T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DİATOMİT VE POMZA İKAMELİ ÇİMENTOLARIN HİDRATASYON REAKSİYONLARININ VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI

İBRAHİM PINARCI

DOKTORA TEZİ
KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
PROF. DR. YILMAZ KOÇAK

DÜZCE, 2022

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DİATOMİT VE POMZA İKAMELİ ÇİMENTOLARIN HİDRATASYON REAKSİYONLARININ VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI

İbrahim PINARCI tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Yılmaz KOÇAK

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Yılmaz KOÇAK
Düzce Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ali UÇAR
Kütahya Dumlupınar Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ
Düzce Üniversitesi _____

Prof. Dr. Serkan SUBAŞI
Düzce Üniversitesi _____

Doç. Dr. Mehmet EMİROĞLU
Sakarya Üniversitesi _____

Tez Savunma Tarihi: 29/08/2022

BEYAN

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

29 Ağustos 2022

(İmza)

İbrahim PINARCI

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim boyunca ve bu tezin hazırlanmasında hoşgörüsü ve destekleri ile beni yönlendiren çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Yılmaz KOÇAK'a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmamda tavsiyeleri, yönlendirmeleri ve yorumları ile her zaman yanımda olan desteklerini ve zamanını benden esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ali UÇAR ve Sayın Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ'ye şükranlarımı sunarım.

Standart çimento deneylerinin yapılmasında tezimizi destekleyen Eskişehir ÇİMSA Çimento Fabrikası yöneticileri ve özelinde Sayın Jülide ERDOĞAN'a, ayrıca laboratuvar sorumlusu Sayın Ömer AVŞAR'a; XRD, FT-IR, TGA-DTA ve SEM analizlerini yapmış olduğum Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma laboratuvarı çalışanlarına ve özelinde Sayın Tuna DEMİRCİ ve Sayın Mesut YILMAZ'a; zeta potansiyel ölçümü ile numunelerin hazırlanmasında laboratuvar imkanlarından faydalandığımız Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Maden Mühendisliği bölümüne ve Sayın Murat ÖZKAN'a; numunelerin temin edilmesinde destek sağlayan Isparta Belmaş A.Ş ve Apmineral firmalarına teşekkürler ederim.

Ayrıca tez çalışmalarım boyunca manevi desteklerini benden esirgemeyen, bu konuma gelmemde büyük katkıya sahip olan, anneme, babama ve kardeşlerime; yeterince zaman ayıramayarak planlarını ertelemek zorunda bıraktığım, aynı zamanda destek, inanç ve sabırları ile her zaman yanımda olan kıymetli eşim Esma, oğullarım Sefa, Erdem ve kızım Ebrar'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi tarafından BAP-2021.06.08.1190 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Düzce Üniversitesi BAP birimine teşekkür ederim.

29 Ağustos 2022 **İbrahim PINARCI**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ vii
ÇİZELGE LİSTESİ viii
KISALTMALAR ix
SİMGELER x
ÖZET xi
ABSTRACT xii
EXTENDED ABSTRACT xiii
1. GİRİŞ 1
2. TEMEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4
2.1. ÇİMENTO 4
2.1.1. Çimentonun Tanımı 4
2.1.2. Çimentonun Tarihçesi 5
2.1.3. Çimentonun Ana Hammaddeleri 6
2.1.3.1. Kalker 7
2.1.3.2. Kil 7
2.1.3.3. Marn 8
2.1.3.4. Alçıtaşı 8
2.1.4. Çimentonun Hammadde Kompozisyonu 8
2.1.4.1. Kireç Doygunluk Faktörü 9
2.1.4.2. Silikat Modülü 10
2.1.4.3. Hidrolik Modülü 11
2.1.4.4. Alümin Modülü 11
2.1.5. Portland Çimentoları 12
2.1.6. Portland Çimentosunun Üretimi 12
2.1.7. Portland Çimentosunun Mekanik ve Fiziksel Özellikleri 14
2.1.8. Portland Çimentosunun Kimyasal Özellikleri 15
2.1.9. Portland Çimentosunu Oluşturan Ana Bileşenler ve Yapıları 16
2.1.9.1. C_3S 17
2.1.9.2. C_2S 17
2.1.9.3. C_3A 17
2.1.9.4. C_4AF 18
2.1.10. Çimento Hidratasyonu 19
2.1.10.1. C_3A Anabileşeninin Hidratasyonu 21
2.1.10.2. C_4AF Anabileşeninin Hidratasyonu 22
2.1.10.3. C_3S ve C_2S Anabileşeninin Hidratasyonu 22
2.1.10.4. Hidratasyon Isısı ve Priz 26
2.2. PUZOLANLAR 29
2.2.1. Puzolanların Sınıflandırılması 30
2.2.2. Puzolanların Aktivitesi 31
2.2.3. Puzolonik Reaksiyon ve Reaksiyon Ürünleri 32
2.2.4. Çalışmada Kullanılan Puzolanlar ile İlgili Genel Bilgi 33
2.2.4.1. Pomza 33
2.2.4.2. Diatomit 34
2.2.5. Uygulanan İleri Görüş Teknikleri Hakkında Literatür Bilgisi 36
2.2.5.1. X- Işınları Kırınımı Tekniği 36

2.2.5.2. Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi Tekniği *37*
2.2.5.3. Simultane Termal Analiz Tekniği *39*
2.2.5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Tekniği *41*
2.2.5.5. Zeta Potansiyel Ölçümü *41*
2.3. ÇALIŞMANIN LİTERATÜRDEKİ YERİ **44**
2.3.1. Diatomit Kapsamlı Çalışmalar **44**
2.3.2. Pomza Kapsamlı Çalışmalar **48**
3. MATERYAL VE METOD **54**
3.1. MATERYAL **54**
3.1.1. Çimento **54**
3.1.2. Puzolanlar **54**
3.1.3. Kum ve Su **54**
3.2. METOD **55**
3.2.1. Hammaddelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu **55**
3.2.2. Numunelerin Hazırlanması **56**
3.2.3. Deneysel Çalışmalar **57**
3.2.3.1. Normal Kıvam Tayini *57*
3.2.3.2. Priz Başlama ve Sona Erme Süreleri *58*
3.2.3.3. Hacim Genleşme Deneyi *59*
3.2.3.4. Tane Boyut Analizi *59*
3.2.3.5. Özgül Yüzey Tayini *60*
3.2.3.6. Özgül Ağırlık Deneyi *60*
3.2.3.7. Basınç Deneyleri *60*
3.2.3.8. Kimyasal Analizler *61*
3.2.3.9. Moleküler Yapı Analizleri *61*
3.2.3.10. Minerolojik Analizler *61*
3.2.3.11. Mikro Yapıların İncelenmesi *61*
3.2.3.12. Simultane Termal Analizler *61*
3.2.3.13. Hammaddelerin Elektrokinetik Özellikleri *62*
4. BULGULAR VE TARTIŞMA **63**
4.1. HAMMADDELERE UYGULANAN ANALİZLER **63**
4.1.1. Kimyasal Analizler **63**
4.1.2. Fiziksel Analizler **65**
4.1.3. Minerolojik Analizler **66**
4.1.4. Moleküler Analizler **68**
4.1.5. DTA-TGA Analizleri **70**
4.1.6. Zeta Potansiyellerin Belirlenmesi **71**
4.2. ÇİMENTO HAMURLARINA UYGULANAN DENEY VE ANALİZLER **73**
4.2.1. Su İhtiyacı Deneyleri **73**
4.2.2. Priz Süreleri Deneyleri **74**
4.2.3. Genleşme Deneyleri **75**
4.2.4. Çimento Hamurlarının XRD Analizleri **76**
4.2.5. Çimento Hamurlarının FT-IR Analizleri **79**
4.2.6. Çimento Hamurlarının DTA-TGA Analizleri **83**
4.2.7. Çimento Hamurlarının SEM Analizleri **94**
4.3. BASINÇ DAYANIMI **105**
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **107**
6. KAYNAKLAR **109**
ÖZGEÇMİŞ **119**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Döner fırın içerisinde sıcaklığa bağlı gerçekleşen reaksiyonlar. 14
Şekil 2.2. Çimento ana bileşenlerinin fazları. 18
Şekil 2.3. Çimento hidratasyonunun şematik gösterimi. 20
Şekil 2.4. Etrenjit ve mono sülfat kristalleri. 21
Şekil 2.5. Çimento hamurundaki silika-hidratların muhtemel yapısı. 23
Şekil 2.6. Çimento ana bileşenlerinin hidratasyon gelişim süreçleri 25
Şekil 2.7. Puzolanların sınıflandırılması (Massazza'ya göre) 30
Şekil 2.8. Zeta potansiyel ölçümlerinde kullanılan dört ana teknik..... 42
Şekil 3.1. Numune hazırlama ve uygulanan deney ve analizler. 55
Şekil 4.1. Referans çimentonun XRD analizi. 66
Şekil 4.2. Pomzanın XRD analizi. 67
Şekil 4.3. Diatomitin XRD analizi. 67
Şekil 4.4. Referans çimentonun FT-IR analizi. 68
Şekil 4.5. Pomzanın FT-IR analizi..... 68
Şekil 4.6. Diatomitin FT-IR analizi. 69
Şekil 4.7. Referans çimento, pomza ve diatomitin DTA-TGA analizleri..... 70
Şekil 4.8. Referans çimento, pomza ve diatomitin ζ potansiyel değerleri. 72
Şekil 4.9. Çimento hamurlarının su ihtiyaçları. 73
Şekil 4.10. Çimento hamurlarının priz süreleri..... 74
Şekil 4.11. Çimento hamurlarının genleşme miktarları. 75
Şekil 4.12. Çimento hamurlarının XRD analizleri. 77
Şekil 4.13. Çimento hamurlarının 2., 7., 28. ve 90. günü FT-IR grafikleri. 80
Şekil 4.14. R kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri. 83
Şekil 4.15. 10D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri. .. 84
Şekil 4.16. 20D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri. .. 85
Şekil 4.17. 10P kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri.... 86
Şekil 4.18. 20P kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri.... 87
Şekil 4.19. 5P5D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri. 88
Şekil 4.20. 10P10D hamurlarının 2.,7., 28, 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri..... 89
Şekil 4.21. Hidratasyon günlerine göre hamurların 25-200 ℃ aralığındaki ağırlık kayıpları..... 90
Şekil 4.22. Hidratasyon günlerine göre hamurların 400-500 ℃ aralığındaki ağırlık kayıpları..... 91
Şekil 4.23. Hidratasyon günlerine göre hamurların 500-750 ℃ aralığındaki ağırlık kayıpları..... 91
Şekil 4.24. Hidratasyon günlerine göre hamurların 105-1000 ℃ aralığındaki ağırlık kayıpları..... 92
Şekil 4.25. Oluşan toplam CH miktarları. 93
Şekil 4.26. R. kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri. 94
Şekil 4.27. 10D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri. 96
Şekil 4.28. 20D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri. 97
Şekil 4.29. 10P kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri..... 99
Şekil 4.30. 20P kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri..... 100
Şekil 4.31. 5P5D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri..... 102
Şekil 4.32. 10P10D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri..... 103
Şekil 4.33. Çimento harçlarının ortalama basınç dayanımları. 105

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Klinkerin oluşumunda görülen tepkimeler ve sıcaklıkların ilişkisi. 13
Çizelge 2.2. Çimentonun mekanik ve fiziksel özellikleri 14
Çizelge 2.3. Çimentonun kimyasal özellikleri. 15
Çizelge 2.4. Tipik Portland Çimentosunun oksit bileşimi ve oranları. 15
Çizelge 2.5. Tipik Portland Çimentosu ana bileşenleri ve miktarları. 16
Çizelge 2.6. Çimento ana bileşenlerinin özellikleri. 18
Çizelge 2.7. Çimento ana bileşenlerinin hidratasyon ısıları. 27
Çizelge 2.8. Türkiye diatomitlerinin min/max kimyasal değerleri ve bileşim sınır değerleri. 35
Çizelge 3.1. Kullanılan standart kumun kimyasal ve fiziksel analizleri. 54
Çizelge 3.2. Üretilen katkılı ve katkısız çimentoların cinsleri ve kodları. 56
Çizelge 3.3. Çimento fabrikası çimento harcı karışım oranları. 56
Çizelge 3.4. Çimento hamuru karışım oranları 57
Çizelge 4.1. Çimentonun kimyasal analizi. 63
Çizelge 4.2. Kullanılan puzolanların kimyasal analizi. 64
Çizelge 4.3. Kullanılan çimento ve puzolanların fiziksel özellikleri. 65
Çizelge 4.4. Çimento ve puzolanların çeşitli sıcaklıklarda % ağırlık kayıpları 71

KISALTMALAR

Al_2O_3	Alümin, Alüminyum oksit
AM	Alümin modülü
$CaCO_3$	Kalsiyum karbonat
CaO	Kireç, Kalsiyum oksit
CH	Kalsiyum hidroksit (Portlandit), $(Ca(OH)_2)$
CS	Kalsiyum silikat
C-S-H	Kalsiyum silikat hidrat
C_3A	Trikalsiyum alüminat
C_4AF	Tetrakalsiyum alüminaferrit
C_2S	Dikalsiyum silikat
C_3S	Trikalsiyum silikat
CO_2	Karbondioksit
DES	Data Encryption Standart (Simetrik şifreleme algoritması)
10D	%10 Diatomit ikameli numune
20D	%20 Diatomit ikameli numune
DSC	Fark taramalı kalorimetre
DTA	Fark taramalı termal analiz
Fe_2O_3	Demir oksit
FT-IR	Fourier Transformlu kızılötesi spektroskopisi
HM	Hidrolik modül
K_2O	Potasyum oksit
K_2O+Na_2O	Alkaliler
LSF	Kireç doygunluk faktörü
MgO	Magnezyum oksit
Na_2O	Sodyum oksit
5P5D	%5 Pomza ve diatomit ikameli numune
10P10D	%10 Pomza ve Diatomit ikameli numune
10P	%10 Pomza ikameli numune
20P	%20 Pomza ikameli numune
PÇ	Portland Çimentosu
R	Referans çimento
S/A	SiO_2/Al_2O_3
S/Ç	Su / Çimento oranı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SiO_2	Silisyum Dioksit
- S	Kükürt Anhidriti, SO_3
SM	Silikat modülü
STA	Simultane termal analiz
TG	Termal gravimetri
XRD	X-Işınları difraksiyonu
XRF	X-Işınları spektrometresi
Z. P	Zeta potansiyel

SİMGELER

α	Alfa
β	Beta
cal	Kalori
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
cm^2	Santimetrekare
cm^3	Santimetreküp
g	Gram
J	Joule
kgf	Kilogram kuvvet
MPa	Mega pascal
µm	Mikrometre
µV	Mikrovolt
rpm	Dakikadaki devir sayısı
θ	Theta
ζ	Zeta potansiyeli

ÖZET

DİATOMİT VE POMZA İKAMELİ ÇİMENTOLARIN HİDRATASYON REAKSİYONLARININ VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI

İbrahim PINARCI
Düzce Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı
Doktora Tezi
Danışman: Prof. Dr. Yılmaz KOÇAK
Ağustos 2022, 118 sayfa

Ülkemizde ve dünyada gün geçtikçe artan çevre kirliliği ve küresel ısınma çimento teknolojisinde yeni ürün geliştirme çalışmalarının artmasına sebep olmaktadır. Söz konusu bu yöntemlerden biri de çimentoya doğal ya da yapay puzolanik malzemelerin ikamesidir. Yapılan bu çalışmada ülkemizde ciddi miktarda rezervi olan diatomit ve pomza kullanılmıştır. Günümüze kadar yapılan çalışmalar puzolonik malzemelerin, beton ve çimentoların fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde pozitif etkilerinin olduğunu göstermektedir. Ayrıca puzolonik malzemelerin üretimde kullanılması ile çevre kirliliği azaltılmakta ve enerji kaynakları da korunmaktadır. Literatür incelendiğinde genellikle çimentodan daha ince bir yapıya sahip olan pomza ve diatomitin çimento ve beton teknolojisinde kullanımı ile geçirimliliği azalttığı dolayısı ile pozolonik özelliğine de bağlı olarak dayanım ve dayanıklılık özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Çalışmada öncelikle hammaddelerin fiziksel, kimyasal, mineralojik ve mikro yapısal özellikleri belirlenmiştir. Sonrasında referans olarak CEM I 42.5 R tipi Portland çimentosuna, %10 ve %20 oranlarında diatomit ve pomza ayrı ayrı; %5 ve %10 pomza ve diatomit birlikte ikame edilerek 7 farklı çimento elde edilmiştir. Bunlarla üretilen çimento harçlarının 2, 7, 28 ve 90. günlerinde basınç dayanımları, ayrıca hazırlanan çimento hamurlarının su ihtiyacı, priz süreleri ve genleşme değerleri belirlenmiştir. Bunun yanı sıra hazırlanmış çimento hamurlarının 2, 7, 28 ve 90. günlerinde hidratasyon reaksiyonunu tespit edebilmek için XRD, FT-IR, DTA-TGA ve SEM yöntemleri kullanılmıştır. İlaveten hammaddelerin yüzey özellikleri belirlenerek aralarındaki uyumun anlaşılması için zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tüm veriler sonucunda diatomit ve pomzanın ayrı ayrı ya da birlikte çimento içerisine ikamesi ile meydana gelen reaksiyonlar tespit edilmiştir. Bu analizlerden XRD, FT-IR ve DTA-TGA sonuçları, hem sadece pomza, diatomit, hem de pomza ve diatomit içerikli çimentonun 90. günde yüksek bir hidratasyon derecesine sahip olduğunu ve bu hidratasyonun devam edeceğini göstermektedir. Ayrıca 90. günde bu çimentoların kimyasal olarak bağlı su içeriğinin PÇ ile aynı, hatta bir miktar üzerinde oluştuğu belirlenmiştir. Bununla birlikte SEM görüntüleri bu çimentoların hidratasyon yaşı arttıkça çok daha yoğun bir mikro yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Sonuçlar, puzolanik malzemelerin erken yaşlarda, harçların basınç dayanımını düşürdüğünü göstermiştir. Ancak 28. günde PÇ 42.5 R tipi çimentonun minimum mukavemet değerlerinin üzerinde basınç dayanımına ulaşılmış, 90. günde ise hem %10 pomza ikameli hem de %5+5 pomza ve diatomit ikameli harçların basınç dayanımı değerlerinin referans harçtan daha yüksek elde edildiği tespit edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Diatomit, Pomza, Hidratasyon, Termal analiz, Mikro yapı.

ABSTRACT

DIATOMITE AND PUMICE REPLACED CEMENTS INVESTIGATION OF HYDRATATION REACTIONS AND SURFACE PROPERTIES BYSPECTROSCOPIC METHODS

İbrahim PINARCI
Düzce University
Graduate School of Education, Department of Composite Material Technologies
Doctoral Thesis
Supervisor: Prof. Dr. Yılmaz KOÇAK
August 2022, 118 pages

Environmental pollution and global warming, increasing both in our country and worldwide, have boosted new product development studies in cement technology. One of the studies covers the possibility of replacing cement with natural or artificial pozzolanic materials. In this study, have used diatomite and pumice, which are abundant in our country. Former studies have revealed the positive effects of pozzolanic materials on the physical, chemical, and mechanical properties of concrete and cement. Furthermore, with the use of pozzolanic materials in production, environmental pollution is reduced, and energy resources are secured. Examining the literature, it has been detected that the use of pumice and diatomite which have a thinner structure than cement in cement production and concrete technology reduces permeability and therefore improves strength and durability properties, thanks to its pozzolanic quality. In this context, first of all, the physical, chemical, mineralogical and micro-structural properties of the raw materials were determined in the study. Then, for reference, CEM I 42.5 R type Portland cement, 10% and 20% diatomite and pumice separately; 7 different cements were obtained by substituting 5% and 10% pumice and diatomite together. The compressive strength of the cement mortars produced with these on the 2nd, 7th, 28th and 90th days, as well as the water requirement, setting times and expansion values of the prepared cement pastes were determined. Besides, XRD, FT-IR, DTA-TGA, and SEM were used to detect the reaction rates of the prepared cement mortars on the 2nd, 7th, 28th, and 90th days. In addition, the surface properties of the raw materials were determined and zeta potential measurements were carried out to understand the compatibility between them. As a result of all data, reactions occurring from the substitution of diatomite and pumice for cement, separately or together, have been detected. Among these analyses, XRD, FT-IR and DTA-TGA results show that cements containing sole pumice, diatomite and diatomite and pumice have a high hydration rate on the 90th day, and this hydration would continue. Furthermore, it has been detected that the chemically bound water contents of these cements are the same as, and even a little more than, the PÇ on the 90th day. In addition, SEM footages reveal that these cements get a denser microstructure as their hydration age increases. The results showed that pozzolanic materials reduced the compressive strength of mortars at an early age.However, on the 28th day, the compressive strength was reached above the minimum strength values of the PÇ 42.5R type cement, and on the 90th day, it was determined that the compressive strength values of both 10% pumice substituted and 5+5% pumice and diatomite substituted mortars were higher than the reference mortar.

Keywords: Diatomite, Pumice, Hydration, Thermal analysis, Microstructure.

EXTENDED ABSTRACT

DIATOMITE AND PUMICE REPLACED CEMENTS INVESTIGATION OF HYDRATATION REACTIONS AND SURFACE PROPERTIES BY SPECTROSCOPIC METHODS

İbrahim PINARCI
Düzce University
Graduate School of Education, Department of Composite Material Technologies
Doctoral Thesis
Supervisor: Prof. Dr. Yılmaz KOÇAK
August 2022, 118 pages

1. INTRODUCTION

In the first part of the thesis, the importance of the subject for the world and our country, and the purpose of the research are stated. In the scope of the study, innovations that can be created in addition to the existing technology are presented in a series.

2. MATERIAL AND METHODS

In this study, pumice and diatomite were substituted separately for Portland cement of type CEM I 42.5 R in the form of 10%, 20%, 5%, and 10% both together and composite cement samples were obtained.

In the first stage of the study, cement and mortar samples were obtained, and a number of physical, chemical, and mineralogical experiments were carried out in the cement factory. With these experiments, important data such as content structures of materials, consistency, grain size, expansion, initial and final setting time, specific surface and weights, and compressive strength values were obtained. In addition, necessary evaluations were made by applying the zeta potential technique to the raw samples.

In the second stage of the study, investigation studies were started examination studies with advanced visualization techniques. For this, cement pastes were created with the same cement, and results were obtained using XRD, FT-IR, DTA-TGA, and SEM techniques on the 2nd, 7th, 28th, and 90th days determined for hydration. Later, these values were converted into graphics and images and presented in the thesis.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

In the study, some analyzes were carried out on raw materials, cement mortars, and cement pastes. First of all, it was determined that the materials used meet the criteria of suitability for work. In this sense, it was seen that the experiments were suitable for the target envisaged in the thesis, with the support of advanced visualization techniques, and the processes were continued.

In the second stage, analyzes were carried out with XRD-FT-IR, DTA-TGA, and SEM techniques for the conditions of cement pastes on the determined hydration days. It has been observed that all the data obtained are compatible with the experimental values and laboratory analysis results made in the factory and are positive in support of the thesis. The results in question are explained in detail with graphics and tables in the study.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK

Within the framework of all the analyzes made throughout the study, it has been observed that pumice and diatomite, which have significant reserves in our country, have sufficient pozzolanic properties and because the specific gravity of pozzolans is lower than cement, lower specific weight cement can be produced by substitution. At the point of the ultimate compressive strength values, all cement types provided the minimum expected values and even exceeded this value in the 5P5D sample and reached the upper cement strength values. In this context, it has been seen that the use of both pozzolans in the cement industry will contribute to the sustainability of environmental cleaning and at the same time can provide energy savings.

1. GİRİŞ

Çimento dünyada kullanımı gün geçtikçe artmaya devam eden bir yapı malzemesi olarak önemini korumaktadır. Bu yüzden betonun dayanım ve dayanıklılık özelliklerinin geliştirilebilmesi adına ilgili sektörlerde çalışmalar oldukça artmıştır [1], [2].

Türkiye küresel ölçekte dünyada en fazla beton üreten ülkeler arasında olmasına bağlı olarak yüksek miktarda çimento tüketen ülkelerden birisidir. Avrupa Hazır Beton Birliğinin 2020 raporuna göre ülkemizde 95 milyon metreküp beton üretimi yapıldığı belirlenmiştir [3]. Dolayısı ile beton tüketiminin artması çimentonun üretimine olan talebi de arttırmaktadır. Bu artış neticesi çevresel sorunlar ortaya çıkmaya başlamıştır. Çimento üretiminde yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulması sebebi ile enerji tüketimi ve karbondioksit (CO_2) salınımı artmaktadır. Bu problemin çözülebilmesi ve çevresel sorunların azaltılabilmesi ancak alternatif yapı üretim malzemeleri geliştirerek sağlanabilecektir [4].

Üretilen betonun ne kadar kaliteli olduğu çimentonun özellikleri ile ilişkilidir. Bu ilişki beton yapısında bulunan malzemelerini karışım oranları, su ihtiyacı, priz başlangıç ve sonlanma süreleri, hidratasyon ısısı, incelik durumu gibi özellikleri ile değişiklik gösterebilir [5].

Beton özelliklerinin iyileştirilebilmesi işleminde çimento içeriğinin tasarımı, kullanılan puzolanik katkıların miktarı ve özelliği önemlidir [1], [2]. Puzolan kendi halinde bağlayıcılık özelliği taşımayan, fakat yeteri kadar ince hale getirildiğinde ve su ile bir araya geldiğinde kalsiyum hidroksit (CH) ile reaksiyona girerek bağlayıcılık kazanan, yapılarında yüksek miktarda silis veya silis ve alümin bulunduran malzemelerdir [4]. Puzolanların çimento ve beton içerisinde ikame edilmesi ile betonun durabilitesinde artış, maliyette azalma, kimyasal bakımdan direnç gibi geliştirici birçok avantaj sağlanmaktadır [6]. Bu nedenle yüksek fırın curufu [7], [8], silis dumanı [1], uçucu kül [9], [10], pomza [11], [12], diatomit [13], [14], tras [15], metaokolin [16], [17], zeolit [18], fındık kabuğu ve/veya külü [19] ve pirinç kabuğu [20] gibi yapay ya da doğal olarak elde edilmiş puzolanik malzemeler çimento ve beton sektöründe kullanım potansiyeline sahiptir.

Bu çalışmada puzolan olarak diatomit ve pomza kullanılmıştır. Diatomit, su içerisinde yaşayan alglerin, silis bakımından zengin kabuklara sahip canlıların, birikinti oluşturarak fosilleşmesi ile meydana gelmiş sedimenter bir kayaçtır. Çok ince taneli olan malzemenin kuru özgül ağırlığı 0,15- 0,40 g/cm^3 aralığındadır [21]–[24]. Pomza ise, volkanik olaylarla yeryüzüne çıkan magmanın hızla soğuması ve ardından iç yapısında bulunan gazların magma eriğini hızla terk etmesi ile meydana gelen silisçe zengin volkanik bir kayaçtır. Görüntü olarak ağırlıkla açık gri renkte ve gözenekli bir yapıya sahiptir [25]–[27]. Dünyada pomza rezervlerine bakıldığında tespit edilen 18 milyar ton civarındadır. Ülkemizin pomza rezervi 2,8 milyar ton kadardır. Bu miktar toplam rezervlerin yaklaşık %16'sı oranındadır. Dolayısı ile ülkemiz dünyada malzeme bakımından söz sahibi bir konumdadır [28]

Tüm bu bilgiler ışığında ülkemizde rezerv miktarı oldukça yüksek olan pomza ve diatomitin araştırılması ve geliştirilerek katma değere dönüştürülmesi gerektiği düşünülmektedir.

Yapılan bu çalışmada standart çimento deneylerinin yanı sıra, hidratasyon reaksiyonlarının belirlenebilmesi için çimento hamurları üzerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM), fark esaslı termal analiz-termal gravimetri (DTA-TGA), X-Işınları difraksiyonu (XRD), fourier transformlu kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), zeta potansiyel gibi analizler yapılmıştır. Bu analizler Fizik, Kimya ve Maden Mühendisliği gibi alanlarda yoğun olarak kullanılırken; İnşaat Mühendisliği alanında ise çimento ve puzolan etkileşimindeki hidratasyon reaksiyonlarının araştırılmasında nadir olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ülkemizde yapılan çalışmalarda çimento ile, pomza, diatomit ve pomza+diatomit ikameli çimentoların hidratasyon reaksiyonlarının birlikte değerlendirildiği araştırmalara pek rastlanmamıştır. Bu bağlamda standart çimento deneylerinin yanı sıra özellikle SEM, DTA-TGA, XRD, FT-IR, Zeta potansiyel gibi diğer alanlarda yoğun olarak kullanılan yöntemlerin, çimento hidratasyon reaksiyonlarının bir bütün olarak araştırılmasında kullanılması, bu doktora tez çalışmasının özgünlüğünü oluşturmaktadır. Bu amaçla hedeflenen çimento türlerini elde edebilmek için PÇ'ye, %10 ve %20 oranlarında hem diatomit hem de pomza ayrı ayrı ve %5+5, %10+10 pomza ve diatomit birlikte ikame edilerek 7 farklı çimento üretilmiştir. Daha sonra PÇ, diatomit ve pomzanın fiziksel, kimyasal, mineralojik ve mikro yapısal özellikleri belirlenmiştir. Özellikleri belirlenen bu numunelerle çimento harç ve hamurları hazırlanmış, standart çimento deneyleriyle pomza ve/veya diatomit ikamesi ile hazırlanan harç ve hamurların

gelişimleri incelenmiştir. Bunun yanı sıra hazırlanmış çimento hamurlarının XRD, FT-IR, DTA-TGA ve SEM ile hidratasyon reaksiyonları tespit edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca PÇ, diatomit ve pomzanın zeta potansiyel (Z.P) ile yüzey özellikleri belirlenmiştir. Bu veriler ışığında pomza ve diatomitin ayrı ayrı ya da birlikte çimento içerisine ikamesi ile meydana gelen reaksiyonlar gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar pomza ve diatomitin çimento ve beton sektöründe kullanılabileceğini göstermiş olup, ilgili bölümlerde ayrı ayrı tartışılmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. ÇİMENTO

Bu bölüm, çimento hakkında genel bir bilgi, ana bileşenleri ile bunların kompozisyon içerisindeki dağılımı, nasıl üretildiği ve hidratasyonu konularında ayrıntılı bilgi içermektedir.

2.1.1. Çimentonun Tanımı

Çimento, uygun oranlarda kalker ve kil hammaddelerinin birleştirilerek 1500℃ civarlarında pişirilmesi ile elde edilen klinkerin içerisine, alçıtaşı ilave ederek toz haline getirilmesiyle üretilen inorganik, hidrolik bağlayıcı yapı malzemedir. Çimento genellikle gri renklidir. Bunun sebebi yapısında yer alan hammaddelerden kaynaklı demir oksittir [29].

Çimento su ile bir araya geldiğinde bir takım hidratasyon reaksiyonları meydana gelir. Bunun sonucunda oluşan hamur priz alarak sertleşir. Sertleşme işlemi tamamlandıktan sonra suyun altında bile formunu, dayanım ve dayanıklılığını korumaya devam eder [30]. Ayrıca su ile çimento arasındaki kimyasal tepkimeler, ortamdaki nem ve sıcaklık durumu uygun olduğu sürece devam etmekte ve dayanım kazanmasını sürdürmektedir [29].

Çimentonun standartlara uygun olarak üretilebilmesi için üretilen klinkerin bileşimi ve devamındaki ısısal işlemlerin sağlıklı ve doğru biçimde yapılması önemlidir. Buna ek olarak üretimde kullanılan yakıtın cinsi ve bu yakıtın ortaya çıkardığı kül de klinkerin bileşimini etkileyecektir [6].

Çimento üretimi, teknolojik olarak yüksek donanıma sahip büyük tesislerde yapılabilen karmaşık bir işlemdir. Kil ve kireç taşı çimentonun ana hammaddeleridir. Kilin yapısında bulunan silisyum, alümin ve demir oksit ile bileşime girebilir. Çimento üretiminde istenen, bu ürünleri belirli miktarlarda bir araya getirip 1350-1500°C'de pişirerek kimyasal olarak değişikliğe uğratmaktır. Pişirme işlemi sonrası kilden Silisyum dioksit (SiO_2), Alüminyum oksit (Al_2O_3), Demir oksit (Fe_2O_3) ve kireç taşından Kalsiyum oksit (CaO) oluşur. Elde edilen bu ürünlere tekrar yüksek sıcaklık uygulandığında silikat ve alüminat adı verilen ve çimentoya bağlayıcılık özelliği kazandıran yeni ürünler

oluşur [31], [32].

Çimento üretiminde hammaddelere ek olarak alçı taşı ($CaSO_4.H_2O$) kullanılır. Alçı taşının kullanımı klinker içerisinde %3-6 oranında sınırlı tutulur. Bu ürünün eklenmesinin sebebi priz süresini ayarlamaktır. Bunun yanı sıra klinkerden daha yumuşak bir yapısı olduğundan, daha iri vaziyette olan klinker tanelerinin aralarındaki boşlukları alçı taşı doldurur. Böylece çimentonun dayanım ve işlenebilme özellikleri iyileştirilir [32].

2.1.2. Çimentonun Tarihçesi

Tarihin en eski çağlarından beri toplumlar çevrenin olumsuz etkilerinden korunabilmek için çeşitli malzemeleri bir arada tutacak araçlar geliştirmeye çalışmıştır. Böyle bir malzemenin keşfi sayesinde yapılara şekil verme ve fonksiyonellik özelliklerinin kazandırılması amaçlanmıştır [6], [33]. Bunun ilk örnekleri, çamur ile bitkisel lifleri bir araya getirip, kalıplanıp, pişirilerek ortaya çıkarılmıştır. Bilinen en eski antik yapılarda, bu şekilde üretilen yapı malzemelerinin yanı sıra kesme taş yapılara da rastlanmaktadır. Bu malzemeleri bir arada tutabilmek için sönmüş kireç ve alçı kullanılmıştır. Sönmüş kireç kullanımına dair ilk örnekleri Hititlere (M.Ö. 2000-1100) ve Fenikelilere (M.Ö. 3000-60) ait eserlerde görebilmekteyiz. Buna ilaveten puzolanı ilk defa Romalıların kullandığı genel kanı olsa da keşfi Hititliler ve Giritliler tarafından yapılmıştır [6].

Çimento kelime anlamı bakımından latince yontulmuş kırıntı taş anlamındaki caementum kelimesinden türemiş ve günümüzde bağlayıcı olarak kabul görmüştür. Tarihi süreç içerisinde tüm dünyada bilinen Çin Seddi, Mısır piramitleri, kaleler gibi farklı zaman dilimlerinde inşa edilen yapılarda birbirinden farklı birçok bağlayıcı kullanılmıştır. Günümüzden 2000 yıl önce Romalılar, volkanik külleri söndürülmüş kireç ile, ilerleyen süreçte de pişirdikleri tuğlalardan elde ettikleri tozlarla günümüzde kullanılan çimentoya benzer bir bağlayıcı kullanmışlardır. Antik Yunanlılarda Santorini Adasından elde ettikleri volkanik tüf veya killi kalkerler ile kireci karıştırarak bir çeşit kireçli hidrolik bağlayıcı olan su kirecini elde etmişlerdir. Hem Antik Yunanlılar hem de Romalılar kirecin ve puzolanların hidrolik bağlayıcı olarak katkı sağladığının farkına varmalarına rağmen bu durumu kimyasal olarak açıklayamamışlardır [34].

Romalılar bağlayıcı konusunda gelişimleri sürecinde, pozzolana adını verdikleri Napoli de Vezüv yanardağı çevresinden temin edilen koyu renkli malzemeyi kullanmışlardır. Bu malzeme ile günümüze kadar kalmayı başaran Pantheon, Colosseum, Basilica Constantine eserlerini inşa etmişlerdir [35].

Geçen zaman içerisinde İngiltere'nin Leeds şehrinde, Joseph Aspdin isimli bir duvar ustası tarafından ilk defa ince yapılı kalker ve kil karışımı pişirilip öğütülmüş ve bir numune elde edilmiştir. Bu numune su ve agrega ile karıştırıldığında sertleşmekte ve Portland isimli küçük bir adadan getirilen taşlara benzemekteydi. Bu yüzden Joseph Aspdin yaptığı patent başvurusu ile bu malzemenin adını Portland çimentosu koymuş ve 1824 yılında tescilletmiştir. Tescillenmesinin hemen ardından Avrupa ve Kuzey Amerika'da hızlı bir şekilde kullanılmaya başlamış ve ilerleyen süreçte üretim için ekipman geliştirilmesi hız kazanmıştır [6].

İngiltere'de 1877 yılında döner fırınları geliştirme çalışmaları başlamıştır. Fredrick Ransome, bunu ilk defa 1885 yılında ürüne dönüştürüp, uygulayarak patent alabilen kişidir. Bu fırın çok verimli çalışmamıştır fakat mevcut devir için önemli bir gelişme olmuştur. Amerikalı birçok mühendis döner fırınlar üzerine çalışmalarına devam ettiler ve yıllar sonra Atlas Çimento Şirketin'den Hurry ve Seaman'ın geliştirdiği ekonomik ve verimli fırın 1895 yılında çalışmaya başlamıştır [6].

PÇ'nin tüm dünyada kabul görmesine bağlı olarak, standartlaşması için deney yöntemleri hakkında çalışmalar hız kazanmıştır. 19. yüzyılın başlarında hemen hemen tüm deneyler standart hale getirilmiştir. Bu deneyler ve standartlar günümüze kadar revize edilerek güncelliğini korumuş ve tüm dünyada halen uygulanmaya devam etmektedir [6].

Dünyada ilk çimento üretim ve satışı 1878 yılında olmuştur. Ancak ülkemizde ne yazık ki Osmanlı İmparatorluğunun çöküş dönemlerine rast gelmesinden dolayı çimento üretimine başlanması 34 yıl gecikme ile sağlanabilmiştir. Türkiye'de ilk çimento fabrikası 1912 yılında özel bir girişim tarafından kurulan Aslan Osmanlı Anonim Şirketi Darıca Eskihisar Portland Çimento ve Su Kireci Fabrikası olmuştur. Bu tarihten sonra üretim, hızla gelişimini sürdürmeye devam etmiştir [6]**.** Ülkemizde 2018 yılı verileri baz alındığında üretimimizin yıllık 73 milyon tona ulaştığı görülmektedir [36].

2.1.3. Çimentonun Ana Hammaddeleri

Çimento üretim teknolojisinde, jeolojide sedimenter kayaç ismi verilen kalker (kireçtaşı), kil veya marn ana hammadde olarak kullanılır. Temel anlamda klinkeri elde edebilmek için iki kaynak malzeme göze çarpar. Bunlar kalker ve kildir. Kalkerden CaO ve kilden de SiO_2, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 elde edilir. Eğer CaO, SiO_2, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 oranları standartlara uygun ise malzeme çimento üretiminde kullanılır. Malzemenin kimyasal analizleri yapıldığında Fe_2O_3 miktarında bir düşüklük görülürse ilavesi yapılabilir. Çimento üretim

sürecinde uygun hammaddelerin gerekli oranda kullanılması son derece önemlidir [37]. Ancak standart oranlarda bir içerik dağılımı genellikle çok az rastlanan bir durumdur. Bunun için yüksek kireç içerikli kalker ve yüksek silis içerikli kil kullanımı uygun olmaktadır. Bunun yanı sıra kalker, marn, pozolonik malzemeler ve öğütülmesi aşamasında alçıtaşı da kullanılmaktadır [6].

Çimento teknolojisinde standardın korunabilmesi için hammaddelerin bileşim oranlarının olabildiğince aynı kalması sağlanmaya çalışılır. Genel kompozisyona bakıldığında $CaCO_3$ (Kalsiyum karbonat) içeriği %75-79 arasında kalması gerekir. Bunun sebebi $CaCO_3$ oranının değişmesine bağlı olarak oluşacak olan dikalsiyum Silikat (C_2S) ve Trikalsiyum Silikat (C_3S) yüzde oranının da değişmesidir. Bu oranların değişimi çimento dayanım değerlerini ciddi manada değiştirebilir [38].

2.1.3.1. Kalker

Doğada kalsiyum karbonat adıyla bulunan ve bileşiminde kimyasal olarak en az %90 oranında $CaCO_3$ ve mineral yapısında da kalsiti %90 oranında bulunduran kayaçlara kalker yada kireç taşı denir [40]. Doğada saf olarak bulunan haline kalsit denir. Kalker yapısı çok ince olan ve ağırlıkla kalsitten oluşan yapılardır. Rengi ham hali ile beyazdır ancak doğada hiç saf olarak bulunmadıkları için yapısında bulunan farklı materyallere göre açık sarıdan kahverengiye kadar değişen renklerde bulunabilir. Setlik derecesi 3, özgül ağırlığı ise 2,5-2,7 g/cm^3 civarlarındadır. Kalkerler incelendiğinde aragonit ve kalsit kristallerinden oluşmuş bir yapı olduğu görülür. Bunun yanında dolamit olarak da bilinen yapıya rastlanılmaktadır [6], [37].

2.1.3.2. Kil

Çimento üretim sisteminde en önemli ikinci hammadde kildir. Kil birçok endüstri alanında kullanılan, bileşiminde %90 oranında kil mineralleri barındıran kayaçtır. Aslında kili oluşturan sulu alüminyum silikatlardır. Killer, yapısında kaolin, illit gibi kaolinit sınıfından kil minerallerinin yanında demir oksit, demir sülfür, kum, kalsit ve kil dışı mineraller ile düşük oranda organik madde bulundurur. Killer safken beyazdır. Fakat yapısında bulunan demirin miktarına ve özelliklerine bağlı olarak renk değiştirir. Çimento üretiminde kullanılacak olan killer birtakım analizlerden geçirilerek uygunluklarına karar verilir. Bu analizlerde SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, K_2O, Na_2O, SO_3 ve kızdırma kaybı yüzdeleri tespit edilerek değerlendirilir. Bunların dışında mineralojik analizlerle de kil minerali dışında kalan yabancı materyallerin yüzdelik oranları belirlenir [6], [37].

2.1.3.3. Marn

Yapısında %50-70 oranında kalker olarak ifade edilen CaO veya $CaCO_3$ bulunduran ve %30-50 civarında kil içeriğinde malzemelerden oluşan bir kayaçtır. Tatlı su ortamında oluşur ve killere kıyasla bir miktar daha az kırılgandır [6], [39]. $CaCO_3$ ve kil birlikte sedimantasyona uğradığında meydana gelmektedir [40]. Doğada bol miktarda bulunduğu ve yapısında değişik oranlarda kuvars, kil, demir oksit, kalker gibi çimento teknolojisinde gerekli materyalleri bulundurduğu için çimento hammaddesi olarak çok tercih edilir. Marn hammadde olarak kil kalker dağılımı açısından çok idealdir. Ayrıca yumuşak yapısı sayesinde kırma, küçültme, öğütme gibi işlemler kolaylaşarak üretimde ekonomik kazanç sağlanmaktadır [6].

2.1.3.4. Alçıtaşı

Alçı taşları çok kurak ortamlarda, yapısındaki deniz suyunun buharlaşması ile oluşan ve yeryüzünde yaygın olarak bulunan tortul kayaçlardır. Doğada iki şekilde bulunurlar. Bunlardan birincisi jips ($CaSO_4.2HO_2$) olarak bilinir ve bileşiminde 2 mol su bulunur. İkincisi ise susuz kalsiyum sülfat anhidrit mineralidir. Bu her iki tür alçıtaşı doğada saf halde bulunmamakla birlikte kararsız durumlarından dolayı birbirlerine dönüşümleri olabilir. Alçı taşı çimento üretiminde %5 oranını geçmeyecek şekilde, priz süresini ayarlayabilmek için kullanılmaktadır [6], [41].

2.1.4. Çimentonun Hammadde Kompozisyonu

Çimento üretim teknolojisinde üretilecek olan çimentonun, fiziksel ve durabilite ile ilgili değerlerinin olumlu olabilmesi, kullanılan farinin kimyasal bileşimi ile doğru orantılıdır. Farin, çimento üretimi için fırına verilmeye hazırlanmış hammadde karışımına verilen isimdir. Bu karışım genel olarak CaO, SiO_2, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 olmak üzere dört çeşit bileşeni içerir. Üretim zincirinde, kalker ve kilin standartlara uygun oranlarda karıştırılması ve akabinde çok az miktarda düzenleyici malzemeler karıştırılarak, çimento üretimi için hammadde elde edilmiş olur [29], [42].

Çimento üretimi için gerekli hammaddeyi, doğada tek bir üründe bulabilmemiz mümkün değildir. Bunun yanı sıra üretim süreci için daha ekonomik ve sürdürülebilir bir tedariğin sağlanabilmesi için olabildiğince az çeşitte malzeme ile çalışılması bir gerekliliktir. Bu sebeple yapı itibari ile daha çok kalker, marn ve kil karışımı içeren malzemeler oranları da standartlara uygun olduğu sürece tercih edilmektedir. Bu aşamada yapılacak olan analizler, döner fırından çıkan klinkerin de uygun kimyasal ve mineral özelliklerde

olmasını sağlayacaktır. Söz konusu bu hammadde karışımlarının düzgün bir şekilde yapılabilmesi için bir takım kimyasal modüllere ihtiyaç duyulur [43].

Döner fırına işlemek için gönderilen farin, çimentonun fiziksel özelliklerini, dayanım ve dayanıklılık değerlerini doğrudan etkilemektedir. Bu yüzden bileşenlerin yüzde oranlarının doğru ayarlanması ciddi önem arz etmektedir. Klinkerin yapısındaki ana bileşenlerin oranları kireç doygunluk faktörü (LSF), silikat modülü (SM), hidrolik modül (HM) ve alümin modülü (AM) ile tespit edilir [38]. Bu kimyasal modüller aşağıda detaylandırılacaktır.

2.1.4.1. Kireç Doygunluk Faktörü

PÇ üretimi için kullanılacak olan klinkerin içeriğinde hangi oranda CaO olması gerektiğinin hesaplanarak bulunması mümkündür. Bu noktada elde edilen çimento içerisindeki tüm SiO_2'nin, C_3S şeklinde; Fe_2O_3'de aynı miktarda Al_2O_3 ve tetrakalsiyum alüminaferrit (C_4AF) olarak ve buradan artan Al_2O_3'ünde trikalsiyum alüminat (C_3A) şeklinde birbiri ile bağlandığı varsayılırsa kullandığımız klinkerdeki kireç doygunluğunun sağlanması işlemi tamamlanmış olur. Mevcut bu durumdan hareketle çimento içeriğindeki SiO_2, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 ile bağlanan en yüksek CaO oranı ortaya çıkabilmektedir. Bu bağlamda klinker yapısında bulunan kireç doygunluk modeli için tanımlanmış Denklem 2.1 ve 2.2 aşağıda sunulmuştur [6].

Alüminyum Modülünün 0,64'den büyük olması durumunda;

$$LSF = \frac{CaO}{2{,}8\ SiO_2 + 1{,}65\ Al_2O_3 + 0{,}35\ Fe_2O_3} \quad (2.1)$$

Alüminyum Modülünün 0,64'den küçük olması durumunda;

$$LSF = \frac{CaO}{2{,}8\ SiO_2 + 1{,}10\ Al_2O_3 + 0{,}70\ Fe_2O_3} \quad (2.2)\ [33].$$

LSF'nin üretime uygun kabul edilebilmesi için 0,85-0,90 değerleri aralığında olması gerekir. Bu değer 1'in üzerinde olduğunda malzemede serbest kirecin bulunduğuna işaret eder. Bu durum oluşacak olan alit (C_3S) ile belitin (C_2S) miktarlarını değiştirecektir. Serbest kireç değeri sabitken buna karşılık LSF değeri artıyorsa belit, azalırken alit miktarının arttığı görülür [6]

Çimento üretiminde kullanılacak olan malzemenin kabul edilebilir olması için dikkat edilecek en önemli kıstaslardan bir tanesi CaO'dur. Bunun yanında kaliteli bir çimentoda C_3S miktarı da yüksek olmak zorundadır. Bu gerekliliğin sağlanabilmesi karışımdaki CaO miktarının son derece özenli bir şekilde belirlenmesi ile ilgilidir [44].

LSF'nin yüksekliği veya düşüklüğü birçok farklı gelişime sebep olmaktadır. Bu yüzden LSF'nin hesaplamaları çok dikkatli yapılmalıdır. LSF değeri düşük olduğu zaman malzemenin pişme işlemi çok kolay olmakta, ayrıca C_3S oluşumu az, C_2S fazla olmaktadır. Bu durum erken dayanım değerlerinin beklendiği gibi olmamasına sebebiyet vermektedir. Buna karşılık yüksek olması durumunda ise hammadde daha zor ve uzun zamanda piştiği için yakıt tüketimini arttırmaktadır. Ayrıca serbest kireç miktarını da arttıracaktır. Bu durum genleşme problemlerinin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Tüm bu sonuçlara ek olarak LSF oranı yüksek olan çimentolarda ilk gün dayanımları yüksek olmakta fakat nihai dayanımdan istenen verim alınamamaktadır [45].

