

**BOR KATKILI SAF KLİNKER FAZLARININ
HİDRATASYON MEKANİZMASININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Armağan SARIHAN

DANIŞMAN

Doç. Dr. Taner KAVAS

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

HAZİRAN-2011

Bu tez çalışması 09.MUH.08 numaralı proje ile AKÜBAP Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BOR KATKILI
SAF KLİNKER FAZLARININ
HİDRATASYON MEKANİZMASININ
İNCELENMESİ**

Armağan SARIHAN

DANIŞMAN

Doç. Dr. Taner KAVAS

**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

HAZİRAN 2011

TEZ ONAY SAYFASI

Armağan SARIHAN tarafından hazırlanan “Bor Katkılı Saf Klinker Fazlarının Hidratasyon Mekanizmasının İncelenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 16/09/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği **Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Taner KAVAS

Başkan : Doç. Dr. Alpagut Kara
Anadolu Üniversitesi, Müh. Fakültesi,

Üye : Prof. Dr. Ömer Faruk Emrullahoğlu
Afyon Kocatepe Üniv., Müh. Fakültesi,

Üye : Prof. Dr. Asım Olgun
Dumlupınar Üniv., Fen- Edebiyat Fak.

Üye : Doç. Dr. Taner Kavas
Afyon Kocatepe Üniv., Müh. Fakültesi

Üye : Yrd. Doç. Dr. Metin Özgül
Afyon Kocatepe Üniv., Müh. Fakültesi,

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Mevlüt Doğan

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**BOR KATKILI SAF KLİNKER FAZLARININ HİDRATASYON
MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

Armağan SARIHAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD
Danışman: Doç. Dr. Taner KAVAS

Bu çalışmada, Portland Çimentosu (PÇ) klinkerinde bulunan dört temel fazdan ikisi olan C_3S (Alit; Trikalsiyum silikat; $3CaO.SiO_2$) ve C_3A (Selit; Trikalsiyum alüminat, $3CaO.Al_2O_3$) fazlarının hidratasyon mekanizmasına iki farklı bor ürününün etkileri araştırılmıştır.

Saf çimento fazlarının üretilmesi çalışmasında ilk olarak $CaO-SiO_2$ ve $CaO-Al_2O_3$ faz diyagramları incelenmiş ve sıcaklık-yüzde bileşim noktaları göz önüne alınarak her iki fazın üretimleri literatür doğrultusunda gerçekleştirilmiştir.

Üretilen saf çimento klinker fazlarına ayrı-ayrı Etibor-48 ve Etibor-68 bileşiğinin değişik oranlarda (%1, 3, 5) ilavesi ve bu örneklerle ek olarak alçının da bu karışımların hidratasyon mekanizmasına etkisini görmek amacıyla %3 alçı katkısıyla reçeteler oluşturulmuştur.

Hazırlanan bu reçetelere; Zeta potansiyeli, ICP ve XRD analizleri uygulanmıştır. Zeta potansiyeli analizinde Alit fazı tüm numunelerde negatif, Selit fazı ise tüm numunelerde pozitif Zeta potansiyel değeri vermiştir. ICP analizinde çözeltide ilave edilen bor konsantrasyonuna paralel olarak Ca^{+2} iyon konsantrasyonunun arttığı ve ortamda

sırasıyla Na^+ , Al^{+3} , B^{+3} ve Si^{+4} iyonlarının bulunduğu belirlenmiştir. Na^+ ve B^{+3} iyonlarının sayısındaki artış Boraks Pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve Susuz Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)’dan kaynaklanmaktadır. XRD analizlerinde Alit fazında; Porlandit, Hillabrandit, Wallastonit, Foshagit, Oyelit, Boraks, Sodyum Borat Hidrat, Selit fazında; Katoite, Sodyum Borat Hidrat, Ettringit, Gowerit, Hydrogarnet, Gibbsite fazları tespit edilmiştir.

2011, xiv + 88 sayfa

Anahtar Kelimeler: Saf klinker fazları, Alit, Selit, Bor, ICP, XRD, Zeta Potansiyeli

ABSTRACT

Msc Thesis

INVESTIGATING BORON ADDITION ON HYDRATION MECHANISM OF PURE CLİNKER PHASES

Armağan SARIHAN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Taner KAVAS

In this study, effect of boron addition to hydration mechanism of two major phases; C_3S (Alit; tricalcium silicate; $3CaO.SiO_2$) and C_3A (Celite, tricalcium aluminate, $3CaO.Al_2O_3$) existing in Portland cement (PC) was investigated.

Initially $CaO-SiO_2$ and $CaO-Al_2O_3$ phase diagrams have been examined and producing of these two major phases performed respect to temperature wt% concentration points existing on these phase diagram.

Etibor-48 and Etibor-68 compounds 1, 3, 5% wt% added to produced phases respectively in addition recipes that contain 3% gypsum prepared to determine the effect of gypsum to hydration efficiency.

XRD and ICP analyses performed to prepared recipes whole Alite samples exposed negative and all Celite samples exposed positive Zeta potential values. ICP analysis show that, concentration of Ca^{+2} ion was increased in order to increasing of Boron content and Na^+ , Al^{+3} , B^{+3} and Si^{+4} ions existing in hydration media. Increment of Na^+ and B^{+3} ions caused by increment of borax pentahydrate ($Na_2B_4O_7.H_2O$) and anhydrous borax ($Na_2B_4O_7$).

In XRD Analysis of Alite phase, Portlandite, Hillabrandite, Wallastonite, Foshagite, Oyelite and Borax, Sodium Borate Hydrate phases and XRD Analysis of Celite phase Katoite, sodium borate hydrate, Ettringite phases were determined.

2011, xiv + 88 pages

KeyWords: Pure Clinker phases, Alite, Celite, Boron, ICP, XRD, Zeta Potential

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, AKÜBAP Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen 09.MUH.08 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiş olup maddi desteklerinden dolayı, AKÜBAP Koordinasyon Birimine ve yardımlarını esirgemeyen, değerli bilgilerini benimle paylaşan tez danışmanım Doç. Dr. Taner Kavas'a, laboratuvar çalışmalarında hep desteğini yanımda hissettiğim değerli arkadaşım Hasan Satılmış'a derin şükranlarımı sunarım.

Ayrıca hayatım boyunca benden desteğini esirgemeyen, çalışmalarında ve attığım her adımda yanımda olan, her zaman sevgi ve saygı duyduğum, emeklerini ödeyemeyeceğim sevgili aileme sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarak teşekkür ederim.

Armağan SARIHAN

AFYONKARAHİSAR, Haziran 2011

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
RESİMLER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1. Çimento Özelliklerine Yöntem ve Katkıların Etkisi	3
2.1.1. Yöntemler	3
2.1.1.1. Öğütmenin Çimento Üzerine Etkisi	3
2.1.1.2. Sinterlemenin Çimento Üzerine Etkisi	4
2.1.2. Katkılar	4
2.1.2.1. Mineral Katkılar	4
2.1.2.2. Kimyasal Katkılar	6
2.2. Hidratasyon Mekanizması	8
2.2.1. Çimento ve Klinker Fazlarının Hidratasyon Mekanizması	9
2.2.1.1. Trikalsiyum Silikat	11
2.2.1.2. Dikalsiyum Silikat	12
2.2.1.3. Trikalsiyum Alüminat	13
2.2.1.4. Kalsiyum Aluminoferrit	15
2.2.2. Çimentonun Hidratasyonu	16
2.2.2.1. Başlangıç Periyodu (İlk Dakikalar)	17
2.2.2.2. Durgun Periyot (İlk Birkaç Saat)	19
2.2.2.3. Hızlanma Periyodu (Karıştırıldıktan 3-12 Saat Sonra)	20
2.2.2.4. Yavaşlama Periyodu	20
2.2.3. Hidratasyon Teorileri	21
2.2.4. Hidratasyon Mekanizması İncelenmesinde Kullanılan Yöntemler	22

2.2.4.1.	Hidratasyon Isısı	22
2.2.4.2.	Zeta Potansiyeli	23
2.2.4.3.	Kimyasal Analiz (ICP)	27
2.2.4.4.	Mineral Analiz (XRD)	27
2.3.	Bor	27
2.3.1.	Bor ürün Çeşitleri	28
2.3.1.1.	Ham bor ürünleri	28
2.3.1.2.	Rafine Bor ürünleri	29
2.3.1.3.	Uç Bor ürünleri	29
2.3.2.	Önemli Bor Bileşikleri ve üretim teknolojileri	29
2.3.2.1.	Boraks	29
2.3.2.2.	Susuz Boraks	30
2.3.2.3.	Boraks Pentahidrat	30
2.3.3.	Literatür Özeti	31
3.	MATERYAL ve METOT	35
3.1.	Amaç	35
3.2.	Deney Programı	35
3.3.	Deneyde kullanılan hammaddeler ve hazırlanması	37
3.3.1.	Alit	37
3.3.2.	Selit	39
3.3.3.	Susuz Boraks	40
3.3.4.	Boraks Pentahidrat	41
3.4.	Reçetelerin Oluşturulması ve Deneysel Çalışmalar	42
3.5.	Reçetelere uygulanan analizler	43
3.5.1.	Zeta potansiyeli ölçümü	43
3.5.2.	ICP	44
3.5.3.	XRD	46
4.	BULGULAR	47
4.1.	Zeta potansiyeli Desenleri	47
4.1.1.	Alit fazının Zeta potansiyel (ZP) ölçümleri	47
4.1.2.	Selit fazının Zeta potansiyel (ZP) ölçümleri	49
4.2.	Çözeltiye geçen iyonların (ICP) analizi	52

4.2.1. C ₃ S Numunelerinin ICP Analizi	52
4.2.2. C ₃ A Numunelerinin ICP Analizi	55
4.3. Hidrate olan çimentonun X-ışınları Kırınımı (XRD) ile minerolojik Analizi	58
4.3.1. Alit fazının XRD desenleri	58
4.3.2. Selit fazının XRD desenleri	67
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	76
6. KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	88

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

α	alfa
β	beta
cal	Kalori
cm	Santimetre
cm ²	Santimetre kare
dak	dakika
°C	Derece Santigrat
γ	Gama
gr.	Gram
pH	Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması
J	Joule
Kg	Kilogram
Kgf	Kilogramkuvvet
kcal	Kilokalori
L	Litre
Mpa	Megapaskal
m ³	Metreküp
mm	Milimetre
mm ²	Milimetre kare
mL	Mililitre
mb	Milibar
μm	Mikrometre
N	Newton
Ppm	Milyonda kısım
s	saniye

Kısaltmalar

B	Bor
C	CaO
C ₃ S	Trikalsiyum silikat (Alit)
C ₂ S	Dikalsiyum silikat (Belit)
C ₃ A	Trikalsiyum alüminat (Selit)
C ₄ AF	Tetrakalsiyum alüminoferrit (Ferrit)
C ₂ A	Dikalsiyum alüminat
C ₂ F	Dikalsiyum ferrit
C-S-H	Kalsiyum- Silika-hidrat
Ç	Çimento
ÇK	Çözünmeyen Kalıntı
D.P.T	Devlet Planlama Teşkilatı
I.C.P	Elementel analiz
HÇ	Harç Çimentosu
HM	Hidrolik Modülü
KÇ	Katkılı Çimento
KDF	Kireç Doygunluk Faktörü
NPÇ	Normal Portland Çimento
PÇ	Portland Çimentosu
ZP	Zeta Potansiyel

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Bir çimento tanesi etrafında mikro yapının gelişimi	10
Şekil 2.2 SiO ₂ ve CaO konsantrasyonu	18
Şekil 2.3 C-S-H sistemindeki çözünürlük	19
Şekil 2.4 Portland çimentonun hidratasyon kinetiği	21
Şekil 2.5 Sudaki bir mineral tanesinin elektriksel çift tabaka yapısı ve Zeta potansiyeli.	24
Şekil 3.1 CaO-SiO ₂ ikili diyagramı	36
Şekil 3.2 CaO-Al ₂ O ₃ ikili diyagramı	37
Şekil 3.3 Saf C ₃ S klinker fazının XRD desenleri	38
Şekil 3.4 Saf C ₃ A klinker fazının XRD desenleri	40
Şekil 4.1 %0-%5 arasında E68 katkılı C ₃ S fazının Zeta potansiyeli Sonuçları	47
Şekil 4.2 %0-%5 arasında E48 katkılı C ₃ S fazının Zeta potansiyeli Sonuçları	48
Şekil 4.3 Standart, %3 Alçı ve %1-%5 EB68 katkılı C ₃ S'in Zeta potansiyeli Sonuçları	49
Şekil 4.4 Standart, %3 Alçı ve %1-%5 EB48 katkılı C ₃ S'in Zeta potansiyeli Sonuçları	49
Şekil 4.5 %0-%5 arasında E68 katkılı C ₃ A fazının Zeta potansiyeli Sonuçları	50
Şekil 4.6 %1-%5 arasındaki EB48 katkılı C ₃ A fazının Zeta potansiyeli Sonuçları	50
Şekil 4.7 Standart, %3 Alçı ve %1-%5 EB68 katkılı C ₃ A'in Zeta potansiyeli Sonuçları	51
Şekil 4.8 Standart, %3 Alçı ve %1-%5 EB48 katkılı C ₃ A'in Zeta potansiyeli Sonuçları	52
Şekil 4.9 Standart C ₃ S klinker fazının XRD desenleri	58
Şekil 4.10 0,01 gr. EB68 katkılı C ₃ S fazının XRD Desenleri	59
Şekil 4.11 0,03 gr. EB68 katkılı C ₃ S fazının XRD Desenleri	59
Şekil 4.12 0,05 gr. EB68 katkılı C ₃ S fazının XRD Desenleri	60
Şekil 4.13 EB48 katkılı C ₃ S fazının XRD Desenleri	61
Şekil 4.14 0,03 gr. EB48 katkılı C ₃ S fazının XRD Desenleri	61
Şekil 4.15 0,05 gr. EB48 katkılı C ₃ S fazının XRD Desenleri	62

Şekil 4.16 0,03 gr. Alçı katkılı C ₃ S fazının XRD Desenleri	63
Şekil 4.17 0,01 gr. EB68 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C ₃ S fazının XRD Desenleri	64
Şekil 4.18 0,05 gr. EB68ve 0,03 gr. Alçı katkılı C ₃ S fazının XRD Desenleri	65
Şekil 4.19 EB48 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C ₃ S fazının XRD Desenleri	66
Şekil 4.20 EB48 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C ₃ S fazının XRD Desenleri	67
Şekil 4.21 Standart C ₃ A klinker fazının XRD Desenleri	68
Şekil 4.22 0,01 gr. EB68 katkılı C ₃ A fazının XRD Desenleri	69
Şekil 4.23 0,03 gr. EB68 katkılı C ₃ A fazının XRD Desenleri	69
Şekil 4.24 0,05 gr. EB68 katkılı C ₃ A fazının XRD Desenleri	70
Şekil 4.25 0,01 gr. EB48 katkılı C ₃ A fazının XRD Desenleri	71
Şekil 4.26 0,03 gr. EB48katkılı C ₃ A fazının XRD Desenleri	71
Şekil 4.27 0,05 gr. EB48 katkılı C ₃ A fazının XRD Desenleri	72
Şekil 4.28 0,03 gr. Alçı katkılı C ₃ A fazının XRD Desenleri	73
Şekil 4.29 0,01 gr. EB68 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C ₃ A fazının XRD Desenleri	73
Şekil 4.30 0,05 gr. EB68 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C ₃ A fazının XRD Desenleri	74
Şekil 4.31 0,01 gr. EB48 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C ₃ A fazının XRD Desenleri	75
Şekil 4.32 0,05 gr. EB48 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C ₃ A fazının XRD Desenleri	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 C_3S fazının hidratasyon mekanizması teorileri	22
Çizelge 2.2 Çimento ana bileşenlerinin hidratasyon ısıları	23
Çizelge 2.3 Önemli bor ürünleri ve üretildikleri yerler	28
Çizelge 2.4 Rafine bor ürünleri	29
Çizelge 3.1 Etibor-68 Kimyasal Özellikler	41
Çizelge 3.2 Etibor-68 Elek analizi	41
Çizelge 3.3 Etibor-48 Kimyasal Özellikler	41
Çizelge 3.4 Etibor-48 Elek analizi	42
Çizelge 3.5 Alit için deneysel çalışma	42
Çizelge 3.6 Selit için deneysel çalışma	43
Çizelge 4.1 EB68 katkılı Saf Alit Klinkerinin ICP sonuçları	53
Çizelge 4.2 EB48 katkılı Saf Alit Klinkerinin ICP sonuçları	54
Çizelge 4.3 %1-%5 EB68 ve Alçı katkılı Saf Alit Klinkerinin ICP sonuçları	54
Çizelge 4.4 %1-%5 EB48 ve Alçı katkılı Saf Alit Klinkerinin ICP sonuçları	55
Çizelge 4.5 EB68 katkılı Saf Selit Klinkerinin ICP sonuçları	55
Çizelge 4.6 EB48 katkılı Saf Selit Klinkerinin ICP sonuçları	56
Çizelge 4.7 %1-%5 EB68 ve Alçı katkılı Saf Alit Klinkerinin ICP sonuçları	57
Çizelge 4.8 %1-%5 EB48 ve Alçı katkılı Saf Alit Klinkerinin ICP sonuçları	57

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 2.1 C-S-H kristalinin görünümü	12
Resim 2.2 Ettringite kristalinin farklı büyütmelelerdeki görünümü	14
Resim 2.3 Tinkal mineralinin görünümü	30
Resim 3.1 Üretilen C_3S 'ın görünümü	38
Resim 3.2 Üretilen C_3A 'ın görünümü	39
Resim 3.3 Malverne marka Zetasizer ZS90 model Zetametre	44
Resim 3.4 Perkin Elmer marka ve ICP OES 5300 dv model cihazı	45
Resim 3.5 Biolab sanrifüj cihazının görünümü	45

1. GİRİŞ

Çimentonun son özelliklerini değiştirmede farklı yöntemler, mineral ya da kimyasal katkıları yaygın şekilde kullanılmaktadır (Gruskovnjak *et al.* 2008, Möschner *et al.* 2009). Son yıllarda kullanılan bu yöntem ve katkıları arasında mineral katkı kullanımı oranı sürekli olarak artmakta ve bu tip katkıları ön plana çıkmaktadır. Ülkemizde de çalışmalar bu yöne doğru kaymakta ve Ülkemiz açısından önemli olan özellikle farklı tipteki Bor atıkları çimento mineral katkı olarak ilave edilmektedir (Kavas vd. 2005, 2008). Atıkların ilave edilmesiyle yapılan çalışmalarda atıkların çok sayıda mineral içermesi ve çimento bünyesinde farklı tip fazların bulunması nedeniyle arzulanan hidratasyon mekanizması izahında sorunlarla karşılaşmaktadır. Bu nedenle, ilave edilen katkıların nasıl ve ne tür bir mekanizma ile son özellikleri etkilediği tam ve net olarak açıklanamamakta ya da bilinmemektedir. Bu sorunun temelinde birkaç neden bulunmaktadır (Bullard *et al.* 2010). Bunlardan ilki çimentonun içerdiği dört temel faz ile birlikte eser oranlarda farklı fazları içermesi, bu her bir değişik fazın birbirinden bağımsız farklı özelliklerinin ve hidratasyon kinetiğinin bulunmasıdır. Diğer bir sorun ise yukarıda bahsedilen fazların her birinin miktarına, zamana, süspansiyonun pH'sına, ortam sıcaklığına ve katkının tipine bağlı olarak hidratasyon mekanizmasındaki sürekli ve çok uzun süreli (yaklaşık 25-30 yıl) değişimdir. Bu nedenle çimentonun ya da saf klinker fazlarının hidratasyonunun belirlenmesi, anlaşılması ve açıklanması için çok sayıda çalışmaya literatürde rastlanmaktadır (Stark 2011). Bu çalışmalarda temel birliktelik çimentonun ya da saf klinker fazlarının hidratasyon mekanizmalarının ısı yayılımı (mikrokalorimetre), Zeta (ξ) potansiyeli ölçümü, kimyasal analiz (ICP), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Viskosite ölçümleri, mineral faz analizi (XRD), mikro-yapı analizi (SEM) v.b. farklı yöntemler ile izlenmesi ve bu çalışmalardan elde edilen verilerin değişik yaklaşımlar veya bazı kabullenmeler ile açıklanmasıdır. Bu yaklaşımlar ise sırasıyla; geçirimsiz hidrate tabaka teorisi, elektriksel çift tabaka teorisi, kalsiyum hidratların (CH) çekirdeklenmesi teorisi, kalsiyum silikat hidratların (CSH) çekirdeklenmesi teorisi olarak bilinmektedir (Kavas 2008). Bu teorilere ek ve farklı olarak sistemin karmaşık ve anlaşılması zor olması nedeniyle daha değişik yaklaşım ve kabullenmelere de yapılan çalışmalarda rastlanmaktadır (Krstulovic *et al.* 2000).

Yukarıda verilen bilgiler ışığında yapılan bu çalışmada, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünden alınan ve kimyasal kompozisyonunda % 47.8 B₂O₃, % 21.8 Na₂O ve eser miktarda SO₄⁻², Cl⁻, Fe⁺² içeren Eti Bor-48 (EB48) ile % 68.0 B₂O₃, % 30.3 Na₂O (İnt.Kyn.1) ve yine eser miktarda SO₄⁻², Cl⁻, Fe⁺² Eti Bor-68 (EB68)'in yüksek saflıktaki CaO, Al₂O₃ ve SiO₂ tozlarının stokiometrik oranda, uygun şartlar altında sinterlenmesiyle elde edilen saf klinker fazlarına [Trikalsiyum aluminat (C₃A) ve Trikalسيوم silikat (C₃S)] alçıtaşının bulunduğu ve bulunmadığı ortamlarda ayrı-ayrı % 1-5 oranlarında ilavesiyle hazırlanan karışımların hidrasyon mekanizmaları Zeta potansiyeli ölçümü, ICP ve XRD teknikleri kullanılarak ölçülmüştür.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Çimento Özelliklerine Yöntem ve Katkıların etkisi

Çimentolu malzemelerin üretim sürecinde iki önemli aşama bulunmaktadır. Sırasıyla ilk olarak normal portland çimentosu klinkeri üretimi ve klinker sonrasında çimento ve beton üretimi gelir. Bu sürecin iki ana başlığa ayrılmasının nedeni ilk olarak birinci aşamada ısıtma işlemi yardımıyla elde edilen yapının bünyesinde oluşturulan fazların bir araya gelerek oluşturduğu özellikler ile ısıtma işlemi sonrasında mineral ve kimyasal katkıların sayesinde kazanılan özelliklerdir.

Diğer yandan, çimento özelliklerini değiştirmede de temelde iki unsur son derece etkilidir. Bunlardan birincisi, klinkerin üretimi sırasındaki hammadde özellikleri, farin öğütme prosesi, ısıtma işlemi süreci, klinkerin soğutma hızı ve klinkerin öğütülmesi gibi parametrelerdir. İkinci önemli parametreler grubu ise çimento üretimi sırasında klinkere ilave edilen mineral katkı cinsi, miktarı ve özellikleri ile çimentolu malzemelerin üretimi için hazırlanan betona ilave edilen kimyasal katkıların tipi ve miktarıdır. Bu nedenlerden dolayı genel bilgiler bölümü bahsedilen ana başlıklar altında incelenerek aşağıda verilmiştir.

2.1.1 Yöntemler

Malzemenin reaksiyona girme eğilimini artırmak için 2 çeşit proses vardır, Birincisi; malzemenin yüzey alanını artırmak (Öğütmek). İkincisi; malzemeyi ısıtma işlemiyle tabi tutarak kimyasal kararsızlığını artırarak reaksiyona girme eğilimini hızlandırmaktır.

2.1.1.1 Öğütmenin Çimento Üzerine Etkisi

Malzemenin reaksiyona girme eğilimini artırmak için uygulanan birinci proses olan öğütme, kristal ya da amorf yapı içindeki kimyasal bağların kopması ile yeni yüzeylerin oluşması işlemidir. Hammaddenin öğütülerek büyük yüzeye sahip ürün elde edilmesi ile

bu ürünlerdeki bileşenler arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonların hızları artırılmış olur yani aktifleştirilir.

Herhangi bir öğütme işleminde öğütme aracına (Bilyalı değirmen, Dik değirmen, Yüksek Basıncılı Merdaneli Presler, Horomill) iletilen enerjinin yalnızca % 1 kadarı yeni yüzey oluşumunda harcanmakta, %99'u ise; iletim kayıpları, sürtünme, ısı, ses vb. başka enerji biçiminde tüketilmektedir. Fazla miktarda enerjinin çok verimsiz tüketildiği öğütme işlemlerinde yapılacak küçük gelişmelerin ne denli büyük ekonomik yararlar sağlayacağı açıktır, öğütme etkinliğini artırarak daha az enerji tüketimini amaçlayan birçok çalışma yapılmıştır (Öner vd. 1983, Günlü 2006, Mori *et al.* 2006).

2.1.1.2 Sinterleme'nin Çimento üzerine etkisi

Malzemenin reaksiyona girme eğilimini artırmak için uygulanan ikinci yol sinterleme prosesidir; malzeme, ısı ile işleme tabi tutularak kimyasal kararsızlığı artırılır ve aktifleşmesi sağlanır.

Sinterleme; malzemelerin mukavemetlerinin ve özelliklerinin geliştirilmesinde önemli, karmaşık ve çok hassas bir prosesdir. Sinterleme prosesinden, klinkerin içerisindeki mineralojik oranlar ve kristal büyüklükler etkilemektedir. Dolayısıyla uygun bir sinterleme sıcaklığıyla çimentonun kalitesi artırılabilir (Brown 1989, German 1996, Kavas 2008).

2.1.2 Katkılar

Katkılar mineral katkıları ve kimyasal katkıları olmak üzere iki çeşittir.

2.1.2.1 Mineral Katkılar

Doğal ve yapay kökenli mineral katkıları Çimento ve Beton endüstrisinde kullanılmaktadır. Pozolanik madde (Puzolan) kendi başına bağlayıcı özelliği olmayan ancak ince öğütüldüğünde kireç hidrat ile karıştırıldığında hidrolik bağlayıcı özelliği kazanan silis ve/veya alüminyum silikatlarıdır.

Mineral katkıların genel sınıflandırılmaları örneklerle açıklanabilir;

- Bağlayıcı özelliği olanlar; Suda soğutulmuş (granüle) yüksek fırın cürufu.
- Bağlayıcı ve puzolanik özellikte olanlar; Kalkersi uçucu kül, bazı şist külleri.
- Puzolonik aktivitesi yüksek olanlar; Silis dumanı, pirinç kabuğu külü.
- Normal puzolanlar; Silissi uçucu kül, doğal ve kalsine puzolanlar.
- Puzolanik aktivitesi düşük olanlar; Yavaş soğumuş yüksek fırın cürufu, bazı doğal puzolanlar, bazı kazan cürufları, Bitki külleri.
- Atıl olanlar; İnce öğütülmüş kuvars, kalker, bentonit.

Mineral katkıların etkileri katıldıkları klinker veya çimentonun özelliklerine bağlı olarak değişebilir. Mineral katkı türleri ve TS EN 197-1’de öngörülen bileşimleri hakkında bilgiler kısaca şu şekildedir;

Doğal Puzolan: Doğada bulunan puzolanik özellikte madde ve kayaçlardır. Genellikle volkanik kökenlidirler. Türkiye’de tras olarak adlandırılırlar

Kalsine Edilmiş Doğal Puzolan: Puzolanik özellikleri ısıtılarak uygulanarak kazandırılmış olan doğal madde ve kayaçlardır.

Granüle Yüksek Fırın Cürufu: Yüksek fırında pik demir elde edilirken demir cevheri içindeki SiO_2 ve Al_2O_3 içeren gayri saflıklar yumuşatıcı olarak katılan kalkerdeki CaO tarafından bağlanır. Bu şekilde oluşan cürufun bileşimi portland çimentosuna büyük benzerlik gösterir. Fırın çıkışında hızla soğutulması ve en az 2/3 oranında camsı faz içermesi gerekir. Ayrıca içindeki CaO , MgO ve SiO_2 miktarları toplamı yine 2/3 oranında olmalıdır. $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ orantısının ise 1,0’dan fazla olması istenmektedir.

Uçucu Kül: Çok ince öğütülmüş kömür yakan fırınların baca gazlarına karışan ve çoğunlukla çimentodan ince olan kül tanecikleri elektrostatik yöntemlerle tutularak ayrılırlar. Genellikle kömürle çalışan termik elektrik santrallerinden elde edilir.

Kızdırma kaybı bir saatte %5'i geçmemelidir. Kızdırma kaybı %5-7 arasında ise kül çimentoda kullanılabilir.

Silissi Uçucu Kül: Reaktif CaO oranı %10'dan az olan puzolanik özellikli uçucu küldür. Serbest CaO içeriği %1'den fazla olmamalıdır.

Kalkersi Uçucu Kül: Reaktif CaO oranı %10'dan fazla olan bağlayıcı ve/veya puzolanik özellikli uçucu küldür.

Pişmiş Şist: Yaklaşık 800°C'de pişirilen şist bileşimi itibarı ile puzolanik ve bağlayıcı özellikler gösterir. Çimento gibi test edildiğinde 28 günlük basınç dayanımı en az 25 Mpa olmalıdır. Hacim genleşmesi 10 mm'yi geçmemelidir.

Kalker (Kireçtaşı): CaCO_3 içeriği en az %75 olmalıdır. Kil içeriği %1,2'yi geçmemelidir.

Silis Dumanı: Silisyum ve ferrosilisyum alaşımlarının üretimi sırasında elektrik ark fırınlarında yüksek saflıktaki kuvarsın kömürle indirgenmesi sonucu elde edilen çok ince taneli baca tozudur.

