

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAGNEZYUM OKSİT VE METAKAOLİN İKAMELİ
SODYUM KARBONAT İLE AKTİVE EDİLEN CÜRUFU
HARÇLARIN MEKANİK VE DURABİLİTE ÖZELLİKLERİ

Mehrnosh ABOLFATHI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Yapı Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Serhan ULUKAYA

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Büşra AKTÜRK

Temmuz, 2021

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAGNEZYUM OKSİT VE METAKAOLİN İKAMELİ
SODYUM KARBONAT İLE AKTİVE EDİLEN CÜRUFUFLU
HARÇLARIN MEKANİK VE DURABİLİTE ÖZELLİKLERİ

Mehrnosh ABOLFATHI tarafından hazırlanan tez çalışması 27.07.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Yapı Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Serhan ULUKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Büşra AKTÜRK
İstanbul Bilgi Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Serhan ULUKAYA, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Özgür ÇAKIR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hakan Nuri ATAHAN, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Serhan ULUKAYA sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Magnezyum Oksit ve Metakaolin İkameli Sodyum Karbonat ile Aktive Edilen Cüruflu Harçların Mekanik ve Durabilite Özellikleri başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Mehrnosh ABOLFATHI

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' nün FYL-2021-4129 numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Annem ve babama...

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimlerimi sürdürdüğüm Yıldız Teknik Üniversitesi'nde bana yol gösteren tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Başta, lisans eğitimim boyunca beni lisansüstü eğitimleri almama yönelik teşvik eden ve bu çalışmada yer almama sebep olan değerli hocam Dr. Ahmet Beşer KIZILKANAT'a rehberliği, motive edici yorum ve geri bildirimleri ve her daim desteği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimde danışmanlığımı yapan, çalışmanın deney sürecinde dahi desteğini esirgemeyen, bana farklı bir bakış açısı kazandıran Dr. Öğr. Üyesi Serhan ULUKAYA'ya teşekkür ederim.

Bu süreçte adım adım yanımda olan, çalışkanlığı, aktifliği ve bilgi birikimiyle bana örnek olan eş danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Büşra AKTÜRK'e gönülden teşekkür ederim.

Tezim boyunca bana destek olan Araştırma görevlileri, Burcu DİNÇ ŞENGÖNÜL, Zeynep ÜNSAL ASLAN, Şerife ÖZATA ve Metin KARSLIOĞLU'na ve laboratuvar teknisyenimiz sayın Halil YAVAŞCI'ya, teşekkür ederim.

Ayrıca tez komite üyelerime değerli geri bildirimleri ve önerileri için teşekkür ederim.

Yaptığım her çalışmanın ve kurduğum her hayalin merkezinde olan anneme, beni cesaretlendiren ve arkamda duran babama minnettarım. Onların sevgisi ve sabrı olmadan bunların hiçbirisi mümkün olamazdı.

Mehrnosh ABOLFATHI

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	5
2 KONUYLA İLGİLİ GENEL BİLGİLER	6
2.1 Alkaliler ile Aktive Edilmiş Malzemelerin Geçmişi	6
2.2 Alüminosilikat Esaslı Sistemler	8
2.3 Kalsiyum Açısından Zengin Sistemler	13
2.3.1 Yüksek Fırın Cürufu Üretimi ve Yapısı	13
2.3.2 Cüruf Reaksiyon Mekanizması ve Hidratasyon Ürünleri	14
2.4 Alkali Aktivatörler	16
2.5 Sodyum Karbonatla Aktive Edilen Cürufun Reaksiyon Mekanizması	18
3 DENEYSEL ÇALIŞMA, MALZEME VE METOT	20
3.1 Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri	20
3.1.1 Yüksek Fırın Cürufu	21
3.1.2 Reaktif Magnezyum Oksit	22
3.1.3 Metakaolin	23
3.1.4 Sodyum Karbonat	25
3.1.5 Kum	25
3.2 Karışım Oranları	25
3.3 Örneklerin Hazırlanışı	27
3.4 Basınç Dayanımı ve Durabilite Deneyleri	30
3.4.1 Basınç Dayanımı	30
3.4.2 Karbonatlaşma	30
3.4.3 Klorür Geçirimsizliği	32
3.5 İçyapı Analizleri	34

3.5.1	X-Işını Difraktometresi	34
3.5.2	FTIR Spektroskopisi	35
3.5.3	TG-DTG İncelemeleri	35
3.5.4	SEM-EDS İncelemeleri.....	36
4	BULGULAR VE TARTIŞMA	38
4.1	İçyapı Analizleri.....	38
4.1.1	X-Işını Difraktometresi	38
4.1.2	FTIR Spektroskopisi	41
4.1.3	TG-DTG İncelemeleri	44
4.1.4	SEM-EDS İncelemeleri.....	47
4.2	Basınç Dayanımı Gelişimi	51
4.3	Karbonatlaşma Derinliği	54
4.4	Klorür Geçirirmliliği	56
5	SONUÇ VE ÖNERİLER	61
	KAYNAKÇA	63
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	70

SİMGE LİSTESİ

T	Anodik Çözeltinin Ortalama Sıcaklığı
D_{nssm}	Kararsız Klorür Geçirimsizlik Katsayısı
θ	Kırınım Açısı
L	Numunenin Kalınlığı
X_d	Penetrasyon Derinliklerinin Ortalaması
pH	Potential of Hydrogen
t	Test Süresi
U	Uygulanan Voltaj
c_d	0,07 N'ye Eşit Klorür Konsantrasyonu
c_0	2 N'ye eşit olan NaCl Çözeltisinin Klorür Konsantrasyonu

KISALTMA LİSTESİ

AAB	Alkali ile Aktive Edilmiş Bağlayıcılar
AAM	Alkali ile Aktive Edilmiş Malzemeler
AAS	Alkalilerle Aktive Edilen Yüksek Fırın Cürufu
ASTM	American Society for Testing and Materials
C-A-S-H	Kalsiyum Alüminyum Silikat Hidrat
CLDH	Kalsine Katmanlı Çift Hidroksit
C-S-H	Kalsiyum Silikat Hidrat
DTG	Diferansiyel Termal Analiz
EDS	Enerji Dağılım Spektrometresi
EN	European Norms
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Pektroskopisi
IR	Kızılötesi Spektrumu
LDH	Katmanlı Çift Hidroksit
MG	Reaktif Magnezyum Oksit
MK	Metakaolin
M-S-H	Magnezyum Silikat Hidrat
NC	Sodyum Karbonat
NH	Sodyum Hidroksit
NS	Sodyum Silikat
OPC	Geleneksel Portland Çimentosu
SE	İkincil Elektron
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UK	Uçucu Kül
XRD	X Işını Difraktometresi
YFC	Yüksek Fırın Cürufu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. 1 Geopolimer harç/beton ana model bileşenleri [6]	2
Şekil 1. 2 Çalışma programı	5
Şekil 2. 1 Polisialatların kimyasal yapısı, Davidovits modeli	9
Şekil 2. 2 Geopolimer malzemelerinin oluşumu [32].....	10
Şekil 2. 3 Polisialatların molekül yapısı [33]	10
Şekil 2. 4 Geopolimerlerin kimyasal yapısı; Barbosa ve diğ. modeli	11
Şekil 2. 5 Geopolimerizasyon reaksiyon süreçleri, Glukhovsky modeli [21]	12
Şekil 2. 6 Geopolimerizasyon reaksiyon süreçleri, Provis modeli [38]	12
Şekil 2. 7 Bir boyutlu C-S-H'nin kimyasal yapısı ve geopolimerlerin 3 boyutlu yapısı [30]	14
Şekil 2. 8 Yüksek kalsiyumlu camsı alüminosilikat bağlayıcının başlangıç mekanizmasının bir gösterimi [39]	15
Şekil 2. 9 AAS'lerin farklı aktivatörlerle, cürufun MgO içeriğine bağlı olarak, oluşan ürünleri	18
Şekil 3. 1 Dane boyutu analizi.....	20
Şekil 3. 2 Öğütülmüş yüksek fırın cürufu.....	21
Şekil 3. 3 Yüksek fırın cürufu XRD analizi	22
Şekil 3. 4 Reaktif magnezyum oksit	23
Şekil 3. 5 MgO XRD analizi	23
Şekil 3. 6 Metakaolin.....	24
Şekil 3. 7 Metakaolin XRD analizi.....	25
Şekil 3. 8 (a) Sodyum karbonat, (b) çözelti hazırlanışı	25
Şekil 3. 9 (a) Pasta mikseri, (b) harç mikseri.....	28
Şekil 3. 10 (a) Basınç dayanımı numuneleri küp kalıbı, (b) klorür geçirimsizliği deneyi için üretilen numunelerin silindir kalıbı	28
Şekil 3. 11 Pastalar için falkon tüpü	29
Şekil 3. 12 (a) Etüv, (b) nem kabini	29
Şekil 3. 13 Basınç dayanımı test cihazı	30
Şekil 3. 14 Karbonatlaşma kabini.....	31

Şekil 3. 15	Karbonatlaşmaya maruz bırakılan numuneler.....	31
Şekil 3. 16	Karbonatlaşma derinliği belirlenmesi	32
Şekil 3. 17	NT BUILD 492 klorür deneyi ön vakum işlemi	32
Şekil 3. 18	Klorür geçirimliliği deney aparatları	33
Şekil 3. 19	Klorür geçirimliliği deney düzeneği.....	33
Şekil 3. 20	PANalytical X'Pert Pro X-ışını difraktometresi cihazı	35
Şekil 3. 21	ParkinElmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi cihazı.....	35
Şekil 3. 22	EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 termogravimetrik analiz cihazı.....	36
Şekil 3. 23	SEM analizi ön vakum cihazı.....	36
Şekil 3. 24	ZEISS EVO LS10 SEM-EDS cihazı.....	37
Şekil 4. 1	Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin XRD analiz sonuçları	39
Şekil 4. 2	Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin XRD grafikleri.....	40
Şekil 4. 3	Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin FTIR eğrileri.....	42
Şekil 4. 4	Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin FTIR eğrileri	43
Şekil 4. 5	Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin TG-DTG eğrileri	46
Şekil 4. 6	Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin TG-DTG eğrileri.....	47
Şekil 4. 7	Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4. 8	Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin EDS verileri.....	49
Şekil 4. 9	Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin SEM görüntüleri	50
Şekil 4. 10	Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin EDS verileri	51
Şekil 4. 11	Harç numunelerin basınç dayanımları.....	53
Şekil 4. 12	5MG10MK serisinde çiçeklenme.....	53
Şekil 4. 13	Fenolftalein çözeltisi püskürtüldülden sonra karbonatlaşma derinlikleri	55
Şekil 4. 14	56 günlük harç numunelerinin klorür geçirimlilik katsayıları.....	56
Şekil 4. 15	Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin klorür penetrasyon derinlikleri	59
Şekil 4. 16	Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin klorür penetrasyon derinlikleri	60

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1 Alkalilerle aktive edilen malzemelerin tarihsel gelişimi [8].....	7
Tablo 2. 2 Farklı aktivatörlerle aktive edilen cüruf (AAS) ve uçucu kül esaslı geopolimer bağlayıcıların basınç dayanımları	17
Tablo 3. 1 YFC kimyasal bileşenleri ve fiziksel özellikleri.....	22
Tablo 3. 2 MgO kimyasal bileşenleri ve fiziksel özellikleri	23
Tablo 3. 3 Metakaolin kimyasal ve fiziksel özellikleri	24
Tablo 3. 4 Harç örneklerinin karışım miktarları (kg/m^3)	26
Tablo 3. 5 Pasta örneklerinin karışım miktarları (kg/m^3)	26
Tablo 3. 6 Harç ve pasta serilerinin karışım oranları	27
Tablo 4. 1 Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin DTG eğrileri ve kütle kayıpları.....	45
Tablo 4. 2 Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin DTG eğrileri ve kütle kayıpları	45
Tablo 4. 3 Basınç dayanım sonuçları (MPa)	53
Tablo 4. 4 Klorür geçirimsizlik katsayıları değerleri	56

Magnezyum Oksit ve Metakaolin İkameli Sodyum Karbonat ile Aktive Edilen Cürüflü Harçların Mekanik ve Durabilite Özellikleri

Mehrnosh ABOLFATHI

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Serhan ULUKAYA

Eş-Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Büşra AKTÜRK

Alkalilerle aktive edilen malzemeler (AAM), yapı endüstrisinde kullanılan geleneksel Portland çimentosu ile (OPC) üretilen betonların sebep olduğu CO₂ emisyonlarının azaltılması ve bertaraf edilmesi açısından önemli bir rol oynamaktadırlar. AAM kaolinitik killeri, cüruf ve uçucu kül gibi doğal puzolanlar, endüstriyel yan ürün ve atıkların herhangi bir alkali çözeltisiyle bir araya getirilerek üretildiği malzemelerdir. Bu sebeple AAM, OPC sistemlerine nazaran daha çevre dostu bağlayıcılar olarak nitelendirilebilirler.

Alkalilerle aktive edilen yüksek fırın cürufu (AAS) sistemleri hakkında yapılan daha önceki çalışmalarda genellikle sodyum hidroksit (NH) sodyum silikat (NS) aktivatörleri kullanılmıştır. Bu çalışmada, Türkiye'nin ikinci en büyük rezervine sahip olduğu sodyum karbonat (NC) aktivatörü tercih edilmiştir. NC diğer aktivatörlere göre daha çevre dostu ve ekonomik olmasına rağmen, uzun süren priz süresi, düşük erken dayanım gibi olumsuz özellikleri bulunmaktadır.

NC ile aktive edilen AAS'lerin başlangıç hidrasyon ürünleri kalsit ve gaylusit gibi fazlardır. İlerleyen yaşlarda ise kalsiyum alüminyum silikat hidrat (C-A-S-H) ve

hidrotalsit gibi daha kararlı ürünlerin oluşması ile NH ve NS ile aktive edilen sistemlere göre daha yüksek dayanımlar elde edilebilmektedir. NC ile aktive edilen cüruf sistemleri hakkındaki geçmiş çalışmalarda genel olarak, priz süresinin hızlandırılması ve erken yaş dayanımının iyileştirilmesi konularına odaklanılmıştır.

Bu çalışmada, reaktif magnezyum oksit (MG) ve metakaolin (MK) ikameli NC ile aktive edilen cürufllu pasta ve harç serilerinin ortam koşullarında ve hızlandırılmış karbonatlaşma etkisi altında dayanım gelişimi, içyapı özellikleri ve klor geçirimliliği özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre MG'nin %10 ikameli olarak kullanımı ile MG'nin %10, MK'nın %5 ikameli olarak birlikte kullanıldığı seride artan kararlı ürünlerin oluşumu sonucunda karbonatlaşma ve klor geçirimliliğinde iyileşmeler gözlemlenmiştir. İçyapı analizleri ile üretilen karışımların ortam koşullarında ve karbonatlaşma etkisi altındaki dayanım gelişimi irdelenmiştir. MG ve MK katkılı NC ile aktive edilmiş cüruf esaslı sistemlerin mekanik ve durabilite özelliklerine dair detaylı bilgi sunan bu çalışmanın literatüre katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Cüruf, magnezyum oksit, metakaolin, karbonatlaşma, klorür geçirimliliği

Mechanical and Durability Characteristics of Magnesium Oxide and Metakaolin Substituted Sodium Carbonate-Activated Slag Mortars

Mehrnosh ABOLFATHI

Department of Civil Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Serhan ULUKAYA

Co-supervisor: Assist. Prof. Dr. Büşra AKTÜRK

Alkali-activated materials (AAM) play an important role in reducing and eliminating CO₂ emissions caused by concrete produced with conventional Portland cement (OPC) in the construction industry. AAMs are materials produced by combining natural pozzolans and industrial by-products and wastes such as kaolinitic clays, slag and fly ash, with any alkaline solution. For this reason, AAMs can be characterized as more environmentally friendly binders than OPC systems.

In previous studies on alkali-activated blast furnace slag (AAS) systems, sodium hydroxide (NH) and sodium silicate (NS) activators were generally used. In this study, sodium carbonate (NC) activator, which Turkey has the second largest reserve, was preferred. Although NC is more environmentally friendly and economical than other activators, it has negative features such as long setting time and low early strength.

The initial hydration products of NC-activated AASs are phases such as calcite and gaylussite. In later ages, by the formation of more stable products such as calcium aluminum silicate hydrate (C-A-S-H) and hydrotalcite, higher strengths can be obtained compared to systems activated by NH and NS. Previous studies on NC-activated slag

systems, generally focused on accelerating the setting time and improving the early age strength problems.

In this study, strength development, microstructure properties and chloride permeability of reactive magnesium oxide (MG) and metakaolin (MK) substituted NC-activated slag paste and mortars under ambient conditions and accelerated carbonation were investigated. According to the results obtained, improvements in carbonation resistance and chloride permeability were observed as a result of the increased formation of stable products in the series where MG was substituted as 10% and the combined substitutions of 10% MG and 5% MK. It is thought that this study, which provides detailed information on the the mechanical and durability properties of NC activated slag-based systems with MG and MK additives, will contribute to the literature.

Keywords: Slag, magnesium oxide, metakaolin, carbonation, chloride permeability

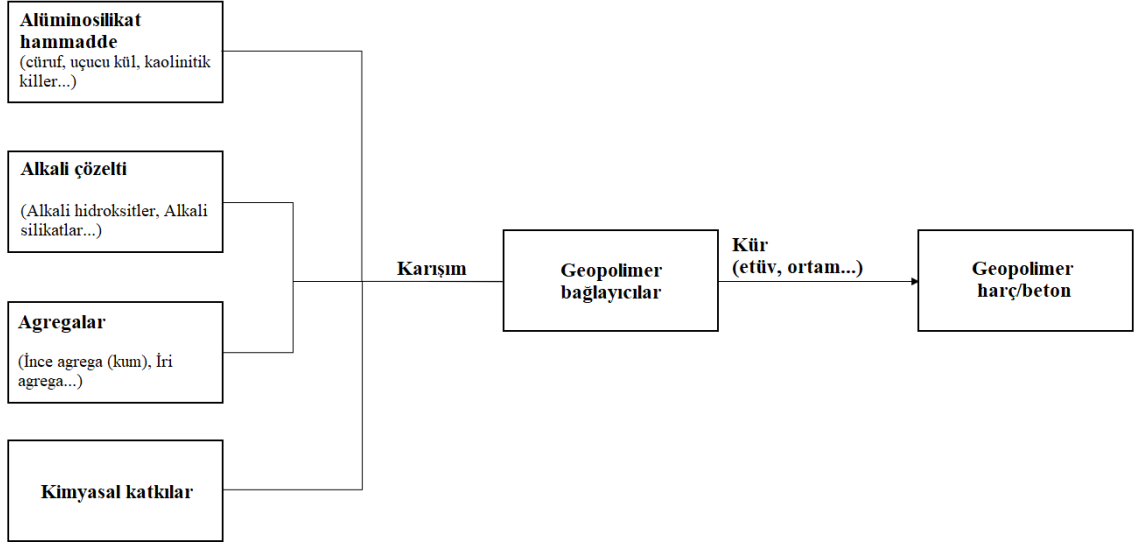
1.1 Literatür Özeti

Günümüzde en çok kullanılan yapı malzemelerinden biri betondur. Betonun, yılda kişi başına 1m^3 miktarında üretimi yapıldığı bilinmektedir [1]. Geleneksel Portland çimentosu (OPC), beton üretiminde kullanılan ana bağlayıcıdır. Son yıllarda dünya çapındaki medeniyet ve sanayileşmenin artmasıyla beraber Portland çimentosu üretimine olan talep, giderek artmaktadır. Ancak bu malzemenin hem üretim aşamasında hem de tüketim aşamasında çevreye verdiği zarar dikkat çekmektedir. OPC üretimi, yüksek miktarda CO_2 emisyonuna neden olur ve enerji talebini artırır. Kireçtaşı ve kil minerallerinin yüksek sıcaklıklarda (fırında $\sim 1400^\circ\text{C}$) kalsinasyonundan elde edilen OPC malzemesi yüksek miktarda enerji tüketimine sebep olur [2,3]. Her bir ton OPC üretimi için yaklaşık bir ton CO_2 açığa çıkar ve bu durumun toplam küresel CO_2 emisyonlarının %8-10'undan sorumlu olduğu bilinmektedir [2,4]. Çimentolu kompozitlerin bir diğer dezavantajı ise ekonomik olmamasıdır. Ayrıca, sadece OPC kullanılarak üretilen betonlar birçok dış etki karşısında yeterli dayanım ve dayanıklılığı gösterememektedir.

Söz konusu çevresel, ekonomik ve teknik problemler, inşaat sektöründe çimento dışında bir başka bağlayıcı malzeme üretimini önemli bir ihtiyaç haline getirmektedir. Bu bağlamda yeni bir beton teknolojisi ile hem CO_2 emisyonlarını azaltma hem de mekanik ve durabilite açısından çimento kullanılarak üretilen betonlara benzer, kıyaslanabilir performans sağlayan ve bağlayıcı özellik gösteren malzemelerin geliştirilmesi etkili olacaktır. Bu doğrultuda iki farklı çözüm önerilmektedir. İlki; uçucu kül (UK) ve yüksek fırın cürufu (YFC) gibi puzolanik yan ürün ve atık malzemelerinin betonda çimento ile kısmen yer değiştirilmesidir. Ancak bu çözüm OPC kullanımından kaynaklanan problemleri tümünden ortadan kaldırmadığı ve fabrika atıklarının tamamının bu yolla tüketilmesi mümkün olmadığı için yeterli görülmemektedir.

İkinci yöntem ise, çimentonun kısmen yan ürün malzemeleriyle yer değiştirmesi yerine bu malzemelerin betonda tek başına bağlayıcı olarak kullanılmasıdır. YFC veya kaolinitik killer gibi silisyum ve alüminyumca zengin atık maddelerden oluşan bu aktif malzemeler bağlayıcı hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Bu hammaddelerin herhangi bir alkali

silikat, hidroksit, sülfat, karbonat veya bunların karışımından oluşan sulu bir çözelti ile aktifleştirilmeleri, “alkali ile aktive edilmiş malzemeleri (AAM) veya bu malzemelerin bir bölümü olan “geopolimerleri” oluşturmaktadır (Şekil 1.1) [5].



Şekil 1. 1 Geopolimer harç/beton ana model bileşenleri [6]

Alkalilerle aktive edilmiş malzemeler üretiminde hem endüstriyel atık ve/veya yan ürünler hem de doğal puzolanların ana bağlayıcı olarak kullanılması nedeniyle AAM, OPC sistemlerine göre daha çevre dostu olarak nitelendirilebilirler.

Alkali ile aktive edilmiş bağlayıcılar (AAB), hammaddenin tipine bağlı olarak, alüminosilikat esaslı sistemler ve kalsiyum açısından zengin sistemler olarak iki ana sınıfa ayrılabilir. AAB’ler, Palomo vd. tarafından benzer bir modelleme ile aşağıdaki gibi iki sınıfa ayrılmıştır [7];

- Metakaolin (MK) bazlı, (Si+Al) sistemleri
- Alkali ile aktive edilmiş cüruf (AAS), (Si+Ca) sistemleri

AAB’ler arasında akademi açısından en çok çalışılmış hammaddeler, YFC, UK ve MK gibi endüstriyel atık ve puzolanik aktiviteye sahip malzemelerin alkalilerle aktivasyonudur.

UK’lerin farklı aktivatörlerle reaksiyonu sonucunda geopolimer adlı inorganik polimerler oluşurken, AAS sistemleri reaksiyonunda çimento esaslı sistemlerdekine benzer kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) jeline benzer ürünler oluşmaktadır [8].

AAB'lerin mukavemeti alüminosilikat malzemelerin yapılarına bağlıdır. Alkali aktivasyonu, puzolanik reaktivitede olduğu gibi, silis ve alüminyumun amorf içeriğine bağlıdır. Bu malzemeler arasında, doğal olan hammaddeler daha düşük mekanik performansa yol açmaktadırlar. Daha yüksek dayanımlı ürünler ise YFC, UK ve MK gibi kalsinasyona tabi tutulan hammaddelerden elde edilmektedir [9]. AAS sistemlerinin tek başına, OPC sistemlerinden daha yüksek basınç dayanımları ile sonuçlanabildiği gözlemlenmiştir. Çin'de yapılan bir yüksek lisans tezi çalışmasında cam suyu ile aktive edilen AAS betonlarının, ısıtılma işlemi veya özel katkı maddeleri olmadan 60 MPa ile 150 MPa basınç dayanımlarına ulaştığı tespit edilmiştir [10,11]. Bu tez çalışması kapsamında da, ikinci model olan cüruf esaslı bağlayıcıların geliştirilmesiyle, farklı katkı malzemelerin AAS sistemleri üzerinde oluşturduğu etkileri araştırılmıştır.

Bağlayıcı ve katkı maddelerin oluşturduğu etkilerin yanı sıra, alkali ile aktive edilmiş sistemlerde aktivatör tipi ve dozajı, oluşacak ürünlerin mukavemet ve durabilite özelliklerini doğrudan etkilemektedir. AAM üretiminde yaygın olarak tercih edilen alkali aktivatörler genellikle sodyum veya potasyum hidroksitler, sodyum cam suyu ve potasyum cam suyudur [10]. Birçok çalışmada, sodyum/potasyum hidroksitler ve sodyum silikatlar, ortamın pH'ını yükseltmenin yanı sıra hammaddenin çözünmesini kolaylaştırma gibi ikili bir etkiye sahip oldukları için alkali aktivasyonunda kullanılmıştır [5]. Ancak doğaları gereği pahalı ve yakıcı olma dezavantajlarına sahiptirler [12]. Bir diğer dezavantajları ise, bu aktivatörlerin üretimi sırasında yüksek miktarda enerji gerektirmeleridir. Ayrıca sodyum silikat (NS) hızlı sertleşmeye ve dolayısıyla yüksek miktarda büzölmeye neden olur [13].