2.1.4.2. Silikat Modülü

SM, fırın içerisine verilen karışımdaki Al_2O_3 ve Fe_2O_3 miktarının toplamının SiO_2'ye ağırlık cinsinden oranı olarak ifade edilebilir. Bir başka değişle katı fazın sıvı faza oranı da denilebilir. SM, aşağıdaki Denklem 2.3 gösterildiği şekliyle hesaplanabilir [6], [42].

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \tag{2.3}$$

Bu modül için net bir değer vermek mümkün olmasa da kullanılan hammaddeye bağlı olarak 1,2-4 değerleri arasında değişim göstermektedir. Ancak 2 ile 2,5 arasındaki değerler ideal olarak kabul edilmektedir. SM, klinkerin özelliklerini ve fırındaki durumunu etkileyen önemli bir parametredir. SM değerinin yüksekliği, klinkerin pişirilmesini zorlaştırır bu da fırın içerisindeki yanma durumunun yetersizliğine işaret eder. Dolayısı ile yakıt tüketimini arttırarak, ekonomik zarar oluşumu gerçekleşir. Ayrıca sinterleşme zorlaşarak daha yüksek sıcaklıklarda pişirme zorunluluğu oluşur. Bu durum çimentonun priz almasını ve dayanım kazanmasını geciktirecektir [6], [42]. Bahsedilen bu durumun tersine SM'nin söz edilen ideal oran aralığında ve daha düşük değerlerde olması durumunda, sinterleşme daha kolay olacak böylece priz süresi ve dayanım daha hızlı bir şekilde gerçekleşecektir [45].

2.1.4.3. Hidrolik Modülü

HM, PÇ'lerde bazik özellikteki oksitler ile asit özellikli oksitler arasında kurulan bir bağıntıdır. Çimentonun bazik oksit kaynağı kireç ve asit oksit kaynağı SiO_2, Al_2O_3 ve Fe_2O_3'tür. Söz konusu bağıntı denklem 2.4'de ifade edilmiştir [6].

$$HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \tag{2.4}$$

Kaliteli bir PÇ'de HM açısından bazı değerlere dikkat edilmelidir. Genellikle bileşim oranı düzgün olan çimentolarda bu değer 2 civarındadır. Fakat 1,7 ile 2,3 değerleri arası kabul edilebilir sınırlardır. Yapılan araştırmalar HM'nin 1,7 değerinin altına düştüğünde mukavemet değerlerinin beklenenin altında olduğunu buna karşılık 2,4 değerinin üstüne çıktığında ise durabilite ve genleşme noktasında sorunlar oluştuğunu göstermiştir [43].

HM değerinin yükselmesi sebebiyle klinker pişme sıcaklık değeri yükselmekte bu da çimento erken dayanım ve hidratasyon ısılarını yükseltmek suretiyle kimyasal olaylara karşı dayanımı azaltmaktadır. Aksine HM değerlerindeki düşüklük ise dayanımı negatif yönde etkilemektedir [46].

2.1.4.4. Alümin Modülü

PÇ'nin içeriğindeki Al_2O_3 yüzde oranının Fe_2O_3 yüzdesine oranı olarak tanımlanan bir modüldür. AM'yi hesaplamak için kullanılan yöntem Denklem 2.5'de sunulmuştur [6].

$$AM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \tag{2.5}$$

İdeal bir klinker üretebilmek ve imalat aşamasında ekonomik sinterleşme sağlayabilmek için bu modülün değeri 1,3-1,6 arasında tutulması gerekir. AM'nin yüksek olması durumunda klinkerin pişmesi zorlaştığı için yakıt tüketimi artmaktadır. Bu duruma karşın modül değerinin düşüklüğü ters etki yaparak, çimento bileşikleri daha kolay ve düşük sıcaklıklarda oluşumu gerçekleşir. Böylece daha ekonomik bir üretim gerçekleşir [6].

Klinker içerisindeki demir, bileşiklerin oluşumuna katkı sağlamasına rağmen demir oranındaki yükseklik, klinkerin daha sert bir yapıda olmasına sebep olur. Dolayısı ile bu durum üretimde fazla maliyet oluşturmaktadır [6], [46]. Ayrıca AM düşük ve kullanılan hammadde serbest silis ihtiva ediyorsa klinkerde topaklanma olması beklenir. [47].

2.1.5. Portland Çimentoları

Çimentolar esas itibari ile beton içerisinde bulunan agregaları belli bir şekilde tutabilmek için kullanılan silis ve kalker içeren, bir yapı bağlayıcı malzemesidir. Beton üretiminde kullanılan çimentolar su içerisinde bile sertleşebilme özelliği sebebiyle hidrolik bağlayıcı olarak adlandırılırlar. Hidrolik çimento denildiğinde akla ilk gelen PÇ'dir [48].

PÇ, öncelikle 1350 ile 1500°C sıcaklık altında, kalker ve kilden oluşan hammaddenin pişirilmesi ile klinker olarak adlandırılan katı parçacıklar şeklinde elde edilir. Daha sonra içerisine %3-6 oranında alçı taşı ilave edilerek öğütülür ve ürün haline dönüşür. PÇ'nin özgül ağırlığı 3,10-3,15 g/cm^3 aralığındadır. Genel itibari ile 1-200 mm inceliğinde gri renkte toz şeklindedir [6], [29], [38]. Kimyasal yapı bakımından ana bileşenleri kristal formdaki kalsiyum silikatlar ve alüminatlardır [49].

Su ile bir araya geldiği zaman hidrolik bağlama özelliği kazanan PÇ, su altında bile priz alan ve çözünmeyen bir malzemedir. Bu tür bağlayıcılara hidrolik bağlayıcı ismi verilmektedir. Ancak alçı ve kireç, bağlayıcı özelliklerinin bulunmasına karşın hidrolik bağlayıcılık gösterememektedir [6], [29].

Çimento ile suyun birleşimi ile birlikte kimyasal reaksiyonlar başlar ve yıllar boyunca devam eder. Bu olaya hidratasyon denir. Hidratasyonun devam ettiği süreçte çimento hamuru ilk etapta yumuşak ve şekil verilebilir halde iken reaksiyonların devamı ile katılaşır ve sertleşerek son şeklini alır. Bu işlemler dizisine priz alma denir. Çimento hamurunun katılaşmasından sonraki hali sertleşmiş çimento hamurudur. Bu andan sonra ortam şartları uygun olduğu sürece yani uygun nem ve sıcaklık sağlandığı takdirde reaksiyonlar ve dayanım kazanımı devam edecektir. Bununla birlikte kazanılan dayanım ve reaksiyonların devamı çimentonun ana bileşenleri ile doğru orantılı olarak değişecektir [6], [29].

2.1.6. Portland Çimentosunun Üretimi

Çimento üretimi çok disiplinli bir süreçtir. Üretim aşamalarına göz atıldığında maden, jeoloji, kimya ve fizik gibi birçok bilim dalının komplike bir şekilde doğru yorumlanması ile başarılı bir sonuca ulaşılabilir. Genel olarak değerlendirildiğinde hammaddelerin üretilmesi ve hazırlanması, pişirilmesi ve öğütülmesi akabinde de paketlenmesi ile üretim süreci tamamlanır [6].

Çimento üretilirken oldukça yüksek enerjiye ve dolayısı ile yakıta ihtiyaç duyulur. Bu ihtiyaç toplam üretim maliyetinin yaklaşık %40'ı kadardır. Bu yüzden enerji maliyetlerini düşürmek için alternatif yöntem geliştirme çabaları sürmektedir [6].

Ana hatları ile çimento üretim prosesini sıralayacak olursak;

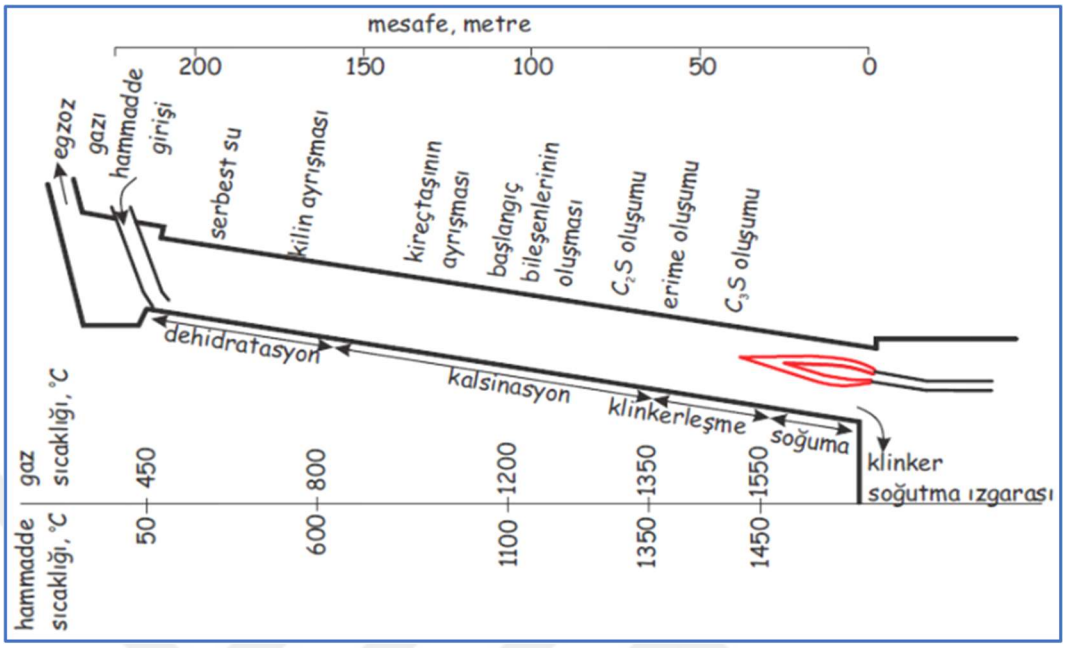
- Hammadde ocağından elde edilen kalker, kil veya marn kırıcılara sevk edilir.
- Kırıcıda istenen boyutlara getirilen hammadde stok edilir.
- Stoktan gelen kırılmış malzeme değirmenlere alınarak öğütülür. Belirli standart kil ve kalker içerikli malzeme öğütülerek işlem görmüş hammadde hali farin olarak isimlendirilir.
- Silolarda depolanan farin akabinde ısı değiştiricilerden geçirilerek döner fırına gönderilir.
- Farin döner fırında 1400-1450°C'de pişirilerek klinker denilen ürün elde edilir.
- Elde edilen klinker soğutucu kısma sevk edilir ve işlem tamamlandığında yine depolama alanına alınır.
- Ardından klinkerin içerisine alçı taşı ilavesi yapılıp değirmenlerde öğütüldükten sonra çimentonun üretimi tamamlanmış olur.
- Pompalarla silolara aktarılan çimento torbalanarak satışı yapılır [50].

Klinkerin oluşumunda görülen tepkimeler ve bu tepkimelerin görüldüğü sıcaklıklar Çizelge 2.1'de sunulmuştur [50].

Çizelge 2.1. Klinkerin oluşumunda görülen tepkimeler ve sıcaklıkların ilişkisi.

Hammadde yapısında bulunan serbest haldeki suyun buharlaşması	100°C
Kil minerallerinin bünyesindeki bağlı durumdaki suyun buharlaşması	500°C ve üstünde
Kalsinasyon olarak tabir edilen yani $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ olayının başlaması	800-900°C
Kilden elde edilen minerallerin kristalleşmesi	900°C ve üstünde
CaO ile alüminasilikatlar arasında tepkimelerin oluşması	900-1200°C
C_3A ve C_4AF oluşumu, C_2S oluşumunun tamamlanması.	1185 – 1285°C
Sıvı faz başlangıcı	1250- 1280°C
Sıvı faz oluşumunun hızlanması ve ilerlemesi	1280°C üstünde

Oluşum sırasında sıcaklığa bağlı değişimlerin döner fırın içerisindeki prosesi Şekil 2.1'de verilmiştir [51].



Şekil 2.1. Döner fırın içerisinde sıcaklığa bağlı gerçekleşen reaksiyonlar.

2.1.7. Portland Çimentosunun Mekanik ve Fiziksel Özellikleri

PÇ'lerin standart olarak literatürde yer alan mekanik ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de sunulmuştur [30].

Çizelge 2.2. Çimentonun mekanik ve fiziksel özellikleri

Dayanım Sınıfı	Basınç Dayanımı (MPa)				Priz başlama Süresi (dakika)	Genleşme (mm)
	Erken Dayanım		Standart Dayanım			
	2 Günlük	7 Günlük	28 Günlük			
32,5 N	-	≥ 16	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 R	≥ 10	-				
42,5 N	≥ 10	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 R	≥ 20	-				
52,5 N	≥ 20	-	≥ 52,5	-	≥ 45	
52,5 R	≥ 30	-				

2.1.8. Portland Çimentosunun Kimyasal Özellikleri

Çimentoların standart kimyasal analizleri yapılırken bir takım tepe ve taban değerleri belirlenmiştir. Bunun amacı çimentonun yeterli dayanım dayanıklılık ve kalite özelliklerini sağlayabilmektir. Çimento için yapılan kimyasal analizlerde içerikte bulunan oksit yüzdelerinin yanı sıra çözünmemiş kalıntılar ve çimentoda meydana gelebilecek kızdırma kaybı oranlarına bakılır. Bahsi geçen kızdırma kaybı çimentonun nem alıp almadığı rutubet durumu karbonatlaşma ve ön hidratasyon gibi problemlerin olup olmadığı hakkında öngörü oluşabilmesini sağlayacaktır. Çözünmeyen kalıntı tanımı ise mineral katkı oranı, içerikte olması mümkün ancak istenmeyen ürünler, pişme sıcaklığının uygunluğu gibi kriterlerin anlaşılmasına yarar sağlar [6].

Bu kıstaslar dahilinde hazırlanmış karakteristik özellikler Çizelge 2.3'de hazırlanmış ve aşağıda sunulmuştur [6], [30].

Çizelge 2.3. Çimentonun kimyasal özellikleri.

Bileşenler	Dayanım Sınıfı	Özellikler (%)
Sülfat miktarı (SO_3)	32,5 N 32,5 R 42,5 N	≤ 3,5
	42,5 R 52,5 N 52,5 R	≤ 4
Magnezyum oksit (MgO)	Hepsi için	≤ 5
Kızdırma Kaybı	Hepsi için	≤ 5
Çözünmeyen kalıntı	Hepsi için	≤ 5
Klorür muhtevası	Hepsi için	≤ 0,1

Tipik bir PÇ'nin bileşimindeki oksitler ve oranları Çizelge 2.4'de verilmiştir [42].

Çizelge 2.4. Tipik Portland Çimentosunun oksit bileşimi ve oranları.

Bileşen Adı	Oksit	Sembolü	Oranı (%)
Kireç	CaO	C	60-67
Silis	SiO_2	S	17-25
Demir	Fe_2O_3	F	0,5-6
Alümin	Al_2O_3	A	3-8
Magnezi	MgO	M	0,1-4
Kükürt Anhidriti	SO_3	- S	1–3
Alkaliler	$K_2O + Na_2O$	K +N	0,2–1,3

Daha öncede değinildiği gibi kalker ve kil çimentonun ana hammaddesidir ve bu hammaddelerin içeriğinde saf olmayan maddeler de bulunmaktadır. Minerolojik yapısı incelendiğinde neredeyse çimentonun %90-95'ini CaO, SiO_2, Al_2O_3 ve Fe_2O_3'ün oluşturduğu tespit edilmiştir. Bunlara ilaveten MgO ve SO_3 (Kükürt anhidriti) gibi alkali oksitler ve çimentonun hidratasyonuna katkı sağlamayan minör bileşenlerin de olduğu görülür. Bu noktada önemli bir detay tabloda görülen ancak klinkerin bileşiminde bulunmayan SO_3'tür. SO_3 çimentonun üretimi sırasında ilave edilen alçı taşından gelerek analizlerde yerini almaktadır. Ayrıca tabloda yer alan alkaliler ve magnezinin çimento için faydalı bir özelliği yoktur. Ancak yüksek miktarda bulundukları zaman genleşme gibi zararlı durumların artmasına sebep olacağı için kontrolü önemli olacaktır [6], [29][42]

2.1.9. Portland Çimentosunu Oluşturan Ana Bileşenler ve Yapıları

Çimento üretiminde, klinkerin oluşması sırasında CaO, SiO_2, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi temel bileşenlerin aralarında değişik oranlarda tepkimeleri ile C_3S, C_2S, C_3A ve C_4AF fazları meydana gelmektedir [42].

Tipik bir PÇ'de oluşan bu fazlar ve oranları Çizelge 2.5'de gösterilmiştir [52]

Çizelge 2.5. Tipik Portland Çimentosu ana bileşenleri ve miktarları.

Ana bileşenler, Sembolü	Ana Bileşenlerin Yüzde oranı (%)
($3CaO.\ SiO_2$), **C_3S**	50
($2CaO.\ SiO_2$), **C_2S**	25
($3CaO.\ Al_2O_3$), **C_3A**	12
($4CaO.\ Al_2O_3.\ Fe_2O_3$), **C_4AF**	8

Söz konusu bu fazların oluşumu ile çimentonun dayanım kazanması ve priz süresine etkileri değişiklik göstermektedir. Bu yüzden fazların kimyasal gelişiminin teferruatlı olarak incelenmesi yerinde olacaktır [38].

Çimento üretimi döner fırında devam ederken sıcaklığın artmasına bağlı olarak ilk etapta kalsiyum alüminatlar akabinde de kalsiyum silikatların (CS) oluştuğunu görmekteyiz. Fakat sıcaklığın yüksek olmasının da getirdiği sebeplerden iç yapılarında tam bir kimyasal stabilite oluşmamaktadır. İlaveten ana bileşenlerin kristal yapılarındaki farklılık ve klinker içerisindeki yabancı maddeler dengesizliği desteklemektedir. Aşağıda ana bileşenlerin yapıları detaylandırılacaktır [6].

2.1.9.1. C_3S

Alit ismini de alan en önemli klinker bileşenlerinden birisidir. Kübik mikrokristal ve aynı zamanda köşeli bir yapıya sahiptir. Yüksek enerjiye sahip olup belite kıyasla daha reaktif olduğu gözlemlenir [31]. Bileşiğin 20°C'den 1100°C aralığında altı çeşit allotropik kristal yapısı bulunur. Bu kristallerin en önemli özelliği tamamının su ile reaksiyona girmesi ve priz alabilmesidir [42].

2.1.9.2. C_2S

Belit olarak da bilinen çimentonun nihai dayanımı için önemli olan bir fazdır. İlk günlerde dayanıma katkısı sınırlı olmakla birlikte ileri dönemlerde C_3S ile benzer dayanım değerleri görülür. Klinkerin yapısında C_3S'den sonra en çok yer alan bileşiktir. Polimorfolojik bir özelliği vardır. Formu yuvarlak ve açık renkli tanecikler biçiminde izlenir. Hidratasyon tepkime hızı C_3S'ye kıyasla daha yavaş ve hidratasyon ısısı açısından düşüktür [6][53].

Genellikle (β) C_2S şeklindedir. Ancak burada önemli bir özelliği (β) silikatının (γ) silikatına tek yönlü olarak değişim gösterebilmesidir. Böylece (γ) silikatı kendi başına priz yapmamakta ve klinkerin içerisindeki (γ) silikat oranını azaltmaktadır. Bu bağlamda döner fırının pişme alanından ayrılmakta olan klinker yapısındaki C_2S (β) kristal yapısından (γ) kristali yapısına değişimi gerçekleşmeden sıcaklık derecesi hızlı bir şekilde düşürülmektedir [42].

2.1.9.3. C_3A

Klinkerin yapısında çeşitli kalsiyum aluminatlar bulunur. Ancak bunlar arasında en ön planda olanı trikalsiyum alüminattır. Köşeli, prizma görünümünde, kristalik, açık gri renkte ve kısmi olarak amorf bir yapıya sahiptir [6]. Klinkerin içeriğinde %5-10 arasında bulunur. Nihai dayanıma etkisi çok azdır. Buna karşılık C_3A'nın artması erken dayanımı yükselttiği bilinmektedir [53]. Kalsiyum alümina hidratın kararsız bir yapısı vardır. Bu yüzden hızlı bir şekilde kristal yapıya geçip kararlı duruma geçme eğilimi fazladır. Söz konusu bu reaksiyonların çok seri olarak gerçekleşmesine bağlı olarak ısı açığa çıkmaktadır. Bu durumun sonucu olarak yalancı priz olarak bilinen ani katılaşma görülür. Çimentoda istenmeyen bu sonucu ortadan kaldırabilmek için klinkerin pişirilmesinin ardından, öğütülme aşamasında bir miktar alçı eklenerek işleme devam edilir [37].

2.1.9.4. C_4AF

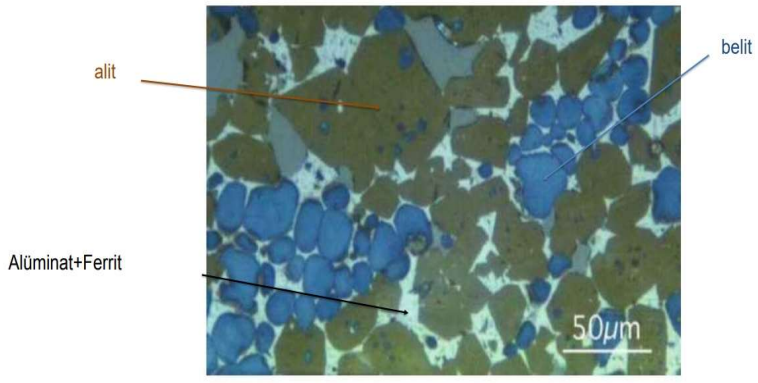
Klinker içeriğindeki hammaddeler kendi aralarında ikili olarak bir araya gelerek ürünleri meydana getirirler. Sıcaklık seviyesi belirli bir noktaya getirildiğinde üçlü olarak birleşimler de sağlanmış olur. C_4AF klinkerin önemli bileşiklerinden birisidir [42]. Aslında C_2A ile C_4AF katı eriyiğinin yapısına benzerlik göstermektedir [6]. C_3A hidratasyonu yavaş ilerleyen bir süreçtir. C_4AF hidratasyonu C_3A hidratasyonuna benzerlik göstermektedir. Mukavemet değerleri üzerinde çok etkili olduğu söylenemez [38].

Genel olarak çimento ana bileşenlerinin özellikleri Çizelge 2.6'da özetlenecek olursa [29];

Çizelge 2.6. Çimento ana bileşenlerinin özellikleri.

Çimento Özellikleri		Çimento Bileşenleri			
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Reaksiyon Hızı		Orta	Yavaş	Hızlı	Orta
Hidratasyon Isısı		Orta	Az	Çok	Çok
Bağlayıcılık Değeri	Başlangıçta	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük
	Sonunda	Yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük

Aşağıda Şekil 2.2'de çimento ana bileşenlerinin fazları görülmektedir [53].



Şekil 2.2. Çimento ana bileşenlerinin fazları.

Hidratasyon boyunca klinker içeriğindeki ana bileşenler oluşumları bakımından değişiklikler gösterirler. Bu yüzden hem PÇ hem de klinkerdeki ana bileşenlerin oranının tespitini kolaylaştırabilmek için üç çeşit yöntem geliştirilmiştir [6].

Bunlar XRD ve SEM hesap yöntemleridir. Ancak bu yöntemlerden en ulaşılabilir ve tercih edileni Bogue denklemleri diye bilinen bir denklem grubudur. Bu denklemlerde ana birleşenler ve oksitlerin yüzde oranı hesaplanarak ortaya koyulan A/F orantısına göre değişiklik göstermektedir. Söz konusu denklemler aşağıda sunulmuştur [6], [29].

A/F ≥ 0,65

$$C_3S = (4{,}071.CaO) - (7{,}6.SiO_2) - (6{,}718.Al_2O_3) - (1{,}43.Fe_2O_3) - (2{,}852.SO_3) \quad (2.6)$$

$$C_2S = (2{,}876.SiO_2) - (0{,}7544.C_3S) \quad (2.7)$$

$$C_3A = (2{,}65.Al_2O_3) - (1{,}692.Fe_2O_3) \quad (2.8)$$

$$C_4AF = (3{,}043.Fe_2O_3) \quad (2.9)$$

A/F < 0,65

$$C_3 = (4{,}071.CaO) - (7{,}6.SiO_2) - (4{,}479.Al_2O_3) - (2{,}859.Fe_2O_3) - (2{,}852.SO_3) \quad (2.10)$$

$$C_2S = (2{,}876.SiO_2) - (0{,}7544.C_3S) \quad (2.11)$$

$$C_3A = 0 \quad (2.12)$$

$$C_4AF + C_2S = (2{,}100.Al_2O_3) - (1{,}702.Fe_2O_3) \quad (2.13)$$

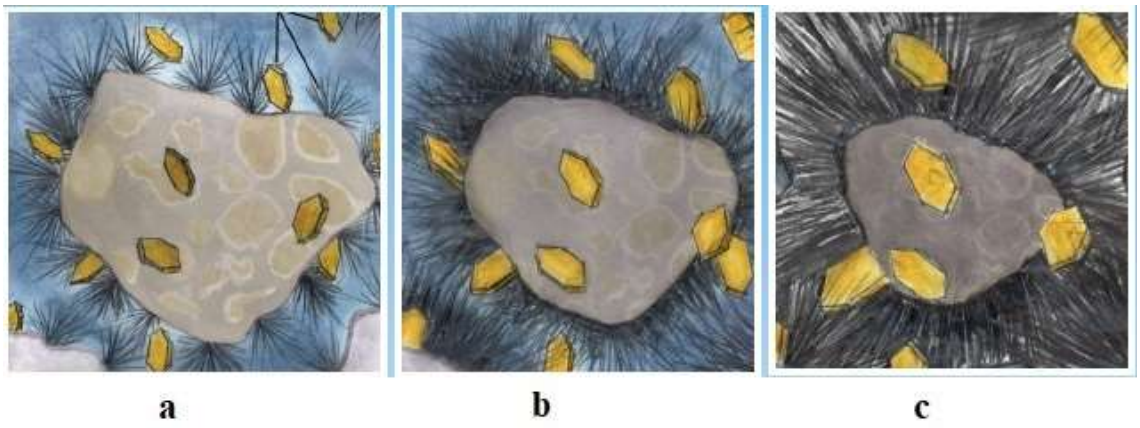
2.1.10. Çimento Hidratasyonu

Betonu meydana getiren bileşenler, bir araya getirilmelerini takip eden birkaç saat içerisinde katılaşarak plastik yapısını kaybederler. Bu durumun temel sebebi su ile bir araya gelen çimentonun bir takım kimyasal tepkimeler meydana getirmesidir. Bu tepkimeler dizisinin tamamı hidratasyon olarak ifade edilmektedir. Hidratasyon gelişiminin istenen düzeyde olabilmesi su ve sıcaklıkla doğrudan ilişkilidir. Reaksiyonlar sırasında açığa çıkan ısı hem üretim hem de sahada önemli sonuçlara sebep olmaktadır. Bu yüzden oluşacak bu reaksiyonların iyi kavranması tüm süreci olumlu yönde etkileyecektir [54].

Çimentonun tane çapı oldukça iridir. Bu yüzden su ile bir araya geldiğinde yavaş yavaş çözünme gerçekleşir. Çimento hidrate olarak taneciklerin yüzeyini jel yapısında çevrelemektedir. Bu durumun bir sonucu olarak reaksiyona girmeyen klinkerlerin su ile irtibatı engellenmiş olur. Buna ilaveten oluşan çözeltiye dahil olan klinker bileşiklerinin su ile temas etmesi engellenmektedir. Klinker bileşiklerinin tamamen doygun duruma gelmesi ile çözünme hızı düşmekte ve hidratasyon hızı zaman ile ters orantılı bir şekilde azalmaktadır [55]. Bileşiklerin hidratasyonunun tamamen gerçekleşmesi uzun bir periyotta oluşmaktadır. Bu duruma örnek verecek olursak 28. hidratasyon gününde 4 μm

olan penetrasyon değeri, birinci yılını dolduran bir numune için 8 µm değerine ulaşabilmektedir. Bu bilgiler çerçevesinde 50 µm tane çapında bir klinker 5 yılda tamamen hidrate olabilmektedir [38].

Hidratasyon işlemi başladığında ilk etapta plastik bir kıvamda çimento hamuru oluşmaktadır. Zaman ilerledikçe oluşan hamur, priz başlangıç noktasında plastikliğini kaybeder ardından priz sonu süresine ulaştığında da sertleşerek dayanım kazanmaya başlamakta ve bu durumu sürdürmektedir [6]. Karmaşık bir süreç içeren hidratasyonun basit olarak gösterimi Şekil 2.3'de sunulmuştur [54].



Şekil 2.3. Çimento hidratasyonunun şematik gösterimi.

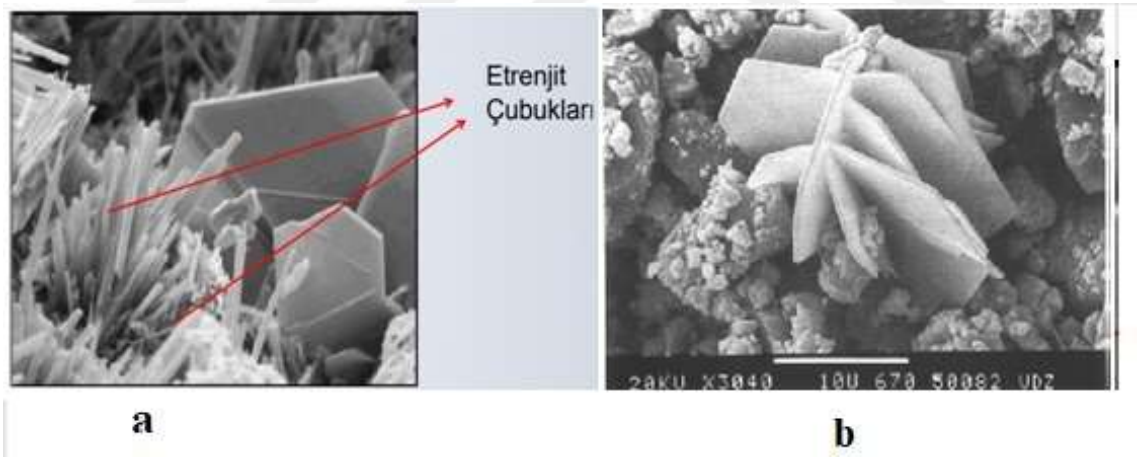
Çimento su ile bir araya getirilmesinin hemen ardından hamur hale gelir ve çok akışkan bir form alır. Çimento taneleri suyun içerisinde askıda kalmış durumdadır. Karışım suyu oranına bağlı olarak taneler arası mesafe değişiklik göstermektedir. Su ile çimentonun birleşimini takip eden birkaç saat sonra Şekil 2.3a'da görüldüğü gibi hamurun akışkanlığı azalmış buna karşın işlenebilirliği devam etmektedir. Etrenjit adı verilen çubuk formundaki yapılar ve C-S-H (kalsiyum silikat hidrat) jelleri iğne şeklinde çimento tanelerinin yüzeyinde oluşmuş durumdadır. Hidratasyonun ilk gününün sonunda Şekil 2.3b'de görüldüğü şekli ile çimento hamuru tümüyle prizini tamamlamış ve plastik özelliğini kaybederek sertleşmiş bir hamur halini almıştır. Son aşama ise Şekil 2.3c'de verilmiştir. Hidratasyonun üçüncü günü tamamlanmıştır. Artık çimento hamuru önemli derecede dayanımın kazanmıştır. Hamur zaman ilerledikçe, yoğunlaşmaya uzun bir süreç içerisinde devam edecektir [56].

Çimento hidratasyon tepkimeleri başladığında her bileşen su ile ayrı ayrı tepkimelere girmektedir. Oluşan bu reaksiyonların sonucu sırasıyla C_3A, C_4AF, C_3S ve C_2S oluşmaktadır. Bunlar aşağıda ayrıntılı olarak anlatılacaktır [6].

2.1.10.1. C_3A Anabileşeninin Hidratasyonu

Su ile en seri şekilde reaksiyona giren çimento bileşeni C_3A'dır. Bu reaksiyon sonucunda açığa çıkan ısı çok yüksektir. İlk aşamalarda C_4AH_{14} ve C_2AH_8 gibi ürünler meydana gelmekle birlikte elde edilen bu ürünler kararlı olmadığından dolayı $C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6$ ürününe dönüşebilir. Bu durum işlenebilme özelliğinin de kaybedilmesine sebebiyet veren ani priz ile sonlanmaktadır. Plastik kıvamını kaybederek sertleşmekte olan betonda, çatlaklara ve dayanım problemlerine sebep olan bu durumun ortadan kaldırılabilmesi ve ani priz mekanizmasını yavaşlatabilmek için bir miktar alçı taşı klinker içerisine, öğütme aşamasında dahil edilmektedir [6], [52], [56].

Mevcut durumda ortamda alçı bulunmaktadır ve C_3A ile hidratasyonu sonucu etrenjit olarak bilinen $C_3A + 3\ C\ \overline{S}\ H + 26H \rightarrow C_6\ A\ \overline{S}_3\ H_{32}$ kimyasal tepkimesi gerçekleşir. Etrenjit, yapı ve görünüm olarak kısa iğne şeklinde kristalleşmektedir. Bu durum çimento hamurunda hacim genleşmesi sonucunu doğurmaktadır. Süreç ilerledikçe ortamdaki sülfat miktarı düşmekte bununla birlikte devam eden C_3A hidratasyonu neticesinde Şekil 2.4'de görüldüğü gibi etrenjit, monosülfat hidrata ($C_6\ A\ \overline{S}_3H_{32}+2C_3A+4H \rightarrow 3C_4A\ \overline{S}H_{12}$) dönüşmektedir [33].



Şekil 2.4. Etrenjit ve mono sülfat kristalleri.
a) Etrenjit [57] b) Monosülfat [6]

Çimento yapısında, hidratasyonun ileri günlerinde monosülfat bulunmaktadır. Etrenjitin oluşumu esnasında bir miktar hacim genleşmesi görülür. Ancak bu hal çimento hamurunun şekil verilebilir olan plastik kıvamı sırasında oluştuğu için herhangi bir sakınca doğurmamaktadır. Buna karşılık sülfat, beton sertleşmesini tamamladıktan sonra ortama dahil olur ve monosülfat hidrat, etrenjite geri dönüş yaparsa genleşme meydana gelerek betonda çatlamalara sebep olmaktadır [6].

2.1.10.2. C_4AF Anabileşeninin Hidratasyonu

Felit olarak isimlendirilen ve $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ formülü ile ifade edilen bu bileşen çimento klinkerinde oldukça etkilidir. C_4AF'nin çimento yapısındaki miktarı arttıkça çimentonun rengi de koyulaşmaktadır [58]. Ancak C_4AF'nin dayanıma katkısı önemsenmeyecek miktarda azdır [33].

C_4AF hidratasyonu için C_2A ve C_2F eriyiklerinin bileşiği olduğu söylenebilir. C_3A'nın hidratasyonuna benzemesine rağmen hızı daha düşüktür. Bunun yanında yapıdaki bir miktar alüminanın yerine demir oksit geçmektedir. Bu reaksiyonların bitiminde alçı çimento içeriğinde olmaz veya minimum seviyenin altında kaldığı durumlarda hidrogarnet ($C_4AF+(6+n)H \rightarrow C_3AH_6+CFH_2$) olarak tanımlanan kimyasal tepkime ortaya çıkmaktadır. Bu aşamanın akabinde alçı ortama dahil edildiğinde sülfat miktarı ile doğru orantılı olarak $C_4AF+3C\,\overline{S}\,H+26H \rightarrow C_6A(F)\,\overline{S}_3\,H_{32}$ ve $C_4AF+C\,\overline{S}\,H+26H \rightarrow C_4A(F)\,\overline{S}H_{18}$ tepkimede öncelikle etrenjit ve monosülfat hidrat görünümünde bileşikler oluşmaktadır [55].

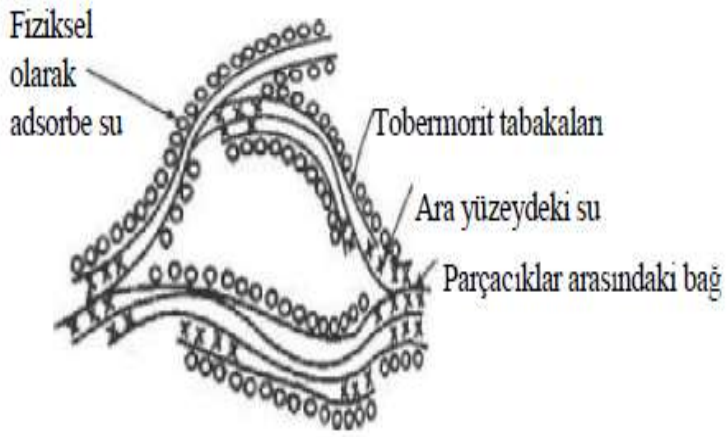
Çimento üretiminde alçı kullanımı daha öncede belirtildiği üzere son derece önemlidir. Alçı taşının hiç kullanılmadığı veya kullanılması gereken miktarın altında kullanılarak üretilen çimentolarda C_3A'ya göre C_4AF'nin hidratasyonu daha az şiddetli olsa da hidratasyon hızı bakımından oldukça etkili olduğu söylenebilir. Bu durumda yüksek miktarda ısı açığa çıkacaktır [6].

Betonların sülfat saldırılarına dayanıklı olmasının gerekli olduğu durumlarda C_4AF oranı yüksek, C_3A oranı düşük çimentoların daha verimli olduğu görülmüştür. Ancak bunun sebebi tespit edilememekle birlikte yapısında demir iyonu bulunan kalsiyum-alümino-monosülfat ürünleri, etrenjit şekline sülfatlı ortamlarda dönüşememesi şeklinde yorumlanmaktadır [29].

2.1.10.3. C_3S ve C_2S Anabileşeninin Hidratasyonu

Silikatlar prizini almış olan çimentonun iskeleti olarak tanımlanabilir [59]. CS'ler çimento yapısının yaklaşık olarak %75'ini oluşturmaktadır. Silikatların hidratasyonuna bağlı olarak oluşan bir grup hidrat örgü şeklinde veya lifli düzensiz bir şekilde görülebilmektedir. Söz konusu bu hidratlar fiziksel olarak boşluklu ve şeklini koruyabilen bir jele benzemekle birlikte bu durum kristal suyu miktarları ve CaO/SiO_2 oranlarına göre değişebilmektedir. Bu yapılar C-S-H veya Tobermorit jeli ismi ile tanımlanmaktadır [6]. Söz konusu jeller tipik olarak 1 x 0,1 x 0,01 μm çapından daha küçük, kristal yapısı

bakımından zayıf, lif şeklinde ve düzensiz dağılım gösteren kolloidal bir yapıdadır [29]. Tobermorit jellerine görsel olarak SEM cihazı ile bakıldığında bir kese üzerine küçük iğneciklerin yerleşmesi ile oluşmuş gibi görülür. Kolloidal kısımda hapsolmuş bir su tabakası yer almaktadır. Asılı vaziyette bulunan katı taneciklerden oluşan tabakalar arasında oldukça küçük boyutlu jel boşlukları da yer almaktadır. Aşağıda tipik bir çimento hamurunda oluşan silika hidratların yapısı Şekil 2.5'de sunulmuştur [6], [29].



Şekil 2.5. Çimento hamurundaki silika-hidratların muhtemel yapısı.

Klinkerin ana unsurlarından olan ve kısaca alit olarak isimlendirilen C_3S çimentonun dayanım kazanabilmesi için son derece önemlidir [56]. C_3S, standart bir PÇ klinkerinde %58-64 oranları arasında mevcut olması beklenir. Ancak bu oran %65 değerini aştığında çimentonun mukavemetinin düşük olmasına sebep olmakla birlikte pişme zorlukları oluşturmaktadır [60]. Alit kristalleri pişme süresi ile doğru orantılı olarak büyümektedir. Bu durum dayanım kazanmayı, hidratasyonu ve öğütmeyi olumsuz yönde etkilemektedir [56].

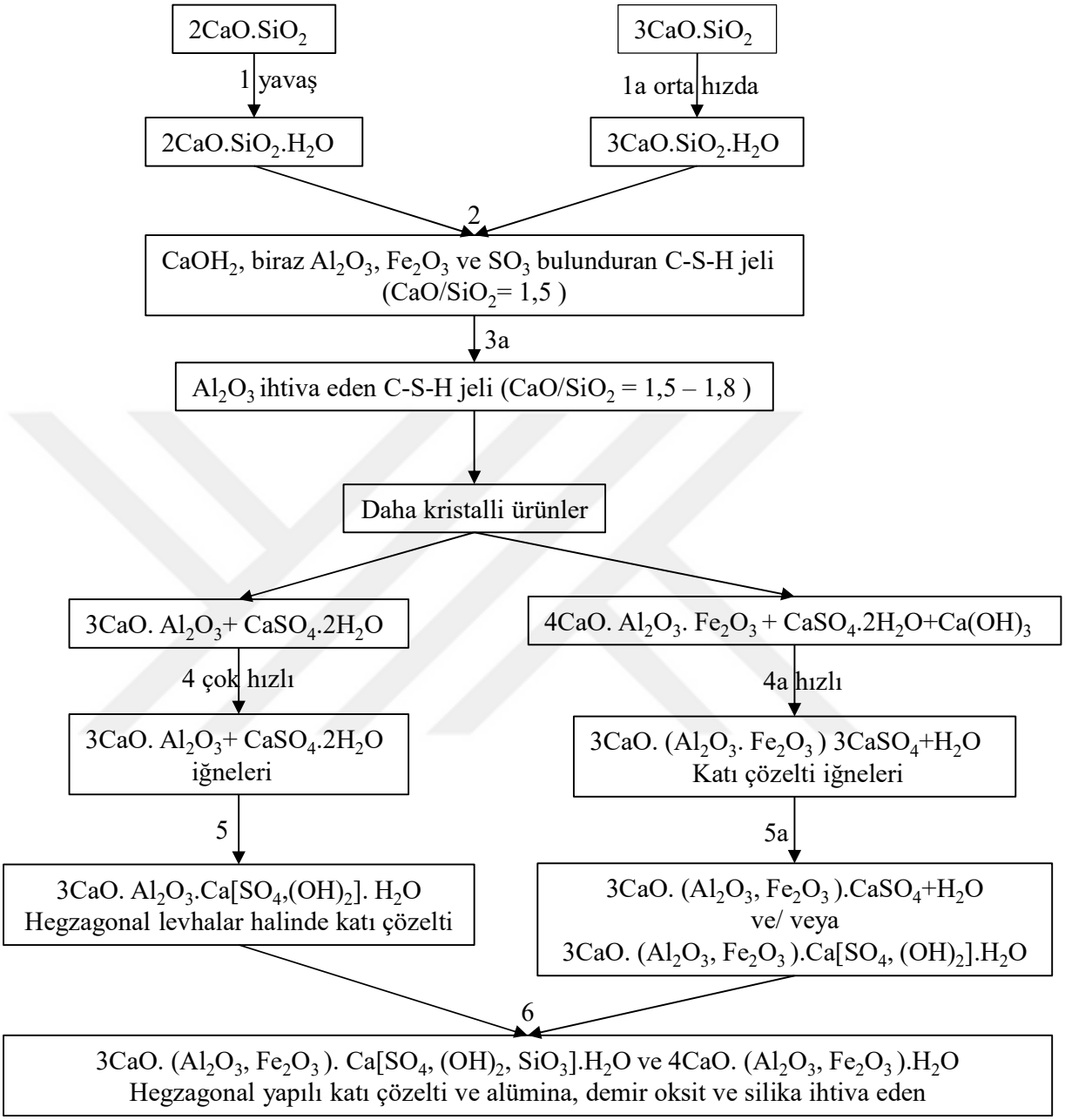
Alit'in, çimento hidratasyonu başladıktan sonra hem ilk hem de son günlerde mukavemete katkısı fazladır. Ancak ilk günlerde çok fazla etkili değildir. C_3S hidratasyonun ilk günlerinde, priz açısından en etkili bileşendir. Hidratasyonun devam etmesi ile yüksek miktarda CH (kalsiyum hidroksit, $Ca(OH)_2$) oluşmaktadır. C_3S ve C_2S çimentolarda bağlayıcılık özelliğini kazandıran bileşenlerdir [29]. Ancak C_3S oranı yüksek olan çimentolar daha erken dayanım kazanabilmektedirler [61]. Hidratasyon reaksiyonları sırasında hem C_3S hem de C_2S kireç açığa çıkarır. Açığa çıkan bu kireç, alit'de daha fazladır ve çelik donatının paslanmasını geciktirdiği için önemli bir yarar sağlamaktadır. Ancak zamanla gelişen dış tesirlerle yıkanarak yerinin boş kalması

sebebiyle, boşluklu bir yapı oluşup, geçirimli bir beton ortaya çıkmasına sebebiyet verecektir [59].

Belit olarak isimlendirilen, $2CaO.SiO_2$ şeklinde formülüze edilen bileşen C_2S'dir. PÇ'lerde klinkerin yaklaşık %25'ini teşkil etmekte ve çimento üzerinde oldukça etkili bir bileşik olarak bilinmektedir [56]. C_2S, C_3S'den daha yavaş sertlik kazanmasına rağmen nihai dayanım noktasında alit'in mukavemetine erişmektedir. Bu bağlamda, belit'in bağlayıcılığa katkısı hidratasyonun ilk günlerinde düşük iken ilerleyen günlerde oldukça yükseldiği söylenebilir [60]. Hidratasyonun önemli ve dikkatle incelenmesi gereken sonuçlarından birisi de ısı açığa çıkarma durumudur. C_2S, C_3S'nin aksine reaksiyona daha yavaş girmekte ve böylece daha geç hidratasyonunu tamamlayarak daha az oranda ısı açığa çıkardığı görülmektedir [56].

Genel olarak toparlayacak olursak; C_3S reaksiyonu C_2S'ye göre daha hızlıdır ve bu sebepten C_3S erken dayanım, C_2S'de geç dayanım açısından daha etkilidir. Su ile alit arasında gerçekleşen reaksiyon $2C_3S+6H \rightarrow C_3S_2H_3+3CH$ şeklindedir. Aynı şekilde belit ile gerçekleşen reaksiyon ise $2C_2S+4H \rightarrow C_3S_2H_3+CH$ olarak ortaya çıkmaktadır [29]. Çimentolarda bağlayıcılık değerlendirmesinde en önemli kıstas olan C-S-H'a ek olarak formüllerde görüleceği üzere CH'da açığa çıkmaktadır. Böylece bu bileşenlerin hidratasyonu ile yaklaşık %65 civarında C-S-H jeli ve %20 kadar CH elde edilmiş olacaktır [6].

Tüm bu bilgiler ışığında çimento ana bileşenlerinin hidratasyon gelişim süreçleri Şekil 2.6.'da gösterilmiştir [56].



Şekil 2.6. Çimento ana bileşenlerinin hidratasyon gelişim süreçleri

2.1.10.4. Hidratasyon Isısı ve Priz

Çimentonun su ile bir araya gelmesiyle başlayan ve bileşenler arasında oluşan reaksiyonlar dizisiyle ortaya çıkan ısıların tamamı hidratasyon ısısı olarak tanımlanır. cal/g veya J/g birimleri ile belirlenen bu ısı değeri, standart bir PÇ'de ortalama 120 cal/g veya 500 J/g civarlarındadır [56].

Çimento bileşenlerinin su ile girdikleri reaksiyonlarda kimyasal olarak tam bir denge oluşamadan plastik özelliklerini kaybederek katılaştıkları için yüksek miktarda enerji içerirler ve bu durum ortama hidratasyon ısısı olarak yansır. Hidratasyon prosesinde bileşenler birbirinden ayrı olarak değerlendirilemez. Çimentonun bileşimi ile ilişkili olarak priz süresi, ısı yayılımı gibi değerlerde farklılıklar oluşmaktadır. Örneklendirilecek olursa sülfat iyonları kalsiyum CS'lerin hidratasyonunu hızlandırırken, kalsiyum alüminatların reaksiyonlarını yavaşlatmaktadır. Ancak hidratasyonun ilk birkaç gününde oluş hızına göre hızlıdan yavaşa tepkimeleri sıralayacak olursak C_3A, C_3S, C_4AF ve C_2S şeklinde olduğu görülür [52].

