

ANALSİM'İN PUZOLANİK AKTİVİTESİ VE PRİZ SÜRELERİNİN BELİRLENMESİ

Yasemin AKGÜN^{1*}, Ömer Fatih YAZICIOĞLU²

¹Ordu Üniversitesi, TBMYO, İnşaat Bölümü, Ordu, TÜRKİYE

² Ondokuz Mayıs Üniversitesi, FBE, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Ordu, TÜRKİYE

(Geliş Tarihi: 19.04.2017; Kabul Tarihi: 20.05.2017)

ÖZET

Çimento endüstrisinin, dünya CO₂ emisyonlarının yaklaşık %5-8' inden ve yoğun enerji tüketiminden sorumlu olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, çimento endüstrisi inovatif ve sürdürülebilir çimento üretimleri için alternatif çözümlere ihtiyaç duymaktadır. Bu alternatif çözümlerinin en kolay olanı, çimento üretimlerinde puzolanik katkı kullanımınıdır. Bu durum, çimento ve beton ürünlerinin performanslarını iyileştirmenin yanı sıra enerji tasarrufu ve dünya CO₂ emisyonlarında azalmaya karşılık gelmektedir. Çimento endüstrisinde doğal zeolitlerin kullanımı bu anlamda oldukça umut vericidir. Bu çalışmanın amacı, doğal zeolit minerali olan analsimin puzolanik aktivitesini belirlemek ve katkılı çimento üretimlerinde kullanılması halinde çimentonun priz süreleri ve hacim genişmesi parametrelerinin nasıl etkileneceğini incelemektir. Elde edilen verilere göre analsim'in sürdürülebilir katkılı çimento üretimlerinde daha yaygın olarak kullanılan klinoptilolit'e alternatif bir potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Analsim, Klinoptilolit, Puzolanik Aktivite, Priz Süreleri, Zeolit.

DETERMINATION OF POZZOLANIC ACTIVITY AND SETTING TIMES OF ANALCIME

ABSTRACT

It is known that the cement industry is responsible for 5-8% of world CO₂ emissions and also for intensive energy consumption. For this reason, the cement industry needs alternative solutions to be able to produce innovative and sustainable cement. The easiest of alternative solutions is the use of pozzolanic additives in cement production. This situation corresponds to improved performance of cement and concrete products as well as saving energy, reducing world CO₂ emissions. The use of natural zeolites in the cement industry is quite promising in this meanings. The aim of this study is to determine the pozzolanic activity of analcime which is the natural zeolite mineral and to investigate how the setting time and volume expansion parameters of the cement will be affected when used in cement production. According to the results obtained, analcime has the potential to be an alternative to clinoptilolite which is more widely used in sustainable blended cement productions.

Key Words: Analcime; Clinoptilolite; Pozzolanic Activity; Setting Times; Zeolite.

*yakgun@odu.edu.tr

1. GİRİŞ

Dünyada en yaygın kullanılan yapı malzemesi olan çimentonun gelecekte de inşaat sektörü için önemli bir potansiyeli bulunmaktadır. Ancak, çimento yoğun enerji tüketiminden ve insan kaynaklı CO₂ emisyonlarının yaklaşık %5-8' inden sorumlu olması nedeniyle inovatif ve sürdürülebilir çalışmalara ihtiyaç duymaktadır. Bu ihtiyaca yönelik olarak çimentoya belirli oranlarda yer değiştirme malzemesi olarak ilave edilen puzolanların kullanımı sürdürülebilirlik çalışmalarındaki en kolay çözüm olmaktadır. Bu çözüm, azalan portland çimentosu miktarı sayesinde daha az enerji tüketimi ve daha az CO₂ emisyonları anlamına gelmektedir. Böylece daha çevreci, enerji tasarruflu, ekonomik ve sürdürülebilir çimento üretimleri mümkün olabilmektedir. Aynı zamanda aktivitesi yüksek puzolanlar optimum oranlarla çimento üretimlerine dahil edildiklerinde çimentonun mekanik dayanımları, priz süreleri, hidrasyon ısı gibi özellikler üzerinde olumlu yönde değişiklikler yapabilmektedir. Puzolan katkılı çimento kullanımıyla üretilen nihai ürün olan ve amaca uygun tasarlanan harç ve betonların performansları da iyileşmektedir. Böylelikle geleneksel portland çimentosu katkı özellikleri sayesinde “akıllı çimento” etiketine de sahip olabilmektedir.

