

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK ORANDA DOĞAL PUZOLAN KATKILI
ÇİMENTOLARIN HİDRATASYON, HAMUR İÇ YAPISI
VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
NANOTANECİK İLAVESİNİN ETKİSİ**

**Hazırlayan
Serhan İLKENTAPAR**

**Danışman
Prof. Dr. Cengiz Duran ATİŞ
Doç. Dr. Burak UZAL**

Doktora Tezi

**Eylül 2017
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK ORANDA DOĞAL PUZOLAN KATKILI
ÇİMENTOLARIN HİDRATASYON, HAMUR İÇ YAPISI
VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
NANOTANECİK İLAVESİNİN ETKİSİ**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Serhan İLKENTAPAR**

**Danışman
Prof. Dr. Cengiz Duran ATİŞ
Doç. Dr. Burak UZAL**

**Bu çalışma; Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
(TÜBİTAK) tarafından 113M310 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Eylül 2017
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.



Serhan İLKENTAPAR

YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

“Yüksek Oranda Doğal Puzolan Katkılı Çimentoların Hidratasyon, Hamur İç Yapısı Ve Mekanik Özellikleri Üzerine Nanotanecik İlavesinin Etkisi” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

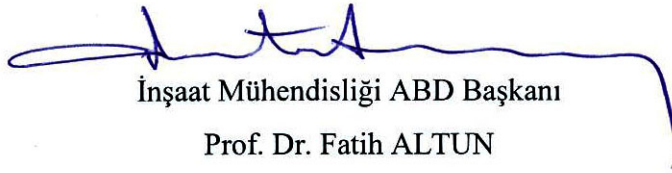


Tezi Hazırlayan

Serhan İLKENTAPAR

Danışman

Prof. Dr. Cengiz D. ATİŞ



İnşaat Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Fatih ALTUN

Prof. Dr. Cengiz D. ATİŞ danışmanlığında **Serhan İLKENTAPAR** tarafından hazırlanan “**Yüksek Oranda Doğal Puzolan Katkılı Çimentoların Hidratasyon, Hamur İçyapısı Ve Mekanik Özellikleri Üzerine Nanotanecik İlavesinin Etkisi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

21.. /09/2017

JÜRİ:

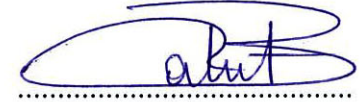
Danışman : Prof. Dr. Cengiz Dr. ATİŞ



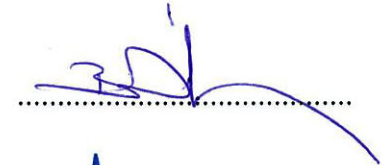
Üye : Doç. Dr. Fehi ÖZCAN



Üye : Doç. Dr. Cahit BİLİM



Üye : Doç. Dr. Bilal DEMİREL



Üye : Doç. Dr. Okan KARAHAN



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 10/10/2017 tarih ve 2017/44-03 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

10 / 10 / 2017

 Prof. Dr. Mehmet AKKURT
 Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her aşamada bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve akademik eğitimime başlayıp bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi hocam Sayın Prof. Dr. Cengiz Duran ATİŞ'e gönülden teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımcı olan hocalarım Doç. Dr. Burak UZAL ve Doç Dr. Okan KARAHAN'a Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği laboratuvarlarındaki çalışmalarımda yardımcı olan Arş. Gör. Uğur DURAK'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK Proje No: 113M310) teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince her zaman sabır göstererek beni daima destekleyen ve anlayışla karşılayan eşim Mücella İLKENTAPAR ve aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Serhan İLKENTAPAR

Kayseri, EYLÜL 2017

YÜKSEK ORANDA DOĞAL PUZOLAN KATKILI ÇİMENTOLARIN HİDRATASYON, HAMUR İÇYAPISI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE NANOTANECİK İLAVESİNİN ETKİSİ

Serhan İLKENTAPAR

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Eylül 2017

Danışman: Prof. Dr. Cengiz D. ATİŞ

ÖZET

Çimento sektörü dünya genelinde atmosfere salınan CO₂ gazının %7'sinden tek başına sorumludur. Çimento sektörü odaklı CO₂ emisyonlarının azaltılabılmesinde en etkin yol, çimentolardaki mineral katkı kullanım oranının yükseltilebilmesidir. Bunun önündeki en büyük engel göreceli olarak yüksek miktarda mineral katkılı çimentoların geç priz süreleri, düşük dayanımları ve yüksek büzülme eğilimleridir. Son yıllarda nanoteknolojiye olan ilgi artışıyla beraber, nanotaneceklerin çimento sistemlerinde kullanımına yönelik çalışmalar dikkat çekmektedir.

Bu tezde yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimentolara nanotanecek ilavesinin, farklı doğal puzolan tiplerine de bağlı olarak, bu çimentoların hidratasyonu, hamur iç yapısı ve özellikleri üzerindeki etkisi irdelenmiştir. Yirmi üç farklı doğal puzolanik malzemeden türlerini en iyi şekilde yansıtacak şekilde seçilen bir zeolit, bir pomza ve bir volkanik tüfün her birisi, ağırlıkça %50 oranında Portland çimentosuna ikame edilerek katkılı çimentolar hazırlanmıştır (toplam 20 farklı çimento kompozisyonu). Bu çimentolara %1 ve %2 oranlarında nano-CaCO₃ ve nano-SiO₂ tanecikleri ilave edilerek, çimentoların hidratasyonu, hamurların iç yapısı ve harç özellikleri incelenmiştir. Bu kapsamda izotermal kalorimetreyle hidratasyon kinetiği, taze hamurların vizkozitesi, termal analizle sertleşmiş hamurların kalsiyum hidroksit ve bağlanmış su içerikleri, elektron mikroskopuyla iç yapı gözlemleri, harçların dayanımları ve büzülme (rötre) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda nanotanecek ilavesinin, yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimentoların başta hidratasyon kinetiği (reaksiyon hızı ve açığa çıkan hidratasyon ısısı) olmak üzere, iç yapısını mikro ve nano düzeyde modifiye ettiği tespit edilmiştir. Çimento harçlarında %19'a varan oranlarda basınç dayanımı artışları ile

büzülmelerde belirgin düşüşler gözlenmiş ve bu durumun nanotanecek ilavesiyle hamur içyapısının gözenek boyut dağılımında meydana gelen yoğunlaşmayla ilgili olduğu değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çimento, Doğal puzolan, İç yapı, Nanoteknoloji, Nanotanecek



**THE EFFECT OF NANOPARTICLE ADDITION ON HYDRATION, PASTE
MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CEMENTS
ADDED HIGH VOLUME NATURAL POZZOLAN**

Serhan İLKENTAPAR

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD. Thesis, September 2017

Supervisor: Prof. Dr. Cengiz D. ATİŞ

ABSTRACT

In the world cement industry is solely responsible for 7% of CO₂ emitted into the atmosphere. The most effective way to reduce of CO₂ emissions from the cement sector is increasing the utilization rate of mineral admixtures in cements. The greatest obstacle to this is some negative properties mineral blended cements such as delay in setting time, relatively lower strength performance and high shrinkage tendency. In recent years there is an increasing attention on nanotechnology applications and accordingly to use of nanoparticles in Portland cement systems.

In this project, the effects of nanoparticle addition into high-volume natural pozzolan blended cements on their hydration, microstructure and properties, depending on the type of natural pozzolan were investigated experimentally. Among twenty three natural pozzolanic materials, one representative sample was selected from zeolite, pumice and volcanic tuff groups of materials. These selected pozzolans were used to obtain blended cements containing 50% natural pozzolans by mass (totally twenty different cements). 1% and 2%(by weight of blended cements) nano-CaCO₃ ve nano-SiO₂ particles were added to the cementious systems and the hydration, paste microstructure and mortar properties of the cements were determined. In this context, hydration kinetics by isothermal calorimetry, viscosity of fresh pastes, calcium hydroxide and bound water content of hardened cement pastes, microstructure observations by electron microcopy, strength and shrinkage of mortars of the cements were determined experimentally.

As conclusions of experimental studies, it was determined that nanoparticle addition modifies hydration kinetics (reaction rate and heat of hydration) of the high-volume natural pozzolan blended cements and the microstructure of their hardened pastes. I was observed that there are increases in compressive strength up to 19% as well as some

reductions in shrinkage values of mortars. These improvements were associated with the improvements in microstructure of hardened cement pastes including pore size distribution.

Keywords: Cement, Microstructure, Nanoparticle, Nanotechnology, Natural pozzolan



İÇİNDEKİLER

YÜKSEK ORANDA DOĞAL PUZOLAN KATKILI ÇİMENTOLARIN HİDRATASYON, HAMUR İÇYAPISI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE NANOTANECİK İLAVESİNİN ETKİSİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	ii
KABUL ONAY	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLolar LİSTESİ	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii

1. BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Genel	1
1.2. Amaç ve Kapsam	3

2. BÖLÜM

LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Projede Kullanılan Doğal Puzolanların Tipik Jeolojik Özellikleri	5
2.1.1. Zeolitler	5
2.1.2. Pomza	6
2.1.3. Tüfler	7
2.2. Yüksek Miktarda Doğal Mineral Katkılı Çimento Sistemleri	8
2.3. Nanotanecikler ve Çimento Sistemlerinde Kullanımları	9
2.3.1. Nano-SiO ₂ taneciklerinin çimento sistemlerinde kullanımı ve etkileri	10

2.3.2. Nano-TiO ₂ taneciklerinin çimento sistemlerinde kullanımı ve etkileri.....	14
2.3.3. Nano-CaCO ₃ taneciklerinin çimento sistemlerinde kullanımı ve etkileri.....	16
2.4. Çimento Sistemlerinde Nanotanecik Kullanımının Ekonomikliği	17

3. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler.....	18
3.1.1. Doğal Puzolanlar	18
3.1.2. Portland Çimentosu (PÇ)	20
3.1.3. Nanotanecikler	20
3.1.4. Süper Akışkanlaştırıcı Kimyasal Katkı Maddeleri.....	21
3.2. Yöntemler.....	21
3.2.1. Doğal Puzolanların Kimyasal ve Mineralojik Karakterizasyonu.....	21
3.2.2. Çimento Hamurları ve Harçları Üzerinde Gerçekleştirilen Testler.....	21
3.2.2.1. Çimento kompozisyonlarının süperakışkanlaştırıcı ihtiyaçlarının belirlenmesi	23
3.2.2.2. Priz Süresi.....	24
3.2.2.3. Çimento Hamurlarının Termal Analizleri	25
3.2.2.4. Çimento Hamurlarının Gözenek Boyut Dağılımları ve BET Yüzey Alanları	25
3.2.2.5. SEM/EDX İncelemeleri.....	26
3.2.2.6. Çimentoların Hidratasyon Kinetiği	26
3.2.2.7. Taze Çimento Hamurlarının Viskozitesi	27
3.2.2.8. Harçların Eğilme Basınç Dayanımları.....	27
3.2.2.9. Harçların Rötire (Büzülme) Ölçümleri.....	28

4. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Doğal Puzolanların Karakterizasyonu	30
4.1.1. Kimyasal kompozisyon	30
4.1.2. Doğal Puzolanların XRD Analizleri	33
4.1.3. Çimento çalışmalarında kullanılacak örneklerin seçimi	45
4.1.4. Doğal Puzolanların Morfolojik Özellikleri ve Özgül Yüzey Alanları	47
4.2. Nanotaneciklerin Karakterizasyonu	51
4.2.1. Nanotaneciklerin Kimyasal Kompozisyon ve XRD Analizleri.....	51
4.2.2. Nanotaneciklerin Boyut Dağılımları, Morfolojik Özellikleri ve Özgül Yüzey Alanları	53
4.3. Çimentoların Hidratasyonu ve Sertleşmiş Hamurların Mikro Yapısı	57
4.3.1. Çimento Hamurlarının Hidratasyon Kinetiği	57
4.3.2. Taze Çimento Hamurlarının Viskozitesi.....	62
4.3.3. Sertleşmiş Hamulardaki CH ve C-S-H Suyu Miktarları.....	64
4.3.4. Sertleşmiş Hamurların Gözenek Boyut Dağılımları ve BET Yüzey Alanları.....	70
4.3.5. Sertleşmiş Hamurların Mikro Yapısı (SEM İncelemeleri).....	72
4.4. Çimento Harçlarının İşlenebilirlik için Akışkanlaştırıcı İhtiyaçları.....	87
4.5. Çimentoların Priz Süresi	88
4.6. Çimento Harçlarının Eğilme ve Basınç Dayanımları	89
4.7. Harçların büzülme (rötre) değerleri.....	95

5. BÖLÜM

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	99
EKLER.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	166

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Alınan örneklerin lokasyonları ve litolojik özellikleri	19
Tablo 3.2. PÇ'nin kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özellikleri.....	20
Tablo 3.3. Proje kapsamında çalışılan çimento harmanları.....	22
Tablo 4.1 Zeolit örneklerinin oksit kompozisyonu	30
Tablo 4.2. Pomza örneklerinin oksit kompozisyonu	31
Tablo 4.3. Volkanik tüf örneklerinin oksit kompozisyonları	32
Tablo 4.4. İnce öğütülmüş doğal puzolanların BET yüzey alanları	51
Tablo 4.5. Nanotaneciklerin kimyasal kompozisyonu	51
Tablo 4.6. CaCO ₃ nanotaneciklerinin MG Sky 608 ve ultrasonikasyon sürelerinde nano sizer ile ölçülen ortalama tane boyutları	53
Tablo 4.7. SiO ₂ nanotaneciklerinin MG Sky 608 ve ultrasonikasyon sürelerinde nano sizer ile ölçülen ortalama tane boyutları.....	53
Tablo 4.8. Nanotaneciklerin BET Yüzey Alanları	57
Tablo 4.9. Taze çimento hamurlarının viskozitesi	64
Tablo 4.10. Sertleşmiş hamurların BET yüzey alanları.....	72
Tablo 4.11. Harçların akışkanlaştırıcı ihtiyaçları	87
Tablo 4.12. Çimento hamurlarının priz süreleri	88
Tablo 4.13. Eğilmede çekme dayanımı sonuçları.....	89
Tablo 4.14. Basınç dayanımı sonuçları	92

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	CNS ilavesinin çimento-uçucu kül hamurlarının hidrasyon ısıları üzerindeki etkisi.....	12
Şekil 2.2.	%5 CNS ilavesinin çimento-uçucu kül harçlarının basınç dayanımı üzerindeki etkisi.....	13
Şekil 2.3.	Uçucu kül taneciğinin yüzeyinin ilk yaşlardaki hızlı CNS aktivitesi sonucu oluşan jellerle kaplanması	13
Şekil 2.4.	Nano-TiO ₂ eklenmiş C ₂ S hamurlarının hidrasyon hızı.....	15
Şekil 2.5.	Nano-TiO ₂ (Anataz formunda) ilavesinin çimento hamuru hidrasyon hızına etkisi	15
Şekil 2.6.	a) mikro-CaCO ₃ ve b) nano-CaCO ₃ taneciklerinin SEM görüntüleri.....	16
Şekil 2.7.	Uçucu kül içeren sistemlerde hidrasyon hızı	17
Şekil 3.1.	Yayılma deneyi	24
Şekil 3.2.	Otomatik vicat deney aleti	24
Şekil 3.3.	Viskozimetri cihazı	27
Şekil 3.4.	Basınç dayanımı deney düzeneği.....	28
Şekil 3.5.	İklimlendirme kabini ve kuruma rötresi ölçüm seti.....	29
Şekil 4.1.	Z1 zeolit örneği XRD deseni ve tanımlanabilmiş fazlar.....	33
Şekil 4.2.	Z1 zeolit örneği XRD deseni ve tanımlanabilmiş fazlar.....	34
Şekil 4.3.	Z3 zeolit örneği XRD deseni	34
Şekil 4.4.	Z4 zeolit örneği XRD deseni ve tanımlanmış fazlar.....	35
Şekil 4.5.	Z5 zeolit örneği XRD deseni ve tanımlanmış fazlar.....	35
Şekil 4.6.	P1 pomza örneği XRD deseni.....	36
Şekil 4.7.	P2 pomza örneğinin XRD deseni.....	36
Şekil 4.8.	P3 pomza örneğinin XRD deseni.....	37
Şekil 4.9.	P4 pomza örneğinin XRD deseni.....	37
Şekil 4.10.	P5 pomza örneğinin XRD deseni.....	38
Şekil 4.11.	P6 pomza örneğinin XRD deseni.....	38
Şekil 4.12.	V1 volkanik tuf örneği XRD deseni	39

Şekil 4.13.	V2 volkanik tuf örneği XRD deseni	39
Şekil 4.14.	V3 volkanik tuf örneği XRD deseni	40
Şekil 4.15.	V4 volkanik tuf örneği XRD deseni	41
Şekil 4.16.	V5 volkanik tuf örneği XRD deseni	41
Şekil 4.17.	V6 volkanik tuf örneği XRD deseni	42
Şekil 4.18.	V7 volkanik kayaç (ignimbirit) örneği XRD deseni.....	42
Şekil 4.19.	V8 volkanik kayaç (ignimbirit) örneği XRD deseni.....	43
Şekil 4.20.	V9 volkanik kayaç (ignimbirit) örneği XRD deseni.....	43
Şekil 4.21.	V10 volkanik kayaç (ignimbirit) örneği XRD deseni.....	44
Şekil 4.22.	V11 volkanik kayaç (ignimbirit) örneği XRD deseni.....	44
Şekil 4.23.	V12 volkanik kayaç (ignimbirit) örneği XRD deseni.....	45
Şekil 4.24.	Zeolitin (Z) SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.25.	Pomzanın (P) SEM görüntüleri.....	49
Şekil 4.26.	Volkanik tuf ün (V) SEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.27.	NC'nin XRD deseni.....	52
Şekil 4.28.	NS'nin XRD deseni	52
Şekil 4.29.	7 dk ultrasonicator uygulamalı, 1 gr SiO ₂ , 1 gr akışkanlaştırıcı, 100 ml su.....	54
Şekil 4.30.	7 dk ultrasonicator uygulamalı, 1 gr CaCO ₃ , 1 gr akışkanlaştırıcı, 100 ml su.....	54
Şekil 4.31.	CaCO ₃ nanotaneceklerinin (NC) SEM görünüşleri	55
Şekil 4.32.	SiO ₂ nanotaneceklerinin (NS) SEM görünüşleri.....	56
Şekil 4.33.	Portland çimentosunun hidrasyon ısısı çıkış hızları ve toplam hidrasyon ısıları.....	58
Şekil 4.34.	%50 Zeolit içeren çimentoların hidrasyon ısısı çıkış hızları ve toplam hidrasyon ısıları.....	59
Şekil 4.35.	%50 Pomza içeren çimentoların hidrasyon ısısı çıkış hızları ve toplam hidrasyon ısıları.....	60
Şekil 4.36.	%50 Volkanik tuf içeren çimentoların hidrasyon ısısı çıkış hızları ve toplam hidrasyon ısıları.....	61

Şekil 4.37.	PC hamurlarının göreceli viskozitesi.....	62
Şekil 4.38.	Zeolit hamurlarının göreceli viskozitesi	63
Şekil 4.39.	Volkanik Tüf hamurlarının göreceli viskozitesi	63
Şekil 4.40.	PC hamurlarının Ca(OH)_2 , CaCO_3 ve bağlanmış su içerikleri.....	66
Şekil 4.41.	Z hamurlarının Ca(OH)_2 , CaCO_3 ve bağlanmış su içerikleri	67
Şekil 4.42.	P hamurlarının Ca(OH)_2 , CaCO_3 ve bağlanmış su içerikleri	68
Şekil 4.43.	V hamurlarının Ca(OH)_2 , CaCO_3 ve bağlanmış su içerikleri.....	69
Şekil 4.44.	PC hamurlarının gözenek boyut dağılımları	71
Şekil 4.45.	Z hamurlarının gözenek boyut dağılımları	71
Şekil 4.46.	P hamurlarının gözenek boyut dağılımları.....	71
Şekil 4.47.	V hamurlarının gözenek boyut dağılımları	71
Şekil 4.48.	PC hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme), a) 7 günlük, b) 28 günlük	73
Şekil 4.49.	PC-2NC (%2 NC içeren) PC hamurunun BS-SEM görüntüleri.....	75
Şekil 4.50.	PC-2NS (%2 NS içeren) PC hamurunun BS-SEM görüntüsü.....	76
Şekil 4.51.	Z hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme), a) 7 günlük, b) 28 günlük	77
Şekil 4.52.	Z-2NC hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme).....	78
Şekil 4.53.	Z-2NS hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme)	79
Şekil 4.54.	P hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme) , a) 7 günlük b) 28 günlük	80
Şekil 4.55.	P-2NC hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme).....	81
Şekil 4.56.	P-2NS hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme)	82
Şekil 4.57.	V hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme) a) 7 günlük, b) 28 günlük	83
Şekil 4.58.	V-2NC hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme)	84
Şekil 4.59.	V-2NS hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme).....	85
Şekil 4.60.	PC-2NS ve Z-2NS hamurlarının kırık yüzey SEM görüntülerinde C-S-H jeli birikimleri.....	86

Şekil 4.61.	PC harçlarının eğilme dayanımları	90
Şekil 4.62.	Z harçlarının eğilme dayanımları.....	90
Şekil 4.63.	P harçlarının eğilme dayanımları	91
Şekil 4.64.	V harçlarının eğilme dayanımları	91
Şekil 4.65.	PC harçlarının basınç dayanımları	93
Şekil 4.66.	Z harçlarının basınç dayanımları	93
Şekil 4.67.	P harçlarının basınç dayanımları.....	94
Şekil 4.68.	V harçlarının basınç dayanımları	94
Şekil 4.69.	PC harçlarının rötresi(sırasıyla PÇ, PÇ-1NC, PÇ-2NC, PÇ-1NS, PÇ-2NS)	96
Şekil 4.70.	Z harçlarının rötresi(sırasıyla Z, Z-1NC, Z-2NC, Z-1NS, Z-2NS).....	97
Şekil 4.71.	P harçlarının rötresi(sırasıyla P, P-1NC, P-2NC, P-1NS, P-2NS).....	97
Şekil 4.72.	V harçlarının rötresi (sırasıyla V, V-1NC, V-2NC, V-1NS, V-2NS).....	98

1. BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Genel

Çimento ve beton endüstrisinin sürdürülebilir gelişiminde mineral katkılı çimentoların kritik bir öneme sahip oldukları iyi bilinmektedir. Çimentolardaki mineral katkı miktarının performans kaybı yaşanmaksızın artırabilmesi, hem klinker üretimi kaynaklı karbon dioksit emisyonlarının azaltılmasını hem de dayanıklılık performansı daha yüksek beton karışımlarının hazırlanabilmesini sağlayacaktır. Özellikle volkanik kökenli doğal puzolanik kayalar açısından zengin olan ülkemizde üretilen mineral katkılı çimentoların çok büyük bir bölümünde doğal mineral katkı malzemeleri kullanılmaktadır. CEM I tipi normal Portland çimentoları ve CEM II tipi düşük mineral katkı içerikli çimentolar haricindeki çimentolar hazır beton sektöründe kullanılamamaktadır. Çünkü mineral katkı miktarının artmasıyla çimentoların belirli bir kıvam için gerekli su miktarları artmakta, erken dayanımları ve dayanım gelişim hızları düşmektedir. Bu durum çimento endüstrisinin yüksek miktarda mineral katkı içeren çimentoları (bir miktar kendiliğinden bağlayıcı özelliği bulunan cürufu çimentolar hariç), CEM I ve CEM II tipi çimentolarla eş değer performansta üretebilmesini imkansız kılmakta, dolayısıyla çimento endüstrisinin çimento arzını azaltmadan karbon dioksit emisyonlarını azaltabilmesinin önündeki en büyük engeli teşkil etmektedir.

Ülkemiz Avrupa'nın en önde gelen çimento üreticisi konumunda olup çimento sektörü ülkemizin lokomotif sektörleri arasında yer almaktadır. Çimento üretiminin çevresel açıdan en çok üzerinde durulan yanı portland çimentosu klinkeri üretimi sırasında ortaya çıkan yüksek miktardaki CO₂ gazı (1 ton çimento üretimi için yaklaşık 1 ton CO₂) emisyonudur. Bu duruma karşı izlenebilecek en etkili yol mineral katkılı çimentolardaki mineral katkı oranlarının performans kaybı olmaksızın artırmaya

çalışmaktadır. Avrupa ve Ulusal standartlarımıza göre üretilmekte olan göreceli olarak daha yüksek miktarda mineral katkı içeren CEM IV tipi portland çimentoları, düşük performans karakterleri nedeniyle hazır beton sektöründe, yapısal beton uygulamalarında kullanılamamaktadır. Bu çalışmada birçok alanda kullanılmaya başlanan nano-tanecikler bu tür yüksek oranda doğal mineral katkılı çimentoların özellikleri ve hidratasyonu üzerindeki etkileri incelenmiş ve değerlendirilmiştir.

Son yıllarda nanobilim ve nanoteknoloji alanındaki gelişmelere bağlı olarak elde edilen nanotaneciklerin, çimento esaslı sistemlerde kullanımına ilişkin çalışmalar çok yeni olup, birçoğu son birkaç yıl içerisinde yayınlanmış çalışmalardır. Literatürde nano-taneciklerin çimento sistemlerinde (hamur, harç veya beton karışımları) kullanımlarına ilişkin yer alan çalışmaların çoğu normal portland çimentosu üzerine yoğunlaşmış olmakla birlikte, az sayıda çalışmada nano taneciklerin uçucu kül içeren sistemler üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Nanotaneciklerin mineral katkılı-çimento beton sistemlerinde gözlenen düşük erken dayanım ve yavaş hidratasyon gelişimi gibi problemlere çözüm getirebilecek potansiyeli literatürde önemle vurgulanmaktadır ve literatürde sadece yüksek miktarda uçucu kül içeren sistemlerde nanotaneciklerin etkisinin incelendiği az sayıda çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalarda reaktif nanotaneciklerin ileriki yaşlardaki uçucu kül reaktivitesi üzerindeki olumsuz etkisi vurgulanmıştır. Yayınlanmış literatürde, ne düşük, ne de yüksek oranda doğal mineral katkılı çimento-beton sistemlerine, nanotaneciklerin etkisini inceleyen bir çalışma yer almamaktadır. Ülkemizde standart kalite kriterlerine uygun özelliklere sahip uçucu küllerin çok kısıtlı olmasından ve ülkemizde oldukça zengin volkanik kökenli doğal puzolanik malzeme rezervleri bulunmasından dolayı, çimento endüstrisinde en yaygın kullanılan mineral katkı türü doğal puzolanik malzemelerdir. Doğal puzolanik malzemeler; tanecik şekli, tanecik yüzey özellikleri ve mineralojik yapı olarak, uçucu küllerden oldukça farklı karaktere sahip mineral malzemelerdir. Bu durumun doğal mineral katkı malzemesinin sayılan karakteristiklerine bağlı olarak, nano-tanecik içeren sistemlerde, uçucu küllü sistemlere kıyasla önemli farklılıklar göstermesi kuvvetle muhtemeldir. Özellikle yüksek miktarda doğal mineral katkı içeren çimento sistemlerinde mineral katkı özellikleri sistemin her türlü performans özelliğinde baskın rol oynamaktadır.

1.2. Amaç ve Kapsam

Bu tezin amacı, yüksek miktarda (%50 ve daha fazla) doğal mineral katkılı çimentolara inert (reaktif olmayan) veya reaktif (puzolanik) nanotaneciklerin eklenmesinin, bu çimentoların hidrasyonu, özellikleri ve çimento hamurlarının içyapısı üzerindeki etkilerinin incelenmesidir. Bu etkilerin anlaşılması yoluyla, nanotaneciklerin yüksek miktarda doğal mineral katkılı çimentoların priz süresi ve dayanımı gibi temel özelliklerinin iyileştirilerek, bu çimentoların düşük erken dayanım, yavaş dayanım gelişimi, yüksek su ihtiyacı gibi, yapısal beton karışımlarının dezavantajlı özelliklerinin giderilmesine yönelik bilimsel bilginin üretilmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca yüksek miktarda mineral katkı içeren çimentoların CEM I ve CEM II tipi çimentolara kıyasla düşük olan performans özelliklerini iyileştirilebilmesinde, son yıllarda pek çok alanda çalışılan ve kullanılmaya başlanan nanotaneciklerin etkin bir rol oynayıp oynayamayacağı sorusuna cevap bulmak bu çalışmanın temel amaçlarından birini teşkil etmektedir.

Çalışmanın amacı doğrultusunda çalışmalar aşağıdaki adımlara dayalı bir kapsam çerçevesinde yürütülmüştür:

- %50 oranında doğal mineral katkı içeren çimentoların yer değiştirme yoluyla elde edilmesinde kullanılacak doğal mineral malzemelerin seçimi, kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu, ardından doğal mineral malzemelerin belirli ve benzer bir tane boyut dağılımında olacak şekilde öğütülmesi (Bu kapsamda üç farklı türde doğal mineral malzeme kullanılmıştır a) kristal yapılı (**doğal zeolit**), b) camsı (amorf) yapılı (**pomza**), c) mineralojik yapısında hem amorf hem de kristal fazlar içeren (**volkanik tüf**).
- Farklı dozlarda nano-tanecik ilavesinin yüksek oranda mineral katkılı çimentoların hidrasyon karakteristikleri ve çimento hamuru içyapıları üzerindeki etkilerinin, mineral katkı türüne bağlı olarak incelenmiştir. Bu kapsamda inert karakterde sayılabilecek nano-CaCO₃ ve puzolanik reaktivite potansiyeli bulunan nano-SiO₂ tanecikleri kullanılmıştır.

- Farklı dozlarda nano-CaCO₃ veya nano-SiO₂ taneciklerin ilavesinin yüksek oranda mineral katkılı çimentoların fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri, mineral katkı türüne bağlı olarak incelenmiştir.



2. BÖLÜM

LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Doğal Puzolanların Tipik Jeolojik Özellikleri

2.1.1. Zeolitler

Zeolitler, doğada alüminyum ve silis içeren minerallerin çeşitli reaksiyonları sonucu oluşmuştur. Son yıllarda kullanımı hızla artan zeolitler önemli endüstriyel hammaddeler arasındadırlar. İyon değişimi ve absorpsiyon yapabilme özelliklerinin yanı sıra katalizör olarak da kullanılabilmeleri, zeolitlerin değerini daha da arttırmaktadır [1]. Zeolitler, enerji, tarım ve hayvancılık, madencilik ve metalurji, inşaat, deterjan, kâğıt sanayi, vb. gibi çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır [2]. Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır [3].

Zeolit kelime olarak “kaynayan taş” anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile bu isim verilmiştir. Alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup, çerçeve silikatlar grubundadır. Mineral türü olarak 1750'lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, X-ışınları kırınımı, I.R. absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde ancak 1930'larda çözümlenebilmiştir. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen; (M⁺, M⁺²) O.Al₂O₃.9SiO₂. nH₂O genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M⁺ bir alkali katyon olup genellikle Na⁺ veya K⁺, nadiren de Li⁺ olur. M⁺² ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg⁺², Ca⁺², Fe⁺² nadiren de Ba⁺², Sr⁺² olur [4].

İnşaat sektöründe önceleri boyutlandırılmış yapı taşı olarak kullanılan doğal zeolitlerin, son yıllarda çimento/betonda ilave bağlayıcı katkı malzemesi olarak ve bunun yanı sıra hafif agrega olarak kullanımı daha yaygın hale gelmeye başlamıştır. Yapılan

çalışmalarda Türkiye’deki doğal zeolitlerin inşaat endüstrisinde kullanımının yaygınlaştırılması amacıyla, doğal zeolitlerinin puzolanik katkı maddesi olarak imento-beton endüstrisinde ve hafif yapı malzemeleri üretiminde hafif agrega olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır [5]. Bu amaçla; öncelikle Türkiye’deki başlıca iki doğal zeolit rezervinden (Manisa/Gördes, Balıkesir/Bigadiç) temin edilen doğal zeolitlerin karakterizasyonu yapılmış ardından bu malzemelerin puzolanik aktiviteleri, değişik (düşük, orta ve yüksek) miktarlarda doğal zeolit içeren katkılı çimentoların ve beton karışımlarının özellikleri tespit edilerek değerlendirilmiştir.

Aynı araştırma grubu tarafından yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; Gördes ve Bigadiç doğal zeolitlerinin önemli düzeyde puzolanik aktivite gösterdikleri ve bu durumun zeolitlerin majör katyon türü, reaktif SiO₂ içeriklerine ve yüksek BET yüzey alanlarıyla ilişkili olduğu vurgulanmıştır [6]. Ayrıca doğal zeolit katkılı portland çimentolarının normal portland çimentosuna kıyasla daha hızlı ilk ve son priz süreleri gösterdikleri ve bu durumun doğal zeolitlerin yüksek BET yüzey alanlarının bir sonucu olarak ortaya çıktığı; doğal zeolit ikamesinin imento hamurlarının gözenek boyut dağılımını küçülttüğü ve bunun sonucunda imento hamurlarının basıncı dayanımı ve geçirimsizliğini artırdığı belirtilmiştir [5].

2.1.2. Pomza

Volkandan basıncıla püsküren asidik malzeme ve erimiş gazlar, ani basıncı azalması sonucu genleşir ve uçucu bileşenlerin kaçmasına neden olur. Atmosferle temas eden erimiş küresel parçalar hızla soğuyarak pomzayı oluşturur [7]. Pomza, boşluklu, süngerimsi, volkanik olaylar neticesinde oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, gözenekli camsı volkanik bir kayadıdır. Oluşumu sırasında bünyedeki gazların ani olarak bünyeyi terk etmesi ve ani soğuması nedeniyle, makro ölçekten mikro ölçeğe kadar sayısız gözenek içerir [8]. Gözenekler arası genelde bağlantısız boşluklu olduğundan, permeabilitesi düşük, ısı ve ses yalıtımı oldukça yüksektir [9]. Pomza kendisine özgü bazı özellikleri ile benzer volkanik camsı kayalardan (perlit, obsidyen, pekştayn) ayrılır. Bunlardan rengi, gözenekliliği ve kristal suyunun olmaması ile pratik olarak ayrılmaktadır [10].

Pomza volkanik bir kayaç türü olup, gözenekler çoğunlukla birbirleri ile bağlantılı değildir. İçerdiği gözenekler göz ile görülebilecek boyutlardan mikroskobik boyutlara

kadar sayısız olup, her biri camsı bir zarla yalıtılmıştır. Bu yüzden hafif, suda uzun süre yüzebilen, izolasyonu yüksek bir kayadır [10].

Pomza, kayaç olarak sert olmasa da toz malzeme olarak çeliği aşındıracak sertliğe sahiptir. Sertliği mohs skalasına göre 5-6'dır. Kimyasal olarak % 75'e varan silis içeriği bulunabilmektedir. Pomzanın genel kimyasal bileşimi ; % 60-75 SiO_2 , % 13-17 Al_2O_3 , % 1-3 Fe_2O_3 , % 1-2 CaO , % 7-8 $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ ve eser miktarda TiO_2 ve SO_3 'den oluşmaktadır. Kayacın içerdiği SiO_2 oranı kayaca abraziflik özelliği kazandırmaktadır. Bu özelliğinden dolayı çeliği rahatlıkla aşındırabilecek bir kimyasal yapı sergileyebilmektedir. Al_2O_3 bileşimi ise ateşe ve ısıya yüksek dayanım özelliği kazandırmaktadır. Na_2O ve K_2O tekstil sanayiinde reaksiyon özellikleri veren mineraller olarak bilinmektedir [11].

İnce taneli, saf, beyaz, sert, hafif ve nötr pomzalar, doğal puzolan olarak portland çimento üretiminde mineral katkı olarak kullanılırlar. Bilindiği gibi çimentonun su ile reaksiyonu sonucunda bir miktar Ca(OH)_2 açığa çıkmaktadır. Pomza, kalsiyum hidroksit ile reaksiyona girerek bağlayıcı jeller oluşturur. Kalsiyum hidroksitin tüketilerek yeni jellerin oluşumu sertleşmiş çimento hamurunun mekanik özelliklerini geliştirir ve dayanıklılığını artırır. Puzolan olarak kullanılan pomzaların tümü pumisitdir [11].

2.1.3. Tüfler

Volkanların püskürttüğü kül, kum ve lav parçacıklarından oluşan, çoğunlukla açık renkli, hafif gözenekli bir tür çökel kayacı özelliği gösteren, tabakalı ve bazı durumlarda tabaklanma karakteri göstermeyen kayaçlar, volkanik tüf olarak tanımlanır [12].. Bunlar volkan küllerinin yine volkanik diğer kalıntılarla birlikte katılaşması ya da yığılıp sıkışmasıyla oluşan hafif, gözenekli kayaç özellikleri gösteren yapılar sunarlar [13]. Tüfler volkan külü ve volkan tozundan oluşan kayaçlardır. Bileşenlerinin büyüklüğüne göre “kaba taneli tüf” (tane boyu 2-0,063 mm arası), “ince taneli tüf” (0,063 mm den küçük taneler) şeklinde de tanımlama yapılmaktadır. Başlıca volkan camı kıymıkları, kristal ve kayaç parçaları şeklinde olan ve 22 mm altında tane büyüklüğüne sahip piroklastik malzeme, kayaçta miktarca % 75 üzerinde bulunur. Bu bileşenlerin türüne ve miktarına göre tüflerin adlandırılması yapılmaktadır [14]. Normal olarak aktif veya sönmüş volkanların yamaç ve eteklerinde genellikle tabakalar halinde bulunan,

meydana geldiği kayaç özelliğine göre riyolit tüfü, bazalt tüfü olarak adlandırılan volkanik küllerin kaynaşmış veya bağlanmış bir şeklidir. İçeriğine göre tüfler çok çeşitli şekilde isimlendirilirler. Aktif volkan püskürmesi ile büyük lav parçalarının kraterden fırladıktan sonra havada farklı eksenleri etrafında dönerek katılaşması ile oluşan kayaçlardır [15].

Tüfler, çökme ortamlarına göre gölsel tuf, denizel tuf ve karasal tuf ile taşınma şekline göre fall-out tüfler ve kül akması tüfleri şeklinde tanımlaması yapılmıştır. Tekrardan işlenen tüfler ise taşıyan araca göre adlandırılırlar (flüvyal tuf, rüzgara bağlı“aeolien” tüfler) [12,14].

2.2. Yüksek Miktarda Doğal Mineral Katkılı Çimento Sistemleri

Yüksek miktarda doğal mineral katkı içeren çimento sistemlerinin, düşük portland çimentosu içeriği ve yüksek oranda mineral katkıdan dolayı kendine has hidrasyon karakteristiklerine sahip oldukları ve bunların içerikte yer alan doğal mineral katkının türüne ve miktarına bağlı olarak değişiklik gösterdiği bilinmektedir [16, 17, 18,19, 20, 21]. Örneğin mineral olarak %55 oranında doğal zeolit içeren çimento hamurlarının belirli bir yaştaki Ca(OH)_2 içeriği normal portland çimentosu hamurlarına göre oldukça düşük olmakta hatta 90 günden sonra ölçülebilir düzeylerin altına inmektedir [21]. Aynı zamanda bu tür çimento hamurlarında, geç yaşlarda, 50 nm’den daha büyük gözeneklerin miktarı normal portland çimentosu hamurlarına kıyasla daha az olmakta, bu da daha yüksek mekanik dayanım ve daha düşük geçirgenlik gibi avantajları beraberinde getirmektedir.

Son yıllarda doğal zeolitler gibi reaktivitesi yüksek minerallerin seçilip kullanılmasıyla ilerleme kaydedilerek, yüksek miktarda doğal mineral katkı içeren çimento sistemlerin mekanik dayanım ve geçirimsizlik gibi özelliklerinin normal portland çimentolarına kıyasla 28 gün ve ileriki yaşlarda daha iyi olması sağlansa da bu tür çimento-beton sistemlerinin düşük erken dayanım, yüksek su ihtiyacı veya yüksek miktarda akışkanlaştırıcı dozajı ihtiyacı sorunları devam etmektedir [20 , 21]. Bu sorunlar, bu tür çimentoların hazır beton sektörü gibi yüksek miktarda çimentonun betonarme yapılarda kullanılmak üzere tüketildiği alanlarda kullanımını zorlaştırmakta, tünel kalıp uygulamaları ve prefabrikasyon gibi erken dayanımın önemli olduğu alanlarda kullanımlarını ise imkânsız kılmaktadır.

2.3. Nanotanecikler ve Çimento Sistemlerinde Kullanımları

Son zamanlarda birçok alanda araştırma faaliyetleri yoğunlaşan ve uygulama alanları genişleyen nanoteknolojinin, çimento esaslı yapı malzemeleri alanında da araştırmacıların ilgi odağı haline gelmeye başladığı gözlenmektedir. Nanobilim ve nanoteknolojinin literatürde yer alan çimento ve beton sistemlerindeki uygulamaları 4 grupta toplanmaktadır. Bunlar i) kalsiyum-silikat-hidrat (C-S-H) jelinin nano-yapısının incelenmesi ve modifiye edilmesi, ii) kimyasal katkıların beton karışımı içerisine kontrollü biçimde salınmasının sağlanması, iii) karbon nano-tüp içeren çimento esaslı kompozit malzemeler, iv) nanotanecik içeren çimento sistemleri şeklinde sıralanmaktadır [22].

Özellikle nanotaneciklerin yapı malzemelerinde kullanımı konusundaki çalışmaların son birkaç yılda hızla arttığı gözlenmektedir. Çapı 1-100 nm aralığında olan tanecikler olarak tanımlanana nano-taneciklerin çeşitli endüstriyel alanlardaki yeni uygulamalarda kullanımlarına yönelik ilgili giderek artmaktadır. Nano-boyutlu taneciklerden oluşan toz formundaki malzemeler aynı içerikte fakat daha büyük taneciklerden oluşan malzemelere göre çok farklı özellikler sergileyebilmektedir. Bu tür malzemelerin özel karakteristikleri sergileyebilmeleri için nano-boyutlu taneciklerden oluşmaları gerekliliğinin yanı sıra, taneciklerinin aglomera (topak) oluşturmaksızın dağılmalarının sağlanması gerekmektedir. Buhar fazında yoğunlaştırma, yaş kimyasal çökeltme, sol-jel teknikleri ve hidrotermal sentezleme gibi birçok yöntemle elde edilebilen nano-taneciklerin sentezleme sonrasında birbirlerine yapışmaksızın ayrılmalarının sağlanması, nano-tanecik üretiminin kritik yönünü oluşturmaktadır[23].

Nanotaneciklerin çimento esaslı malzemelerin hem dayanım [24, 25, 26] ve dayanıklılık [27,28] (durabilite) özelliklerini geliştirmek hem de malzemelere foto-katalitiklik (kendini temizleme, kirlilik azaltma, anti-mikrobiyal özellik) [29], buğu önleyicilik [30], algılayıcılık [31] gibi yeni fonksiyonlar kazandırmak amacıyla kullanımına yönelik çalışmalar bilinmektedir. Nanotaneciklerin, çimento esaslı sistemlerde çimento hidrasyonunu çeşitli yollardan etkilediği bilinmektedir. Tanecikler sisteme eklenmesi; hidrasyon ürünlerinin kolay gelişimi için yeni çekirdek alanlar teşkil edebilmekte ve sistemin tane boyut dağılımı ile boşluk oranını değiştirmektedir.

Çimento ve beton sistemlerinde nano-taneciklerin kullanımına yönelik olarak gerçekleştirilmiş çalışmaların pek çoğu SiO_2 ve TiO_2 başta olmak üzere nano-oksit taneciklerle ilgilidir. [30, 31,32]. Bu tür nano-taneciklerin çimento hamuruna eklemesinin, çimento taneciklerinin hidratasyon reaksiyonlarını hızlandırdığı, belirli bir yaştaki hidratasyon derecesini yükselttiği, özellikle erken yaşlarda sertleşmiş sistemin mikro-yapısını geliştirerek basınç dayanımı artırdığı deneysel verilerle gösterilmiştir [22,33]. Nanotaneciklerin bu etkisi, Portland çimentosu üretimi sırasında atmosfere salınan yüksek orandaki karbondioksit emisyonu nedeniyle son yıllarda önemi artmış, düşük-klinker yüksek-mineral katkı içerikli çimento-beton sistemlerinin düşük erken dayanım problemine çözüm getirebilme potansiyeli açısından önem arz etmektedir, ancak nano-taneciklerin bu tür çimento sistemlerine kullanımına yönelik literatürde yer alan çalışmalar birkaç taneyi geçmemekle birlikte sadece uçucu kül ve yüksek fırın cürufu tipindeki mineral katkıları kapsamaktadır.

2.3.1. Nano-SiO₂ taneciklerinin çimento sistemlerinde kullanımı ve etkileri

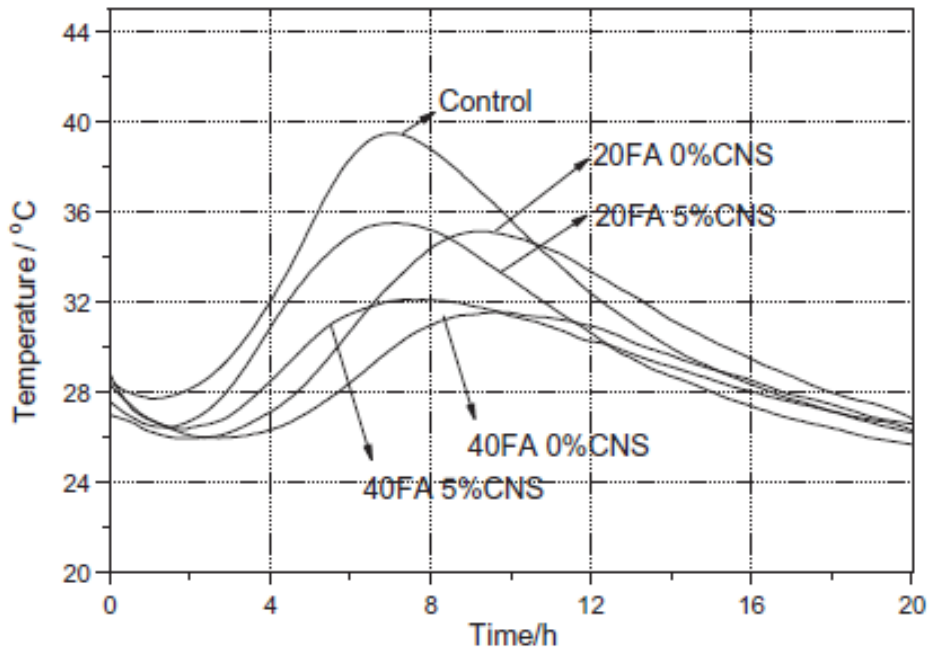
Silica nano-taneciklerinin çimento hidratasyonu üzerindeki etkisinin incelendiği bir çalışmada, nano-taneciklerin çimento hamuru 3 farklı şekilde modifiye ettikleri gösterilmiştir; i) gözenekliliği azaltma, ii) pozolanik reaksiyon yoluyla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'yi C-S-H jeline dönüştürme, ii) C-S-H jeli yapısındaki silikat zincirlerinin ortalama zincir boyunu artırarak C-S-H jelinin içyapısını değiştirme. Bu etkiler sonucunda sertleşmiş sistemin mikro-yapısının geliştiği ve agresif ortamlara karşı daha dirençli bir yapı kazandığı rapor edilmiştir [34]. Hem koloidal dispersiyon hem de toz formunda silika nanotaneciklerinin çimento ağırlığının %6'sı oranında kullanıldığı bu çalışmada, toz halindeki nano-taneciklerin aglomerasyonunu dağıtmak amacıyla nano-tanecikler önce çimento üzerine eklenip karıştırıcıda bir süre yüksek hızda karıştırılmıştır. Çalışmada çimento hamurlarının basınç dayanımı sadece 7 ve 28 günlük kür süreleri için incelenmiş, hem koloidal hem de toz formundaki nano-SiO₂ taneciklerinin portland çimentosu hamurlarının 7 günlük dayanımını %40-50 mertebesinde, 28 günlük basınç dayanımlarını ise %30-35 mertebesinde artırdığı gösterilmiştir. Silika nano-taneciklerin aynı zamanda çimento hamurlarının toplam gözenekliliklerini belirgin ölçüde azalttığı ve pozolanik reaksiyon yoluyla portlandit (kalsiyum hidroksit) içeriklerini %25 oranında düşürdüğü tespit edilmiştir.

Tobon ve diğ. silika nanotaneceklerinin portland çimentosu hidrasyon süreci üzerindeki etkisini, C-S-H jel miktarı, kalsiyum hidroksit miktarı vb. parametreleri ölçerek değerlendirmiş ve bunların basınç dayanımı üzerindeki yansımalarını tespit etmişlerdir[35]. Çalışmada nano-silika taneciklerinin hidrasyon kinetiğini özellikle ilk saatlerde önemli derecede etkilediği, bununla birlikte 1 ve 7 günlük ölçümlere göre hidrasyon hızını ve oluşan hidrate faz miktarını artırdığı, %5 ve %10 oranlarında nano-tanecek ilavesinin sertleşmiş hamurlarda 28.gündeki C-S-H içeriğini sırasıyla %20 ve %34 oranlarında artırdığını rapor edilmiştir.

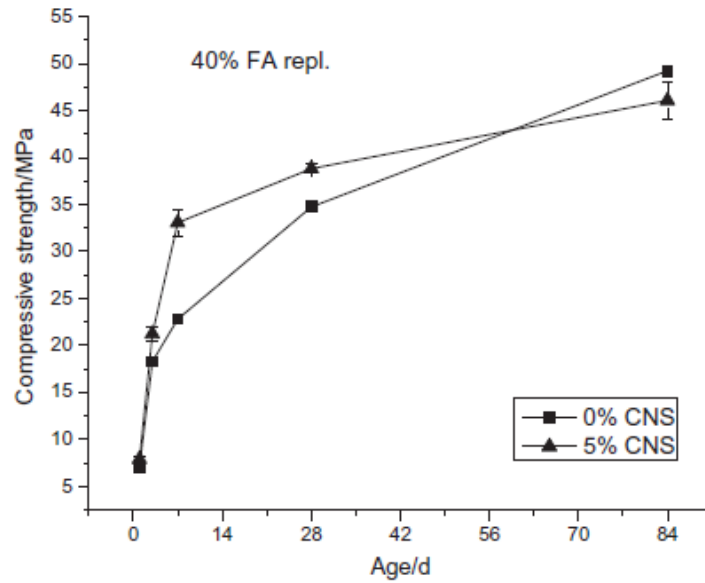
Silica nano-taneceklerinin, portland çimentosu hamurlarının reolojik özellikleri ve basınç dayanımı üzerindeki etkilerinin incelendiği bir başka çalışmada, nano-taneceklerin hamur işlenebilirliğini olumsuz yönde etkilediği ve karışımlarda kullanılan akışkanlaştırıcı kimyasallar ile olumsuz etkileşim gösterebildiğine ve bunda basınç dayanımına olumsuz yansıyabileceğine dikkat çekilmiştir [36]. Çalışmada stabilize edici ajan olarak sodyum hidroksitin kullanıldığı dispersiyon şeklinde ticari olarak temin edilen nano-tanecekler ağırlıkça %0.8 ve %3.8 dozajında normal portland çimentosuna eklenerek çimento hamurları hazırlanmış ve taze hamurların reolojik özellikleri incelenmiştir. Nano-tanecek ilavesinin özellikle %3.8 dozajı için çimento hamurlarının farklı su/bağlayıcı oranlarında mini-slump test ile ölçülen işlenebilirliklerini önemli ölçüde azalttığı, buna karşın 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarını %25 oranında artırdığı, toplam gözeneklilik değerlerini ise ölçülebilir düzeyde azalttığı gösterilmiştir. Çalışma sonucunda, silika nanotanecek ilavesinin, normal Portland çimentosu hamurlarının işlenebilirliği üzerindeki olumsuz etkisinin, nano-silika tanecikleri ile çimentodan hızla çözünen alkalilerin hızlı etkileşimi sonucunda oluşan yüksek su tutma kapasitesine sahip jellerden kaynaklandığı yorumu yapılmıştır. Bu durumun çalışmada kullanılan nano-taneceklerin sodyum hidroksit çözeltisinde dispers edilmiş halde kullanılmasının da etkili olabileceği değerlendirilmektedir.

Hou ve diğ. Koloidal nano-silika (CNS) eklentisinin çimento-uçucu kül hamurlarının hidrasyonu ve içyapısı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir [32]. Çalışmada nano-taneceklerin aglomerasyon problemine karşı toz yerine, sol-jel yöntemiyle elde edilip, sodyumla stabilize edilmiş, 10 nm ortalama tane boyutuna sahip koloidal dispersiyon şeklinde nano-tanecekler kullanılmıştır. Deneylerde uçucu kül ikame oranı %20-%60 aralığında ve CNS dozajı ise %5 olarak sabit tutularak, çimento hamurlarının

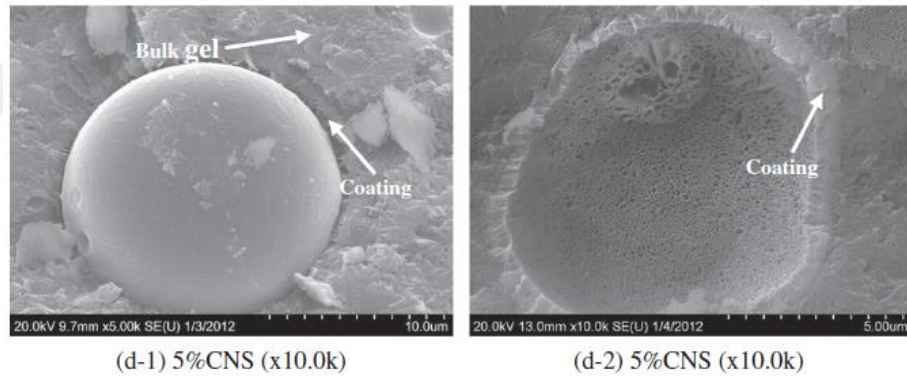
hidratasyon ısısı, kalsiyum hidroksit içeriği, uçucu kül reaktivitesi ile çimento harçlarının basınç dayanımları ölçülmüş ve çimento hamurlarının mikro-morfolojisi incelenmiştir. Çalışmada CNS ilavesinin hamurların hidratasyon ısıları üzerindeki etkisi Şekil 1’de gösterilen haliyle rapor edilmiştir. Buna göre %5 CNS ilavesi hem %20 hem de %40 uçucu kül içeren sistemde daha erken ve daha yüksek ısı pikine neden olmuş ve böylelikle daha hızlı ve daha fazla derecede hidratasyon tespit edilmiştir. %5 CNS ilavesinin %40 oranında uçucu kül içeren sistem için harç basınç dayanımları üzerindeki etkisi ise Şekil 2’deki gibi gösterilmiştir. Şekil 2’de görüldüğü gibi CNS ilavesinin özellikle ilk yaşlarda basınç dayanımını çok önemli miktarda artırdığı gözlenmektedir. Ancak CNS ilavesiyle ileriki yaşlardaki uçucu kül reaktivitesinin, ilk yaşlardaki hızlı CNS aktivitesi sonucu oluşan jellerin uçucu kül tanecikleri üzerini kaplaması nedeniyle yavaşladığı ve ileriki yaşlardaki uçucu kül reaktivitesini olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır (Şekil 3). Reaktif nanotaneciklerin neden olduğu bu durumun önlenmesi için ilave çalışmalar yapılması gerektiği de çalışmada vurgulanmıştır.



Şekil 2.1. CNS ilavesinin çimento-uçucu kül hamurlarının hidratasyon ısıları üzerindeki etkisi [32].



Şekil 2.2. %5 CNS ilavesinin çimento-uçucu kül harçlarının basınç dayanımı üzerindeki etkisi [32].



Şekil 2.3. Uçucu kül taneciğinin yüzeyinin ilk yaşlardaki hızlı CNS aktivitesi sonucu oluşan jellerle kaplanması [32].

Uçucu kül içeren sistemlerde reaktif (puzolanik) nano-taneciklerin kullanımının doğurduğu, uçucu kül tanelerinin üzerinin kaplanması ve bu durumun ilerleyen yaşlardaki puzolanik aktiviteyi yavaşlatması sorunu, önerilen projede farklı karakterde doğal mineral katkı malzemeleri üzerinde irdelenecek ve bu durumun mineral katkının, tanecik şekli, mineralojik yapısı (kristal veya amorf) ve tanecik yüzey yapısıyla (yoğun veya gözenekli) ilintili olup olmadığı üzerinde durulacak, böylece bu konuda literatüre önemli ve özgün bir katkı sağlanmış olacaktır. Bu amaçla önerilen çalışmada farklı fiziksel ve mineralojik özelliklere sahip 3 ayrı karakterde doğal mineral katkı (zeolit, pomza ve volkanik tüf) kullanılması planlanmıştır.

Yüksek miktarda uçucu kül içeren beton karışımına nano-SiO₂ taneciklerinin etkisinin incelendiği bir başka çalışmada, beton karışımına %4 oranında eklenen nano-SiO₂ taneciklerinin (toz halinde), beton karışımın 1 günlük, 7 günlük ve 28 günlük basınç dayanımlarını sırasıyla, %81, %69 ve %39 mertebesinde artırdığı gösterilmiştir [37].

2.3.2. Nano-TiO₂ taneciklerinin çimento sistemlerinde kullanımı ve etkileri

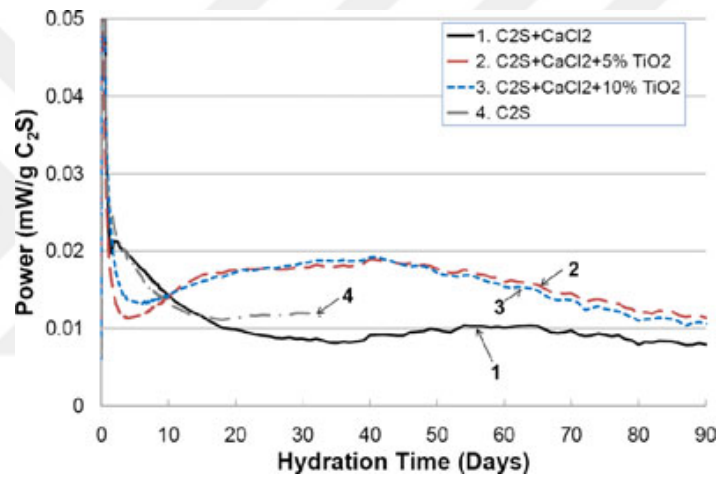
Yapı malzemeleri alanında yaygın olarak kullanılmaya başlanan bir diğer nano-oksit nano-TiO₂' dir. TiO₂ nano-tanecikleri çimento esaslı bağlayıcı sistemlerde reaktivite göstermeyip inert olduklarından, puzolanik reaksiyon olmaksızın nano-taneciklerin çimento hidratasyonu üzerindeki direkt etkisini gözlemleme olanağı sunmaktadırlar. TiO₂ nanotaneciklerinin kendileri reaksiyona girmeksizin çimento hidratasyon hızını ve hidratasyon derecesini artırdıkları, mikro-yapıyı geliştirdikleri ve böylece mekanik dayanım özelliklerini de olumlu yönde etkiledikleri gösterilmiştir [38,39]. TiO₂ taneciklerinin ayrıca foto-katalitik özelliğe sahip olduklarından dolayı çimento sistemlerine farklı fonksiyonlar kazandırmak amacıyla da son yıllarda çalışmalara konu oldukları görülmektedir. Bu doğrultuda TiO₂ nano-taneciklerinin beton yol kaplamaları veya yapı cepheleleri gibi direkt olarak ultraviyole ışınlarına açık oldukları uygulamalarda ortamdan organik kirleticileri uzaklaştırarak anti-bakteriyel etki gösterdikleri bilinmektedir [39].

[40]TiO₂ nanotaneciklerinin %1-4 oranlarında eklenmesinin, kendiliğinden yerleşen yüksek dayanımlı betonların ısı ve mekanik özellikleri ile su geçirgenliği üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. %4 oranında nano-TiO₂ ilavesinin 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarını sırasıyla %35, %83 ve %59 mertebelerinde artırdığını, 7 ve 28 günlük su geçirgenliklerini önemli ölçüde azalttığını, betonun medyan gözenek boyutunu ise yarı yarıya (22 nm'den 12 nm'ye) düşürdüğünü rapor etmişlerdir.

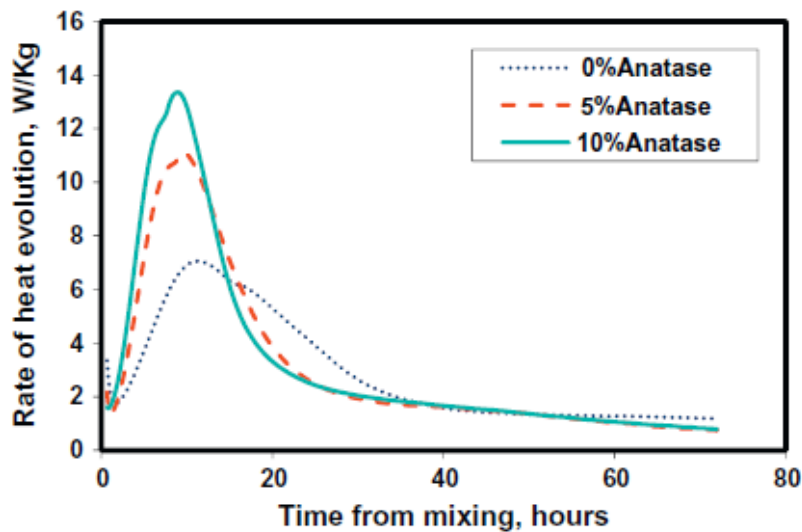
[33]TiO₂ nanotaneciklerinin belit (β -C₂S) hidratasyonu üzerindeki etkisini isokalorimetrik yöntemle çalışmış, üretimlerinde daha az karbon dioksit salınımı gerçekleşen göreceli olarak C₂S'ce zengin fakat düşük miktarda C₃S içeren çimentoların, düşük erken dayanım problemini çözmekte etkin olup olamayacağını araştırmışlardır. Ortalama boyutu 17 nm olan TiO₂ nanotaneciklerin %5 ve %10 dozajında ilavesinin, hidratasyonun başlangıç periyodunu (induction period) kısalttığını,

3 gün ve sonrasındaki hidrasyonu hızlandırdığını ve 90 günlük hidrasyon derecesini %47 oranında artırdığını göstermişlerdir (Şekil 4).

[41] iki farklı kristal yapıda (birisi %75 anataz ve %25 rutil içerkli, diğeri ise %99 anataz içerkli) nano-TiO₂ taneciklerinin, çimento hamurlarının ve harçlarının hidrasyonu ile özellikleri üzerindeki etkisini incelemişler ve nano-TiO₂'nin hidrasyonda reaksiyona girmeksizin katalizör etki yaptığını, çimento hamurunun toplam gözenekliliğini azalttığını ve gözenek boyut dağılımını değiştirdiğini, bunların sonucunda da priz süresini kısalttığını ve harç basınç dayanımlarını artırdığını rapor etmişlerdir (Şekil 5).



Şekil 2.4. Nano-TiO₂ eklenmiş C₂S hamurlarının hidrasyon hızı

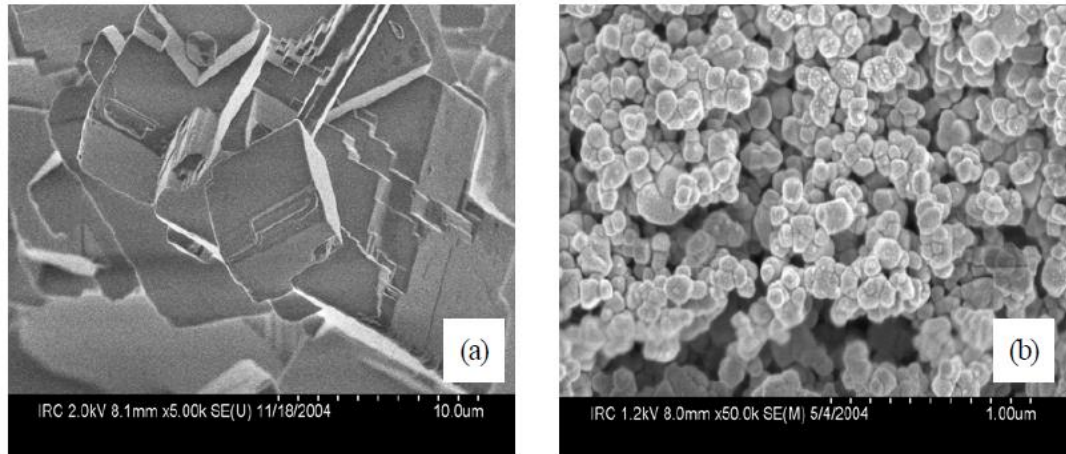


Şekil 2.5. Nano-TiO₂ (Anataz formunda) ilavesinin çimento hamuru hidrasyon hızına etkisi [41].

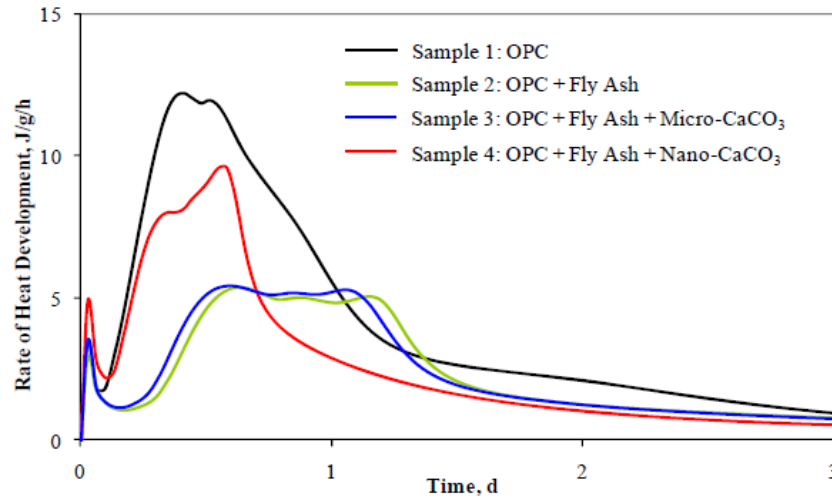
2.3.3. Nano- CaCO_3 taneciklerinin çimento sistemlerinde kullanımı ve etkileri

Çimento sistemleri üzerindeki etkisi son yıllarda araştırılmaya başlanmış ve oldukça kısıtlı sayıda bilgi bulunan bir diğer nano-tanecik grubu da nano- CaCO_3 'dır. Yeni yayınlanmış çalışmalar nano- CaCO_3 'ın yüksek miktarda uçucu kül içeren çimento sistemlerinin hidrasyonu üzerinde, mikronize CaCO_3 taneciklerine kıyasla önemli faydalar sağlayabildiğini göstermiştir [42,43]. CaCO_3 çimento-beton sistemlerinde ilk olarak bir miktar portland çimentosunu ikame etmek amacıyla filler olarak kullanılmıştır. Ancak, birçok çalışma CaCO_3 ilavesinin çimento sistemlerinde dayanım ve hidrasyon hızı açısından pozitif etkisini göstermiştir. Bir çalışmada CaCO_3 mikro taneciklerinin C_3S hidrasyonunu hızlandırdıkları, CaCO_3 miktarını artışıyla hızlandırıcı etkinin de arttığı gösterilmiştir [44,45].

Mikro ve nano CaCO_3 taneciklerinin morfolojileri Şekil 6'daki SEM görüntülerinde olduğu gibi oldukça önemli farklar göze çarpmaktadır. Mikro- CaCO_3 taneciklerinde ortalama tane boyutu 5-20 μm arasında değişirken, bu değer nano- CaCO_3 'te 50-120 nm düzeyindedir. Bunların yüzey alanları ise mikro- CaCO_3 için 0.35 m^2/g iken nano- CaCO_3 için 20 m^2/g mertebesinde. Mikro ve nano- CO_3 ilavesinin %50 uçucu kül içeren çimento sisteminde hidrasyon ısı oluşum hızı üzerindeki etkisi Şekil 7'de ki gibi rapor edilmiş ve nano taneciklerin oluşturduğu büyük fark açıkça gösterilmiştir [22].



Şekil 2.6. a) mikro- CaCO_3 ve b) nano- CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri [22].



Şekil 2.7. Uçucu kül içeren sistemlerde hidratasyon hızı [22].

2.4. Çimento Sistemlerinde Nanotanecik Kullanımının Ekonomikliği

Nanotaneciklerin portland çimentosu hidratasyonu üzerindeki hızlandırıcı etkisi, mineral katkı çimento sistemlerindeki portland çimentosu klinkeri içeriğini azaltabilmeyi mümkün kılmaktadır. Yüksek miktarda mineral katkı içeren sistemlerin en göze çarpan dezavantajı olan düşük erken dayanım karakteri, nanotaneciklerin sisteme eklenmesiyle kısmi de olsa telafi edilebilir. Burada en önemli ekonomik faktör ikame edilen çimentodan sağlanan maliyet tasarrufunun, sisteme eklenen nanotanecik maliyetini karşılaması hususudur. Bu denge sağlanabildiği sürece çimento sistemlerinde maliyet tasarrufu sağlamak ve/veya CO₂ emisyonlarının azaltılmasına çok ciddi katkılar sağlamak mümkün olabilecektir.

Çimento-beton sistemleri alanında nanoteknolojik çalışmaların geçmişi oldukça yenidir ve birçok gelişme henüz ticarileşebilme aşamasında olup, ticarileşmeyi tamamlamış ürün ya da sistemler yok denecek kadar azdır. Bundan dolayı bu konunun ekonomik tarafları şimdiden net olarak öngörülemez. Önerilen projenin bakış açısı da zaten, öncelikle nanotanecik içeren doğal mineral katkı çimento sistemlerinin performans özelliklerini anlamak ve ileriye dönük ticarileşebilme çalışmaları için gerekli ön bilgileri üretebilmektedir.

3. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

3.1.1. Doğal Puzolanlar

Tez önerisinde belirtildiği üzere deneysel çalışmalarda farklı fiziksel ve mineralojik özelliklere sahip üç ayrı tür doğal mineral katkı malzemesinin kullanılması öngörülmüştür. Bunlar a) Doğal zeolit (**Z**), b) Pomza (**P**), c) Volkanik tuf veya ignimbirit (**V**) olarak tanımlanmış ve sınıflandırılmıştır. Farklı tür mineral malzemelerin kullanılmasındaki temel amaç doğal malzemelerin kimyasal kompozisyonu, mineralojik yapısı ve yüzey gözenekliliği gibi özelliklerinin nanotaneceklerle etkileşimdeki rolünü ortaya çıkarmaktır. Bundan dolayı bu iş paketi kapsamında öncelikle belirtilen türlerdeki doğal malzemelerden o türün karakteristik özelliklerini en iyi şekilde yansıtabilecek malzemenin bulunup seçilebilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda ticari olarak işletilmekte olan veya kolayca erişilebilir rezervlerden 13 volkanik kayaç, 6 pomza ve 5 zeolit örneği olmak üzere toplam 24 örnek doğrudan rezervden alınmak suretiyle temin edilmiştir. Örneklem aşamasında örneklerin jeolojik olarak ayrışmamış kesimden alınmasına dikkat edilmiştir. Söz konusu örneklem alanlarının mevki ve litolojik özelliklerine ilişkin veriler, örnekler için kullanılmış kısaltma sembollerle birlikte Tablo 3.1.'de sunulmuştur.

Arazi çalışmaları kapsamında alınan 23 örneğin 6'sı pomza olup (P1-P6), Nevşehir yöresine aittir. Bunun yanında Kozaklı-Nevşehir bölgesinden Karasenir köyünde aynı alandan arazideki birimin konumuna göre alt, üst ve orta seviyeyi temsil etmek üzere 3 adet zeolit örneği alınmıştır (Z1, Z2, Z3). Ayrıca Türkiye'deki başlıca iki zeolit rezervi olan Manisa-Gördes ve Balıkesir-Bigadiç yörelerindeki ocaklardan daha önceki

çalışmalarda temin edilmiş 2 zeolit örneği de çalışma kapsamında değerlendirilmek üzere çalışmalara dahil edilmiştir (Z4 ve Z5). Proje kapsamında Niğde yöresi Tepeköy bölgesinde oldukça kalın bir istif halinde olan tüflerden arazideki değişkenliklerine göre 6 adet (nispeten farklı olabileceği göz önüne alınarak) örnek alınmıştır (V1-V6). Bunların dışında Kayseri civarında değişik kesimlerden ve yörelerden volkanik kayaç türü olarak 6 adet ignimbirit örneği (V7-V12) alınmıştır.

Tablo 3.1. Alınan örneklerin lokasyonları ve litolojik özellikleri

No.	Sembol	AÇIKLAMA	YÖRE	LİTOLOJİ
1	Z1	Karasenir köyü güneybatısı (alt seviye)	Kozaklı-Nevşehir	zeolit
2	Z2	Karasenir köyü güneybatısı (üst seviye) (zeolit)	Kozaklı-Nevşehir	zeolit
3	Z3	Karasenir köyü güneybatısı (orta seviye) (zeolit)	Kozaklı-Nevşehir	zeolit
4	Z4	Gördes zeolit ocağı	Manisa-Gördes	zeolit
5	Z5	Bigadiç zeolit ocağı	Balıkesir-Bigadiç	zeolit
6	P1	Pomza ocağı -1	Nevşehir	pomza
7	P2	Pomza ocağı-2	Nevşehir	pomza
8	P3	Pomza ocağı-3	Nevşehir	pomza
9	P4	Pomza ocağı- 4	Nevşehir	pomza
10	P5	Pomza ocağı-5	Nevşehir	pomza
11	P6	Pomza ocağı-6	Nevşehir	pomza
12	V1	Tepeköy eski ocak (üst seviye)	Niğde	tüf
13	V2	Tepeköy eski ocak (alt seviye)	Niğde	tüf
14	V3	Tepeköy'e doğru T2'ye göre 150 m aralıklarla alındı	Niğde	tüf
15	V4	Tepeköy'e doğru T3'e göre 150 m güneyden alındı	Niğde	tüf
16	V5	Tepeköy'e doğru T4'e göre yaklaşık 50 m güneyden alındı	Niğde	tüf
17	V6	Tepeköy'e doğru T5'e göre yaklaşık 100 m güneyden alındı	Niğde	tüf
18	V7	Tomarza-Kapıkaya köyü	Kayseri	ignimbirit
19	V8	Tomarza-Kapıkaya köyü (üst seviye)	Kayseri	ignimbirit
20	V9	Hisarcık-Tekir yolu (ignimbirit)	Kayseri	ignimbirit
21	V10	Saraycık köyü	Kayseri	ignimbirit
22	V11	İncesu taşocakları mevki yol kenarı	Kayseri	ignimbirit
23	V12	Garipe köyü -Nevşehir yolu kenarı	Kayseri	ignimbirit

Zeolit, pomza ve volkanik tüf karakterlerini en iyi şekilde temsil eden birer örneğin seçilebilmesi için yukarıda yer alan 23 örneğin karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve sonuçlar Bölüm 4'de verilmiştir.

3.1.2. Portland Çimentosu (PÇ)

Tez kapsamındaki çalışmalarda CEM I 42.5R tipi portland çimentosu kullanılmıştır. Kullanılan çimentonun kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özellikleri Tablo 3.2. verilmiştir.

Tablo 3.2. PÇ'nin kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özellikleri

Kimyasal kompozisyon	
SiO ₂ , %	16.63
Al ₂ O ₃ , %	3.99
Fe ₂ O ₃ , %	3.69
CaO, %	60.89
MgO, %	1.25
SO ₃ , %	5.10
Na ₂ O, %	0.46
K ₂ O, %	0.88
Kızdırma kaybı, %	6.50
Fiziksel özellikler	
Özgül ağırlık	3.11
BET Yüzey Alanı, m ² /g	0.958
Priz başlama süresi, dak.	245
Priz sonu süresi, dak.	385
Basınç dayanımı, MPa	
3 günlük	29.7
7 günlük	36.6
28 günlük	46.9

3.1.3. Nanotanecikler

Tez önerisinde öngörüldüğü nano-CaCO₃ ve nano-SiO₂ olmak üzere 2 farklı nanotanecik malzeme kullanılmıştır. Nano-CaCO₃ tanecikleri görece daha ekonomik oluşları ve çimento hidrasyon ortamında kayda değer bir reaktivite göstermemelerinden dolayı seçilmiştir. Nano-SiO₂ ise literatürde çimento sistemlerinde kullanımına yönelik bilgiler bulunan ve puzolanik reaktiviteye sahip nano-tanecik grubu

olmasından dolayı tercih edilmiştir. Nano-tanecikler toz formunda ticari ürünler olarak temin edilmiş ve kullanılmıştır. Tez çalışmaları kapsamında nanotaneciklerim kimyasal, mineralojik ve termal karakterizasyonlarıyla birlikte özgül yüzey alanı ve morfolojik görünümeleri incelenmiştir. Nanotaneciklerin karakterizasyonuna ilişkin sonuçlar Bölüm 4’de verilmiştir.

3.1.4. Süper Akışkanlaştırıcı Kimyasal Katkı Maddeleri

Nanotaneciklerin numune dökümü esnasında topaklaşma yapmaması için beş ayrı kimyasal akışkanlaştırıcı ile deneme yapılmıştır. Bu denemeler sonucunda CaCO_3 ve SiO_2 nanotaneciği için en uygun kimyasal akışkanlaştırıcı Basf markalı MG Sky 608 olduğu görülmüştür. Üreticisi tarafından Sky 608 ürünü için beyan edilen kimyasal türü, Polikarboksilik Eter Esaslı Yüksek Oranda Su Azaltıcı/Yeni İkinci Nesil Süperakışkanlaştırıcı olup özellikle nanotanecik içeren çimento sistemlerinde önerilmektedir. Ürün kataloğunda Master Glenium 608 için 100 kg bağlayıcı da (çimento, mikro silika, uçucu kül, cüruf gibi) maksimum 1,5 kg kullanılması uygun görülmüştür.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Doğal Puzolanların Kimyasal ve Mineralojik Karakterizasyonu

Doğal puzolan örneklerinin kimyasal kompozisyonlarının tespiti için diğer yöntemlere göre yüksek hassasiyete sonuçlar veren ICP (inductively coupled plasma) yöntemi kullanılmıştır.

Doğal puzolan örneklerinin X-Işını (Cu-Alfa1-40kV) kırınım desenleri örneklerinin 800 μm ’dan küçük boyuta kırılıp elenmiş halleri pelet haline getirildikten sonra 5-65° 2-teta açıları arasında elde edilmişlerdir.

3.2.2. Çimento Hamurları ve Harçları Üzerinde Gerçekleştirilen Testler

Çalışmanın bu bölümünde nanotanecik ilavesinin yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimentoların özellikleri ve hidratasyonu üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Tez önerisinde nano- CaCO_3 (NC olarak kısaltılmıştır) ve nano- SiO_2 (NS olarak kısaltılmıştır) olmak üzere iki farklı nanotaneciğin ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında

çimentolara ilave edilmesi öngörölmüştü. Ancak yapılan ön çalışmalarda %5 ve %10 oranlarının çimento hamurlarının ve harçlarının işlenebilirlikleri açısından olumsuz sonuçlar doğuruyor olduğu ve uygulanabilirlik açısından kısıtlamalar getirdiği gözlenmiştir. Bundan dolayı tezde nanotaneçikler %1 ve %2 oranlarında kullanılmıştır. Bu durumun nanotaneçik içeren çimentoların ekonomikliği açısından da daha olumlu olacağı değerlendirilmiştir.

Çalışmalarda test edilen toplam **20 farklı çimento harmanının** notasyonu ve içerikleri Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Tez kapsamında çalışılan çimento harmanları

No.	Çimento Notasyonu	İçerik
1	PC	%100 Portland çimentosu (PC)
2	PC-1NC	PC + %1 Nano-CaCO ₃
3	PC-2NC	PC + %2 Nano-CaCO ₃
4	PC-1NS	PC + %1 Nano-SiO ₂
5	PC-2NS	PC + %2 Nano-SiO ₂
6	Z	%50PC+%50 Zeolit
7	Z-1NC	(%50PC+%50 Zeolit) + %1 Nano-CaCO ₃
8	Z-2NC	(%50PC+%50 Zeolit) + %2 Nano-CaCO ₃
9	Z-1NS	(%50PC+%50 Zeolit) + %1 Nano-SiO ₂
10	Z-2NS	(%50PC+%50 Zeolit) + %2 Nano-SiO ₂
11	P	%50PC+%50 Pomza
12	P-1NC	(%50PC+%50 Pomza) + %1 Nano-CaCO ₃
13	P-2NC	(%50PC+%50 Pomza) + %2 Nano-CaCO ₃
14	P-2NS	(%50PC+%50 Pomza) + %1 Nano-SiO ₂
15	P-2NS	(%50PC+%50 Pomza) + %2 Nano-SiO ₂
16	V	%50PC+%50 Volkanik Tüf
17	V-1NC	(%50PC+%50 Volkanik Tüf) + %1 Nano-CaCO ₃
18	V-2NC	(%50PC+%50 Volkanik Tüf) + %2 Nano-CaCO ₃
19	V-1NS	(%50PC+%50 Volkanik Tüf) + %1 Nano-SiO ₂
20	V-2NS	(%50PC+%50 Volkanik Tüf) + %2 Nano-SiO ₂

PC: Portland çimentosu

Z: Doğal zeolit

P:Pomza

T:Volkanik tüf

NC: Nano-CaCO₃, NS: Nano-SiO₂

Çimento hamurlarının priz süreleri, belirli yaşlardaki serbest Ca(OH)_2 içerikleri (TGA - termal analiz yöntemiyle), gözenek boyut dağılımları (cıva porozimetresi ile), mikro yapıları (SEM/EDX incelemesi ile) tespit edilmiş ve bu özellikler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda genel amaç, yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimentolara nanotanecik ilavesinin çimento hamurlarının sözü edilen özellikleri üzerine olan etkisini incelemek ve bunlardan elde edilen sonuçları harç özelliklerini açıklamakta kullanmaktır.

Çimento harmanları üzerinde gerçekleştirilen deneysel yöntemlere ilişkin detaylar aşağıda sunulmuştur.

3.2.2.1. Çimento kompozisyonlarının süperakışkanlaştırıcı ihtiyaçlarının belirlenmesi

Yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimento harçlarının belirli bir kıvam için gerekli su ihtiyaçlarının normal Portland çimentolarına göre yüksek olduğu ve bu durumun harç veya beton karışımlarında süperakışkanlaştırıcı katkı maddesi kullanımını zorunlu hale getirdiği önceki çalışmalardan bilinmektedir. Bundan dolayı tez kapsamında yer alan Portland çimentosu dışındaki tüm çimento kompozisyonlarının su ihtiyaçları harç karışımlarının yayılma (flow) değerleri esas alınarak tespit edilmiştir.

Referans Portland çimentosu dışındaki tüm çimento harçlarının 0.45 sabit su çimento oranında, PÇ harcına benzer bir yayılma değeri göstermesi için karışım suyuna ilave edilmesi gereken süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkı maddesi miktarları belirlenmiştir.