Hidratasyon ısısının yayılma sürecine bakıldığında ilk aşamada çimento taneleri su içerisinde kollaidal bir şekilde kalarak su almaya başlayacaktır. Bileşenlerden alüminat ve sülfatlar hidrate olacak ve yüksek hidratasyon ısısı ortama çıkararak etrenjit kristallerinin oluştuğu görülecektir. Akabinde serbest kalan kalsiyum ve hidroksit iyonları ile hidroliz oluşmaya başlamaktadır. Sülfatlı ortamda alüminatların çözünebilirliğinin düşümüne bağlı olarak açığa çıkan ısıda hızlı bir şekilde düşmektedir. İkinci aşamaya geçildiğinde ise artık ısı yayılımı daha dengeli bir hale gelmiştir. Hidrolizin devam etmesi ile birlikte iyon yoğunlukları kristalleşmeye yetecek değere ulaşarak, priz başlangıç noktasına ulaşılmaktadır. İkinci aşamanın tamamlanması ile başlayan üçüncü aşamada tekrar ısı açığa çıkışı artmaktadır. C_3S ile C-S-H kristalleşmesi başlamakta ve CH kristalleri yapı içerisinde görülebilmektedir. Ayrıca C_3A'da etrenjit oluşumu sürmektedir. Jel halindeki çimento tümüyle katılaşmaya başlamaktadır. Grafikte elde edilen tepe noktası, priz bitiş noktası olarak değerlendirilmektedir. Dördüncü aşamaya geçildiğinde artık taneler ile su arasında bir mesafe oluşmaktadır. Bunun sebebi C_3S taneleri üzerindeki C-S-H ve C_3A taneleri üzerindeki etrenjittir. Oluşan bu mesafe hidratasyonu yavaşlatmakta ve buna bağlı olarak da ısı açığa çıkma miktarı zamanla düşmektedir. Ortamdaki sülfatın tükenmesi ile artık C_3A'dan oluşan etrenjitin yerini monosülfatın aldığı görülebilir. Çimentonun erken dayanım kazanmadaki hızı bu aşamada ortaya çıkar. Son aşamada hidratasyon ve ısı açığa çıkma durumu oldukça yavaşlamaktadır. Bunun

sebebi, çimento taneleri arasındaki C-S-H tabakası giderek kalınlaşmış ve suyun, hidrate olmamış bölgenin iç kısımlarına girebilmesi ancak difüzyon yolu ile sağlanabilecek olmasıdır. Bunun yanında hidratasyon çok daha uzun bir periyotta devam edecektir [6].

Yapılan çalışmalarda, katkı yüzdelerinin oranlarına da bağlı olmak kaydıyla, bahsi geçen ana bileşenlerin farklı uygulama sürelerinde açığa çıkardıkları hidratasyon ısıları için kullanılan denklem aşağıda verilmiştir. Denklemde geçen "k" değerleri çimento hamurunun yaşı ile bağıntılı olduğu görülür.

$$Hidratasyon\ Isısı(\frac{cal}{g}) = k_1(\%\ C_3\ A) + k_2(\%\ C_3\ S) + k_3(\%\ C_4\ AF) + k_4(\%\ C_2\ S) \qquad (2.14)$$

Örnek verilecek olursa yapılan bir çalışmada hidratasyon ısısı ana bileşenlerde farklı süreler için karşılaştırıldığında aşağıda verilen Çizelge 2.7'deki değerlerin ortaya çıktığı görülmüştür [52].

Çizelge 2.7. Çimento ana bileşenlerinin hidratasyon ısıları.

Hidratasyon ısısı, (cal/g)	Ana Bileşen			
	C_3A	C_3S	C_4AF	C_2S
3 Gün	212	58	69	12
90 Gün	311	104	48	42
13 Yıl	324	122	102	59

Hidratasyon ısısının beton üretim prosesi içerisinde birçok pozitif ve negatif etkisinin olduğu bilinmektedir. Hava sıcaklığının yüksek olduğu ortamlarda betonda kıvam kayıpları görülmekte ve buna bağlı olarak da iç ısıl gerilmelere ve çatlamalara sebep olmaktadır. Bu durumun aksine hava sıcaklığı düşükse açığa çıkan bu ısı, kimyasal reaksiyonlara etki ederek priz ve dayanımın olması gereken sürelerde gerçekleşmesine yardımcı olur [6].

Geniş alanlarda beton dökümü işlemleri, daha küçük alanlardaki beton dökümlerine kıyasla daha seri bir şekilde gerçekleşebilmektedir. Bu durum beton yapısındaki sıcaklığı yükseltmektedir. Böylece beton dış yüzeyi ortam koşulları ile temas ederek soğurken, iç kısım sıcaklığını daha geç kaybetmektedir. Neticede iç gerilmeler ve büzülmeler meydana gelmektedir [52].

Hidratasyon tüm bu iç yapı özelliklerinin yanında bazı dış etkilerden de farklı tepkimeler geliştirebilmektedir. Bu noktada birkaç örnek verecek olursak, araştırmacılara göre 25 μm'den daha iri taneli çimentoların, üzerinden yıllar geçmesine karşın hidrate olmadığı

ve bu bağlamda çimento inceliğinin, hidratasyon üzerinde önemli bir etkisinin olduğu görülmektedir. Üretim aşamasında kullanılan kıvam suyunun ihtiyaçtan fazla kullanılması priz alma, dayanım kazanma özelliklerini ve sürelerini olumsuz yönde etkilemektedir. Artan veya düşen sıcaklıkların yanında çimento tazeliği gibi faktörler hidratasyon gelişim sürecini değiştirebilmektedir. Betonun priz alması sırasında görülebilecek bir diğer durum yalancı prizdir. Bunun sebebi, klinkerin uygun sıcaklığa inemeden alçı taşının ilave edilerek birlikte öğütülmesi esnasında kristal suyunu kaybedip normal alçıya dönüşmesidir. Çimento hamuru katılaşıyor ancak karıştırılınca yeniden plastik özelliğine dönebiliyorsa bunun yalancı priz olduğu söylenebilir ve teknik olarak herhangi bir mahsuru yoktur [6].

Çimento hamurunda tüm dünyada kabul görmekte olan vicat deney metodu uygulanması noktasında bir ortak görüş oluşmuştur. Çünkü priz başlangıç ve bitiş süreleri önemli ancak deney metodu ve deneyi yapan kişinin tecrübesine bağlı olarak göreceli değerler elde edilebilmektedir. Taze beton, priz başlangıcı ile işlenebilirliğini yitirir ve priz sonlanma süresini zamanında tamamlayarak dayanım kazanması gerekir. Bu konu hakkında genel kanı taze bir beton için priz en erken 45-60 dakika sonra başlamalı ve en geç 8-10 saat içerisinde sonlanmalıdır[6].

2.2. PUZOLANLAR

Dünyamızda açığa çıkan CO_2'nin %5'ini çimento sektörü meydana getirmektedir. Bu durum ciddi bir çevre sorununu ortaya çıkarmıştır. Günümüzde çevrenin korunması noktasında artan hassasiyet çimento sanayisini de farklı malzemeler kullanılarak yeni tip çimentolar üretmeye zorlamaktadır. Doğal puzolanlar daha çimento üretilmemişken bile bağlayıcı olarak kullanılmaktaydı. Çimento üretimindeki hızlı gelişim ile puzolanlar, bu prosese dahil olmuş ilaveten sanayi artığı olan yapay puzolanlarla birlikte katkılı çimento üretimi artış göstermiştir. Katkılı çimentolar Avrupa ülkelerinde geniş bir kullanım alanı bulmaktayken maalesef ülkemizde kullanım alanı oldukça düşüktür [62].

Çimento ve beton üretiminde puzolan kullanımı ile birçok avantaj sağlanabilmektedir. Bunlardan bazıları, çimento üretiminde öğütme ve ısı enerjisinde azalma, kolay işlenebilme, hidratasyon ısısındaki düşüş, oluşabilecek bir takım dış etkilere karşı kimyasal dayanım ve beton dayanımının özellikle ileri yaşlarda artış göstermesi sayılabilir [63]. Üretim prosesi içerisinde kullanılan puzolanlar ile çevreye verilen zarar azaldığı gibi daha ekonomik bir malzemenin üretimi de sağlanmış olmaktadır. Bunun yanında yine sanayi kollarından üretim sonrası ortaya çıkan atık malzemeler de değerlendirilmektedir. Söz konusu bu malzemelerin birkaç tanesini birlikte kullanmak suretiyle beton üzerindeki etkilerini daha iyi hale getirmek muhtemeldir [64].

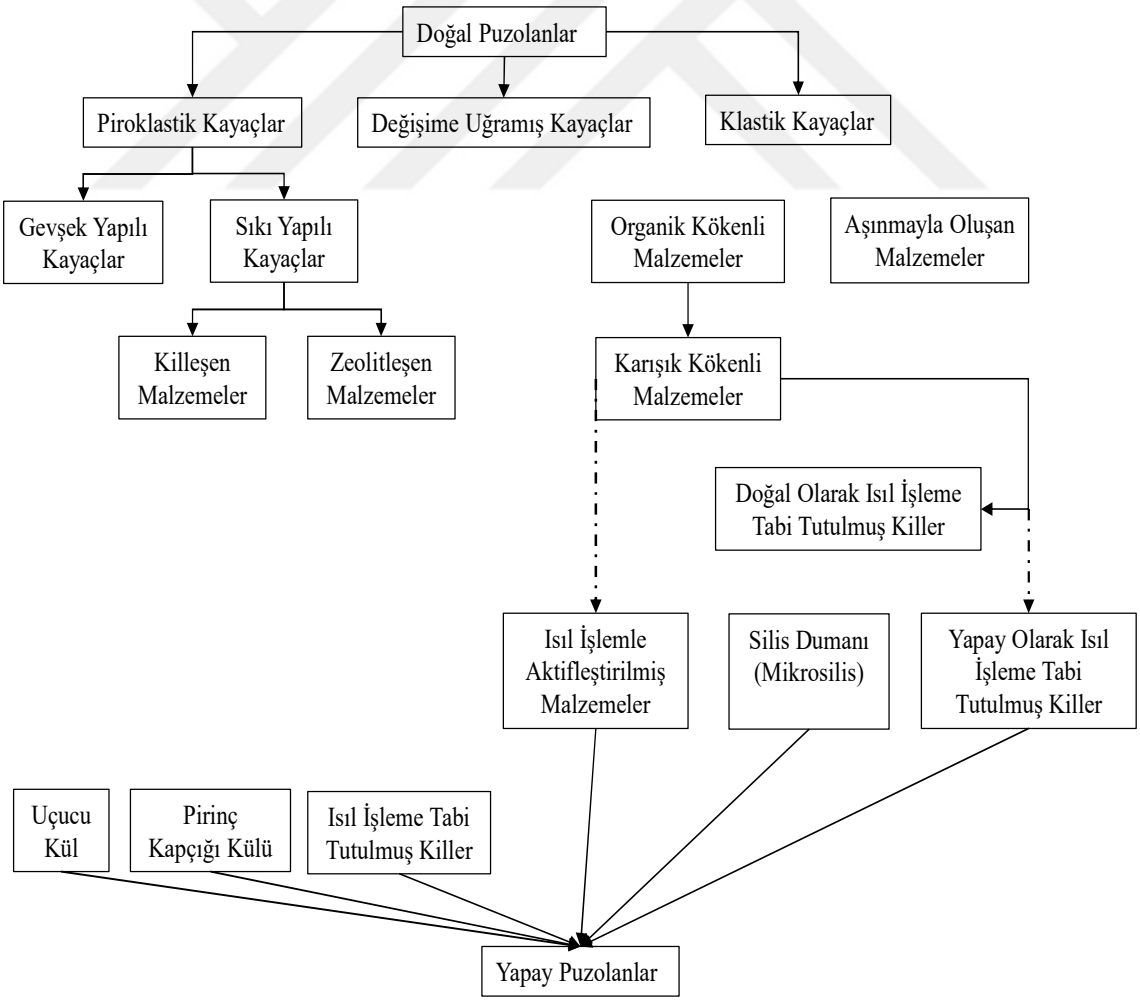
Puzolanları genel olarak tanımlayacak olursak kendi başlarına kullanıldığında herhangi bir bağlayıcılığı bulunmayan ancak öğütülerek ince hale getirildikten sonra nemli bir ortamda kireç ile birleştiğinde bağlayıcılık kazanabilen silisli ya da silisli alüminli doğal veya yapay inorganik malzemelerdir [65]. Puzolanik özellik diye ifade edilen kavram, söz konusu malzemenin su ile bir araya gelerek, CH ($Ca(OH)_2$) ile reaksiyonu sonucu, bağlayıcı özellikler kazandıracak olan hidratasyon ürünlerinin hangi boyutta oluşturduğu ile bağıntılıdır. Bugün birçok malzeme puzolan olarak, çimento ile ikame yoluyla kullanılmaktadır. Bu malzemeler temel yapısında reaktif SiO_2 ve Al_2O_3 bulundurmaktadır. Buna karşın tüm silis ve alüminli yapılar puzolan sınıfına girmez. Örneklendirecek olursak kuvars (SiO_2), mullit ($Si_3Al_4O_{12}$) ve sillimanit'in ($SiAl_2O_5$) puzolonik özelliği bulunmamaktadır [6].

2.2.1. Puzolanların Sınıflandırılması

Kaynakları bakımından puzolanları doğal ve yapay olmak üzere iki ana grupta incelemek mümkündür [62].

Doğal puzolanların neredeyse tamamı volkanik aktivitesi yüksek olan bölgelerde jeolojik bakımdan ise yakın devirlerde oluştuğu görülmektedir. Örneklendirecek olursak pomza, diotomit, zeolit, volkanik tüfler ve küller sayılabilir [6] Yapay puzolanlar ise farklı endüstri kollarının atık malzemeleri olan uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve silis dumanı olarak örneklendirilebilir [62]. Bunun yanında bir takım doğal malzemeler ısıl işlemden geçirilmesi ile puzolan elde edilir ve yapay puzolanlar katagorisine dahil edilirler [6].

Puzolanların sınıflandırılması noktasında uzmanlar tarafından birçok görüş ortaya atılmasına rağmen en bilinen ve kabul görmüşü F. Massazza'nın oluşturmuş olduğu ve puzolanların kökenini temel alan sınıflandırmadır. Söz konusu bu sınıflandırma Şekil 2.7'de sunulmuştur [66].



Şekil 2.7. Puzolanların sınıflandırılması (Massazza'ya göre)

Bu sınıflandırmada doğal puzolanlar 3 grup altında incelenmiştir. Gruplardan ilki olan piroklastik, mağmanın eriyik biçiminde yeryüzüne çıkması ve ani soğuması ile şeklini almaktadır. Bu ani soğuma sayesinde içerisinde hava tanecikleri bulunan cama benzer bir yapı meydana gelmektedir [6].

Tabloda değişime uğramış kayaçlar olarak ifade edilen ikinci grup fazla miktarda silis içeren malzemelerden oluşmaktadır. Bu tür puzolanlar su içeriğine erimiş halde bulunan oksitlerin ayrışması ve böylece kimyasal değişime uğraması ile oluşurlar. Genellikle açık renkli kayaların durgun sularda değişik kökenli materyallerle birlikte çökmesiyle meydana gelerek şekillenirler. Çoğunlukla yapısında kil ile karışıktır ve bu durum puzolonik aktiviteyi düşürür [24].

Doğal puzolanların son grubu klastik olarak tanımlanan kısımdır. Kil ve diatom toprakları bu kısıma dahildir. Kilin puzolonik aktivitesinin düşük olması PÇ'de ikame edilmesinin önüne geçmektedir. Ancak uygun sıcaklıkta kalsinasyon yapılırsa kilin bu özelliğinde fark edilir bir yükselme olduğu görülmektedir [24].

Yapay puzolanlar ise uçucu kül, pirinç kabuğu külü, ısıl işleme tabi tutulmuş killer, ısıl işlemle aktifleştirilmiş malzemeler, silis dumanı (mikrosilis), yapay olarak ısıl işleme tabi tutulmuş killer olarak sınıflandırılmıştır [6].

2.2.2. Puzolanların Aktivitesi

Puzolonik aktivite, puzolonik olarak tanımladığımız malzemelerin söndürülmüş kireç ve su ile hangi oranda reaksiyona girebildiği ve bunun sonunda hangi oranda ve hızda bağlayıcılık sağlayabildiğini tanımlayan bir kavramdır [29]. Burada ifade edilmek istenen değer; CH ($Ca(OH)_2$), reaksiyon hızı, bağlanma miktarları, puzolanın yapısı, aktif fazlarının kalite ve miktarı ile ilişkilidir. Puzolonik aktiviteyi açıklayıcı bir model geliştirilememesinin sebebi puzolanların homojen olmayan yapısı ve hidratasyon sürecinin karmaşıklığı olarak değerlendirilebilir. Bu bağlamda puzolanların genel davranışları göz önüne alınarak bazı kanılara varılabilir. Bunlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur [6].

- Puzolanın, temelde özgül yüzey alanı kısa periyottaki aktiviteyi, buna karşılık kimyasal ve mineralojik bileşimi uzun dönemdeki aktiviteyi etkilemektedir.
- Farklı özellikleri değişmemek kaydı ile puzolanın bağladığı CH ($Ca(OH)_2$) miktarı ne kadar fazla ise puzolan yapısındaki aktif madde miktarı da o kadar fazladır.

- Puzolanın aktif fazlarının yapısındaki SiO_2 miktarı puzolanın bağladığı CH ($Ca(OH)_2$) miktarı ile alakalıdır.
- Standartlarda belirlenen çerçevede üretilen yapıda kireç/puzolan oranı yükseltilirse CH ($Ca(OH)_2$) bağlanma miktarı da yükselecektir.
- Yine bu tip puzolan-kireç karışımlarında bağlanan kireç miktarının arttırılması isteniyorsa ortamda su miktarı arttırılmalıdır.
- Zeolitik puzolanlar, camsı puzolanlara kıyasla ağırlıkla daha aktif durumdadır.
- Puzolanların özelliğine göre değişim gösterebilen camsı fazlar farklı miktarda kireç bağlayabilme özelliğine sahiptirler.

Bir puzolonik malzemeden yeteri miktarda aktivite elde edilebilmesi için yeterince ince ve amorf bir yapıda olması, ayrıca silis+alumin+demir oksit değerlerinin yeterli olması gerekmektedir [29]. Her ne kadar ilk etapta doğal puzolanların sahip olduğu özgül yüzey alanı dayanım kazanmada önemli bir yere sahipse de ilerleyen periyotlarda Al_2O_3+SiO_2 artmasının ileri sürelerdeki dayanımı artıracağı düşüncesi Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliğinin yapmış olduğu bir çalışmada kanıtlanmıştır. Ayrıca çalışmada Fe_2O_3 konsantrasyonun %8'in üzerinde olmasının doğal puzolanlarda aktiviteyi olumsuz yönde etkilediği belirtilmiştir [66].

2.2.3. Puzolonik Reaksiyon ve Reaksiyon Ürünleri

Puzolonik reaksiyon yeterli inceliğe getirilmiş puzolanların nemli ortamda hidroksit ile reaksiyonu olarak tanımlanabilir. CH ile reaksiyona giren bir puzolanın vereceği tepkimelerde camsı bileşik oranı ve incelik gibi özelliklerinin yanı sıra ortam ısısı ve yapısına dahil edilen katkı maddeleri gibi dış faktörlerde sonucu etkilemektedir [24].

Aşağıda doğal puzolan ile kirecin tepkimesi sonucu genel olarak kabul görmekte olan reaksiyon ürünleri sunulmuştur [6].

- C-S-H formunda kalsiyum silikat hidrat,
- $C_4 ASH_x$ formunda kalsiyum alüminat hidrat, (X, 9-13 arasında değişken)
- Hidrate olmuş gehlenit, C_2ASH_8
- Kalsiyum karboalüminat, $C_3A.CaCO_3H_{12}$
- Etrenjit, $C_3A.3CaSO_4.H_{32}$
- Kalsiyum alüminat monosülfat, $C_4A.CaSO_4.H_{12}$

Ancak söz konusu bu reaksiyon ürünlerinin tamamı her zaman bulunmayabilir. Bulunabilmesi; hidratasyon esnasındaki çevre şartları, puzolanların kimyasal ve mineralojik özellikleri, kirecin CH'ı kullanabilmesi ve hidratasyon reaksiyonunun derecesine bağlı olarak değişim göstermektedir [24], [66].

2.2.4. Çalışmada Kullanılan Puzolanlar ile İlgili Genel Bilgi

Çalışmada kullanılmış olan pomza ve diatomit ile ilgili bazı temel bilgiler aşağıda sunulmuştur.

2.2.4.1. Pomza

Pomza doğal puzolonik bir malzemedir. Amerika Birleşik Devletleri, İtalya ve Türkiye dünya pomza rezervinin en yüksek olduğu ülkelerdir. Ülkemizdeki pomza oranı toplam rezervin %15'i civarındadır. Bu rezervin de büyük çoğunluğu Doğu Anadolu Bölgesinin volkanik alanlarında, Kayseri, Nevşehir ve Isparta'da bulunmaktadır. Bu anlamda azımsanmayacak miktarda sahip olduğumuz pomza üzerine araştırmaların genişletilmesi ve özelliklerinin ortaya koyulması ülke ekonomisine katkı sağlayacaktır [12], [67].

En genel tanımı ile pomza, ülkemizde gün geçtikçe kullanımı artmakta olan volkanik kökenli doğal bir puzolandır. Pomza volkanik patlamalar esnasında çok ani bir şekilde soğur ve yapısındaki gazların hızla uzaklaşması ile oldukça gözenekli şekilde oluşumunu tamamlayan, silis bakımından zengin volkanik bir kayaçtır. Pomza üzerine son yıllarda yoğun olarak çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan bazıları; çimento yapısında puzolan olarak, betonun işlenebilme özelliklerini iyileştirmek, hafif beton eldesi ve betonda agrega olarak kullanımı şeklinde sıralanabilir [11], [68]–[70].

Gaz içeriğine bağlı olarak püskürme şiddeti değişirken, bu olayın neticesi ile çok geniş bir alana adeta bir köpük gibi ince veya kaba taneli olarak yayılırlar. Pomza cam olarak kabul edilir. Bunun sebebi bir kristal yapıya sahip olmamasıdır [71].

Doğada asidik ve bazik olarak iki tipte bulunmakla birlikte görünüm bakımından beyazdan griye ve kırmızıdan siyaha farklı renklerde rastlanabilmektedir. Mohs cetveline göre 5-6 sertlik derecesine sahip ve yoğunluğu 0,5-2 g/cm^3 arasındadır [72], [73]. Gözeneklilik bakımından mikro düzeyde küçük boyutlardan, gözle görülebilecek boyutlarda gözeneklere sahip olabilirler. Ancak burada en önemli özelliklerden bir tanesi gözeneklerin birbirinden camsı bir zarla ayrılmasıdır. Pomza %75-80 civarında boşluk oranına ve %50'den fazla su emme kabiliyetine sahiptir. Malzemenin bu şekilde boşluklu

yapıda olması ısı iletkenliğinin oldukça düşmesini sağlamaktadır [12]. Ancak bu yüksek gözeneklilik pomzanın ham haldeki dayanımını düşürmektedir. Ama bu durumda bile taşıyıcı duvarlarda tercih edilen taşlarda aranan mukavemete uygundur [74]. En büyük avantajı düşük yoğunluğu sayesinde, elde edilen hafif betonlar için binanın sabit ağırlığını düşürmek, böylece temel ebatlarını küçültmek ve ayrıca ısı ve ses yalıtımı sağlamaktır [12].

Pomzanın kullanım alanlarına baktığımızda dünyada ve ülkemizde en çok inşaat sektöründe kullanıldığını görmekteyiz. Bunun dışında kimya, elektronik, tarım, tekstil, metal, cam ve plastik alanlarında da tercih edilen bir malzemedir. İnşaat sektörü boyutunda kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır [12].

- Hafif inşaat elemanları üretimi
- Prefabrik eleman üretimi
- İzolasyon sağlamak için dolgu malzemesi
- Hafif sıva, harç ve beton üretimi
- Dekoratif amaçlı uygulamalar [12]

Yapısında yüksek miktarda silisyum, alüminyum, demir, kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum içeriği bulunduran pomzanın, beton teknolojisinde kullanılması sektöre çok büyük avantajlar getirecektir [73], [74].

2.2.4.2. Diatomit

Diatomit yada kizelgur olarak bilinen yapı, ökaryotik, tek hücreli su yosunlarının zamanla fosilleşmesi ile bunların silisli kısımlarından meydana gelmiş organik ve sedimenter bir çökeltidir. Aynı zamanda biyolojik kökenli tek doğal mineraldir. Diatomit oluşumunu tamamlayabilmesi için silisli kabuk içeren yapılar bir araya gelerek çökelmesi gerekir [75]. Genel olarak 50-100 μm boyutlarında olan mikroskobik su yosunları yüksek oranda silis içerir ve yıldız, çubuk, silindir gibi çok farklı şekillerde görülebilir. İleri düzeyde görüntüleme yöntemleri ile incelendiğinde iç kısımları boş, delikli bir yüzey yapısına sahiptir. Bu yapıları sebebi ile oldukça hafiftirler [76]. Kuru özgül ağırlığı 0,15-0,40 g/cm^3 aralığındadır. Mohs ölçeğine göre sertliği 4,5-6 arasında değişim göstermektedir. Boşluk oranı yaklaşık %80-85 arasında değişen, gevşek bir yapıya sahiptir ve ele alındığında una benzer bir şekilde dağılım göstermektedir. Yüksek su emme kabiliyeti sayesinde kendi ağırlığının üç katı kadar su emebilir. Doğada renk bakımından beyazdan griye giden bir renk skalası içerisinde görülebilirken yapısında bulunan elementlere göre

siyaha kadar farklı renklerde de bulunması mümkündür [24], [77].

Diatomit kimyasal etkilere karşı oldukça dayanıklıdır. Hatta hidroflorik asit dışında çoğu asitten etkilenmemektedir. Öne çıkan bir diğer özelliği elektrik, ısı ve sesi iyi iletmemesidir. Bu yapısıyla tercih edilen bir malzeme olmasının sebebi porozite, düşük birim hacim ağırlığı, elastik davranışı, izolasyon ve mukavemet özellikleridir [76].

Diatomitin kimyasal yapısına genel olarak baktığımızda net bir standart oluşturulamamasına rağmen %70-90 arasında SiO_2'den oluşmaktadır. Diatomitin ticari olarak kullanılabilmesi için SiO_2 %85 değerinin altına düşmemelidir. Bunun dışında en çok %5 Al_2O_3, %1,5 Fe_2O_3, %1 CaO, %0,5 MgO, %1 alkali oksit içermelidir. Basınç dayanımı değerleri de 3-18 kgf / cm^2 aralığındadır [24]. Türkiye'deki mevcut 13 değişik diatomit yatağında yapılan incelemelerde kimyasal açıdan ana bileşenlerin üst, alt ve ticari değer açısından sınır değerleri Çizelge 2.8'de sunulmuştur [75].

Çizelge 2.8. Türkiye diatomitlerinin min/max kimyasal değerleri ve bileşim sınır değerleri.

Kimyasal	%min	%max	%Sınır Değeri
SiO_2	65,42	87,48	En az 85
Al_2O_3	0,81	3,42	En çok 5
Fe_2O_3	0,64	2,48	En çok 1,5
CaO	0,71	9,37	En çok 1
MgO	0,39	7,20	En çok 0,5
A.K.	3,54	13,42	
Alkali Oksitler			En çok 1
Kızdırma Kaybı			En çok 6

Doğal bir puzolan olan diatomit binlerce yıldır, söndürülmüş kireç ile bir araya getirilerek, su altında da dayanım kazanmaya devam etmekte olan beton yapımında kullanılmıştır. Çimentonun keşfinden sonra da mineral malzeme olarak ikame edilerek kullanılmaya devam etmiştir. Genel olarak puzolanların, gerek beton özelliklerine kattığı olumlu etki gerekse ekonomik ve ekolojik sebepler nedeniyle beton sanayisinde önemi gün geçtikçe artmaktadır [78].

Dünyanın hemen hemen her yerinde diatomit yataklarına rastlanılmaktadır. Özellikle rezerv bakımından en zengin ülke Amerika Birleşik Devletleridir [76]. Bu sebepten en fazla tüketimde Amerika'da görülmektedir. Avrupa'da ise diatomit tüketiminde Hollanda, Almanya ve İngiltere takip etmektedir. Bunun yanında Kanada ve Avustralya

da diatomit kullanımı artmaktadır. Son zamanlarda Ortadoğu ve Arap ülkelerinde kullanımı artmaya devam etmektedir. [79].

Amerika Jeolojik Araştırma Kurumunun 2010 yılı verilerini baz alarak yapmış olduğu bir çalışmada, üretim açısından Amerika %30, Çin %25, Danimarka %12, Meksika %7, Japonya %6, Bağımsız Devletler Topluluğu %4, Fransa %4, İspanya %3, Türkiye %2, Arjantin %2, İzlanda %1, İtalya %1 ve diğer ülkeler %3 oranında diatomit üretimi yaptığı tespit edilmiştir. Ülkemizde ise Ankara, Afyon, Kayseri, Balıkesir, Bursa, Çanakkale, Eskişehir, Kütahya, Nevşehir, Van önemli bazı diatomit merkezleri olarak bilinmektedir [79].

Diatomitin birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır.

- Filtrasyon işlemlerinde filtre yardımcı malzemesi olarak şeker üretiminde, meyve suyu vd. içeçeklerin üretiminde, yağların süzülmesi işlemlerinde, su filtrasyonu ve temizlenmesinde, ilaç sanayisinde;
- Katkı maddesi olarak boya, diş macunu, lastik, plastik, ilaç, kozmetik, kâğıt, cila, temizlik maddesi gibi ürünlerin elde edilmesinde;
- Dolgu malzemesi olarak;
- Silis kaynağı şeklinde kimyasal maddelerin hazırlanmasında ve katalizör şeklinde taşıyıcı olarak kimyasal reaksiyonlarda;
- Isı, ses ve elektrik iletkenliğinin düşüklüğü sebebiyle izolasyon malzemesi üretiminde;
- Hafif yapı elemanları imalatında;
- Aşındırıcı ve yüzey arındırıcı olarak belirtilebilir [75].

2.2.5. Uygulanan İleri Görüş Teknikleri Hakkında Literatür Bilgisi

2.2.5.1. X- Işınları Kırınımı Tekniği

Wilhelm Conrad Röntgen'in 1985 yılında bulduğu XRD, çalışma prensibi olarak, doğru çizgi yapısında dağılarak hareket eder ve görünmezler. Aynı zamanda manyetik alanlar, hareketlerine zarar vermez. Elektromanyetik spektrum skalasında gama ve mor ötesi ışınları arasındaki bölgede bulunurlar. Elekronlar ışık hızıyla hareket eder ve çok küçük yavaşlama süresi ile hareket ettiğinden enerjileri oldukça yüksektir [80].

Herhangi bir malzemenin kristal muhteviyatının ve iç yapısının biçim, şekil ve yapı özelliklerinin saptanmasında XRD yöntemi kullanılır. Bu analiz sayesinde numuneler

üzerinde işleme başlanmasından son haline gelinceye kadar tüm aşamalar incelenebilmekte ve istenen yapının oluşumunu bozan durumlarda müdahale edilerek, ürünün elde edilebilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. XRD yönteminde, sadece bir kristal türünü belirleyen atomik sıralamalarla tanımlanan profiller yardımıyla belirleme işlemleri sonuçlandırılmaktadır [33].

2.2.5.2. Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi Tekniği

Kızılötesi (IR) absorbsiyon spektroskopisi bir çeşit titreşim spektroskopisidir. IR ışınları organik ve inorganik molüküllerin titreşim hareketleri tarafından emilmektedir. FT-IR spektroskopisinde ışımanın şiddeti zaman ile bağıntılı bir fonksiyon olarak alınır. Bununla birlikte her dalga boyuna ayrı ayrı şekilde tarama yapılmaksızın hızlı ve yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilir. Bu yöntem sayesinde, moleküler bağların karakterizasyonu, katı, sıvı, gaz veya çözelti şeklindeki numunenin yapısındaki elementlerin tespiti, elde bulunan iki bileşiğin aynı olup olmadığı gibi özelliklerin belirlenmesi işlemi yapılır [81]. Organik maddeler için 2000 cm^{-1}'den sonraki kısımlar daha ayrıntılı olmasından dolayı parmak izi bölgesi olarak tanımlanmakta ve iki kat büyütülerek çekilmektedir. Dolayısı ile numune hakkında daha spesifik bilgiler elde edilmektedir [82].

FT-IR tekniğinde bağlar arasında gerçekleşen titreşim hareketlerinin sağlanabilmesi için gerekli enerji infrared ışınlarında bulunan elektromanyetik enerjiden karşılanmaktadır. Bunun sonucunda elde edilen spektrum molekül yapısındaki grupların belirlenmesini sağlamaktadır. Bu bölümde analizi yapılan her bir bileşik piklerle tanımlanmakta ve dalga numarası ile ifade edilmektedir. Söz konusu pikler iç yapılarına ve şekillerine göre değerlendirilirler [83]. Yapılarına göre kuvvetli, orta ve zayıf pikler olarak, şekillerine göre de geniş, orta ve dar pikler olarak sınıflandırılırlar. Malzeme tipinin belirlenmesinde piklerin konumu, yapısı ve şekli değerlendirilerek karar verilir. Piklerden elde edilen boy ve alan değerlendirmesi ile miktar tespiti yapılmış olur [33].

İnfrared spektroskopisi (IR) teknolojisi moleküllerin bağ yapılarını görebilmek için bileşenlerin ışınları soğurması üzerine kurulmuş bir düzendir. Oldukça ekonomik ve seri olarak yapılabildiği için araştırmalarda tercih sebebi olmaktadır. Bu özelliği kazanmasının başlıca iki nedeni vardır. Bunlardan birincisi kristal kafeslerin tanımlanması işlemlerinde fiziksel değerlerin kaynağı olmasıdır. İkincisi ise çalışmalarda

kullanılan malzemelerin saf ölçülebilir bağlantılarının ortaya çıkarılması olarak sıralanabilir [84], [85].

İnfrared ile çalışma prensibi gereği, oluşan frekanslarla, kimyasal olarak birbiri ile bağlı bileşiklerin titreşimleri karşılaştığında sonuca ulaşılmaktadır. Söz konusu bu dalgaların numuneyi etkilemeden önceki (I_0) ve sonrasındaki (I) değerleri tespit edilmektedir. Bunun sonucunda elde edilen I/I_0 diyağramı sayesinde infrared spektrumunu çizilebilmektedir [33].

Malzemeyi inceleyebilmek için aydınlatma yapılması gerekir. Bunun için monokromatik kızılötesi ışın bandı kullanılır. Söz konusu bu ışınların bir kısmı bünyede absorbe edilir. Bunun nedeni molüküllerin titreşimidir. Absorbe ile dalga boyu arasında oluşan grafik, malzemenin tanımlanmasında kullanılır. Bu tanımlamalar için genellikle 2500-25000 nm arasındaki kızılötesi dalga boyu ışınları tercih edilmektedir. Bahsi geçen bu aralık infrared bölgesi olarak isimlendirilmektedir.

Bu teknolojide çoğunlukla dalga sayıları ile işlem yapılmaktadır. Formülasyonu ise şu $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (cm^{-1}) şekildedir. Bu doğrultuda dalga boyu aralığı;

$$\bar{v} = \frac{1}{2500}.10^{-7} = 4000\ cm^{-1}$$

$$\bar{v} = \frac{1}{25000}.10^{-7} = 400\ cm^{-1}$$

olarak tanımlanır. 400 cm^{-1} daha düşük değerlerdeki ışınlar rotasyon performans düzeyinde bulunduğu için havadaki molüküller tarafından kolayca emilmektedir [84], [85].

Çimento, katkılı çimento ve puzolanlar üzerinde yapılan çalışmalarda tanecik yüzeylerindeki molekül takımlarını belirlemek için spektrum üzerinde 4 tane ana band bölgesi üzerinden değerlendirme yapılır. Bu bölgelerin içeriğinde S, C ve OH titreşim ve deformasyon bağlarında gerçekleşen titreşim miktarları yer almaktadır. Moleküler analizler, FT-IR tekniği kullanılarak tanecik yüzeylerindeki molekül gruplarını tanımlamak için kullanılabilir. Bu amaçla yapılan çimento, katkılı çimento ve puzolanlarla ilgili çalışmalarda infrared spektrumu başlıca 4 geniş band bölgesinde değerlendirilebilir [86]. Bu bölgelerde oluşan farklar bölgeler halinde değerlendirmeye alınmaktadır.

Analizler yapılırken kullanılan bölgelerden ilki 400-1100 cm^{-1} bölgesidir. Bu aralıkta (Si-O ve Si-O-Si) ve Al (Al-O, Al-O-Al) titreşim dalgaları görülmektedir. Çimentonun ana bileşenlerinden olan CS'ler 930, 1000 ve 1010 cm^{-1} dalga sayılarında yoğunlaşırken, kalsiyum ve karbon titreşimleri 2920-2930 cm^{-1} ve 2850-2855 cm^{-1} aralığın da yoğunlaşmaktadır. Tüm çimento çeşitlerinde CS titreşimleri görülmesinin yanında referans çimentolarda bu titreşim aralığı 1000-1010 cm^{-1} dir [86], [87].

İkinci bölge olarak tanımlanan kısım S (kükürt) bölgesidir. Kükürt titreşim dalgaları üç kısımda S-O bağı şeklinde görülür. Bunlar 1100-1300, 1620-1685 ve 3100-3600 cm^{-1} titreşim dalga bölgeleridir. Bu bağların oluşma sebebi çimento yapısındaki alçı taşıdır [86], [88].

Spektrumdaki üçüncü kısım ise 700-1500 cm^{-1} bölgesidir. C (C-O) titreşim bağlarını içerir. Ancak çimentonun karbonasyonu olayının bir sonucu olarak görülen ikinci bağ alanı da 2500-3000 cm^{-1} dalga boyu aralığındadır [84], [88], [89].

Dördüncü bölgede ise su molekülleri mevcuttur. Burada görülen (O-H) titreşim ve deformasyon bağları 3400-3450, 1620-1650 cm^{-1} dalga sayılarında yer almaktadır. Bu katkısız çimento harçlarında daha düşük, PÇ harçlarında daha yüksektir. Bu durum katkısız çimento harçlarında susuz bileşiklerin varlığını gösterirken PÇ harçlarında daha az susuz bileşikleri ifade etmektedir. Hidratasyona tabi tutulmuş çimentoların portlandit ve tobermorite dalga sayıları ise 3650 ve 3630 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir [87]–[89]. Söz konusu bu dalga sayıları ile elde edilen bilgiler ışığında moleküler bağlar hakkında detaylı değerlendirme yapılabilmektedir.

2.2.5.3. Simultane Termal Analiz Tekniği

Simultane termal analiz (STA), bir numune üzerinde aynı anda iki veya daha fazla termal analiz tekniğinin uygulanması sonucu elde edilen sonuçlara dayalı bir yöntemdir. Analizler TG, DTA ve DSC (fark taramalı kalorimetri) yöntemleri kullanılarak yapılabilmektedir [6].

Bilimsel çalışmalarda yıllardır fark esaslı termal analiz yöntemi ile kil mineralleri, karbonat, sülfat ve diatomit gibi minerallerin tanımlanması sağlanmaktadır. Bu yöntemle çimentonun ana bileşenlerinin hidratasyonu sırasında farklı sıcaklık periyotlarında gelişen dönüşümleri gözlemlenebilmektedir. Burada zamanın bir fonksiyonu olarak reaktif ve reaktif olmayan numunelerin ısı farkı, numunelerdeki ısı akışı ve sıcaklık aralıklarında tepkileri hakkında detaylı bilgi elde edilmektedir. Sıcaklık artışının bir

sonucu olarak gazların ayrılması veya absorbe edilmesi sebebiyle yoğunlaşan faz oluşmakta ve böylece ağırlık kaybının tespiti de termal gravimetri ile anlaşılabilmektedir [84].

TGA; belirlenmiş bir miktar örnek numunenin yine belirlenmiş sıcaklıklara kadar ısıtıldığında numunede meydana gelecek ağırlık kayıplarını ve bu esnada oluşacak faz bozulmalarının görebileceği bir ısıl analiz şeklidir. Bu yöntem sertleşmiş durumdaki çimento yapılarında CH'ın tespitinde kullanıldığı sıkça görülmektedir [6]. Analizde ana mantık uygulanan yüksek sıcaklık boyunca ağırlıktaki azalma olduğundan, numuneyi oluşturan bileşim, uygulanan sıcaklık, uygulama hızı, uygulamada kullanılan gazın cinsi ile sonuçlarda değişiklik göstermesi beklenmektedir. Ayrıca serbest halde bulunan suyun buharlaşması ile de kütlede bir eksilme görülmektedir. Böylece elde edilen veriler malzemenin kimyasal yapısı hakkında bilgi vermektedir. İlk etapta oda sıcaklığında olan numune 100°C'ye çıkarılır. Hidratasyon ürünlerinin yapısındaki su 100°C ile 400°C aralığındayken başta C-S-H jelinde ve alümine hidratlarda kalan su yapıdan ayrılır. Katı durumda bulunan CaOH 400°C ile 500°C aralığında CaO ve su buharı şeklinde ayrışır ve ağırlık farkı böylece oluşmuş olur. İşlem başlangıcındaki CH miktarı burada ortaya çıkan miktar noktasında değerlendirilir. Sıcaklık 500°C üzerine geldiğinde bir miktar su ilavesi yapılmakta fakat yine de su kaybı oluşmaktadır. Bunun sebebi hidratasyon ürünleridir. Karbonatlı yapının CO_2'yi kaybetmesi ile 800°C düzeylerinde işlem tamamlanmış olur. Burada belirlenen CaOH düzeyi TGA hidratasyon derecesinin bir sonucudur. İşlemler sırasında gerçekleşen puzolonik reaksiyonların sonucu olarak hidroksitin eksilmesi durumu puzolanların reaktivitesi olarak görülebilir [89].

PÇ'de gelişen ana reaksiyonlar ile mineral ve kimyasal ikameli çimento harçlarında meydana gelen tepkimelerin, STA tekniği kullanılarak yapılan analizlerinde farklı sıcaklık aralıklarında oluştuğu görülmektedir [52].

Özetlendiğinde aşağıdaki sıra şeklinde ifade edilebilir.

- 0°C ve 100°C aralığında gözeneklerde oluşan kimyasal ve fiziksel suyun dehidratasyonunun oluşumu (Endotermik),
- 100°C ve 450°C aralığında etrenjit, C-S-H, alüminasilikat, alüminat ve diğer hidratların dehidratasyonunun gözlemlenmesi (Endotermik),
- 450°C ve 580°C arasında: CH ($Ca(OH)_2$)'in dehidroksilasyonu (Endotermik),
- 750°C ile 825°C arasında $CaCO_3$'ın dekarbonasyonu (Ekzotermik) [6].

2.2.5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Tekniği

SEM cihazları insan gözünün göremeyeceği kadar küçük ayrıntıları, belirli yöntemlerle görüntü iletimini oluşturan ışık hatlarını mercekler yardımıyla değiştirip görülebilmesine imkan vermek için geliştirilmiş optik bir cihazdır. Başlangıçta sadece mercekler yardımıyla yapılan bu işlemler elektroniğin gelişimi ile hem optik hem de elektroniği içinde barındıran komplike bir sistem olarak gelişimini devam ettirmektedir. Böylece daha fazla büyütme oranı ve numune üzerinde işlem yapabilme gibi kolaylıklar elde edilmiştir [90].

Elektron mikroskobunun çalışma prensibi elektronların yüksek voltaja tabi tutularak hızlandırılması ve numune üzerine odaklanan bu elektron demeti ile numunenin yüzeyinin taranarak numune ve elektron atomları arasındaki etkileşimin algılayıcı sensörlerle toplanarak sinyal güçlendiricilere sevk edilmesi ve akabinde katot ışınları tüpü ekranına veya dijital sinyallere çevrilerek monitöre ulaşması şeklinde tarif edilebilir. SEM cihazının odak derinliğinde, ayırım gücünde ve görüntü analizindeki üstünlükleri nedeniyle gün geçtikçe kullanım alanı artmaktadır [90].

Elektron mikroskopları üç ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar optik kolon, numune yerleştirilmesi için bir yuva ve görüntüleme sistemi bulunan kısımlardır. Optik kolon bölümünde elektron tabancası ismi verilen ve elektron demetinin oluşmasını sağlayan yapı, anot plakası olarak bilinen elektronlara yüksek gerilim uygulayıp hız kazandırarak numuneye gönderen alan, ince elektron demeti oluşumunu sağlayabilmek için yoğunlaştırıcı mercekler ve oluşan ışın demetini numunede odaklayan objektif merceği bulunur. Bu mercek ile bağlantılı çeşitli çaplardaki aparatlar, taramanın sağlanabilmesi için tarama bobinleri bulunmaktadır. Bu işlemler sırasında optik kolon 10^{-4} Pa vakum kuvvetiyle tutulmaktadır. Bir diğer kısımda görüntü sisteminin bulunduğu bölümdür. Burada elde edilen etkileşim sonrası oluşan elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, sinyal çoğaltıcıları ile elektron demetini görüntü ekranı ile uygun olarak çalışmasını sağlayan manyetik bobinler yer almaktadır [55].

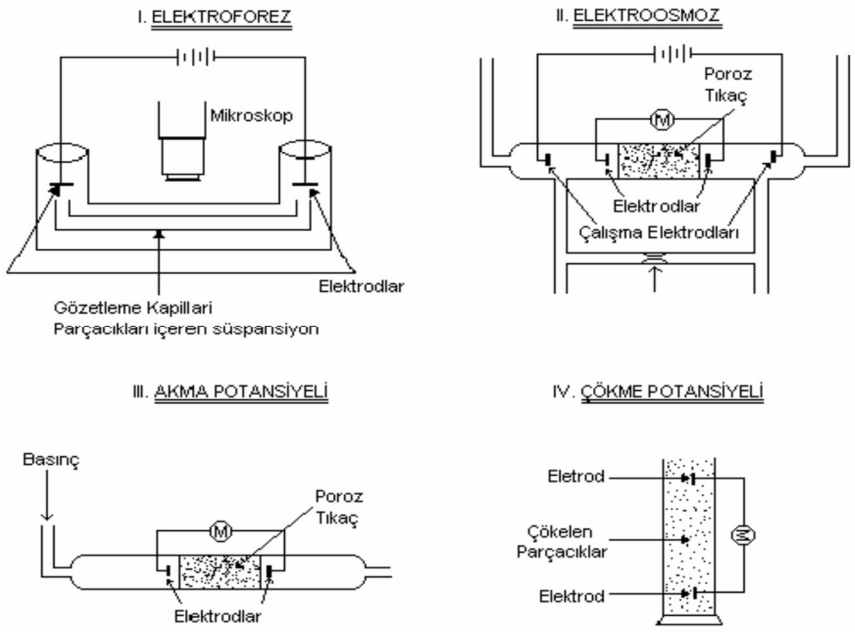
2.2.5.5. Zeta Potansiyel Ölçümü

Z.P kavramı taneciklerin arasındaki çekim kuvveti (koagülasyon) ve itme kuvveti (dispersiyon) gibi olaylar hakkında bilgi elde edilmesini sağlamaktadır. Bu teknikte ana felsefe su içerisinde bulunan taneciğin belli bir yük kazanması ve akabinde yine su içerisindeki zıt yüklü iyonları kendisine çekmesidir. Böylece tanecik yüzeyinde güçlü bir

bağ yüzeyi elde edilerek genişlemiş bir yüzey meydana gelmektedir. Tane üzerinde iyonların çekilmesi suretiyle oluşmuş bu yapı kondansatörün tabaklarına benzerlik gösterdiği için bu yapı elektriksel çift tabaka olarak isimlendirilmiştir [91].

Elektrik akımı ile yüklenmiş olan tanecik ve çekim alanında bulunan iyonların kayma sınırına kadar olan kısmı, sanki tek bir parçaymış gibi davranırlar. Kayma yüzeyi sınırı, yayılmış olan tabaka içerisinde yer alan bir sınırdır. Söz konusu bu kayma yüzeyi içerisinde ölçülen potansiyel, Z.P olarak tanımlanır. Yapılan ölçüm hem taneciğin yüzey yapısından hem de içerisinde süspansiyon şeklinde bulunduğu sıvının cinsine göre değişiklik göstermektedir [92]–[97].

Z.P ölçümünü dört ana teknik yardımı ile yapmak mümkündür. Bu teknikler Elektroforez, Elektroosmoz, Akma potansiyeli ve Çökme potansiyeli olarak sıralanabilir [91]. Söz konusu teknikler aşağıda Şekil 2.8'da verilmiştir [93].



