



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Yüksek Fırın Cürufu, Kalsine Kaolin ve Diatomit İkameli Çimentoların Yapısal Özelliklerinin Eğilme Dayanımına Etkisi

 Ayperi TANIK^a,  Yılmaz KOÇAK^{b,*}

^a İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

^b İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: yilmazkocak@duzce.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1257545

ÖZ

Çimento ve beton teknolojisinde tercih edilen yüksek fırın cürufu (YFC), kalsine kaolin ve diatomit gibi mineral katkıların kullanımı her geçen gün artmaktadır. Bu malzemelerin yapısal özelliklerine bağlı olarak, betonun dayanım ve dayanıklılığında olumlu değişikliklerin meydana geldiği belirtilmektedir. Bu bağlamda mineral katkıların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra, mineralojik, moleküler, termal ve mikro yapı gibi özelliklerinin belirlenmesinin de faydalı olabileceği düşünülmektedir. Bu amaçla ilk aşamada Portland çimento (PÇ), YFC, kalsine kaolin ve diatomitin fiziksel, kimyasal, mineralojik, moleküler, termal ve mikro yapı gibi yapısal özellikleri belirlenmiştir. İkinci aşamada YFC, kalsine kaolin ve diatomit, PÇ yerine ağırlıkça %10 oranlarında ikame edilerek, biri referans olmak üzere toplam 4 tip çimento elde edilmiştir. Son aşamada ise bu çimentolarla üretilen harç numunelerinin 2, 7, 28 ve 90. günlerde eğilme dayanım değerleri belirlenmiştir. Sonuç olarak harç numunelerinin eğilme dayanım değerlerinin, hidrasyon sürelerine ve mineral katkıların yapısal özelliklerine bağlı olarak farklılık gösterdiği belirtilebilir. Ayrıca YFC ikameli çimento harcının 90. günde neredeyse referans çimentonun eğilme dayanım değerine sahip olduğu ve diğer puzolanik malzemelere göre eğilme dayanımı açısından nispeten daha olumlu katkı sağladığı ifade edilebilir.

Anahtar Kelimeler: Portland çimento; yüksek fırın cürufu; kalsine kaolin; diatomit; yapısal özellikler; eğilme dayanımı

Effect of Structural Properties of Blast Furnace Slag, Calcined Kaolin and Diatomite Substituted Cements on Flexural Strength

ABSTRACT

The use of mineral additives such as blast furnace slag (BFS), calcined kaolin and diatomite, which are preferred in cement and concrete technology, is increasing day by day. It is stated that positive changes occur in the strength and durability of concrete depending on the structural properties of these materials. In this context, besides the physical and chemical properties of mineral additives, it is thought that it may be useful to determine the properties such as mineralogical, molecular, thermal and microstructure. For this purpose, in the first stage, structural properties such as physical, chemical, mineralogical, molecular, thermal and microstructure of Portland cement (PC), BFS, calcined kaolin and diatomite were determined. In the second stage, a total of 4 types of cement, one of which is a reference, were obtained by substituting BFS, calcined kaolin and diatomite at 10% by weight instead

of PC. At the last stage, the flexural strength values of the mortar samples produced with these cements were determined at the 2-day, 7-day, 28-day and 90-day. As a result, it can be stated that the flexural strength values of the mortar samples differ depending on the hydration times and the structural properties of the mineral admixtures. Furthermore, it can be stated that the cement mortar with BFS additives has values close to the flexural strength of the reference cement at 90-day, and provides a relatively more positive contribution in terms of flexural strength compared to other pozzolanic materials.

Keywords: *Portland cement; blast furnace slag; calcined kaolin; diatomite; structural features; flexural strength*

I. GİRİŞ

Portland çimentosu (PÇ) ile birlikte katkı ya da ikame malzemesi olarak yüksek fırın cürufu (YFC) [1], [2], kalsine kaolin [3], [4] ve diatomit [5], [6] gibi mineral katkıların kullanımı, çimento ve beton teknolojisinde her geçen gün daha da yaygınlaşmaktadır.

Katı bir atık malzeme olan YFC, demir-çelik tesislerinin yüksek fırınlarında 1450-1650 °C aralığındaki sıcaklıklarda demir üretimi sonucunda ortaya çıkan ergimiş haldeki bir yan üründür. Yüksek fırından çıkan ergimiş cüruf, su verme işlemi ile oldukça hızlı bir şekilde soğutulmakta ve amorf yapıda bir katı eriyik halde elde edilmektedir [7]. YFC'nin kimyasal bileşimi başlıca CaO, SiO₂, Al₂O₃ ve MgO'dan oluşmaktadır. Gizli hidrolik aktivite veya puzolanik özellik gösteren amorf yapıdaki YFC ince olarak öğütüldüğünde, PÇ için mükemmel bir katkı veya ikame malzemesidir. Çimento ile birlikte kullanılabilmesi için de hidrolik modüllerden biri olan (CaO+MgO)/SiO₂ oranının 1'den büyük olması tercih edilmektedir [7]-[9].

Kaolin; feldspat ve kil minerallerinin doğal olarak ayrıştırılmasıyla oluşan beyaz renkte kilsli bir malzemedir. Kaolinin hammaddesi, sulu bir alumina silikat olan kaolinitir ve mineralojik olarak Al₂Si₂O₅(OH)₄ bileşiminden oluşmaktadır [10]-[12]. Birçok farklı çalışmada kaolinin en uygun ısıl işlem sıcaklığı ve süresi ile ilgili farklı tespitler söz konusudur. Bu çalışmalara göre kaoline uygulanan farklı sıcaklıklardaki ısıl işlemlerle (kalsinasyon) kaolinin kimyasal ve mineralojik yapısı geliştirilerek kalitesi artırılabilir. Kaolin ısıl işleme tabi tutulduğunda, 200°C'de yüzeysel higroskopik su bünyeden uzaklaşmaktadır. 450-850°C arasında kimyasal olarak bağlı su bırakılarak kaolinin mineralojik yapısında değişim oluşmakta ve belirli derecede düzenli bir malzeme olan metakaoline dönüşmektedir. Metakaolinde, Si-O ağı büyük ölçüde sağlam kalmakta ve Al-O ağı kendini yeniden düzenlemektedir. Kaolinit kristal haldeyken, metakaolin oldukça düzensiz bir yapıya ve mineral katkı olarak iyi özelliklere sahiptir [11]-[16]. Metakaoline dönüşen kaolinde yaklaşık 950 °C'de amorf alumina (Al₂O₃), kristalin alumine dönüşmekte ve kalsine kaolin meydana gelmektedir. Isıl işleme devam edilirse 1000 °C civarlarında alumina ve silika (SiO₂), amorf müllit (3AlO₃.2SiO₂) ile tiridimit (SiO₂) şekline geçmektedir [12]. Modern çimento ve beton için ısıl işleme tabi tutulan kaolinin (metakaolin ya da kalsine kaolin) puzolanik bir katkı maddesi olarak kullanılması son yıllarda oldukça popüler hale gelmiştir.

Diatomit, fosilleşmiş alglerin kabukları veya iskeletleri ile diatom adı verilen mikroskobik parçacıkların birikmesiyle oluşan, ince ve amorf silika parçacıkları içeren tortul bir kayaç olarak ifade edilmektedir [17]. Diatomit, doğada 15 bine yakın çeşide sahiptir ve genellikle yuvarlak tepsi veya uzun balık şeklindedir. Diatomit beyaz, açık bej ve gri arası renkleri olan bir çökeldir. Diatomitin kavkı iriliği 2-200 mikron, kuru özgül ağırlığı 0,15-0,40 g/cm³, opal sertliği 4,5-6,0 aralığında değerlere sahiptir. Ayrıca, kayacın sertliği 1,5'den fazla olmayıp, bünyesinde %70-90 aralığında SiO₂ bulundurmaktadır [18]-[20]. Diatomit; çok yüksek gözenekli bir mikro yapı (%80-90 gözenek), düşük yoğunluk, yüksek yüzey alanı, büyük adsorpsiyon kapasitesi, düşük termal iletkenlik ve yüksek erime sıcaklığı ile karakterize edilen çevre dostu bir malzeme olarak bilinmektedir [21].

Çalışmada kullanılan bu puzolanik malzemeler; çimento üretimindeki enerji maliyetinde tasarruf, CO₂ emisyonunun azaltılması sayesinde ekolojik dengenin sağlanması ve çevrenin korunması ile bazı teknik avantajları (korozyon direncini artırmak, hidrasyon ısını düşürmek, sülfat saldırılarına karşı direnci artırmak, dayanım ve dayanıklılığı artırmak gibi) nedeniyle mümkün olduğunca çimentoda ya da betonda ikame veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [22]-[35]. Bu malzemeler kullanılarak farklı beton ve harç numuneleri üretilmekte ve bu numunelerin dayanım ve dayanıklılıklarının yapısal özelliklerine bağlı olarak değiştiği ifade edilmektedir. Dolayısı ile meydana gelen reaksiyonların sebeplerinin daha iyi anlaşılabilmesi açısından standart çimento ve beton deneylerinin yanında malzemelerin yapısal özelliklerin belirlenebileceği tekniklerle detaylı olarak incelenmesinin birçok açıdan faydalı olabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle yapılan bu çalışmada ilk aşama; PÇ, YFC, kalsine kaolin ve diatomitin bu analiz yöntemleri de kullanılarak fiziksel, kimyasal, mineralojik, moleküler, termal ve mikro yapı gibi yapısal özelliklerin belirlenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. İkinci aşama; bu malzemelerin PÇ yerine ağırlıkça %10 oranlarında mineral katkı ikamesiyle biri referans olmak üzere toplam 4 tip çimentonun elde edilmesinden oluşmuştur. Son aşama ise bu çimentolarla üretilen harç numunelerinin eğilme dayanımları belirlenmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

II. MALZEME VE YÖNTEM

A. MALZEME

Çalışmada bağlayıcı malzeme olarak Eskişehir ÇİMSA çimento fabrikasında üretilen CEM I 42,5 R tipi PÇ kullanılmıştır. Katkılı çimentoları üretmek için Bolu Çimento Fabrikasından temin edilen YFC, Fibro Beton AŞ'den sağlanan kalsine kaolin ve EP mineral markaya sahip diatomit kullanılmıştır. Çimento harç numuneleri hazırlanırken TS EN 196-1'e [36] uygun standart kum ve Eskişehir ili şehir şebeke suyundan yararlanılmıştır.