Taze harç karışımlarının işlenebilirliği, TS EN 1015-3'e uygun olarak yayılma tablası ile tespit edilmiştir. Deneyde kullanılan 60 mm yükseklikte, tabanının iç çapı 100 mm, duvar kalınlığı en az 2 mm olan kesik koni şekilli paslanmaz çelik veya pirinçten kalıp ile dairesel levhanın yüzeyleri temizlenip yağlanmıştır. Kesik koni, dairesel levhaya merkezi olarak yerleştirilmiştir. Hazırlanan harç karışımı, koniye 2 aşamada ve her tabakaya, sert ve su geçirmez tokmak ile harç yüzeyine düzgün dağılan en az 10 vuruş ile yerleştirilmiş olup harcın üst yüzeyi tesviye bıçağı ile sıyrılarak alınıp perdahlanmıştır. Kalıp, yukarı doğru yavaşça çekilmiştir. Yayılma tablası üzerindeki harç 1,25 cm yükseklikten, saniyede 1 defa olmak üzere, 15 saniyede 15 defa düşürülmüş ve levhaya yayılması sağlanmıştır. Yayılan taze harcın çapı, birbirine dik 2 doğrultuda ölçülerek aritmetik ortalaması (mm) olarak alınmıştır. Deneylerde kullanılan harç yayılma tablası deneyi Şekil 3. 1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Yayılma deneyi

3.2.2.2. Priz Süresi

Yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimento sistemlerine nanotanecik ilavesinin bu tür çimentoların priz süresi üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla 0.45 su/bağlayıcı oranında ve yayılma deneyi ile önceden tespit edilen belirli bir işlenebilirlik için gerekli süperakışkanlaştırıcı katkı maddesinin karşım suyuna eklenmesi yoluyla hazırlanan bağlayıcı madde hamurlarının priz başlangıç ve priz bitiş süreleri, TS EN 196-3 doğrultusunda, otomatik Vicat cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Deneylerde, Vicat iğnesinin hamur tabanından 3-5 mm mesafede olduğu süre, priz başlangıcı; 39 mm mesafede olduğu süre ise, priz bitişi olarak değerlendirilmiştir. Kullanılan otomatik Vicat cihazı Şekil 2.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Otomatik vicat deney aleti

3.2.2.3. Çimento Hamurlarının Termal Anazlileri

Çimento hamurlarındaki pozolanik aktivitesi, çimento hamurlarının çeşitli yaşlardaki Ca(OH)_2 içerikleri ölçülerek değerlendirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla 0.40 su/bağlayıcı oranıyla hazırlanan çimento hamurlarının Ca(OH)_2 içerikleri 12 saat ile 1,3, 7, 28 ve 90 günlük yaşlar için termal analiz yöntemiyle (TGA) tespit edilmiştir. Hamurlar mikserde karıştırılmış ve ardından hava ile temas sonucu oluşabilecek karbonasyonu ve nem kaybını engellemek amacıyla plastik şırıngalara doldurulmuş ve test gününe kadar 23 ± 1 °C sıcaklıkta kür edilmiştir.

Sertleşmiş çimento hamurları belirtilen yaşlarda plastik şırıngalar kesilerek çıkarılmış ve küçük bir çekiç yardımıyla kırılıp daha sonra 800-µm elekten geçirilmiştir. 12 saat ve 1 günlük örneklerin erken yaşlarda ölçüm sırasında ısıtılmanın neden olacağı ilave bir hidrasyona maruz kalmasını önlemek için, bu numuneler termal analiz öncesinde dondurarak kurutma (freeze-drying) işlemine tabi tutularak hidrasyon süreci durdurulmuştur. Bu şekilde elde edilen örnekler Shimadzu TGA&DTA termal analiz sisteminde, oda sıcaklığı ve 1000 °C sıcaklık aralığında ve 10°C/dak. sıcaklık artış hızında analiz edilmişlerdir. Sertleşmiş çimento hamurlarındaki Ca(OH)_2 miktarı, yaklaşık 450 °C sıcaklıkta Ca(OH)_2 'in yapısındaki suyun buharlaşması sonucunda meydana gelen ani ağırlık kaybı miktarından hesaplanarak tespit edilmiştir. Ayrıca bu analizde ayrıca çimento hamurlarındaki C-S-H suyu (bağlanmış su) ve CaCO_3 miktarları (yaklaşık 700-750 °C sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kaybı değerinden) hesaplanmıştır.

3.2.2.4. Çimento Hamurlarının Gözenek Boyut Dağılımları ve BET Yüzey Alanları

Sertleşmiş çimento hamurlarının gözenek boyut dağılımları hamurların 7 ve 28 günlük yaşlarında, cıva porozimetresi kullanılarak tespit edilmiştir. Numunelerin hazırlanmasında 3.2.2.3 başlığında belirtilen yol kullanılmıştır. Burada farklı olarak numunelere ölçüm öncesinde bir gece etil alkol içinde bekletip sonrasında vakum altında düşük sıcaklıkta (50°C) kurutma uygulanmıştır. Bu işlem gözeneklerin suyun C-S-H yapısını bozmadan çıkarılabilmesi amacıyla tercih edilmiştir.

Sertleşmiş hamurların gözenek boyut dağılımları; nanotanecek ilavesinin çimento hamurlarının gözenek boyut dağılımında meydana getirdiği değişiklikleri gözlemlemek ve bu değişiklikleri mekanik özellikler ile ilişkilendirmek amacıyla tespit edilmiştir.

Ayrıca sertleşmiş hamurlardan seçilen bazılarının BET yüzey alanları ölçülmüştür. Bu amaçla sertleşmiş hamurlar öncelikle dondurarak kurutma (freeze-drying) işlemine tabi tutularak C-S-H yapısına zarar vermeden, gözenek suyunun numuneden çıkarılması sağlanmıştır. Sonrasında sertleşmiş hamurlar kırılıp 800 mikron elekten elendikten sonra elde edilen örnekler üzerinde standart BET yüzey alanı ölçümü yapılmıştır.

3.2.2.5. SEM/EDX İncelemeleri

Sertleşmiş çimento hamurlarının mikro yapıları ve hidrasyon ürünleri hamurların 7 ve 28 günlük yaşlarında elektron mikroskobu altında ("backscattered-mode scanning electron microscopy-BS-SEM) incelenmiştir. Bunun için EDX (energy dispersive X-ray analysis) sistemi eklentili LEO 440 model elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Çimento hamurları yaklaşık 15-20 mm boyutlara kırıldıktan sonra, Backscattered-mode elektron mikroskobu çalışmaları parlatılmış yüzeyler gerektirdiğinden, sertleşmiş hamurlar epoksi reçine içen batırılıp sertleşme sonrasında yüzey parlatma işlemi uygulanmıştır.

3.2.2.6. Çimentoların Hidratasyon Kinetiği

Çimentoların hidrasyon kinetiği izotermal kalorimetre cihazı kullanılarak ASTM C 1679 standart yöntemine göre tespit edilmiştir. Çimento hamurlarının hazırlanmasında 0.45 su/bağlayıcı oranı kullanılmış ve nanotaneceklerin dağılması için tüm hamurlarda bağlayıcının ağırlıkça %0.2'si kadar süperakışkanlaştırıcı katkı maddesi karışım suyuna ilave edilmiştir.

3.2.2.7. Taze Çimento Hamurlarının Viskozitesi

Nanotancik ilavesinin taze çimento hamurlarının viskozitesi üzerindeki etkisini gözlemek amacıyla, 0.45 su/bağlayıcı oranında ve bağlayıcı ağırlığının %0.2'si oranında karışım suyuna eklenen süperakışkanlaştırıcı katkıyla hazırlanan çimento hamurlarının viskozite değerleri Perten RVA (Rapid Viscosity Analyzer) 4500 modeli viskozite ölçüm cihazı kullanılarak 25°C ortam sıcaklığında ölçülmüştür.



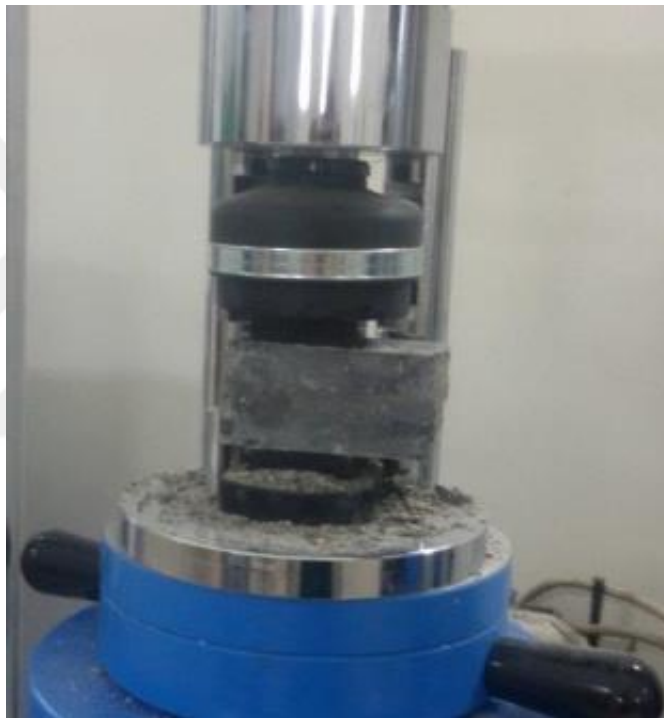
Şekil 3.3. Viskozimetri cihazı

3.2.2.8. Harçların Eğilme Basınç Dayanımları

Nanotancik ilavesinin çimentoların erken ve geç yaş eğilmede çekme dayanımı performansına etkisini gözlemek amacıyla araştırma kapsamında hazırlanan karışımlardan, 40x40x160 mm boyutlarında prizmatik harç numuneleri üretilmiştir. Hazırlanan numuneler, kalıplar içerisinde ve 24 saat boyunca 23±2°C sıcaklıktaki laboratuvar koşullarında bekletildikten sonra, deney gününe kadar 21±1°C sıcaklıktaki kür havuzunda bırakılmışlardır. Kür sonrası harç numunelerinin 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük sürelerdeki eğilme dayanımları belirlenmiştir. TS EN 1015-11 doğrultusunda yürütülen eğilmede çekme dayanımı ölçümlerinde, tek noktadan yükleme deneyi altında harç

numunenin kırıldığı gerilme değeri, eğilme dayanımı olarak alınmıştır. Eğilme deneylerinde her bir karışım için 3 adet prizma numunesi kullanılmıştır.

Eğilme deneyinden çıkan kırılmış numunelerin çimento test presinde 40x40 mm başlık altındaki kırılma değeri ise basınç dayanımı olarak değerlendirilmiştir. Basınç deneylerinde ise eğilme deneyinden geriye kalan 6 adet yarım prizma teste tabi tutulmuştur. Basınç dayanım deney düzeneği Şekil 3.3.'de gösterilmiştir. Harç numunelerinin 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük sürelerdeki basınç dayanımları TS EN 1015-11 uygun olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.4. Basınç dayanımı deney düzeneği

3.2.2.9. Harçların Rötire (Büzölme) Ölçümleri

Nanotanicik ilavesinin çimentoların erken ve geç yaş kuruma rötiresine etkisini gözlemek amacıyla araştırma kapsamında hazırlanan karışımlardan, 25x25x285 mm boyutlarında rötire numuneleri üretilmiştir. Kalıplarından çıkartılan numuneler, $24 \pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve $50 \pm 5\%$ bağıl nem altında Şekil 13.'de gösterilen iklimlendirme kabini içerisinde kür edilmişlerdir. ASTM C596 doğrultusunda yürütülen rötire deneylerinde başlangıç boyları ölçülen numunelerin, belirli dönemlere ait boy değişimleri yaklaşık 100 güne kadar takip edilmiştir. Her bir karışım için 2 adet numunenin üretildiği deneylerde kullanılan rötire ölçüm test seti, Şekil 3.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. İklimlendirme kabini ve kuruma rötresi ölçüm seti

4. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Doğal Puzolanların Karakterizasyonu

4.1.1. Kimyasal kompozisyon

Alınan örneklerin kimyasal ve mineralojik özelliklerinin belirlenmesi için toz örnekler hazırlanmıştır. Söz konusu analizler için, kontaminasyon oluşmamasına özellikle dikkat edilerek agat havan kullanılarak yeter miktarda örnekler öğütülmüştür. Daha sonra bu toz örneklerin kimyasal kompozisyonunu tespit etmek üzere Kanada ACME Laboratuvarı Türkiye ofisinden hizmet alımı yoluyla ICP-AES yöntemine göre elementel analizler yaptırılmıştır. Örneklerin ICP-AES analizleri sonucunda tespit edilen oksit kompozisyonları zeolit örnekleri, pomza örnekleri ve volkanik tüf örnekleri için sırasıyla Tablo 4.1., Tablo 4. 2. ve Tablo 4. 3.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Zeolit örneklerinin oksit kompozisyonu

Bileşen	Örneklerin Oksit Kompozisyonu, %				
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
SiO ₂	67,09	66,85	64,71	69,08	67,65
Al ₂ O ₃	11,56	12,24	12,58	11,41	10,97
ΣFe ₂ O ₃	0,90	0,78	1,58	0,98	1,02
MgO	0,61	0,58	0,91	0,68	1,01
CaO	2,52	2,08	2,26	1,91	3,24
Na ₂ O	3,57	3,72	3,29	0,66	0,17
K ₂ O	0,72	0,96	1,13	4,05	2,40
TiO ₂	0,19	0,19	0,23	0,07	0,07
P ₂ O ₅	0,06	0,05	0,06	0,02	0,01
MnO	0,00	0,00	0,01	0,02	<0,01
Cr ₂ O ₃	0,002	0,002	0,003	0,007	0,003
K,K* (1000°C)	12,5	12,2	12,7	11,0	12,9
Toplam	100,00	99,99	99,99	100,00	99,97
TOT/C	0,32	0,17	0,18	0,25	0,10
TOT/S	0,03	0,02	0,01	<0,02	<0,02

*Kızdırma Kaybı

Zeolit örneklerinin Tablo 4.1. 'de görülen kimyasal kompozisyonları karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde örneklerin benzer miktarlarda SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içerdikleri, ancak majör katyonlar açısından bakıldığında Z1-Z3 örneklerinin Na_2O ağırlıklı, Z4 örneğinin K_2O ağırlıklı ve Z5 örneğinin CaO ağırlıklı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum daha sonra aşağıda bahsedilecek XRD analizlerinden klinoptilolit türü zeolit olduğu anlaşılan örneklerin Na-Klinoptilolit, K-Klinoptilolit ve Ca-Klinoptilolit türlerinde olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.2. Pomza örneklerinin oksit kompozisyonu

Bileşen	Örneklerin Oksit Kompozisyonu, %					
	P1	P2	P3	P4	P5	P6
SiO_2	72,35	71,97	72,30	72,44	72,66	72,62
Al_2O_3	12,64	12,76	12,78	12,76	12,70	12,76
$\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,07	1,12	1,10	1,04	1,10	1,09
MgO	0,09	0,11	0,10	0,08	0,12	0,10
CaO	0,84	0,83	0,80	0,77	0,82	0,82
Na_2O	3,78	3,68	3,80	3,76	3,79	3,77
K_2O	4,32	4,44	4,37	4,47	4,33	4,46
TiO_2	0,08	0,09	0,08	0,8	0,08	0,08
P_2O_5	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MnO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Cr_2O_3	0,002	0,000	0,000	0,000	-0,001	0,000
K.K* (1000°C)	4,7	4,9	4,6	4,5	4,2	4,2
Toplam	100,02	100,01	100,01	100,01	100,01	100,01
TOT/C	0,07	0,03	0,04	0,03	0,03	0,06
TOT/S	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00

*Kızdırma Kaybı

Tablo 4.2'de oksit kompozisyonları verilen Nevşehir yöresi pomzalarında arazide örnekleme çalışması aşamasında saf pomza örnekleri ile aynı alandan nispeten ocağın jeolojik konumu ve durumuna uygun olarak karışık örnekleme yapılmıştır. Bu ayrıma dikkat edilmesine karşın kimyasal özellikleri birbirine çok benzeyen veriler elde edilmiştir. Bu da ileride yapılacak deneme çalışmaları için örneğin devamlılığı açısından oldukça önemlidir. Pomza örneklerinin Tablo 4.1'de verilen zeolit örnekleri ile karşılaştırıldıklarında daha yüksek miktarda SiO_2 ve benzer miktarda Al_2O_3 içerdikleri, bununla birlikte pomza örneklerinin daha yüksek miktarlarda Na_2O ve K_2O içerdikleri tespit edilmiştir.

Niğde yöresine ait Tepeköy bölgesinden derlenen tuf örneklerinde hidrotermal alterasyon etkileri nedeniyle alanda sıkça dokusal ve renk değişimlerine göre örnekleme yapılmış ve bu değişimin kimyasal analizlerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında farklılıkların oldukları belirlenmiştir. Özellikle V2 ve V5 örnekleri gerek SiO₂ ve kükürt içerikleri açısından diğer örneklerle nazaran oldukça farklılıklar sunmaktadır. V1 ve V6 örneklerinde SiO₂ içerikleri diğer tüflere göre daha düşük değerlerdedir. Tepeköy bölgesinden temin edilen V1-V6 volkanik tuf örneklerinin hem zeolit ve pomza örnekleriyle hem de diğer volkanik malzeme örnekleriyle (V7-V12) karşılaştırıldığında, oldukça yüksek miktarlarda kükürt (S) içerdikleri ve buna bağlı olarak kızdırma kaybı (K.K) değerlerinin de diğerlerinden oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir.

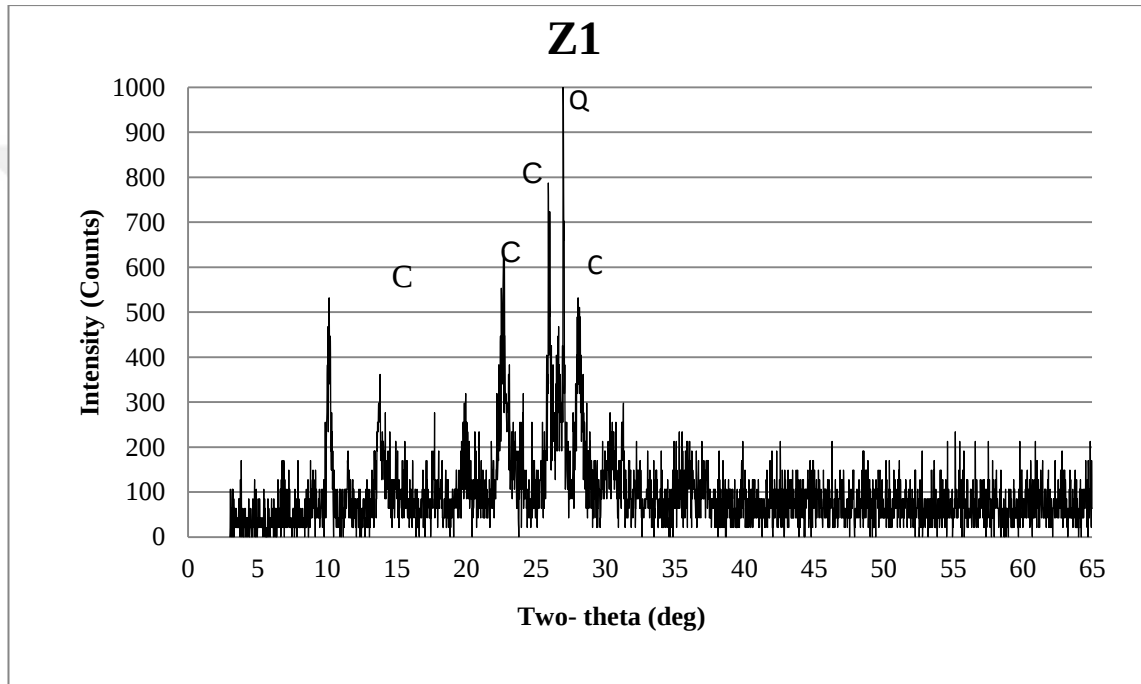
Tablo 4.3. Volkanik tuf örneklerinin oksit kompozisyonları

Semb.	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10	V11	V12
SiO ₂	56,93	79,93	67,48	69,48	61,53	58,28	63,01	65,82	72,96	67,02	68,43	66,33
Al ₂ O ₃	14,32	5,78	10,60	10,02	12,43	14,77	15,35	14,53	14,11	14,56	14,75	15,25
ΣFe ₂ O ₃	2,26	2,93	2,88	0,78	7,31	0,92	3,8	3,41	2,05	4,03	4,03	4,60
MgO	0,15	0,05	0,30	0,09	1,26	0,34	0,85	0,62	0,14	0,48	0,77	0,95
CaO	0,45	0,19	0,31	0,16	0,94	0,35	4,08	2,18	1,14	2,47	2,13	2,66
Na ₂ O	0,86	0,25	0,37	0,51	0,21	0,97	4,3	3,71	4,37	4,51	4,71	4,60
K ₂ O	2,51	0,92	1,75	1,84	0,80	2,30	2,93	3,61	4,14	3,60	3,74	3,31
TiO ₂	1,18	0,99	1,05	0,91	0,94	1,01	0,71	0,52	0,19	0,64	0,55	0,69
P ₂ O ₅	0,25	0,17	0,19	0,09	0,06	0,31	0,2	0,14	0,04	0,17	0,11	0,14
MnO	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,07	0,07	0,03	0,03	0,07	0,08
Cr ₂ O ₃	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,03	0,011
K.K*	20,8	8,6	14,9	16,0	14,4	20,6	4,5	5,2	0,7	2,3	0,5	1,2
Top.	99,98	99,99	99,98	100	99,95	99,97	99,99	99,99	100	99,99	99,98	99,97
TOT/C	0,11	0,06	0,07	0,10	0,06	0,10	0,36	0,06	0,05	0,15	<0,02	0,02
TOT/S	5,28	1,80	3,46	3,58	0,09	5,09	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	0,02

*Kızdırma Kaybı

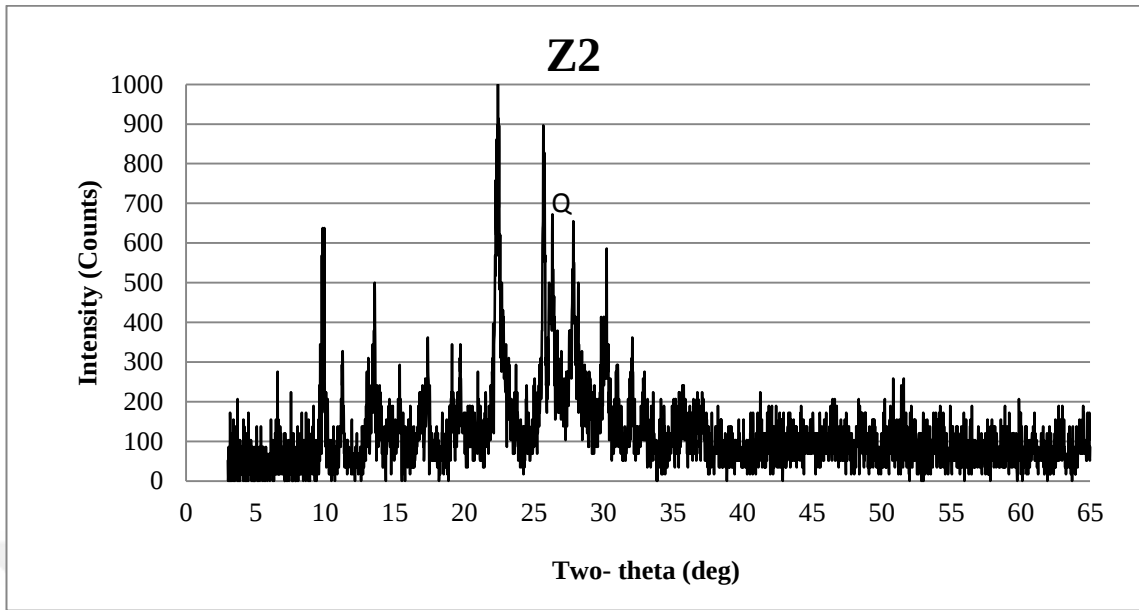
4.1.2. Doğal Puzolanların XRD Analizleri

Kimyasal kompozisyon analizinde kullanılan toz haline getirilmiş aynı örneklere ait XRD analizleri, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiş, XRD desenleri tanımlanabilen fazlarla birlikte Şekil 4. 1 - Şekil 4. 23 'de gösterilmiştir. Her bir XRD analizine ilişkin, tez konusu amaçlarına göre yapılmış değerlendirmeler her bir şekil altında ayrı ayrı yapılmıştır.



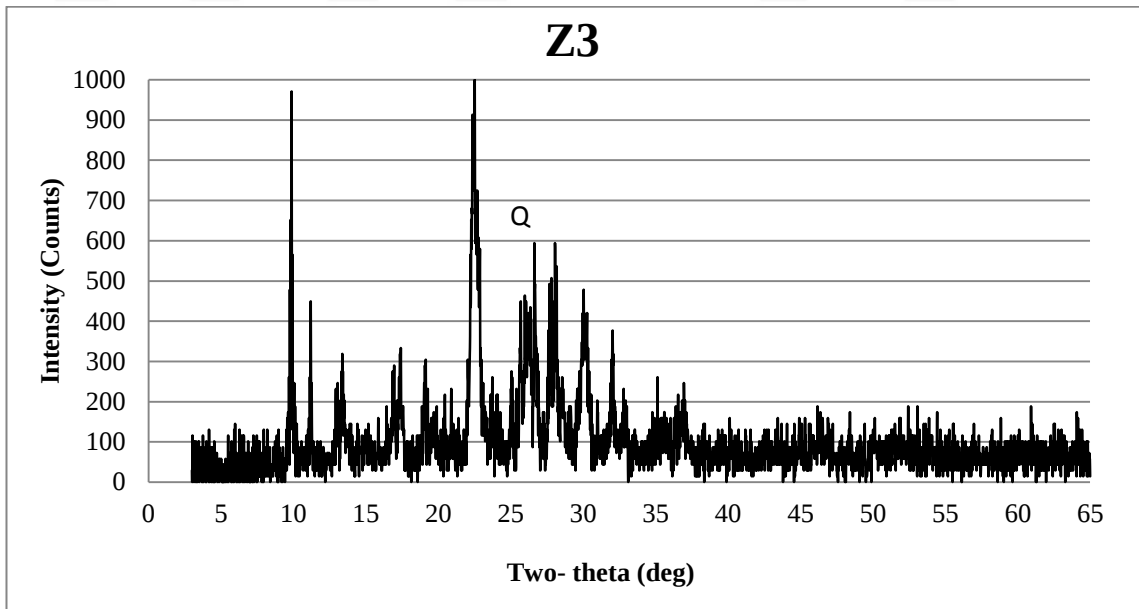
Şekil 4.1. Z1 zeolit örneği XRD deseni ve tanımlanabilmiş fazlar

(C: Klinoptilolite, Q: Kuvars - **Değerlendirme:** Z1 örneğinin başlıca klinoptilolit türü zeolit mineralinden oluştuğu, neredeyse tamamen kristal yapıya sahip olduğu, klinoptilolit dışında safsızlık olarak Kuvars içerdiği gözlenmiştir)



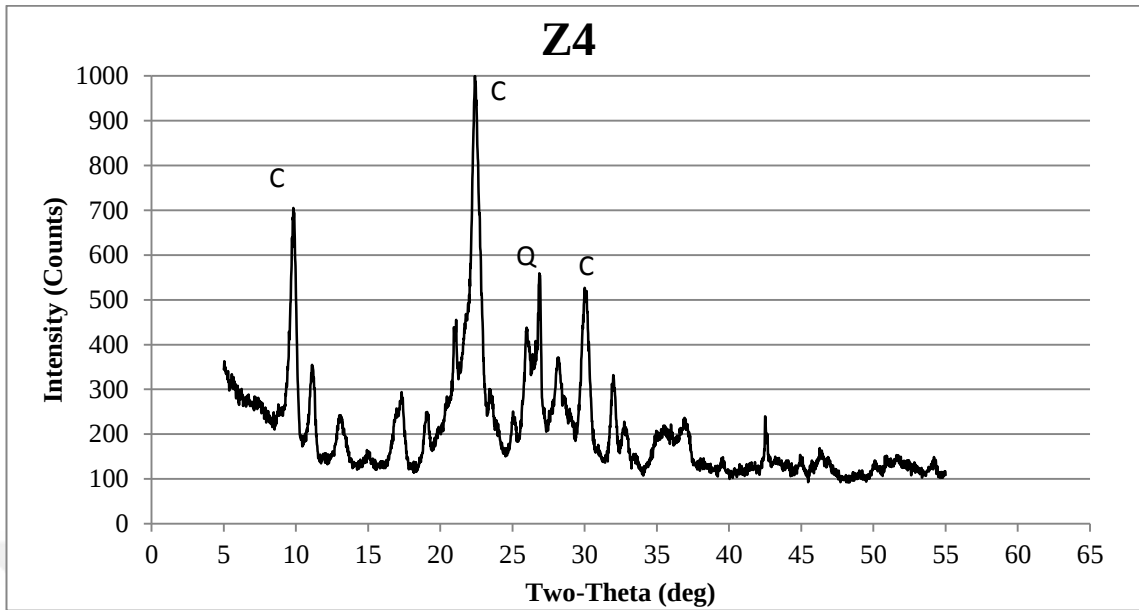
Şekil 4.2. Z1 zeolit örneği XRD deseni ve tanımlanabilmiş fazlar

(Değerlendirme: Z2 örneğinin, Z1'e çok benzer yer ve şekillerde pikler göstererek klinoptilolit türü zeolit mineralinden oluştuğu, desen tabanının Z1'e göre bir miktar daha yükseliş gösterdiği ve bundan dolayı az bir miktarda amorf faz içerdiği, klinoptilolit dışında safsızlık olarak Kuvars gözlenmiştir)



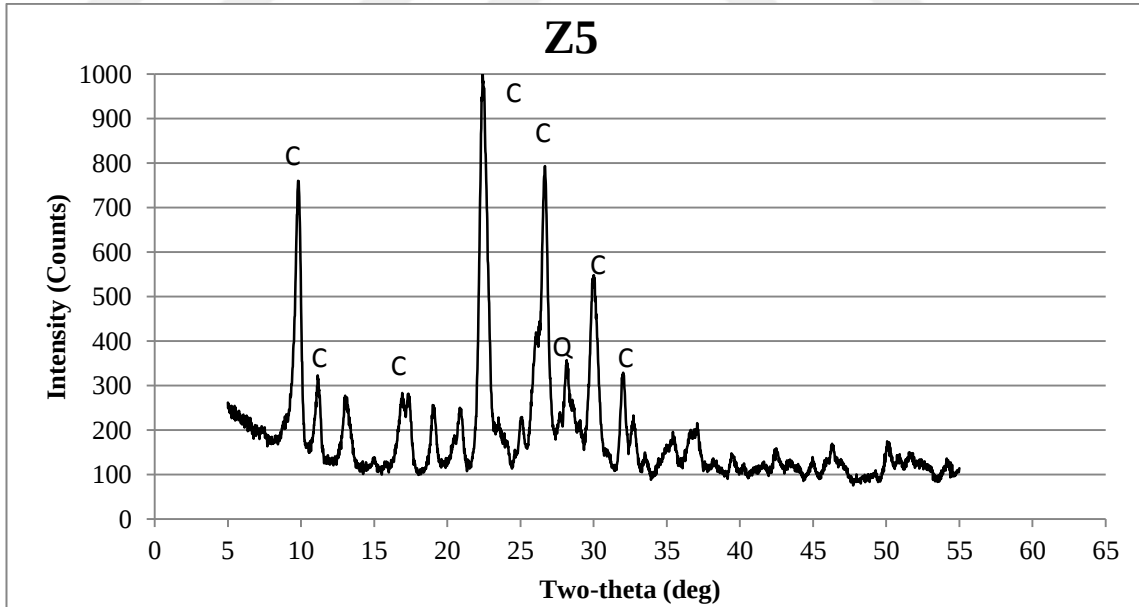
Şekil 4.3. Z3 zeolit örneği XRD deseni

(Değerlendirme: Z3 örneğini aynı bölgeden alınmış Z1 ve Z2 örneklerine benzer yerlerde pikler göstererek klinoptilolit türü zeolit mineralinden oluştuğu, desen tabanının Z2'e benzer şekilde bir miktar yükseliş gösterdiği ve bundan dolayı az bir miktarda amorf faz içerdiği, klinoptilolit dışında safsızlık olarak Kuvars içerdiği gözlenmiştir.)



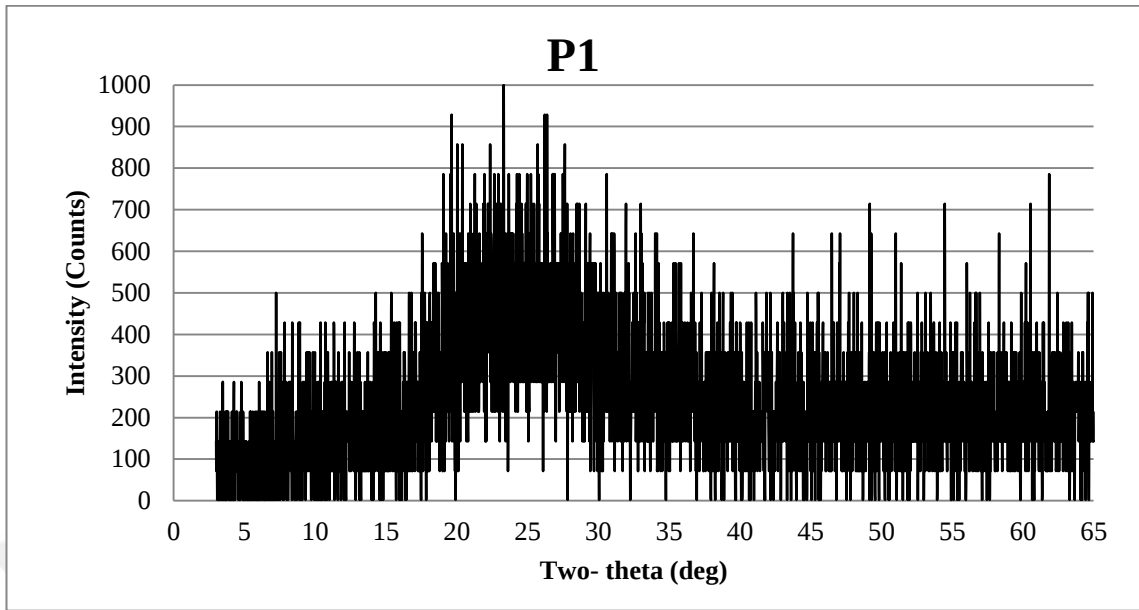
Şekil 4.4. Z4 zeolit örneği XRD deseni ve tanımlanmış fazlar

(C:Klioptilolit, Q:Kuvars – Değerlendirme: Z4 örneğinin başlıca klinoptilolit fazından oluşmakla birlikte safsızlık olarak Kuvars minerali de içerdiği, ölçüm açısı artışıyla desen tabanında belirgin bir artış olmadığından tespit edilebilir düzeyde camsı faz içermediği gözlenmiştir.)



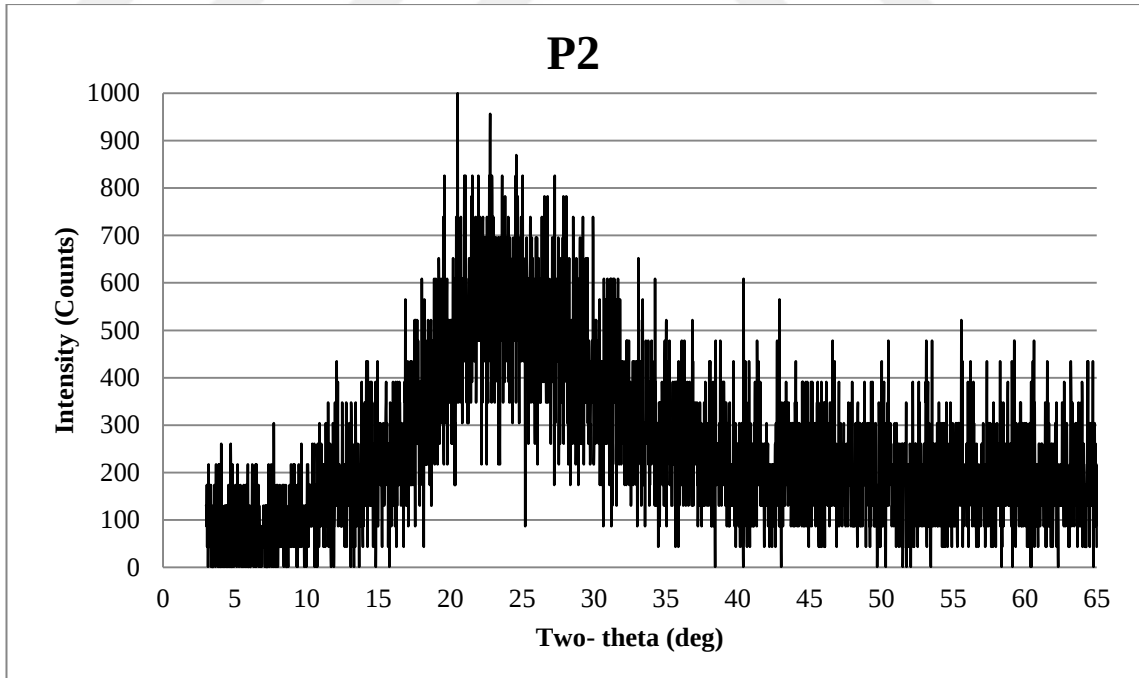
Şekil 4.5. Z5 zeolit örneği XRD deseni ve tanımlanmış fazlar

(C:Klioptilolit, Q:Kuvars – Değerlendirme: Z5 örneğinin Z4 örneğine çok benzer bir mineralojik kompozisyon gösterdiği, başlıca klinoptilolit fazından oluşmakla birlikte safsızlık olarak Kuvars minerali de içerdiği, ölçüm açısı artışıyla desen tabanında belirgin bir artış olmasığından tespit edilebilir düzeyde camsı faz içermediği gözlenmiştir.)



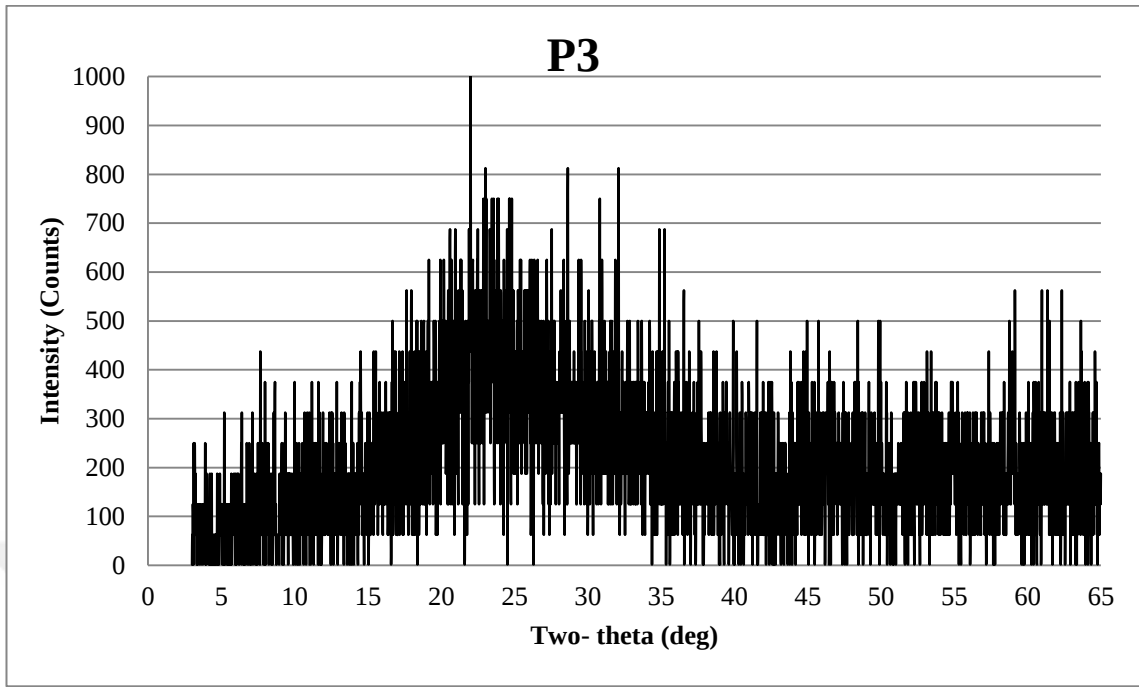
Şekil 4.6. P1 pomza örneği XRD deseni

(Değerlendirme: P1 pomza örneğinin XRD deseni hiçbir kırınım piki göstermediğinden tamamen amorf yapıdan oluşmakta olduğu, içeriğinde safsızlık teşkil edebilecek herhangi bir kristal faz yer almadığı ve tamamen saf pomza örneği teşkil ettiği gözlenmiştir).



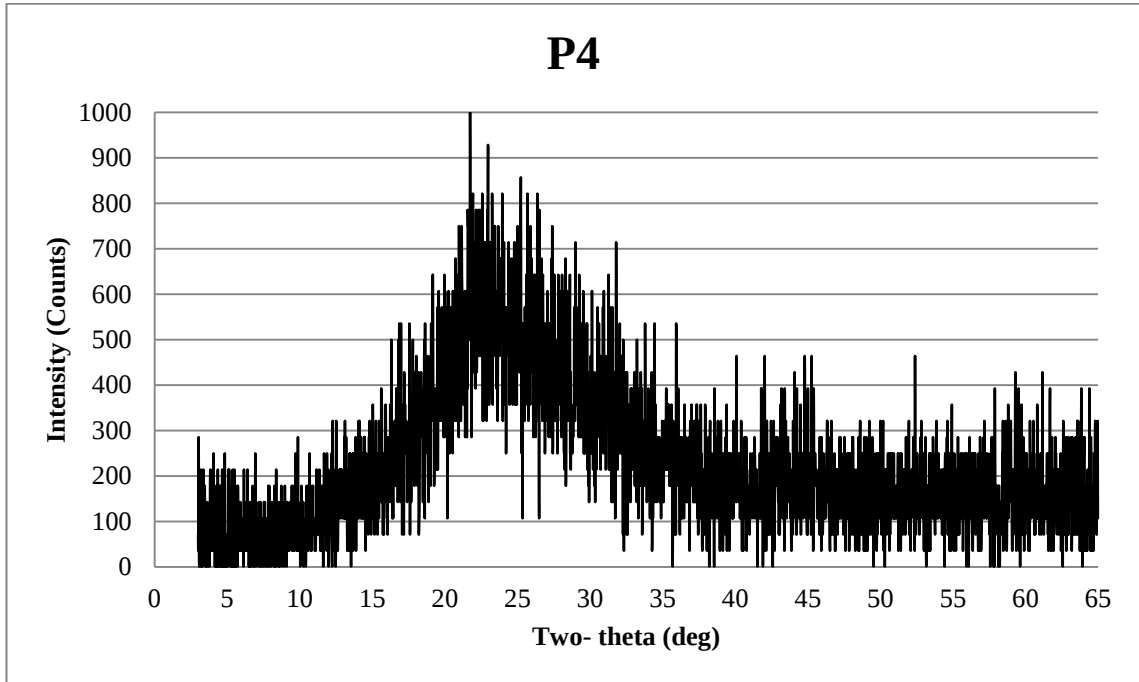
Şekil 4.7. P2 pomza örneğinin XRD deseni

(Değerlendirme: P2 pomza örneğinin XRD deseni hiçbir belirgin bir kırınım piki göstermesede, 5-35 derecelik açılar arasında daha belirgin düzeyde sivrilen desen tabanı amorf fazın yanı sıra bir miktar kristal alumino-silikat fazlarının varlığını göstermektedir).



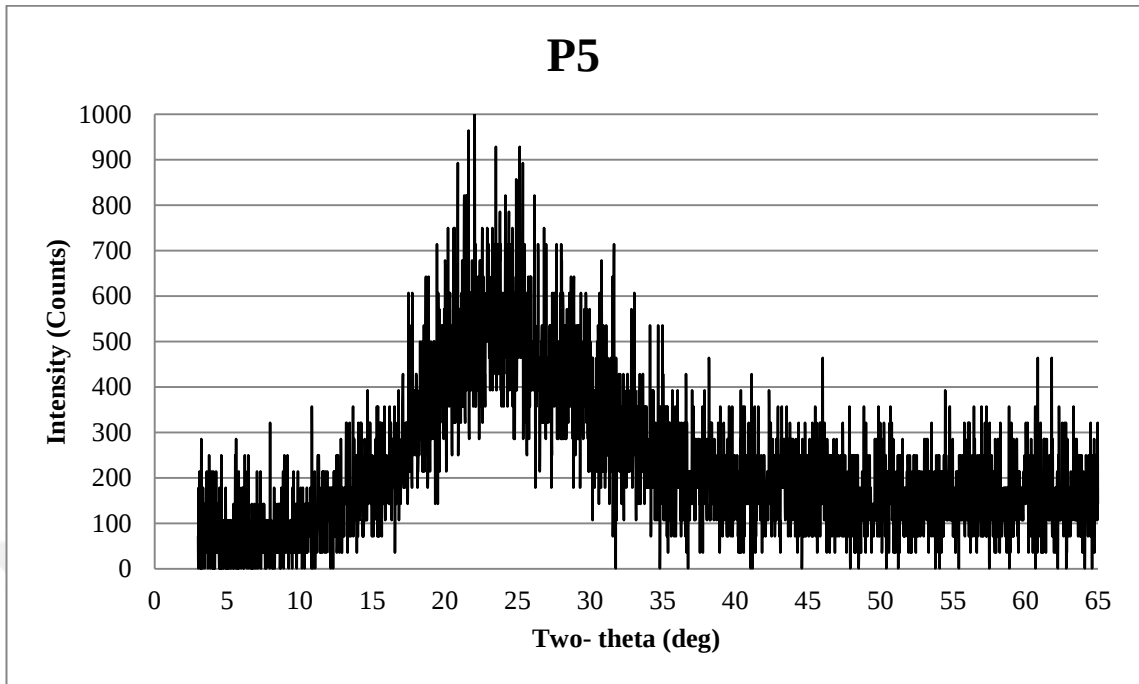
Şekil 4.8. P3 pomza örneğinin XRD deseni

(Değerlendirme: P3 pomza örneğinin XRD deseni hiçbir kırınım piki göstermediğinden tamamen amorf yapıdan oluşmakta olduğu, içeriğinde safsızlık teşkil edebilecek herhangi bir kristal faz yer almadığı ve tamamen saf pomza örneği teşkil ettiği gözlenmiştir).



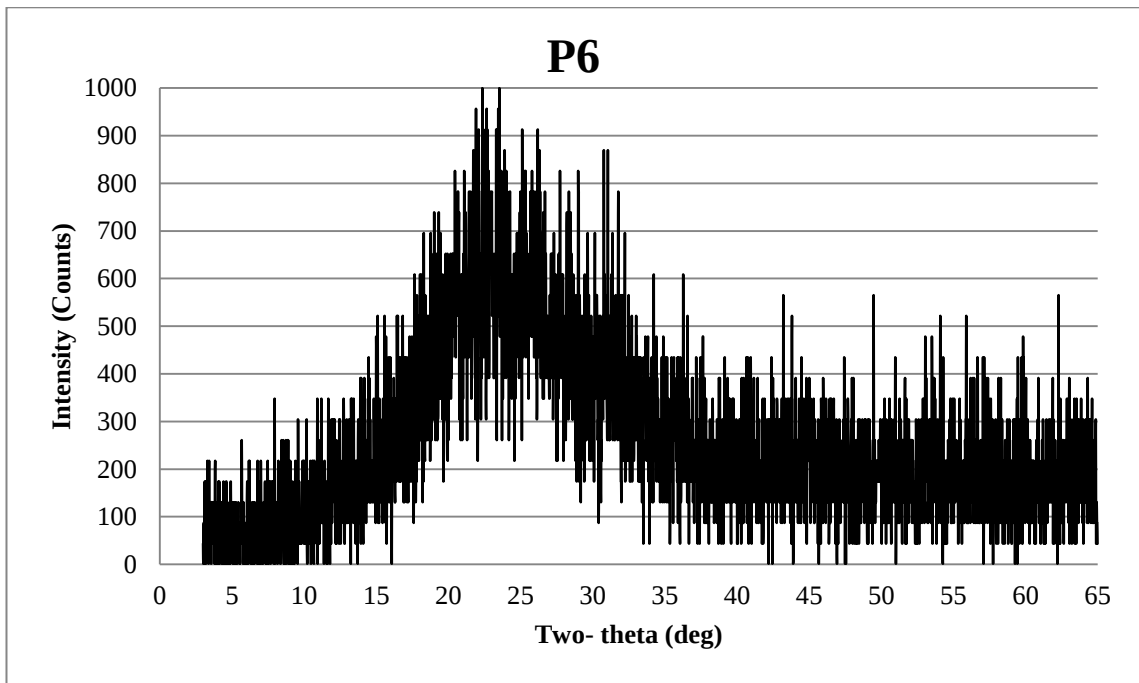
Şekil 4.9. P4 pomza örneğinin XRD deseni

(Değerlendirme: P4 pomza örneğinin XRD deseni hiçbir belirgin bir kırınım piki göstermesede 5-35 derecelik açılar arasında daha belirgin düzeyde sivrilen desen tabanı amorf fazın yanı sıra bir miktar kristal alumino-silikat fazlarının varlığını göstermektedir).



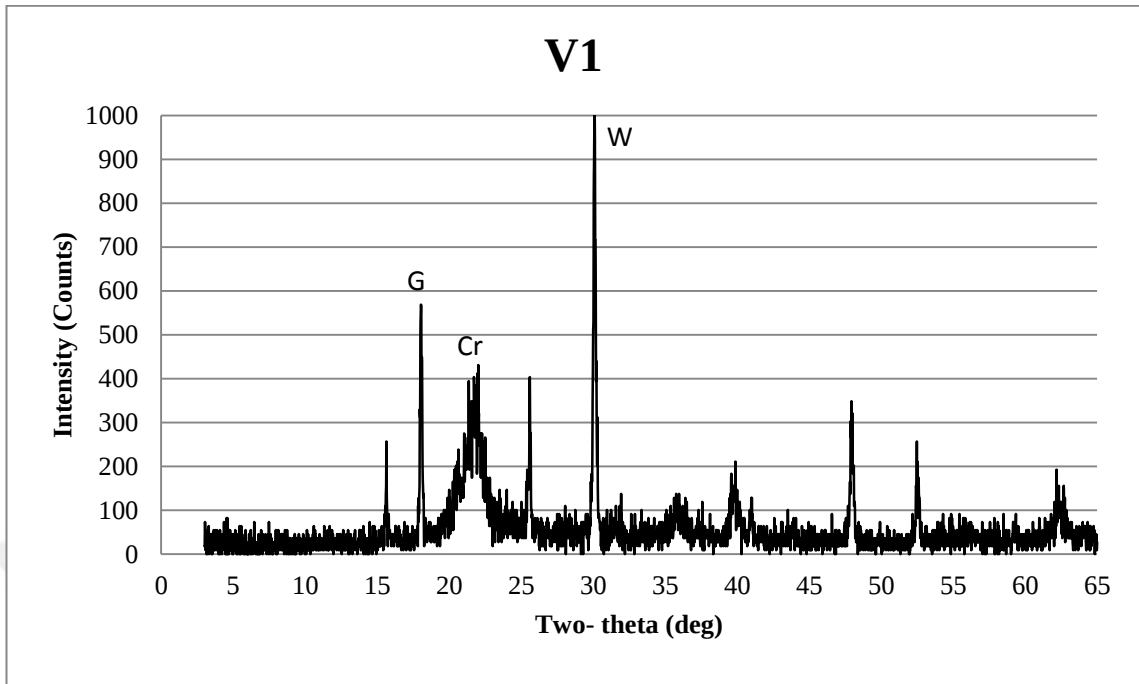
Şekil 4.10. P5 pomza örneğinin XRD deseni

(Değerlendirme: P5 pomza örneğinin XRD deseni hiçbir kırınım piki göstermediğinden tamamen amorf yapıdan oluşmakta olduğu, içeriğinde safsızlık teşkil edebilecek herhangi bir kristal faz yer almadığı ve tamamen saf pomza örneği teşkil ettiği gözlenmiştir).



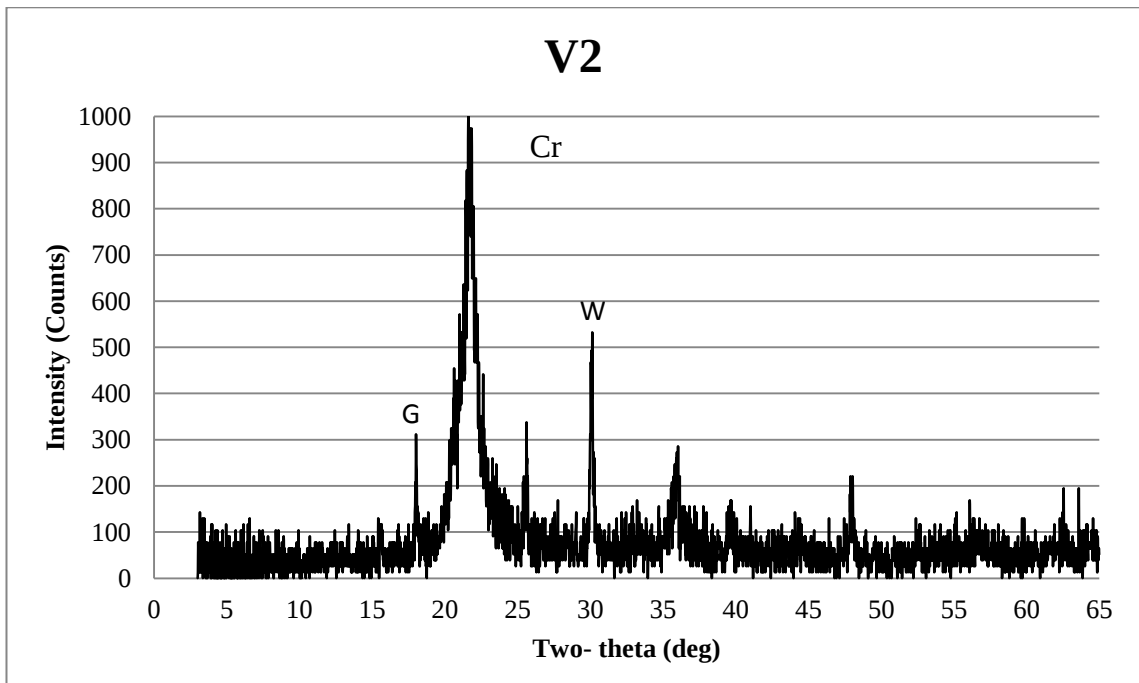
Şekil 4.11. P6 pomza örneğinin XRD deseni

(Değerlendirme: P6 pomza örneğinin XRD deseni hiçbir belirgin bir kırınım piki göstermese de 5-35 derecelik açılar arasında daha belirgin düzeyde sivrilen desen tabanı amorf fazın yanı sıra bir miktar kristal alumino-silikat fazının varlığını göstermektedir).



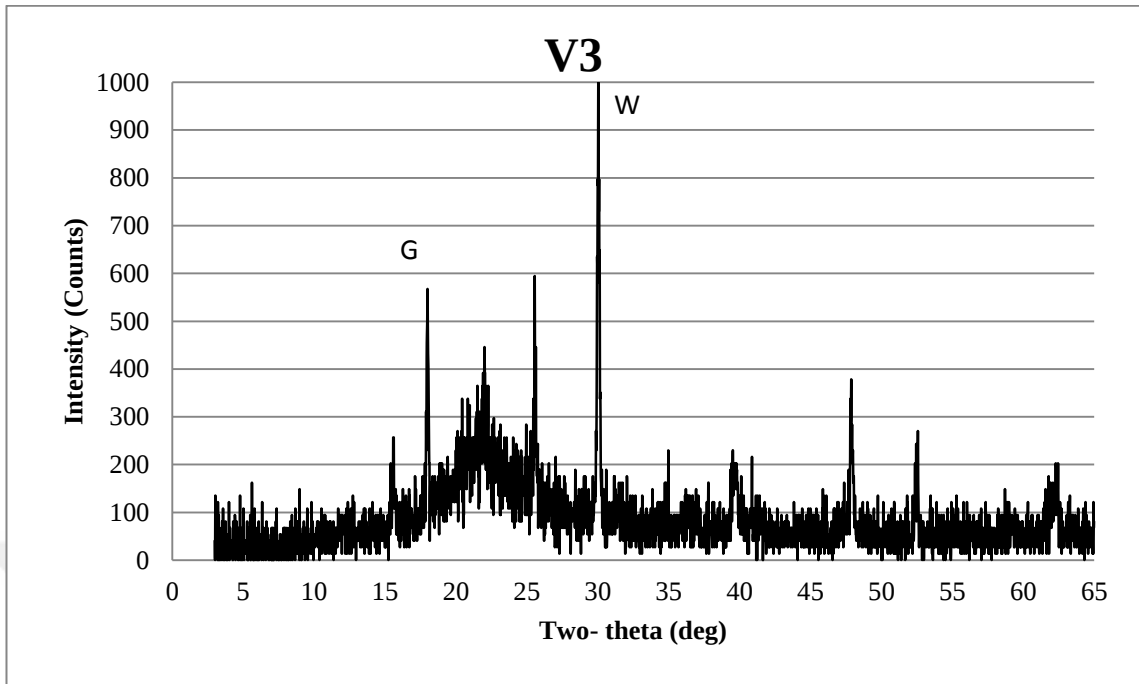
Şekil 4.12. V1 volkanik tuf örneği XRD deseni

(Cr: Kristobalit, W: Wollastonit, G: Gibsit Değerlendirme: V1 örneğinde bir Kalsiyum-Silikat minerali olan Wollastonit ile birlikte bir alüminyum minerali olan Gibsit ve bir silikat minerali olan Kristobalit kristal fazlar olarak gözlenmiştir. Belirgin bir amorf faz gözlenmemektedir.)



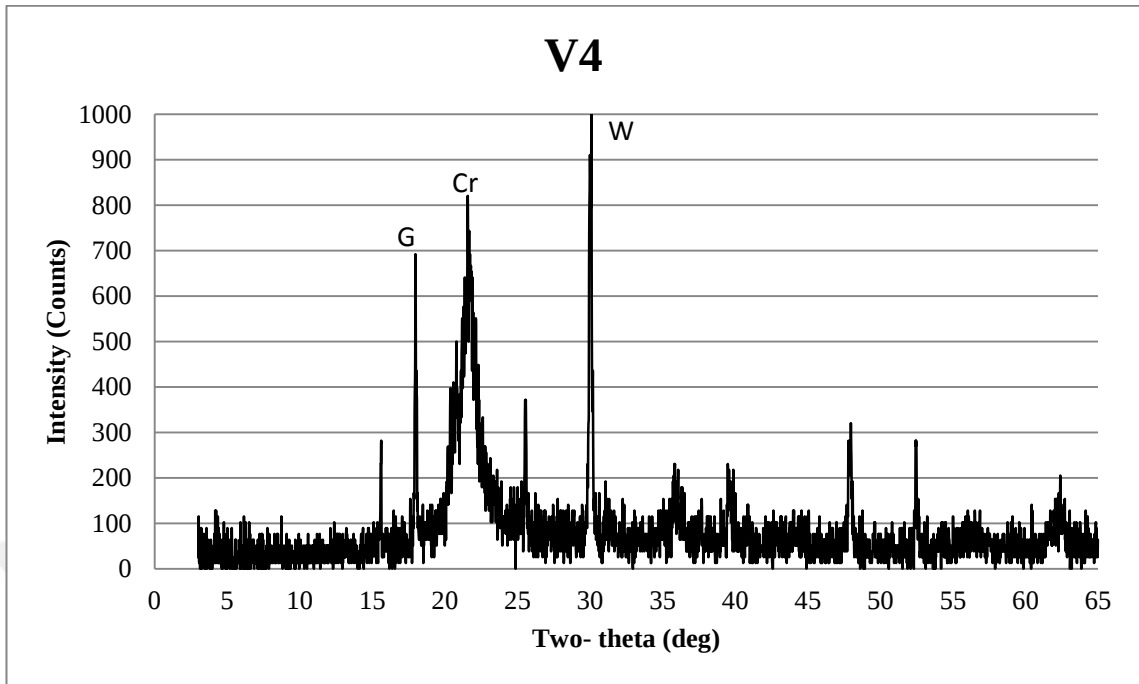
Şekil 4.13. V2 volkanik tuf örneği XRD deseni

(Cr: Kristobalit, W: Wollastonit, G: Gibsit Değerlendirme: V2 örneğinde bir Kalsiyum-Silikat minerali olan Wollastonit ile birlikte bir alüminyum minerali olan Gibsit ve bir silikat minerali olan Kristobalit kristal fazlar olarak gözlenmiştir. Belirgin bir amorf faz gözlenmemektedir.)



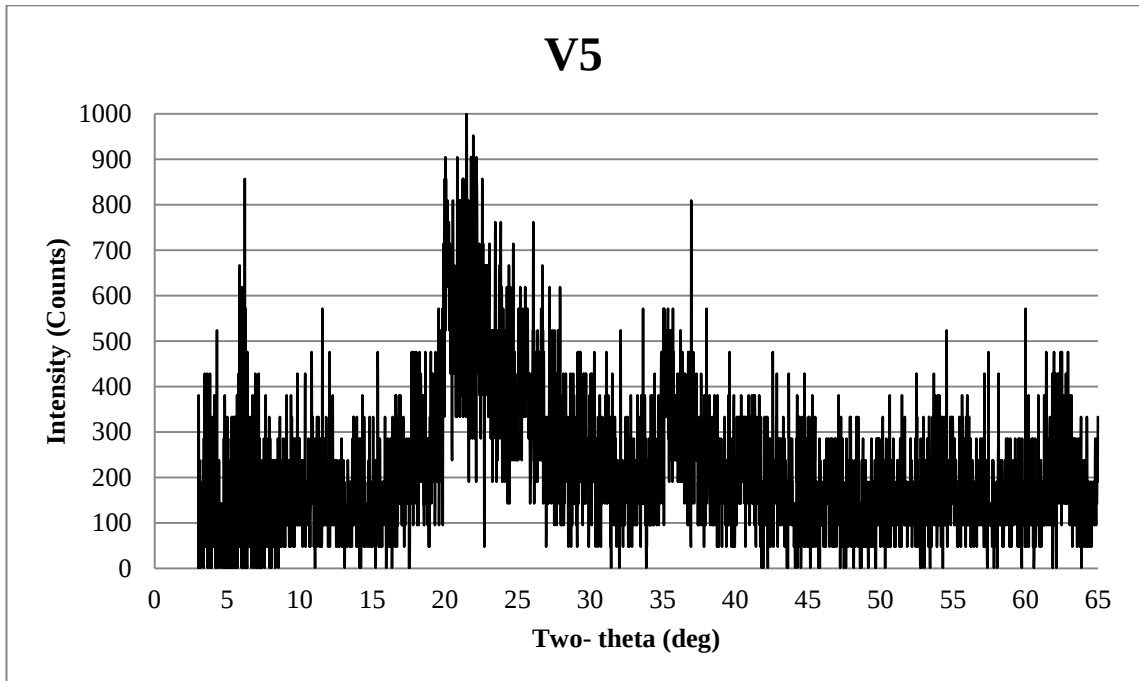
Şekil 4.14. V3 volkanik tuf örneği XRD deseni

(W: Wollastonit, G: Gibsit, Değerlendirme: V3 örneğinde bir Kalsiyum-Silikat minerali olan Wollastonitle birlikte bir alüminyum minerali olan Gibsit kristal fazlar olarak gözlenmiştir. Bunlarla birlikte 20-25 dereceler arasında yükselip alçalan desen tabanı amorf fazın da varlığına işaret etmektedir.)



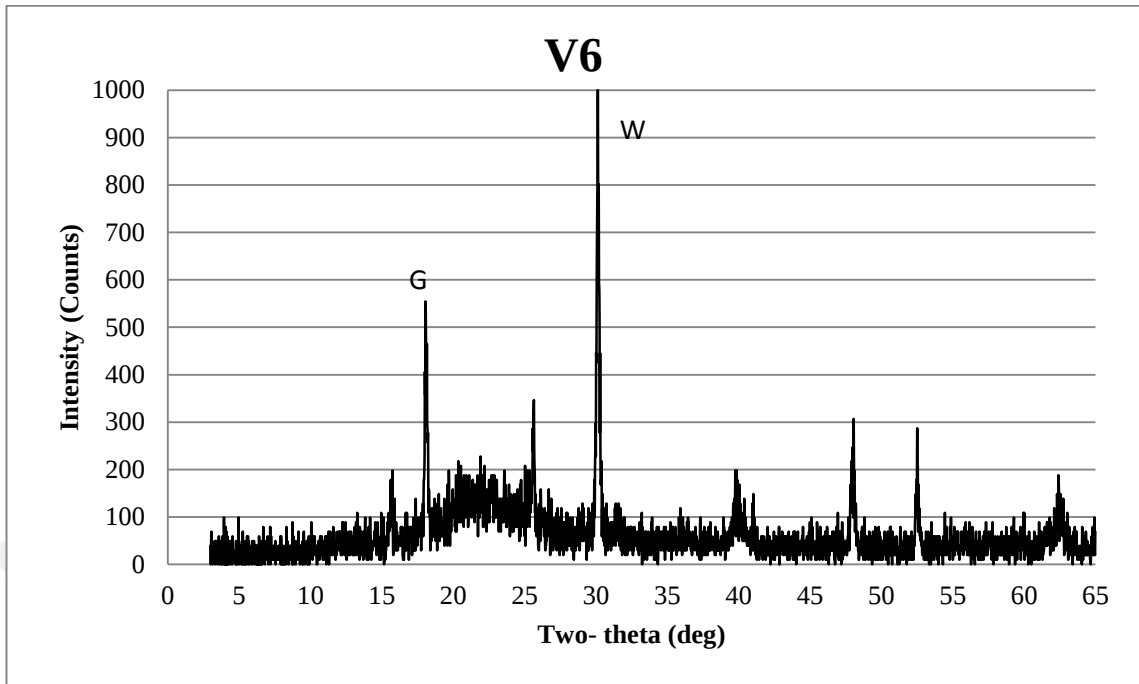
Şekil 4.15. V4 volkanik tuf örneği XRD deseni

(Cr: Kristobalit, W: Wollastonit, G: Gibsit **Değerlendirme:** V4 örneğinde bir Kalsiyum-Silikat minerali olan Wollastonit ile birlikte bir alüminyum minerali olan Gibsit ve bir silikat minerali olan Kristobalit kristal fazlar olarak gözlenmiştir. Belirgin bir amorf faz gözlenmemektedir.)



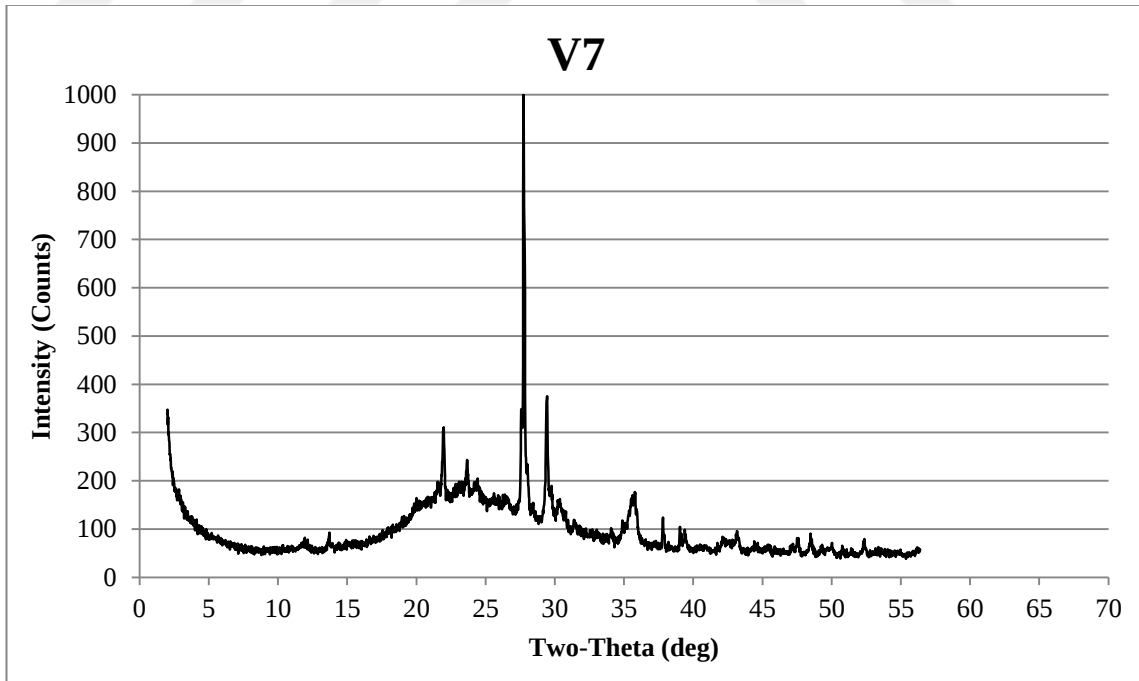
Şekil 4.16. V5 volkanik tuf örneği XRD deseni

(Değerlendirme: V5 örneğinin kristal bazı fazlar içerdiği seçilebilmekle birlikte, bundan daha baskın şekilde amorf fazlardan oluştuğu anlaşılmaktadır.)



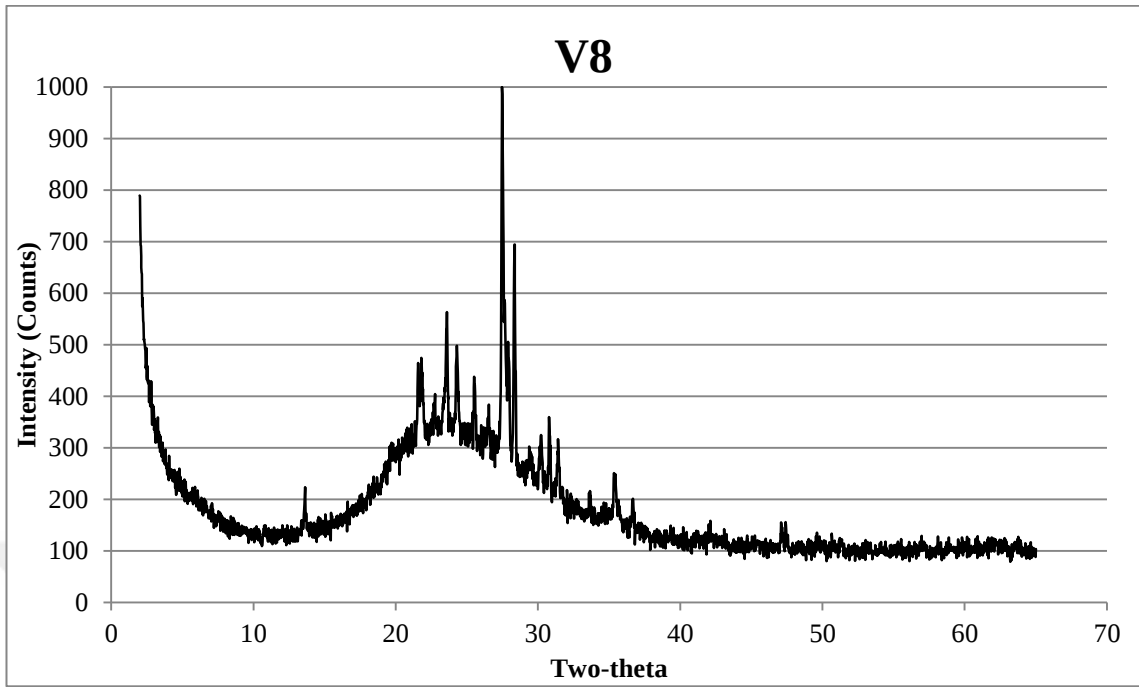
Şekil 4.17. V6 volkanik tüf örneği XRD deseni

(W: Wollastonit, G: Gibsit, Değerlendirme: V6 örneğinde bir Kalsiyum-Silikat minerali olan Wollastonit ile birlikte bir alüminyum minerali olan Gibsit kristal fazlar olarak gözlenmiştir. Bunlarla birlikte 20-25 dereceler arasında yükselip alçalan desen tabanı amorf fazın da varlığına işaret etmektedir.)



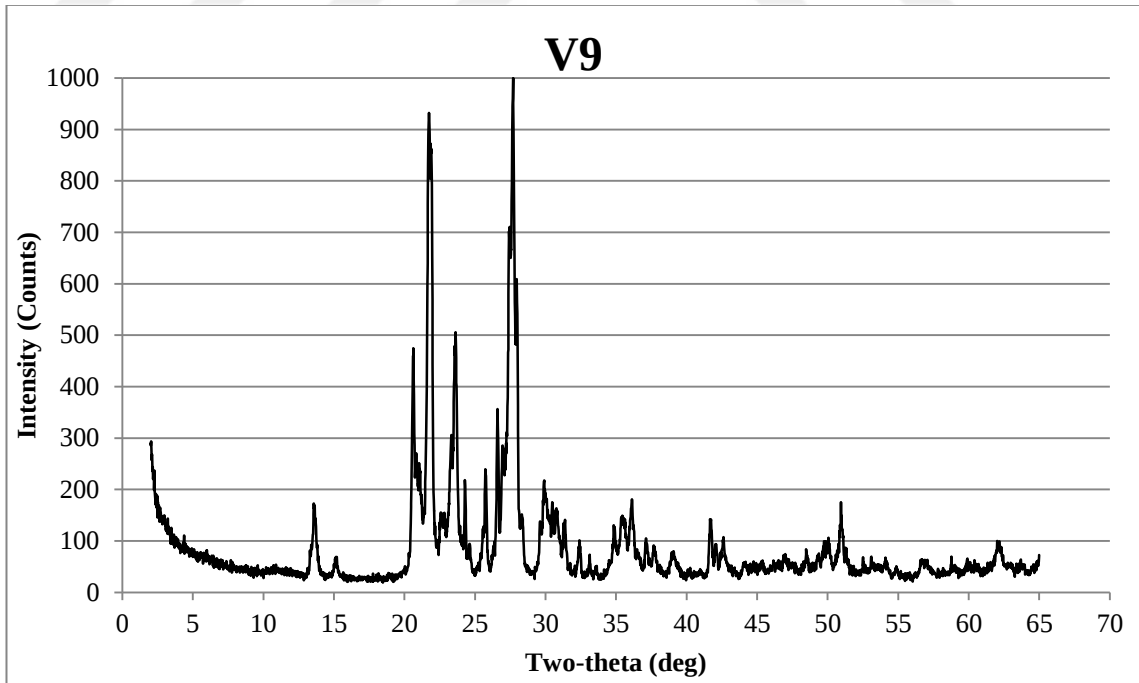
Şekil 4.18. V7 volkanik kayaç (ignimbirit) örneği XRD deseni

(Değerlendirme: V7 örneğinin bazı kristal fazlara birlikte 15-30 derece açıları arasında yükselip alçalan desen tabanından anlaşıldığı üzere belirgin miktarda amorf faz içerdiği gözlenmektedir.)



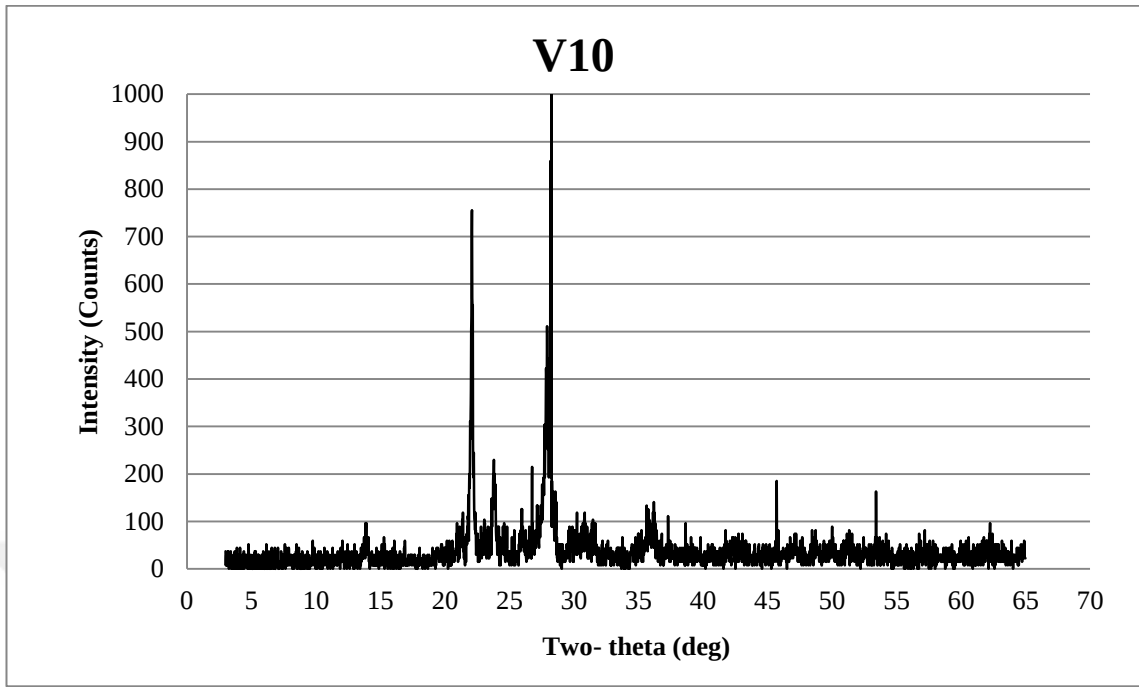
Şekil 4.19. V8 volkanik kayaç (ignimbirit) örneği XRD deseni

(Değerlendirme: V8 örneğinin son derece belirgin yükselip alçalan desen tabanından anlaşıldığı üzere, örneğin başlıca amorf fazlardan oluştuğu, bununla birlikte bazı kristal fazlarda içerdiği görülmektedir.)



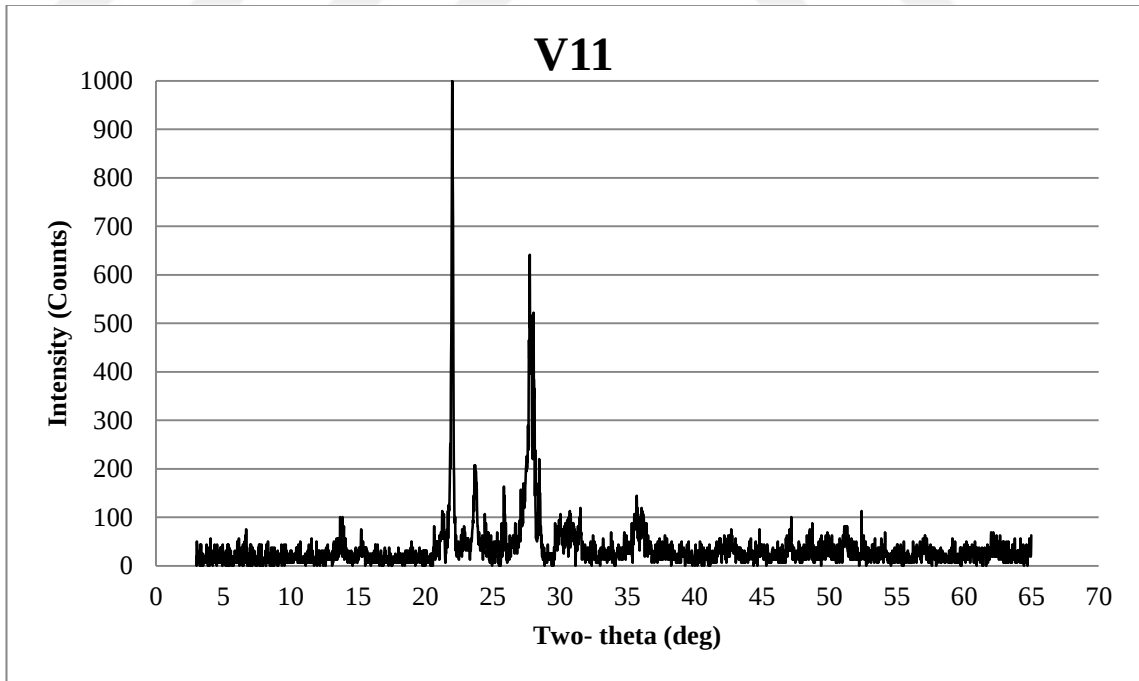
Şekil 4.20. V9 volkanik kayaç (ignimbirit) örneği XRD deseni

(Değerlendirme: V9 örneğinin tamamen kristal alumino-silikat fazlardan oluştuğu ve amorf faz içermediği görülmektedir.)



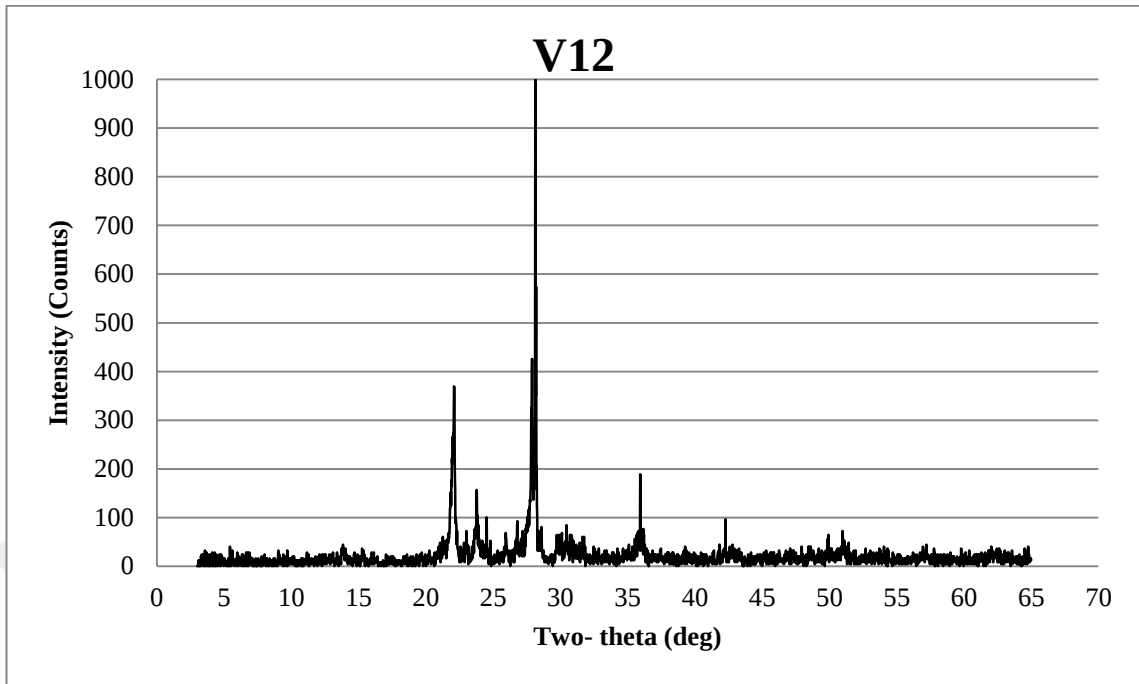
Şekil 4.21. V10 volkanik kayaç (ignimbirit) örneği XRD deseni

(Değerlendirme: V10 örneğinin tamamen kristal alumino-silikat fazlardan oluştuğu ve amorf faz içermediği görülmektedir.)



Şekil 4.22. V11 volkanik kayaç (ignimbirit) örneği XRD deseni

(Değerlendirme: V11 örneğinin tamamen kristal alumino-silikat fazlardan oluştuğu ve amorf faz içermediği görülmektedir.)



Şekil 4.23. V12 volkanik kayaç (ignimbirit) örneği XRD deseni

(Değerlendirme: V12 örneğinin tamamen kristal alumino-silikat fazlardan oluştuğu ve amorf faz içermediği görülmektedir.)

4.1.3. Çimento çalışmalarında kullanılacak örneklerin seçimi

Tez kapsamında değerlendirilen toplam 23 doğal mineral malzemenin kimyasal ve mineralojik içeriklerinin detaylı şekilde irdelenmesindeki temel amaç, tezin ileriki aşamalarında kullanılmak üzere üç temel sınıf malzemenin (**tamamen kristal yapılı, tamamen amorf yapılı, yarı amorf-yarı kristal yapılı**) her birinden karakteristik özellikleri mümkün olduğunca iyi düzeyde temsil edebilecek birer örneğin seçilmesidir.

Tamamen kristal yapılı doğal mineral malzemeleri temsilen irdelenen 5 farklı zeolit örneği (Z1-Z5) kendi arasında karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde aşağıda sonuçlara ulaşılmıştır;

- Örnekler benzer SiO_2 ve Al_2O_3 içeriğine ve benzer kristal suyu içeriğine (kızdırma kaybı değeri) sahiptirler
- Majör katyonların türü açısından birbirlerinden belirgin olarak ayrılmaktadırlar (Na, K veya Ca)
- Zeolitlerin hepsi açık biçimde klinoptilolit mineralinden oluşmaktadır.
- Hepsinde safsızlık olarak görece düşük miktarda Kuvars minerali bulunmaktadır.

- Z1, Z4 ve Z5’de XRD deseninde görülebilir düzeyde bir amorf faz yer almamaktadır.