Çimentoya katılan mineral katkıları; Ekonomi ve enerji tasarrufu sağlanması, doğal kaynakların ve çevrenin korunması, sera gazlarının azaltılması, hidrasyon ısısının azaltılması, çimento ürünlerinde işlenebilmenin kolaylaştırılması gibi konularda yarar sağlar (Yeğinobalı 2007).

2.1.2.2 Kimyasal Katkılar

Taze ve/veya sertleşmiş beton özelliklerini değiştirmek için karıştırma işlemi sırasında, betona çimento dozajının %5'ini geçmemek üzere eklenen kimyasal maddelerdir.

TS EN 934-2'ye göre kimyasal katkı tipleri aşağıda sıralanmıştır.

- Su Azaltıcı / Akışkanlaştırıcı
- Yüksek Oranda Su Azaltıcı / Süper Akışkanlaştırıcı
- Hava Sürükleyici
- Priz Hızlandırıcı
- Priz Geciktirici
- Su Geçirimsizlik Katkısı
- Su Tutucu Katkılar
- Sertleşme Hızlandırıcı
- Priz Geciktirici, Su Azaltıcı / Akışkanlaştırıcı
- Priz Geciktirici, Yüksek Oranda Su Azaltıcı / Süper Akışkanlaştırıcı
- Priz Hızlandırıcı, Su Azaltıcı / Akışkanlaştırıcı

Su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkıları: Bu katkının işlevi, su miktarını değiştirmeden taze betonun işlenebilirliğini (kıvamını) arttırmaktır. Bu katkılar çimento tanelerine negatif elektrostatik yük yüklerler. Tüm taneciklerin yükleri aynı olduğundan, çimento tanecikleri birbirlerini iterler. Bu sayede, çimento ve agrega taneleri arasındaki sürtünme kuvveti azalır, kıvamda artış gözlenir ve beton daha homojen bir yapıya sahip olur.

Bu katkının bir diğer kullanım amacı ise, taze betonun aynı kıvama sahip katkı içermeyen referans betona göre daha az su ile yapılabilmesi, bu anlamda erken ve nihai basınç dayanımlarında artışın sağlanmasıdır.

Su tutucu katkıları: Bu katkılar taze betonda su kusmayı (terleme) azaltıcı katkılardır. Bu katkıların bir işlevi de, düşük harç fazına sahip olan betonların çökme ve ayrışma eğilimini engellemektir. Bunlar suyun viskozitesini arttırarak karışımı daha kohezif (tutucu) , homojen ve işlenebilir hale getirirler. Bu tip katkılar boşluksuz betonlarda, kendiliğinden yerleşen betonlarda ayrışmayı engellemek için ve hafif betonlarda hafif agregaların karışım içinde homojen dağılmasını sağlamak için kullanılmaktadır.

Su geçirimsizlik katkıları: Bu katkılar suyun emilmesini (absorbsiyon) engellemek için tasarlanmışlardır. Bunlar çimentonun ana bileşenleriyle reaksiyona girerek kılcal

(kapiler) boşlukların su emmesini durdururlar. Bu katkılar betona bir miktar da hava sürüklediklerinden dolayı, kullanımı sırasında dozajın belirli bir optimum miktarı aşmamasına dikkat edilmelidir.

Hava sürükleyici katkılar: Bu katkılar beton bünyesinde mikro ölçekli (0,02-0,3 mm.çaplı) yapay hava boşlukları oluşturarak betonun donma-çözülme dayanımını arttırlar. Betonun kılcal boşluklarında donan ve hacmi genişleyen su, oluşan bu hava boşluklarının içinde genleşerek betona bir zarar vermez. Bu özellik açık saha betonlarında, havaalanı pistlerinde ve buz çözücü tuz kullanılan yerlerde çok önemli yarar sağlayarak betonun ömrünü uzatır. Bu katkılar betonun işlenebilirliğini de bir miktar arttırlar.

Priz hızlandırıcı katkılar: Bu katkılar çimento ile su arasındaki reaksiyonu özellikle erken yaşlarda hızlandırarak, hidrasyonun hızlı gelişmesini ve hidrasyon ısısının yükselmesini sağlarlar. Bu yüzden soğuk ortam koşullarında da gereken diğer önlemleri de alarak erken dayanım elde edilebilir. Bu katkının hangi kullanım dozajında betonu dondan koruduğu ile ilgili katkı üreticisi firmalara danışılmalıdır.

Priz geciktirici katkılar: Bu katkılar çimento ile su arasındaki reaksiyonu yani hidrasyonu dolayısıyla priz süresini 2-12 saat arasında geciktirirler. Bu sayede betonun işlenebilme süresi uzar. Bu katkılar sıcak havada beton dökümünde veya beton döküm hızının az olduğu durumlarda soğuk derzlerin oluşmaması için veya kütle betonlarında beton iç ısısının hızlı yükselmesini ve bundan dolayı oluşabilecek termal çatlakları engellemek için kullanılır. Betonda kullanmadan önce bu katkıların betondaki etkileri ön beton deneyleriyle hassas olarak test edilmelidir (İnt.Kyn.2)

2.2 Hidratasyon Mekanizması

Çimentonun hidratasyon mekanizması oldukça karmaşık olmakla birlikte günümüze kadar halen tamamıyla anlaşılamamış ve çözülememiş bir olgudur (Bullard *et al.* 2010). Bu nedenle saf klinker fazlarının ayrı-ayrı hidratasyon mekanizmaları üzerindeki çalışmalar son dönemlerde daha çok artmıştır (Kakali *et al.* 2000, Breval 1975, Meducin *et al.* 2008, Minard *et al.* 2007). Ancak, bu konuda bazı genel kabul görmüş görüşler

bulunmaktadır (Özer 2009, Kavas 2008). Bu yaklaşımlar aşağıda sırasıyla verilmiştir ve tartışılmıştır.

2.2.1 Çimento ve Klinker Fazlarının Hidratasyon Mekanizması

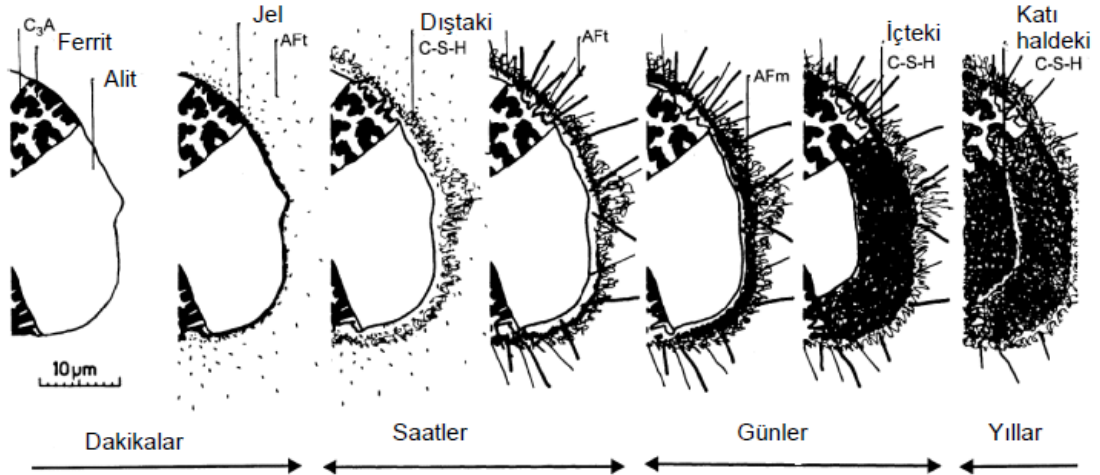
Çimentonun suyla oluşturduğu kimyasal, fiziko-kimyasal ve akışkanlık/plastik/katılaşma değişimlerin tümüne hidratasyon denir (Kuleli 2009). Çimento hidratasyonu; orijinal pastanın plastikliğini zamanla kaybetmesi (priz başı) ve sertleşerek son biçimini almasıyla (priz sonu) tamamlanır (Ivan 1998).

Portland çimentosunun hidratasyonu, kimyasal olarak, farklı oranlarda katılan eş zamanlı ve art arda devam eden ve birbirini etkileyen değişik miktar ve kristal yapıdaki klinker mineralleri ile kalsiyum sülfat ve su arasındaki farklı kimyasal reaksiyonlardan oluşur. Hidratasyon sürecine katılan ana ve ikincil yapılar;

- Alit, yabancı iyon katılmış trikalsiyum silikat,
- Belit, yabancı iyon katılmış dikalsiyum silikat,
- Trikalsiyum alüminat,
- Kalsiyum alüminat ferrit (ferrit fazı),
- Serbest kalsiyum oksit,
- Alkali sülfatlar,
- İki hidrat, yarı hidrat veya susuz şekilde klinkerle birlikte öğütülen kalsiyum sülfat ve
- Sudan ibarettir.

Hidratasyonun başlangıcında süreç esas olarak klinker fazlarının ve kalsiyum sülfatın çözünme hızıyla kontrol edilir. Hidratasyon ilerledikçe, reaksiyon daha çok, oluşmuş hidrate fazların çekirdeklenme ve kristal büyüme hızıyla ve son olarak su ve çözünmüş iyonların difüzyonuyla kontrol edilir (Şekil 2.1) (Krstulovic and Dabic 2000). Aşağıdaki faktörler hidratasyon sürecinin kinetiğini (oluşan hidrate malzemenin nanometre ve mikrometre ölçekteki yapısı) belirler;

- Klinker faz bileşimi ve farklı klinker minerallerinin kristal kafeslerinin içine alınan yabancı iyonların kalitesi ve miktarı
- Klinkerin üretim tarihi, ısıtma hızı, maksimum pişirme sıcaklığı ve soğutma hızı
- Çimentoda bulunan kalsiyum sülfatın miktarı ve formu
- Çimentonun inceliği
- Çimentonun öğütülmesi ve uygulanan teknoloji
- Karışımın su / çimento oranı
- Kürleme şartları (hava veya su kürlemesi)
- Hidratasyon sıcaklığı
- Karışımdaki kimyasal katkıların varlığı (Ivan 1998).



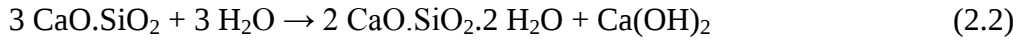
Şekil 2.1 Bir çimento tanesi etrafında mikro yapının gelişimi (Özer 2009).

Portland Çimentosu'nun içerisindeki önemli fazlardan Alit (C_3S) ve Selit (C_3A) su ile hızlı reaksiyona girme eğilimindedirler. Dolayısı ile ilk hidrat tabakaları hidratasyon başladıktan hemen sonra, ilk dakikalarda oluşmaya başlar. Diğer fazların ve alkali sülfatların da çözünmesi ile hidratasyon ürünlerinin tabaka kalınlıkları artacak, 30 dakika içerisinde de hidratasyon ürünleri [$C-S-H$ ve $Ca(OH)_2$ ve Aft] tüm taneyi kaplayacaktır. Hidratasyon süreci devam ederken ilk-hidrat ürünleri kaybolur ve bir süre sonra ikinci aşama hidrat ürünleri oluşmaya başlar [$C-S-H$ ve $Ca(OH)_2$ ve Afm]. Hidratasyon süreci yıllar boyu devam edecektir.

2.2.1.1 Alit (Trikalsiyum silikat) hidratasyonu

Alit (C_3S ; $3CaO.SiO_2$) katılaşma ve sertleşmeyi büyük oranda kontrol ettiği için Portland Çimentosu'nun (PÇ) ana ve en önemli bileşenidir.

Tri kalsiyum silikatın hidratasyonu (Alit);



Reaksiyon sonucu oluşan hidrate kalsiyum silikat yani C-S-H fazına tobermorit denilir (Hewlett 1998; Leineweber *et al.* 1961).

Çözülmüş olan silikat hidrat bileşikleri, ortamın sıcaklığına ve oluşan jel konsantrasyonuna bağlı olarak değişik CaO/SiO_2 oranlarında hidrate kristal oluştururlar. Bu kristaller genel olarak $C_3S_2.3H_2O$ formülü ile gösterilir.

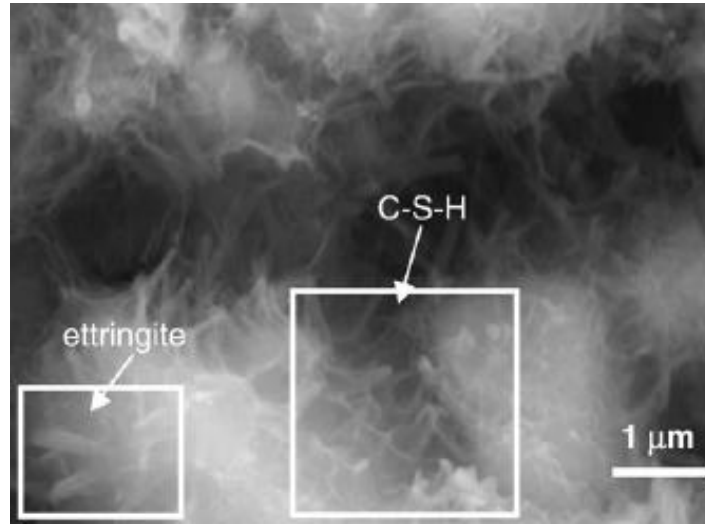
C-S-H fazı;

Kalsiyum silikat hidrat ürünleri $CaO_x.SiO_2.H_2O_y$ formülü ile gösterilir. X ve y çok geniş bir aralıktadır. Faz; kalsiyum silikat ile birlikte C_3S (Alit) hidratasyonunda $100^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda üretilir.

Olgun çimento pastasındaki mevcut C-S-H fazının CaO/SiO_2 mol oranı ortam şartlarında 1,4-2,0 arasındadır, en uygun değer 1,7'dir (Abdul-Maula *et al.* 1984, Chatterji *et al.* 1962). Başlangıç karışımındaki su/katı oranının artmasıyla, CaO/SiO_2 oranı azalır (Locher 1967).

X ışınları ve elektro mikroskop ile yapılan incelemeler kalsiyum silikat hidratların genellikle lif ve ince levha veya yaprak halinde olmak üzere iki değişik şekilde olduklarını göstermiştir. Gerek lif şeklinde olanlar ve gerekse yaprak türünde bulunanlar fazla boşluk içermekte olduğundan fazla su absorbe etmektedir. Suyunu kaybetmeleri

halinde mukavemetlerinde biraz azalma olur, fakat tekrar suya kavuşunca yeniden mukavemet kazanırlar. Bu bakımdan selüloza benzeyen bir durumları vardır. Kalsiyum silikat hidrate elemanları meydana gelirken, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hegzogonal kristal şeklinde oluşarak hidrate elemanları arasında köprüler kurar. Kalsiyum silikat hidratların zamanla artması sonunda lifler ve yapraklar büyüyerek ve birbirleri ile kaynaşarak mukavemetin zamanla artmasına neden olurlar (Özer 2009).



Resim 2.1 C-S-H kristalinin görünümü (Gruskovnjak *et al.* 2008).

CH fazı;

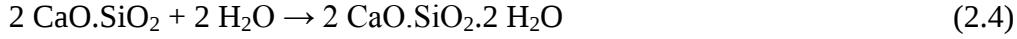
Oluşan kalsiyum silikat hidrat fazındaki CaO/SiO_2 mol oranı her zaman üç kalsiyum silikattan düşük olduğu için, kalsiyum silikatların hidratasyonu sırasında kalsiyum hidroksit oluşur. Kalsiyum hidroksitin çoğu sertleşmiş pastada rastgele dağılmış, birkaç on mikrometre çapında portlandit kristalleri şeklinde çöker, İnce yaprak şeklindedir (Ivan 1998, Kjellsea and Justnes 2004).

2.2.1.2 Belit (Dikalsiyum Silikat) hidratasyonu

Belit (C_2S ; $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$) polimorfları arasında $\beta\text{-C}_2\text{S}$ polimorfu en önemlisidir. $\beta\text{-C}_2\text{S}$ tüm sıcaklıklarda yarı kararlıdır, bu yüzden ortam sıcaklığında kristal kafesine farklı

yabancı iyonları olarak kararlı hale gelir (Pritts *et al.* 1976, Lai *et al.* 1992). γ -C₂S ortam sıcaklığında termodinamik olarak kararlı olan tek C₂S (Belit) polimorfudur (Ivan 1998).

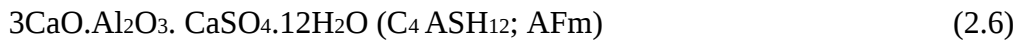
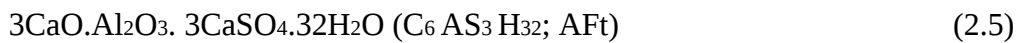
Dikalsiyum silikatin hidratasyonu;



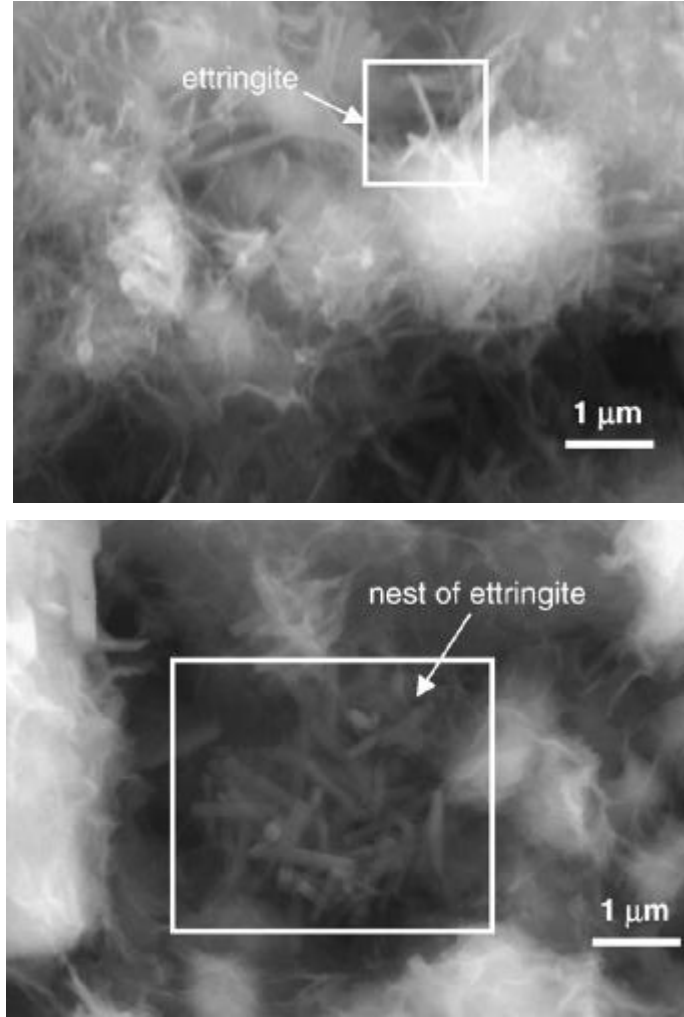
C₂S (Belit)'in hidratasyonları sonunda hemen hemen C₃S (Alit) ile aynı ürünler elde edilmesine rağmen bu iki maddenin su ile yaptıkları reaksiyonlarda bazı farkların bulunduğu C₃S (Alit) ve C₂S (Belit)'in hidratasyon denklemlerin karşılaştırılmasından kolaylıkla görülebilir. Bunlardan birincisi, C₃S (Alit)'in hidratasyonunda daha fazla miktarda serbest kireç oluşmasıdır. İkinci fark ise, C₃S (Alit)'in reaksiyonu için bir miktar daha fazla suya gerek bulunmasıdır. C₃S (Alit) ve C₂S (Belit)'in hidratasyon reaksiyonlarından görünmeyen üçüncü fark ise, C₃S (Alit)'in hidratasyon reaksiyonu hızının, C₂S (Belit)'in hidratasyon reaksiyonu hızından yaklaşık olarak 5-6 kat daha fazla olmasıdır (Özer 2009).

2.2.1.3 Selit (Trikalsiyum Alüminat) Hidratasyonu

Portland çimentosunda bulunan C₃A (Selit)'in hidratasyonu iki şekilde gerçekleşir. Bunlardan birincisi C₃A (Selit)'in yalnız başına iken, diğeri alçı taşı ile birlikte yapmış olduğu reaksiyondur. C₃A (Selit)'in yalnız olarak su ile yaptığı reaksiyon sonunda C₃AH₆ meydana gelir. Bu reaksiyon çok hızlıdır. C₃A (Selit)'in tamamı ilk üç gün içinde 3CaO.Al₂O₃.6H₂O haline dönüşür. Eğer ortamda yeteri kadar Jips bulunuyorsa, çözünmüş olan C₃A (Selit) CaSO₄ ile birleşerek kalsiyum sülfoalüminatları meydana getirir (Yalçın ve Gürü 2000).



Kalsiyum ve hidroksil iyonları ile doymuş çözeltide ettringite, kısa prizmatik iğneler şeklinde kristalize olur.



Resim 2.2 Ettringite kristalinin farklı büyütmelelerdeki görünümü (Gruskovnjak *et al.* 2008).

C₃A (Selit) çimento içinde az miktarda bulunmasına rağmen, çimento hidratasyonu ve priz süresi üzerinde etkisi büyüktür. C₃A (Selit) su ile çok hızlı şekilde reaksiyona girer ve çimentonun çok erken priz almasına neden olur. Bu hızlı sertleşmeyi önlemek için klinker içine az miktarda alçı taşı katılır. Alçı taşı ile C₃A (Selit) hızlı bir şekilde reaksiyona girerek yukarıda açıklanmış olduğu gibi çözünmeyen bir bileşik olan trikalsiyum sülfoalüminatı (AFt) oluşturur. Bu bileşik klinker tanecikleri üzerinde çökerek onların hidratasyonunu geciktirir. Ancak bu bileşik kararlı değildir. Bir süre sonra ayrışır ve daha düşük (mono) sülfatlı olan 3CaO.Al₂O₃.CaSO₄.12H₂O (AFm) haline dönüşür. Hidratasyon sonucu yeni C₃A (Selit) çözüldükçe başlangıçtaki yüksek sülfat içeren trikalsiyum sülfoalüminat içindeki sülfat yüzdesi gittikçe azalır. Bu

sülfoalüminatlar priz olayı sonuçlanana kadar kalsiyum alüminat hidrat haline dönüşür. Ancak bu dönüşme reaksiyonu, C_3A (Selit)'in çözünme reaksiyonuna göre daha yavaştır. Klinker içerisine hiç alçı taşı katılmaması halinde C_3A (Selit) yaklaşık 5 dk içinde çözünür. Kalsiyum sülfat katılmakla C_3A (Selit)'in çözünme reaksiyonu yavaşlatılmış olur. Ayrıca C_3S (Selit)'in hidratasyonu sırasında açığa çıkan kalsiyum hidroksit de, C_3A (Selit)'in hidratasyonu üzerine geciktirici etki yapar. Çözünmüş olan C_3A (Selit), ortamda bulunan kalsiyum hidroksit ile reaksiyona girerek $C_4A.nH_2O$ bileşiminde bir çökelti oluşturur. Bu çökelti henüz hidrate olmamış klinker taneleri içinde bulunan C_3A (Selit)'ler için koruyucu bir kabuk oluşturur. Böylece C_3A (Selit)'in çözeltiye geçme hızı azalır.

Sertleşme süresinin sonunda kalsiyum alüminat hidrat molekülleri kübik kristal halinde ($C_3A.6H_2O$) kararlı hale gelir. Bu bileşik çimentonun başlangıç dönemindeki mukavemeti dışında mukavemet üzerine fazla etkili değildir. Aksine sertleşmiş betonlarda sülfat korozyonu oluşturarak betonun parçalanmasına neden olur. Bu nedenle çimento içerisinde fazla C_3A (Selit)'in bulunması arzu edilmez. Fakat klinkerin pişirilmesi sırasında C_3A (Selit)'in yararlı etkileri vardır. C_3A (Selit) akıcılığı artırır ve kalsiyum oksit ile silisyum dioksitin birleşmesini kolaylaştırır. Bu bileşen döner fırın içinde sinter bölgesinde katı fazın daha düşük sıcaklıkta erimesini sağlayarak, katı faz içinde silikatların oluşmasını kolaylaştırır.

Klinker içinde prizi ayarlayıcı olarak katılan alçı taşı oranının çok iyi ayarlanması gerekir. Fazla miktarda alçıtaşı katkısı sertleşme sonucunda harcın genişerek parçalanmasına neden olabilir. En uygun alçıtaşı katkı yüzdesi hidratasyon ısısı kontrol edilerek sağlanabilir (Özer 2009, Bullard *et al.* 2010).

2.2.1.4 Ferit (Tetrakalsiyum alümina ferrit) Hidratasyonu

Kalsiyum alüminoferritin (ferrit fazları) bileşimi $C_2(A_{0.7}F_{0.3})$ ve $C_2(A_{0.3}F_{0.7})$ arasında değişebilir. Ferrit fazlarının hidratasyonu sonucu oluşan ürünleri pek çok açıdan C_3A (Selit)'in hidratasyon ürünlerine benzemesine rağmen reaksiyon hızları farklıdır. Ferrit fazının reaktifliği geniş bir aralıkta değişir ve Al/Fe oranına bağlıdır. Genelde Fe içeriği arttıkça reaktivlik (tepkimeye girme kabiliyeti) azalır. Saf $C_2(A,F)$ tepkimeye hızlı başlar

hemen sonra yavaşlar Saf $C_2(A,F)$ genelde saf C_3A (Selit)'den daha hızlı hidrate olur. Ferrit'in hidratasyon hızı, bünyesinde bulunan CH ve alçıtaşı miktarına göre ve C_3A (Selit)'de olduğu gibi azalır. $CaSO_4$ ve $Ca(OH)_2$ varlığında yavaşlama $C_2(A,F)$ yüzeyinde AFt tabakasının oluşumuna bağlıdır.

Alçıtaşı yokluğunda $C_2(A,F)H_8$ ve/veya $C_4(A,F)H_x$ formülüne sahip AFm fazı hidratasyonun başlangıç ürünü olarak oluşur. Alçıtaşı varlığında, sadece $C_4(A,F)H_x$ oluşur. Hegzaganol fazlar $C_2(A,F)H_8$ ve $C_4(A,F)H_x$ demir içeren hidrogarnet fazına $C_3(A,F)H_6$ dönüşür. Alçıtaşı ve kireçli veya sadece alçıtaşılı karışımlarda, AFt fazı $C_6(A,F)S_3H_{32}$ reaksiyonun ara ürünüdür. İzleyen reaksiyon aşamasında AFt fazı AFm fazına $C_4(A,F)S H_{12}$ 'a dönüşür (Ivan 1998).

2.2.2 Çimentonun Hidratasyonu

Hidratasyon kinetik mekanizması 4 ana periyotta incelenir (Bullard *et al.* 2010);

- Başlangıç periyodu
- Durgun periyot
- Hızlanma periyodu
- Yavaşlama periyodu

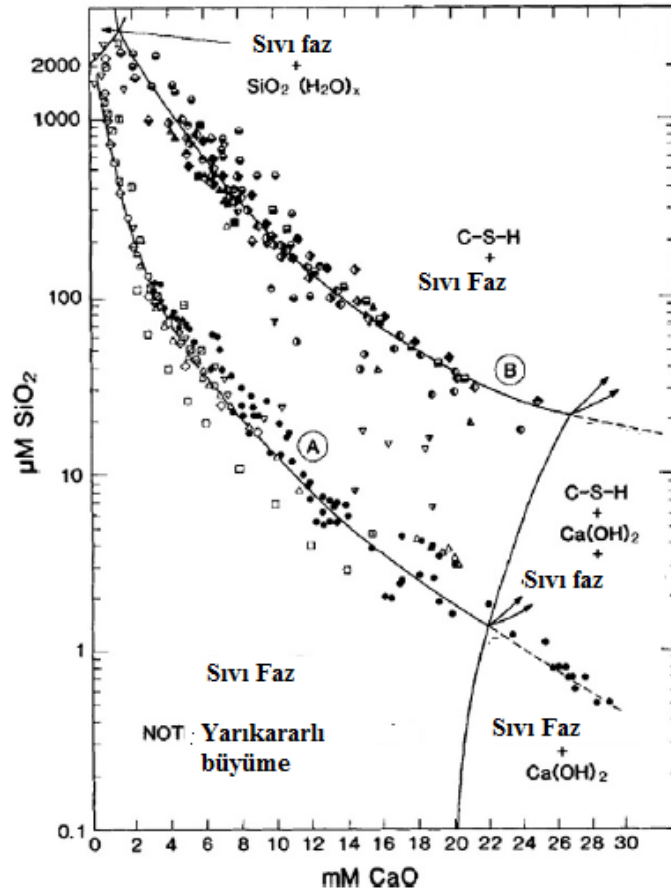
Başlangıç periyodunda, klinker tanelerin 0.01 μm kalınlığındaki üst kısmı hızla çözeltiye geçer. Bunun ardından bir durgun periyot gelir. Bu süre içinde hidratasyon son derece yavaştır. Bunun nedeni tanecik yüzeyinin bir jel tabakası ile kaplanmış olması ve klinker bileşiklerinin su ile temas etmesini önlemesidir (Durgun Periyot). Bir süre sonra, bu jel tabakası çatlar ve oluşan çatlaklardan difüzyon yoluyla giren su hidratasyon reaksiyonunu yeniden başlatarak 3. periyoda geçer (Hızlanma periyodu). Bu aşamadan sonra hidratasyon yavaşlayarak devam eder ancak durmaz (Yavaşlama periyodu). Mukavemeti büyük miktarda kazanmış çimento hamurunun hidratasyonu yıllar itibarıyla devam eder. Bu süreç çimentonun ana bileşenleri için aşağıda detaylı olarak aşağıda incelenecektir.