B. YÖNTEM

Çalışmada kullanılan hammaddelerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için yapılan analizler, cihazlar ve ilgili standartları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Analizler ve kullanılan cihazlar.

Deney adı	Cihaz adı ve modeli	İlgili standard
Elek analizi	Hosokowa-Alpine (Air Jet Sieve 200 LSN)	TS EN 196-6 [37]
Özgül yüzey tayini	Toni Teknik (7202)	TS EN 196-6 [37]
Özgül ağırlık	Quanta Chrome (MVP-1)	-
Kimyasal analiz (XRF)	ARL (9900)	TS EN 196-2 [38]
Moleküler yapı analizi (FT-IR)	Shimadzu (IRPrestige 21)	-
Mineralojik analiz (XRD)	Malvern PANalytical (EMPYREAN)	-
Simultane termal analiz	SETARAM (labSys evo)	-
Mikro yapı analiz (SEM/EDS)	FEI (Quanta FEG 250)	-
Eğilme dayanımı	Toni Teknik	TS EN 196-1 [36]

Bu analizlerin her biri, hammaddelerden uygun miktarda örnekler alınarak gerçekleştirilmiştir. X-Ray diffraction (XRD) analizleri, Cu K α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ışınması, 5-70° açı aralığı, 1°/dakika çekim hızı tercih edilerek; Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri, ATR cihazı ile 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında yapılmıştır. Simultane (eş zamanlı) termal analizleri (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), termal gravimetri (TG)), 10 °C/dk ısıtma süresi ile 40-1000 °C sıcaklık aralığında kuru hava koşullarında gerçekleştirilmiştir. DSC/TGA analizlerinde PÇ, YFC, kalsine kaolin ve

diatomit için sırasıyla 48,7, 48,0, 48,1 ve 16,7 mg'lık numuneler kullanılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile elde edilen mikro yapı görüntüleri, 1000 ve 10000 büyütme altında 100 ve 10 μm ölçeklendirilmesi ile tespit edilmiştir. Ayrıca bu görüntüler üzerindeki belirlenen noktalarda, Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çimento harç numunelerinin hazırlanmasında biri referans (CEM I 42,5 R) diğerleri %10 oranında YFC, kalsine kaolin ve diatomit ikameli olmak üzere toplam 4 tip çimento kullanılmış ve bu çimentolar için verilen kodlar ve karışım miktarları Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Harç numunelerinin kodları ve miktarları.

Kod	Çimento miktarı, g	YFC miktarı, g	Kalsine kaolin miktarı, g	Diatomit miktarı, g	Su miktarı, g	Su/çimento	Standart kum miktarı, g
R	450	0	0	0	225	0,50	1350
10YFC	405	45	0	0	225	0,50	
10KK	405	0	45	0	225	0,50	
10D	405	0	0	45	239	0,53	

TS EN 196-1'deki gereklere göre hazırlanan çimento harç karışımları, 40x40x160 mm boyutlarında üç gözlü kalıplara dökülmüştür [36]. Daha sonra kalıplar %90 nem oranındaki kür dolabında 24 saat bekletilmiştir. Bir gün sonra kalıpları sökülen numuneler, 20±1°C sıcaklığındaki su havuzunda 2, 7, 28 ve 90. hidrasyon günlerine kadar bekletilmiştir. Her bir süre sonunda numuneler havuzlardan alınarak kurulanmış, 50±10 N/s kuvvet uygulanmış ve numune ortadan kırılıncaya dek kuvvet artırımı devam etmiştir. Her bir hidrasyon günü için üç örneğin ortalaması alınarak elde edilen veriler eğilme dayanımı olarak kaydedilmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan hammaddelerin yapısal özelliklerini belirlemek için fiziksel, kimyasal, XRD, FT-IR, DSC/TGA ve SEM/EDS gibi analizler yapılmıştır. Ayrıca çimento harçlarının eğilme dayanımları tespit edilmiştir. Analiz ve deneylerden elde edilen sonuçlar, ilgili başlıklarda ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

A. FİZİKSEL ANALİZLER

Çalışmada kullanılan hammaddelerin fiziksel özelliklerini tespit etmek için Blaine (özgül yüzey alanı), özgül ağırlık ve elek analizi gibi analizlerden elde edilen değerler Tablo 3'te gösterilmiştir.

Tablo 3. Hammaddelerin fiziksel özellikleri.

Hammaddeler	Blaine (cm^2/g)	Özgül ağırlık (g/cm^3)	Boyut aralığı (elek üstü) (%)	
			>45 (μm)	>90 (μm)
PÇ	3858	3,12	4,4	0
YFC	4692	2,92	0,2	0
Kalsine kaolin	10254	2,94	1,2	0
Diatomit	9170	2,01	0,2	0

Tablo 2’den elde edilen verilere göre üç puzolanın da PÇ ile kıyaslandığında daha küçük tane yapısına ve daha büyük yüzey alanına (Blaine) sahip olduğu belirlenmiştir. Özgül ağırlık değerleri ise PÇ’nin 3,12 g/cm³, YFC’nin 2,92 g/cm³ kalsine kaolinin 2,94 g/cm³ ve diatomitin ise 2,01 g/cm³’dür. Bu verilere göre her üç puzolanik malzemenin de PÇ’ye ikame edilmesi sonucunda elde edilen katkılı çimentoların, daha düşük özgül ağırlık değerlerine sahip olacağı söylenebilir (Tablo 3).

B. KİMYASAL ANALİZLER

Hammaddelerin kimyasal sembolleri ve kompozisyonları Tablo 4’te verilmiştir.

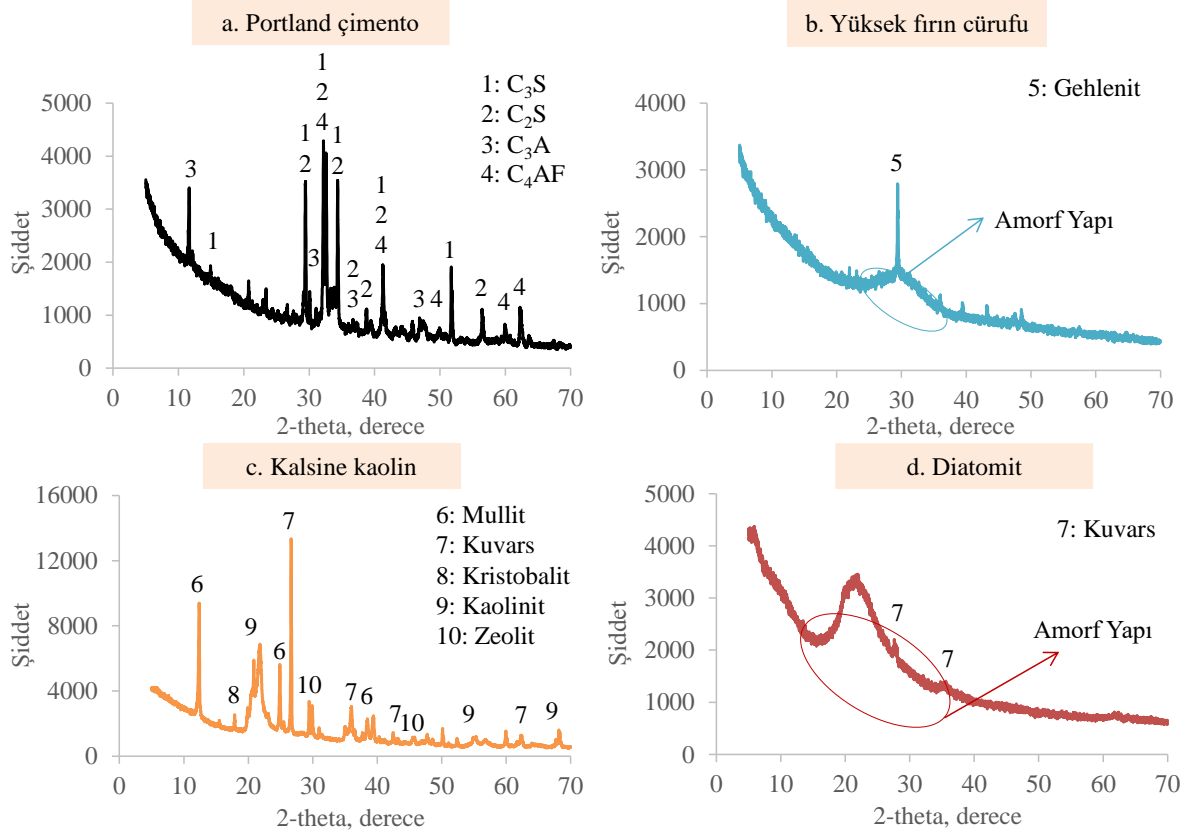
Tablo 4. Hammaddelerin sembolleri ve kompozisyonları.