Puzolanlar, kendi başlarına bağlayıcılık değeri olmayan veya bağlayıcılık değeri çok az olan, fakat ince taneli durumdayken sulu ortamda kalsiyum hidroksitle birleştiğinde hidrolik bağlayıcılık gösterebilme özelliği kazanan silisli veya silikalı ve alüminalı malzemeler olarak tanımlanırlar. Puzolanik aktivite ise, puzolanın içindeki aktif silisin Ca(OH)₂ ve su ile reaksiyona girebilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Bu reaksiyon ile puzolan sayesinde yeni CSH jellerinin oluşmasına bağlı dayanım artışı meydana gelmektedir. (Erdoğan 2013). Diğer bir deyişle, bu reaksiyon sonunda portlandit (Ca(OH)₂) miktarı azalır, kalsiyum hidrat (CSH) miktarı artar (Massazza 1993). Puzolanik aktiviteyi belirlemek için kimyasal ve mekanik çeşitli deneyler standartlarda ASTM C311 (2005), TS 25 (2008) yer almaktadır. Kimyasal deneylerle, silis ve Ca(OH)₂ kalitatif ve kantitatif olarak belirlenir. Mekanik deneylerde ise, kireç veya çimento ile karıştırılan puzolanlarla üretilen harçların eğilme ve basınç dayanımları saptanarak puzolanların aktif silise sahip olup olmadığı saptanır (Kılınçkale 1996).

Puzolanların, özelliklerine göre, çimentonun priz süreleri (priz başı ve priz sonu) ve hacim sabitliği üzerinde değişimler yaptığı bilinmektedir. Çimento için bu parametrelerin standartlardaki ASTM C191 (2004), TS 197-1 (2012) sınır değerleri aşmaması

istenmektedir. Erken ya da geç priz alma sürelerine bağlı olarak çimentoların kullanım yerleri farklılaşmaktadır. Priz olayının başlangıç ve bitiş saatleri, çalışma saatleri açısından da önemlidir. Çimento hamurundaki genleşmelere bağlı olarak ise, harç/betonda iç gerilmeler ve çatlaklar meydana gelebilmektedir.

Puzolanik doğal zeolit mineralleri çimento, harç ve beton üretimlerinde kullanılmaktadır. Vitrik proklastik yatakların alterasyonu ile oluşan doğal zeolitler, puzolanik malzemeler arasında uçucu kül ve fırın cürufuruna göre daha reaktif malzemelerdir (Chan 1999). Zeolitler, çimentonun hidrasyonu sırasında çimento benzeri hidratlı ürünlerin oluşumuna ve hidrasyon sürecinde oluşan Ca(OH)_2 tüketimine de katkı sağlarlar (Trnı'k 2015). Böylece, zeolitler harç/betonların performanslarını iyileştirirler. Analsim, doğal zeolit grupları içinde klinoptilolitden sonra ikinci değerli mineral olarak bilinir. Analsim, yapısında çok miktarda hidratlı sodyum aluminosilikat ($\text{Na(AlSi}_2\text{O}_6\text{).H}_2\text{O}$) bulunan feldispatoit mineralidir (Kumbasar, 1977). Klinoptilolit ise dünyada en çok ve en yaygın olarak bulunan alkali ve toprak alkali katyonları içeren ve kimyasal formülü $(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$ olan silika bakımından zengin bir doğal zeolit mineral türüdür.