2.2.2.1 Başlangıç Periyodu (İlk Dakikalar)

Çimentonun su ile temasından hemen sonra, iyonik türlerin sıvı fazda hızlı çözünmesi ve hidrate fazların oluşması gerçekleşir. Çimentoda bulunan alkali sülfatlar birkaç saniye içinde tamamen çözünür ve çözeltiye K^+ , Na^+ ve SO_4^{-2} iyonları salınır. Kalsiyum sülfat Ca^{+2} ve ilave SO_4^{-2} iyonu vermek üzere doymunluğa erişene kadar çözünür.

C_3S (Alit), su ile hızlı reaksiyona girer. Kimyasal analizler C_3S (Alit)'in reaksiyona ilk saniyelerde başladığını göstermektedir (Garrault *et al.* 2001, Ings *et al.* 1983).

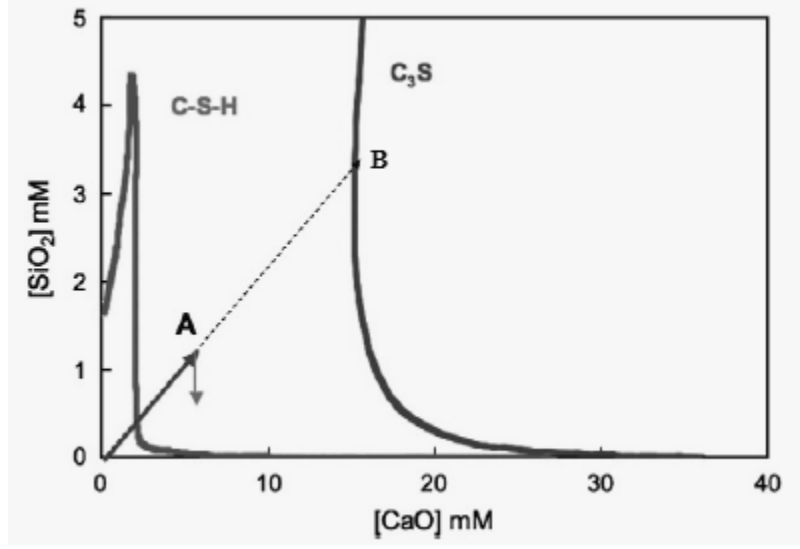
Şekil 2.2'de görüldüğü gibi çözelti içindeki kalsiyum ve silikat konsantrasyonları dengeye ulaşana kadar çözünmeye devam eder (Garrault *et al.* 2001, Gartner *et al.* 1987).



Şekil 2.2 SiO_2 konsantrasyonu (Y ekseninde $\mu\text{Mol/L}$), CaO konsantrasyonu (x ekseninde mMol/L), C-S-H'ın 2 tipinden biri sıvı ile denge kurabilir (Bullard *et al.* 2010).

Çözünme sebebiyle kalsiyum hidroksit konsantrasyonu artarken, çözünme oranı hızlıca düşer. Çözelti, C-S-H ile maksimum doyma sınırını geçtiğinde, C_3S (Alit) yüzeyinde çok hızlı bir şekilde C-S-H çekirdeklenmesi olur ve çekirdeklenme yavaşça büyümeye başlar. Çekirdeklenmenin büyümesi çözeltideki silika konsantrasyonunun azalmasına, çözeltideki Ca:Si mol oranının artmasına sebep olur.

Şekil 2.3'de hem C_3S (Alit) ve C-S-H eğrileri, hem de $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemindeki çözünürlük diyagramının çözelti konsantrasyonunun değişimi yan yana konularak gösterilmiştir. Şekilde A ve B noktaları arasında gösterilen noktali bölüm, ayrışmada çözelti konsantrasyonu eğrisini gösterir ve bu doğru C-S-H ile ulaşılan maksimum aşırı doymaya kadar devam eder.



Şekil 2.3 CaO-SiO₂-H₂O sistemdeki çözünürlük diagramının kesiti. C₃S'in kongrent çözünmesi süresince çözeltideki konsantrasyonlar A-B doğrusu istikametinde gösterilmiştir. Konsantrasyon hemen elde edilen C-S-H çökeltilerinden (A noktası) maksimum doymaya kadar C-S-H'in çözünürlüğünü artırır (Barret *et al.* 1980).

Başlangıç periyodunda hidrate olan C₃S oranı düşük kalır ve muhtemelen % 2-10 arasındadır. C₃A çimento tanesi yüzeyinde çökelen ettringite (AFt) oluşturmak üzere çözünür ve sıvı fazda bulunan Ca⁺² ve SO₄⁻² iyonları ile reaksiyona girer. İndüksiyon öncesi hidrate olan C₃A miktarı değişik çimentolarda %5 ile 25 arasında değişir (Chen 1992).

Sıvı fazdaki Al⁺³ konsantrasyonu çok düşük kalır. Ferrit fazı C₃A'ya benzer şekilde reaksiyona girer ve AFt fazı oluşturur. Durgun periyot öncesi β-C₂S'in çok küçük bir kısmı reaksiyona girer. Reaksiyon sonucu C-S-H fazı oluşur (Şekil 2.7-a) ve sıvı fazda Ca⁺² ve OH⁻ konsantrasyonu artar. Erken hızlı hidratasyon reaksiyonu çimento tanesinin yüzeyinde hidratasyon ürün tabakasının çökmesinden dolayı yavaşlar. Böylece hidrate olmamış malzeme ve bulk çözelti arasında bariyer oluşturur (Hewlett 1998).

2.2.2.2 Durgun Periyot (İlk Birkaç Saat)

Hızlı hidratasyonun kısa başlangıç periyodundan sonra, tüm hidratasyon hızı birkaç saatlik periyod boyunca oldukça yavaşlar. Bu aşamada klinker mineralinin hidratasyonu

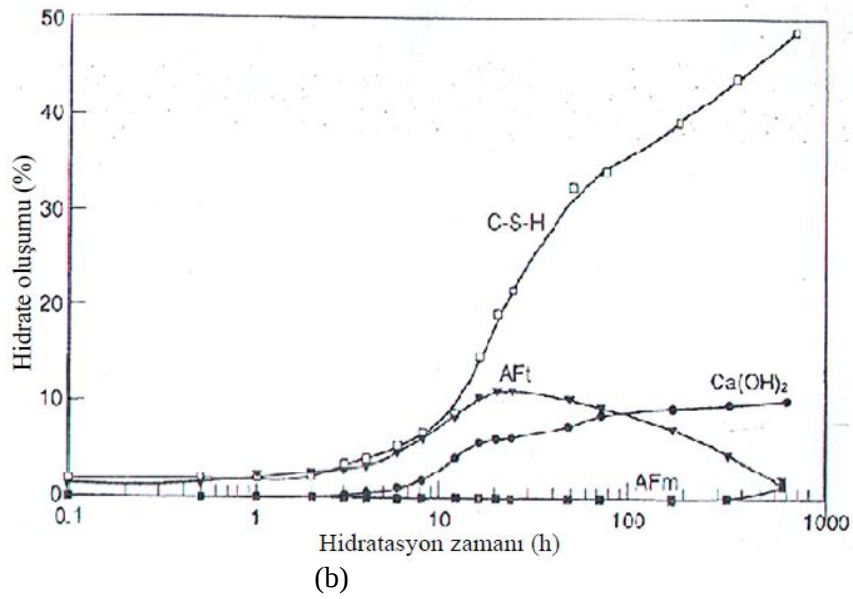
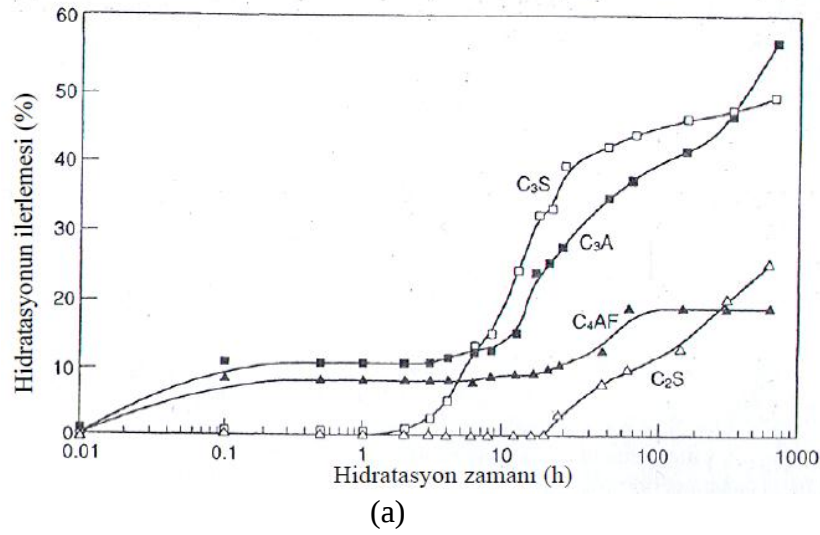
çok yavaş ilerler. Sıvı fazdaki kalsiyum hidroksit konsantrasyonu bu aşamada maksimuma ulaşır ve düşmeye başlar. SO_4^{-2} konsantrasyonu ilave kalsiyum sülfatın çözünmesiyle sabit kalır. İkinci aşama C-S-H fazının çekirdeklenmenin başlamasıyla durgun periyot sona erer (Hewlett 1998).

2.2.2.3 Hızlanma Periyodu (Karıştırıldıktan 3-12 Saat Sonra)

Bu periyotta hidrasyon tekrar hızlanır ve hidrasyon hızı hidrasyon ürünlerinin çekirdeklenmesi ve büyümesi ile kontrol edilir. C_3S 'in hızı artar ve ikinci aşama C-S-H oluşmaya başlar. C_2S 'in fark edilebilir hidrasyonu gerçekleşir. Kristalin kalsiyum hidroksit sıvı fazdan çökelir aynı zamanda sıvı fazdaki Ca^{+2} konsantrasyonu azalır. Çimentoyla birlikte öğütülen kalsiyum sülfat tamamen çözünür hale gelir ve sıvı fazdaki SO_4^{-2} konsantrasyonu Aft fazının oluşumu kadar oluşan C-S-H fazını yüzeyinde SO_4^{-2} adsorbsiyonu nedeni ile düşmeye başlar (Hewlett 1998).

2.2.2.4 Yavaşlama Periyodu

Son periyot olan yavaşlama periyodu beton teknolojisinde en önemli periyottur. Bu periyotta reaksiyona girmemiş malzemenin miktarı düştüğü için hidrasyon hızı son derece yavaşlar. Hidrasyon hızı kontrollü hale gelir. C-S-H fazı hem C_3S hem de β - C_2S 'in devam eden hidrasyonu nedeniyle oluşmaya devam eder. Kalsiyum sülfat tükendikten sonra sıvı fazdaki SO_4^{-2} konsantrasyonu düşer sonuç olarak hidrasyon erken aşamalarda oluşan Aft fazı çözeltide ilave C_3A ve $\text{C}_4(\text{A},\text{F})$ ile reaksiyona girerek monosülfat (AFm) oluşturur (Şekil 2.7-b). Yeterince yüksek basınç su/çimento oranlarında orijinal çimento tüketilene kadar hidrasyon süreci devam eder. Düşük su/çimento oranlarında çok miktarda reaksiyona girmemiş malzeme varlığında yeterli miktarda su olmadığı için durabilir. Hidrasyon süreci tamamlandıktan sonra, hidrate malzemenin yaşlanması gerçekleşebilir (Hewlett 1998).



Şekil 2.4 Portland çimentonun hidrasyon kinetiği (Oda sıcaklığında pastanın hidrasyonu) (a) Klinker fazlarının tükenmesi, (b) Hidratların oluşumu (Hewlett 1998).

2.2.3 Hidrasyon Teorileri

Portland çimentosunun ortam sıcaklığındaki hidrasyonun çeşitli aşamalarla karakterize edilir. Gerek klinker fazlarının (özellikle ana fazlar olan C_3S ve C_2S) gerekse çimentonun hidrasyon mekanizması çok karmaşık fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal aşamaları içermektedir. Bu karmaşıklığın açıklanması amacıyla geçirimsiz hydrate tabaka teorisi (Impermeable hydrate layer theory), elektriksel çift tabaka teorisi (Electrical double layer theory), kalsiyum hidrat (C-H)'ların

çekirdeklenmesi teorisi (Nucleation of C-H theory), kalsiyum silikat hidrat [C-S-H (tobermorit)] çekirdeklenmesi teorisi (Nucleation of C-S-H theory) gibi farklı teoriler geliştirilmiştir. Ayrıca, klinker içerisinde miktar olarak en çok bulunan faz olan C₃S konusunda birçok araştırma yapılmış ve bu fazın zamana bağlı hidratasyon mekanizması hakkında 5 ana teori geliştirilmiştir (Çizelge 2.1) (Özer 2009).

Çizelge 2.1 C₃S fazının hidratasyon mekanizması teorileri (Kavas 2008).

Mekanizma (zamana bağlı olarak)	Geçirimsiz hidrate tabaka teorisi	Elektriksel çift tabaka teorisi	CH'ların çekirdeklenmesi teorisi	CSH'ların çekirdeklenmesi teorisi
Ön indüksiyon periyodu	İlk aşama CSH oluşumu			
İndüksiyon safhasının başlangıcı	İlk aşama ürünleri difüzyon bariyeri olarak davranır	Elektriksel çift tabaka oluşur ve iyonların geçişini engeller	CH açısından sıvı fazın çok doygun hale gelmesi C ₃ S fazının daha hızlı çözülmesini durdurur	
İndüksiyon safhasındaki değişimler	Faz dönüşümü ya da CSH tabakasının olgunlaşması ve İlk aşama ürün tabakası boyunca oluşan ozmotik basınç	Çift tabakanın kademeli olarak zayıflaması	CH'ların yavaşça çekirdeklenmesi	İkinci aşama CSH'ların yavaşça çekirdeklenmesi
İndüksiyon safhasının sonu	CSH tabakasının geçirgenliğinin artması ve ozmotik basınç ve/veya soğurulma (emme) nedeniyle CSH tabakasının parçalanması	Çift tabakanın parçalanması	CH çekirdeğinin kritik büyüklüğe ulaşması	İkinci aşama CSH çekirdeğinin kritik büyüklüğe ulaşması
Hızlanma safhası	C ₃ S in hızla çözülmesi, ikinci kademe CSH ve CH'ların oluşumu ya da büyümesi			

2.2.4 Hidratasyon Mekanizması İncelenmesinde Kullanılan Yöntemler

2.2.4.1 Hidratasyon Isısı

Hidratasyon ısısı, çimentonun, su ile kimyasal reaksiyonu sürecinde başlangıçtan hidratasyon tamamlanana kadar çıkardığı ısı miktarıdır. Çimento ile suyun bir araya gelmesiyle başlayan reaksiyon, dışarı ısıveren, yani ekzotermik türdendir. Hidratasyon sürdükçe ısının açığa çıkması da devam eder ve çıkan bu ısı sonucu betonun sıcaklığı

artar. Artan sıcaklık, özellikle kütle betonlarının dökülmesinde büyük problem teşkil etmektedir. Hidratasyon ısının açığa çıkma hızı, çimento bileşenleri ile su arasında yer alan kimyasal reaksiyonların hızına bağlıdır. Çimentonun su ile karıştırılmasını takip eden ilk 5 dakika içinde hidratasyon ısının açığa çıkma hızı çok yüksektir. Sonra 1-2 saatlik durgun bir dönem yaşanır ve priz (katılaşmanın) başlaması ile ısının açığa çıkma hızı tekrar artar. Priz dönemi sonunda (en çok 10 saat) hidratasyon ısı çok yüksektir. Daha sonraları ise hidratasyon ısı, gittikçe azalan bir seyir takip eder.

Hidratasyon ısının açığa çıkma hızını etkileyen başka faktörler de bulunmakta olup, bunlar; çimento içerisindeki ana bileşenlerin yüzdeleri, çimentonun inceliği ve hidratasyonun yer aldığı sıcaklık koşullarıdır (Özdemir 2006).

Çizelge 2.2 Çimento ana bileşenlerinin hidratasyon ısıları (Ün 2007).

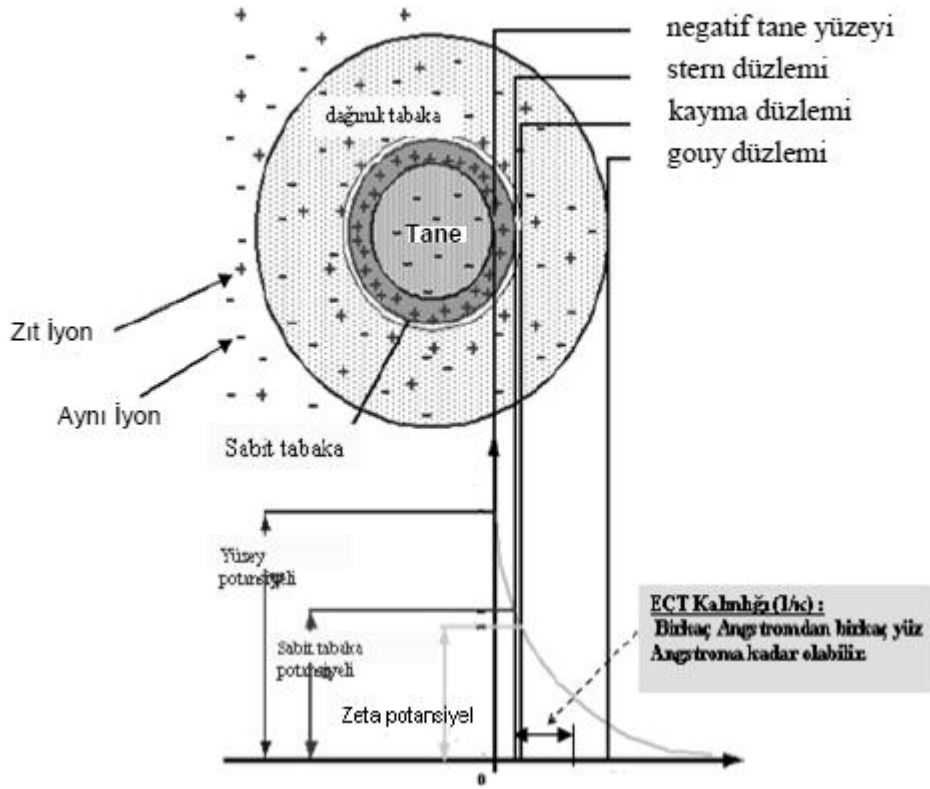
Karma Bileşen	İlk 48 saatte çıkan ısı (cal/g)	Toplam Isı (cal/g)
C ₃ S	150	207
C ₂ S	100	120
C ₃ A	10	62
C ₄ AF	40	100

Çimentonun ya da saf klinker fazlarının hidratasyon mekanizmalarının ısı yayılımı (mikroklorimetre) ile saptanmaktadır (Pane and Hansen 2004).

2.2.4.2 Zeta Potansiyeli

Zeta (ξ) potansiyeli, bir sıvı içerisindeki mineral parçacıkların ölçülebilen yüzey potansiyelidir. Çözelti içerisinde adsorblayıcı ve adsorplanan madde arasındaki elektrostatik etkileşimler, katı parçacıkların zeta potansiyeli ölçümleri ile gösterilmektedir. Bir çözelti içerisinde bulunan negatif yüzey yüküne sahip malzemenin yüzeyinde bulunan elektriksel yüklerden kaynaklanan bir elektriksel potansiyeli vardır. Çözelti içerisindeki zıt işaretli pozitif denge iyonları yüzey yakınında

sabit bir tabaka oluşturmurlar. Bu tabakaya "Stern Tabaka" (Elektriksel çift tabaka) adı verilir. Bu denge iyonları yüzey yükünü dengelemeye çalışırlar ve yüzeyden uzaklaştıkça yoğunlukları azalır. Kimyasal dengeye ulaştığında, katı parçacığın yüzeyindeki elektriksel yük ile dengelenir. Yani mineral parçacığın yüzey potansiyeli sıfıra iner (Ersoy 2006).



Şekil 2.5 Su'daki bir mineral tanesinin elektriksel çift tabaka yapısı ve Zeta potansiyeli.

Zeta potansiyeli ölçümleri katı malzemelerdeki adsorbsiyon ve yüzey özellikleri çalışmaları için çok önemlidir. Zeta potansiyel bilgileri su ile tepkimeye giren malzemelerden sağlanır (Nagale 1989).

Çimento süspansiyonlarının Hidratasyon mekanizmalarının (Nagele 1984, 1985, 1986, 1987, 1989, 1991, Chatterji and Kawamura 1992) çimento pastasının dispersiyon/koagülasyon şartlarının (Yang *et al.* 1997) ve vizkozitenin veya akışkanlık şartlarının (Daimon and Roy 1979, Termkhajornkit and Nawa 2004, Kong *et al.* 2006,

Felekoğlu *et al.* 2006, Zhang *et al.* 2007, 2008) açıklamasında zeta potansiyel verilerinden yararlanılmaktadır. Ancak yapılan araştırmalar neticesinde gerek çimentonun gerekse klinker fazlarının Zeta potansiyel verileri farklılıklar göstermektedir.

Zeta potansiyel ölçümü için 4 teknik vardır (Çelik ve Ersoy 2004, Arai 1992, Polat 1999).

Bu teknikler;

- 1) Elektroforesis
- 2) Elektroosmosis
- 3) Akım Potansiyeli
- 4) Sedimentasyon Potansiyeli

Bu tekniklerden elektroforesis, en iyi bilinen ve minerallerin Zeta potansiyel ölçümlerinde en yaygın olarak kullanılan tekniktir.

Saf klinker fazlarının ve teknik çimentoların Zeta potansiyel ölçüm değerleri, çimento ve beton teknolojilerindeki araştırmalar için gereklidir. Zeta potansiyeli ölçümleri C₃S (Alit) ve diğer kalsiyum silikatların erken hidratasyonu çalışmaları için başarılı şekilde uygulanır. Kalsiyum silika hidratların, kalsiyum alümina hidratların ve yüzeydeki tobermorit oluşumunun hakkında ek bilgiler Zeta potansiyelinden sağlanır (Nagale 1984).

Pozitif veya negatif yüklü bir çimento tanesinin ister nano (<100 nm) ister kolloidal boyut (<1 µm) ve isterse ince boyutta (<100 µm) olsun, bir hücre içerisinde bulunan iletken bir çözelti içerisine konulup bu hücreye de elektrotlar yardımıyla bir elektriksel alan (potansiyel) uygulandığında taneler kendi yükünün ters işaretindeki elektrota doğru hareket edecektir. Bu hareketin hızı ise tanenin Zeta potansiyeli ile doğru orantılıdır. Yani tanenin Zeta potansiyeli (ve tabii yüzey potansiyeli) ne kadar yüksek ise tanenin hareket hızı da o kadar yüksek olacaktır.

Genellikle, elektroforesis metoduyla elde edilen Zeta potansiyel, akım potansiyel metodu ile elde edilen değerden daha düşüktür. Aynı numune olsa bile, Zeta potansiyel değerleri, ölçüm yöntemlerinden, kullanılan hücreden ya da ölçüm yapandan etkilenir (Aria 1994).

Zeta potansiyelin matematiksel olarak hesaplanması için gerekli olan formül ve denklemler aşağıda gösterilmiştir;

$$U (\text{mobilité}) = \text{Hız} / \text{Elektriksel Alan} = V / E = (\text{m/s}) / (\text{volt/m}) \quad (2.7)$$

Bu Elektroforetik Mobilité verilen denklem ile Zeta Potansiyele çevrilir;

$$U = (\xi \cdot \epsilon / 1.5 \eta) f(\kappa a) = (\xi \cdot \epsilon_r \epsilon_0 / 1.5 \eta) f(\kappa a) \quad (2.8)$$

$\kappa a \ll 1$ (Elektrolit Konsantr. düşük ve a küçük) $\rightarrow f(\kappa a) = 1$

$$U = (\xi \cdot \epsilon_r \epsilon_0 / 1.5 \eta) \text{ Huckel Denklemi} \quad (2.9)$$

$\kappa a \gg 1$ (Elektrolit Konsantr. yüksek ve a büyük) $\rightarrow f(\kappa a) = 1.5$

$$U = (\xi \cdot \epsilon_r \epsilon_0 / 1.5 \eta) \text{ Smoluchowski Denklemi} \quad (2.10)$$

Burada;

f (κa): Düzeltme faktörü (Elektroforetik Rötör ile ilgili)

εr: Ortamın statik dielektrik sabiti veya relatif geçirgenliği (birimsiz)

εo: Boşluğun (veya vakumlanmış havanın) geçirgenliği ($8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$)

η: Ortamın viskozitesi (Poise) (1 Poise = $0.1 \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

ξ: Zeta potansiyel (V),

κ: Debye-Huckel Parametresi (1/m),

a: Tane çapı (m)

Çok küçük taneler için seyreltilmiş solüsyonlar içinde $DL(1/k)$ ' nın kalınlığı geniştir,

$\kappa a \ll 1$ ve $f(\kappa a) = 1$ 'dir. (Huckel Denklemi)

Daha çok konsantre solüsyonlar içinde çok büyük taneler için $\kappa a \gg 1$ ve $1/k$ küçüktür ve $f(\kappa a) = 1.5$ 'tir. (Smoluchowski Denklemi)

2.2.4.3 Kimyasal Analiz (ICP)

Çimentodan çözeltiye geçen iyonların cinsi ve miktarı, elementlerin toplam konsantrasyonu ICP analizi ile tespit edilmektedir (Lothenbach *et al.* 2008, Möschner *et al.* 2009).

2.2.4.4 Mineral Faz analizi (XRD)

Çimentonun ya da saf klinker fazlarının hidratasyonunun belirlenmesi, anlaşılması ve açıklanması için bir diğer yol da XRD tekniğidir. Öğütülüp, kurutulmuş malzemelere uygulanır. Genellikle $\text{CuK}\alpha$ ışınması kullanılmaktadır (Möschner *et al.* 2009, Emanuelson *et al.* 2003, Lothenbach *et al.* 2008).

2.3 Bor

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan bor elementinin simgesi B, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, ergime noktası $2190 \pm 20^\circ\text{C}$ ve kaynama noktası 3660°C 'dir. Kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotop oluşur (DPT 2001).

Bor elementi doğada serbest halde bulunmamaktadır. Yapay bor ise amorf ve kristal yapısında olmak üzere iki şekildedir. Bor kristal iken siyah renkli, gevrek, sert ve kırılmandır. Amorf durumda ise siyah, kahverengi, sarı ya da yeşilimsi toz halindedir. Bor iyonik bağ değil, kovalent bağ oluşturur. Metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği zayıftır fakat yüksek sıcaklıklarda çok yüksektir (İpekoğlu 1987, Poslu 1995, Sümer 2004, Birlik 1999, Yılmaz 2002).

Bor madeni ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklı, doğada serbest bir element olarak değil tuz bileşikleri şeklinde bulunmaktadır (Kılıç 2004). Bor

mineralleri; bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, yapılarında bulunan Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} elementlerine göre sınıflandırılarak adlandırılırlar; Na^+ şeklindeki bileşiklere Tinkal (boraks), Ca^{+2} kökenli bileşiklere Kolemanit ve Na^+ - Ca^{+2} kökenli bileşiklerine Üleksit denilir. Başlıca Tinkal yatakları Eskişehir-Kırka'da, Kolemanit yatakları Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kemalpaşa'da, Üleksit yatakları ise Balıkesir-Bigadiç civarında bulunmaktadır (Çalık 2004, Tonak 2000).

Bor Türkiye'nin sahip olduğu en önemli madenlerden biridir. Türkiye 803 milyon ton bor rezervine sahiptir, bu miktar dünya bor rezervinin % 63'üne eşittir (Kavas 2005). Az miktarda olmak üzere Rusya, Çin, Afganistan, Şili, Peru ve Hindistan'da da bor cevheri bulunmaktadır.

2.3.1 Bor Ürün Çeşitleri

Endüstride kullanılan bor ürünleri, üretim aşamaları ve prosesleri ile kullanım alanları dikkate alınarak ham bor, rafine bor ve uç ürünler şeklinde üç gruba ayrılmıştır.

2.3.1.1 Ham bor ürünleri

Ham bor ürünlerinin mineral yapısı ve üretildikleri yerler Çizelge 2.3'de verilmiştir (Acarkan 2004).

Çizelge 2.3 Önemli bor ürünleri ve üretildikleri yerler

Ürünün Adı	Formülü	Bulunduğu Yer
Tinkal	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	Türkiye, ABD, Arjantin
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	Türkiye, ABD, Arjantin
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	Türkiye, ABD, Arjantin, Şili
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$	Türkiye, Arjantin
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	Kazakistan, çin

Ham bor ürünleri % 90 dolayında borik asit, boraks penta ve dekahidrat gibi rafine ürünleri yapımında kullanılmaktadır.

2.3.1.2 Rafine bor ürünleri

Ticari boyutta Dünyada üretilen rafine bor ürünleri Çizelge 2.4’de verilmiştir (Kılıç 2004).

Çizelge 2.4 Rafine bor ürünleri

Ürünün Adı	Formülü
Boraks Pentahidrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boraks Dekahidrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Susuz Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
Borik Asit	H_3BO_3
Susuz borik asit	B_2O_3
Sodyum Perborat	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sodyum Metaborat	$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sodyum Oktaborat	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$

2.3.1.3 Uç ürünler

Uç ürünler, daha önceden belirtilen ham ve rafine ürünlerden üretilirler. Belli başlı uç ürünler arasında Elementer Bor, Bor Karbür, Bor Nitrür ve Bor alaşımları sayılabilir (Kılıç 2004).

2.3.2 Önemli Bor Bileşikleri ve Üretim Teknolojileri

2.3.2.1 Boraks (Tinkal)

Boraks, tetra borik asidin sodyum tuzudur. Renksiz, saydam, sudaki çözeltisi bazik reaksiyonlar gösteren bir tuzdur (Taşçıoğlu 1992) Boraks, mineral halinde Tinkal

($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) olarak doğada bulunduğu gibi bazı boratlardan da elde edilebilir. Boraksın 10 mol sulusu prizmatik kristaller, 5 mol sulusu oktaedrik kristaller halindedir.