Kimyasal sembolü	Kimyasal kompozisyon	PÇ	YFC	Kalsine kaolin	Diatomit
S	SiO ₂	19,48	39,36	65,77	84,76
A	Al ₂ O ₃	4,96	13,13	17,21	2,34
F	Fe ₂ O ₃	3,27	0,76	0,36	0,97
C	CaO	62,03	31,24	2,91	1,18
M	MgO	1,55	7,53	0,48	0,49
- S	SO ₃	3,20	1,69	0,6	0,017
N	Na ₂ O	0,31	0,02	0,27	0,44
K	K ₂ O	0,71	0,76	0,6	0,18
	S+A+F	-	-	83,34	88,07
	(C+M)/S	-	0,99	-	-
	Cl ⁻	0,0180	0,041	0,048	0,36
	Kızdırma kaybı	2,59	0,10	9,38	9,97
	Çözünmeyen Kalıntı	0,27	-	-	-
	Serbest CaO	1,14	0,73	1,02	0,87

Tablo 4’teki verilere göre; PÇ’nin SiO₂ ve CaO ana bileşenlerinden oluştuğu, ayrıca kimyasal özelliklerinin (kızdırma kaybı, Cl⁻, SO₃, MgO) TS EN 197-1’de verilen sınır değerler içerisinde olduğu belirlenmiştir [39]. YFC ağırlıklı olarak SiO₂, CaO ve Al₂O₃ ana bileşenlerinden oluşmaktadır. Ağırlıkça SiO₂/Al₂O₃ (S/A) oranı 3,0’dır. Ayrıca YFC için hidrolik özelliklerinin tespitindeki önemli parametrelerden (C+M)/S değerinin 0,99 ile tercihen 1 olarak değerlendirilen sınır değere çok yakın olduğu, diğer bir parametre olan (C+M+A)/S değerinin 1,32, ile 1’den büyük olması, YFC’nin istenen hidrolik modül değerine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca YFC’nin de PÇ de olduğu gibi kimyasal yapısındaki kızdırma kaybı, Cl⁻, SO₃, MgO gibi değerlerin, BS 6699 standardında belirtilen sınırlar içerisinde olduğu görülmektedir. Bu nedenle de hem dayanım hem de dayanıklılık açısından değerlendirildiğinde olumsuz bir etkisinin olmayacağı ifade edilebilir (Tablo 4) [40]. Kalsine kaolinin kimyasal bileşenlerine göre SiO₂ ve Al₂O₃ değerlerinin yüksek, CaO, Fe₂O₃, MgO ve SO₃ değerlerinin ise düşük olduğunu söylenebilir. Diatomitin ana bileşeninin ise %84,76 gibi yüksek değerde SiO₂ içerdiği görülmektedir. Kalsine kaolinin K₂O değerinin, Na₂O değeriyle kıyaslandığında daha fazla olması, K⁺ iyonlarının nispeten daha zengin olduğu; diatomitin ise Na₂O değerinin, K₂O değerine göre daha fazla olması ise Na⁺ iyonlarınca nispeten daha zengin olduğu şeklinde ifade edilebilir. Ayrıca kimyasal bileşime göre S+A+F’nin kalsine kaolin için %83,34, diatomit için ise %88,07 olması doğal puzolanlar için belirtilen sınır değerlerinin (>%70) oldukça üzerinde olduğu ve puzolanik açıdan istenilen özelliklerde olduklarını göstermektedir (Tablo 4) [41].

C. MİNEROLOJİK ANALİZLER

Hammaddelerin minerolojik yapıları XRD analizleriyle belirlenmiş ve elde edilen veriler Şekil 1’de gösterilmiştir.

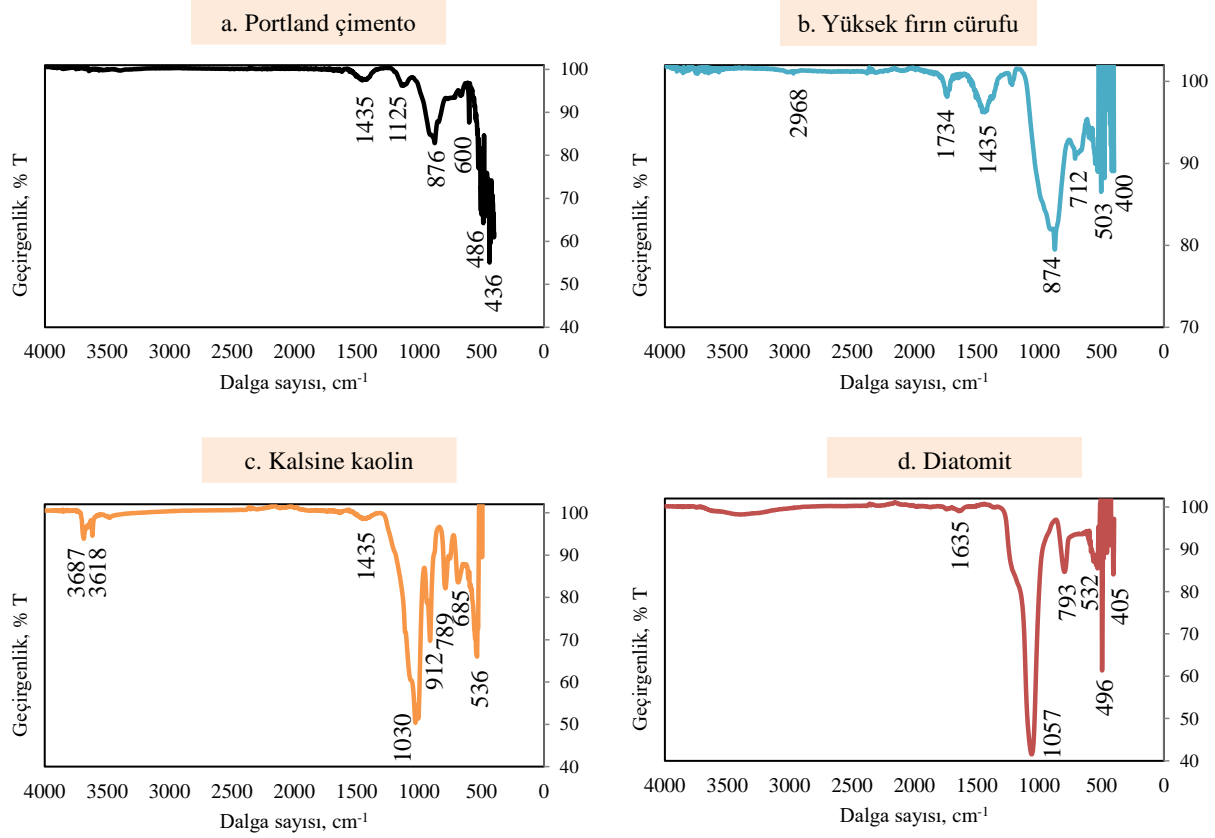


Şekil 1. Hammaddelerin XRD analizleri.

PÇ'nin XRD analizinde ana bileşenler; C_3S ($3CaOSiO_3$), C_2S ($2CaOSiO_3$), C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$) ve C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3Fe_2O_3$) olarak görülmektedir. Ayrıca görülen XRD desenlerinin, tipik bir PÇ'de olması gerektiği gibi kristallenmiş bir yapıda olduğu ifade edilebilir (Şekil 1a) [42], [43]. YFC, Gehlenite'in ($Ca_2Al(AlSiO_7)$) güçlü kırılma pikinden oluşmaktadır. Bunun yanın sıra YFC'nin camsı fazı, 2θ 'nın yaklaşık 20-40 derece aralığında maksimum duruma gelmiş ve SiO_2 , CaO ve Al_2O_3 den oluşan yoğun bir amorf yapı şeklinde kendini göstermiştir (Şekil 1b) [40], [44]-[46]. Dolayısı ile camsı faz, YFC'nin hidrolik özelliklerinin belirlenmesindeki en önemli parametrelerden biri olarak düşünülmesi nedeniyle, camsı faz miktarı ve dayanım arasında kabaca da olsa doğrusal bir ilişkinin olabileceği söylenebilir [42]. Kalsine kaolinin XRD analizine göre; kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), zeolit ($(M^+, M+2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot nH_2O$) ve kristobalit (SiO_2) fazlarının küçük kırılma pikleri ile kuvars (SiO_2) ve müllitin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) güçlü kırılma piklerinden oluştuğu görülmektedir (Şekil 1c). [47]. Diatomitin XRD analizinde ise $2\theta=16-34^\circ$ aralığındaki geniş yansıma amorf kuvarsin (camsı form) ve $2\theta= 27.61^\circ$ ve 36.15° deki tepe noktalarındaki pikler ise kuvarsin (SiO_2) varlığını göstermektedir (Şekil 1d) [48]-[50].

D. MOLEKÜLER YAPI ANALİZİ

Hammaddelerin moleküllerin yapısındaki bağların tanımlanması için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen bağ yapıları Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. PÇ ve YFC'nin FT-IR analizleri.

Gerçekleştirilen FT-IR analizine göre PÇ, 436, 486, 600, 876, 1125 ve 1435 cm^{-1} dalga sayılarında piklere sahiptir (Şekil 2-a). 436, 486 ve 600 cm^{-1} dalga sayılarındaki Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağları ve 876 cm^{-1} dalga sayısında Si-O bağları, titreşim piki şeklinde izlenmektedir. PÇ'de 1125 cm^{-1} dalga sayısındaki pik S-O (alçıya ait) bağlarına, 1435 cm^{-1} dalga sayısında görülen pikler ise C-O bağlarına atfedilmektedir. 3400-3600 cm^{-1} dalga sayıları aralığındaki çok küçük olarak görüntülenen pikler, su moleküllerinin varlığını göstermektedir (Şekil 2-a) [44], [51], [52].