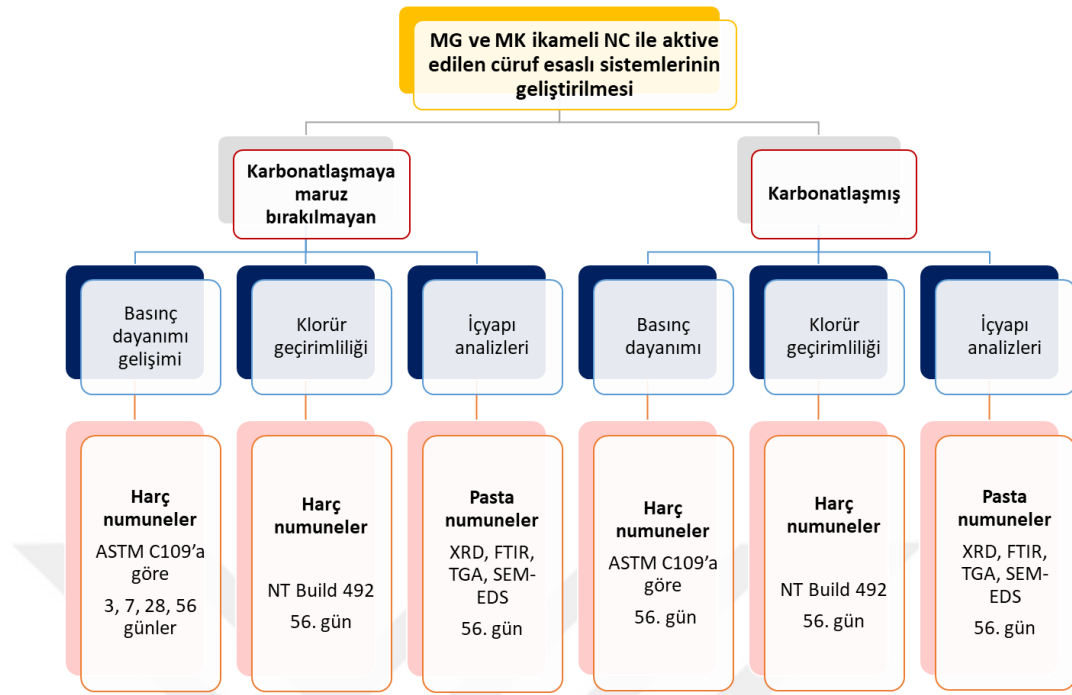
Aktivatör üretiminin çoğunda deniz suyundan elde edilen sodyum klorür kullanılmaktadır. Sodyum klorür, Solvay işlemiyle sodyum karbonata (NC) veya klor alkali işlemiyle sodyum hidroksite (NH) dönüştürülebilir. Sodyum silikat, yani cam suyu ise, gümüş kumu (SiO_2), kostik soda (NaOH) ve su karışımının işlenmesiyle üretilir [14]. Öte yandan, tabiatta trona cevheri olarak bulunan NC aktivatörü, Amerika'da 23 milyar ton ve Türkiye, Meksika ülkelerinde yüz milyonlarca ton rezerve sahiptir. Her yıl, dünya genelinde 50 milyon ton NC üretilmektedir [5]. Türkiye, 840 milyon ton ile dünyada üretilen 25 milyar tondan fazla sodyum karbonatın ikinci en büyük rezervine sahiptir [15]. Bu nedenle, doğal olarak mevcut olan NC, sentetik alkali hidroksitlere ve silikatlara nazaran daha düşük maliyetli ve çevre dostu bir alternatif olarak dikkat çekmektedir [16]. Dolayısıyla NC potansiyelinin AAM'lerin üretiminde aktivatör olarak kullanılmasının,

sürdürülebilirliğe önemli ölçüde katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. NC ile aktive edilmiş sistemler, uzun priz süresi ve geciken dayanım gelişimi gibi bazı sorunlara sahiptir. Ancak NC'nin dayanım açısından, ilerleyen yaşlarda NH ile aktive edilen sistemlere göre daha yüksek dayanım değerleri gösterdiği de bilinmektedir [17,18]. Söz edilen dezavantajlar, NC'nin AAM'de aktivatör olarak kullanılmasını daha az tercih edilir kılmaktadır ve bu sistemler, diğer aktivatörlerle aktive edilen sistemlere kıyasla daha az kapsamlı olarak incelenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, yüksek fırın cürufunun ana bağlayıcı, reaktif magnezyum oksit (MG) ve metakaolinin (MK) ikincil bağlayıcı ve NC'nin aktivatör olarak kullanılmasıyla sürdürülebilir, çevre dostu ve dayanıklı çimentosuz bir yapı malzemesi üretmektir. Sisteme eklenen MG ve MK'nın karbonatlaşma ve klorür etkisine karşı direnci artıracığı düşünülmektedir. Bu amaçla reaktif MG ve MK malzemeleri %15 e kadar cüruf ile farklı oranlarda yer değiştirilerek mekanik ve durabilite açısından çok sayıda test yapılmıştır. Harç ve pasta numuneleri üzerine yapılan testler sonucu, NC ile aktive edilen cüruf esaslı bağlayıcının basınç dayanımı, karbonatlaşma direnci ve klorür geçirimsizliği belirlenmiştir.

Literatürde geopolimerler ve AAM hakkında kapsamlı incelemeler yapılmıştır. Bu çalışmalar arasında cüruf ve MK bazlı sistemlere çokça yer verilmiş olup MK ve cürufun birlikte kullanımı hakkında bilgi veren çalışmaların yapıldığı da görülmüştür. Ancak geçmiş çalışmalarda MG ve MK kombinasyonunun NC ile aktive edilen cüruf esaslı sistemlerindeki etkilerinin araştırılmadığı görülmektedir. Bu kapsamda, çalışmanın amacı doğrultusunda Şekil 1.2'de verilen yol izlenmiştir.



Şekil 1. 2 Çalışma programı

1.3 Hipotez

AAS sistemlerinin geliştirilmesinde çoğunlukla NH ve NS aktivatörleri kullanılmıştır. Önceki çalışmalarda, NC ile aktive edilen sistemlerde ise, ağırlıklı olarak alkali içeriğini artırarak veya reaktif katkıları ekleyerek NC'nin geciken dayanım gelişimini iyileştirme ve reaksiyon kinetiğini hızlandırmaya odaklanılmıştır. Reaktif MgO'nun, NC ile aktive edilen cüruf sistemlerinin mukavemet gelişimi ve içyapı analizleri üzerindeki etkisini araştıran çalışma sayısı da oldukça sınırlıdır. Bununla birlikte daha önce, reaktif MgO ve MK'nın NC ile aktive edilmiş cürufun reaksiyon kinetiği, dayanım gelişimi ve durabilite özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılmadığı belirlenmiştir. Literatürdeki bu boşluklar doğrultusunda, mevcut tez çalışmasında, NC aktivatörü potansiyelini değerlendirerek, NC ile aktive edilmiş cüruf esaslı sistemlerde hem MG'nin hem de MG ve MK'nın birlikte kullanımının, dayanım gelişimi ve durabilite üzerine etkileri araştırılmıştır. Yapılan MG ve MK ikameleriyle hem karbonatlaşmamış hem de karbonatlaşma etkisi altında NC ile aktive edilmiş cüruf esaslı sistemlerin, dayanım gelişimi, içyapı özelliklerinin belirlenmesi ve aynı zamanda klorür geçirimliliğine karşı direncinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

2.1 Alkaliler ile Aktive Edilmiş Malzemelerin Geçmişı

En çok kullanılan malzemeler listesinde, sudan sonra ikinci sırada yer alan beton, geçmişten günümüze birçok değişim ve yeniliğe tabi tutulmuştur. Son yüzyılda çimento haricinde, betona bağlayıcılık özelliği kazandıran, alüminosilikat içeren malzemelerin alkalilerle aktifleştirilmeleri sonucunda çimentoya benzer, birçok bağlayıcı tipi üretilmiştir. Tablo 2.1’de 2009 yılına kadar alkalilerle aktive edilmiş malzemelerin bazı önemli değişim ve gelişimleri sıralanmaktadır.

1940’da Belçikalı bilim insanı Purdon, hammadde olarak yüksek fırın cürufu, aktivatör olarak ise sodyum hidroksit (NH) kullanarak, alkali-aktive cüruf bağlayıcılar hakkında önemli bir adım atmıştır [19]. 1959’da Glukhovsky “Gruntosilikaty” adlı kitabında, alüminosilikat hammaddelerinin (cüruflar, uçucu küller, killer) alkaline bileşikleriyle (karbonatlar, hidroksitler, silikatlar) reaksiyona girmeleri yoluyla yeni malzemelerin hazırlanmasının mümkün olduğunu ortaya koymuştur [20]. Glukhovsky eski Roma ve Mısır yapılarında kullanılan bağlayıcıların Portland çimentosuna benzer olarak alüminosilikat kalsiyum hidratlardan ve ayrıca bu bağlayıcıların dayanıklılığını açıklayan kristal fazdaki doğal bir kaya olan analciteden oluştuğu sonucuna varmıştır. Glukhovsky Roma ve Mısır yapıları hakkında çalışma yapan ilk araştırmacı olarak bu bağlayıcılara çimentoya benzer özellikleri taşıdığı için “soil-cement” adını vermiştir [21]. Konuyla alakalı Fransalı Joseph Davidovits MK esaslı alkaline bağlayıcılar üreterek 1978 yılında “geopolimer” terimini icat edip patentini almıştır. Halen çalışmalarını sürdüren Davidovits, alkali-aktive bağlayıcıları tarihinin Mısır Piramitlerine kadar eskiye dayandığını ve kimyasal ve mineralojik çalışmalara dayanarak piramit bloklarının kireçtaşı kumu, kalsiyum hidroksit, sodyum karbonat ve su içeren bir karışımdan oluştuğunu düşünmektedir [22]. Davidovits’in geopolimer adlandırmasından sonra alkali ile aktive edilen malzemeler hakkındaki çalışmalar süratli bir şekilde artmaya başladı. 2004’te gerçekleşen geopolimerler hakkındaki bir konferansta Palomo geopolimerin ticari bir terim olduğunu iddia etmiştir. Bu tartışmalar sonucunda geopolimer adının sadece bir

amorf-yarı kristal özelliklerine sahip zeolitlerin varlığında kullanılması gerektiği ve genel isimlendirmenin alkali aktif bağlayıcılar olduğu düşünülmektedir [23].

Tablo 2. 1 Alkalilerle aktive edilen malzemelerin tarihsel gelişimi [8]

Tarih	Yazarlar	Gelişme ve önem
1939	Feret	Çimentoda cüruf kullanımı
1940	Purdon	Alkali-cüruf ortak kullanımı
1959	Glukhovsky	Alkalın çimentoların gelişimi ve teorik esasları
1965	Glukhovsky	Doğal maddelerin bileşen olarak kullanımı nedeniyle “alkalin çimentolar” teriminin ilk kullanımı
1979	Davidovits	“Geopolimer” terimi, daha fazla polymerizasyonu vurgular
1979	Malinowski	Antik kemerli su yolları karakterizasyonu
1983	Fors	F-çimento (cüruf-alkali-süper akışkanlaştırıcı)
1984	Langton, Roy	Antik yapı malzemeleri karakterizasyonu
1985	Davidovits, Sawyer	“Pyrament” patenti
1986	Krivenko	$R_2O-RO-R_2O_3-SiO_2-H_2O$
1986	Malolepsy, Petri	Sentetik melit cürufları aktivasyonu
1986	Malek vd.	Cüruf çimentoları, düşük seviyede radyoaktif atık oluşturur
1987	Davidovits	Modern ve antik çimentoların kıyaslanması
1989	Deja ve Malolepsy	klorürlere karşı direnç görülmüştür
1989	Kaushal vd.	Zeolit ürünlerini içeren alkali karışımlarından adiabatik kür edilmiş nükleer atık oluşumu
1989	Roy, Langton	Antik betonlar ile benzerlikleri
1989	Majumdar vd.	$C_{12}A_7$ -cüruf aktivasyonu
1989	Talling, Brandstetr	Alkaliler ile aktive edilen cüruf
1990	Wu vd.	Cüruf çimentosu aktivasyonu
1991	Roy vd.	Hızlı priz alan alkali ile aktive edilen bağlayıcıların geliştirilmesi
1992	Roy, Silsbee	Alkali-aktive bağlayıcılar
1993	Roy, Malek	Cüruf çimentoları
1994	Glukhovsky	modern ve geleceğin betonları
1994	Krivenko	Alkalın bağlayıcılar
1995	Wang, Scrivener	Cüruf ve alkaliler ile aktive edilmiş cürufun içyapı incelemeleri
1996	Shi	Alkalilerle aktive edilmiş cürufların mukavemeti, geçirimsizliği ve boşluk yapısı
1997	Fernandez-Jimenez, Puertas	Alkalilerle aktive edilmiş cürufların kinetik çalışmaları
1998	Katz	Alkalilerle aktive edilmiş uçucu küllerin içyapı incelemeleri
1999	Davidovits	Geopolimerlerin kimyası ve teknoloji
2000	Puertas	Alkalilerle aktive edilmiş uçucu kül- cüruf birleşimi çimentosu

Tablo 2.1 Alkalilerle aktive edilen malzemelerin tarihsel gelişimi (devamı)

2001-2002	Bakharev	Alkalilerle aktive edilmiş cürüflu beton
2003	Palomo	Atıkların bertaraf edilmesi
2004	Grutzeck	Zeolit ürünleri oluşumu
2008	Hajimohammadi vd.	Geopolimer malzemelerinin tek başına kılınılması
2009	Provis, Van Deventer	Geopolimerlerin üretimi, yapısı, özellikleri ve uygulamaları
2010	Ravikumar vd.	UK veya YFC içeren aktive edilmiş betonlar
2011	Puertas vd.	Aktif cüruf çimentoları için C-A-S-H jeli modeli
2012	Tanzer vd.	YFC/metakaolin bazlı alkali aktive edilmiş betonların dayanıklılığı
2013	Lee	Alkali ile aktive edilmiş UK/YFC betonunun oda sıcaklığında kür edilmesi
2014	Yuan vd.	AAS betonu için büzülme telafisi
2015	Thomas, Peethamparan	Alkali ile aktive edilmiş betonun mühendislik özellikleri
2016	Ding vd.	Alkali ile aktive edilmiş betonun mekanik özellikleri
2017	Rafeet vd.	UK/YFC bazlı alkali betonlarının karışım oranlaması
2018	Ibrahim vd.	Nano silika malzemesinden yararlanarak, ortamda kür edilmiş alkali betonlarının karakterizasyonu.
2019	Koenig vd.	Çelik ve makro-PP elyaf takviyeli alkali ile aktive edilmiş betonların eğilme davranışı
2020	Zhang vd.	Alkali ile aktive edilmiş betonların imalat ve mühendislik özellikleri: derleme

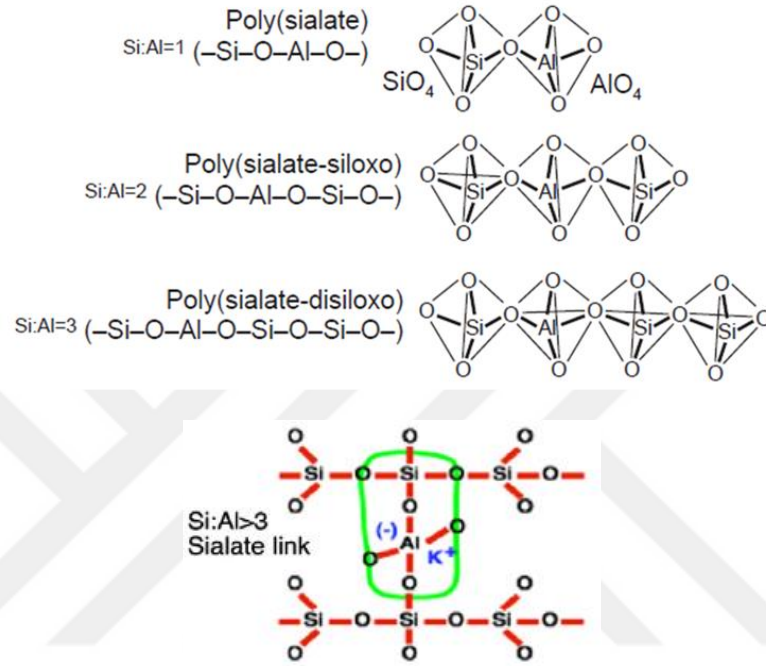
2.2 Alüminosilikat Esaslı Sistemler

Bölüm 1.1’de verilen alkalilerle aktive edilmiş bağlayıcıların, (Si+Al) ve (Si+Ca) sınıflandırılmasına göre, silisyum ve alüminyum açısından zengin olan ilk gruba polimerik bir yapıya sahip oldukları için Davidovits tarafından geopolimer adı verilmiştir [24,25]. Literatürde geopolimerler ve AAM hidrasyon süreci ve ürünleri bakımından farklılık gösterdikleri için farklı malzeme türleri olarak tanımlanmışlardır [26]. Geopolimerler için, amorf malzemeler olan UK ve MK esaslı yüksek miktarda SiO_2 ve Al_2O_3 ve düşük miktarda kalsiyum içeren bağlayıcılar örnek verilebilir. Bu inorganik polimerlerin kimyasal tanımını yapmak için Davidovits [27] alüminosilikat oksit anlamına gelen “polisialatlar” adını önermiştir.

Bir geopolimer yapısı, oksijen atomlarını paylaşarak rastgele bağlanan AlO_4 ve SiO_4 tetrahedral birimlerden oluşur ve 3 boyutlu bir yapıya sahip nanometrik makromolekülleri ortaya çıkarır (Şekil 2.1). Bu yapıdaki silikat ve alüminat tetrahedralar, Si-O-Si ve Si-O-

Al bağlarını oluştururken, Al-O-Al bağlarını oluşturmazlar. Böylece bir geopolimerin Si/Al oranı, en az 1'e eşit olmaktadır [28].

Geopolimerlerin kararlı bir alüminosilikat bağlarına sahip olmaları için sistemde yeterli alüminyumun bulunması gerekir. Her silikat tetrahedranın en az bir alüminat tetrahedral komşuya sahip olması gerekiyorsa, Si/Al oranı maksimum 4 değerine yükselecektir [28].

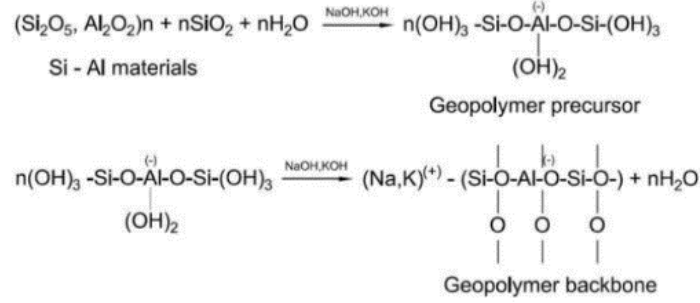


Şekil 2. 1 Polisialatların kimyasal yapısı, Davidovits modeli

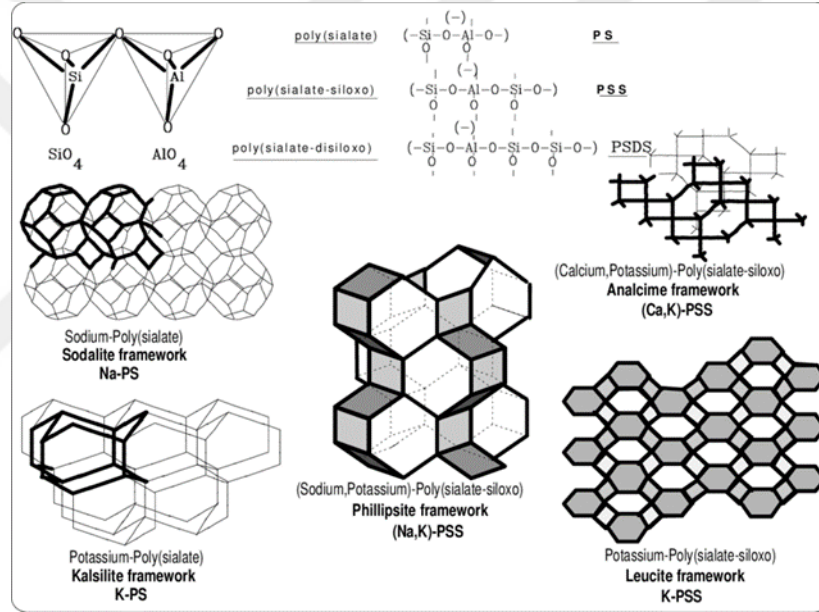
Sodyum, potasyum, lityum, kalsiyum gibi alkali metal katyonları, çözeltinin pH'ını ve OH⁻ konsantrasyonunu artırır. Böylece, bu iyonlar, alüminosilikat kaynağından, alümina ve silisin çözünmesine destek olurlar. Ayrıca, alkali iyonları, üç değerlikli Al³⁺ iyonunun dört koordineli olduğu AlO₄ tetrahedranın negatif yükünün stabilizasyonunu artırdıkları için, geopolimerler ağında önemli bir rol oynamaktadırlar. Bu nedenle, alkali çözeltisinden gelen alkaliler, ağın bir parçası haline gelirler.

Polisialatlar, Si/Al oranına göre, üç farklı monomerik -Si-O-Al- yapısıyla geopolimerleri tanımlamaktadır. Monolitik bir polimeri temsil eden bu model matematiksel olarak formüle edilecek olursa, $Mn[-(SiO_2)_z - AlO_2]_n \cdot wH_2O$, bağıntısı ortaya çıkar. Burada M: herhangi bir alkali katyonu, z: 1, 2, 3, w: su moleküllerinin sayısı, n: polikondansasyon derecesini ve “-” sembolü bir bağın varlığını temsil etmektedir [29]. Si/Al=1 poli(sialat), Si/Al=2 poli(sialat-silokso) ve Si/Al=3 poli(sialat-disilokso) durumunda Si/Al > 3 poli(sialat bağı) oluşabilir [30,31]. Polikondansasyon ile ortaya çıkan bir geopolimerin

oluşumu şematik olarak Şekil 2.2’de görülmektedir. Polimerik bir polisialatın molekül yapısı grafikleri Şekil 2.3’te verilmiştir.

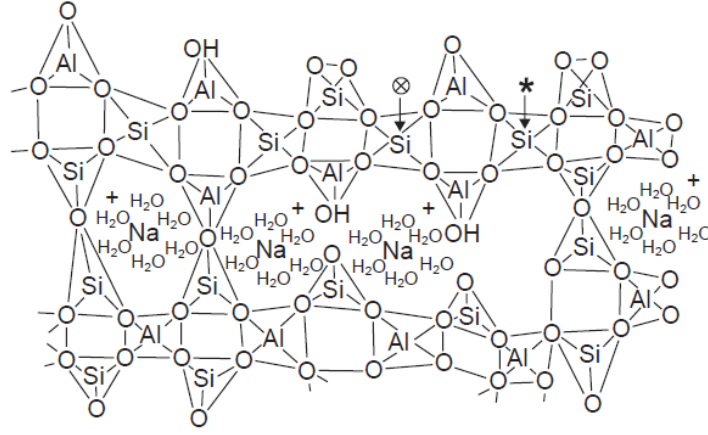


Şekil 2. 2 Geopolimer malzemelerinin oluşumu [32]



Şekil 2. 3 Polisialatların molekül yapısı [33]

Ancak Davidovits, bu modelde suyun varlığını hesaba katmamıştır. Barbosa ve diğ. [34] geopolimerlerin alüminosilikat cam gibi, camsı bir yapıya benzediğini varsayarak yeni bir model önermişlerdir. Hem geopolimerler hem de alüminosilikat camlar 3 boyutlu, benzer bir yapıya sahiptir, ancak alüminosilikat cam yapıları su içermez ve gözeneksizlerdir. Önerilen yapının temsili bir modeli Şekil 2.4’de verilmiştir.



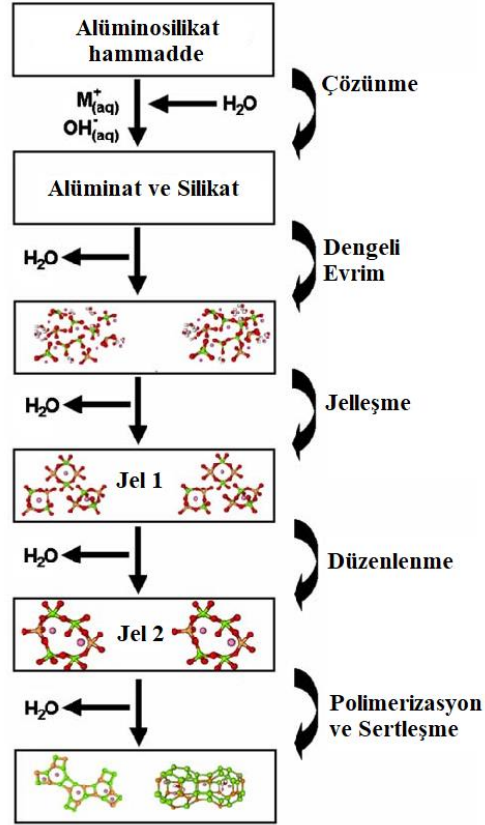
Şekil 2. 4 Geopolimerlerin kimyasal yapısı; Barbosa ve diğ. modeli

Henüz geopolimerizasyon mekanizmasının tam anlaşılammış olmasına rağmen, geopolimerlerin reaksiyon mekanizması literatürde genel olarak aşağıdaki dört aşama ile açıklanmaktadır [35];

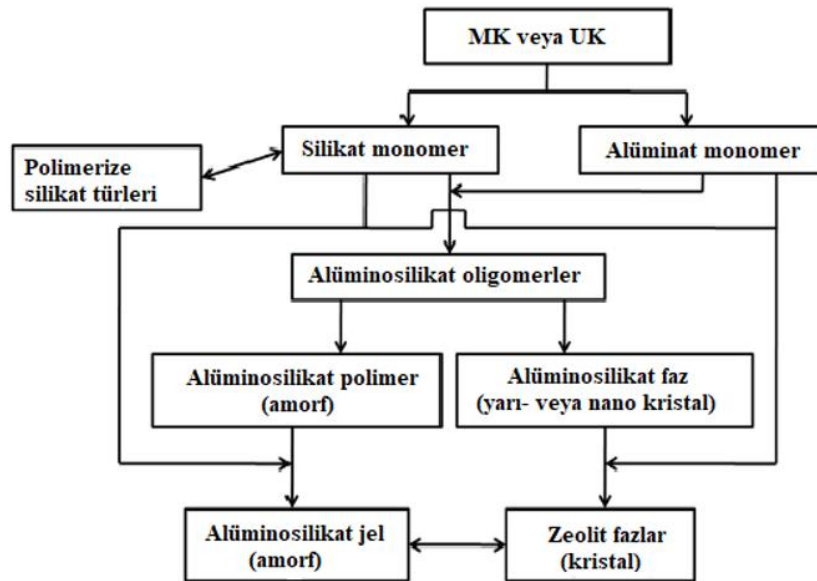
- 1) Katı alüminosilikat hammaddelerin, güçlü alkali çözeltisinde çözülmesi.
- 2) Sıvı fazın içerisinde Si veya Si-Al oligomerlerin oluşumu.
- 3) Sıvı fazın içerisinde inorganik polimer yapıdaki malzeme oluşumu için oligomerik birimler veya türlerin çoklu yoğunlaşması.
- 4) Son olarak geopolimerik yapıdaki çözünmemiş katı parçacıkların bağlanması.