Literatürde klinoptilolit üzerine yapılan çok sayıda çalışma olmasına rağmen analsim minerali ile ilgili çalışma kısıtlı sayıdadır (Yazıcıoğlu 2016; Akgün 2016). Türkiye'deki doğal zeolitlerin inşaat endüstrisinde optimum değerlerle kullanımına yönelik bilimsel veri sağlamayı amaçlayan bu çalışma öncelikle, sürdürülebilir çimentoya puzolanik anlamda katkıda bulunabilen yerel ve doğal kaynakların aktif olarak kullanımını sağlayabilmek için gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle çalışmanın amacı; analsimin puzolanik özelliklerini belirlemek ve sürdürülebilir katkılı çimento üretimlerinde kullanım potansiyeline sahip olup olmadıklarını incelemektir. Çalışmada klinoptilolit karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci aşmasında, doğal zeolitlerden olan klinoptilolit ve analsim farklı (%0, %10, %30 ve %50) oranlarda portland çimentosu ile yer değiştirilerek elde edilen katkılı çimento numuneleri üzerinde normal kıvam suyu ihtiyacı, priz süreleri ve hacim sabitliği deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney sonuçlarının, yer değiştirme oranlarına bağlı olarak değişimleri hangi oranlarda ve ne yönde etkilendiği hususu kendi aralarında ve portland çimentosu ile karşılaştırma yöntemi kullanılarak ele alınmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda, çimento ile yer değiştirme malzemesi olarak, doğal zeolit mineralleri olan klinoptilolit (K) ve analsim (A) kullanılmıştır. Klinoptilolit ve analsim, sırasıyla Manisa/Gördes ve Ordu/Perşembe yöresinden elde edilmiştir. İki farklı doğal zeolit numunesi bilyalı değirmende zeolit kayaçlarından öğütülerek elde edilmişlerdir. İncelik parametresi olarak, ASTM C430 (2005) standardı kapsamında 45-µm elekten geçen malzeme yüzdesi kullanılmıştır. Puzolanik aktivite testlerinde, CEN standard kumu olarak anılan, tercihen yuvarlak tanecikli ve silisyum dioksit miktarı en az % 98 olan, doğal silis kumu kullanılmıştır. Kireç-puzolan karışımlarında, TS 25 (2008) 'te belirtildiği gibi sönmüş kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kullanılmıştır. Çimento deneylerinde ise, Ünye çimento fabrikasından temin edilen CEM I 42.5 R Portland çimentosu (PÇ) kullanılmıştır. Portland çimentosunun fiziksel ve mekanik özellikleri ile kimyasal kompozisyonu Çizelge 1'de verilmiştir. Tüm numunelerin üretiminde, zararlı olabilecek organik madde ve mineral tuzları içermeyen su kullanılmıştır.

Çizelge 1: Portland çimentosunun kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri
Chart 1: Chemical, physical and mechanical properties of portland cement

Kimyasal Kompozisyon	Ağırlıkça (%)	Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	
SiO ₂	19.53	Özgül ağırlık, (g/cm ³)	3.12
Al ₂ O ₃	5.33	Priz başlangıcı, dk.	176
Fe ₂ O ₃	3.56	Priz sonu, dk.	238
CaO	62.26	Hacim genleşmesi, mm	2.00
MgO	0.99	Blaine özgül yüzey (cm ² /g)	3210
SO ₃	3.02	2 gün. basınç dayanımı, MPa	32.3
Kızdırma kaybı	3.06	7 gün. basınç dayanımı, MPa	44.6
Toplam SiO ₂	20.22	28 gün. basınç dayanımı, MPa	53.0

2.2. Yöntem

Puzolan olarak kullanılan malzemelerin özgül yüzeyleri (Blaine), yoğunlukları, kimyasal bileşimleri ve mineralojik yapıları puzolanik aktivite üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Çalışmada kullanılan doğal zeolitlerin puzolanik aktivitesine etki eden bu parametrelerin belirlenmesinde aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır. Öncelikle doğal zeolitlerin fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Yoğunluklar TS EN 197-1 (2012) 'ye göre belirlenmiştir. Özgül yüzey (Blaine) TS EN 196-6 (2010)' ya göre belirlenmiştir. Doğal zeolitlerin kimyasal bileşimini belirlemek için X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi yapılmıştır. SEM görüntüleri, Taramalı Elektron Mikroskopu kullanılarak elde edilmiştir. Doğal zeolitlerin mineralojik yapıları XRD analizi ile belirlenmiştir. Doğal zeolitlerin puzolanik aktivitelerinin belirleme yöntemi, TS 25' e göre, kireç-puzolan harçların basınç dayanımları ile belirlenen mekanik deney yöntemidir. Normal kıvam suyu ihtiyacı, priz süresi ve hacim sabitliği belirlemelerinde, farklı oranlarda (%0, %10, %30 ve %50) doğal zeolit içeren katkılı çimentoların ve portland çimentosunun normal kıvam su ihtiyacı ve priz süreleri vikat cihazı ile, hacim genişmesi deneyleri ise Le Chatelier deney seti ile TS EN 196-3 (2017) standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, deney serileri içinde öncelikle kendi aralarında daha sonra birbirleriyle olmak üzere karşılaştırılmıştır.

2.2.1. Puzolanik aktivite deneyleri ve numunelerin hazırlanışı

Puzolanik aktivite deneyi, TS 25'de doğal puzolanın belirli bir incelikte öğütülüp su ve kalsiyum hidroksitle karıştırılması ile elde edilen harcın basınç dayanımı cinsinden tespit edilen hidrolik özelliği olarak tanımlanmıştır. Aktivite deneyleri için TS 25' e göre hesaplanan malzeme miktarları ile numuneler hazırlanmış ve hazırlanan numunelere ait kalıpların üstü buharlaşmayı önleyecek şekilde cam plaka ile kapatılmıştır. Numuneler 24 saat $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ ' lik oda sıcaklığında bekletildikten sonra kalıplar sökülmeden $(55 \pm 2)^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki bir etüv içinde 6 gün daha bekletilmiştir. Numuneler etüvden çıkartılarak oda sıcaklığına gelinceye kadar soğumaya bırakılmış ve TS EN 196-1 (2016)'ya göre basınç dayanımı tayini deneyine tabi tutulmuştur.