YFC'nin 400, 503, 712, 874, 1217, 1435, 1734 ve 2968 cm^{-1} dalga sayılarındaki piklerden oluştuğu izlenmektedir (Şekil 2-b). 400 ve 503 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler Si-O bağlarına, 712 cm^{-1} dalga sayısındaki titreşim piki ise Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağlarına atfedilmektedir. 874 cm^{-1} 'deki pik, YFC'nin AlO_4 gruplarının asimetrik gerilme titreşimine atfedilmektedir. 1435 cm^{-1} dalga sayısında titreşim piki CO_3^{2-} molekülünün C-O asimetrik gerilme titreşimine atfedilen bu pikin, atmosfere maruz kalan cürufun karbonatlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 1734 cm^{-1} dalga sayısındaki pik, cüruftaki su moleküllerinin O-H bağına atfedilmektedir. 2968 cm^{-1} dalga sayısındaki küçük pik, YFC bünyesinde yer alan kalsitteki karbon harmoniklerine bağlanmaktadır (Şekil 2-b) [44], [53], [54]. Su moleküllerinin yer aldığı 3400-3600 cm^{-1} dalga sayıları aralığında YFC'nin yine PÇ gibi belirgin bir pik vermediği izlenmektedir.

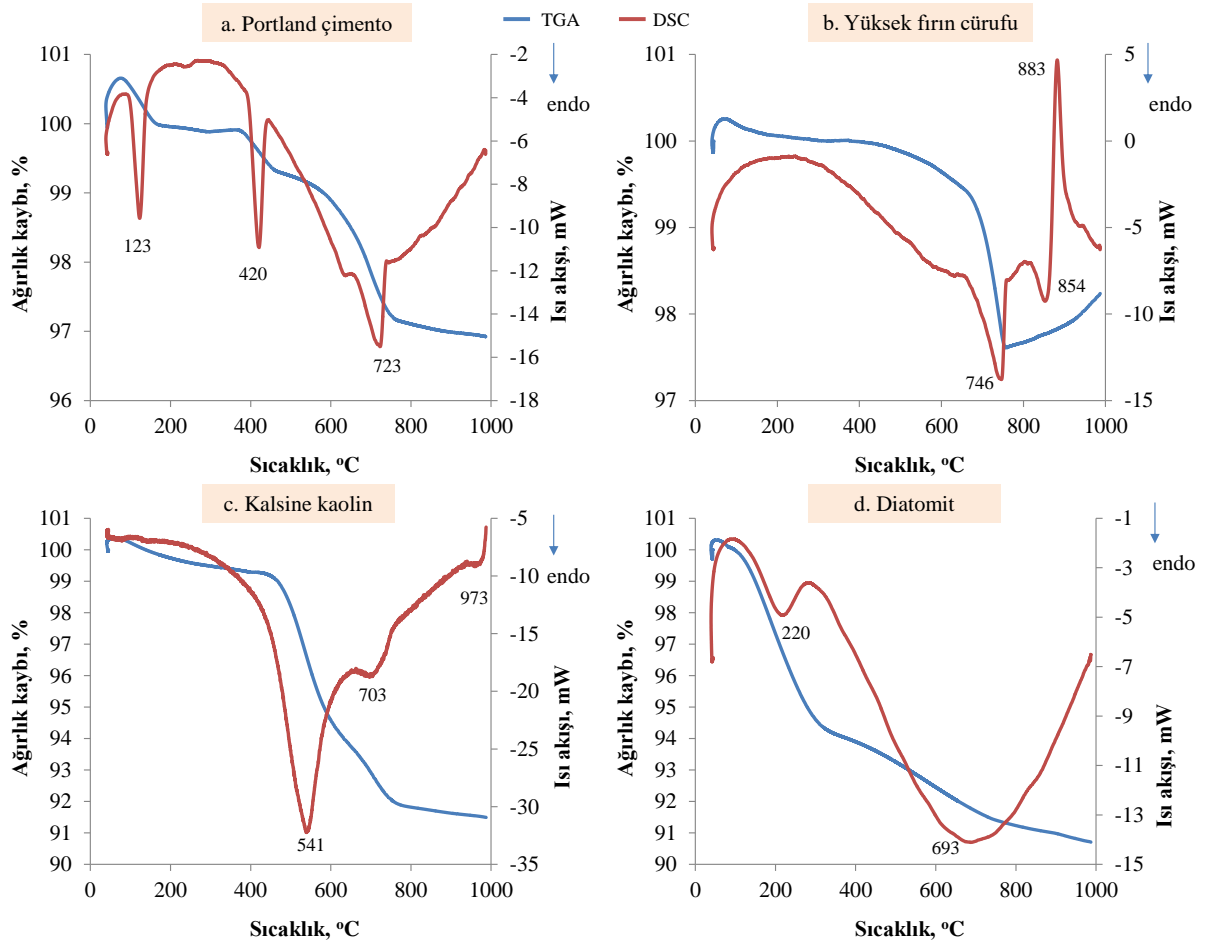
Kalsine kaolinin FT-IR analizine göre 536, 685, 789, 912, 1030, 1435, 3618 ve 3687 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim piklerine sahip olduğu izlenmektedir (Şekil 2-c). 3618 cm^{-1} dalga sayısındaki pik kaolinin iç hidroksil grubuna aittir ve 3687 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise iç yüzey hidroksil gruplarının $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimlerine ait olarak değerlendirilmiştir. 1030 ve 685 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler Si-O gerilme titreşimleri şeklinde izlenmektedir. 789 cm^{-1} 'de bulunan pik ise Al-O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 912 cm^{-1} dalga sayısındaki pik Al-OH eğilme titreşimleri şeklinde ortaya çıkarken; 536 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise Al-O-Si eğilme titreşimleri şeklinde görülmektedir.

Kalsitin varlığı $\sim 1435\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki bir omuz bölgesi (karbonatın asimetrik gerilmesi) ile doğrulanmaktadır [16], [55].

Şekil 2d'den de görüldüğü gibi 3400 cm^{-1} civarındaki geniş alan ve 1635 cm^{-1} 'deki zayıf eğilme titreşim bandı diatomitteki suyun O-H grubuna bağlanabilir. 1057 cm^{-1} 'deki yoğun bant, Si-O-Si grubunun gerilme titreşimini gösterir. 793 cm^{-1} 'deki bant, SiO-H grubunun titreşimine aittir. 496 ve 532 cm^{-1} 'deki zirveler, Si-O bağlarıyla ilişkilidir (Şekil 1b). FT-IR analizi sonucunda belirlenen bu karakteristik pikler diatomitin başlıca SiO_2 'den oluştuğunu göstermektedir [50], [56]-[58].

E. TERMAL ANALİZLER

DSC; referans ve örnek maddenin kontrollü olarak aynı sıcaklık programının uygulanması sırasında, referans ve örnek madde arasındaki birim zamandaki enerji girdi farkının, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir teknik olarak tanımlanmaktadır. TGA ise örnek maddenin kontrollü olarak ısı işleme tabi tutulması sırasında kütlelerine ya da başlangıçtaki değerine göre değişiminin, sıcaklığın ya da zamanın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir teknik olarak ifade edilmektedir [59]. Bu analiz teknikleriyle örneklerin kristal faz formasyonları, nem miktarı, kütle kaybı, oksidasyon, dehidratasyon gibi ısı etkisindeki davranışları belirlenebilmektedir [60]. Hammaddeler için eş zamanlı olarak tek bir numune üzerine uygulanmış DSC/TGA analizleri ile elde edilen veriler Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Hammaddelerin DSC-TGA Analizleri.

PÇ'nin eş zamanlı yapılan DSC-TGA analizlerine göre $75\text{-}179\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığındaki $123\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki endotermik pik, çimento bünyesindeki nemden ve çimento üretiminde priz düzenleyici olarak kullanılan alçıtaşının ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bünyesindeki kristal suyunu kaybetmesinden kaynaklanmakta olup, bu aralıktaki ağırlık kaybının %0,69 olduğu belirlenmiştir. $365\text{-}421\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığındaki $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki endotermik pik, C_4AF ürünü

olan Fe₂O₃ solüsyonunun oluşumundan kaynaklanmakta olup, bu aralıktaki ağırlık kaybı %0,61 olarak meydana gelmiştir. 554-781 °C aralığındaki 723 °C'deki endotermik pik, kalsiyum karbonatın (CaCO₃) dekarbonasyonuna karşılık gelmektedir ve bu bölgedeki ağırlık kaybı %1,98 olarak tespit edilmiştir [61], [62]. PÇ'deki toplam ağırlık kaybı ise %3,7 olarak meydana gelmiştir (Şekil 3a).

YFC'nin DSC-TGA analizine göre 653 °C'ye kadar ağırlık kaybı %0,81 olarak meydana gelmiştir. 653-762 °C sıcaklık aralığında ise %1,83 oranında kütle kaybı meydana gelmiş olup, DSC eğrisine göre 746 °C'de endotermik tepe noktası camsı geçiş sıcaklığına atfedilmektedir. YFC'nin TGA eğrisinden görüleceği gibi kimyasal reaksiyon sonucunda 762 °C'den sonra ağırlığında nispeten bir artış meydana gelmiştir. 883°C'de exotermik tepe noktası ise kristallenme sıcaklığını göstermektedir [63]. YFC'nin nemden kaynaklı ağırlık kaybı %0,2, depolanma sırasındaki atmosferdeki havayla reaksiyonu sonucundaki karbonat fazlarının ağırlık kaybı ise %1,2 olarak tespit edilmiştir. YFC'nin toplam ağırlık kaybı ise %1,76 olarak belirlenmiştir.