Glukhovsky vd. [21,36] 1950'lerde bir model ortaya koyarak, silika ve reaktif alümina içeren bir hammaddenin alkali aktivasyonunun reaksiyon mekanizmasını açıklamıştır (Şekil 2.5). Bu model, katı bir alüminosilikat kaynağının sentetik bir alüminosilikat jele dönüştürülmesinin ana mekanizmasını karakterize etmektedir. Glukhovsky'ye [21] göre polimerizasyon süreci, yıkım-pıhtılaşma, pıhtılaşma-yoğunlaşma ve yoğunlaşma-kristalizasyon süreçleri olarak tanımlanan üç ana aşamadan oluşmaktadır. Geopolimerlerin reaksiyonu çoğu makalede yine üç alt aşamaya ayırmaktadır; birincisi, karışımdaki alüminyum ve silisyumları serbest bırakmak için alüminosilikatların alkali çözeltisi ile çözülmesidir. İkincisi, oksijen atomlarının ortak paylaşımı ile geopolimer jel oluşumu ve sonuncusu geopolimer yoğunlaşma ve sertleşme işlemidir [37]. Son aşama, karışım alüminosilikat jel ile aşırı doymuş hale geldiğinde gerçekleşmektedir [9]. Bu sürecin en popüler iki diyagramatik modeli Glukhovsky ve Provis'e aittir (Şekil 2.5 ve Şekil 2.6). Provis tarafından önerilen model [38] MK veya uçucu külün (alüminosilikat

malzemeler) geopolimerizasyonundaki reaksiyon proseslerini, basitleştirilmiş bir halde sunmaktadır.



Şekil 2. 5 Geopolimerizasyon reaksiyon süreçleri, Glukhovsky modeli [21]



Şekil 2. 6 Geopolimerizasyon reaksiyon süreçleri, Provis modeli [38]

AAM'de oluşan ana hidrasyon ürünü kalsiyum alüminyum silikat hidrat jeli (C-A-S-H) [29, 30] iken, geopolimerlerde genellikle sodyum alüminyum silikat hidratlar (N-A-S-H) oluşmaktadır [31, 32]. Geopolimerler, düşük pH değerlerinde zeolit gibi davranabilirler. Öte yandan, daha yüksek pH değerleri, daha yüksek polimerize yapılarını teşvik etmektedir.

2.3 Kalsiyum Açısından Zengin Sistemler

Kalsiyum içeriği yüksek olan (Si+Ca) sistemleri, farklı reaksiyon mekanizması ve hidrasyon ürünleri ile geopolimerlerden farklıdır. Bu bağlayıcılar ısı kütür gerektirmediklerinden, geopolimerlere nazaran daha uygun maliyetli, enerji tüketimi daha düşük ve CO₂ emisyonu açısından daha çok tercih edilebilir malzemeler olarak varsayılabilirler.

YFC, alkali ile aktifleştirilmiş malzemelerde yaygın olarak kalsiyum açısından zengin bir alüminosilikat öncüsü olarak kullanılır. Yüksek fırınlarda pik demir üretiminin bir yan ürünü olan YFC, demir cevheri ve kokta bulunan silikat ve alüminat safsızlıklarından oluşur. Yüksek fırın cürufu, geopolimer karışımlarında sıklıkla F sınıfı UK ile karıştırılır, ancak tek başına da bağlayıcı olarak kullanılabilir [16]. YFC ve düşük kalsiyum içerikli uçucu külün beraber kullanımı, UK'nin reaktivitesini iyileştirir [39]. Bu hammaddenin hem tek başına hem de diğer bağlayıcılarla kullanımının yüksek dayanımlara ulaşılabilmesi ve ayrıca bu çalışmada ana bağlayıcının YFC olması sebebiyle, alt başlıklarda detaylı olarak üretimi, reaksiyon mekanizması ve hidrasyon ürünleri anlatılmıştır.

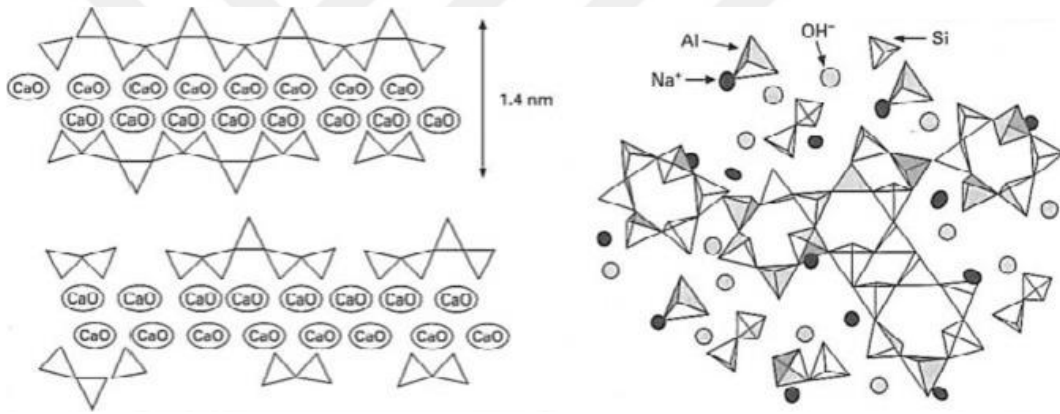
2.3.1 Yüksek Fırın Cürufu Üretimi ve Yapısı

Demir çelik ve bazı metallerin üretiminde, fabrikanın yan ürünü olarak elde edilen cüruf, yapı endüstrisinde bağlayıcı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Demir cevherinin içerisindeki demiri elde edebilmek için cevher, yabancı maddelerden arındırılır. Bunun için demiroksit ayrıştırılması ve oksijenin çıkartılması işlemi yapılır. Bu işlemde demir cevheri, yüksek fırın adı verilen fırınlarda, eriyene kadar ısıtılır. Fırınlarda sıcaklığı 1400–1600 °C'lere kadar çıktığı için elde edilen cürufun, kullanıma hazır hale getirilmesi amacıyla soğutulması gerekmektedir. Cüruf soğutma yöntemleri olarak granülasyon ve peletleme tekniklerine işaret edilebilir. Her iki yöntemde, cürufun hızlı soğutulmasında bağlayıcılık özelliği taşıyan amorf, camsı yapıda bir ürün elde edilir. Ancak cürufun

yavaşça soğutulması kristal ve bağlayıcılık özelliği olmayan bir ürün ortaya çıkarmaktadır [40].

2.3.2 Cüruf Reaksiyon Mekanizması ve Hidratasyon Ürünleri

Cürufun mineralojik bileşeni esas olarak, gehlenit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ve akermanit ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) fazlarının bir karışımı ile tanımlanan iki fazdan oluşur [24]. Yüksek kalsiyum içeren alkalilerle aktive edilen sistemlerin reaksiyon mekanizması, düşük kalsiyumlu sistemlerden farklıdır. Cürufun alkali aktivasyon işlemi temel olarak iki aşamadan oluşmaktadır; ayrışma ve polikondansasyon. Yüksek kalsiyum esaslı sistemlerde ana hidratasyon ürünü kalsiyum silikat hidratlardır. AAM'de silika tetrahedralar, geopolimerlerde gözlenen 3 boyutlu yapılardan ziyade, tek boyutlu zincirlerde bulunur (Şekil 2.7) [30].



Şekil 2. 7 Bir boyutlu C-S-H'nin kimyasal yapısı ve geopolimerlerin 3 boyutlu yapısı [30]

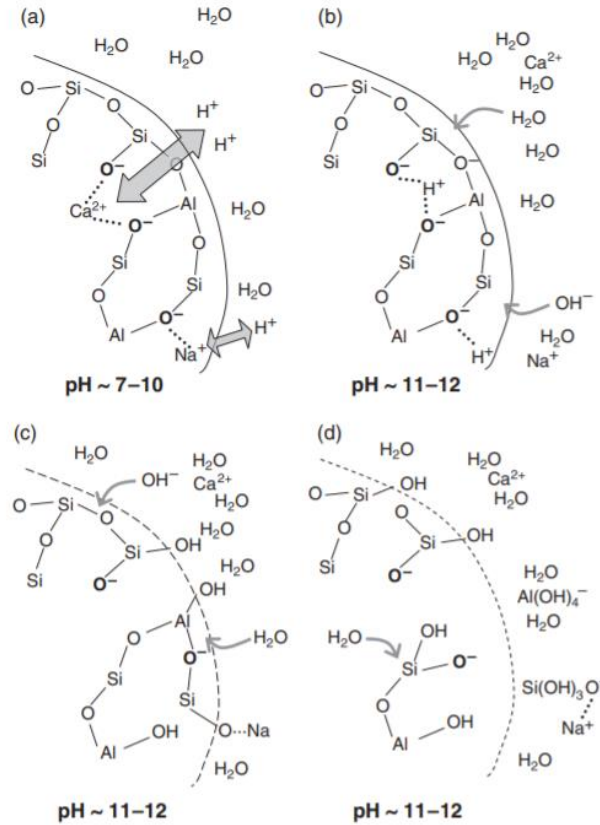
Şekil 2.8 yüksek miktarda Ca^{2+} ve düşük miktarda Al^{3+} içeren camsı bir fazın çözünme mekanizmasının bir modelini sunmaktadır [39,41]. Şekildeki bu mekanizma (a)'dan (d)'ye kadar dört farklı aşamada, aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

- H^+ 'in Ca^{2+} ve Na^+ ile değişimi
- Al-O-Si bağlarının hidrolizi
- Depolimerize cam ağının parçalanması
- Si ve Al'nin salınımı.

Wang ve diğ. yaptıkları bir çalışmada [42], reaksiyonun erken yaşlarının çözünme ve çökeltme mekanizmasından oluştuğunu ve daha sonra katı hal mekanizması ile

ilerleyebileceği bildirilmişlerdir. Bir başka çalışmada ise Bernal ve diğ. reaksiyon mekanizmasının bağlayıcı hammaddenin çözünmesi ile başladığını, daha sonra polikondansasyon ve çözünmüş türler arasındaki değişim ile devam ettiğini bildirmişlerdir [43].

AAS sistemlerinin hidrasyon ürünleri geopolimerlerden oldukça farklıdır. Bu sistemlerin reaksiyonu sonucunda ana ürün olarak C-(N)-A-S-H tipi jeli oluşur. İkincil ürünlerin oluşumu, aktivatör tipi ve cürufun MgO konsantrasyonuna bağlıdır [44, 45]. AAS sistemleri, C-(A)-S-H jeli ana fazıyla OPC'den farklı olarak daha düşük bir Ca/Si oranına sahiptir. AAS'lerde Ca/Si oranı, 0,5-1,0 gibi bir aralıkta iken, hidrate çimento C-S-H için 1,5-2,0 arasında değişmektedir. Aynı zamanda alkali ile aktive edilmiş cürufta C-(A)-S-H jeli zincirleri (13 tetrahedra), OPC sistemlerine göre (3-5 tetrahedra) daha uzundur [26]. Ayrıca C-S-H yapısındaki silisyumun yerini alarak jel yapısında alüminyum görülmektedir [46].



Şekil 2. 8 Yüksek kalsiyumlu camsı alüminosilikat bağlayıcının başlangıç mekanizmasının bir gösterimi [39]

Bu bölüme kadar, geopolimer ve AAS sistemlerinin reaksiyon mekanizmaları ve hidrasyon ürünleri hakkında genel bir bakış açısı sağlanmaya çalışılmıştır. NC ile aktive edilen cüruf esaslı sistemlerin hidrasyon süreci ve ürünleri ise ayrı başlıklarda daha detaylı olarak anlatılacaktır.

2.4 Alkali Aktivatörler

Glukhovsky AAM'lerin üretiminde kullanılan aktivatörleri özelliklerine göre aşağıdaki gibi altı grupta sınıflandırmıştır [36]:

- MOH gibi alkali hidroksitler,
- M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , ME gibi silikat olmayan zayıf asit tuzları
- $M_2O.nSiO_2$ gibi alkali silikatlar
- $M_2O.nAl_2O_3$ gibi alkali alüminatlar
- $M_2O.Al_2O_3.(2-6)SiO_2$ gibi alüminosilikatlar
- M_2SO_4 gibi silikat olmayan güçlü asit tuzları.

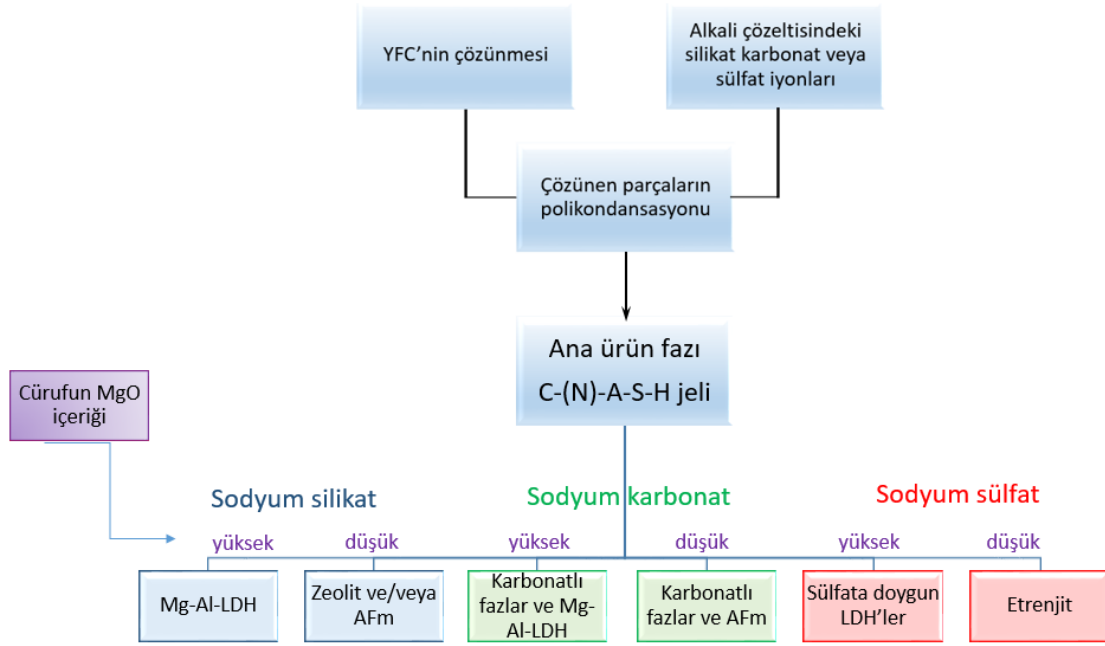
Burada M, sodyum ve potasyum gibi alkali iyonlarını temsil etmektedir [47]. Bazik haldeki cüruf için sertleşme koşullarından bağımsız olarak ilk 3 gruptan aktivatörler kullanılabilir. Nötr ve asit haldeki cüruf için ise, birinci ve üçüncü gruptan aktivatörler normal koşullarda sertleşmeyi sağlamaktadırlar. Grup 1 veya 3'ten aktivatörler, grup 2'den aktivatörler ile kombinasyon halinde, nötr ve asitli cüruf için kullanılabilir [48].

NaOH, $NaSO_4$ ve Na_2CO_3 aktivatörleri sıklıkla kullanılmalarına ve etkili sonuçlar sağlayabilmelerine rağmen, AAM ile ilgili çoğu araştırmada, sodyum silikat ve NH ile karıştırılmış sodyum silikat aktivasyonunun en iyi dayanımları verdikleri bulunmuştur. Ancak sodyum karbonatla aktive edilen sistemlerin erken yaş dayanımları düşük olsa da, ilerleyen yaşla beraber sodyum hidroksitle aktive edilen malzemelerden daha yüksek dayanımlara yol açtığı görülmüştür [17, 18]. NC ile aktive olan karışımların artan basınç dayanımları sebebi, karbonatlı bileşiklerin oluşumu ile ilgilidir [49]. Tablo 2.2'de farklı aktivatörlerle yapılan bir kaç çalışmanın 28 günlük basınç dayanımları verilmiştir. NC ile aktive edilen sistemlerin mekanizmaları ve literatürdeki örnek çalışmaları Bölüm 2.5'te ayrıntılı olarak incelenecektir.

Tablo 2. 2 Farklı aktivatörlerle aktive edilen cüruf (AAS) ve uçucu kül esaslı geopolimer bağlayıcıların basınç dayanımları

Yazarlar	Bağlayıcı	Aktivatör	28. gün basınç dayanımı (MPa)	Kaynak
Bakharev	Cüruf-harç	Na ₂ CO ₃ (7%Na)	26	[50]
		NaOH (7%Na)	20,9	
		Na ₃ PO ₄ (7%Na)	12	
		Na ₂ SiO ₃ (6%Na)	30	
Wang vd.	Cüruf-harç	Na ₂ SO ₄ (2M)	20	[18]
		NaOH (4M)	22,9	
		NaCO ₃ (2M)	35,5	
		Na ₂ SiO ₃ (2M)	85	
Garcia vd.	Cüruf-harç	NaOH (6%Na ₂ O)	29,8	[51]
		Na ₂ SiO ₃ (6%Na ₂ O)	46,1	
Shi	Cüruf-harç	NaOH (6%Na ₂ O)	13	[52]
		Na ₂ SiO ₃ (6%Na ₂ O)	62	
		NaCO ₃ (6%Na ₂ O)	33	
Jimenez vd.	Cüruf-harç	NaCO ₃	40	[53]
		Na ₂ SiO ₃	100	
		NaOH	28	
Bakharev	geopolimer -pasta	NaOH (8%Na)	45	[54]
		Na ₂ SiO ₃ (8%Na)	52	
Jimenez ve Palomo	geopolimer -pasta	NaOH (13.67% Na ₂ O)	91,6	[55]
		NaOH + Na ₂ SiO ₃ (14,09% Na ₂ O)	35,99	

Şekil 2.9’da cürufun MgO içeriğine bağlı olarak, farklı alkali aktivatörleriyle aktive edilen cüruf esaslı sistemlerin reaksiyonu sonucunda oluşan ana ürün ve ikincil fazların şematik bir anlatımı verilmiştir.



Şekil 2. 9 AAS'lerin farklı aktivatörlerle, cürufun MgO içeriğine bağlı olarak, oluşan ürünleri

2.5 Sodyum Karbonatla Aktive Edilen Cürufun Reaksiyon

Mekanizması

Sodyum karbonat aktivatörü yavaş gelişen reaksiyonu nedeniyle AAM'de sıkça tercih edilmezler. Ancak önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi karbonatlı fazların oluşumu ile ilerleyen yaşlarla diğer aktivatörlere nazaran basınç dayanımında artış gözlemlenmiştir. Sodyum hidroksit ve sodyum silikat gibi aktivatörler, üretim sırasında yüksek miktarda enerji tüketimine neden olurlar. Bununla beraber, oluşan ürünlerin yüksek kuruma rötresi, hızlı priz alma ve mikro çatlaklar gibi bazı negatif etkilere yol açtığı söylenebilir [56, 57]. Bu sistemlere alternatif bir aktivatör olarak, sodyum karbonat daha düşük kuruma rötresi, daha uygun maliyetli, çevre dostu ve daha az yakıcı olmalarıyla çözüm olarak önerilebilir.

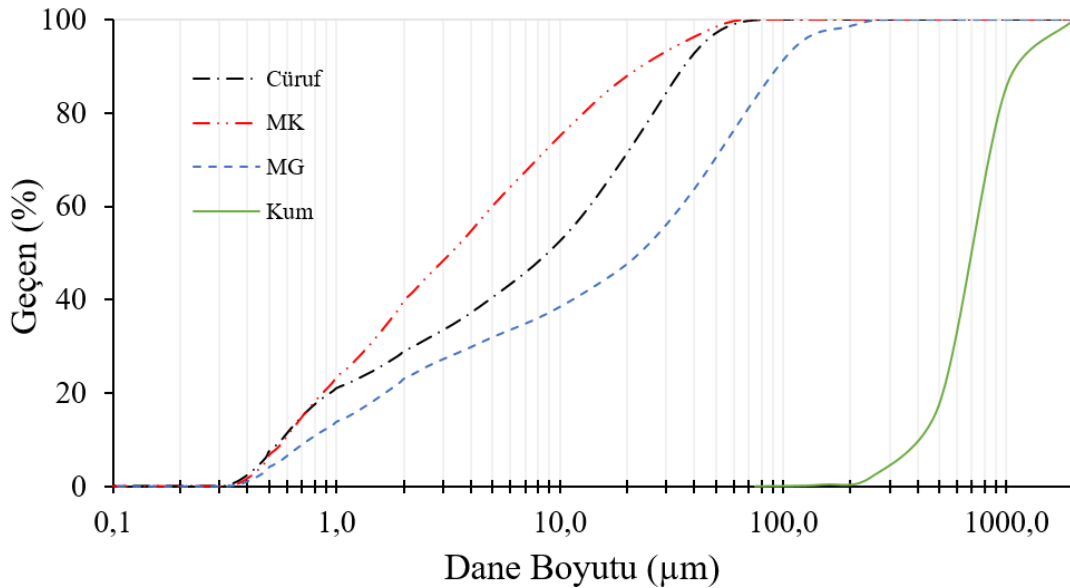
NC ile aktifleştirilmiş sistemlerin reaksiyonu esnasında, pH değeri alt sınır seviyesini (>12) aştığında, cürufun çözünmesine sebep olur. Cüruftan ayrılan Ca^{2+} ile NC'den gelen CO_3^{2-} iyonları arasındaki reaksiyon sonucunda, kalsit ve gaylusit gibi kalsiyum ve sodyum-kalsiyum karışımı, karbonatlı bileşikler oluşmaktadır [58-60]. Ancak kalsit ve gaylusit, yüksek erken dayanımlara ulaşmak için yeterli kohezyonu sağlamaz ve ara faz olarak bilinmektedirler. NC'den kaynaklanan düşük pH değeri cürufun düşük hızda çözünmesine, başlangıçtaki karbonat tuzların oluşumuna ve dolayısıyla reaksiyonun

kademeli olarak ilerlemesine sebep olmaktadır [49]. CO_3^{2-} iyonları tükendiğinde, pH'ı artıran hidroksit iyonları salınır. Bu iyonlar, silikat türlerinin çözünmesine yol açar ve sisteme dayanım kazandıran C-(A)-S-H'nin oluşumunu artırır. Böylece reaksiyon hızı artar.



3.1 Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri

Bu bölümde deneysel çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve üretilen numunelerin karışım oranları bilgileri yer almaktadır. Bu tez kapsamında sodyum karbonatla aktive edilen cüruf esaslı sistemlerin mekanik ve durabilite özelliklerini belirlemek adına harç ve pasta numuneleri üretilmiştir. Üretilen harç ve pastalarda kum, sodyum karbonat aktivatörü, cüruf ve cüruf ile maksimum %15'e kadar yer değiştiren reaktif MgO ve MK katkılarının özellikleri ayrı alt başlıklarda verilmiştir. Kum için elek analizi 0,075, 0,15, 0,25, 0,5, 1 ve 2 mm'lik eleklerde gerçekleştirilmiş olup ayrıca cüruf, reaktif MgO ve MK bağlayıcılarının dane boyutu dağılımı da Mastersizer analizi yardımı ile belirlenmiştir. Dane boyutu analizi sonuçları Şekil 3.1'de verilmiştir. Referans olarak üretilen çimentolu harç numuneleri için kullanılan çimentonun tipi ve dayanım sınıfı CEM I 42,5 R olup, özgül ağırlığı 3,1'dir.



Şekil 3. 1 Dane boyutu analizi

3.1.1 Yüksek Fırın Cürufu

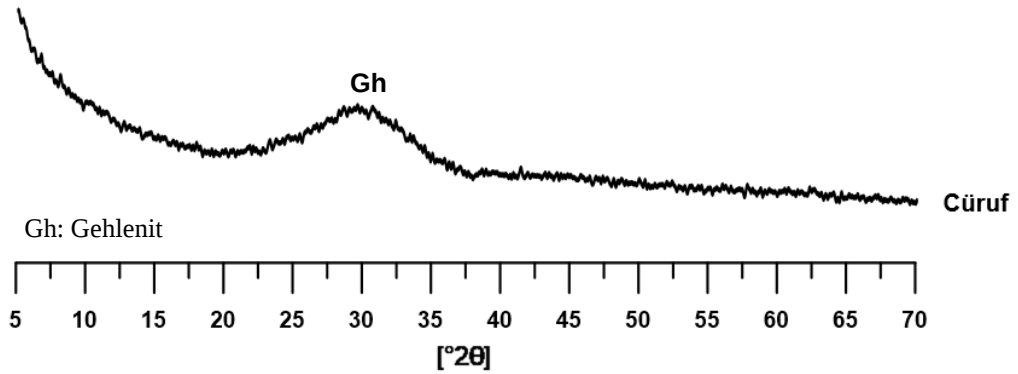
Yüksek fırın cürufu Kardemir Demir Çelik Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilmiştir (Şekil 3.2). Blaine inceliği 4000,83 cm²/g, boyutu 45 µm olan elekten geçen malzeme miktarı %100 ve özgül ağırlığı 2,88'dir. Cüruf için tane boyutu 0,3 ile 105 µm aralığında olup d₅₀ için okunan değer 10 µm'dir. Baziklik indeksi [(CaO + MgO)/SiO₂] değeri %1,18 olup X-ışını floresansı (XRF) yöntemi ile belirlenen hammaddenin kimyasal bileşenleri ve fiziksel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 3.3'te, kullanılan yüksek fırın cürufunun X-ray difraktometre analizi sonucu verilmiştir. Buradaki grafiğe göre belirgin bir pik veren herhangi bir kristale rastlanmaması cürufun amorf bir yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir. Ancak 25°-35° 2θ aralığındaki geniş tepe, gehlenit ve/veya fukalit ve melilit benzeri minerallerin varlığını gösterebilen kristal ve camsı bölümü temsil etmektedir.



