

YÜKSEK FIRIN CÜRUFUNUN ÇİMENTO YÜZEY ÖZELLİKLERİNE VE HİDRATASYONA ETKİLERİ

Atıla DORUM¹, Yılmaz KOÇAK², Bülent YILMAZ³, Ali UÇAR⁴

¹Gazi Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Yapı Eğitimi Bölümü, Ankara, adorum@gazi.edu.tr

²Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya Meslek Yüksekokulu, İnşaat Programı, Kütahya, yilmazkocak@hotmail.com

³Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Kütahya, byilmaz@dumlupinar.edu.tr

⁴Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Kütahya, ucar@dumlupinar.edu.tr

Geliş Tarihi: 27.03.2009 Kabul Tarihi: 12.06.2009

ÖZET

Bu çalışmada yüksek fırın cürufunun (YFC) katkı çimento özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Portland çimentosu (PÇ) ve YFC katkı çimentonun fiziksel, kimyasal, mineralojik ve mekanik özelliklerinin yanı sıra YFC-PÇ taneciklerinin elektrokinetik potansiyelleri (zeta potansiyel) belirlenmiştir. PÇ ve YFC katkı çimento hamurlarının hidrasyon sırasında mineralojik yapısını ve faz gelişimini belirlemek için DTA-TG, XRD ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Ayrıca 28 günlük mikro yapıları SEM ile belirlenmiş ve harç numuneleri, dayanım testleri yapılarak incelenmiştir. YFC'nin priz süresini artırırken, su ihtiyacını ve hidrasyon süresince açığa çıkan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarını azalttığı tespit edilmiştir. Ayrıca YFC, PÇ'ye göre farklı elektrokinetik davranışlar ve yüzey özellikleri göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Yüksek fırın cürufu, çimento, hidrasyon, yüzey özellikleri.

THE EFFECTS OF BLAST FURNACE SLAG ON THE CEMENT SURFACE PROPERTIES AND HYDRATION

ABSTRACT

In this work, the effect of blast furnace slag (BFS) on the properties of blended cement was investigated. The physical, chemical, mineralogical and mechanical properties of ordinary portland cement (OPC) and blended cement containing BFS, as well as the electrokinetic potentials (zeta potential) of BFS-OPC particles were examined. Cement pastes were prepared with OPC and BFS were made using XRD, DTA-TG and FT-IR in order to determine their mineralogical composition and the determination of the phases developed during the hydration. Furthermore by SEM 28-day microstructures of pastes were determined and mortars were examined following strength tests. From the result of the study it is seen that while the addition of BFS has increased the setting time, necessiated smaller amount of water demand and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ during the hydration. Moreover BFS has shown different electrokinetic behaviours and surface features compared to OPC.

Key Words: Blast furnace slag, cement, hydration, surface properties.

1. GİRİŞ

Curuflar çeşitli metalurji tesislerinden elde edilen atık madde gruplarından olan yapay puzolan olarak sınıflandırılmaktadır. Kimyasal kompozisyonları ve özellikleri, elde edilen sanayi kuruluşlarının ürettiği ana üretim yöntemine bağlı olarak birbirlerinden çok farklılıklar göstermektedir [1]. Yüksek fırın cürufu (YFC) esas itibariyle silis, kalsiyum alümina silis ve bazik esash bileşikler içeren ve fırınlarda demir üretimi sırasında

ergimiş halde elde edilen bir atık üründür [2]. YFC'nin kimyasal bileşimi esas olarak $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'den oluşmaktadır. Ancak cürufun kimyasal bileşimi kadar kristal yapısı da önemlidir [3].

YFC'nin kalsiyum içeriklerine ilave olarak, tane boyutu ve karakteristikleri ile camsı madde bileşimi ve oranı, aktivitelerinde etkin olan temel faktörlerdir [2]. YFC'nin fırın çıkışında hızla soğutulması ve en az 2/3 oranında camsı faz içermesi gerekir. Ayrıca içindeki CaO, MgO ve SiO_2 miktarları toplamı yine en az 2/3 oranında ve $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ oranının ise 1'de fazla olması istenmektedir [4].

YFC'nin çimento ve beton sektöründe çok çeşitli kullanım olanakları bulunmaktadır. Öğütülmüş granüle yüksek fırın curufu, betonda işlenebilmeyi arttırmakta, priz süresini uzatmakta, terlemeyi, hidratasyon ısısını ve su geçirirliliğini azaltmaktadır. Ayrıca çimentoda puzolan olarak kullanılmasıyla çimentonun mekanik özelliklerine katkı sağlamakta, asitli ortamda direnç sağlamakta ve sülfat dayanıklılığını arttırmaktadır [5-8].