Bu örnekler arasında XRD analizlerinde diğerlerinden daha belirgin bir kristal yapı gösteren ve tipik klinoptilolit yapısını yansıttığı olan **Z5** örneğinin, çalışmaların ilerleyen aşamalarında kullanılmak üzere seçilmesi uygun görülmüştür.

İdeal olarak tamamen amorf yapıda olmaları beklenen doğal mineral malzemeleri temsilen irdelenen 6 farklı pomza örneği (P1-P6) kendi arasında karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde özet olarak aşağıda sonuçlara ulaşılmıştır;

- Benzer miktarlarda SiO_2 ve Al_2O_3 içermektedirler,
- Na_2O ve K_2O içerikleri de büyük oranda benzemektedir.
- P1, P3 ve P5 örneklerinde kristal faz gözlenmemiş olup tamamen amorf camsı fazdan oluştuğu gözlenmektedir.

Bu sonuçlar ışığında çalışmanın ilerleyen aşamalarında P1, P3 ve P5 örnekleri arasından diğerlerine göre XRD deseninde daha amorf bir yapı sergileyen **P1** örneğinin kullanılmasının uygun olacağı değerlendirilmiştir.

Mineralojik yapısında hem amorf hem de kristal fazlar bulunduran volkanik tüf veya ignimbirit türü doğal malzemeleri temsilen irdelenen 12 farklı örnek (V1-V12) kendi arasında karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde özet olarak aşağıda sonuçlara ulaşılmıştır;

- V1-V6 arasındaki volkanik tüf örneklerin diğer ignimbirit türü örneklerden oldukça yüksek miktarlarda kükürt (S) içerdikleri ve buna bağlı olarak kızdırma kaybı (K.K) değerlerinin de diğerlerinden oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir.
- XRD analizlerine göre hem amorf hem de kristal fazları belirgin şekilde bir arada bulundurma açısından V3, V6, V7 ve V8 kodlu örneklerin ön plana çıktığı görülmektedir.
- V1-V6 arasındaki kükürt içeriği v kızdırma kaybı değerleri görece yüksek örnekler, geleneksel olarak kullanılan doğal puzolan kompozisyonu dışında ve ilgili doğal puzolan standartlarda belirtilen limit değerleri aşan bir kompozisyon sergilemektedir.

Bu sonuçlar ışığında çalışmanın ilerleyen aşamalarında kükürt (S) içeriği açısından standart dışı olarak nitelenebilen V3 örneğinin seçilerek kullanılması, literatüre özgün katkı sağlama açısından dikkat çekmektedir. Çimento hidratasyonu açısından etrenjit oluşumu ve sertleşmiş sistemde genleşmelere sebep olma potansiyelinden dolayı çimento sistemlerinde kükürt içeriği istenmemektedir.

Öte yandan doğal puzolanların toplam kimyasal kompozisyonlarında yer alan alkalilerin (Na_2O , K_2O) bir bölümünün çözünebilir olduğu ve geri kalanın doğal puzolanlardaki kristal yapılar içerisinde çözünmez durumda kalıp çimento kimyası açısından zararsız nitelikte olabileceği bilinmektedir [ASTM C 311]. Buradan bir benzetimle toplam kimyasal kompozisyonda yer alan kükürtün hidratasyon sırasında çözünebilen bir yapıda olup olmadığı ve dolayısıyla etrenjit oluşumu açısından zarar teşkil edip etmeyeceği bilimsel açıdan sorgulanabilir bir durum teşkil etmektedir.

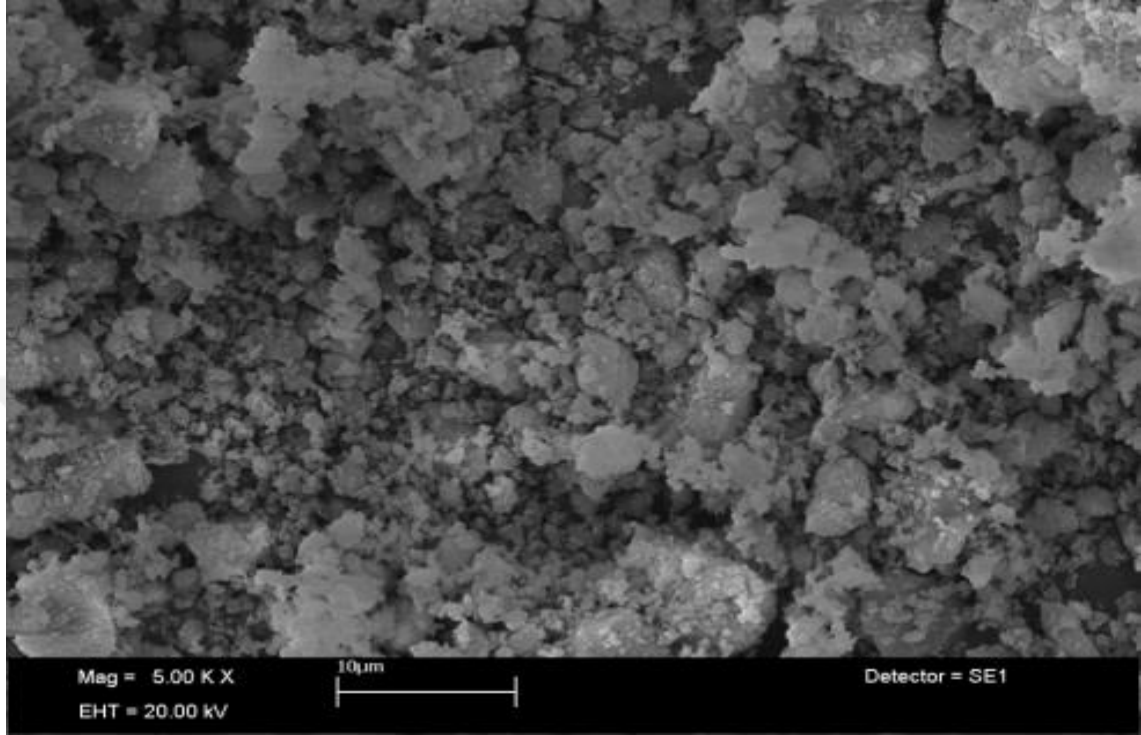
Yüksek kükürt içeriğinin uçucu küllerde kabul edilemez bir sorun teşkil ettiği ve bu durumun uçucu külün ısıtma işlem sonucunda ortaya çıkan ve böylece kimyasal yapıda yer alan kükürtün reaktivite kazanmasıyla ilişkili olduğu bilinmektedir. Ancak literatürde normalden yüksek miktarlarda kükürt içeren doğal puzolanlarla ilgili bir çalışmaya rastlanmamaktadır.

Sonuç itibarıyla tez kapsamında nanotaniclerin yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimento sistemlerinin özellikleri üzerindeki etkileri incelenirken, aynı zamanda literatürde yer alan bir boşluğu doldurma potansiyeli taşımasından dolayı, orta düzeyde kükürt içeriğine sahip (Tablo 4.3.) V3 örneğinin seçilerek kullanılması uygun bulunmuştur.

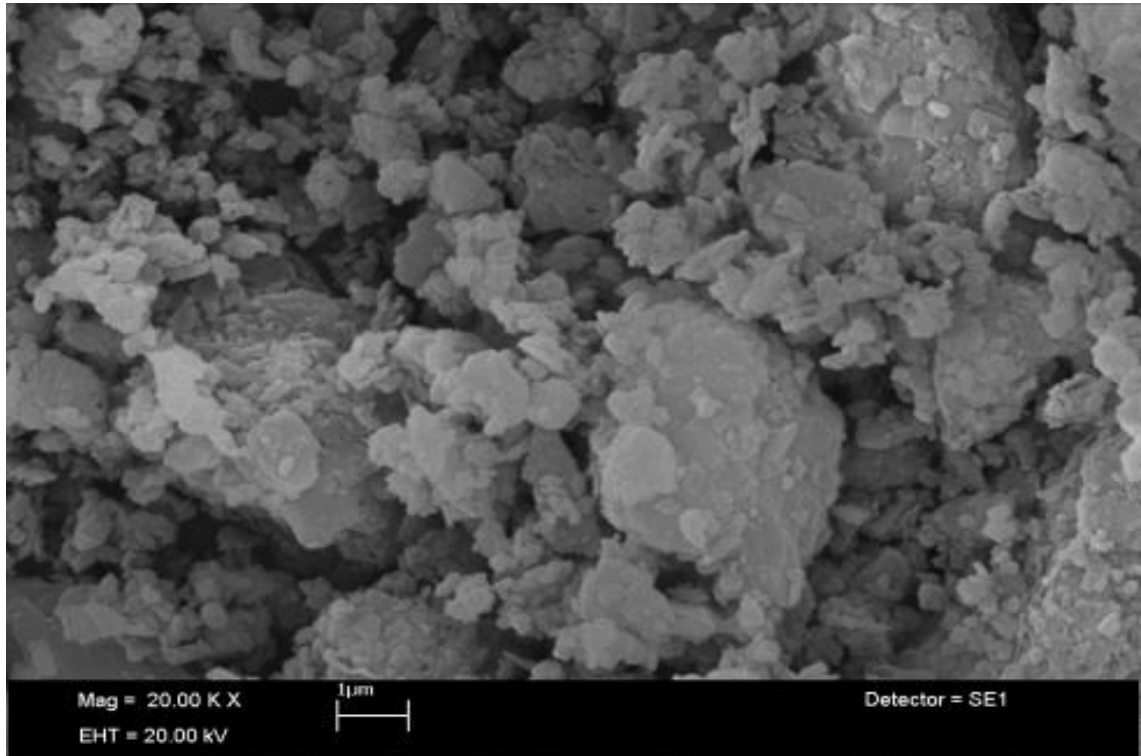
4.1.4. Doğal Puzolanların Morfolojik Özellikleri ve Özgül Yüzey Alanları

Çalışmaların bu aşamasından sonraki bölümleri seçilen doğal puzolanlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda seçilen doğal puzolanların mikro morfolojik özellikleri elektron mikroskobu altında incelenmiş ve elde edilen görüntüler Zeolit (Z), Pomza (P) ve Volkanik tüf (V) örnekleri için sırasıyla Şekil 4.23 -Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de verilmiştir. SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi Z ve V’nin P’ye göre tanecik yüzey morfolojisinin daha gözenekli ve düzensiz olduğu, Pomza taneciklerinin ise tamamen camsı bir yüzey karakterine sahip olduğu, bu durumun Tablo 4.4’de verilen BET yüzey alanı değerlerindeki büyük farklılıkların sebebi olduğu anlaşılmaktadır.

Zeolitin diğerklerine göre oldukça yüksek olan BEY yüzey alanı değeri, ayrıca zeolitin üç boyutlu kafes şeklindeki kristal yapısıyla ilişkilidir.

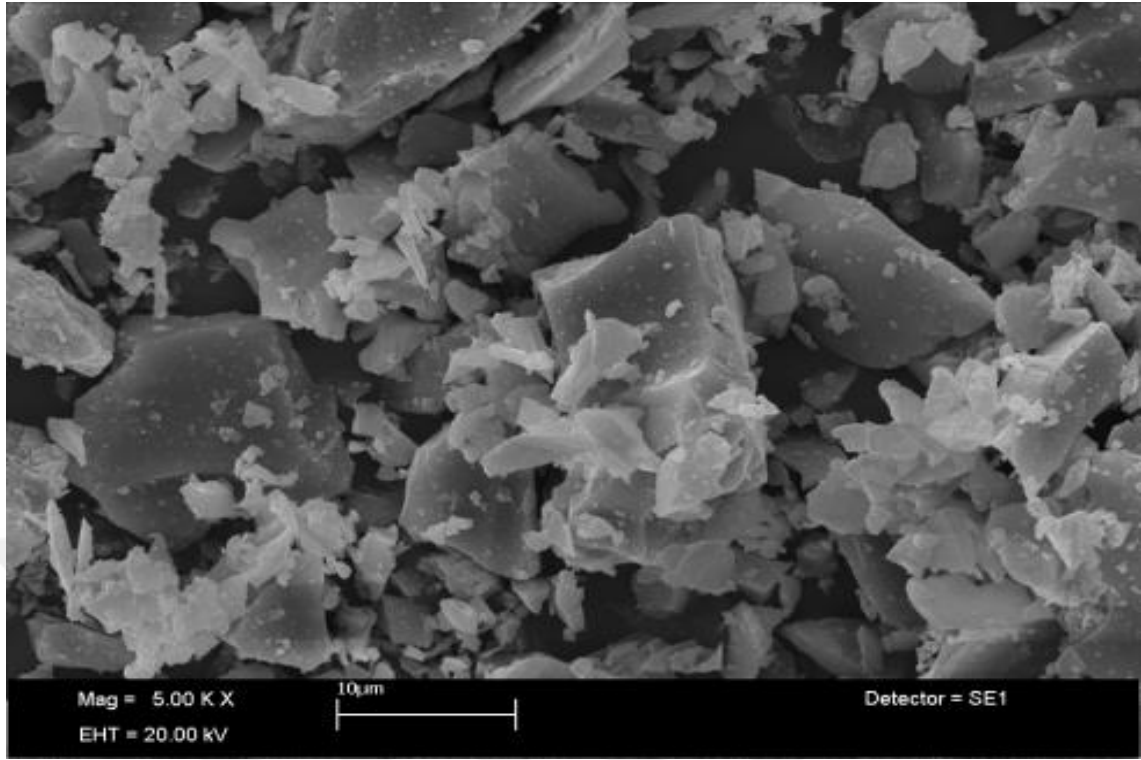


(a) Zeolitin (Z) SEM görüntüsü (x5000 büyütme)

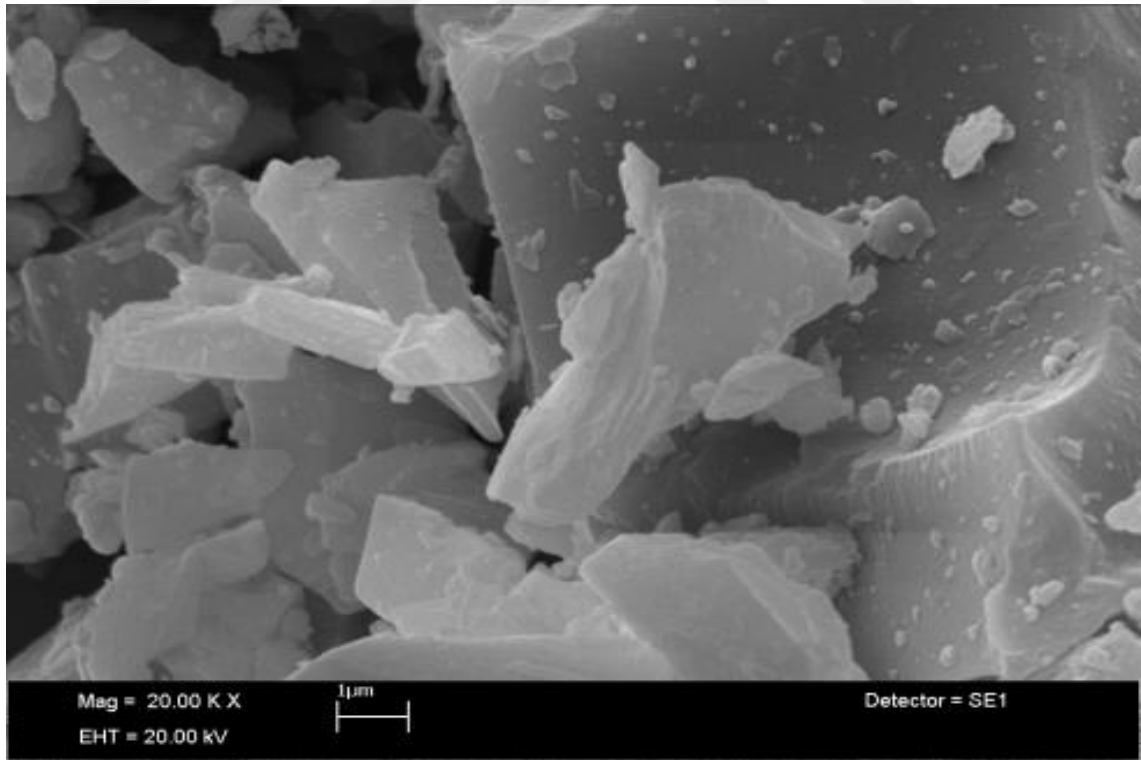


(b) Zeolitin (Z) SEM görüntüsü (x20000 büyütme)

Şekil 4.24. Zeolitin (Z) SEM görüntüleri

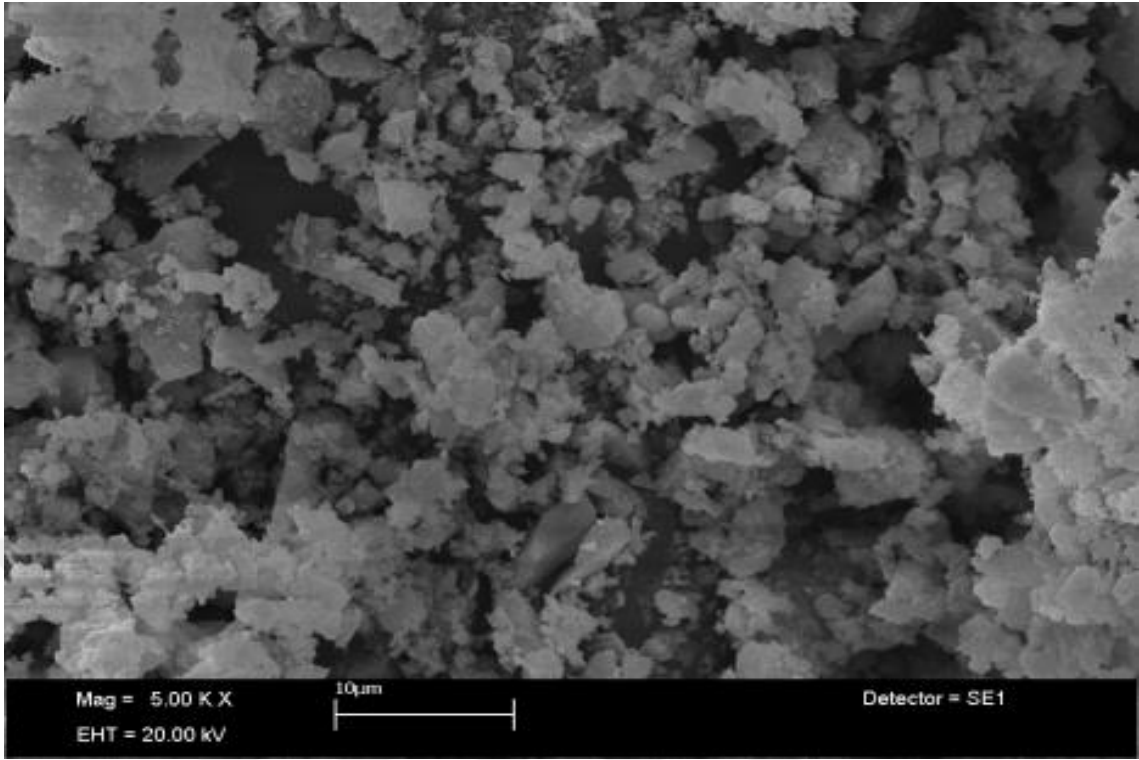


(a) Pomzanın (P) SEM görüntüsü (x5.000 büyütme)

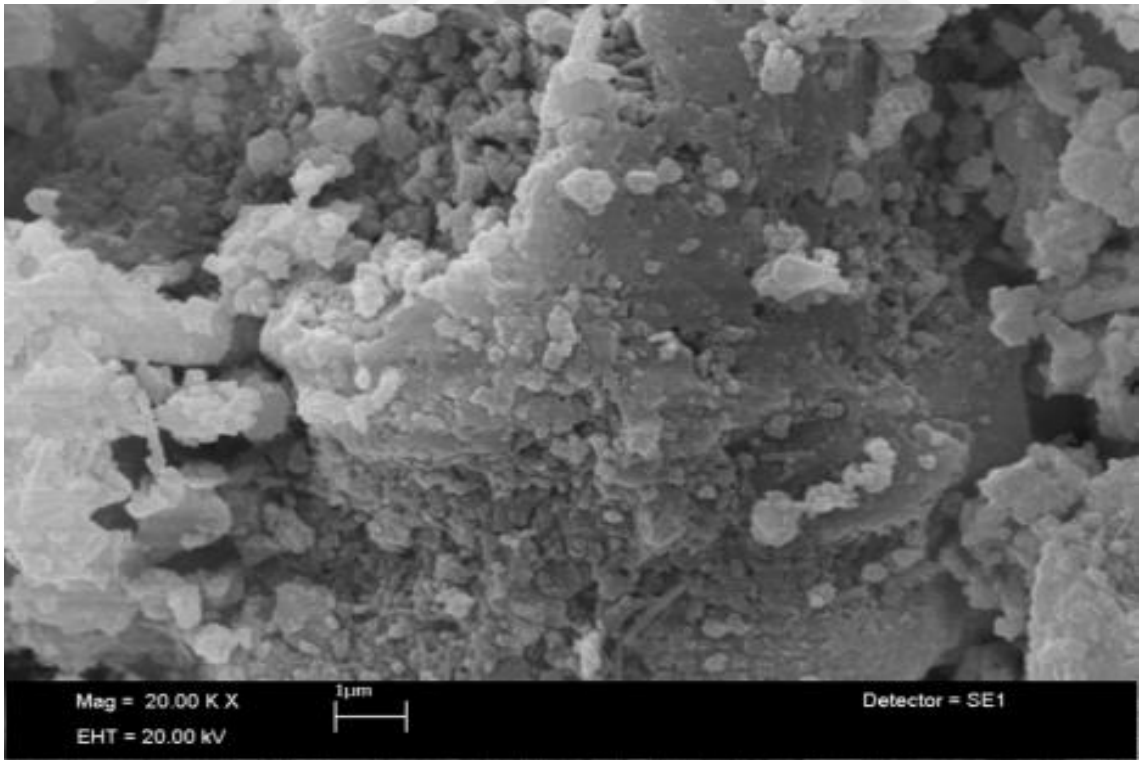


(b) Pomzanın (P) SEM görüntüsü (x20.000 büyütme)

Şekil 4.25. Pomzanın (P) SEM görüntüleri



(a) Volkanik tüf  n (V) SEM görüntüsü (x5.000 büyütme)



(b) Volkanik tüf  n (V) SEM görüntüsü (x20.000 büyütme)

Şekil 4.26. Volkanik tüf  n (V) SEM görüntüleri

Tablo 4.4. İnce öğütülmüş doğal puzolanların BET yüzey alanları

Malzeme	BET Yüzey Alanı, m ² /g
Z	15.55
P	1.50
V	7.16

4.2. Nanotaneciklerin Karakterizasyonu

4.2.1. Nanotaneciklerin Kimyasal Kompozisyon ve XRD Analizleri

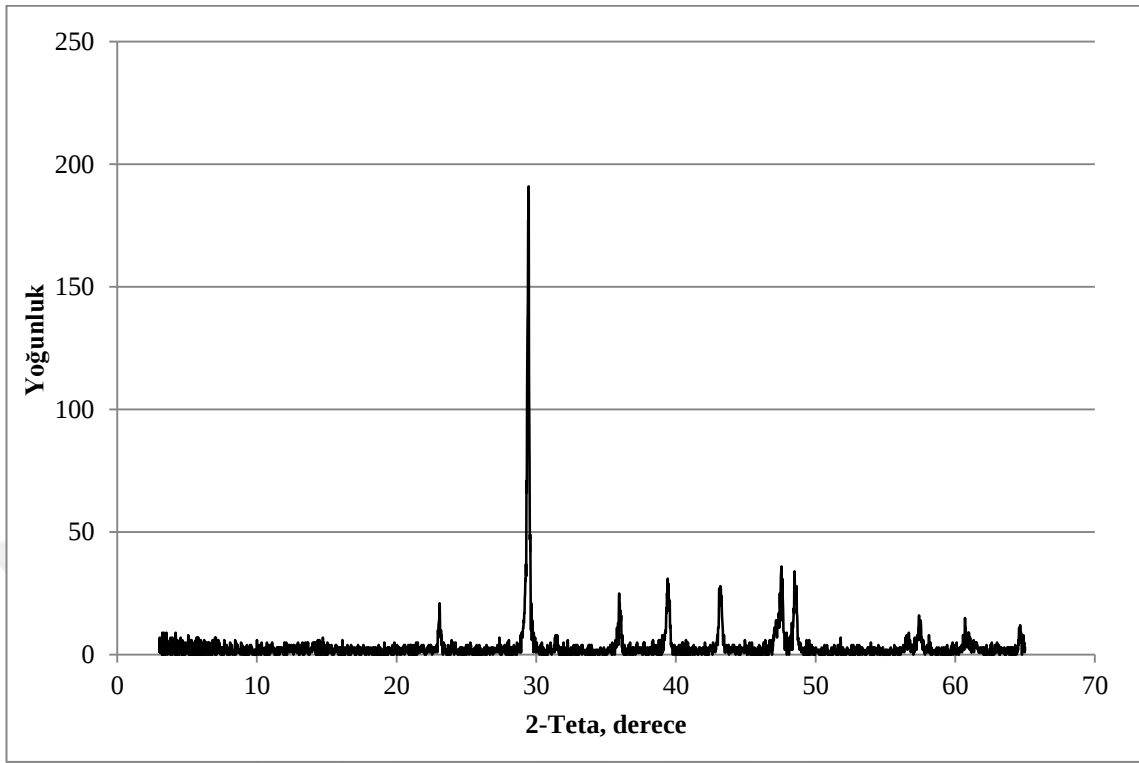
Tezde kullanılan nano-CaCO₃ ve nano-SiO₂ iki farklı nanotaneciğin (NC ve NS) XRF yöntemiyle tespit edilen kimyasal kompozisyonları Tablo 4.5 'de gösterilmiştir. Nanotaneciklerin %99'un üzerinde bir saflığa sahip olduğu, bununla birlikte %1'in altında Al₂O₃ ve Fe₂O₃ gibi safsızlıklar içerdiği gözlenmiştir.

Tablo 4.5. Nanotaneciklerin kimyasal kompozisyonu

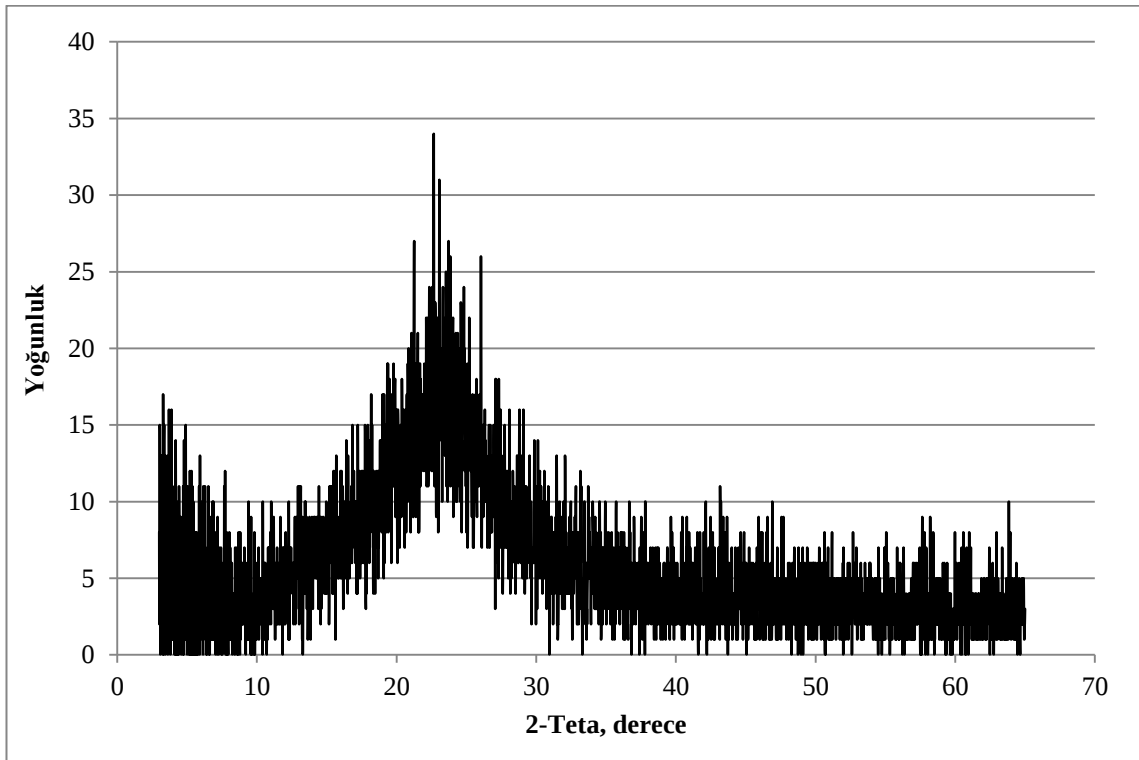
Bileşen	Oksit Kompozisyonu, %	
	NC	NS
SiO ₂	0.24	99.49
Al ₂ O ₃	0.08	0.09
Fe ₂ O ₃	0.05	0.02
MgO	0.32	-
CaO	98.94	0.12
Na ₂ O	0.06	0.03
K ₂ O	-	0.01
TiO ₂	-	0.06
P ₂ O ₅	-	0.02
Cr ₂ O ₃	-	0.01
K,K* (1000°C)	0.1	0.1

K.K: Kızdırma kaybı

NC ve NS'nin mineralojik kompozisyonlarının incelenmesi yapılan tespit edilen XRD desenleri sırasıyla Şekil 4. 27. ve Şekil 4. 28.'de verilmiştir. NC'nin XRD deseninden mineral bileşiminde kalsit bulunduğu bunun dışında amorf bir fazın görünmediği gözlenmiştir. Öte yandan NS'nin ise (Şekil 4.28) sadece amorf fazdan oluştuğu (yükselip alçalan desen arka planı), kristal bir fazın bulunmadığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.27. NC'nin XRD deseni



Şekil 4.28. NS'nin XRD deseni

4.2.2. Nanotaneciklerin Boyut Dağılımları, Morfolojik Özellikleri ve Özgül Yüzey Alanları

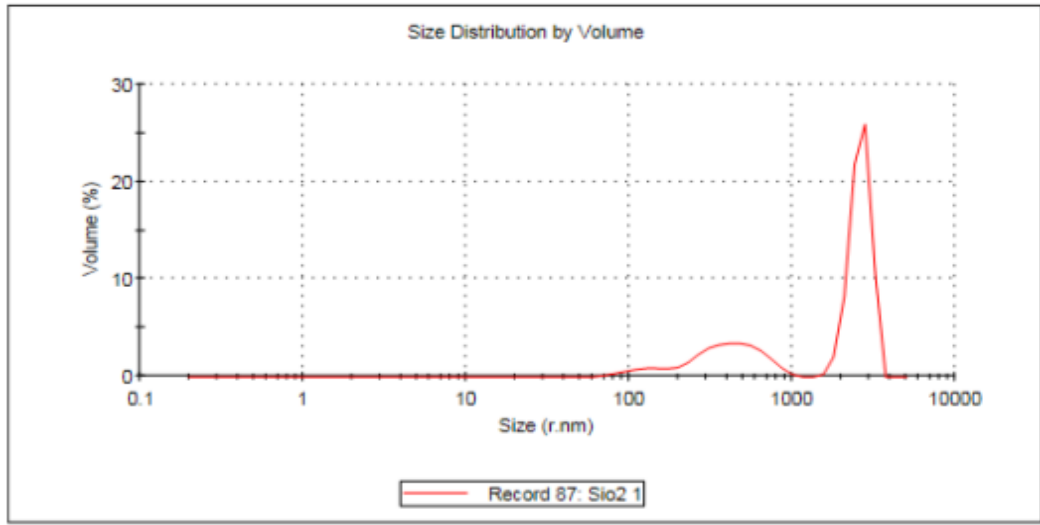
Nano CaCO_3 ve nano SiO_2 taneciklerinin Mg Sky 608 kimyasalı ve ultrasonikasyon sürelerinde nano-sizer ile ölçülen ortalama tane boyutları sırasıyla Tablo 4. 6. ve Tablo 4. 7. de verilmiştir. Tablolarda belirtilen değerde en iyi dağılımın Mg Sky 608 akışkanlaştırıcısı ile 7 dakikalık ultrasonikasyon uygulamasıyla elde edildiği görülmektedir. Uzun süreli ultrasonikasyon uygulamasının nano taneciklerde tekrardan topaklanmaya neden olduğu görülmektedir. (Şekil 4.28 ve Şekil 4.29).

Tablo 4.6. CaCO_3 nanotaneciklerinin MG Sky 608 ve ultrasonikasyon sürelerinde nano sizer ile ölçülen ortalama tane boyutları

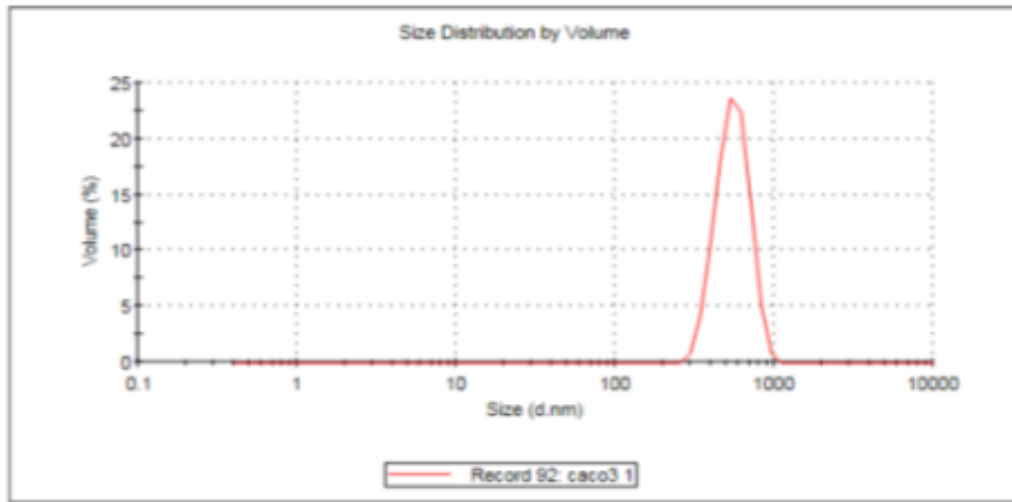
Akışkanlaştırıcı adı	Ultrasonik karıştırma süresi	Nanotanecik ortalama boyutu(nm)
MG Sky 608	7 dk	510
	15 dk	1483

Tablo 4.7. SiO_2 nanotaneciklerinin MG Sky 608 ve ultrasonikasyon sürelerinde nano sizer ile ölçülen ortalama tane boyutları

Akışkanlaştırıcı adı	Ultrasonik karıştırma süresi	Nanotanecik ortalama boyutu(nm)
MG Sky 608	7 dk	287
	15 dk	400

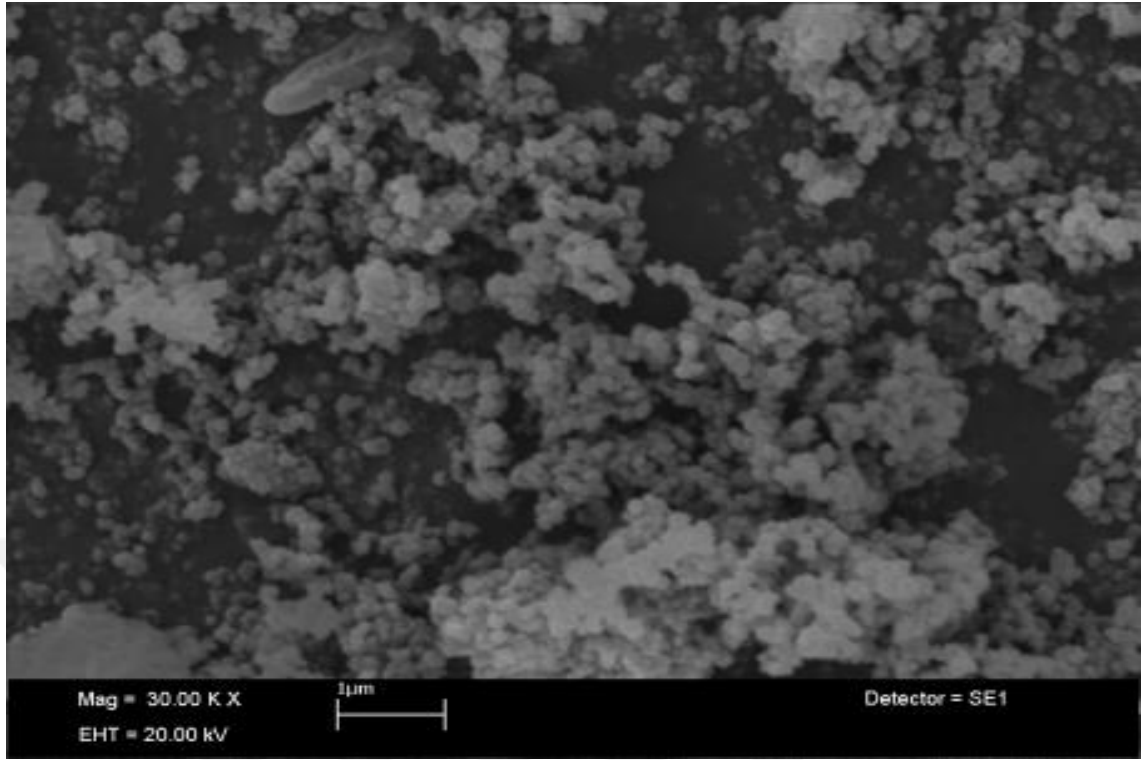


Şekil 4.29. 7 dk ultrasonicator uygulamalı, 1 gr SiO₂, 1 gr akışkanlaştırıcı, 100 ml su

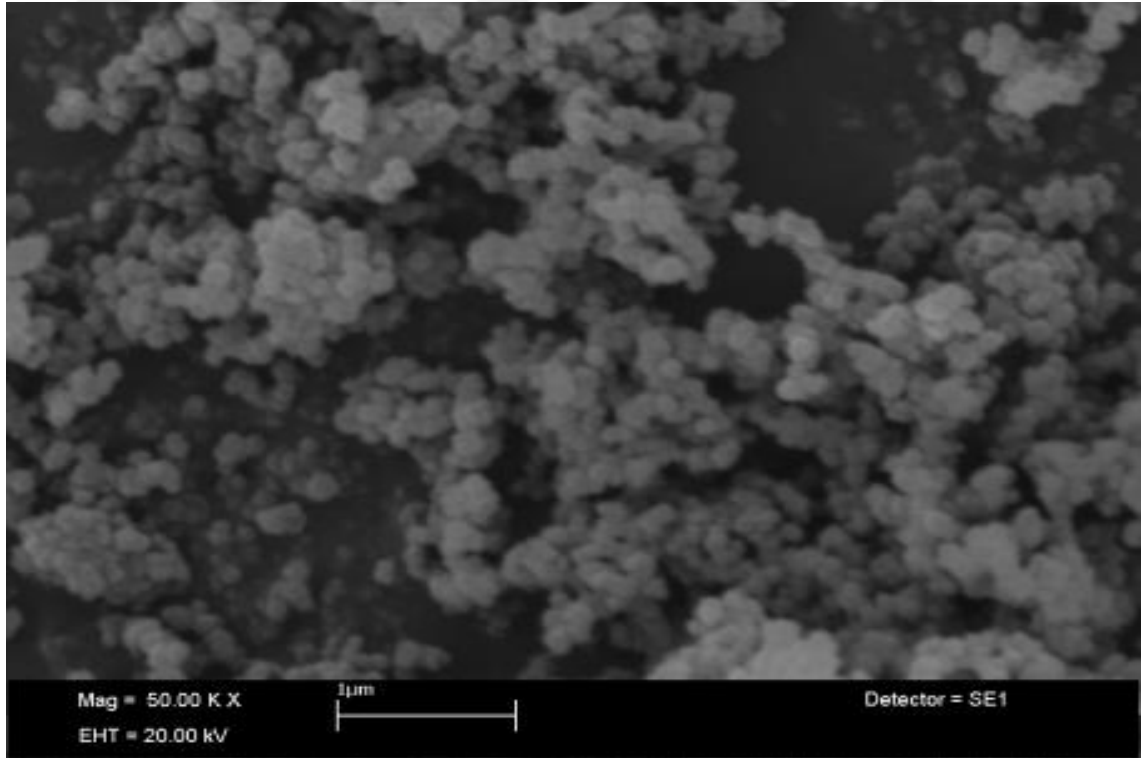


Şekil 4.30. 7 dk ultrasonicator uygulamalı, 1 gr CaCO₃, 1 gr akışkanlaştırıcı, 100 ml su

Nanotaneceklerin morfolojisi SEM görüntüleme yoluyla gözlenmiş ve elde edilen görüntüler NC ve NS için sırasıyla Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de verilmiştir. Kristal yapıda oldukları XRD analizleriyle gözlenen NC’nin, amorf NS taneciklerine göre oldukça düzgün ve küresel şekilli olduğu ve daha az küçük aglomerasyonlar (topaklar) oluşturduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte NS’nin daha küçük tane boyutlarına sahip olduğu bu durumunda topaklanma eğilimini artırdığı anlaşılmaktadır. NC’nin kristal yapılı, düzgün şekilli ve daha büyük taneli oluşunun bir sonucu olarak BET yüzey alanının NS’ye göre oldukça düşük olduğu Tablo 4.7’de verilen sonuçlardan anlaşılmıştır.

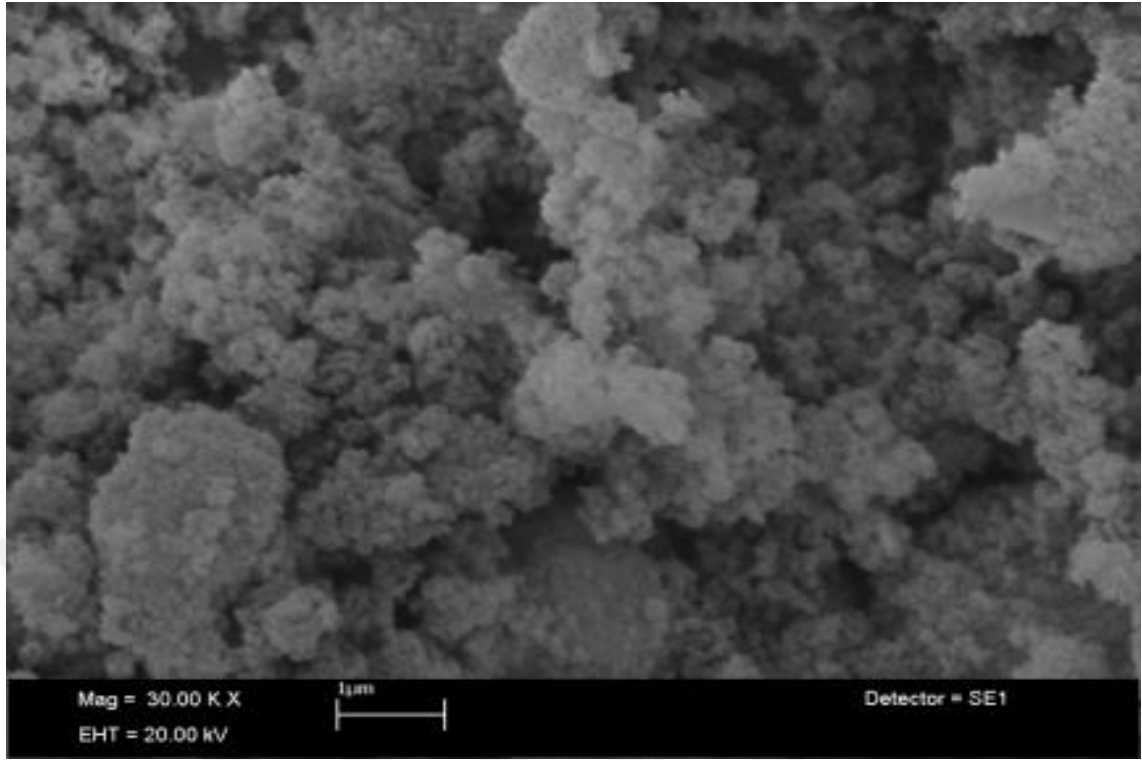


a) x30000 büyütme

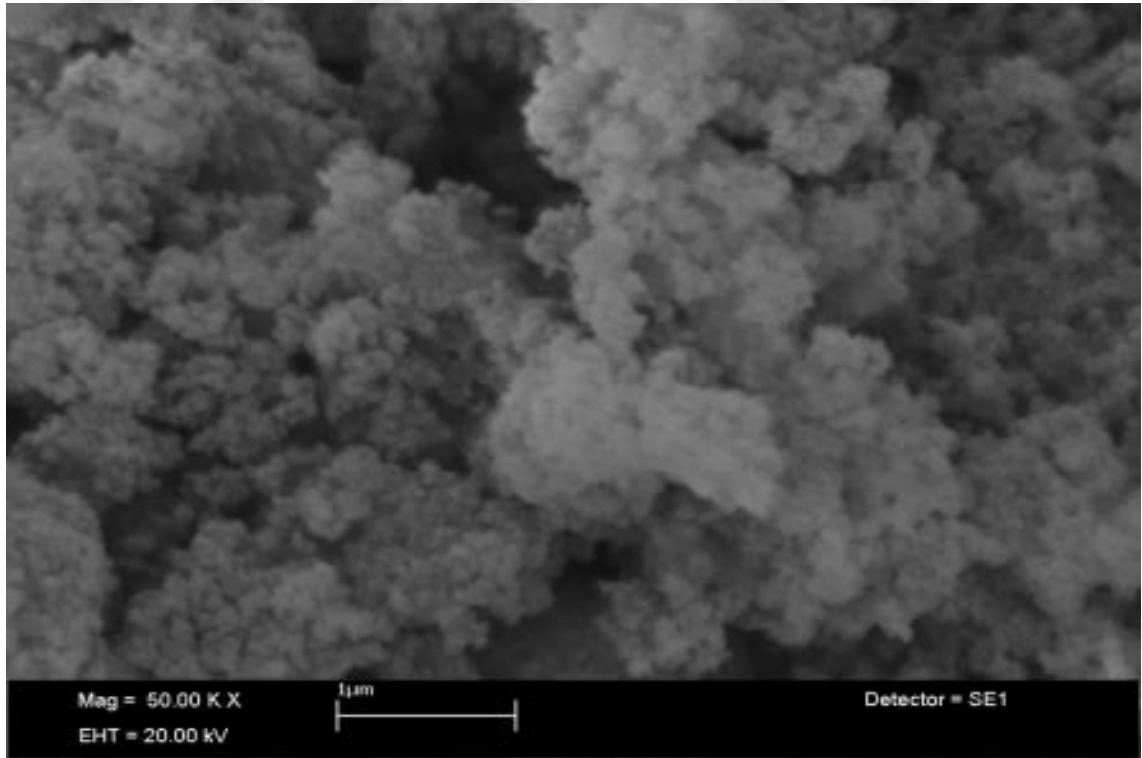


b) x50000 büyütme

Şekil 4.31. CaCO₃ nanotanciklerinin (NC) SEM görünümüleri



(a) X30000 büyütme



(b) X50000 büyütme

Şekil 4.32. SiO₂ nanotaneciklerinin (NS) SEM görüntüleri

Tablo 4.8. Nanotaneciklerin BET Yüzey Alanları

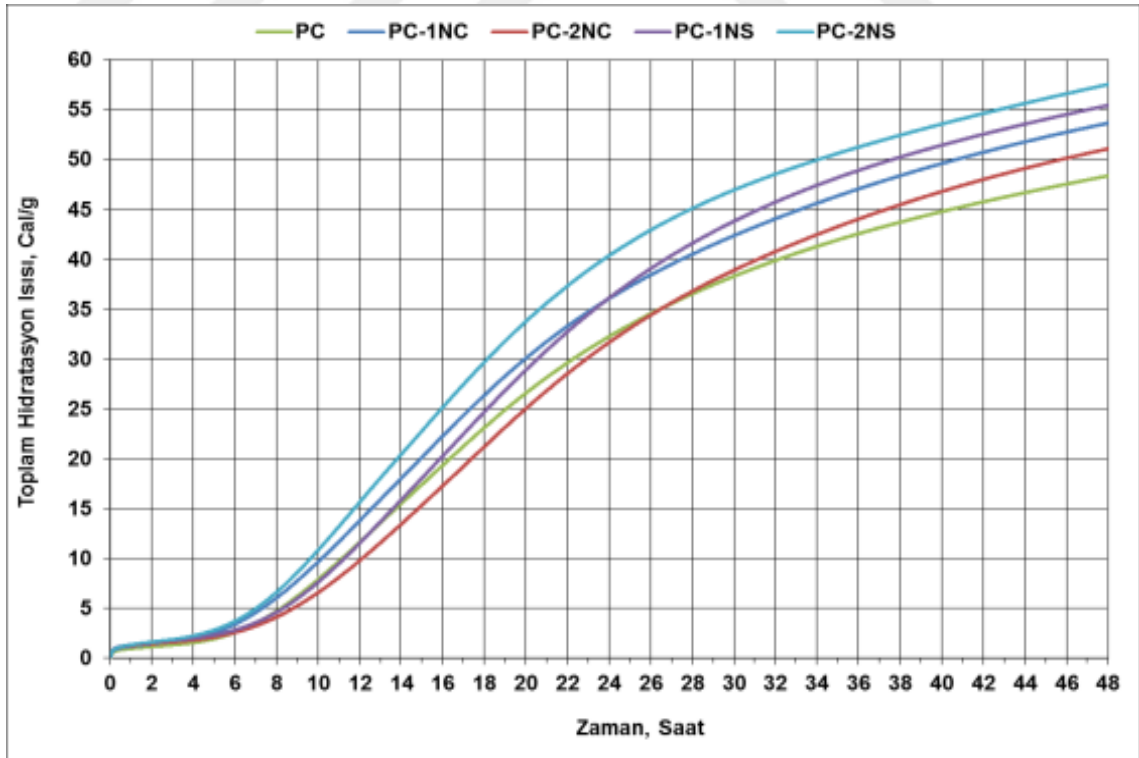
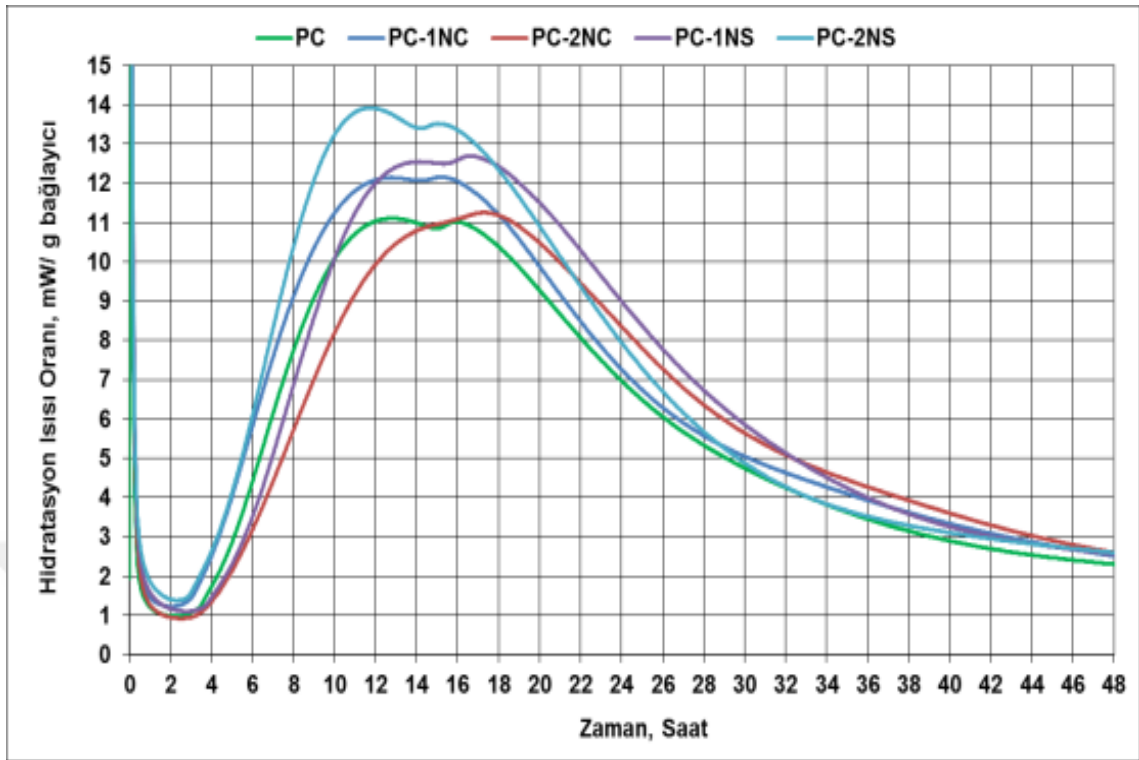
	NC	NS
BET Yüzey Alanı, m²/g	17.40	302.90

4.3. Çimentoların Hidratasyonu ve Sertleşmiş Hamurların Mikro Yapısı

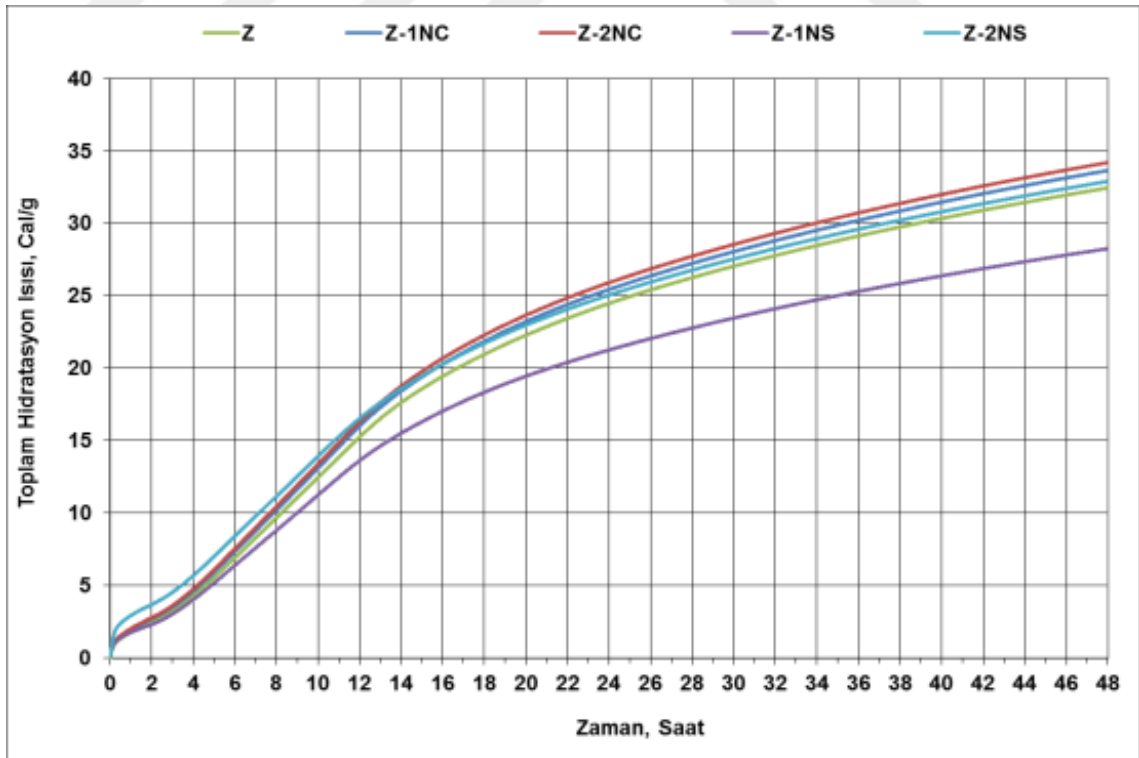
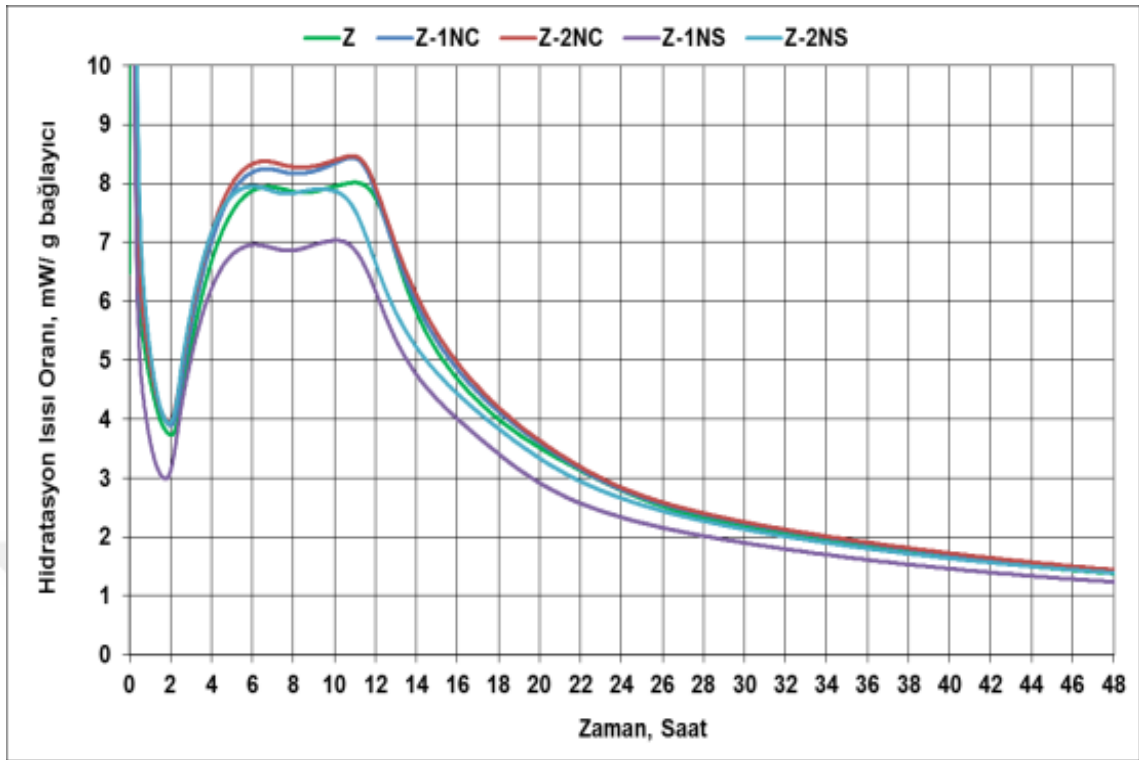
4.3.1. Çimento Hamurlarının Hidratasyon Kinetiği

Çimento hamurlarının ASTM C 1679'a göre izotermal kalorimetre yöntemiyle tespit edilen hidratasyon ısı çıkış hızları ve toplam hidratasyon ısıları Şekil 4.32.-Şekil 4.35.'de gösterilmiştir.

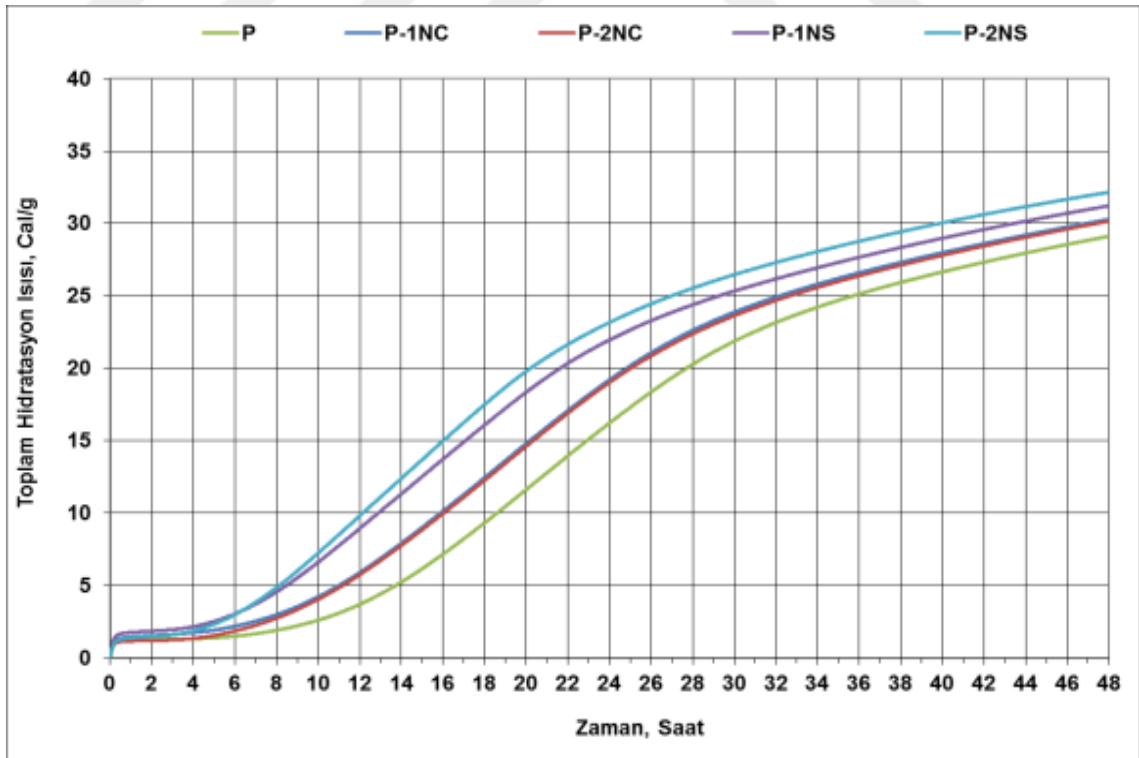
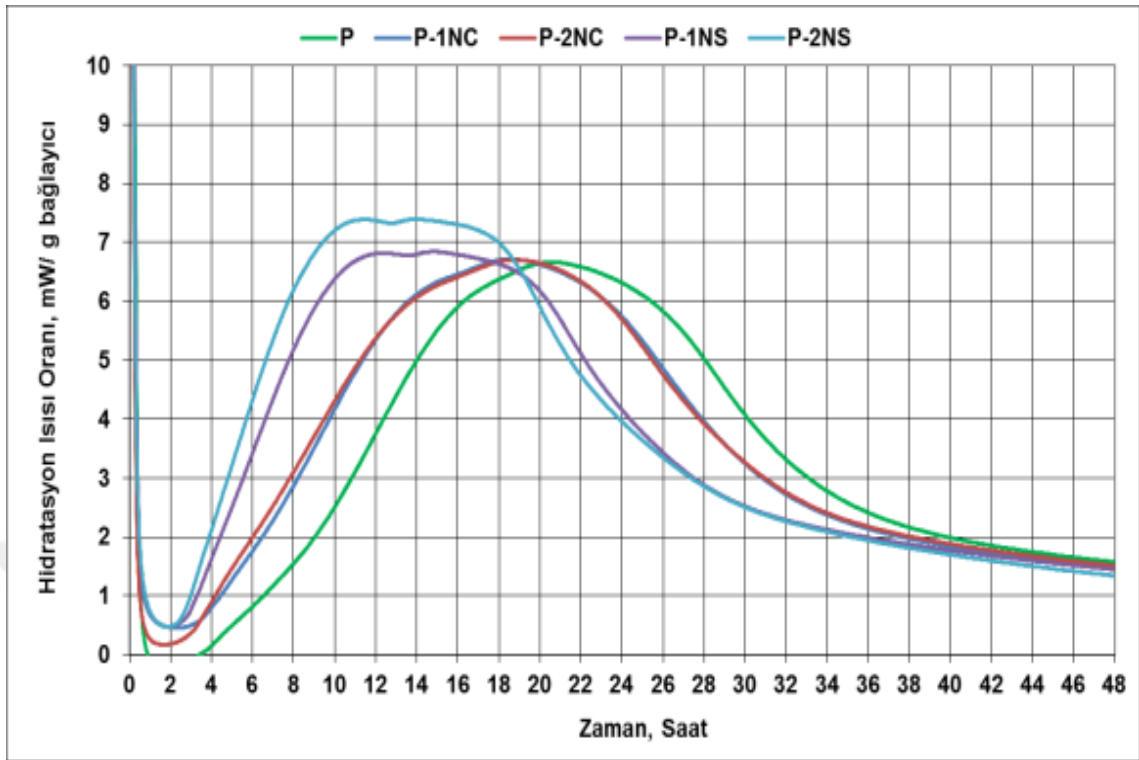
Şekillerden görüldüğü nanotanecik ilavesi hem çimento tipine ve puzolanik malzeme türüne bağlı olarak hidratasyon hızını/kinetiğini farklı şekil ve ölçülerde değiştirmiştir. PC hamurlarında hidratasyonu bir miktar hızlandırırken (piklerin sola doğru kayması), %50 oranında zeolit içeren çimentolarda piklerin zamana göre pozisyonları çok değişmemiş ancak çıkan ısı miktarlarında farklılaşmalar olmuştur. Öte yandan %50 oranında pomza içeren çimentolarda hem hidratasyonu belirgin şekilde hızlandırırken hem de toplam açığa çıkan hidratasyon ısının artışına neden olmuştur. Bu durum nanotanecik ilavesinin puzolan tipine bağlı olarak yüksek oranda doğal puzolan içeren çimentoların hidratasyon kinetiğini değiştirdiğini, örneğin yüksek oranda pomza içeren çimentoların hidratasyonunu önemli ölçüde desteklediğini göstermektedir.



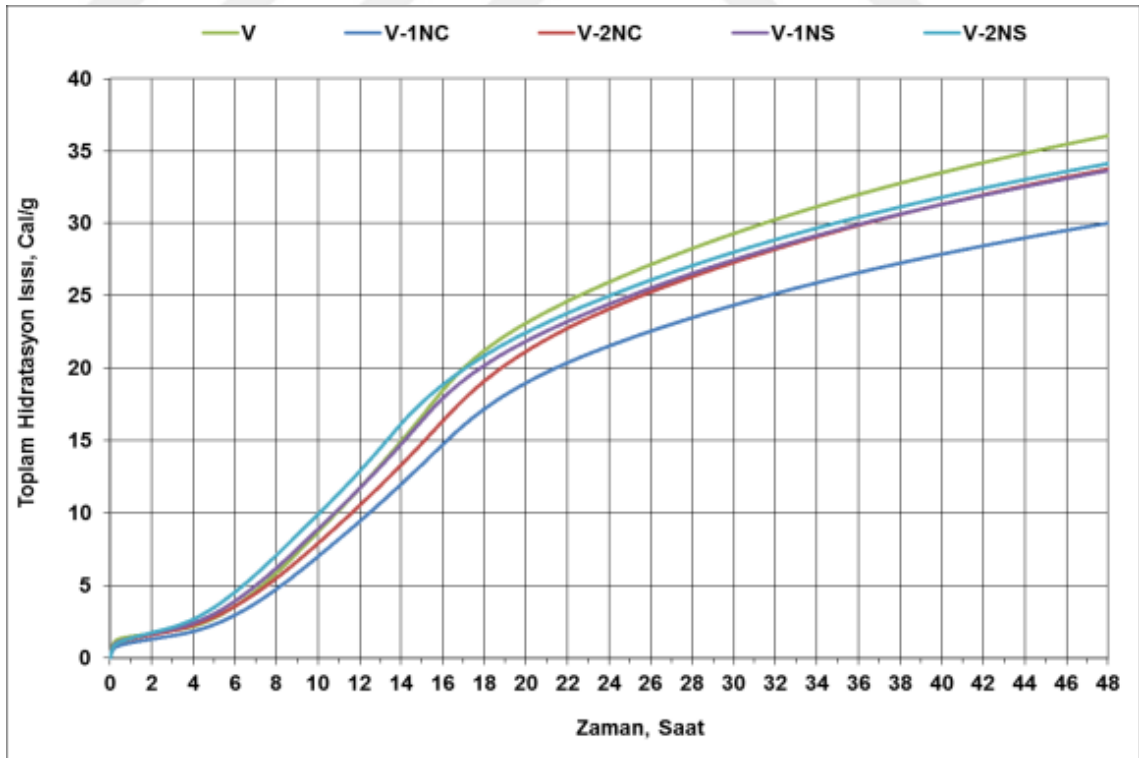
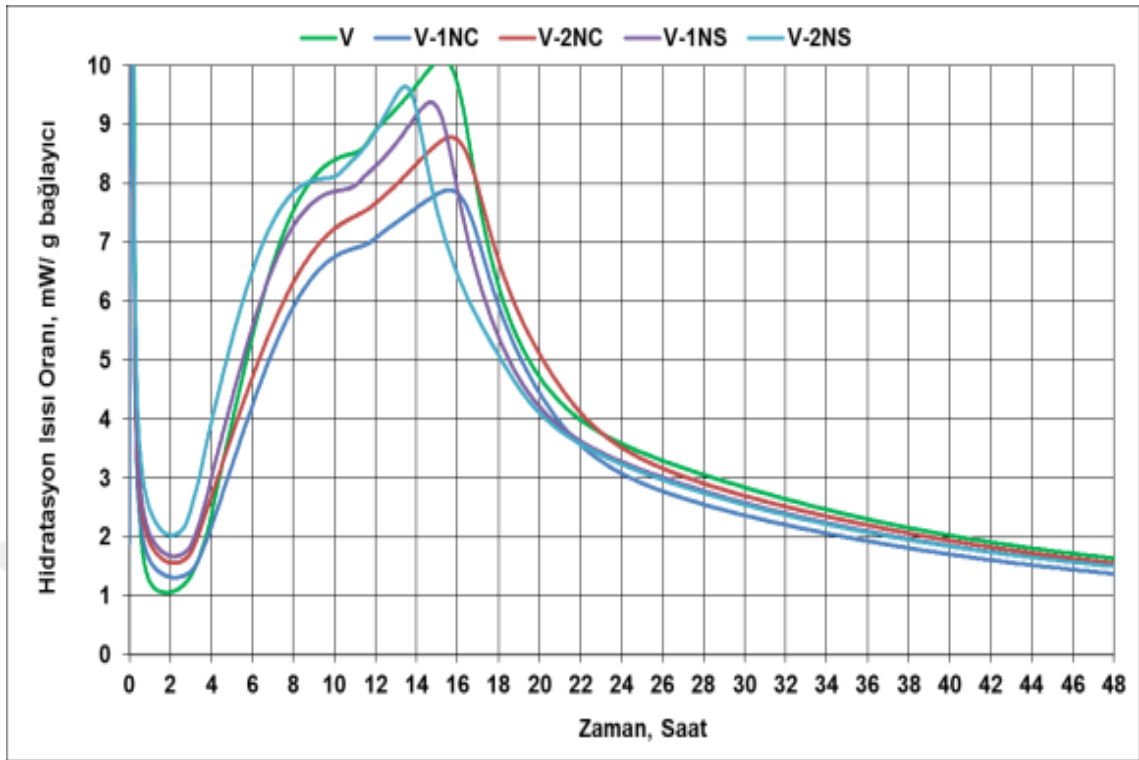
Şekil 4.33. Portland çimentosunun hidratasyon ısı çıkış hızları ve toplam hidratasyon ısıları



Şekil 4.34. %50 Zeolit içeren çimentoların hidratasyon ısı çıkış hızları ve toplam hidratasyon ısıları



Şekil 4.35. %50 Pomza içeren çimentoların hidratasyon ısı çıkış hızları ve toplam hidratasyon ısıları



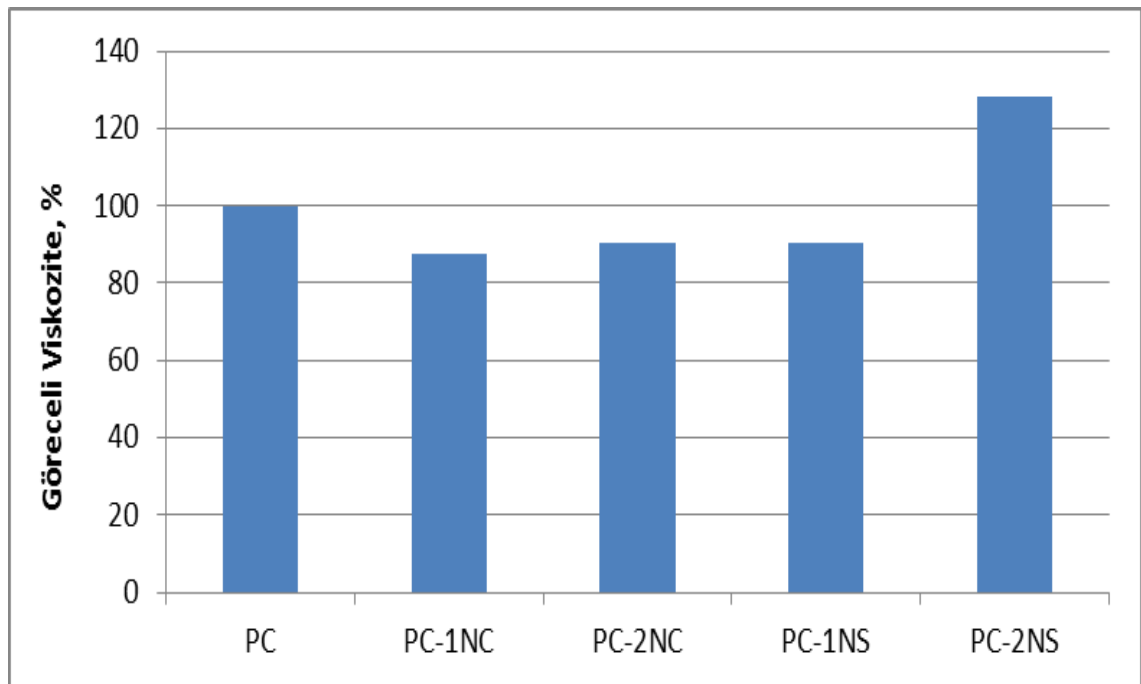
Şekil 4.36. %50 Volkanik tüf içeren çimentoların hidratasyon ısısı çıkış hızları ve toplam hidratasyon ısıları

4.3.2. Taze Çimento Hamurlarının Viskozitesi

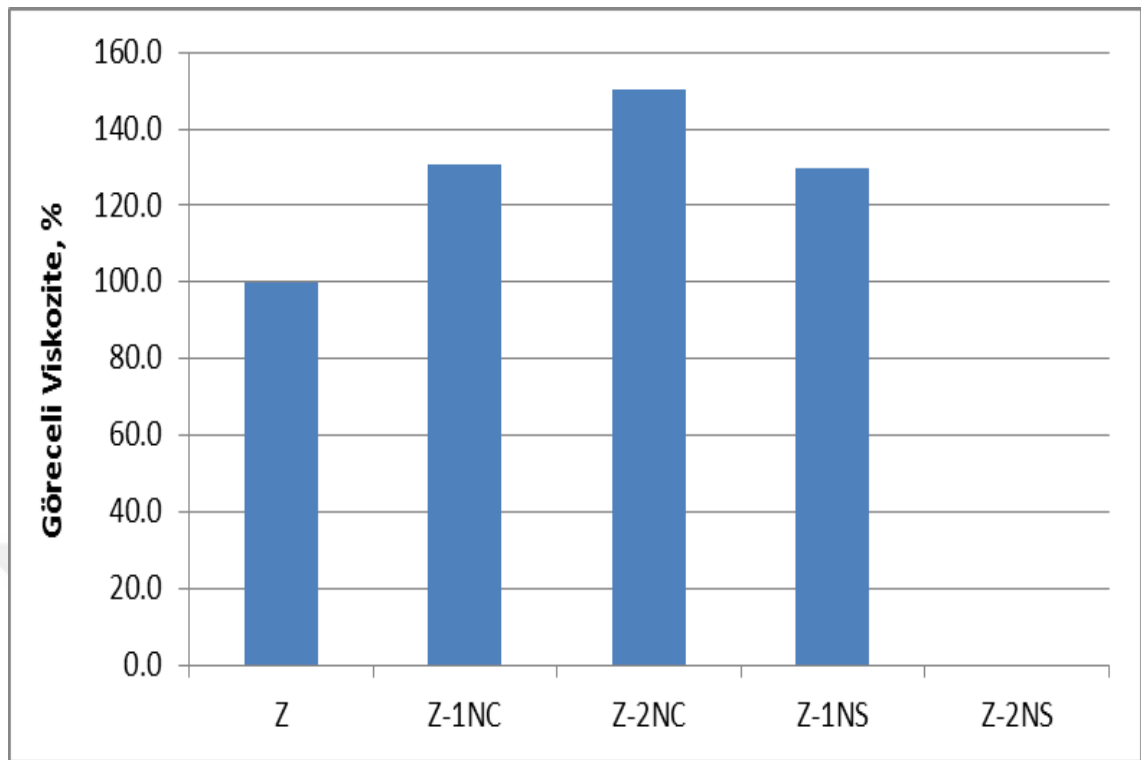
0.45 su/bağlayıcı oranı ve %0.2 dozajında süperakışkanlaştırıcı kullanılarak hazırlanan taze çimento hamurlarının Perten RVA 4500 cihazıyla ölçülen viskozite değerleri Tablo 4.8 de verilmiş ve nanotanecik ilavesinin taze hamurların viskozitesi üzerindeki etkisi göreceli olarak Şekil 4.36-Şekil 4.38’de gösterilmiştir.

Pomza (P) içeren çimentoların viskozite değeri cihazın ölçüm sınırları dışına çıkacak kadar yüksek olduğundan ölçüm yapılamamıştır. Bu durum pomza taneciklerinin özgül alanının düşük ve görsel olarak pomzalı hamurların yeterli ıslaklık derecesine sahip olmasına rağmen, köşeli tane şeklinden dolayı düşük akışkanlaştırıcı dozajında viskoz davranmasına bağlı olarak gerçekleştiği değerlendirilmiştir.

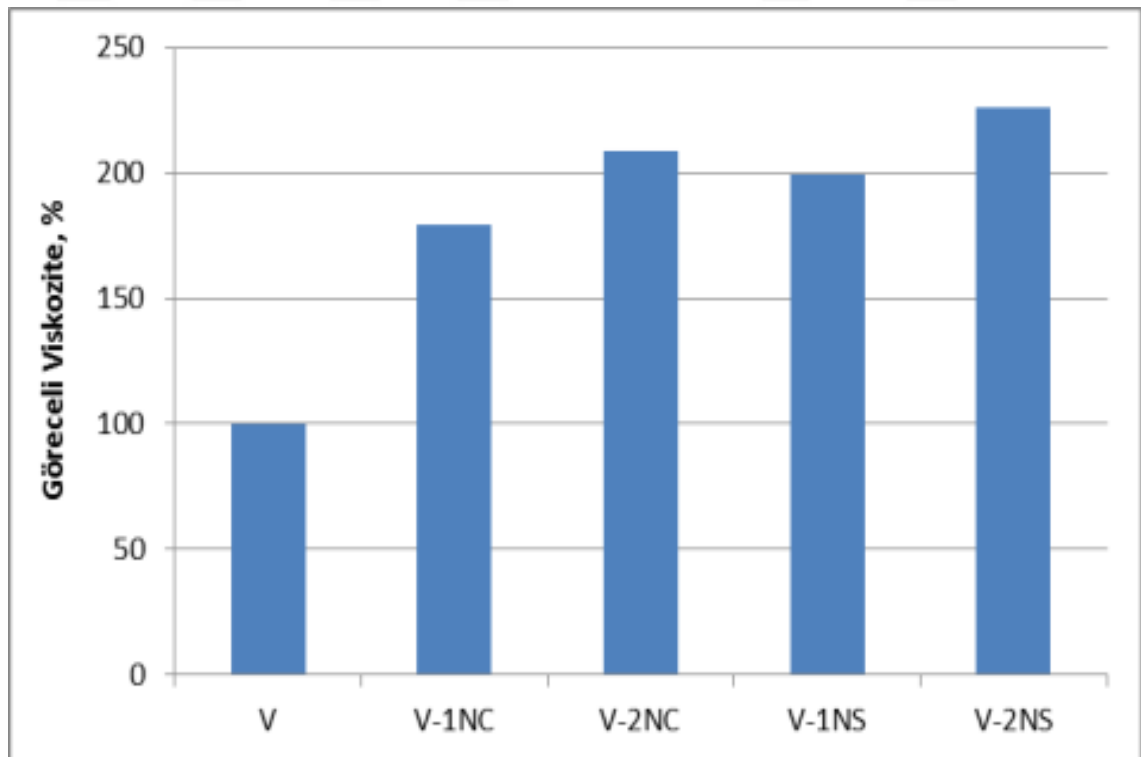
Şekillerden görüldüğü gibi nanotanecik ilavesi PC hamurun viskozitesini %2 oranında NS hariç bir miktar düşürmüştür, yüksek miktarda zeolit ve volkanik tuf içeren hamurların viskozitesini ise belirgin ölçüde artırmıştır. Nanotanecik ilavesi yüzey alanı ve tane boyutları görece büyük olan Portland çimentosunda etkin bir dolgu malzemesi işlevi görerek viskoziteyi artırmıştır. Öte yandan yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimento hamurlarının zaten PC’ye göre yüksek olan viskoziteleri nanotanecik ilavesiyle bir miktar daha yükselmiştir.



Şekil 4.37. PC hamurlarının göreceli viskozitesi



Şekil 4.38. Zeolit hamurlarının göreceli viskozitesi



Şekil 4.39. Volkanik Tuf hamurlarının göreceli viskozitesi

Tablo 4.9. Taze çimento hamurlarının viskozitesi

Çimento	Vizkozite, centipoise
PC	529
PC-1NC	464
PC-2NC	478
PC-1NS	478
PC-2NS	678
Z	2991
Z-1NC	3911
Z-2NC	4501
Z-1NS	3875
Z-2NS	Ölçüm yapılamadı
P	Ölçüm yapılamadı
P-1NC	Ölçüm yapılamadı
P-2NC	Ölçüm yapılamadı
P-1NS	Ölçüm yapılamadı
P-2NS	Ölçüm yapılamadı
V	1617
V-1NC	2900
V-2NC	3380
V-1NS	3228
V-2NS	3654

4.3.3. Sertleşmiş Hamulardaki CH ve C-S-H Suyu Miktarları

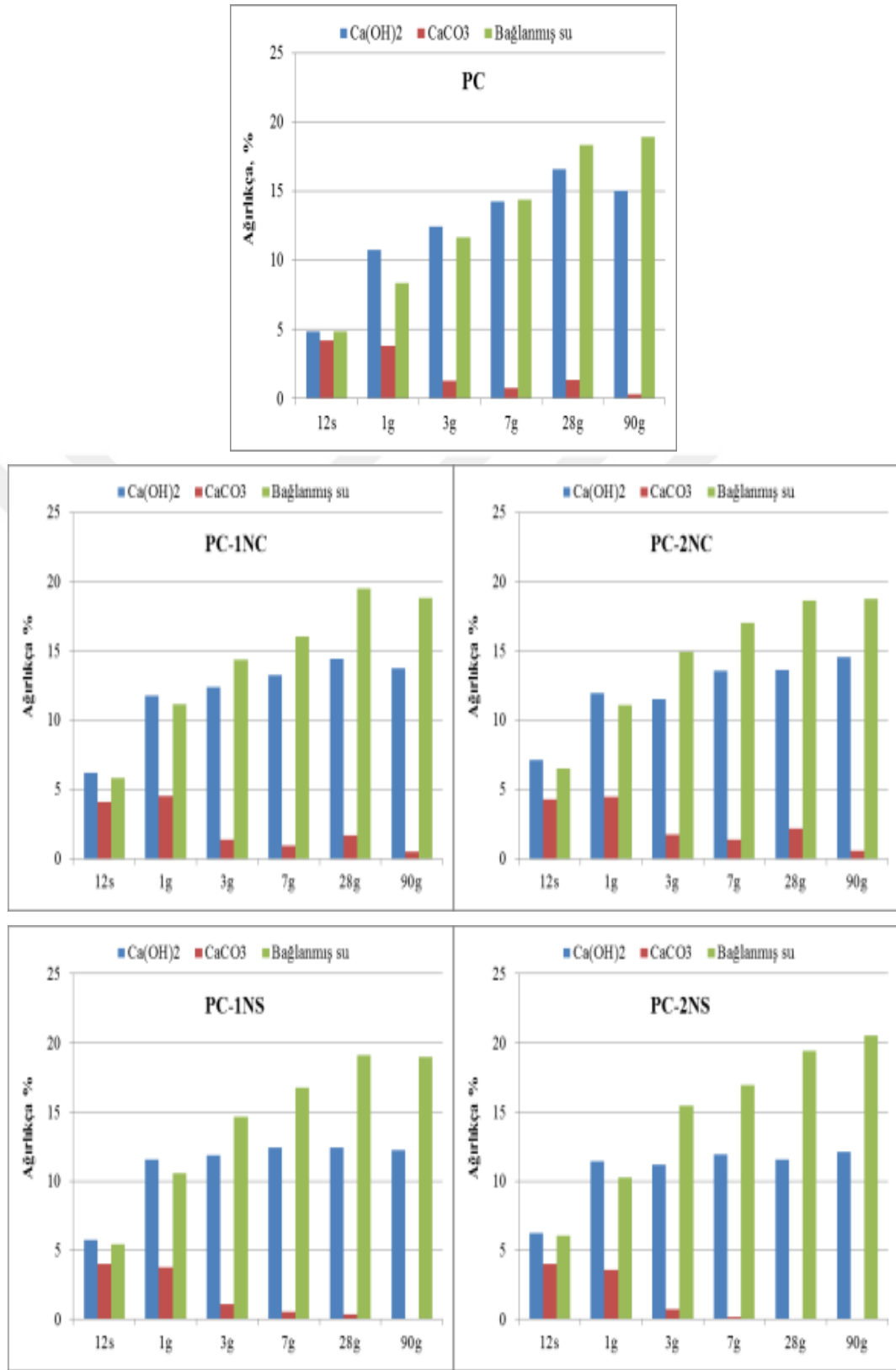
Sertleşmiş çimento hamurlarında 12 saatten 90 güne kadar Ca(OH)_2 , CaCO_3 ve C-S-H yapısında bulunan bağlanmış su miktarları hamurların belirli yaşlardaki eş zamanlı TGA-DTA analizleriyle tespit edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.39-Şekil 4.42’de gösterilmiştir.