Şekil 3. 2 Öğütülmüş yüksek fırın cürufu

Tablo 3. 1 YFC kimyasal bileşenleri ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Bileşen	Ağırlıkça, %
SiO ₂	36,64
Al ₂ O ₃	14,19
Fe ₂ O ₃	1,02
CaO	34,8
MgO	8,27
SO ₃	0,86
Cl ⁻	0,015
Na ₂ O	0,42
K ₂ O	0,74
TiO ₂	1,04
Mn ₂ O ₃	2,29
Fiziksel Özellikler	
Özgül yüzey alanı (m ² /g)	0,40
Özgül ağırlık	2,88



Şekil 3. 3 Yüksek fırın cürufu XRD analizi

3.1.2 Reaktif Magnezyum Oksit

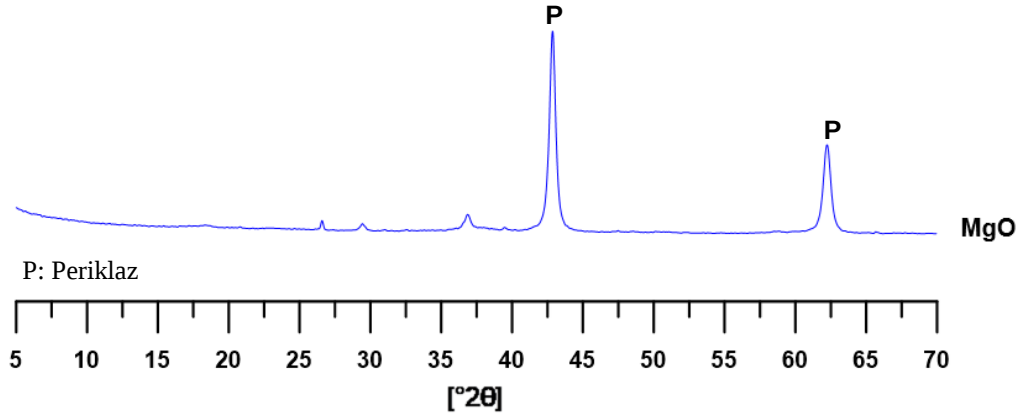
Hidratasyon ürünlerine katkı sağlamak için kullanılan reaktif magnezyum KÜMAŞ Manyezit Sanayi A.Ş.'den temin edilmiştir (Şekil 3.4). Dane boyutu analizi 3.1 Bölümünde, Şekil 3.1'te verilmiş olup özgül ağırlığı 3,55'tir. Reaktif MgO için tane boyutu 0,4 ile 315 µm aralığında olup d₅₀ için okunan değer 26 µm'dir. Tablo 3.2'de X-ışını floresansı (XRF) yöntemi ile belirlenen hammaddenin kimyasal bileşenleri ve fiziksel özellikleri bulunmaktadır. Ayrıca Şekil 3.5'te, kullanılan reaktif magnezyumun X-ray difraktometre analizi sonucu verilmiştir. Reaktif MgO'nun ana pikleri periklaz olarak tanımlanan 42,88° ve 62,26° 2θ kırınım açılarında gözlemlenmiştir.



Şekil 3. 4 Reaktif magnezyum oksit

Tablo 3. 2 MgO kimyasal bileşenleri ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Bileşen	Ağırlıkça, %
SiO ₂	6,0
Al ₂ O ₃	0,7
Fe ₂ O ₃	0,3
CaO	3,3
MgO	83,6
SO ₃	0,2
Na ₂ O	0,4
Fiziksel Özellikler	
Özgül yüzey alanı (m ² /g)	1,87
Özgül ağırlık	3,55



Şekil 3. 5 MgO XRD analizi

3.1.3 Metakaolin

Deneyisel Çalışmalarda kullanılan MK, KAOLIN EAD (Bulgaristan) firmasından elde edilmiştir. Elde edilen, %97,18'lik Al₂O₃ + Fe₂O₃ + SiO₂ içeren, çok yüksek puzolanik aktiviteye sahip kalsine bağlayıcı MK, alüminosilikat esaslı malzeme olarak

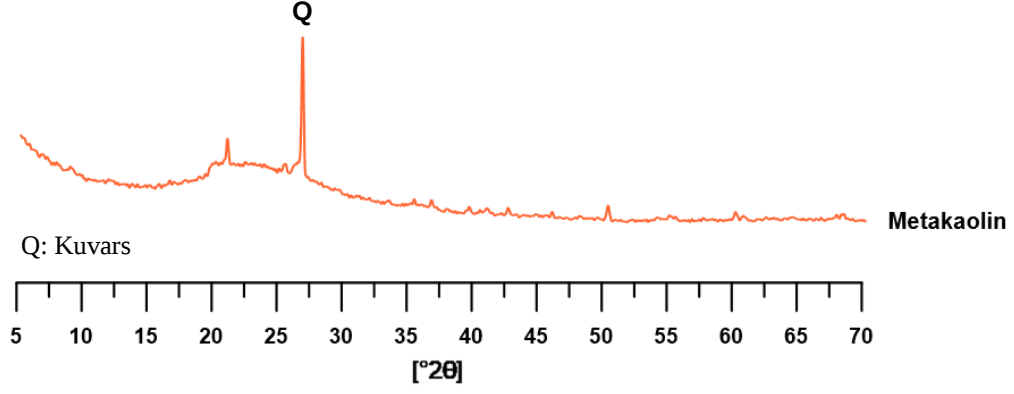
kullanılmıştır (Şekil 3.6). Dane boyutu analizi 3.1 bölümünde Şekil 3.1’de verilmiş olup, özgül ağırlığı 2,30’dur. MK için tane boyutu 0,4 ile 91 aralığında olup d_{50} için okunan değer 4 μm ’dir. Tablo 3.3’te kimyasal ve fiziksel özellikleri bulunmaktadır. Ayrıca Şekil 3.7’de kullanılan MK’nın X-ray difraktometre analizi sonucu verilmiştir. MK’nın ana piki $26,68^\circ 2\theta$ açısında kuvars ve/veya muskovit ve mullit olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3. 6 Metakaolin

Tablo 3. 3 Metakaolin kimyasal ve fiziksel özellikleri

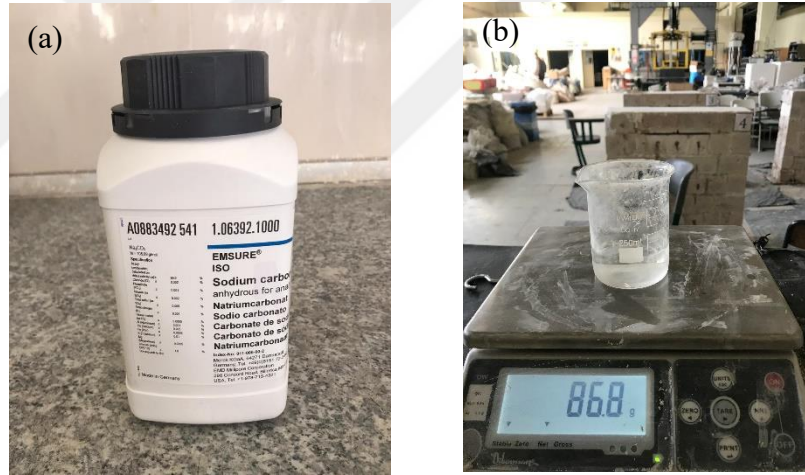
Kimyasal Bileşen	Ağırlıkça, %
SiO ₂	56,1
Al ₂ O ₃	40,2
Fe ₂ O ₃	0,8
CaO	0,2
MgO	0,2
Na ₂ O	0,2
K ₂ O	0,6
TiO ₂	0,6
Kızdırma kaybı (%)	1,1
Fiziksel Özellikler	
Özgül yüzey alanı (m ² /g)	3,19
Özgül ağırlık	2,30



Şekil 3. 7 Metakaolin XRD analizi

3.1.4 Sodyum Karbonat

Alkalın çözeltisinin hazırlanması için kullanılan sodyum karbonat (Na_2CO_3) Merck KGaA firmasının ürettiği ticari üründür. Özgül ağırlığı 2,54 olan sodyum karbonat Şekil 3.8 (a)'da verilmiştir. Çözeltiler musluk suyu ile hazırlanmıştır (Şekil 3.8 (b)).



Şekil 3. 8 (a) Sodyum karbonat, (b) çözelti hazırlanışı

3.1.5 Kum

İnce agrega olarak özgül ağırlığı 2,67 olan silis esaslı kum kullanılmış ve elek analizi sonucu Bölüm 3.1'de Şekil 3.1'de verilmiştir. Kumun maksimum tane çapı 1 mm'dir.

3.2 Karışım Oranları

Harç ve pasta karışımlarında kullanılan, yukarıda özellikleri verilen malzemelerin karışım miktarları (kg/m^3) Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'te verilmiştir. Dayanım, içyapı özellikleri ve

klorür geçirirliiliği hakkında bilgi verecek olan bu karışımlar, dört farklı alkali ile aktive edilmiş seri ve bir de CEM I 42,5 R tipi çimento kullanılarak üretilmiş seriyi içermektedir. Seriler öncelikle MgO içeriği yüzdesi ve daha sonra MK içeriği yüzdesiyle isimlendirilmiştir. Örnek olarak, 10MG serisi, cürufun sadece MgO ile ağırlıkça %10 yer değiştirdiğini ifade etmekte olup 10MG5MK serisi, cürufun ağırlıkça MgO ile %10, MK ile %5 yer değiştirdiğini ifade etmektedir. 100S ile adlandırılan seri ise cürufun tek başına kullanıldığı referans karışımını ifade etmektedir. Ayrıca hızlandırılmış karbonatlaşmaya maruz bırakılan ve bırakılmayan (karbonatlaşmış ve karbonatlaşmamış) serileri ayırt edebilmek için karbonatlaşmış serilerin sonuna “-C” ifadesi eklenmiştir. İnce agregalar olarak kullanılan silis esaslı kum, hacimce %50 oranında harç üretiminde kullanılmıştır. Ayrıca tüm AAS sistemlerinde sodyum karbonat aktivatörü toplam bağlayıcı ağırlığının %10’u kadar kullanılmıştır. MgO ve MK hammaddeleri cürufu ağırlıkça %5, %10 ve %15’e kadar ağırlıkça yer değiştirmektedir. Su/bağlayıcı oranı (S/B) harç ve pasta numuneleri için sırasıyla 0,45 ve 0,35’te sabit tutulmuştur. OPC serisi NC ile aktive edilen seriler ile aynı S/B ve kum oranına sahip olup NC ile aktive edilen serilerin performansını kıyaslamak için üretilmiştir. Tüm serilerin karışım oranları Tablo 3.6’da verilmiştir.

Tablo 3. 4 Harç örneklerinin karışım miktarları (kg/m³)

Harç Kodu	Cüruf	MG	MK	NC	Su	Kum	Çimento
100S	600	–	–	60	270	1335	–
10MG	540	60	–	60	270	1335	–
10MG5MK	510	60	30	60	270	1335	–
5MG10MK	510	30	60	60	270	1335	–
OPC	–	–	–	–	291	1335	647

Tablo 3. 5 Pasta örneklerinin karışım miktarları (kg/m³)

Pasta Kodu	Cüruf	MG	MK	NC	Su
100S	1360	–	–	136	477
10MG	1224	136	–	–	–
10MG5MK	1156	136	68	–	–
5MG10MK	1156	68	136	–	–

Tablo 3. 6 Harç ve pasta serilerinin karışım oranları

Karışım kodu	Toplam bağlayıcı oranı (Ağırlıkça %)			S/B	Kum (Hacimce, %)
	Cüruf	MgO	Metakaolin		
Harç					
100S	100	–	–	0,45	50
10MG	90	10	–		
10MG5MK	85	10	5		
5MG10MK	85	5	10		
OPC	–	–	–		
Pasta					
100S	100	–	–	0,35	–
10MG	90	10	–		
10MG5MK	85	10	5		
5MG10MK	85	5	10		

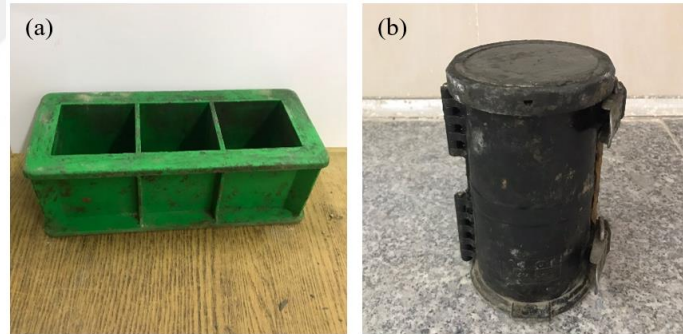
3.3 Örneklerin Hazırlanışı

Yukarıda karışım oranları verilen harç ve pastalar için Şekil 3.9’da verilen iki farklı mikser kullanılmıştır. Daha sonra alkali çözeltisinin hazırlanması için toz halindeki NC suya ilave edilerek şeffaf bir görüntü elde edilene kadar karıştırılmıştır. Alkali çözeltisi sıcaklığının ortam sıcaklığına (22 ± 2 °C) düşmesi beklenmiştir. Harç karışımlarını ilgili mikserde hazırlamak için önce düşük devirde (140 ± 5 rpm) çözelti ve bağlayıcı eklenip 30 saniye, ardından kum ilave edilip 30 saniye daha düşük devirde karıştırılmıştır. Bir dakikanın sonunda 30 saniye boyunca hızlı devirde (285 ± 5 rpm) karıştırılıp, karıştırma kabının ve paletin kenarlarına yapışan harcı sıyırmak için 15 saniyede sıyırma işlemi yapılmıştır. Tekrar 60 saniye hızlı devirde karıştırılarak işlem tamamlanmıştır. Hazırlanan harçlar ilgili deneye göre $50 \times 50 \times 50$ mm’lik küp (Şekil 3.10 (a)) ve $\phi 100/200$ mm’lik silindir (Şekil 3.10 (b)) kalıplara doldurularak sarsma tablasında hava kabarcıklarının çıkması ve iyice yerleşmesi için sarsılmıştır. Dış ortamla hava alışverişini ve nem kaybını önlemek için kalıplar streç film ile sarılmıştır.

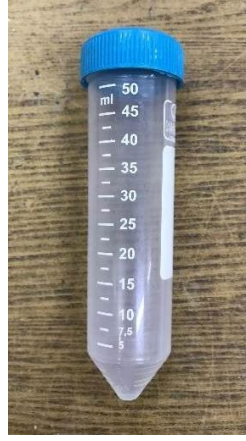


Şekil 3. 9 (a) Pasta mikseri, (b) harç mikseri

Pasta numuneleri için önce çözelti ve bağlayıcı malzemeler yüksek hızda 90 sn boyunca karıştırılmıştır; 30 saniye ara ile çeper temizleme işlemi yapılmıştır ve tekrar aynı hızda 60 saniye daha ilgili mikserde karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım bir kaşık yardımıyla 50 ml’lik falkon tüplerine doldurulmuştur (Şekil 3.11). Her seri için 500 ml üretim yapılarak 10 adet tüp hazırlanmıştır.



Şekil 3. 10 (a) Basınç dayanımı numuneleri küp kalıbı, (b) klorür geçirimsizliği deneyi için üretilen numunelerin silindir kalıbı



Şekil 3. 11 Pastalar için falkon tüpü

Ön deneylerle NC ile aktive edilen AAS sistemleri için kür sıcaklıkları ve süreleri test edilerek erken yaş basınç dayanımlarına göre en uygun koşulun, üretilen taze haldeki numunelerin 24 saat boyunca laboratuvar ortamında bekletildikten sonra 24 saat süresince 60 °C’lik etüvde kür edilmesi sonucunda elde edildiği belirlenmiştir [61]. Bu çalışmada numuneler, üretimden hemen sonra 47 ± 5 bağıl neme sahip nem kabine yerleştirildi ve bir gün sonra 60 °C’lik etüvlerde kür edilmiştir (Şekil 3.12). Tüm örnekler 20 ± 2 °C’de ve 47 ± 5 bağıl nemde deney gününe kadar laboratuvar şartlarında bekletilmiştir.



Şekil 3. 12 (a) Etüv, (b) nem kabini

3.4 Basınç Dayanımı ve Durabilite Deneyleri

Bu çalışmada sodyum karbonatla aktive edilmiş, MgO ve MK katkılı, cüruf esaslı sistemlerin mekanik ve durabilite özelliklerini belirlemek için harç örnekleri üzerine basınç dayanımı, karbonatlaşma ve klorür geçirimsliliği deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma amacı doğrultusunda uygulanan yöntemler ve deneylerin yapıldığı cihazlar hakkındaki bilgiler bu kısımda bulunmaktadır.

3.4.1 Basınç Dayanımı

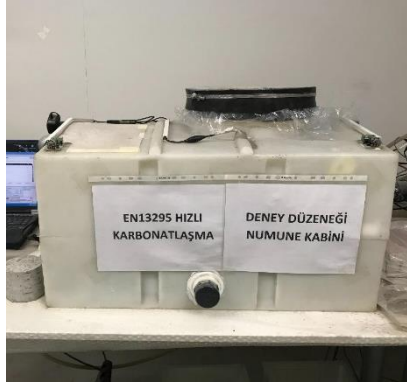
Basınç dayanımı $50 \times 50 \times 50$ mm'lik harç numunelerinde, ASTM C109'a [62] göre belirlenmiştir. Örneklerin hazırlanması ve kür koşulları Bölüm 3.3'te açıklanmıştır. Basınç dayanımı testi 3., 7., 28. ve 56. günlerde Şekil 3.13'deki ALŞA Hidrolik test cihazında gerçekleştirilmiştir. Dayanımlar üç numunenin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Numuneler 1,5 kN/s'lik yükleme hızı ile basınç yüküne maruz bırakılmıştır.



Şekil 3. 13 Basınç dayanımı test cihazı

3.4.2 Karbonatlaşma

Üretilen serilerin karbonatlaşmaya maruz bırakıldıktan sonra karbonatlaşma derinliği, karbonatlaşma sonrası basınç dayanımı, klorür geçirimsliliği ve içyapı özelliklerini araştırmak amacıyla BS EN 13295 standardı baz alınarak hızlandırılmış karbonatlaşma deneyi yapılmıştır. Numuneler %10 CO₂ konstantrasyonunda, 21 ± 1 °C'de, $\%60 \pm 5$ bağıl nem bulunan ortamda 56 gün süresince gaz sızdırmaz bir haznede bekletilmiştir (Şekil 3.14).

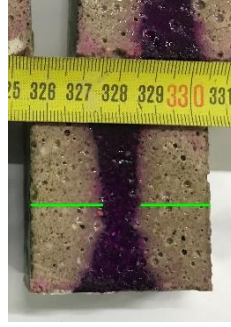


Şekil 3. 14 Karbonatlaşma kabini

Basınç dayanımı testi için üretilen küplerden 6 adet, klorür geçirimsizliği deneyi için üretilen 5 cm yüksekliğindeki silindir dilimlerden 4 adet ve falkon tüplerine yerleştirilen 50 ml'lik pasta numunelerden dört adet karbonatlaşmaya maruz bırakılmıştır (Şekil 3.15). Küp numunelerin üçü basınç dayanımı için diğer üçü ise karbonatlaşma derinliğini belirlemek için kullanılmıştır. Karbonatlaşma derinliğini belirlemek için küp numunelerin yanıl dört yüzeyi parafinle kapatılarak sadece üst ve alt yüzeylerden CO₂'e maruz kalması sağlanmıştır. Karbonatlaşma derinlikleri 56. gün sonunda küplerin ortadan ikiye bölünmesi ve % 1 fenolftalein (C₂OH₁₄O₄) çözeltisinin kesik yüzeye püskürtülmesiyle belirlenmiştir. Karbonatlaşmamış bölgelerin pembe rengine dönüşmesiyle, karbonatlaşmış ve karbonatlaşmamış bölgelerin sınırları belirginleşmiştir. Ardından her yarım küpün tam orta bölgesinden iki ölçüm alınarak toplam 3 küpten gelen 12 ölçümün ortalaması karbonatlaşma derinliği olarak belirlenmiştir (Şekil 3.16). Aynı zamanda klorür geçirimsizliği testine tabi tutulacak silindir dilimlerin de yan yüzeyleri ve bir dairesel yüzeyi parafinlenerek sadece üstten CO₂'e maruz bırakılmıştır. Karbonatlaşma deneyi sonlandırıldıktan sonra dairesel yüzeyin parafini traşlanarak çıkarılmıştır.



Şekil 3. 15 Karbonatlaşmaya maruz bırakılan numuneler



Şekil 3. 16 Karbonatlaşma derinliği belirlenmesi

3.4.3 Klorür Geçirirliiği

Bu çalışmada, karbonatlaşmış ve karbonatlaşmamış harç numunelerinin klorür geçirirliiğine karşı direncini ölçmek için NT BUILD 492 standardı [63] kullanılmıştır. Bu yöntemde, üretilen $\phi 100/200$ mm'lik silindirik numunelerin ortasından 5 cm yüksekliğinde dilimler kesilerek ve dilimlerin bir yüzeyden anodik, diğer yüzeyden katodik suya daldırılarak harici bir elektriksel potansiyel akım oluşturulmuştur. Her seri için 4 adet dilim test edilip ortalamaları dikkate alınmıştır. Kuru numunelerin yüzeyleri fırçalanarak ve çapakları temizlendikten sonra, boş bir kaba yerleştirilmiştir ve vakum haznesinde mutlak basınç 0,5 bar olacak şekilde vakuma maruz bırakılmıştır. Vakum işlemi üç saat sürdükten sonra vakum pompası çalışırken kap, önceden hazırlanmış doygun kireçli çözelti ile numunelerin üzerini kaplayıncaya kadar doldurulmuştur. Numuneler hazırlanan bu kireçli çözeltide vakum altında 18 ± 2 saat bekletilmiştir (Şekil 3.17).

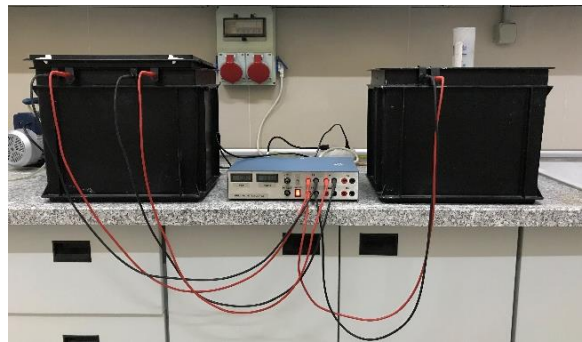


Şekil 3. 17 NT BUILD 492 klorür deneyi ön vakum işlemi

Katodik çözelti, her iki numune için 11 litre suyun %10'u NaCl olacak şekilde hazırlanmıştır. Anodik çözelti ise, her bir numune için 300 ml miktarında, saf su ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak hazırlanmıştır. Katodik ve anodik çözeltileri hazırlandıktan sonra numunelerin yan yüzeyleri EPDM bant ile sarılmış, daha sonra sadece bir taraftan NaCl çözeltisine maruz kalacak şekilde kauçuk kılıf içine yerleştirilmiştir. Bu işlemin amacı, katodik ve anodik suların karışmasını önlemektir. Böylece, Şekil 3.18'de görülen iletkenler ile harç dilimlerinin her iki kutbu arasında elektriksel potansiyel akım oluşturulmuştur. Deney düzeneği kurulduktan sonra başlangıç akımına göre uygun voltaj aralığı (U) uygulanıp standarda göre test süresi belirlenmiştir (Şekil 3.19).



Şekil 3. 18 Klorür geçirirli deney aparatları



Şekil 3. 19 Klorür geçirirli deney düzeneği

Testin sonunda numuneler yarma cihazında ortadan ikiye bölünmüş ve katodik çözeltiye maruz kalan yönünden klorür penetrasyon derinliğini belirlemek için gümüş nitrat (AgNO_3) çözeltisi püskürtülmüştür [20]. Her bir karışım için Klorür geçirirli

katsayıları, Denklem (3.1-3.3) ile hesaplanmıştır. Burada, D_{nssm} kararsız klorür geçirimsizlik katsayısı (m^2/s), $z = 1$, $R = 8,314 \text{ J/(K.mol)}$, $F = 9,648 \times 10^4 \text{ J/(V.mol)}$, T anodik çözeltisinin ortalama sıcaklığı (K), X_d penetrasyon derinliklerinin ortalaması (m), t test süresi (sn), c_d 0,07 N'ye eşit klorür konsantrasyonu ve c_0 , 2 N'ye eşit olan NaCl çözeltisinin klorür konsantrasyonudur. Denklem (3.3)'te, L numunenin kalınlığı (m) ve U uygulanan voltajdır (V). Bu sadeleştirmeye göre her bir karışımın klorür geçirimsizlik katsayısı iki numunenin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

$$D_{nssm} = \frac{RT}{zFE} \times \frac{X_d - \alpha \sqrt{X_d}}{t} \quad (3.1)$$

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{RT}{zFE}} \times \text{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_0} \right) \quad (3.2)$$

$$E = \frac{U - 2}{L} \quad (3.3)$$

3.5 İçyapı Analizleri

Bu bölümde NC ile aktive edilmiş karışımların pasta örnekleri üzerine yapılan XRD (X ışını difraktometresi), FTIR spektroskopisi, TG-DTG (termogravimetrik- diferansiyel termal analiz) ve SEM-EDS (taramalı elektron mikroskobu - enerji dağılım spektrometresi) içyapı analiz yöntemlerinden bahsedilmiştir. Ayrıca deneylerin yapıldığı cihazlar hakkındaki bilgiler bu bölümde bulunmaktadır.