Şekil 2.8. Zeta potansiyel ölçümlerinde kullanılan dört ana teknik

Elektroforez: Bu teknikte süspansiyon içerisinde asılı haldeki yüklü taneciklere sistem tarafından bir elektrik alanı uygulanır ve hareketsiz durumdaki sıvı içerisinde tanecikler hareket eder. Burada elektrik alan şiddeti bilinen ortamda yüklü durumdaki taneciğin elektrik yükü ve hızı tespit edilmiş olur (Şekil 2.8-1).

Elektroosmoz: Sıvının kullanılan elektrik alanının durumuna göre yüklü ve hareketsiz parçacık ya da poroz tıkaç şeklindeki katı yapıdan geçerek hareket etmesi olarak tanımlanır. Bu yöntemde sıvının hareket hızı ve sabit duran yüklü vaziyetteki duvarın

elektrik yükü anlaşılabilmektedir (Şekil 2.8-2).

Akma potansiyeli: Bu yöntem elektroozmozun tersi şeklinde çalışır. Elektrolit bir kapiler ya da poroz tıkaç içerisinde geçişe zorlanmaktadır. Bu yapının yükü bellidir ve akışın gerçekleşmesi ile potansiyel bir fark meydana gelmektedir. Kapilerin ya da poroz tıkacın uçları arasındaki potansiyel fark galvanometre ile ölçülmektedir (Şekil 2.8-3).

Çökme potansiyeli: Elektoforezin tersi şeklinde çalışan bir yöntemdir. Bu teknikte yüklü taneciklerin gravite veya santrifüj kuvvetlerinin etkisi ile hareketsiz durumdaki sıvıda çökmesi ile meydana gelen potansiyel farkın ölçülmesi esastır (Şekil 2.8-4).

Bahsi geçen tekniklerden en çok tercih edileni elektroforez cihazı kullanılarak taneciklerin hızının ölçülmesi prensibine dayanan elektroforez yöntemidir. Bu yöntemde dikkat edilecek en önemli nokta kullanılan mineral taneciklerin kararlı bir süspansiyon şeklinde ve mikroskop altında görülebilir özellikte olmasıdır [91].

2.3. ÇALIŞMANIN LİTERATÜRDEKİ YERİ

2.3.1. Diatomit Kapsamlı Çalışmalar

Gökkonca yaptığı çalışmasında; diatomitin puzolanik aktivitesini, fiziksel özelliklerini incelenmiş ve çimento ile beraber kullanılabilirliği araştırmıştır. Bu kapsamda, farklı özelliklerdeki diatomitler, 900°C'de kalsine edilmiştir. Bunun için sırasıyla ağırlıkça %5, 10, 15, 20, 25, 30 ve 35 oranlarında diatomit ikameli çimento harcında kullanılarak oluşturulan örneklerin basınç ve eğilme dayanımları, priz süreleri, genleşme miktarları ve ağırlıkları, diatomit kullanılmadan hazırlanan çimento harcı ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen verilere göre, eğilme dayanımlarına bakıldığında, 28 günlük numunelerin mukavemetlerinin %5 ile %25 oranındaki karışımlarda stabil kaldığı, daha sonra ise düşme eğiliminde olduğu görülmüş buna karşın 90 günlük mukavemet sonuçları değerlendirildiğinde standart karışımın eğilme dayanımından daha yüksek olduğu görülmektedir. Basınç dayanımlarında ise, 28 günlük numunelerin mukavemetlerinin %5 ve %10 oranındaki karışımlarda stabil kaldığı, %15 oranındaki karışımdan itibaren düşmeye başladığı görülmektedir. 90 günlük numunelerin mukavemet değerleri ise standart karışımın mukavemet değerine benzer ancak daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [98].

Koçak vd. bu çalışmada, zeolit ve diatomit ikameli betonların, sülfürik asit (H_2SO_4) etkisi altında davranışını incelemiştir. Bunun için diatomit ve zeolit sırasıyla, %5+5 ve %10+10 oranlarında PÇ yerine ikame edilerek 3 farklı yeni çimento oluşturulmuştur. Sertleşmiş beton numuneleri üzerinde birim ağırlık, su emme, görünür boşluk oranı, ultrases geçiş hızı, kapiler su emme, yarmada çekme dayanımı ve basınç dayanımı deneyleri yapılmıştır. Sertleşmiş beton deneyleri, üç farklı beton türü üzerinde, 28 gün standart kür suyunda bekletildikten sonra, H_2SO_4 ile birlikte 56 ve 90 gün kür edilen beton örneklerinde uygulanmıştır. Yapılan tüm detaylı analizler değerlendirildiğinde, sülfürik asit ortamında kür edilen zeolit ve diatomit ikameli çimentolar ile hazırlanmış beton örneklerinin, referans beton örneklerine göre olumlu davranış göstermediği ve beklenen sonucu vermediği görülmüştür. Fakat özellikle basınç dayanımları dikkate alındığında zeolit ve diatomitin çimento yerine ikame edildiği bu çalışmada beton dayanımlarının kabul edilebilir olduğu görülmektedir [13].

Ahmadi vd. çalışmasında, dünyada artan çimento talebinin çevreye zarar verdiği, dolayısı ile puzolonik malzemelerle sürdürülebilir çevreyi devam ettirme fikri esasıyla, ham diatomit tozu çimentoya yüksek miktarlarda ikame edilerek çimento türleri elde edilmiş ve akabinde oluşturulan harçlar ile birtakım deneyler yapılmıştır. Bunun için referans çimentoya ek olarak ağırlıkça %15, 30, 40 oranlarında ham diatomit ikameli çimentolar oluşturulmuş sonrasında hidratasyonun 3., 7., 28. ve 91. günlerinde akışkanlık, basınç ve çekme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hidratasyonun 28.gününde ise su emme, darbe hızı, dayanım ve dayanıklılık testleri uygulanmıştır. Ayrıca pozitif yöndeki çevresel etkiyi tespit edebilmek için eko-denge sistemi ile değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde, diatomitin %40'a kadar ikamesinin dayanım özelliklerinde ciddi bir azalmaya yol açmadığı hatta ileri hidratasyon yaşlarında mukavemette ilerleme olduğunu bu bağlamda çevre dostu bir çimento elde edilebildiği ifade edilmektedir. Diatomit ikamesi arttıkça akışkanlıkta bir düşüş olduğu görülmüştür. Ancak çalışmada kullanılan süper akışkanlaştırıcı ile bu durum telafi edilmiştir. İlk yaşlarda diatomit ikame oranının artması ile basınç dayanımı düşse de ileri yaşlarda bu durum düzelmiştir. Diatomit ikamesi ile boşlukların daha iyi dolduğu gözlemlenmiştir. Bu bağlamda diatomitin belirli oranlarda ikame malzemesi olarak kullanılabileceği savunulmuştur [99].

Sheng Zhang vd. mermer tozunu agrega yerine ve bağlayıcı olarak da diatomit ve uçucu külü ikame ederek çimento harcı hazırlamışlardır. Bunun için sırasıyla %10 ve %20 oranlarında diatomit ve uçucu kül kullanmışlar. Numunelerin 14, 28 ve 90. hidratasyon günlerinde fiziksel, kimyasal, mekanik özellikleri ile asit ve sülfat direncini test etmişlerdir. Çalışmalar ileri görüntüleme teknikleriyle desteklenmiştir. Sonuçlara göre harçlara yapılan ikamenin akabinde özgül ağırlıklarda bir düşme meydana gelmiştir. Bu durum aynı harç için daha az bağlayıcı malzeme kullanımını sağlamıştır ayrıca iyi bir işlenebilme sağlanmıştır. Oluşturulan hafif harçlar, yapının ağırlığını azaltmak, sarsıntı durumundaki dayanımını artırmak için de avantaj sağlayacağı belirtilmektedir. Diatomit ikameli harçlarda dayanım değerlerinin standart numuneye göre yükseldiği ve uçucu külden daha iyi sonuçlar verdiği, özellikle %20 ikameli numunede en iyi sonuçlara ulaştığı görülmüştür. Karışımların içerisindeki mineral maddelerin asit ve sülfata direnci arttırdığı görülmektedir. Mikroyapı ve termal analiz sonuçlarına göre harç özelliklerinde görülen gelişme kürlenme süresince CH ($Ca(OH)_2$) ile mineral katkılar arasındaki puzolonik aktivite ile alakalı olabileceği belirtilmektedir [100].

Chen vd. bu çalışmada sülfoalüminat çimentosuna priz geciktirici ve diatomit ilavesi yaparak 3D yazıcı ile inşa yöntemi üzerinde çalışmıştır. 3D yapım yöntemi ile oluşturulan sülfoalüminat hamurlarında hidratasyon kontrolü için borik asit, sodyum glukonat ve diatomit kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çimento hamurlarına ilave edilen söz konusu ürünler yapım zamanını ve üretilebilirlik özelliklerini olumlu etkilemesine karşın artan doz miktarı ile yapının bozulduğu görülmüştür. Ancak bu noktada yapısal bozulmayı azaltmak için kullanılan diatomit sayesinde bölgesel statik akma basıncı ve elastisite modülünün yükseltilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre statik akma dayanımını 590-895 Pa, dinamik akma dayanımını da 509-722 Pa aralığında tutulduğunda %10'dan daha az deformasyon görülmüştür. Dolayısı ile geciktirici ve diatomit ilavesi sayesinde 3D yöntemi ile üretilen sülfoalüminat çimentosu macunlarının hidratasyon gelişiminin kontrol altında tutulabileceği ifade edilmektedir [101].

Pokorny vd. makalesinde diatomit tozu katkısıyla özellikleri değiştirilen çimentonun fiziksel özelliklerini deney yöntemleriyle tespit etmişlerdir. Burada amaç çimento miktarını azaltarak maliyet düşürmek ve dolayısıyla çevreye verilen zararı azaltmaktır. Bunun için diatomit, hacimce 42.5 R PÇ'ye %5, %10, %15 ve %20 oranlarında ilave edilerek bir karışım ve numunelerin kontrolü açısından da kontrol numunesi oluşturulmuştur. Su/çimento (S/Ç) oranı sabit 0,5 olarak tutulmuştur. Standart olarak 28 günde kürlendikten sonra yoğunluğu, termofiziksel özellikleri, basınç ve eğilme dayanımları incelenmiştir. Deney sonuçları; diatomitin puzolanik aktivite gösterdiğini, gözenekliliğin azaldığını ve böylece dayanım değerlerinin yükseldiğini göstermektedir. Genel anlamda dayanım değerleri yükselse de en iyi sonuç %5 diatomit ilaveli numunede görülmüştür. Sonuçlarda belirtilen tek olumsuzluk diatomit tozlarının yüksek özgül yüzeyi ve pürüzlülüğü sebebiyle taze betonun işlenebilirliğine zarar vermesidir. Elde edilen veriler diatomit ikamesinin, çimento üretiminde kullanılabilir ve tercih edilebilir bir malzeme olduğu sonucuna ulaştırmıştır [102].

Luan vd. çalışmasında, günümüze kadar yapılan çalışmalara göre boşluklu magnezyum fosfat içeren meteryallerin hidratasyonunun eksik kaldığı, çok kısa süre içerisinde prizini tamamladığı düşük dayanım ve poroziteye sahip olduğu şeklindedir. Erken priz probleminin çözülebilmesi ve dolayısıyla dayanım ve porozite sorununun hallolması için diatomit ilavesi yapılmasının uygun olacağı düşünülerek diatomit/magnezyum sülfat ilavesi ve önköpükleme yöntemi kullanılarak numuneler geliştirilmiştir. Bu numuneler

özellik bakımından kabarcık/su, diatomit fosfat ve katı/su şeklinde değerlendirmelere tabi tutularak deneyler gerçekleştirilmiş, ayrıca çalışma XRD, XRF, DES ve SEM gibi ileri görüş yöntemleri ile desteklenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre diatomit ilavesinin, hidratasyon mekanizmasını desteklediği, priz süresini uzattığı, ünüform bir şekilde boşlukları doldurarak poroziteyi azalttığı, dolayısı ile dayanım ve dayanıklılık özelliklerine katkı sağladığı ifade edilmiştir [103].

Macedo vd. çalışmasında yüksek erken dayanımlı PÇ içerisine, 1000°C'de kalsine edilen diatomit ile çimento ağırlığının %5 ve %10 miktarında ikame edilerek kompozit bir çimento elde etmiştir. Bu çimento ile S/Ç oranı 0,54 ve çimento/kum/çakıl oranı da 1/1/2 şeklinde örnek numuneler oluşturmuştur. Bu numunelerle betonun fiziko-mekanik özellikleri mukavemet ve su absorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bunlara ilaveten çimento hamurundaki gelişimi görmek için XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Elde edilen veriler diatomitin, çimento yapısına girmesi ile aktif silika miktarını arttırdığı, böylece CH ile reaksiyon meydana getirerek hidrate silikatlar ve gismondin oluşturmasından dolayı mukavemeti arttırdığını ve gözenekliliği azalttığını göstermiştir. Diatomitin gözenekli bir yapısı bulunmasına karşın oluşturulan betonlarda porozite ve su emme noktasında kayda değer bir fark olmadığı ifade edilmektedir. Sonuçta diatomit ikamesi betonun fiziksel ve mekanik yapısını daha iyi hale getirmiştir. Özellikle %10 ilaveli örneklerden daha iyi sonuçlar alındığı görülmüştür [104].

Liu vd. makalesinde; PÇ'ye farklı miktarda çimento ikamesi ile elde edilen 3 çeşit çimento hamuru örneğine 3., 7.ve 14. hidratasyon günlerinde basınç dayanımı testleri uygulamışlardır. Ayrıca XRD ve SEM analizi yöntemleri ile mikro yapıları ve faz geçişlerini anlayabilmek için çalışmalar yapılmıştır. Bu numuneler referans, %5 ikameli kalsine edilmiş, %10 ikameli ve %15 ikameli şekilde planlanmıştır. Elde edilen sonuçlar en iyi ikame oranının %5 olduğunu ve referans çimentoya göre dayanımın arttığını göstermiştir. Buna ilaveten kalsine edilen diatomit ile elde edilen numunelerde hidratasyon gelişiminin daha üst noktada olduğu ve boşlukların dolduğu ifade edilmektedir. Çimento hamurlarındaki diatomit, çok su emebilme özelliğinden dolayı C_3S erken hidratasyonunu engelleyerek ikinci etap hidratasyon ürünleri oluşturmuş ve CH ($Ca(OH)_2$) içeriğini düşürmüştür şeklinde ifade edilmektedir [105].

Xu vd. bu çalışmasında parafin ve diatomit kullanarak ısı enerjisini depolama özelliğine sahip çimento temelli bir kompozit malzeme geliştirmiştir. İlk etapta numuneler 0,9 ve 1 karışım oranlarında üretilmiştir. Bu numunelere erime sıcaklığında SEM, FT-IR, DSC ve TGA analizleri uygulanmış elde edilen sonuçlar parafinin numune gözeneklerine etkili bir şekilde yerleştiğini, bünyesinde ısıyı absorbe edebildiğini ve iyi düzeyde termal kararlılık gösterebildiğini dolayısı ile uyumlu bir yapının oluştuğunu göstermiştir. Elde edilen kompozit içerisinde parafin ve diatomitin olması, dayanım özelliklerinde, kuruma ve büzülme gerilmesinde ayrıca termal iletimde düşüşe sebep olduğu belirtilmektedir. Bunun yanında termal enerji depolama özelliğinin de önemli derecede arttığı görülmüştür [106].

Kastis vd. makalesinde, iyon denizindeki Zakynthos adasından elde edilen kalker ve diatomit içerikli kayaçların çimentoda ikame edilmesi ile elde edilen yeni kompozit çimentoların özellikleri ve hidratasyon süreci araştırılmıştır. Elde edilen çimento harcı ve hamurlarında referans çimentoya (CEM I 52.5R) ilaveten %10, %20 ve %35 oranı ile üretim yapılarak priz süresi, su ihtiyacı ve mukavemet gelişimi deneyleri uygulanmıştır. İlaveten hidratasyon ürünleri ve gelişimini kavrayabilmek için 350°C'de XRD, SEM ve ağırlık kaybı durumları incelenmiştir. Sonuçlara göre %10 ikameli numune, referans çimento ile benzer mukavemet değerleri göstermiş ancak su ihtiyacını arttırmıştır. Diatomitin puzolonik özelliklerinin bilhassa 28. günde daha ön plana çıktığı ve hidratasyona destek vererek standartlarda belirtilen değerleri sağladığı görülmüştür [107].

2.3.2. Pomza Kapsamlı Çalışmalar

Dorum vd. çalışmasında yüksek dayanımlı beton imalatında çimentoya pomza ve zeoliti %0P-%15Z, %5P-%10Z, %10P-%5Z ve %15P-%0Z oranlarında ikame ederek kullanılabilirliğini araştırmıştır. Kullanılacak numunelerin üretilmesi için CEM I 42.5 çimentosu, tane boyutu tek tip agrega, pomza, zeolit ve süper akışkanlaştırıcı kullanılmıştır. Karışım ve uygulama tasarımında ise standartlar göz önüne alınarak iş akışı sağlanmıştır. Bunun için ø10x20 cm boyutlarında silindir şeklinde üretilen numuneler 24 saat sonunda kalıplarından çıkarılmış, sirkülasyonlu kür tankında, 23±2°C'de kirece doygun olarak 28, 56, ve 90 gün süreyle kür edilmiştir. Bu işlem sonunda, örneklerde basınç dayanımı, ultrases geçiş hızı, birim hacim ağırlığı, görünür boşluk oranı, kapiler su emme ve aşınma dayanımı deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde oluşturulmuş olan dört grup numuneden alınmış sonuçlar çeşitli analiz

teknikleri kullanılarak kıyaslanmıştır. Sonuçlara bakıldığında %0 Pomza-%15 Zeolit (0P15Z) ve %5 Pomza-%10 Zeolit (5P10Z) ikameli örnek numunelerin yüksek dayanımlı betonda da en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. Bu bağlamda yaygın olarak kullanılan puzolanlar gibi pomza ve zeolit de çimentoda ikame malzemesi olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir [108].

Alqarni makalesinde pomza tozu külünü çimentoda ikame malzemesi olarak kullanmış, geri dönüştürülemeyen malzemelerin kısmen yenilenebilmesi ve sürdürülebilir çevre dostu beton üretimi çalışmaları yapmıştır. Çalışmada amaçlanan çimentonun üretim oranını bir miktar azaltarak karbondioksit salınımını ve yüksek yakıt tüketimini düşürmek dolayısı ile çevreye faydalı olabilmektir. Ayrıca atık olarak değerlendirilebilecek ürünlerinde dönüşüm sayesinde ortadan kaldırılmış olabileceği ifade edilmiştir. Bunun için çalışma kapsamında üretilmiş olan beton numunelerinin işlenebilirlik, dayanım ve dayanıklılık gibi özelliklerini belirleyebilmek için kapsamlı bir araştırma yapılmıştır. Mikro yapıların da incelenebilmesi için SEM cihazı kullanılarak araştırma desteklenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre %10 ikameli örneklerde su emme oranı en yüksek çıkarken, basınç dayanımı ve işlenebilirlikte düşüş görülmüş ancak eğilme ve yarılma mukavemetlerinde dayanım artışı gözlendiği bildirilmiştir. Çekme dayanımında %10 ikameli numuneler en fazla uzama değerlerine ulaşmıştır. Bunun yanında %30-40 içerikli örneklerinde standartları sağladığı görülmüştür. Ayrıca boşluklu kısımların pomza ile dolması sayesinde demirin korozyonunun engellenmesine katkı sağlanmış olduğu bildirilmiştir [109].

Tapan çalışmasında, Van ve Ağrıdaki, değişik pomzalardan asidik pomza ve bazik skoryanın beton bünyesinde çimento ikame malzemesi olarak kullanılabilirliklerini incelemiştir. Bunun için elde edilen numuneler uygun boyutlara getirildikten sonra çimentoya %0, %5, %10, %20 ve %30 oranlarında ikame edilerek, 3, 7, 28 ve 90 günlük kür sürelerinin akabinde, tek eksenli mekanik dayanım testleri uygulanmıştır. Deney sonuçları, pomzaların belli oranlara kadar ikame malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Asidik pomzanın %30'a kadar ilavesinde referans numunelere göre daha fazla dayanım gösterdiği, aynı şekilde bazik karakterli pomzada da erken dayanımının daha yüksek çıktığı görülmüştür. Bu durumda puzolanlı kompozit betonlar, pozolanların porozitesi ve dayanım arasında doğrusal bir ilişki olduğu ifade edilmektedir. Tüm verilerin eşliğinde, pomzanın çimento teknolojisinde ve buna bağlı olarak ta beton üretiminde kullanımının uygun olacağı belirtilmiştir [110].

Balun vd. makalesinde, alüminosilikat türevlerinin alkalilerle aktivasyonu yöntemiyle enerji tasarrufu ve çevre korunmasına yardımcı olmak üzerine bir çalışma yapmıştır. Alkali aktive malzemeler aşırı sert şartlarda pomza gibi kalsiyum oranı düşük hammaddelerle üretilmektedir. Bu sebepten kür şartlarının belirlenmesi meselesi çok daha fazla özen gerektirmektedir. Bu çalışmada farklı kür şartlarında pomza kökenli alkali aktive kompozit malzemelerinin standart çimento ile birleştirilerek yeni bir bağlayıcı üretimi sağlanmıştır. Bunun için öncelikle %80 pomza ile %20 standart çimento veya %100 pomza içerikli 50x50x50 ebatlarında numuneler hazırlanmıştır. Daha sonra 20-120℃ aralığında 24, 48, 72, 96 saat küre tabi tutulup 3, 28 ve 90. hidratasyon günlerinde inceleme işlemleri tamamlanmıştır. Söz konusu analizler basınç dayanım, UPV, kuru yoğunluk, porozite ve toplam su absorbe miktarı ölçümüdür. Ayrıca SEM analizi ile kür şartları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre tüm kür şartlarında, standart çimento ilavesi basınç dayanımını arttırmıştır. Sıcak ortamda kür edilen numuneler daha az kür süresi içinde dayanım kazandıkları ve sonuçların tatmin edici olduğu ifade edilmektedir. Bunun yanında su içeriği ve boşluk oranının da düştüğü görülmüştür. Bu anlamda elde edilen ürünün kullanılabilir olduğu belirtilmiştir [111].

Kabay vd. çalışmasında, çimento ikame malzemesi olarak pomza ve uçucu kül kullanarak yeni bir karışım elde etmiş ve bu numunelere fiziksel, mekanik ve durabilite testleri uygulayarak beton için sonuçlarını incelemiştir. Bunun için malzeme olarak kireçtaşı, ince ve kaba agrega, çimento, kimyasal katkı, pomza ve uçucu kül kullanmıştır. Pomzayı 100℃ etüvde kuruttuktan sonra öğütmüştür. Su oranı 0,42 olarak sabitlenmiş ve referans betonu ile birlikte %5, %10, %20 oranlarında tek ve ikili kombinasyon olarak 7 çeşit beton üretilmiştir. Elde edilen numunelere 7, 28, 90 ve 180 günde planladığı testleri uygulanmıştır. Araştırma spektrometrik yöntemlerle desteklenmiştir. Elde edilen sonuçlar her iki malzemenin de puzolonik aktivite gösterdiği ve referans numuneye kıyasla ilk yaşlarda düşük ancak ileri yaşlarda yüksek mukavemet sağladığını göstermiştir. Pomza ilavesi çökme değerini azaltmıştır. Özellikle %10 ilave edilen numunede bu değeri 60 dakika kadar korunmasını sağlamıştır. Ayrıca ikame işlemi ile su emme ve boşluk oranı artarken yüksek magnezyum sülfat direnci geliştiği ifade edilmiştir. Ek olarak 360 gün magnezyum sülfata maruz kaldıktan sonra direnç bakımından, pomzanın %10 ve %20 ilave edildiği karışımların en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Pomza rezervlerinin ülkemizde fazla olması sebebiyle magnezyum sülfat saldırılarına karşı kullanılabileceği düşünülmüştür [112].

Rahman vd. çalışmasında çimentoya yüksek oranda pomza ikamesi yaparak elde edilen harç örneklerinin mekanik, dayanım değerlerini ve mikro yapısını incelemeyi amaçlamıştır. Bunun için referans çimentoya ek olarak %10, 20, 30 ve 40 oranlarında pomza ikame ederek mukavemet, porozite, asite dayanım direnci gibi analizler yapılmış, ayrıca FTIR, TGA ve SEM gibi ileri görüş teknikleriyle sonuçlar desteklenmiştir. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde pomza ikamesi arttıkça, priz başlangıç ve sonu değerleri ayrıca kıvamı artış göstermiş dolayısı ile su ihtiyacı artmıştır. Pomza ikameli (%20) numuneler 90. hidratasyon günü sonunda referans numuneye göre yaklaşık %10 daha yüksek mukavemet ve %36 daha az porozite gösterdiği bildirilmiştir. Asit saldırılarına karşı pomza ikameli numuneler yüksek direnç göstermiş referans numunesi %30 ağırlık kaybına uğrarken, %40 pomza ikameli numune sadece %10 ağırlık kaybına uğradığı ifade edilmiştir. Bu durumun sebebi puzolonik reaksiyonlara bağlı C-S-H oluşumunun devam etmesi olarak nitelendirilmiştir. Bu anlamda FTIR, TGA ve SEM analiz yöntemleri ile yapılan incelemeler neticesinde, pomzanın puzolanik özelliklerinin mekanik ve durabilite ihtiyaçlarını karşıladığı ifade edilmiştir [113].

Yıldız vd.'nin makalesinde pomza ve zeolitin yüksek dayanımlı beton (YDB) yapısında puzolan olarak kullanılmasının mineralojik, moleküler, Z.P (elektrokinetik), termal açıdan, ayrıca bazı taze beton ve mukavemet deneyleri yönünden incelenerek kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bunun için çimentoya ikame şekilde 0P15Z (%0 Pomza+%15 Zeolit), 5P10Z, 10P5Z ve 15P0Z olacak şekilde dört çeşit YDB oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde pomza mineralinin yüksek bir özgül yüzeye sahip olduğu, mineral yapısının amorf yani düzensiz olduğu görülmüştür. CEM I 42.5R ve pomza yüzey yükleri bakımından birbiri ile uygun olduğu, kohezyon açısından da oldukça iyi sonuçlar verdiği ifade edilmiştir. Basınç dayanımı noktasında zeolit ve pomza katkıları açısından pomza azalıp zeolit arttıkça dayanım değerlerinde artma gözlemlenmiştir. Çimento üretiminde kullanılacak her türde puzolanların bilinen test yöntemlerinin dışında elektrokinetik etkileşiminin de mevcut olup olmadığının da değerlendirilmesinin fayda getireceği düşünülmektedir. Pomzanın CEM I 42.5R çimentosunun kimyasal, minerolojik, moleküler, elektrokinetik ve termal uyumu açısından benzer şekilde olumlu katkısı olduğu ve puzolanik özellikler açısından çimento ve beton sektöründe kullanılabilir olduğu görülmüştür [11].

Tapan vd.'nin çalışmasında pomzanın fiziksel, kimyasal ve elektro-kinetik özelliklerinin pomza ikameli çimentolarda mukavemet gelişimine etkisi araştırılmıştır. Bunun için referans numunenin haricinde altı çeşit karışım oluşturulmuş ve puzolanların özellikleri XRD, XRF (X- Işınları spektrometresi), BET ve Z.P teknikleri ile araştırılırken, pomza ikameli çimentoların özellikleri standart çimento testleri ile incelenmiştir. Çimento olarak CEM I 32.5N kullanılmıştır. Yapılan analizlerde aynı öğütme süresine tabi tutulan %30 pomza ile ikame edilen numune ve referans ürün kıyaslandığında ikameli örnekte priz süresinin daha kısa olduğu tespit edilmiştir. Bu durum yüzey alanı ve elektrokinetik özelliklerle alakalı olduğu düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar priz süresi ile yüzey arasında doğrusal bir orantının olduğunu göstermektedir. Öğütme süresi 40 dakikadan 80 dakikaya çıkarıldığında 3 numaralı numune hariç priz süresinde %2,94-20,83 aralığında bir azalma görülmüştür. 3 numaralı numunedeki süre artışı pomzanın sertlik derecesine bağlanmıştır. Pomza numunelerinin Z.P'si ile pomza ikameli çimentoların su ihtiyaçları arasında bir bağlantı olduğu tespit edilmiştir. Buna göre pH değerleri 10,5 ve 11,5 ile hesaplanan tayin katsayıları da sırasıyla 0,76 ve 0,73 bulunmuştur. Pomza ikameli çimento içeriğindeki Na_2O miktarı ile basınç dayanımı arasında bir ilişki vardır. Veriler Na_2O oranı arttıkça basınç dayanımında düşme olduğunu göstermektedir. Pomzanın $SiO_2+Al_20_3+Fe_20_3$ içeriği ve 1, 2, 7 ve 28 günlük mukavemeti regresyon katsayıları ile tanımlandığı şekliyle ve sırayla 0,76-0,86-0,89 ve 0,91 olarak bulunmuştur. Klinkerin %30 oranında pomza ile değişimi, pomza örneklerinin özelliklerine ve öğütme süresine bağlı olarak 28 günlük basınç dayanımını %5-28 oranında azaltmıştır. Elde edilen sonuçlara göre pomza üzerinde elektro-kinetik özelliklerin kayda değer şekilde etkili olmadığı buna karşın sabit bir S/Ç oranında tane boyutundaki küçülme ile mukavemette artma görüldüğü anlaşılmaktadır [114].

Kabay vd. makalesinde pomza ve mikro cam kürelerini çimento harcında dolgu malzemesi olarak kullanmıştır. Bunun için 3 çeşit numune oluşturulmuş ve referans çimentoya ilaveten hacimce %10 ve %20 oranlarında puzolanlardan değişim yapılmıştır. Daha sonra harçların taze ve sertleşmiş durumda iken özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; referans numuneye kıyasla pomza ilaveli numunelerde akışkanlık ve işlenebilirlik azalmıştır. Ayrıca sonuçlar basınç dayanımlarında düşme olmadığı bunun yanında su absorbesinin ve boşluk miktarının azaldığını göstermektedir. Mikroyapı analizinde, pomza portlantitin de düşmesiyle yoğunluğu arttırmış ve porozitenin azalmasına katkısı olmuştur. Pomza, puzolonik aktivitesi gereği boşlukları hidratasyon

ürünleri ile doldurmuş ve kapiler boşlukları azaltmıştır.TG, XRD, SEM analizlerininde bu sonucu destekler nitelikte olduğu bildirilmiştir. Bu anlamda söz konusu puzolanların bir alternatif olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir [115].

Aygun vd.'nin çalışmasında dünyanın birçok bölgesinde çeşitli amaçlarla, yapılarda kullanılan ignimbiritlerin ve pomzanın özellikle Bitlis Ahlat bölgesinden elde edilen dört örneği (sarı, açık sarı, siyah ve beyaz) üzerinde incelemeler yapılmıştır. Elde edilen numuneler EPR, EDS, XRD ve SEM teknikleri kullanılarak özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen tüm analiz sonuçlarına bakıldığında ignimbiritin kristal, pomzanın amorf bir yapı özelliği gösterdiğini ve kimyasal içeriklerinin çok benzer olduğunu ayrıca ignimbirit ve pomzanın radyasyon ile alakalı mekanlarda kullanılmasının önerilebileceği ifade edilmektedir [116].

Bozkurt çalışmasında, atık taş tozlarının çimento üretiminde kullanılabilirliğini incelemiş bu amaçla Bitlis-Ahlat yöresi pomza taşı tozu, Bitlis-Güroymak ve Bitlis-Ahlat yöresi ignimbirit tozlarını malzeme olarak seçmiştir. Ürünleri puzolonik etki durumu, dayanım ve dayanıklılık testlerine tabi tutmuştur. Bunun için hazırlanan harç numunelerini %0, %10, %20 ve %40 oranlarında çimentoya ağırlıkça ilave ederek numuneler oluşturulmuş standart şartlarda kürlerini yapmıştır. Bu kapsamda durabilite için aşırı sıcaklık ve donma–çözülme analizleri uygulamıştır. Deneylerin akabinde basınç dayanımı, eğilme dayanımı ve ultrasonik ses geçirimi değerlerini incelenerek sonuçlar kontrol örneği ile kıyaslanmıştır. Elde edilen veriler irdelendiğinde çimentoya ağırlıkça toz ilavelerinde %20'ye kadar hepsinin benzer özellikler gösterdiği görülmüştür. Ancak %40 civarlarında basınç dayanımlarında etkili bir düşme gözlemlenmektedir. Bitlis pomza taşının eğilme ve basınç dayanımı harç yaşı arttıkça artmasına rağmen katkı miktarı arttıkça eğilme ve basınç dayanımında düşme olduğu görülmektedir. Bu durum aynı şekilde yüksek sıcaklıkla da paralellik göstermektedir. Bununla birlikte Bitlis pomza taşının puzolanik etkisinin diğer toz numunelerden daha üstün olduğu kanısı ortaya çıkmıştır. Genel manada bu tarz atıkların çimento yerine ikame edilmesinin çimento ekonomisi ve daha çevreci bir bakış açısı oluşturması yönünden iyi sonuçlar getireceği vurgulanmaktadır [117].

3. MATERYAL VE METOD

Bu kısımda analizlerde kullanılan hammaddelerin özellikleri ve deneylerin yapılma biçimleri ile ilgili bilgiler yer almaktadır.

3.1. MATERYAL

3.1.1. Çimento

Çalışmada, Eskişehir ÇİMSA Çimento fabrikasının CEM I 42.5 R tipi PÇ ve klinkeri TS EN 197-1 [30] standardına uygun şekilde kullanılmıştır.

3.1.2. Puzolanlar

Puzolan olarak pomza ve diatomit kullanılmıştır. Pomza Isparta Betaş A.Ş'nin Isparta üretim tesislerinden, diatomit ise Epmineral ticari isimli şirketten temin edilmiştir.

3.1.3. Kum ve Su

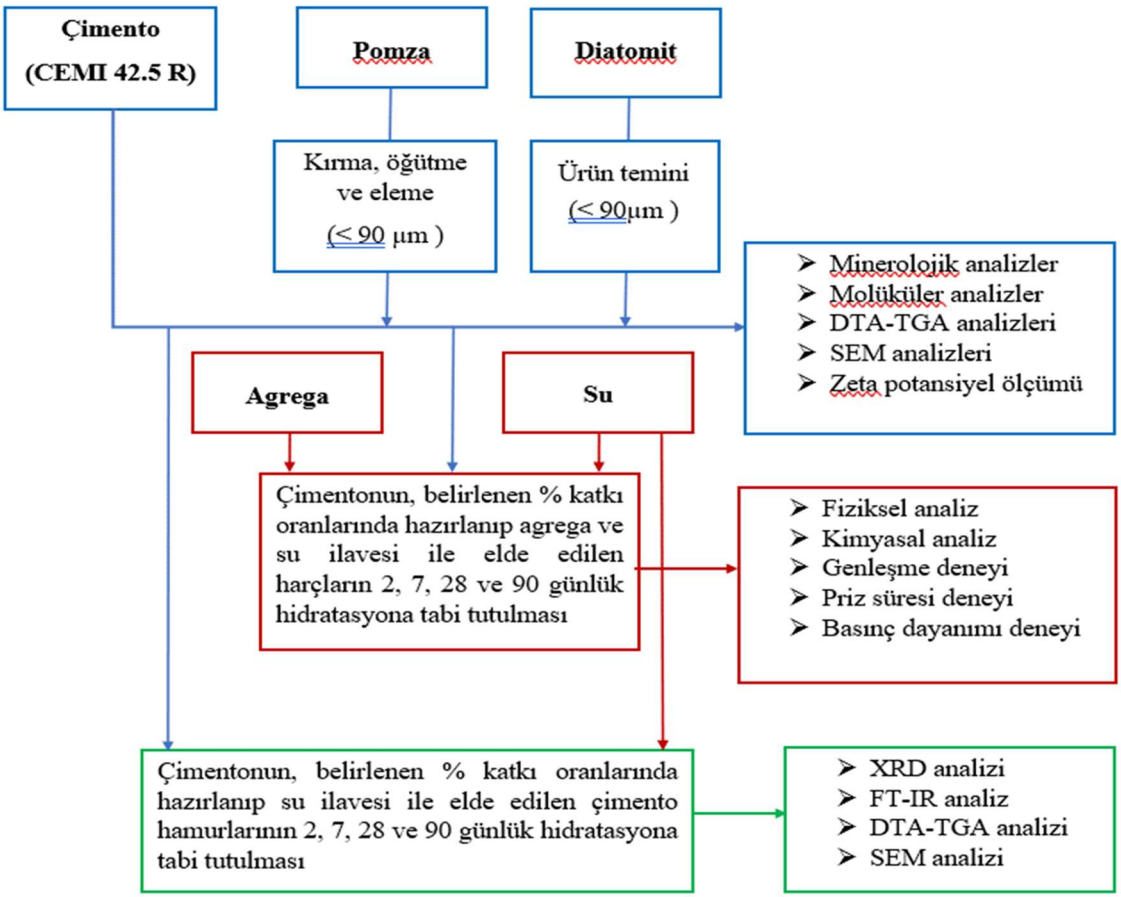
Harç numunelerinin hazırlanmasında TS EN 196-1'e [118] uygun olarak Eskişehir ÇİMSA Çimento Fabrikası tarafından üretilen ve Çizelge 3.1'de özellikleri verilen CEN referans kumu kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan su Eskişehir ili şehir şebeke suyudur.

Çizelge 3.1. Kullanılan standart kumun kimyasal ve fiziksel analizleri.

Kimyasal Analiz		Fiziksel Analiz	
Bileşenler	Miktar, %	Elek açıklığı, mm.	Kümülatif elek üstü, %
SiO_2	94,32	2,00	-
Al_2O_3	2,87	1,60	7,75
Fe_2O_3	0,16	1,00	34,18
CaO	0,15	0,50	68,57
MgO	0,02	0,16	88,25
SO_3	0,06	0,08	99,06
K_2O	1,15		
Na_2O	0,72		
Rutubet	0,16		
Kızdırma kaybı	0,43		

3.2. METOD

Bu kısımda; hammaddelerin ve numunelerin hazırlanması, standartlaştırılması ve analiz çalışmaları anlatılmaktadır. Çalışmalardaki akış durumu aşağıda Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Numune hazırlama ve uygulanan deney ve analizler.

3.2.1. Hammaddelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Pomza ve diatomitin uygun olarak boyutlandırılması işlemi D.P.Ü. Maden Mühendisliği laboratuarlarında yapılmıştır. Burada her iki numunede 2 mm boyutunun altında olduğu için herhangi bir kırma işlemi olmaksızın öğütme işlemine geçilmiştir. Numunelerden pomza, bilyalı değirmende 68 rpm ile 30 dakika süre ile öğütülmüş ve 90 µm'lik elek ile elenmiştir. Diatomit ise zaten 90 µm değerinden küçük olduğundan herhangi bir öğütme ve eleme işlemine tabi tutulmamıştır.

Hazırlanan puzolanlar aşağıda belirtilen kodlarla Çizelge 3.2'de belirtildiği oranlarda homojen karışımları sağlanmış ve analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Üretilen katkılı ve katkısız çimentoların cinsleri ve kodları.

Numune no	Numune bileşimi	Çimento kodu
1	Portland Çimentosu (42.5 R)	R
2	%10 Diatomit ikameli çimento	10D
3	%20 Diatomit ikameli çimento	20D
4	%10 Pomza ikameli çimento	10P
5	%20 Pomza ikameli çimento	20P
6	%5+5 Pomza ve diatomit ikameli çimento	5P5D
7	%10+10 Pomza ve diatomit ikameli çimento	10P10D

3.2.2. Numunelerin Hazırlanması

Çimento fabrikasında yapılan analizler için referans çimento ile birlikte 7 karışım oluşturulmuştur. Kullanılan referans ve katkılı çimento numuneleri ikame oranlarına göre tartılarak S/Ç oranı 0,5 olacak şekilde hazırlanmıştır. Ancak diatomit ile yapılan analizlerde su ihtiyacının fazla çıkmasından dolayı tekrar S/Ç oranı düzenlenerek deneylere devam edilmiştir. Oluşturulan çimento harçları 40x40x160 mm boyutlarındaki kalıplara dökülerek, belirlendiği gibi 2, 7, 28 ve 90 günlük hidratasyonlarını tamamlamak üzere 20±2°C sıcaklıktaki küre bırakılmıştır. Hidratasyon için belirlenen günler geldiğinde basınç deneylerine tabi tutulmuş ve dayanımları tespit edilmiştir. Kullanılan ikame reçetesi Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Çimento fabrikası çimento harcı karışım oranları.

Numune	Deney karışımları	Çimento (g)	Diatomit (g)	Pomza (g)	Su miktarı (g)	Standart kum miktarı (g)	S/Ç
R	CEM I 42.5 R	450	0	0	225	1350	0,5
10D	CEM I 42.5 R + %10 D	405	45	0	247,5		0,55
20D	CEM I 42.5 R + %20 D	360	90	0	270		0,6
10P	CEM I 42.5 R + %10 P	405	0	45	225		0,5
20P	CEM I 42.5 R + %20 P	360	0	90	225		0,5
5P5D	CEM I 42.5 R + %5 D + %5 P	405	22,5	22,5	238,5		0,53
10P10D	CEM I 42.5 R + %10 D + %10 P	360	45	45	247,5		0,55

Laboratuvar analizleri için referans çimento ve ikameli çimento karışımları ayrı ayrı 20g ağırlıklarda tartılmış ve S/Ç oranı fabrikada yapılan deneylerle aynı olmak üzere Çizelge 3.4'de gösterildiği şekliyle oluşturulmuştur. Böylece 2., 7., 28. ve 90. hidratasyon günleri için XRD, FT-IR, TGA-DTA ve SEM analizlerinde kullanılacak numuneler üretilmiş ve analiz gününe kadar standart kür şartlarında bekletilmiştir. Hidratasyon günleri geldiğinde çimento hamurları 2 saat 60°C'de etüvde bekletildikten sonra agat havanda toz haline getirilmiştir. Her bir numune aynı işlemlere tabi tutulmuştur. SEM analizi işlemleri için numuneler kırılmış, kırılmış yüzey üzerinden görüntü çekimi sağlanmıştır.

Çizelge 3.4. Çimento hamuru karışım oranları

Numune	Deney karışımları	Çimento (g)	Diatomit (g)	Pomza (g)	Su miktarı (g)	Su / Çimento
R	CEM I 42,5 R	20	0	0	10	0,5
10D	CEM I 42,5 R + %10 D	18	2	0	11	0,55
20D	CEM I 42,5 R + %20 D	16	4	0	12	0,6
10P	CEM I 42,5 R + %10 P	18	0	2	10	0,5
20P	CEM I 42,5 R + %20 P	16	0	4	10	0,5
5P5D	CEM I 42,5 R + %5 D + %5 P	18	1	1	10,6	0,53
10P10D	CEM I 42,5 R + %10 D + %10 P	16	2	2	11	0,55

3.2.3. Deneysel Çalışmalar

Bu kısımda çalışma boyunca yapılan deneylerin yapılış prosedürü sunulmaktadır.

3.2.3.1. Normal Kıvam Tayini

"Çimento Deney Metodları" standardı olan TS EN 196-3'e göre normal kıvam Vicat aleti sondasının serbest bırakıldığı andan itibaren 30 saniyelik bir periyotta, çimento hamuru içerisinde, tabandaki cam levhaya 6±2 mm kalıncaya kadar batabilmesini sağlayan kıvamdır [119].

Yapılan deneyde ortam sıcaklığı 20±2°C ve bağıl nem %65 olan bir laboratuvar ortamı kullanılmıştır. Bunun için 500 g etüv edilmiş çimento içerisine çimento ağırlığının %25-%30'u kadar içilebilir su ilave edilerek karışım işlemine başlanmıştır. Bu işlem 1,5 dakika

devam etmiş ve mikser durdurularak 30 saniye içerisinde kabın kenarları sıyırılarak tekrar düşük hızda çalıştırılmıştır. Karıştırma işlemi toplamda 3 dakika devam ettirilmiştir. Ardından içi ve cam levha kısmı yağlanmış olan vicat kalıbına yerleştirilmiş, yüzey düzeltilmesi yapılmıştır. Sondanın ucu cam seviyesine indirilip sıfırlandıktan sonra vicat kalıbı yerine simetrik bir şekilde yerleştirilmiş ve sonda hamur üst yüzeyine dokunacak şekilde indirilip serbest bırakılmıştır. Sonda kendi ağırlığı ile hamurun içerisine girmiş ve cam levhaya 6±2 mm kalana kadar indiği an normal kıvam olarak belirlenmiştir. Deney süresince aletin ve ortamın sarsıntıya maruz kalmaması sağlanmıştır. Sondanın batmasının durmasını takip eden 5 saniye veya serbest bırakılmasından sonraki 30 saniye sonunda okuma yapılmıştır. Bu değer çimentonun kütlesi cinsinden yüzde şeklinde, hamurun su muhtevasını da içerecek şekilde kaydedilmiştir [119].

Normal kıvam tayini; Astek marka Manuel VCT-1 model Vicat aleti, Sartorius marka GW 3202 model hassas terazi ve Toni Technik marka 1551 model karıştırıcı kullanılarak Eskişehir Çimsa Çimento Fabrikasında yapılmıştır.

3.2.3.2. Priz Başlama ve Sona Erme Süreleri

Priz başlangıç ve priz sonu sürelerinin tayini çimento deney metodları standardı olan TS EN 196-3'e uygun olarak yapılmıştır. Ortam sıcaklığı 20±1°C ve bağıl nem %65 olan laboratuvar ortamı sağlanmıştır. Normal kıvam tayini için elde edilen çimento hamurunun özelliklerinde bir hamur hazırlanarak vicat halkasına yerleştirilerek yüzeyi düzeltilmiş ve çimento hamuru en az 5 mm su altında kalacak şekilde su ilavesi yapılmıştır. Priz başlangıç süresinin tespitini sağlamak için, hamura batma işlemi tamamlandıktan veya iğnenin serbest bırakılmasından sonraki 30 saniyede ölçek okunmuştur. İğne ucu ile plaka arasındaki mesafe sıfır anından itibaren kaydedilmeye devam edilmiştir [119].

Batma işlemleri 10 dakika gibi uygun aralıklarla ve bir batış yapılan yere tekrar batırılmaması kaydıyla düzenli olarak iğne hamura batırılmıştır. Alt kısımda bulunan cam levhaya mesafesi 6±3 mm uzaklığa girdiği ana kadar geçen süre en yakın 5 dakikaya tamamlanarak priz başlangıç süresi kabul edilmiştir [119].

Priz başlangıç tespitinden sonra cihaz iğnesi her 15 dakikada bir batırılmaya devam etmiştir. Bu batırılma işlemi, iğnenin hamura batırıldığı noktalar arasında en az 10 mm mesafe olacak şekilde tekrarlanmıştır. İğne 0,5 mm battığı an sıfır kabul edilmiş bu an en yakın 5 dakikaya yuvarlanmış ve priz süresi sonu olarak tespit edilmiştir [119].

Priz başlangıç ve priz sonu sürelerinin tayini Astek Marka Vicat halkası, sondası ve iğnesi kullanılarak Eskişehir Çimsa Çimento Fabrikasında yapılmıştır.

3.2.3.3. Hacim Genleşme Deneyi

Hacim genleşme tayini çimento deney metodları standardı TS EN 196-3'e göre yapılmıştır. Bu deneyde normal kıvam tayini için kullanılan çimento hamur numunesi hazırlanmıştır. Le Chatelier kalıbı ve alt plaka öncelikle yağlanmış ve dolum sırasında yarık kısmın açılmaması için sabitlenmiştir. Kalıp içerisine numune sarsıntı olmadan ve sıkıştırılmadan yerleştirilmiş ve üst kısmı düzeltilmiştir. Ardından yağlanmış olan plaka ile numunenin üst kısmı kapatılmış ve tüm oluşturulan bu yapı rutubet dolabına yerleştirilmiştir. Dolap içerisinde ortam 20±1°C ve bağıl nem %90'dır. Bu ortamda 24±0,5 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda uçlar arasındaki mesafe en yakın 0,5 mm'ye yuvarlanmış ve ölçüm kaydedilmiştir. Akabinde 30±0,5 dakika içerinde kaynama noktası sıcaklığına kadar ısıtılmış ve bu sıcaklık ortamında 3 saat±5 dakika bekletilmiştir. Bu işlemin bitiminde gösterge uçları arasındaki mesafe tekrar ölçülmüş ve en yakın 0,5 mm yuvarlanarak kaydedilmiştir. Sonra kalıp 20±2°C kadar soğumaya bırakılmış ve uçlar arasındaki mesafe ölçülmüş ve yine en yakın 0,5 mm'ye yuvarlanarak kaydedilmiştir. Her bir numune için son yapılan işlemdeki değerden ilk işlemde elde edilen değer çıkarılarak farkı bulunmuş ve en yakın 0,5 mm'ye yuvarlanarak hacim genleşmesi değerine ulaşılmıştır [119].