Şekillerde gösterilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde aşağıdaki değerlendirmeler yapılmıştır;

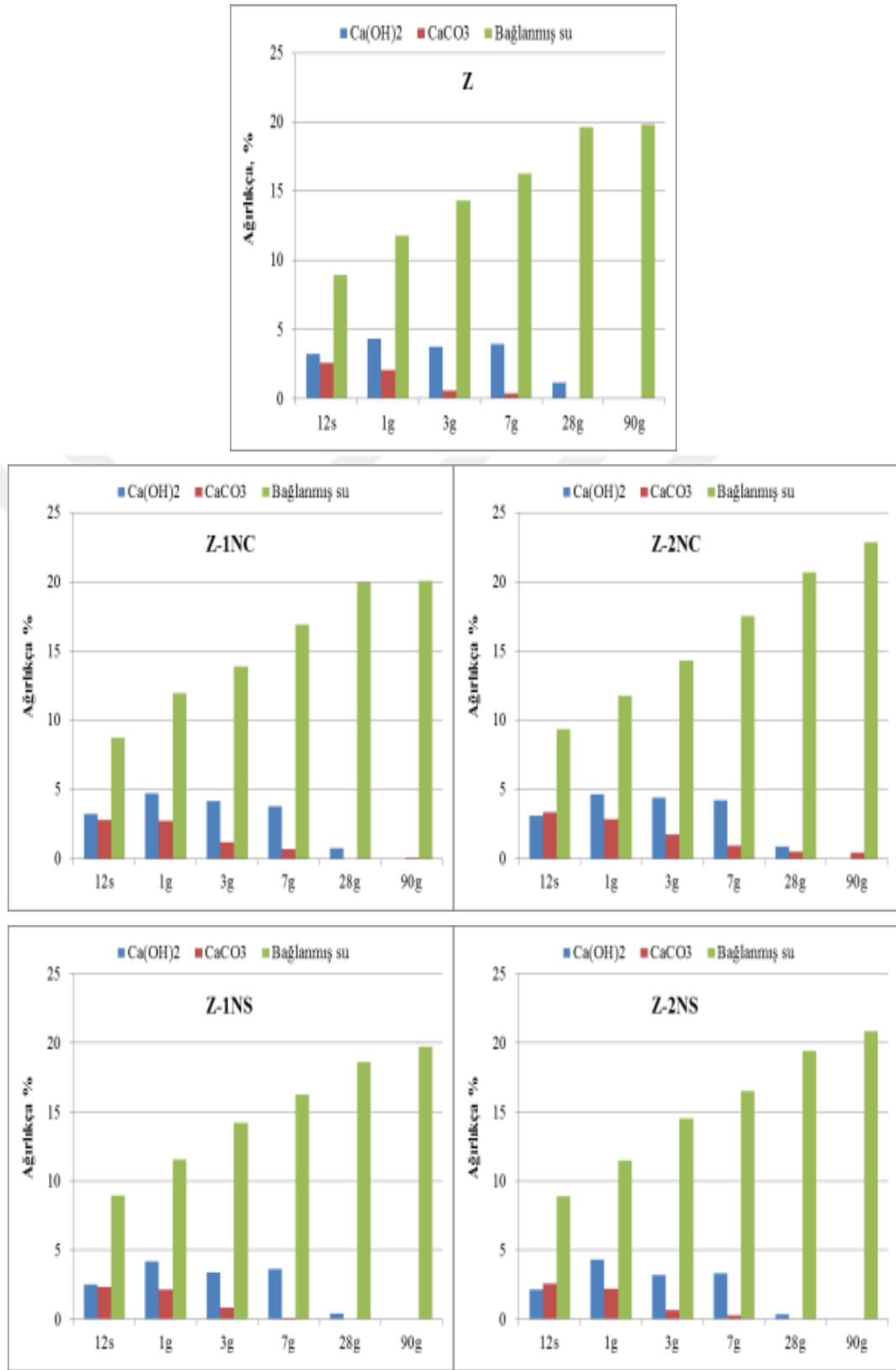
- Yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimento hamurlarının Ca(OH)_2 içerikleri PC hamuruna göre oldukça düşük olduğu ve ilerleyen kür süresiyle Ca(OH)_2

içeriğinin PC'de artarken, puzolanlı çimentolarda puzolanik reaksiyonun sonucunda azaldığı gözlenmiştir.

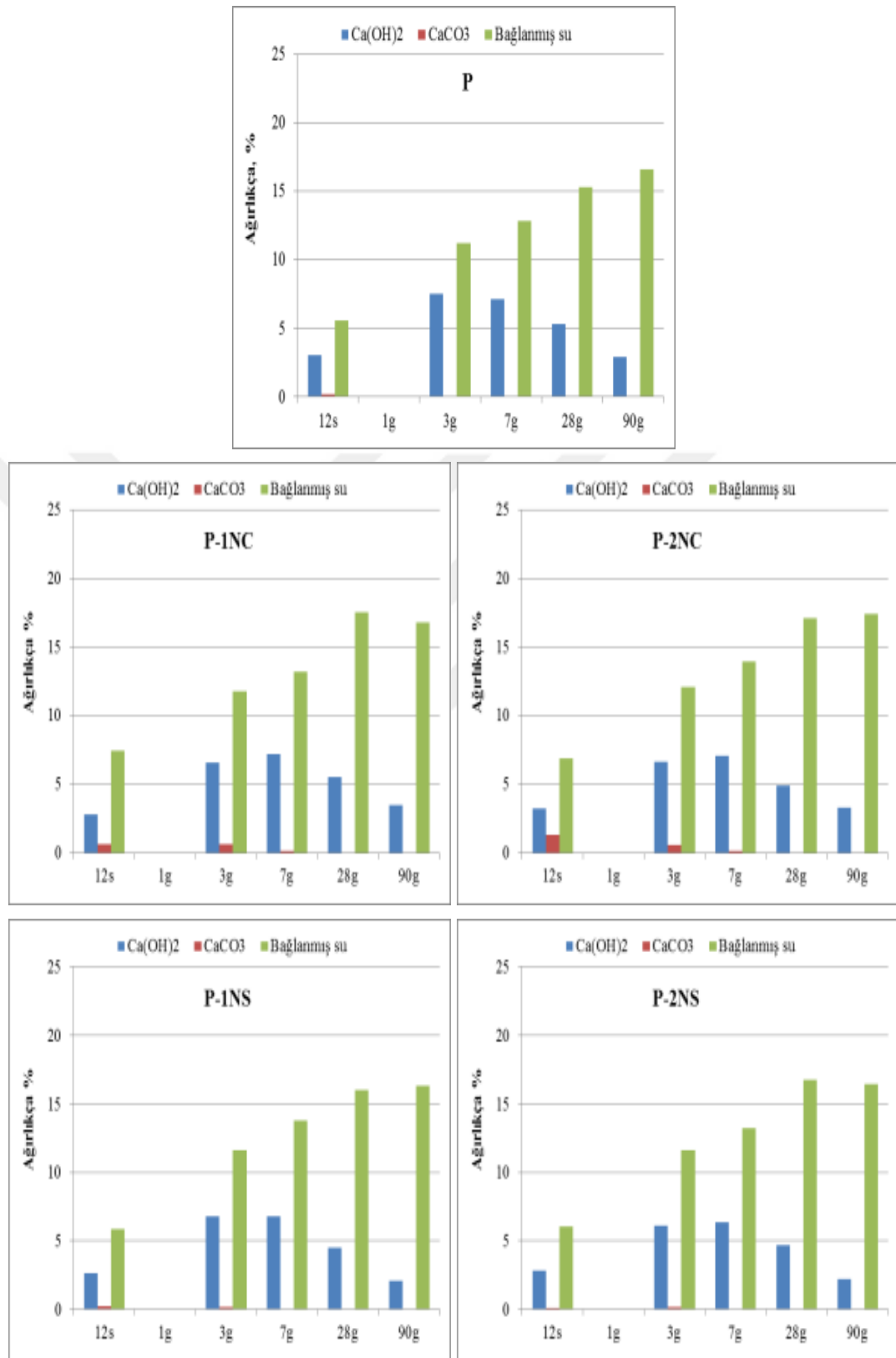
- Genel olarak nanotanaecik ilavesinin PC hamurunda erken yaşlarda Ca(OH)_2 miktarını bir miktar artırdığı, bu durumun nanotanaeciklerin hidratasyon ürünleri için çekirdeklenme (nucleation) etkisi meydana getirmesinden kaynaklanıyor olduğu değerlendirilmiştir.
- Yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimentolara nanotanaecik ilavesinin erken yaşlardaki Ca(OH)_2 miktarında önemli bir değişiklik yapmadığı, ancak geç yaşlarda NS ilavesinin nanotanaeciklerin puzolanik reaksiyonu sonucunda Ca(OH)_2 miktarını düşürdüğü gözlenmiştir.
- Portland çimentosunda fabrika üretimi sırasında minor ilave bileşen olarak (%5'e kadar) kullanımından gelen ve NC içeren hamurlarda da dışarıdan nanotanaecik olarak eklenen CaCO_3 'ün geç yaşlarda hidratasyon ürünlerine katılarak zamanla tükendiği gözlenmiştir. Literatür bilgilerine göre CaCO_3 'ün zamanla çözünerek monokarbonat ve/veya monokarbo-aluminat bileşikleri oluşturdu bilinmektedir.
- Hem NC hem de NS ilavesi PC hamurlarının erken yaşlardaki bağlanmış su miktarlarını belirgin düzeyde artırmıştır. Bu durum nanotanaeciklerin çekirdeklenme etkisini teyit etmektedir. Nanotanaecik ilavesi yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimentoların erken yaşlardaki bağlanmış su miktarlarını küçük miktarlarda artırmış olmakla birlikte, bu artışın volkanik tüf içeren çimentolarda daha belirgin olduğu, dolayısıyla nanotanaecik ilavesinin yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimentoların hidratasyon sürecini geliştirecek şekilde etkileyebildiği tespit edilmiştir.



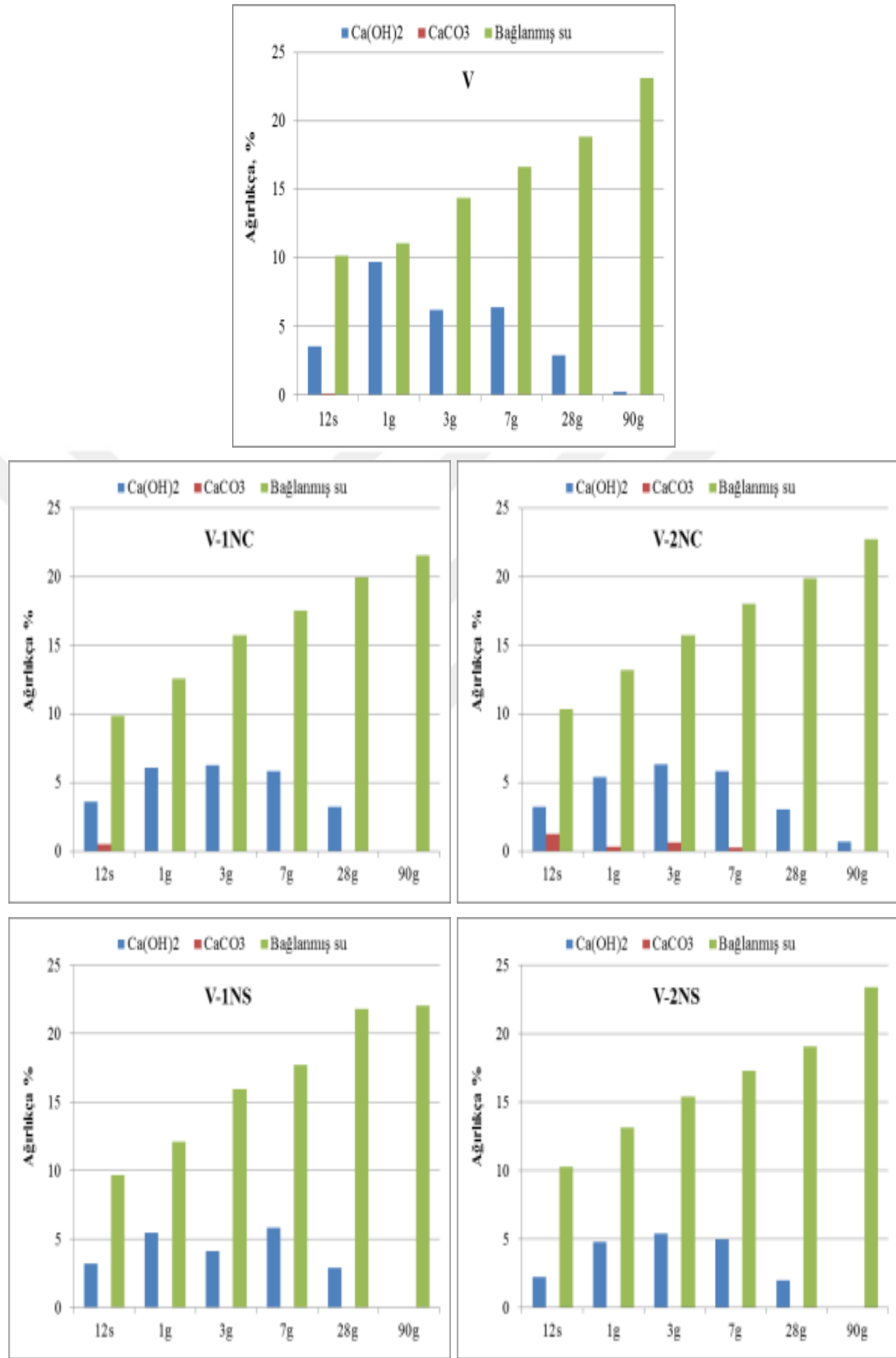
Şekil 4.40. PC hamurlarının Ca(OH)_2 , CaCO_3 ve bağlanmış su içerikleri



Şekil 4.41. Z hamurlarının Ca(OH)_2 , CaCO_3 ve bağlanmış su içerikleri



Şekil 4.42. P hamurlarının Ca(OH)₂, CaCO₃ ve bağlanmış su içerikleri



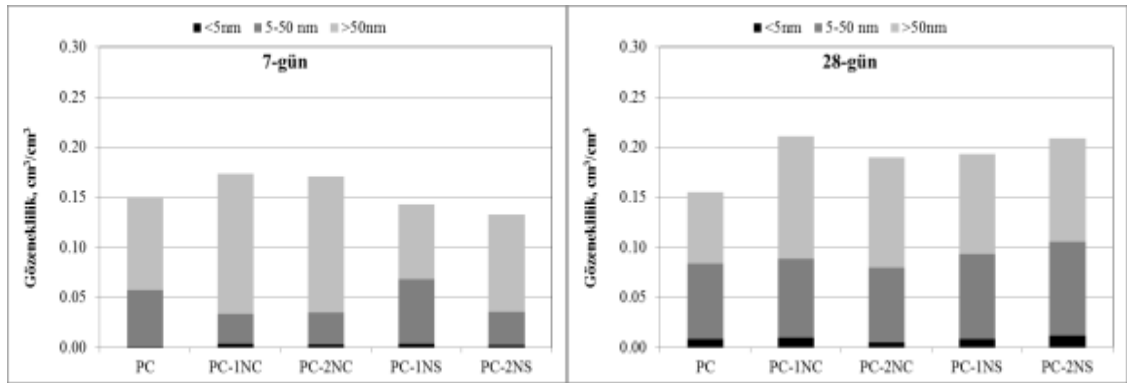
Şekil 4.43. V hamurlarının Ca(OH)₂, CaCO₃ ve bağlanmış su içerikleri

4.3.4. Sertleşmiş Hamurların Gözenek Boyut Dağılımları ve BET Yüzey Alanları

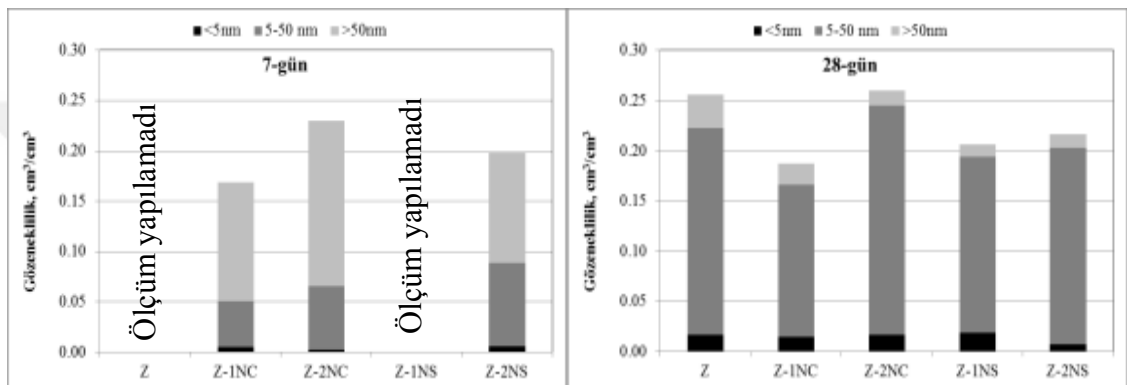
Çimento hamurlarının cıva porizimetre yöntemiyle tespit edilen gözenek boyut dağılımları Şekil 4.43.-Şekil 4.44.'de gösterilmiştir. Gözenek boyut dağılımı ile ilgili veriler değerlendirilirken, sertleşmiş çimento hamurlarında geçirgenlik ve basınç dayanımı gibi özelliklerin çimento hamurunun toplam gözenekliliğiyle değil, gözenek boyut dağılımıyla ilgili olduğu, 50 nm'den büyük gözeneklerin miktarı basınç dayanımını olumsuz yönde etkilerken, 50 nm'den küçük gözeneklerin bağlayıcı jel boşluklarıyla ilişkili olduğu ve dayanma ve geçirgenliğe olumsuz bir etkisinin olmadığı göz önünde bulundurulmuştur. Sertleşmiş hamurlardan bazılarının BET yüzey alanları 7 ve/veya 28 günlük yaşlar için ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4.9. da verilmiştir.

Gözenek boyut dağılımı grafiklerinde gösterilen veriler ışığında aşağıdaki değerlendirmeler yapılmıştır;

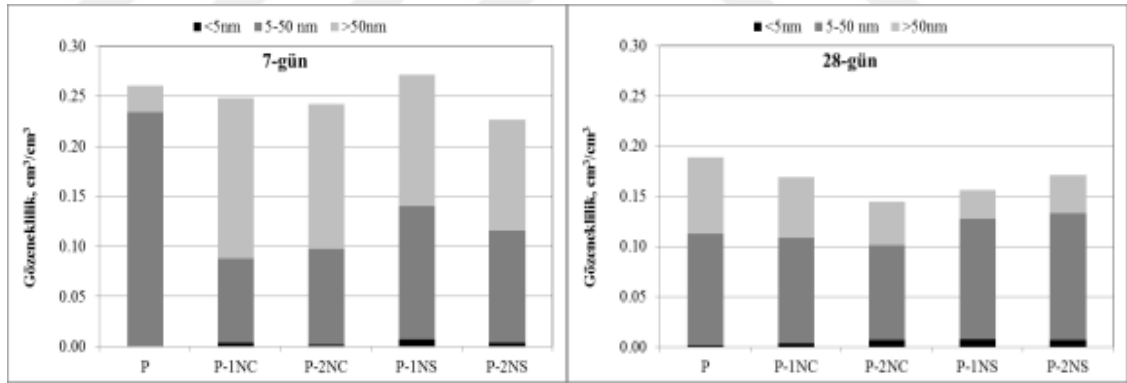
- NC ilavesi erken yaşlarda PC hamurlarının toplam gözenekliliğini artırırken bu artışın 50 nm'den büyük gözeneklerin miktarındaki artıştan kaynaklandığı gözlenmiştir. Öte yandan NC'ye göre çok daha fazla yüzey alanına sahip NS ilavesi PC hamurlarının erken yaş toplam gözenekliliğini azaltmıştır. Nanotanecik ilavesi 28 günlük yaşta PC hamurlarının toplam gözenekliliğini artırmış ve bu artış 50nm'den büyük gözeneklerden kaynaklanmıştır.
- Yüksek miktarda puzolan içeren çimentolara nanotanecik ilavesi erken yaşlarda özellikle NC ilavesi durumunda 50nm'den büyük gözeneklerin miktarında artışa neden olurken, NC ve NS ilavesi 28 günlük hamurlarda 50nm'den büyük gözeneklerin miktarını önemli ölçüde azaltmıştır. Bu sonuçlar ışığında yüksek miktarda puzolan içeren çimentolara nanotanecik ilavesinin gözenek boyut dağılımını olumlu küçülttüğü (pore refinement), bunun bağlayıcı sistemin dayanım ve geçirimsizliğine olumlu şekilde yansıtacağı değerlendirilmiştir.
- Özellikle Pomza (P) tipi puzolan içeren hamurlarda (Şekil 4.45) nanotanecik ilavesinin hamurlardaki büyük gözeneklerin miktarında önemli düşüşler meydana getirmiştir.
- Nanotanecik ilavesi PC hamurlarının BET yüzey alanlarında artışa neden olmuş ve burum cıva porizimetresi ölçümlerini teyit eder şekilde ilave jel oluşumuyla ilişkilendirilmiştir.
- Nanotanecik ilavesi 28 günlük zeolitli hamurun BET yüzey alanında bir miktar azalmaya neden olmuştur ve bu azalma görece düşük yoğunluğa sahip zeolitli hamurun nanotanecik ilavesiyle yoğunlaşması ve gözenek boyutlarının incelmesiyle ilişkilendirilmiştir.



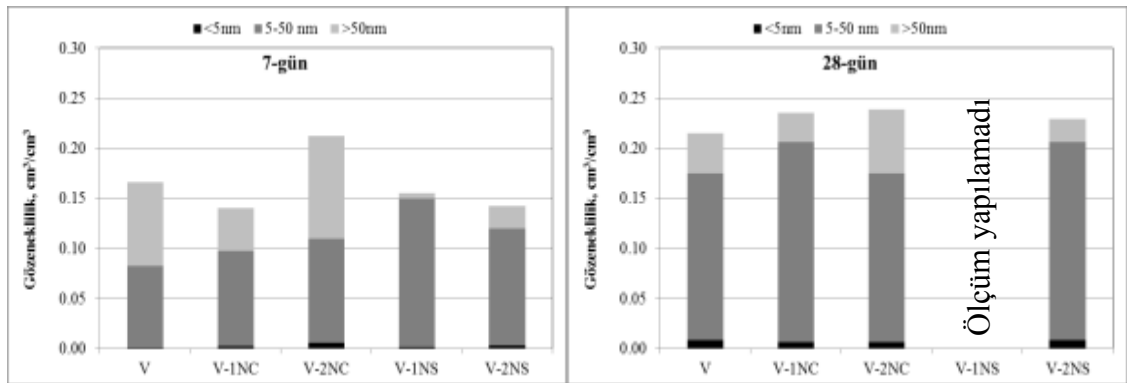
Şekil 4.44. PC hamurlarının gözenek boyut dağılımları



Şekil 4.45. Z hamurlarının gözenek boyut dağılımları



Şekil 4.46. P hamurlarının gözenek boyut dağılımları



Şekil 4.47. V hamurlarının gözenek boyut dağılımları

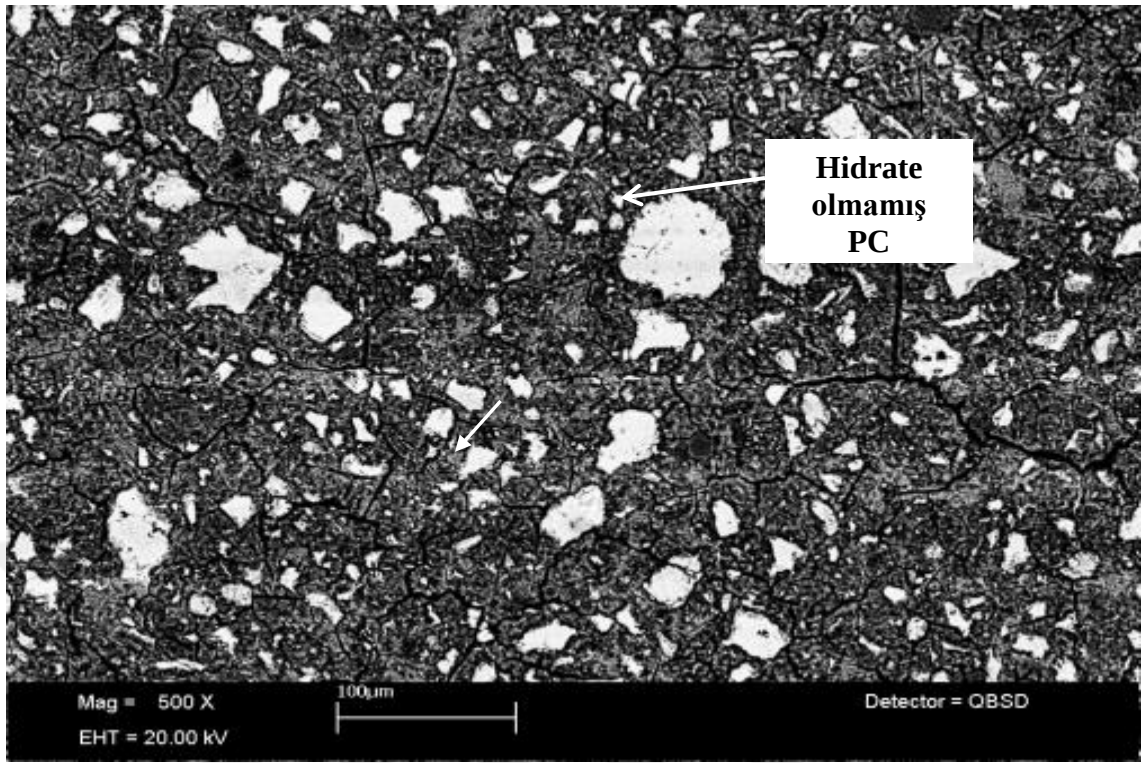
Tablo 4.10. Sertleşmiş hamurların BET yüzey alanları

Numune İçeriği	Numune Yaşı	BET surface area (m ² /gr)
PC-2NS	7	25.31
Z-2NS	7	26.15
P-2NS	7	32.21
V-2NS	7	46.35
PC	28	8.68
PC-1NC	28	10.9
PC-2NC	28	9.93
PC-1NS	28	14.37
PC-2NS	28	14.47
Z	28	30.26
Z-2NS	28	25.84
P-2NS	28	20.49
V-2NS	28	20.63

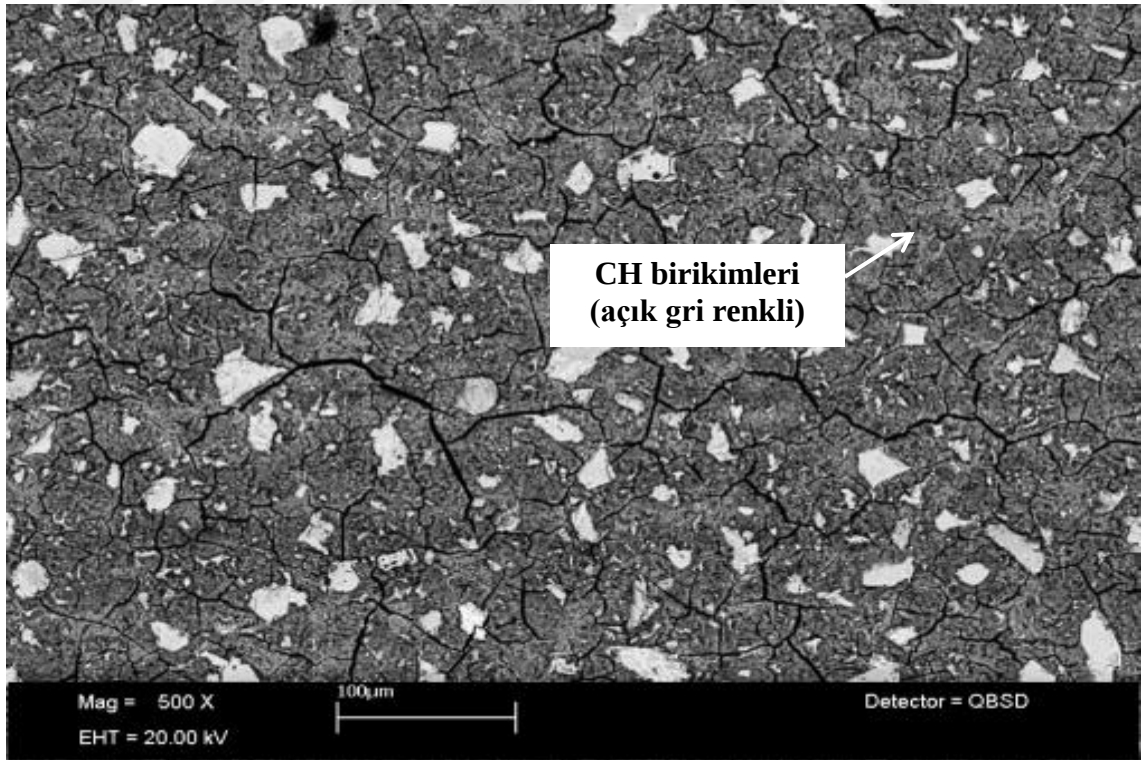
4.3.5. Sertleşmiş Hamurların Mikro Yapısı (SEM İncelemeleri)

Çimento hamurlarının mikro yapıları 7 ve 28 günlük yaşlarda Backscatter (BS) modunda elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Tez kapsamında incelenen 20 ayrı çimento harmanından farklı büyütme oranlarında elde edilen tüm SEM görüntüleri EK-II’de verilmiş, burada ise bu görüntülerden nanotanecik ilavesinin çimento hamurlarının mikro yapısına etkisini gösteren bazıları seçilerek açıklanmıştır.

Referans Portland çimentosu hamurunun x500 büyütmede mikro yapısı Şekil 4. 47. de görülmektedir. Literatür bilgilerine dayalı olarak, Şekil 4. 47.’de görülen açık renkli taneciklerin hidrate olmamış veya kısmi olarak hidrate olmuş portland çimentosu tanecikleri olduğu anlaşılmaktadır. 28 günlük yaşta çimento hamuru mikro yapısında siyah renkli olarak görülen boşlukların, 7 günlük yaşa göre azaldığı, yani hamurun daha yoğun bir hale geldiği, bununla birlikte kuruma büzülmesine bağlı olarak hamurda çatlakların oluştuğu gözlenmiştir.



(a) 7 günlük



(b) 28 günlük

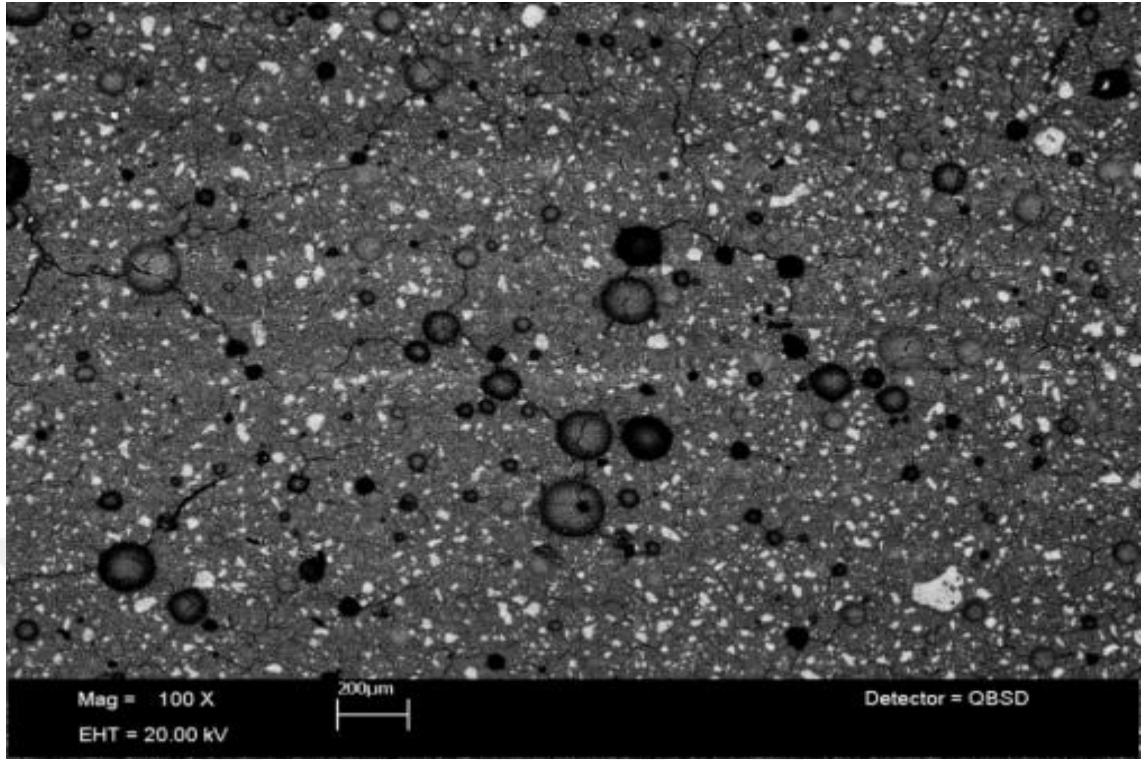
Şekil 4.48. PC hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme), a) 7 günlük, b) 28 günlük

Öncelikle nanotanecik ilavesinin PC hamurunun mikro morfolojik yapısına etkisi incelenmiş olup (Şekil 4.48 ve Şekil 4.49) genel olarak;

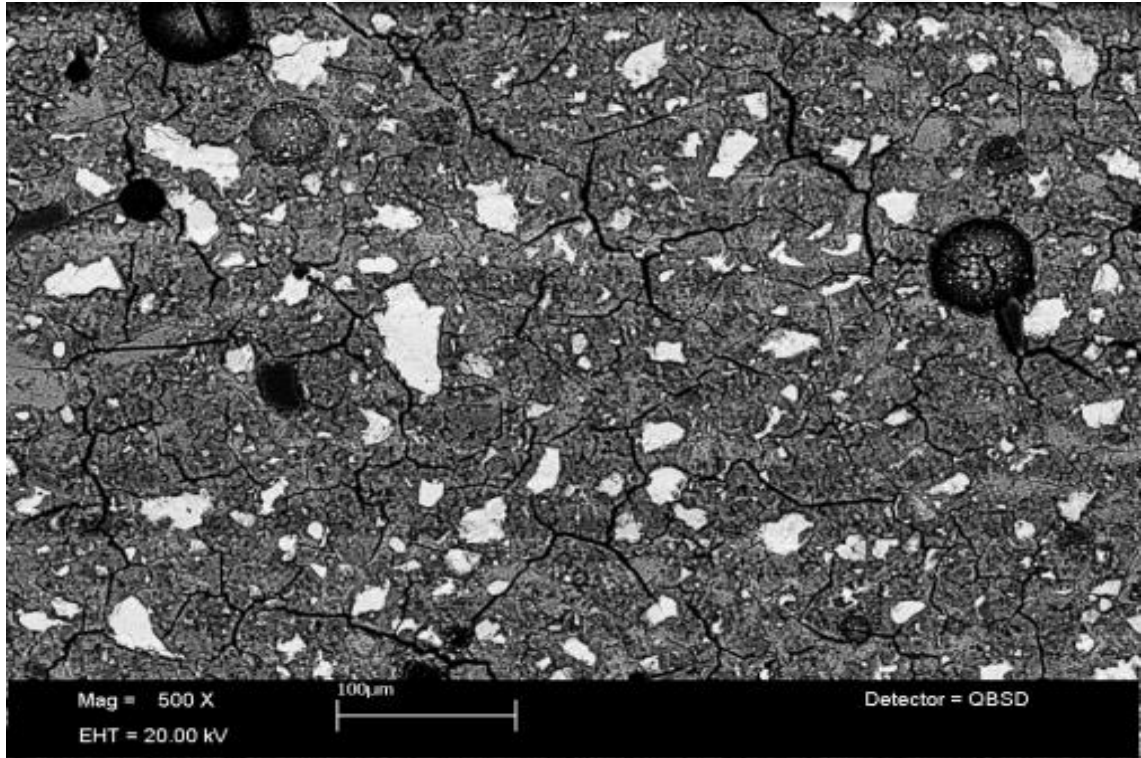
- NC ilavesinin çimento hamurunun genel matrisini yoğunlaştırdığı ve boşluk yapısını doldurduğu, öte yandan muhtemelen topak oluşturmuş NC taneciklerinin numune hazırlama sırasında matrisden kopmalarından dolayı küresel makro boşlukların oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.48). Numune hazırlamalar sırasında her ne kadar ultrasonikatör kullanılmış olsa da , bunun NC taneciklerinde topaklanmaları yeterince dağıtamadığı anlaşılmıştır.
- PC hamuruna NS ilavesinin ise NC taneciklerinde olduğu gibi bir topaklanma sorununa neden olmadığı, bununla birlikte çimento hamurunun boşluk oranını azalttığı gözlenmiştir (Şekil 4.49).

Nanotanecik ilavesinin yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimento hamurlarının mikro yapısını yukarıda PC hamurları için belirtilen hususlara benzer olarak, hamur yapısını daha yoğun hale getirdiği, ancak NC ilavesi durumunda topaklanmalar nedeniyle makro boşluk oluşumunun doğal puzolan içeren çimento hamurları için de geçerli olduğu gözlenmiştir (Şekil 4-50-Şekil 4.58).

Ayrıca nanoanacik ilavesinin çimento hamurlarındaki jel oluşumuna etkisi açısından, özellikle %2 NS içeren Portland çimentosu hamurunda ve %2 NS içeren Zeolitli hamurda geniş ve rahatlıkla gözlenebilen C-S-H oluşumları hamurların kırık yüzeylerinin incelenmesi sırasında açıkça gözlenmiştir (Şekil 4.59.). Bu durum NS ilavesinin hamurlardaki C-S-H oluşumunu artırdığını ve bu sayede mikro yapıyı geliştirdiği anlaşılmaktadır.

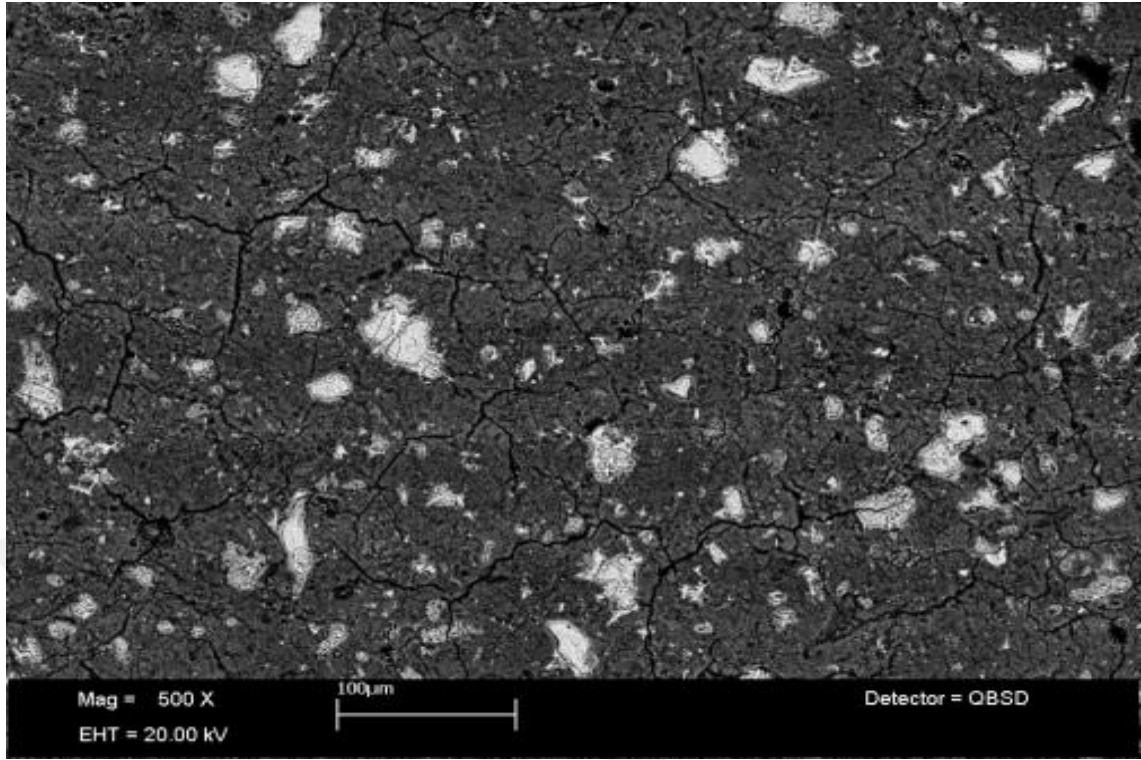


(a) 7 günlük

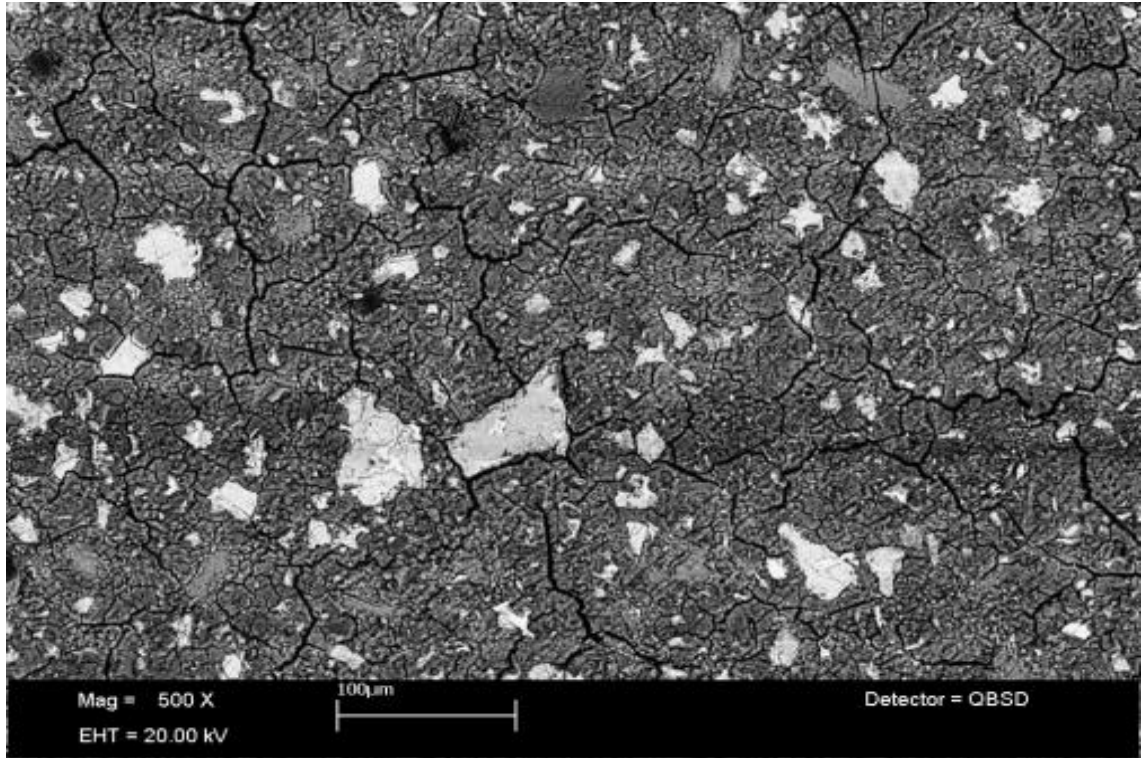


(b) 28günlük

Şekil 4.49. PC-2NC (%2 NC içeren) PC hamurunun BS-SEM görüntüleri

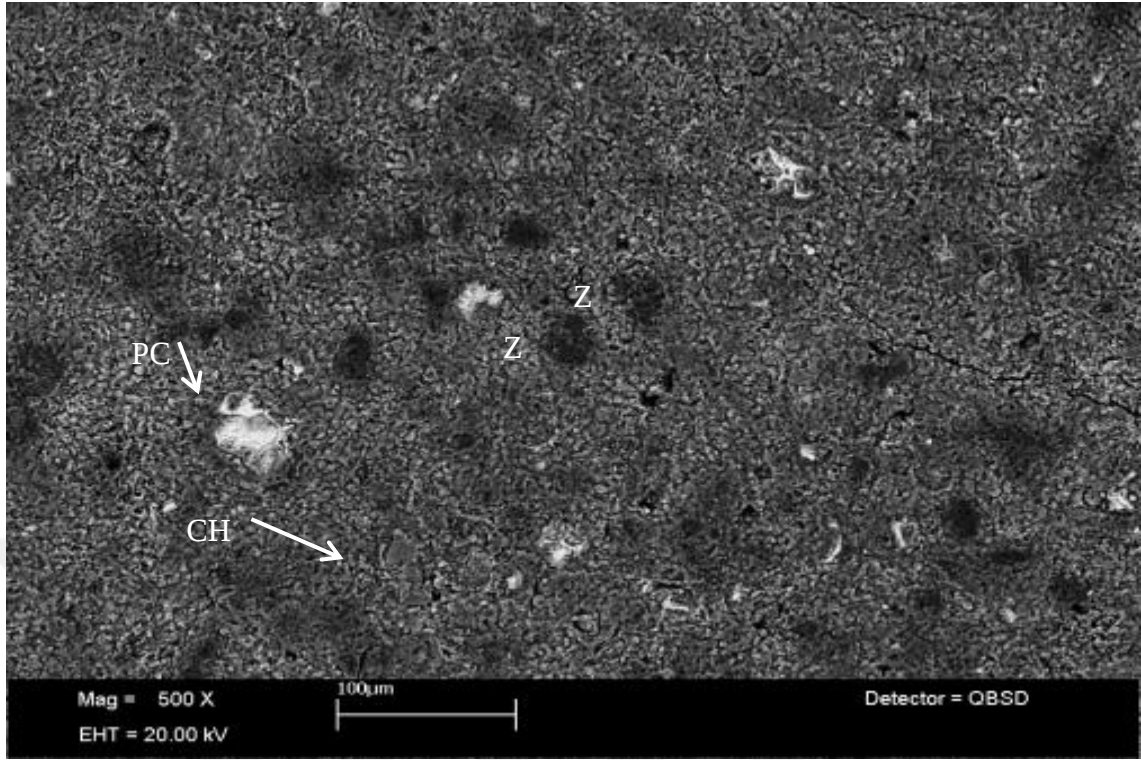


(a) 7 günlük

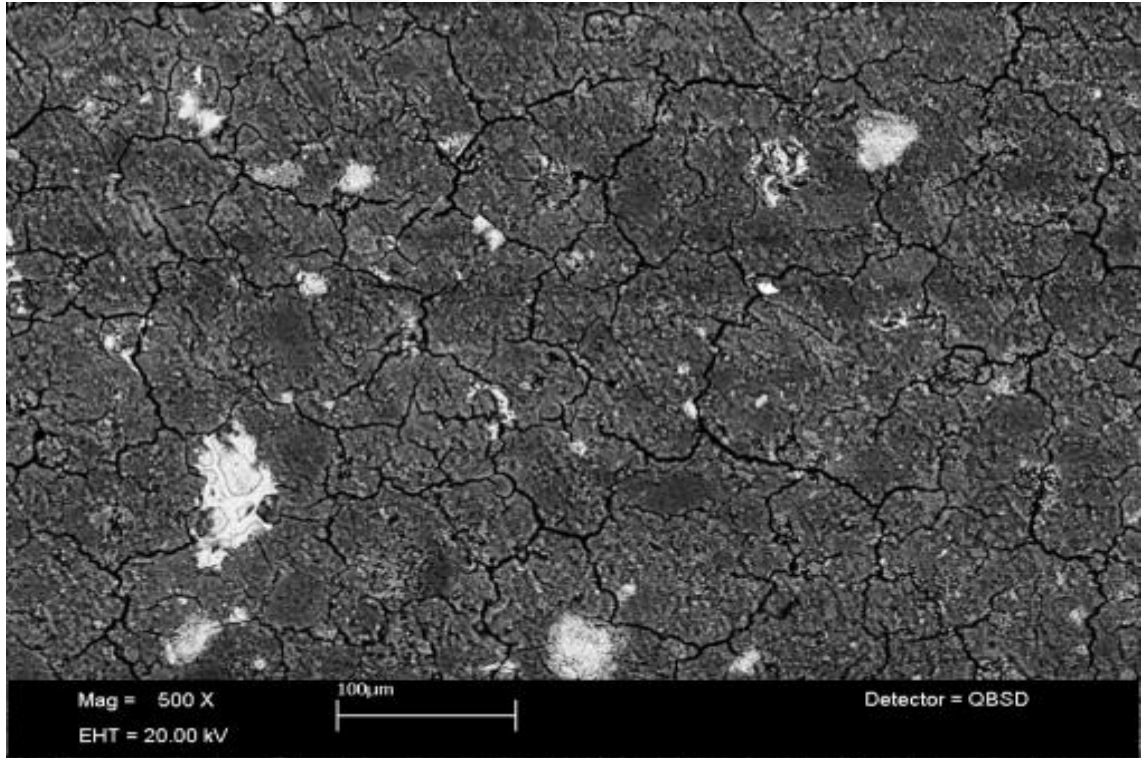


(b) 28günlük

Şekil 4.50. PC-2NS (%2 NS içeren) PC hamurunun BS-SEM görüntüsü

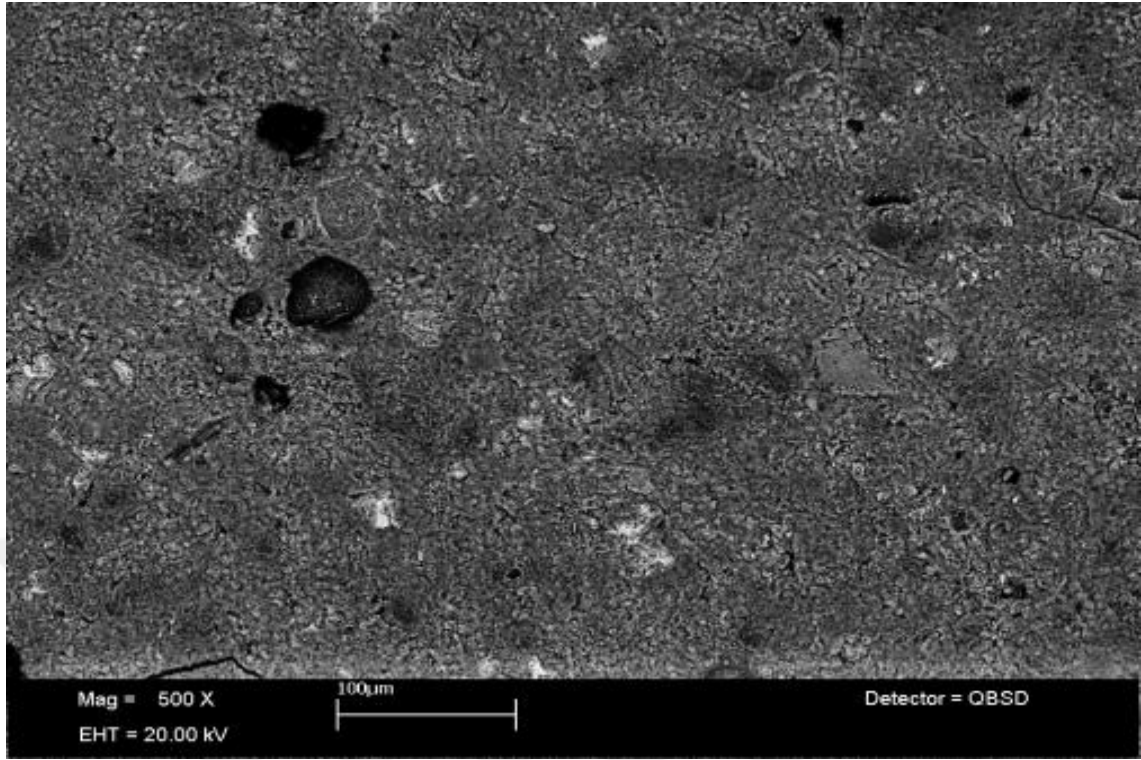


(a) 7 günlük

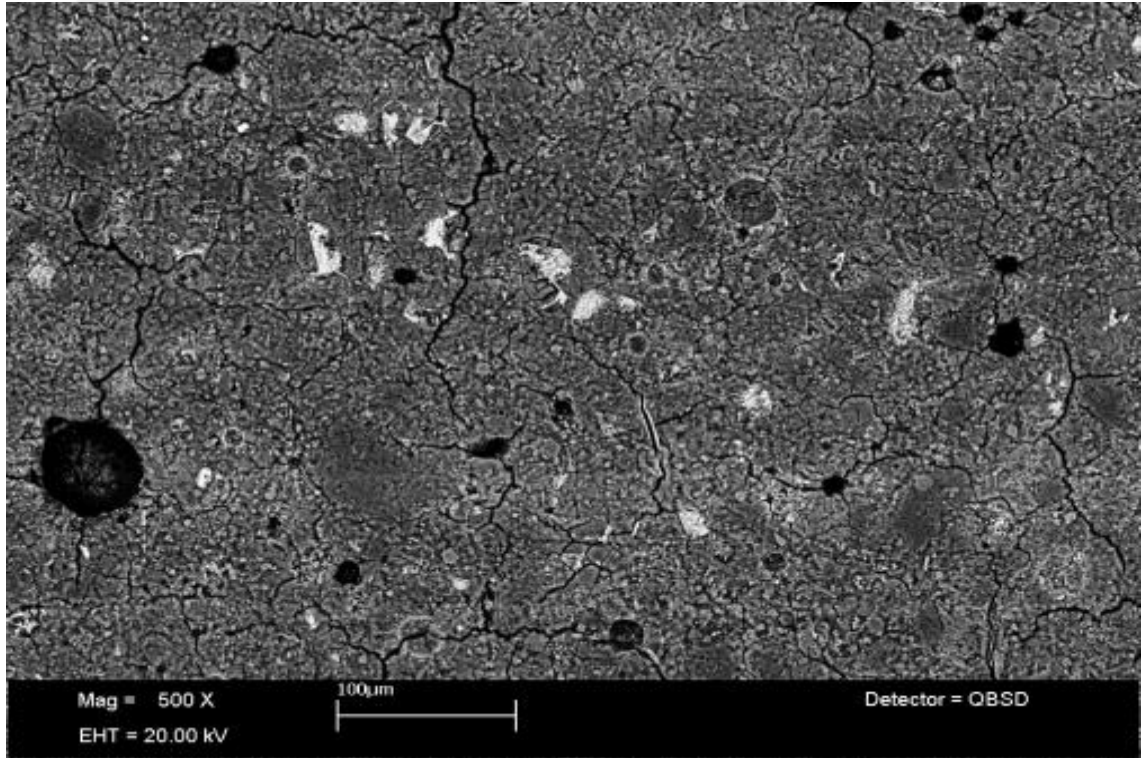


(b) 28 günlük

Şekil 4.51. Z hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme), a) 7 günlük, b) 28 günlük

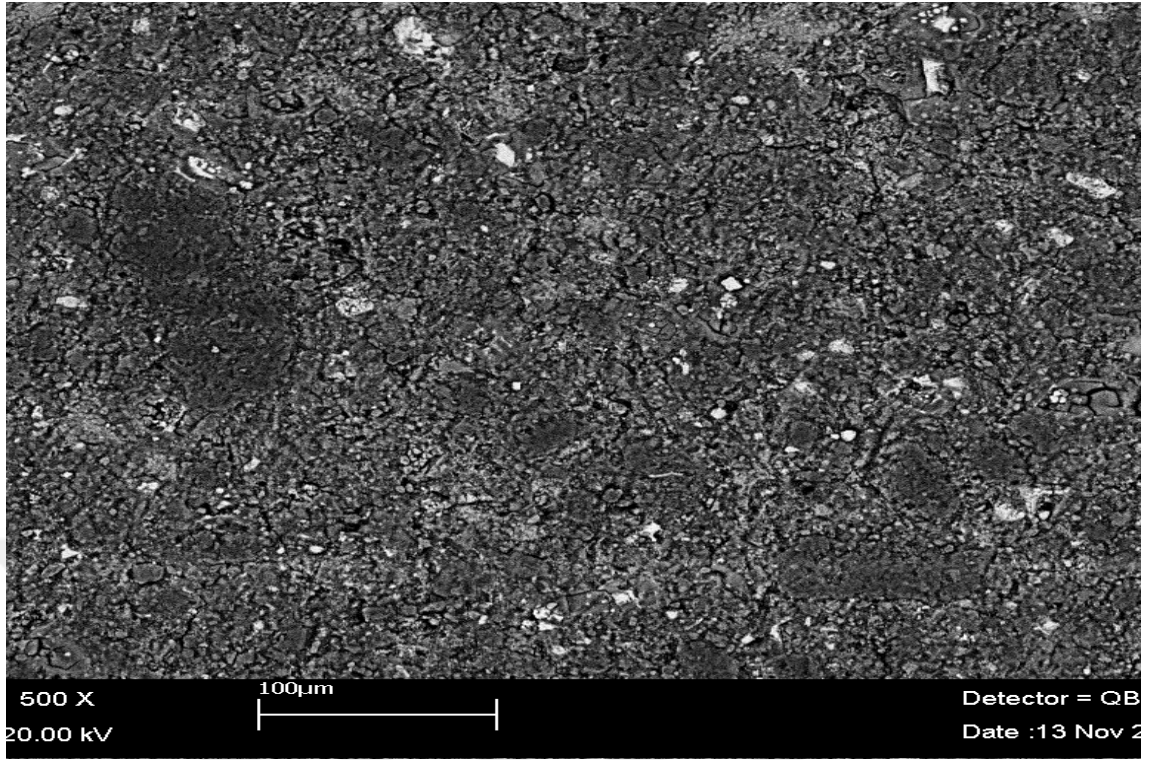


(a) 7 günlük

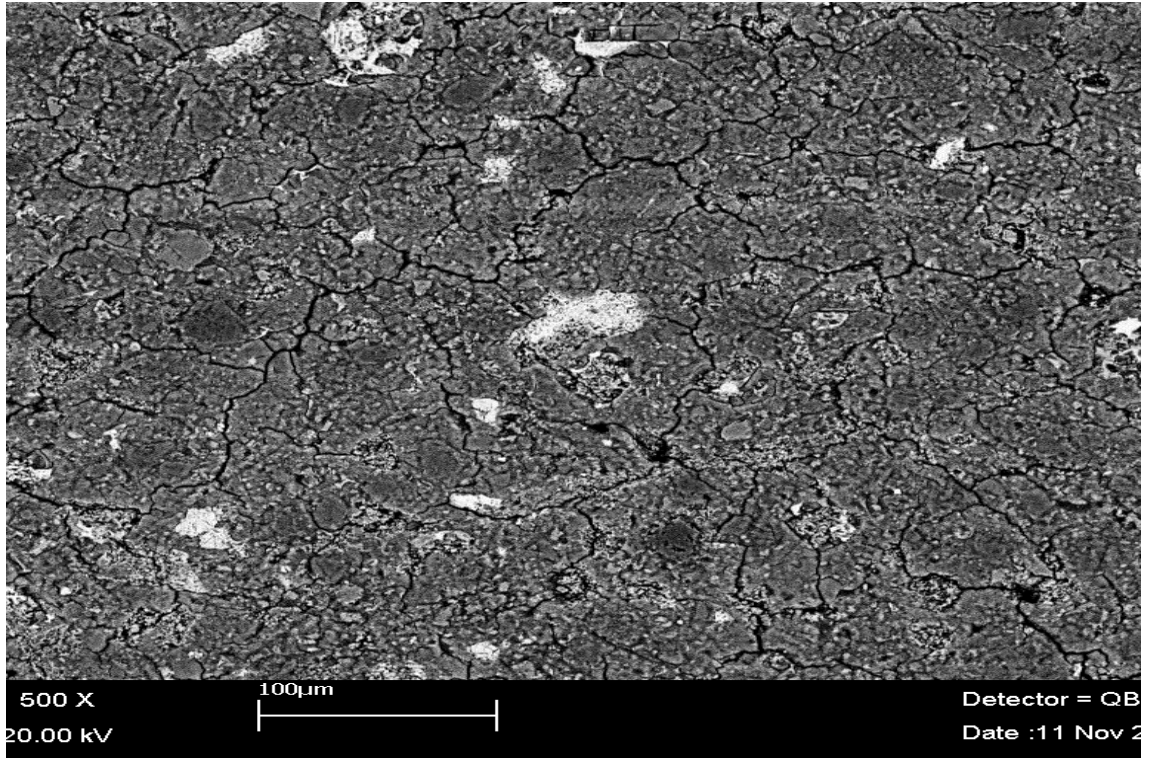


(b) 28günlük

Şekil 4.52. Z-2NC hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme)

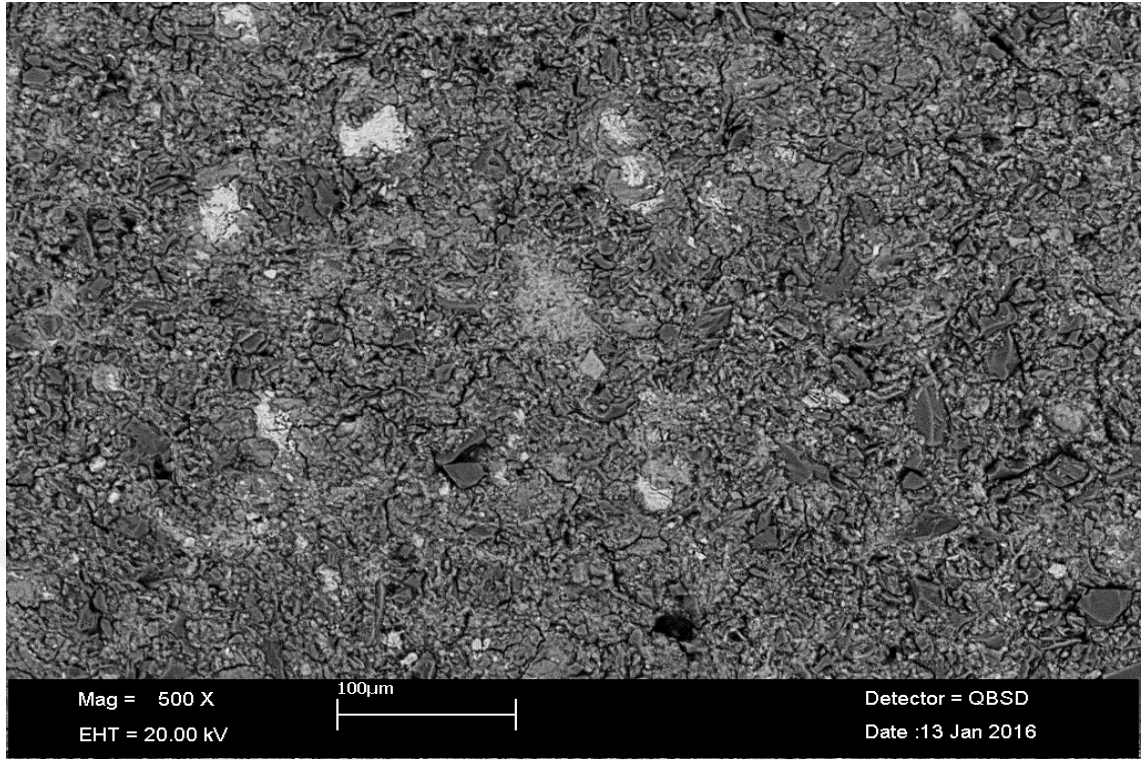


(a) 7 günlük

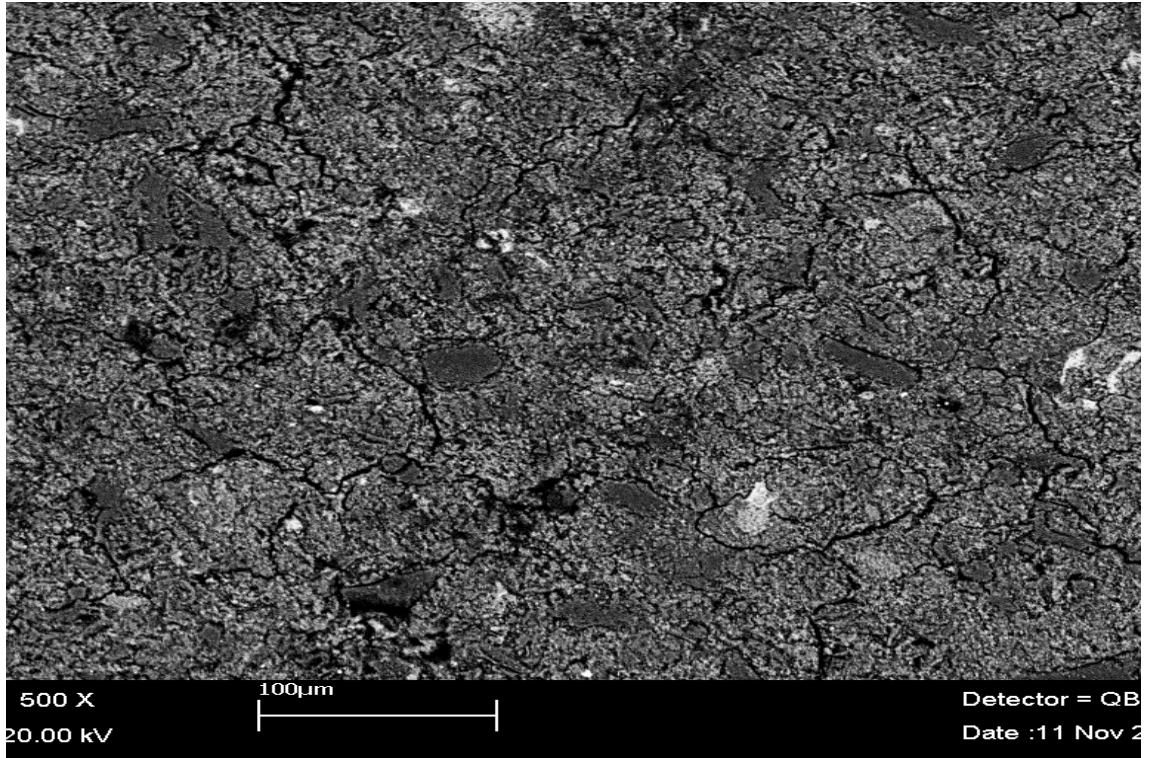


(b) 28 günlük

Şekil 4.53. Z-2NS hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme)

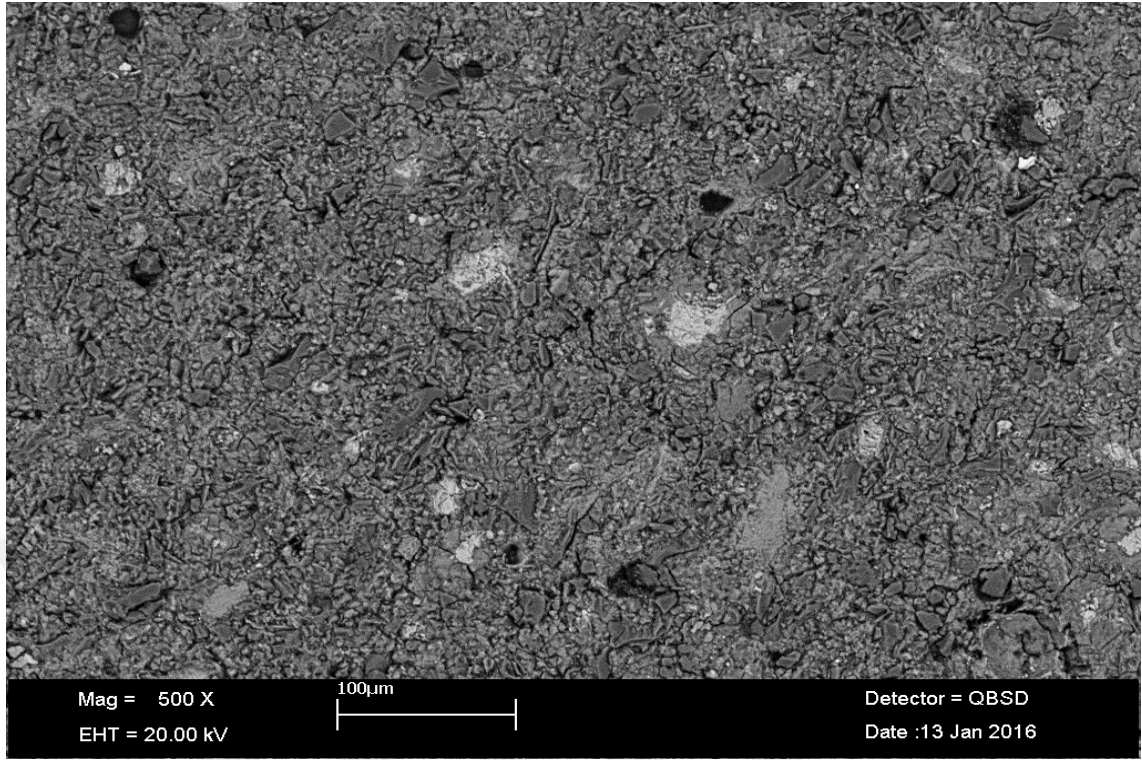


(a) 7 günlük

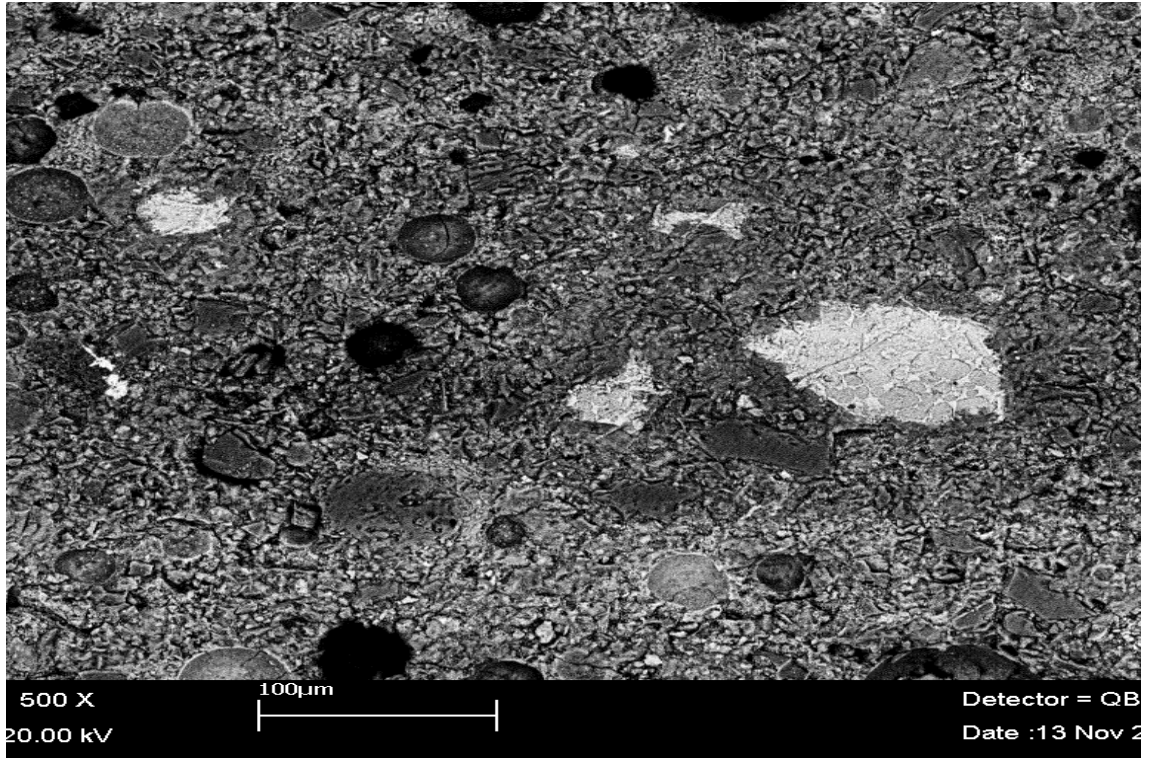


(b) 28 günlük

Şekil 4.54. P hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme) , a) 7 günlük b) 28 günlük

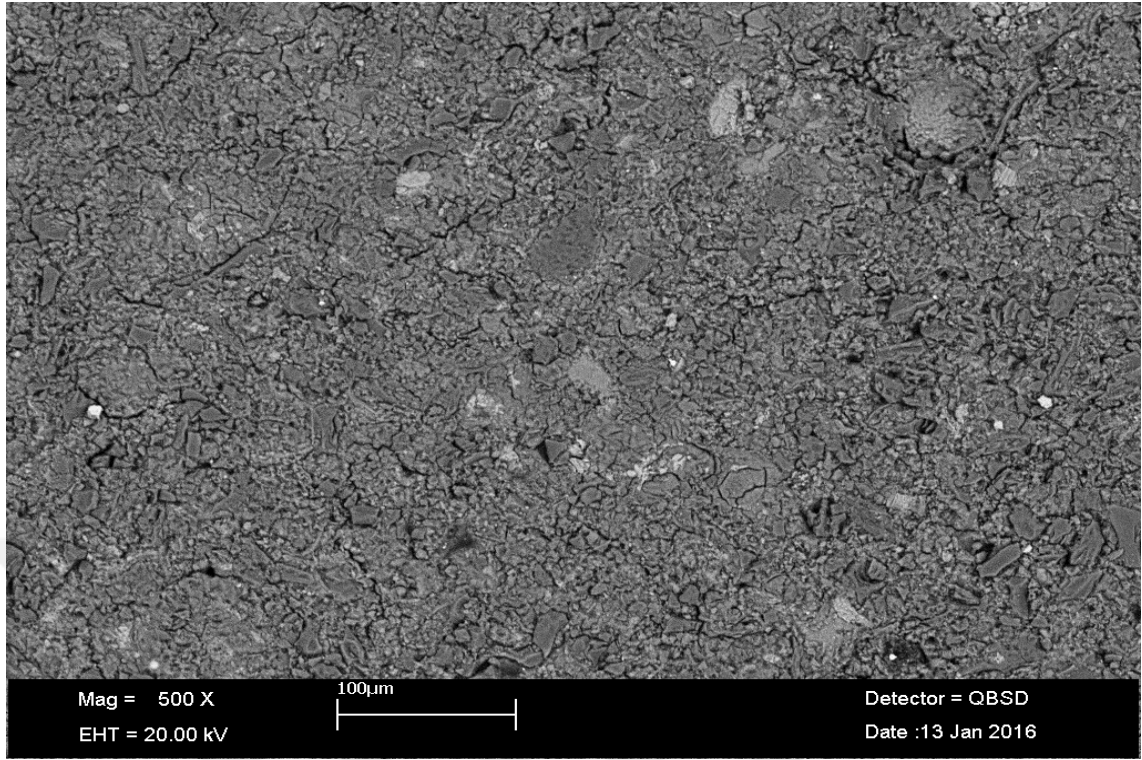


(a) 7 günlük

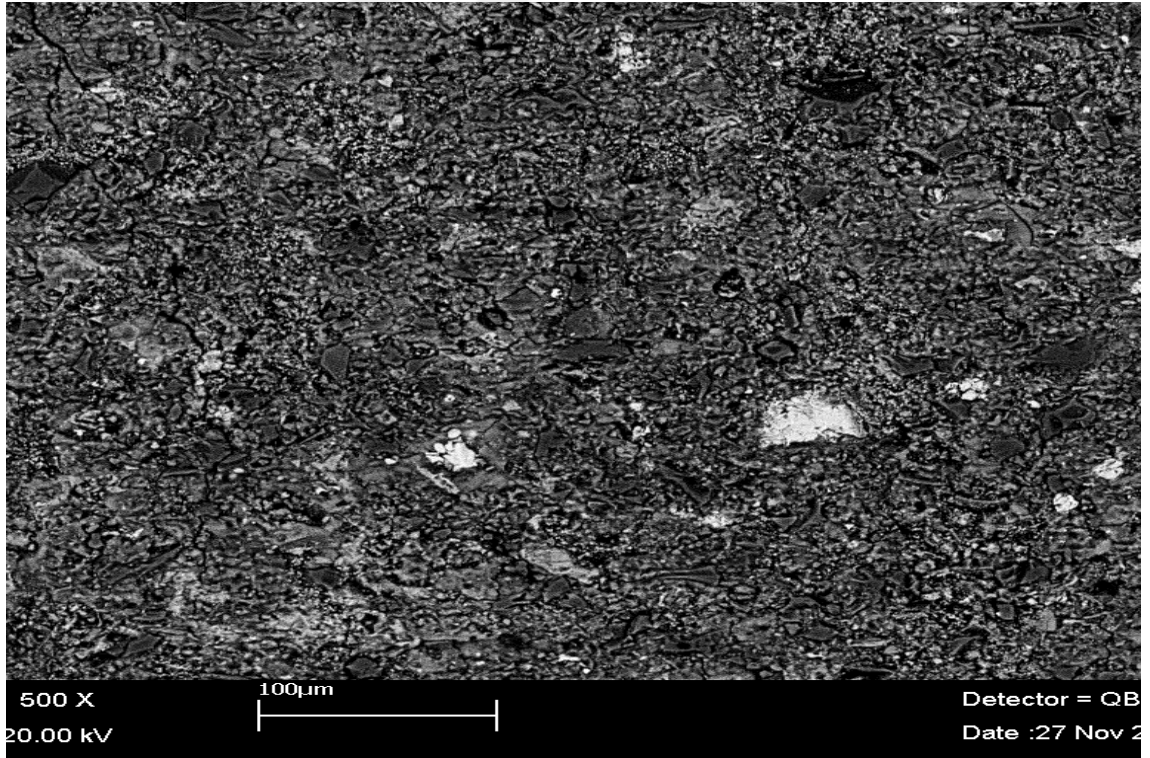


(b) 28 günlük

Şekil 4.55. P-2NC hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme)

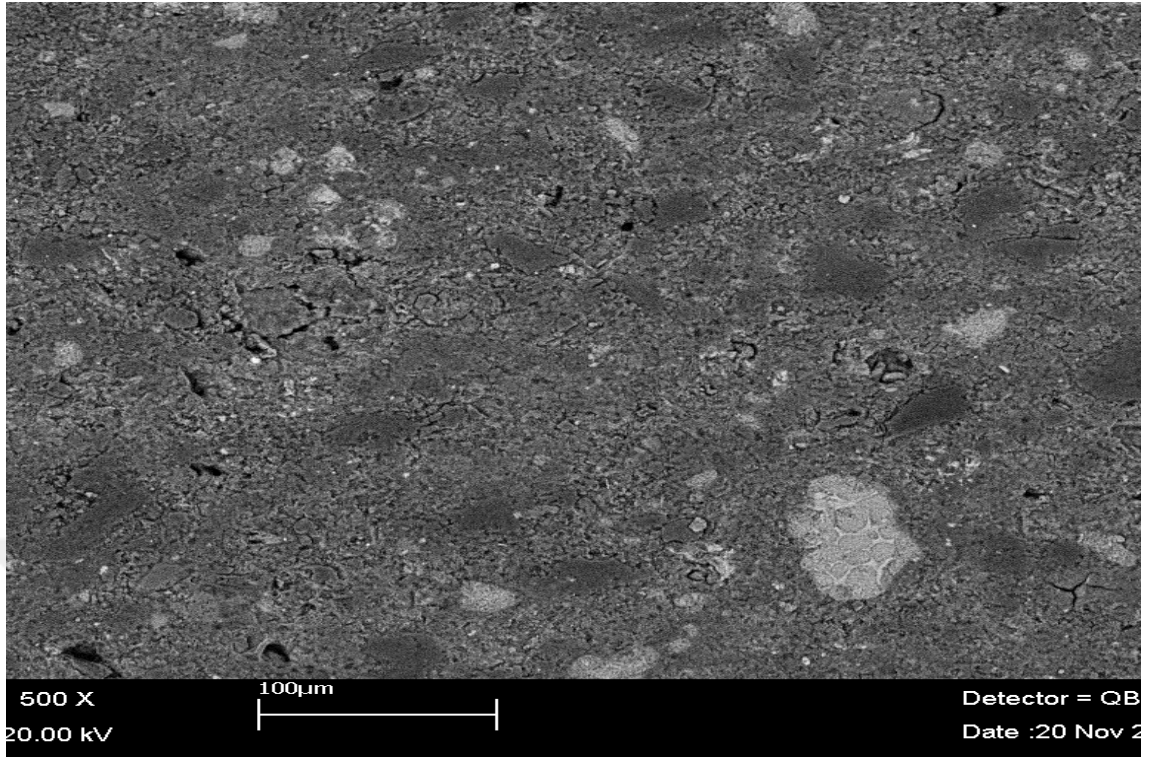


(a) 7 günlük

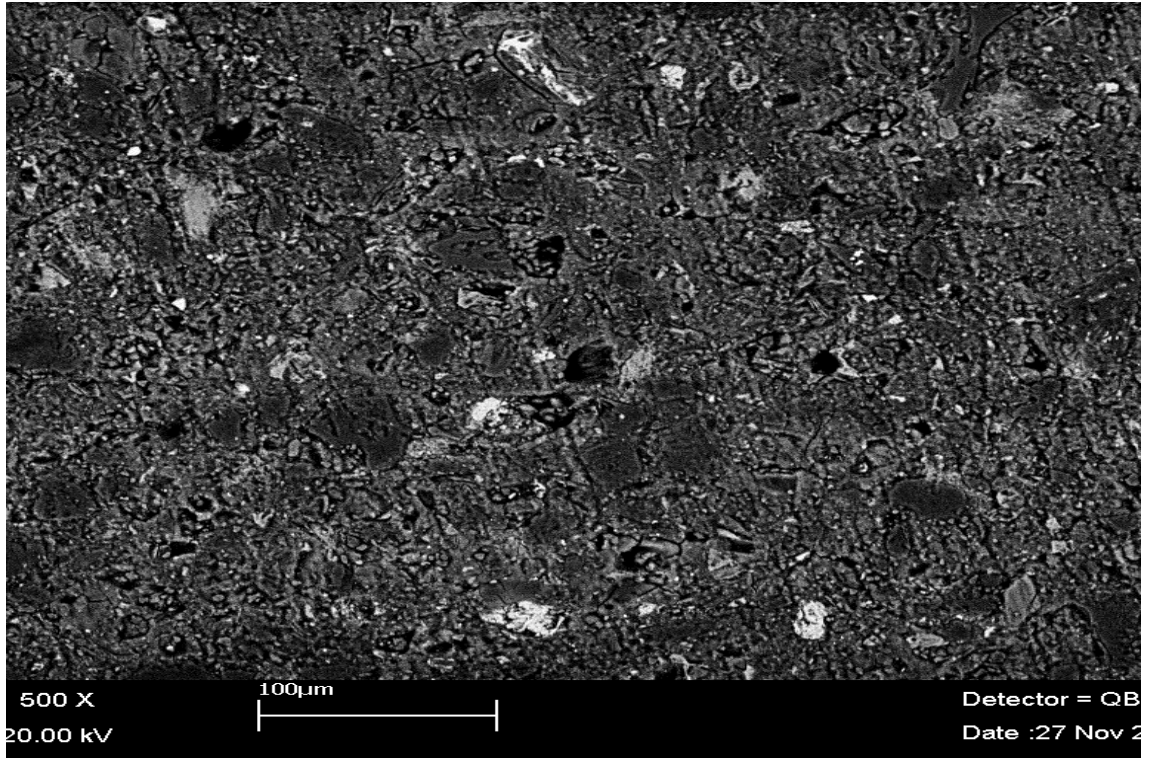


(b) 28 günlük

Şekil 4.56. P-2NS hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme)