Resim 2.3 Tinkal (İnt.Kay. 3)

2.3.2.2 Susuz boraks

Susuz boraks (SB), endüstriyel olarak boraksın (boraks dekahidrat) kalsinasyonu ve füzyonuyla üretilmektedir. Susuz boraks başlıca metalurjide, yüksek kalite camların üretiminde, seramik maddelerde ve parlatıcılarda kullanılmaktadır. Boraks dekahidrat (BDH) yaklaşık 60°C 'de boraks pentahidrata ve 125°C 'de boraks dihidrata dönüşmektedir. Kalsinasyon sırasında yapıda bulunan iki mol suyu uzaklaştırmak zor olmaktadır ve bunlar ancak moleküler parçalanma ile uzaklaştırılabilmektedir. Mevcut teknolojiyle susuz boraks, boraks dekahidrat veya boraks pentahidrattan (BPH) iki basamaklı prosesle üretilmektedir. Birinci basamak dehidrasyon, ikinci basamak füzyondur. Füzyon, SB'ın erime noktasından daha yüksek sıcaklıklarda ($1273\text{-}1673\text{ K}$ aralığında) yakma fırınında gerçekleştirilmektedir (Gmelins 1953, Kirk and Otmer 1992).

2.3.2.3 Boraks Pentahidrat

Formülü; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olan boraks pentahidratın molekül ağırlığı 291,35, özgül ağırlığı $1,815\text{ gr./cm}^3$, erime noktası 741°C 'dir. Doymuş boraks çözeltisi $60\text{-}65^\circ\text{C}$ 'nin

üstünde tutularak karıştırılırsa sodyum tetraborat pentahidrat kristalleri elde edilir. Ham boraks pentahidrat (B_2O_3 % 40) batı Avrupa’da en çok kullanılan bileşiktir (Dural 1998).

2.4 Konu ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

* Kavas *et al.* (2008) üretilen saf klinker fazları ve Kırka bor atıkları ile yaptıkları çalışmalarda Klinker fazlarının çözünürlüklerini artırarak süspansiyondaki Ca^{+2} iyonlarının konsantrasyonunu ilk evrelerde hızlı bir şekilde artırdıklarını ve böylece Portlandit, $Ca(OH)_2$ oluşumu ile Tobermorit (C-S-H) oluşumu üzerinde etkili olduklarını bu sayede de priz başlangıcının geciktiğini ancak mukavemet artışının gerçekleştiğini belirlemişlerdir.

* Breval (1976) yaptığı çalışmada; çimentonun saf klinker fazlarından Selit (C_3A)’in hidratasyonunu SEM, XRD ve izotermal mikrokaleorimetre teknikleri kullanılarak takip etmiştir. Sonuçta; Hidratasyon ürünü olarak C_3AH_6 tespit etmiştir, C_3AH_6 tek bir kristaldir ve morfolojisi hidratasyon zamanı ve sıcaklığı ile değişkendir. Az miktarda Selit (C_3A)’in kullanılmasıyla, C_3AH_6 yavaş, çok miktarda Selit (C_3A)’in kullanılmasıyla, C_3AH_6 çok hızlı şekilde oluştuğu tespit edilmiştir.

* Chen and Mehta (1982)’de yaptığı çalışmada; ettringite’in yüzey alan ölçümleri ve Zeta potansiyeli incelenmiştir. Buna göre; ettringite’in suyu adsorbe edip, genişleyen bir özelliği olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ettringite’in kalsiyum hidroksit ve saf suda Zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Sonuç olarak; hem saf sudaki Zeta potansiyeli hem de kalsiyum hidroksitteki Zeta potansiyeli negatif değerler vermiştir. Ancak saf sudaki Zeta potansiyeli daha yüksektir.

* Suziki *et al.* (1981)’nin yaptığı çalışmada; Hidrate Alit (C_3S)’in yüzey değişimi Zeta potansiyeli ile incelenmiştir. Buna göre; ilk 20 dakika içerisinde Ca^{+2} ve silikat iyonları çözünmüş ve Alit (C_3S)’in yüzeyine Ca^{+2} adsorbe edilmiştir. 20-50 dakika arasında Alit (C_3S) yüzeyine çok güçlü şekilde adsorbe edilen Ca^{+2} sayesinde Zeta potansiyelinin pozitif değer verdiği bulunmuştur ancak bir süre boyunca çözünme durmuştur. 60-140 dakikaları arasında C-S-H jeli kristale geçmiş, elde edilen Ca^{+2} tekrar çözünmeye

başlamıştır, Si-O⁻ nedeniyle negatif Zeta potansiyeli verdiği bulunmuştur. 140 dakikadan sonra ise C-S-H ve Ca(OH)₂ kristalizasyonları ile ikinci hidrate ürünleri oluşmuştur.

* Shalom and Bentur (1972)'ın yaptığı çalışmada; Alümina ve sülfat içeriğinin Portland çimento pastası ve harç hidratasyonuna etkisi incelenmiştir. Buna göre; benzer Alit (C₃S) ve Belit C₂S içeriğindeki portland çimentosuna, düşük orta ve yüksek Selit (C₃A)'li üç değişik içerikli reçete hazırlanmıştır. Daha sonra orta- Selit (C₃A)'li çimentoya düşük, orta ve yüksek SO₃ içerikli 3 reçete daha hazırlanmıştır. Reçetede malzemelerin su/çimento oranları 0,6 olacak şekilde ayarlanmış ve numunelere ayrı-ayrı basma dayanımı, hidratasyon oranı ve ürünlerine olan etkileri ölçülmüştür. Başlangıçta üç ayrı sıcaklık (10°C, 25°C, 40°C) kullanılmış. Bu numunelerin basma dayanımı, su sınır içeriği, serbest kireç varlığı ve farklı kalorimetre eğimleri 9 ay boyunca kontrol edilmiştir.

Sonuç olarak; Tüm sıcaklıklar ve zaman dikkate alındığında orta-Selit (C₃A)'li çimentoların yüksek basma dayanımına sahip olduğu bulunmuştur, orta-Selit (C₃A)'li çimentosunun sülfat içeriği arttıkça hidratasyon büyüklüğü (Su sınırı) artmaktadır, jelin kalitesi azalır. Orta- Selit (C₃A)'li çimentolar optimum tepki gösterirler; erken dönemlerde yararlı etkileri yüksektir, son dönemlerde zararlı etkileri düşüktür.

* Stephan *et al.* (1998)'in yaptıkları çalışmaya göre; saf klinker fazlarından Alit (C₃S)'e, Cr, Ni ve Zn katkılarının etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada; Alit (C₃S)'e, ağırlıkça % 0,02, 0,1, 0,5, 2,5 ve 5,0 oranlarında Cr, Ni ve Zn katkıları ilave edilmiş ve numuneler hazırlanmıştır. Numunelere ayrı ayrı XRD, SEM, Mikrokalorimetri testler uygulanmıştır.

Sonuç olarak; Karışımda % 0,1'den az olan ağır hidratasyon prosesine etkisi olmadığı anlaşılmıştır. Cr, Ni ve Zn katkılarının Alit (C₃S)'in yapısını ve reaktifliğini etkileyebilmesi için geleneksel portland çimentosuna göre, Cr ve Ni miktarlarının 20 kat, Zn miktarının ise 10 kat fazla olması gerekir. % 2,5 Cr konsantrasyonunun ısı çıkışını dikkat çekici şekilde hızlandırdığı, Zn'nin ısı çıkışını geciktirdiği gözlemlenmiştir. SEM incelemelerine bakıldığında; C-S-H fazındaki ağır metallerin

toplanması, fazı belirgin hale getirmiştir. Cr ve Ni, portlandit ve C-S-H fazlarının alanlarının genişlemesine yardımcı olduğu bulunmuştur.

* Meducin *et al.* (2002) yüksek basınç ve yüksek sıcaklık altında saf Alit (C_3S)'in hidratasyon mekanizmasını incelemişlerdir. Buna göre 450 bar basınç altında 200°C sıcaklığında NMR, XRD, SEM, DTA teknikleri ile 2 ay süre boyunca saf klinkerlerden biri olan Alit (C_3S)'in hidratasyonu incelenmiştir. Sonuç olarak; Bu şartlar altında portlandite, jaffeite, hillebrandite ve küçük miktarda kalsit $CaCO_3$ kristal fazları tespit edilmiştir. Alışıl gelmiş C-S-H hidratasyon ürünü ise bulunamamıştır, C-S-H atmosferik basınç ve oda sıcaklığında mevcuttur ve 400 bar ve 150°C sıcaklıkları altında kararludur. CaO/SiO_2 oranı 1:2 olacak şekilde, Jaffeite; hidratasyonun ilk saatlerinde 100°C'de ve hillebrandite; yedi gün sonra 200°C'de sentezlenebilirliği bulunmuştur.

* Kakali *et al.* (2000) $CaCO_3$ 'ün ayrı-ayrı Portland çimentosu hidratasyonuna, Alit (C_3S) hidratasyonuna ve Selit (C_3A) hidratasyonuna etkisini incelemişlerdir. Buna göre her birine %0, %10, %20, %35 oranlarında $CaCO_3$ içeren reçeteler hazırlanmış, 1, 2, 7 ve 28 günlük hidratasyonlarını incelemiştir. Sonuç olarak; Erken dönemlerde bile Kalsiyum Alümina Monokarbonatın, Monosülfatların yerine oluştuğu ve Ettringite'in monosülfata dönüşmesinin geciktiği gözlenmiştir. Ayrıca $CaCO_3$ 'ün Alit (C_3S)'in hidratasyonunu hızlandırdığı ve bazı karbosilikatları oluşturduğu gözlenmiştir.

* Mori *et al.* (2006) Amorf Alit (C_3S) hidratasyonu ve yapısını incelemişlerdir. Öğütülmüş Alit (C_3S) ve öğütülmemiş Alit (C_3S) kıyaslanmıştır, Buna bağlı olarak Öğütülmüş Alit (C_3S)'in hidratasyon hızının bir buçuk kat daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak; öğütmenin reaktifliği artırıcı etkisi olduğu tespit edilmiştir.

* Ings *et al.* (1983) yaptıkları çalışmada; Saf Alit (C_3S) klinkerinin hidratasyonu oda sıcaklığında 5-60 dakika arasında SEM, XRD ve Mikro kalorimetre teknikleri ile incelenmiştir. Buna göre ilk hidrat tabakaları hidratasyon başladıktan 5 dakika sonra oluşmaya başlamış ve hidratasyon devam ederken tabaka kalınlıkları artmıştır.

Dakikalar ilerledikçe ilk-hidrat ürünleri kaybolmuş ve ikinci hidrat ürünleri oluşmaya başlamıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Amaç

PÇ klinkeri 4 temel fazı bünyesinde bulundurmakta ve son ürün özellikleri üzerine bu fazların miktarları etkili olmaktadır. Ayrıca, bu fazlardan her biri ortama ilave edilen yabancı kristaller ya da kimyasallar ile farklı etkileşim mekanizmaları gerçekleştirmektedir. Bu mekanizmaların değişik yöntem ve metotlarla izlenerek belirlenmesi son ürün özelliklerini yönlendirmek ya da bu özelliklere hakim olmak açısından son derece önemlidir.

Diğer yandan bor ürün ve atıkları Ülkemiz açısından son derece önemlidir ve bu ürün ya da atıkların yüksek üretim/depolama potansiyeli nedeniyle farklı sektörlerde kullanılarak katma değere dönüştürülmesi ayrıca önem arz etmektedir.

Bu temel değerler kapsamında PÇ klinker fazlarının hidratasyon mekanizması üzerine farklı tip bor ürünlerinin etkilerinin bilinmesi ve ilgili mekanizmanın çözülmesi hem bu ürünlerin kullanımını artıracak hem de son üründen elde edilecek performansı iyileştirecektir. Kısaca, verilen bilgiler kapsamında çalışılan bu tezde ana amaç saf oksitler yardımıyla üretilen saf C_3S ve C_3A klinker fazlarının hidratasyon mekanizmalarına EB48 ve EB68'in etkilerini ICP, XRD ve Zeta potansiyeli ölçümleriyle belirlemektir.

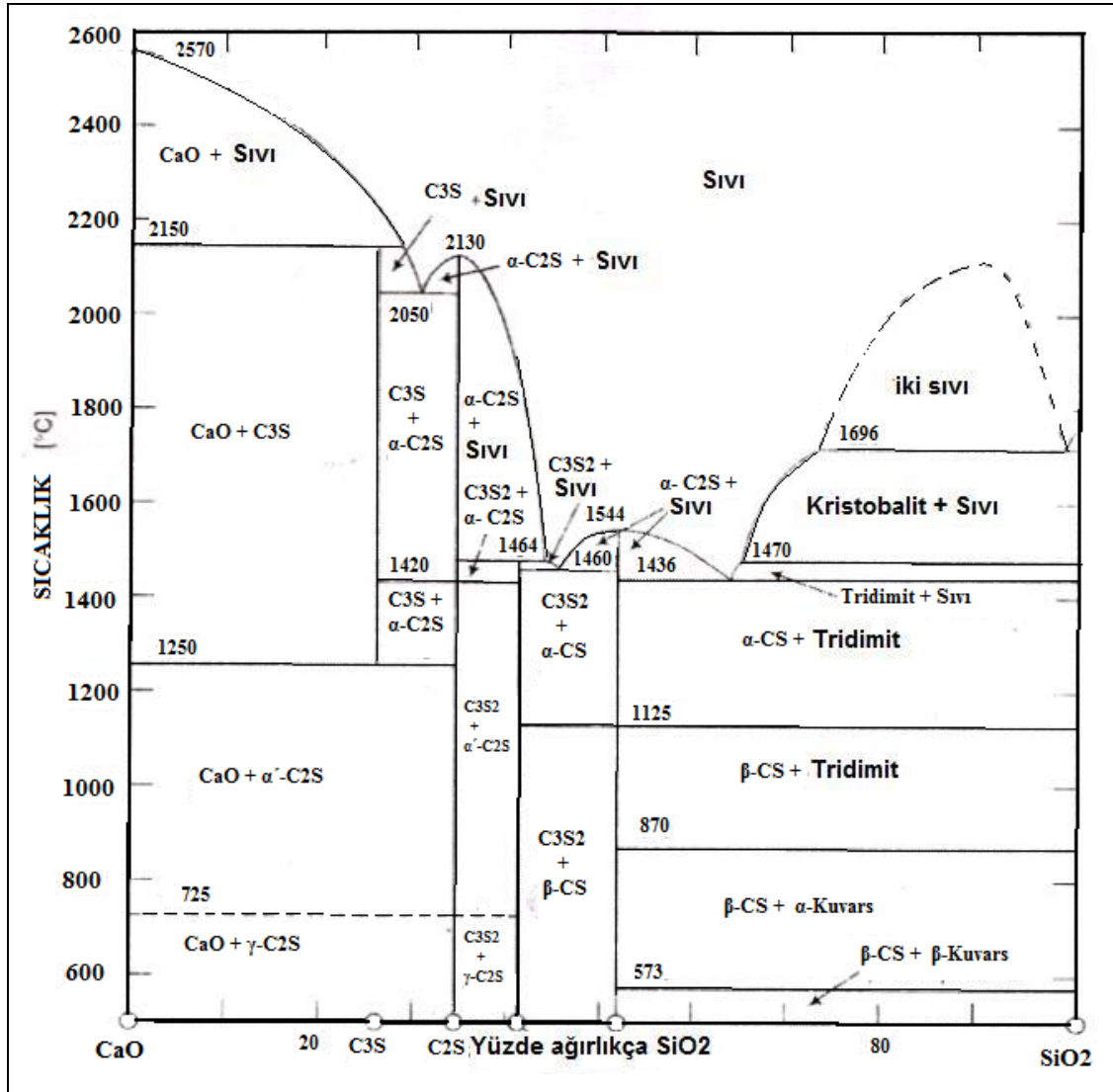
3.2 Deney Programı

Deneyisel çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

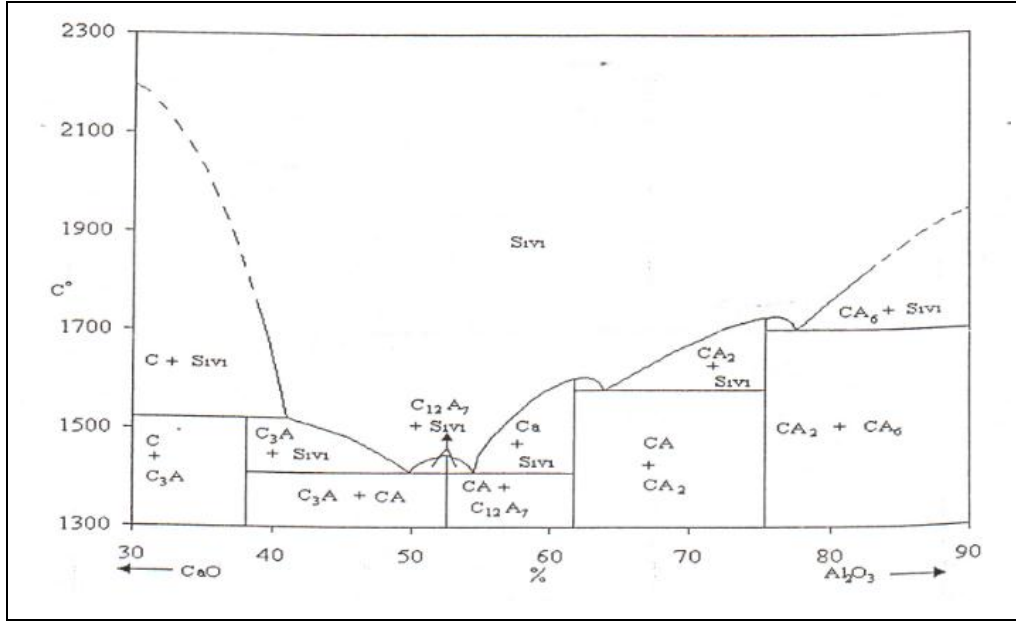
1. Aşama; Saf çimento klinker fazlarının üretilmesi çalışmasında; C_3S (Alit) C_3A (Selit)'in üretimi için literatür çalışması yapılmıştır (Suziki *et al.* 1981, Zhao and Chang 2007, Kavas 2008). Ayrıca $CaO-SiO_2$ (Şekil 3.1) ve $CaO-Al_2O_3$ (Şekil 3.2) (Jerebtsov and Mikhailov 2000, Wesselsky and Jensen 2009, Taylor 1997) faz diyagramları da incelenerek bu bilgiler ışığında saf klinker faz üretimleri

gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan C_3S (Alit) ve C_3A (Selit)'in yüksek oranda saflığı istendiği için öğütme/peletleme/kurutma/sinterleme işlemleri ayrı-ayrı 3'er kez tekrarlanıp son ürünlere XRD testleri uygulanmıştır.

Diyagramda da gösterildiği gibi, C_3S (Alit) 1250-2150°C arasında C_2S (Belit) ve CaO 'in birleşmesi ile oluşur, Eriyik 2150°C'de inkongrentir (Bye 1983).



Şekil 3.1 CaO-SiO₂ ikili diyagramı



Şekil 3.2 CaO-Al₂O₃ ikili diyagramı

Diyagramda da gösterildiği gibi Selit (C₃A) 1300-1500°C arasında meydana gelmektedir.

2. Aşama; Bor bileşenleri olarak farklı bor ürünleri tercih edilmiştir. Bunlar sırasıyla Etibor A.Ş'den temin edilen Susuz Boraks (EB68) ve Boraks Pentahidrat (EB48)'tır. İki farklı borun değişik oranlarda katkısı ile uygun reçeteler oluşturulmuştur. Ve bu hazırlanan reçetelere Zeta potansiyeli, ICP ve XRD testleri yapılmıştır.

3. Aşama; Son aşamada bütün deney sonuçları değerlendirilmiştir.

3.3 Deneyde Kullanılan Hammaddeler ve Hazırlanması

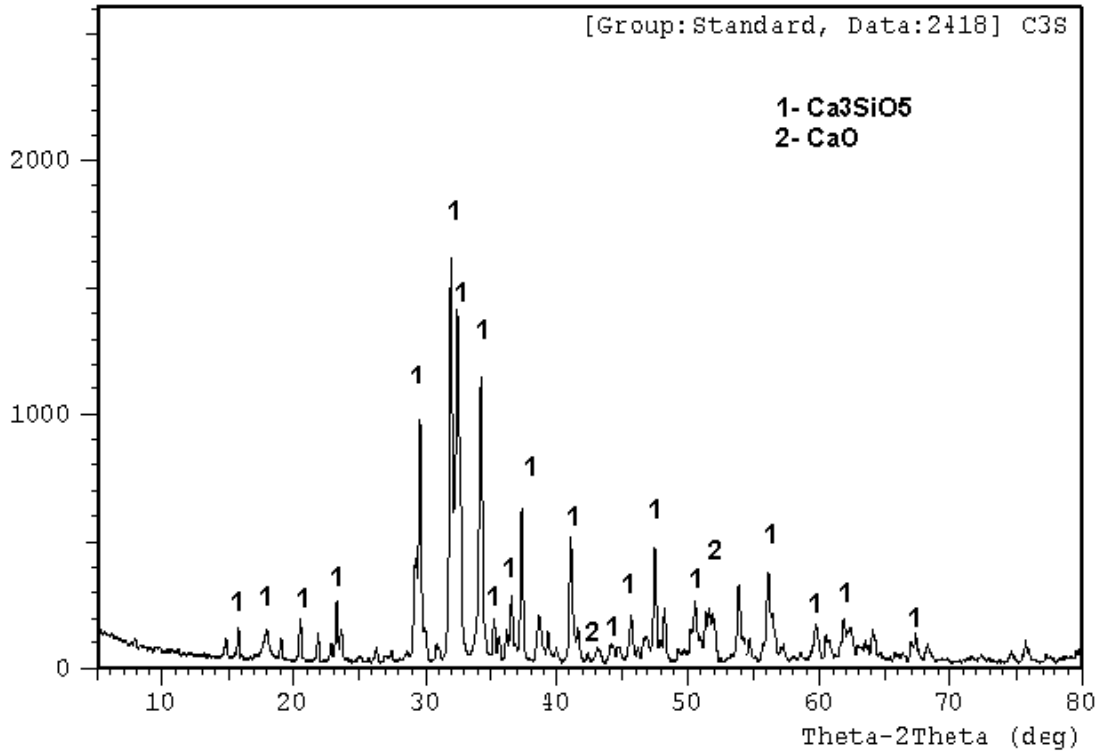
3.3.1 Alit

Yüksek saflığa sahip CaCO₃ ve SiO₂ tozları mol oranları stokiometrik oranda karıştırılır. %5 oranında nemlendirilerek peletlenir, pelet büyüklüğü yaklaşık olarak 1cm çapındadır. İyon etkileşimi ve bünyede kirlilik istenmediği için seramik krozeler yerine platin krozeler tercih edilir, 100°C'de etüvde sabit ağırlığa gelene kadar ön ısıtma işlemine tabi tutulduktan sonra, ısı değeri dakikada 10°C artacak şekilde yükseltilerek

ve 1500°C’de 2 saat bekletildikten sonra, kontrollü soğutulmasıyla elde edilmiştir. Yüksek saflığın, sağlanması amacıyla prosesler 3’er kez tekrar edilmiştir. 3. Prosesin sonunda elde edilen C_3S (Alit) istenilen saflık değerine ulaşmıştır (Resim 3.1) Mineralojik analiz için porselen havanda 90 μm altına öğütülerek XRD analizine tabi tutulmuştur (Şekil 3.3)



Resim 3.1 Üretilen C_3S ’ın görünümü



Şekil 3.3 Saf C_3S klinker fazının XRD desenleri.

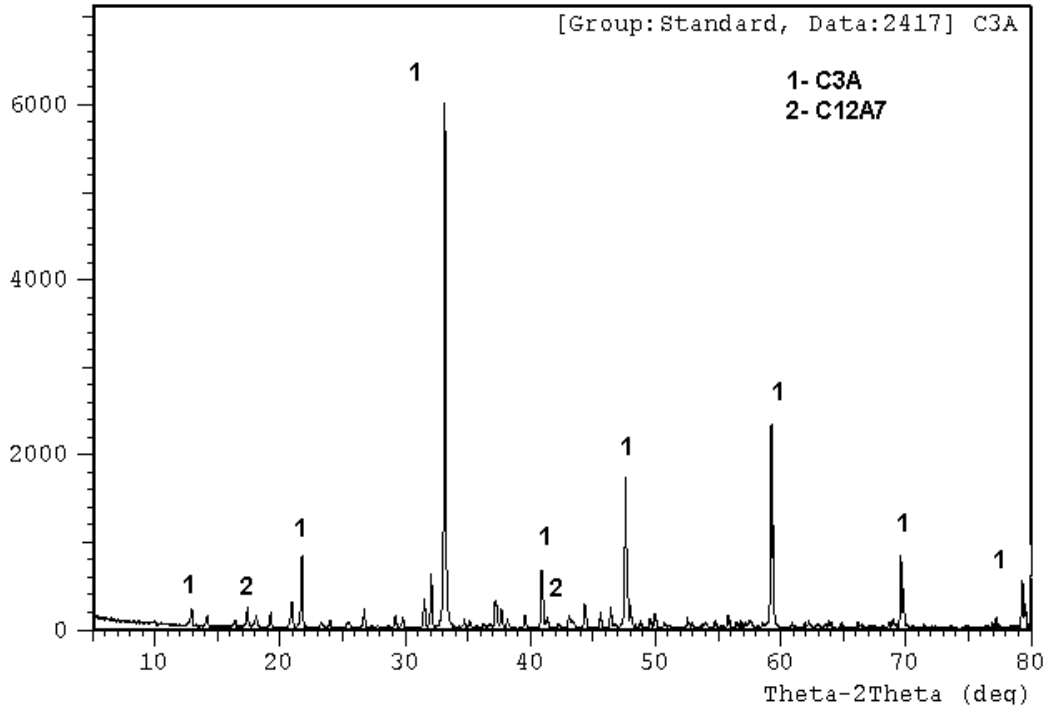
C₃S klinker fazının 3.kez tekrarlanan öğütme/peletleme/kurutma/sinterleme işlemlerinden sonra çekilen XRD sonucundan da görüleceği üzere en yüksek pik 2θ'da yaklaşık 32°'de Alit (C₃S) pikidir. Bu da üretilen klinker fazının saflığını kanıtlamaktadır (Meducin *et al.* 2002).

3.3.2 Selit

Yüksek saflığa sahip CaCO₃ ve Al₂O₃ tozları mol oranları stokiyometrik oranda karıştırılır. % 5 oranında nemlendirilerek peletlenir, pelet büyüklüğü yaklaşık olarak 1cm çapındadır. 100°C'lık etüvde sabit ağırlığa gelene kadar ön ısıtma işlemine tabi tutulur, sonra ısı değeri dakikada 10°C artacak şekilde ve 1450°C'de 3 saat bekletilip, kontrollü soğutulmasıyla elde edilir. Yüksek saflık elde etmek için yapılan bu prosesler C₃A (Selit) için de 3 kez tekrarlanmıştır ve istenilen saflık elde edilmiştir (Resim 3.2) Mineralojik analiz için porselen havanda 90 µm altına öğütülerek XRD analizine tabi tutulmuştur (Şekil 3.4).



Resim 3.2 Üretilen C₃A'nın görünümü



Şekil 3.4 Saf C₃A klinker fazının XRD desenleri.

C₃A klinker fazının 3.kez tekrarlanan öğütme/peletleme/kurutma/sinterleme işlemlerinden sonra çekilen XRD sonucundan da görüleceği üzere en yüksek pik 2θ'da yaklaşık 32°'de Selit (C₃A) pikidir. Bunun yanında C₁₂A₇'de Bu da üretilen klinker fazının saflığını kanıtlamaktadır.

3.3.3 Susuz Boraks (Na₂B₄O₇)

Çimento klinkerine katkı olarak seçilen susuz boraks (Etibor-68) Etibor A.Ş'den temin edilmiştir. Kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de elek analizi Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Etibor-68 Kimyasal Özellikler

İçerik	Birim	Değer
B ₂ O ₃	%	68,00 min
Na ₂ O ₃	%	30,27 min
SO ₄	ppm	200 max
Cl	ppm	105 max
Fe	ppm	150 max
Suda çözünmeyenler	ppm	920 max

Çizelge 3.2 Etibor-68 Elek analizi

Boyut(mm)	Birim	Değer
+ 1.600	%	1.00 max
-0.075	%	5.00 max

3.3.4 Boraks Pentahidrat (Na₂B₄O₇.5 H₂O)

Çimento klinkerine katkı olarak seçilen boraks pentahidrat (Etibor-48) Etibor A.Ş'den temin edilmiştir. Kimyasal özellikleri Çizelge 3.3'de, elek analizi Çizelge 3.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 Etibor-48 Kimyasal Özellikler

İçerik	Birim	Değer
B ₂ O ₃	%	47,80 min
Na ₂ O ₃	%	21,28 min
SO ₄	ppm	135max
Cl	ppm	70 max
Fe	ppm	30 max
Suda çözünmeyenler	ppm	150 max

Çizelge 3.4 Etibor-48 Elele analizi

Boyut(mm)	Birim	Değer
+ 1.180	%	2.00 max
-0.075	%	50.00 max

3.4 Reçetelerin Oluşturulması ve Deneyisel Çalışmalar

Çalışmada kullanılan hammaddeler deneyisel çalışmaların 1. ve 2. Aşamasında Çizelge 3.5’de verilen oranlarda karıştırılarak reçeteler hazırlanmıştır.