3.5.1 X-Işını Difraktometresi

XRD analizi, kaynağı Cu Ka donanımlı, PANalytical X'Pert Pro X-ışını difraktometresi cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.20). Analiz 56. günde, 5° - 70° 2θ aralığında, $0,02^\circ$ 2θ adım uzunluğunda ve 1 s/adım ölçüm süresinde pasta numunelerinin tozu üzerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 20 PANalytical X'Pert Pro X-ışını difraktometresi cihazı

3.5.2 FTIR Spektroskopisi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) verileri, PerkinElmer Spectrum 100 spektrometresi cihazı kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 3.21). Spektrumlar, spektrum başına 4000 ila 400 cm^{-1} arasında 32 tarama ile elde edilmiştir. Sonuçların analizinde reaksiyon ürünlerinin görüldüğü, 600 ile 2100 cm^{-1} arasındaki bant dikkate alınmıştır. FTIR analizi, kimyasal bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler sağlayarak 56. günlük pasta numunelerinin hidratasyon ürünlerini tanımlamak ve yorumlamak için kullanılmıştır.



Şekil 3. 21 ParkinElmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi cihazı

3.5.3 TG-DTG İncelemeleri

TG-DTG Termogravimetrik- diferansiyel termogravimetrik analiz incelemeleri 56 günlük pasta numunelerinden çıkarılan toz örnekleri üzerinde, EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 cihazında, 20 $^{\circ}\text{C}$ 'den 900 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 15 $^{\circ}\text{C}$ /dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir

(Şekil 3.22). Termal analizler azot ortamında yapılmış ve her karışım için pasta numunelerinden yaklaşık 18-25 mg toz çıkarılmıştır. Bu analizler sonucunda, hidrate fazlarını ölçmek için Origin yazılımı kullanılarak TG ve DTG eğrileri çizilmiştir.



Şekil 3. 22 EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 termogravimetrik analiz cihazı

3.5.4 SEM-EDS İncelemeleri

SEM-EDS incelemeleri 56 günlük pasta numunelerinden çıkarılan kırık parçacıklar üzerinde yapılmıştır. Parçacıklar altın kaplama için vakuma bırakılmıştır (Şekil 3.23). Ardından karbon bant kullanılarak pirinç çubuklara yerleştirilmiş ve bir ZEISS EVO LS10 SEM cihazı ile 15 kV hızında analiz edilmiştir (Şekil 3.24). SEM ile analiz için ikincil elektron (SE) görüntüleme kullanılmıştır. EDS analizleri, atomik oranları belirlemek için uygulanmıştır.



Şekil 3. 23 SEM analizi ön vakum cihazı



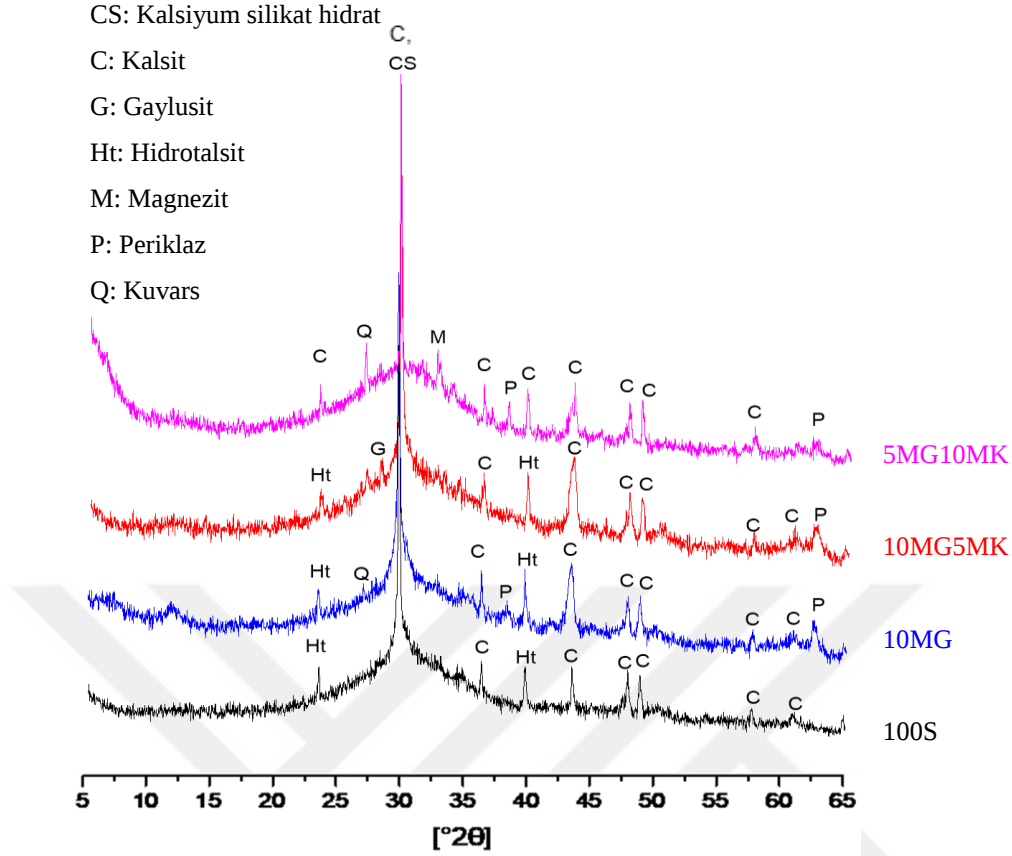
Şekil 3. 24 ZEISS EVO LS10 SEM-EDS cihazı

4.1 İçyapı Analizleri

Bu bölümde pasta numunelerde yapılan içyapı analizlerin sonuçları detaylı olarak incelenmiştir.

4.1.1 X-Işını Difraktometresi

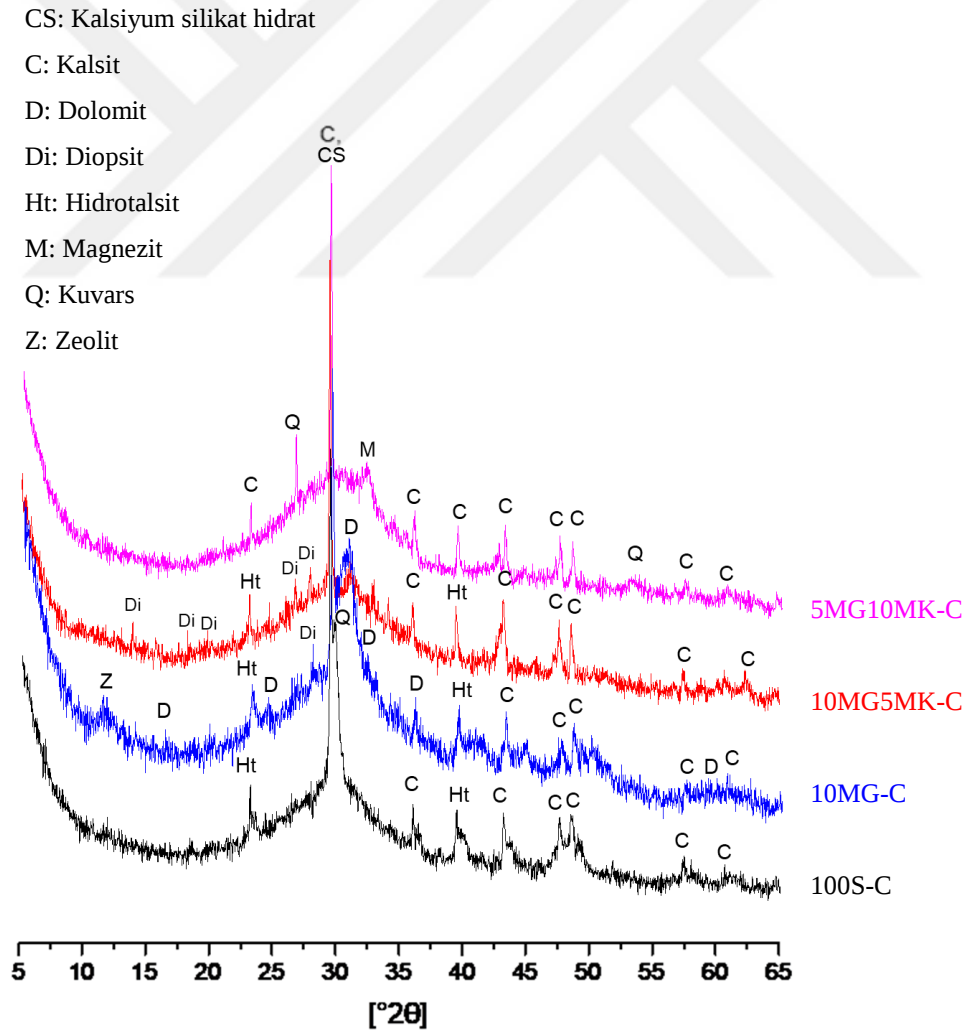
Şekil 4.1’de üretimden sonra 56 gün boyunca 47 ± 5 bağıl neme sahip nem kabininde bekletilen pasta numunelerin XRD sonuçları verilmiştir. Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan tüm serilerde ana pik $29,4^\circ 2\theta$ açısında gözlemlenmiştir ve bu kalsit (CaCO_3) ve C-S-H jeli oluşumuna atfedilmiştir. Daha önceki çalışmalarda da benzer şekilde C-S-H’nin yarı amorf yapıları nedeniyle, $25^\circ\text{--}35^\circ 2\theta$ aralığındaki ana piklerinin bir tepe ile ortaya çıktığı belirtilmiştir [14, 64-67]. Ancak bu pik aralığı ($25^\circ\text{--}35^\circ 2\theta$) 5MG10MK serisinde daha hafif ve yumuşak bir şekilde ortaya çıkmıştır. XRD analizinin oluşan piklerin şiddetiyle, yapı içerisindeki minerallerin miktarı hakkında bilgi verdiği bilinmektedir [68]. Dolayısıyla $29,4^\circ 2\theta$ kırınım açısında sırasıyla şiddeti en yüksek ve en düşük olan 10MG ve 5MG10MK serileri en çok ve en az C-S-H ürününü içerdiği söylenebilmektedir.



Şekil 4. 1 Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin XRD analiz sonuçları

Reaktif MgO katkılı cüruf esaslı bağlayıcıların ana hidratasyon ürünü olan hidrotalsit ($\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [69] $23,3^\circ$ ve $39,6^\circ$ 2θ açılarında 5MG10MK serisi hariç tüm serilerde gözlemlenmiştir. Cüruf/metakaolin birlikte kullanımında MK'nın AAS'ye dahil edilmesi sistemin alüminyum içeriğini destekler ancak hidrotalsit oluşumunu desteklememektedir [70]. Dolayısıyla burada sisteme dahil edilen MK'nın eksik reaksiyonunun bir sonucu olarak [71] artan MK içeriği kararlı ürünler oluşumu ve basınç dayanımında önemli düşüslere neden olmuştur. Ayrıca NS ile aktive edilen cüruf/metakaolin sistemlerinde bağlayıcı yapının gelişimi araştırılırken ana reaksiyon ürünlerinin, kristal yapılı bir C-S-H jeli ve bir gismondin grubu zeolit olduğu ve XRD analizlerinde hiçbir numunede hidrotalsit tipi fazların gözlemlenmediği not edilmiştir. Bu durumu kullanılan cüruf kaynağının düşük magnezyum içeriğiyle açıklamışlardır [72]. 5MG10MK serisinin %5'lik MgO ikamesinin de hidrotalsit oluşumuna katkı sağlamadığı görülmüştür. Öte yandan 10MG ve 10MG5MK serileri dikkate alındığında artan MgO içeriğinin hidrotalsit oluşumunu desteklediği söylenebilmektedir.

Oluşan ortak ürünler için ise bir çok farklı kırılma açısında görülen ($23,2^\circ$, 36° , $43,2^\circ$, $47,5^\circ$, $48,6^\circ$, $57,5^\circ$, $62,2^\circ$ 2θ) kalsite işaret edilebilmektedir [73-76]. Kalsit NC'den gelen CO_3^{2-} ve cüruftan gelen Ca^{2+} 'nin arasındaki katyon değişim reaksiyonundan meydana gelmektedir [26]. Ayrıca MgO içeren tüm serilerde, 100S referans AAS serisinden farklı olarak periklaz (MgO) mineralleri 38° ve/veya $62,5^\circ$ 2θ açılarında gözlemlenmiştir [67, 76]. 5MG10MK serisinin $32,4^\circ$ 2θ açısındaki pikin diğer MG içerikli serilerden farklı olarak magnezit ($\text{Mg}(\text{CO}_3)$) minerali oluşumuna işaret etmektedir. Magnezit, periklaz veya hidrotalsit gibi dayanım veren magnezyumlu minerallerden dayanıma daha az katkıda bulunduğu için 5MG10MK serisinin daha zayıf bir faza sahip olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 5MG10MK ve 10MG serilerinde kuvars (SiO_2), 10MG5MK serisinde de gaylusit ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ürünleri görülmüştür.



Şekil 4. 2 Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin XRD grafikleri

Şekil 4.2’de ısı k rden sonra 56. güne kadar karbonatlaşma kabininde tutulan serilerin XRD analizi verilmiştir. Karbonatlaşmaya maruz bırakılan tüm serilerde ana pik karbonatlaşmamış serilere benzer olarak $29,4^\circ$ 2θ açısında gözlemlenmiştir. 100S-C serisinde oluşan  r nler 100S ile benzer açılarda oluşmuş olsa da, diğ r tüm serilerde olduğu gibi piklerin şiddeti ve kristal yapıyı temsil eden uzunlukların genişliği azalarak daha amorf bir yapıya işaret etmektedir (Şekil 4.2). $29,4^\circ$ 2θ açısında şiddet ve genişlik özelliğindeki değişiklikler C-S-H fazının dekalsifikasyonuna işaret etmektedir [67, 77]. 56 günlük karbonatlaşmadan sonra periklaz mineralleri, karbonatlı ürünlere dönüşerek yerini kalsit minerallerine vermiştir. C-S-H’nin dekalsifikasyonu sonucunda 10MG5MK-C serisinde $13,8^\circ$, $18,4^\circ$, 20° , $26,7^\circ$ ve $27,9^\circ$ 2θ açılarında diopsit ($\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$)  r n  gözlemlenmiştir. Bunun haricinde, C-S-H bozulmasının kuvars minerallerin oluşumuna da katkı sağladığı düşünülmektedir. Öte yandan Şekil 4.2’de g r len %10 MgO içeren 10MG-C serisine uyumlu olarak gözlemlenen CO_3 ve Mg bileşikli dolomit ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$)  r n , hidrotalsit veya diğ r magnezyum içeren fazların karbonatlaşması sonucu ortaya çıkmıştır [78]. Kısaca Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 arasındaki geçişte, kristal yapının bozulması ve sisteme dayanım veren fazların karbonatlı ürünlere dönüşmesiyle XRD analizi sonuçları özetlenebilmektedir.

4.1.2 FTIR Spektroskopisi

Şekil 4.3’te 56 gün boyunca ± 5 bağlı neme sahip nem kabininde bekletilen pasta numunelerin FTIR sonuçları verilmiştir. Tüm pasta karışımları, katkı malzemeleri ikame oranlarından bağımsız olarak, hidrasyon ürünlerinin benzer içyapı davranışını gösteren benzer bantlar sergilemektedirler. Tüm karışımlar için yaklaşık 1650, 1400, 960, 873, 712 cm^{-1} dalga boyunda ana bantlar tanımlanmıştır. Ayrıca karbonatlaşmaya maruz bırakılan serilerde görülmeyen, 1218 cm^{-1} bölgesinde hafif bir pik daha görülmektedir.

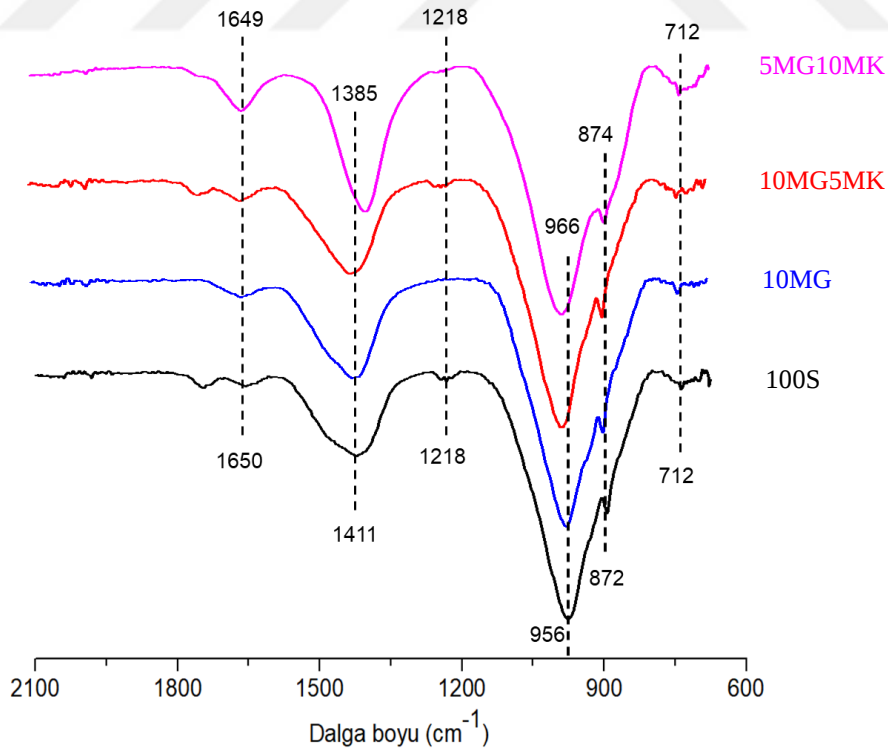
712 cm^{-1} ’deki bandın hidrotalsit jeli oluşumu ile ilgili, AlO_4 gruplarındaki Al-O bağlarının gerilme titreşimleri ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir [26,79]. Cüruf/metakaolin karışımı gelişimi hakkındaki bir çalışmada ise bu geniş ve zayıf bandın, halka yapılarındaki Al-O-Si bağlarının eğilmesine karşılık geldiği söylenmiştir [72,80,81].

1400 ve 873 cm^{-1} civarındaki bantlar, XRD analizinden de tespit edildiği üzere kalsit, gaylusit, hidrotalsit veya dolomit varlığının izini süren CO_3^{2-} varlığına işaret etmektedir

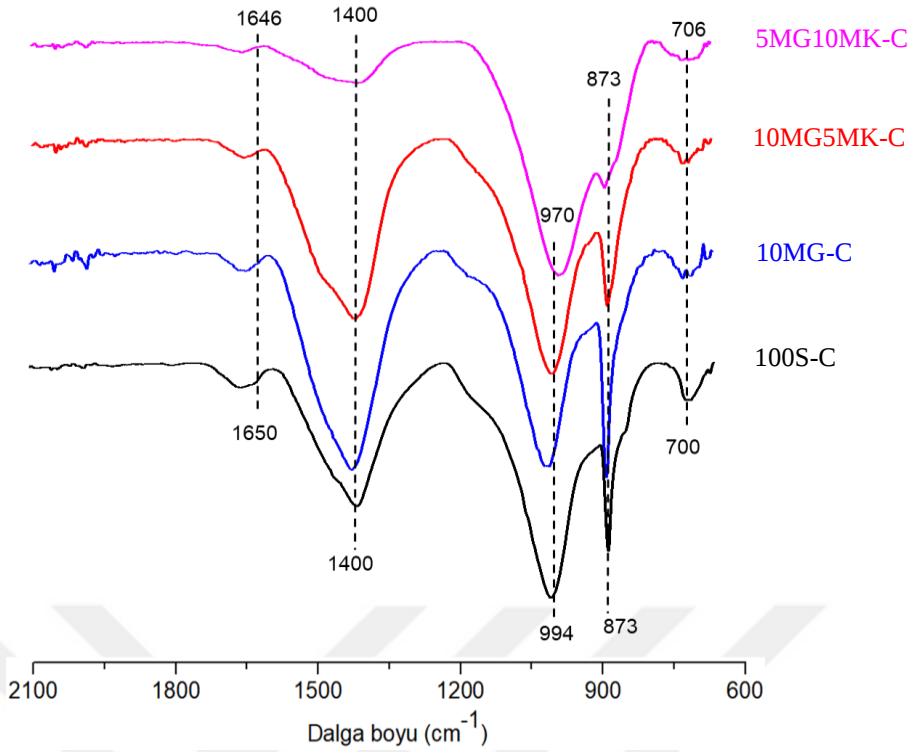
[79]. Aynı bileşiğin (CaCO_3) farklı kristal formları, farklı IR (kızılötesi spektrumu) spektrumları sergileyebilir, buna polimorfizm etkisi denir [82]. Buradaki CO_3^{2-} gruplarının titreşimi, kullanılan NC aktivatörü ile alakalı olabilmektedir. 873 cm^{-1} 'deki pik, AlO_4 gruplarının asimetrik gerilmesi [83] veya O-C-O bağlarının simetrik gerilmesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Yaklaşık 960 cm^{-1} 'deki ana bağlayıcı jel bandı, SiO_4 tetrahedrasındaki Si-O-T asimetrik gerilme bantlarına karşılık gelmektedir [75]. Bu bulgu, XRD ile belirlenen cüruf aktivasyonunun C-S-H oluşumunu teyit etmektedir.

Şekil 4.4'de ısıl kürden sonra 56. güne kadar karbonatlaşma kabini içinde tutulan serilerin FTIR analizi sonuçları verilmiştir. Oluşan ana pik, karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilere benzer olarak yaklaşık $970, 994 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki dalga sayılarında meydana gelmektedir. Bu aralıktaki piklerin simetrik Si-O-T bağlarının gerilmesiyle ilişkili olduğu bilinmektedir [84]. Tüm karbonatlaşmaya maruz bırakılan karışımlarda, Si-O-T bandı daha yüksek dalga sayılarına doğru kaymıştır. Bu kaymanın büyüklüğü polimerizasyon derecesinin bir göstergesidir [85].



Şekil 4. 3 Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin FTIR eğrileri



Şekil 4. 4 Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin FTIR eğrileri

Şekil 4.3'te görülen ancak karbonatlaşmış serilerde oluşmayan 1218 cm^{-1} dalga sayısındaki piklerin varlığı XRD analizinde de tespit edilen C-S-H jeline bağlıdır. Bu pikin karbonatlaşmış serilerde oluşmamış olması C-S-H'nin bozulmasıyla açıklanabilmektedir. CO_3^{2-} grupları, O-C-O bağlarının asimetrik gerilme modu ile ilgili olarak 1400 cm^{-1} civarındaki bantlar karbonatlaşmış ve karbonatlaşmamış serilerde farklılık göstermektedir. 5MG10MK serisi hariç, 1411 cm^{-1} 'den 1400 cm^{-1} dalga sayısına düşen serilen IR piki, XRD sonuçlarında da açıklandığı üzere sisteme dayanım kazandıran ürünlerin bozulması sonucu meydana geldiği düşünülmektedir. Ayrıca O-C-O bantları en az kayma gösteren 10MG-C serisinin XRD sonuçlarıyla uyumlu olarak dolomit mineralleri içerdiğine dair bir kanıttır. 5MG10MK serisinde bu bant karbonatlaşma sonucunda 1385 cm^{-1} 'den 1400 cm^{-1} 'e doğru artmaktadır (Şekil 4.3). Bu da karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan numuneye göre daha fazla kalsit ürünü içerdiğinin bir göstergesidir. Ayrıca karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan seriler arasında 5MG10MK serisi dikkate alındığında bu dalga sayısındaki değeri (1385 cm^{-1}) diğer serilerin dalga sayısına (1411 cm^{-1}) nazaran daha düşük olduğu görülmüştür. Bu da oluşan yapının daha zayıf yapısına işaret etmektedir.

1650 cm^{-1} civarındaki bantlar H-O-H bağlarının bükülmesine ilişkin olan titreşim bantlarını göstermektedir. Bu dalga sayısındaki pikler kimyasal olarak bağlı olan suya işaret etmektedir [72]. Bölüm 3.5.2 de not edildiği gibi bu çalışmada FTIR analizi 400 ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir; fakat reaksiyon ürünlerinin görüldüğü, 600 ile 2100 cm^{-1} arasındaki bant dikkate alınmıştır. Bu sebeple, FTIR analiz sonuçlarında 3340 cm^{-1} civarındaki pik görülmemektedir. Bu pikin H-O-H bağlarını temsil ederek sistemdeki serbest suyu ifade ettiğini belirtmekte fayda vardır.

4.1.3 TG-DTG İncelemeleri

TG-DTG incelemeleri 56 günlük pastalardan çıkarılan toz numuneler üzerine gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'te karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan 56. güne kadar 47 ± 5 bağıl neme sahip nem kabininde bekletilen pasta numunelerin TG-DTG sonuçları verilmiştir. Yapılan XRD ve FTIR analizlerine göre sisteme dahil edilen MgO miktarının artışıyla daha kararlı bir yapı elde edildiği görülmüştür. Ayrıca düşük oranda (%5) MK'nın MgO ile birlikte kullanımı, daha yüksek metakaolin içeriğine göre AAS sistemlerinde iyileştirmeye sebep olduğu görülmüştür. Bu analizlere müteakip olarak TG-DTG analizleri 50-250, 250-600 ve 600-900 $^{\circ}\text{C}$ aralıklarında tahkik edilmiştir. Bu aralıklardaki ana pik değerleri ve kütle kaybı karbonatlaşmamış ve karbonatlaşmış seriler için sırasıyla Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Tüm serilerde, karbonatlaşmanın öncesi ve sonrasında benzer şekilde en düşük ağırlık kayıpları 5MG10MK serisine aittir. XRD ve FTIR sonuçlarıyla uyumlu olan bu bulgu 5MG10MK'nın zayıf faz oluşumuna işaret etmektedir. Aynı şekilde en yüksek ağırlık kayıpları genellikle 10MG ve 10MG5MK serilerine aittir.