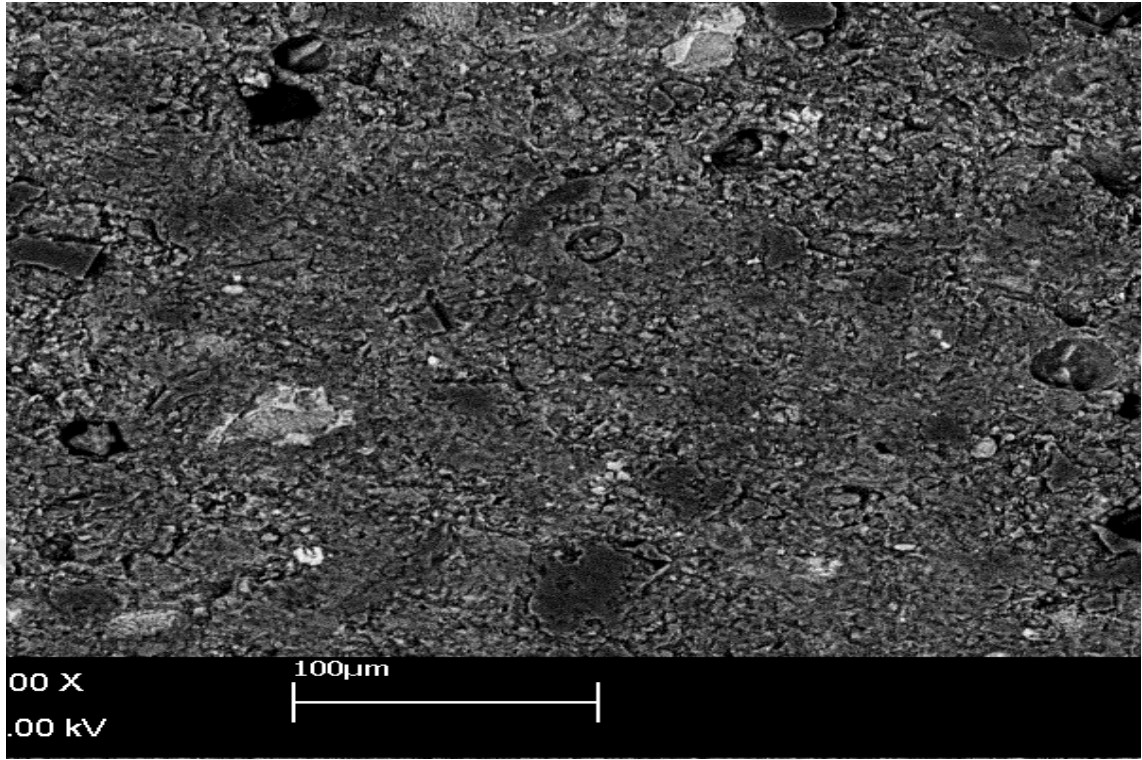


(a) 7 günlük

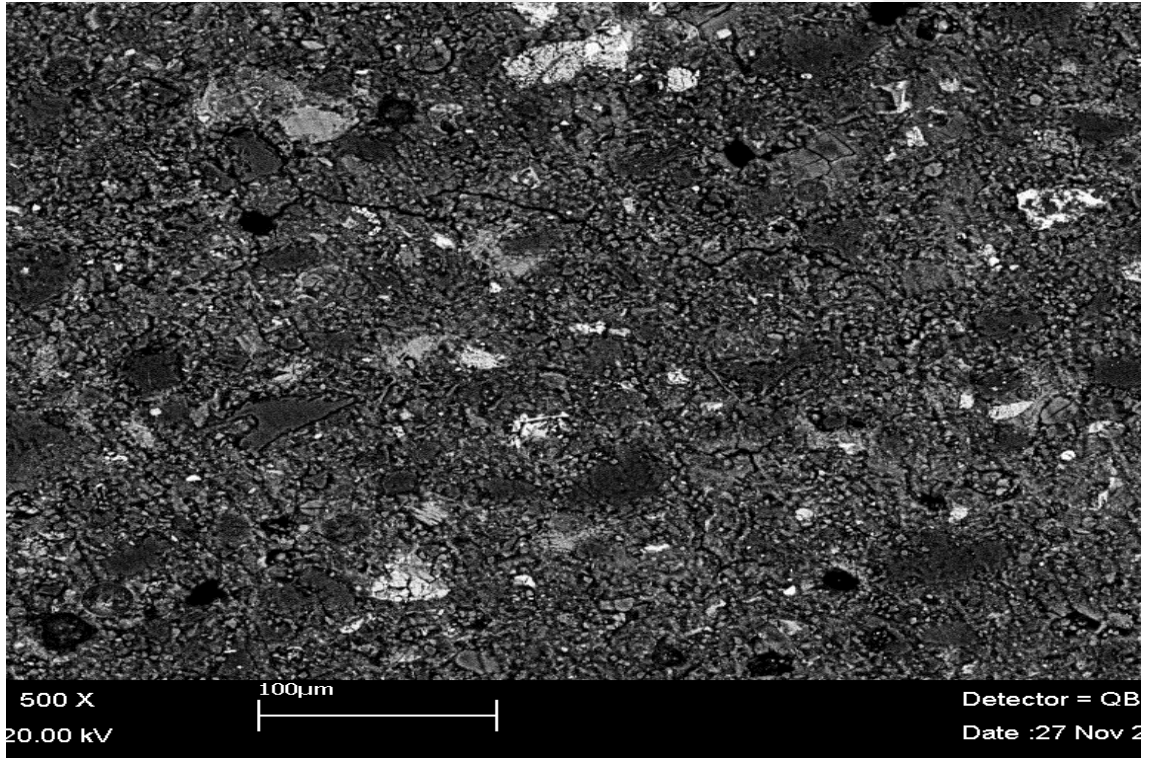


(b) 28 günlük

Şekil 4.57. V hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme) a) 7 günlük, b) 28 günlük

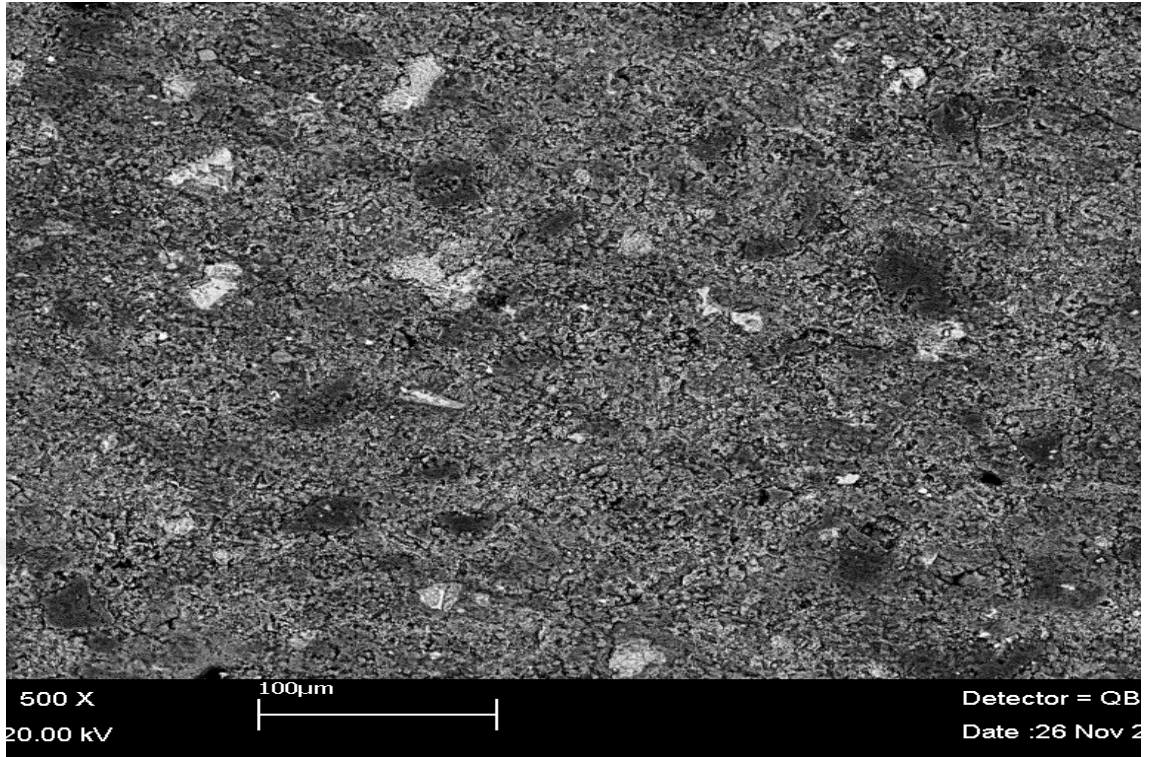


(a) 7 günlük

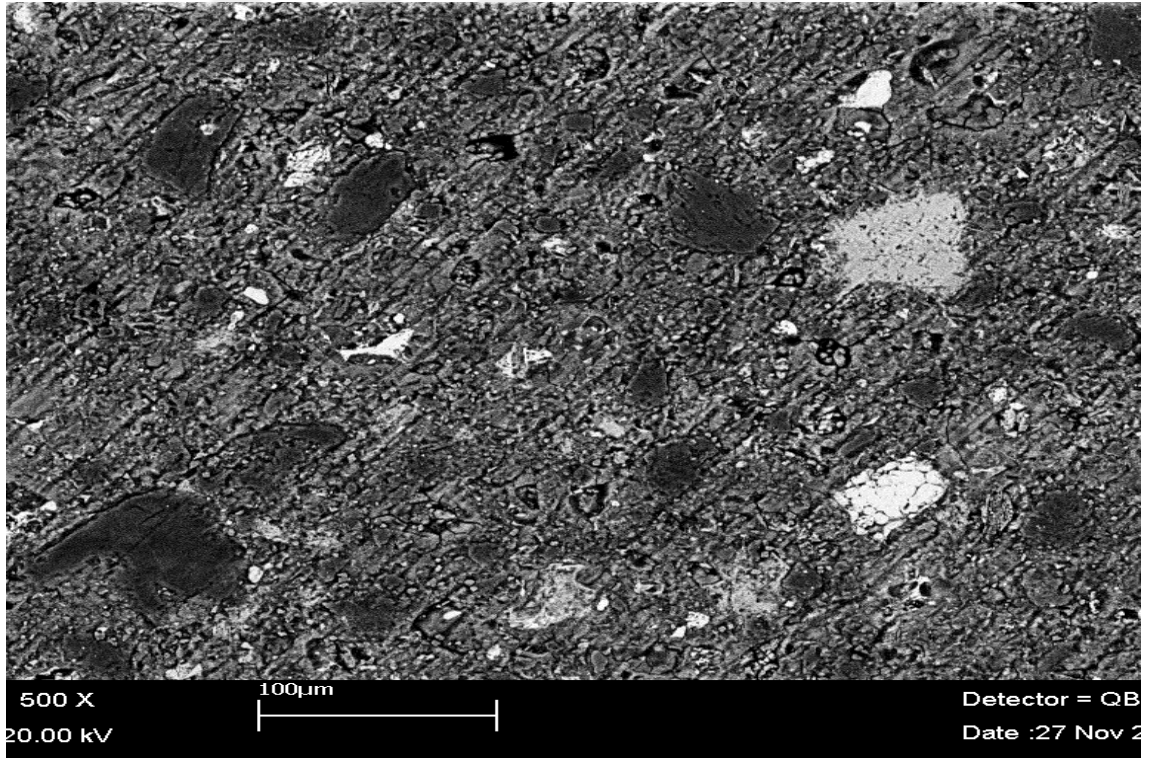


(b) 28 günlük

Şekil 4.58. V-2NC hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme)

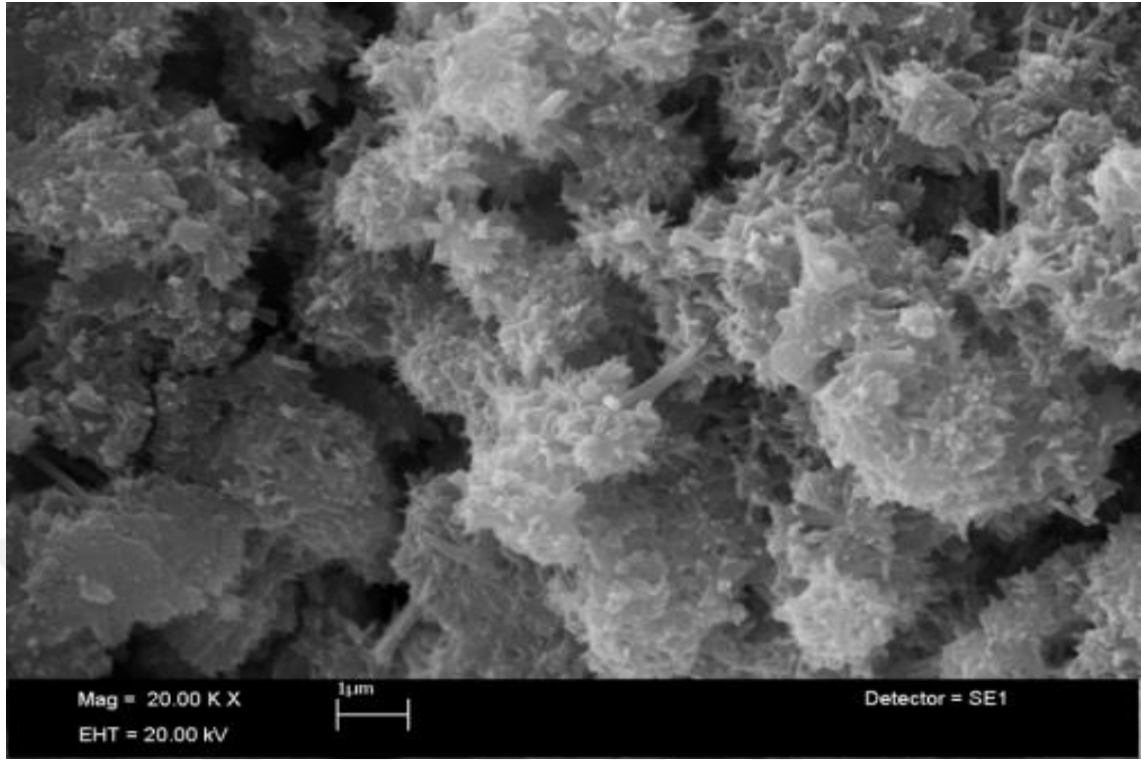


(a) 7 günlük

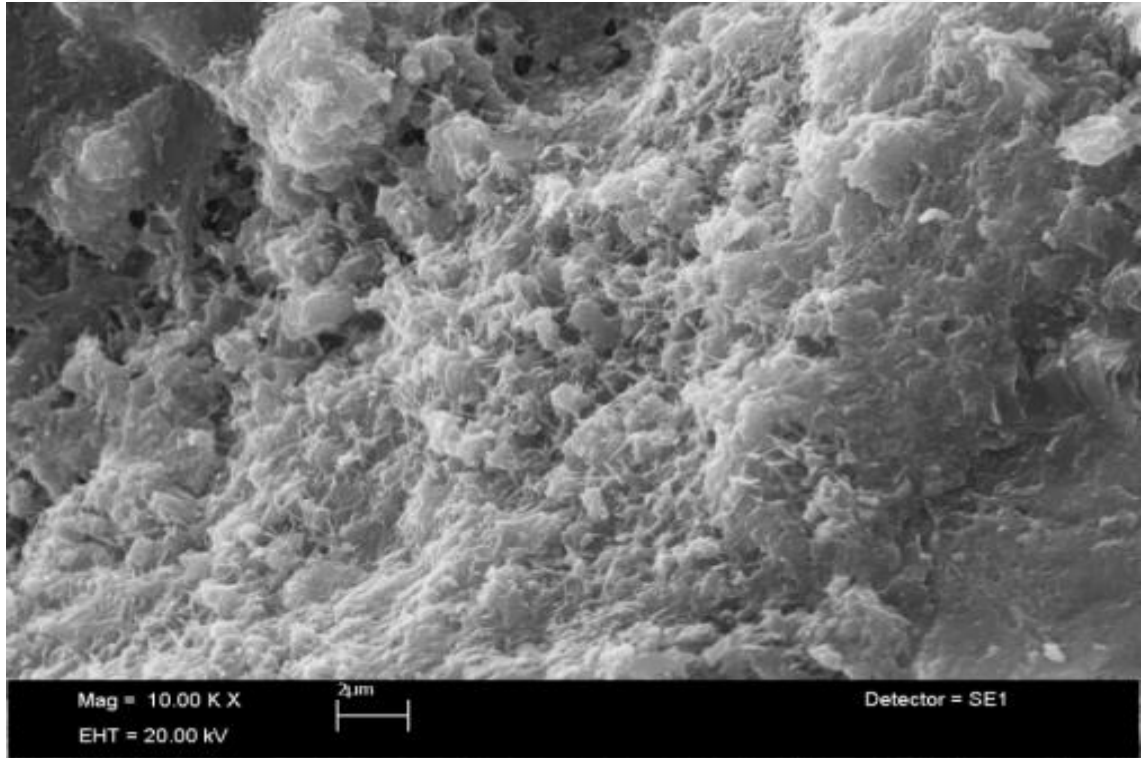


(b) 28 günlük

Şekil 4.59. V-2NS hamurunun BS-SEM fotoğrafı (x500 büyütme)



(a) PC-2NS hamuru



(b) Z-2NS hamuru

Şekil 4.60. PC-2NS ve Z-2NS hamurlarının kırık yüzey SEM görüntülerinde C-S-H jeli birikimleri

4.4. Çimento Harçlarının İşlenebilirlik için Akışkanlaştırıcı İhtiyaçları

NC ve NS katkıların %100 Portland Çimentosu, %50PC+%50 Zeolit, %50PC+%50 Pomza ve %50PC+%50 Tüf katkılı harçların belirli bir işlenebilirlik için gerekli olan akışkanlaştırıcı katkı maddesi ihtiyaçlarını tespit etmek amacıyla hazırlanan 20 adet karışım üzerinde yürütülmüş yayılma tablası deneylerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4. 9.'de sunulmuştur. Yayılma değerleri her bir karışım için 150 ± 10 mm olacak şekilde farklı oranlarda akışkanlaştırıcı eklenerek işlenebilirlikleri sabit tutulmuştur. Karışımların en düşük yayılma değeri 143 mm olurken en yüksek yayılma değeri ise 158 mm olarak ölçülmüştür.

Tablo 4. 9. 'den görüldüğü gibi nanotanecik ilavesi harçların belirli bir işlenebilirlik için gerekli olan akışkanlaştırıcı katkı maddesi ihtiyaçlarını (çimento ağırlığının %'si olarak) belirli ölçülerde artırmış ve genellikle nanotanecik oranın artışıyla akışkanlaştırıcı oranında özellikle NS tanecikli karışımlar için artmıştır. Tüm çimento harmanları için kullanılan akışkanlaştırıcı oranı, akışkanlaştırıcı üreticisinin belirttiği maksimum doz sınırları içinde kalmıştır.

Tablo 4.11. Harçların akışkanlaştırıcı ihtiyaçları

No	Çimento Notasyonu	Yayılma (mm)	Akışkanlaştırıcı Katkı Maddesi, %
1	PC	154	-
2	PC-1NC	158	0.10
3	PC-2NC	155	0.10
4	PC-1NS	145	0.10
5	PC-2NS	145	0.25
6	Z	148	1.00
7	Z-1NC	150	1.25
8	Z-2NC	148	1.25
9	Z-1NS	144	1.25
10	Z-2NS	145	1.50
11	P	145	0.25
12	P-1NC	145	0.35
13	P-2NC	143	0.35
14	P-1NS	150	0.50
15	P-2NS	150	0.60
16	V	150	0.42
17	V-1NC	149	0.42
18	V-2NC	145	0.50
19	V-1NS	145	0.50
20	V-2NS	144	0.75

4.5. Çimentoların Priz Süresi

NC ve NS ilavesi ile %100 Portland Çimentosu, %50PC+%50 Zeolit, %50PC+%50 Pomza ve %50PC+%50 Tüflü çimento sistemlerinden hazırlanan 20 grup bağlayıcı hamurunun priz süreleri ölçüm sonuçları Tablo 4. 10. 'de sunulmuştur. %100 Portland Çimentosu, %50PC+%50 Zeolit, %50PC+%50 Pomza ve %50PC+%50 Tüf katkılı hamurlarının priz başlangıç süreleri sırasıyla 240 dk, 120 dk, 160 dk ve 270 dk. olarak ölçülmüştür. Ayrıca %100 Portland Çimentosu, %50PC+%50 Zeolit, %50PC+%50 Pomza ve %50PC+%50 Tüf katkılı hamurlarının priz bitiş süreleri ise sırasıyla 380 dk, 230 dk, 620 dk ve 400 dk. olarak belirlenmiştir. Buna göre Zeolit katkılı hamurların priz başlama ve bitiş sürelerinin diğerlerinden daha kısa olduğu görülmüştür. Nano-CaCO₃ ve Nano-SiO₂ ilavesinin ise tüm hamur karışımları için genel olarak priz başlama ve priz bitiş sürelerini kısalttığı görülmektedir. Özellikle %1 ve %2 Nano-SiO₂ içeren hamurların priz başlama ve priz bitiş sürelerine etkisinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.12. Çimento hamurlarının priz süreleri

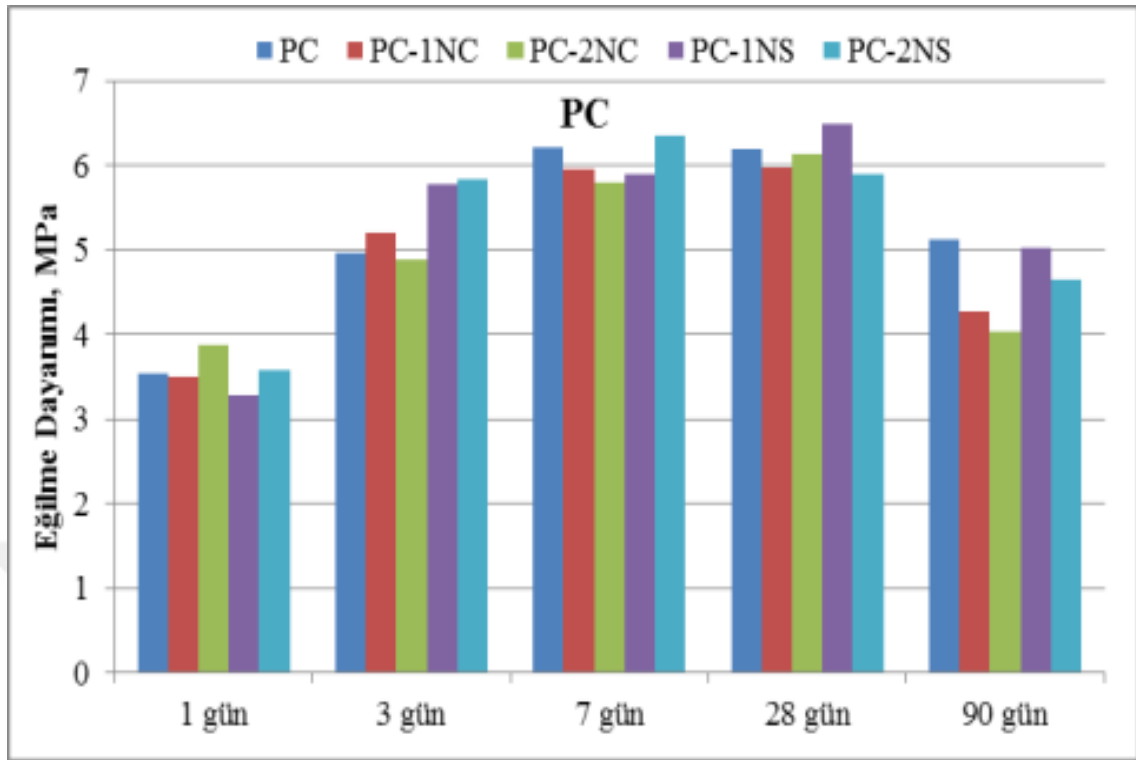
No	Çimento Notasyonu	Priz Başlangıç (dakika)	Priz Sonu (dakika)
1	PC	240	380
2	PC-1NC	240	350
3	PC-2NC	190	330
4	PC-1NS	200	280
5	PC-2NS	150	240
6	Z	120	230
7	Z-1NC	130	230
8	Z-2NC	110	230
9	Z-1NS	80	230
10	Z-2NS	80	210
11	P	160	620
12	P-1NC	160	610
13	P-2NC	230	560
14	P-1NS	160	380
15	P-2NS	150	390
16	V	270	400
17	V-1NC	240	340
18	V-2NC	270	340
19	V-1NS	240	360
20	V-2NS	260	380

4.6. Çimento Harçlarının Eğilme ve Basınç Dayanımları

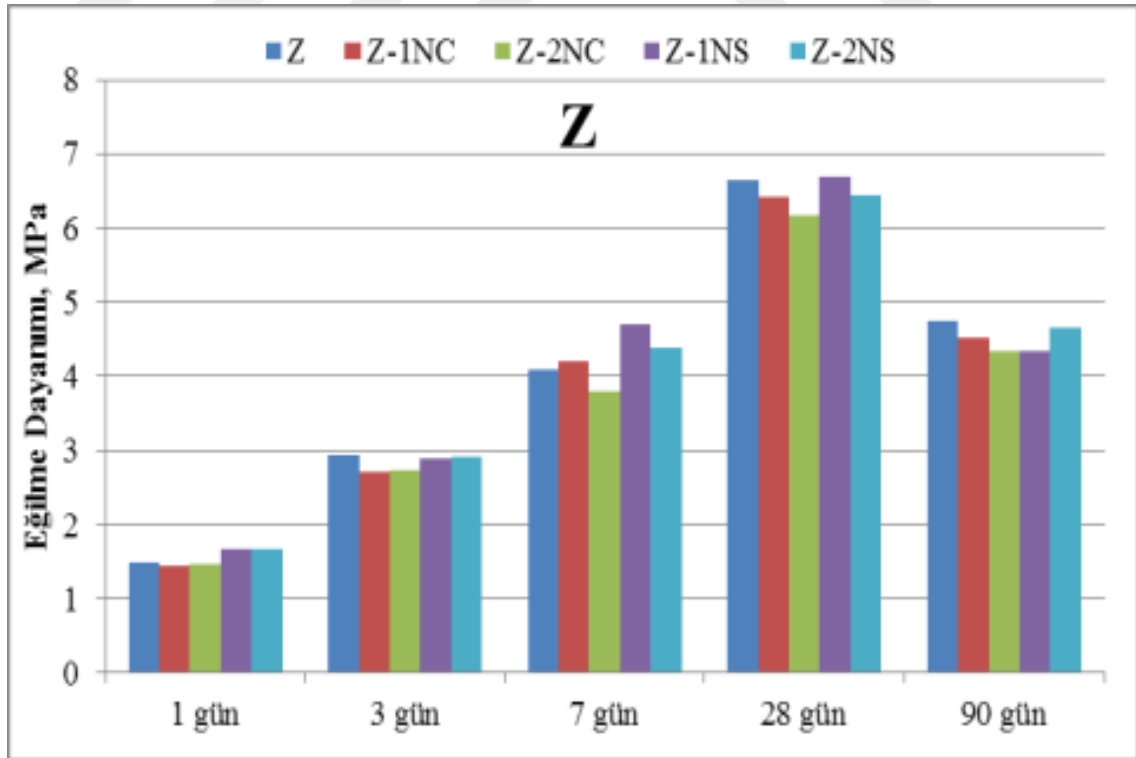
TS EN 1015-11 doğrultusunda yürütülen eğilme çekme dayanımı ölçümlerinde, tek noktadan yükleme deneyi altında harç numunenin kırıldığı gerilme değeri, eğilme dayanımı olarak alınmıştır. Eğilme deneylerinde her bir karışım için 3 adet prizma numunesi kullanılmıştır. Eğilme dayanımının ortalama sonuçları Tablo 4. 11. de ve etkin bir karşılaştırma için Şekil 4.59.-Şekil 4. 60.- Şekil 4.61.-Şekil 4. 62.'de verilmiştir. %1 Nano-CaCO₃ ve %2 Nano-CaCO₃ taneciklerin erken ve geç yaş eğilme çekme dayanımlarına olumlu katkısının olmadığı ancak %1 Nano-SiO₂ ve %2 Nano-SiO₂ taneciklerinin ise erken ve geç yaşlardaki eğilme çekme dayanımlarını %19'a kadar arttırdığı görülmüştür.

Tablo 4.13. Eğilme çekme dayanımı sonuçları

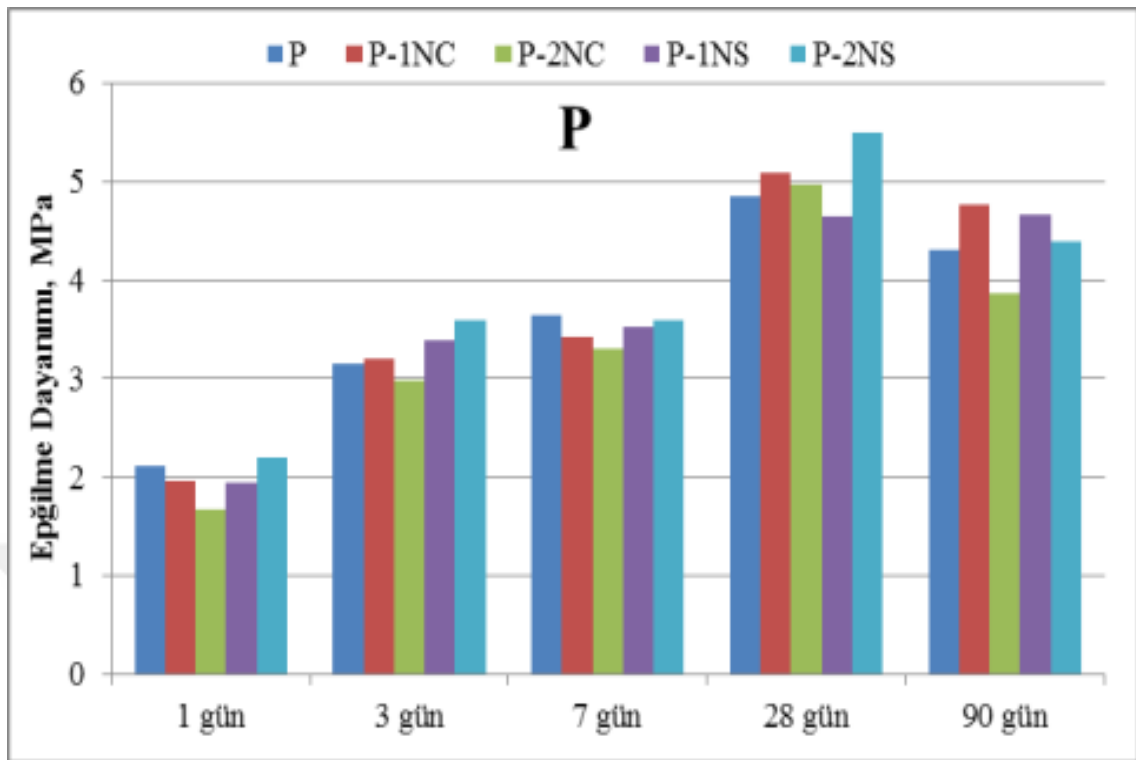
No	Çimento Notasyonu	Eğilme Dayanımı (MPa)				
		1.	3.	7.	28.	90.
1	PC	3.54	4.96	6.22	6.20	5.13
2	PC-1NC	3.50	5.20	5.95	5.98	4.28
3	PC-2NC	3.88	4.88	5.80	6.14	4.03
4	PC-1NS	3.29	5.77	5.90	6.49	5.03
5	PC-2NS	3.57	5.84	6.34	5.90	4.65
6	Z	1.49	2.93	4.10	6.65	4.75
7	Z-1NC	1.45	2.72	4.20	6.42	4.53
8	Z-2NC	1.47	2.73	3.80	6.17	4.34
9	Z-1NS	1.68	2.90	4.70	6.68	4.33
10	Z-2NS	1.66	2.91	4.39	6.45	4.66
11	P	2.12	3.15	3.65	4.85	4.30
12	P-1NC	1.97	3.20	3.43	5.08	4.77
13	P-2NC	1.67	2.99	3.30	4.97	3.86
14	P-1NS	1.95	3.39	3.52	4.65	4.66
15	P-2NS	2.21	3.59	3.59	5.50	4.39
16	V	1.99	3.41	4.04	5.19	4.63
17	V-1NC	2.04	3.61	4.34	3.83	4.34
18	V-2NC	1.84	3.55	4.07	3.98	4.88
19	V-1NS	2.14	3.59	4.15	4.55	4.04
20	V-2NS	2.27	4.05	4.28	5.57	4.23



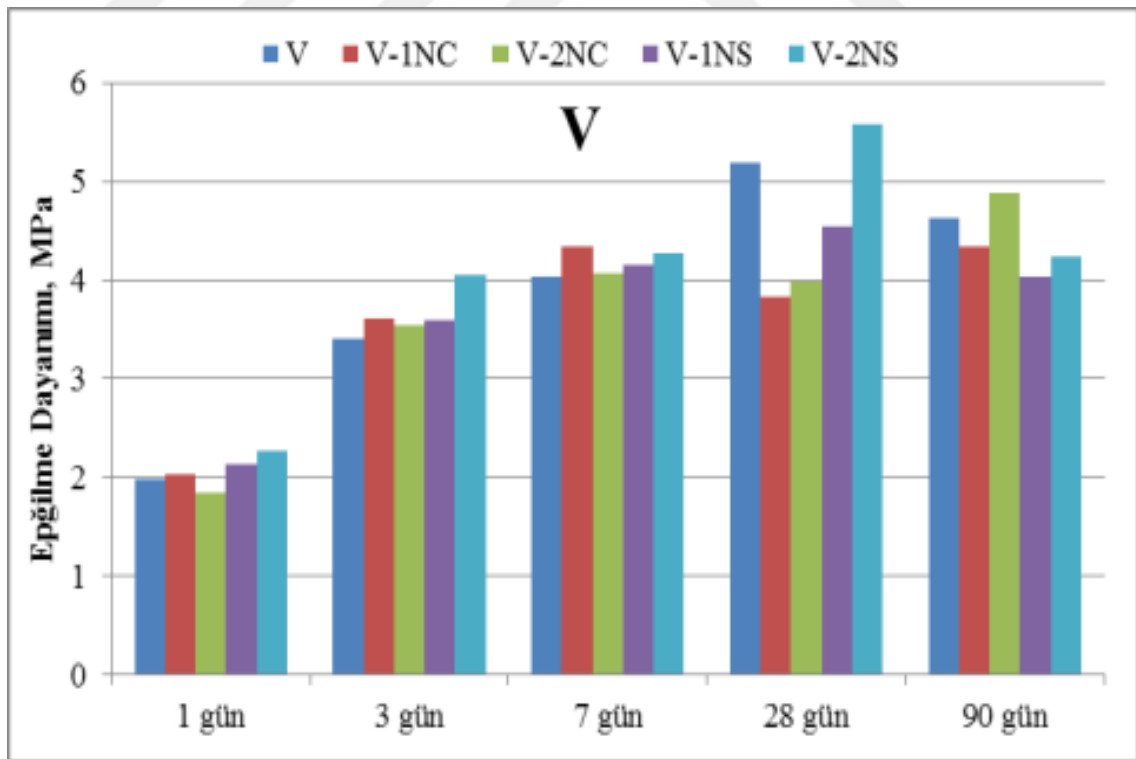
Şekil 4.61. PC harçlarının eğilme dayanımları



Şekil 4.62. Z harçlarının eğilme dayanımları



Şekil 4.63. P harçlarının eğilme dayanımları

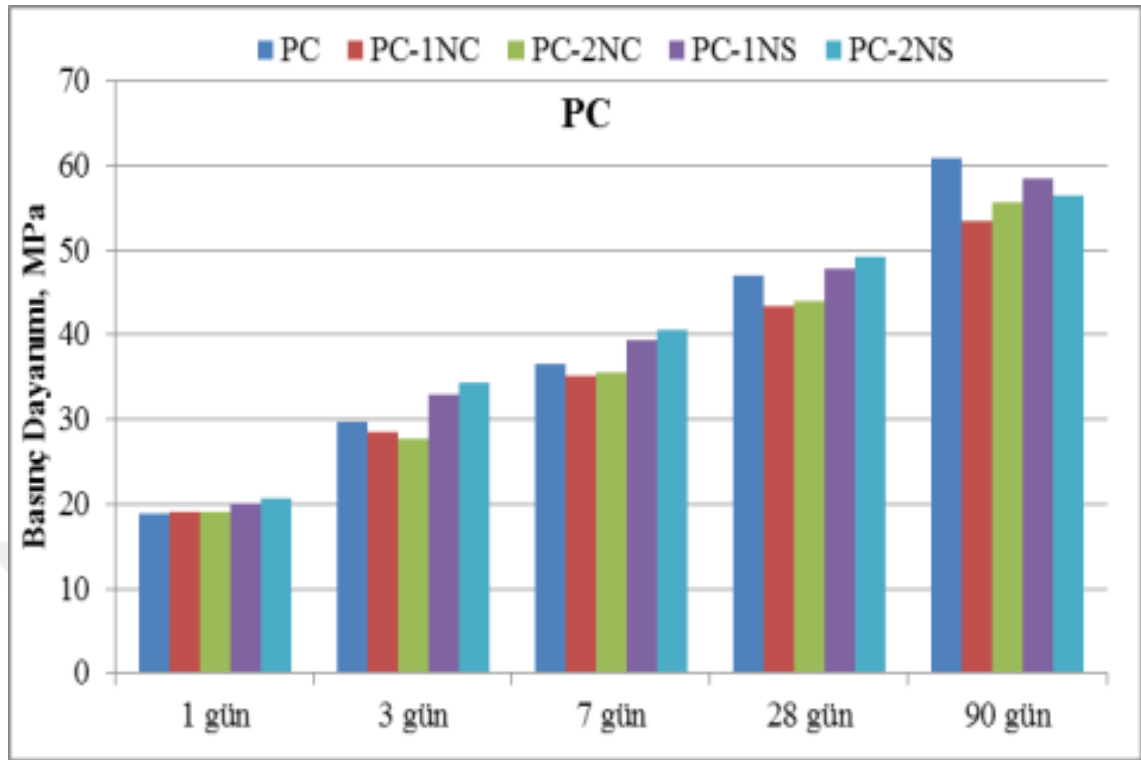


Şekil 4.64. V harçlarının eğilme dayanımları

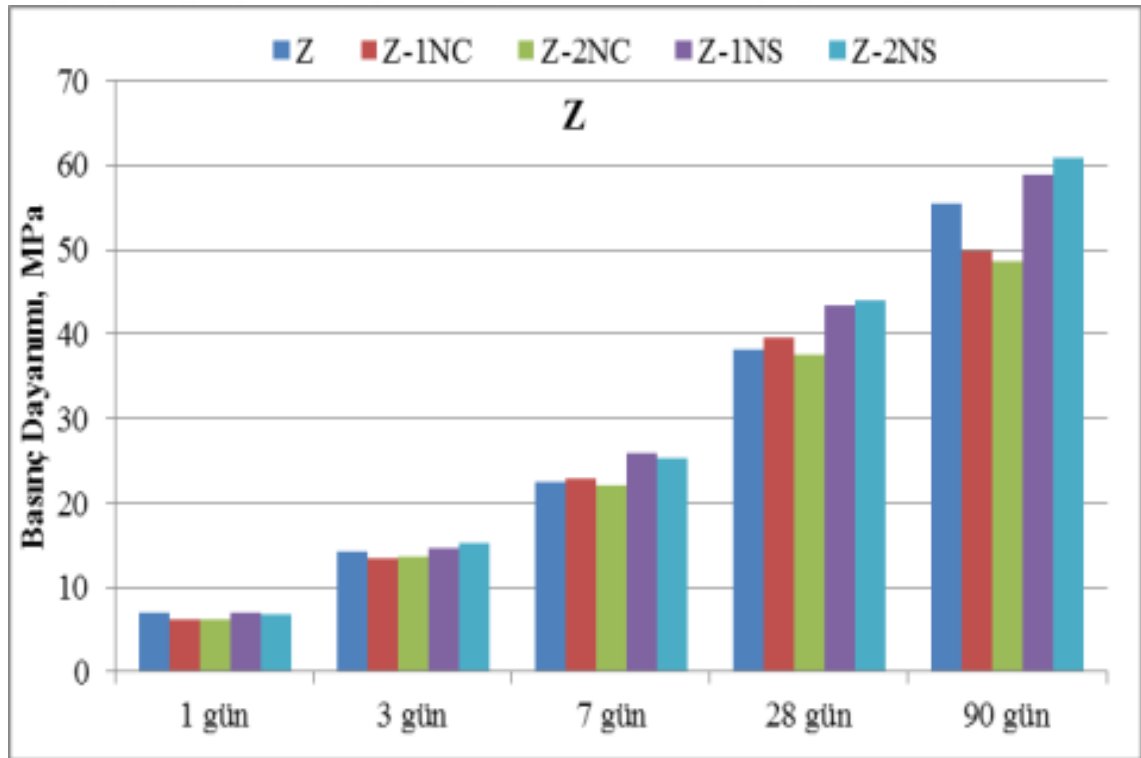
Harç numunelerinin 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük sürelerdeki basınç dayanımları TS EN 1015-11 uygun olarak belirlenmiştir. Basınç dayanımı sonuçları Tablo 4. 14 'de ve Şekil 4. 65, 4. 66, 4. 67 ve 4. 68 'de verilmiştir. %1 Nano-CaCO₃ ve %2 Nano-CaCO₃ taneciklerin erken ve geç yaş eğilmede çekme dayanımlarına olumlu katkısının olmadığı ancak %1 Nano-SiO₂ ve %2 Nano-SiO₂ taneciklerinin ise erken ve geç yaş basınç dayanımlarını %19'a kadar arttırdığı görülmüştür.

Tablo 4.14. Basınç dayanımı sonuçları

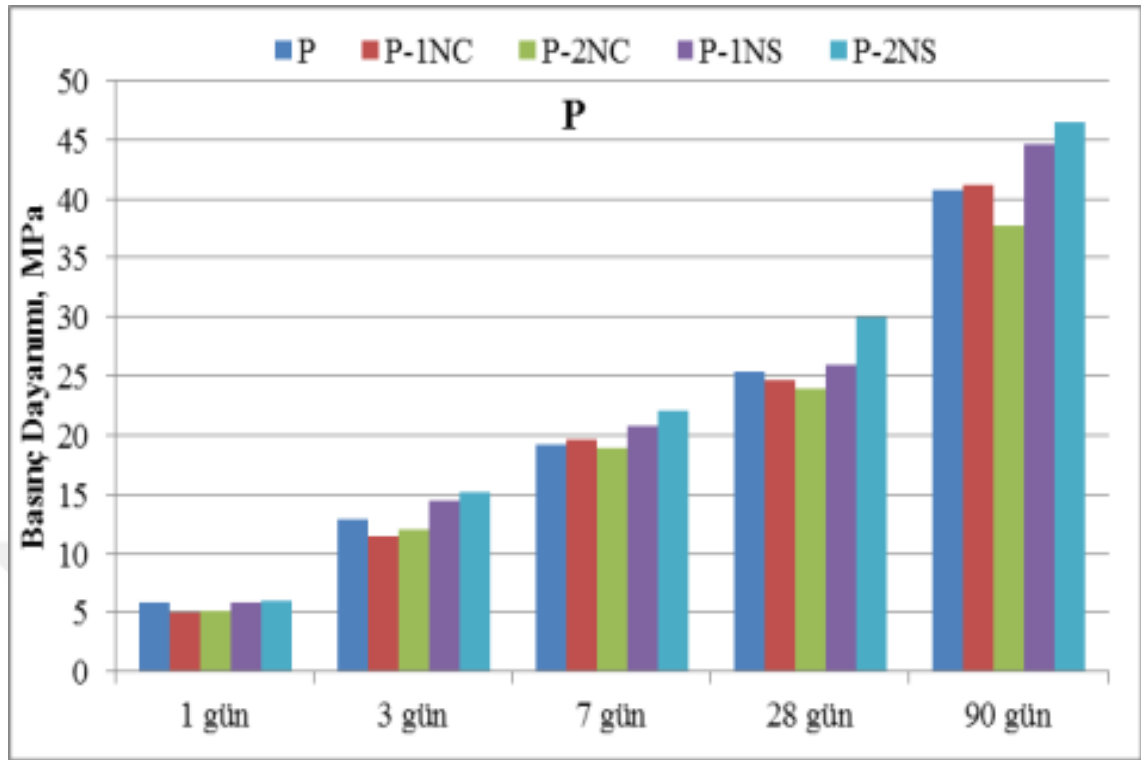
No	Çimento Notasyonu	Basınç Dayanımı (MPa)				
		1.	3.	7.	28.	90.
1	PC	18.84	29.71	36.62	46.91	60.92
2	PC-1NC	19.05	28.41	35.19	43.39	53.34
3	PC-2NC	19.07	27.69	35.52	44.01	55.72
4	PC-1NS	20.14	33.01	39.29	47.76	58.37
5	PC-2NS	20.69	34.38	40.63	49.11	56.37
6	Z	7.03	14.25	22.57	38.22	55.47
7	Z-1NC	6.10	13.39	22.80	39.54	49.71
8	Z-2NC	6.10	13.58	22.06	37.63	48.62
9	Z-1NS	6.93	14.54	25.86	43.39	58.75
10	Z-2NS	6.81	15.17	25.38	43.88	60.83
11	P	5.85	12.83	19.27	25.36	40.67
12	P-1NC	4.94	11.42	19.63	24.65	41.16
13	P-2NC	5.10	12.02	18.95	23.96	37.76
14	P-1NS	5.85	14.40	20.78	25.97	44.65
15	P-2NS	5.96	15.22	22.01	29.98	46.49
16	V	8.12	21.17	23.74	36.34	53.86
17	V-1NC	7.58	21.86	25.53	37.20	50.53
18	V-2NC	7.88	21.11	24.26	36.55	48.75
19	V-1NS	8.24	22.93	26.26	41.36	52.67
20	V-2NS	8.34	23.19	27.31	40.20	54.47



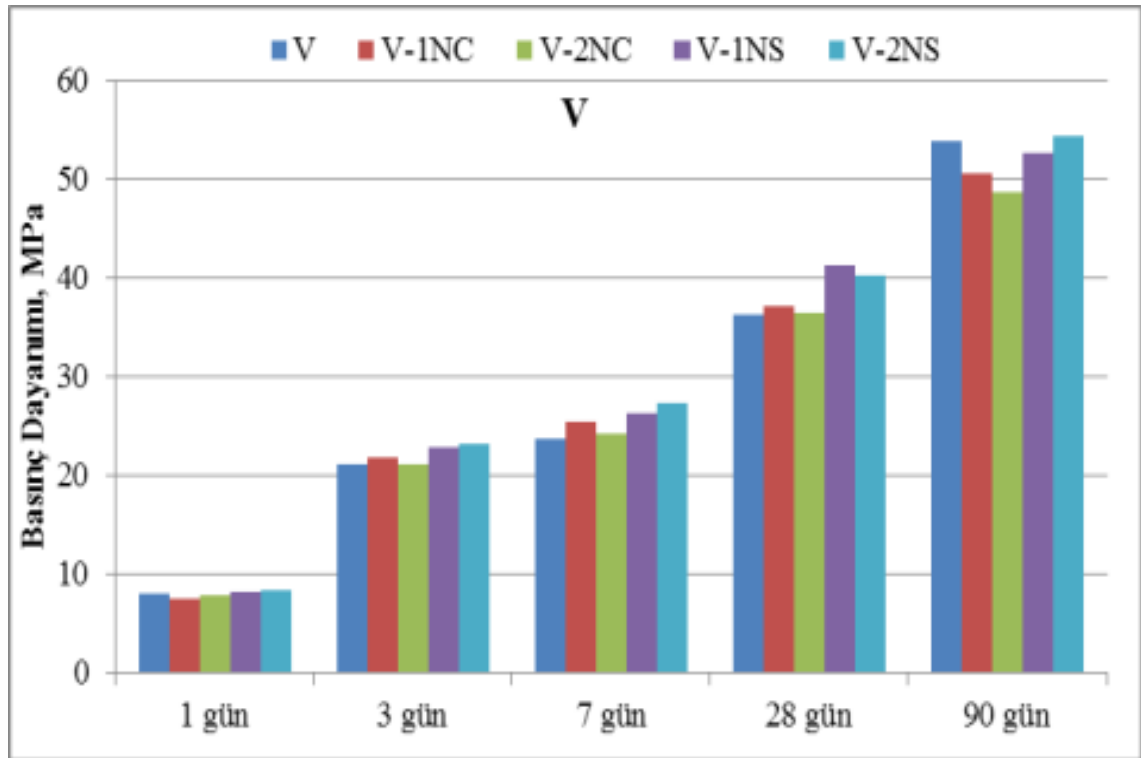
Şekil 4.65. PC harçlarının basınç dayanımları



Şekil 4.66. Z harçlarının basınç dayanımları



Şekil 4.67. P harçlarının basınç dayanımları



Şekil 4.68. V harçlarının basınç dayanımları

Şekil 4. 63. – Şekil 4. 66. incelendiğinde harçların basınç dayanımlarıyla ilgili şu değerlendirmeler yapılmıştır;

- Şekil 4. 63. incelendiğinde %100 Portland çimentosu, %1 Nano-CaCO₃, %2 Nano-CaCO₃, %1 Nano-SiO₂ ve %2 Nano-SiO₂ katkılı harçların ilk günlerdeki 1., 3. ve 7. gündeki erken basınç dayanımlarını arttırdığı özellikle Nano-SiO₂ katkısının erken basınç dayanımlarını %16'ya kadar arttırdığı görülmüştür.
- Şekil 4. 64. incelendiğinde %50 PC + %50 Zeolit, %1 Nano-SiO₂ ve %2 Nano-SiO₂ katkılı harçların 3., 7. ve 28. günlerinde basınç dayanımlarını %15'e kadar arttırdığı görülmüştür.
- Şekil 4. 65. incelendiğinde %50 PC + %50 Pomza, %1 Nano-SiO₂ ve %2 Nano-SiO₂ katkılı harçların 1., 3., 7. 28. ve 90. günlerinde basınç dayanımlarını %19'a kadar arttırdığı görülmüştür.
- Şekil 4. 66. incelendiğinde %50 PC + %50 Tüf, %1 Nano-SiO₂ ve %2 Nano-SiO₂ katkılı harçların 1., 3., 7. 28. ve 90. günlerinde basınç dayanımlarını %15'e kadar arttırdığı görülmüştür.

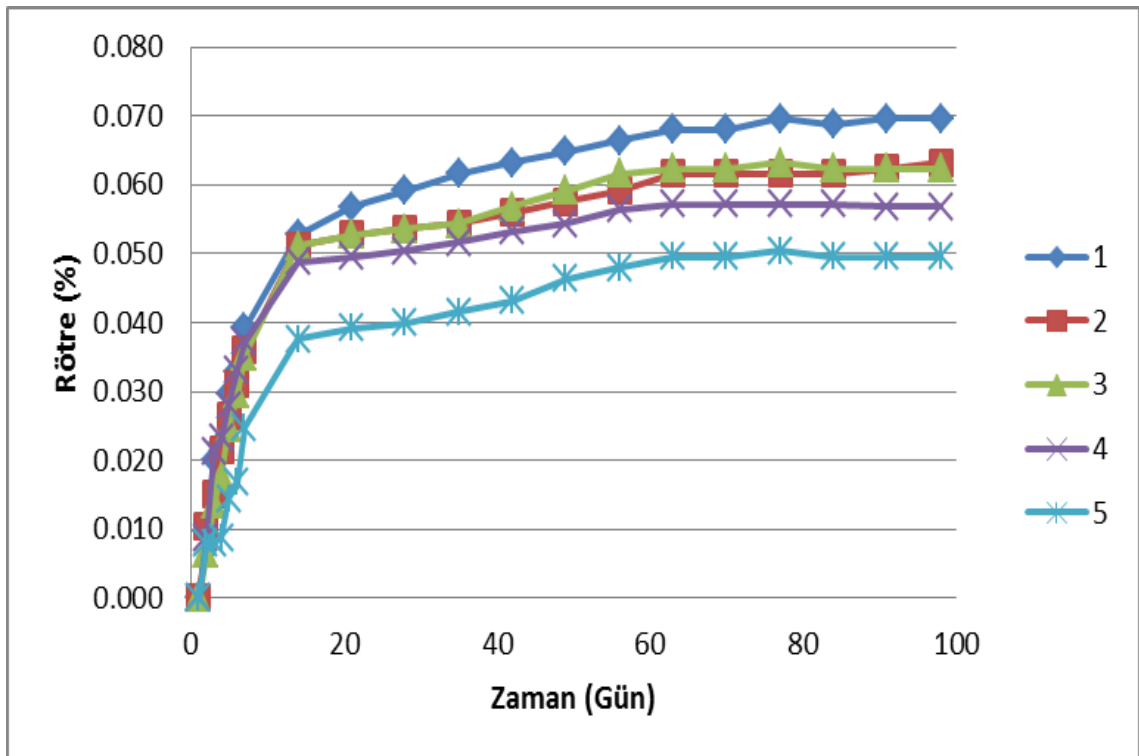
4.7. Harçların büzülme (rötre) değerleri

Nano-CaCO₃ ve Nano-SiO₂ ilaveli %100 Portland Çimentosu, %50PC+%50 Zeolit ve %50PC+%50 Pomza ve %50PC+%50 Tüf katkılı harçların kuruma rötresi grafikleri sırasıyla Şekil 4.69, Şekil 4.70, Şekil 4.71ve Şekil 4.72'da sunulmuştur. %100 Portland Çimentosu, %50PC+%50 Zeolit ve %50PC+%50 Pomza ve %50PC+%50 Tüf katkılı harçların sırasıyla rötre değerleri (%) olarak 0.070, 0.057, 0.059 ve 0.033 olarak ölçülmüştür. Nano-CaCO₃ ve Nano-SiO₂ ilavesinin özellikle %100 Portland Çimentosu, %50PC+%50 Zeolit ve %50PC+%50 Pomza harçlarında rötrei azalttığı tespit edilmiştir.

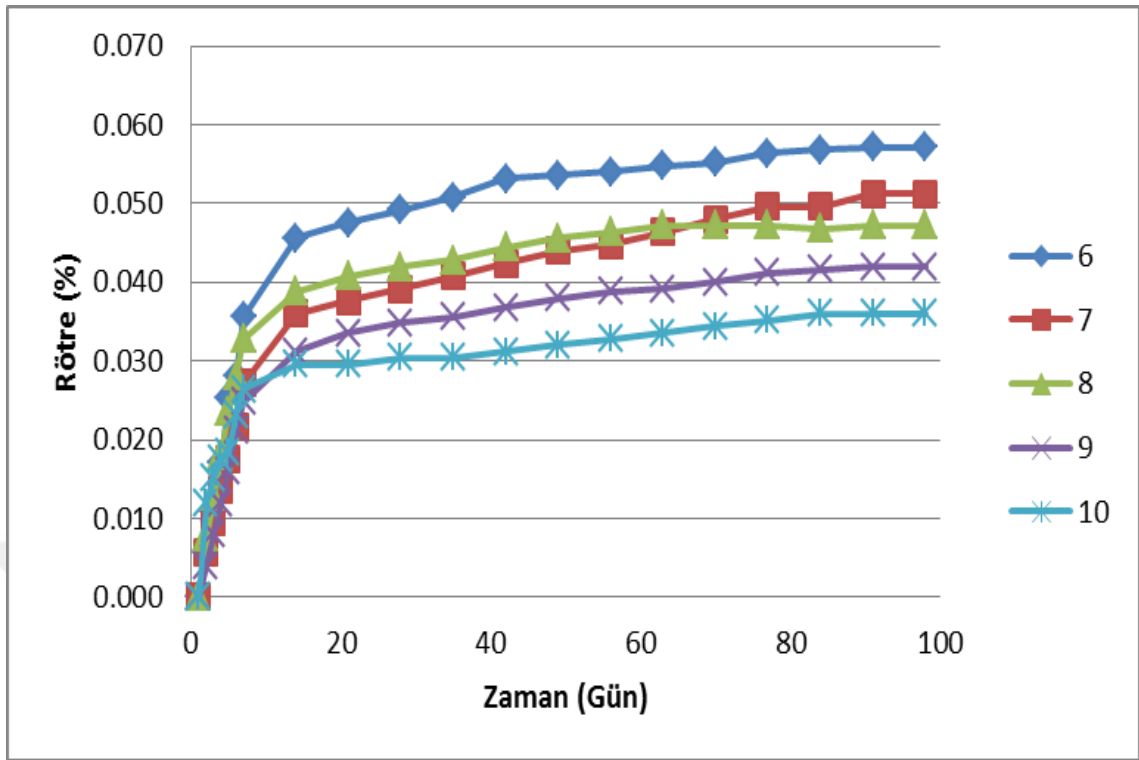
Grafikler incelendiğinde aşağıda değerlendirmeler ortaya çıkmaktadır;

- Şekil 4.69 incelendiğinde %100 Portland çimentosu, %1 Nano-CaCO₃, %2 Nano-CaCO₃, %1 Nano-SiO₂ ve %2 Nano-SiO₂ katkılı harçların 98. gündeki rötre değerleri (%) olarak sırasıyla 0.070, 0.063, 0.062, 0.057 ve 0.050 hesaplanmıştır. %1 ve %2 Nano-CaCO₃ ve Nano-SiO₂ katkısının rötrei sırasıyla %9, %11, %19 ve %29 oranlarında azaltmıştır.

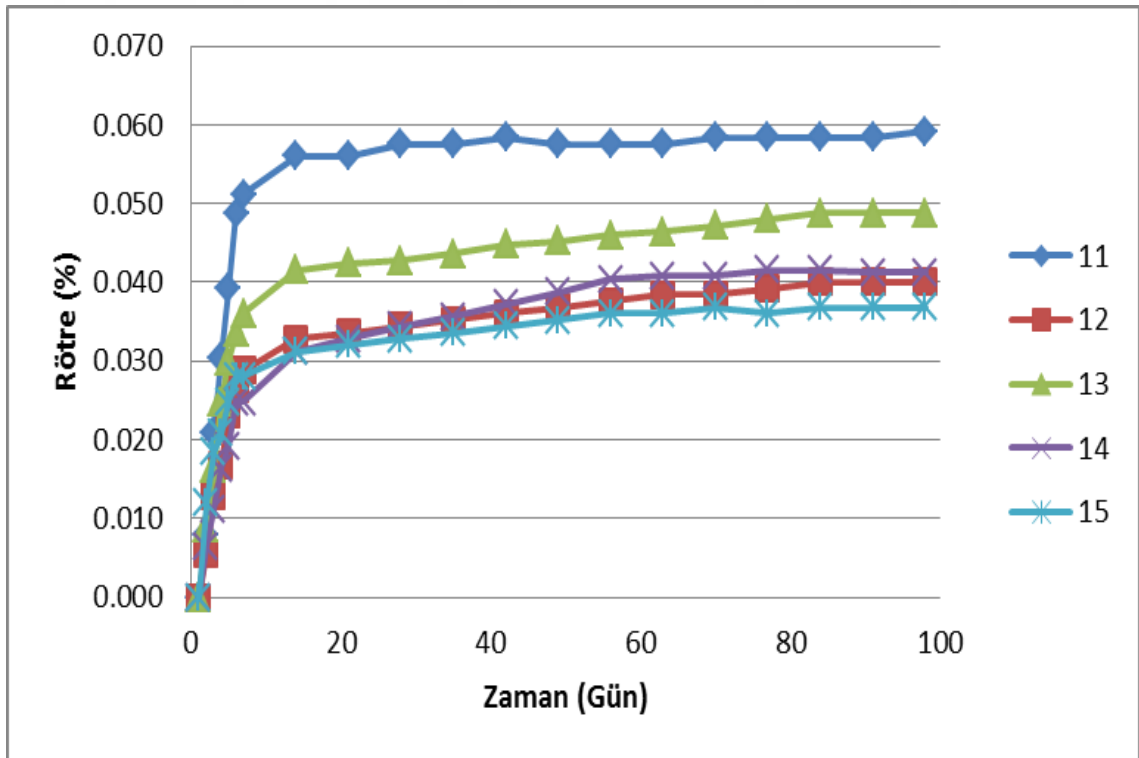
- Şekil 4.70 incelendiğinde %50 PC + %50 Zeolit, %1 Nano-CaCO₃, %2 Nano-CaCO₃, %1 Nano-SiO₂ ve %2 Nano-SiO₂ katkılı harçların 98. gündeki rötre değerleri (%) olarak sırasıyla 0.057, 0.051, 0.047, 0.042 ve 0.036 olmuştur. %1 ve %2 Nano-CaCO₃ ve Nano-SiO₂ katkısının rötreyi sırasıyla %10, %17, %26 ve %37 oranlarında azalttığı görülmüştür.
- Şekil 4.71 incelendiğinde %50 PC + %50 Pomza, %1 Nano-CaCO₃, %2 Nano-CaCO₃, %1 Nano-SiO₂ ve %2 Nano-SiO₂ katkılı harçların 98. gündeki rötre değerleri (%) olarak sırasıyla 0.059, 0.040, 0.049, 0.041 ve 0.037 olmuştur. %1 ve %2 Nano-CaCO₃ ve Nano-SiO₂ katkısının rötreyi sırasıyla %32, %17, %30 ve %38 oranlarında azalttığı görülmüştür.
- Şekil 4.72 incelendiğinde %50 PC + %50 Tüf, %1 Nano-CaCO₃, %2 Nano-CaCO₃, %1 Nano-SiO₂ ve %2 Nano-SiO₂ katkılı harçların 98. gündeki rötre değerleri (%) olarak sırasıyla 0.033, 0.035, 0.038, 0.032 ve 0.030 olmuştur. %1 ve %2 Nano-CaCO₃ ve Nano-SiO₂ katkılı harçların rötre değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür.



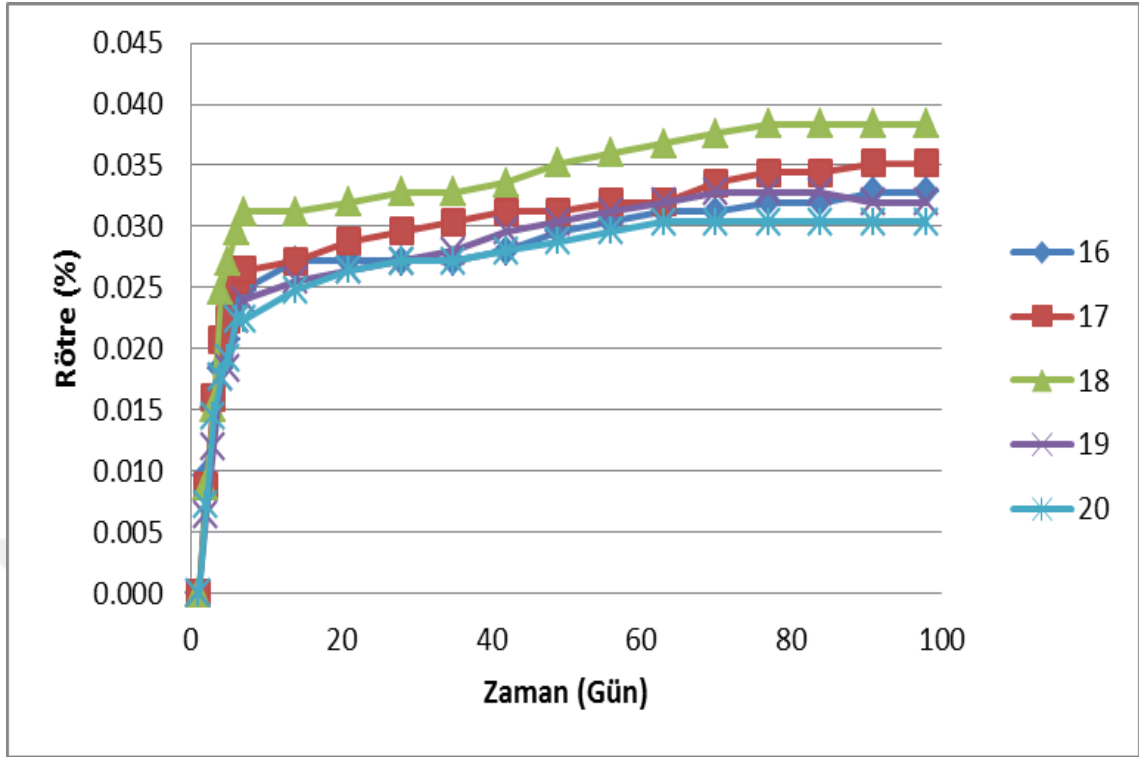
Şekil 4.69. PC harçlarının rötresi(sırasıyla PÇ, PÇ-1NC, PÇ-2NC, PÇ-1NS, PÇ-2NS)



Şekil 4.70. Z harçlarının rötresi(sırasıyla Z, Z-1NC, Z-2NC, Z-1NS, Z-2NS)



Şekil 4.71. P harçlarının rötresi(sırasıyla P, P-1NC, P-2NC, P-1NS, P-2NS)



Şekil 4.72. V harçlarının rötresi (sırasıyla V, V-1NC, V-2NC, V-1NS, V-2NS)

5. BÖLÜM

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Nanotanecik ilavesinin yüksek oranda (%50) doğal puzolan içeren çimentoların hidratasyonu ve özellikleri üzerindeki etkisini incelemeyi amaçlayan bu tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki özetlenmiştir:

1. Tezde farklı karakterdeki doğal puzolanların nanotaneciklerle etkileşimi incelemek üzere seçilen Zeolit (Z), Pomza (P) ve Volkanik tüf (V) örnekleri sırasıyla 15.6, 1.5 ve 7.16 m²/g BET yüzey alanlarına sahip olup, XRD analizlerine göre kristal, amorf ve kristal+amorf yapıda oldukları tespit edilmiştir. Farklı karakterleri yansıtmaya açısından tez hedeflerine uygun puzolanlar temin edilerek seçilmiştir.
2. Tezde kullanılması hedeflenen nanotaneciklerden NC'nin kristal yapıda olduğu ve 17.4 m²/g BET yüzey alanına, NS'nin ise amorf yapıda ve 302.9 m²/g BET yüzey alanına sahip olduğu, böylece nanotaneciklerin birbirlerinden oldukça farklı bir karakterde oldukları tespit edilmiştir.
3. İzotermal kalorimetre yöntemiyle gözlenen hidratasyon kinetiği açısından, nanotanecik ilavesinin puzolan tipine bağlı olarak yüksek oranda doğal puzolan içeren çimentoların hidratasyon kinetiğini değiştirdiği, özellikle yüksek oranda pomza içeren çimentoların ilk saatlerdeki hidratasyonunu önemli ölçüde hızlandırdığı ve hidratasyon ısısını artırdığı gösterilmiştir. Bu açıdan NS, NC'ye göre yüksek yüzey alanından dolayı çok daha etkin bulunmuştur.
4. Nanotanecik ilavesinin puzolanlı çimento hamurlarının viskozitesinde %30-%50 arasında artışlara neden olduğu tespit edilmiştir. Ancak bu durumun harç veya beton karışımlarında gerekli miktarda süperakışkanlaştırıcı kullanılarak aşılabileceği harç işlenebilirlik çalışmalarında gösterilmiştir.

5. Yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimentolara nanotanecik ilavesinin erken yaşlardaki Ca(OH)_2 miktarında önemli bir değişiklik yapmadığı, ancak geç yaşlarda NS ilavesinin nanotaneciklerin puzolanik reaksiyonu sonucunda Ca(OH)_2 miktarını düşürdüğü tespit edilmiştir.
6. Yüksek miktarda puzolan içeren çimentolara nanotanecik ilavesinin özellikle NS kullanıldığı durumda, 28 günlük sertleşmiş hamurların civa porozimetresiyle ölçülen gözenek boyut dağılımını incelttiği yani mikro yapıyı yoğunlaştırdığı tespit gösterilmiştir. NC ilavesinin ise erken yaşlarda gözenek boyut dağılımını toplam gözenekliliği artırabildiği tespit edilmiştir.
7. Civa porozimetersiyle gözlenen mikro yapıdaki yoğunlaşma, çimento hamurlarının parlak yüzey SEM incelemelerinde elde edilen BS-SEM görüntülerinde de teyit edilmiştir. Ayrıca kırık yüzeylerde SEM incelemelerinde, NS içeren hamurlarda daha geniş ve belirgin C-S-H oluşumları gözlenmiştir ve bu durum nanotanecik ilavesinin hidrasyon sürecini olumlu yönde desteklediği konusunda kalorimetre ölçümlerinde elde edilen sonuçlarla uyumaktadır.
8. Nanotanecik ilavesi yüksek miktarda doğal puzolan içeren çimento harçlarının belirli bir işlenebilirlik için gerekli olan akışkanlaştırıcı katkı maddesi ihtiyaçlarını bir miktar artırmıştır. Ancak bu artış en fazla %0.5 düzeyine gerçekleşmiş olup, bu sonuç %2'ye kadar nanotanecik ilavesinin uygulamada işlenebilirlik açısından bir problem teşkil etmeyeceğini göstermektedir. Tez başlangıcında %5-10 aralığından kullanılması planlanan nanotaneciklerin, ön çalışmalar sonrasında oranlarının %1-2 aralığına çekilmesine işlenebilirlik sorunu sebep olmuştur.
9. NC ve NS ilavesinin tüm hamur karışımları için genel olarak priz başlama ve priz bitiş sürelerini kısalttığı gözlenmiştir. Özellikle %1 ve %2 NS içeren hamurların priz başlama ve priz bitiş sürelerine etkisinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir.
10. %1 ve %2 NC ilavesinin çimento harçlarının erken ve geç yaş eğilmede çekme dayanımlarına olumlu katkısının olmadığı ancak NS ilavesinin erken ve geç yaşlardaki eğilmede çekme dayanımlarını %19'a kadar arttırdığı tespit edilmiştir.

11. NS ilavesinin doğal puzolanlı çimento harçlarının erken yaş basınç dayanımlarındaki etkisinin kısıtlı kaldığı, ancak geç yaşlarda %19'a varan düzeylerde basınç dayanımını artırdığı gözlenmiştir.
12. Nanotanecik ilavesinin çimento doğal puzolanlı çimento harçlarının rötre değerlerini zeolite ve pomzalı çimentolarda belirgin düzeyde düşürdüğü, volkanik tüflü çimentoda ise fazla bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Doğal puzolan tipine bağlı olarak tespit edilen bu farklılaşmanın malzemelerin kuruma eğilimlerindeki farklılıklardan kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.

Yukarıda belirtilen sonuçlar ışığında nanotaneciklerin yüksek oranda doğal puzolan içeren çimentoların hidratasyonu ve özellikleri üzerindeki etkisi ortaya konarak, bu tür çimentoların özelliklerinin düşük dozajda nanotanecik ilavesiyle geliştirilebileceği, dayanım değerlerinde %20'lere yaklaşımlar artışlar sağlanabileceği ve nanotanecik etkileşiminde doğal puzolan türüne göre farklılıklar oluşabileceği gösterilmiştir.

Tezde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda, ortaya çıkan bir diğer sonuç nanotaneciklerin çimento sistemlerinde kullanımında, bu taneciklerin çimento hamurunda topaklanmadan hoojen şekilde dağılımının sağlanmasının büyük önem taşıdığı anlaşılmıştır. Bu bağlamda ileri çalışmalarda bu konu üzerinde detaylı şekilde durulmalı ve etkin nanotanecik dağılımı için yenilikçi yöntemler geliştirilmesine dönük tasarımlar üzerinde yoğunlaşılması önerilmektedir. Örneğin nanotaneciklerin karışım suyuna eklemek yerine uygun bir dispersant ortamda önceden dağılımlarının sağlanması ve bu şekilde süspansiyon olarak çimento sistemine eklenmesi seçeneği üzerinde durulabilir.

Ayrıca nanotanecik ilavesinin beton özellikleri üzerindeki etkisinin taze ve sertleşmiş betonlarda çalışılması yoluyla elde edilemesi, ileriki çalışmalar açısından bir diğer öneri olarak öne çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

1. DPT, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu. Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara.
2. Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S., 2012. Zeolitler ve kullanım alanları. **Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi**, 2 (1): 63-68.
3. Köktürk, U., 1995. Zeolit madenciliği ve çevre sağlığına etkileri. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*. Köse ve Kail (eds), 21-22 Nisan, 1995, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
4. DPT., 1996. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu. Cilt 1, Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara.
5. Turanlı, L., Yücel, H., Göncüoğlu, M.C., Çulfaz, A., Uzal, B., 2007. Doğal Zeolitlerin İnşaat Endüstrisinde Kullanımı, TÜBİTAK Projesi, Proje No: 104M393. 108 s.
6. Uzal, B., Turanlı, L., Yücel, H., Göncüoğlu, M.C., Çulfaz, A., 2010. Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan. **Cement and Concrete Research**, 40 (3): 398–404.
7. Gündüz, L (Ed)., 1998. Pomza Teknolojisi, Pomza Karakterizasyonu Cilt I. Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İsparta, 218 s.
8. Lea, F.M., 1971. The Chemistry of Cement and Concrete, Chemical Publishing. C.O., New York.
9. Neville, A. M., 1993. Properties of Concrete. Pitmann Publishing, London
10. Yazıcıoğlu, S., Arıcı, E., Gönen, T., 2003. Pomza Taşının Kullanım Alanları ve Ekonomiye Etkisi, **F.Ü. DAUM Dergisi**, 1: 118-123.

11. Ulusoy, G., 2004. Pomzanın izole monolitik malzeme imalinde kullanılması. **MTA Dergisi**, **129**: 89-96.
12. Helvacı, C., Erkül, F., 2001. Volkaniklastik Kayaçlar (Oluşumu, Genel Özellikleri ve Sınıflaması). Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ders Notları, 97 s.
13. Helvacı, C., Alaca, O., 1991. Bigadiç borat yatakları ve çevresinin jeolojisi ve mineralojisi. **MTA Dergisi**, **113**: 61-92.
14. Erkan, Y., 2006. Magmatik Petrografi. Yayın No 93, 5. Baskı. Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları, Ankara., 176 s.
15. Kuşcu, M., Yıldız, A., 2001. Ayazini (Afyon) tüflerinin yapıtaşı olarak kullanılabilirliğinin araştırılması, *Türkiye Mermer Sempozyumu* (MERSEM 2001) Bildiriler Kitabı, Afyon.
16. Uzal, B., Turanli, L., 2001. High Volume Natural Pozzolan Blended Cements: Physical Properties and Compressive Strength of Mortars, Supplementary Proceedings of Three-Day. *CANMET/ACI International Symposium on Sustainable Development and Concrete Technology*, 2001, San Francisco, USA.
17. Uzal, B., Turanli, L., 2003. Studies on blended cements containing a high volume of natural pozzolans. **Cement and Concrete Research**, **33**: 1777-1781.
18. Turanli, L., Uzal, B., Bektas, F., 2004. Effects of material characteristics on properties of blended cements containing high volumes of natural pozzolans. **Cement and Concrete Research**, **34**: 2277-2282.
19. Turanli, L., Uzal, B., Bektas, F., 2005. 'Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements'. **Cement and Concrete Research**, **35**: 1106-1111.
20. Uzal, B., Turanli, L., Mehta, P.K., 2007. High-volume natural pozzolan concrete for structural applications. **ACI Materials Journal**, **104**: 535-538
21. Uzal, B.; Turanli, L., 2012. Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure. **Cement and Concrete Composites**, **34**: 101-109.

22. Raki, L., Beaudoin, J., Alizadeh, R., Makar, J., Sato, T., 2010. Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology. **Materials (3)** 918-942.
23. Tsuzuki, T., McCormick, P.G., 2004. Mechanochemical synthesis of nanoparticles. **Journal of Materials Science**, **39**: 5143–5146.
24. Campillo, I., Guerrero, A., Dolado, JS., Porro, A., Ibanez, JA., Goni, S., 2007. Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements. **Materials Letters**, **61** (8–9): 1889–1892.
25. Jo, BW., Kim, CH., Tae, GH., Park, JB., 2007. Characteristics of cement mortar with nano- SiO₂ particles. **Construction and Building Materials**, **21** (6):1351–1355.
26. Sanchez, F., Ince, C., 2009. Microstructure and macroscopic properties of hybrid carbon nanofiber/silica fume cement composites. **Composites Science and Technology**, **69** (7–8): 1310–1318.
27. Cardenas, HE., Struble, LJ., 2006. Electrokinetic nanoparticle treatment of hardened cement paste for reduction of permeability. **Journal of Materials in Civil Engineering**, **18** (4): 554–560.
28. Konsta-Gdoutos, MS., Metaxa, ZS., Shah, SP., 2010. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. **Cement and Concrete Research**, **40** (7): 1052–1059.
29. Lackhoff, M., Prieto, X., Nestle, N., Dehn, F., Niessner, R., 2003. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement-influence of semiconductor type and cement ageing. **Applied Catalysis B: Environmental**, **43** (3): 205–216.
30. Diamanti, MV., Ormellese, M., Pedferri, M., 2008. Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. **Cement and Concrete Research**, **38** (11): 1349–1353.
31. Hui, L., Xiao, HG., Ou, JP., 2004. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. **Cement and Concrete Research**, **34** (3): 435–438

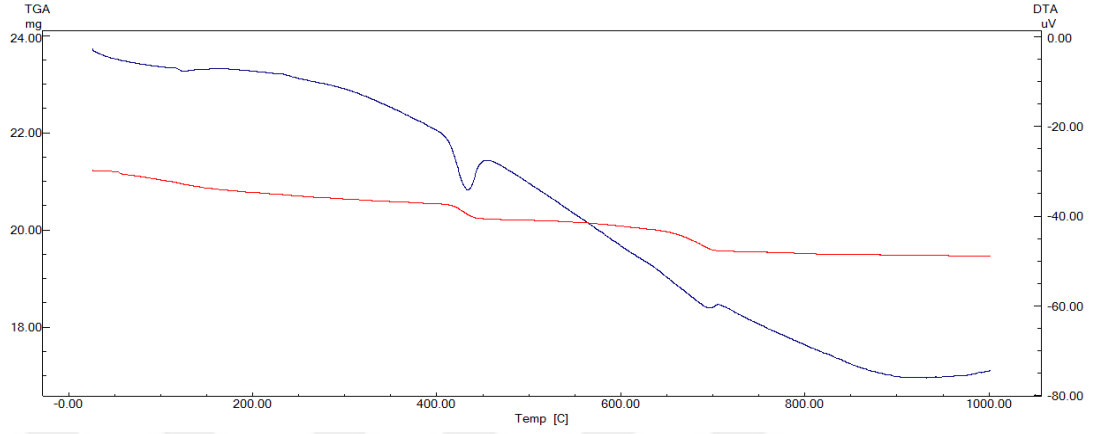
32. Hou, P., Wang, K., Qian, J., Kawashima, S., Kong, D., Shah, S.P., 2012. Effects of colloidal nanoSiO₂ on fly ash hydration. **Cement and Concrete Research**, **34**: 1095-1103.
33. Lee, B.Y., Kurtis, K.E., 2012. Proposed, acceleratory effect of tio₂ nanoparticles on belite hydration: preliminary results. **Journal of the American Ceramic Society**, **95** (1): 365-368.
34. Gaiero, J.J., Campillo, I., Guerrero, A., 2008. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. **Cement and Concrete Research**, **38**: 1112-1118.
35. Tobon, J.I., Paya, J.J., Borrachero, M.V., Restrepo, O.J., 2012. Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength. **Construction and Building Materials**, **36**: 736-742.
36. Berra, M., Carassiti, F., Mangialardi, T., Paolini, A.E., Sebastiani, M., 2012. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, **35**: 666-675.
37. Li, G., 2004. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. **Cement and Concrete Research**, **34**: 1043-1049.
38. Jayapalan, A.R., Lee, B.Y., Fredrich, S.M., Kurtis, K.E., 2010. Influence of additions of anatase TiO₂ nanoparticles on early-age properties of cement-based materials. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, **2141**: 41-46.
39. Raki, A.R., Lee, B.Y., Kurtis, K.E., 2013. Can nanotechnology be 'green'? Comparing efficacy of nano and microparticles in cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, **36**, 16-24.
40. Nazari, A., Riahi, S., 2010. The effect of TiO₂ nanoparticles on water permeability and thermal and mechanical properties of high strength self-compacting concrete. **Materials Science and Engineering: A** **528** (2): 756-763.
41. Chen, J., Kou, S., Poon, C., 2012. Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites. **Cement & Concrete Composites**, **34** (1): 642-649.

42. Sato, T.; Beaudoin, J.J., 2007. The Effect of nano-sized CaCO_3 addition on the hydration of cement paste containing high volumes of fly ash pp. 1-12. *In Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement*, 8–13 July 2007, Montreal, Canada.
43. Sato, T.; Beaudoin, J.J., 2006. The Effect of nano-sized CaCO_3 addition on the hydration of OPC containing high volumes of ground granulated blast-furnace slag, pp. 355-366. *In Proceedings of the 2nd International RILEM Symposium on Advances in Concrete Through Science and Engineering*, 11–13 September 2006, Québec City, Canada.
44. Ramachandran, V.S; Zhang, C., 1986. Influence Of CaCO_3 On Hydration And Microstructural Characteristics Of Tricalcium Silicate. II- Cemento, National Research Council Canada, Institute for Research in Construction, 83, 29–152.
45. Péra, J.; Husson, S; Guilhot, B., 1999. Influence of finely ground limestone on cement hydration. **Cement and Concrete Composites**, **21**: 99–105.