Çizelge 3.5 Alit Reçetelerin Oluşturulması

Kod	Numune İçeriği
A0	Standart
A1	C ₃ S + % 1 EB68
A2	C ₃ S + % 3 EB68
A3	C ₃ S + % 5 EB68
A4	C ₃ S + % 1 EB48
A5	C ₃ S + % 3 EB48
A6	C ₃ S + % 5 EB48
A7	C ₃ S + %3 Alçı
A8	C ₃ S + % 1 EB68+ %3 Alçı
A9	C ₃ S + % 5 EB68+ %3 Alçı
A10	C ₃ S + % 1 EB48+ %3 Alçı
A11	C ₃ S + % 5 EB48+ %3 Alçı

Çizelge 3.6 Selit Reçetelerin Oluşturulması

Kod	Numune İçeriği
C0	Standart
C1	C ₃ A + % 1 EB68
C2	C ₃ A + % 3 EB68
C3	C ₃ A + % 5 EB68
C4	C ₃ A + % 1 EB48
C5	C ₃ A + % 3 EB48
C6	C ₃ A + % 5 EB48
C7	C ₃ A + %3 Alçı
C8	C ₃ A + % 1 EB68 + %3 Alçı
C9	C ₃ A + % 5 EB68 + %3 Alçı
C10	C ₃ A + % 1 EB48+ %3 Alçı
C11	C ₃ A + % 5 EB48+ %3 Alçı

3.5 Reçetelere Uygulanan Analizler

3.5.1 Zeta Potansiyeli Ölçümü

Katkılı Portland Çimentosu klinkerlerinin, Zeta Potansiyel (ZP) ölçümleri Osmangazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan ve Faz Analizli Işık Saçınımı ile Laser (4mW He-Ne, 633 nm) Doppler Velocimeter yöntemlerinin birleşmesiyle oluşturulan Karışık Modlu Faz Analizli Işık Saçınımı [M3 Pals (Mixed Mode) Measurement Phase Analysis Light Scattering] tekniğini kullanan Malvern marka Zetasizer ZS90 model Zetametre ile yapıldı (Resim 3.3). Tanelerin Elektroforetik Mobiliteleri cihaz tarafından ölçüldükten sonra yazılım programı, Smoluchowski denklemini kullanarak tanelerin Zeta potansiyelini otomatik olarak (ζ) hesapladı.

İlk olarak 200 mL’lik bir behere 100 mL saf su konularak manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra içerisine 0.02 gr. katı (ölçülecek olan numune) konulmuştur, bu sıvı pipet yoluyla çekilmiş ve havuza yerleştirilmiştir. Havuz zeta potansiyeli

cihazındaki haznesine konularak ölçüm yapılmıştır. Reçetede her bir numunenin ayrı-ayrı üçer defa Zeta potansiyeli ölçülmüştür.



Resim 3.3 Malverne marka Zetasizer ZS90 model Zetametre.

3.5.2 ICP

Çimentodan çözeltiye geçen iyon cinsi ve miktarı analizleri Perkin Elmer marka ve ICP OES 5300 dv model cihazda yapıldı (Resim 3.4). ICP analizleri için çimentodan 6 gr. numune alındı ve su/çimento oranı 0,7 olacak şekilde su ilave edildi. Bu karışım 5 dakika orbital karıştırıcıda 400 dev./dk. çalkalandı ve 10 dakika süreyle santrifüj cihazında 10.000 dev./dk da santrifüj edilerek (Resim 3.5) katı sıvı ayrımı yapıldı. Sıvı kısımları otomatik pipet yardımı ile kodlanmış kaplara alındı. Bu çözeltiler beyaz bant filtre kağıdında süzülerek 50 ml'lik balon jojelere 0,5 ml otomatik pipet yardımı ile çekilerek dolduruldu, üzerleri saf su ile 50 ml ye tamamlandı ve yeniden çalkalandı. Bu karışımlar 10 ml'lik ICP cihaz haznesine konularak analizler gerçekleştirildi. Çimentoya çözeltilen geçen iyonlar ve miktarları tespit edilip tablo haline getirildi.



Resim 3.4 Perkin Elmer marka ve ICP OES 5300 dv model cihazı



Resim 3.5 Biolab sanrifüj cihazı.

3.5.3 XRD

Çimento klinkerlerini ve hidrate çimento numunelerinin XRD analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) laboratuvarlarında Shimadzu marka XRD-6000 model cihazda Cu K-alfa ışınması kullanılarak gerçekleştirildi.

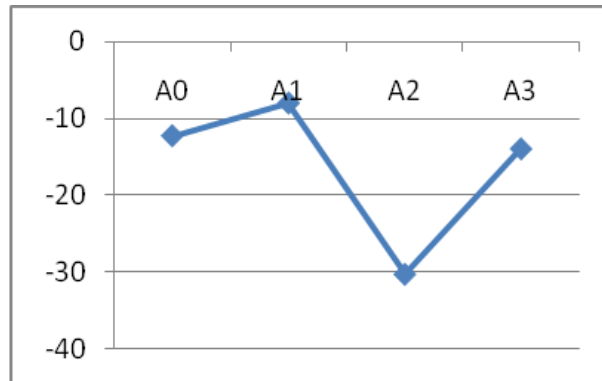
ICP analizinde kullanılan çimentonun katı kısmı, XRD analizinde kullanılmak üzere alındı. Numuneler 60°C sıcaklıktaki etüvde kurutulduktan sonra analizden önce havanda elle öğütülerek yaklaşık 90 mikron altı boyutuna indirildi. Sonra 10'ar gr. tartılarak XRD analizleri yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1 Zeta Potansiyeli Sonuçları

4.1.1 Alit Fazının Zeta Potansiyel (ZP) Ölçümleri

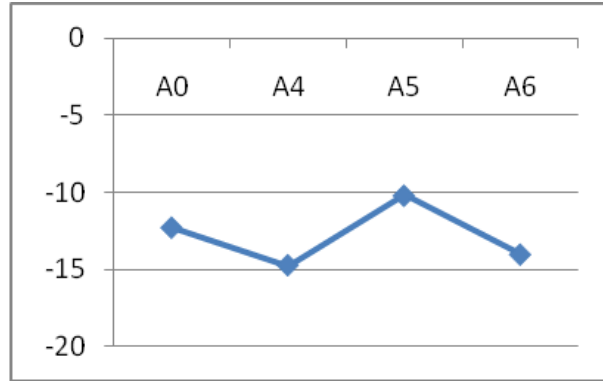
C₃S fazının Zeta potansiyel değeri negatiftir (Yoshioka *et al.* 2002). Standart numunenin Zeta potansiyeli -12,26 iken (A0), 0,01 gr. EB68 ilavesiyle -8,01 olup Zeta potansiyeli artmaktadır (A1). Bu artış; kalsiyum silikat'tan çok hızlı bir şekilde çözünen Ca⁺² ve EB68'den gelen Na⁺ iyonlarının hızlı çözünerek sistemdeki pozitif yük konsantrasyonunu artırması ile oluşur (Alkan *et al.* 2005, Suziki *et al.* 2005, Viallis-Terrisse *et al.* 2001, Elakneswaran *et al.* 2009). Aşırı yüklü pozitif iyonlar sebebiyle Zeta potansiyeli sıfır yük noktasına yaklaşır. 0,03 gr. EB68 ilavesiyle Zeta potansiyel -30,26'ya kadar azalır (A2). Na⁺, B⁺³ ve H⁺ iyonlarının miktarının aşırı derecede artması ile sistem tersine dönmeye başlar, bu duruma adsorblanacak yüzey alanının sabit olmasının yanı sıra, çözeltideki iyon konsantrasyonunun artması neden olabilir. Bu durumda sistem kendini dengeleyecektir. Daha sonra 0,05 gr. lık EB68 ilavesi ile Zeta potansiyeli -13,96'ya kadar tekrar artırdığı (A3) gözlenmiştir. Sistem aynı şekilde işleyecek ve bu şekilde sistem belirli aralıkta gidip-gelecektir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 %0-%5 arasında E68 katkılı C₃S fazının Zeta potansiyeli sonuçları

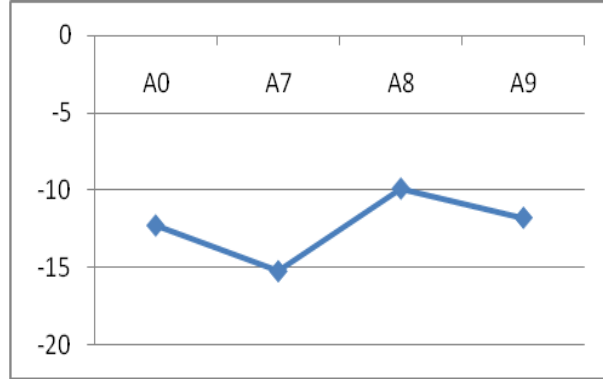
Standart numunenin Zeta potansiyeli -12,26 iken (A0), 0,01 gr. EB48 ilavesiyle Zeta potansiyel -14,73 olur (A4). Bu azalma, çözelti içersindeki potansiyeli tayin eden iyonlardan biri olan OH⁻ iyonlarından kaynaklanmaktadır. 0,03 gr. EB48 ilavesiyle

Zeta potansiyeli -10,17'e kadar çıkmaktadır (A5). Bu artış, kalsiyum silikat'tan çok hızlı bir şekilde çözünen Ca^{+2} , EB48'den gelen Na^+ ile B^{+3} ve ortamda bulunan H^+ iyonlarından kaynaklanmaktadır, sistemin pozitif yük konsantrasyonunu artacak ve oluşan aşırı yüklü pozitif iyonlar sebebiyle küçük çaplı kaagülasyon meydana gelecektir. Bunun sonucunda Zeta potansiyeli sıfır yük noktasına yaklaşır (Alkan *et al.* 2005, Suziki *et al.* 2005, Viallis-Terrisse *et al.* 2001, Elakneswaran *et al.* 2009). 0,05 gr. EB48 ilavesiyle -14,03'e (A6) kadar tekrar azalmakta olduğu gözlenmiştir. Doygunluğa erişen çözelti dengeye ulaşmak isteyecektir. Sistem aynı şekilde işleyecek ve böylece sistem belirli aralıkta gidip-gelecektir (Şekil 4.2).



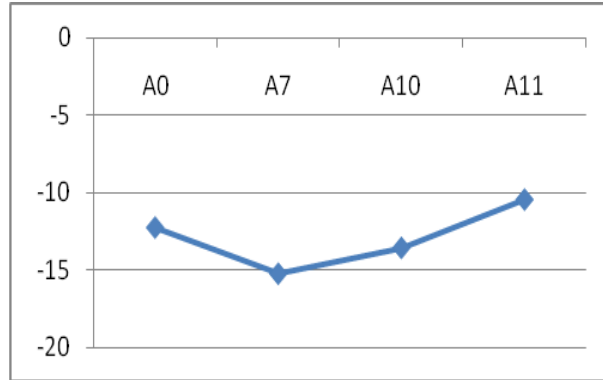
Şekil 4.2 %0-%5 arasında E48 katkılı C_3S fazının Zeta potansiyeli sonuçları

Standart numunenin Zeta potansiyeli -12,26 iken (A0). 0,03 gr. Alçı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)'nın ilavesiyle Zeta potansiyeli -15,22'e kadar düşer (A7). Alçının ilavesi ile çözeltiye geçen SO_4^{-2} iyonu tanecik yüzeyini kaplar ve böylece Zeta potansiyeli azalır (Ferrari *et al.* 2010). 0,01 gr. EB68 ve 0,03 Alçı ilavesiyle Zeta potansiyeli -9,88'e kadar artmaktadır (A8). Sülfatın çözünmesi sistemi negatifliğe götürürken Na^+ , B^{+3} ve H^+ 'nin etkisiyle sistem tersine dönebilir. 0,05 gr. EB68 ve 0,03 Alçı ilavesiyle Zeta potansiyeli -11,76'ya kadar azalmakta (A9) olduğu gözlenmiştir. Sistemdeki pozitif yük konsantrasyonunu artırması ile pozitif yüklü iyonlar aşırı derecede artacaktır. Adsorbe olamayan dengeye ulaşmak isteyen çözeltide; OH^- ve SO_4^{-2} iyonları ile sistem tersine döndürülecektir (Alkan *et al.* 2009) (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Standart, %3 Alçı ve %1-%5 EB68 katkılı C_3S 'in Zeta potansiyeli sonuçları

0,01 gr. EB48 ve 0,03 Alçı ilavesiyle -13,56'e (A10). 0,05 gr. EB48 ve 0,03 Alçı ilavesiyle ise -10,47'ye kadar Zeta potansiyelinin arttığı gözlenmiştir (A11). Bu artışlar; Kalsiyum silikat'tan çok hızlı bir şekilde çözünen Ca^{+2} , EB48'den gelen Na^+ ile B^{+3} ve ortamda bulunan H^+ iyonlarının, sistemin pozitif yük konsantrasyonunu artırması ve oluşan aşırı yüklü pozitif iyonlar sebebiyle meydana gelir. Sistemde Kaagülasyon olur ve Zeta potansiyeli sıfır noktasına yaklaşır (Şekil 4.4).

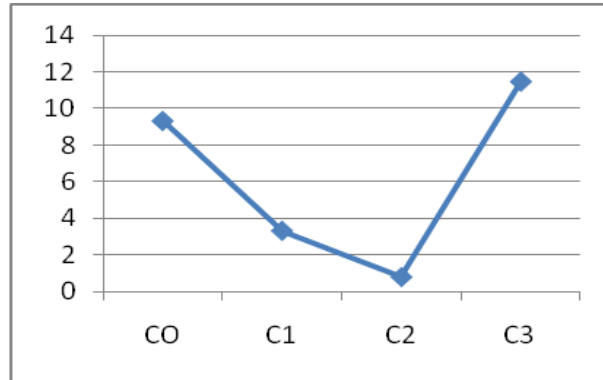


Şekil 4.4 Standart, %3 Alçı ve %1-%5 EB48 katkılı C_3S 'in Zeta potansiyeli sonuçları

4.1.2 Selit Fazının Zeta Potansiyel (ZP) Ölçümleri

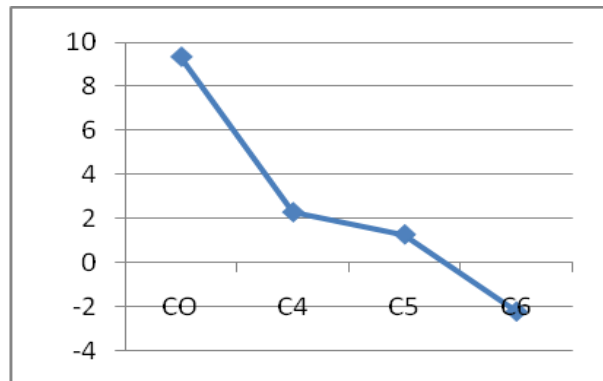
C_3A fazının Zeta potansiyel değeri pozitiftir (Kavas *et al.* 2008). Standart numunenin (CO) Zeta potansiyeli 9,33 iken 0,01 gr. EB68 ilavesiyle (C1) Zeta potansiyeli 3,31'e, 0,03 gr. EB68 ilavesi ile (C2) ise 0,78'e kadar azalmaktadır. Bu azalmalara OH^- iyonlarının çözeltiye geçmesi olduğu düşünülmektedir (Elakneswaran *et al.* 2009, Viallis-

Terrise *et al.* 2001, Chen and Mehta 1982). 0,05 gr. lık EB68 ilavesi Zeta potansiyelini 11,49'a (C3) kadar arttığı görülmektedir. Bu artış C₃A ve EB68'in tamamen çözünmüş halde olduğuna, aşırı doygunluktan dengeye doğru kaymasına ve çözeltideki H⁺, Ca⁺² gibi potansiyeli tayin eden iyonlar ve Al⁺³, Na⁺ gibi dengeleyici iyonların etkisiyle olmuştur (Elakneswaran *et al.* 2009, Viallis-Terrise *et al.* 2001, Chen and Mehta 1982, Alkan *et al.* 2005, Suziki *et al.* 1981) (Şekil 4.5).



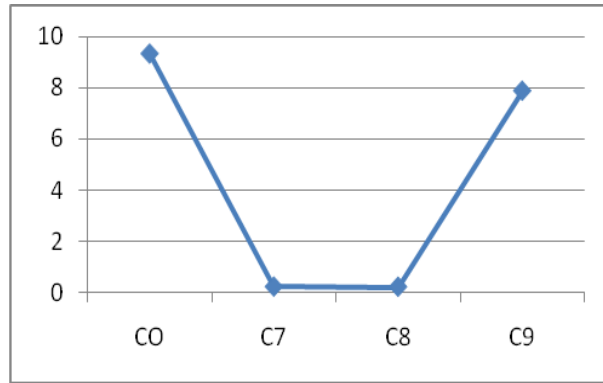
Şekil 4.5 %0-%5 arasında E68 katkılı C₃A fazının Zeta potansiyeli sonuçları

0,01 gr. EB48'in ilavesiyle Zeta potansiyel 2,29 (C4), 0,03 gr. ilavesi ile 1,28 (C5) ve 0,05 gr. ilavesiyle -2,2 (C6) olmuştur. Bünyeye ilave edilen EB48'nin yüzdece ağırlığı artarken, bünyeye giren OH⁻ iyonlarının da artması ile birlikte Zeta potansiyeli azalan bir periyotta ilerler (Elakneswaran *et al.* 2009, Viallis-Terrise *et al.* 2001, Chen and Mehta 1982) (Şekil 4.6).



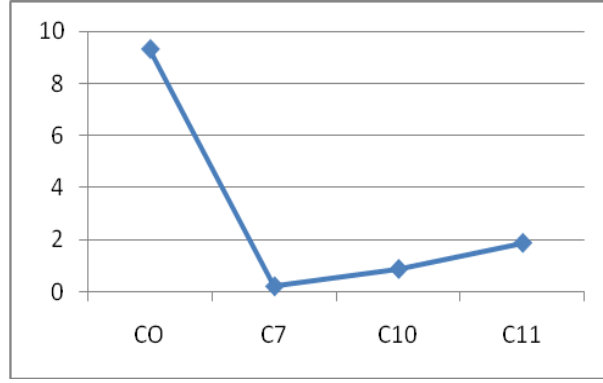
Şekil 4.6 %1-%5 arasındaki EB48 katkılı C₃A fazının Zeta potansiyeli sonuçları

0,03 gr. Alçı'nın ilavesiyle Zeta potansiyel 0,22'ye kadar düşer (C7), 0,01 gr. EB68 ve 0,03 Alçı ilavesiyle Zeta potansiyeli 0,21 olur (C8). Zeta potansiyelindeki bu azalmalar; Alçı ile birlikte bünyeye giren SO_4^{-2} ve OH^- iyonları ile meydana gelmişlerdir (Ferrari *et al.* 2010). Ancak, 0,05 gr. EB68 ve 0,03 Alçı ilavesi ile birlikte Zeta potansiyeli 7,88'e (C9) kadar artar. Zeta potansiyelindeki bu önemli yükselme, adsorblanacak yüzey alanının sabit olmasına karşı, çözeltideki pozitif iyonların konsantrasyonlarının artması ile gerçekleştiği düşünülmektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 Standart, %3 Alçı ve %1-%5 EB68 katkılı C_3A 'in Zeta potansiyeli sonuçları

0,01 gr. EB48 ve 0,03 gr. Alçı ilavesiyle Zeta potansiyeli 0,88 (C10) ve 0,05 gr. EB48 ve 0,03 gr. Alçı ilavesi ile 1,88 (C11) olup, artan bir periyotta ilerlemektedir. Zeta potansiyelindeki bu artışa, adsorblanacak yüzey alanının sabit olmasına karşı, çözeltideki pozitif iyonların (Na^+ , Al^{+3} , H^+ , Ca^{+2}) konsantrasyonlarının artması sebep gösterilebilir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 Standart, %3 Al₂O₃ ve %1-%5 EB48 katkılı C₃A'nın Zeta potansiyeli sonuçları

4.2 Çimento'dan Çözeltiye Geçen İyonların (ICP) Analizi

ICP analizi yaygın spektroskopisi günümüzde iyi optimize edilmiş bir elementel analiz tekniğidir, metal ve ametallere uygulanabilirliği ve aynı çalışma koşulunda bir seri elementin yüksek duyarlılıkla tayinleri yapılabilir, çok sayıda elementi aynı anda ölçebilir.

Reçetede katkı Alit ve Selit klinker fazlarının hidrasyonu sonucu çözeltiye geçen iyonların konsantrasyonları (Derişikliği) tayin edilmiştir. Etibor A.Ş.'den alınan bor ürünleri çözücü olarak kullanılmıştır, analizlerdeki Na⁺ iyonunun varlığı Boraks Pentahidrat (Na₂B₄O₇.H₂O) ve Susuz Boraks (Na₂B₄O₇)'dan kaynaklanmaktadır.

Literatürden de bilindiği gibi, Çimentoda por suyunda bulunan başlıca iyonlar Na⁺, Ca⁺², OH⁻ iyonları olup bunun haricinde Si⁺⁴, SO₄⁻² gibi iyonlar da düşük miktarda olduğu görülmektedir (Nagele 1985, Chatterji and Kawamura 1992).

4.2.1 C₃S Numunelerinin ICP Analizi

C₃S fazının su ile temasından hemen sonra oluşan çözünme reaksiyonu sonrasında Ca⁺² ve Si⁺⁴ iyonları çözeltiye geçmiştir (A0). EB68 ilavesinin çözeltiye Na⁺, B⁺³ iyonları sağladığı görülmektedir. Bünyede EB68 ilavesinin yüzde ağırlığının artması ile Ca⁺²

iyon konsantrasyonu kaktı miktarına göre azalmakta, çözeltiye geçen Na^+ , B^{+3} iyonlarının miktarının ise artmakta olduğu görülmektedir (A2 ve A3) (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 EB68 katkılı Saf Alit Klinkerinin ICP sonuçları

Numune Adı	Ca Derişim (mg/L)	Si Derişim (mg/L)	B Derişim (mg/L)	Na Derişim (mg/L)	Al Derişim (mg/L)
A0	644,30 ± 4,13	0,36 ± 0,02	-	-	-
A1	749,90 ± 2,33	0,73 ± 0,01	3,86 ± 0,08	25,05 ± 0,25	-
A2	738,30 ± 4,01	0,84 ± 0,04	18,33 ± 0,11	47,65 ± 0,49	-
A3	719,40 ± 1,70	0,80 ± 0,06	27,26 ± 0,58	63,83 ± 0,82	-

C_3S fazının su ile temasından hemen sonra oluşan çözünme reaksiyonu sonrasında Ca^{+2} ve Si^{+4} iyonları çözeltiye geçmiştir (A0). EB48 ilavesinin çözeltideki Na^+ , B^{+3} iyon konsantrasyonunu artırdığı görülmektedir. Bünyedeki EB48 ilavesinin yüzde ağırlığının artması ile (%1-3) önce Ca^{+2} iyon konsantrasyonu artmakta, daha sonra %5 EB48 ilavesi ile azalmaktadır. Çözeltiye geçen Na^+ iyonu miktarı da Ca^{+2} iyonlarına paralellik göstermekte olup önce artan daha sonra azalan bir değer vermiştir (A4 ve A5) (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 EB48 katkılı Saf Alit Klinkerinin ICP sonuçları

Numune Adı	Ca Derişim (mg/L)	Si Derişim (mg/L)	B Derişim (mg/L)	Na Derişim (mg/L)	Al Derişim (mg/L)
A0	644,30 ± 4,13	0,36 ± 0,02	-	-	-
A4	903,40 ± 3,18	0,34 ± 0,01	273,00 ± 1,68	430,20 ± 1,32	-
A5	911,70 ± 2,36	0,46 ± 0,06	-	1380,00 ± 5,60	-
A6	349,00 ± 2,19	0,61 ± 0,02	-	417,40 ± 1,45	-

Alçı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ile ortama giren Ca^{+2} iyon konsantrasyonu ve EB68'in çözünmesi sonrasında Na^+ iyon konsantrasyonu artacaktır (A8 ve A9) (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 %1-%5 EB68 ve Alçı katkılı Saf Alit Klinkerinin ICP sonuçları

Numune Adı	Ca Derişim (mg/L)	Si Derişim (mg/L)	B Derişim (mg/L)	Na Derişim (mg/L)	Al Derişim (mg/L)
A0	644,30 ± 4,13	0,36 ± 0,02	-	-	-
A7	997,70 ± 8,22	0,33 ± 0,01	-	-	-
A8	1031,00 ± 6,10	0,36 ± 0,02	-	27,34 ± 0,24	-
A9	1043,00 ± 1,00	0,19 ± 0,01	-	50,98 ± 0,95	-

Alçı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (A7) ve EB48'in (A10 ve A11) çözünmesi ile solüsyona geçen Na^+ ve Ca^{+2} iyon konsantrasyonları artacaktır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4 %1-%5 EB48 ve Alçı katkılı Saf Alit Klinkerinin ICP sonuçları

Numune Adı	Ca Derişim (mg/L)	Si Derişim (mg/L)	B Derişim (mg/L)	Na Derişim (mg/L)	Al Derişim (mg/L)
A0	644,30 ± 4,13	0,36 ± 0,02	-	-	-
A7	997,70 ± 8,22	0,33 ± 0,01	-	-	-
A10	1038,00 ± 2,90	0,27 ± 0,01	-	126,50 ± 1,25	-
A11	1194,00 ± 1,70	0,04 ± 0,01	-	521,00 ± 3,26	-

4.2.2 C₃A Numunelerinin ICP Analizi

C₃A fazının su ile temasından hemen sonra oluşan çözünme reaksiyonu sonrasında Ca⁺² ve Al⁺³ iyonları çözeltiye geçmiştir (C0). EB68 ilavesinin çözeltiye Na⁺, B⁺³ iyonları sağladığı görülmektedir. Bünyede EB68 ilavesinin yüzde ağırlığının artması ile Ca⁺² iyon konsantrasyonu kaktı miktarına göre azalmakta, çözeltiye geçen Na⁺, B⁺³ iyonlarının miktarının ise artmakta olduğu görülmektedir. Al⁺³ iyon miktarı ilk önce artan daha sonra azalan bir değer vermiştir (C1, C2 ve C3) (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5 EB68 katkılı Saf Selit Klinkerinin ICP sonuçları

Numune Adı	Ca Derişim (mg/L)	Si Derişim (mg/L)	B Derişim (mg/L)	Na Derişim (mg/L)	Al Derişim (mg/L)
C0	254,80 ± 1,76	-	-	-	49,81 ± 0,27
C1	258,70 ± 1,30	-	1,93 ± 0,02	70,04 ± 0,42	57,28 ± 0,76
C2	244,20 ± 2,10	-	2,59 ± 0,04	87,06 ± 0,91	58,35 ± 0,37
C3	232,20 ± 1,86	-	2,64 ± 0,05	107,30 ± 1,15	57,21 ± 0,44

C₃A fazının su ile temasından hemen sonra oluşan çözünme reaksiyonunda Ca⁺² ve Al⁺³ iyonları çözeltiye geçmiştir (C0). EB48 ilavesinin çözeltiye Na⁺, B⁺³ iyonları sağladığı görülmektedir. Bünyede EB48 ilavesinin yüzde ağırlığının artması ile Ca⁺² iyon konsantrasyonu kaktı miktarına göre azalmakta, çözeltiye geçen Na⁺, B⁺³ iyonlarının miktarının ise artmakta olduğu görülmektedir. Al⁺³ iyon miktarı ilk önce artan daha sonra azalan bir değer vermiştir (C4, C5 ve C6) (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6 EB48 katkılı Saf Selit Klinkerinin ICP sonuçları

Numune Adı	Ca Derişim (mg/L)	Si Derişim (mg/L)	B Derişim (mg/L)	Na Derişim (mg/L)	Al Derişim (mg/L)
C0	254,80 ± 1,76	-	-	-	49,81 ± 0,27
C4	125,60 ± 0,58	-	29,43 ± 0,13	371,10 ± 1,79	100,80 ± 0,31
C5	95,68 ± 0,16	-	-	426,60 ± 3,47	116,01 ± 0,11
C6	92,12 ± 1,04	-	-	1941,00 ± 15,00	554,80 ± 3,64

Alçı (CaSO₄.2H₂O) çözünmesi ile solüsyona giren Ca⁺² iyon konsantrasyonu (C7) ve EB68'in çözünmesi ile solüsyona geçen Na⁺ iyon konsantrasyonlarının arttığı gözlemlenmiştir (C8 ve C9) (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7 %1-%5 EB68 ve Alçı katkılı Saf Alit Klinkerinin ICP sonuçları

Numune Adı	Ca Derişim (mg/L)	Si Derişim (mg/L)	B Derişim (mg/L)	Na Derişim (mg/L)	Al Derişim (mg/L)
C0	254,80 ± 1,76	-	-	-	49,81 ± 0,27
C7	400,00 ± 3,68	-	-	-	0,95 ± 0,02
C8	267,60 ± 0,87	-	-	49,62 ± 0,18	63,47 ± 0,13
C9	415,70 ± 2,69	-	-	85,26 ± 0,25	0,95 ± 0,01

Alçı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çözünmesi ile solüsyona giren Ca^{+2} iyon konsantrasyonu (C7) ve EB48'in çözünmesi ile solüsyona geçen Na^+ iyon konsantrasyonlarının arttığı gözlemlenmiştir (C10 ve C11) (Çizelge 4.8).