Tablo 4. 1 Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin DTG eğrileri ve kütle kayıpları

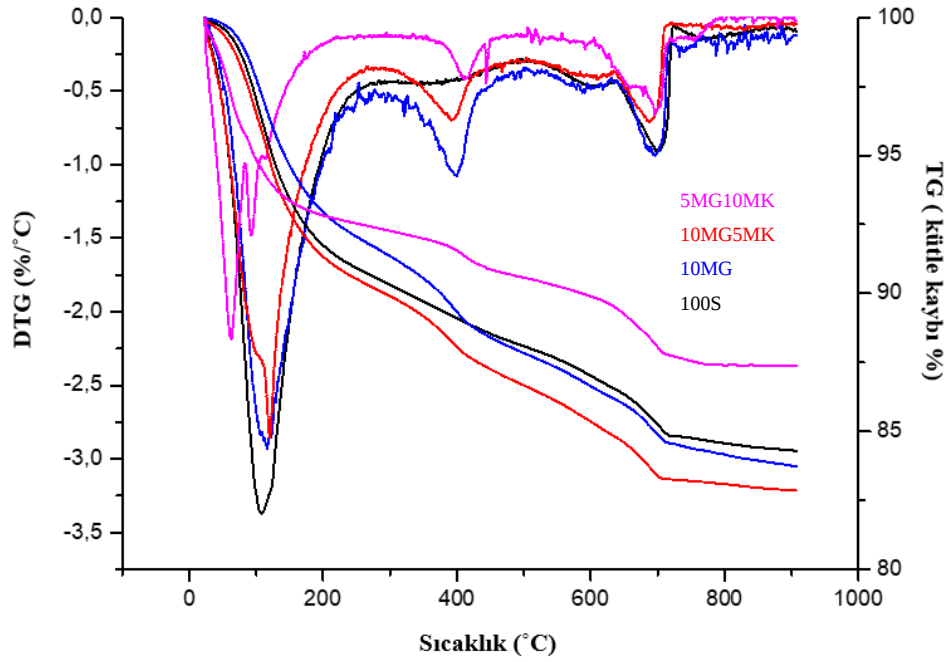
	Güçlü pik değerleri		
	Suyun buharlaşması	Hidroksillerin ayrışması	Karbonatların ayrışması
DTG aralığı (°C)	50-250	250-600	600-900
100S	110	-	700
10MG	117	398	700
10MG5MK	121	394	687
5MG10MK	63	410	697
	Kütle kaybı %		
100S	8,7	3,9	2,7
10MG	7,7	5,4	2,9
10MG5MK	8,9	5,2	2,5
5MG10MK	3,6	3,8	2,0

Tablo 4. 2 Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin DTG eğrileri ve kütle kayıpları

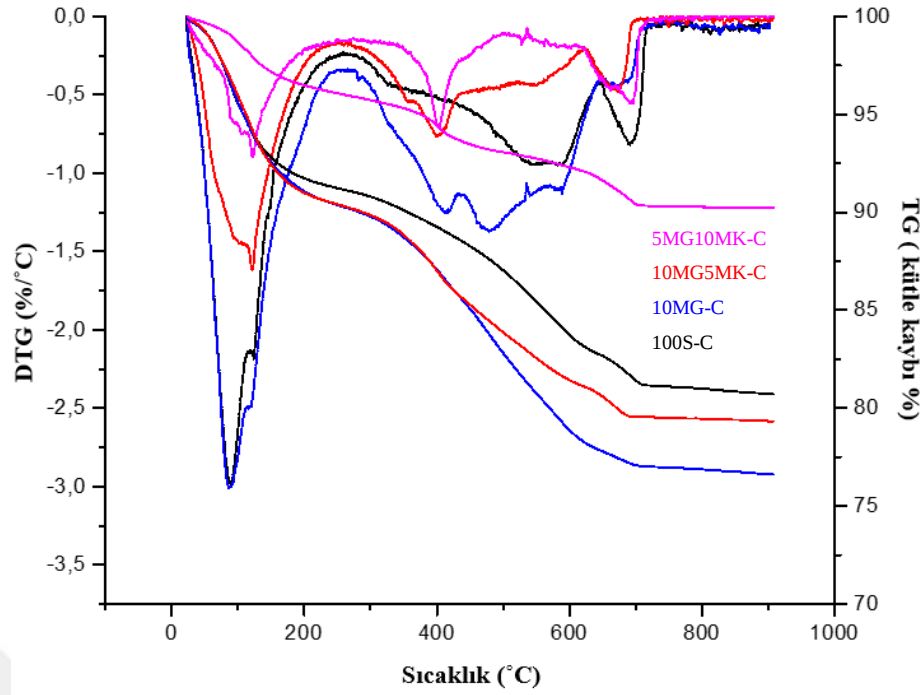
	Güçlü pik değerleri		
	Suyun buharlaşması	Hidroksillerin ayrışması	Karbonatların ayrışması
DTG aralığı (°C)	50-250	250-600	600-900
100S-C	90	540	690
10MG-C	90	482	675
10MG5MK-C	122	401	675
5MG10MK-C	122	401	695
	Kütle kaybı %		
100S-C	8,0	7,5	3,0
10MG-C	8,8	11,5	2,3
10MG5MK-C	8,8	9,0	2,1
5MG10MK-C	5,8	2,6	2,5

250 °C 'nin altındaki ağırlık kaybına, serbest suyun buharlaşması ve kısmen C-(A)-S-H jeli [86-88], gaylusit [89], hidrotalsit ve karbonatlı tuzların dehidrasyonu neden olmaktadır [67,90]. Nedeljkovic vd. tarafından yapılan çalışmada [84] karbonatlaşmanın, alkali ile aktive edilmiş pastalarda OPC serilerine göre, hem su ile ilgili FTIR bantlarında hem de DTG eğrilerinde su salınımlarında azalma görüldüğü not edilmiştir. Mevcut çalışmada, 50-250 °C aralığında karbonatlaşmadan sonra ağırlık kayıpları göz önünde bulundurulduğunda (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2) 10MG serisi hariç tüm serilerde düşüş yaşanmıştır. Bu da XRD'de 10MG karışımında şiddeti daha yüksek olan C-S-H jelinin dehidrasyonuna işaret etmektedir.

250-600 °C aralığında endotermik pike karşılık gelen hidrotalsit ve magnezyum karbonatların hidroksil gruplarının ayrışmasından kaynaklanan bir kütle kaybı görülmüştür [26, 67, 90]. 600-900 °C aralığı, karbonatların ayrışmasıyla tanımlanmaktadır. TG-DTG eğrilerinin bu bölümü kalsit, gaylusit, hidrotalsit gibi karbonatlı ürünlerin dekarbonasyonunu içermektedir [73]. Şekil 4.6'da karbonatlaşmaya maruz bırakılan numunelerin TG-DTG eğrileri verilmiştir. Burada görülen 700 °C'deki pik, kalsit mineralinin dekarbonasyonu ile ilgilidir [73]. Ayrıca karbonatlı tuzlar, dolomit ve oluşan diğer karbonatlı fazların ayrışması da bu aralıktadır. Bu aralıklardaki ağırlık kayıplarının karbonatlaşmadan sonraki artışı, oluşan karbonatlı ürünlerin bir göstergesidir.



Şekil 4. 5 Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin TG-DTG eğrileri

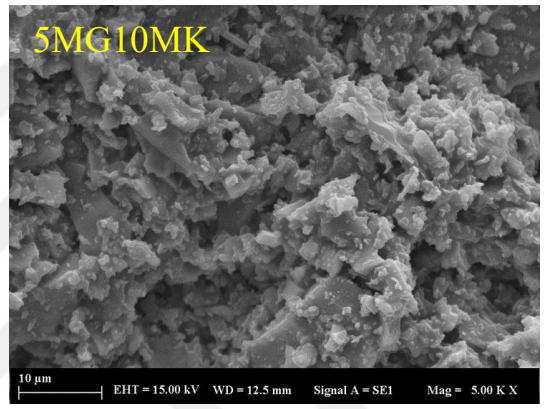
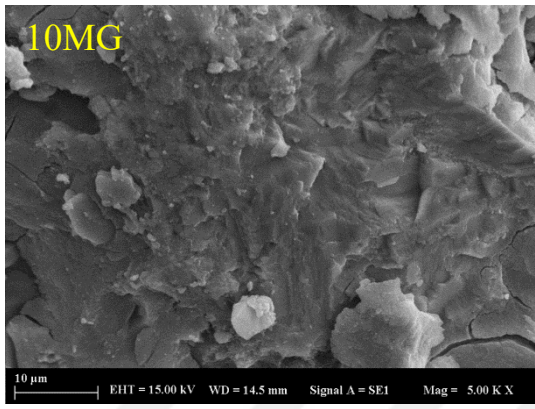
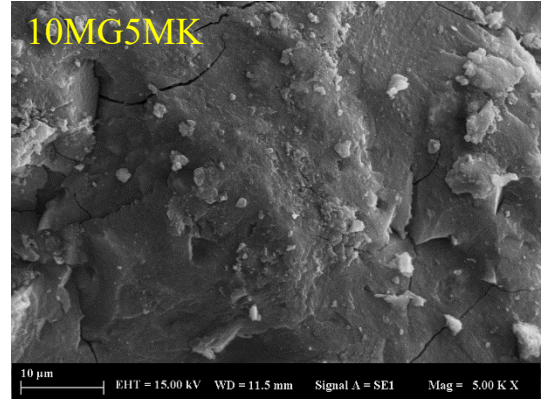
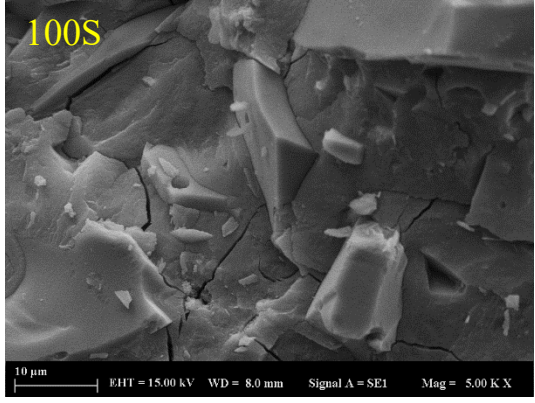


Şekil 4. 6 Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin TG-DTG eğrileri

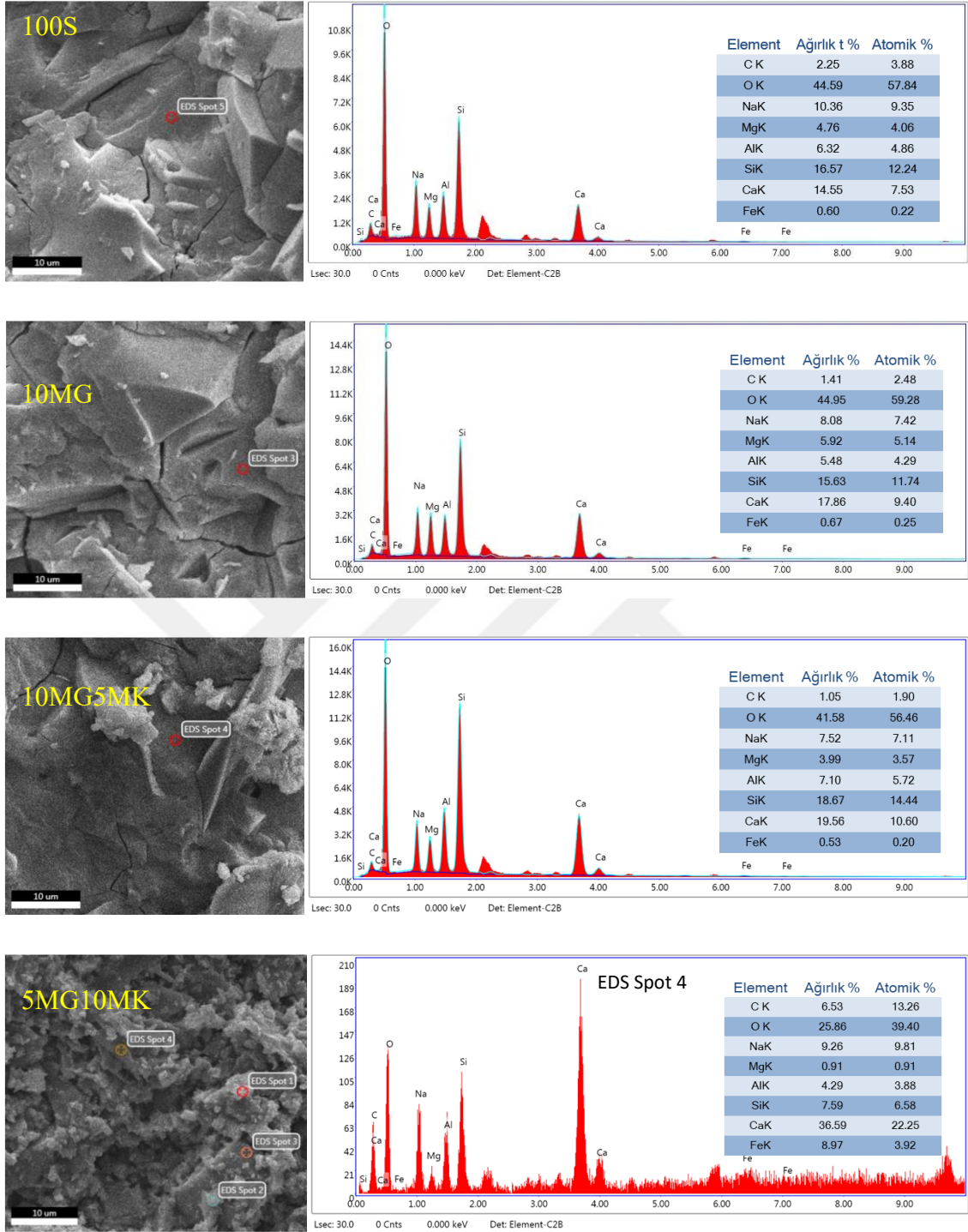
4.1.4 SEM-EDS İncelemeleri

Bu bölümde 56 günlük pasta numunelerinden çıkarılan parçacıklar üzerinde gerçekleştirilen SEM-EDS incelemeleri aşağıda verilmiştir (Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10). Bu bölüme kadar açıklanan XRD, FTIR ve TG-DTG analizlerine göre 5MG10MK’da zayıf, 10MG ve 10MG5MK serilerinde ise 100S referansına göre daha güçlü bir yapı oluşmuş olması beklenmektedir.

Şekil 4.7’de numunelerin karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan SEM görüntüleri verilmiştir. 100S referans serisinde C-S-H ve kalsit hidratasyon ürünleri ve hidrate olmamış cüruf parçacıkları görülmektedir. Aynı zamanda 10MG5MK ve 10MG serilerinde homojen bir bağlayıcı yapının olduğu söylenebilir. 10MG5MK serisinde 10MG serisine nazaran daha fazla mikro çatlaklar görülmektedir. Hidrotalsit daha yüksek mukavemet ile daha az gözenekli bir yapı oluşturmaya yardımcı olur. Bununla birlikte, fazla hidrotalsit matriste mukavemet ve dayanıklılık için zararlı olabilecek çatlaklara neden olacaktır [91]. 5MG10MK serisinde oldukça boşluklu bir yapı görülmekte ve hidrate olmamış cüruf parçalarından dolayı herhangi bir bağlayıcı faz oluşmadığına dair bir görüntü elde edilmiştir. Tüm ortamda kür edilen serilerin EDS analizleri Şekil 4.8’de verilmiştir.



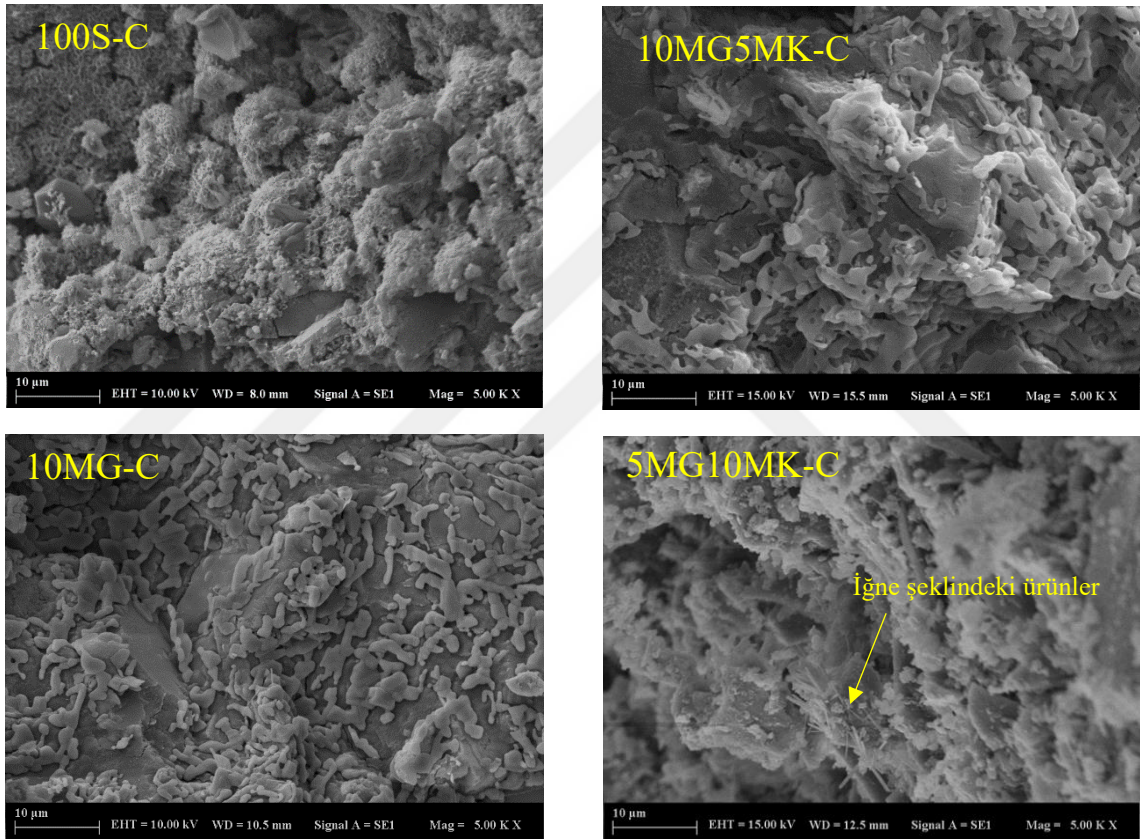
Şekil 4. 7 Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin SEM görüntüleri



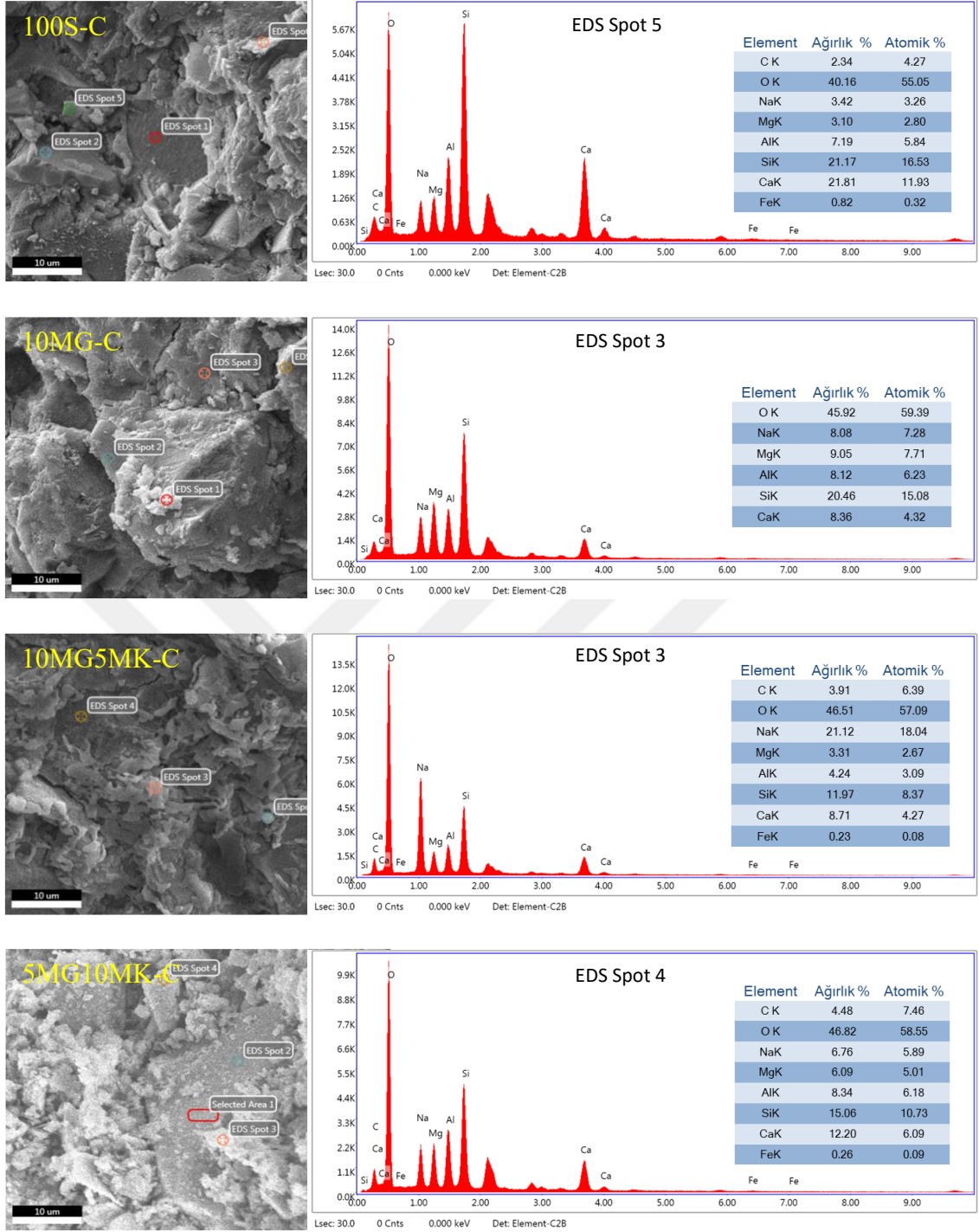
Şekil 4. 8 Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin EDS verileri

Şekil 4.9’da 56 gün boyunca karbonatlaşmaya maruz bırakılan numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. 100S-C referans serisinde karbonatlı ürünlerin oluşumu SEM görüntüleriyle desteklenmektedir. 10MG5MK-C ve 10MG-C serileri dikkate alındığında, SEM görüntülerinde, hızlandırılmış karbonatlaşma sonucu bozulan yapı oldukça

belirgindir. Oluşan topak şeklindeki yapının, bozulan C-S-H'nin magnezyum ve karbonat bileşenli yapılara dönüştüğü sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir. Ayrıca 5MG10MK-C serisi karbonatlaşmadan sonra da hidrate olmamış fazlarını ve yüksek boşluklu yapısını korumaktadır. 5MG10MK serisinde diğer serilerden farklı olarak iğne şeklinde, magnezyum silikat hidrat (M-S-H) veya C-S-H olduğu düşünülen ürünler oluşmuştur [92]. Bu ürünlerin oluşumu karışıma, karbonatlaşmadan sonra dayanım kazandırabileceği düşünülmektedir. Tüm hızlandırılmış karbonatlaşmaya tabi tutulan serilerin EDS analizleri şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4. 9 Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin SEM görüntüleri



Şekil 4. 10 Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin EDS verileri

4.2 Basınç Dayanımı Gelişimi

Sodyum karbonatla aktive edilen AAS karışımlarının basınç dayanımları gelişimi ve karbonatlaşmaya maruz bırakılan serilen 56. gün basınç dayanımı sonuçları Tablo 4.3'te verilmiştir. Üretilen bu yeni bağlayıcı sistemlerin geleneksel Portland çimentosuna göre performansını karşılaştırmak adına, bir referans OPC serisi üreterek dayanım gelişimi

ayrıca tahkik edilmiştir. Şekil 4.11’de görüldüğü üzere dayanım gelişimi 3., 7., 28. ve 56. günlerde belirlenmiştir. Bu çalışmada düşük oranlarda MgO ve MK’nın AAS sistemlerine dahil edilmesiyle, NC ile aktive edilen cüruf esaslı sistemlerin basınç dayanımı ve durabilite özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktaydı. Elde edilen basınç dayanımı sonuçları erken yaş ve ileri yaşlar olmak üzere gözlemlendiğinde, bu hipotezi 3. gün basınç dayanımları arasında 10MG5MK serisinin 52,1 MPa ile gerçekleştirdiği görülmektedir. Bu seriyi 10MG serisi 47,9 MPa ile takip ederek OPC ve cürufun tek başına kullanıldığı 100S serisinden daha yüksek dayanım göstermektedir (Şekil 4.11).