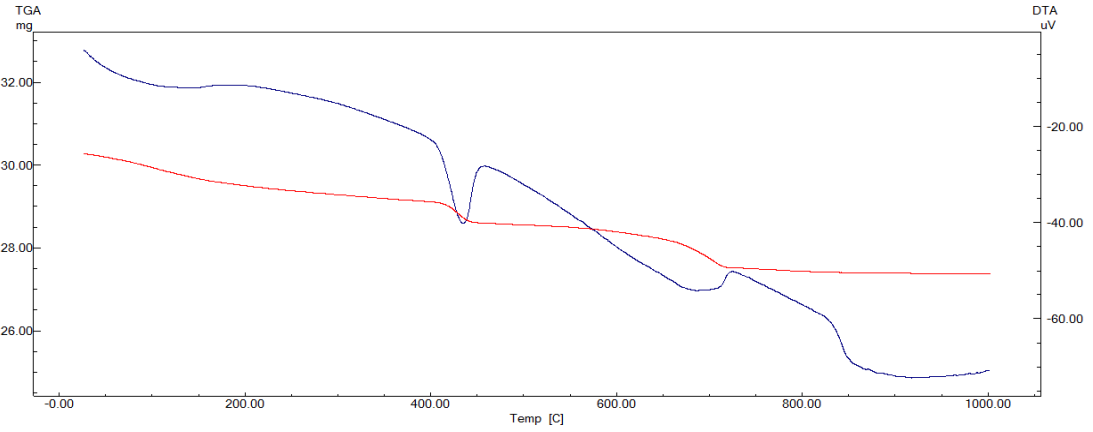
EKLER

Ek I-TGA/DTA Eğrileri

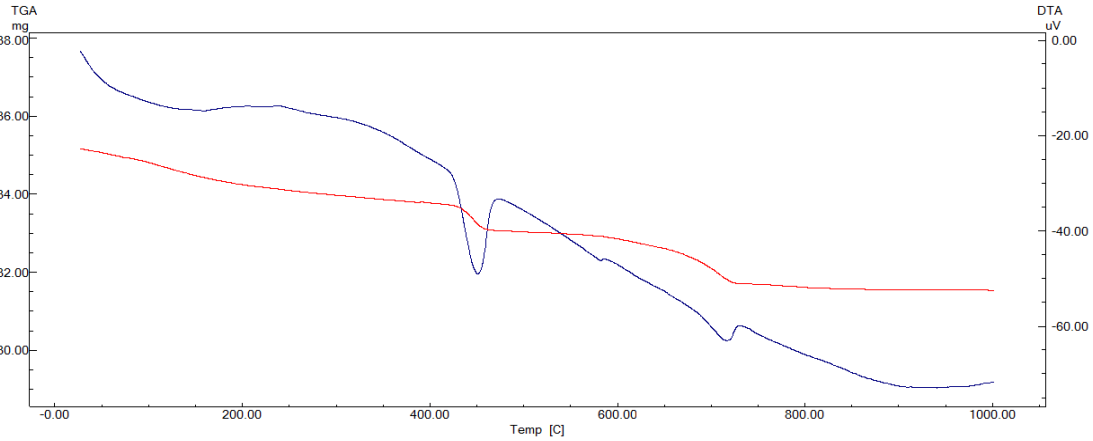
12 saat TGA Şekilleri



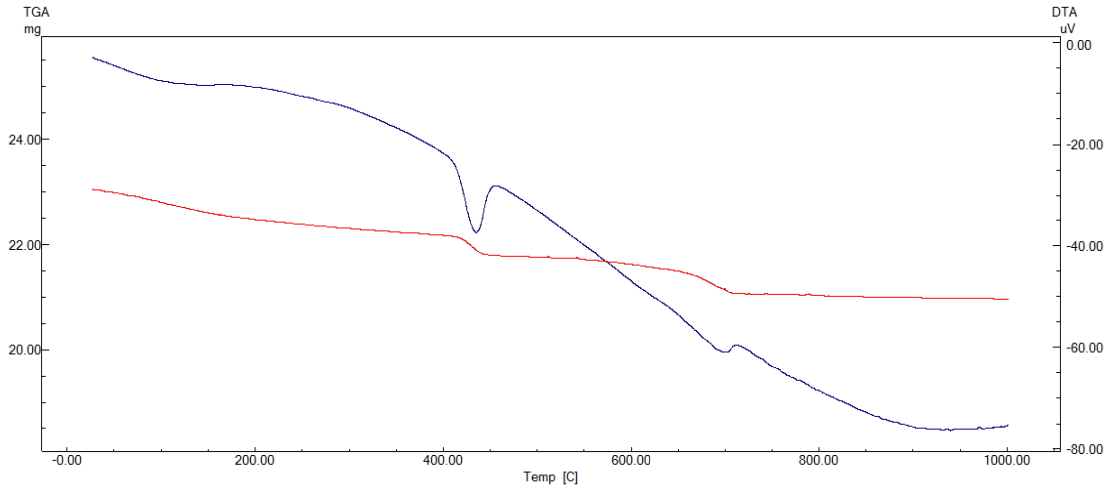
Şekil Ek1. 1. (N1 -12 saat)



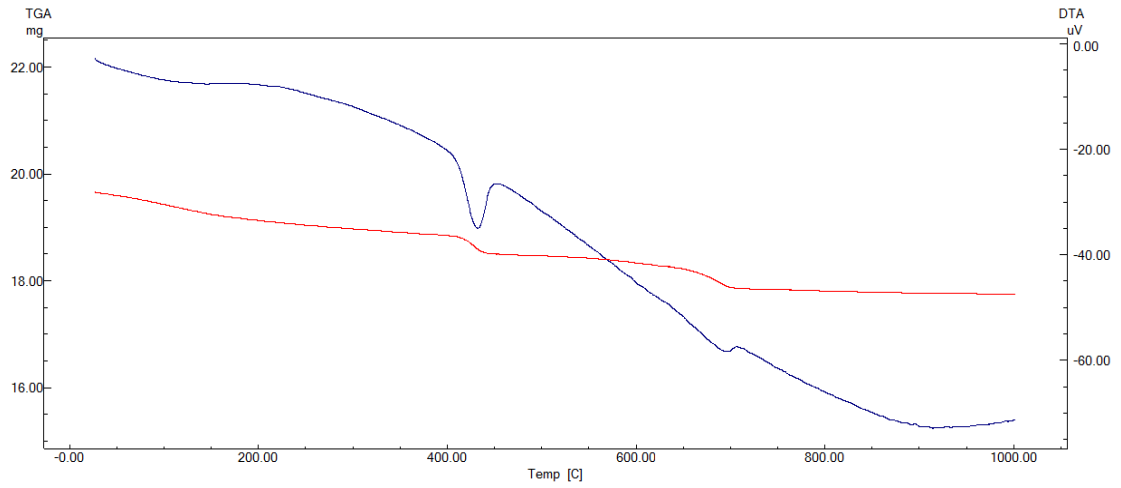
Şekil Ek1. 2. (N2 -12 saat)



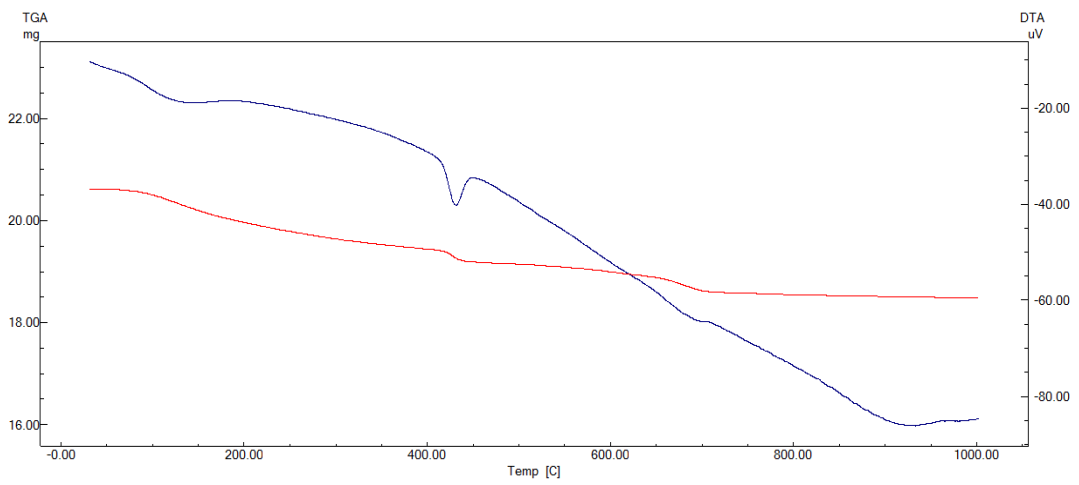
Şekil Ek1. 3.(N3 -12 saat)



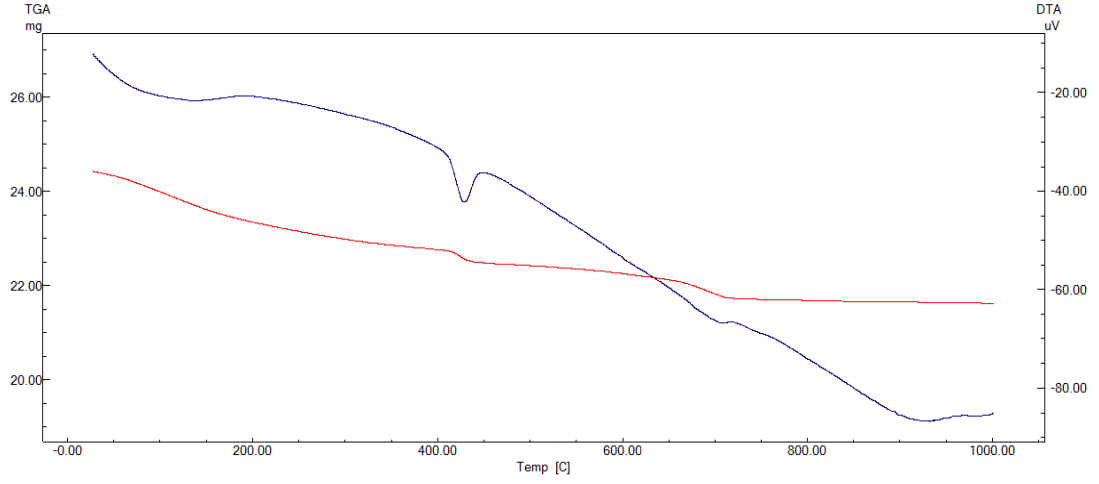
Şekil Ek1. 4. (N4- 12 saat)



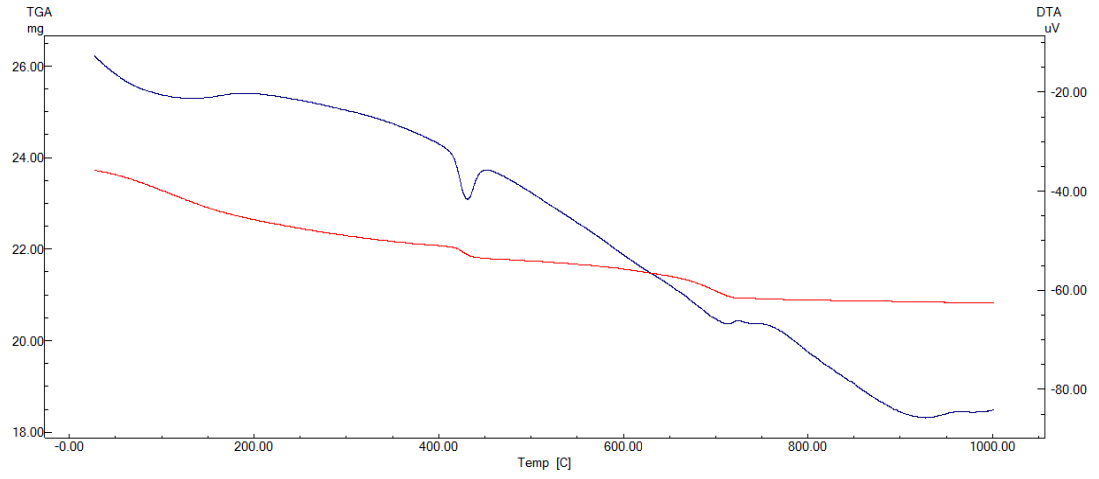
Şekil Ek1. 5. (N5- 12 saat)



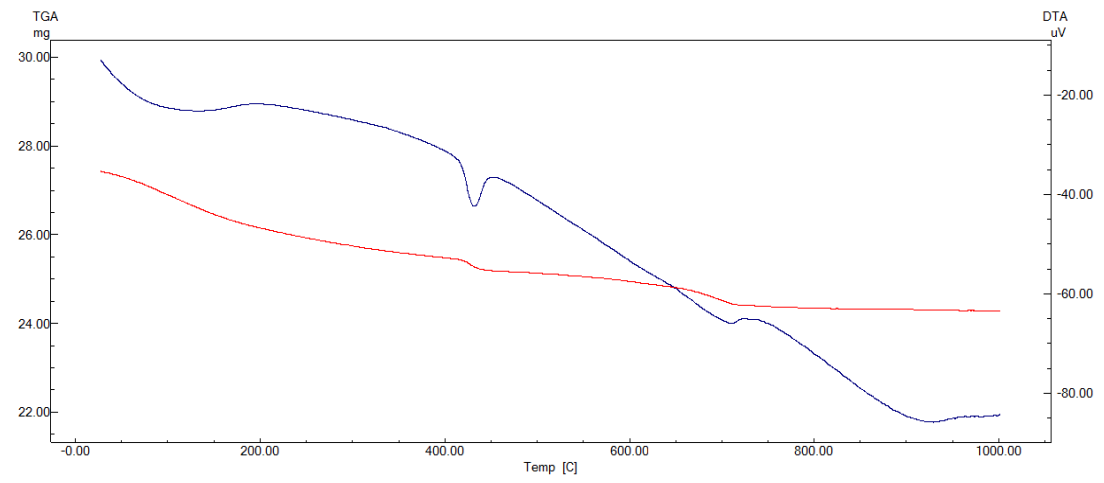
Şekil Ek1. 6. (N6 -12 saat)



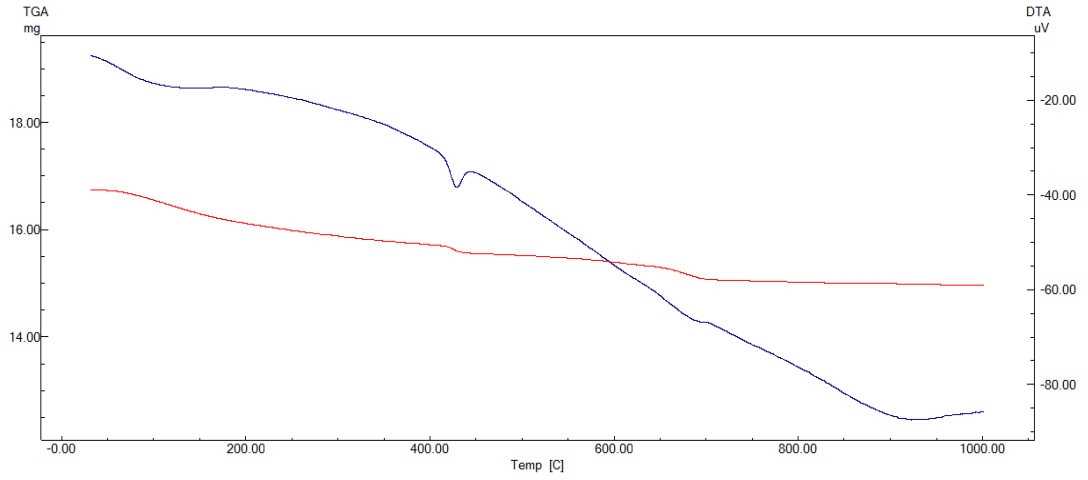
Şekil Ek1. 7. (N7- 12 saat)



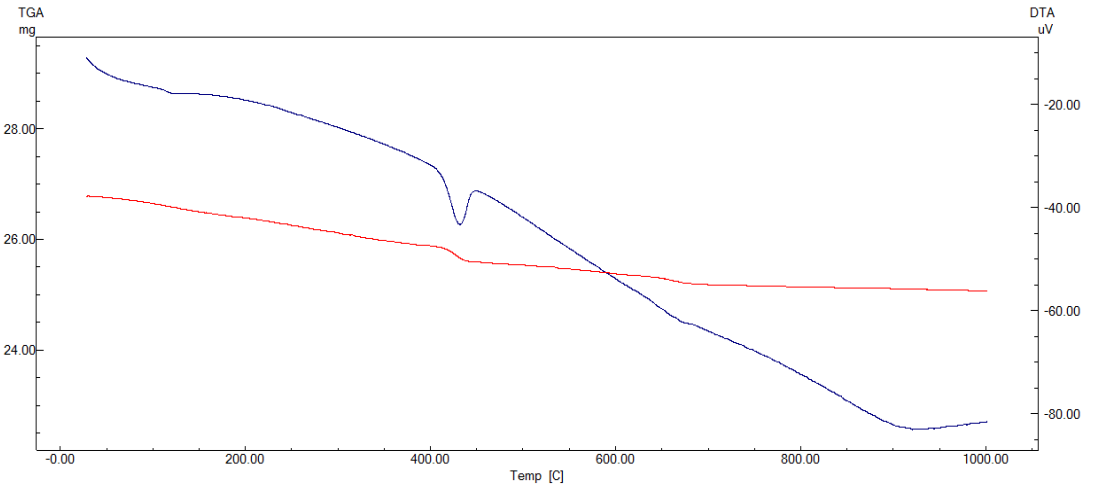
Şekil Ek1. 8. (N8 -12 saat)



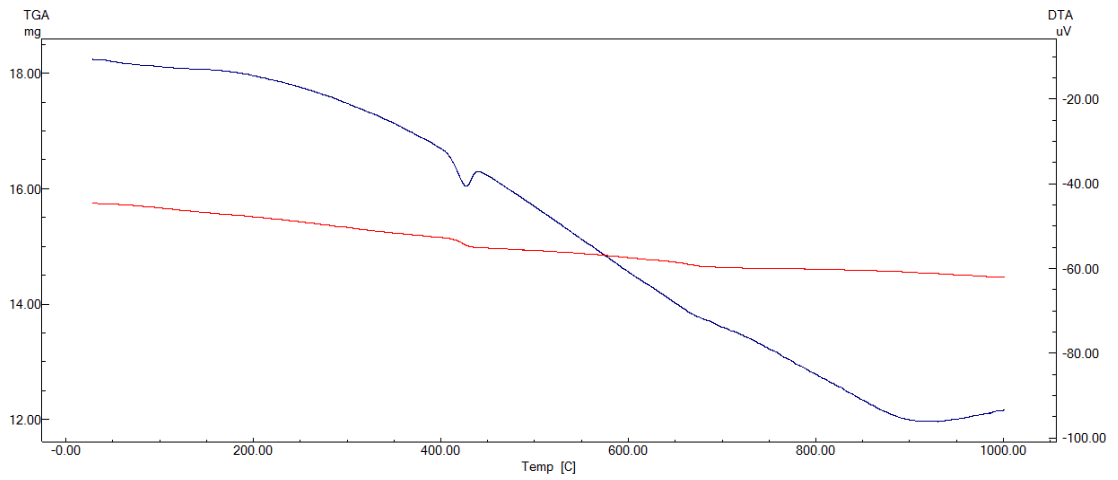
Şekil Ek1. 9. (N9- 12 saat)



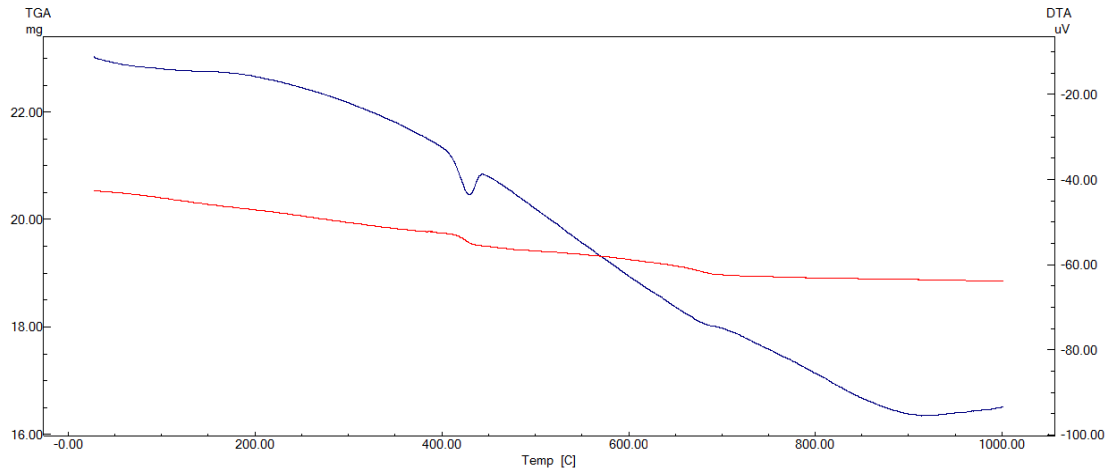
Şekil Ek1. 10. (N10 -12 saat)



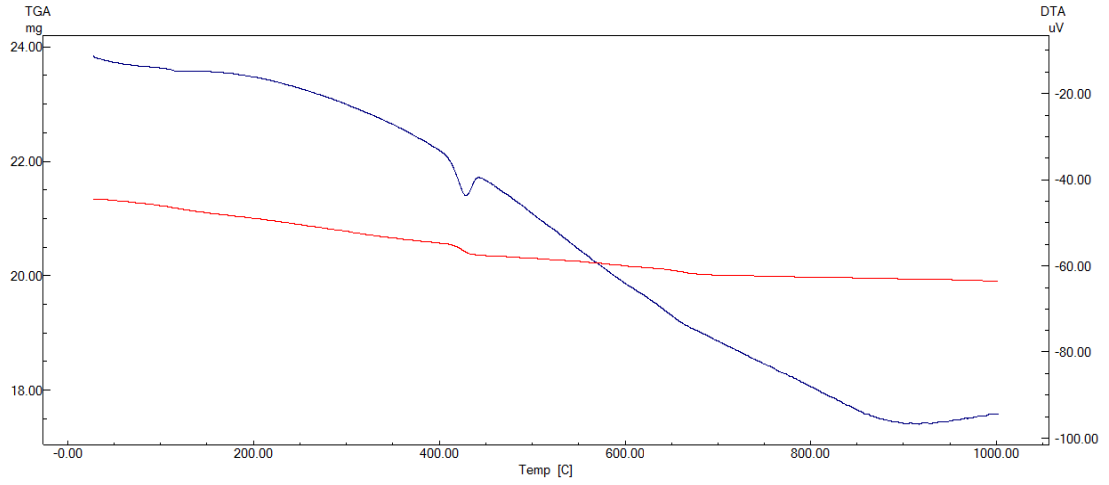
Şekil Ek1. 11. (N11- 12 saat)



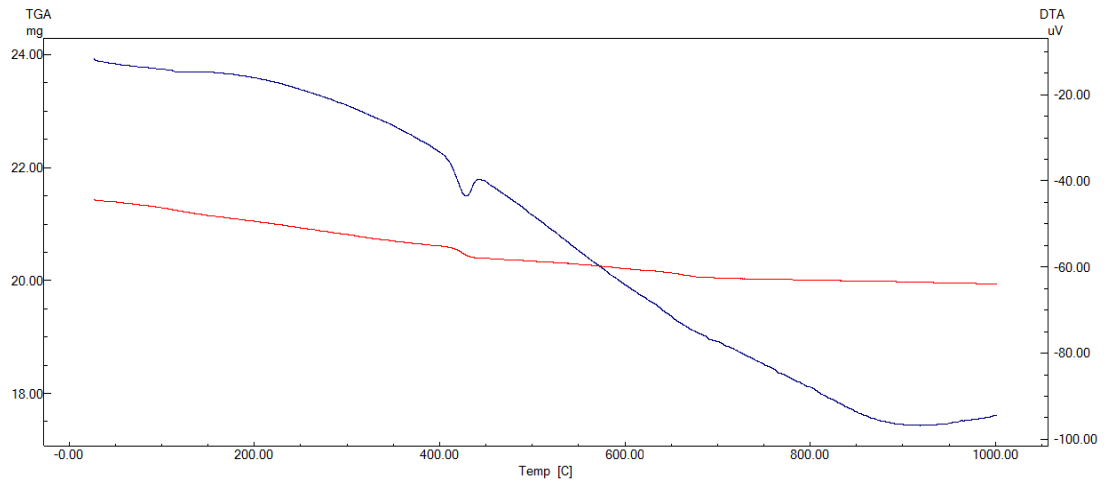
Şekil Ek1. 12. (N12- 12 saat)



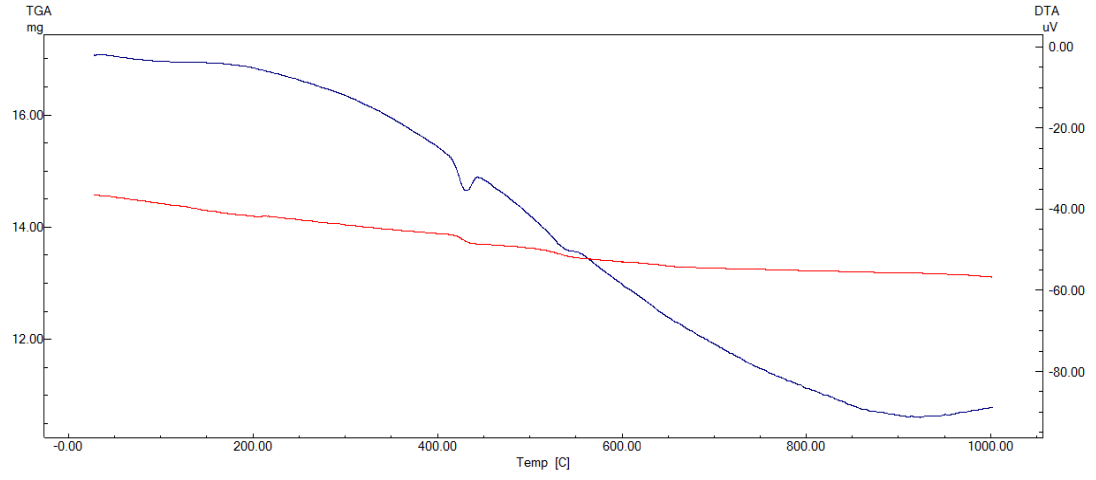
Şekil Ek1. 13. (N13- 12 saat)



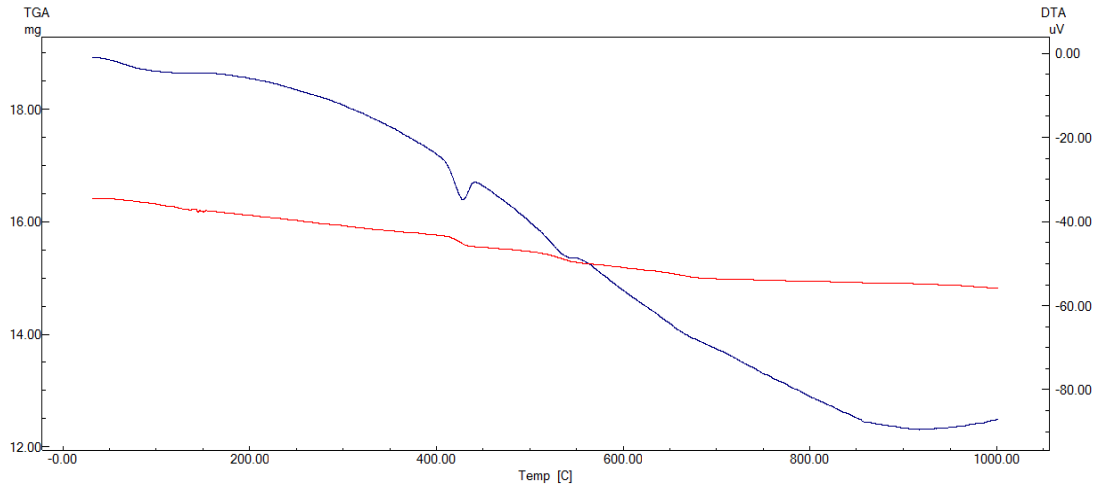
Şekil Ek1. 14. (N14- 12 saat)



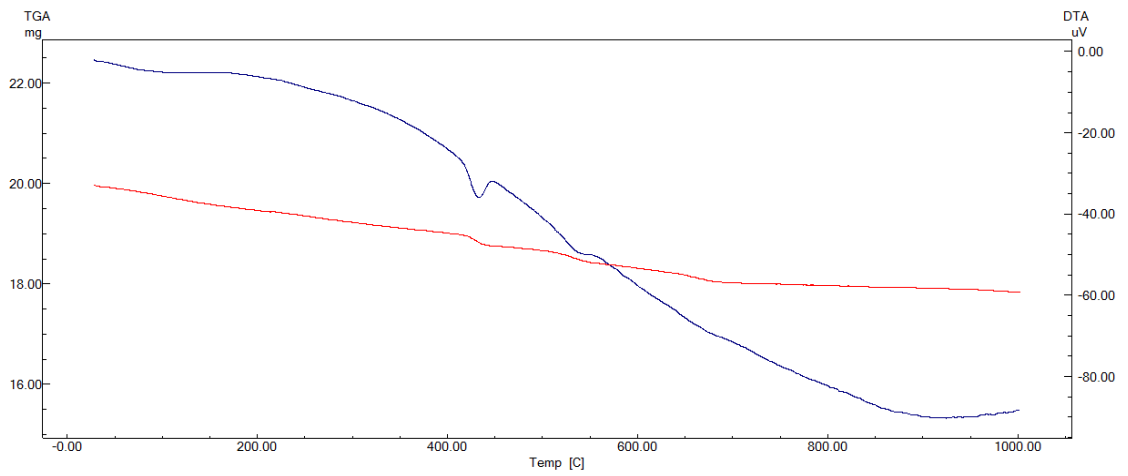
Şekil Ek1. 15. (N15- 12 saat)



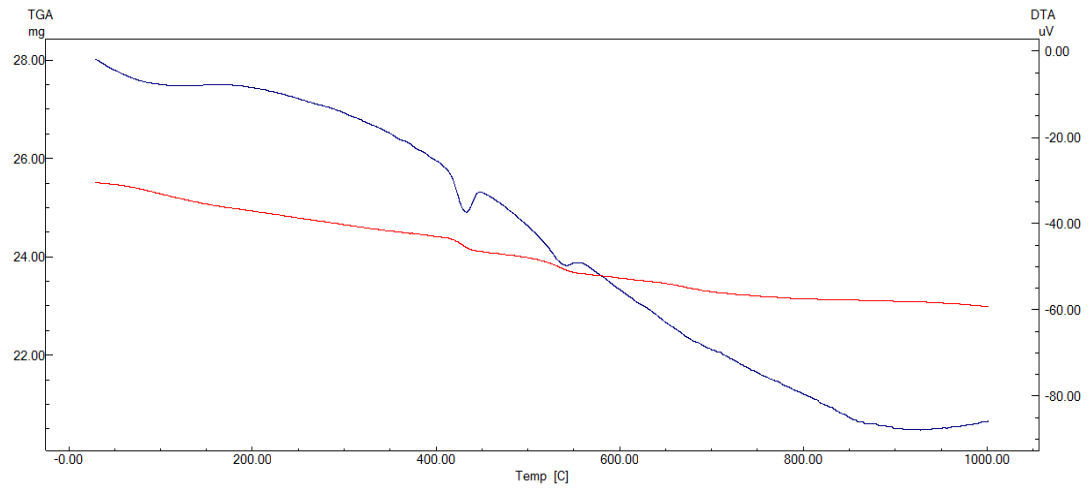
Şekil Ek1. 16. (N16- 12 saat)



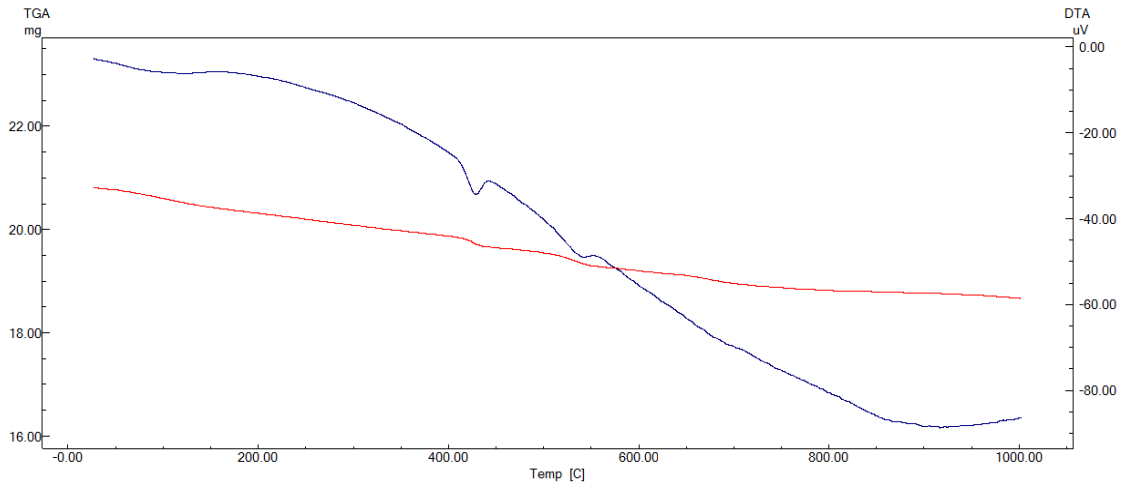
Şekil Ek1. 17. (N17- 12 saat)



Şekil Ek1. 18. (N118- 12 saat)

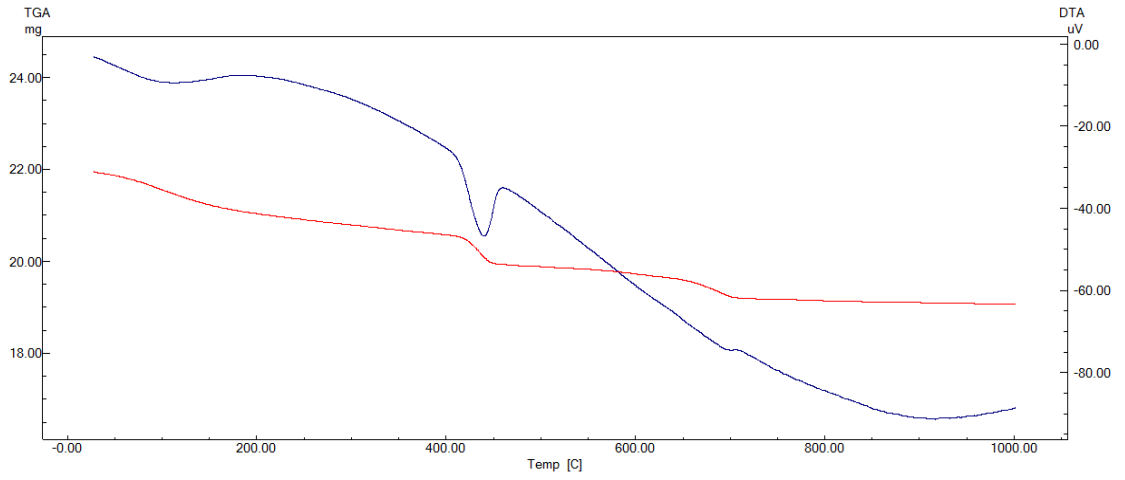


Şekil Ek1. 19. (N19- 12 saat)

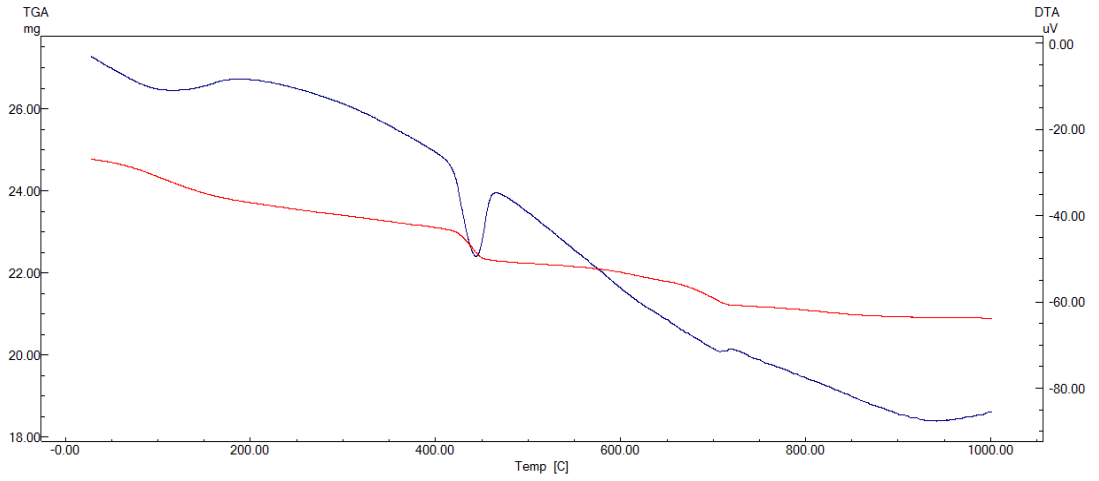


Şekil Ek1. 20. (N20- 12 saat)

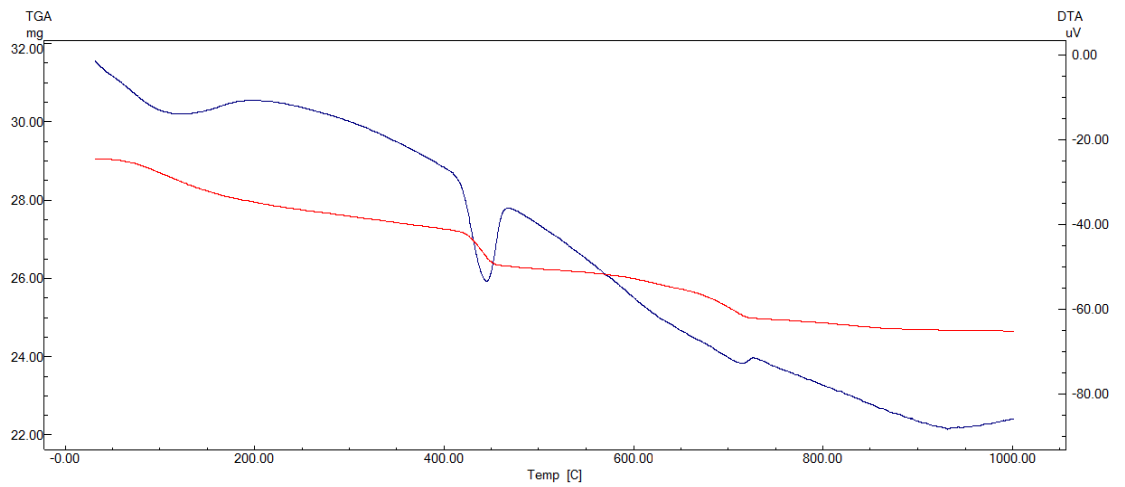
24 saat TGA Şekilleri



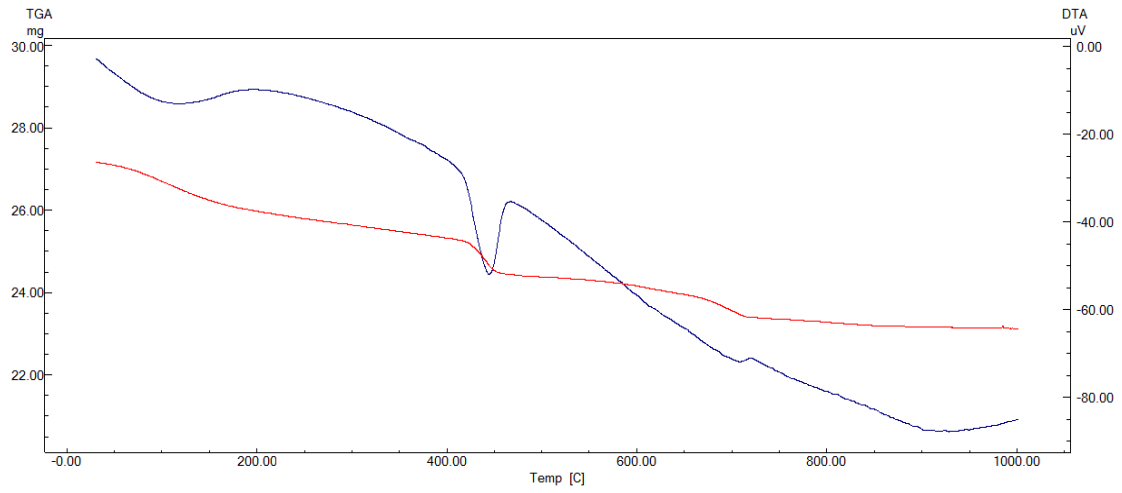
1.Numune 24 saat



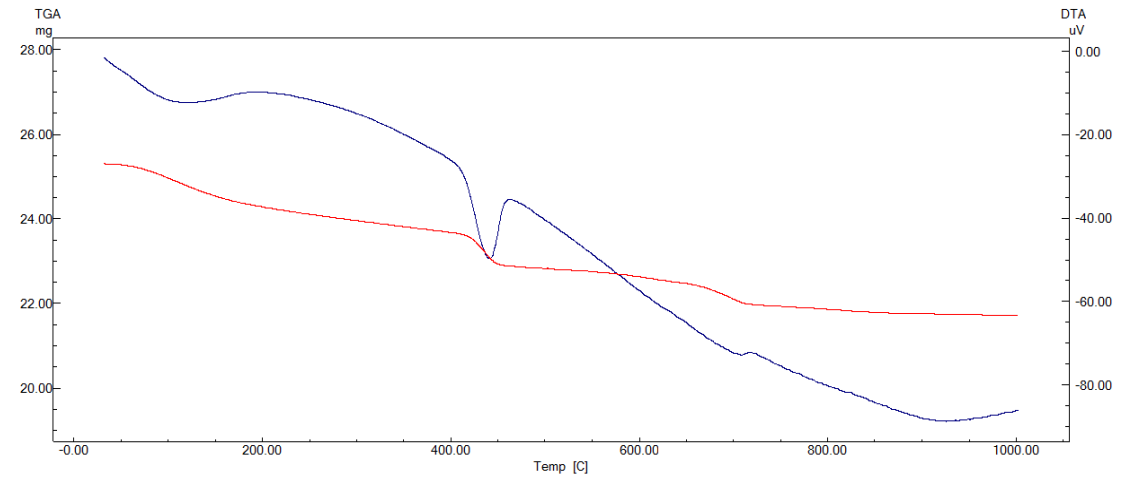
2.Numune 24 saat



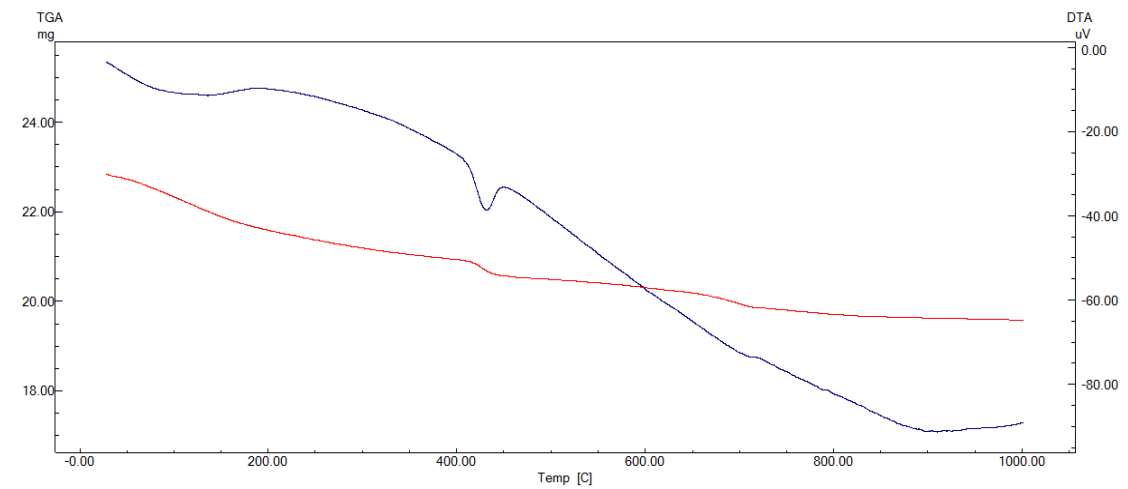
3.Numune 24 saat



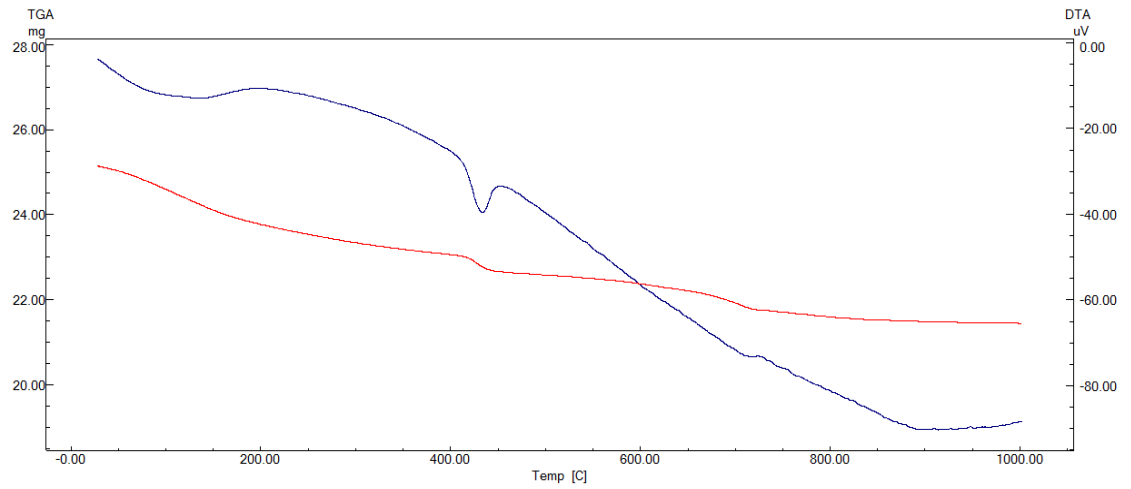
4.Numune 24 saat



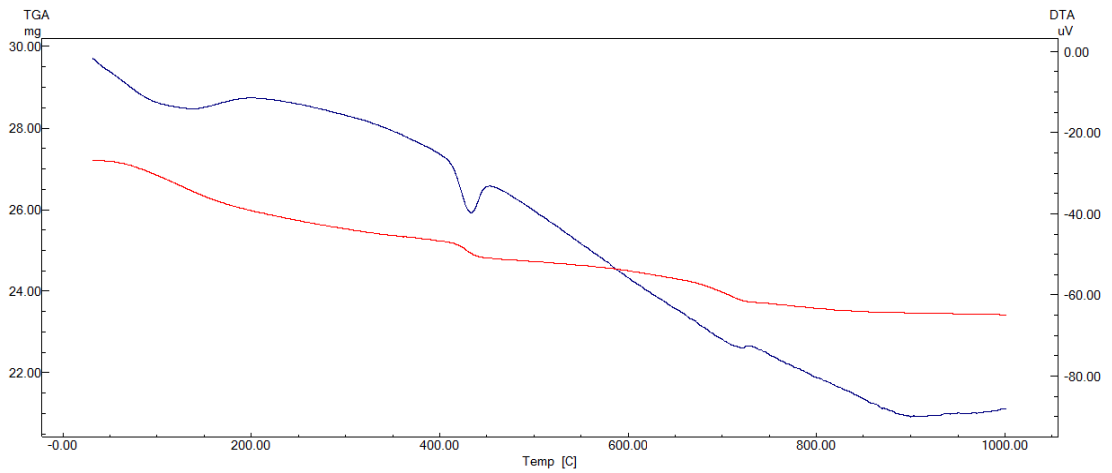
5.Numune 24 saat



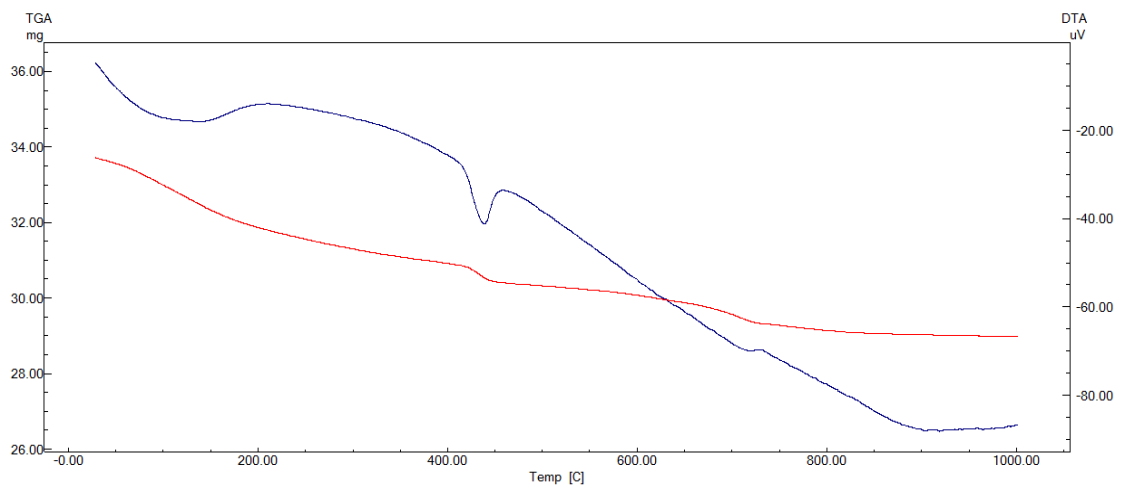
6.Numune 24 saat



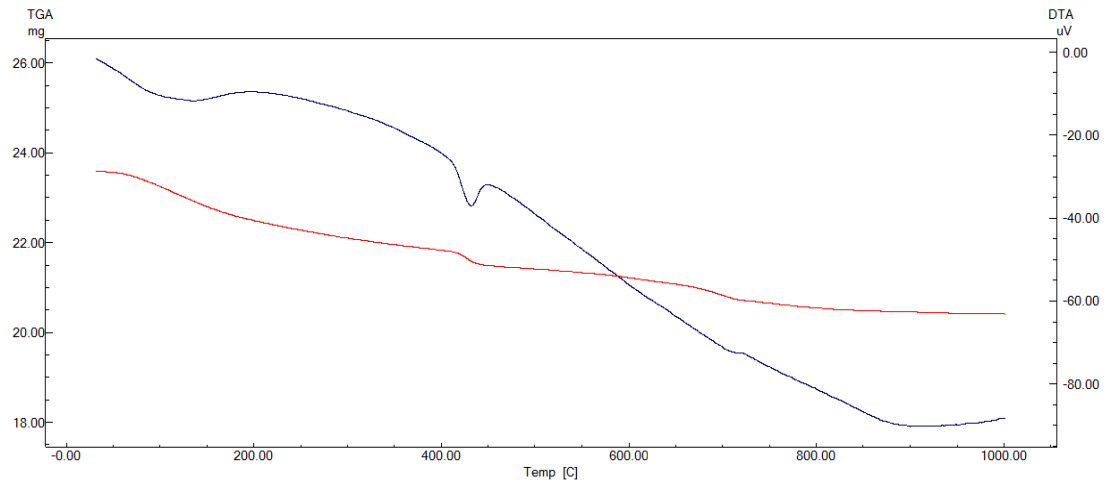
7.Numune 24 saat



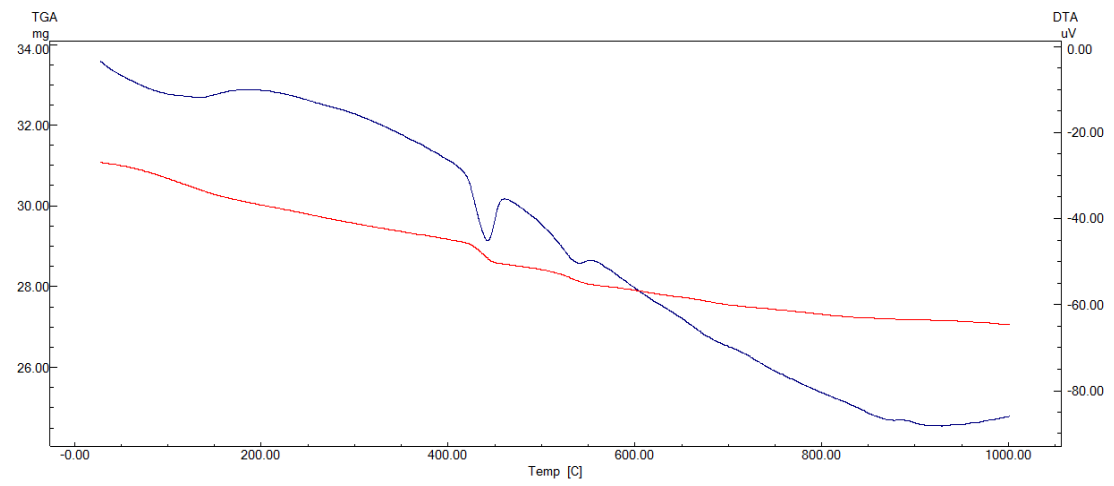
8.Numune 24 saat



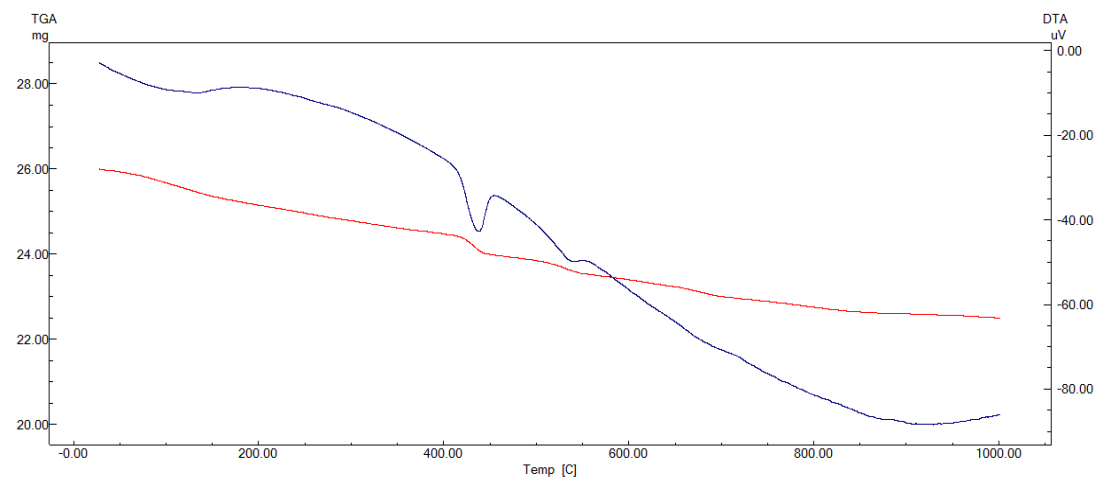
9.Numune 24 saat



10.Numune 24 saat

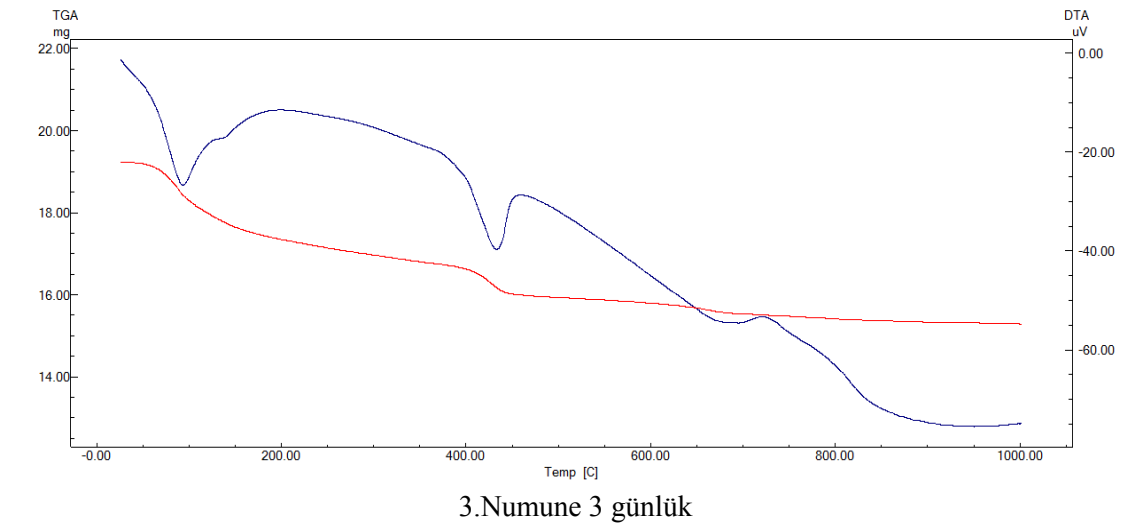
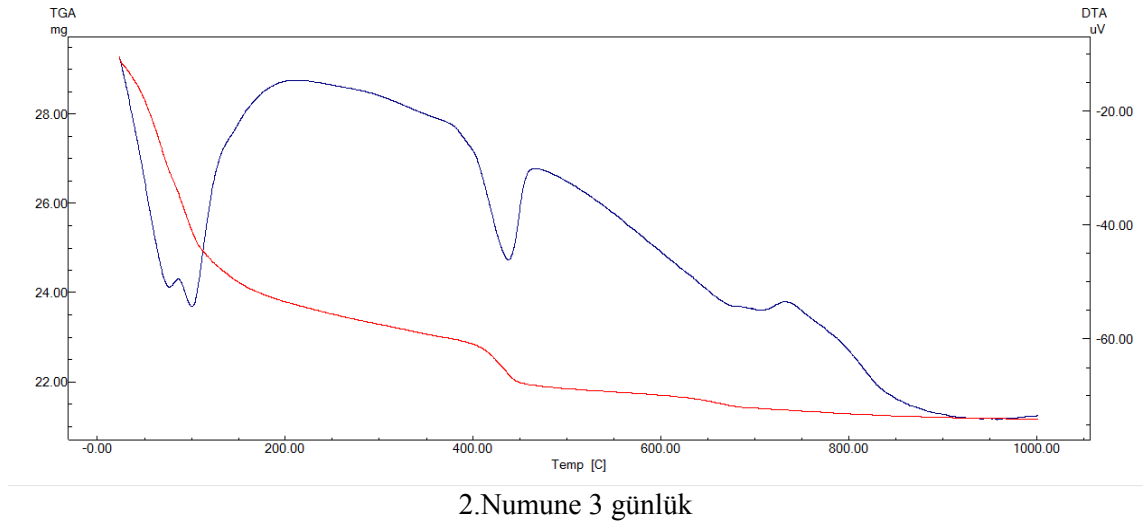
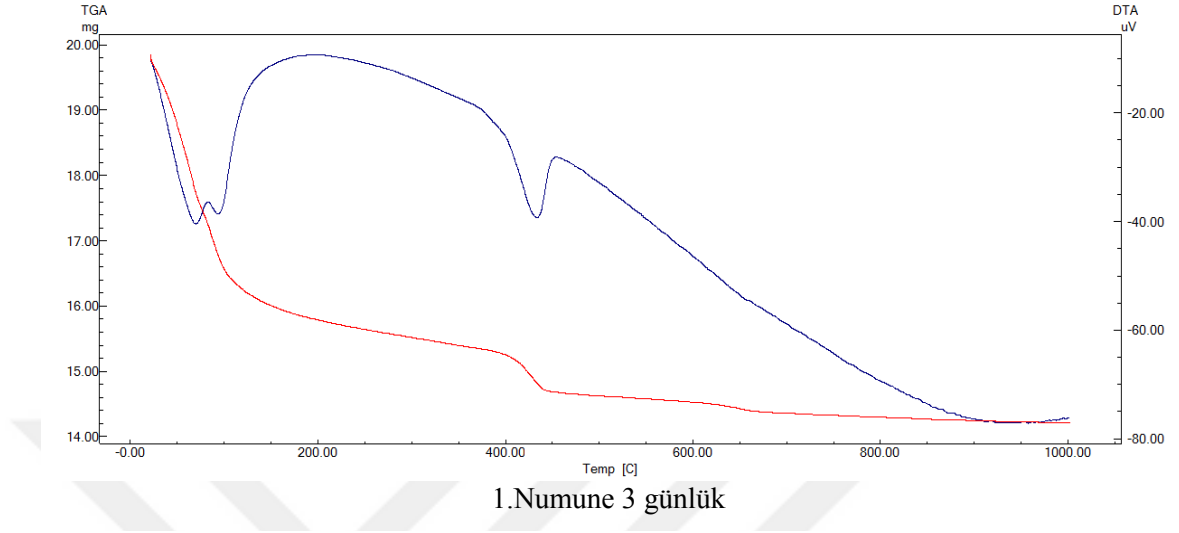