2.2.2. Çimento deneyleri ve numunelerin hazırlanışı

Doğal zeolitlerden olan klinoptilolit ve analsim farklı (%0, %10, %30 ve %50) oranlarda portland çimentosu ile yer değiştirilerek elde edilen katkılı çimento numuneleri üzerinde

normal kıvam suyu ihtiyacı, priz süreleri ve hacim sabitliği deneyleri TS EN 196-3 (2017) standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Deney numuneleri PÇ, A10, A30, A50, K10, K30 ve K50 etiket isimleriyle toplam 7 seri olmak üzere üretilmişlerdir.

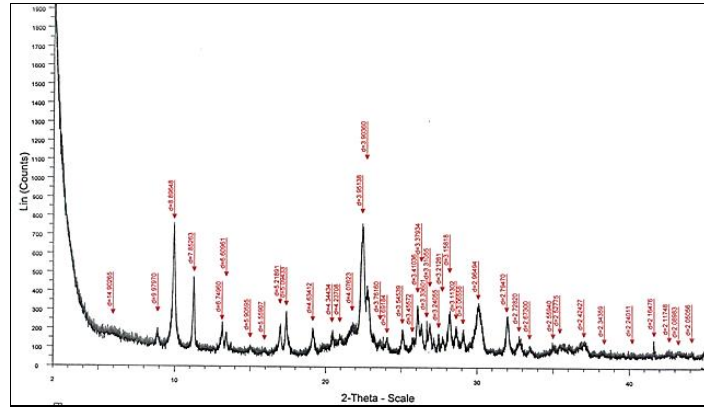
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Doğal zeolitlerin fiziksel, kimyasal ve puzolanik aktivite özellikleri

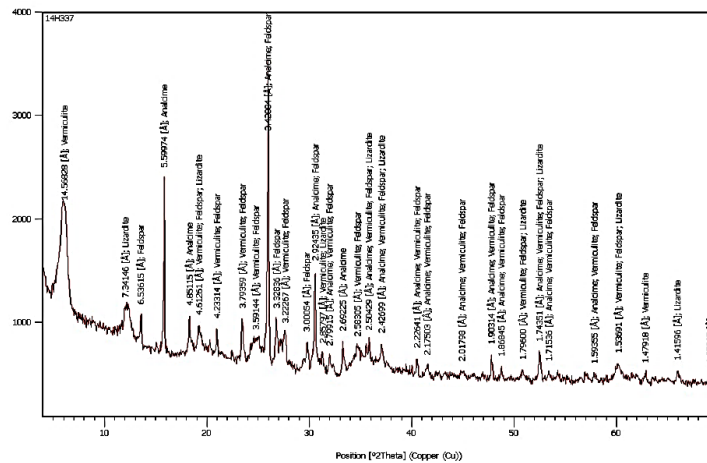
Doğal zeolitlerin fiziksel, kimyasal ve puzolanik aktivite özellikleri Çizelge 2' de verilmektedir. Zeolitlerin XRD kırınım desenleri Şekil 1 ve Şekil 2' de verilmektedir. Çizelge 2' ye göre, TS 25'te puzolanların uygunluk kriterleri tanımlanırken, doğal puzolanın puzolanik aktivite deneyi yapıldığında, kireç-doğal puzolan karışımı ile hazırlanan numunelerin 7 günlük basınç dayanımı göz önüne alınmıştır. Basınç dayanımı için en az 4 MPa sınır değeri verilmiştir. Klinoptilolit ve analsim için yapılan deneysel çalışmalarda, kireç-zeolit karışımı numune için ortalama basınç dayanımı değeri sırasıyla 9.02MPa ve 6.30MPa olarak tespit edilmiştir. Ayrıca yine TS 25'te $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$ toplamının kütlece en az %70 olması gerektiği vurgulanmıştır. Bu toplamın değeri, klinoptilolit için %77.3, analsim için ise %73.16 olarak bulunmuştur. Söz konusu standarda göre puzolanların özgül yüzey alanları en az 3000 cm²/gr olmalıdır. Bu çalışmada kullanılan puzolanların özgül yüzeyleri klinoptilolit için 4079 cm²/gr ve analsim için 4780 cm²/gr olarak tespit edilmiştir. Puzolanik aktivite deneylerinde, doğal zeolitlerin özgül yüzeyleri çimento inceliğinin altında olduğu için puzolan ile kireç arasındaki reaksiyon artmıştır. Bu durumun puzolanik aktivitenin değerinde bir artışa neden olduğu düşünülmektedir. Elde edilen bu değerler çalışmada kullanılan zeolitlerin puzolan olarak kullanılabilir potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Her iki zeolite ait difraktogramlar incelendiğinde ise, zeolitlerin ayrı ayrı yüksek oranda ve baskın mineral olarak klinoptilolit ve analsim içerdiği görülmektedir.