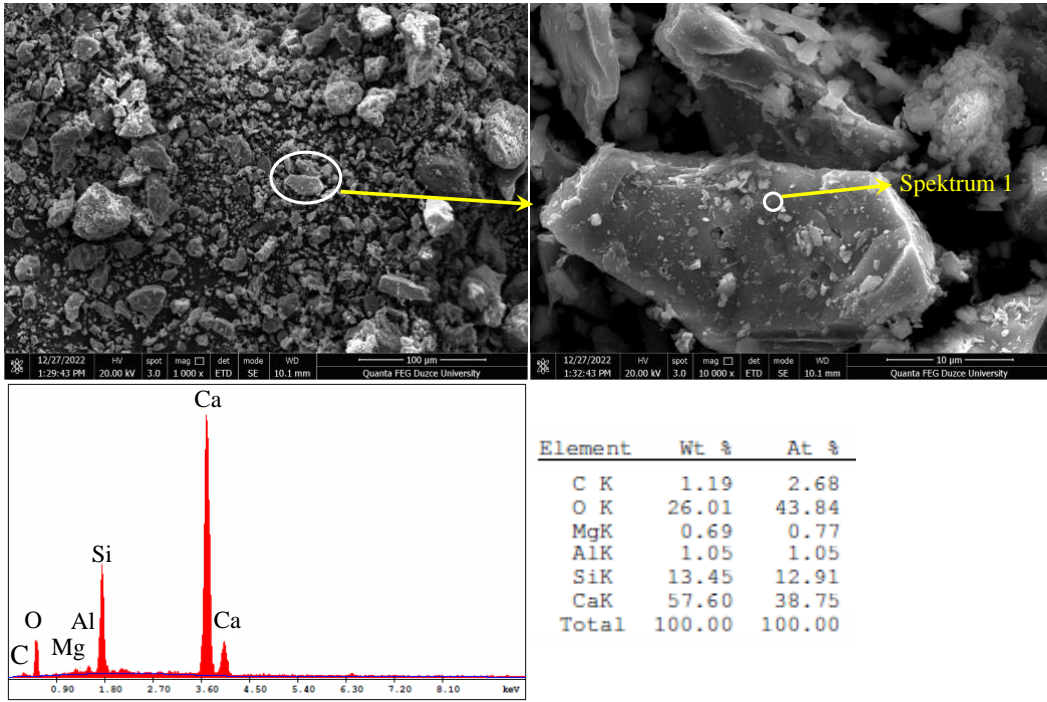
Kalsine kaolinin DSC/TGA eğrilerine göre bünyesindeki nemden kaynaklı su kaybına rastlanmamıştır. Kristal yapı içerisindeki kimyasal bağ ile bağlı suyun 412-634 °C sıcaklık aralığında %5,29 oranında kütle kaybının gerçekleşmesi, kristal suyun ve hidroksil gruplarının ayrılmasından kaynaklanmaktadır. 541 °C'de görülen endotermik pik, yüksek reaktiviteye sahip olan metakaolinin oluşumunu göstermektedir. 634-777 °C sıcaklık aralığında %2,12 oranında, 777-998 °C sıcaklık aralığında ise %0,39 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. 973 °C'de görülen pik ise metakaolin yapısının bozulduğu ve AlO₃ ve SiO₂ fazlarının oluştuğu bölge olarak değerlendirilmektedir [16]. Kalsine kaolinin 40-1000 °C sıcaklık aralığında toplam ağırlık kaybı % 8,51 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 3c).

DSC/TGA eğrileri incelendiğinde, farklı sıcaklık aralıklarındaki ağırlık kayıpları açısından malzemelerin yapısında bulunan fiziksel ve kimyasal bağla bağlı olan suyun dehidratasyonunun en çok görüldüğü malzeme diatomit olmuştur. 340 °C'ye kadar boşlukta fiziksel olarak adsorbe edilmiş yüzeydeki su kaybı ile organik maddelerin yanması sonucu meydana gelen ağırlık kaybı olarak değerlendirilmekte olup bu aralıktaki ağırlık kaybının %5,9 değerinde olduğu belirlenmiştir. 340-756 °C aralığındaki ağırlık kaybı ise %2,81 olarak meydana gelmiştir. Bu aralıktaki ağırlık kaybının metal katyonları ile koordineli yapısal suyun ve diatomitte meydana gelen karbonat minerallerinin ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [64]. Diatomitin 40-1000 °C sıcaklık aralığında toplam ağırlık kaybı %9,55 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 3d).

F. Taramalı elektron mikroskop analizi

Hammaddelerin mikro yapılarını belirlemek için yapılan SEM/EDS analizlerinden elde edilen görüntüler Şekil 4-7 aralığında verilmiştir.

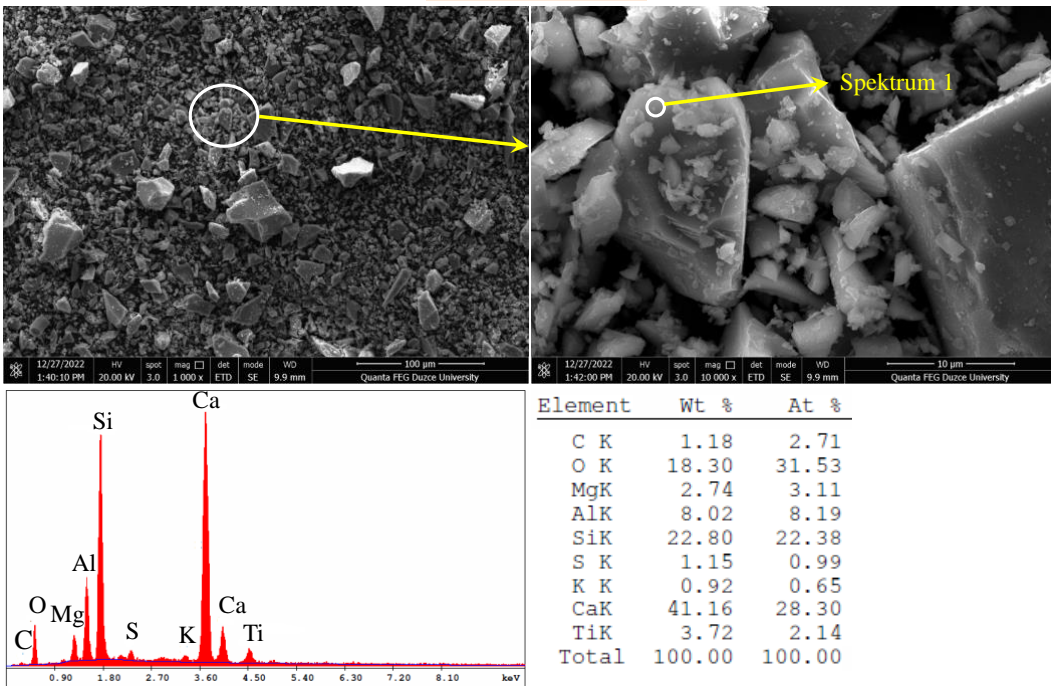
Portland çimento



Şekil 4. PÇ'nin SEM/EDS Analizi.

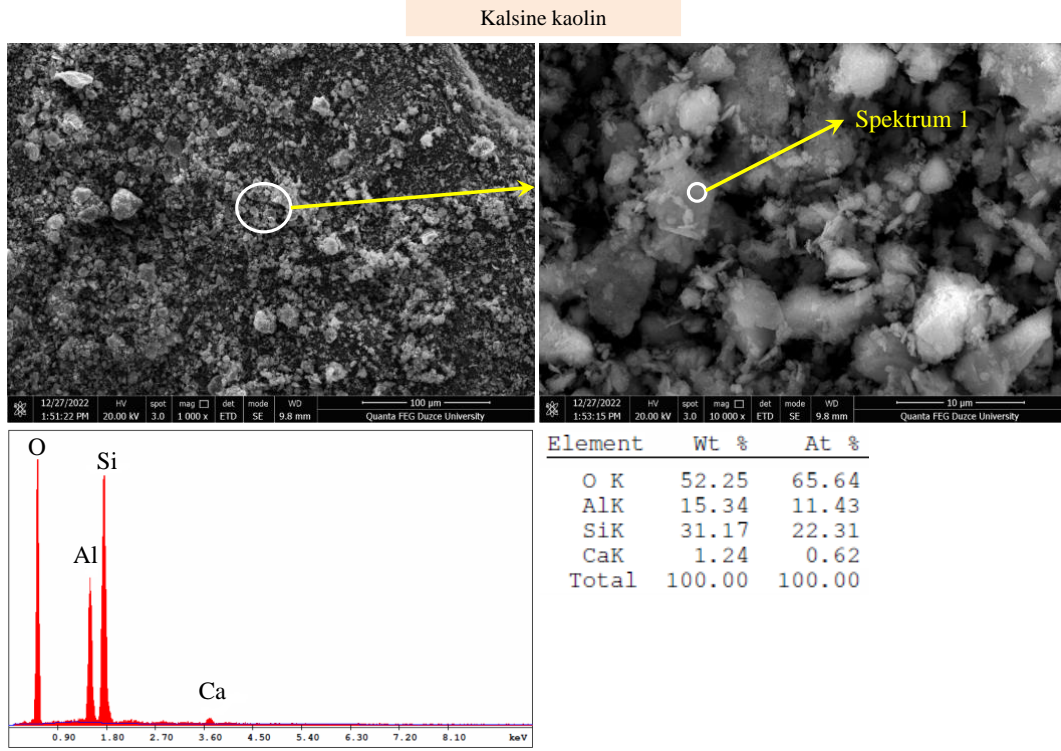
PÇ'nin SEM analizi sonucunda elde edilen görüntüsüne göre farklı boyut ve şekillerde düzensiz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4a). X-ışını spektrometresinde (EDS) numunenin ana bileşiminin Ca, Si ve O için karakteristik pikler verdiği (Şekil 4b), dolayısı ile PÇ'nin kimyasal analizinden tespit edildiği gibi ana bileşenin CaO ve SiO₂ olarak doğrulanmış olduğu görülmektedir (Tablo 4).

Yüksek fırın cürufu



Şekil 5. YFC'nin SEM/EDS Analizi.