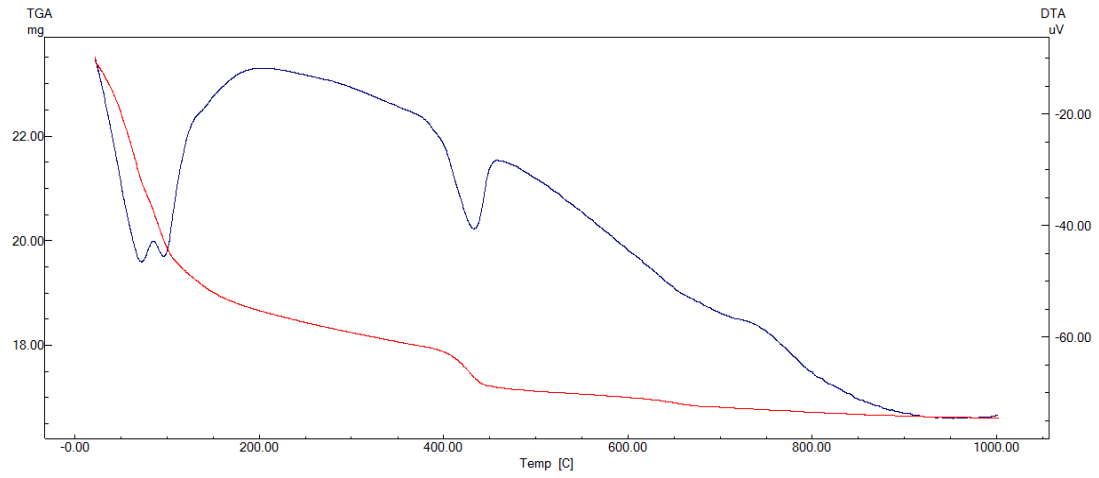
16.Numune 24 saat



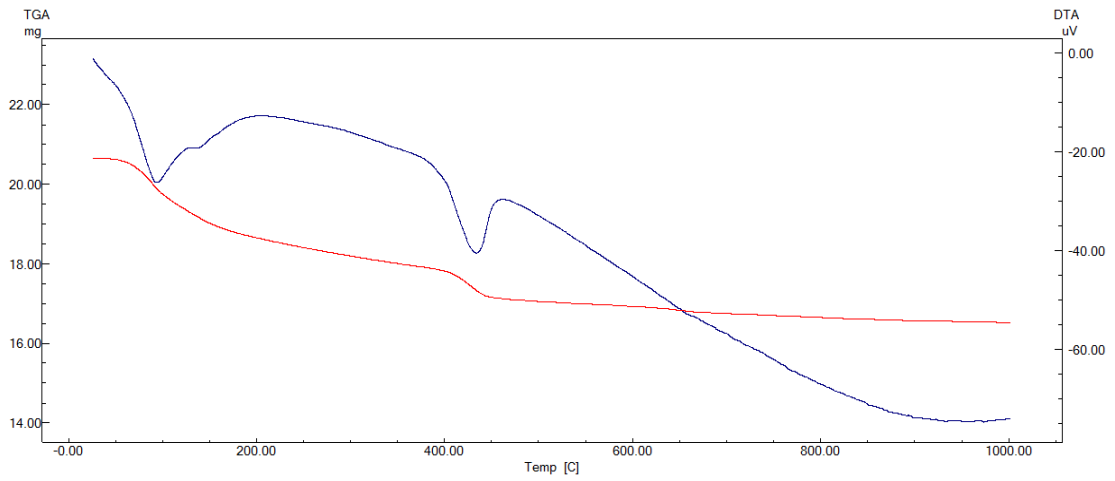
17.Numune 24 saat

3 günlük TGA

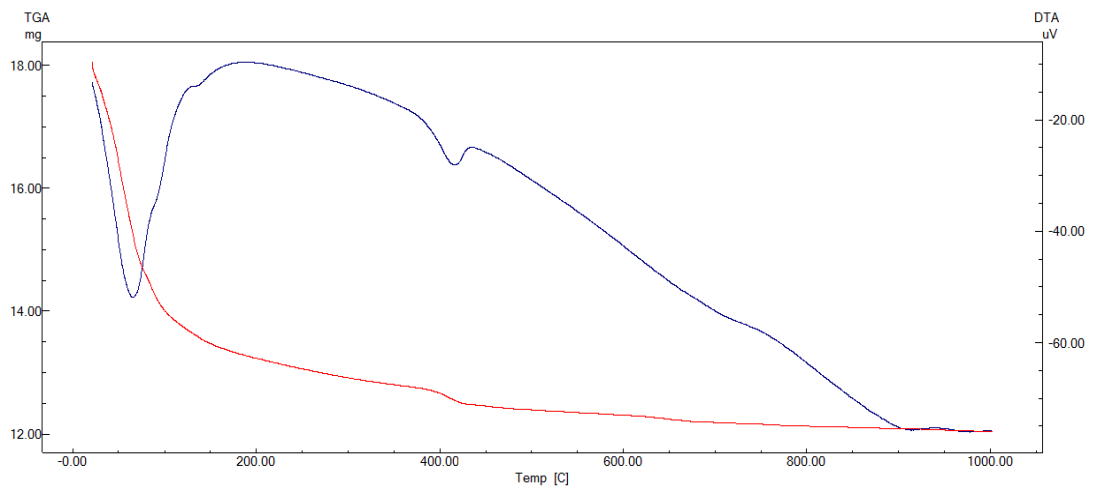




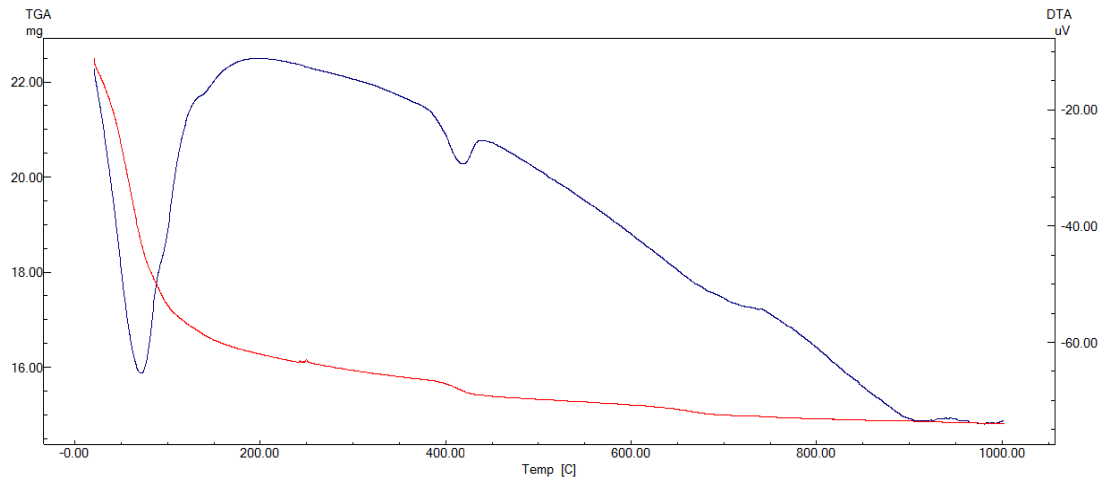
4.Numune 3 günlük



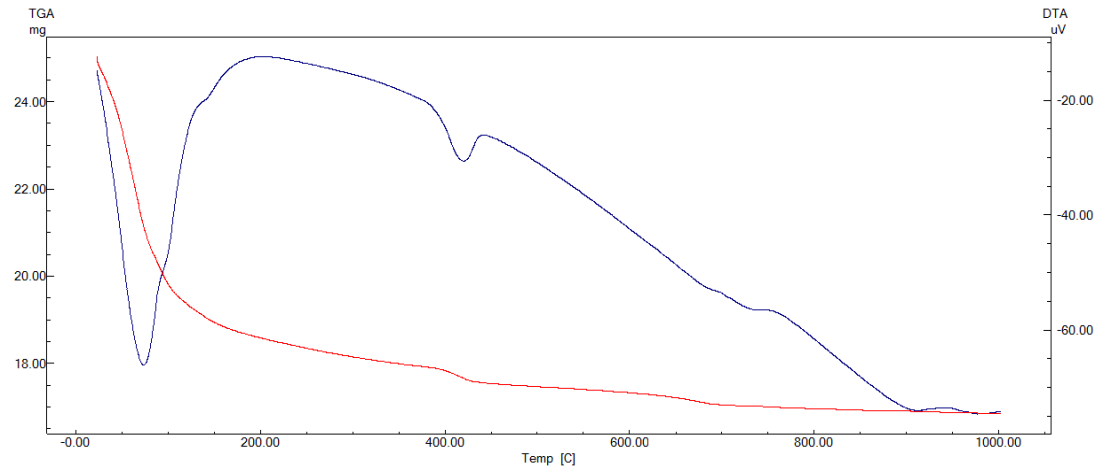
5.Numune 3 günlük



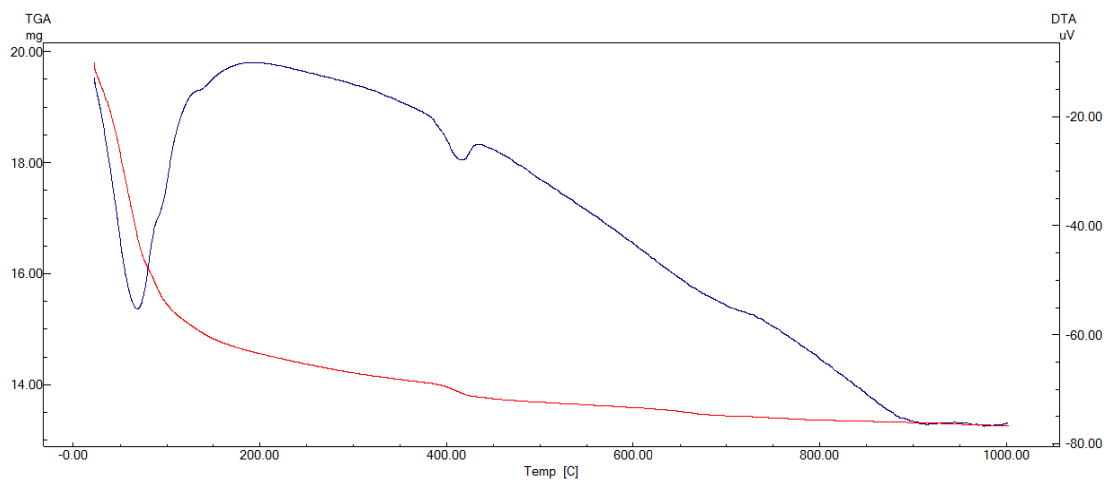
6.Numune 3 günlük



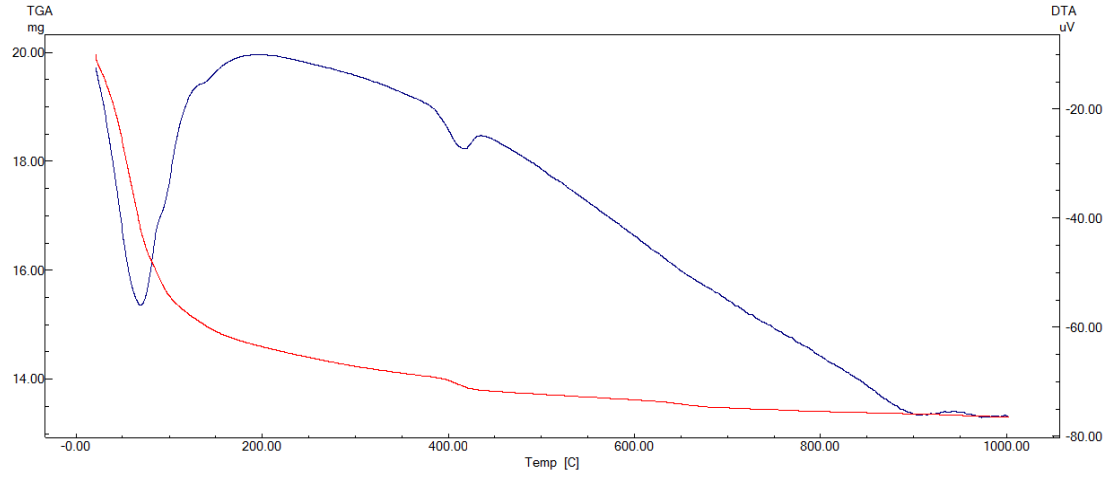
7.Numune 3 günlük



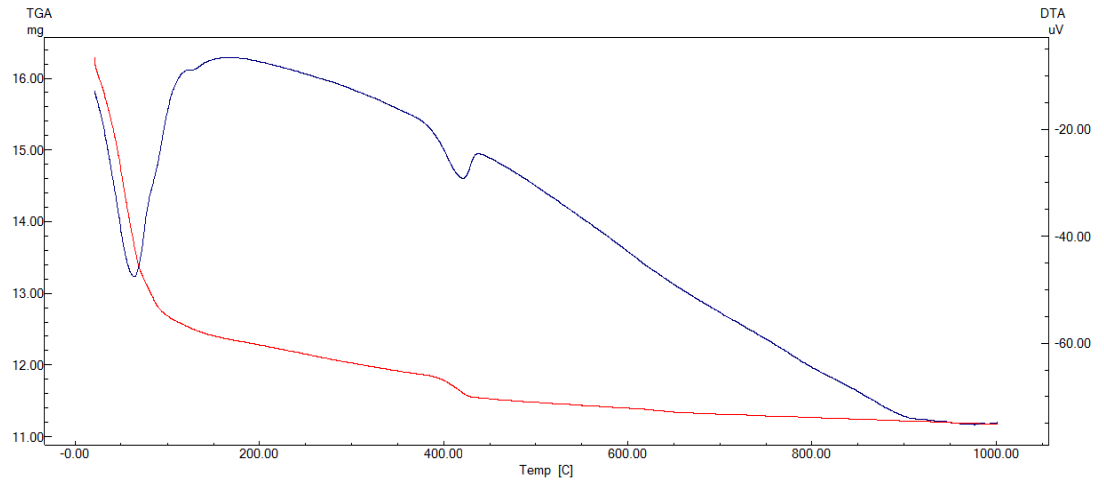
8.Numune 3 günlük



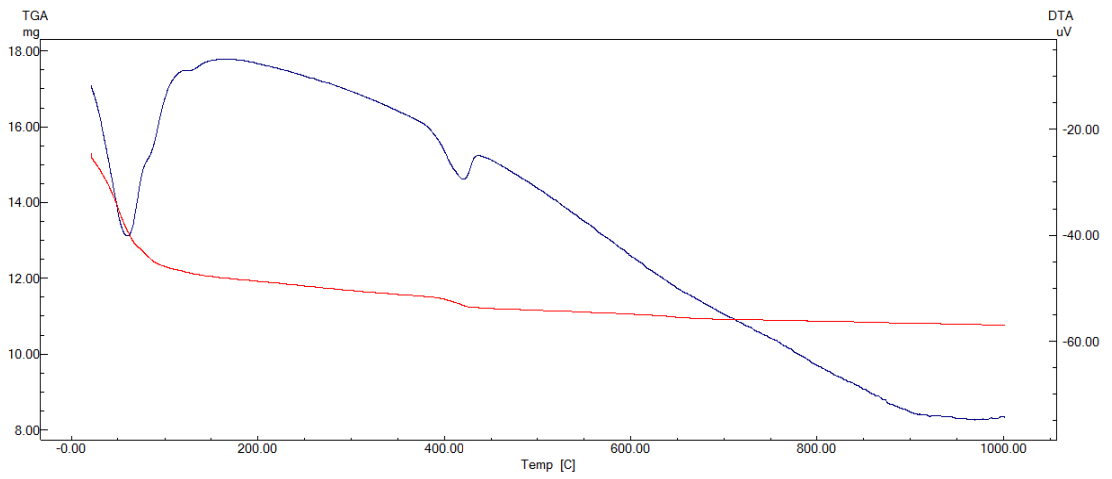
9.Numune 3 günlük



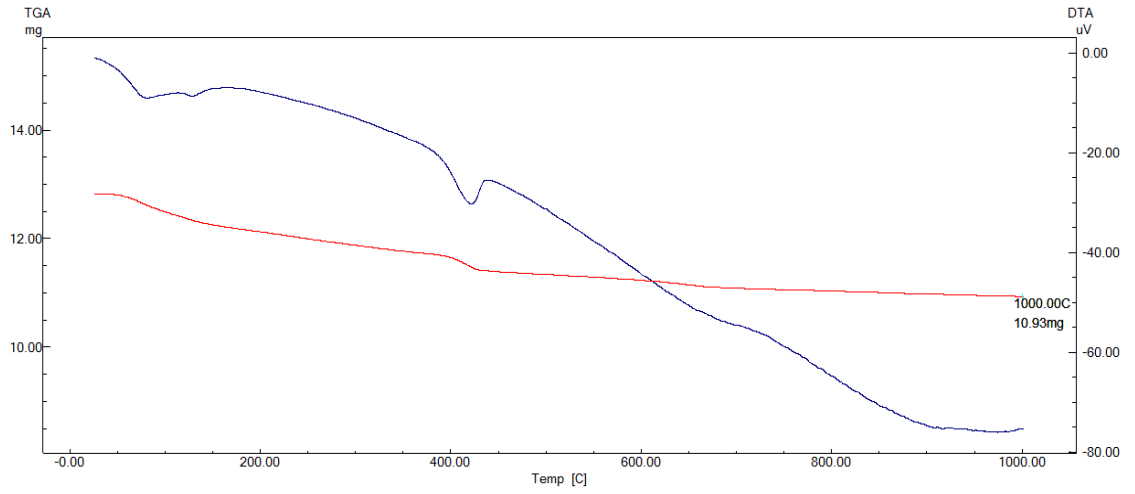
10.Numune 3 günlük



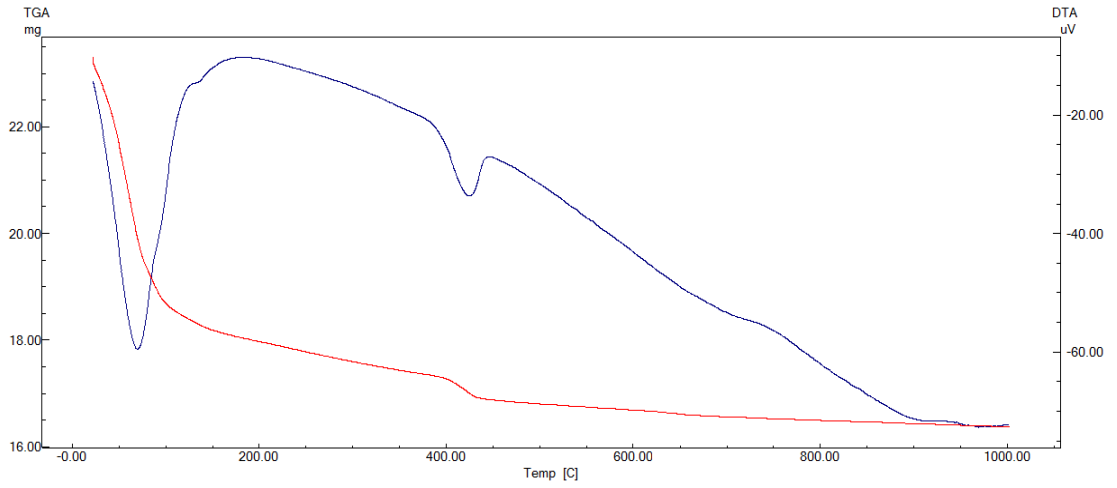
11.Numune 3 günlük



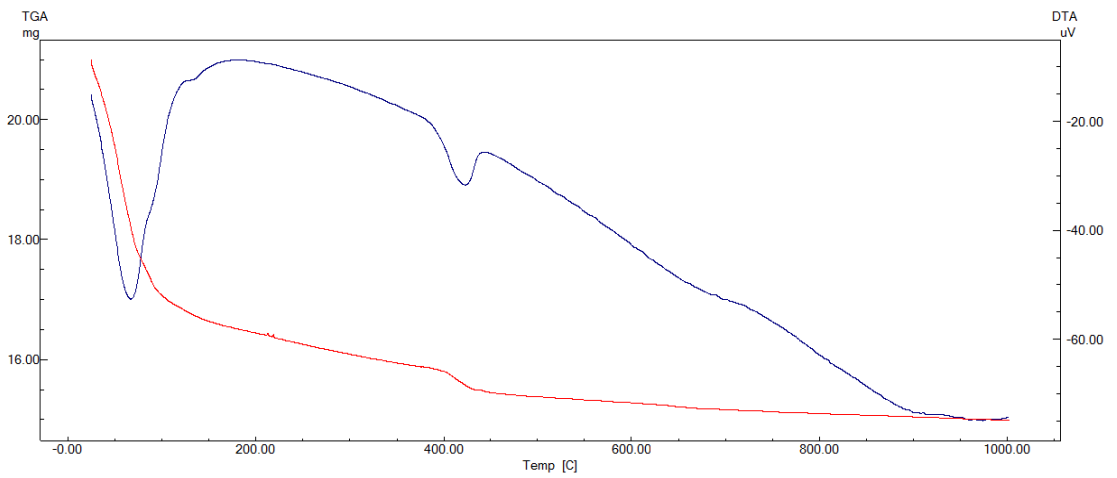
12.Numune 3 günlük



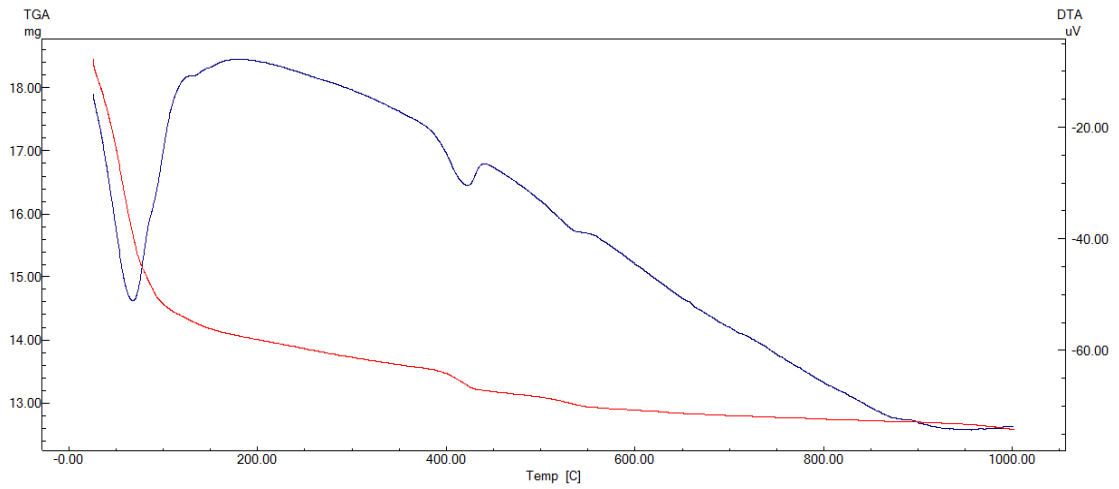
13.Numune 3 günlük



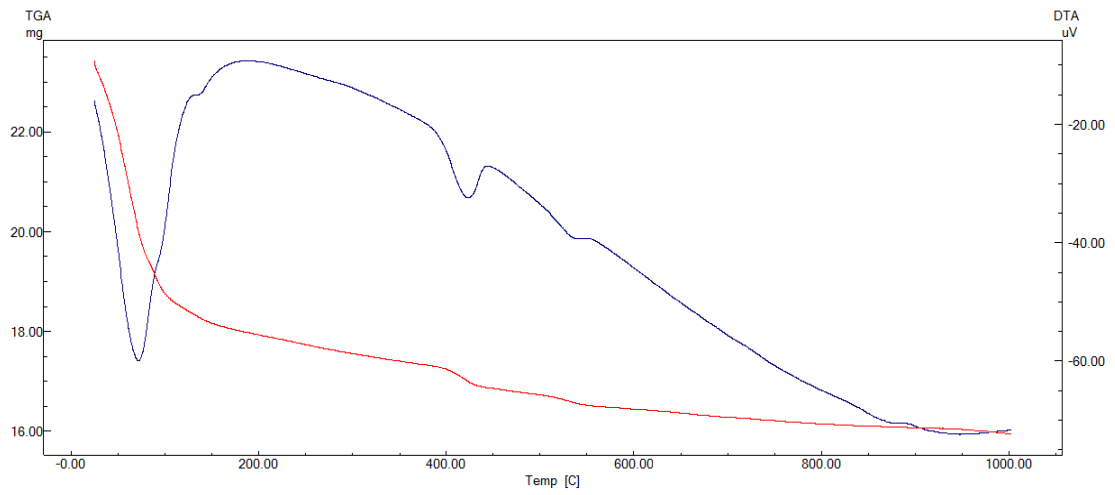
14.Numune 3 günlük



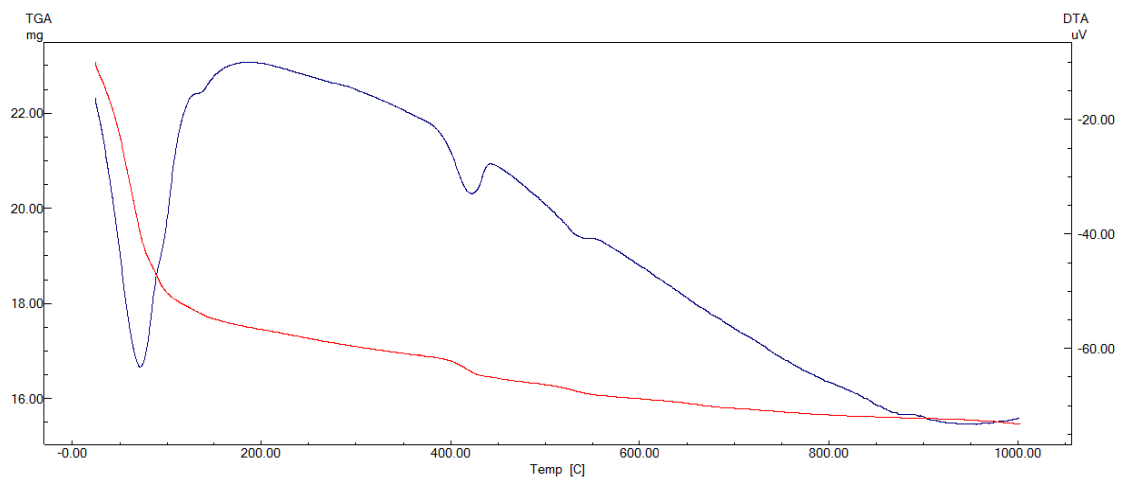
15.Numune 3 günlük



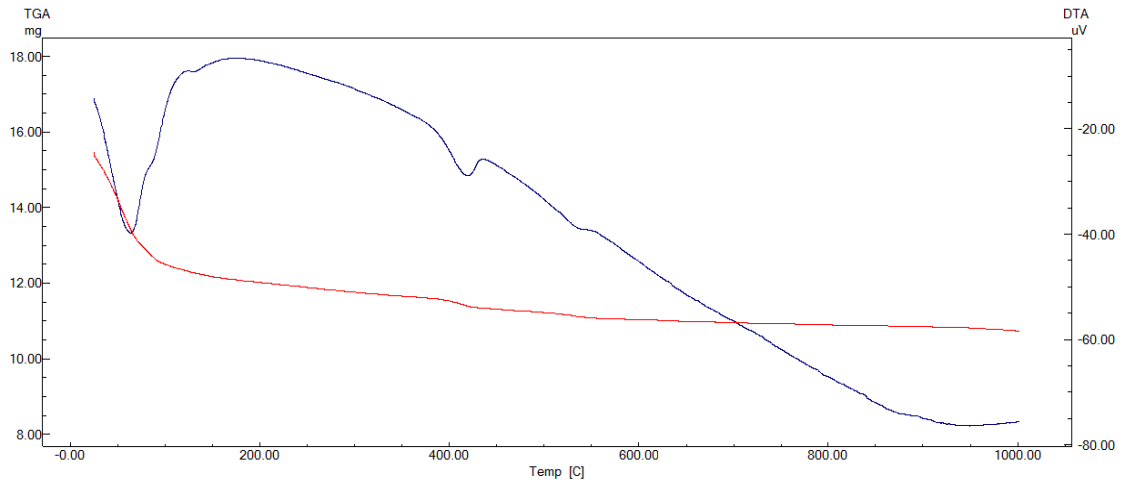
16.Numune 3 günlük



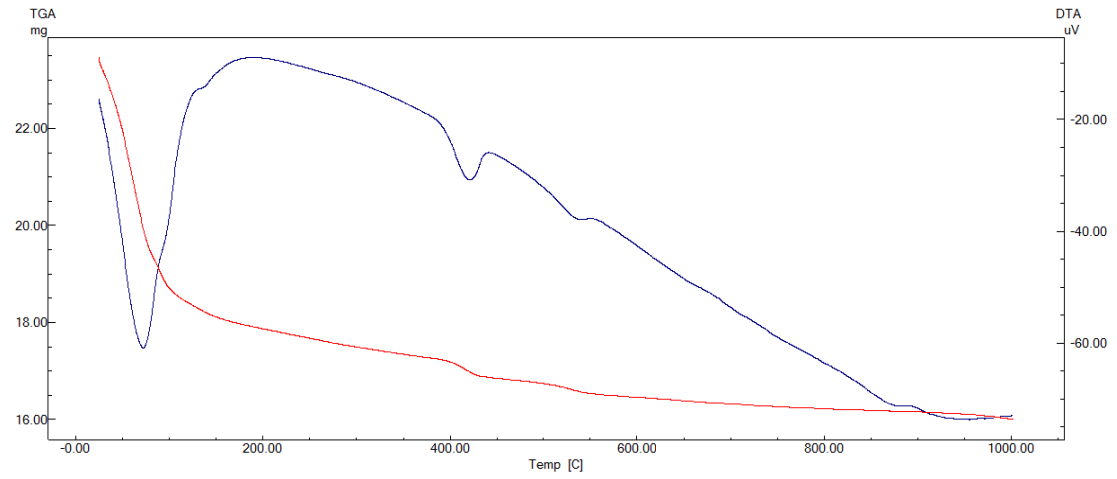
17.Numune 3 günlük



18.Numune 3 günlük

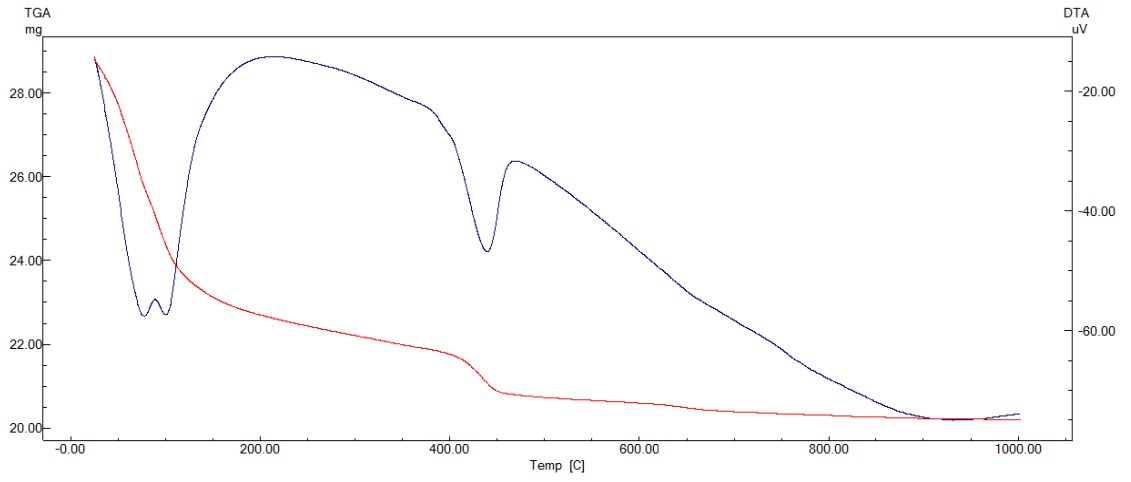


19.Numune 3 günlük

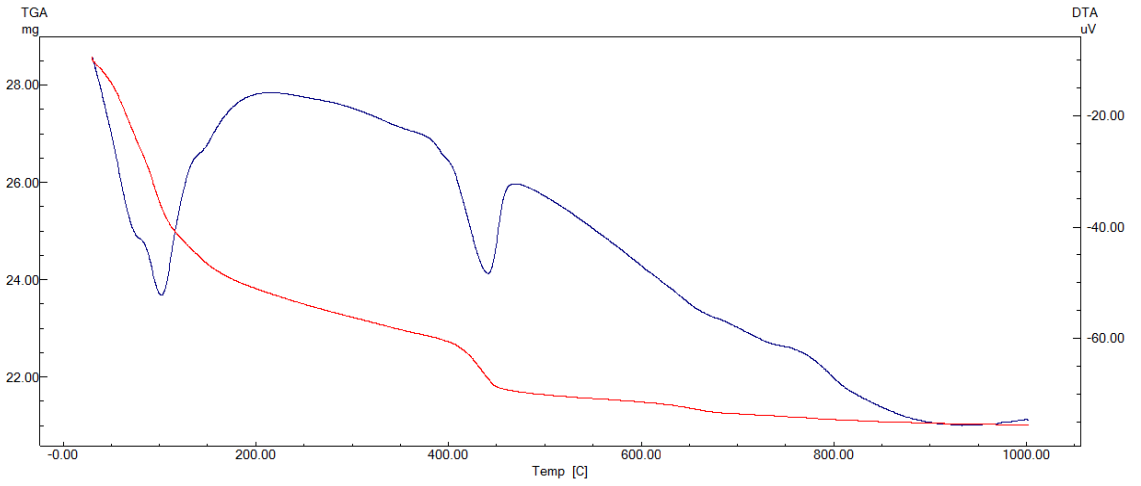


20.Numune 3 günlük

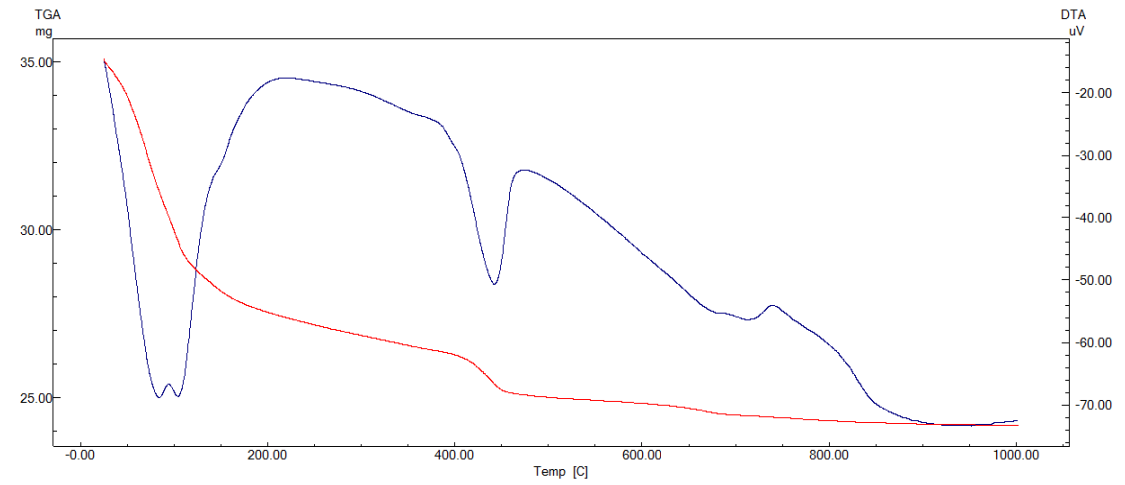
7 günlük TGA



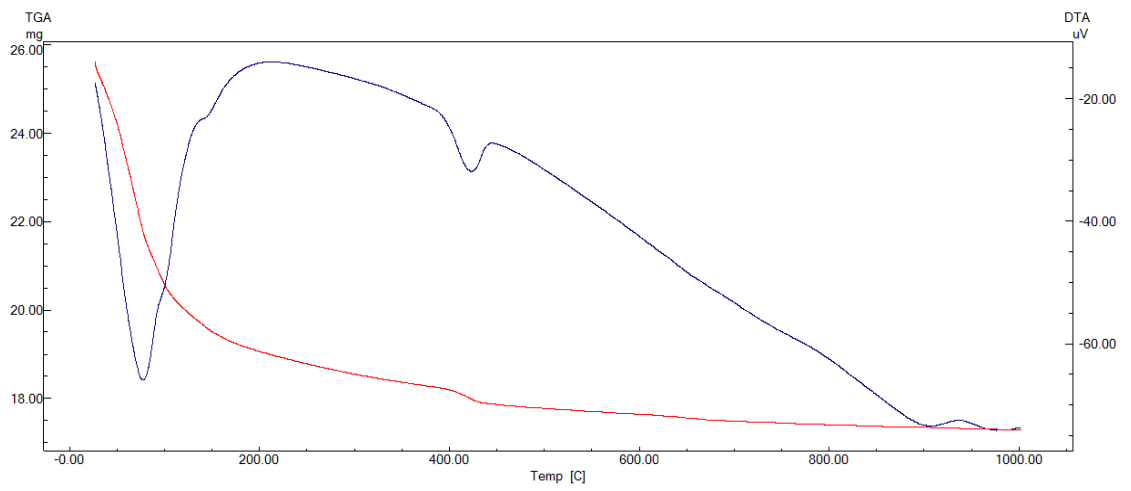
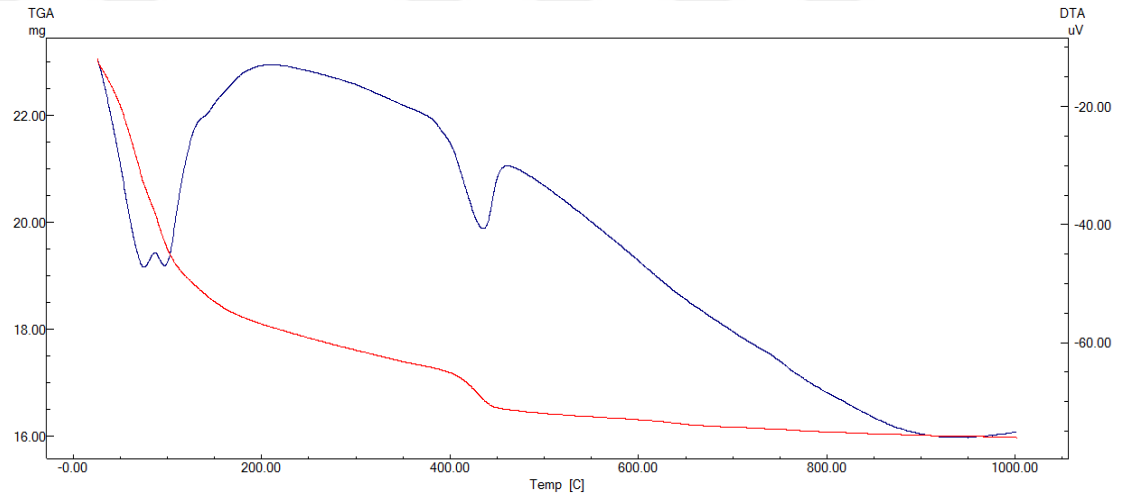
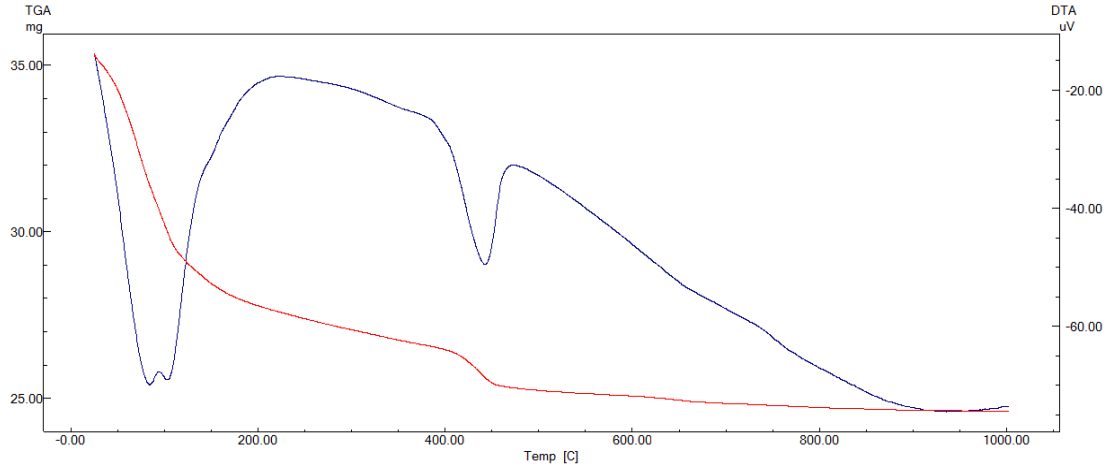
1.Numune 7 günlük

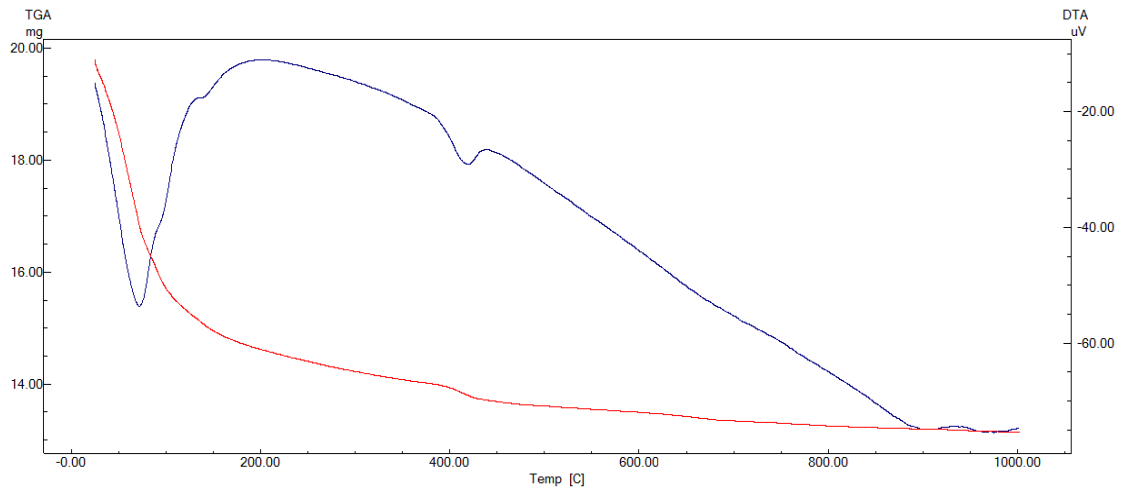


2.Numune 7 günlük

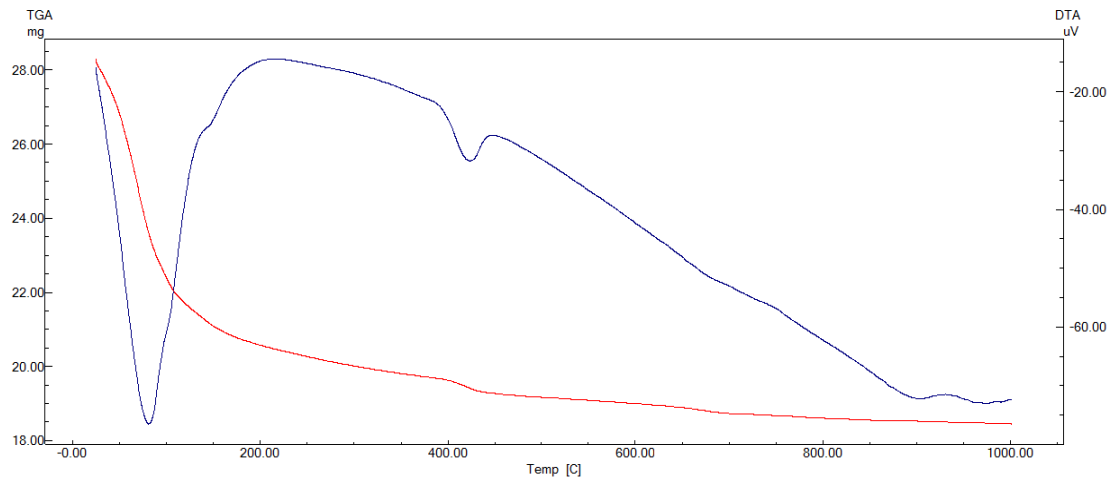


3.Numune 7 günlük

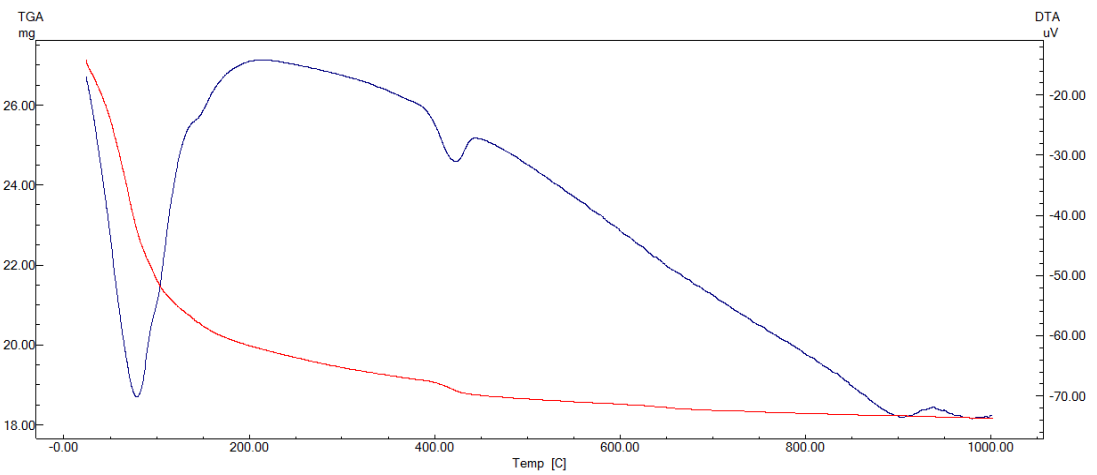




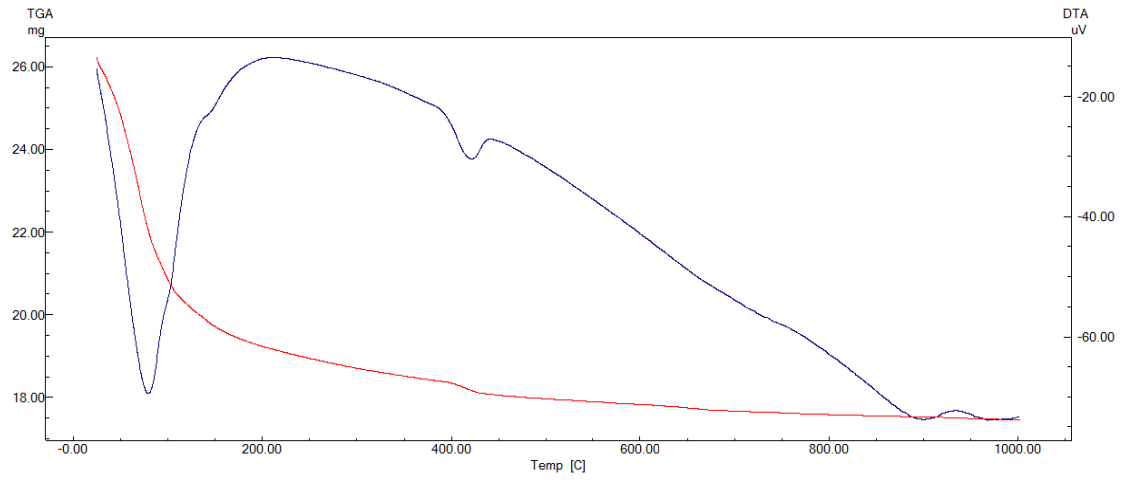
7.Numune 7 günlük



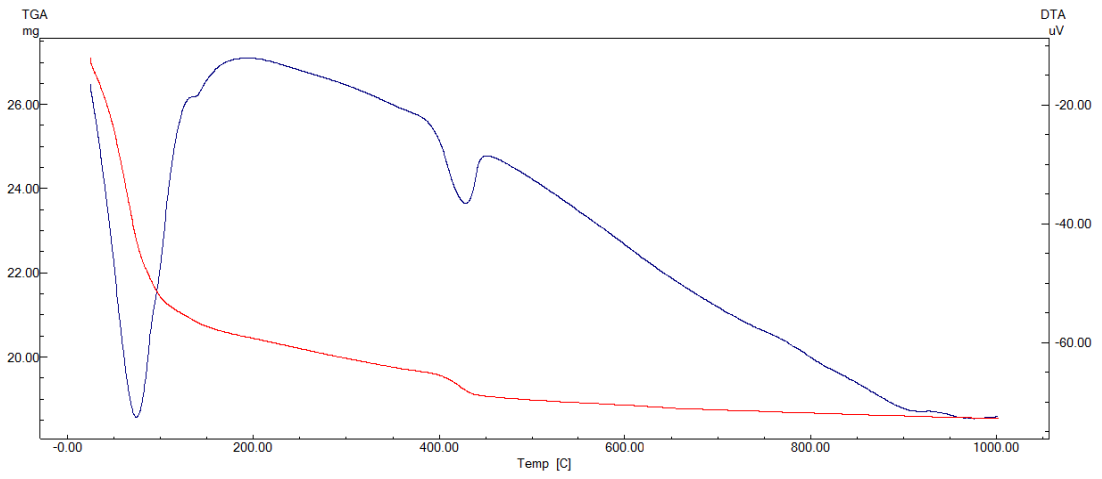
8.Numune 7 günlük



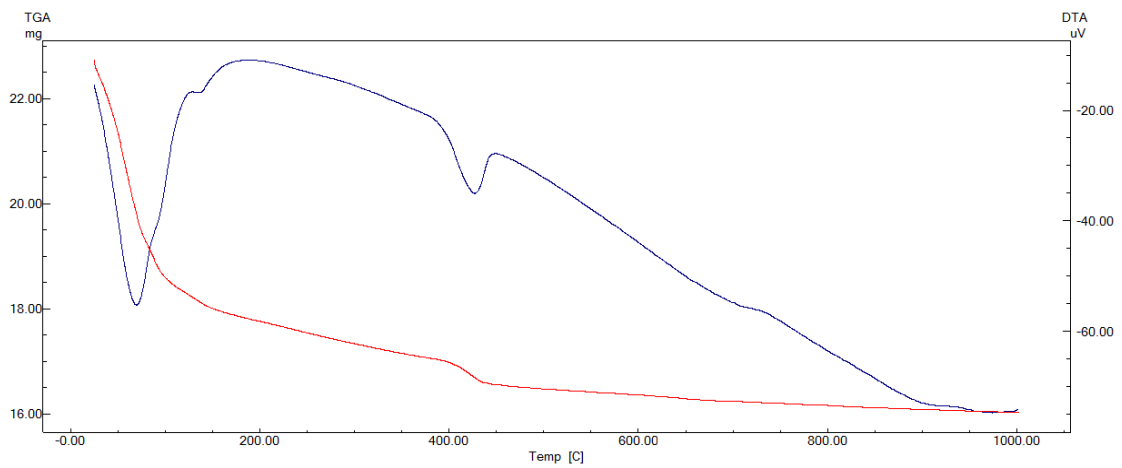
9.Numune 7 günlük



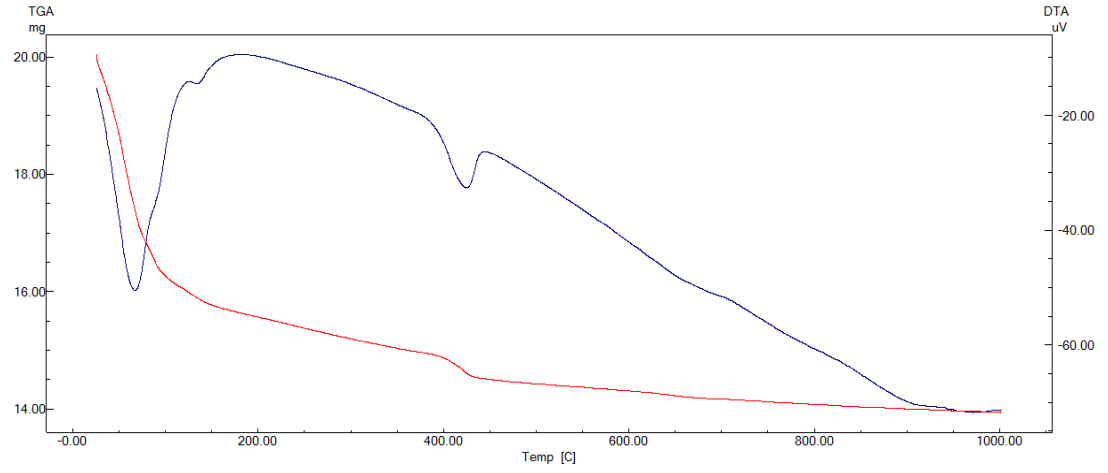
10.Numune 7 günlük



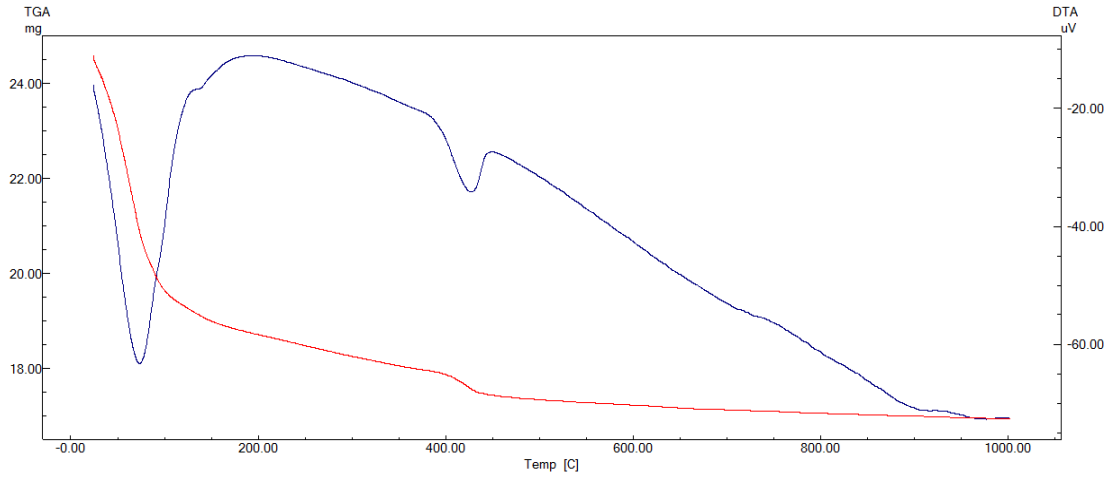
11.Numune 7 günlük



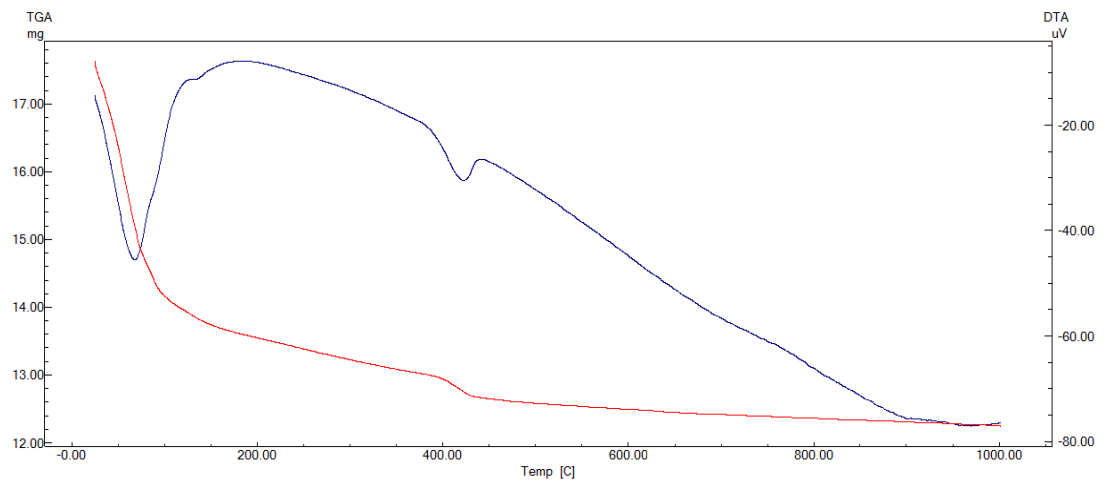
12.Numune 7 günlük



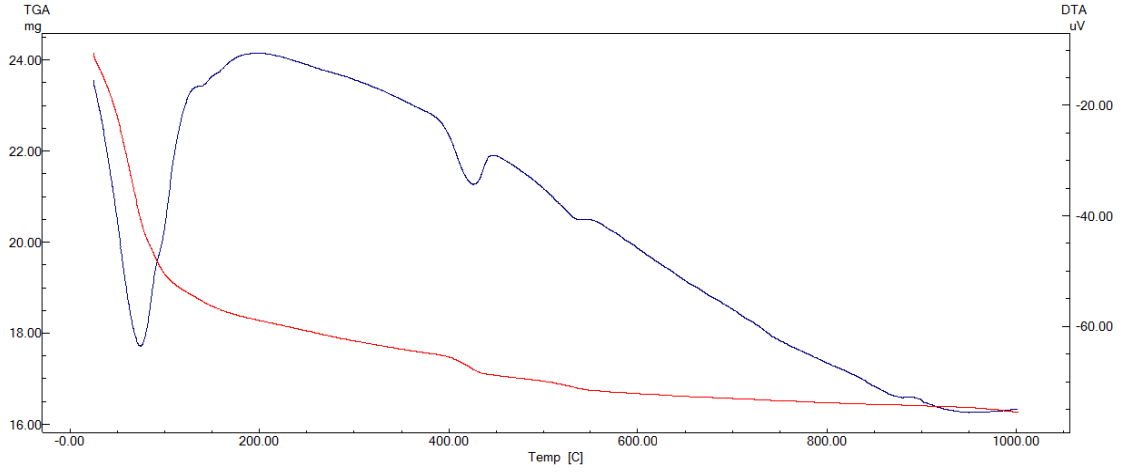
13.Numune 7 günlük



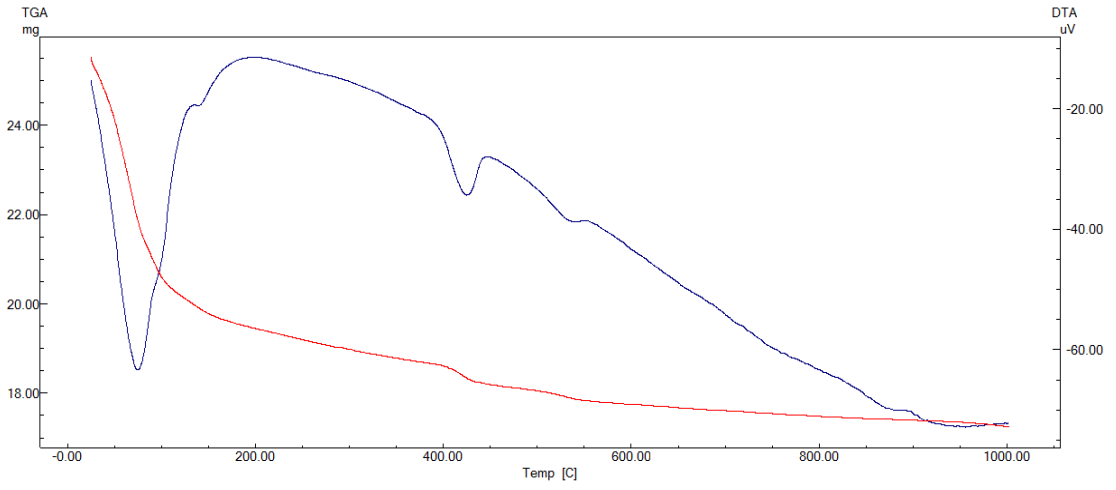
14.Numune 7 günlük



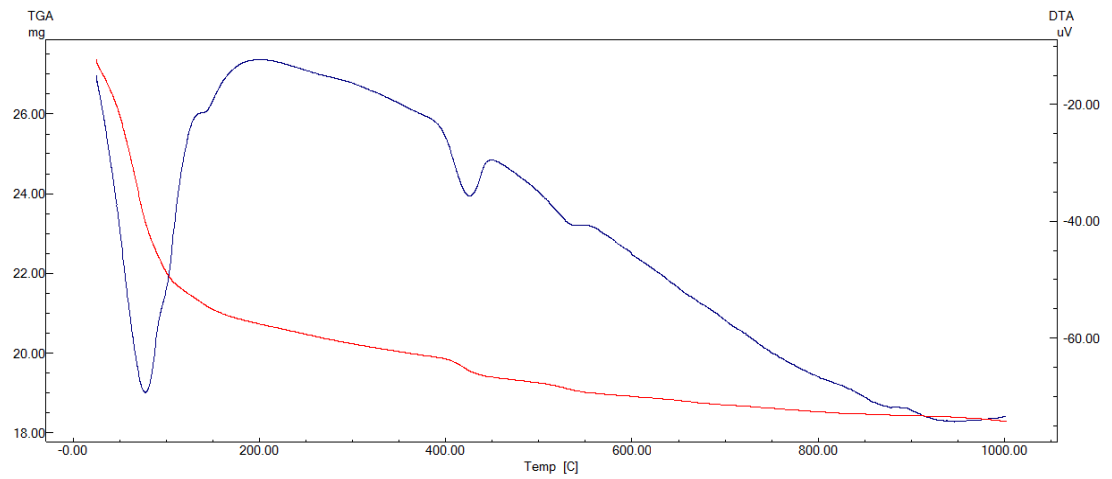
15.Numune 7 günlük



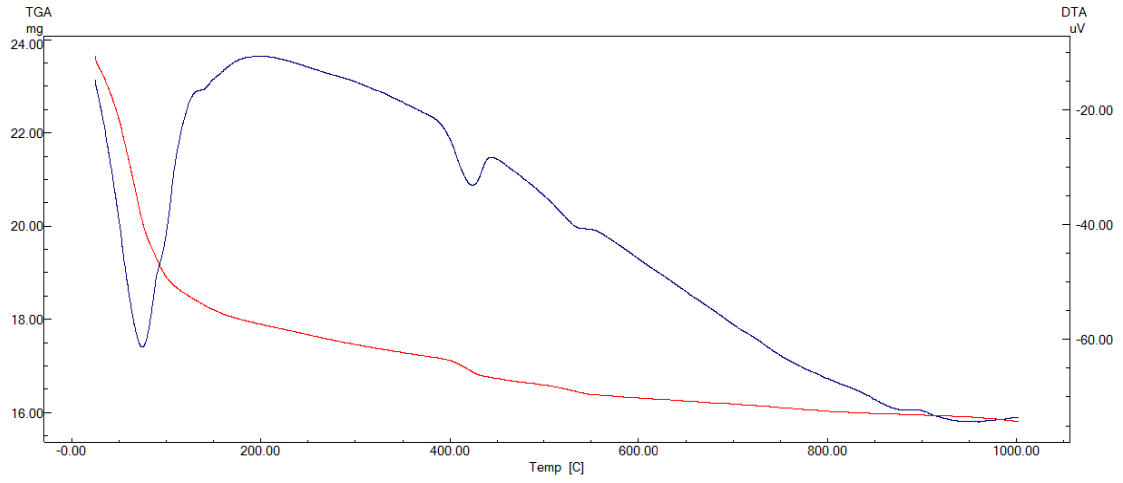
16.Numune 7 günlük



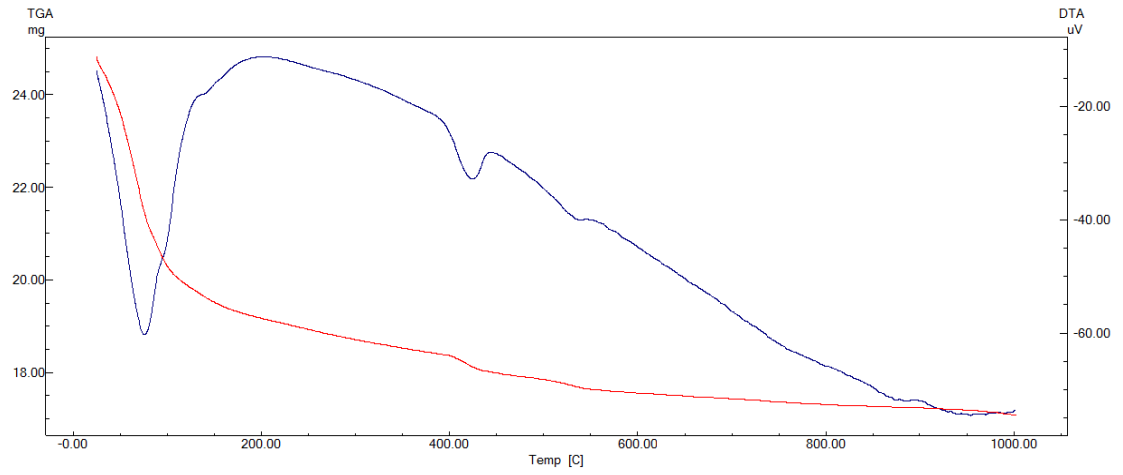
17.Numune 7 günlük



18.Numune 7 günlük

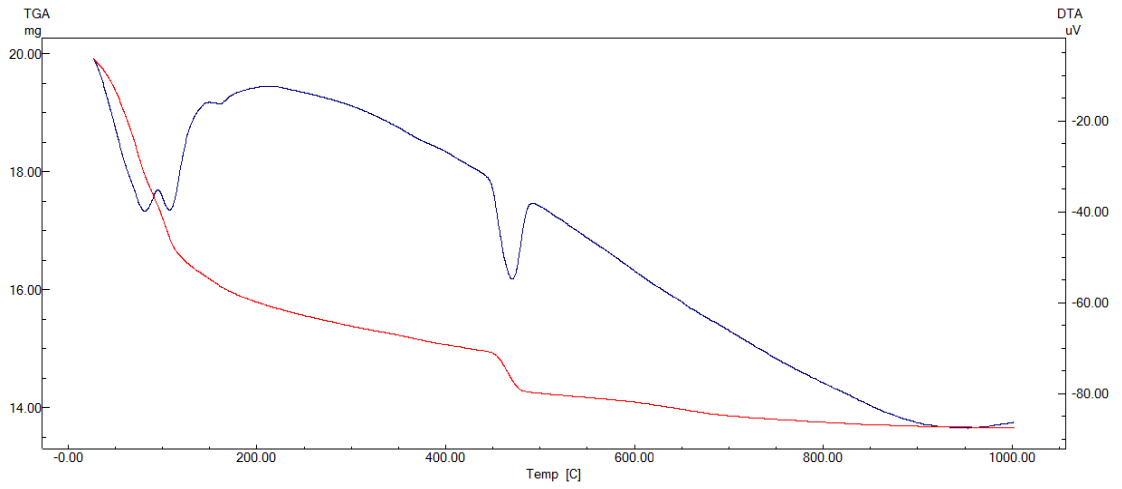


19.Numune 7 günlük

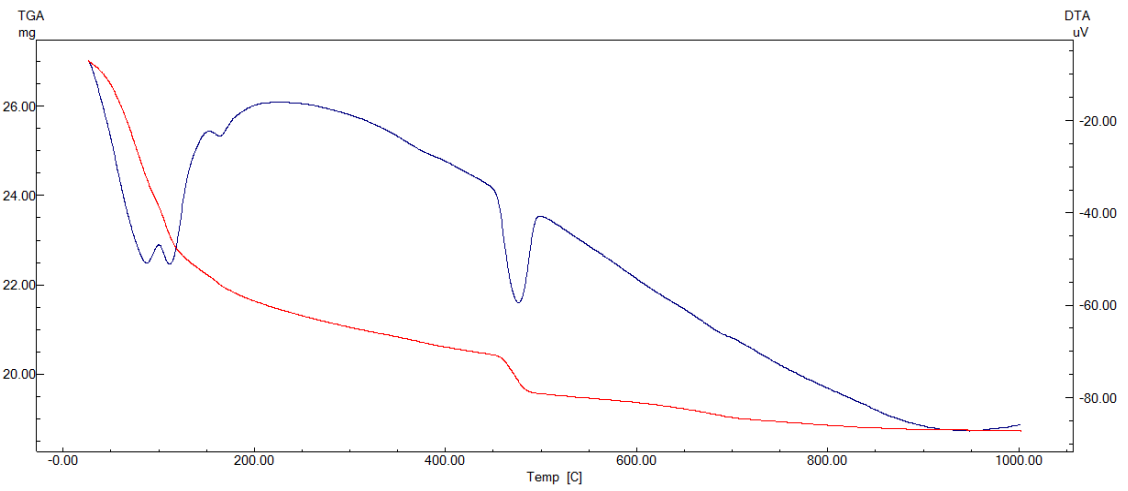


20.Numune 7 günlük

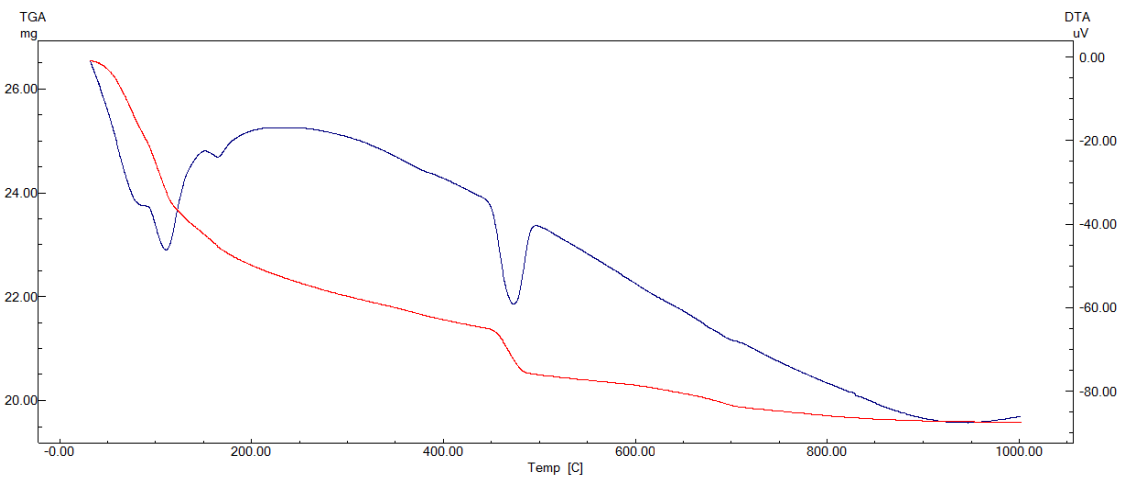
28 Günlük TGA



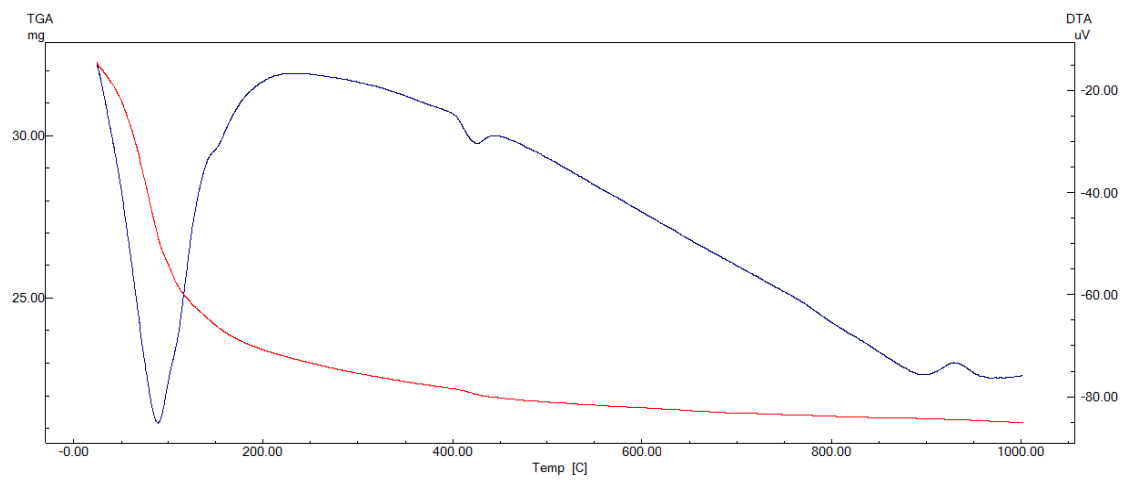
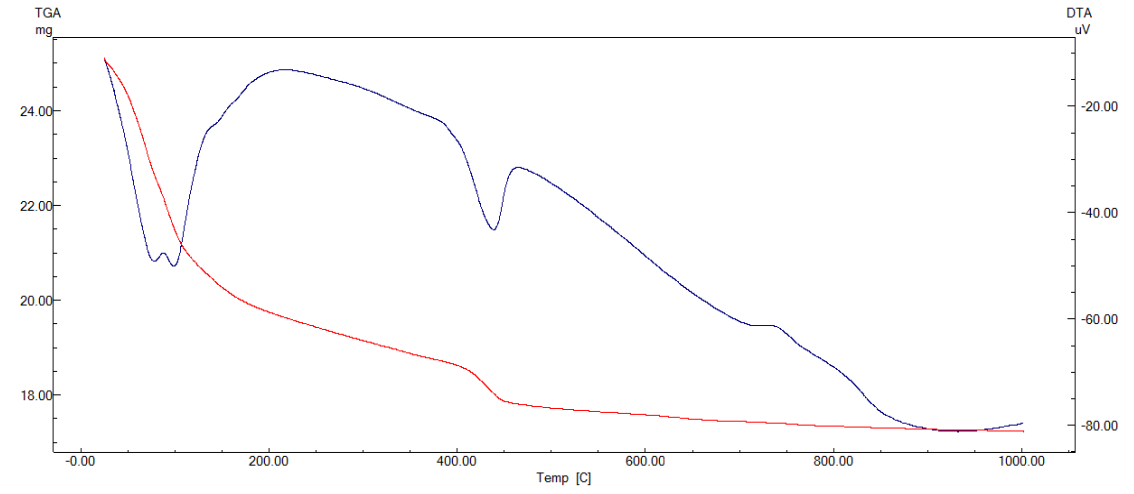
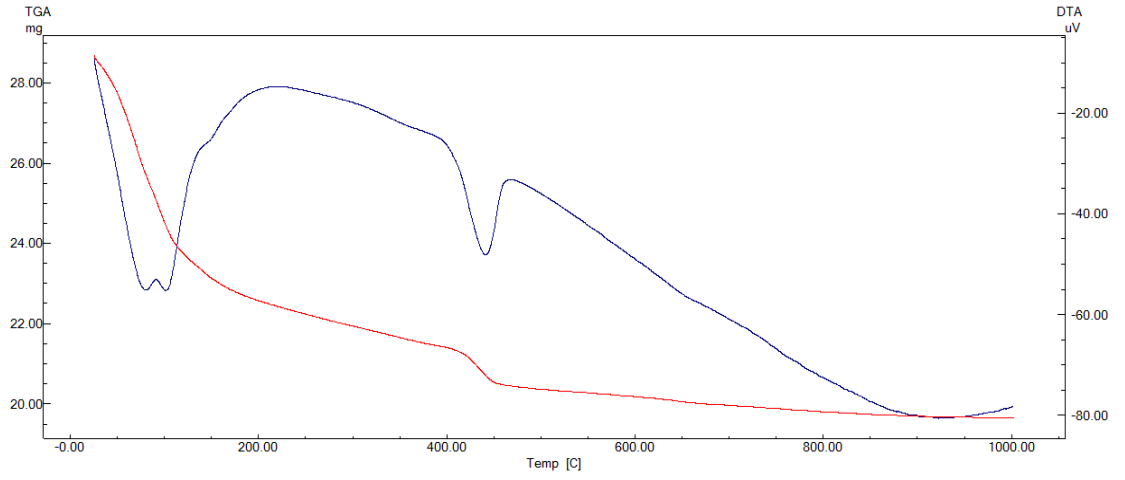
1.Numune 28 günlük

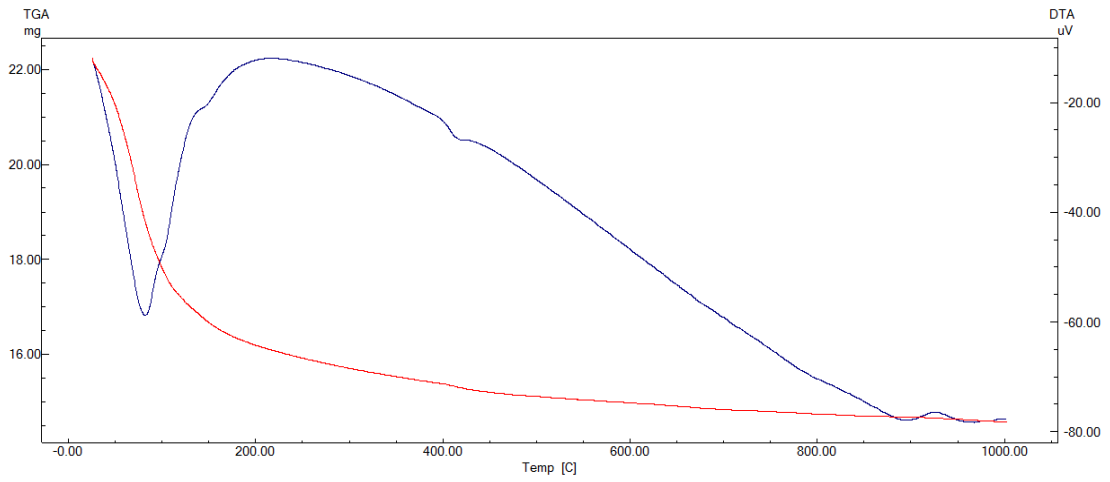


2.Numune 28 günlük

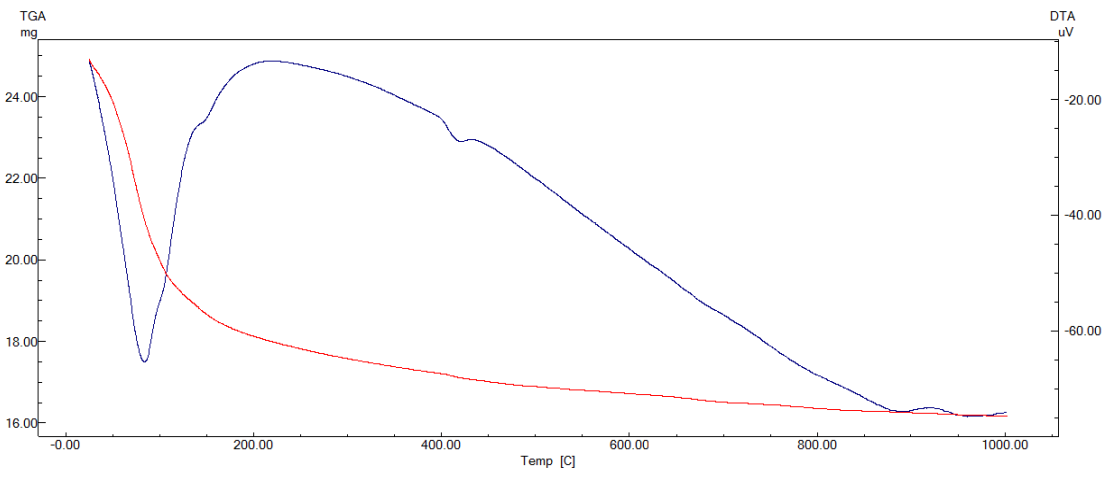


3.Numune 28 günlük

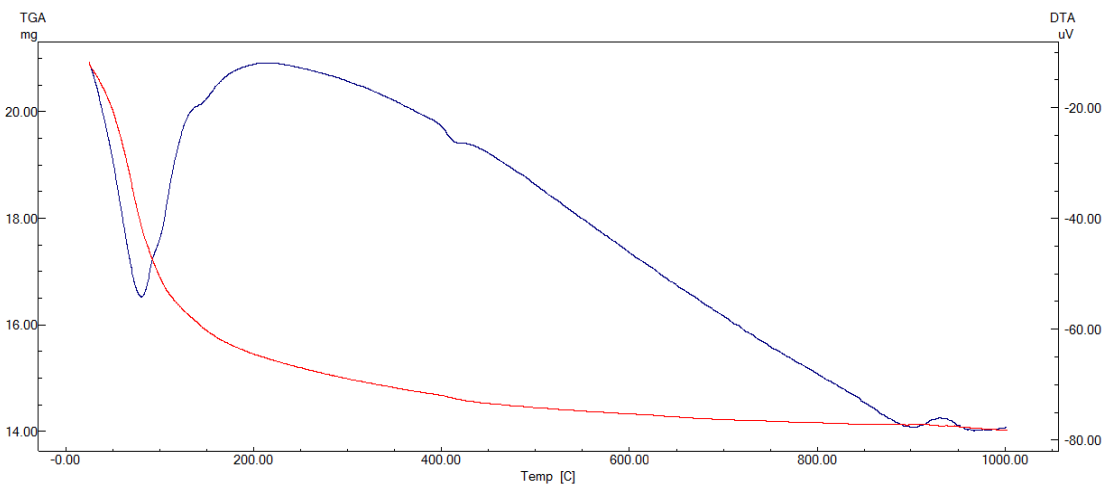




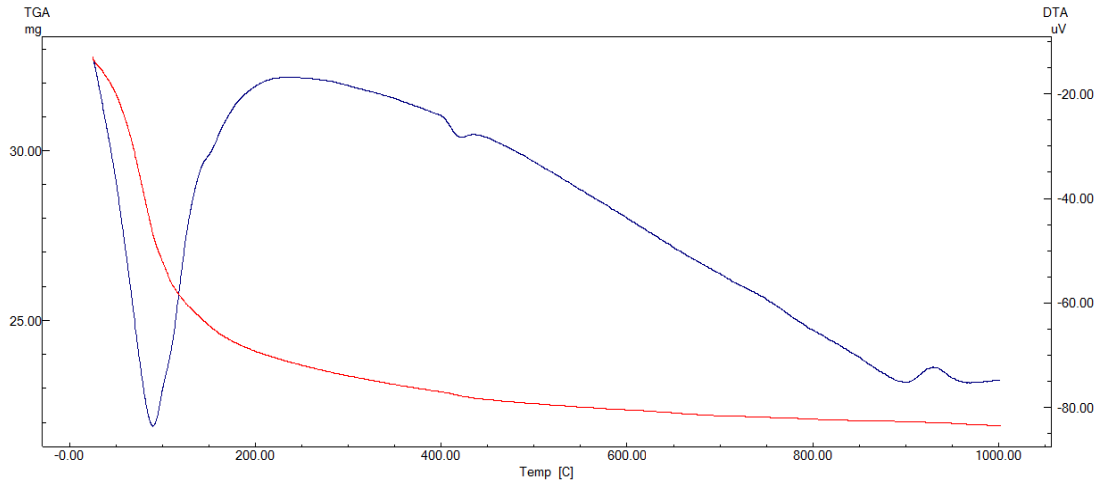
7.Numune 28 günlük



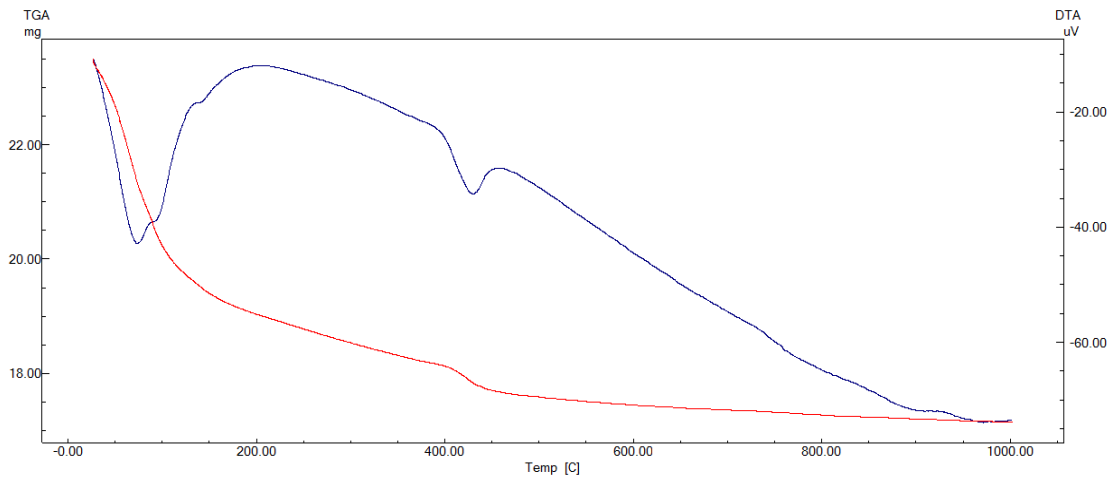
8.Numune 28 günlük



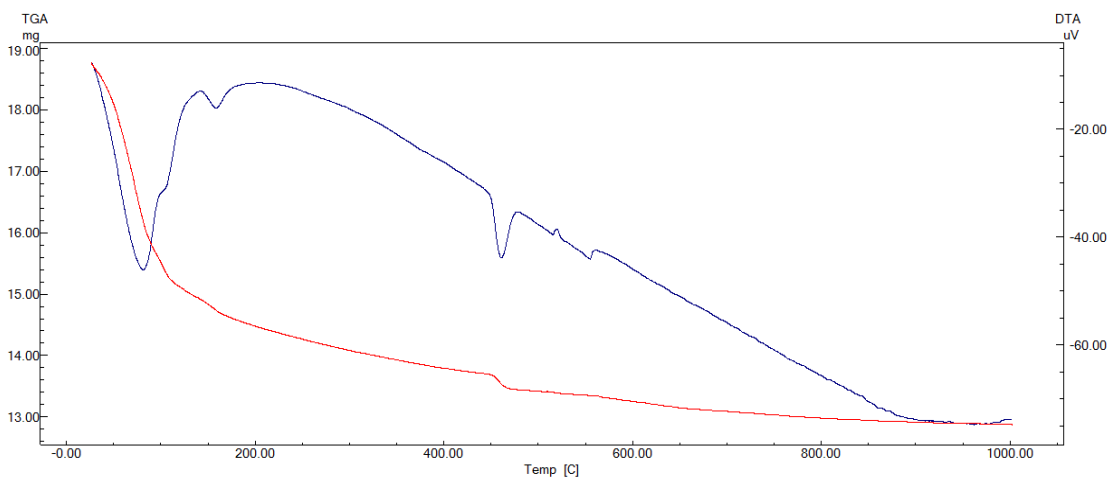
9.Numune 28 günlük



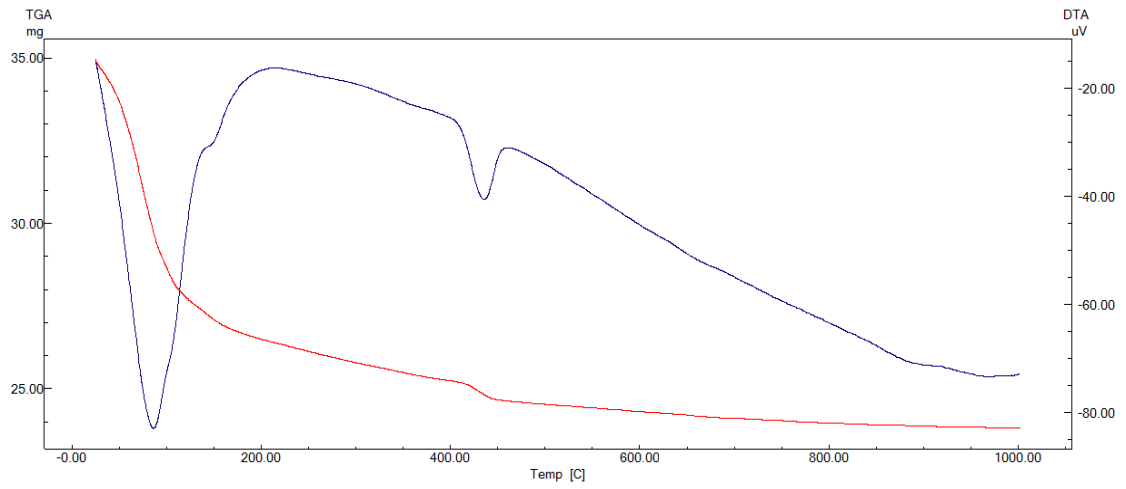
10.Numune 28 günlük



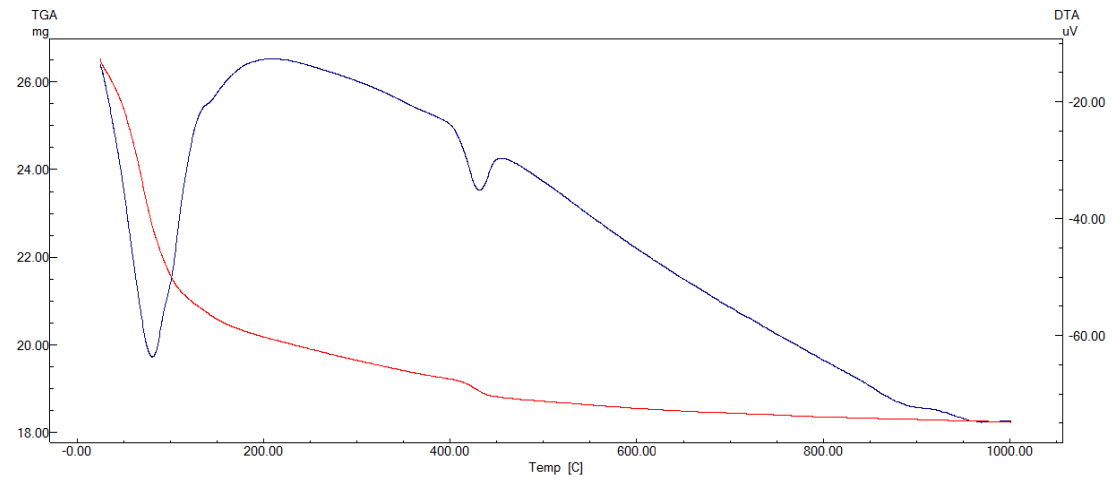
11.Numune 28 günlük



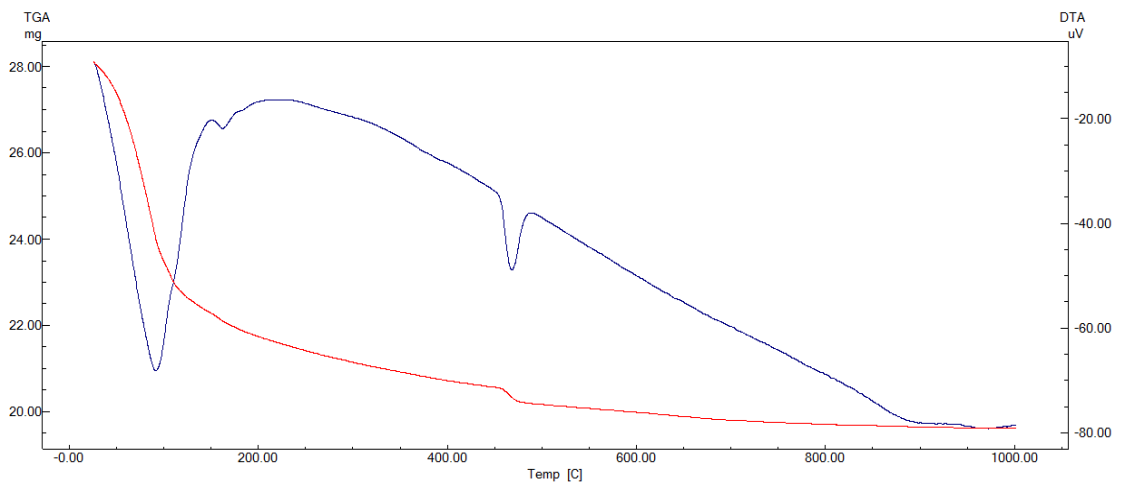
12.Numune 28 günlük



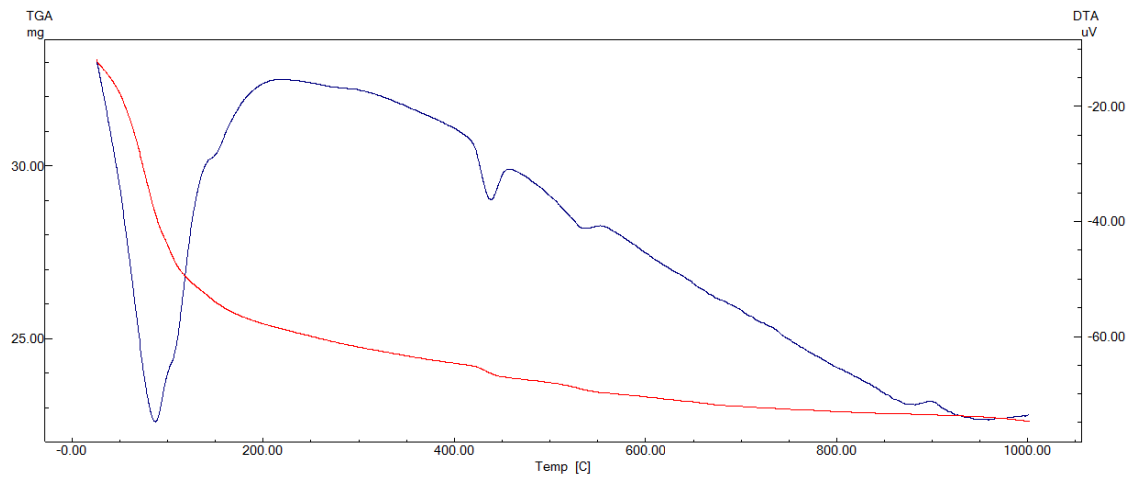
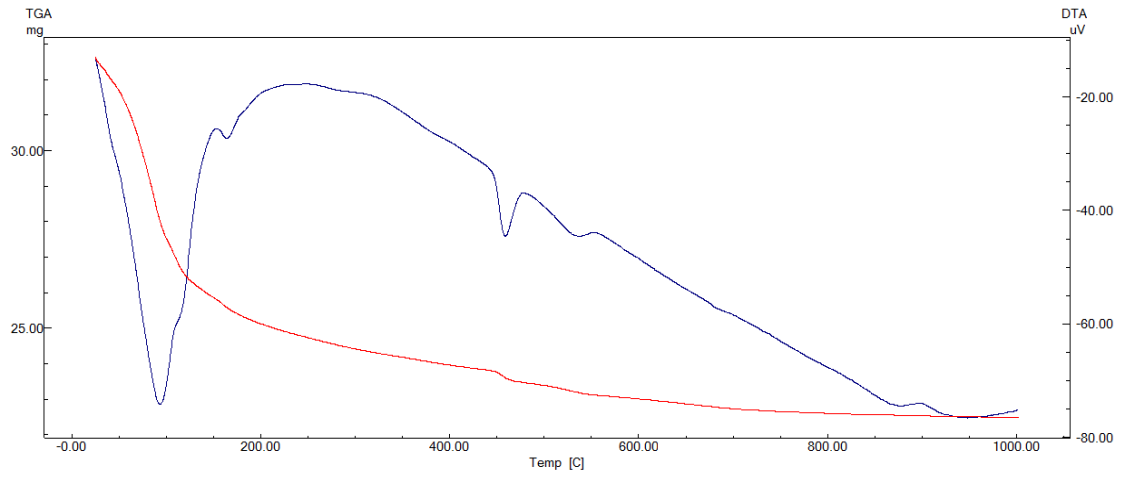
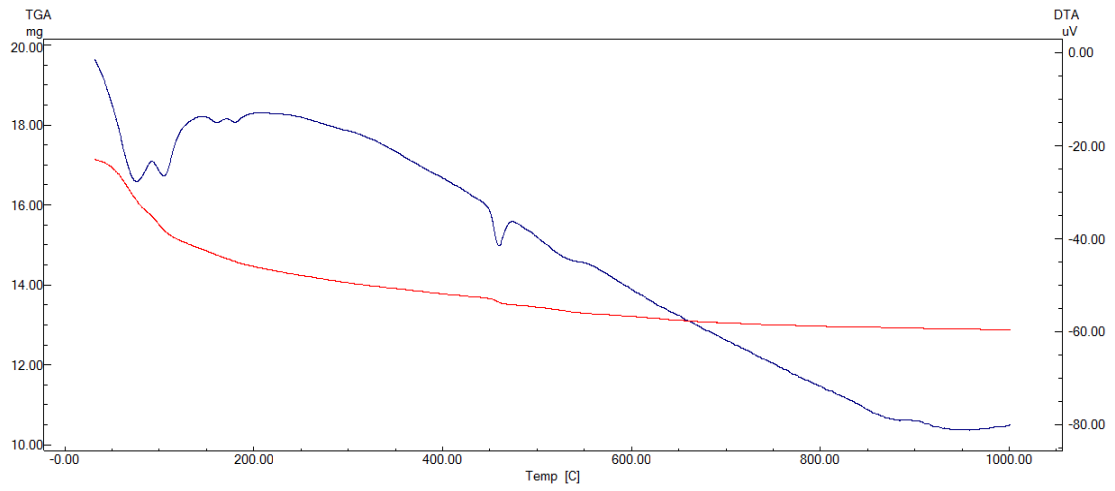
13.Numune 28 günlük

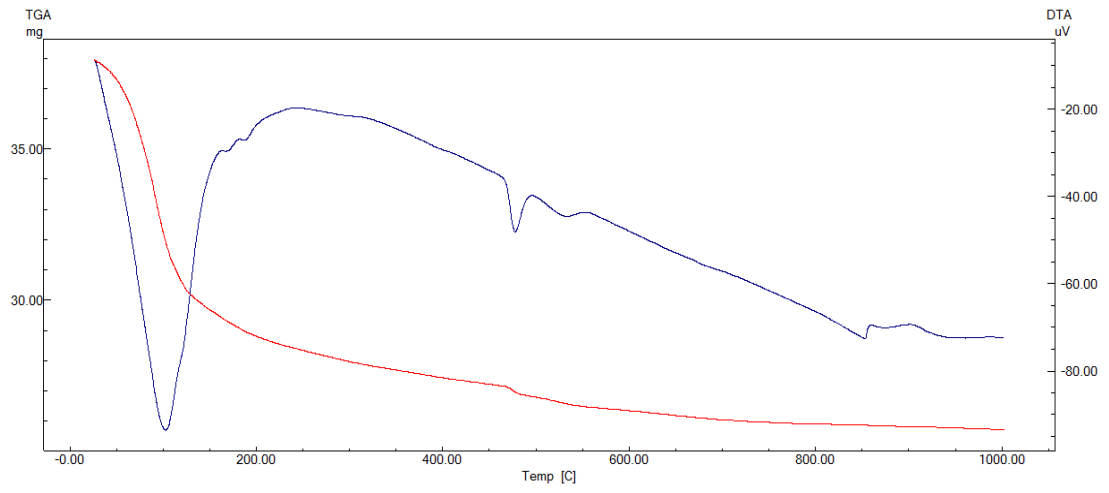


14.Numune 28 günlük

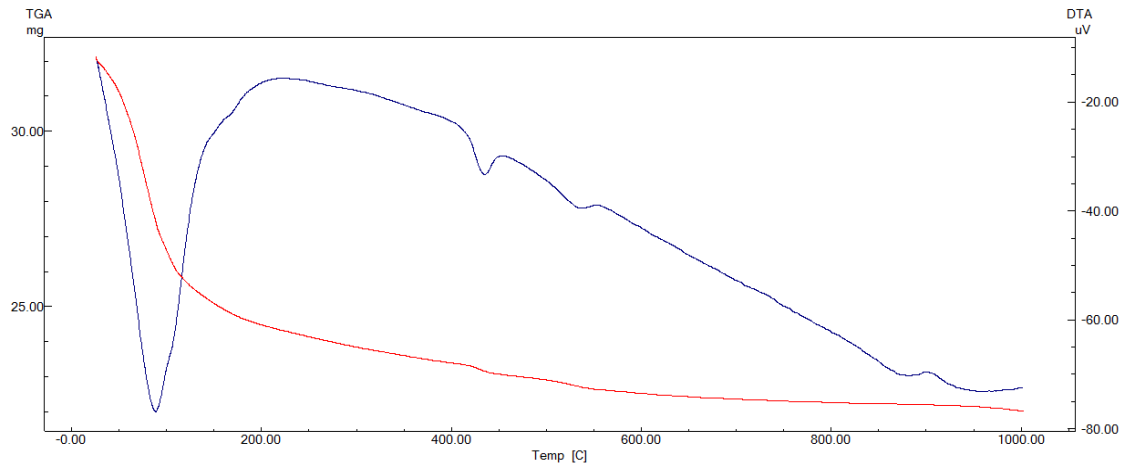


15.Numune 28 günlük

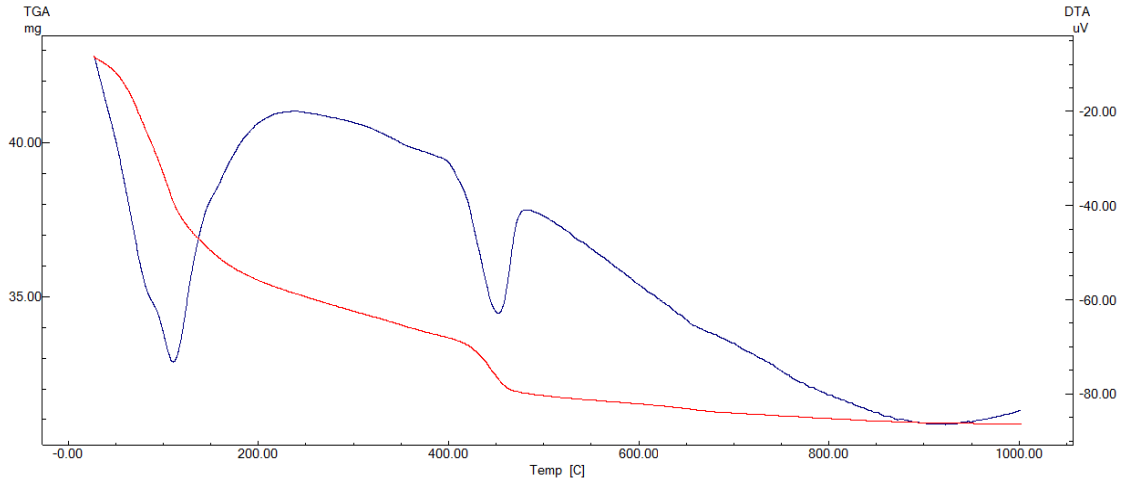




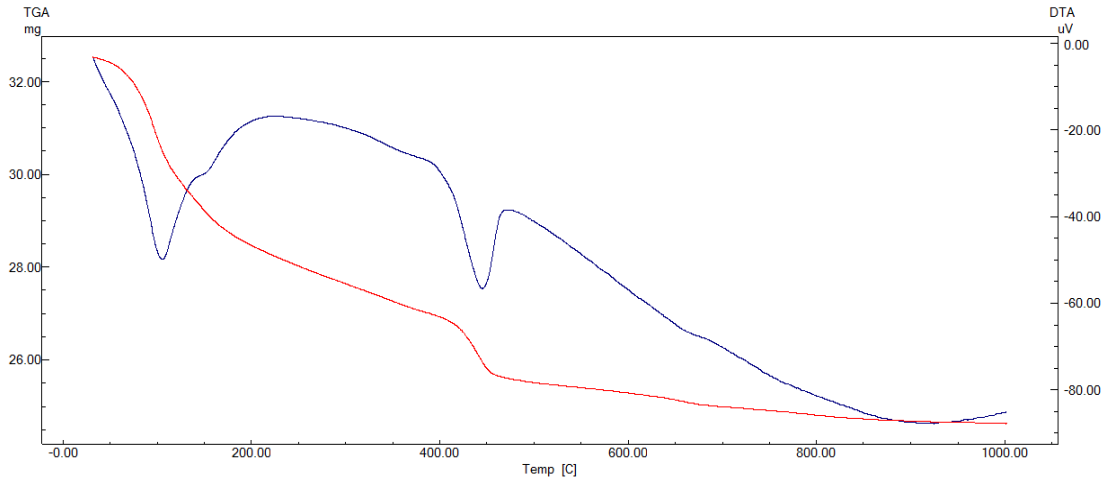
19.Numune 28 günlük



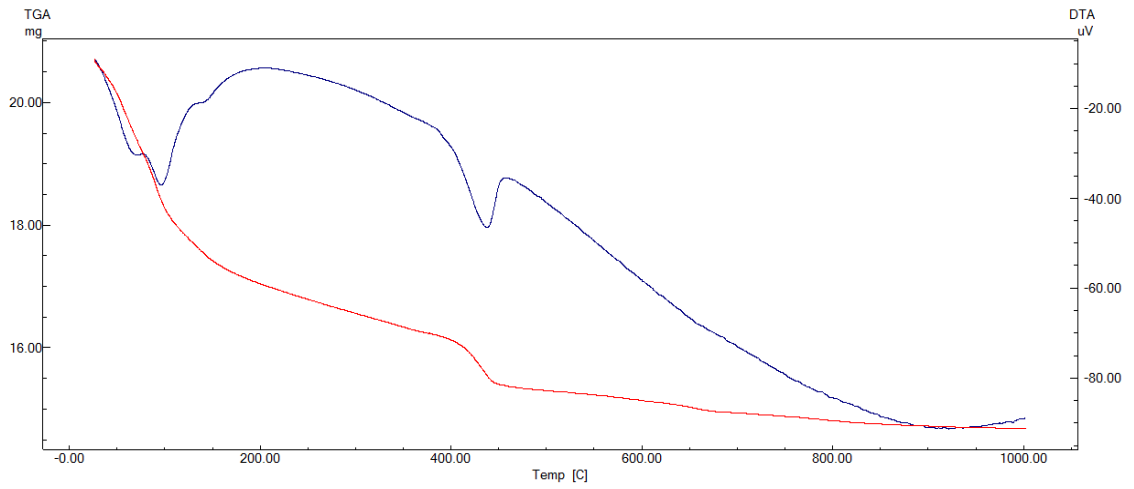
20.Numune 28 günlük

90 Günlük TGA

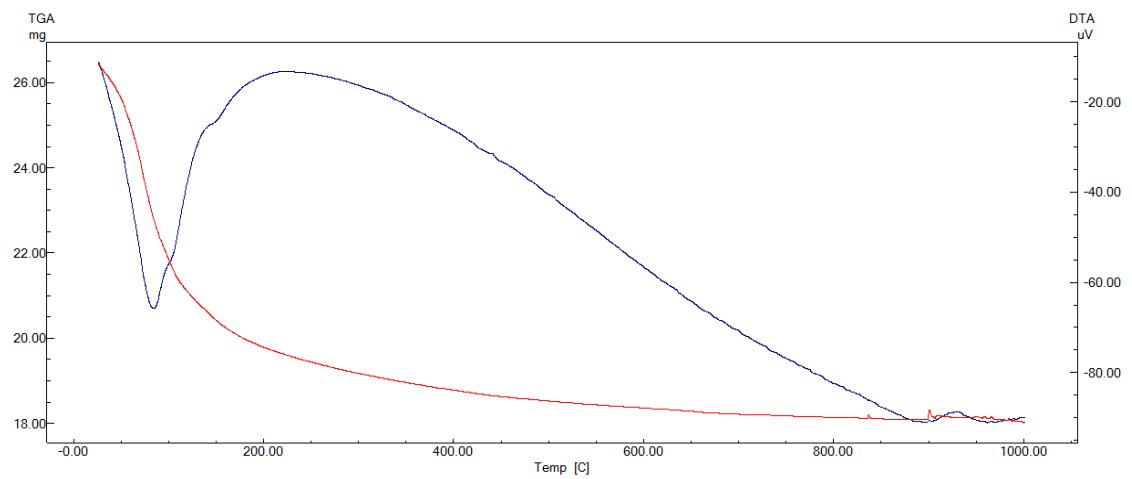
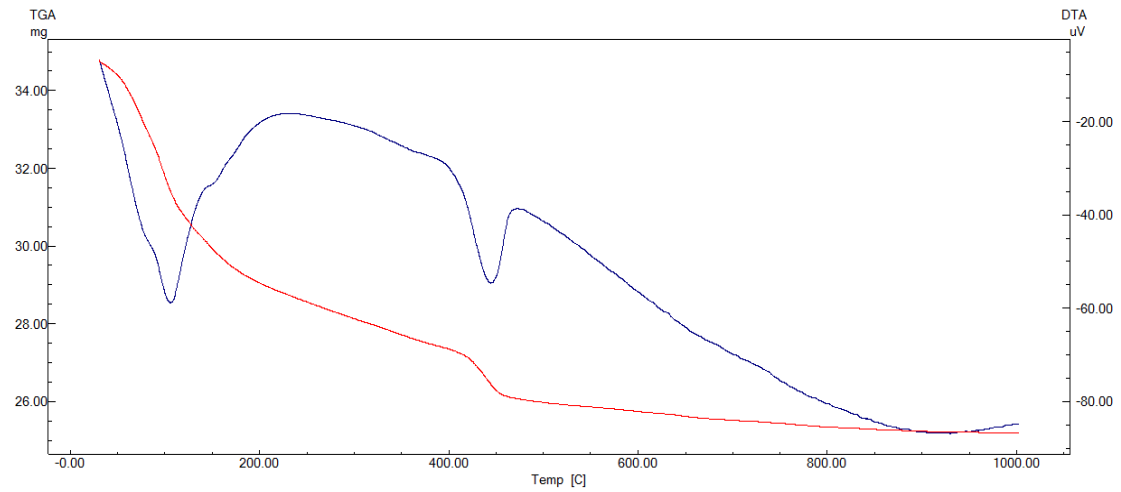
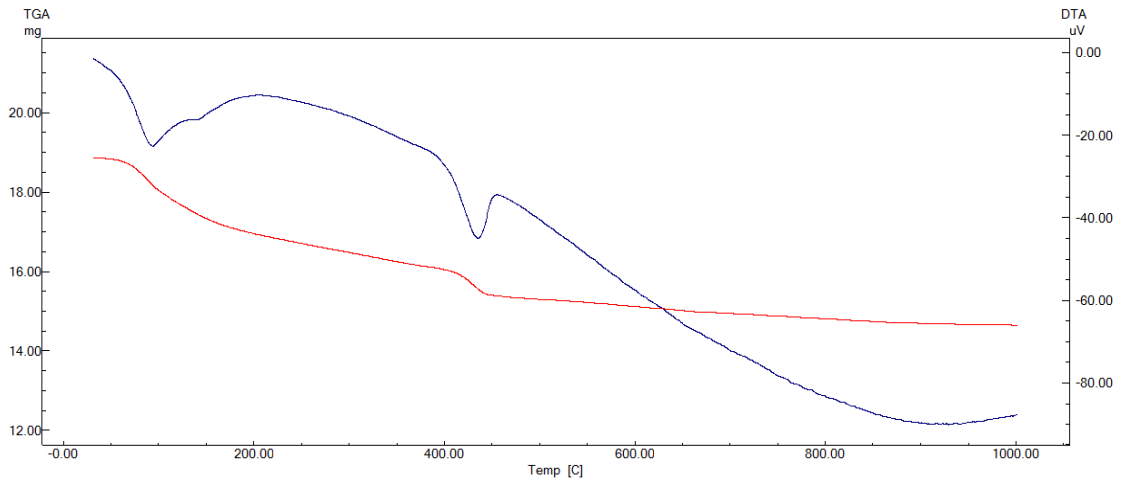
1.Numune 90 günlük