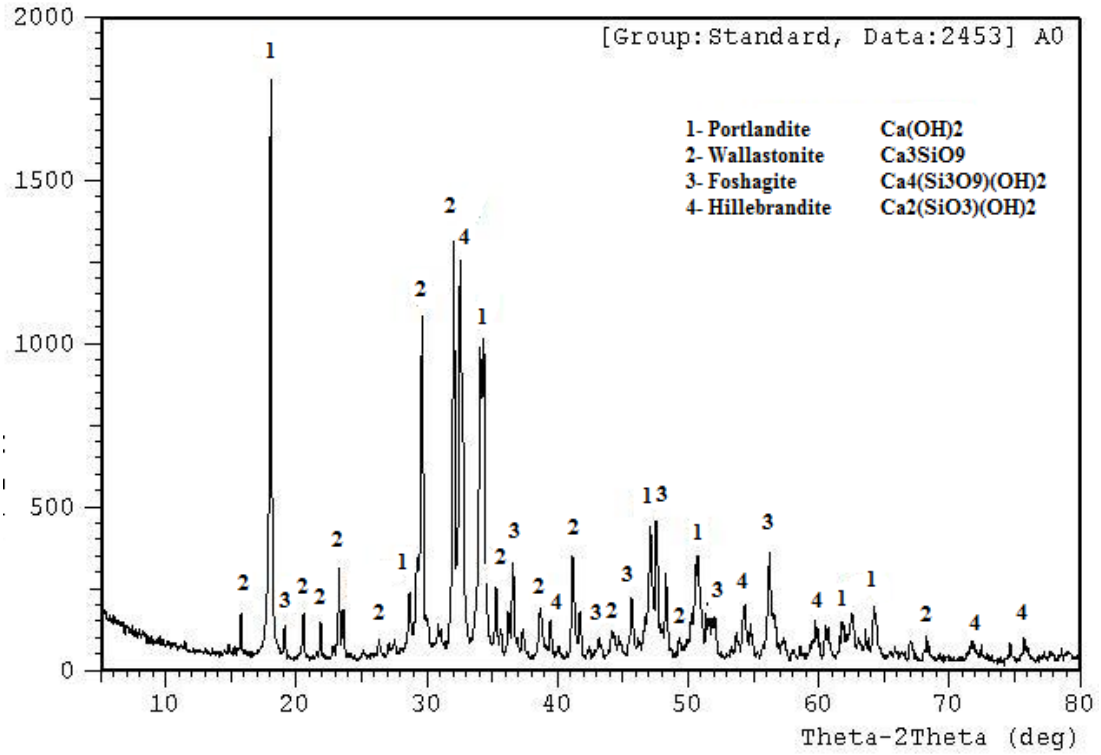
Çizelge 4.8 %1-%5 EB48 ve Alçı katkılı Saf Alit Klinkerinin ICP sonuçları

Numune Adı	Ca Derişim (mg/L)	Si Derişim (mg/L)	B Derişim (mg/L)	Na Derişim (mg/L)	Al Derişim (mg/L)
C0	254,80 ± 1,76	-	-	-	49,81 ± 0,27
C7	400,00 ± 3,68	-	-	-	0,95 ± 0,02
C10	115,80 ± 0,93	-	-	445,20 ± 7,03	131,40 ± 1,07
C11	147,50 ± 1,14	-	-	1023,00 ± 11,00	230,20 ± 1,57

4.3 Saf Su İçerisinde Hidrate Olan Çimentonun X- Işınları Kırınımı (XRD) ile Mineralojik Analizi

4.3.1 Alit fazının XRD desenleri

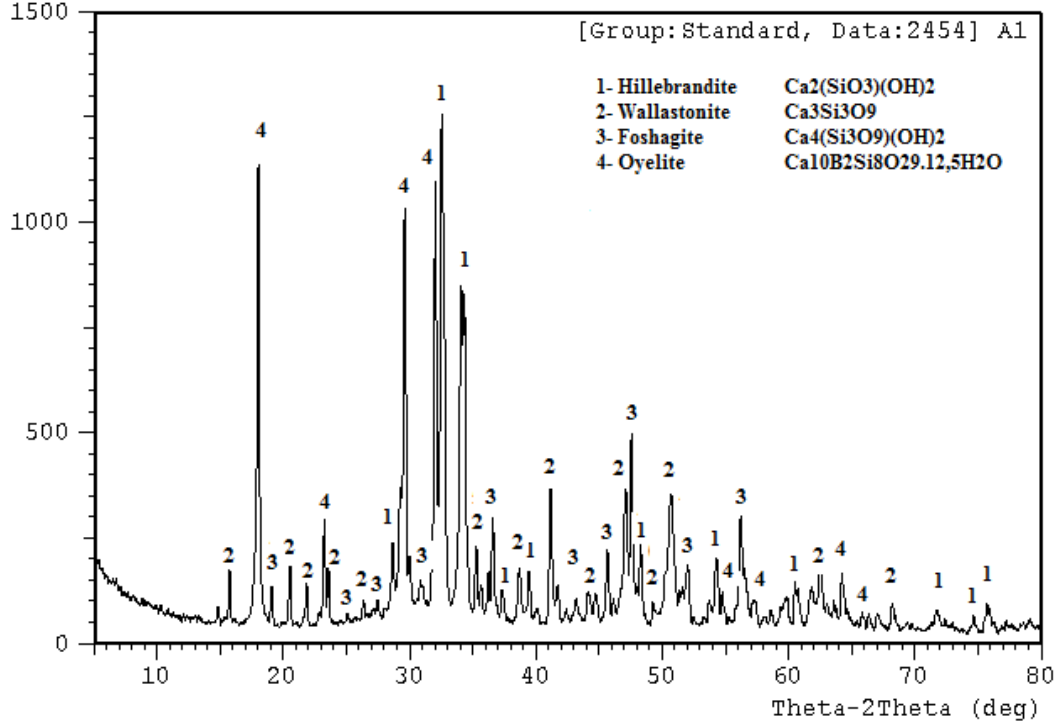
Literatürden de bilindiği gibi standart C_3S fazının su molekülleri ile etkileşiminden sonra meydana gelen hidrate ürünler; Portlandit, Hillebrandit, Wallastonit, Foshagit (Şekil 4.9); Bor ilavesi ile Oyelit ve Sodyum Borat hidrat; Alçı ilavesi ile Sodyum Sülfat hidrattırlar (Meducin *et al.* 2002, Plank and Hirsch 2007, Richardson 2008)



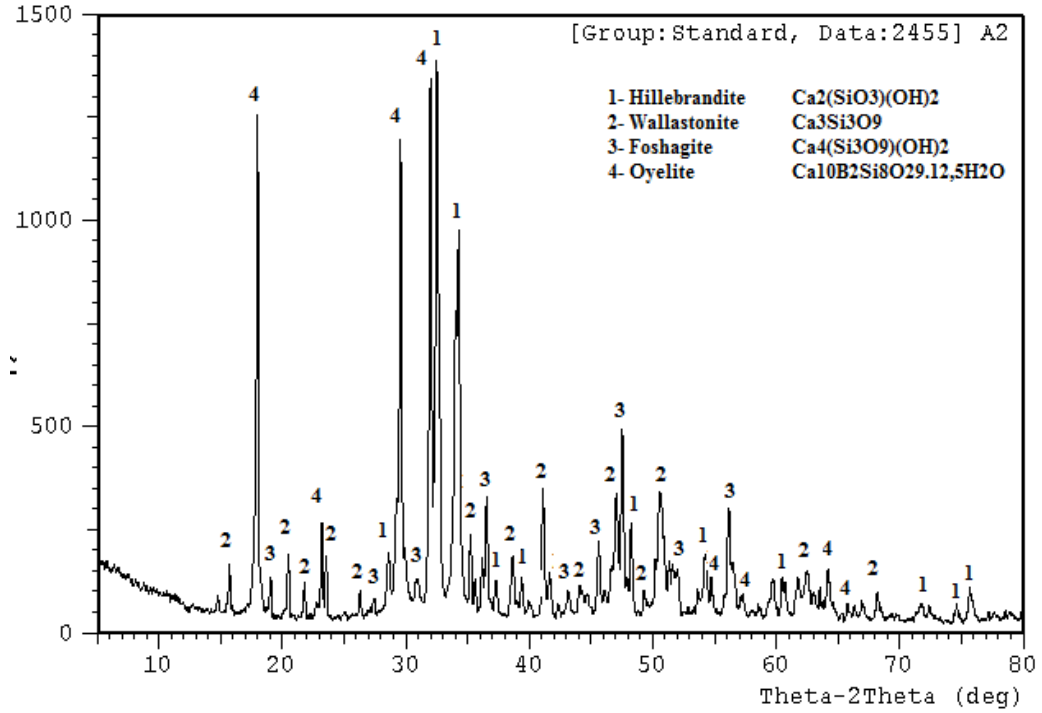
Şekil 4.9 Standart C_3S klinker fazının XRD desenleri.

A2 numunesi (0,03 gr. EB68 ve C_3S) XRD desenleri, A1 numunesi (0,01 gr. EB68 ve C_3S) ile kıyaslandığında 2θ 'da 17° , $29-30^\circ$ arasında ve 32° 'deki piklerin şiddetinde artış görülmektedir. Bu aralıklar Oyelit hidrat ürününe karşılık gelmektedir. 20° 'da 33° 'de Hillebrandit'e karşılık gelen pik şiddeti ise azalmaktadır. A3 numunesi (0,05 gr. EB68 ve C_3S) XRD desenleri ile diğer numuneler (A1-A2) kıyaslandığında Boraks'a karşılık

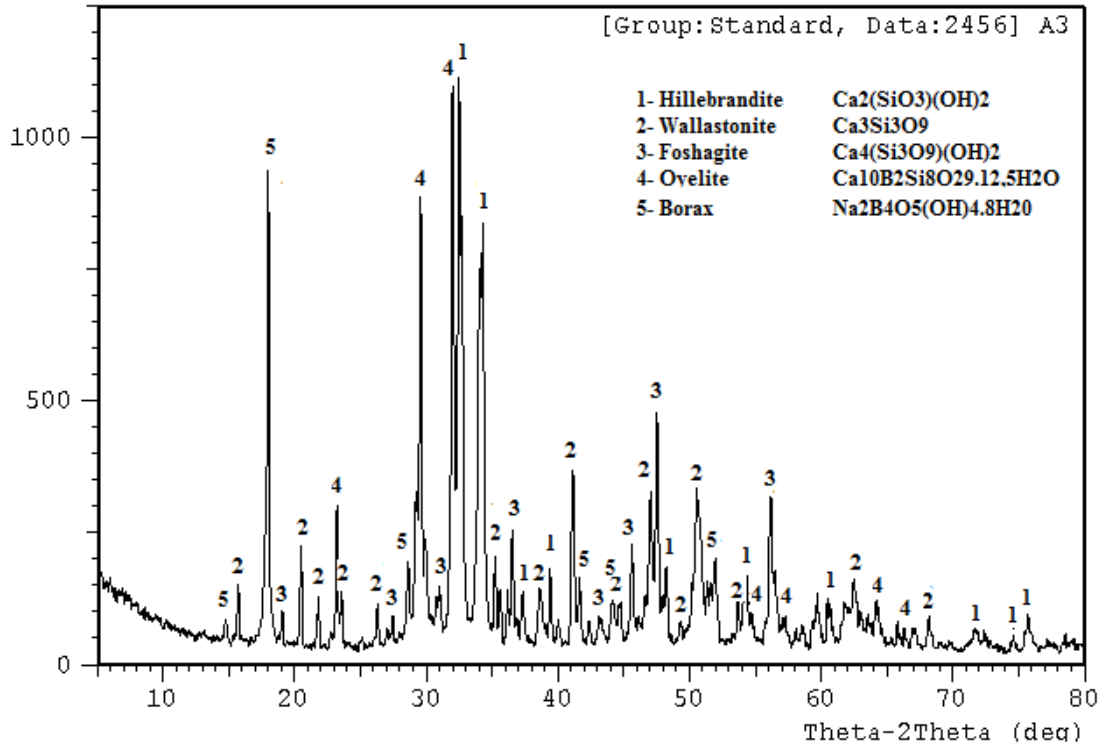
gelen 20'da 15°, 18° ve 29° artmaktadır. Yani; yüzdece EB68 arttıkça, Kalsiyum ve sodyum borat hidratlı ürünlerde artış gözükmemektedir (Şekil 4.10-4.11-4.12).



Şekil 4.10 0,01 gr. Etibor-68 katkılı C₃S fazının XRD desenleri.

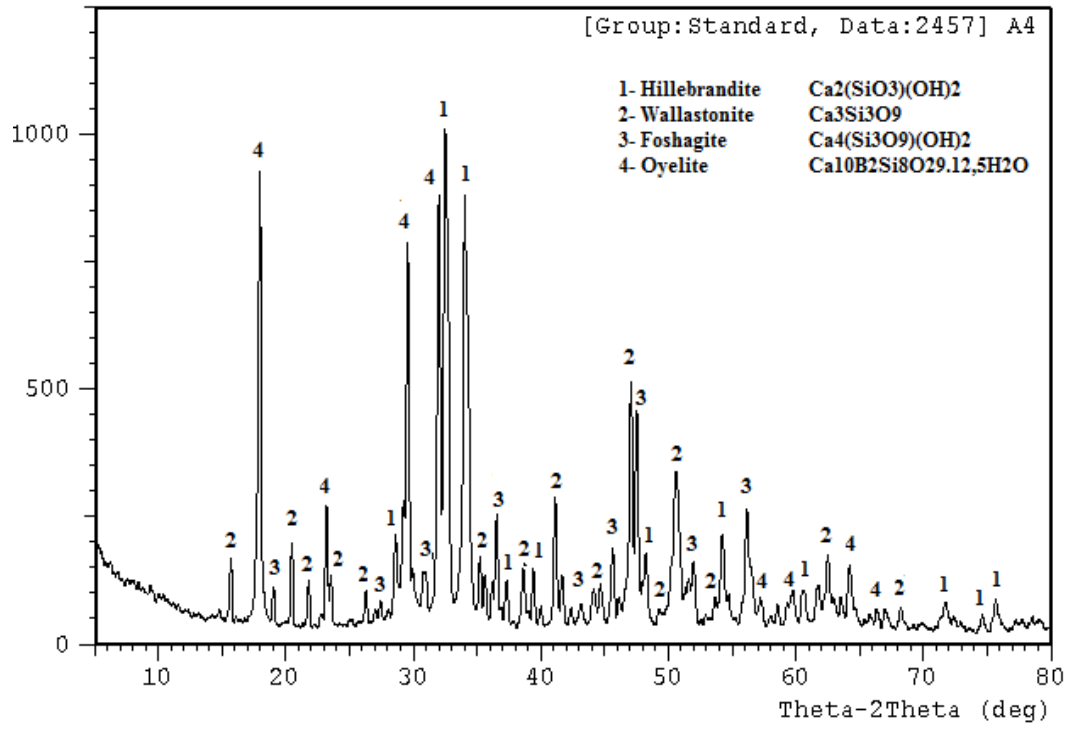


Şekil 4.11 0,03 gr. Etibor-68 katkılı C₃S fazının XRD desenleri.

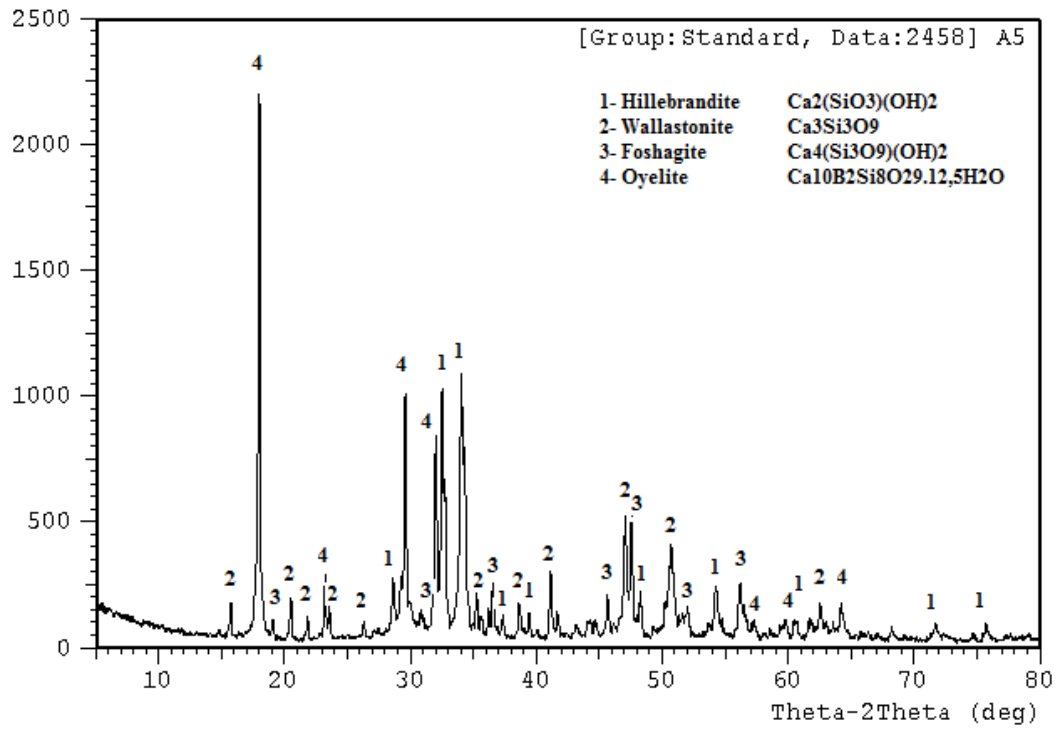


Şekil 4.12 0,05 gr. Etibor-68 katkılı C_3S fazının XRD desenleri.

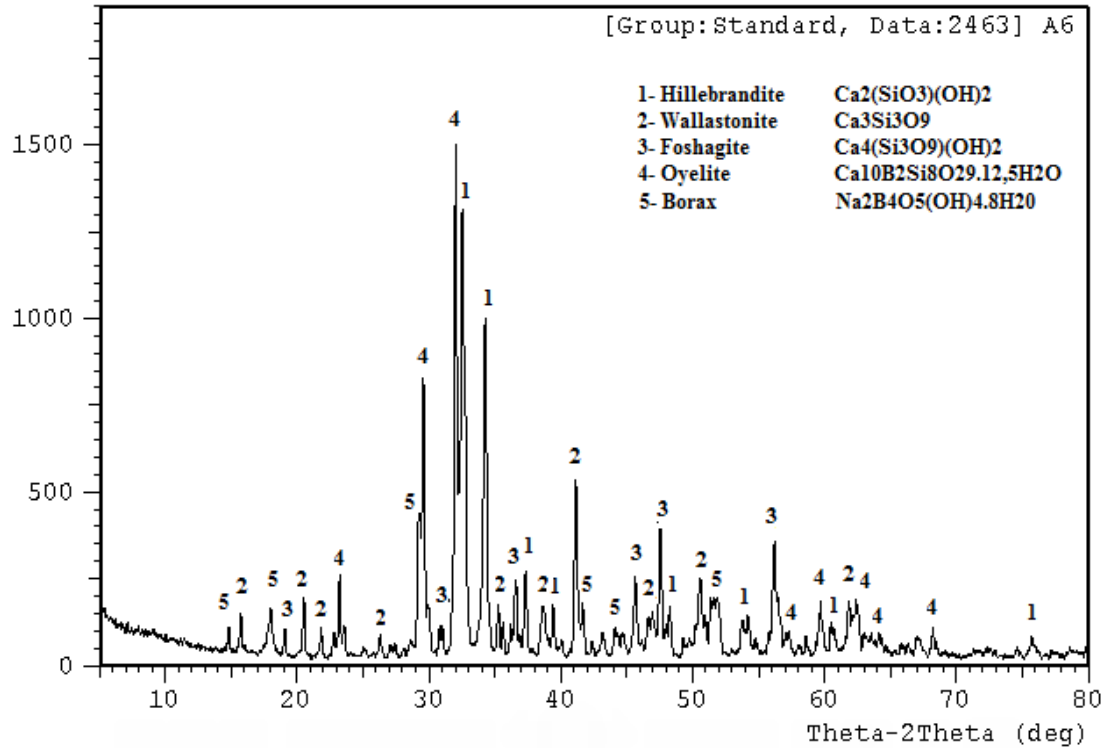
A5 numunesi (0,03 gr. EB48 ve C_3S) XRD desenleri, A4 numunesi (0,01 gr. EB68 ve C_3S) ile kıyaslandığında 2θ 'da yine Oyelit hidrat ürününe karşılık gelen aralıklarda artış gözlenmiştir. 2θ 'da 33° 'de Hillebrandit'e karşılık gelen pik şiddeti ise azalmaktadır. A6 numunesi (0,05 gr. EB48 ve C_3S) XRD desenleri ile diğer numuneler (A4-A5) kıyaslandığında yine Boraks'a karşılık gelen 2θ 'da 15° , 18° ve 29° artış gözlenmiştir. Yani; yüzdece EB48 arttıkça, Kalsiyum ve sodyum borat hidratlı ürünlerde artış gözükmemektedir (Şekil 4.13-4.14-4.15).



Şekil 4.13 0,01 gr. Etibor-48 katkılı C_3S fazının XRD desenleri.

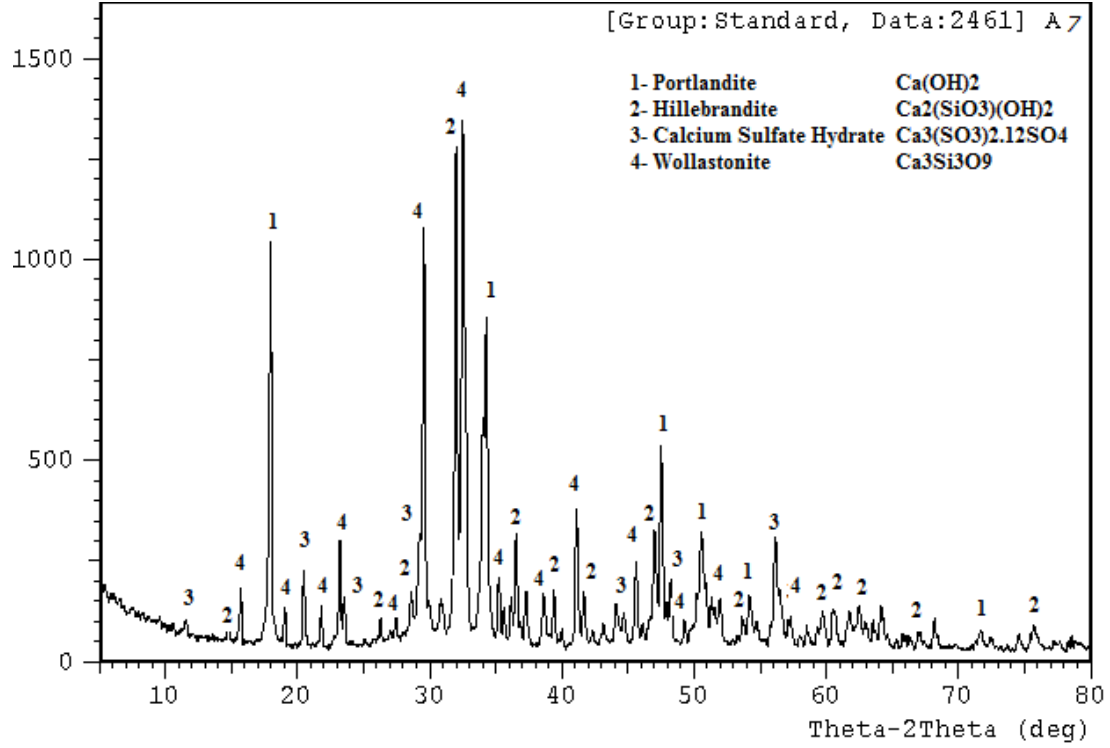


Şekil 4.14 0,03 gr. Etibor-48 katkılı C_3S fazının XRD desenleri.



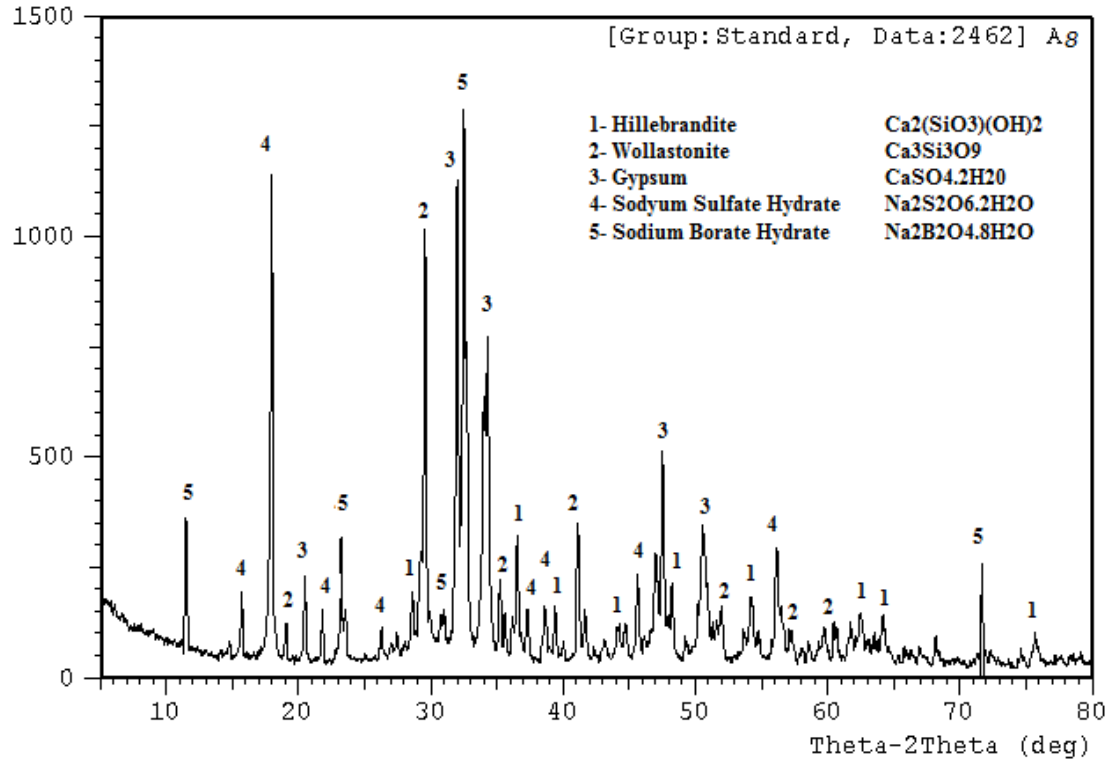
Şekil 4.15 0,05 gr. Etibor-48 katkılı C_3S fazının XRD desenleri.

0,03 gr. Alçı ilaveli numunede (A7) hidrate ürün olarak Portlandit, Hillebrandit, Wallastonit ve Kalsiyum Sülfat Hidrat ürünleri oluşmuştur. Bu numune ve Standart numune (A0) arasındaki fark 2θ 'da $11-12^\circ$, 47° deki Kalsiyum Sülfat Hidrat ürünleri miktarlarının artışlarıdır (Şekil 4.16).



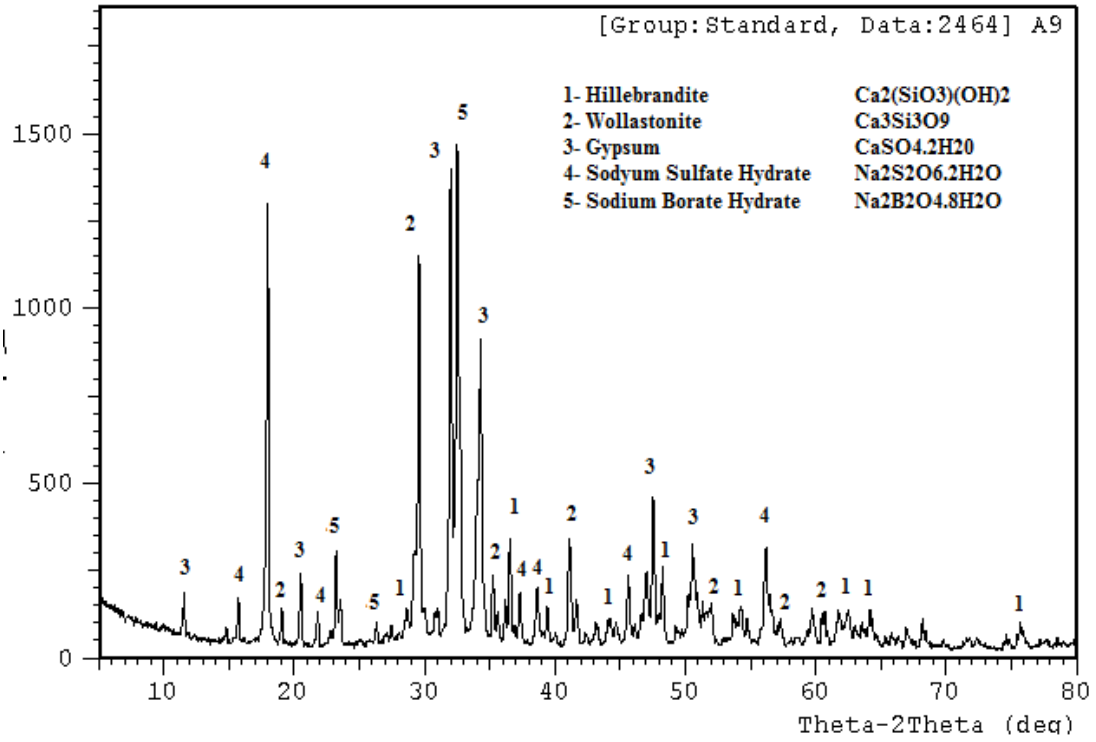
Şekil 4.16 0,03 gr. Alçı katkılı C_3S fazının XRD desenleri.

A8 numunesi (0,03 gr. Alçı, 0,03 gr. EB68 ve C_3S) ilave edilen 0,01 gr. EB68 ile birlikte, A7 numunesinden (0,03 gr. Alçı ve C_3S) farklılık göstermiş ve 2θ 'da $23-24^\circ$, 72° 'de Sodyum Borat Hidrat pik şiddetleri artış göstermiştir (Şekil 4.17).