Hacim genleşme deneyi Astek Marka Le Chatelier kalıbı kullanılarak Eskişehir Çimsa Çimento Fabrikasında yapılmıştır.

3.2.3.4. Tane Boyut Analizi

Çimento incelik değerlerinin tespiti için, TS EN 196-6 "Çimento Deney Metotları- Bölüm 6: İncelik tayini" standart olarak kullanılmıştır. Çimento örnekleri 24 saat boyunca 105±2°C' de kurutulduktan sonra 0,1 g hassasiyetli dijital terazide her biri 20 g olacak şekilde tartılarak ayrılmıştır. Daha sonra ayrı ayrı 45 µm, 90 µm eleklerde 2500 Pa emiş gücü ile 3 dakika elenmiştir. İşlem her tamamlandığında elek üstünde kalan numune tartılarak kaydedilmiş ve bir alttaki eleğe aktarılarak işleme devam edilmiştir. Bu şekilde tane büyüklüğü tespiti sağlanmıştır [120].

Elek analizleri Hosokowa-Alpine Air Jet Sieve 200 LSN model cihazla Eskişehir Çimsa Çimento Fabrikasında yapılmıştır.

3.2.3.5. Özgül Yüzey Tayini

Özgül yüzey tayini TS EN 196-6 "Çimento Deney Metotları" standardına uygun olarak tespit edilmiştir. Bunun için standartta belirtilen şartlar dikkate alınarak belirlenen miktardaki numune etüvde kurutulduktan sonra Toni Technik marka ve 7202 model Blain cihazı ile Eskişehir Çimsa Çimento Fabrikasında yapılmıştır [120].

3.2.3.6. Özgül Ağırlık Deneyi

Özgül ağırlıkları Quanta Chrome marka MVP-1 model piknometre cihazı ile Eskişehir Çimsa Çimento Fabrikasında etüvde kurutulmuş numuneler ile belirlenmiştir.

3.2.3.7. Basınç Deneyleri

Elde edilen çimento numuneleri için basınç deneylerinde TS EN 196-1 standardı kullanılmıştır. Deney için belirlenen su oranları dahilinde içilebilir su kaba konulmuş, üzerine 450 g referans çimento, %10, %20 pomza veya diatomit ikameli ve %5-%10 diatomit ve pomza ikameli çimento numuneleri ayrı ayrı 10 saniye içerisinde eklenerek hazırlanmıştır. Karıştırıcı düşük devirde çalıştırılmış ve 30 saniye sonra 1350 g kum, yine 30 saniye içerisinde ilave edilmiştir. Karıştırıcı yüksek hıza getirilerek 30 saniye daha işleme devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda karıştırıcı 90 saniye durdurulup kaba bulaşan malzeme sıyrılarak kabın ortasına yerleştirilmiş ve 60 saniye daha yüksek hızla karıştırmaya devam edilmiştir. Karıştırma programı sonunda harcın yarısı 40x40x160 mm boyutlarındaki Atom Teknik marka Kalıplara dökülmüş ve Toni Technic marka ve 6135 model sarsma tablasına yerleştirilmiştir. Bu cihazın dakikada 60 vuruş yapması sağlanarak işlem tamamlanmıştır. Akabinde kalıbın kalan kısmı harçla doldurularak işlem tekrar edilmiştir. Sonrasında kalıp yüzeyindeki fazla harç sıyrılarak düzeltilmiş ve yüzeyi cam plaka ile kapatılarak markalanmıştır. Son işlemleri tamamlanmış numuneler %90 nem ortamına sahip Atom Teknik marka 672 model Kür dolabında 24 saat bekletilmiş ardından kalıpları sökülerek kür suyu sıcaklığı 20±1°C olan kür havuzunda basınç mukavemet deneyi uygulama günü olan 2, 7, 28 ve 90. hidratasyon günlerine kadar bekletilmiştir [118] .

Basınç dayanımı test günü gelen numuneler Toni Technik marka ve Toni Comp III 1511 Model Basınç test cihazı ile Eskişehir Çimsa Çimento Fabrikasında 2400±200 N/s hızda bir kuvvet uygulanmış ve numune kırılana kadar arttırılmaya devam edilmiştir. Kırıldığı andaki değer basınç dayanımı olarak kaydedilmiştir.

3.2.3.8. Kimyasal Analizler

Deneylerde kullanılan referans ve katkılı çimento ve puzolanlara ait kimyasal analizler ARL marka 9900 model X-Ray spektrometresi (XRF) cihazı ile TS EN 196–2 referans alınarak Eskişehir Çimsa Çimento Fabrikasında yapılmıştır [121].

3.2.3.9. Moleküler Yapı Analizleri

Analizler için kullanılan referans çimento, pomza, diatomite; ham halde, R kodlu ve katkılı hamurlara 2., 7., 28. ve 90. hidratasyon günlerinde moleküler yapısının anlaşılabilmesi için FT-IR analizleri yapılmıştır.

Bu analizler Shimadzu marka IRPrestige 21 model FT-IR cihazı kullanılarak Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma laboratuarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.10. Minerolojik Analizler

Referans çimento, pomza, diatomite; ham halde, R kodlu ve katkılı hamurlara 2., 7., 28. ve 90. hidratasyon günlerinde yapılan minerolojik analiz, Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım cihazı (XRD) ve Cu Kα (l=1.54 A°) ışıması kullanılarak 10-70° açı aralığında 1°/dakika çekim hızı ile Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma laboratuarında tespit edilmiştir.

3.2.3.11. Mikro Yapıların İncelenmesi

Referans çimento, katkılı çimento, diatomit ve pomza ikameli çimento hamurları 2.,7., 28. ile 90. hidratasyon günlerinde mikro yapı analizlerine tabi tutulmuşlardır. Bu analizler, FEI marka Quanta FEG 250 model basınç ayarı değiştirilebilen SEM cihazı ile Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuarında belirlenmiştir.

3.2.3.12. Simultane Termal Analizler

Hidratasyon sonrası elde edilen numunelerinin hidratasyon günlerinde STA işlemleri yapılmıştır. Bu işlem Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarında Shimadzu marka DTG 60H-DSC 60 marka cihaz kullanılarak 20℃/dakika ısıtma hızı ile 1000℃ tepe sıcaklık belirlenerek sonuçlandırılmıştır.

3.2.3.13. Hammaddelerin Elektrokinetik Özellikleri

Referans çimento, pomza ve diatomit için mikroelektroforez tekniği kullanılarak elektrokinetik potansiyelleri tespit edilmiştir. Söz konusu teknikte belirli bir hacim içerisinde süspansiyondaki parçacıkların elektriksel alan etkisinde yer değiştirme hızı ölçülmektedir. Elde edilen sonuçlar schmulowski denklemi kullanılarak direkt olarak makine tarafından sonuçlandırılmaktadır.

Z.P durumunu tespit edebilmek amacıyla öncelikle Dumlupınar Üniversitesi Maden Mühendisliği laboratuvarlarında halkalı değirmen kullanılarak numuneler hazırlanmış ve Zeta-Meter System 3.0+ marka Z.P ölçüm cihazı kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Akabinde numunelerin 10 µm boyutunun altında olmasının sağlanabilmesi için için agat havanda öğütme işlemi yapılmıştır. Ölçüm için her bir hammaddeden 0,5 g numune alınmış ayrı ayrı 50 ml saf su içerisine eklenmiş ve 15 dakika karışması sağlanarak HCl ve NaOH çözeltileri yardımı ile pH'lerinin ayarlanması sağlanmıştır. Karışım içindeki iri tanelerin çökmesi için 5 dakika beklenmiş sonrasında belirli pH'lardaki üst süspansiyondaki çökelmemiş ince tanelerin Z.P'leri ölçülmüştür.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölüm hammaddelere uygulanan deneyler, referans ve ikameli çimento hamuru numuneleri ile yapılan deneyler ve basınç dayanım deneylerini içeren üç ana kısımdan oluşmaktadır.

4.1. HAMMADDELERE UYGULANAN ANALİZLER

Çalışmalarda kullanılan hammaddelere kimyasal, fiziksel, minerolojik, moleküler ve Z.P analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.1.1. Kimyasal Analizler

Yapılan deneylerde kullanılan referans çimentonun (CEM I 42.5 R) kimyasal analizleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Çimentonun kimyasal analizi.

Bileşenler	Kimyasal Sembolu	PÇ (CEM I 42,5 R), %	TS EN 197-1
SiO_2	S	20,36	
Al_2O_3	A	4,60	
Fe_2O_3	F	2,56	
CaO	C	62,57	
MgO	M	1,53	<%5
SO_3	S^-	3,32	<%3,5
K_2O	K	0,66	
Na_2O	N	0,26	
CI^-		0,018	<%0,1
Kızdırma kaybı		2,38	<%5
S.CaO		1,78	

Referans çimento literatür bilgileri ile uygun doğrultuda CaO ve SiO_2 ana bileşenlerinden oluşturmaktadır. Mevcut oranlar TS EN 197-1'de yer alan sınır değerlerine uygunluk göstermektedir [30]

Puzolanlar için yapılan kimyasal analizler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kullanılan puzolanların kimyasal analizi.

Bileşenler	Kimyasal Sembolü	Pomza (%)	Diatomit (%)
SiO_2	S	56,32	85,69
Al_2O_3	A	16,51	2,1
Fe_2O_3	F	3,93	0,96
CaO	C	4,84	0,54
MgO	M	1,87	0,32
SO_3	S^-	0,23	0,03
K_2O	K	5,09	0,18
Na_2O	N	5,18	0,25
CI^-		0,01	0,013
Kızdırma kaybı		2,65	9,97
S+A+F		76,76	88,75
S/A		3,41	40,80
S.CaO		-	-

Çalışmada kullanılan puzolanlardan pomza, SiO_2 ve Al_2O_3 ana bileşenlerinden oluşmaktadır. Ağırlık bakımından değerlendirildiğinde SiO_2/Al_2O_3 (S/A) oranı 3,41'dir. Diatomitte ise baskın bileşen SiO_2 olmakla birlikte Al_2O_3 etkili miktarda yer almaktadır. Bu durumda S/A değeri 40,80 olduğu görülmüştür. Her iki puzolan karşılaştırıldığında diatomitte SiO_2 oranı pomzaya göre daha yüksektir. Buna karşın pomzanın da Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO ve MgO oranları daha yüksektir (Çizelge 4.2). Puzolonik özellikleri açısından değerlendirdiğimizde S+A+F değerleri pomza için %76,76 ve diatomit için %88,75 olduğu tespit edilmiştir. Bir puzolanın çimento üretim teknolojisine dahil edilebilmesi için gerekli olan minimum S+A+F değerinin %70 olması gerekir. Bu bilgi çerçevesinde söz konusu puzolanların bu değerin üzerinde sonuçlar vermesine bağlı olarak kimyasal açıdan puzolonik özelliklerinin olumlu olacağı tespiti yapılabilir [6].

4.1.2. Fiziksel Analizler

Hammaddelerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Kullanılan çimento ve puzolanların fiziksel özellikleri.

Numune	Boyut Aralığı (elek üstü), (%)		Özgül Ağırlık g/cm^3	Özgül Yüzey alanı cm^2/g
	>90 µm	>45 µm		
R	0	3,2	3,18	3822
10D	0	3,3	2,92	4965
20D	0	3,3	2,88	5184
10P	0,7	6,5	2,86	3695
20P	1,4	10,4	2,82	3550
5P5D	0,4	4,7	2,84	4570
10P10D	0,9	7,3	2,81	4975
Diatomit	0	0,1	2,58	6112
Pomza	7,8	40,5	2,70	2645

Fiziksel analizler, hammaddelerin ve katkılı çimento numunelerinin özgül ağırlıklarını ve özgül yüzey alanlarını (blain değeri) belirlemek amacıyla yapılmıştır. Deneylerde kullanılan diatomit tane yapısı yeterli incelikte temin edilmesi sebebiyle öğütme işlemine tabi tutulmamış, ancak pomza 30 dakika süre ile bilyeli değirmende öğütülmüştür. Elde edilen veriler numunelerin tane boyutları ve özgül yüzey alanları bakımından farklılık gösterdiğini ortaya koymaktadır. Diatomit ikamesinde özgül ağırlık, katkı miktarı arttıkça düşmekte buna karşın özgül yüzey alanı artmaktadır. Bu durum diatomitin daha ince bir tane boyutuna sahip olduğunu göstermektedir. Pomza için yapılan değerlendirmede, ikame miktarı arttıkça özgül ağırlıkta ve özgül yüzey alanında düşüş durumu ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda referans çimentonun da pomzaya göre daha ince taneli olduğu tespit edilmiştir. Her iki puzolanın kullanıldığı ikameli çimentolarda diatomit ile benzer sonuçlara varılmış ikame oranı miktarının artışına göre özgül ağırlık düşmüş ve özgül yüzey alanında artış görülmüştür (Çizelge 4.3).

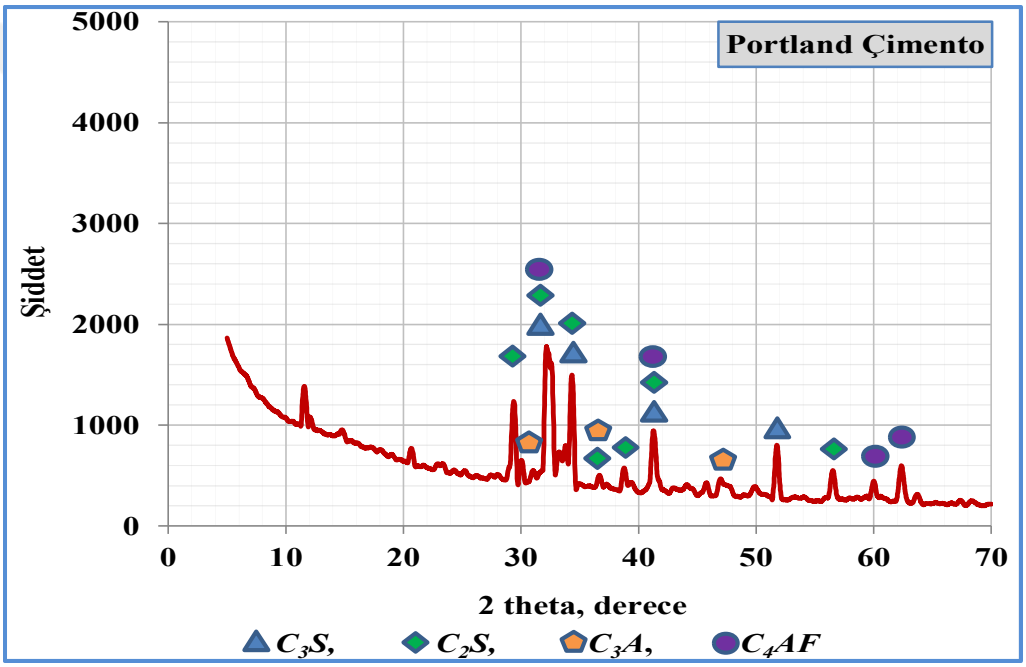
Hammadde değerleri açısından diatomitin özgül ağırlığı 2,58 g/cm^3 ve özgül yüzey alanı 6112 cm^2/g şeklinde bulunurken, pomzada özgül ağırlık 2,70 g/cm^3 ve özgül yüzey alanı 2645 cm^2/g'dır. İncelik açısından değerlendirildiğinde sırasıyla en ince malzeme diatomit, referans çimento ve pomzadır. Ancak özgül ağırlıklarına bakıldığında sırasıyla

diatomit, pomza ve çimento şeklindedir. Bu durum pomzanın boşluklu ve daha gözenekli bir yapıya sahip olmasından, diatomitin ise kendine özel tanecik yapısından kaynaklandığı düşünülebilir.

Fiziksel yapı olarak gözenekli, boşluklu, küresel olan ve referans çimentoya göre daha düşük özgül ağırlığa sahip pomza ve diatomit, çimento içerisinde ikame edildiğinde, çimentoların özgül ağırlığının da daha düşük noktalara gitmesine sebep olmaktadır.

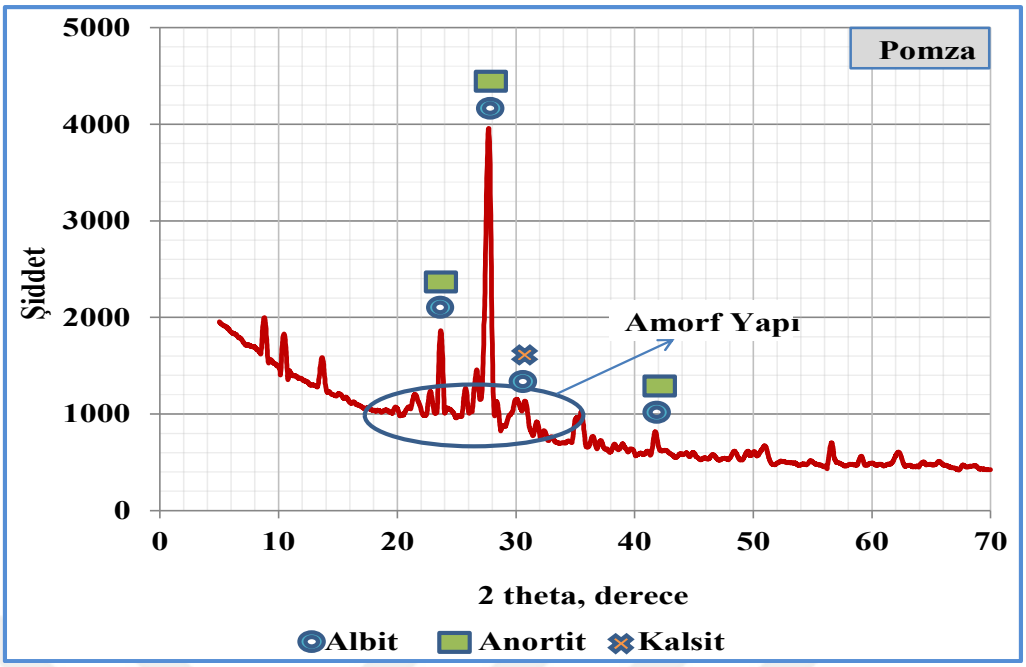
4.1.3. Minerolojik Analizler

PÇ, pomza ve diatomitin mineralojik yapısını belirleyebilmek için XRD analizleri yapılmıştır.



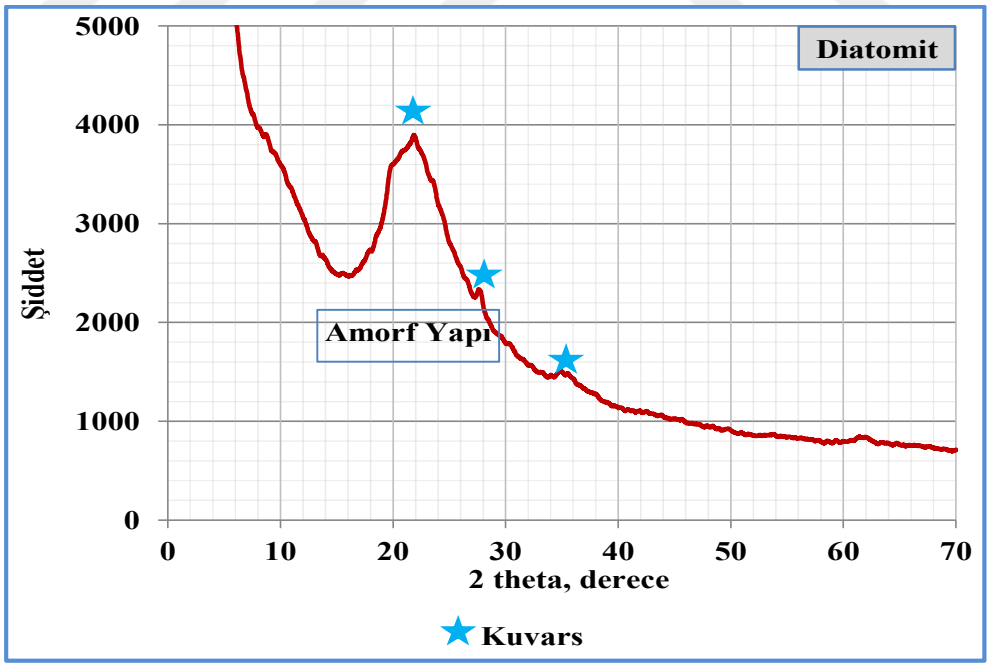
Şekil 4.1. Referans çimentonun XRD analizi.

PÇ grafiği değerlendirildiğinde; C_3S, C_2S, C_3A ve C_4AF'den meydana geldiği görülmektedir. Bununla birlikte PÇ'nin kristal yapıda olduğu göze çarpmaktadır (Şekil 4.1) [11].



Şekil 4.2. Pomzanın XRD analizi.

Pomza için yapılan analiz sonucuna göre 20-32° bölgesinde SiO_2'den, oluşan amorf ve yoğun bölgenin oluştuğu görülmektedir. Pomza, Şekil 4.2'de görüleceği gibi albit, anortit ve kalsitden oluşmaktadır [11]

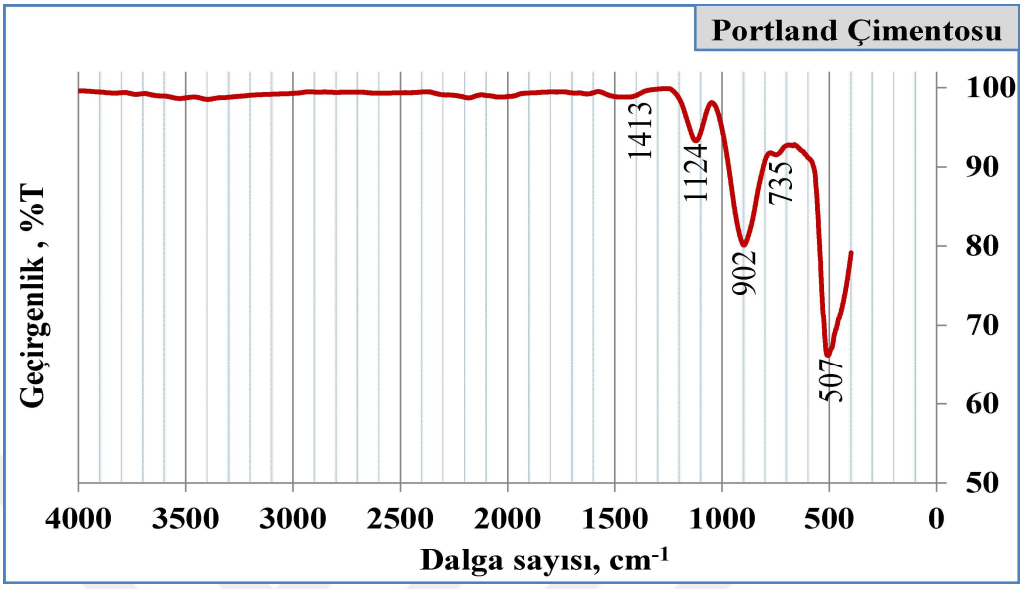


Şekil 4.3. Diatomitin XRD analizi.

Diatomit XRD sonuçlarında 15-28° bölgesinde SiO_2 bakımından zengin olarak meydana gelen amorf ve yoğun bölgenin oluştuğu dikkati çekmektedir. Diatomit, Şekil 4.3'de görüldüğü şekliyle kuvarstan oluşmaktadır [11],[122]

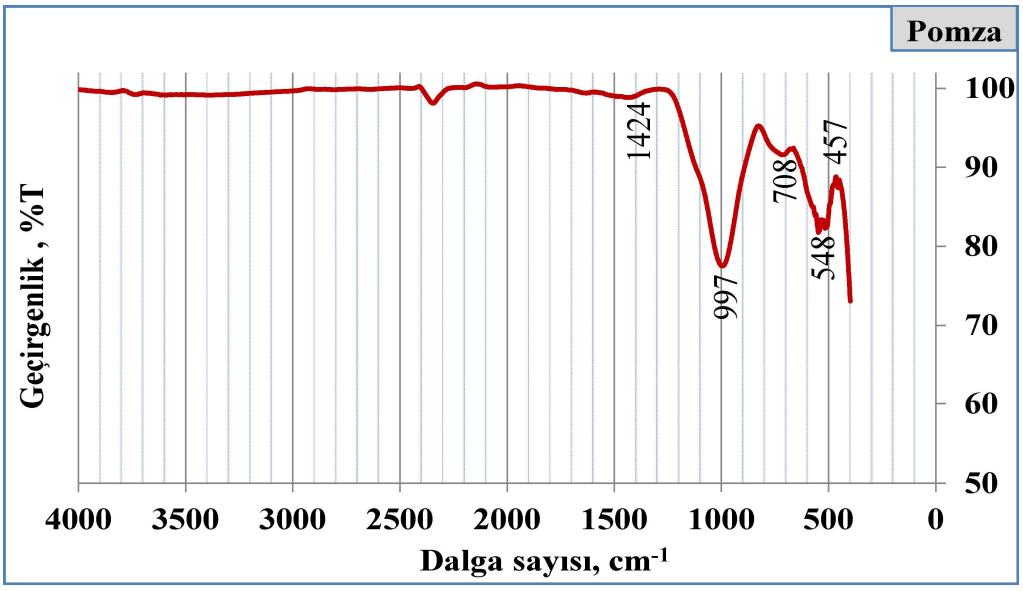
4.1.4. Moleküler Analizler

Çalışmada kullanılan ham numuneler için yapılan FT-IR analizleri aşağıda verilmiştir.



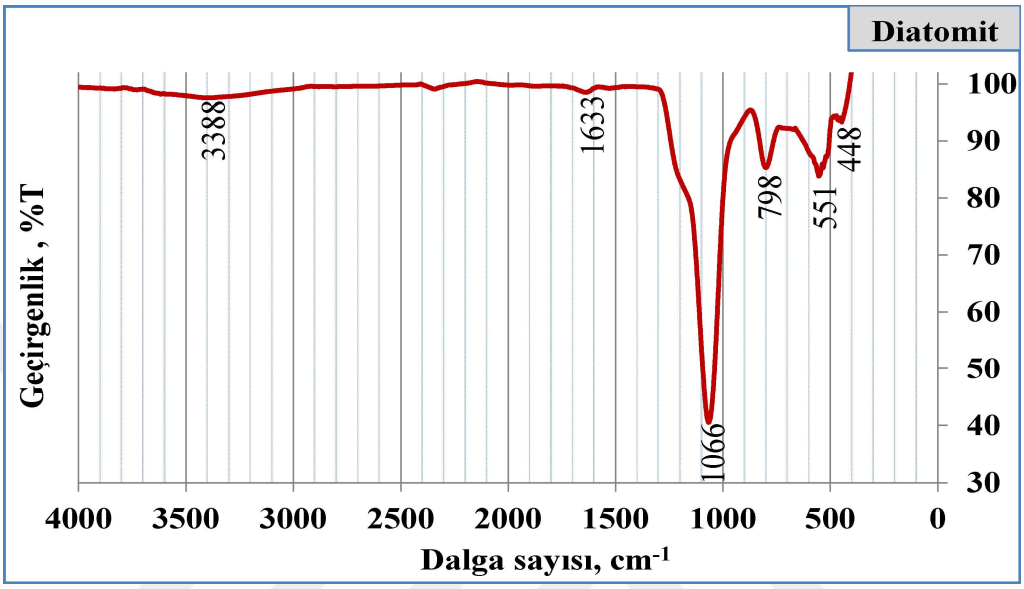
Şekil 4.4. Referans çimentonun FT-IR analizi.

Referans çimentoya uygulanan FT-IR analizi sonucunda 507, 735, 902, 1124 ve 1413cm^{-1} dalga sayılarında oluşan titreşim pikleri görülmektedir. Si-O ve Al-O bağları 507 cm^{-1} noktasında titreşim piki oluşturmuştur. Si-O bağları 902 cm^{-1} dalga sayısında simetrik pik meydana getirmiştir. S-O bağları 735 ve 1124 cm^{-1} dalga sayısında meydana getirmiştir. 1413 cm^{-1} dalga sayısında meydana gelen pik CO_3^{-2} ile ilişkilendirilmektedir (Şekil 4.4) [122]–[124]



Şekil 4.5. Pomzanın FT-IR analizi.

Pomza için analiz yapıldığında 997 cm^{-1} dalga sayısında Si-O (Si, Al) bağları titreşim meydana getirmiştir. Bununla birlikte 708 cm^{-1} dalga sayısında amorf kuvarsın Si-O bağları oluşmaktadır. Kafes yapıdaki Si-O ile birlikte oluşan Al-O bağları ise 457 ve 548 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir 1424 cm^{-1} dalga sayısında pik CH bağlarına atfedilir. (Şekil 4.5) [87].

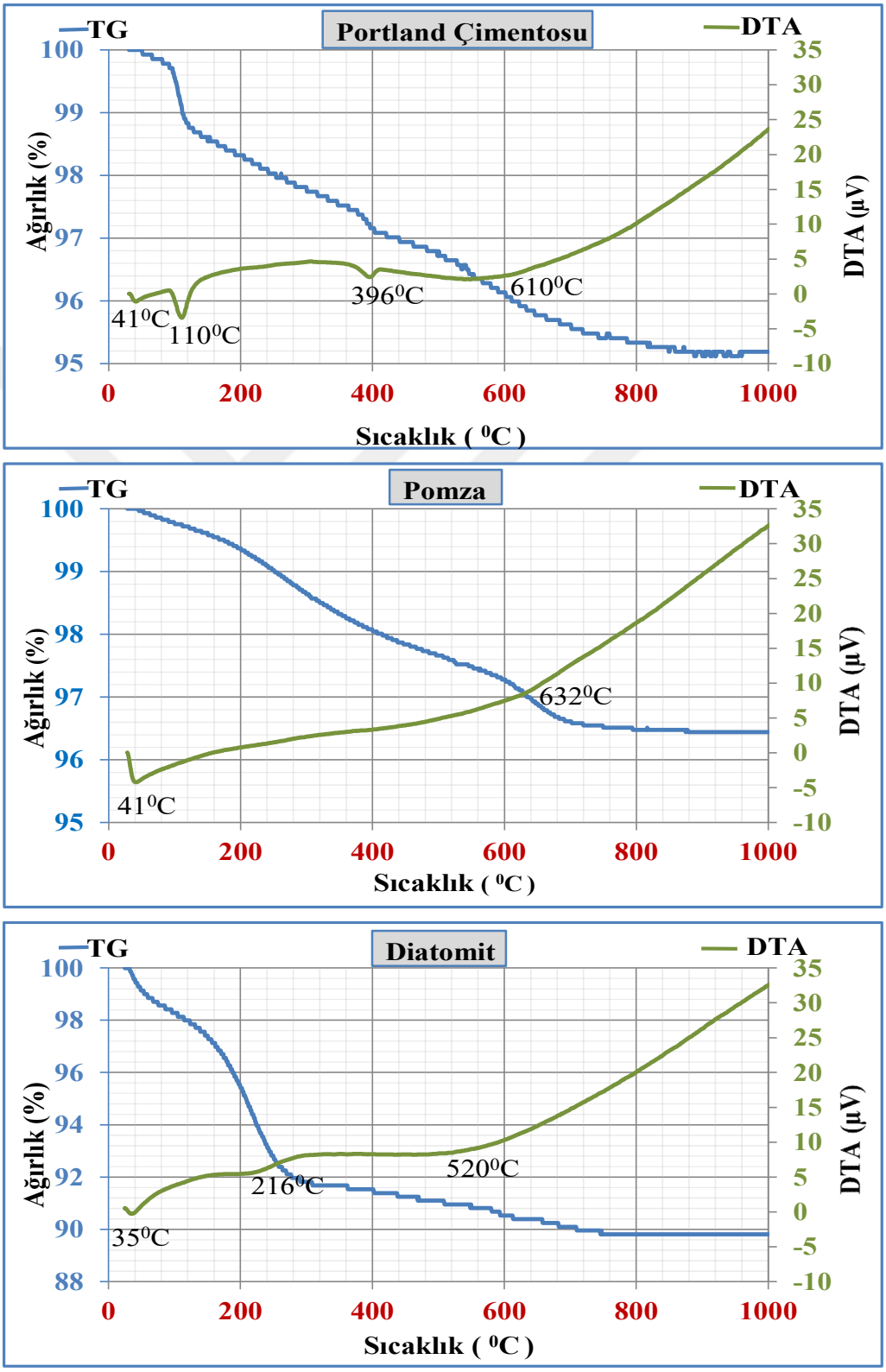


Şekil 4.6. Diatomitin FT-IR analizi.

Diatomitin FT-IR analizinde 1066 cm^{-1} dalga sayısında Si-O-Si bağlarında titreşim meydana getirmiştir. Bununla birlikte 798 cm^{-1} noktasında SiO-H bağları meydana gelmektedir. Kafes yapıdaki Si-O bağları ise 448 ve 551 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir. Su iyonları ve moleküllerin titreşim pikleri ise 1633 ve 3388 cm^{-1} dalga sayılarında meydana gelmektedir (Şekil 4.6) [87]

4.1.5. DTA-TGA Analizleri

Analizlerde kullanılan referans çimento, pomza ve diatomite ait fark taramalı termal DTA ve TG analizleri Şekil 4.7'de sunulmuştur.



Şekil 4.7. Referans çimento, pomza ve diatomitin DTA-TGA analizleri.

DTA eğrileri değerlendirildiğinde PÇ'de 41, 110, 396 ve 610℃'de, pomzada 41 ve 632℃'de ve diatomitte ise 35, 216 ve 520℃' de endodermik pikler görülmüştür.

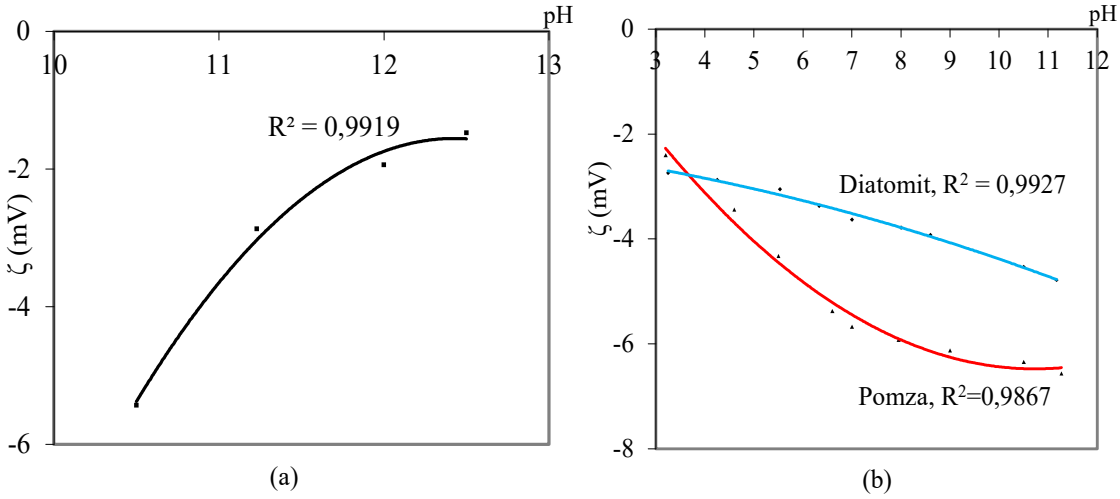
Çizelge 4.4. Çimento ve puzolanların çeşitli sıcaklıklarda % ağırlık kayıpları

Hammadde Türü	25-200°C (%)	200-450°C (%)	450-650°C (%)	650-950°C (%)	450-950°C (%)	Toplam (%)
PÇ	1,68	1,39	1,16	0,66	1,82	4,89
Pomza	0,63	1,54	0,94	0,45	1,39	3,56
Diatomit	4,60	4,16	0,86	0,43	1,29	10,05

TGA eğrileri incelendiğinde farklı sıcaklık aralıklarındaki ağırlık kayıpları açısından malzemelerin yapısındaki fiziksel ve kimyasal suyun dehidratasyonunun en fazla görüldüğü malzeme diatomit olmuştur. $CaCO_3$'ün dekarbonasyonunu gösteren bölge referans çimentoda 610℃'de, diatomitte 520℃'de pik verirken pomzada etkili bir pik görüntüsü oluşmamaktadır. Genel durum incelendiğinde en fazla ağırlık kaybı diatomitte %10,05 oluşurken, referans PÇ'de %4,89 ve pomza da %3,56 olarak sonuçlanmıştır. Söz konusu ağırlık kayıpları Çizelge 4.4'de gösterilmiştir [11].

4.1.6. Zeta Potansiyellerin Belirlenmesi

Ham PÇ, pomza ve diatomit için gerçekleştirilen ζ potansiyel ölçüm sonuçları Şekil 4.8'de sunulmuştur. Günümüze kadar yapılan çalışmalar, çimentonun yapısına göre yüzey yükünün farklılık gösterebileceği, ağırlıkla negatif değerler aldığı [11], [21], [125]–[127], fakat pozitif değerler almasının da [127], [128] muhtemel olduğunu ortaya koymaktadır. Elde edilen veriler PÇ (Şekil 4.8.a), pomza ve diatomitin (Şekil 4.8.b) negatif yüklü olduğunu göstermektedir. PÇ'nin negatif yükünün sebebi $CaSO_4$'den (alçı taşı) gelen SO_4^{2-} ile çimento yapısında bulunan CO_3^{2-} olarak kabul edilebilir. Buna ilaveten bazik PH'den dolayı OH^- iyonlarından da bu duruma etkisi vardır. Ayrıca pH artışına bağlı olarak referans çimentonun yapısında görülen Ca^{2+} iyonları malzemeyi pozitif yük durumuna doğru yaklaştırdığı görülmektedir. Bu anlamda PÇ'nin potansiyel durumunu ortaya çıkaran SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, OH^- ve Ca^{2+} iyonlarıdır denilebilir. Diatomit için potansiyel belirleyen iyonlar H^+ ve OH^- iken pomzada H^+ ile Mg^{-2} dir. Pomza ve diatomit tüm pH değerlerinde negatif yüzey yüküne sahiptir. Pomzanın yüzey yükü pH 4 civarında -2.8'den, pH 12 civarında -7.0 μV'ye, diatomitin ise pH 4 civarında -3'den pH 12 civarında -5 μV'ye (Şekil 4.8.b) mutlak değer olarak artmıştır.



Şekil 4.8. Referans çimento, pomza ve diatomitin ζ potansiyel değerleri.

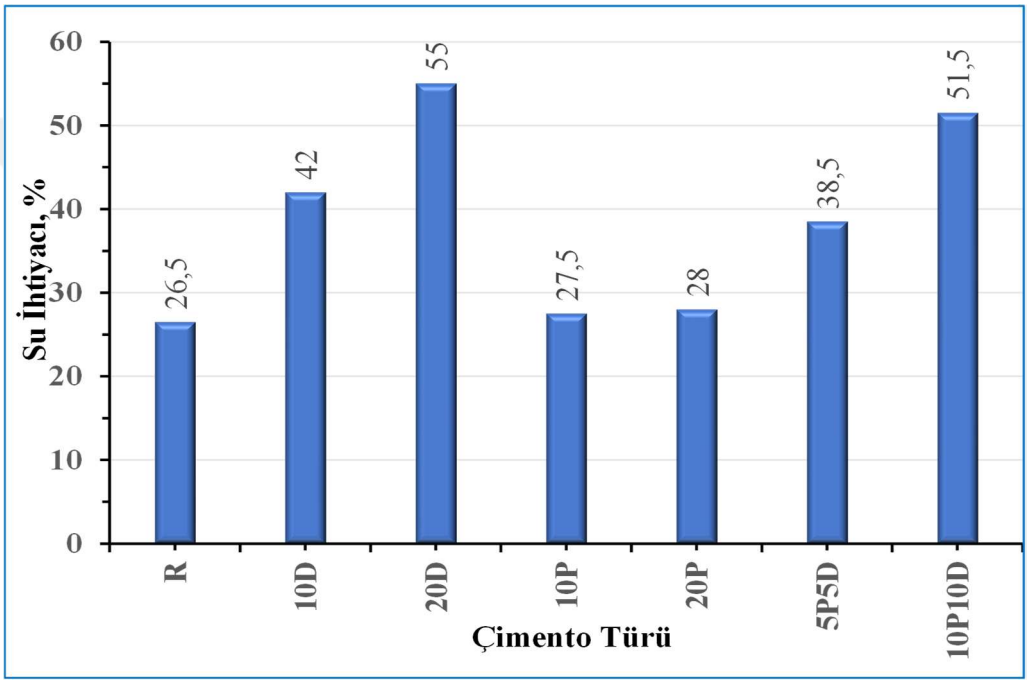
Tanelerin birbirleriyle etkileşimleri, DLVO teorisinde belirtildiği gibi yüzey yüklerine ve aralarındaki mesafeye göre farklılıklar gösterebilmektedir [129], [130]. Taneler birbirlerine yaklaştıklarında -25 ile +25 µV aralığındaki yüzey yüklerinde elektriksel çift tabaka ile Van der Waals kuvvetleri nedeniyle birbirlerini çekmekte, tersinde ise dağılmaktadırlar [128], [130], [131]. Ancak ortamda farklı yüzey yüküne sahip taneler bulunduğunda bahse konu olaylara ek olarak devreye aynı ya da zıt yük olayı girmektedir. Dolayısı ile elektrostatik olarak aynı yüke sahip taneler birbirlerini iterken, zıt yüke sahip taneler ise birbirlerini çekmektedir. Burada pH 12 civarında aynı ortamda bulunan PÇ ile pomza ve diatomitin birbirlerini itmesi gerekmektedir. Fakat pomzanın ve diatomit yüzey yükleri maksimum -7 µV değeri ile, -25 ile +25 µV değerlerinden çok küçük olduğu için, elektriksel çift tabaka kuvvetleri ile çok küçük etkiye sahip de olsa Van Der Waals kuvvetleri de devreye girmektedir [128], [130]–[132]. Bu nedenle pomza ve diatomitin, PÇ ile uyumlu olduğu ifade edilebilir.

4.2. ÇİMENTO HAMURLARINA UYGULANAN DENEY VE ANALİZLER

Çalışmada kullanılan referans ve katkılı çimento hamuru numunelerine su ihtiyacı, priz süresi, hidratasyon gelişimi deneyleri ve mikro yapı analizleri uygulanmıştır. Söz konusu deneylere ait elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.2.1. Su İhtiyacı Deneyleri

Çimento hamuru numunelerine uygulanan su ihtiyacı deneyleri TS EN 196-3'e göre yapılmış ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir [119].

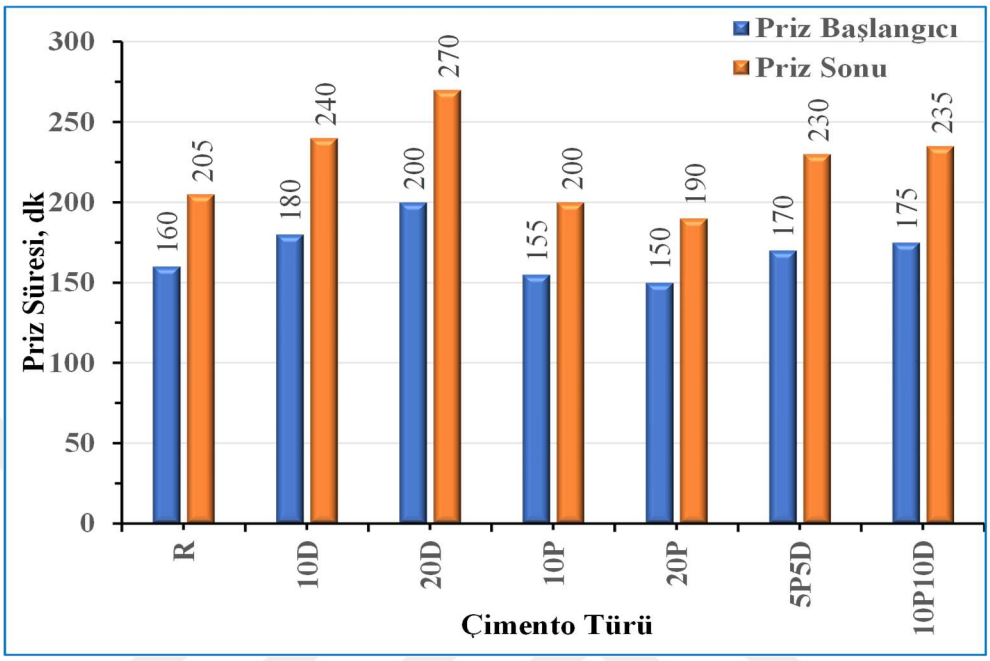


Şekil 4.9. Çimento hamurlarının su ihtiyaçları.

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi su ihtiyacı, kullanılan malzemenin özgül yüzey alanı değeri ve çeşidine göre farklılık göstermektedir. PÇ hamuru ile diatomit ikameli hamur numuneleri kıyaslandığında 10D numunesinde %58,4 ve 20D numunesinde ise %107,5 oranında su ihtiyacında artma gözükmektedir. Pomza ikameli 10P ve 20P numunelerinde ise referans çimentoya göre 10P numunesinde 3,7 ve 20P numunesinde %5,7 ihtiyaç artışı izlenmiştir. 5P5D ve 10P10D numunelerinde ise sırasıyla %45,2 ve %94,3 oranında artış saptanmıştır. Diatomit katkılı çimento örneklerinde özgül yüzey alanı, pomza katkılı çimentolara göre daha yüksektir. Bu durum diatomit ikameli çimentolarda daha fazla su ihtiyacı ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Buna ilaveten her iki puzolanın da birlikte kullanıldığı 5P5D ve 10P10D numunelerinde, sadece pomza ikamesi olan numunelere göre diatomitin ikame edilmesiyle su ihtiyacındaki artış bu sonucu desteklemektedir.

4.2.2. Priz Süreleri Deneyleri

Çimento hamuru numuneleri için yapılan priz süreleri deneyleri TS EN 196-3'e göre yapılmış ve Şekil 4.10'da sunulmuştur [119].



Şekil 4.10. Çimento hamurlarının priz süreleri.

Priz başlangıç süreleri incelendiğinde en kısa sürenin 150 dakika ile 20P numunesinde en uzun sürenin ise 200 dakika ile 20D numunesinde olduğu görülmektedir. Mevcut verilere göre referans çimento ile kıyaslandığında 10D, 20D, 5P5D, 10P10D numunelerin priz başlangıç sürelerinde sırasıyla %12,5; %25; %6,3 ve %9,4 artış oluşurken, 10P ve 20P hamur örneklerinde %3,1; %6,3 oranında bir süre azalması meydana gelmiştir.

Priz sonu sürelerine bakıldığında yine benzer şekilde 20P numunesi 190 dakika ile en kısa, 20D numunesi de 270 dakika ile en uzun süreyi oluşturmaktadır. Bu bağlamda referans çimento hamuru ile kıyaslandığında 10D, 20D, 5P5D, 10P10D numunelerinde sırasıyla %17; %31,7; %12,2 ve %14,6 artış görülürken, 10P ve 20P hamur numunelerinde %2,4 ve %7,3 oranında bir süre azalması göze çarpmaktadır (Şekil 4.10).

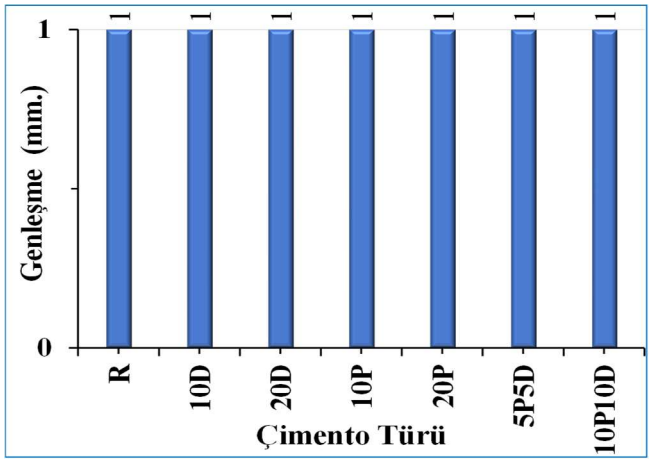
Genel olarak priz süreleri incelendiğinde en kısa priz başlangıç süresi pomza ikameli çimentolarda görülmüştür. Bunu referans çimento, her iki puzolanın ikame edildiği 5P5D ve 10P10D çimentoları ve diatomit ikameli çimentolar olarak sıralanmıştır. Bu gelişimin sebebi bileşimdeki C_3S, C_3A oluşumunun ne kadar yüksek olduğu ve su ihtiyacı ile bağlantılıdır. Burada referans çimentoya göre diatomit ikameli çimentolar priz süresini ikame oranları ile doğru orantılı bir şekilde arttırmaktadır.