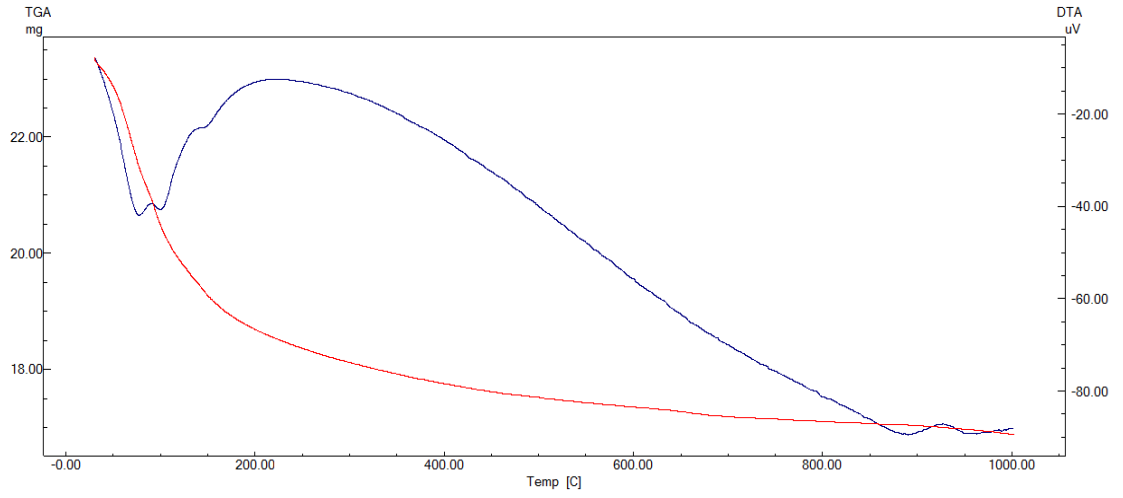


2.Numune 90 günlük

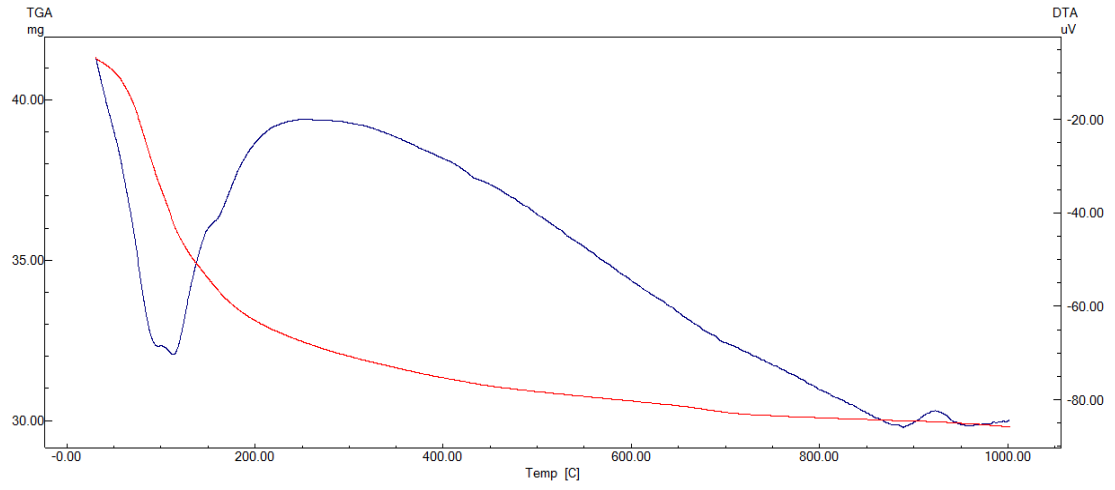


3.Numune 90 günlük

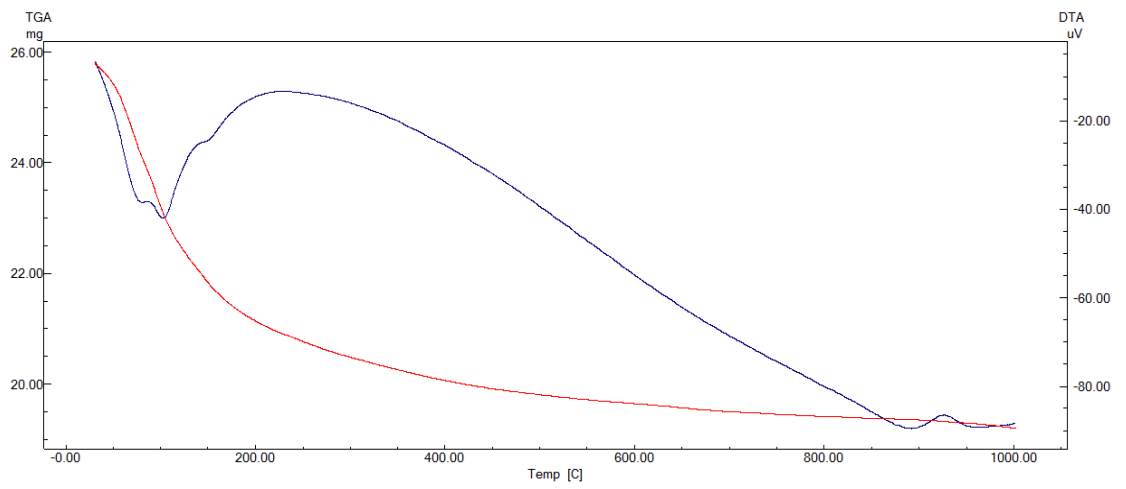




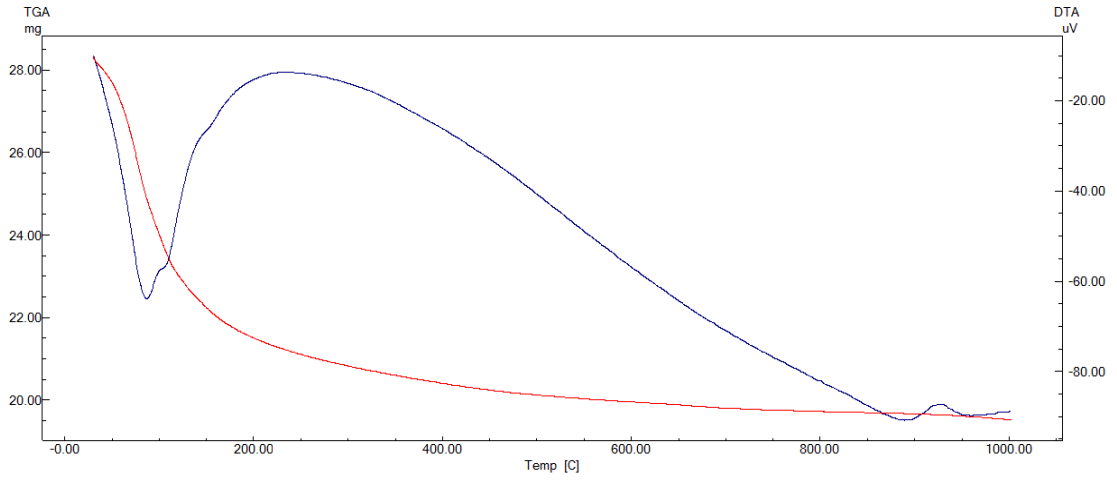
7.Numune 90 günlük



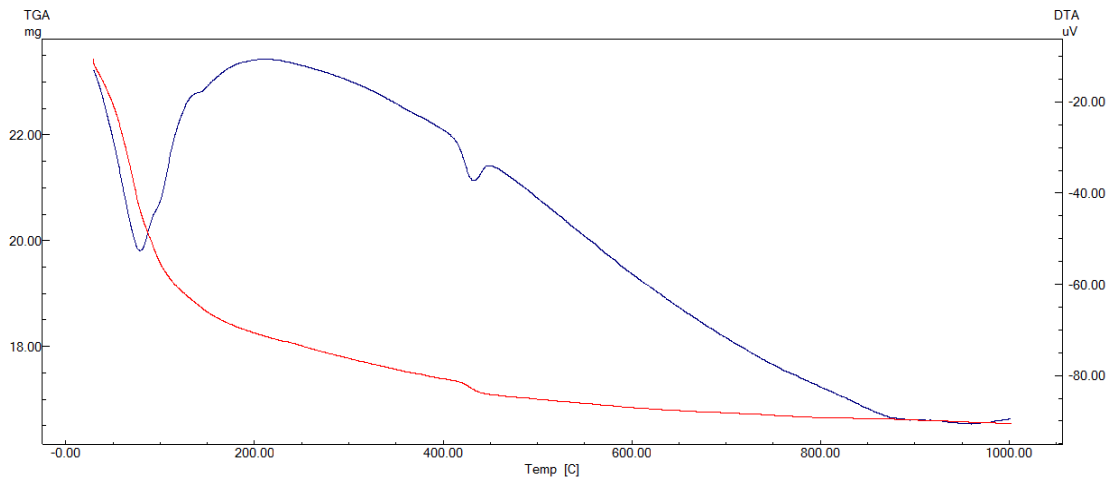
8.Numune 90 günlük



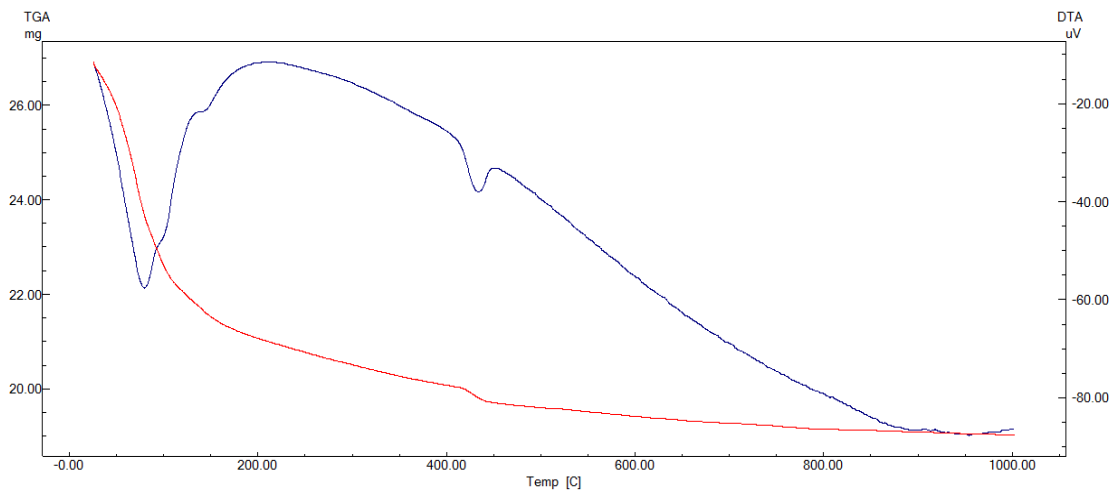
9.Numune 90 günlük



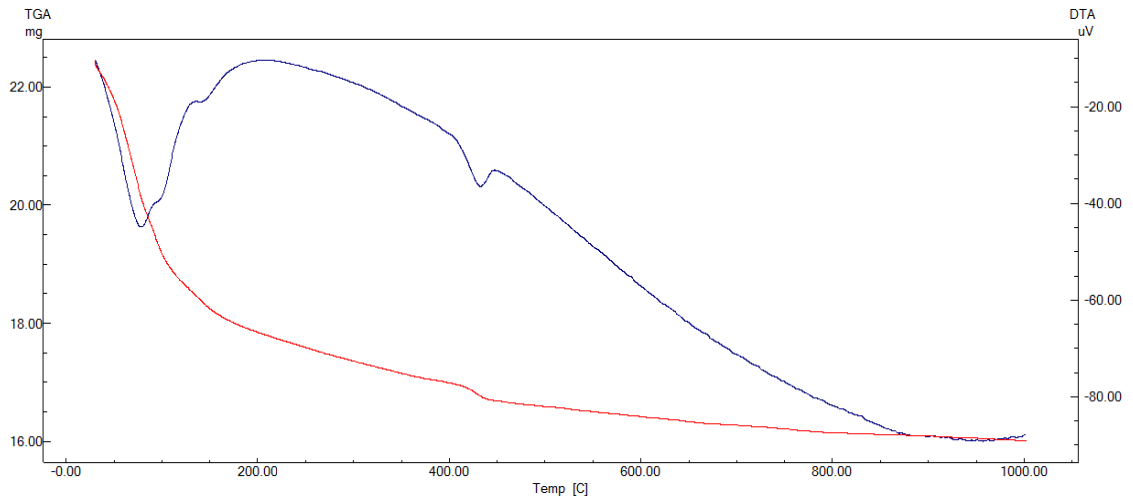
10.Numune 90 günlük



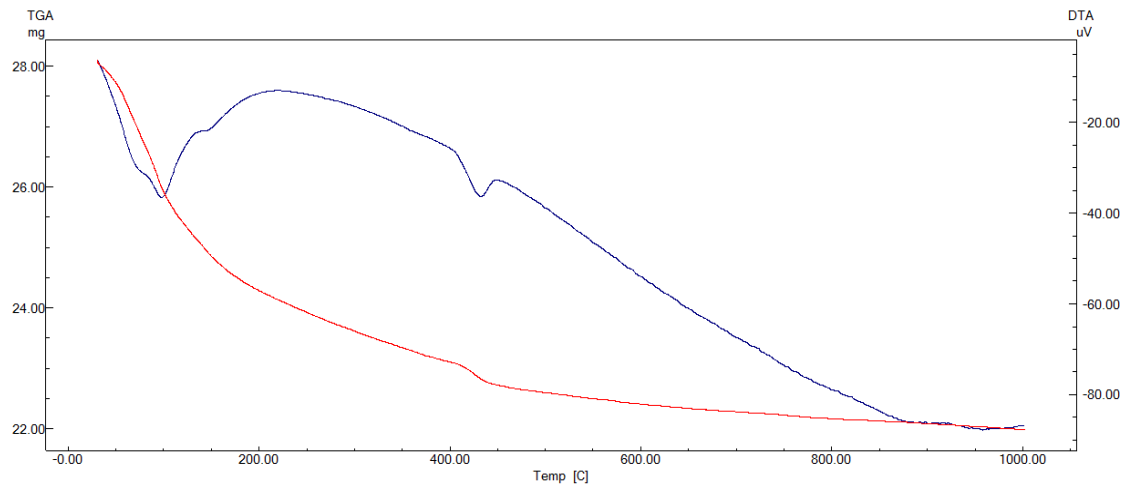
11.Numune 90 günlük



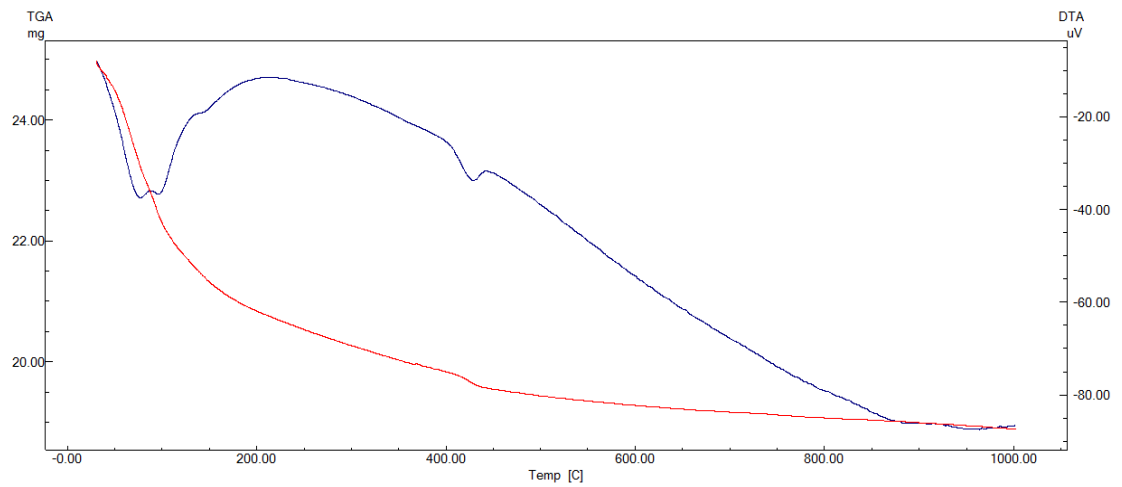
12.Numune 90 günlük



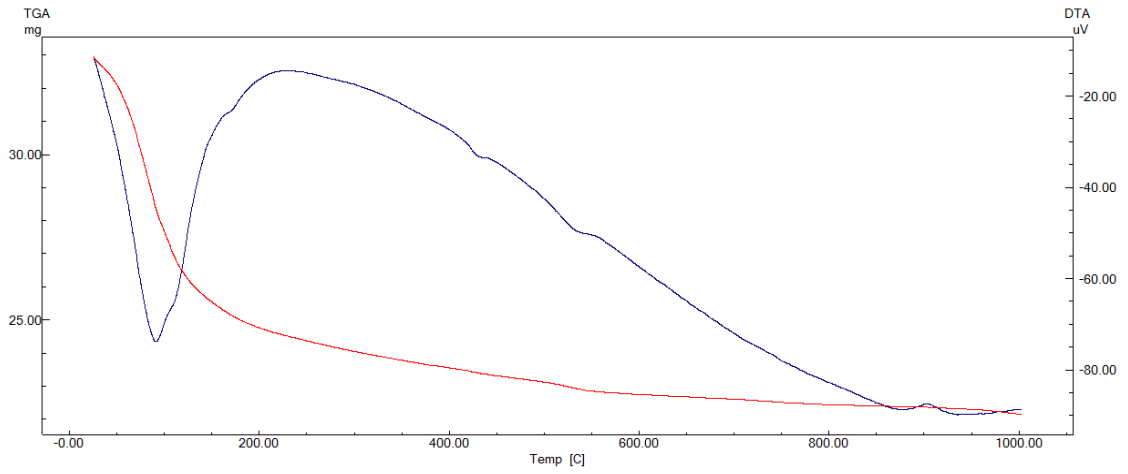
13.Numune 90 günlük



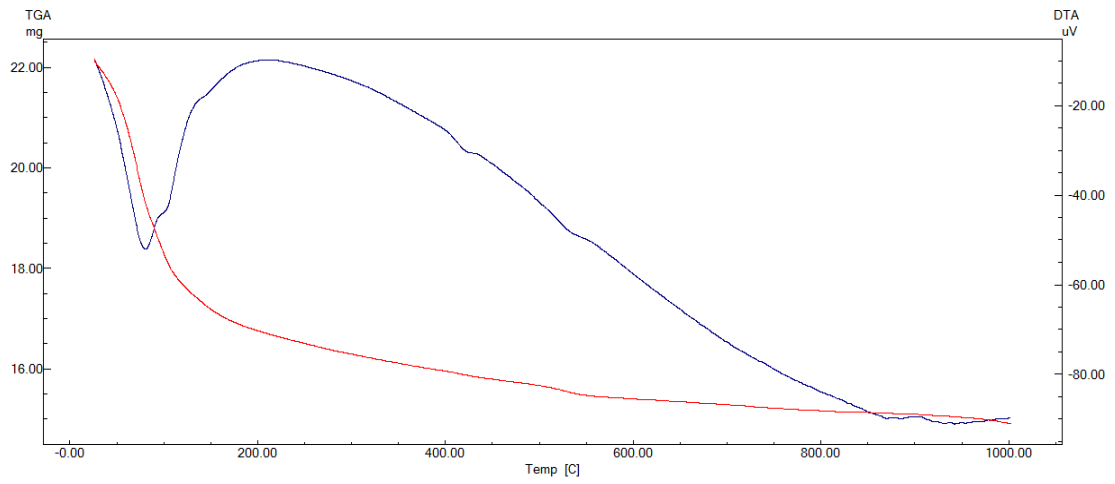
14.Numune 90 günlük



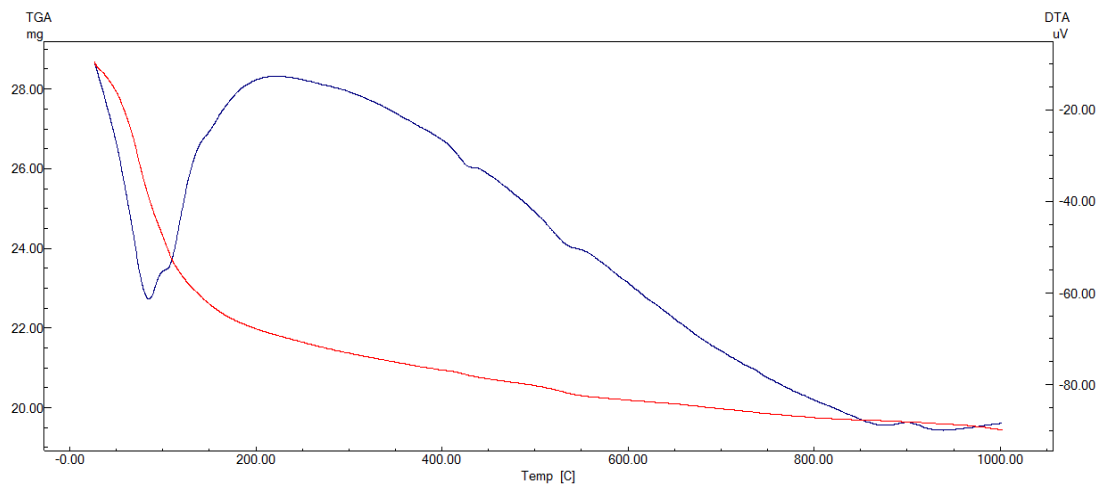
15.Numune 90 günlük



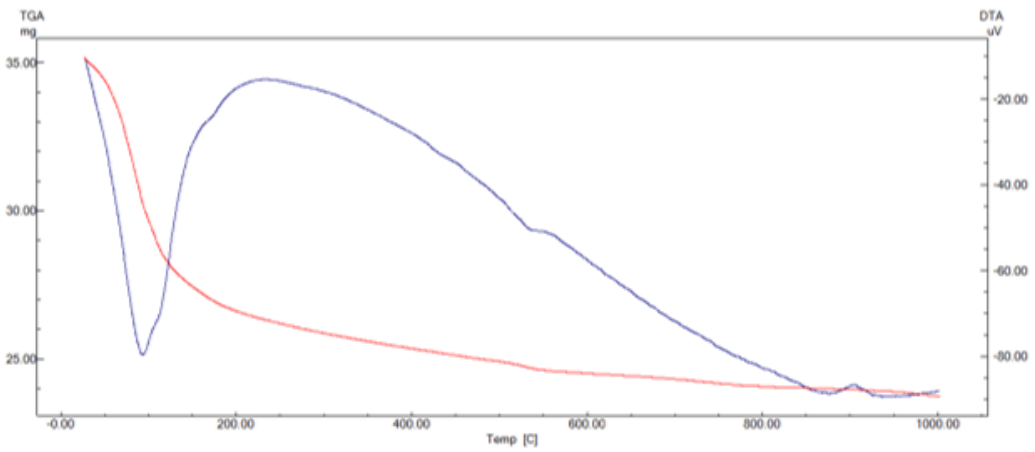
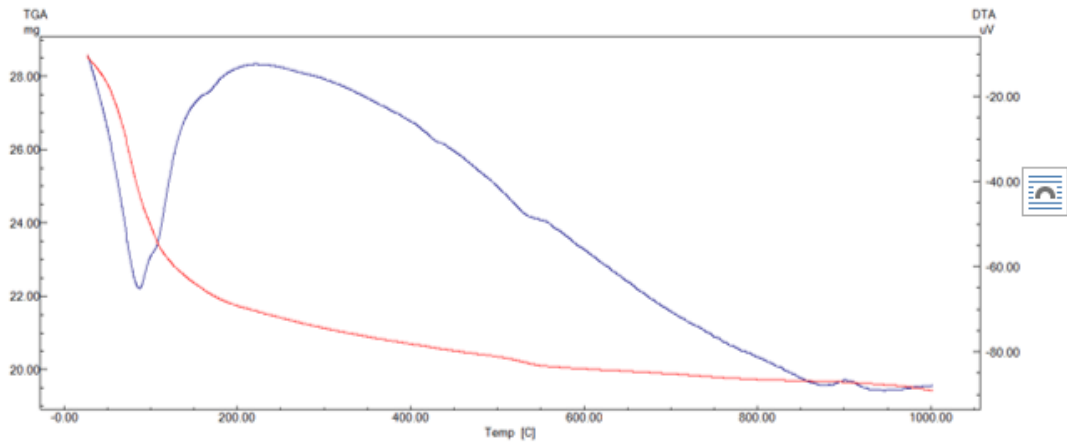
16.Numune 90 günlük

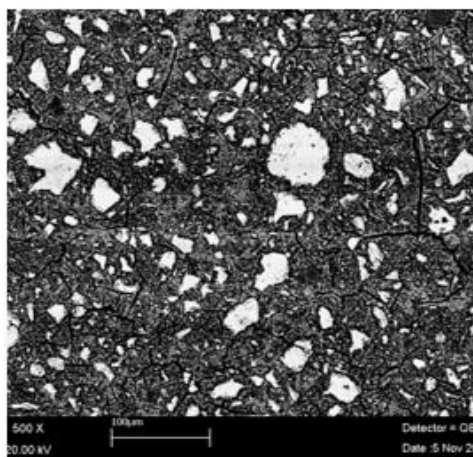


17.Numune 90 günlük

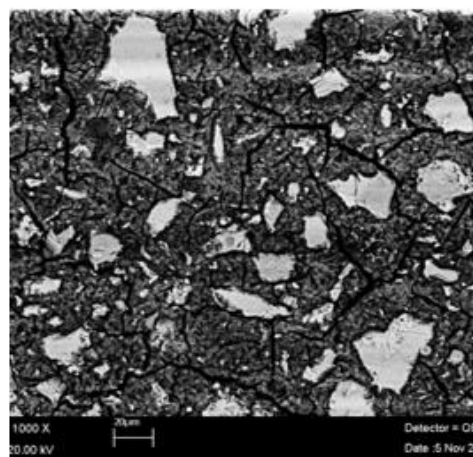


18.Numune 90 günlük

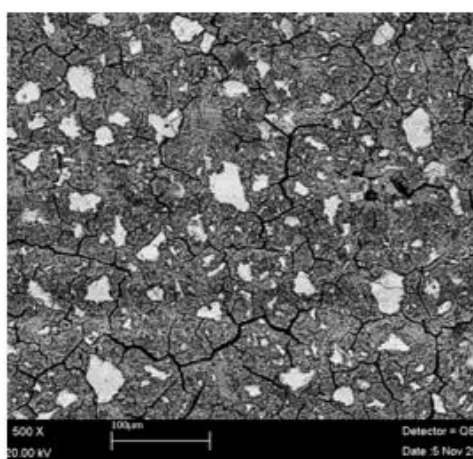




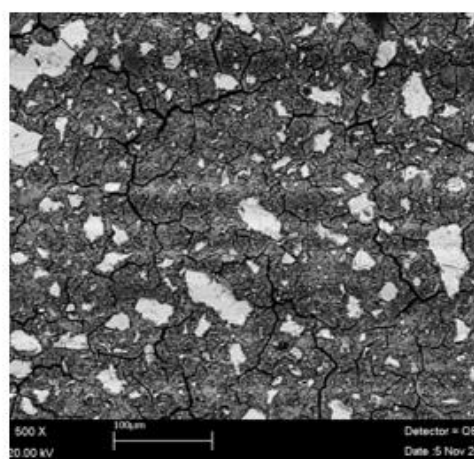
a)
N7-1



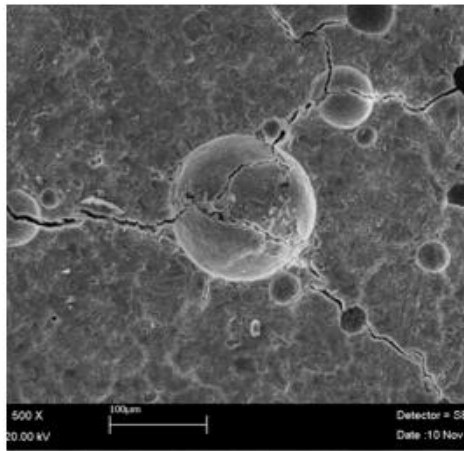
b)



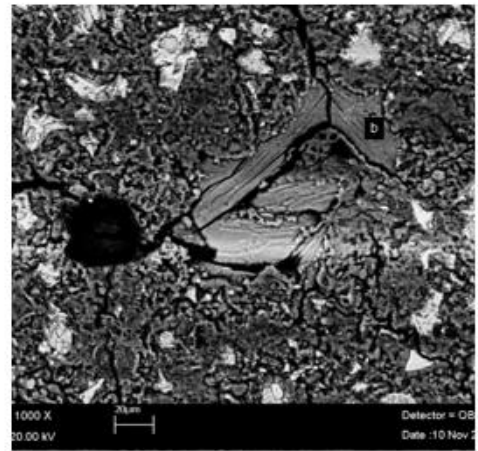
c)
N7-2



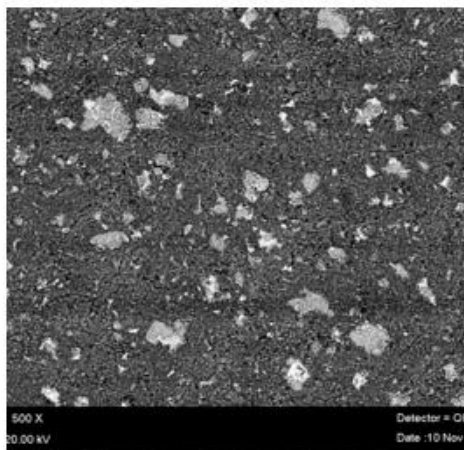
d)



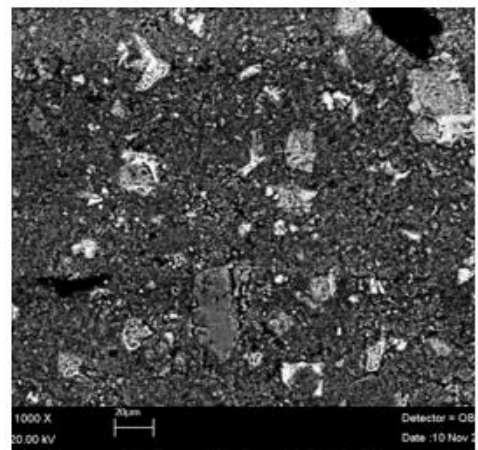
a)
N3-7



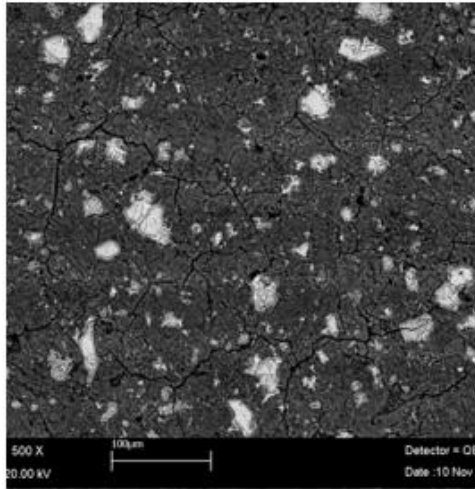
b)



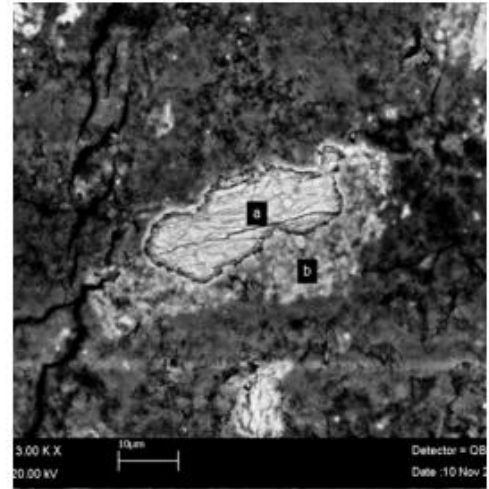
c)
N4-7



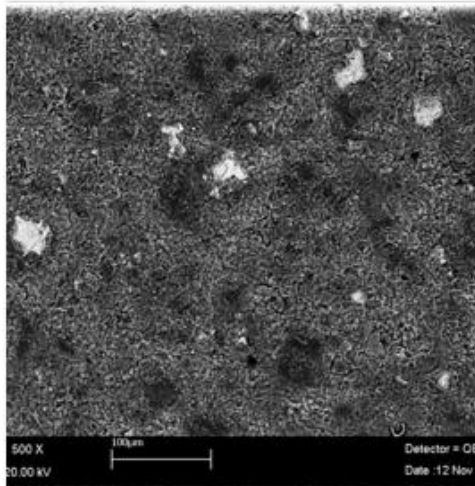
d)-



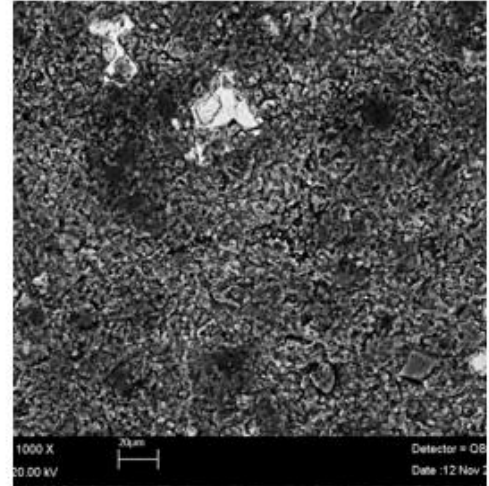
a)
N5-7



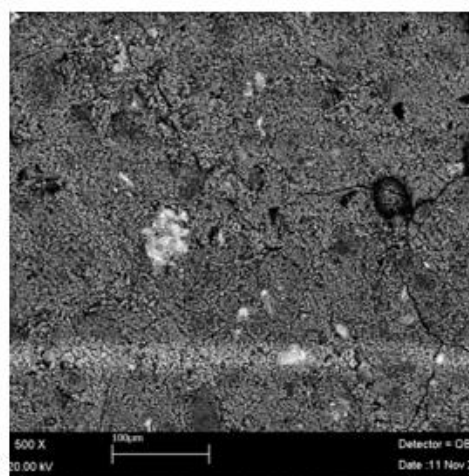
b)



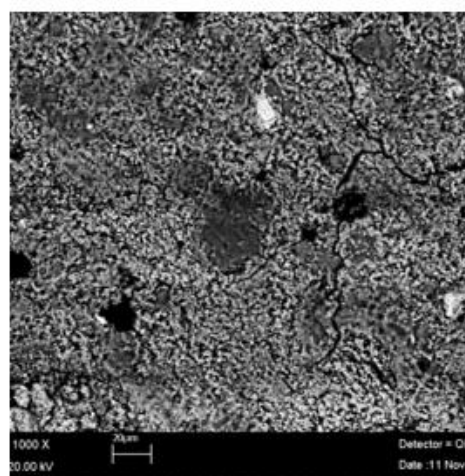
c)
N6-7



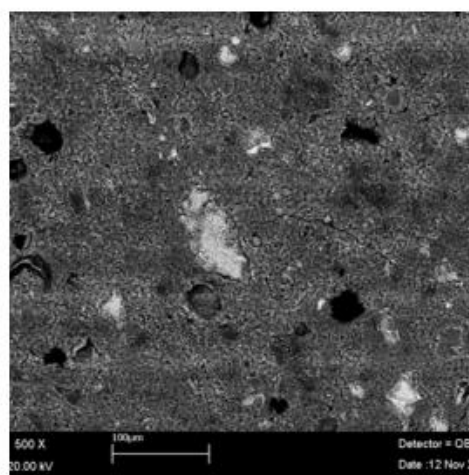
d)



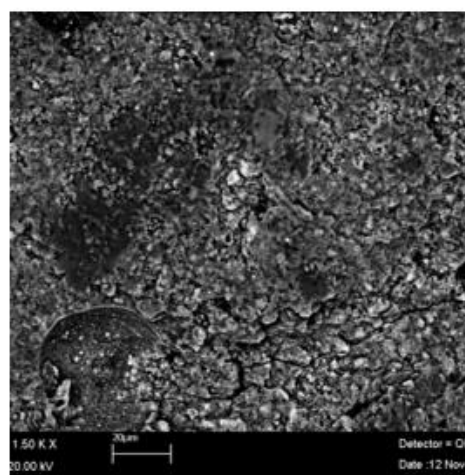
a)
N7-7



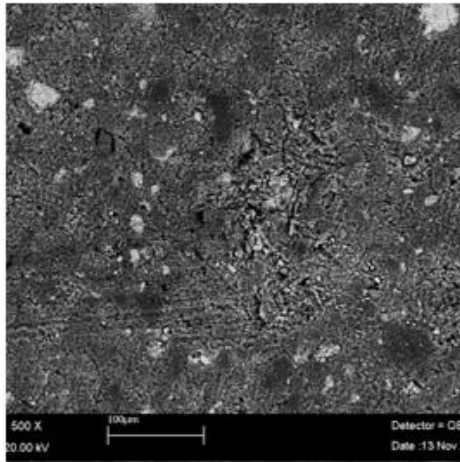
b)



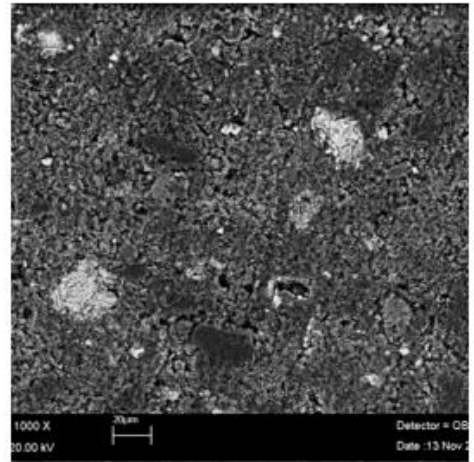
c)
N8-7



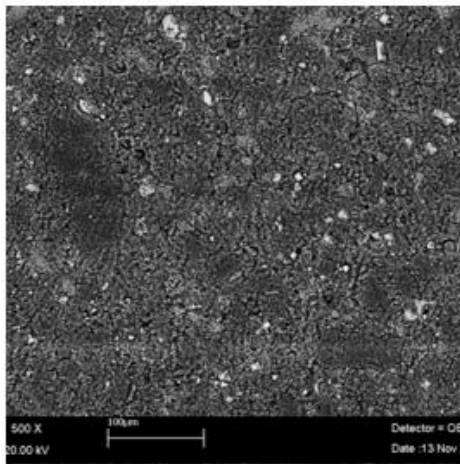
d)



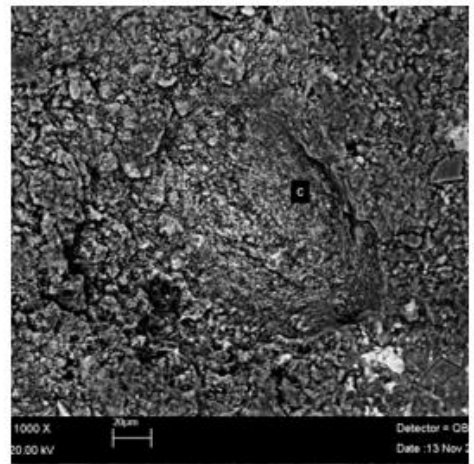
a)
N9-7



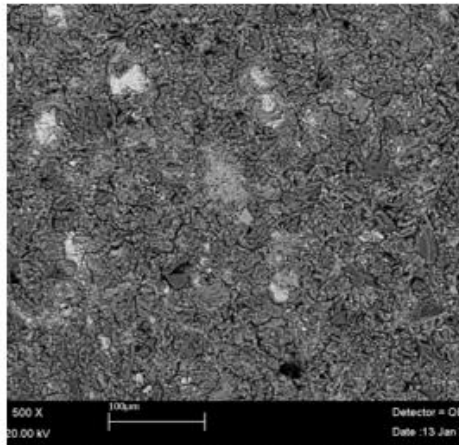
b)



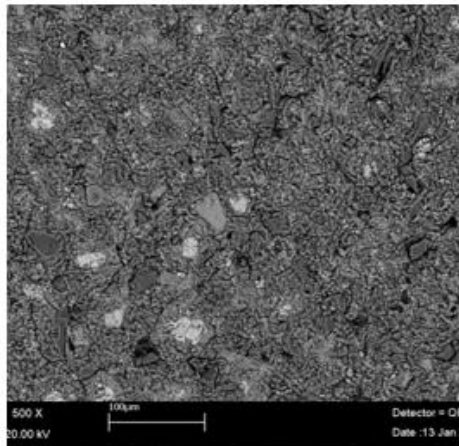
c)
N10-7



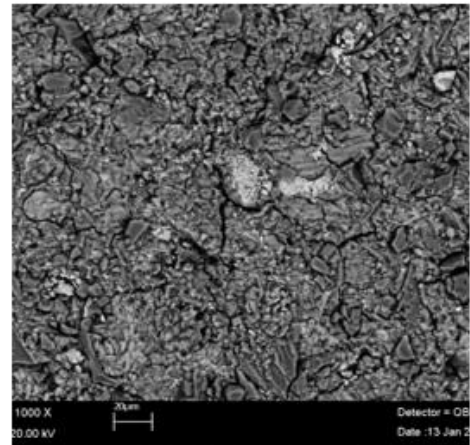
d)



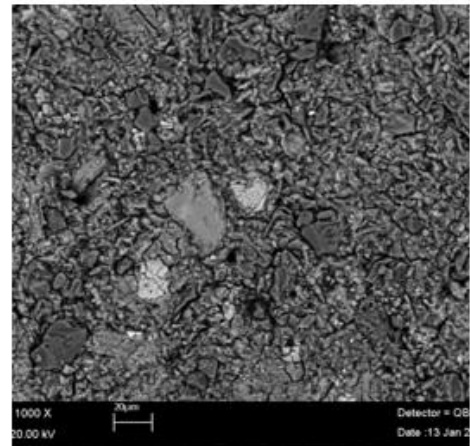
a)
N11-7



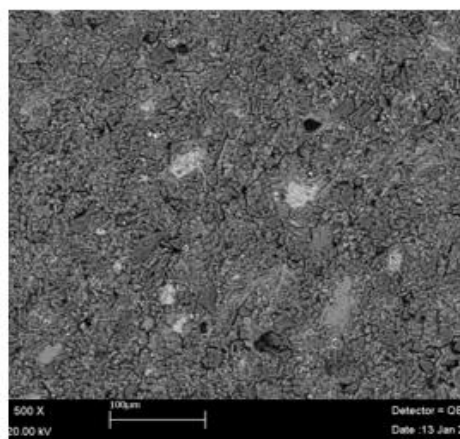
a)
N12-7



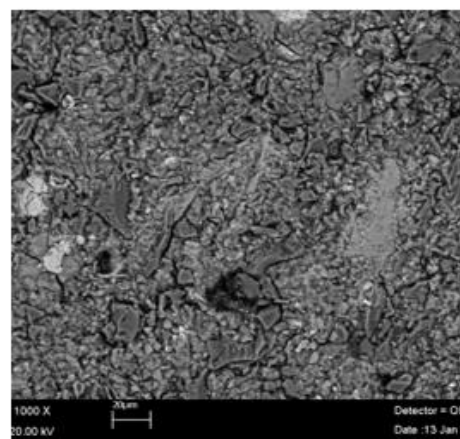
b)



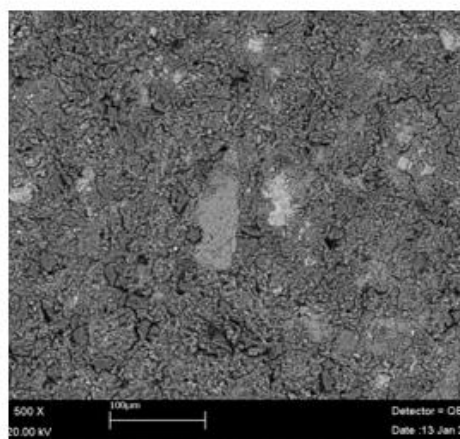
b)



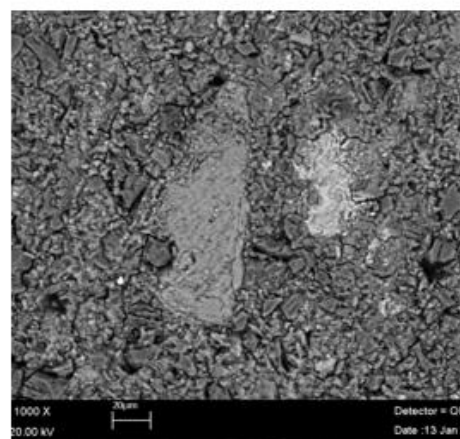
a)
N13-7



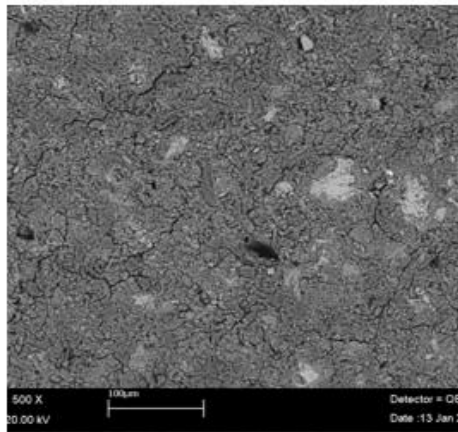
b)



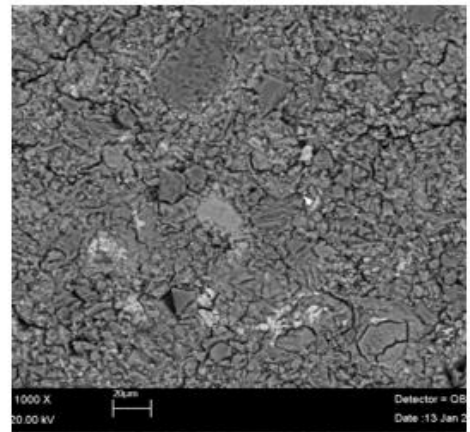
a)
N14-7



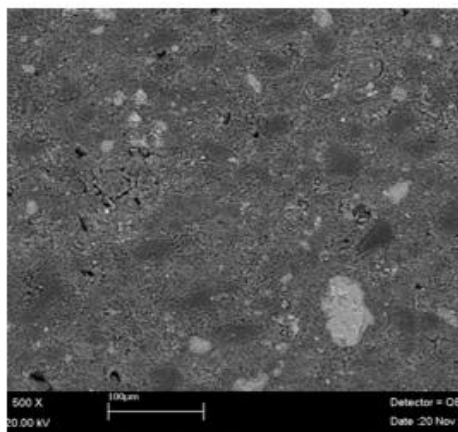
b)



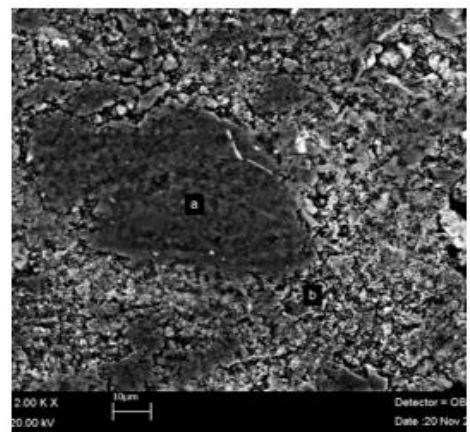
a)
N15-7



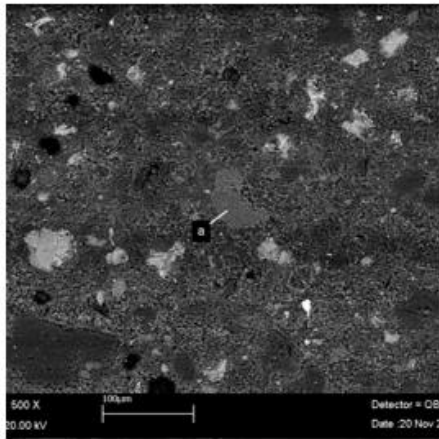
b)



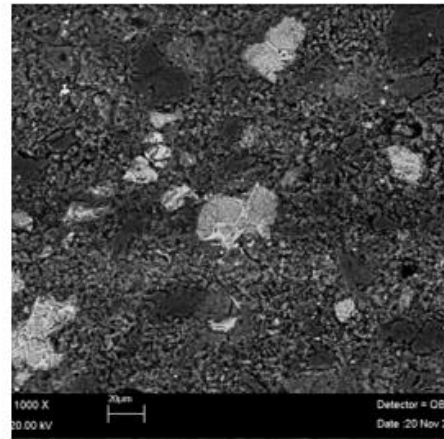
a)
N16-7



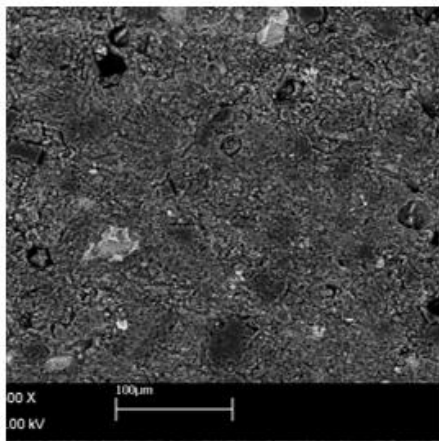
b)



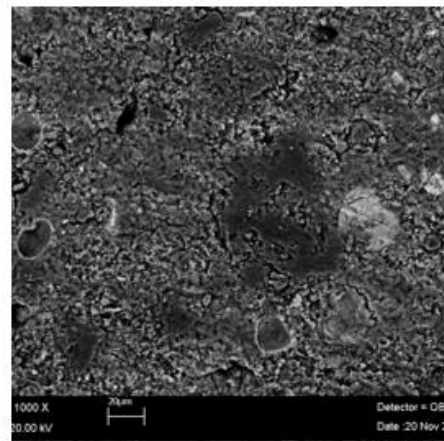
c)
N17-7



d)

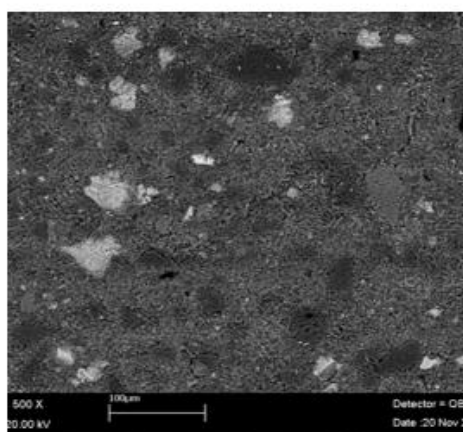


a)

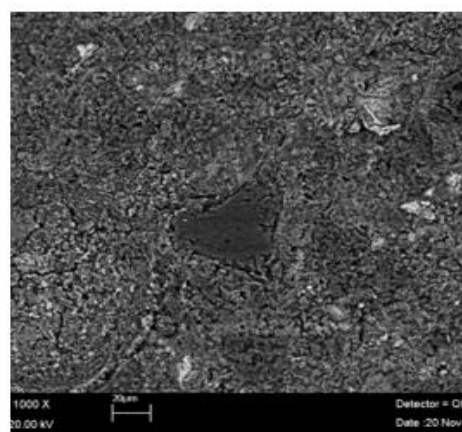


b)

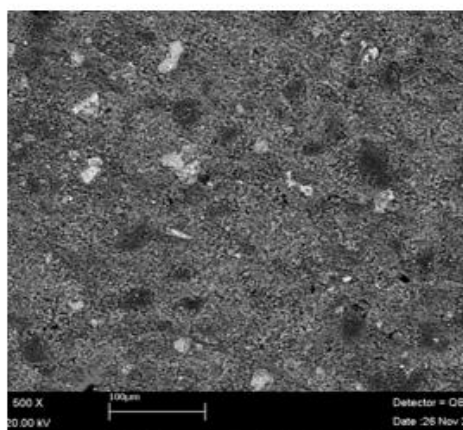
N18-7



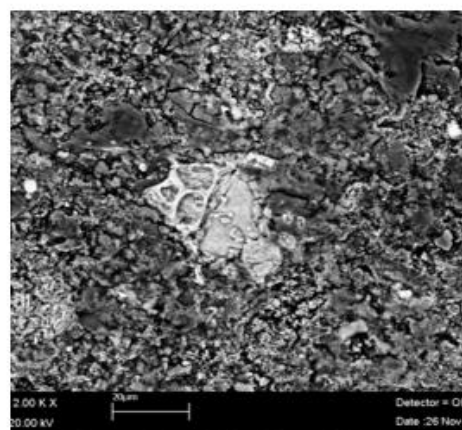
c)
N19-7



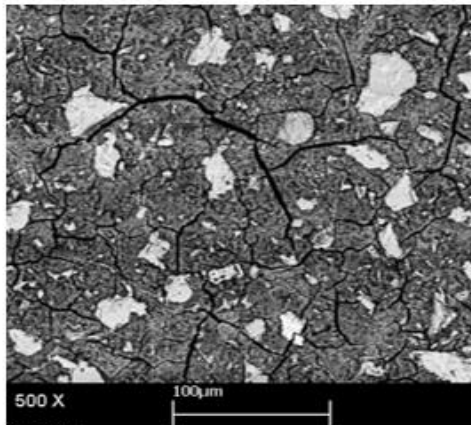
d)



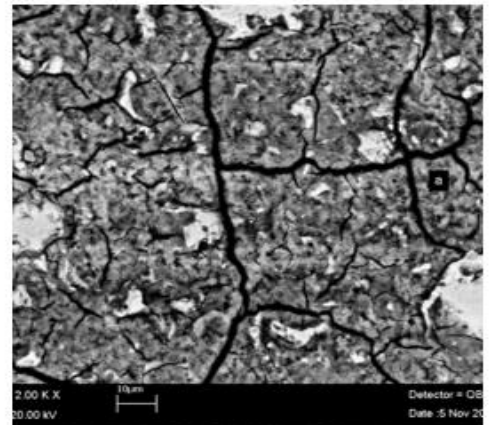
a)
N20-7



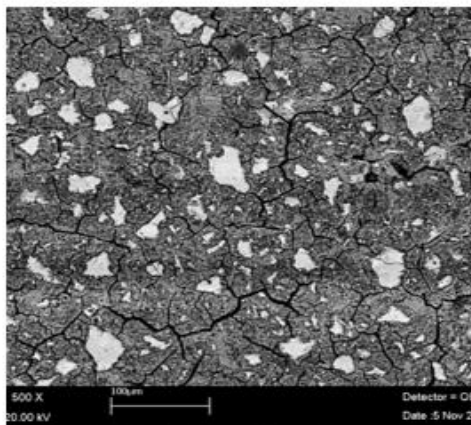
b)



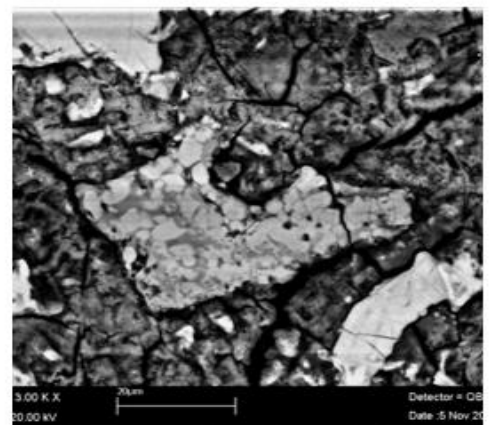
a)
N1-28



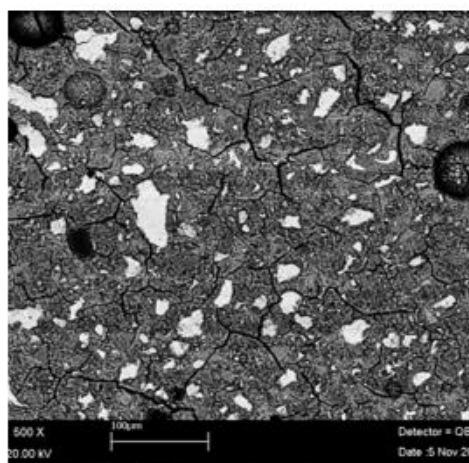
b)



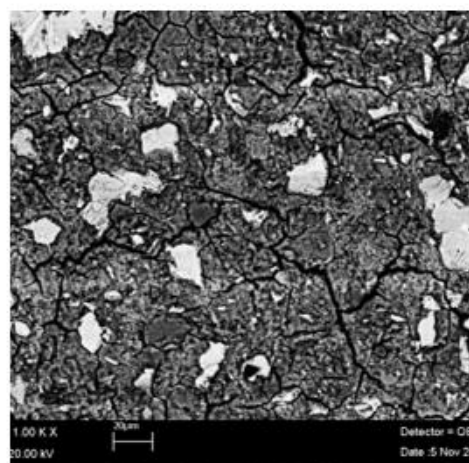
c)
N2-28



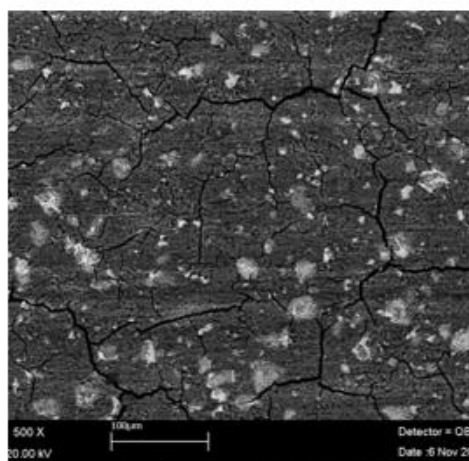
d)



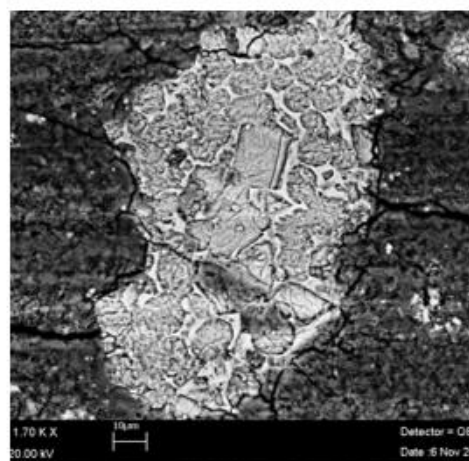
a)
N3-28



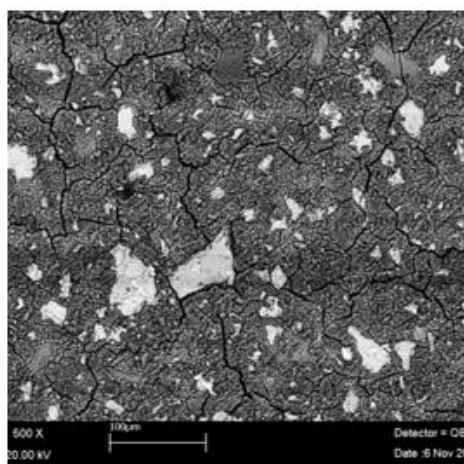
b)



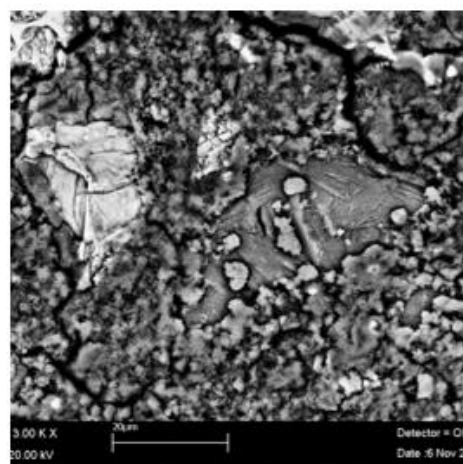
c)
N4-28



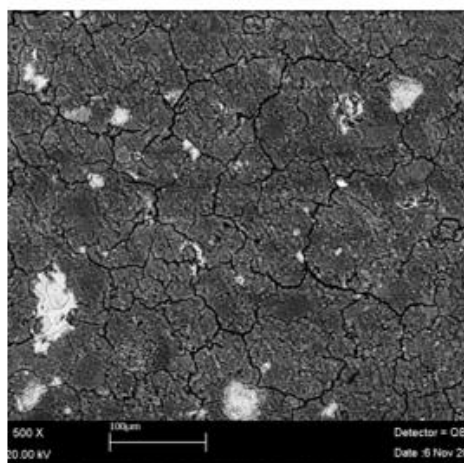
d)



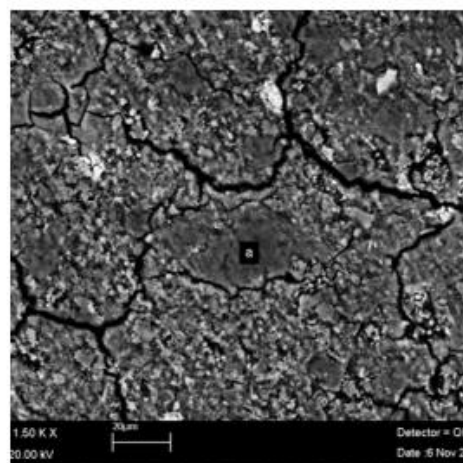
a)
N5-28



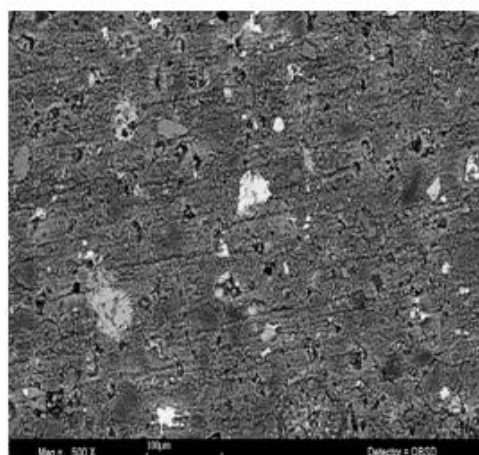
b)



c)
N6-28

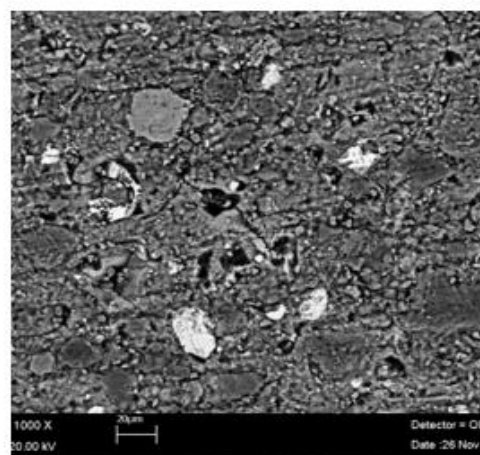


d)

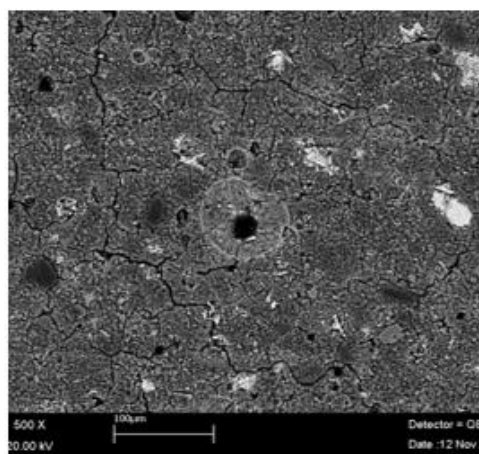


a)

N7-28

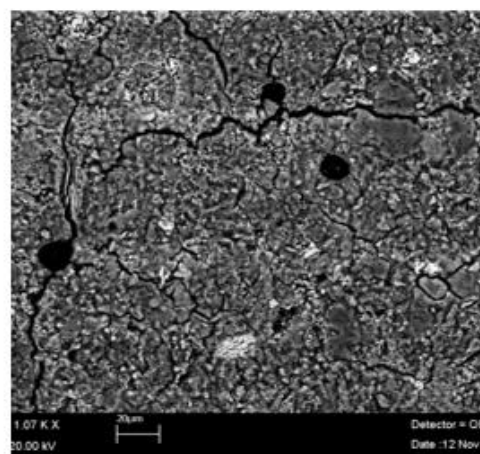


b)

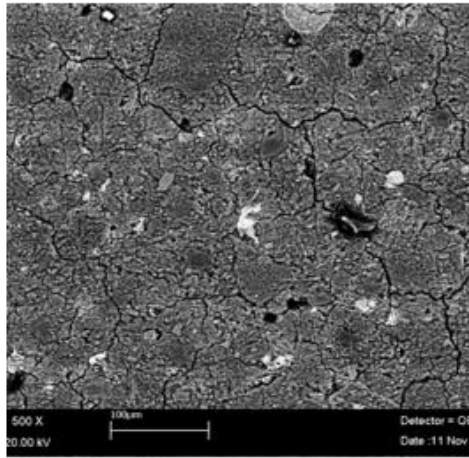


c)

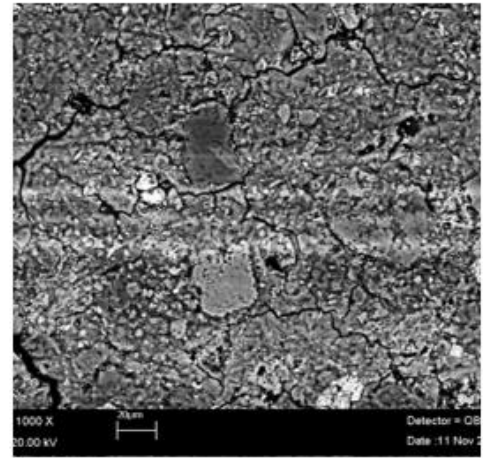
N8-28



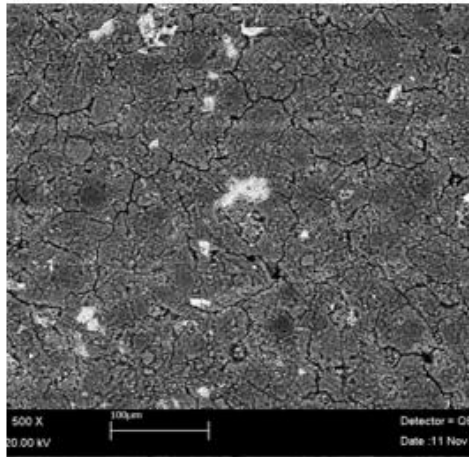
d)



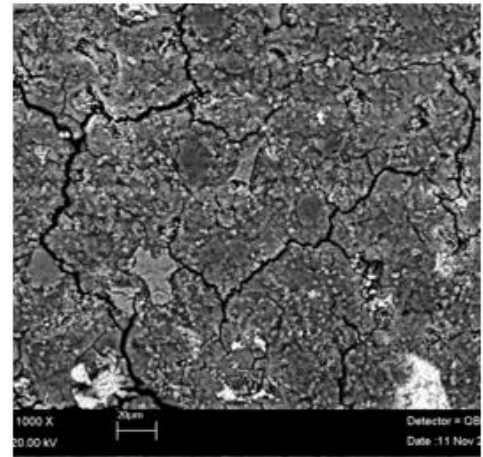
a)
N9-28



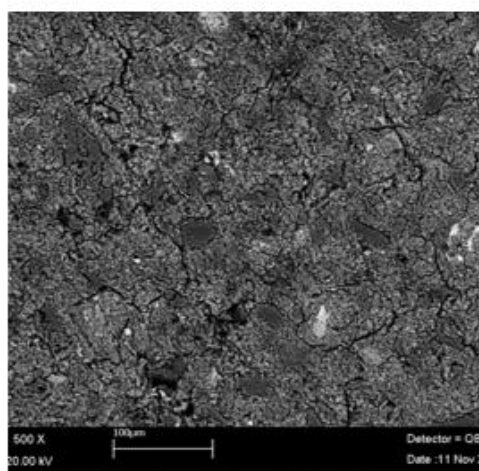
b)



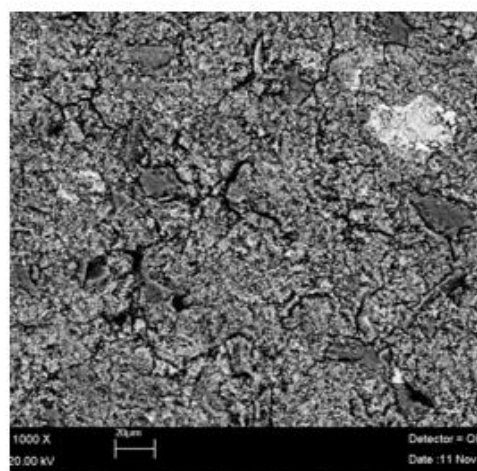
c)
N10-28



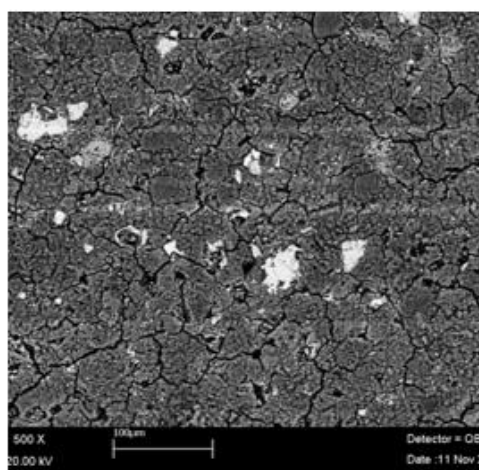
d)



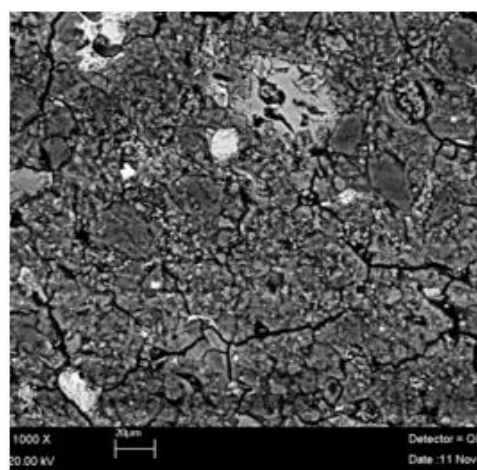
a)
N11-28



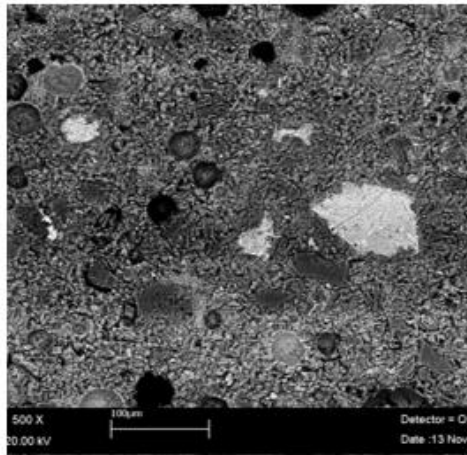
b)



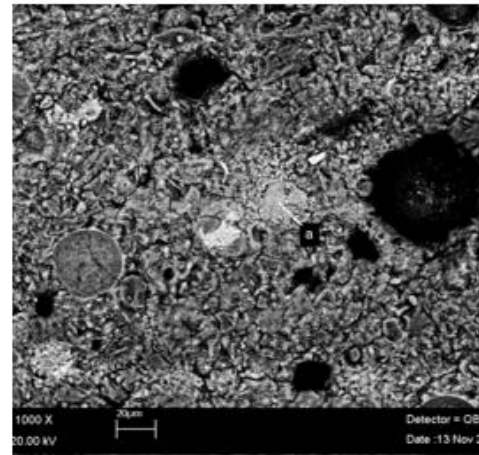
c)
N12-28



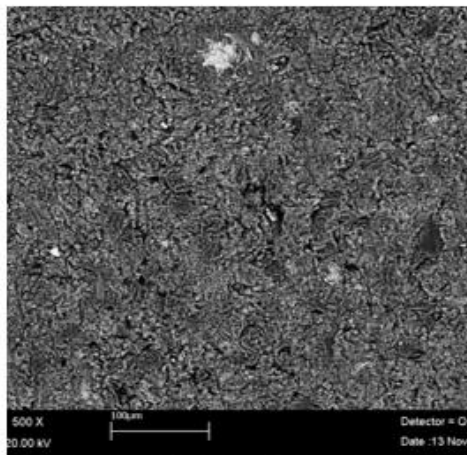
d)



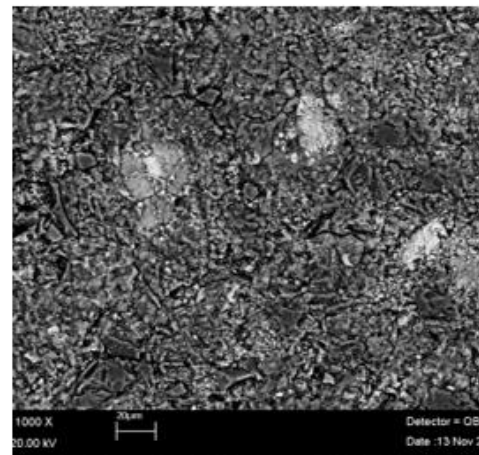
a)
N13-28



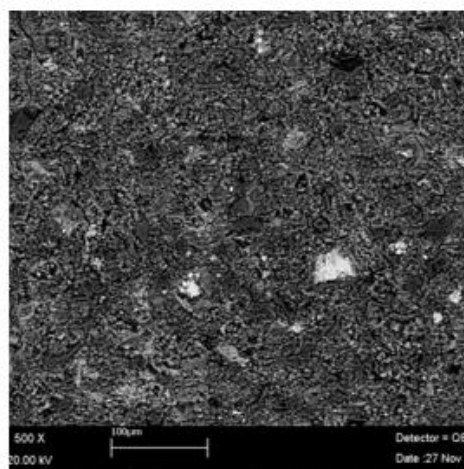
b)



c)
N14-28

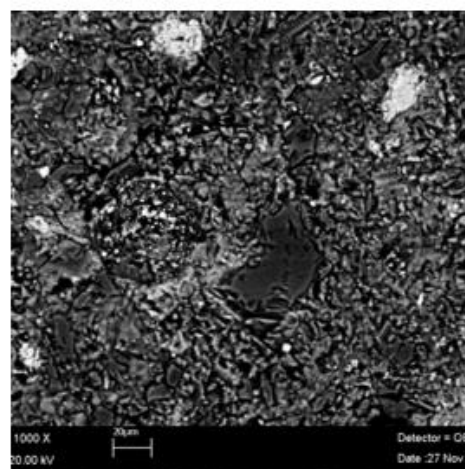


d)

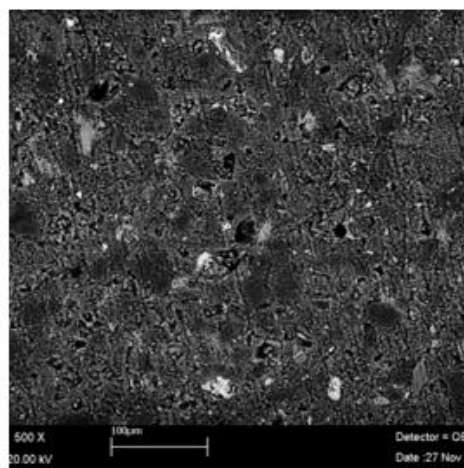


a)

N15-28

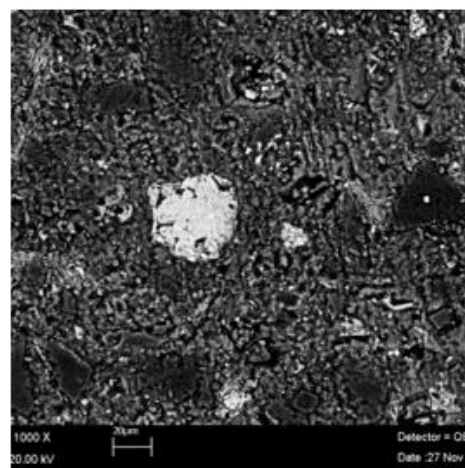


b)

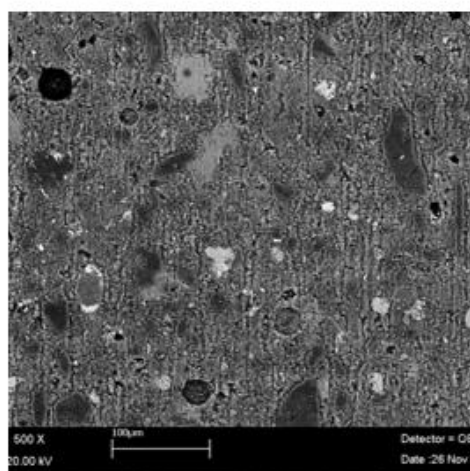


a)

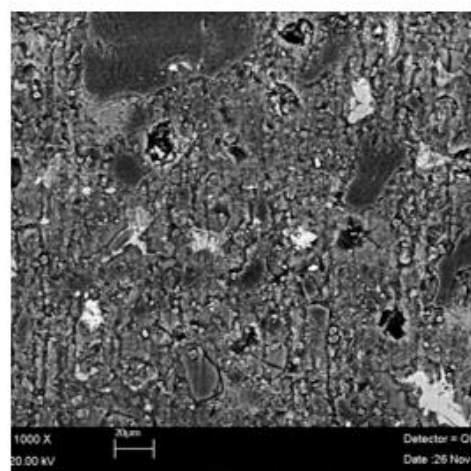
N16-28



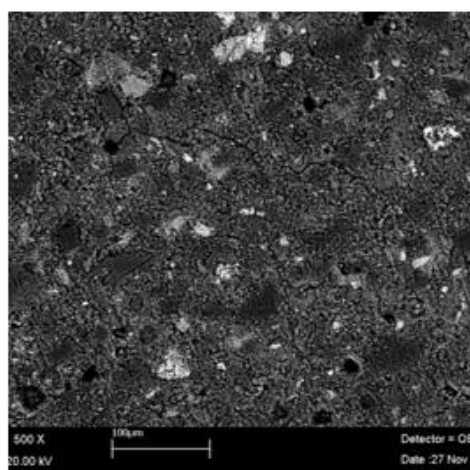
b)



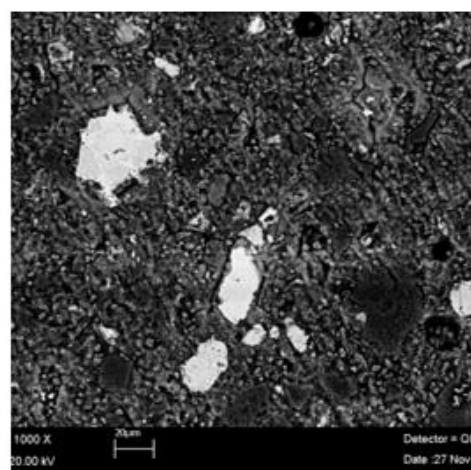
a)
N17-28



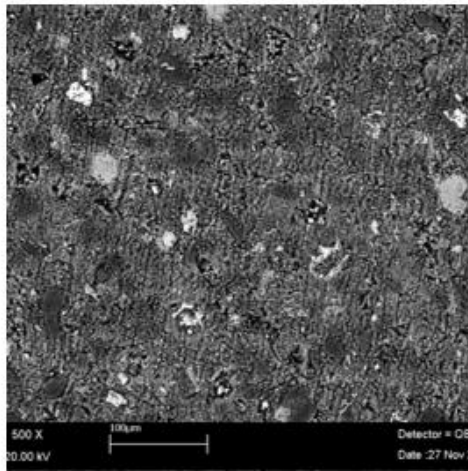
b)



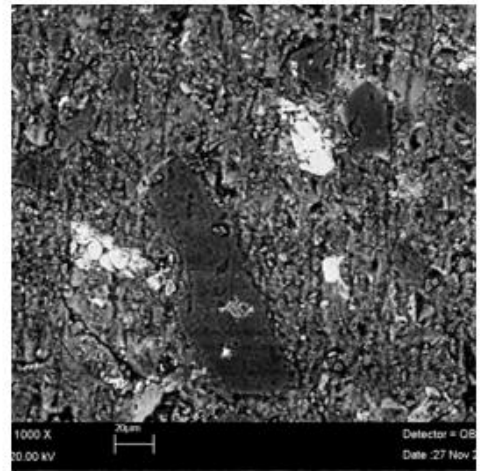
c)
N18-28



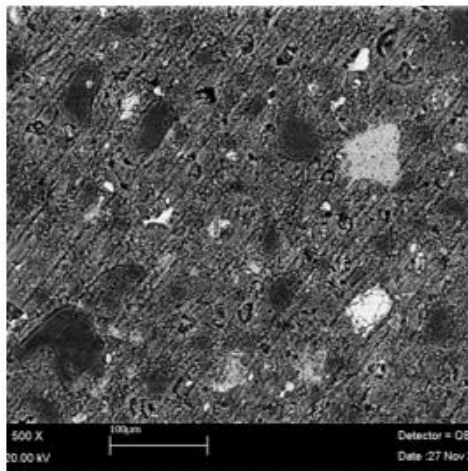
d)



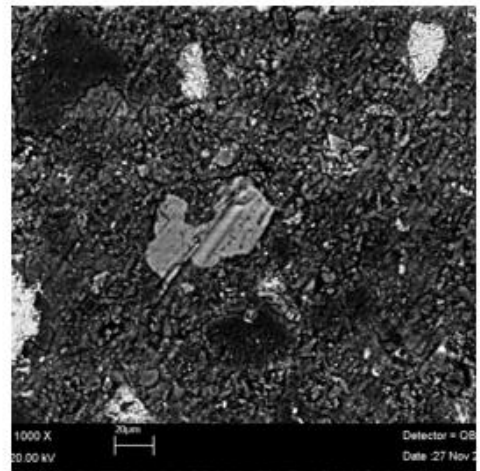
a)
N19-28



b)



c)
N20-28



d)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Serhan İLKENTAPAR

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 24 Kasım 1986, KAYSERİ

Medeni Durumu: Evli

e-mail: serhan@erciyes.edu.tr

Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği
Anabilim Dalı Melikgazi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2013
Lisans	EÜ Müh. Fak. İnşaat Mühendisliği	2010
Lise	Erciyes Koleji, Kayseri	2004

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2010- Halen	Erciyes Üniv. Mühendislik Fakültesi	Araş. Gör.

YABANCI DİL

İngilizce

BİLGİSAYAR

Microsoft Ofis, Excel, Word, Power Point, Autocad