Çizelge 2: Doğal zeolitlerin fiziksel, kimyasal ve puzolanik aktivite özellikleri
 Chart 2: Physical, chemical and pozzolanic activity properties of natural zeolites

Kimyasal kompozisyon	Klinoptilolit ağırlıkça (%)	Analsim ağırlıkça (%)	Fiziksel Özellikleri		
SiO ₂	64.70	46.71		Klinoptilolit	Analsim
Al ₂ O ₃	11.21	17.24	Özgül ağırlık, (g/cm ³)	2.11	2.28
Fe ₂ O ₃	1.38	9.21	Blaine inceliği (cm ² /g)	4079	4780
CaO	2.08	3.03	Puzolanik Aktivite Değerleri		
MgO	0.79	5.29	TS 25 sınır değerleri	Klinoptilolit	Analsim
Na ₂ O	0.38	4.84	Kireç-puzolan karışımı 7 gün. bas. day.>4MPa	9.02MPa	6.30MPa
K ₂ O	3.78	4.08	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ toplamının ağırlıkça >%70	%77.30	%73.16
Kızdırma kaybı	11.80	7.00			



Şekil 1: Klinoptilolit örneğinin XRD kırınım desenleri
 Figure 1: XRD diffraction patterns of clinoptilolite samples



Şekil 2: Analsim örneğinin XRD kırınım desenleri
 Figure 2: XRD diffraction patterns of analsim samples

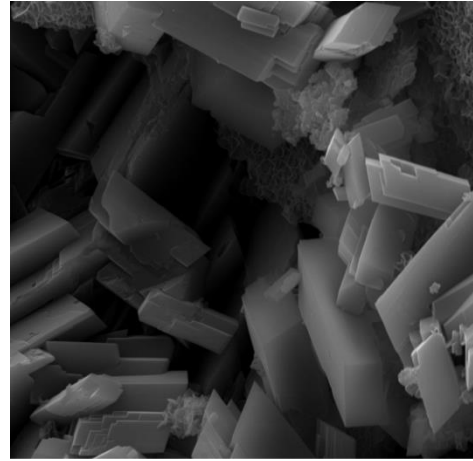
3.2. Zeolitlerin mineralojik yapıları

Klinoptilolit' in XRD (X- Işınları Difraksiyon) analizi ve SEM incelemeleri Gördes Zeolit firması tarafından belirlenen analiz sonuç raporlarından elde edilmiştir. Klinoptilolit numunesine ait XRD analizi sonucu belirlenen modal-mineralojik bileşimine göre, numunedeki klinoptilolit oranı % 80-85 oranındadır (Şekil 3). Diğer mineraller olarak; opal-CT, belirli bir oranda, illit mika, kuvars ve feldspat ise düşük ve eser oranlardadır. Buna göre, numune zeolit endüstriyel hammaddesi karakterindedir.

Analsim numunesinin mineralojik karakteristik özellikleri Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği laboratuvarlarında kayaç numuneler üzerinden tespit edilmiştir. Analsim'in SEM görüntüleri ise, MTA' nın Mineraloji ve Petrografi Laboratuvarı ve ' nda belirlenmiştir. Buna göre kayaç vitrik tuf niteliğinde olup cam kıymıkları ve kristal bileşenlerden oluşmaktadır. Cam kıymıkları yoğun olarak altere olmuş zeolit ve klorite dönüşmüştür. Bağlayıcı malzeme içerisinde yer yer kripto kristalen silis oluşumları mevcuttur. Kristal bileşenler yoğun olarak parçalanmış ojit (piroksen) ve çok az oranda biyotitten oluşmaktadır. Opak mineraller kayaç içerisinde %5'ten az oranda bulunmakta olup, öz şekilsiz kristaller görünümündedir (Şekil 4). Her iki zeolite ait SEM görüntüleri incelendiğinde klinoptilolit ve analsim türdeki zeolitın kristal yapıda olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3: Klinoptilolit örneği SEM görünümü
Figure 3. SEM view of clinoptilolite