PÇ'lerde puzolan kullanımı genellikle priz sürelerinde artışa sebep olmaktadır. Ancak burada pomza ikameli numunelerde, referans çimentoya göre sürede bir düşme görülmüştür. Bunun başlıca sebebi pomza içeriğinde bulunan ve diatomite nazaran yüksek miktardaki CaO içeriğidir. CaO ortamdaki su ile etkileşim sağlayarak daha fazla miktarda CH oluşturmuş böylece ortam daha bazik duruma gelerek C-S-H gelişimini hızlandırmış, dolayısı ile daha hızlı bir şekilde priz sağlanmıştır. Diatomit ikameli numunelerdeki süre artışı ζ potansiyel farkından oluşmuştur. Diatomit ve pomza kıyaslandığında, diatomit daha pozitif değerlere yakın olduğu için çekim miktarı da bu oranda azalma göstermiştir. Dolayısı ile puzolonik reaksiyonlar yavaşlamış ve priz süresi artmıştır (Şekil 4.10).

Standartlar incelendiğinde priz başlangıç sürelerinin PÇ42.5R çimentoları için 60 dakikadan önce olamayacağı ve priz sonu süresinin 600 dakikayı geçemeyeceği ifade edilmektedir [119]. Bu durum üretilmiş olan çimento hamur örneklerinde sağlanmıştır ve dolayısı ile beton taze iken taşınması, yerleştirilmesi ve sıkıştırılması aşamalarında bir problem oluşturmayacağı, kalıp sökerken sıkıntı olmayacağı ve çevre şartlarına yeteri mukavemet sağlayabileceği anlaşılmaktadır.

4.2.3. Genleşme Deneyleri

Referans, pomza ve diatomit ikameli çimento hamurlarının genleşme deneyleri TS EN 196-3'e göre yapılmış ve elde edilen değerler Şekil 4.11'de sunulmuştur [119].



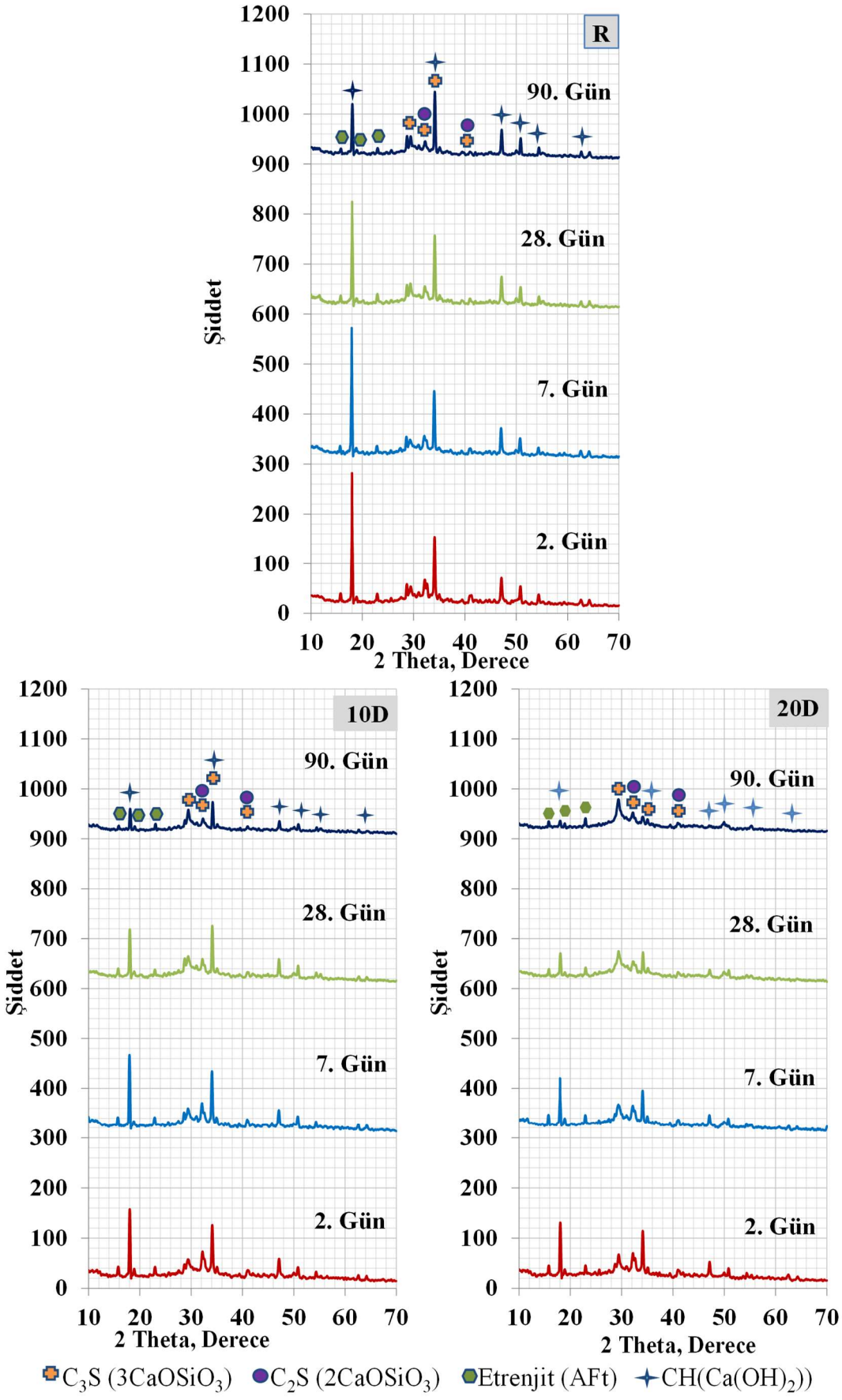
Şekil 4.11. Çimento hamurlarının genleşme miktarları.

Referans ve ikameli çimento numunelerinin genleşme değerlerinin tespit edilebilmesi için Le Chatelier deneyi uygulanmıştır. Çimentonun yapısında var olan CaO ve MgO'nun miktarı fazla olursa genleşmeye sebebiyet vermektedir. Bu durum betonda kalıcı hasarları ortaya

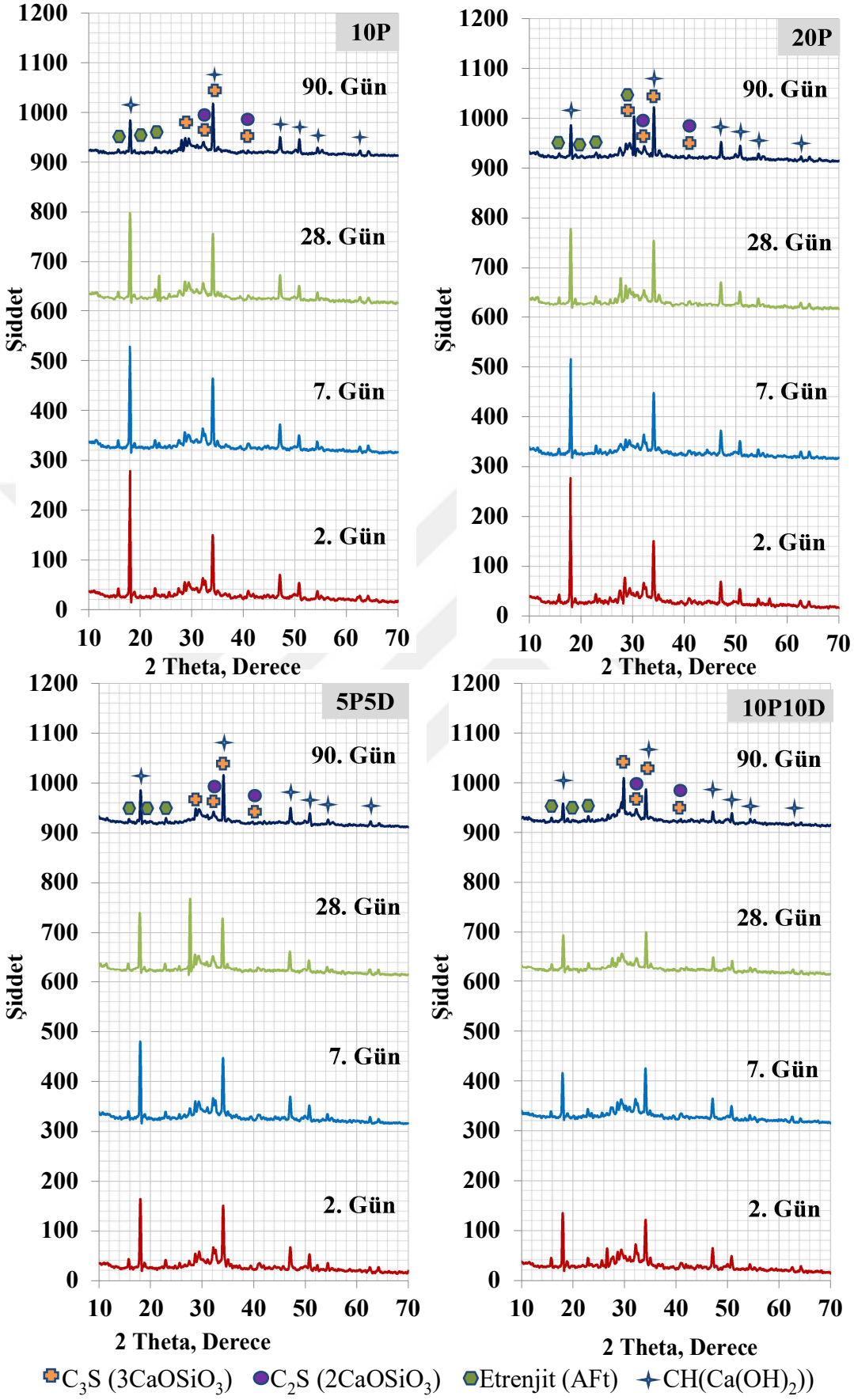
çıkarır. Deney sonucu elde edilen verilere göre genleşme değerleri tüm katkılı ve referans çimento örneklerinde 1 mm olarak tespit edilmiş ve standartlarda belirlenen kabul değeri olan 10 mm altında kaldığından bu örnekler için genleşme ile ilgili bir problem oluşmayacağı şeklinde değerlendirme yapılmıştır (Şekil 4.11) [119].

4.2.4. Çimento Hamurlarının XRD Analizleri

XRD analiz tekniği kullanılarak çimento hamuru numunelerinin 2., 7., 28 ve 90. günlerdeki hidratasyon gelişimleri, mineralojik yapısı bakımından incelenmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 4.12'de sunulmuştur.



Şekil 4.12. Çimento hamurlarının XRD analizleri.



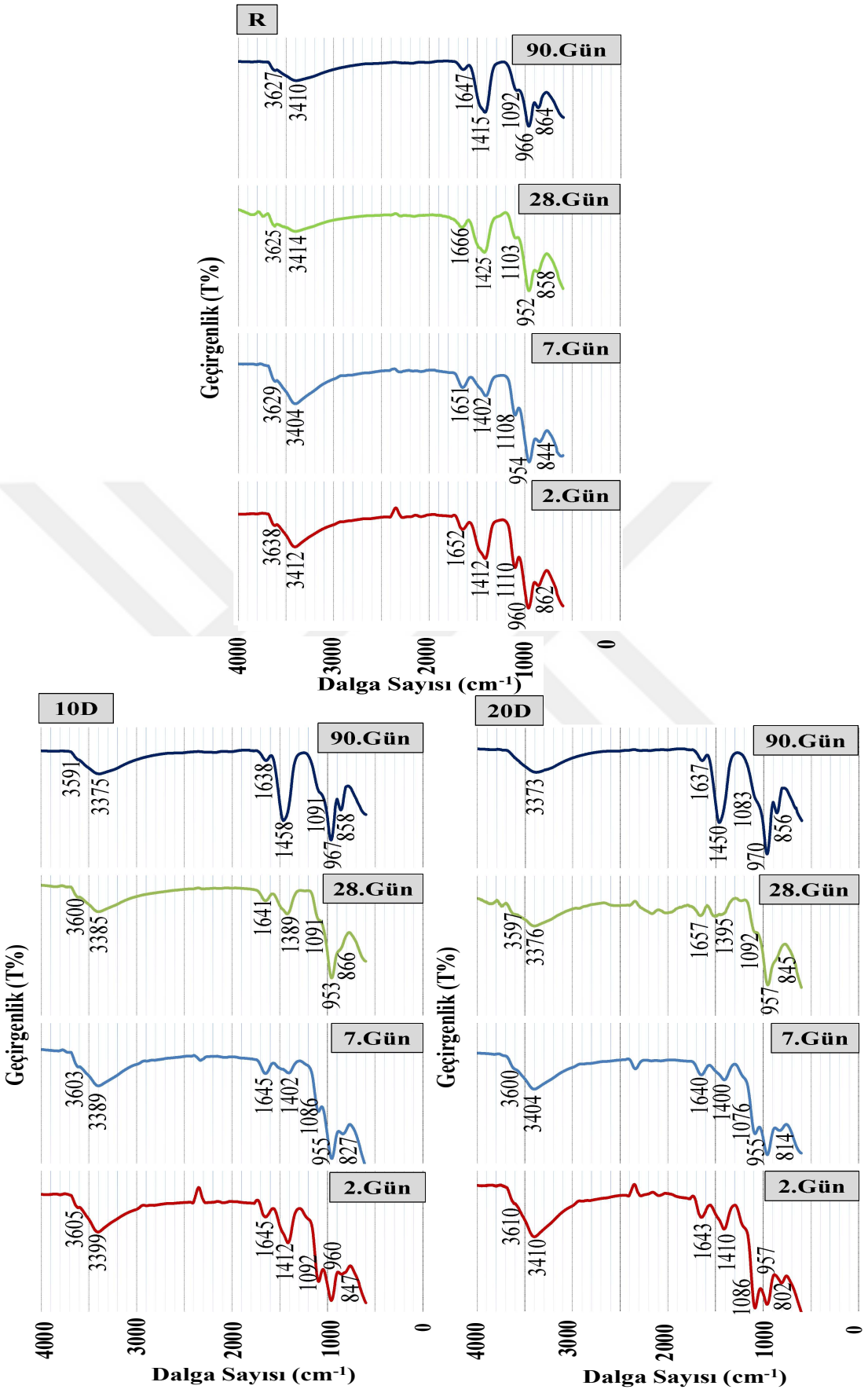
Şekil 4.12. (devam) Çimento hamurlarının XRD analizleri.

XRD yöntemi kullanılarak hidratasyon gelişimi hidrate olmuş çimento hamuru örnekleri ile 2., 7., 28 ve 90. günlerde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.12). Elde edilen veriler, hidratasyon sonucunda C-S-H, CH'ın (portlandit) yer aldığını bununla birlikte etrenjit (CASH) ile hidrate olmamış klinker mineralleri olan C_3S ve C_2S bulunduğunu göstermiştir.

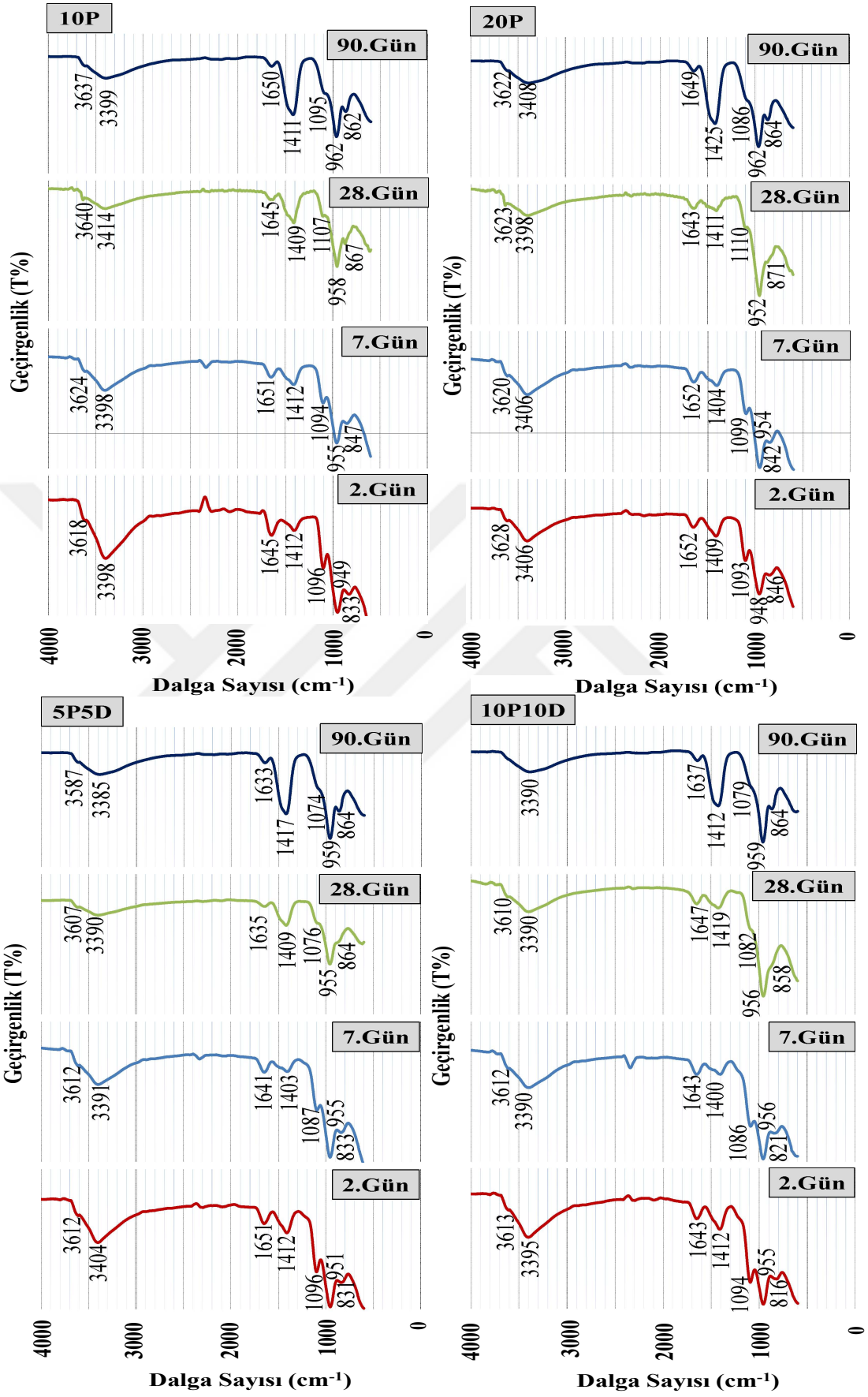
Amorf yapısı nedeniyle, C-S-H jelin XRD spektrumlarında kırınım bağları yoktur ve XRD spektrumları diatomit ve pomzanın amorf SiO_2 içeriğini de ortaya çıkaramaz. CH, farklı yaşlardaki tüm çimento hamurlarında ana hidratasyon ürünüdür ve iyi kristalize bir faz olan CH açıkça tanımlanmıştır. Yaşın artmasıyla birlikte, çimento hidratasyonuna bağlı olarak tüm hamurlardaki CH içeriğinin kademeli olarak azaldığı açıktır. Bununla birlikte, 10D ve 20D'nin tüm çimento hamurlarında CH piklerinin yoğunlukları, R ile karşılaştırıldığında daha zayıftır. Bu, diatomitin ileri yaşta PÇ'den daha fazla CH tükettiğini ve çimento hidratasyonunun sonraki aşamalarında puzolanik reaksiyon gösterdiğini doğrulamaktadır. Bu nedenle, daha az CH içeriği, daha sonraki yaşlarda diatomit içerikli çimento harçlarının mekanik özelliklerini iyileştirmek için avantajlı olacağı değerlendirilmektedir. Şekil 4.12'de R, 10P ve 20P hamur numuneleri, 2. gündeki CH'ın karakteristik zirvesinin hemen hemen aynı şiddete sahip olduğunu ortaya koymaktadır. 7, 28 ve 90. günlerde ise 10P ve 20P'nin CH piklerinin yoğunlukları R'ye göre daha zayıf olduğundan 10P ve 20P'deki CH miktarı R'den daha az olduğu ifade edilebilir. Bunun nedeni pomzanın puzolanik reaksiyonu sebebiyle, ilave C–S–H jeli oluşturmak için CH ile reaksiyona girmesi olarak görülebilir. Böylece, daha düşük CH konsantrasyonu, 10P ve 20P'nin mekanik özelliklerini de ileriki yaşlarda iyileştirebilecektir. Bunların yanı sıra 5P5D ve 10P10D çimento hamurları da benzer özellikler göstermiş, hidratasyon süresi ile pomza ve diatomit ikame miktarı arttıkça CH miktarı azalmıştır. XRD sonucu elde edilen bu veriler, pomza ve diatomitin puzolanik reaksiyon göstererek ileriki yaşlarda basınç dayanımına katkı sağlayabileceği izlemini vermektedir [133]–[135].

4.2.5. Çimento Hamurlarının FT-IR Analizleri

Referans ve ikameli PÇ hamur numunelerinin hidratasyon gelişimleri FT-IR tekniği kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu teknikte ana amaç, tanecik yüzeylerinde oluşan OH bağlarının karakteristik hareketlerini tespit ederek, kafes ve moleküler yapısı hakkında bilgi edinebilmektir. Söz konusu veriler Şekil 4.13'de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Çimento hamurlarının 2., 7., 28. ve 90. günü FT-IR grafikleri.

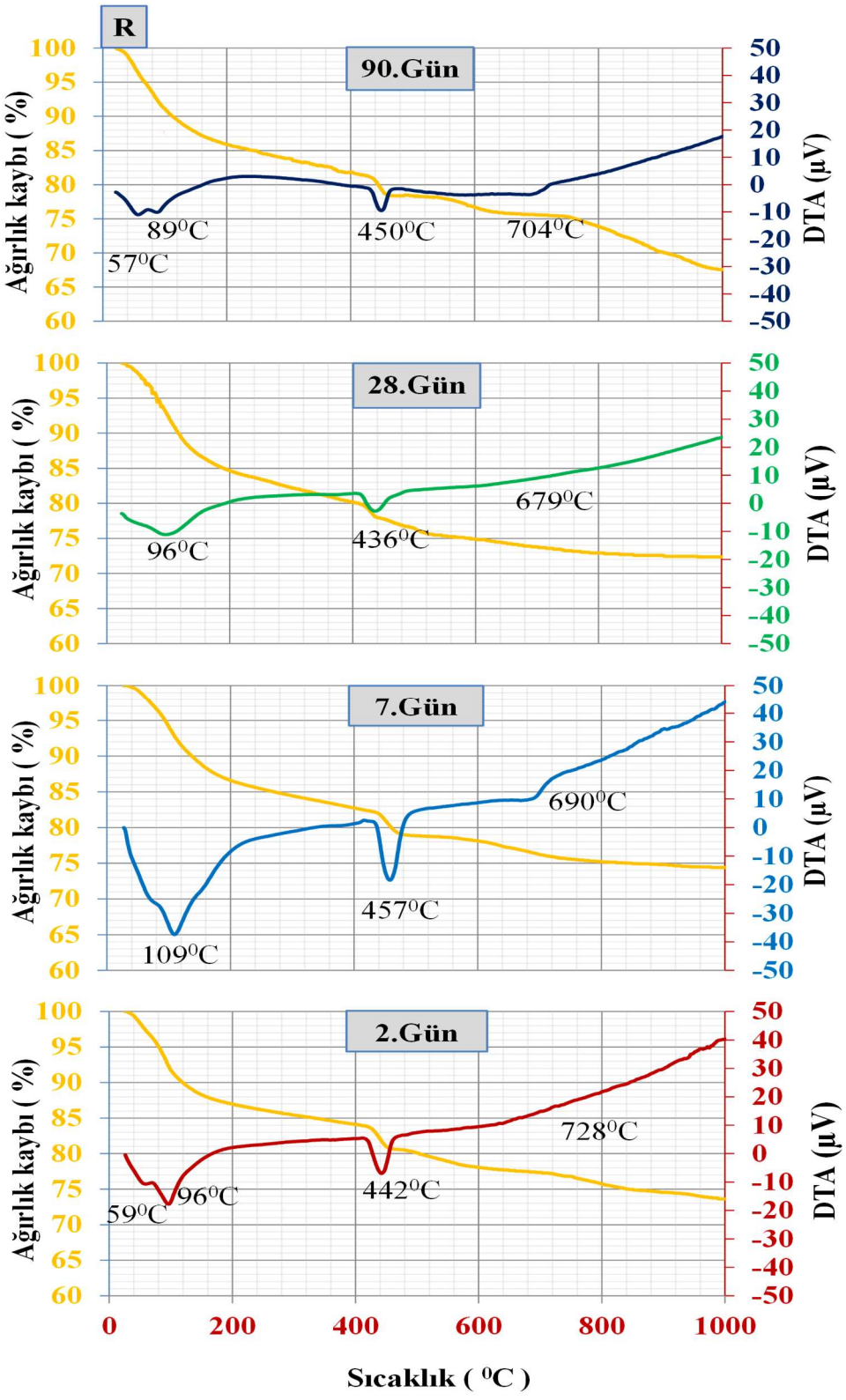


Şekil 4.13. (devam) Çimento hamurlarının 2., 7., 28. ve 90. günü FT-IR grafikleri.

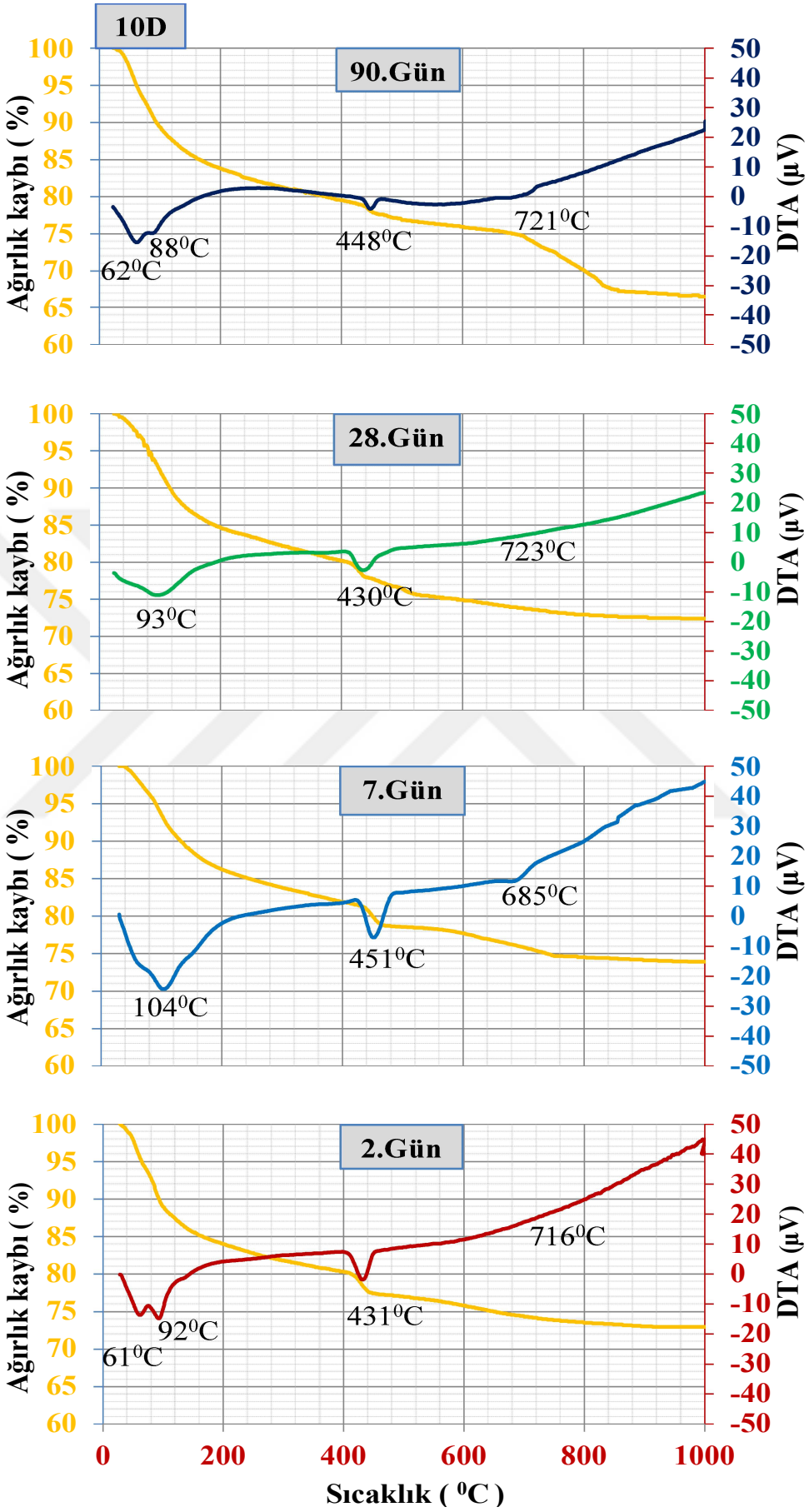
Çimento hamurlarının hidratasyon ürünleri esas olarak amorf CSH olduğundan, XRD-ışını kırınım yönteminin eksikliğini telafi etmek için tipik dalga sayılarını ve geçirgenliğini farklılaştırarak genellikle hidrasyon ürünlerini ve bunların nispi miktarını belirlemek için FTIR analizleri kullanılmaktadır [135]. Elde edilen tüm FT-IR analizleri değerlendirildiğinde, 580-620 cm^{-1} aralığında henüz hidrate olmamış CS, 949-966 cm^{-1} bölgesinde hidrate olmuş CS, 813-869 cm^{-1} ve 1400-1458 cm^{-1} bölgesi karbonat fazları (CO_3^{-2}), 1080-1110 cm^{-1} bölgesinde sülfat fazları yer almaktadır. 1643-1656 cm^{-1} bölgesi yapıdaki moleküler suyu, 3379-3404 cm^{-1} bölgesi C-S-H jellerinin yapısındaki suyu, 3583-3693 cm^{-1} bölgesi CH kristallerindeki suyu ifade etmektedir. Ayrıca 2800-3700 cm^{-1} bölgesindeki geniş absorbsiyon bandı $CaCO_3$'ün varlığına atfedilmektedir [123]. Bu bağlamda 2., 7., 28. ve 90. hidratasyon günleri birlikte değerlendirildiğinde, hidratasyon günleri ilerledikçe 949-966 cm^{-1} arağındaki pik siddetini göreceli olarak yükseldiği ve dolayısı ile daha fazla C-S-H oluşumunun gerçekleştiği; 3583-3693 cm^{-1} aralığındaki pik şiddetlerinin nispi olarak azaldığı dolayısı ile daha az CH oluşumunun gerçekleştiği ifade edilebilir. Dolayısıyla FT-IR analizleri ile elde edilen bulguların, XRD analizleri ile elde edilen bulgularla uyumlu olduğu söylenebilir [135]–[139].

4.2.6. Çimento Hamurlarının DTA-TGA Analizleri

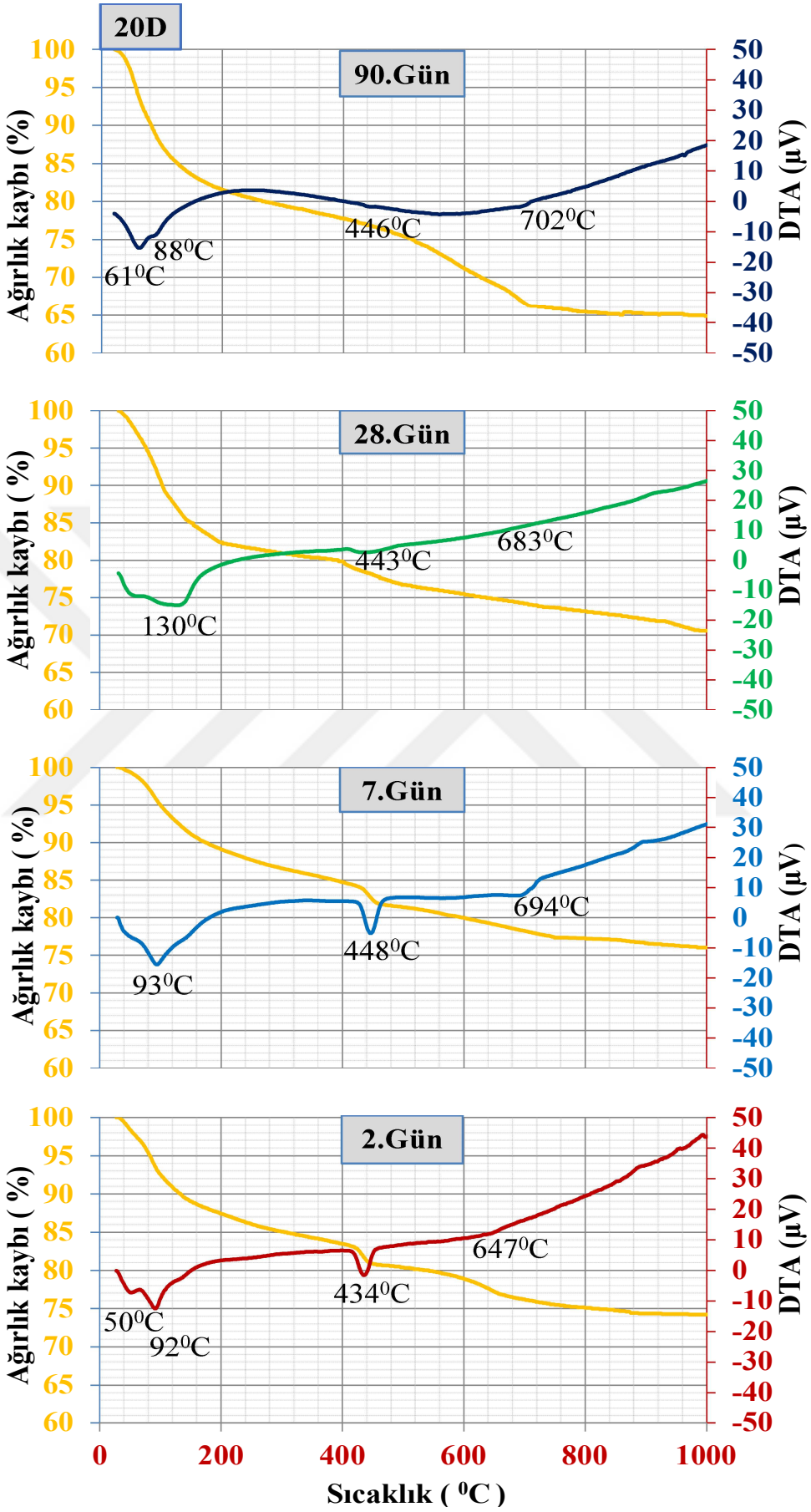
2, 7, 28 ve 90. günlerinde hidrate edilmiş çimento hamurlarının DTA-TGA analizlerinden elde edilen bulgular Şekil 4.14 – Şekil 4.20'de verilmiştir.



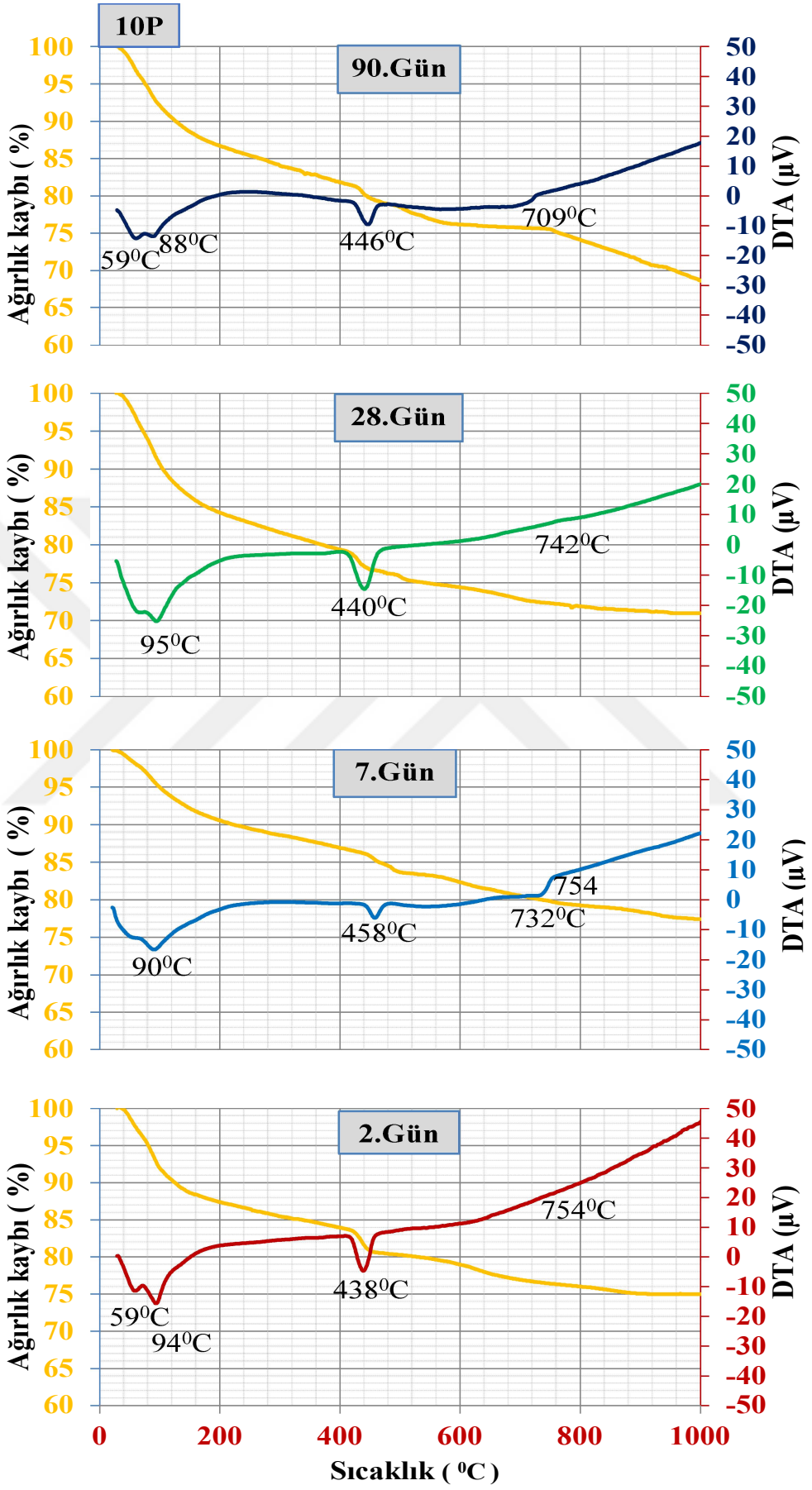
Şekil 4.14. R kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri.



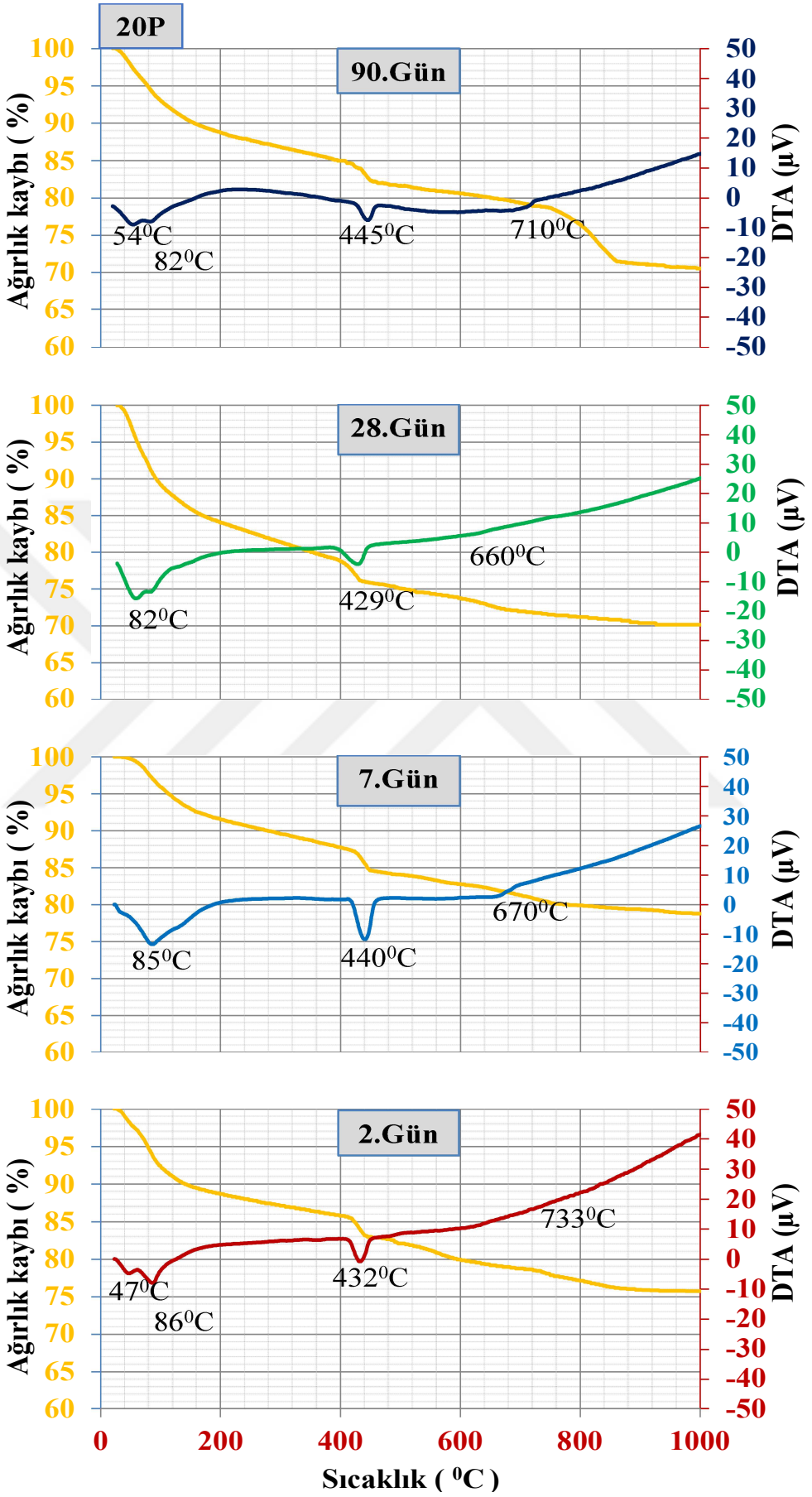
Şekil 4.15. 10D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri.



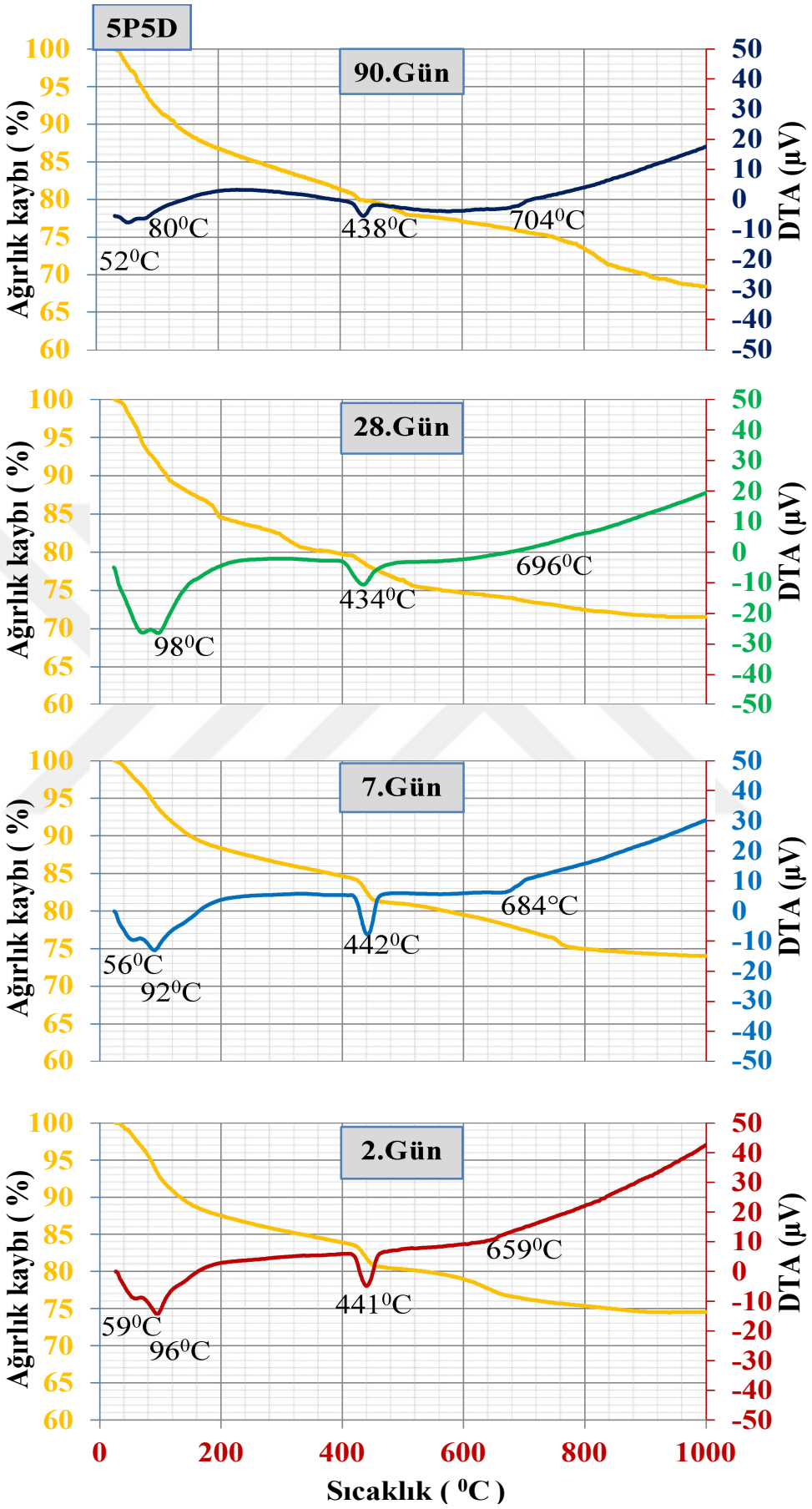
Şekil 4.16. 20D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri.



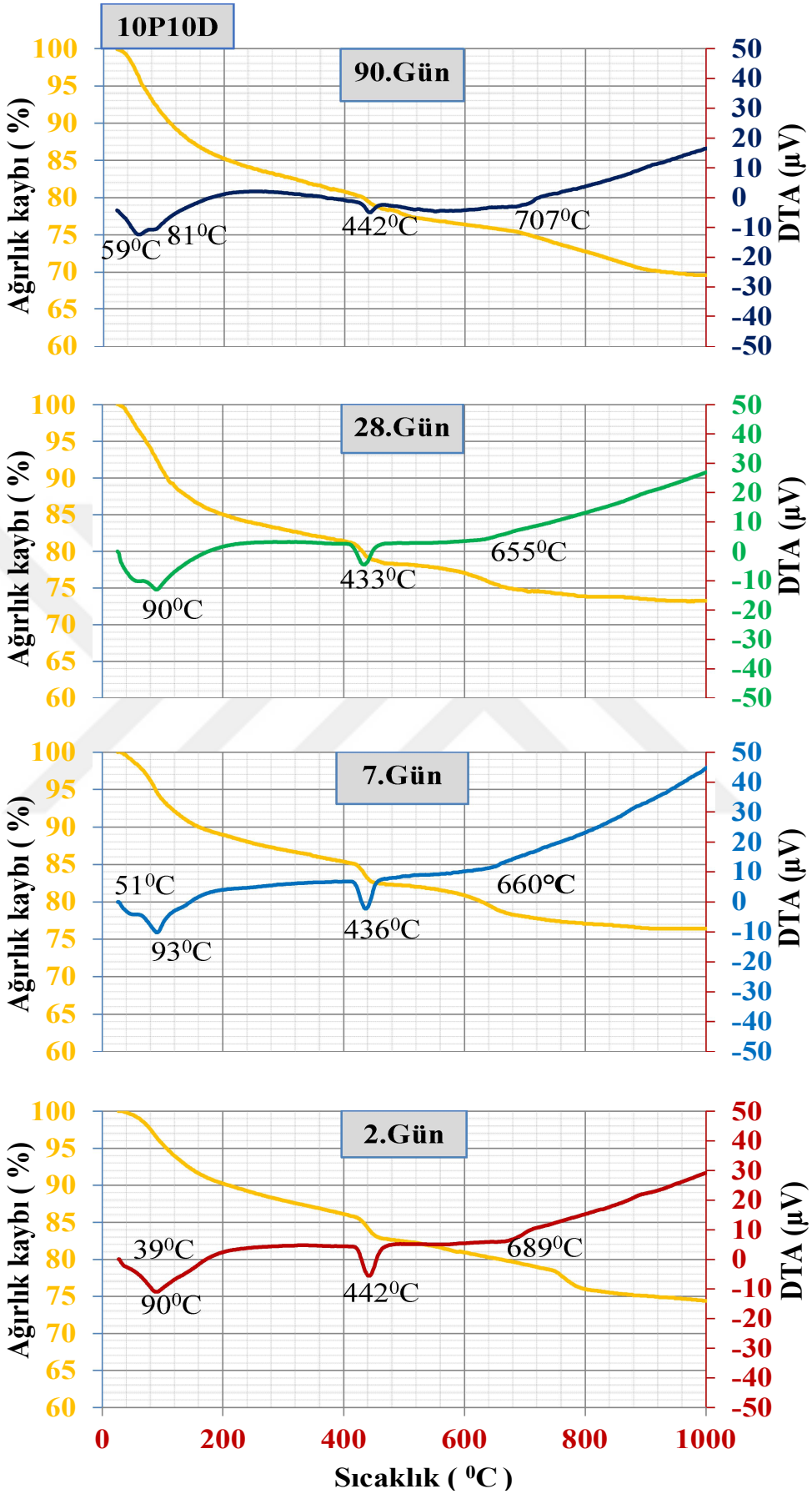
Şekil 4.17. 10P kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri.



