, 2006.
- [86] S. Muthukrishnan, S. Gupta and H. W. Kua, "Application of rice husk biochar and thermally treated low silica rice husk ash to improve physical properties of cement mortar," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, c. 104, sayı September, 2019.
- [87] S. H. Xue, H. Xie, H. Ping and Q. C. Li, "Induced Transformation of Amorphous Silica to Cristobalite on Bacterial Surface," *The Royal Society of Chemistry Advances*, c. 88, sayı 5, ss. 2-8 2015.
- [88] C. E. M. Gomes and O. P. Ferreira, "Analyses of microstructural properties of VA/VeoVA copolymer modified cement pastes," *Polímeros*, c. 15, sayı 3, ss. 193-198, 2005.
- [89] C. Sonat ve C. Ünlüer, "Development of magnesium-silicate-hydrate (M-S-H) cement with rice husk ash," *Journal of Cleaner Production*, c. 211, ss. 787-803, 2018.
- [90] V. C. Srivastava, I. D. Mall and I. M. Mishra, "Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA," *Journal of Hazardous Materials*, c. 134, sayı 1-3, ss. 257-267, 2006.
- [91] B. D. Park, S. G. Wi, K. H. Lee, A. P. Singh, T. H. Yoon and Y. S. Kim, "X-ray photoelectron spectroscopy of rice husk surface modified with maleated polypropylene and silane," *Biomass and Bioenergy*, c. 27, sayı 4, ss. 353-363, 2004.
- [92] M. M. Younes, H. A. A.- Rahman and M. M. Khattab, "Utilization of rice husk

- ash and waste glass in the production of ternary blended cement mortar composites,” *Journal of Building Engineering*, sayı 20, ss. 42-50, 2018.
- [93] P. Türker ve A. Yeğınobalı, “Farklı puzolanik sistemlerin hidrasyon ürünlerinin karşılaştırılması,” *Çimento ve Beton Dünyası*, c. 8, sayı 46, ss. 52-66, 2003.
- [94] T. Zhang, S. Shang, F. Yin, A. Aıshah, A. Salmiah and T. L. Ooi, “Adsorptive behavior of surfactants on surface of Portland cement,” *Cement and Concrete Research*, c. 31, sayı 7, ss. 1009-1017, 2001.
- [95] G. Skripkiūnas, V. Sasnauskas, M. Daukšys and D. Palubinskaite, “Peculiarities of hydration of cement paste with addition of hydrosodalite,” *Materials Science Poland*, c. 25, sayı 3, ss. 627-635, 2007.
- [96] B. Zhang, H. Tan, W. Shen, G. Xu, B. Ma and X. Ji, “Nano-silica and silica fume modified cement mortar used as Surface Protection Material to enhance the impermeability,” *Cement and Concrete Composites*, c. 92, ss. 7-17, 2018.
- [97] M. Saraya, “Study physico-chemical properties of blended cements containing fixed amount of silica fume, blast furnace slag, basalt and limestone, a comparative study,” *Construction and Building Materials*, c. 72, ss. 104-112, 2014.
- [98] M. Bhattacharya and K. V. Harish, “An integrated approach for studying the hydration of portland cement systems containing silica fume,” *Construction and Building Materials*, c. 8, sayı 114, ss. 1179-1192, 2018.
- [99] C. E. M. Gomes, O. Pellegrino and M. Fernandes, “Influence of vinyl acetate-versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes,” *Materials Research*, c. 8, sayı 1, ss. 51-56, 2005.
- [100] T. Richard, L. Mercury, F. Poulet and L. S. D’Hendecourt, “Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy as a tool to characterise water in adsorption/confinement situations,” *Journal of Colloid and Interface Science*, c. 304, sayı 1, ss. 125-136, 2007.
- [101] M. Y. A. Mollah, W. Yu, R. Schennach and D. Cocke, “A fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) investigation of the early hydration of portland cement and the influence of Sodium Lignosulfonate,” *Cement and Concrete Research*, c. 30, sayı 2, ss. 267-273, 2000.
- [102] M. A. Jamil, M. N. N. Khan, M. R. Karim, A. B. M. A. Kaish and M. F. M. Zain, “Physical and chemical contributions of Rice Husk Ash on the properties of mortar,” *Construction and Building Materials*, c. 128, ss. 185-198, 2016.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İzzet ÖZDEMİR
Doğum Tarihi ve Yeri : 26.08.1987 İzmir
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : izzet_8774@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	İnşaat Mühendisliği	Düzce Üniversitesi	Halen
Lisans	İnşaat Mühendisliği	Karadeniz Teknik Üniversitesi	2012
Ön Lisans	İnşaat Teknikeri	Dumlupınar Üniversitesi	2006
Lise	Fen Bilimleri	Fatih Sultan Mehmet Lisesi	2004

İŞ DENEYİMİ

Firma	Yer	Görev	Çalışma Yılı
Işıklar Holding	Ankara	Satış Mühendisi	2015-Halen
APC Paslanmaz	Ankara	Saha Mühendisi	2014
Çağla Yapı	Trabzon	Şantiye Şefi	2012

YAYINLAR

Y. Koçak ve İ. Özdemir, Pirinç Kabuğu Külü İkameli Çimentoların Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması, 2019