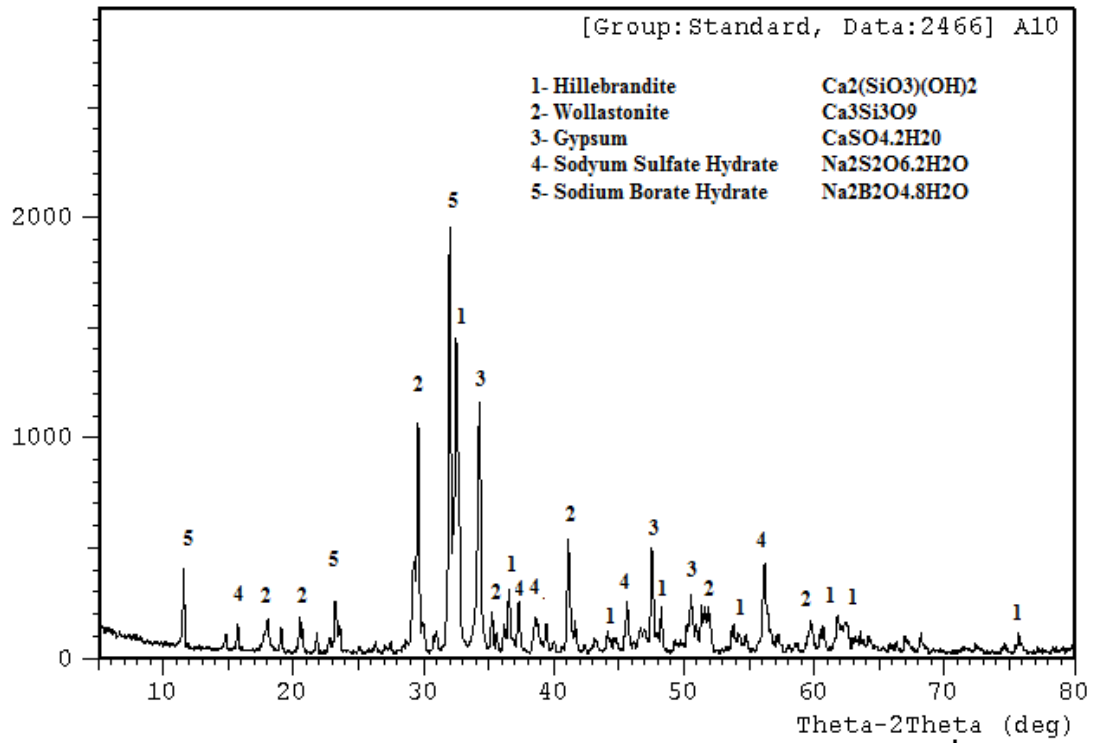
Şekil 4.17 0,01 gr. Etibor-68 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C₃S fazının XRD desenleri.

A9 numunesi (0,03 gr. Alçı, 0,05 gr. EB68 ve C₃S) ilave edilen EB68'un yüzdece miktarının artması ile, A7 ve A8 numunelerinden farklılaşmış 20'da 33°'da Sodyum Borat Hidrat pik şiddetleri büyük oranda artış göstermiştir. Bununla beraber 20'da 12°, 17-18°'da Gypsum'a karşılık gelen piklerde ve 29°, 36-37°'inde Hillebrandit'e karşılık gelen piklerin şiddetlerinde azalma görülmektedir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18 0,05 gr. Etibor-68 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C_3S fazının XRD desenleri.

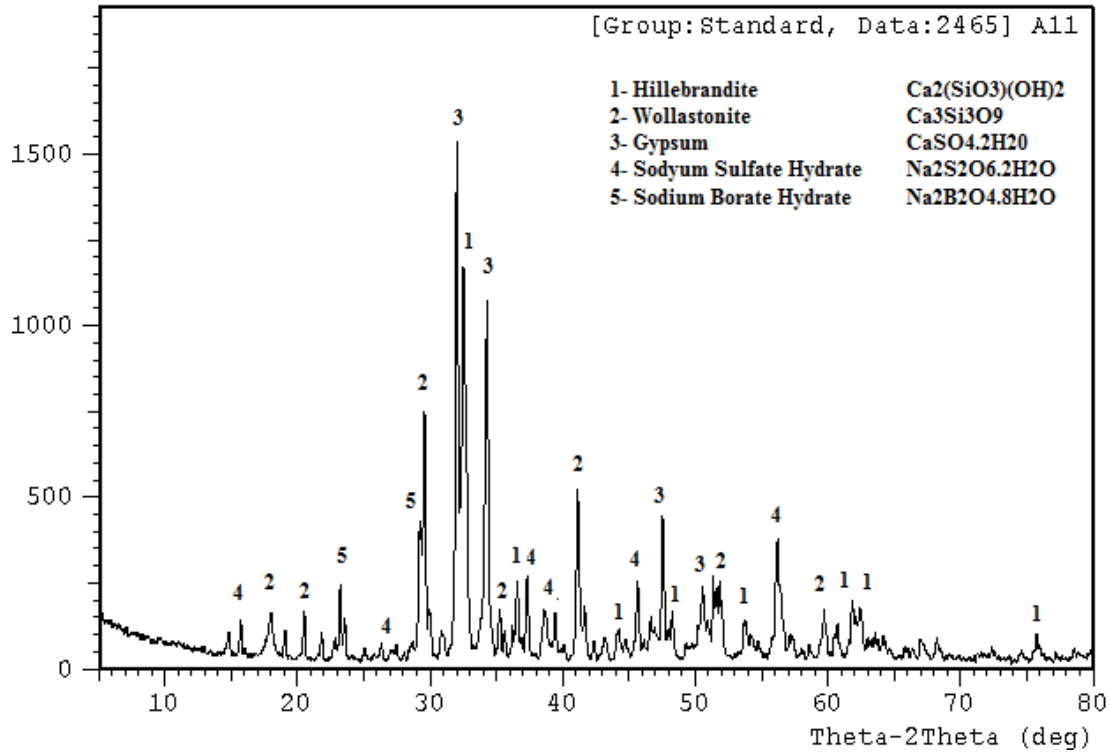
A10 numunesi (0,03 gr. Alçı, 0,01 gr. EB48 ve C_3S) ilave edilen 0,01 gr. EB48 ile birlikte, A7 numunesinden (0,03 gr. Alçı ve C_3S) farklılık göstermiş ve 2θ 'da $23-24^\circ$ ile 32° 'de Sodyum Borat Hidrat pik şiddetleri artış göstermiştir, 2θ 'da 24° 'ye denk gelen Hillebrandit'in pik şiddetlerinde ise azalma görülmektedir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 0,01 gr. Etibor-48 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C_3S fazının XRD desenleri.

A11 numunesi (0,03 gr. Alçı, 0,05 gr. EB48 ve C_3S) ilave edilen EB48'un yüzde miktarının artması ile, A7 ve A10 numunelerinden farklılaşmış 2θ 'da $23-24^\circ$ ile $29-30^\circ$ 'ye denk gelen Sodyum Borat Hidrat pik şiddetlerinde artış, 2θ 'da 30° 'ye denk gelen Wallastonit ve 32° 'ye denk gelen Gypsum pik şiddetinde azalma görülmektedir (Şekil 4.20).

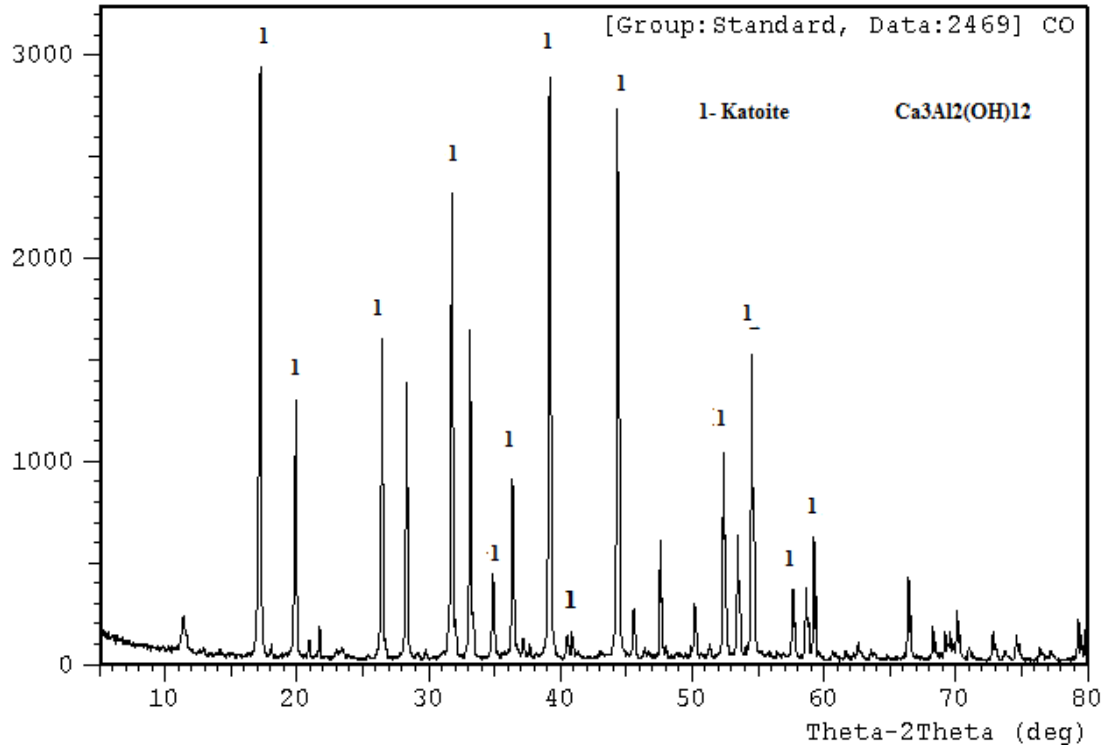
Bor bileşiği yüzdesinin artması ile birlikte Portlandit, Wallastonit gibi kalsiyum silikatlar, kalsiyum silikat hidrat (Foshagit, Hillebrandit), sodyum borat hidrat (Boraks), kalsiyum borat hidrat (Oyelit) ve kalsiyum sülfat hidrat (Gypsum)'lara dönüşmüş ve pik şiddetleri artmıştır. Bor'un ilave edildiği numunenin çözünürlüğünü artırdığı ve hidrat ürünlerinin oluşumunda etkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.20 0,05 gr. Etibor-48 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C_3S fazının XRD desenleri.

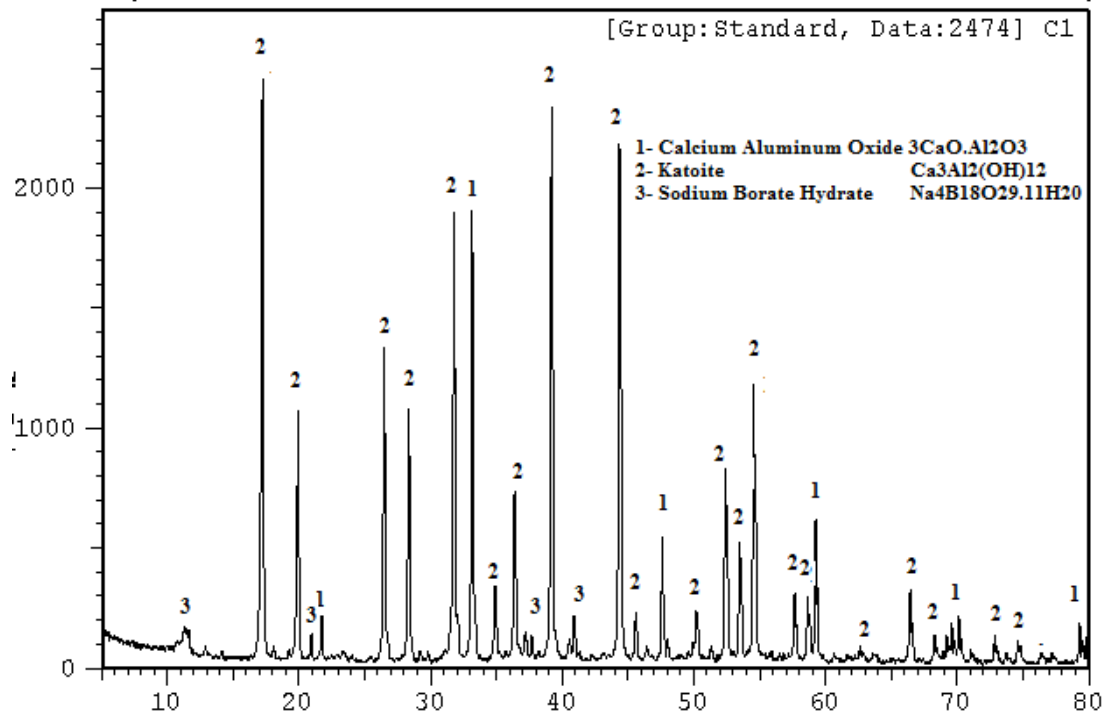
4.3.2 Selit fazının XRD desenleri

Literatürden de bilindiği gibi standart C_3A fazının su molekülleri ile etkileşiminden sonra meydana gelen hidrate ürünler; Katoit (Şekil 4.21); Bor ilavesi ile Sodyum Borat hidrat; Alçının ilavesi ile Ettringite'tir (Plank and Hirsch 2007, Richardson 2008, Chen and Mehta 1982, Gruskovnjak *et al.* 2008, Emanuelson *et al.* 2003).

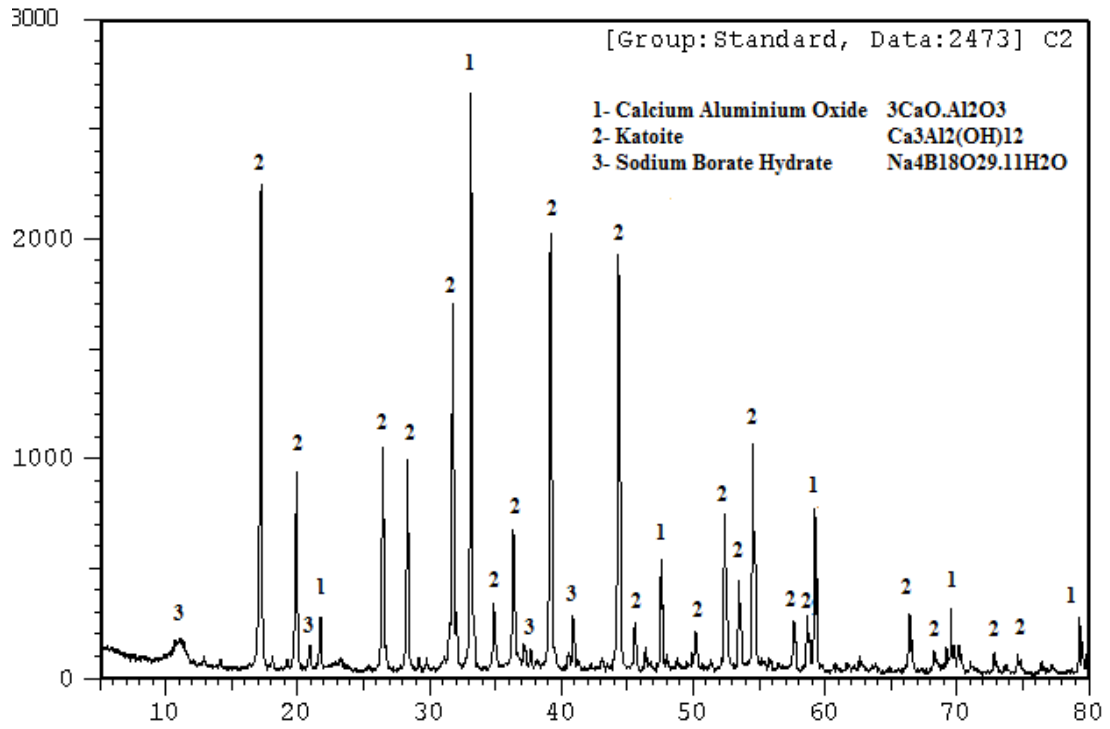


Şekil 4.21 Standart C_3A klinker fazının XRD desenleri.

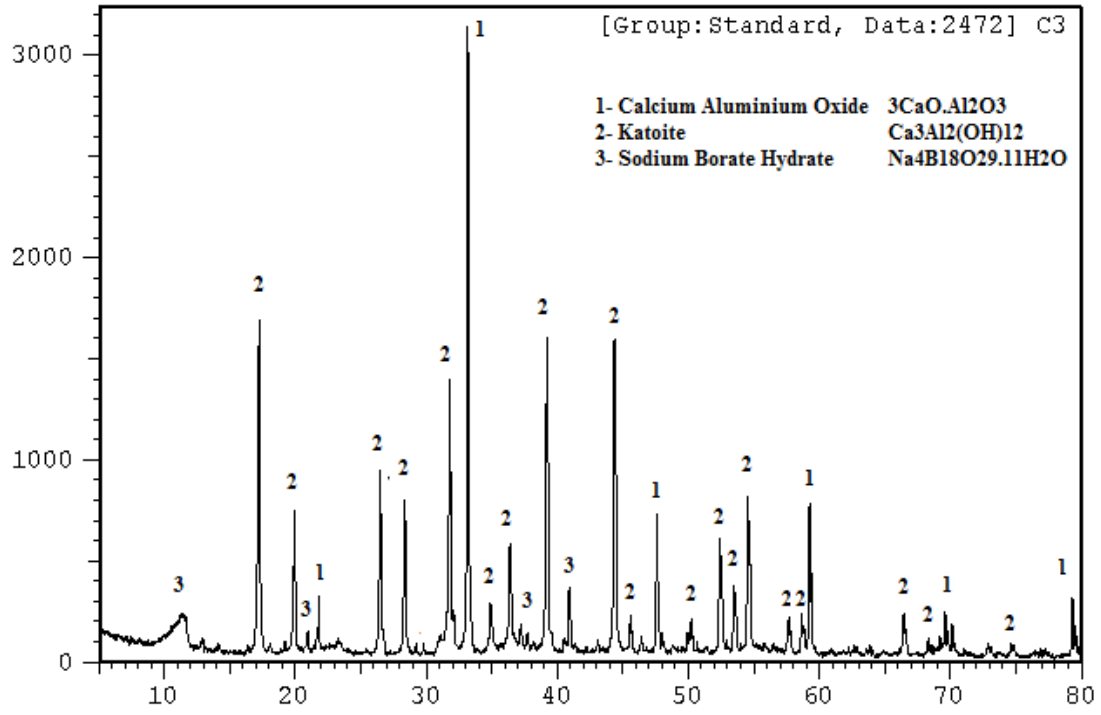
C1 (0,01 gr. EB68 ve C_3A) , C2 (0,03 gr. EB68 ve C_3A) ve C3 numunelerinin (0,05 gr. EB68 ve C_3A) XRD desenleri incelendiğinde, Katoit hidrate ürünü çok yoğun bir şekilde görülmektedir, Katoit oranı EB68'in yüzdece artmasıyla şiddet olarak azalmaktadır. Bununla beraber 2θ 'da 11° 'e karşılık gelen Sodyum Borat hidrat ise EB68'in bünyede artmasına paralel git-gide artan bir periyot sergilemektedir (Şekil 4.22-4.23-4.24).



Şekil 4.22 0,01 gr. Etibor-68 katkılı C_3A fazının XRD desenleri

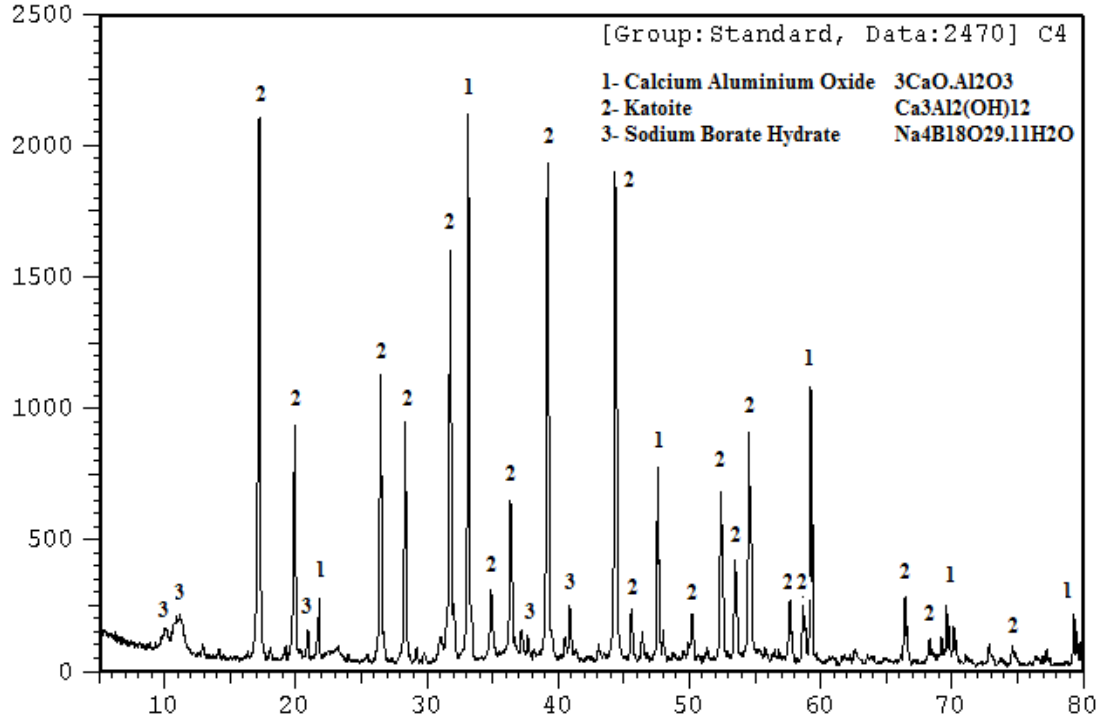


Şekil 4.23 0,03 gr. Etibor-68 katkılı C_3A fazının XRD desenleri.

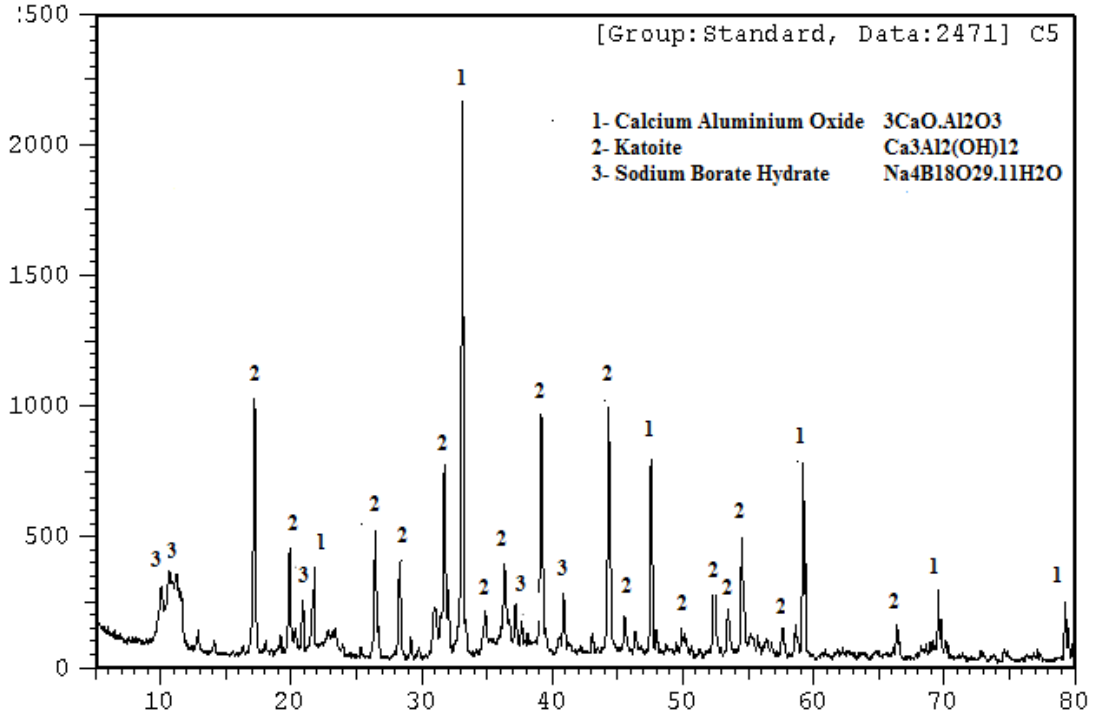


Şekil 4.24 0,05 gr. Etibor-68 katkılı C_3A fazının XRD desenleri.

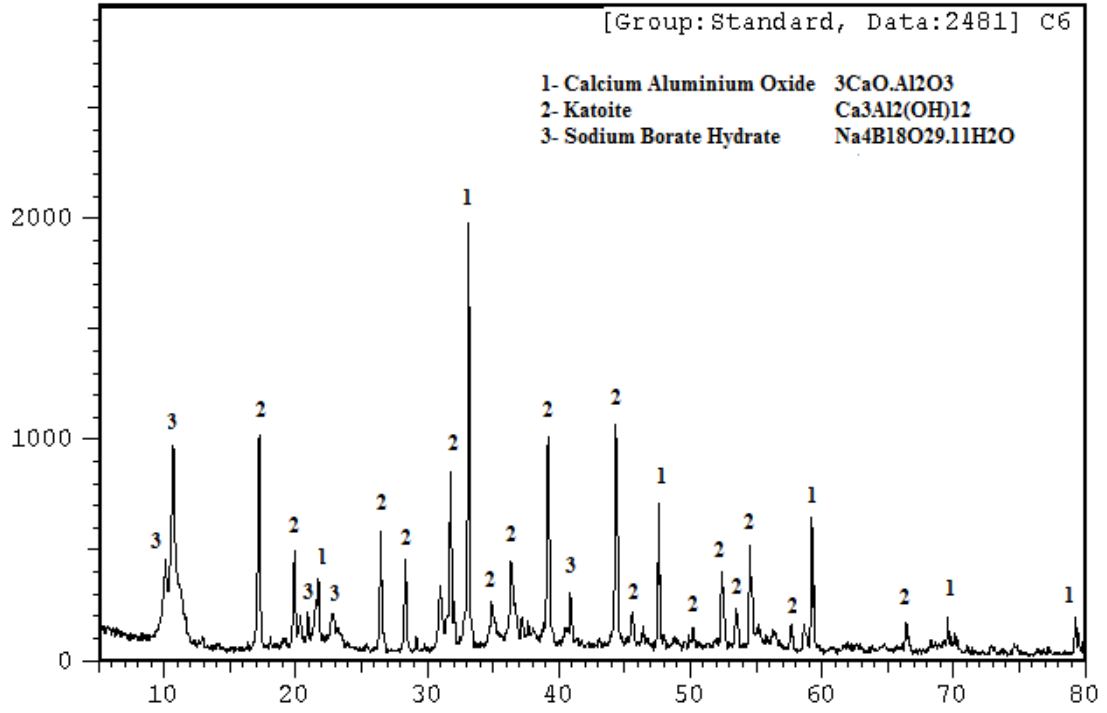
C4 (0,01 gr. EB48 ve C_3A) , C5 (0,03 gr. EB48 ve C_3A) ve C6 numunelerinin (0,05 gr. EB48 ve C_3A) XRD desenleri incelendiğinde, Katoit hidrate ürününün pik şiddeti gittikçe azalmakta, 2θ 'da 10° ve 11° deki Sodyum Borat hidrat pik şiddeti ise artırmaktadır (Şekil 4.25-4.26-4.27).



Şekil 4.25 0,01 gr. Etibor-48 katkılı C_3A fazının XRD desenleri.

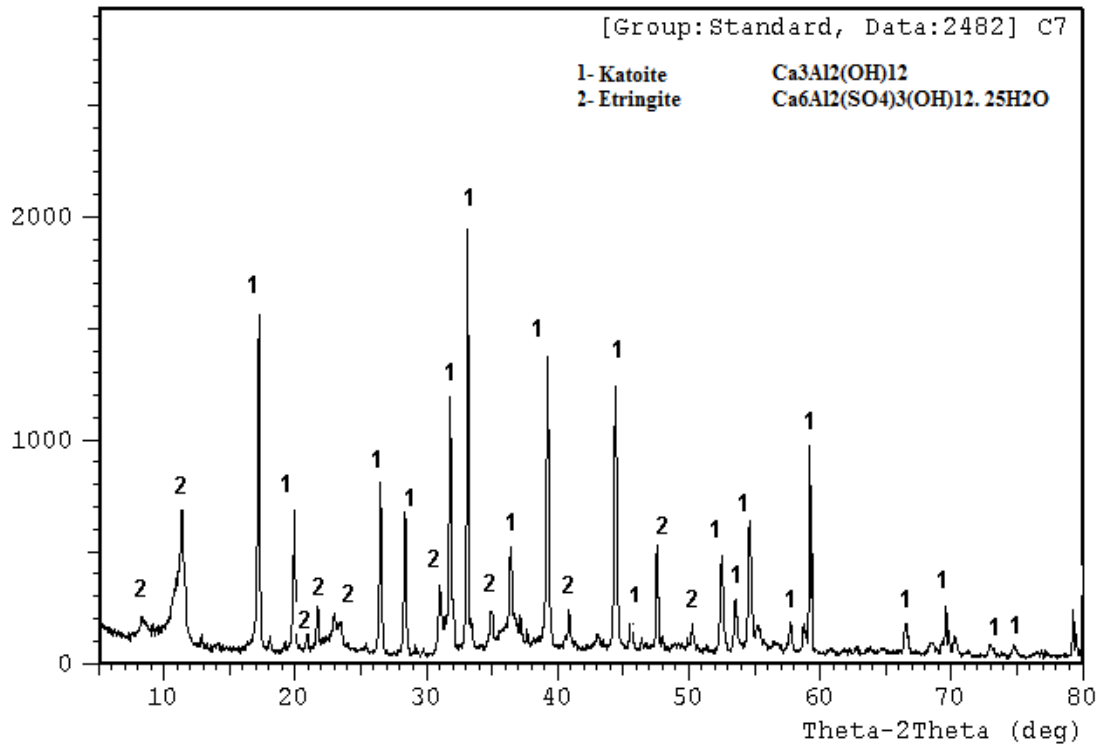


Şekil 4.26 0,03 gr. Etibor-48 katkılı C_3A fazının XRD desenleri.