Şekil 4.18. 20P kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri.

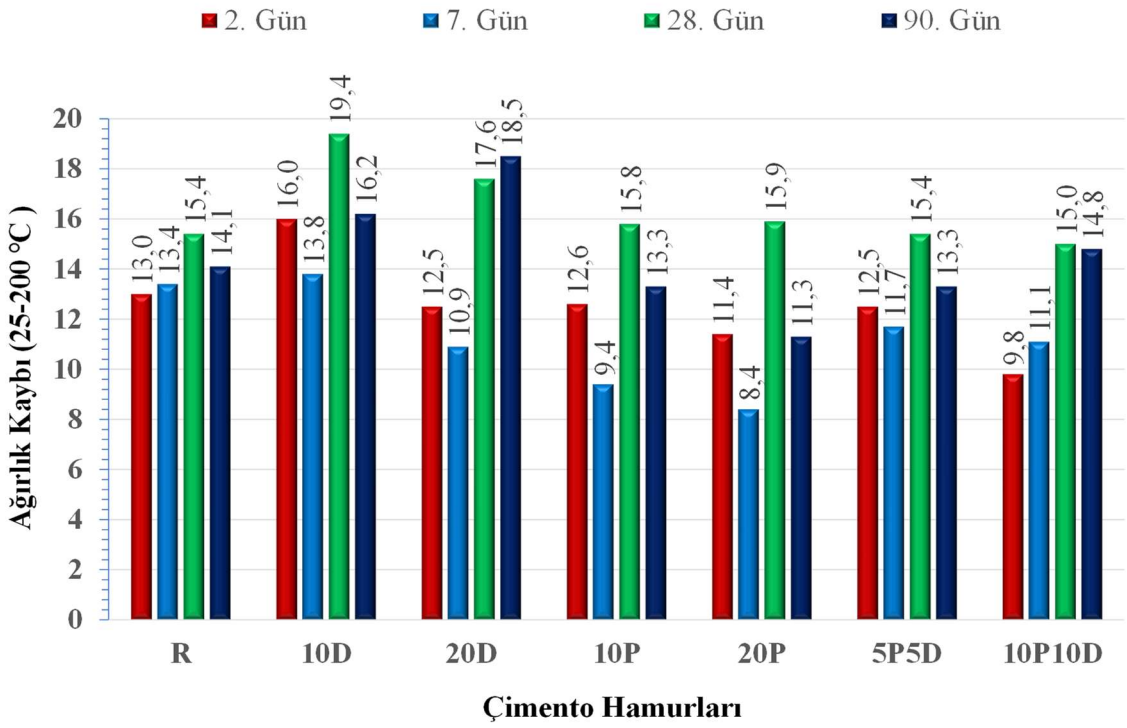


Şekil 4.19. 5P5D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri.

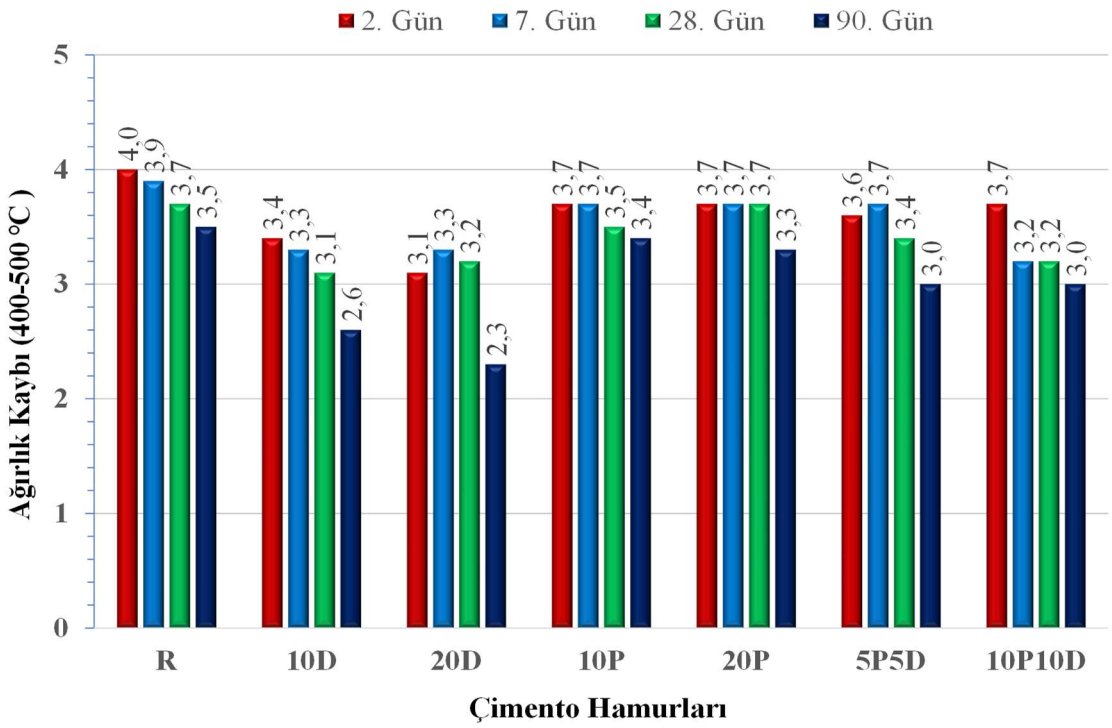


Şekil 4.20. 10P10D hamurlarının 2.,7., 28, 90. günlerdeki DTA-TGA analizleri.

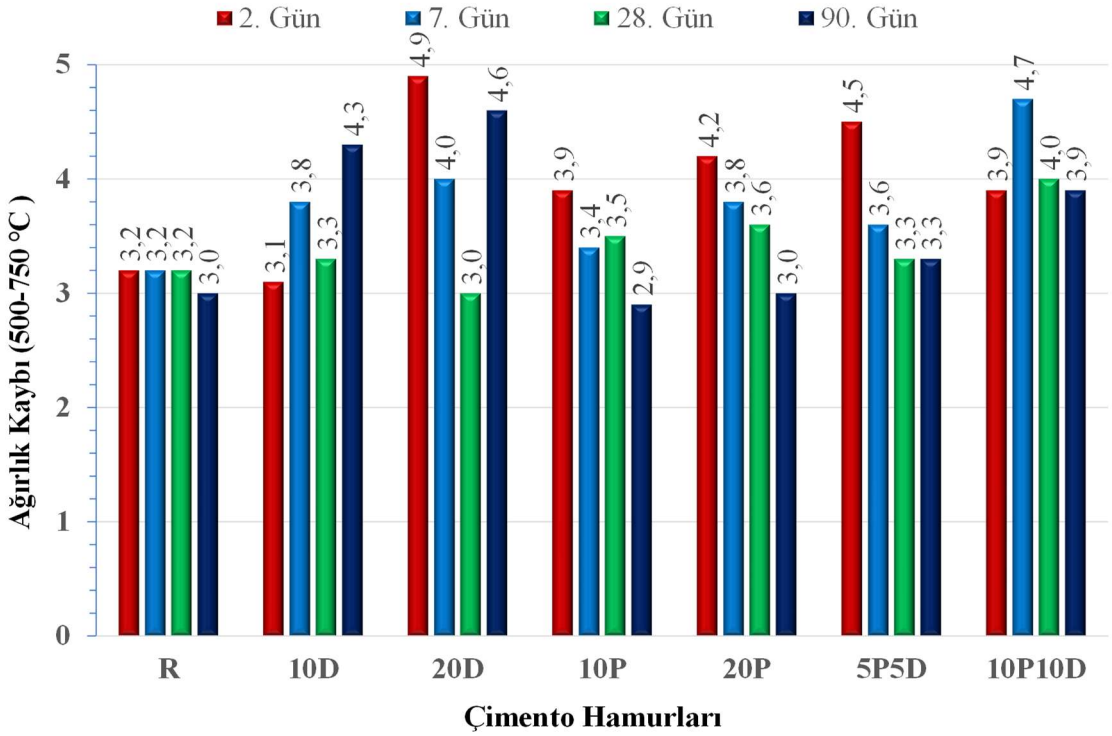
DTA analizi yapılan çimento hamurlarda farklı endotermik pikler oluşabilmekte ve TGA eğrilerinde ciddi ağırlık kayıpları gözlemlenebilmektedir. 25-200°C sıcaklık aralığında, serbest suyun ayrışması, C-S-H ile AFt'nin dehidrasyonu sonucu oluşmaktadır. 400-500°C sıcaklık aralığında, CH'ın dehidrasyonu ile bağıntılıdır. 500-750°C sıcaklık aralığında, numunelerin oluşturulması sırasında CH'ın karbonizasyonundan ve $CaCO_3$'ün ayrışmasından ileri gelmektedir [76]. Ayrıca, kimyasal olarak bağlı su içeriği, C–S–H jeli, portlandit ve diğer hidratlı ürünler de dahil olmak üzere çimento hidratasyon ürünlerinin dehidrasyonu 105°C ile 1000°C arasındaki ağırlık kaybıyla belirlenebilmektedir (Şekil 4.21-Şekil 4.24) [134], [135].



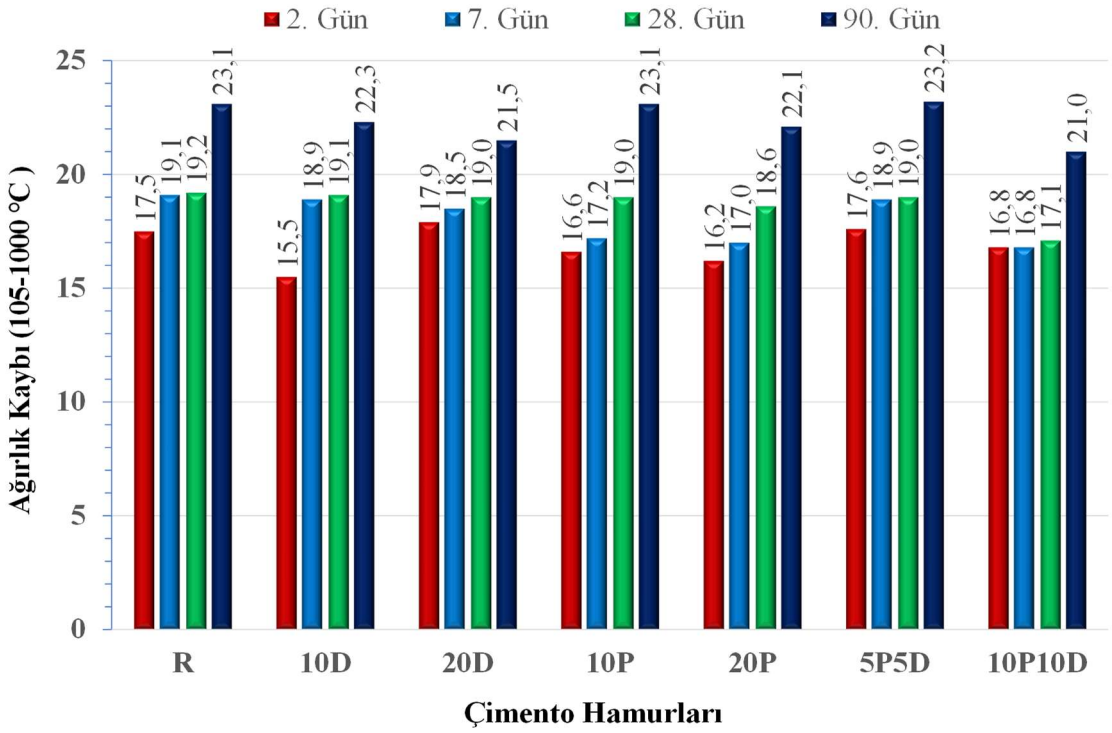
Şekil 4.21. Hidratasyon günlerine göre hamurların 25-200 °C aralığındaki ağırlık kayıpları.



Şekil 4.22. Hidratasyon günlerine göre hamurların 400-500 °C aralığındaki ağırlık kayıpları.



Şekil 4.23. Hidratasyon günlerine göre hamurların 500-750 °C aralığındaki ağırlık kayıpları.

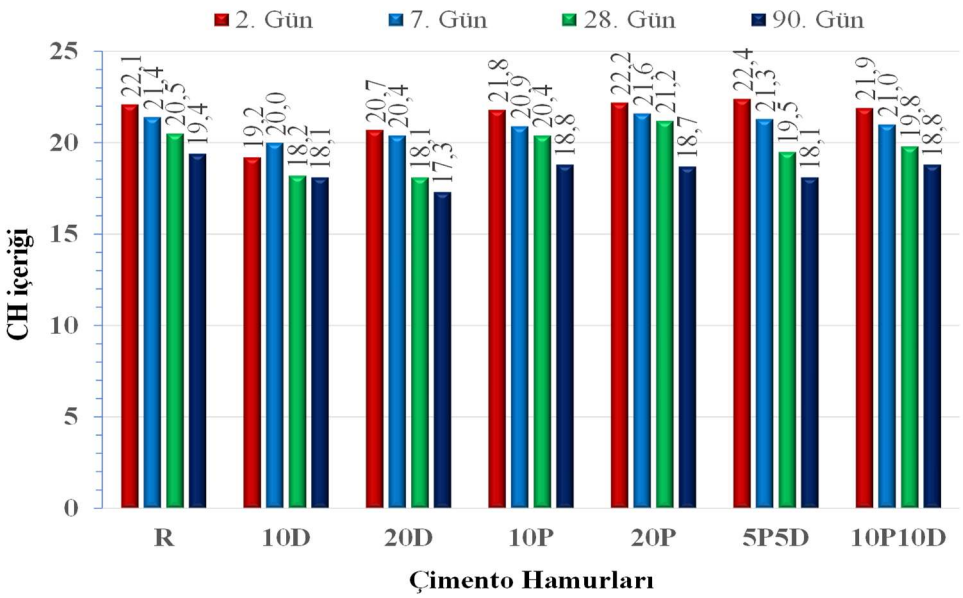


Şekil 4.24. Hidratasyon günlerine göre hamurların 105-1000 °C aralığındaki ağırlık kayıpları.

Numunelerin yapısındaki toplam CH içeriği, CH dehidrasyonu ve $CaCO_3$ ayrışma miktarı Denklem 4.1 kullanılarak hesaplanabilir.

$$CH(\%) = \left(a.\frac{74}{18}\right) + \left(b.\frac{74}{44}\right) \quad (4.1)$$

Burada a ve b sırasıyla CH'ın dehidrasyonu ve $CaCO_3$'ün bozunmasından kaynaklanan ağırlık kayıpları olarak tanımlanır. 74, 18 ve 44 sırasıyla CH, H_2O ve CO_2'nin moleküler ağırlığını gösterir [140], [141]. Denklem 4.1'den elde edilen toplam CH yüzdesi Şekil 4.25'de verilmektedir.

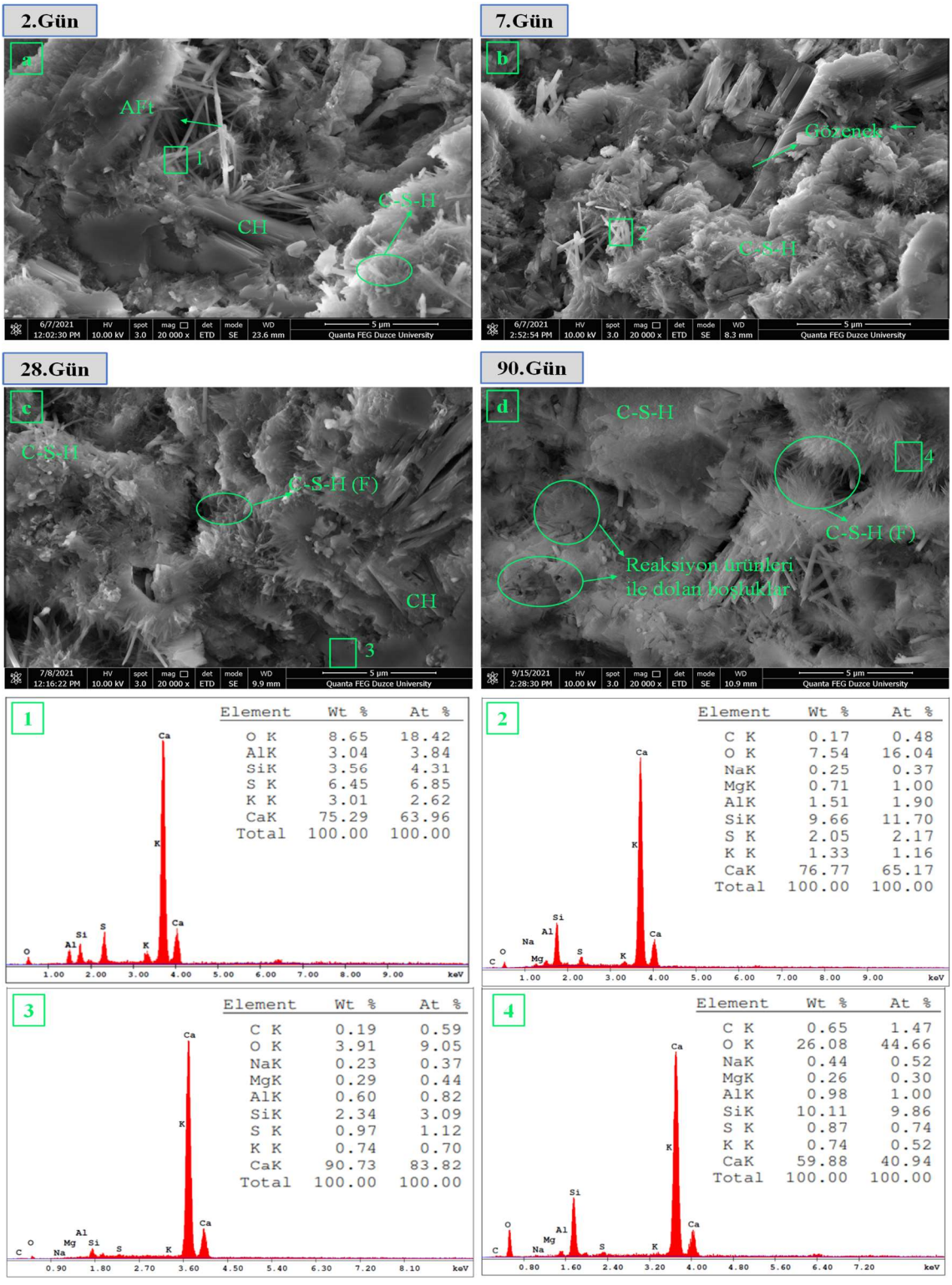


Şekil 4.25. Oluşan toplam CH miktarları.

Referans numunesi TGA analizinde; 2., 7., 28. ve 90. hidratasyon günlerinde hesaplanan serbest su, AFt ve C–S–H miktarları sırasıyla %13,0-13,4-15,4-14,1; 10D'de %16,0-13,8-19,4-16,2; 20D'de %12,5-10,9-17,6-18,5; 10P'de %12,6-9,4-15,8-13,3; 20P'de %11,4-8,4-15,9-11,3; 5P5D'de %12,5-11,7-15,4-13,3; 10P10D'de %9,8-11,1-15-14,8 şeklinde oluşmuştur. 2., 7., 28. ve 90. hidratasyon günlerinde toplam CH miktarları sırasıyla; referans çimento hamurunda %22,1-21,4-20,5-19,3; 10D'de %19,2-20-18,2-22,3; 20D'de %20,7-20,4-18,1-21,5; 10P'de %21,8-20,9-20,4-18,8; 20P'de %22,2-21,6-21,2-18,7; 5P5D'de %22,4-21,3-19,5-18,1; 10P10D'de %21,9-21-19,8-18,8 olarak tespit edilmiştir. Bu verilerin ışığında tüm puzolanik malzeme ikameli hamurlardaki CH miktarlarının referans çimento hamuruna göre kademeli olarak azaldığı görülmektedir. Hesaplamalarda bulunan kimyasal olarak bağlı su içeriği ise sırasıyla; referans çimentoda %17,5-19,1-19,2-23,1; 10D'de %15,5-18,9-19,1-22,3; 20D'de %17,9-18,5-19-21,5; 10P'de %16,6-17,2-19-23,1; 20P'de %16,2-17-18,6-22,1; 5P5D'de %17,6-18,9-19-23,2; 10P10D'de %16,8-16,8-17,1-21 olarak gerçekleşmiştir. Bu noktada, en yüksek toplam kimyasal bağlı su yüzdesinin 2., 7. ve 28. günlerde referans çimento hamuru için elde edildiği görülmektedir. Ancak 90. hidratasyon gününde 10P, referans hamur ile aynı değere ulaşırken, 5P5D ise daha fazla kimyasal bağlı su yüzdesi değerine ulaşmıştır. Bu durum bu çimentolar ile elde edilen hamurlarda referans çimento ile aynı veya daha fazla hidratasyon ürünü meydana geldiğini ve ileri yaşlarda daha kompakt bir yapının oluşabileceğini göstermektedir. Dolayısıyla TGA analizleri ile elde edilen bulguların, FT-IR ve XRD analizleri ile elde edilen bulgularla uyumlu olduğu değerlendirilebilir.

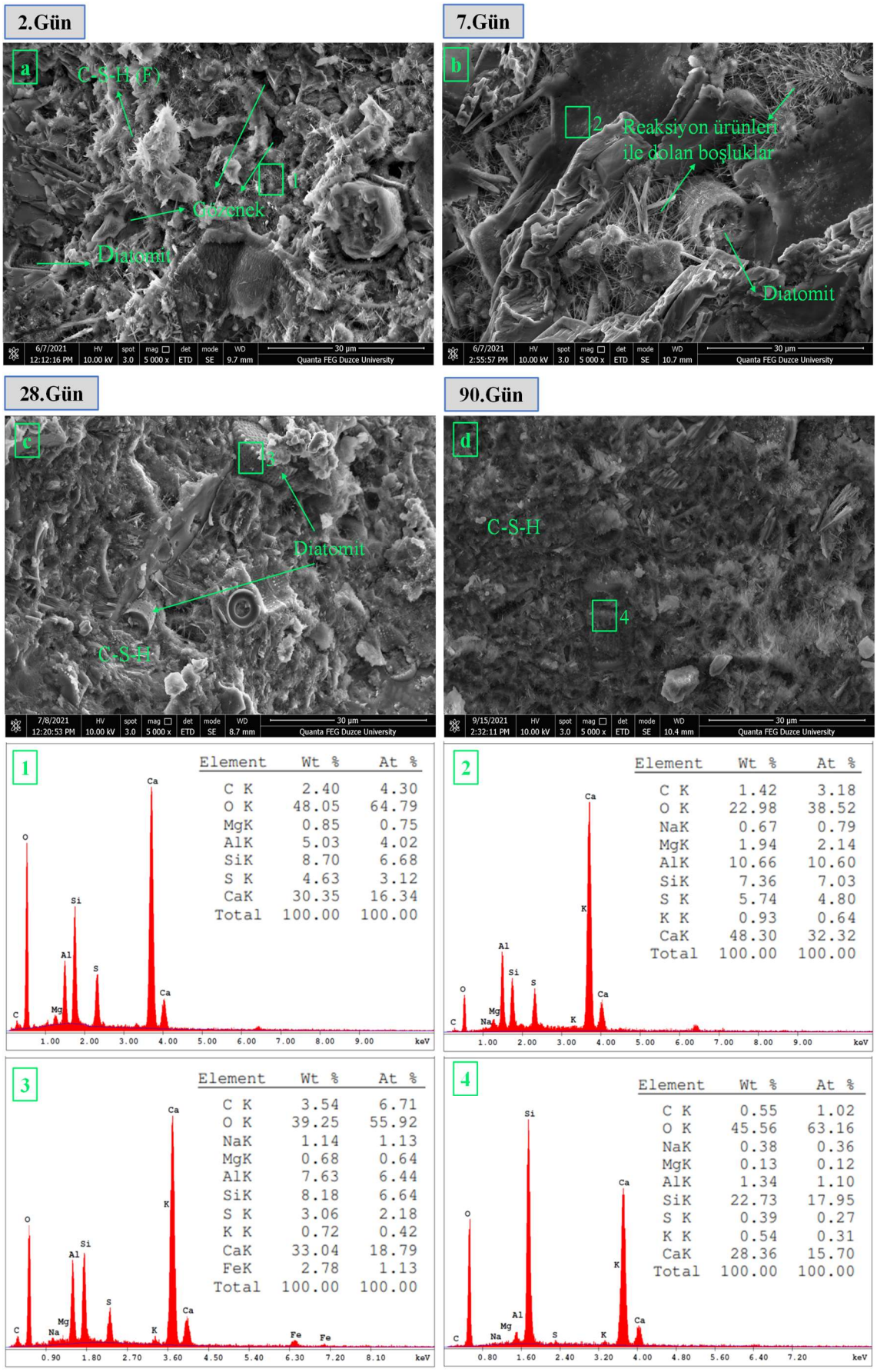
4.2.7. Çimento Hamurlarının SEM Analizleri

Referans ve ikameli çimento hamuru numunelerine 2.,7., 28. ve 90. hidratasyon günlerinde mikro yapılarını izleyebilmek için SEM analizi yapılmıştır. Çimento hamurlarının hidratasyon günlerine ait görüntüler Şekil 4.26-Şekil 4.32'de gösterilmiştir.

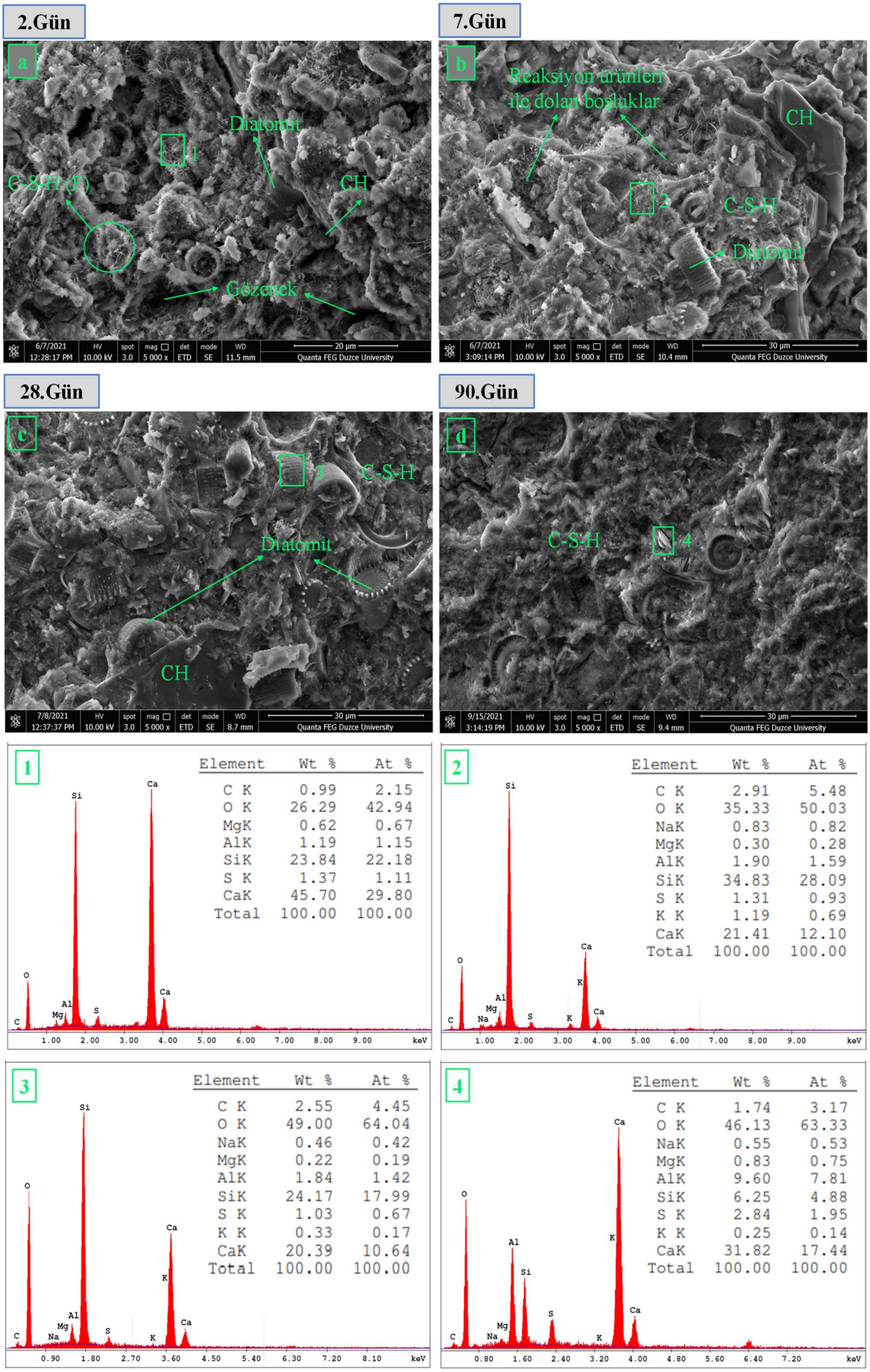


Şekil 4.26. R. kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri.

PÇ hamurlarının erken yaşlardaki hidratasyonuna göre, Şekil 4.26 a-b'den görüleceği gibi, klinker tanecikleri C-S-H'ın ışınsal lifsi yapısıyla çevrelenmiştir. Bu lifsi yapı kireççe zengin olup, puzolanlardaki C-S-H yapısına kıyasla daha gözeneklidir. Portlandit kristalleri, tabakalı yoğun yapı olarak gözlenmiş ve AFt (Etrenjit) kristalleri boşluklara yerleşmiştir (Şekil 4.26 a-b). 7 günlük hidratasyonda, ağ şeklinde morfoloji içerdiği ve bu ağ yapının tanecikler arasında köprü oluşturduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.26 b). R hamurunun EDS analizinde, ana elementlerin sırasıyla 2. gün (Şekil.26-1) için Ca, S ve Si; 7. gün için Ca ve Si (Şekil.26-2) olduğu görülmüştür. 28 ve 90. günde şekilsiz yapı tüm hakim fazı teşkil etmiş ve boşlukları doldurarak stabil bir görüntü vermiş, CH kristalleri Tip III C-S-H yapısının içine doğru yönlenmiştir (Şekil 4.26 c-d). R hamurunun EDS analizinde, ana elementlerin sırasıyla 28. gün (Şekil.26-3) için Ca, 90. gün için Ca ve Si (Şekil.26-4) olduğu tespit edilmiştir [140], [143]–[145].

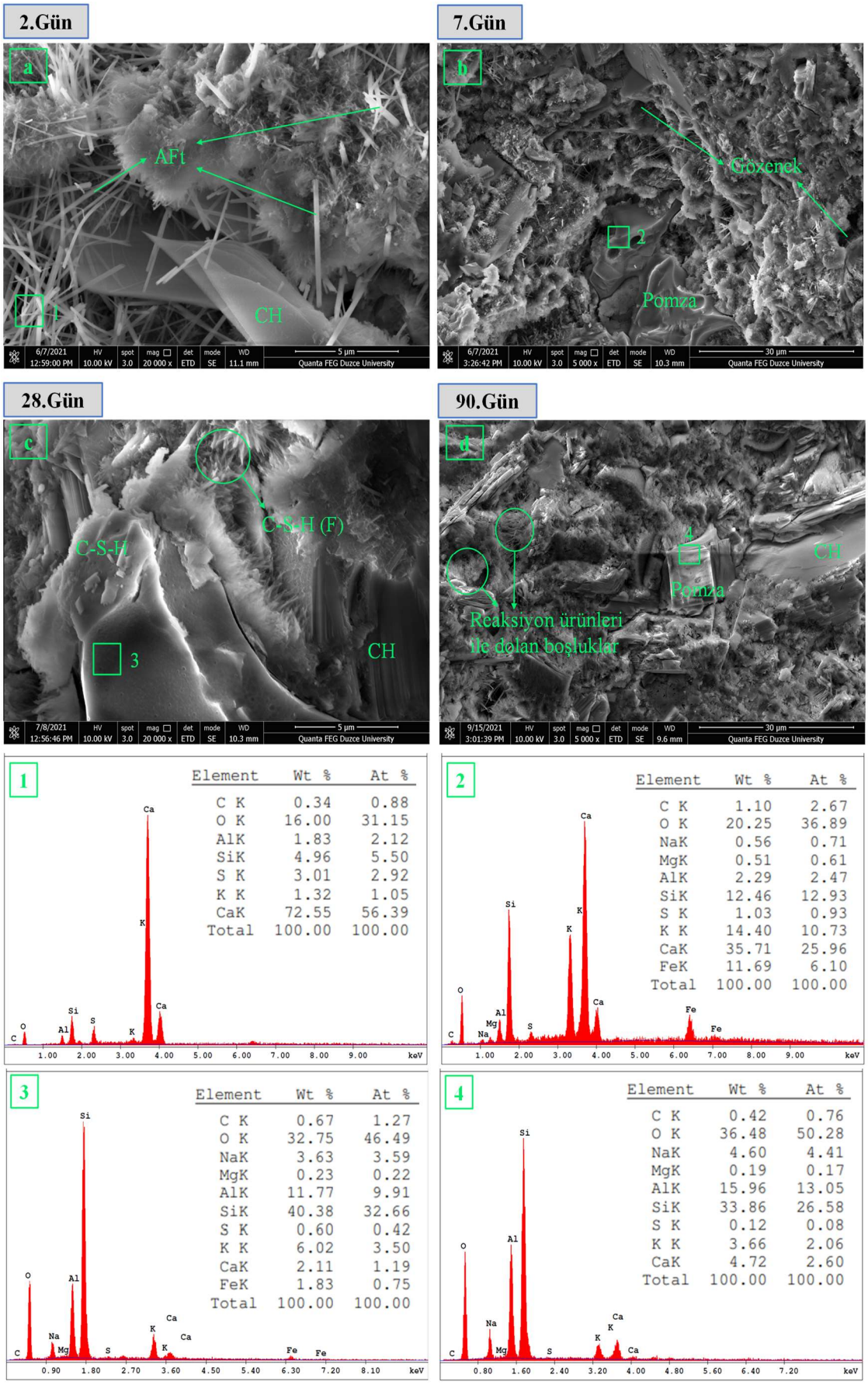


Şekil 4.27. 10D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri.

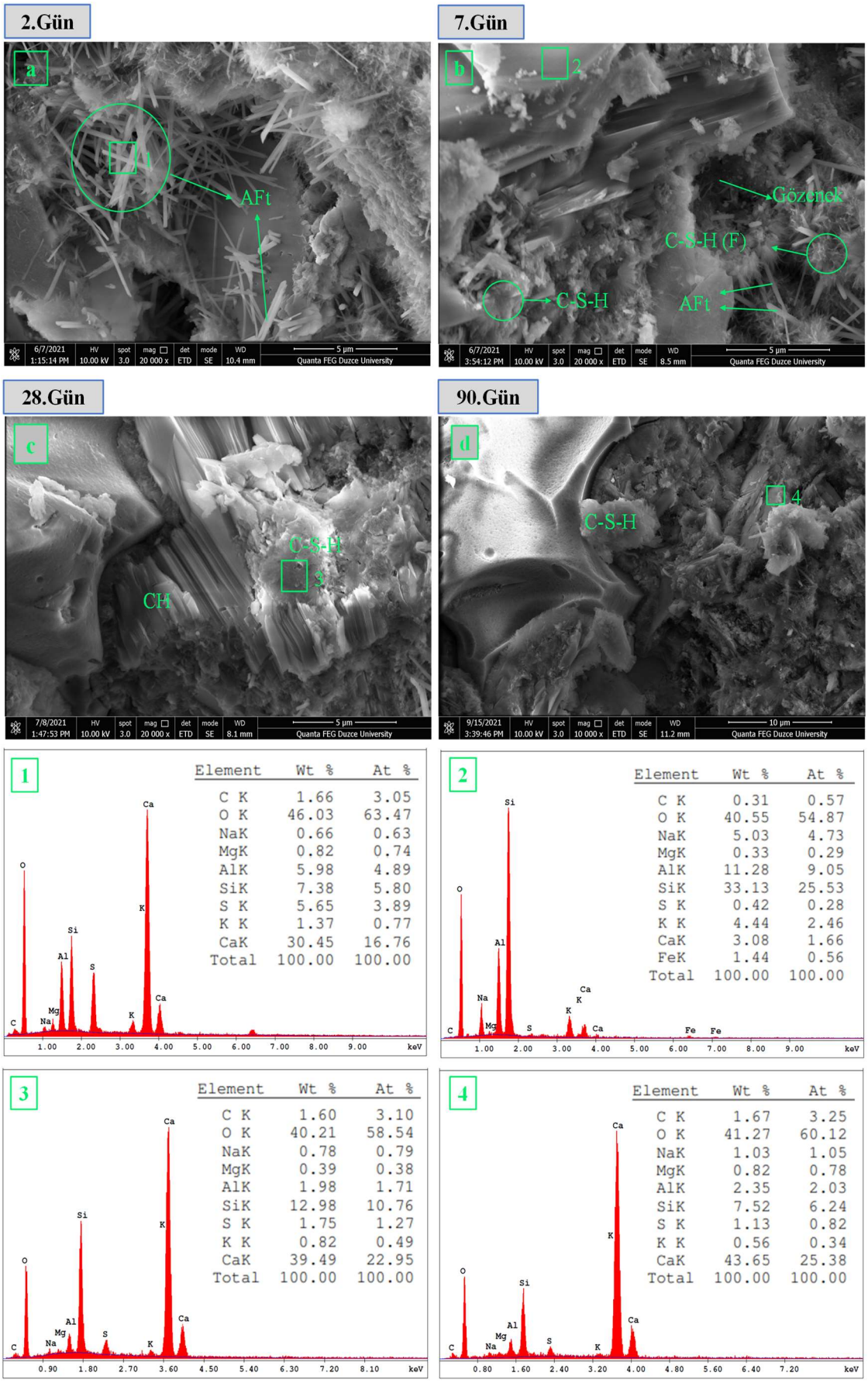


Şekil 4.28. 20D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri.

Diatomit, esas olarak disk benzeri ve silindirik şekillerde olmak üzere oldukça gözenekli bir mikro yapıya sahiptir. Bu yapısı ile erken ve sonraki yaşlarda amorf fazların oluşumunu önemli ölçüde hızlandırır. 2 ve 7 günlük hidratasyonda %10 ve %20 diatomit katkılı çimento hamurlarında Portland Çimentosu hamurlarına göre porozitenin arttığı görülmüştür (Şekil.27 a-b, Şekil 28 a-b). Bu aşamalarda, diatomitin iç yapısı AFt ve C–S–H ile doldurulmuştur ve CH çok az tanımlanmıştır (Şekil.27 a-b, Şekil.28 a-b,). Bu nedenle de özellikle diatomitin erken yaşlarda çimento matrisi ile pek reaksiyona girmediğini söylenebilir. Ayrıca, daha ince ve daha yüksek yüzey alanına sahip diatomit partikülleri erken aşamada amorf fazların oluşumu hızlandırmaktadır. Buna ek olarak 10D macununun EDS analizi, ana elementlerin sırasıyla 2 gün (Şekil.27-1) için Ca, Si, Al ve S; 7 gün için Ca, Al, Si ve S (Şekil.27-2) olduğunu ortaya koymaktadır. 20D macununun EDS analizi ise, ana elementlerin sırasıyla 2 gün (Şekil.28-1) için Ca ve Si; 7 gün için Si ve Ca (Şekil.28-2) olduğunu göstermektedir. 10D ve 20D kodlu hamurlar 28. hidratasyon gününde yoğun bir yapı sergilemekte, diatomit ve matris arasındaki boşlukların çoğu C–S–H oluşumuyla dolmaktadır (Şekil 4.27 c, Şekil 4.28 c). Diatomit partikülünün 10D ve 20D hamuru yüzeyindeki EDS spektrumu, sırasıyla Ca, Si ve Al (Şekil 27-3); Si ve Ca (Şekil 28-3) açısından zengin olan hidratlı tabakanın gelişimini ortaya koymaktadır. 90. günde, pıhtılaşmış jel morfolojisi, Şekil.27-d ve 28-d'de görüldüğü gibi, 10D ve 20D macununda baskın faz haline gelir ve diatomit parçacıklarının gömülü olduğu kompakt bir kütle halinde konsolide edilir. Böylece giderek daha yüksek mukavemetli yoğun bir yapının ortaya çıktığı ifade edilebilir. 10D ve 20D macununun EDS analizi, ana elementlerin sırasıyla Ca ve Si (Şekil. 27-4); Ca, Al ve Si (Şekil. 28-4) olduğunu göstermektedir. Diatomit ikameli hamurların SEM görüntüleri genel olarak değerlendirilirse, sertleşmiş çimento esaslı hamurların boşluk yapısı ile çimento harçlarının mekanik özellikleri arasında iyi bir uyum olması beklenebilir [140], [143]–[145].

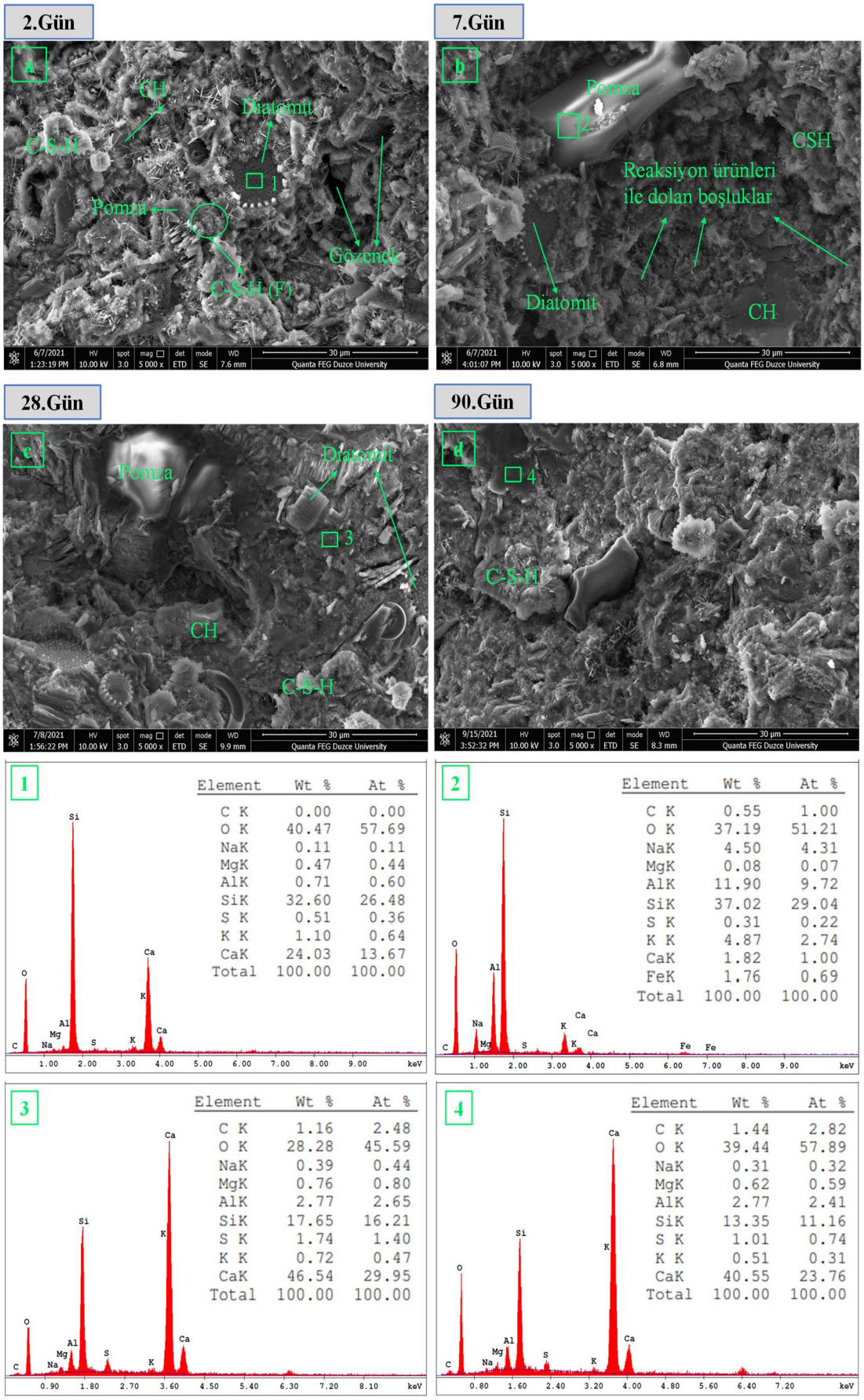


Şekil 4.29. 10P kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri.

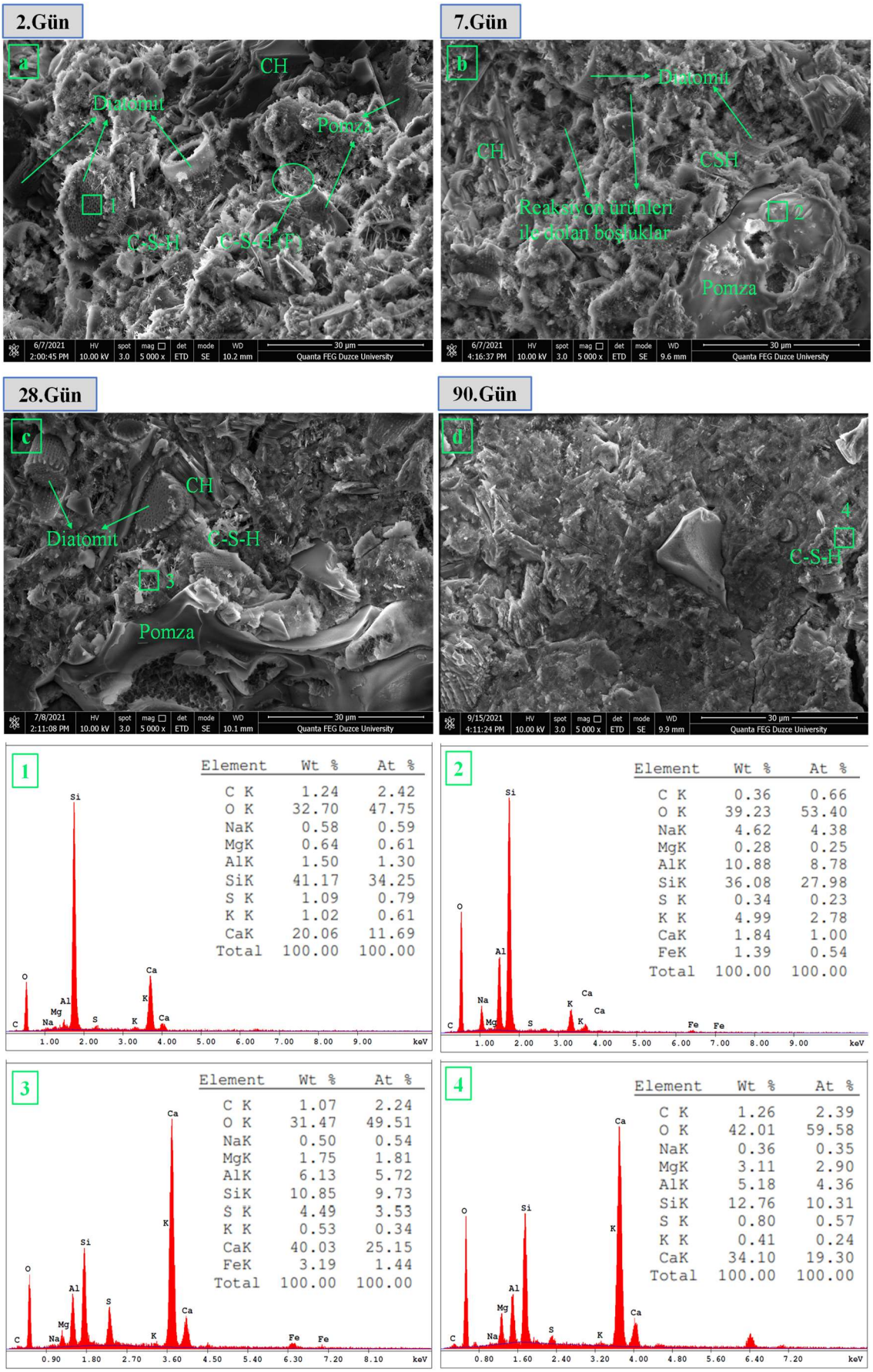


Şekil 4.30. 20P kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri.