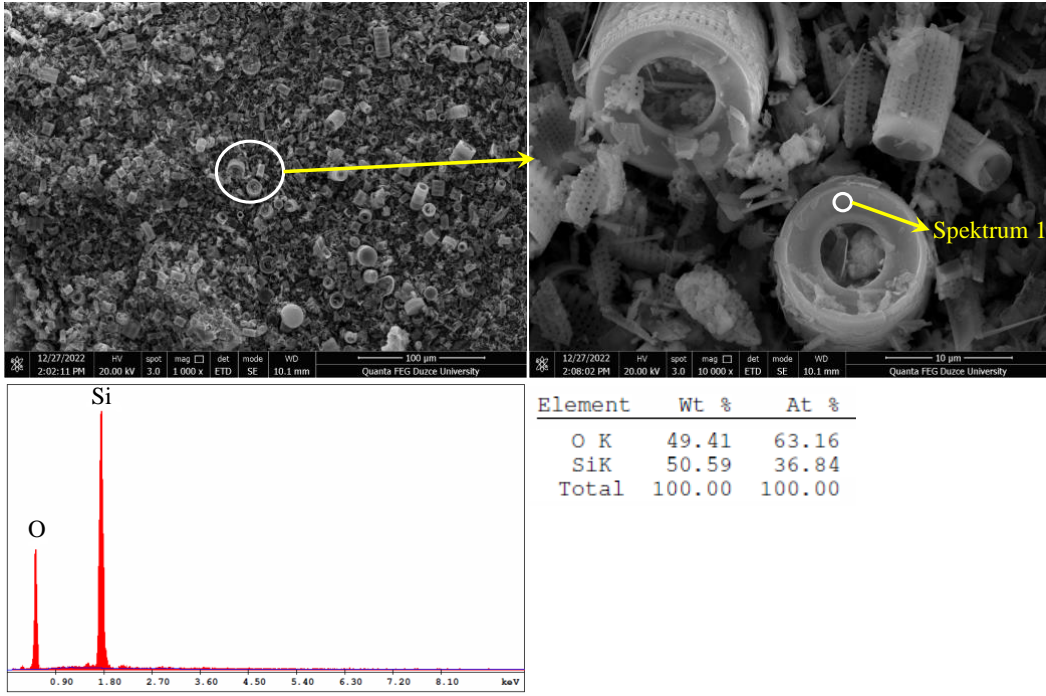
Şekil 5'e göre YFC tane şekillerinin küresel olmadığı ve esas olarak sürekli bir ağ yapısında olan camsı fazlardan oluştuğu görülmektedir (Şekil 5a) [65]. X-ışını spektrometresinde (EDS) numunenin ana bileşiminin Ca, Si, Al ve O için karakteristik pikler verdiği (Şekil 5b), dolayısı ile YFC'nin kimyasal analizden tespit edildiği gibi ana bileşeninin CaO, SiO₂ ve Al₂O₃ olarak doğrulanmış olduğu görülmektedir (Tablo 4).



Şekil 6. Kalsine kaolin'in SEM/EDS Analizi.

Kalsine kaolinin sem görüntüsünde katmanlar arası boşlukları bulunan, rastgele boyutlarda altıgen trombosit yapılarına sahip pul pul plakalar halinde bir tane yapısı izlenmektedir (Şekil 6a) [47], [66], [67]. X-ışını spektrometresinde (EDS) numunenin ana bileşiminin Si, Al ve O için karakteristik pikler verdiği (Şekil 6b), dolayısı ile Kalsine kaolin'in kimyasal analizden tespit edildiği gibi ana bileşeninin SiO₂ ve Al₂O₃ olarak doğrulanmış olduğu görülmektedir (Tablo 4).

Diatomit

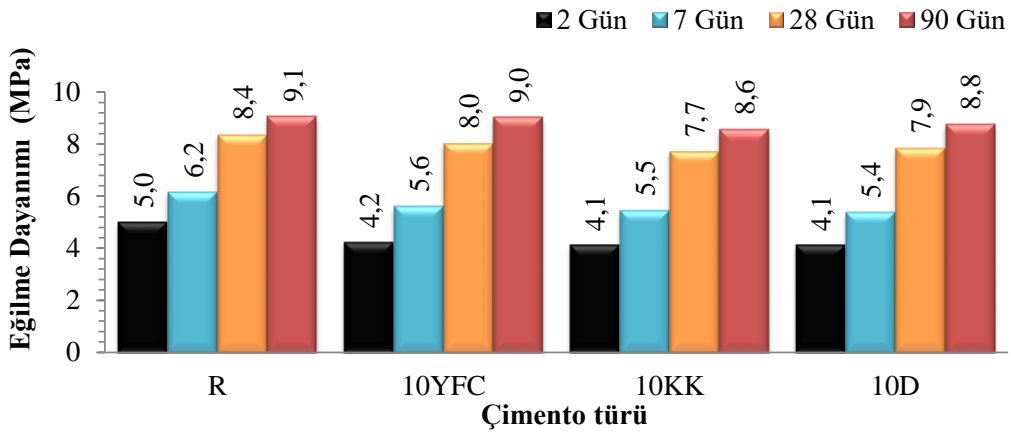


Şekil 7. Diatomit'in SEM/EDS Analizi.

Diatomit, mikroorganizmaları örten inorganik bir kabuk olarak oluşmaktadır. Şekil 7'ye göre diatomitin yaklaşık 5 µm çapında içi boş tüpler, halkalar, plakalar, nispeten düzenli bir gözenek sistemine sahip çeşitli şekillerde parçalar ve parçacıklar içerdiği görülmektedir. Ayrıca bu görüntülerden hasarsız kabuklar ve bu kabukların granülleri de izlenmektedir. Diatomitler tüm parçacıklar için ortak olan yaklaşık 0,5 µm çapında birçok merkezli radyal simetriye sahip küçük açıklıklı mikro/nano-gözeneklere sahip bir bal peteği yapısı ile karakterize edilmektedir (Şekil 7a) [64], [68], [69]. X-ışını spektrometresinde (EDS) numunenin bileşiminin Si ve O için karakteristik pikler verdiği (Şekil 7b), dolayısı ile diatomitin ana bileşeninin kimyasal analizden tespit edildiği gibi SiO₂ olarak doğrulanmış olduğu görülmektedir (Tablo 4).

G. EĞİLME DAYANIMLARI

PÇ ve YFC, kalsine kaolin ile diatomit ikameli çimento harçlarının 2, 7, 28 ve 90. günlerde belirlenen eğilme dayanım sonuçları Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. Harçların eğilme dayanımları.

Harç numunelerinin eğilme dayanımları; hidrasyon süresine, hammaddelerin fiziksel, kimyasal, mineralojik, moleküler, termal ve mikro yapı gibi yapısal özelliklerine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre 2. günde en yüksek eğilme dayanımın 5,0 MPa ile R kodlu harç numunesinde, en düşük eğilme dayanımının ise 4,1 MPa ile 10KK ve 10D kodlu harç numunelerinde olduğu belirlenmiştir. Referans harç numuneleri ile karşılaştırıldığında, 10YFC, 10KK ve 10D kodlu örneklerin eğilme dayanımları sırasıyla %15,3, %17,3 ve %17,3 olarak azalmıştır. 7. günde en yüksek eğilme dayanımın 6,2 MPa ile R kodlu harç numunesinde, en düşük eğilme dayanımı 5,4 MPa ile 10D kodlu harç numunesinde olmuştur. Bunun yanı sıra 10YFC, 10KK ve 10D kodlu örneklerin eğilme dayanımları referans harç numunesine göre sırasıyla %8,6, %11,4 ve %12,4 olarak azalmıştır. 28. günde en yüksek eğilme dayanımı 8,4 MPa ile R kodlu harç numunesinde, en düşük eğilme dayanımı ise 7,7 MPa ile 10KK kodlu harç numunesinde gerçekleşmiştir. Ayrıca 10YFC, 10KK ve 10D kodlu örneklerin eğilme dayanımları referans harç numunesine göre sırasıyla %4,0, %7,6 ve %6,0 olarak azalmıştır. 90. günde ise en yüksek eğilme dayanımın 9,1 MPa ile R kodlu harç numunesinde, en düşük eğilme dayanımı 8,6 MPa ile 10KK kodlu harç numunesinde tespit edilmiştir. Bununla birlikte 10YFC, 10KK ve 10D kodlu örneklerin eğilme dayanımları referans harç numunesine göre sırasıyla %0,4, %5,5 ve %3,3 olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen veriler dikkate alındığında hidrasyon süresi arttıkça kullanılan tüm mineral katkıların puzolanik özellikleri nedeniyle olumlu özellik gösterdiği söylenebilir. Özellikle YFC'nin 90. günde neredeyse referans çimentonun eğilme dayanım değerine sahip olduğu ve diğer puzolanik malzemelere göre eğilme dayanımı açısından nispeten daha olumlu katkı sağladığı söylenebilir. Bu durumun, yarı-kararlı camı malzeme yapısına sahip YFC'nin ince tane yapısı nedeniyle, Portland çimentosunun hidrasyonuyla ortaya çıkan Ca(OH)_2 'yi kullanmak suretiyle ilave kalsiyum silikat hidratlar meydana getirmesi nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Çünkü camı faz miktarının, YFC'nin hidrolik özelliklerini belirleyici en önemli unsurlardan birisi olduğu ve camı faz miktarıyla dayanım arasında, kabaca da olsa doğrusal bir ilişki olduğu ifade edilmektedir [40].