Şekil 4: Analsim örneği SEM görünümü
Figure 3. SEM view of analsime

Doğal zeolitlerin kristal yapılarına rağmen puzolanik aktivite gösterebilmelerinin sebebinin, yüksek pH ortamında kristal yapının belirli ölçülerde bozunması (dissolution)

sonucunda serbest kalan silisli ve alüminli bileşenlerin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile reaksiyonu olabileceği düşünülmektedir. Literatürde, doğal zeolitlerin düşük veya yüksek pH ortamlarında kristal yapılarının bozunduğuna dair bazı çalışmalar bulunmaktadır (Yamamoto ve diğ. 1996; Cizmek ve diğ. 1997). Klinoptilolit ve analsim numuneleri, zeolit kullanım alanları için istenen ulusal ve uluslararası standartları karşılar niteliktedir.

3.3 Çimento deneyleri (Normal Kıvam, Priz Süreleri ve Hacim Genleşmesi)

Farklı yer değiştirme oranları kullanılarak, öğütülmüş analsim ve klinoptilolit içeren katkılı çimentoların normal kıvam için gerekli su miktarları, priz süreleri ve hacim genleşmesi değerleri Çizelge 3'te, çimentoların priz sürelerine ait değişim grafiği Şekil 5'de ve hacim genleşmesi-su/bağlayıcı ilişkisi Şekil 6'da verilmiştir.

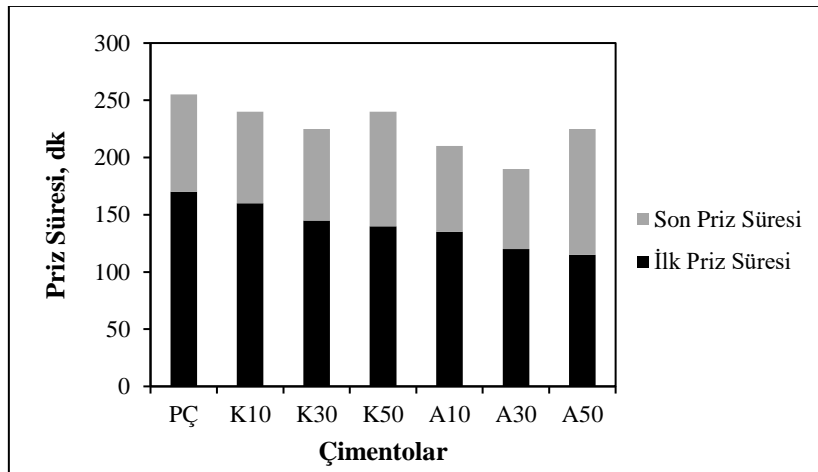
Çizelge 3'e göre doğal zeolit yer değiştirmeli katkılı çimentoların kıvama karşılık gelen su/ çimento oranları (su ihtiyacı), çimento içeriklerindeki doğal zeolit miktarıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Analsim katkılı çimentoların normal kıvam suyu ihtiyacının, eşit doğal zeolit içerikleri için klinoptilolitli çimentolara kıyasla az bir farkla daha düşük olduğu gözlenmiştir. Deney sonuçlarına göre, her iki doğal zeolit klinoptilolit ve analsim' in incelik artışının su ihtiyacını portland çimentosuna göre çok fazla artırmadığı da görülmektedir.

Çizelge 3: Çimentoların su/bağlayıcı oranı, priz süresi ve hacim genleşmesi değerleri

Chart 3: Water/binder ratio for normal consistency, setting times and volume expansion values of cements

Çimento Etiketleri	Normal Kıvam için Gerekli Su/Bağlayıcı oranı	İlk Priz Süresi (dk.)	Son Priz Süresi (dk.)	Hacim Genleşmesi (mm)
PÇ	0.30	170	255	2.00
K10	0.36	160	240	3.00
K30	0.39	145	225	4.50
K50	0.42	140	240	5.00
A10	0.32	135	210	4.50
A30	0.34	120	195	6.50
A50	0.36	115	225	7.50