Erken yaşlardaki PÇ-pomza karışımının esas yapısını, C-S-H tip I' e benzeyen zayıf kristalize levhamsı C-S-H fazı oluşturmaktadır (Şekil 4.29 a, Şekil 4.30 a). AFt (trisülfoaluminat) fazı Şekil 29.b'de görüldüğü gibi, kararlı çubuksu yapı olarak görülmüş ve aluminat hidratların ince plakaları hamurdaki boşluklara yerleşmiştir. 10P ve 20P kodlu hamurlarda, 7. günde yoğun bir yapı sergilemiş, pomzataşı ve matris arasındaki boşlukların çoğu Tip I C-S-H'a işaret eden iğnemsi özelliklerin oluşumu ile doldurulmuştur (Şekil 4.29 b, Şekil 4.30 b). 10P ve 20P macununun EDS analizinde, ana elementlerin sırasıyla 2. gün için Ca, Si ve S (Şekil. 29-1); Ca, Si, Al ve S (Şekil. 30-1) ve 7. gün için Ca, Si (Şekil. 29-2); Si, Al (Şekil. 30-2) olduğu tespit edilmiştir. 7. günden 28 ve 90. güne geçildiğinde hidratasyon ürünlerinde biraz artma ve C-S-H yapısında yoğunlaşma gözlenmiştir (Şekil 4.29 c-d, Şekil 4.30 c-d). AFt, iğnemsi kristalleri bu yaşta gözlenmemiştir. Bunun nedeni de sülfatın tükenmesi sonucu AFt'nin, AFm'ye (mono sülfoalüminata) dönüşümüdür. Ayrıca, 7 günlük hidrasyondan sonra, tüm hidratasyon üretimlerinin üst üste geldiği ve iç içe geçtiği, bunun sonucunda giderek daha yüksek mukavemetli yoğun bir yapının ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. 10P ve 20P macununun EDS analizinde, ana elementlerin sırasıyla 28. gün için Si, Al (Şekil. 29-3); Ca, Si (Şekil. 30-3) ve 90. gün için Si, Al (Şekil. 29-4); Ca, Si (Şekil. 30-4) olduğu görülmüştür. [140], [143]–[145].



Şekil 4.31. 5P5D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri.



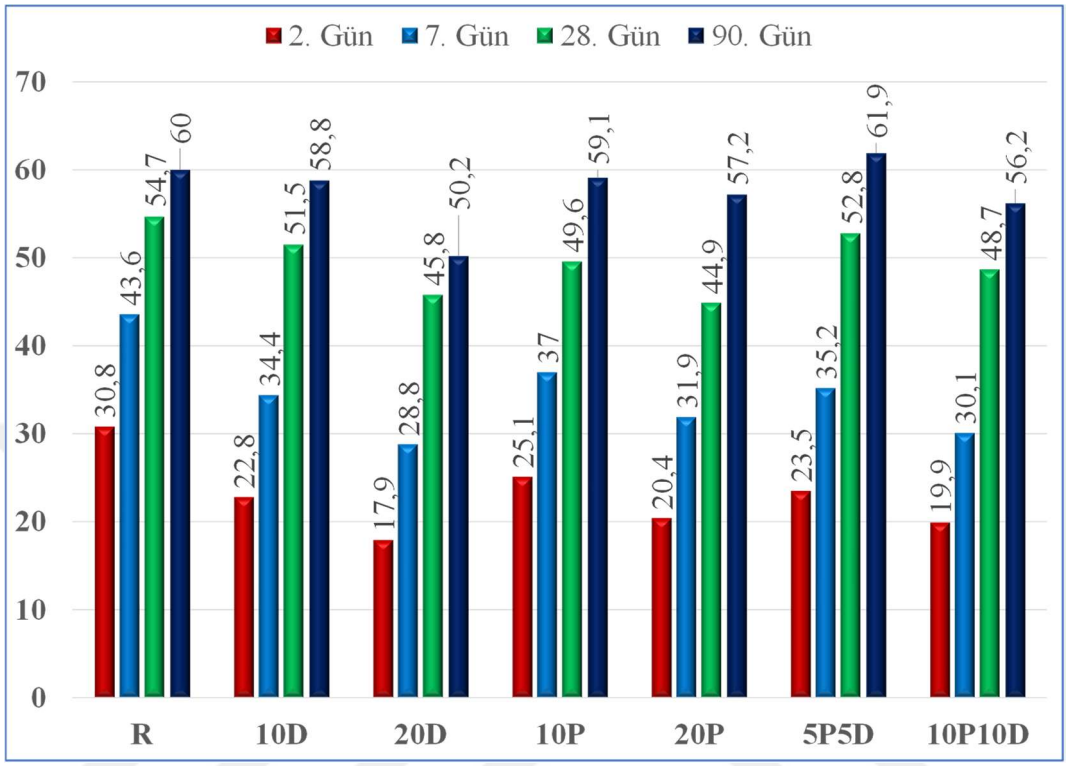
Şekil 4.32. 10P10D kodlu hamurların 2., 7., 28. ve 90. günü SEM görüntüleri.

Pomza ve diatomitin birlikte ikamesi ile elde edilen çimento hamurlarında hem pomza hem de diatomit taneleri SEM görüntülerinden net olarak izlenmektedir. 2 ve 7 günlük hidratasyonda %5+5 ve %10+10 pomza ve diatomit katkılı çimento hamurlarında PÇ hamurlarına göre porozitenin nispeten arttığı görülmüştür (Şekil 4.31a-b, Şekil 4.32 a-b). Bu örneklerde de AFt ve C-S-H'ın pomza ve diatomit taneleri çevresinde görüldüğü CH'ın çok az tanımlandığı izlenmektedir. Bu nedenle de özellikle diatomit ikameli hamurlarda görüldüğü gibi burada da erken yaşlarda çimento matrisi ile pek reaksiyon oluşmadığı ifade edilebilir. 28. hidrasyon gününe gelindiğinde 5P5D hamurunun hidratasyon ürünleriyle oluşturduğu yoğun bir yapı meydana gelmiş ve matris arasındaki boşlukların çoğu C-S-H ile dolmuştur (Şekil 4.31c). Ancak 10P10D hamurunda daha boşluklu bir yapıya rastlanmış olup, C-S-H'ın bu boşlukları doldurmaya çalıştığı izlenmiştir (Şekil 4.32 c). 90. güne gelindiğinde hem 5P5D hem de 10P10D hamurlarında yine C-S-H, yapıda hakim fazı oluşturarak hem pomza hem de diatomit parçacıklarının gömülü olduğu yoğun bir yapı ortaya çıkarmıştır (Şekil 4.31d, Şekil 4.32d) [140], [143]–[145].

Pomza ve diatomit ikameli çimento hamurlarının mikro yapı sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, sertleşmiş çimento esaslı hamurların gözenek yapısı ile çimento harçlarının mekanik özellikleri arasında özellikle 90. hidratasyon gününde iyi bir uyum olmasının beklendiği ifade edilebilir.

4.3. BASINÇ DAYANIMI

TS-EN 196-1'e göre yapılan basınç deneyleri ile belirlenen sonuçlar Şekil 4.33'de sunulmuştur [118].



Şekil 4.33. Çimento harçlarının ortalama basınç dayanımları.

Elde edilen analizler sonucunda çimento harçlarının basınç dayanımlarına, malzemelerin fiziksel, kimyasal, mineralojik ve mikro yapısal özelliklerinin etki ettiği ifade edilebilir. Şekil 4.33'de izlenen sonuçlara göre referans harç numunelerinin basınç dayanımı sonuçları ile pomza ve diatomit ikameli çimento harçlarının basınç dayanımı sonuçları karşılaştırılmıştır. Elde edilen verilere göre; 10D, 20D, 10P, 20P, 5P5D ve 10P10D numunelerinde sırasıyla 2. hidratasyon gününde %26; %41,8; %18,5; %33,7; %23,7 ve %35,4 oranlarda referans harç örneğine kıyasla bir dayanım düşüklüğü görülmektedir. 7. hidratasyon gününde ise 10D, 20D, 10P, 20P, 5P5D ve 10P10D numunelerinde sırasıyla %21; %33,9; %15; %26,84; %19,27 ve %30,97 oranlarında dayanımlarında bir azalma izlenmektedir. 28. hidratasyon günündeki basınç dayanımları referans çimento ile karşılaştırıldığında, 10D, 20D, 10P, 20P, 5P5D ve 10P10D numunelerinde sırasıyla %5,85; %16,3; %9,3; %17,9; %3,48 ve %10,9 dayanımlarda bir düşüş belirlenmiştir. Ancak 90. hidratasyon gününe gelindiğinde 5P5D harcının basınç dayanımının %3,07 oranı ile referans çimento harcından daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra

10D, 20D, 10P, 20P ve 10P10D numunelerinde sırasıyla %2; %16,3; %1,5; %4,76 ve %6,3 oranlarında dayanımlarda bir düşüş görülmüştür.

Genel olarak sonuçlar bir bütün olarak değerlendirildiğinde çimento harçlarının basınç dayanım değerleri referans çimentoya göre, pomza ve/veya diatomit ikame oranları arttıkça erken yaşlarda azalmıştır. Ancak 90. hidratasyon yaşında pomza ve/veya diatomit ikameli numunelerinin basınç dayanım değeri sürekli olarak bir artış göstererek referans harç numunelerine yaklaşmış hatta geçmiştir. Bunun nedeni olarak erken yaşlardaki basınç dayanımının azalması, puzolanik reaksiyonun bir sonucu olarak hidratasyon reaksiyon hızının azalması ve daha az C-S-H açığa çıkması olarak değerlendirilebilir. Ancak ileriki yaşlarda pomza ve/veya diatomit ortamdaki CH'ı bağlayarak daha fazla C-S-H açığa çıkarmakta, kimyasal olarak bağlı su içeriği (C–S–H jeli, portlandit ve diğer hidratlı ürünler) artmakta dolayısı ile referans çimento hamuruna kıyasla daha yoğun bir mikro yapı oluşumuna neden olmaktadır. Bunun yanı sıra DLVO teorisi esaslarına göre PÇ, pomza ve diatomitin ζ potansiyel değerleri -25 ile +25 µV arasında yüzey yüklerine sahip olduğundan, birbirlerine yaklaştıklarında elektriksel çift tabaka kuvveti ve Van der Waals kuvvetleriyle birbirini çekmekte olduğu, bu durumun da ileriki yaşlardaki basınç dayanımına katkı sağladığı düşünülmektedir.

Bunların yanı sıra %5+5 oranlarında ikame edilen pomza ve diatomit ikameli çimento harçlarının TS EN 197–1'de belirtilen 2 günlük norm basınç değeri olan 20 MPa'nın üzerinde elde edilerek 42.5 R dayanım sınıfını sağladığı, 20P ve 10P10D numunelerinin sırasıyla 17,9 ve 19,9 MPa basınç değeriyle 10 MPa'nın üzerinde elde edilerek 42.5 N dayanım sınıfını sağladığı görülmektedir [30]. Ayrıca tüm çimento harçlarının 28 günlük basınç değerlerinin 42.5 MPa'nın üzerinde elde edildiği görülmektedir. Bunun yanı sıra %5+5 oranlarında ikame edilen çimento harçlarında, 2 günlük norm basınç değeri olan 30 MPa'nın üzerinde ve 28 günlük norm basınç değeri olan 52.5 MPa'nın üzerinde elde edilerek 52.5 R dayanım sınıfını sağladığı da belirtilebilir. Dolayısı ile bu sonuçlar pomza ve/veya diatomit kullanımının dayanıma ve dayanıklılığa katkı sağladığı, bunun yanında da PÇ üretiminde %20'ye varan tasarrufa yardımcı olduğu ifade edilebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, pomza ve/veya diatomit ikameli çimentoların 2., 7., 28. ve 90. günlerde hidratasyon mekanizmalarını ve mekanik özelliklerini incelemek için XRD, SEM, FT–IR ve DTA/TGA analizleri ve standart çimento deneyleri kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen bulgulara göre aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir:

1. Kimyasal özelliklerine göre pomzanın S+A+F toplamının %76,76; diatomitin ise %88,75 (S+A+F>0.70) olması puzolanik olarak istenilen özellikte olduğunu;
2. 45 μm ve 90 μm elek üstündeki tanelerin boyut aralıkları ve özgül yüzey alanı değerlerine göre, pomzanın PÇ'ye göre nispeten daha iri tane boyutuna ve daha düşük özgül yüzey alanına, diatomitin ise daha küçük tane boyutuna ve daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olduğu;
3. Pomza ve diatomitin PÇ'ye göre özgül ağırlığının düşük olduğu, bu nedenle bu puzolanların ikamesi ile özgül ağırlığı düşük çimentolar elde edilebileceği;
4. ζ potansiyel değerlerine göre pomza ve diatomitin, hem birbirleriyle hem de PÇ ile uyumlu olduğu;
5. XRD analizi incelemesinde ikame malzemesi olarak kullanılan pomza ve diatomitin düzensiz yani amorf yapıda, buna karşılık kullanılan çimentonun kristal yapıda olduğu;
6. Referans çimentoya kıyasla, hammaddelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak pomza ve diatomit ikameli çimentoların su ihtiyacında nispeten bir artış olduğu;
7. Tüm çimentolar için hacim genleşmelerinin sınırlar içerisinde olduğu;
8. Priz süreleri değerlendirildiğinde, tüm çimento hamurlarının standartta belirtilen en düşük priz başlama süresinin üstünde olduğu ve işlenebilirlik özelliklerinde herhangi bir problemlerle karşılaşılmayacağı;
9. XRD, FT-IR ve DTA-TGA sonuçları, pomza ve/veya diatomit ikameli çimento hamurlarının 90. günde yüksek hidratasyon derecesi gösterdiğini ve hidratlaşmaya devam edeceğini;

10. SEM görüntüleri, hidratasyon ürünlerinin esas olarak AFt, CH ve C-S-H jelleri olduğunu ve hidratasyon yaşı arttıkça pomza ve/veya diatomit ikameli hamurların çok daha yoğun bir mikro yapıya sahip olduğunu;
11. Pomza ve/veya diatomitin erken yaşlarda (2. ve 7. günlerde) önemli ölçüde basınç dayanımı kaybına neden olduğu, basınç dayanımı üzerindeki iyileştirme etkisinin ise ağırlıklı olarak 90. günlerde ortaya çıktığını;
12. Tüm çimento harçlarının basınç dayanımı değerlerinin 28. günde 42.5 MPa'ın üzerinde elde edildiği, 5P5D harçlarda, 28 günlük norm basınç değeri olan 52.5 MPa'nın üzerinde elde edilerek, hem 42.5 R hem de 52.5 R dayanım sınıfını sağladığı belirtilebilir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki öneriler sıralanabilir;

1. Yapılan tüm deneysel sonuçlar gözönüne alındığında çimento ve beton sektöründe ikame edilebilecek olan puzolanların, çimentolar ile gireceği reaksiyonlarda pozitif sonuçlarının olup olmayacağını belirlemek için standart çimento ve beton deneylerin yanında XRD, FT-IR, DTA-TGA, SEM ve Zeta potansiyel gibi ileri görüş tekniklerininde kullanılmasının çalışmalara büyük katkı sağlayabileceği görülmüştür.
2. Kullanılan puzolanların dışındaki diğer malzemeler içinde araştırma yapılması ve elde edilen bu verilerle bağlantı kurulması bundan sonra yapılacak çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülebilir.
3. Farklı kimyasal katkıların ikamesiyle oluşturulan yeni numunelerin spektrometrik yöntemler ile araştırılması ve bu çalışmadaki veriler ile kıyaslanarak incelenmesi uygun olacaktır.
4. Ülkemizde yeterli miktarda bulunan diatomit ve pomzanın çimento endüstrisinde kullanılması ile daha az klinker üretimi ve dolayısıyla daha az enerji sarfiyatı gerçekleşir. Böylece ülke ekonomisi için mevcut kaynakların katma değere dönüştürülmesi şeklinde faydalanılır. Sonuçta ekolojik ve sürdürülebilir çevrenin devamına katkı sağlanabilir.

6. KAYNAKLAR

[1] Y. Kocak, "A study on the effect of fly ash and silica fume substituted cement paste and mortars," *Scientific Research And Essays*, c. 5, sayı 9, ss. 990-998, 2010.

[2] Y. Koçak ve M. Savaş, "Diatomit ikameli betonların sodyum klorür etkisine karşı performansı," *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, c. 6, sayı 2, ss. 345-354, 2019.

[3] Dünyada Sektör. (2022, 1 Haziran). Erişim: http://www.thbb.org/sektor/dunyada-sektor.

[4] E. Örklemez, "Uçucu kül tabanlı geopolimer harçlarda diatomit ikamesinin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması," Yüksek lisans tezi, İnşaat Mühendisliği A.B.D, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye, 2019.

[5] S. Aydın, A. H. Aytaç ve K. Ramyar, "Çimento kompozisyonu ve kimyasal katkı kökeninin beton özelliklerine etkisi," *Yapılarda Kimyasal Katkılar Kongresi*, Ankara, Türkiye, 2005, ss. 33-44.

[6] Y. Koçak, "Çimento-puzolan etkileşiminde moleküler ve elektrokinetik davranışların araştırılması," Doktora tezi, Yapı Eğitimi A.B.D., Fen Bilimleri Enstütüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2008.

[7] A. Dorum, Y. Koçak, B. Yılmaz ve A. Uçar, "Yüksek fırın cürufunun çimento yüzey özelliklerine ve hidratasyona etkileri," *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 19, ss. 47-58, 2009.

[8] H. Zhao, W. Sun, X. Wu ve Bo.Gao, "The properties of the self-compacting concrete with fly ash and ground granulated blast furnace slag mineral admixtures," *Journal Of Cleaner Production*, c. 95, ss. 66-74, 2015.

[9] L. Zhengqi, "Drying shrinkage prediction of paste containing meta–kaolin and ultrafine fly ash for developing ultra–high performance concrete," *Materials Today Communications*, c. 6, ss. 74-80, 2016.

[10] Y. Kocak ve S. Nas, "The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements," *Construction And Building Materials*, c. 73, ss. 25-32, 2014.

[11] K. Yıldız, A. Dorum ve Y. Koçak, "Pomza zeolit ve CEMI çimentosunun minerolojik moleküler elektrokinetik ve termal uyumunun yüksek dayanımlı betona etkisinin araştırılması," *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi,* c. 25, sayı. 4, ss. 867-879, 2010.

[12] A. Ergin, "Bitlis yöresi pomzasının kendiliğinden yerleşen harçlarda mineral katkı olarak kullanılabilirliği," Yüksek lisans tezi, İnşaat Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye, 2016.

[13] Y. Koçak ve M. Savaş, "Zeolit ve diatomit ikameli betonların sülfürik asit etkisine karşı davranışı," *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, c. 5, sayı 3, ss. 845-855, 2018.

[14] A. R. S. Macedo, U. U. Gomes, A. S. Silva, D. S. Da Luz, R. L. S. Ferreira ve C. S. Lourenço, "Study of the effect of diatomite on physico-mechanical properties of concrete," *Cerâmica*, c. 66, ss. 50-55, 2020.

[15] Y. Koçak, A. Dorum, B. Yılmaz ve A. Uçar, "Trasın çimento yüzey özelliğine, hidratasyona ve basınç dayanımına etkisi," *E–Journal Of New World Sciences Academy Technological Applied Sciences*, c. 5, sayı 1, ss. 1-14, 2010.

[16] A. Subaşı ve M. Emiroğlu, "Effect of metakaolin substitution on physical, mechanical and hydration process of white portland cement," *Construction and Building Materials*, c. 95, ss. 257-268, 2015.

[17] R. Siddique ve E-H. Kadri, "Effect of metakaolin and foundry sand on the near surface characteristics of concrete," *Construction And Building Materials*, c. 25, ss. 3257-3266, 2011.

[18] Y. Kocak, E. Tasci ve U. Kaya, "The effect of using natural zeolite on the properties and hydration characteristics of blended cements," *Construction and Building Materials*, c. 47, ss. 720-727, 2013.

[19] F. Mazlum, "Pirinç kabuğu külünün puzzolanik özelikleri ve külün çimento harcının dayanıklılığına etkisi," Doktora tezi, Yapı Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 1989.

[20] İ. Özdemir ve Y. Koçak, "Pirinç kabuğu külü ikameli çimentoların fiziksel ve mekanik özelliklerinin araştırılması," *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, c. 7, sayı 1, ss. 160-168, 2020.

[21] B. Yılmaz ve N. Ediz, "The use of raw and calcined diatomite in cement production," *Cement & Concrete Composites*, c. 30, sayı 3, ss. 202-211, 2008.

[22] H. Gerengi, Y. Kocak, A. Jazdzewska, M. Kurtay ve H. Durgun, "Electrochemical investigations on the corrosion behaviour of reinforcing steel in diatomite- and zeolite-containing concrete exposed to sulphuric acid," *Construction and Building Materials*, c. 49, ss. 471- 477, 2013.

[23] B. Yılmaz, N. Ediz ve İ. Bentli, "Kütahya-Alayunt Bölgesi killi diyatomitlerin çimento üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması," *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 12, ss. 313-317, 2006.

[24] H. Y. Aruntaş, "Diatomitlerin çimentolu sistemlerde puzolanik malzeme olarak kullanılabilirliği," Doktora tezi, Mimarlık, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 1996.

[25] J. A. Adams, *Pumice and pumicite*, State of Oregon, sayı 6, 1941.

[26] B. Ersoy, A. Sariisik, S. Dikmen ve G. Sariisik, "Characterization of acidic pumice and determination of its electrokinetic properties in water," *Powder Technology*, c. 197, ss. 129-135, 2010.

[27] A. Karaipekli ve A. Sari, "Development and thermal performance of pumice/organic PCM/gypsum composite plasters for thermal energy storage in buildings," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, c. 149, ss. 19–28, 2016.

[28] USGS, “Pumice and pumicite, Mineral commodity summaries 2014” U.S., ss.124, 2014.

[29] T. Y. Erdoğan, *Beton (4. Baskı)*, Ankara, Türkiye: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş., 2013.

[30] *Genel çimentolar-bileşim, özellikleri ve uygunluk kriterleri Çimento- Bölüm 1*, Türk Standartları Enstitüsü, TS EN 197-1, 2012.

[31] S. Özgür, “Türkiye çimento sanayii ve üretilen çimento türleri,” Yüksek lisans tezi, İnşaat Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 1996.

[32] M. Dayı, “Doğal ve yapay puzolanların kompoze çimento üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması,” Yüksek lisans tezi, İnşaat Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2006.

[33] İ. Özdemir, “Pirinç kabuğu külü ikameli çimento harçlarının hidratasyon gelişiminin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisinin araştırılması,” Yüksek lisans tezi, İnşaat Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2020.

[34] Çimento Üretiminin Tarihçesi. (2022, 3 Mayıs). Erişim: https://www.turkcimento.org.tr/tr/cimento_uretiminin_tarihcesi.

[35] N. Atar, “Suda çözünen polimerlerin çimento ve beton özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi,” Yüksek lisans tezi, Fizikokimya A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye, 2006.

[36] Türkiye Çimento İstatistikleri. (2022, 3 Mayıs). Erişim: https://www.betonvecimento.com/cimento/turkiye-cimento-istatistikleri-2019.

[37] İ. E. Akan, “Çanakkale-Ayvacık bölgesinde bulunan volkanik tüfün katkılı çimento üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi,” Yüksek lisans tezi, Maden Mühendisliği A.B.D, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye, 2019.

[38] H. Yalçın ve M. Gürü, *Çimento ve Beton*, Ankara, Türkiye: Palme Yayıncılık, 2006.

[39] Z. E. Oytaç, “Karbonatlı killerin duvar ve yer karosunda kullanımı ve ısıl davranışlarının incelenmesi,” Yüksek lisans tezi, Seramik Mühendisliği A.B.D, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Türkiye, Eskişehir, 2011.

[40] Devlet Planlama Teşkilatı, “Çimento hammaddeleri ve yapı malzemeleri: Madencilik özel ihtisas komisyonu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu çimento hammaddeleri ve yapı malzemeleri çalışma grubu raporu,” Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, Türkiye, 1996.

[41] F. Karakaş, “Çimento hammaddelerinin öğütülmesinde enerji optimizasyonu,” Yüksek lisans tezi, Maden Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2006.

[42] M. Aydın, “Kalsiyum alüminat çimentosu ile portland çimentosunun karşılaştırılması,” Yüksek lisans tezi, Maden Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2019.

[43] Ş. Targan, "Kula cürufu, bentonit, kül ve kolomanit atıklarının çimento üretiminde değerlendirilmesi," Doktora tezi, Kimya A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, 2002.

[44] A. V. Korkmaz, "Usability of mudstone as alternative cement clay raw material in cement production," *Bilimsel Madencilik Dergisi*, c. 58, ss. 7-15, 2019.

[45] Devlet Planlama Teşkilatı, "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik (Endüstriyel Hammaddeler: Toprak Sanayi Hammaddeleri) IV Özel İhtisas Komisyonu Raporu," Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, Türkiye, 2001.

[46] U. Mumcu, "Çimento üretimindeki istikrarlı hammadde bileşiminin sağlanması, kalite ve verimliliğin artırılması," *Çimento ve Beton Dünyası*, c. 55, ss. 45-49, 2005.

[47] R. Kazan ve R. Kılıç, "Çimento endüstrisinde harmanlama prosesinin tanımlanması," *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 1, ss. 59-62, 1997.

[48] U. Gündeşli, "Uçucu kül, silis dumanı ve yüksek fırın cürufunun beton ve çimento katkısı olarak kullanımı üzerine bir kaynak taraması," Yüksek lisans tezi, İnşaat Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, 2008.

[49] S. Mindess ve J. F. Young, *Concrete*, New Jersey*,* Prentice-Hall Inc*.,* pp. 41-94, 1981.

[50] S. F. Yıldırım, "Puzolanik zeolitin çimentoda katkı uygunluğunun araştırılması," Yüksek lisans tezi, İnşaat Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, Türkiye, 2007.

[51] A. Işık, "Farklı mineral katkı içeren harç numunelerinin dayanım ve dayanıklılık özelliklerinin incelenmesi," Yüksek lisans tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2018.

[52] A. Yeğinobalı, "*Portland çimentosu (Bazı temel bilgiler)*", Ankara, Türkiye: TÇMB., 1999.

[53] Çimento Fazları ve Etkileri. (2021, 25 Mart). Erişim: https://www.cimsa.com.tr/ca/docs/71DDECEE521E470BA4ADA95A091840/08A3F1686F434950A997270398A76C51.pdf.

[54] Akçansa, Çimentonun hidratasyonu Heidelberg Cement Teknik Notlar 3, *Ders Notları*, İstanbul, Türkiye, 2004.

[55] S. Nas, "Portland çimento ve uçucu kül ikameli çimentoların hidratasyon gelişimleri ile fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin araştırılması," Yüksek lisans tezi, Yapı Eğitimi A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2012.

[56] E. Erdoğmuş, "Çimentoya bor katkısı, uçucu kül, yüksek fırın cürufu ilavesiyle özelliklerinin incelenmesi," Doktora tezi, Kimya A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2006.

[57] Çimentolu Sistemlerin Mikro Yapısı ve Çimento-Agrega Arayüzü. (2021, 2 Nisan). Erişim: https://www.cimsa.com.tr/ca/docs/4FE58AA58E3A4B7B85FA9E4EE011A8/7DAAEBED4DDA441992D08376E95C42D7.pdf.

[58] G. R. Gouda, "*Başarılı ve karlı bir çimento fabrikasının altın anahtarı ,hammadde karışımı*", Ankara, Türkiye: TÇMB, c.19 sayı.178, ss.3-9, 1983.

[59] B. Ç. Çavuş, "Çimento harcında yüksek fırın cürufunun basınç dayanımına etkisi," Yüksek lisans tezi, İleri Teknolojiler A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2008.

[60] İ. Kula, "Bor endüstri atıklarının çimento üretiminde katkı maddesi olarak değerlendirilmesi," Doktora tezi, Kimya A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, 2000.

[61] F. Özmal, "Bor endüstri atıkları, uçucu kül, taban külü ve alünit mineralinin çimento üretiminde katkı maddesi olarak değerlendirilmesi," Yüksek lisans tezi, Kimya A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi , Kütahya, Türkiye, 2005.

[62] C. Karakurt, "Çimento üretiminde doğal zeolit ve volkanik tüflerin endüstriyel atıklarla birlikte kullanılmasının beton performansı üzerine etkileri," Doktora tezi, İnşaat Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Osmangazi Üniversitesi Eskişehir, Türkiye, 2008.

[63] C. Shi ve R. L. Day, "Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans," *Cement and Concrete Research*, c. 31, ss. 813-818, 2001.

[64] F. Massazza, "Pozzolanic cements," *Cement and Concrete Composites*, c. 15, ss. 185-214, 1993.

[65] A.M. Neville, *Properties of the concrete 4th edition*, England: Longman Group Limited, 1995.

[66] K. Erdoğdu, M. Tokyay ve P. Türker, "Traslar ve traslı çimentolar", Ankara, Türkiye: TÇMB, 1999.

[67] Y. Kayan, A. Karaşin ve E. Işık, "Pomzadan imal edilmiş çelik lif katkılı bimsblokların mekanik özelliklerinin araştırılması," *Dicle Üniv. Müh. Fak. Der*, c. 11, sayı. 2, ss. 723-730, 2020.

[68] A. Tolgay, E. Yaşar, ve Y. Erdoğan, "Nevşehir pomzasının agrega olarak betonda kullanılabilirliğinin araştırılması," *5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, 2004, ss. 345-354.

[69] M. Albayrak, A. Yörükoğlu, S. Karahan, S. Atlıhan, H. Y. Aruntaş ve İ. Girgin, "Influence of zeolite additive on properties of autoclaved aerated concrete," *Building and Environment*, c. 42, sayı. 9, ss. 3161-3165, 2007.

[70] K. Yıldız ve C. Demirel, "$MgSO_4$ etkisine maruz rijit yol kaplamalarında pomza ve zeolit katkılı betonun kullanılabilirliği," *Politeknik Dergisi*, c. 17, sayı 1 (Özel Sayı), ss. 23-29, 2014.

[71] S. Özün ve O. Sivrikaya, "Endüstriyel hammadde olarak pomza: Önemi, özellikleri ve kullanım alanları," *International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC 2018)*, Adana, Türkiye, 2018, ss. 1471-1476.

[72] G. Eroğlu ve M. Şahiner, "*Dünyada ve Türkiye'de pomza*", Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Ankara, Türkiye, ss.1-32, 2020.

[73] N. Elmastaş, "Türkiye ekonomisi için önemi giderek artan bir maden: Pomza (Sünger Taşı)," *Journal of International Social Research*, c. 5, sayı. 23, ss. 197-206, 2012.

[74] M. Davraz ve L. Gündüz, "Isparta yöresi pomza taşının hafif yapı elemanı olarak değerlendirilmesi üzerine bir analiz," *I. Isparta Pomza Sempozyumu*, Isparta, Türkiye, 1997, ss. 61-70.

[75] M. Çetin ve B. Taş, "Biyolojik orijinli tek doğal mineral: Diyatomit," *Tübav Bilim Dergisi*, c. 5, sayı. 2, ss. 28-46, 2012.

[76] E. Dinler, "Yüksek sıcaklığın diyatomit katkılı harçlar üzerindeki etkilerinin araştırılması," Yüksek lisans tezi, Yapı Eğitim A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2012.

[77] M. Savaş, "Diatomit ve zeolit ikameli betonların kimyasal etkilere karşı davranışlarının araştırılması," Yüksek lisans tezi, Yapı Eğitim A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2012.

[78] S. T. Erdoğan ve T. Y. Erdoğan, "Puzolanik mineral katkılar ve tarihi geçmişleri," *II. Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu ve Sergisi*, Ankara, Türkiye, 2007, ss. 263–275.

[79] Devlet Planlama Teşkilatı, "Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, Madencilik (Genel endüstri mineralleri (bentonit-barit-diatomit-aşındırıcılar) IV özel ihtisas komisyonu raporu," Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, Türkiye, 2001.

[80] H. Gümüş, "Ham ve ön işlem görmüş sebiyolit numunelerinin Cu (II) ve Pb (II) alıkoyma davranışlarının XRD, XRF, FTIR, Termik analiz (TG-DTA), atomik absorpsiyon teknikleriyle incelenmesi," Yüksek lisans tezi, Kimya A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 2010.

[81] FT-IR Spektrometresi. (2021, 30 Eylül). Erişim: https:// www.derilkim.com / urunler / analitik-cihazlar / ftir-spektrometresi / ftir spektroskopi-nedir.

[82] T. Büyüksırıt ve H. Kuleaşan, "Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı," *Gıda Journal Of Fooad*, c. 39, ss. 235-241, 2014.

[83] N. Sırımoğlu, A. Talay, A. Öziş ve R. İşler, "*Plastik ambalaj malzemeleri için uygulanan kalite kontrol testleri,*" Petkim Kalite Kontrol ve Teknik Servis Müdürlüğünde Yapılan Çalışmalar, 2015.

[84] M. Ç. Karakaya, *Kil Minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri*,1. Baskı, Ankara, Türkiye: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 2006.

[85] T. Gündüz, Instrümental analiz, 9. Baskı, Ankara, Türkiye: Gazi Kitabevi, 1990,

[86] F. Puertas, A. Fernandez-Jimenez ve M. T. Blanco-Varela, "Pore solution ın alkali-activated slag cement pastes. relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate," *Cement And Concrete Research*, c. 34, sayı 1, ss. 139-148, 2004.

[87] F. Puertas ve A. Fernandez-Jimenez, "Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes," *Cement & Concrete Composites*, c. 25, ss. 287-292, 2003.

[88] C.E.M. Gomes ve O.P. Ferreira, "Analyses of microstructural proporties of va/veova copolymer modified cement pastes," *Polimeros: Ciencia E Tecnologia*, c. 15, sayı 3, ss. 193-198, 2005.

[89] M. J. Varast, M. A. De Buergo ve R. Fort, "Natural cement as the precursor of portland cement: methodology for its identification," *Cement and Concrete Research*, c. 35, ss. 2055-2065, 2005.

[90] Elektron Taramalı Mikroskop (SEM). (2022, 18 Nisan). Erişim: https://docplayer.biz.tr/6570666-1-elektron-taramali-mikroskop-sem.html

[91] A. Uçar, Y. Koçak ve A. Dorum, "Çimento Sektöründe Zeta Potansiyel," *e-Journal of New World Sciences Academy Technological Applied Sciences*, c. 5, sayı 3, ss. 308-318, 2010.

[92] A. Uçar, "Fluorit flatasyonuna yüzey özelliklerinin etkisi," Doktora tezi, Maden Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 1995.

[93] A. Uçar, Kolloid ve yüzey kimyası Ders Notu, Kütahya, 2004.

[94] D. J. Shaw, *Introduction to colloid and surface chemistry,* Buttenvorths, 1970.

[95] M. C. Fuerstnau, J. D. Miller ve M. C. Kuhn, *Chemistry of flotation, society of mining engineers*, New York, AIME, 1984.

[96] D. N. Fuerstnau ve S. Chander, *Thermodynamics of flotation, advences in mineral processing*, ss. 121-136, 1985.

[97] J. M. W. Mackenzie, *Zeta potential studies on mineral processing measurement techniques and applications*, Min. Sci. Engrs, ss. 25-43, 1971.

[98] E. K. Gökkonca, "Diatomit katkılı harçların bazı mekanik ve fiziksel özelliklerinin değişiminin incelenmesi," Yüksek lisans tezi, Mekanik A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 2010.

[99] Z. Ahmadi, J. Esmaeili, J. Kasaei ve R. Hajialioghli, "Properties of sustainable cement mortars containing high volume of raw diatomite," *Sustainable Materials and Technologies*, c. 16, ss. 47-53, 2018.

[100] S. Zhang, S. Xu, J. Wang ve Q. Jiang, "Study of natural hydraulic lime-based mortars prepared with masonry waste powder as aggregate and diatomite/fly ash as mineral admixtures," *Journal of Cleaner Production*, c. 119, ss. 118-127, 2016.

[101] M. Chen, L. Lu, X. Cheng vd., "Rheological parameters and building time of 3D printing sulphoaluminate cement paste modified by retarder and diatomite," *Construction and Building Materials*, c. 234, 2020.

[102] J. Pokorny, M. Zaleska, M. Pavlikova ve Z. Pavlik, "Properties of fine-grained concrete with admixture of diatomite powder," *Materials Science and Engineering*, c. 603, 2019.

[103] X. Luan, J. Li, L. Liu ve Z. Yang, "Preparation and characteristics of porous magnesium phosphate cement modified by diatomite," *Materials Chemistry and Physics*, c. 235, 2019.

[104] A. R. S. Macedo, A. S. Silva, D. S. Luz, R. L. S. Ferreira, C. S. Lourenço ve U. U. Gomes, "Study of the effect of diatomite on physico-mechanical properties of concrete," *Cerâmica*, c. 66, ss. 50-55, 2020.

[105] J. Liu, P. Shao ve S. Wang, "The ınfluence of diatomite on the strength and microstructure of portland cement," *MATEC Web of Conferences*, 2016, c. 67.

[106] B. Xu ve Z. Li, "Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage," *Applied Energy*, c. 105, 2013.

[107] D. Kastis, G. Kakali, S. Tsivilis ve M.G. Stamatakis, "Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite," *Cement and Concrete Research*, c. 36, sayı 10, 2006.

[108] A. Dorum ve K. Yıldız, "Yüksek dayanımlı betonlarda pomza ve zeolitin kullanılabilirliği," *İMO Teknik Dergi*, c.22, sayı 106, ss. 5335-5340, 2011.

[109] A. S. Alqarni, "A comprehensive review on properties of sustainable concrete using volcanic pumice powder ash as a supplementary cementitious material," *Construction and Building Materials*, c. 323. 2022.

[110] M. Tapan, A. Özvan ve O. Erik, "Van gölü kuzeyindeki asidik pomza ve skoryanın betonda katkı olarak kullanılabilirliği," *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 17, sayı 2, ss. 108-117, 2012.

[111] B. Balun ve M. Karataş, "Influence of curing conditions on pumice-based alkali activated composites incorporating Portland cement," *Journal of Building Engineering*, c. 43, 2021.

[112] N. Kabay, M. M. Tufekci, A. B. Kizilkanat ve D. Oktay, "Properties of concrete with pumice powder and fly ash as cement replacement materials," *Construction and Building Materials*, c. 85, ss. 1-8, 2015.

[113] F. Rahman, W. Adil, M. Raheel, M. Saberian, J. Li ve T. Maqsood, "Experimental investigation of high replacement of cement by pumice in cement mortar: A mechanical, durability and microstructural study," *Journal of Building Engineering*, c. 49, 2022.

[114] M. Tapan, T. Depci, A. Özvan, T. Efe ve V. Oyan, "Effect of physical, chemical and electro-kinetic properties of pumice on strength development of pumice blended cements," *Materials and Structures*, c. 46, ss. 1695-1706, 2013.

[115] N. Kabay, N. Miyan ve H. Özkan, "Utilization of pumice powder and glass microspheres in cement mortar using paste replacement methodology," *Construction and Building Materials*, c. 282, 2021.

[116] Z. Aygun ve M. Aygun, "Spectroscopic analysis of Ahlat stone (ignimbrite) and pumice formed by volcanic activity," *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, c. 166, 2016.

[117] N. Bozkurt ve E. O. Karaca, "Atık taş tozları ile üretilen harçların dayanım ve durabilite özelliklerinin araştırılması," *Fırat Üniv. Müh. Bil. Dergisi*, c. 31, sayı 1, ss. 11-20, 2019.

[118] *Çimento deney metodları - Bölüm 1: Dayanım tayini,* Türk Standartları Enstitüsü, TS EN 196-1, 2016.

[119] *Çimento deney yöntemleri - Bölüm 3: Priz süresi ve genleşme tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, TS EN 196-3, 2017.

[120] *Çimento deney metodları - Bölüm 6: İncelik tayini,* Türk Standartları Enstitüsü, TS EN 196-6, 2020.

[121] Çimento deney yöntemleri - Bölüm 2: Çimentonun kimyasal analizi, Türk Standarları Enstitüsü, TS EN 196-2, 2013.

[122] R. Zheng, Z. Ren, H. Gao, A. Zhang ve Z. Bian, "Effects of calcination on silica phase transition in diatomite," *Journal of alloys and compound*, c. 757, ss. 364-371, 2018.

[123] C.E.M. Gomes, O.P. Ferreira ve M.R. Fernandes, "Influence of vinyl acetate-versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes," *Material Research*, c. 8, sayı 1, ss. 51-56, 2005.

[124] A. Govin, A. Peschard ve R. Guyonnet, "Modification of cement hydration at early ages by natural and heated wood," *Cement Concrete Composites*, c. 28, sayı 1, ss. 12-20, 2006.

[125] H. Terrisse, A. Nonat ve J.C. Petit, "Zeta–Potential study of calcium silicate hydrates ınteracting with alkaline cations," *J. of Colloid and Interface Science*, c. 244, sayı 11, ss. 58-65, 2001.

[126] A. Dorum, Y. Koçak, B. Yılmaz ve A. Uçar, "Uçucu kül katkılı çimento hidratasyonuna elektrokinetik özelliklerin etkisi," *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, c. 25, sayı 3, ss. 449-457, 2010.

[127] K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai ve T. Enohata, "Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals," *Cement and Concrete Research*, c. 32, sayı 10, ss. 1507-1513, 2002.

[128] L. Nachbaur, P. C. Nkinamubanzi, A. Nonat ve J. C. Mutin, "Electrokinetic proporties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration," *Journal of Colloid Interface Science*, c. 202, sayı 2, ss. 261-268, 1998.

[129] G. Skripkiunas, v. Sasnauskas, M. Dauksys ve D. Palubinskaite, "Peculiarities of hydration of cement paste with addition of hydrosodalite," *Materials Science*, c. 25, sayı 3, ss. 627-635, 2007.

[130] R. Gabrovsek, T. Vukb ve V. Kaucica, "Evaluation of the hydration of portland cement containing various carbonatesby means of thermal analysis," *Acta Chim.*, c. 53, ss. 159-165, 2006.

[131] J. Drazan ve J. Zelic, "The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions," *Ceramics− Silikaty*, c. 50, sayı 2, ss. 98-105, 2006.

[132] Z. Pan, L. Cheng, Y. Lu ve N. Yang, "Hydration products of alkali-activated slag-red mud cementitious material," *Cement and Concrete Research*, c. 32, ss. 357-362, 2002.

[133] A. Schöler, B. Lothenbach, F. Winnefeld ve M. Zajac, "Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder," *Cement and Concrete Composites*, c. 55, ss. 374-382, 2015.

[134] Y. Zhao, J. Gao, Z. Xu, S. Li, X. Luo ve G. Chen, "Long-term hydration and microstructure evolution of blended cement containing ground granulated blast furnace slag and waste clay brick," *Cement and Concrete Composites*, c. 118, 2021.

[135] D. Y. Lei, L. P. Guo, W. Sun, J. Liu, X. Shu ve X. L. Guo, "A new dispersing method on silica fume and its influence on the performance of cement-based materials," *Construction and Building Materials*, c. 115, ss. 716-726, 2016.

[136] M. N. Sepehr, A. Amrane, K. A. Karimaian, M. Zarrabi ve H. R. Ghaffari "Potential of waste pumice and surface modified pumice for hexavalent chromium removal: characterization, equilibrium, thermodynamic and kinetic study," *J Taiwan Inst Chem Eng*, c. 45(2), ss. 635-647, 2014.

[137] X. Chen, M. Zhou, W. Shen, G. Zhu ve X. Ge, "Mechanical properties and microstructure of metakaolin–based geopolymer compound–modified by polyacrylic emulsion and polypropylene fibers," *Construction and Building Materials*, c. 190, ss. 680-690, 2018.

[138] A. Hidalgo, S. Petit, C. Domingo, C.Alonso ve C. Andrade "Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline natüre Part I: Portland cement pastes," *Cement and Concrete Research*, c. 37, ss. 63-70, 2007.

[139] X. Huang, M. Jiang, X. Zhao ve C. Tang, "Mechanical properties and hydration mechanisms of high-strength fluorogypsum-blast furnace slag-based hydraulic cementitious binder," *Construction and Building Materials*, c. 127, ss. 137-143, 2016.

[140] P. Türker ve A. Yeğinobalı, "Comparison of hydration products of different pozzolanic systems," *Cement and Concrete World*, c. 46, ss. 52-66, 2003.

[141] M. Bhattachary ve K. V. Harish, "An integrated approach for studying the hydration of portland cement systems containing silica füme," *Construction and Building Materials*, c. 188, ss. 1179-1192, 2018.

[142] B. Zhang, H. Tan, W. Shen, G. Xu, B. Ma ve X. Ji "Nano-silica and silica fume modified cement mortar used as surface protection material to enhance the impermeability, " *Cement and Concrete Composites* , c. 92, ss. 7-17, 2018.

[143] K. Liu, R. Yu, Z. Shui, X. Ling, W. He, S. Yi ve S. Wu "Effects of pumice-based porous material on hydration characteristics and persistent shrinkage of ultra-high performance concrete (UHPC)," *Materials*, c. 12(11), ss. 1-22, 2019.

[144] J. Liu, Q. Qin ve Q. Yu, "The effect of size distribution of slag particles obtained in dry granulation on blast furnace slag cement strength," *Powder Technology*, c. 362, ss. 32-36, 2020.

[145] R. Liu, Y. Yang, X. Zhao ve B. Pang, "Quantitative phase analysis and microstructural characterization of portland cement blends with diatomite waste using the Rietveld method," *Journal of Materials Science*, c. 56(2), ss. 1242-1254, 2021.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İbrahim PINARCI

Yabancı Dili : İngilizce

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Kompozit Malzeme Teknolojileri	Düzce Üniversitesi	2022
Y. Lisans	Yapı Eğitimi	Süleyman Demirel Üniversitesi	2009
Lisans	İnşaat Müh.	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi	2021
Lisans	Yapı Öğretmenliği	Süleyman Demirel Üniversitesi	2005

YAYINLAR

1. İ. Pınarcı ve Y. Koçak, "Hydration Mechanisms And Mechanical Properties Of Pumice Substituted Cementitious Binder," Construction and Building Materials, c. 335, sayı 127528, 2022. (DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127528)
2. İ. Pınarcı, Y. Koçak, "Pomza ve Diatomitin Yüzey Özelliklerinin Portland Çimentosunun Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisi" El-Cezeri, c. 8 sayı 3, ss. 1385-1394, 2021. (DOI: 10.31202/ecjse.931871)
3. İ.Pınarcı, A. Efe, "Modüler Mutfak Tasarımında Bilgisayar Destekli Tasarımın Önemi ve Karşılaşılan Problemlerin Araştırılması" MYO-OS 2010-Ulusal Meslek Yüksekokulları Öğrenci Sempozyumu, 2010, Düzce, Türkiye
4. İ.Pınarcı, A. Efe, "Konut Mutfaklarında Ergonomik Ve Antropometrik Yaklaşımın Birey Yaşamına Etkilerinin Araştırılması" MYO-OS 2010-Ulusal Meslek Yüksekokulları Öğrenci Sempozyumu, 2010, Düzce, Türkiye
5. İ.Pınarcı, A. Efe, "Endüstri Ürünleri Tasarımı Bölümü ve Bölüm Mezunlarının Kariyer İmkanlarının Araştırılması" MYO-OS 2010-Ulusal Meslek Yüksekokulları Öğrenci Sempozyumu, 2010, Düzce, Türkiye