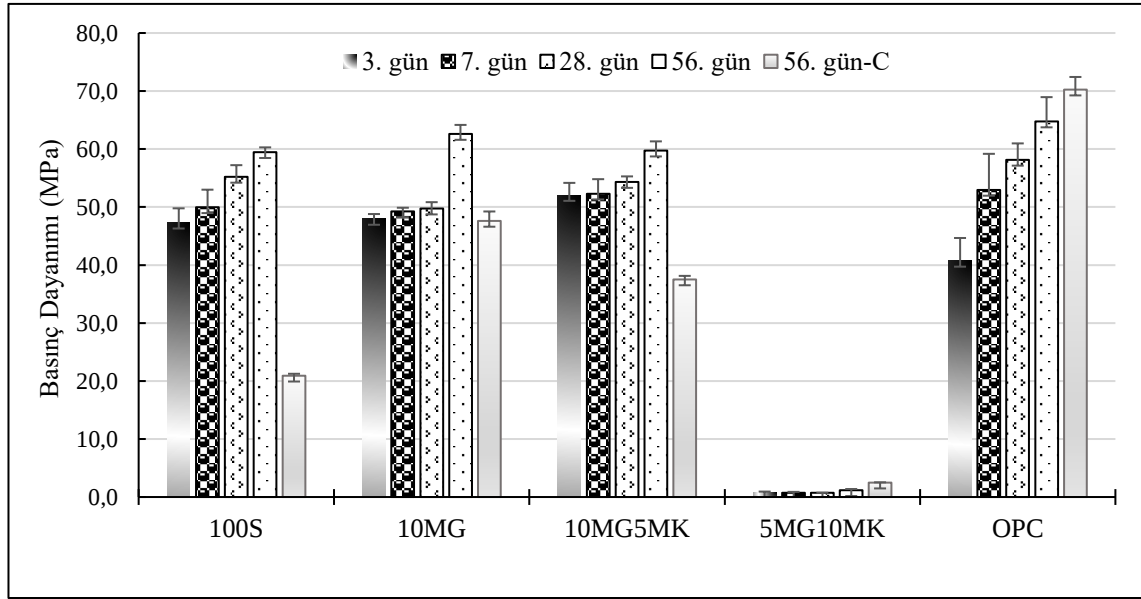
İlerleyen yaşlarda AAS sistemleri arasında 56 günlük numunelerde en yüksek dayanıma ulaşan seri 62,6 MPa ile 10MG serisidir. Bu seriyi müteakip, 10MG5MK, 100S ve 5MG10MK karışımları sırasıyla 59,7, 59,5 ve 1,2 MPa değerleri ile sıralanmaktadırlar. Yapılan içyapı analizleri ve SEM görüntüleri sonucu hidrate olmamış bir yapıya sahip olduğu görülen 5MG10MK serisinin basınç dayanımları bu analizlerle uyumlu olarak beklenen düşük değerleri sağlamıştır.

AAS sistemleri hakkında yapılan geçmiş çalışmalarda, MgO ve MK’nın birlikte kullanımı araştırılmamıştır. Ancak MG-cüruf ve MK-cüruf sistemleri farklı aktivatörlerle aktifleştirilerek araştırılmıştır.

MK, AAM’de üzerinde en çok çalışılan alüminosilikat kaynaklarından biridir. MK hakkında yapılan geçmiş çalışmalarda genel olarak NH ve NS aktivatörleri kullanılmıştır [18, 71, 74]. Bu çalışmalardan, çözünmüş Al^{3+} ve Na^+ katkılarıyla Al veya Na açısından zengin fazlar ve C-S-H jelinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Cüruf sistemlerine düşük miktarda MK ilavesi, erken yaş mukavemetini artırmaktadır ve işlenebilirlik açısından iyileşmelere yol açmaktadır. Ancak, belirli bir sınır değerden sonra, artan MK içeriği, eklenen MK’nın tamamlanmamış reaksiyonu nedeniyle daha sonraki yaşlarda basınç dayanımını düşürdüğü görülmüştür [18, 71, 74]. Bu durum, 1,2 MPa’ı geçemeyen 5MG10MK serisine yeterli bir açıklama olmasa da, yapılan XRD, FTIR, TG-DTG ve SEM-EDS analizleriyle beraber düşük dayanım sonuçları desteklenmektedir. Öte yandan 5MG10MK küp numunelerinin dış görünüşlerinde 7. günden sonra çiçeklenme olduğu görülmüştür (Şekil 4.12). Longi vd. geopolimer bağlayıcıların çiçeklenme oluşumunun, geopolimer çimentoların kimyasal ve fiziksel özelliklerine, özellikle serbest alkalilerin miktarı, yoğunluk, gözeneklilik ve su emme kapasitesine bağlı olduğunu ifade etmişlerdir [93].

Tablo 4. 3 Basınç dayanım sonuçları (MPa)

Seriler	3. gün	7. gün	28. gün	56. gün	56. gün-C
100S	47,3	50,0	55,2	59,5	20,9
10MG	47,9	49,2	49,7	62,6	47,6
10MG5MK	52,1	52,3	54,3	59,7	37,5
5MG10MK	0,9	0,7	0,7	1,2	2,5
OPC	40,7	53,0	58,1	64,7	70,2



Şekil 4. 11 Harç numunelerin basınç dayanımları



Şekil 4. 12 5MG10MK serisinde çiçeklenme

Hızlandırılmış karbonatlaşmaya maruz bırakılan 56 günlük küplerin basınç dayanımı ortamda bekletilen serilerle karşılaştırıldığında, içyapı analizlerinden de anlaşıldığı üzere bozulan hidrotalsit ve C-S-H yapılarından dolayı daha düşük dayanımlar görülmektedir. 10MG-C serisi XRD analizinde, hidrotalsit ürünlerinin bozulması sonucu dolomit

(MgCa(CO₃)₂) ürünlerine dönüştüğü tespit edilmişti (Şekil 4.1-4.2). Ayrıca 10MG5MK-C serisinde C-S-H'nin dekalsifikasyonu sonucunda diopsit (CaMg(Si₂O₆)) ürünleri gözlemlenmişti. Karbonatlaşmadan sonra yüksek dayanım açısından 10MG-C, 10MG5MK-C, 100S-C ve 5MG10MK-C serileri 47,6, 37,5, 20,9 ve 2,5 MPa şeklindedir. En yüksek dayanıma sahip karışımların, dolomit gibi karbonatlı fazların varlığından dolayı 100S-C AAS serisine göre daha fazla dayanıma sahip oldukarı gözlemlenmektedir.

Reaktif MgO'nun AAS sistemleri için alternatif bir aktivatör olarak kullanılabileceği bildirilmiştir [94]. Reaktif MgO, hidrotalsit benzeri fazların oluşumunu artırarak bu sistemlerde daha yüksek mukavemete ve daha düşük büzölmeye katkıda bulunur [91, 94, 95]. Reaksiyonun başlangıcında reaktif MgO suda çözünür ve Si-O-Si ve Al-O-Si bağlarının kırılmasına neden olan alkali bir ortam sağlar. Kırık Si-O ve Al-O bağları, hidrotalsit oluşturmak üzere Mg²⁺ iyonu ile reaksiyona girer [91]. Sisteme MgO'nun dahil edilmesi karbonat iyonlarının tüketimini hızlandırır, böylece ortamın pH seviyesini artırarak cürufun çözünmesini iyileştirebilir [96-98]. Yapılan geçmiş çalışmalarda %3 ve %10 MgO ilavesiyle, NC ile aktive edilen cüruf esaslı sistemlerin hem ortamda kür edilen hem de karbonatlaşmaya maruz bırakılan numunelerde basınç dayanımı artışına yol açtığı belirtilmiştir [67].

Bu çalışmada 56 günlük karbonatlaşmadan sonra, 10MG serisi %24, 10MG5MK serisi %37 ve 100S serisi %65 oranlarında dayanım kaybetmektedirler. Karbonatlaşmadan sonra oluşan dayanım kaybı açısından 10MG ve 10MG5MK serilerinin 100S AAS referansına göre daha iyi performans sağladıkları söylenebilmektedir.

Elde edilen bu sonuçlara göre %10 MG'nin hem tek başına hem de %5 MK ilavesiyle beraber AAS sistemlerinde cürufuyla yer değiştirmeleri sonucunda basınç dayanımını iyileştirdiği ve aynı zamanda karbonatlaşma direncini referans seriye göre artırdığı ifade edilebilir.

4.3 Karbonatlaşma Derinliği

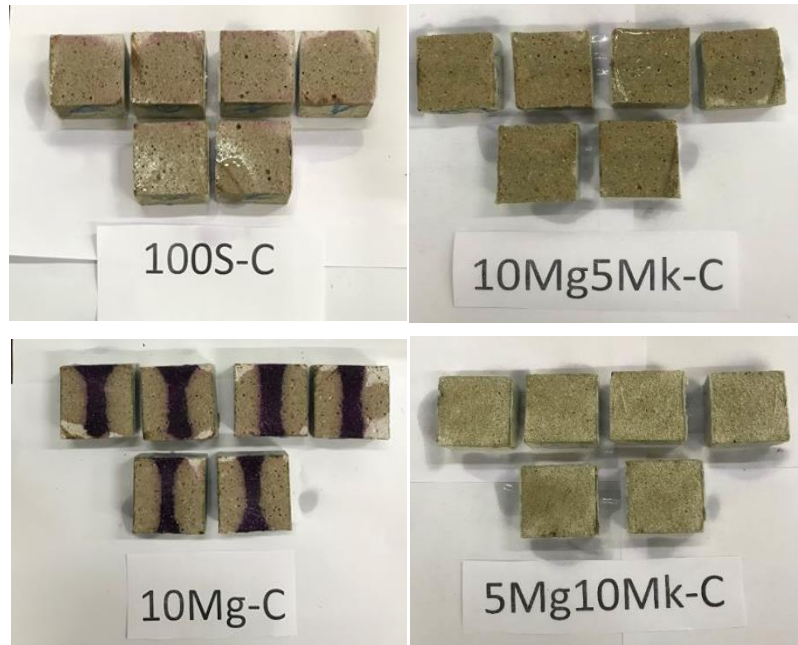
Hızlandırılmış karbonatlaşmaya maruz bırakılan numunelerin karbonatlaşma derinliklerini belirlemek için 56. günün sonunda ortadan ikiye bölünerek, fenolftalein çözeltisi püskürtölmüştür. Pembe rengine dönuşen alanlar karbonatlaşmamış bölgeleri ifade etmektedir (Şekil 4.13). 10MG-C serisi hariç tüm seriler %100 karbonatlaşmış bir yüzey sergilemişlerdir. Şekil 4.13'de görölen 10MG-C serisinin 18,63 mm karbonatlaşma

derinliği, diğer tđm serilerden CO₂ etkisine karşı daha fazla dirençli olduğuna dair bir gđstergedir. Ayrıca elde edilen bu gđrđntđ basınç dayanımı ve içyapı analizleriyle uyumludur.

Karbonatlaşma, karbonik asit (gaz halindeki CO₂'nin çözđnmesi nedeniyle boşluk suyunda oluşun asit) ile gözenek suyunda bulunan Ca²⁺ iyonları arasındaki reaksiyonun sonucudur [84,99]. AAM'de karbonatlaşma iki aşamadan oluşur [100]:

- 1) Gözenek suyunun karbonatlaşması sonucunda pH'nin düşmesi ve Na açısından zengin karbonatların çökmesi
- 2) Sistemde bulunan Ca açısından zengin fazların ve ikincil ürünlerin dekalsifikasyonu.

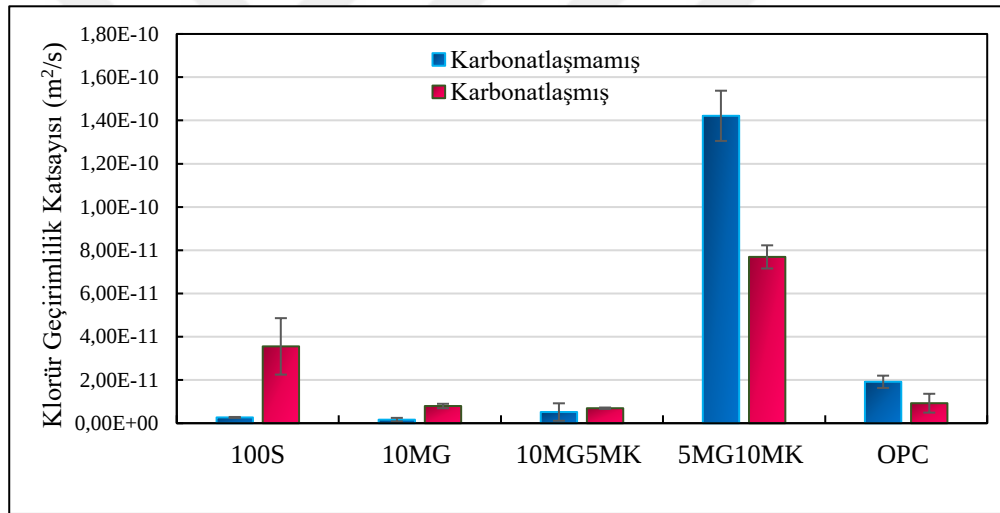
AAM'de OPC de bulunan portlandit fazı bulunmamaktadır. Ayrıca OPC'ye göre daha az reaktif Ca içeriğine sahiptir. Bu durum da C-A-S-H/C-N-A-S-H jellerinin daha hızlı dekalsifikasyonuna ve dolayısıyla daha hızlı bir karbonatlaşma sürecine sebep olur [101,102]. Yapılan mevcut çalışmada, karbonatlaşmadan sonraki basınç dayanımları OPC'ye göre daha düşük olmasına rağmen, AAS sistemlerinde 10MG ve 10MG5MK serileri cđruf esaslı alkali sistemlerinin karbonatlaşma direncini artırdığı gözlemlenmiştir.



şekil 4. 13 Fenolftalein çözeltisi püskürtüldülden sonra karbonatlaşma derinlikleri

4.4 Klorür Geçirirnililiği

Bu alışmada NC ile aktive edilen AAS sistemlerine MG ve MK birlikte ikamesi yapılarak mekanik ve durabilite özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda tüm karbonatlaşmış ve karbonatlaşmamış 56 günlük serilerde klorür geirirnililiği testi gerçekleştirilmiştir. NT BUILD 492 standardına [63] göre yapılan deneyin sonuçları şekil 4.14’de verilmiştir. Nem kabininde bekletilen serilerde en az klorür etkisine maruz kalan karışımlar sırasıyla 10MG, 100S, 10MG5MK, OPC ve 5MG10MK’dir ve ortalama klorür geirirnililik katsayıları ($D_{nssm,ort}$, m^2/s) Tablo 4.4’de verilmiştir. CO_2 ’ye maruz bırakılan numunelerde ise daha az karbonatlaşmış sıralamasına göre serilerin eğilimi, 10MG5MK, 10MG, OPC, 100S ve 5MG10MK şeklindeyir. Elde edilen sonuçların basınç dayanımı ve içyapı analizleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.



şekil 4. 14 56 günlük harç numunelerinin klorür geirirnililik katsayıları

Tablo 4. 4 Klorür geirirnililik katsayıları değerleri

Seriler	$D_{nssm,ort}$ (m^2/s)	$D_{nssm,ort} \cdot C$ (m^2/s)
100S	$2,68 \times 10^{-12}$	$35,53 \times 10^{-12}$
10MG	$1,64 \times 10^{-12}$	$7,95 \times 10^{-12}$
10MG5MK	$5,18 \times 10^{-12}$	$6,93 \times 10^{-12}$
5MG10MK	142×10^{-12}	$76,9 \times 10^{-12}$
OPC	$19,2 \times 10^{-12}$	$9,26 \times 10^{-12}$

Klorür geçirirliiliği deneyi için hazırlanan 50 mm boyundaki silindir dilimler test sonunda yarma cihazında ortadan bölünerek gümüş nitrat (AgNO_3) zltisi pskrtlmştr. Klorür etkisinde kalan alanlar beyaz renge dönüşerek belirgenleşmiştir. Yedi farklı noktadan alınan ölçümlerin ortalamasıyla şekil 4.15 ve şekil 4.16’da grlen penetrasyon derinlikleri (X_d) belirlenmiştir. Her iki şekilden de anlaşılacağı üzere penetrasyon derinliği sırasıyla 10MG, 100S, 10MG5MK, 5MG10MK ve OPC serilerinde giderek artmaktadır. Ayrıca şekil 4.15’te 5MK10MG serisinde gözlemlenen boşluklu yapı, SEM sonuçlarını destekleyerek en yüksek klorür geçirirliilik katsayısını onaylamaktadır. Karbonatlaşmaya maruz bırakılan serilerde ise penetrasyon derinlikleri açısından sıralaması, düşükten yükseğe 10MG-C, 100S-C, 5MG10MK-C, 10MG5MK-C ve OPC-C şeklindedir.

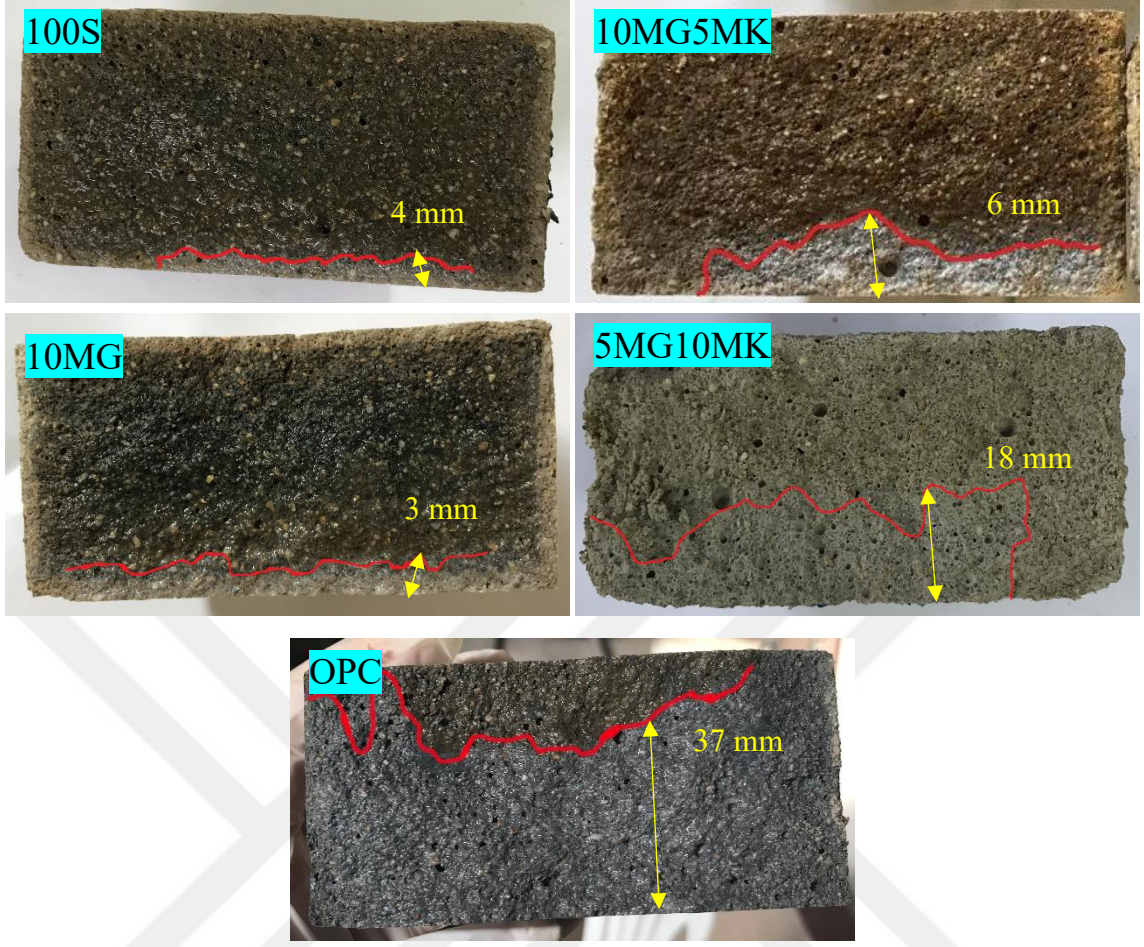
Klorür geçirirliiliğinin araştırılması, donatı çeliğinin korozyon riskinin yüksek olması nedeniyle özellikle betonarme yapıların dayanıklılığı açısından oldukça önem arz etmektedir. Bu nedenle, AAS sistemlerinin klorür geçirirliiliğini geleneksel imento bazlı sistemlerle karşılaştırmak gerekmektedir. Maes vd. cürufun OPC ile %50, %70 ve %85 oranlarında yer değiştirilerek cüruf/OPC bazlı sistemlerin klorür geçirirliiliğini araştırmışlardır. Bu çalışmada, %50 ve %70 cüruf içeren harçların klorür geçirirliilik katsayılarının OPC esaslı harçlara göre %32 ve %57 oranlarında azaldığı tespit edilmiştir [103]. Başka bir çalışma, alkali ile aktifleştirilmiş uçucu kül/cüruf esaslı harçların klorür geçirirliilik direnci üzerindeki, sisteme dahil edilen MgO, katmanlı çift hidroksit (LDH) ve kalsine katmanlı çift hidroksitin (CLDH) etkilerini araştırmıştır. Bu çalışmada da benzer şekilde, AAM’lerin klorür penetrasyonuna karşı direnci, OPC tabanlı sistemlere göre daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda, artan MgO, LDH ve CLDH içeriğinin klorür geçirirliiliğine karşı direnci artırdığı görülmüştür [104]. Mevcut alışmamızda ise %10 MG ve %10MG + %5MK’nın AAS sistemlerine ikameleri sonucunda, OPC harçlarına nazaran oldukça daha düşük klorür geçirirliilik katsayıları elde edilmiştir (Tablo 4.4). Bu durum, hidrotalsit gibi fazların oluşumu ve AAS bağlayıcılarının OPC’den daha iyi bir Cl^- adsorpsiyonu kapasitesine sahip olmasıyla açıklanabilmektedir [105]. 10MG5MK serisinin klorür etkisine karşı olan yüksek direnci, ana bağlayıcı matrisini oluşturan hidrotalsit ve C-(A)-S-H fazının Cl^- iyonlarını adsorbe edebilmesi [106] ve aynı zamanda sisteme dahil edilen düşük miktardaki MK’nın klorür iyonları bağlayıcısı olarak çalışmasının sonucu olduğu düşünülmektedir. Ancak belirli

oranlardan fazla MK içeriği, sistemdeki serbest Al'yi artırdığından dolayı hem basınç dayanımı hem de klorür etkisine karşı olumsuz etkilere sebep olmaktadır.

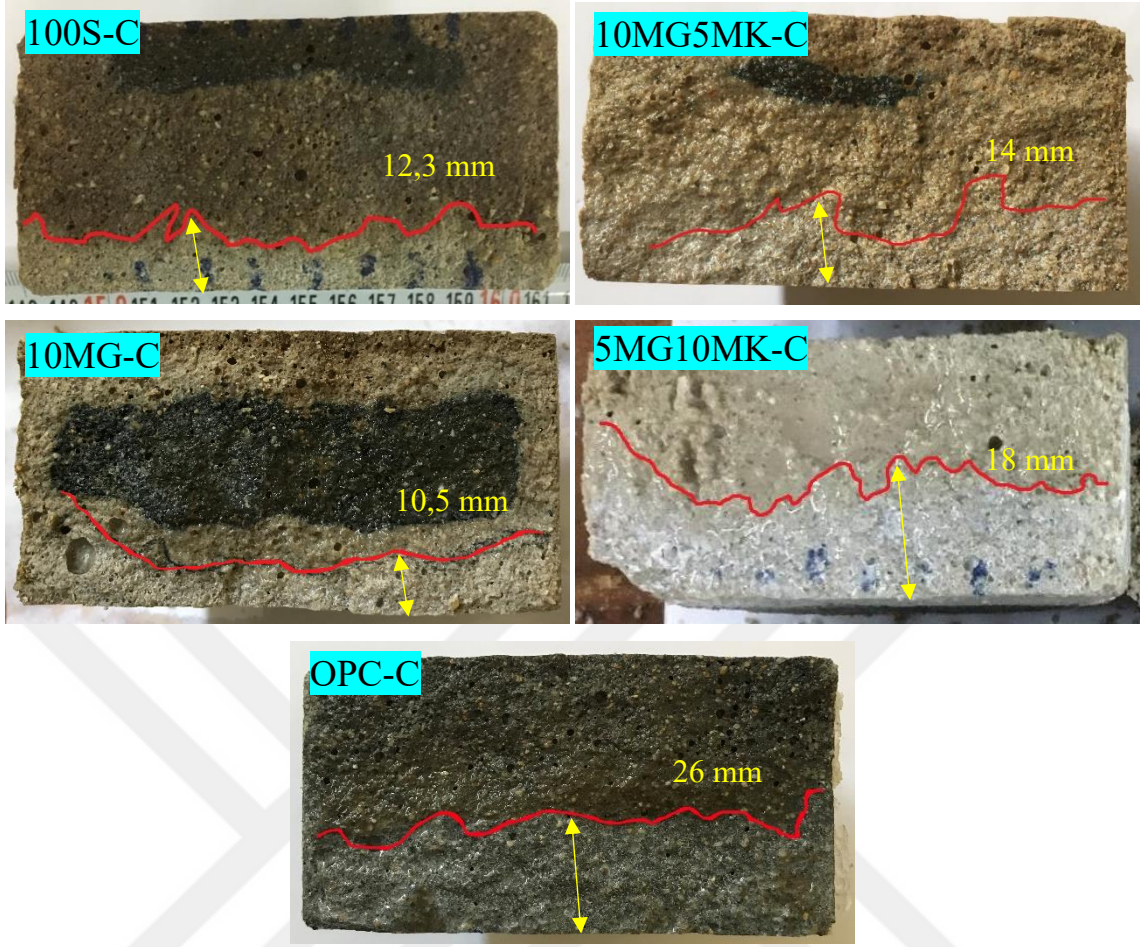
Geopolimerlerin mekanik ve durabilite özelliklerini geliştirmek için yapılan bazı çalışmalarda nanoparçacık katkıları kullanılmıştır. SiO₂ ve nano CaCO₃ parçacıkları kullanılan bir çalışmada klorür geçirimsizliği deney sonuçlarına göre, nanoparçacıklar klorür geçirimsizliğini 60°C sıcaklıkta kür edilen numunelerde %58, 75°C sıcaklıkta kür edilen numunelerde %75 ve 90°C sıcaklıkta kür edilen numunelerde %50'ye varan oranlarda düşürmüştür [107]. Nanoparçacık üretiminde, malzemeye mekanik ve/veya kimyasal bir takım işlemler uygulayarak nano boyuta indirilir veya atomik veya moleküler seviyedeki malzemelere kimyasal bazı işlemler uygulanarak, büyütme ve parçacık oluşturma işlemi gerçekleştirilir. Her iki yöntem de kimyasal işlemler gerektirdiğinden ve ayrıca maliyet açısından büyük orandaki üretimlerini zorlaştırdığından dolayı betonda nanoparçacık kullanımını kısıtlamaktadır.