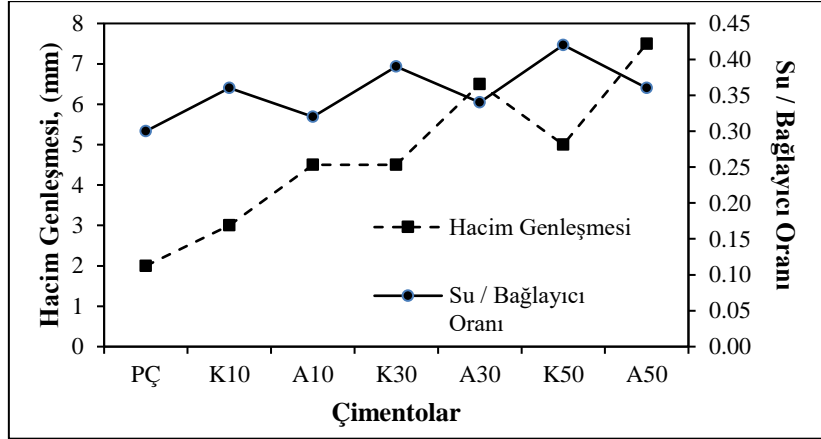
Doğal zeolit katkılı tüm çimentoların zeolit içeriğinin artması ile priz başlangıcı ve bitiş süreleri geleneksel koşullarda üretilen portland çimentosundan daha kısa olduğu tespit edilmiştir. Katkılı sistemlerde mineral yer değiştirme malzemelerinin miktarındaki artış ve portland çimentosu miktarının azalması ile beklenen durum genellikle priz sürelerinin uzamasıdır. Bu ters durum, muhtemelen, hamurun hazırlanmasından sonra zeolit parçacıklarının sürekli su adsorpsiyonundan kaynaklanan çimento hamuru kıvamındaki azalmaya bağlı olduğu ve bu nedenle hamurların tutarlılığında azalmanın başlangıç priz süresinin kısalmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır. Deney sonuçlarından görülen bu tür bir mekanizmanın bitiş priz süreleri üzerinde o kadar etkili olmadığıdır. Ancak zeolit katkılı çimentoların bitiş priz sürelerinin portland çimentosunun bitiş priz sürelerinden daha kısa olduğu belirlenmiştir. Doğal puzolan katkılı sistemlerin bu tarz davranışları yayınlanmış literatürlerde de verilmektedir (Turanlı ve diğ. 2007;2005;2004).



Şekil 5: Çimentoların ilk ve son priz süreleri

Figure 5: Initial and final setting times of cement

Çimentolarda doğal zeolitin miktarı hacim genişmesini doğrudan etkilemiştir. Doğal zeolit oranı arttıkça hacim genişmesi değerleri de artış göstermiştir. Bu değerler analsim içeren çimentolarda klinoptilolit içerenlere göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Buna göre, çalışmada dikkate alınan tüm doğal zeolit yer değiştirmeli çimentoların TS EN 197-1'de verilen priz süresi ve hacim genişmesi limitleri dahilinde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6: Çimentoların hacim genişmesi ve su / bağlayıcı oranı ilişkisi

Figure 6: Relationship between volume expansion and water / binder ratio of cements

4. SONUÇLAR

- 1) Puzolanik aktivite deneyleri ile belirlenen, kireç-puzolan karışımı 7 günlük ortalama basınç dayanımı değerleri, klinoptilolit için 9.02MPa ve analsim için 6.30MPa' dır.
- 2) Çalışmada kullanılan doğal zeolitlerin toplam SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içerikleri, TS 25 sınır değerlerine uygun olarak, çimento endüstrisinde kullanılan bazı puzolanik malzemelerle benzerdir.
- 3) Doğal zeolit katkıli çimentoların normal kıvam suyu ihtiyaçları, içeriklerindeki doğal zeolit miktarıyla doğru orantılı olarak artmıştır. Doğal zeolit katkıli çimentoların priz başlangıcı ve bitiş süreleri portland çimentosundan daha kısa olduğu tespit edilmiştir. Doğal zeolit oranı arttıkça hacim genişmesi değerleri de artış göstermiştir. Buna göre, çalışmada dikkate alınan doğal zeolit katkıli çimentoların TS EN 197-1'de verilen priz süresi ve hacim genişmesi limitleri ile uyumludur.
- 4) Çalışmada kullanılan her iki doğal zeolit klinoptilolit ve analsim silis-alümin içerikleri, puzolanik aktivite değerleri, priz süreleri, hacim sabitlikleri, düşük özgül ağırlıkları, yüksek özgül yüzeyleri, camsı yapıları ve mineralojik oluşumları gibi olumlu özelliklerinden dolayı sürdürülebilir katkıli çimento üretimlerinde kullanılabilecek potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir.