IV. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma için kullanılan analizler ve yapılan eğilme dayanımı deneyinden elde edilen bulgulara göre;

- Elek analizi verilerine göre; YFC, kalsine kaolin ve diatomitin PC'ye göre daha küçük tane yapısına, daha büyük yüzey alanına (Blaine) ve daha düşük özgül ağırlık değerlerine sahip oldukları;
- Kimyasal analiz verilerine göre S+A+F değerinin kalsine kaolin (%83,34) ve diatomit (%88,07) için ise doğal puzolanlar için belirtilen sınır değerleri olan >%70 oranını sağladığı belirlenmiştir. YFC için hidrolik özelliklerinin tespitindeki önemli parametrelerden (C+M)/S oranı 0,99, (C+M+A)/S oranı ise 1,32 ile minimum 1 olan sınır değeriyle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Dolayısı ile bu sonuçlara göre üç malzemenin de puzolanik olarak istenilen özelliklerde oldukları;
- Minerolojik özelliklerini tespit etmek için yapılan XRD analizlerine göre; PC'nin C_3S , C_2S , C_3A ve C_4AF anabileşenlerinin kırılma piklerinden oluştuğu, YFC ve diatomitin yoğun amorf yapıda olduğu, kalsine kaolinin ise kaolinit, zeolit ve kristobalit fazlarının küçük kırılma pikleri ile kuvars ve müllitin güçlü kırılma piklerinden oluştuğu;
- FT-IR analizlerine göre tüm malzemenin moleküler yapılarının literatüre uygun olarak elde edildiği;
- Termal analiz verilerine göre toplam ağırlık kayıplarının PC'de %3,7, YFC'nin %1,76, kalsine kaolinin %8,51, diatomitin %9,55 olarak elde edildiği; DSC/TGA eğrilerine göre farklı sıcaklık aralıklarındaki ağırlık kayıpları açısından malzemelerin yapılarındaki fiziksel ve kimyasal bağla bağlı olan suyun dehidrasyonunun en çok görüldüğü malzemenin diatomit olduğu;
- SEM analizi sonucunda elde edilen görüntülere göre; PC'nin farklı boyut ve şekillerde düzensiz bir yapıya sahip olduğu; YFC tane şekillerinin esas olarak sürekli bir ağ yapısında olan camı fazlardan oluştuğu; kalsine kaolinin katmanlar arası boşlukları bulunan pul pul plakalar halinde

bir tane yapısına sahip olduğu; diatomitin ise içi boş tüpler, halkalar, plakalar, nispeten düzenli bir gözenek sistemine sahip çeşitli şekillerde parçalar ve parçacıklar içerdiği;

- Referans çimento harçlarının (R) eğilme dayanımlarının; 2 günde 5,0 MPa, 7 günde 6,2 MPa, 28 günde 8,4 MPa ve 90 günde 9,1 MPa olarak elde edildiği;
- PC'ye %10 oranında YFC ikame edildiğinde elde edilen harcın eğilme dayanımlarının; 2 günde 4,2 MPa, 7 günde 5,6 MPa, 28 günde 8,0 MPa ve 90 günde 9,0 MPa olarak elde edildiği;
- PC'ye %10 oranında kalsine kaolin ikame edildiğinde elde edilen harcın eğilme dayanımlarının; 2 günde 4,1 MPa, 7 günde 5,5 MPa, 28 günde 7,7 MPa ve 90 günde 8,6 MPa olarak elde edildiği;
- PC'ye %10 oranında diatomit ikame edildiğinde elde edilen harcın eğilme dayanımlarının; 2 günde 4,1 MPa, 7 günde 5,4 MPa, 28 günde 7,9 MPa ve 90 günde 8,8 MPa olarak elde edildiği;
- Eğilme dayanımı sonuçlarına göre; hidratasyon süresi arttıkça tüm mineral katkıların puzolanik özellikleri nedeniyle olumlu özellik gösterdiği, özellikle YFC'nin 90 günde neredeyse referans çimentonun eğilme dayanım değerine sahip olduğu ve diğer puzolanik malzemelere göre eğilme dayanımı açısından nispeten daha olumlu katkı sağladığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak harç numunelerinin eğilme dayanımlarının; hidratasyon süresine, hammaddelerin fiziksel, kimyasal, mineralojik, moleküler, termal ve mikro yapı gibi yapısal özelliklerine bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Dolayısı ile meydana gelen reaksiyonların sebeplerinin daha iyi anlaşılabilmesi açısından standart çimento deneylerinin yanında malzemelerin yapısal özelliklerin belirlenebileceği DSC/TGA, XRD, FT-IR, SEM/EDS gibi tekniklerle bir bütün olarak incelenmesinin faydalı olabileceği düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR: Yazarlar, standart çimento deneylerinin yapılmasında desteklerini esirgemeyen Eskişehir Çimento Fabrikası laboratuvar çalışanları ve idarecilerine içtenlikle teşekkür ederler.

V. KAYNAKLAR

- [1] K. Fang, D. Wang, J. Zhao and M. Zhang “Utilization of ladle furnace slag as cement partial replacement: Influences on the hydration and hardening properties of cement,” Construction and Building Materials, vol. 299, no. 124265, 2021.
- [2] B. Chen, L. Pang, Z. Zhou, Q. Chang, and P. Fu, “Study on the hydration properties of a ternary cementitious material system containing activated gold tailings and granulated blast furnace slag,” Journal of Building Engineering, vol. 63, no. 105574, 2023.
- [3] E. Gödek, K. T. Felekoğlu, M. Keskinates, and B. Felekoğlu, “Development of flaw tolerant fiber reinforced cementitious composites with calcined kaolin,” Applied Clay Science, vol. 146, pp.423-431, 2017.
- [4] M. Karatas, A. Benli, and F. Arslan, “The effects of kaolin and calcined kaolin on the durability and mechanical properties of self-compacting mortars subjected to high temperatures,” Construction and Building Materials, vol. 265, no. 120300, 2020.
- [5] O. Alsawi, B. X. Li, S. Liu Yue, and W. Zhi Wen, “Efficacy of sodium alginate, xanthan gum, and diatomite admixtures in improving the strength and shrinkage behaviour of EPS lightweight concrete,” European Journal of Environmental and Civil Engineering, pp.1-14, 2022. (Early Access)

- [6] Z. Lv, A. Jiang, and J. Jin, "Influence of ultrafine diatomite on cracking behavior of concrete: An acoustic emission analysis," *Construction and Building Materials*, vol. 308, no. 124993, 2021.
- [7] J. Liu, Q. Yu, Z. Zuo, F. Yang, W. Duan, and Q. Qin, "Blast furnace slag obtained from dry granulation method as a component in slag cement," *Construction and Building Materials*, vol. 131, pp.381-387, 2017.
- [8] M. Tokyay ve K. Erdođdu, "Cüruflar ve cüruflu çimentolar," TÇMB/AR-GE/Y97.2, Ankara, 1997.
- [9] H. Yalçın ve M. Gürü, *Çimento ve Beton*, Ankara, Türkiye: Palme Yayıncılık, 2006, böl. 3, ss. 38.
- [10] F. Arslan, "Kaolin kullanımının kendiliğinden yerleşen harçların dayanım ve dayanıklılık özelliklerine etkisi," Yüksek Lisans Tezi, İnşaat Mühendisliği, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye, 2019.
- [11] N. Shafiq, M. F. Nuruddin, S. U. Khan, and T. Ayub, "Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 81, pp.313-323, 2015.
- [12] Z. Yılmaz, "Hidrotermal yöntemlerle kaolin'in dekompozisyonu," Yüksek Lisans Tezi, Kimya, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir Türkiye, 2004.
- [13] G. Kakali, T. H. Perraki, S. Tsivilis, and E. Badogiannis, "Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity," *Applied clay science*, vol. 20, no. 1-2, pp.73-80, 2001.
- [14] A. Shvarzman, K. Kovler, G. S. Grader, and G. E. Shter, "The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite," *Cement and concrete research*, vol. 33, no. 3, pp.405-416, 2003.
- [15] E. Badogiannis, G. Kakali, and S. Tsivilis, "Metakaolin as supplementary cementitious material: optimization of kaolin to metakaolin conversion," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 81, no. 2, pp.457-462, 2005.
- [16] Ç. Salam, "Fiziksel ve kimyasal işlemlerin kaolin'in yapısına etkileri" Yüksek lisans tezi, Kimya Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2004.
- [17] Z. Ahmadi, J. Esmaili, J. Kasaei, and R. Hajjalioghli, "Properties of sustainable cement mortars containing high volume of raw diatomite," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 16, pp.47-53, 2018.
- [18] H.Y. Aruntaş, "Diatomitlerin çimentolu sistemlerde puzolanik malzeme olarak kullanılabilirliği," Doktora Tezi, Mimarlık, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 1996.
- [19] A. Uygun, *Diatomit Jeolojisi, ve yararlanma olanakları. Bilimsel Madencilik Dergisi*, c. 15, s. 5, ss. 31-38, 1976.

- [20] Çalışkan M. “Doğal Diatomit (Çaldıran-Van) Üzerine Basic Blue Ve Neutral Red Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon ve Denge Çalışması,” Yüksek Lisans Tezi, Kimya, Ordu Üniversitesi, Ordu, Türkiye, 2018.
- [21] S. Benayache, S. Alleg, A. Mebrek, and J. J. Suñol, “Thermal and microstructural properties of paraffin/diatomite composite,” *Vacuum*, vol. 157, pp.136-144, 2018.
- [22] E. Worrell, N. Martin and L. Price, “Potentials for energy efficiency improvement in the US cement industry,” *Energy*, vol. 25, no. 12, pp.1189-1214, 2000.
- [23] A. Hasanbeigi, L. Price and E. Lin, “Emerging energy-efficiency and CO2 emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 8, pp. 6220-6238, 2012.
- [24] S. R. Salla, R. B. Uppara, A. K. Kannazia, B. Kondraivendhan, and C. D. Modhera, “An experimental and environmental impact assessment of slag-based mineral admixture for sustainable development,” *Innovative Infrastructure Solutions*, vol. 8, no. 29, 2023.
- [25] C. Zhu, H. Tan, C. Du, J. Wang, X. Deng, Z. Zheng, and X. He, “Enhancement of ultra-fine slag on compressive strength of solid waste-based cementitious materials: Towards low carbon emissions,” *Journal of Building Engineering*, vol. 63, no. 105475, 2023.
- [26] M. M. López, Y. Pineda and O. Gutiérrez, “Evaluation of durability and mechanical properties of the cement mortar added with slag blast furnace,” *Procedia Materials Science*, vol. 9, pp. 367-376, 2015.
- [27] J. Zhu, Q. Zhong, G. Chen and D. Li, “Effect of particlesize of blast furnace slag on properties of portland cement,” *Procedia Engineering*, vol. 27, pp. 231-236, 2012.
- [28] D. N. Richardson, “Strength and Durability Characteristics of a 70% Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBFS) Concrete Mix,” *Organizational Results Research Report*, Missouri Department of Transportation (MoDOT), 2006.
- [29] K. Mermerdaş, M. Gesoğlu, E. Güneyisi, and T. Özturan, “Strength development of concretes incorporated with metakaolin and different types of calcined kaolins,” *Construction and Building Materials*, vol. 37, pp.766-774, 2012.
- [30] S. Tongbo, W. Bin, Z. Lijun, and C. Zhifeng, *Meta-Kaolin for high performance concrete*. In *Calcined Clays for Sustainable Concrete: Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete* (pp. 467-477). Springer Netherlands, 2015.
- [31] D. D. Vu, P. Stroeven, and V. B. Bui, “Strength and durability aspects of calcined kaolin-blended Portland cement mortar and concrete,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, no. 6, pp.471-478, 2001.
- [32] O. Keleştemur and B. Demirel, “Effect of metakaolin on the corrosion resistance of structural lightweight concrete,” *Construction and Building Materials*, vol. 81, pp. 172-178, 2015.