AAS sistemleri, aynı koşullar altında UK esaslı AAM'den daha iyi anti-klorür penetrasyonuna sahiptirler [108]. Dolayısıyla AAS'lerdeki ana fazları oluşturan hidrotalsit ve C-S-H jellerine katkı sağlayarak, klorür direnci yüksek bağlayıcılar elde etmek mümkün olacaktır. Önceki çalışmalarda, NC ile aktive olan cüruf pastalarına dahil edilen CLDH'nin serbest suyu tükettiğini ve esas bağlayıcı faz içinde yeni ve dayanımı yüksek fazların oluşumunu sağlayarak adeta tohumlama işlemi gerçekleştirdiğini; bunun sonucunda, cürufun reaksiyon derecesini artırdığını ifade etmişlerdir [109]. Sodyum silikat ile aktive edilen pastalara göre daha düşük klorür bağlama kapasitesine sahip olan sodyum karbonat ile aktive edilen cüruf pastalarında, sadece %5 CLDH ilavesiyle klorür bağlama açısından %120 ye kadar bir iyileştirme söz konusudur [110]. Ancak CLDH malzemelerinin kalsinasyon ve ısı işlemlerden geçmesi, üretim ve zaman açısından bir dezavantajdır.

Tüm bu sebeplerden ve elde edilen sonuçlardan ötürü, NC ile aktive edilen cüruf esaslı sistemlerin karbonatlaşmadan önce ve sonra, klorür penetrasyonuna karşı direncini artırmanın en etkili yolunun %10 MG ve %5 MK'nın birlikte ikamesi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4. 15 Karbonatlaşmaya maruz bırakılmayan serilerin klorür penetrasyon derinlikleri



Şekil 4. 16 Karbonatlaşmaya maruz kalan serilerin klorür penetrasyon derinlikleri

5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Magnezyum oksit ve metakaolin (MK) ikameli sodyum karbonat (NC) ile aktive edilen cüruf esaslı bağlayıcıların mekanik ve durabilite özelliklerini araştırma kapsamında dört farklı AAS pasta ve harç numuneleri üretilmiştir. Bu karışımlar arasında %10 MG ve %10 MG + %5 MK ikameleri yapılan serilerin hem karbonatlaşmadan önce hem de sonrasında cürufun tek başına kullanıldığı AAS serisi ve OPC referans serisinden daha yüksek basınç dayanımı, karbonatlaşma ve klorür geçirimsizlik direnci gösterdikleri sonuçları elde edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen diğer sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- MG ve MK'nın katkı malzemesi olarak NC ile aktive edilen cüruf esaslı sistemlerde birlikte kullanımının, erken yaş dayanımını artırdığı tespit edilmiştir.
- MG ve MK'nın birlikte kullanımında MK oranının maksimum %5'te tutulması gerektiği ve bu sınırın üzerinde kullanıldığında, oldukça yüksek dayanım kaybına sebep olduğu sonucuna varılmıştır.
- NC ile aktive edilen cüruf sistemlerinde, yapılan %10 MG ve %10MG artı %5 MK ikameleri bu bağlayıcıların karbonatlaşma direncini artırdığı ve klorür geçirimsizliğini düşürdüğü görülmüştür.
- Yapılan içyapı analizleri sonucunda karbonatlaşmaya maruz bırakılan AAS serileri arasında, hidrotalsitin karbonatlaşması sonucu dolomit ürünlerine dönüştüğü tespit edilen 10MG serisi 47,6 MPa ile en yüksek basınç dayanımını sağlamıştır.
- XRD analizi sonuçlarına göre daha amorf bir yapıya sahip olduğu görülen 5MG10MK serisinin, hem karbonatlaşmadan önce hem de karbonatlaşmadan sonra en düşük dayanıma sahip olduğu görülmüştür.
- SEM analizinde, 5MG10MK serisinde herhangi bir bağlayıcı fazın oluşmadığı ve reaksiyona girmemiş hammaddelerden oluşan boşluklu bir yapı görüntüsü elde edilmiştir.
- Fenolftalein çözeltisiyle karbonatlaşma derinlikleri belirlenen karışımların 56 gün sonunda, 10MG serisi hariç tamamen karbonatlaştıkları gözlemlenmiştir.

- Klorür geçirimsizlik deneyi yapılan 100S, 10MG ve 10MG5MK serileri sırasıyla %86,04, %91,46 ve %73,02 oranlarıyla OPC ($19,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) harçlarına nazaran daha yüksek klorür geçirimsizliği direnci göstermektedirler.
- 56 gün boyunca %10 CO₂ konsantrasyonlu karbonatlaşma kabinde bekletilen karışımlarda, 10MG ve 10MG5MK serilerinin sırasıyla %14,15 ve %25,16 oranlarıyla OPC harçlarından daha yüksek klorür geçirimsizlik katsayılarına ulaştıkları ve dolayısıyla referans serisine göre klorür geçirimsizliğine karşı dirençlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Karbonatlaşma etkisinden sonra cürufun tek başına kullanıldığı 100S serisinin klorür geçirimsizliğinin arttığı ve bu durumun %10 MG ve %5 MK birlikte kullanımı sonucunda %80,41 oranında iyileştirilebildiği tespit edilmiştir.

Tüm bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, %10 MG ve %10 MG + %5 MK içeriğine sahip serilerin birbirleriyle kıyaslanabilir derecede NC ile aktive edilmiş cüruf sistemlerinin klorür geçirimsizliğine ve karbonatlaşmaya karşı direnci artırdıkları ve bu sistemlerin dayanım ve durabilite özelliklerini iyileştirdikleri söylenebilir. Ancak bu malzemelerin oranları düşük miktardaki farklılıklarla olumsuz etkilere yol açabilir. Artan MK içeriği sistemde serbest alüminyum iyonlarının varlığına sebep olarak dayanımı düşürmektedir. Bu çalışmanın, oluşan bu olumsuz etkilere sebep olan parametreleri daha net bir şekilde açıklamak adına yapılacak olan çalışmalara ışık tutacağı ve ayrıca elde edilen yüksek dayanımlı karışımların daha sonraki klorür geçirimsizliği ve karbonatlaşma direnci araştırmalarına öncü olacağı düşünülmektedir.

- [1] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to 'low-CO₂' cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.01.021.
- [2] E. Worrell, L. Price, N. Martin, C. Hendriks, and L. O. Meida, "Carbon dioxide emissions from the global cement industry," *Annu. Rev. Energy Environ.*, vol. 26, 2001, doi: 10.1146/annurev.energy.26.1.303.
- [3] P. K. Mehta, P. J. Monteiro, "Concrete: Microstructure, properties and materials," 2017
- [4] M. B. Ali, R. Saidur, and M. S. Hossain, "A review on emission analysis in cement industries," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 5, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2011.02.014.
- [5] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, "Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM," *Springer*, vol. 13, 2014.
- [6] M. Sambucci, A. Sibai, and M. Valente, "Recent advances in geopolymer technology. A potential eco-friendly solution in the construction materials industry: A review," *Journal of Composites Science*, vol. 5, no. 4, 2021, doi: 10.3390/jcs5040109.
- [7] A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes: A cement for the future," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, 1999, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00243-9.
- [8] S. Aydın, "Alkalilerle aktive edilmiş yüksek fırın cürufu bağlayıcılı lifli kompozit geliştirilmesi," Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2010.
- [9] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 7, 2008, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.03.019.
- [10] C. Shi, "An investigation on the activation of granulated phosphorus slag," M.Sc. Thesis, Nanjing Institute of Technology, Nanjing, Peoples Republic of China, 1987.
- [11] X.C Pu, C.C Gan, S.D Wang and C.H Yang, "Summary reports of research on alkali-activated slag," *Cement and Concrete*, vol. 1–6, Chongqing Institute of architecture and engineering, Chongqing, 1988.
- [12] L. K. Turner and F. G. Collins, "Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 43, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023.
- [13] C. Shi, P. V Krivenko, and D. Roy, *Alkali-Activated Cements and Concretes*. 2006.
- [14] R. Vinai and M. Soutsos, "Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders," *Cem. Concr. Res.*, vol. 116, 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.11.008.
- [15] A. Marcu, W. Stoefs, D. Belis , K. Tuokko, Sectoral Case Study – Soda Ash: Climate for Sustainable Growth. CEPS Centre for European Policy Studies; Brussels, 2015.

- [16] T. Luukkonen, Z. Abdollahnejad, J. Yliniemi, P. Kinnunen, and M. Illikainen, "One-part alkali-activated materials: A review," *Cement and Concrete Research*, vol. 103. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.10.001.
- [17] A. Fernández-Jiménez, J. G. Palomo, and F. Puertas, "Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, 1999, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00154-4.
- [18] S. D. Wang, K. L. Scrivener, and P. L. Pratt, "Factors affecting the strength of alkali-activated slag," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 6, 1994, doi: 10.1016/0008-8846(94)90026-4.
- [19] A. O. Purdon, "The action of alkalis on blast furnace slag," *J. Soc. Chem. Ind.*, vol. 59, 1940.
- [20] V. D. Gluchovskij, *Gruntosilikaty*. Gosstroizdat Kiev, Patent USSR 245 627 (1967), Patent USSR 449894 (Patent application 1958, granted 1974) (1959).
- [21] Glukhovskiy V.D. *Soil silicates*. Kiev, USSR: Gostroiizdat Publish; 1959.
- [22] J. Davidovits, "Synthesis of new high temperature geopolymers for reinforced plastics/composites." *SPE PACTEC 79 Society of Plastic Engineers*, Brookfield Center; 1979. p. 151–4.
- [23] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 7. 2008, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015.
- [24] C. Li, H. Sun, and L. Li, "A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 9. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.03.020.
- [25] J. Davidovits, "Properties of Geopolymer Cements," *First Int. Conf. Alkaline Cem. Concr.*, Kiev, Ukraine, 1, 1994, pp. 131–149.
- [26] B. Akturk, *Influence of potential modifiers on sodium carbonate activated slag: early age characterization, microstructural evolution and performance*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2019.
- [27] J. Davidovits, "Geopolymer chemistry & applications. 3-rd edition," in J. Davidovits.-Saint-Quentin, France, 2008.
- [28] A. Buchwald, "What are geopolymers? Current state of research and technology, the opportunities they offer, and their significance for the precast industry," *Betonw. und Fert.*, vol. 72, no. 7, 2006.
- [29] M. F. Nuruddin, A. B. Malkawi, A. Fauzi, B. S. Mohammed, and H. M. Almattarneh, "Evolution of geopolymer binders: A review," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 133, no. 1, doi: 10.1088/1757-899X/133/1/012052.
- [30] K. De Weerd, "Geopolymers—state of the art: FA 1 Environmentally friendly concrete: SP 1.1 Low carbon-footprint binder systems," 2011.
- [31] J. Davidovits, "Geopolymer chemistry and applications," *Calcium based geopolymer*, Saint Quentin, France: Geopolymer Institute, 3rd edition, pp. 201–244, 2011.
- [32] J. Davidovits, "Chemistry of geopolymeric systems, terminology," in *Geopolymer*, Geopolymer International Conference, vol. 99, 1999, pp. 9–39.
- [33] D. Khale and R. Chaudhary, "Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 3, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0401-4.
- [34] V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, and C. Thaumaturgo, "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica:

- Sodium polysialate polymers,” *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 2, no. 4, 2000, doi: 10.1016/S1466-6049(00)00041-6.
- [35] Ş. Bingöl. “Alkaliler ile aktive edilmiş yüksek fırın cürufu geopolimer harçların mekanik ve durabilite özelliklerinin araştırılması,” Doktora tezi, Nisan 2018.
- [36] G. Glukhovsky, V. Rostovskaja, G. Rumyna, “High strength slag alkaline cements,” *Proc. seventh Int. Congr. Chem. Cem.*, vol. 3, no. 1, 1980.
- [37] F. Rao and Q. Liu, “Geopolymerization and its potential application in mine tailings consolidation: A review,” *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 36, no. 6, 2015, doi: 10.1080/08827508.2015.1055625.
- [38] J. L. Provis, P. Duxson, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, “Modeling the formation of geopolymers,” 2006. The University of Melbourne, Melbourne.
- [39] P. Duxson and J. L. Provis, “Designing precursors for geopolymer cements,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 12, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x.
- [40] C. Bilim, Yüksek fırın cürufu katkısının çimento tabanlı malzemelerde kullanılabilirliği. s.l.:Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 224 s, 2006.
- [41] E. H. Oelkers, J. Schott, and J. L. Devidal, “The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, no. 9, 1994, doi: 10.1016/0016-7037(94)90281-X.
- [42] S. D. Wang and K. L. Scrivener, “Hydration products of alkali activated slag cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 3, 1995, doi: 10.1016/0008-8846(95)00045-E.
- [43] S. A. Bernal, “Advances in near-neutral salts activation of blast furnace slags,” *RILEM Tech. Lett.*, vol. 1, 2016, doi: 10.21809/rilemtechlett.v1.8.
- [44] S. A. Bernal et al., “MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 57, 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.12.003.
- [45] F. Winnefeld, M. Ben Haha, G. Le Saout, M. Costoya, S. C. Ko, and B. Lothenbach, “Influence of slag composition on the hydration of alkali-activated slags,” *J. Sustain. Cem. Mater.*, vol. 4, no. 2, 2014, doi: 10.1080/21650373.2014.955550.
- [46] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. S. Dolado, A. Rico, and J. Rodríguez, “A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 12, 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036.
- [47] Glukhovsky, V. D. "Slag-alkali concretes produced from fine-grained aggregate." Kiev: Vishcha Shkolay, 1981.
- [48] Talling, B. (1989). effect of Curing Conditions on Alkali-Activated Slags. Paper presented at the third international conference on fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete, Trondheim, Norway.
- [49] A. Fernandez-Jimenez, I. García-Lodeiro, and A. Palomo, “Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0584-8.
- [50] T. Bakharev, Alkali Activated Slag Concrete : Chemistry, microstructure and durability. Ph.D Thesis, Monash University, Melbourne, 2000.
- [51] J. I. Escalante-García, A. V. Gorokhovsky, G. Mendoza, and A. F. Fuentes, “Effect of geothermal waste on strength and microstructure of alkali-activated slag cement mortars,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 10, 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(03)00133-9.
- [52] C. Shi, “Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 26, no. 12, 1996, doi: 10.1016/S0008-8846(96)00174-3.

- [53] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, I. Sobrados, and J. Sanz, "Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: Influence of the type of alkaline activator," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 8, 2003, doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x.
- [54] T. Bakharev, "Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.06.031.
- [55] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 10, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.03.003.
- [56] O. A. Mohamed, "A review of durability and strength characteristics of alkali-activated slag concrete," *Materials*, vol. 12, no. 8, 2019, doi: 10.3390/ma12081198.
- [57] O. Burciaga-Díaz, "Parameters affecting the properties and microstructure of quicklime (CaO)- Activated slag cement pastes," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 103, 2019, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2019.05.002.
- [58] Moseson AJ. (2011) Design and implementation of alkali activated cement for sustainable development. Ph.D. Thesis, Drexel University.
- [59] A. Fernández-Jiménez and F. Puertas, "Setting of alkali-activated slag cement. Influence of activator nature," *Adv. Cem. Res.*, vol. 13, no. 3, 2001, doi: 10.1680/adcr.2001.13.3.115.
- [60] S. A. Bernal, J. L. Provis, R. J. Myers, R. San Nicolas, and J. S. J. van Deventer, "Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders," *Mater. Struct. Constr.*, vol. 48, no. 3, 2014, doi: 10.1617/s11527-014-0412-6.
- [61] M. Abolfathi, S. Ulukaya, A. B. Kızılkanaat, B. Aktürk "Sodyum Karbonatla Aktive Edilmiş Cüruf Esaslı Sistemlerde Bağlayıcı Türünün ve Isıl Kürün Erken Yaş Dayanımına Etkisi," 7th International Congress on Engineering, Architecture and Design , İstanbul, Turkey, 2021, pp.121-128.
- [62] ASTM C109/C109M-02, "Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars," *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 04. 2005.
- [63] NT Build 492. Nordtest Method, Concrete, Mortar and Cement-based Repair Materials: Chloride Migration Coefficient from Non-steady-state Migration Experiments, 1999.
- [64] K. Gu, F. Jin, A. Al-Tabbaa, B. Shi, and J. Liu, "Mechanical and hydration properties of ground granulated blastfurnace slag pastes activated with MgO-CaO mixtures," *Constr. Build. Mater.*, vol. 69, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.07.032.
- [65] M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, and B. Lothenbach, "Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 3, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.11.016.
- [66] M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, and F. Winnefeld, "Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - Part II: Effect of Al₂O₃," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 1, 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.08.005.
- [67] N. T. Dung, T. J. N. Hooper, and C. Unluer, "Improving the carbonation resistance of Na₂CO₃-activated slag mixes via the use of reactive MgO and nucleation seeding," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 115, 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103832.

- [68] M. Y. Durgun, "Nano silika kullanımının kendiliğinden yerleşen betonların reolojik, mekanik ve içyapı özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması," Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Temmuz, 2017.
- [69] J. He, W. Zheng, W. Bai, T. Hu, J. He, and X. Song, "Effect of reactive MgO on hydration and properties of alkali-activated slag pastes with different activators," *Constr. Build. Mater.*, vol. 271, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121608.
- [70] H. Ye, C. Fu, and G. Yang, "Alkali-activated slag substituted by metakaolin and dolomite at 20 and 50°C," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 105, 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103442.
- [71] S. A. Bernal, R. Mejía De Gutiérrez, and J. L. Provis, "Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends," *Constr. Build. Mater.*, vol. 33, 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.01.017.
- [72] S. A. Bernal, J. L. Provis, V. Rose, and R. Mejía De Gutierrez, "Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, no. 1, 2011, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004.
- [73] B. Akturk, S. Nayak, S. Das, and A. B. Kizilkanat, "Microstructure and Strength Development of Sodium Carbonate-Activated Blast Furnace Slags," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 31, no. 11, 2019, doi: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002944.
- [74] A. Buchwald, H. Hilbig, and C. Kaps, "Alkali-activated metakaolin-slag blends - Performance and structure in dependence of their composition," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0525-6.
- [75] A. F. Abdalqader, F. Jin, and A. Al-Tabbaa, "Development of greener alkali-activated cement: Utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures," *J. Clean. Prod.*, vol. 113, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.12.010.
- [76] M. Dhakal, A. N. Scott, V. Shah, R. P. Dhakal, and D. Clucas, "Development of a MgO-metakaolin binder system," *Constr. Build. Mater.*, vol. 284, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122736.
- [77] Z. Shi, C. Shi, S. Wan, N. Li, and Z. Zhang, "Effect of alkali dosage and silicate modulus on carbonation of alkali-activated slag mortars," *Cem. Concr. Res.*, vol. 113, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.07.005.
- [78] S. A. Bernal, J. L. Provis, D. G. Brice, A. Kilcullen, P. Duxson, and J. S. J. Van Deventer, "Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 10, 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.07.002.
- [79] F. Puertas and M. Torres-Carrasco, "Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 57, 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.12.005.
- [80] M. Sitarz, M. Handke, and W. Mozgawa, "Identification of silicoxygen rings in SiO₂ based on IR spectra," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 56, no. 9, 2000, doi: 10.1016/S1386-1425(00)00241-9.
- [81] M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, E. Galuskin, and I. Galuskina, "The non-ring cations influence on silicoxygen ring vibrations," in *Journal of Molecular Structure*, 2000, vol. 555, no. 1–3, doi: 10.1016/S0022-2860(00)00621-9.
- [82] D. Chakraborty and S. K. Bhatia, "Formation and aggregation of polymorphs in continuous precipitation. 1. Mathematical modeling," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 6, 1996, doi: 10.1021/ie9504011.
- [83] Farmer VC. *The infrared spectra of minerals*. London: Mineralogical Society; 1974.

- [84] M. Nedeljković, B. Ghiassi, S. Melzer, C. Kooij, S. van der Laan, and G. Ye, "CO₂ binding capacity of alkali-activated fly ash and slag pastes," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 16, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.216.
- [85] M. Yousuf, A. Mollah, T. R. Hess, Y. N. Tsai, and D. L. Cocke, "An FTIR and XPS investigations of the effects of carbonation on the solidification/stabilization of cement based systems-Portland type V with zinc," *Cem. Concr. Res.*, vol. 23, no. 4, 1993, doi: 10.1016/0008-8846(93)90031-4.
- [86] B. S. Gebregziabihier, R. Thomas, and S. Peethamparan, "Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 55, 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.09.001.
- [87] M. O. Yusuf, M. A. M. Johari, Z. A. Ahmad, and M. Maslehuddin, "Effects of addition of Al(OH)₃ on the strength of alkaline activated ground blast furnace slag-ultrafine palm oil fuel ash (AAGU) based binder," *Constr. Build. Mater.*, vol. 50, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.09.054.
- [88] S. A. Bernal et al., "Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 53, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.06.007.
- [89] D. R. Johnson and W. A. Robb, "Gaylussite: Thermal Properties by Simultaneous Thermal Analysis," *Am. Mineral.*, vol. 58, no. 1969, 1973.
- [90] N. T. Dung, T. J. N. Hooper, and C. Unluer, "Enhancing the performance of MgO-activated slag-fly ash mixes by accelerated carbonation," *J. CO₂ Util.*, vol. 42, 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101356.
- [91] F. Jin, K. Gu, A. Abdollahzadeh, and A. Al-Tabbaa, "Effects of Different Reactive MgOs on the Hydration of MgO-Activated GGBS Paste," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 27, no. 7, 2015, doi: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001009.
- [92] T. Y. Kim et al., "Carbonation/granulation of mine tailings using a MgO/ground-granule blast-furnace-slag binder," *J. Hazard. Mater.*, vol. 378, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120760.
- [93] M. A. Longhi, E. D. Rodríguez, B. Walkley, Z. Zhang, and A. P. Kirchheim, "Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation," *Compos. Part B Eng.*, vol. 182, 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107671.
- [94] F. Jin, K. Gu, and A. Al-Tabbaa, "Strength and hydration properties of reactive MgO-activated ground granulated blastfurnace slag paste," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 57, 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.10.007.
- [95] F. Jin, K. Gu, and A. Al-Tabbaa, "Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag paste," *Constr. Build. Mater.*, vol. 51, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.10.081.
- [96] N. T. Dung and C. Unluer, "Influence of nucleation seeding on the performance of carbonated MgO formulations," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 83, 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.07.005.
- [97] N. T. Dung and C. Unluer, "Development of MgO concrete with enhanced hydration and carbonation mechanisms," *Cem. Concr. Res.*, vol. 103, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.10.011.
- [98] N. T. Dung and C. Unluer, "Performance of reactive MgO concrete under increased CO₂ dissolution," *Cem. Concr. Res.*, vol. 118, 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.02.007.
- [99] J.H.M. Visser, Influence of the carbon dioxide concentration on the resistance to carbonation of concrete, *Constr. Build. Mater.* 67 (Part A) (2014) 8–13.
- [100] S. A. Bernal, R. Mejía De Gutiérrez, A. L. Pedraza, J. L. Provis, E. D. Rodríguez, and S. Delvasto, "Effect of binder content on the performance of

- alkali-activated slag concretes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 1, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.08.017.
- [101] M. Palacios and F. Puertas, “Effect of carbonation on alkali-activated slag paste,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 10, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01214.x.
- [102] F. Puertas, M. Palacios, and T. Vázquez, “Carbonation process of alkali-activated slag mortars,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 10, 2006, doi: 10.1007/s10853-005-1821-2.
- [103] M. Maes, E. Gruyaert, and N. De Belie, “Resistance of concrete with blast-furnace slag against chlorides, investigated by comparing chloride profiles after migration and diffusion,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 46, no. 1–2, 2013, doi: 10.1617/s11527-012-9885-3.
- [104] T. Liu, Y. Chen, Q. Yu, J. Fan, and H. J. H. Brouwers, “Effect of MgO, Mg-Al-NO₃ LDH and calcined LDH-CO₃ on chloride resistance of alkali activated fly ash and slag blends,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 250, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118865.
- [105] M. S. H. Khan, O. Kayali, and U. Troitzsch, “Chloride binding capacity of hydrotalcite and the competition with carbonates in ground granulated blast furnace slag concrete,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 49, no. 11, 2016, doi: 10.1617/s11527-016-0810-z.
- [106] A. Wang et al., “The Durability of Alkali-Activated Materials in Comparison with Ordinary Portland Cements and Concretes: A Review,” *Engineering*, vol. 6, no. 6, 2020, doi: 10.1016/j.eng.2019.08.019.
- [107] U. Durak, “Nanoparçacık katkıların geopolimer harcın dayanım ve dayanıklılık özelliklerine etkisinin araştırılması,” *Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes üniversitesi, Türkiye*, 2019.
- [108] R. J. Thomas, E. Ariyachandra, D. Lezama, and S. Peethamparan, “Comparison of chloride permeability methods for Alkali-Activated concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 165, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.01.016.
- [109] X. Ke, S. A. Bernal, and J. L. Provis, “Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 81, 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.11.012.
- [110] X. Ke, S. A. Bernal, O. H. Hussein, and J. L. Provis, “Chloride binding and mobility in sodium carbonate-activated slag pastes and mortars,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 50, no. 6, 2017, doi: 10.1617/s11527-017-1121-8.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. M. Abolfathi, S. Ulukaya, A. B. Kızıllkanat, B. Aktürk, "Sodyum Karbonatla Aktive Edilmiş Cüruf Esaslı Sistemlerde Bağlayıcı Türünün ve Isıl Kürün Erken Yaş Dayanımına Etkisi," *7th International Congress on Engineering, Architecture and Design*, İstanbul, Turkey, 2021, pp.121-128.

Makaleler

1. M. Abolfathi, S. Ulukaya, B. Aktürk, "Effects of reactive MgO and metakaolin on compressive strength and chloride migration coefficient of sodium carbonate activated slag mortars," *Sigma journal of engineering and natural sciences*, 2021.