5) Çalışma sonucunda elde edilen veriler ile zeolit katkılı çimento üretimlerinin düşük maliyet, enerji etkinliği ve CO2 emisyonlarındaki azalma açısından umut verici olduğu söylenebilmektedir. Ancak, burada yapılan bu değerlendirmenin yalnızca bu çalışmaya konu olan zeolit türler için ve bu çalışma koşullarındaki üretimler için geçerli olduğunu belirtmekte fayda vardır. Bununla birlikte, farklı bölgelerden elde edilecek analsim türü zeolitler ya da farklı zeolit türleri üzerinde yapılacak olan çalışmaların daha yaygın hale getirilmesinin isabetli olacağı da düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı TF-1521 no'lu proje ile destekleyen Ordu Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Proje birimine, malzeme analizlerindeki desteklerinden dolayı ise MTA Genel Müdürlüğü, Votorantim Çimento, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü ve Gördes Zeolit firmasına teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

- Erdoğan T. Y., (2013). Beton. ODTÜ Yayını. Ankara
- Massazza F., (1993) Pozzolanic Cement, Cement and Concrete Composites, v:15, pp: 185-214.
- ASTM C 311, (2005) Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete, American Society for Testing and Materials
- TS 25, (2008) Doğal puzolan (tras) - Çimento ve betonda kullanılan - tarifler, gerekler ve uygunluk kriterleri. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara
- Kılınçkale F.M., (1996) Çeşitli puzolanların puzolanik aktivitesi ve bu puzolanlarla üretilen harçların dayanımı, İMO Teknik Dergi, 1217-1229.
- ASTM C 191, (2004) Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle, American Society for Testing and Materials
- TS EN 197-1 (2012) Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara
- Chan SYN, Ji X. (1999) Comparative study of the initial surface absorption and chloride diffusion of high performance zeolite, silica fume and PFA concretes. Cem Concr Compos.; 21:293–300.
- Trník, A., Scheinherrova', L., Medved, I., Černý, R., (2015) Simultaneous DSC and TG analysis of high-performance concrete containing natural zeolite as a supplementary cementitious material", J Therm. Anal. Calorim., 121:67–73.
- Kumbasar, I. 1977. Silikat mineralleri. İstanbul Teknik Üniversitesi Yayını, İstanbul.
- Yazıcıoğlu, Ö.F., (2016) Çimento ve Beton Endüstrisinin Sürdürülebilir Üretimlerinde Doğal Zeolit (Analsim)' in Puzolanik Katkı Malzemesi Olarak

Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yenilenebilir Enerji Anabilim Dalı, 85p.

Akgün, Y., Yazıcıoğlu, Ö.F., (2016) İki farklı doğal zeolit katkısının çimento harç aşınma dayanımına etkisi, Ordu Üniversitesi, ODÜ Bilim ve Teknoloji Dergisi, Cilt:6, No: 1, 94-104.

ASTM C 430 (2005) Test method for fineness of hydraulic cement by the 45-µm (No. 325) sieve, American Society for Testing and Materials, United States of America

TS 196-6 (2010) Çimento deney yöntemleri - Bölüm 6: İncelik tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara

TS 196-3 (2017) Çimento deney yöntemleri-Bölüm 3: Priz süreleri ve genleşme tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara

TS EN 196-1 (2016) Çimento deney metotları - Bölüm 1: Dayanım tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara

Yamamoto, S., Sugiyama, S., Matsuoka, O., Kohmura, K., Honda, T., Banno, Y., Nozoye, H., (1996) Dissolution of Zeolite in Acidic and Alkaline Aqueous Solutions As Revealed by AFM Imaging, Journal of Physical Chemistry 100, pp:18474-18472.

Cizmek, A., Subotic, B., Smit, I., Tonejc, A., Aiello, R., Crea, F., Nastro, A., (1997) Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions II. Dissolution of 'activated' silicate-1 and ZSM-5 with different aluminum content, Microporous Materials 8, pp:159-169.

Turanli, L., Yücel, H., GÖNCÜOĞLU, M. C., Çulfaz, A. Uzal, B., (2007) Doğal Zeolitlerin İnşaat Endüstrisinde Kullanımı, Proje No: 104M393, Ankara

Turanli, L., Uzal, B., Bektas, F., (2005) Effect of Large Amounts of Natural Pozzolan Addition on Properties of Blended Cements, Cement and Concrete Research, Vol.35, No.6, pp.1106-1111.

Turanli, L., Uzal, B., Bektas, F., (2004) Effect of Material Characteristics on the Properties of Blended Cements Containing High Volumes of Natural Pozzolans, Cement and Concrete Research, Vol.34, No.12, pp.2272-2282.