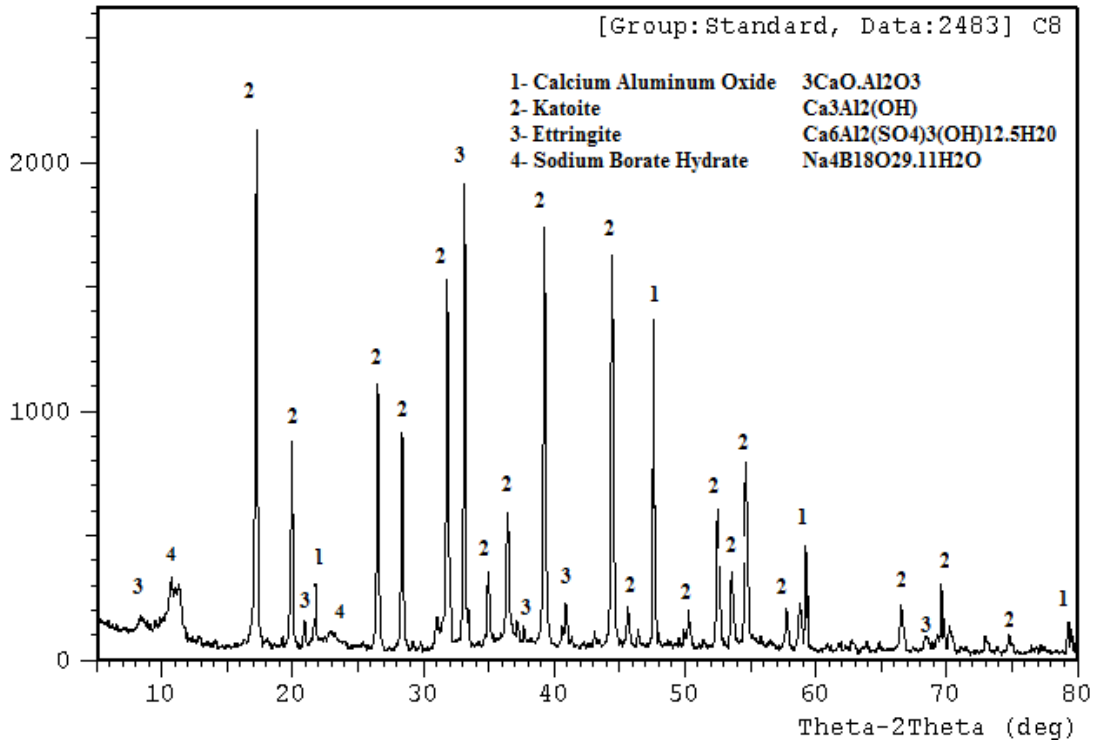


Şekil 4.27 0,05 gr. Etibor-48 katkılı C_3A fazının XRD desenleri.

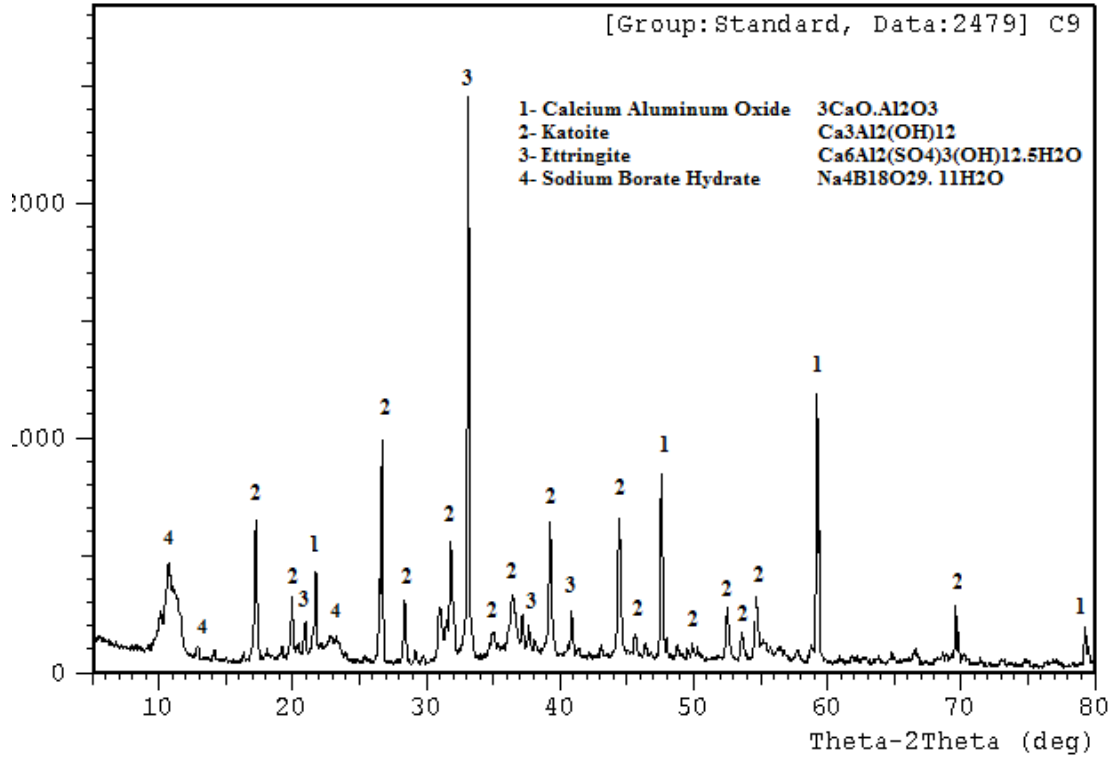
0,03 gr. Alçı ilaveli numunede (C7) hidrate ürün olarak 2θ 'da $8-9^\circ$, 12° , 21° , 22° , 24° , 31° , 35° , 41° , $47-48^\circ$ 'de Ettringite oluşmuştur (Şekil 4.28). C8 numunesi (0,03 gr. Alçı, 0,03 gr. EB68 ve C_3A) ilave edilen 0,01 gr. EB68 ile birlikte, C7 numunesinden (0,03 gr. Alçı ve C_3A) farklılık göstermiş ve 2θ 'da 11° 'de Sodyum Borat Hidrat piki oluşmuştur (Şekil 4.29). C9 numunesi (0,03 gr. Alçı, 0,05 gr. EB68 ve C_3A) ilave edilen EB68'un yüzde miktarının artması ile, C7 ve C8 numunelerinden farklılaşmış 2θ 'da 11° , 13° 'de Sodyum Borat Hidrat pik şiddetleri artmıştır. Pik şiddeti oldukça düşük Katoit hidrate ürününü 2θ 'da $66-67^\circ$ 'de tamamen yok olmuştur (Şekil 4.30).



Şekil 4.28 0,03 gr. Alçı katkılı C_3A fazının XRD desenleri



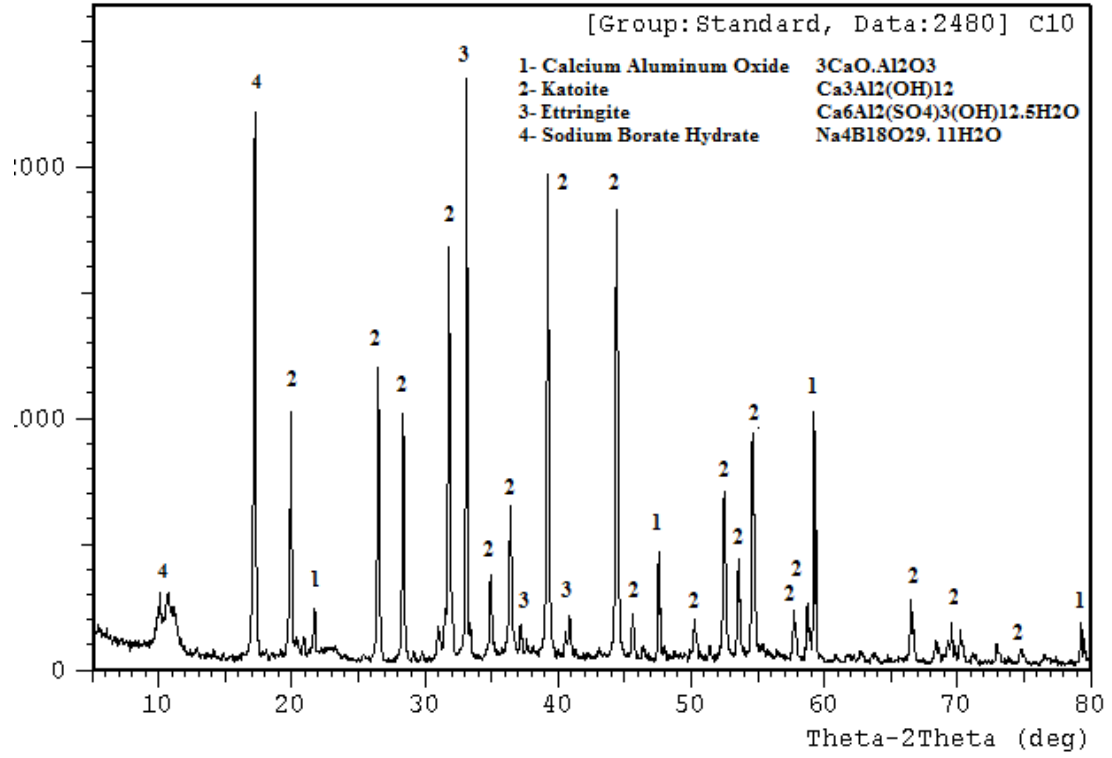
Şekil 4.29 0,01 gr. Etibor-68 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C_3A fazının XRD desenleri.



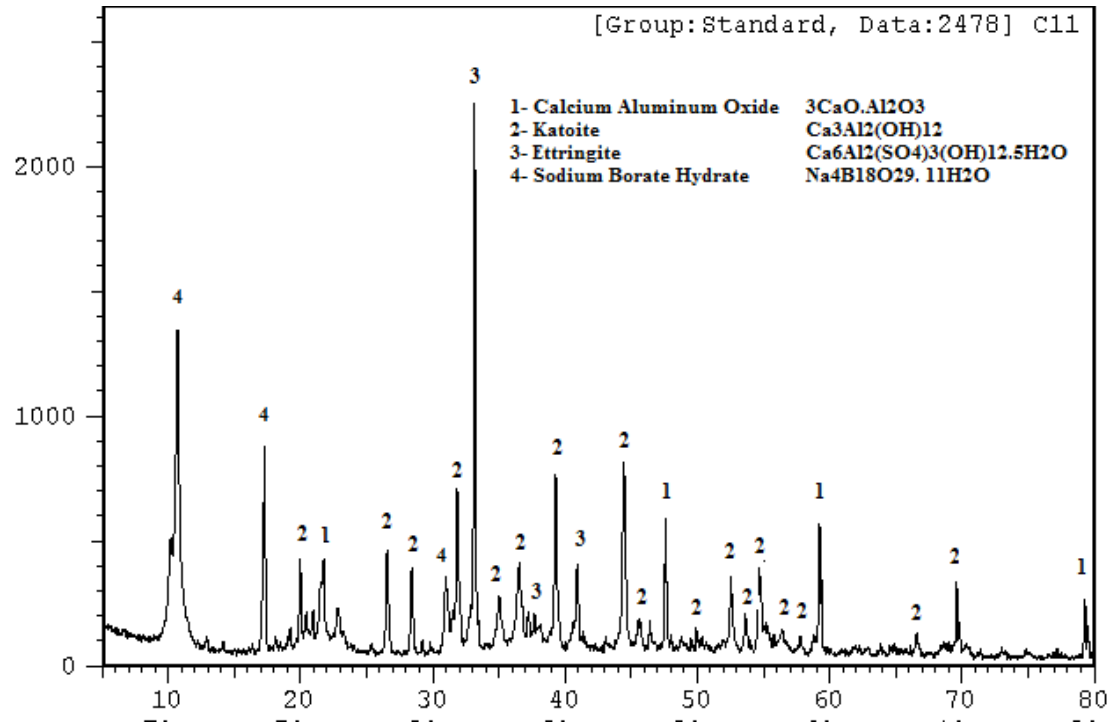
Şekil 4.30 0,05 gr. Etibor-68 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C_3A fazının XRD desenleri.

C10 (0,03 gr. Alçı, 0,01 gr. EB48 ve C_3A) ve C11 (0,03 gr. Alçı, 0,05 gr. EB48 ve C_3A) numuneleri ilave edilen EB48 ile birlikte, C7 numunesinden (0,03 gr. Alçı ve C_3A) farklılık göstermiş ve 2θ 'da 10° ve 11° 'de Sodyum Borat Hidrat pik şiddetinde artış gözlenmiştir (Şekil 4.31-4.32).

Bor ürünleri ilave edildiği numunede çözünürlüğü artırarak hidrat ürünlerin oluşumunu hızlandırmaktadır. Kalisyum Alümina hidrat (Katoite), Kalsiyum alümina sülfat Hidrat (Ettringite) ve Sodyum Borat Hidrat'ların oluşumları ve pil şiddetlerindeki artışlar bor ilavesinin sonuçları olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.31 0,01 gr. Etibor-48 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C_3A fazının XRD desenleri.



Şekil 4.32 0,05 gr. Etibor-48 ve 0,03 gr. Alçı katkılı C_3A fazının XRD desenleri.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

1. Saflık derecesi yüksek CaCO_3 , SiO_2 ve Al_2O_3 den klinker ana fazlarının (C_3S ve C_3A oluşumu için birkaç pişirim yapılması gerekmektedir) sinterleme yöntemi ile üretilbildiği,
2. Saf Klinker fazlarının (Alit ve Selit) hidratasyonda bor bileşenlerinden çözünerek süspansiyona giren B^{+3} ve Na^+ iyonlarının önemli derecede rol oynadığı ve Ca^{+2} iyonlarının çözünürlüğünü artırdığı,
3. Pratikte uygulanan W/C oranlarında (bu çalışmada oran 0,5'dir) saf klinker fazlarının Zeta potansiyel değişimi ile prizlenme davranışı (bir anlamda hidratasyon mekanizması) arasında (özellikle priz başı süresi açısından) bir ilişki kurmanın ZP ölçümü ile anlamlı olmadığı.
4. C_3S tüm değerlerde negatif ZP gösterirken, C_3A tüm değerlerde pozitif ZP gösterdiği,
5. Klinker fazlarının Zeta potansiyelinde belirleyici rolü +2 valanslı Ca^{+2} iyonlarının oynadığı ve birim zamanda katı fazdan çözeltiye ve çözeltiden katı faz'a geçen Ca^{+2} iyon miktarları arasındaki denge veya dengesizliğin bu yüzey yüklerinin oluşmasını sağladığı,
6. Kalsiyum silikat fazların hidrat ürünleri; Hillebrandit, Foshagit, Oyelit, Wallastonit, Kalsiyum alümina fazların hidrat ürünleri; Katoite fazları olduğu,
7. Trikalsiyum silikat (C_3S) ortama en fazla Ca^{+2} iyonları veren faz olduğu bu çalışma ile belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Abdul-Maula S, Odler I. (1984). Proceeding of the British Ceramic Society; 35:83
- Acarkan, N., Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları, İTÜ, İstanbul
- Alkan, M., Karadaş, M., Doğan, M. and Demirbaş, Ö. (2005). Zeta potential of perlite samples in various electrolyte and surfactant media. *Cement and Concrete Research*, **259**: 155-166.
- Arai Y. (1994). Chemistry of Powder Production, Chapman Hall, Tokyo, Japon, 265.
- Barret, P., Menetrier, D. (1980). Filter dissolution of C_3S as a fuction of the lime concentration in a limited amount of lime water. *Cem. Concr. Res.*, **10**: 521-534
- Barret, P., Menetrier, D.,Bertrandle, D., Regourd, M. (1980). Comparative study of C-S-H formation from supersaturated solutions and C_3S solution mixtures, 7th Interntional Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France.
- Birlik, E. (1999). Kırka tinkalinin özelliklerinin belirlenmesi, Osmangazi Üniversitesi, Kimya anabilim dalı, Yüksek lisans tezi, Eskişehir
- Breval, E. (1976). C_3A Hydration. *Cement and Concrete Research*, **6**: 129-138.
- Brown, A.W. (1989). Çimento Teknolojisi Teknik Eğitim, *Çimhol A.Ş. Yayınları*, Cilt 1, No:2, Ankara.
- Bullard, J.W., Jennings, H.M., Livingston, R.A., Nonat, A., Scherer, G.W., Schweitzer, J.S., Scrivener, K.L. and Thomas, J.J. (2010). Mechanism of cement Hydration. *Cement and Concrete Research*, 04185: 16
- Bye, G.C. (1983). Portland Cement, Pergamon pres, Oxford.

- Chatterji, S., Jeffery, J.W. (1962). Journal of the American Ceramic Society; 45:536
- Chatterji S., And Kawamura M. (1992). Electrical double layer, ion transport and reactions in hardened cement paste. *Cement And Concrete Research*, **22**:774-782.
- Chen Y., Odler I.(1992). Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of cements new Delhi, vol.2:9
- Chen, S.S. and Mehta, P.K. (1982). Zeta potential and surface area measurements on ettringite. *Cement and Concrete Research*, **12**: 257-259.
- Çalık, A. (2004). Makine ve metalurji sanayinde bor kullanımı, II uluslar arası bor sempozyumu, 23-25 Eylül
- Çelik M.S., Ersoy B. (2004). Electrokinetics of Mineral Particles, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 1991-2005
- Daimon M., And Roy D.M. (1979). Rheological properties of cement mixes: II. Zeta potential and preliminary viscosity studies. *Cement And Concrete Research*, **9**: 103-110.
- Elekneswaran, Y., Nawa, T. and Kurumisawa, K. (2009). Zeta potential study of paste blends with slag. *Cement and Concrete Research*, **31**: 72-76.
- Emanuelson, A., Hansen, S. and Viggh, E. (2003). A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units Part I: Composition and hydration of the clinkers. *Cement and Concrete Research*, **33**: 1613-1621.
- Ersoy B. (2006). Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü “ Minerallerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi” ders notları.

- Felekoğlu B., Tosun K., Baradan B., Altun A., Uyulgan B. (2006). The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of selfcompacting repair mortars. *Science Direct Cement And Concrete Research*, **36**:1719-1726.
- Ferrari, L., Kaufmann, J., Winnefeld, F. and Plank, J. (2010). Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, Zeta potential and adsorption measurements. *Cement and Concrete Research*, **347**: 15-24.
- Gartner, E.M., Jennings, H.M. (1987). Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (10) 743–749
- Garrault, S., Nonat, A. (2001). Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: experimental study and numerical simulations, *Langmuir*, **17**: 8131–8138
- German, R.M. (1996). Sintering Theory and Practice, 0-471-05786, X Wiley-VCH, pp 568.
- Gmelins, H. (1953). Der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Verlag Chemie G.M.B.H.,Berlin
- Gruskovnjak, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Figi, R., Ko, S.-C., Adler, M. and Mader, U. (2008). Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. *Cement and Concrete Research*, **38**: 983-992.
- Günlü A. (2006). Mathematical modelling of air separators used in cement grinding circuits. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hewlett P.C. (1998). Lea's Chemistry Of Cement and Concrete, Elsevier Butterword Heinemann, Burlington.

- Ings , J.B., Brown, P.W. and Frohnsdorff, G. (1983). Early hydration of large single crystals of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, **13**: 843-848.
- Ivan, O. (1998). Hydration, Setting And Hardening Of Portland Cement, *Lea's Chemistry Of Cement and Concrete*, Ed. Hewlett Peter C., Elsevier, P: 241-297
- İpekoğlu, Ü. (1987). Bor endüstrisi genel bakış, *Madencilik Dergisi*, cilt 26, sayı 1
- Jerebtsov, D.A. and Mikhailov, G.G. (2001). Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system. *Cement and Concrete Research*, **27**: 25-28.
- Kakali, G., Tsivilis, S., Aggeli, E. and Bati, M. (2000). Hydration products of C₃A, C₃S and Portland Cement in the presence of CaCO₃. *Cement and Concrete Research*, **30**: 1073-1077.
- Kavas T., Önce G., Olgun A., Erdoğan Y. (2005). Kolemanit Katkılı Pç Üretiminde Priz Hızlandırıcı Olarak Organik Katkı Malzemesinin Kullanılabilirliği, I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı, Ankara, 121-125
- Kavas, T., Akbulut M.E., Ersoy, B., Olgun, A., Dikmen, S., Arıöz, Ö., Karasu, B., Türk, A. (2008). The Effects of Boron Waste Addition on Hydration Mechanisms of Cement Systems with Single Phase, VI th Ceramic Cong. with International Participation, 716-727, Afyonkarahisar
- Kılıç, A.M. (2004). Bor madeninin Türkiye açısından önemi ve gelecekteki yeri, II. Uluslar arası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül
- Kirk, R.E. and Othmer, D.F. (1992). Encyclopedia of chemical technology, 4th Edition, The interscience Encyclopedia Inc., New York.

- Kjellsen, K.O. and Justnes, H. (2004). Revisiting the microstructure of hydrated tricalcium silicate- a comparasion to Portland Cement. *Cement and Concrete Research*, **26**: 947-956.
- Kong H.-J., Bike Stacy G., Li Victor C. (2006). Electrosteric stabilization of concentrated cement suspensions imparted by a strong anionic polyelectrolyte and a non-ionic polymer, *Cement And Concrete Research*, **36**: 842-850.
- Krstulovic, R. and Dabic, P. (2000). A conceptual model of the cement hydration process. *Cement and Concrete Research*, **30**: 693-698.
- Kuleli, Ö. (2009). Çimento Mühendisliği el kitabı, TÇMB, Ankara
- Lothenbach, B., Saout, G.L., Gallucci, E. and Scrivener, K. (2008). Influence of limestone on the hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, **38**: 848-860.
- Lai, GG., Noiri, T., Nakano, KI. (1992). *Cement and Concrete Research*; 22: 743.
- Leineweber, J.P and Somerville, N.J. (1961). Method of producing tricalcium silicate hydrate.
- Locher, F.W.(1967). *Zement- Kalk- Gips*; 20: 402
- Meducin, F., Noik, C., Rivereau, A. and Zanni, H. (2002). Complementary analyses of a tricalcium silicate sample hydrated at high pressure and temperature. *Cement and Concrete Research*, **32**: 65-70.
- Meducin, F., Zanni, H., Noik, C., Hamel, G. and Bresson, B. (2008). Tricalcium silicate (C_3S) hydration under high pressure at ambient and high temperature (200°C). *Cement and Concrete Research*, **38**: 320- 324.

- Minard, H., Garrault, S., Regnaud, L. and Nonat, A. (2007). Mechanism and parameters controlling the tricalcium aluminate (C_3A) reactivity in the presence of gypsum. *Cement and Concrete Research*, **37**: 1418- 1426.
- Mori, K., Fukunaga, T., Shiraishi, Y., Iwase, K., Xu, Q., Oishi, K., Yatsuyanagi, K., Yonemura, M., Itoh, K., Sugiyama, M., Ishigaki, T., Kamiyama, T. and Kawai, M. (2006). Structural and hydration properties of amorphous tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, **36**: 2033-2038.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Figi, R. and Kretzchmar., R. (2009). Influence of citric acid on the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, **39**: 275-282.
- Nagele E. (1985). The zeta potential of cement. *Cement And Concrete Research*, **15**: 453-462.
- Nagele E. (1986). The zeta potential of cement Part II: Effect of PH Value. *Cement And Concrete Research*, **16**: 853-863.
- Nagele E. (1987). The zeta potential of cement Part III: The non-equilibrium double layer on cement. *Cement And Concrete Research*, **17**: 573-580.
- Nagele E., and Schneider U. (1987). The zeta potential of cement Part IV: Effect of simple salts. *Cement and Concrete Research*, **17**: 977-982.
- Nagele E. (1989). The transient zeta potential of hydrating cement. *Chemical Engineering Science*, **44**: 1637-1645.
- Nagele E., and Schneider U. (1989). From cement to hardened paste-ana electrokinetic study. *Cement and Concrete Research*, **19**: 978-986.

- Nagele E., And Schneider U. (1989). The zeta potential of blast furnace slag and fly ash
Cement And Concrete Research, **19**: 811-820.
- Nagele E. (1991). Correlation between zeta potential and mechanical properties for
cementitious materials. *Cement And Concrete Research*, **21**: 478-483.
- Öner, M., Can, M., and Çamdanlı, Ö. (1983). Öğütme enerjisi kuramları ve razı
deneysel bulguların bu kavramlara uygunluğu. *Madencilik Dergisi*, **22**: 5-18.
- Özdemir, M. (2003) Bor endüstri katı atıklarından boraksın katı-sıvı özütleme ile geri
kazanılması, BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
- Özer, C.A. (2009) Portland çimentosunun zamana bağlı Zeta potansiyel değişimi ve
prizlenme davranışı arasındaki ilişkinin irdelenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek lisans
Tezi, Afyon
- Pane, I. and Hansen, W. (2005). Investigation of blended cement hydration by
isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, **35**:
1155-1164.
- Plank, J. and Hirsch, C. (2007). Impact of Zeta potential of early cement hydration
phases on superplasticizer adsorption. *Cement and Concrete Research*, **37**: 537-
542.
- Polat M. (1999). A Review of the Theory of Interactions Between Particles Dispersed
in Aqueous Media, I. The Electrical Double Layer, *The Journal of Ore Dressing*,
2:7-35.
- Poslu, K. (1995). 'Dünya bor mineralleri ve bileşikleri üretiminde Türkiye'nin yeri, End.
Ham. Semp. 21-22, İzmir

- Pritts, IM., Daugherty, KE. (1976). *Cement and Concrete Research*, **62**: 783
- Richardson, I.G. (2008). The calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, **38**: 137-158.
- Shalom, M.I. (1972). Effect of aluminate and sulfate contents on the hydration and strength of Portland cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, **2**: 653-662.
- Stark, J. (2011). Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement and Concrete Research*, **41**: 666-678.
- Stephan, D., Maleki, H., Knöfel, D., Eber, B. and Hardtl, R. (1999). Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases Part I. C_3S . *Cement and Concrete Research*, **29**: 545-552.
- Suziki, K., Nichikawa, T., Kato, K., Hayashi, H. and Ito, S. (1981). Approach by Zeta-Potential measurement on the surface change of hydrating C_3S , *Cement and Concrete Research*, **11**: 759-764.
- Sümer, G. (2004). Bor bileşikleri, Uluslar arası II. Bor Sempozyumu, 23-25
- Taşçıoğlu, S. (1992). Bor ve silisyum kimyası, Marmara Üniversitesi Yayını, İstanbul, 181s
- Terhmkhajornkit P., Nawa T. (2004). The fluidity of fly ash-cement paste containing naphthalene sulfonate superplasticizer. *Cement And Concrete Research*, **34**: 1017-1024.
- Tonak, T. (2000). Utilization of boron minerals in production of cement, cement and conc. tech., Second International Symposium, 6-10 September, İstanbul

- Ün, H. (2007). Yapı Malzemesi Ders Notları, Pamukkele Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü
- Wesselsky, A. and Jensen, O.M. (2009). Synthesis of pure Portland cement phases. *Cement and Concrete Research*, **39**: 973-980.
- Viallis-Terrise, H., Nonat, A. and Petit, J.C. (2001). Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations. *Journal of colloid and Interface Sciece*, **244**: 58-65.
- Yalçın H., Gürü M. (2000). Çimento ve Beton, Palme yayıncılık, Ankara.
- Yang M., Neubauer C.M., Jennings H.M. (1997). Intelparticle potantial and sedimentation behavior of cement suspensions, Department of Materials Science And Engineering and Department of Civil Engineering Northwestern University, Evaston, Illinois.
- Yeğınobalı, A. and Ertün, T. (2007). Çimentoda yeni standartlar ve Mineral katkıları. *TÇMP*, AR-GE, Y04, 01. Ankara.
- Yılmaz, A. (2002). Her derde deva hazinemiz bor, *Tubitak-Bilim ve Teknik dergisi*, Ankara
- Zhang T., Shang S., Yin F., Aishah A., Salmiah A., Ooi T.L. (2001). Adsorptive behavior of surfactants on surface of portland cement. *Cement And Concrete Research*, **311**: 009-1015.
- Zhang D.-F., Ju B.-Z., Zahang S.-F, Yang J.-Z. (2008). The study on the synthasis and action mechanism of starch succinate half ester as water-reducing agent with super retarding performance. *Science Direct carbonhydrate Polymers*, **71**: 80-84.

Zhao, W. and Chang J. (2008). Two-step preparation and self-setting properties of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, **28**: 289-293.

İnternet Kaynakları

1. www.etimaden.gov.tr, 07.08.2011
2. <http://www.yapitest.net/index>, 07.08.2011
3. <http://www.cografya.biz/forum/turkiyenin-beseri-ve-ekonomik-cografyasi/ynt-bor-minerali-t2998.0.html>, 21.09.2011

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Armağan Sarıhan
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara 13/04/1986
Yabancı Dili : İngilizce, İtalyanca
İletişim (Telefon/e-posta) : 05357158086/ a-sarihan@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurumu ve Yıl)

Lise : Etimesgut Lisesi
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : -
Yayınları (SCI ve diğer) : -
Diğer Konular : -