- [33] H. Sun, W. Cheng, H. Xu, Z. Cai, M. Yin, and F. Shi, "Influence of CO₂ Curing on the Alkali-Activated Compound Mineral Admixtures' Corrosion Resistance to NaCl Dry-Wet Alternations," *Coatings*, vol. 13, no. 67, 2023.
- [34] H. Y. Aruntaş, E. Yildiz, and G. Kaplan, "The engineering performance of eco-friendly concretes containing diatomite fly ash and ground granulated blast furnace slag," *Acta Polytechnica*, vol. 62, no.5, pp. 505-521, 2022.
- [35] Y. Kocak, and M. Savas, "Effect of the PC, diatomite and zeolite on the performance of concrete composites," *Computers and Concrete*, vol. 17, no. 6, 815-829, 2016.
- [36] Çimento deney metotları - Bölüm 1: Dayanım tayini, Türk Standartlar Enstitüsü, TS EN 196-1, 2016.
- [37] Çimento deney yöntemleri - Bölüm 6: İncelik tayini, Türk Standartlar Enstitüsü TS EN 196-6, 2020.
- [38] Çimento deney yöntemleri - Bölüm 2: Çimentonun kimyasal analizi, Türk Standartlar Enstitüsü TS EN 196-2, 2013.
- [39] Çimento- Bölüm 1: Genel Çimentolar Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartlar Enstitüsü TS EN 197-1, 2012.
- [40] M., Tokyay ve K. Erdoğan, "Cürufklar ve cürüflü çimentolar, Araştırmaların Gözden Geçirilmesi ve Durum Değerlendirmesi Raporu," TÇMB/AR-GE/Y 97.2, ANKARA, 2011.
- [41] Doğal puzolan (tras)-Çimento ve betonda kullanılan-Tarifler, gerekler ve uygunluk kriterleri, Türk Standartlar Enstitüsü TS 25, 2015.
- [42] Y. C. Choi and B. Park, "Enhanced autogenous healing of ground granulated blast furnace slag blended cements and mortars," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 4, pp. 3443-3452, 2019.
- [43] X. Huang, M. Jiang, X. Zhao and C. Tang, "Mechanical properties and hydration mechanisms of high-strength fluorogypsum-blast furnace slag-based hydraulic cementitious binder," *Construction and Building Materials*, vol. 127, pp. 137-143, 2016.
- [44] Y. İ. Şahin, and Y. Koçak, "Yüksek Fırın Cürufu İkameli Çimentoların Yapısal ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 10, s. 2, ss. 802-814, 2022.
- [45] H. N. Yoon, J. Seo, S. Kim, H. K. Lee and S. Park, "Hydration of calcium sulfoaluminate cement blended with blast-furnace slag," *Construction and Building Materials*, vol. 268, no. 121214, 2021.
- [46] M. Yanık, "Farklı incelikte öğütülmüş obsidyen katkılı çimentoların puzolanik özelliklerinin tayini," Yüksek lisans tezi, İnşaat Mühendisliği, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Rize, Türkiye, 2019.
- [47] B. Sarde, Y. Patil, B. Dholakiya, and V. Pawar, "Effect of calcined kaolin clay on mechanical and durability properties of pet waste-based polymer mortar composites," *Construction and Building Materials*, vol. 318, no. 126027, 2022.

- [48] G. Yao, J. Lei, X. Zhang, Z. Sun, S. Zheng, and S. Komarneni, "Mechanism of zeolite X crystallization from diatomite," *Materials Research Bulletin*, vol. 107, pp. 132-138, 2018.
- [49] B. Figarska-Warchoł, G. Stańczak, M. Rembiś, and T. Toboła, "Diatomaceous rocks of the Jawornik deposit (the Polish Outer Carpathians): petrophysical and petrographical evaluation," *Geology, Geophysics and Environment*, vol. 41, no. 4, pp. 311-331, 2015.
- [50] Y. Kocak, and İ. Pınarcı, "Effects of hydration mechanism on mechanical properties of diatomite-cement composites," *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, pp. 1-15, 2022. (Early Access)
- [51] F. Puertas, A. Fernandez-Jimenez and M.T. Blanco-Varela, "Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate," *Cement And Concrete Research*, vol. 34, no.1, pp. 139-148, 2004.
- [52] M. J. Varas, M. A. De Buergo and R. Fort, "Natural cement as the precursor of portland cement: Methodology for its identification," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 11, pp. 2055-2065, 2005.
- [53] F. I. Adeniyi and M.B. Ogundiran, "Synthesis of geopolymer binders and mortars from Ijero-Ekiti calcined clay, blast furnace slag and river sand," *Earthline Journal of Chemical Sciences*, vol. 4, no. 1, pp. 15-34, 2020.
- [54] A. R. Sakulich, S. Miller and M.W. Barsoum, "Chemical and microstructural characterization of 20-month-old alkali-activated slag cements," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 6, pp. 1741-1748, 2010.
- [55] Y. Huang, D. E. N. G. Jie, W. A. N. G. Weiqing, F. E. N. G. Qiming, and X. U. Zhonghui, "Preliminary investigation of pozzolanic properties of calcined waste kaolin," *Materials Science*, vol. 24, no. 2, pp. 177-184, 2018.
- [56] J. A. C. Costa, A. E. Martinelli, R. M. do Nascimento, and A. M. Mendes, "Microstructural design and thermal characterization of composite diatomite-vermiculite paraffin-based form-stable PCM for cementitious mortars," *Construction and Building Materials*, vol. 232, no. 117167, 2020.
- [57] T. Qian, J. Li, X. Min, Y. Deng, W. Guan, and L. Ning, "Diatomite: A promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material." *Energy Conversion and Management*, vol. 98, pp. 34-45, 2015.
- [58] A. Sarı, G. Hekimoğlu, V. V. Tyagi, and R. K. Sharma, "Evaluation of pumice for development of low-cost and energy-efficient composite phase change materials and lab-scale thermoregulation performances of its cementitious plasters," *Energy*, vol. 207, no. 118242, 2020.
- [59] H. Oğuz. (2023, 30 Ocak). TERMAL ANALİZLER (TA). Erişim: http://huseyinoguz.net/mysite/TERMALANALİZLERv3_17-02-07.pdf
- [60] S. Kurugöl, "Puzolanik Aktivite Tespit Yöntemleri: Fiziksel Metotlar," *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, c. 38, s. 1, ss. 21-39, 2017.

- [61] R. Gabrovšek, T. Vuk, and V. Kaučič, "Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis," *Acta Chim. Slov*, vol. 53, no. 2, pp. 159-165, 2006.
- [62] W. E. A. Z. Sha, E. A. O'Neill, and Z. Guo, "Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement," *Cement and Concrete research*, vol. 29, no. 9, pp. 1487-1489, 1999.
- [63] C. Fredericci, E. D. Zanotto, and E. C. Ziemath, "Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 273, no. 1-3, pp. 64-75, 2000.
- [64] S. C. Ma, Z. G. Wang, J. L. Zhang, D. H. Sun, and G. X. Liu, "Detection analysis of surface hydroxyl active sites and simulation calculation of the surface dissociation constants of aqueous diatomite suspensions," *Applied Surface Science*, vol. 327, pp. 453-461, 2015.
- [65] R. Siddique, and M. I. Khan, *Supplementary cementing materials*, Springer Science and Business Media, e-ISBN 978-3-642-17866-5. 2011, pp. 123-124.
- [66] A. Dixit, H. Du, and S. Dai Pang, "Marine clay in ultra-high performance concrete for filler substitution," *Construction and Building Materials*, vol. 263, no. 120250 2020.
- [67] N. M. Ahmed, "Comparative study on the role of kaolin, calcined kaolin and chemically treated kaolin in alkyd-based paints for protection of steel," *Pigment and Resin Technology*, vol. 42, no. 1, pp. 3-14, 2013.
- [68] E. V. Evdokimova, P. A. Matskan, and G. V. Mamontov, MIL-100 (Fe)/Diatomite Composite with Hierarchical Porous Structure for Sorption of Volatile Organic Compounds. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 96, no. 1, pp. 171-178, 2022.
- [69] Q. Sun, H. Li, B. Niu, X. Hu, C. Xu, and S. Zheng, "Nano-TiO₂ immobilized on diatomite: characterization and photocatalytic reactivity for Cu²⁺ removal from aqueous solution," *Procedia engineering*, vol. 102, pp. 1935-1943, 2015.