Yıllardır çimento sektöründe kullanılan YFC ile çimento arasında oluşan yüzey ve ara yüzey etkileşimleri ile ilgili yapılan çalışmalar oldukça sınırlı kalmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmada, YFC'nin zeta potansiyel tekniğiyle tane davranışlarının belirlenmesi ve çimento tanecikleriyle etkileşim mekanizmasının aydınlatılması için hidratasyon gelişimi araştırılmıştır. Bu amaçla referans ve YFC katkılı çimento (CKÇ) hamuru ve harçlarının özellikleri, standart çimento deneyleri ve yapısal (XRD, DTA-TG, FT-IR ve SEM) analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Çalışmada, Ankara Set Çimento Fabrikası tarafından üretilen CEM I 42,5 R PÇ ve puzolanik madde olarak Zonguldak, Ereğli Demir Çelik İşletmesinden temin edilen YFC kullanılmıştır. Harç numunelerinin hazırlanmasında TS EN 196-1'e uygun SET Trakya Çimento Sanayi tarafından üretilen % 94,05 oranında SiO_2 , % 0,57 kızdırma kaybı olan Rilem Cembureau Pınarhisar kumu ve Bursa ili Kestel ilçesi şehir şebeke suyu kullanılmıştır.

2.2. Metot

2.2.1. Numunelerin hazırlanması ve karakterizasyonu

Puzolan olarak kullanılan YFC bilyalı değirmende 60 dakika süre ile öğütülerek elde edilmiştir. YFC katkılı çimento PÇ'nin ağırlıkça % 20 oranında YFC ikame edilerek üretilmiştir ve CKÇ olarak sembolize edilmiştir. Deneylerde kullanılan tüm örneklerin kimyasal, fiziksel, mineralojik, FT-IR ve zeta potansiyel analizleri yapılmıştır.

PÇ, ve YFC'nin kimyasal analizleri ARL marka 8680 S model X-Ray spektrometresi (XRF) ile yapılmıştır. Fiziksel analizler TS EN 196-6'ya göre yapılmıştır. PÇ ve YFC'nin tane boyut analizlerinde Malvern Hydro 2000 G marka cihaz kullanılmıştır. Yüzey alanları, Blaine değerleri olarak Toni Technic marka 6565 model Blaine cihazı ile, özgül ağırlıkları ise Quantachrome marka MVP-3 model cihaz ile belirlenmiştir. Mineralojik özellikler Rikagu marka miniflex model XRD cihazı ile Cu K_α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak belirlenmiştir. PÇ ve YFC'nin kafes ve moleküler yapısının belirlenmesi için fourier transformlu kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri yapılmıştır. Bu test Bruker marka Vertex 70 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler KBr ile karıştırılarak toz halinde $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ölçülmüştür.

Zeta potansiyel, elektroforez yöntemine göre çalışan Zeta-Meter System 3.0+ marka cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Bütün hammaddelerden 0,5 g numuneler, ayrı ayrı beherler içindeki 50 ml saf su içine konulmuş ve 10 dakika karıştırılarak HCl ve NaOH ile pH'ları ayarlanmıştır. Daha sonra iri tanelerin çökmesi için 5 dakika dinlendirildikten sonra zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Çalışılan her pH değerinde yeteri kadar (min. 10) tanenin hareket hızlarına göre cihazın mikroışlemcisi tarafından hesaplanarak ortalama zeta potansiyel değerleri belirlenmiştir.

Çimento hamuru ve harç karışımlarının hazırlanması TS EN 196-1'e göre yapılmıştır. Çimento hamuru örneklerinin TS EN 196-3'e göre su ihtiyacı ve priz süresi belirlenmiştir. PÇ ve CKÇ'den 40x40x160 mm boyutlarında hazırlanan ve ikiye ayrılan toplam 36 adet harç numunesinin 2, 7 ve 28 günlerdeki basınç dayanımları, TS-EN 196-1'e göre Atom-Technic marka cihaz kullanılarak belirlenmiştir. PÇ ve CKÇ hamurlarının 28. hidratasyon gününde mikro yapı çalışmaları Jeol marka JSM 6060LV model değişken basınçlı SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Hammaddelere Uygulanan Testler

3.1.1. Kimyasal analizler

PÇ ve YFC'nin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Ayrıca PÇ'nin kimyasal analizinden Bogue formülüne göre mineralojik yapısı hesaplanmıştır.

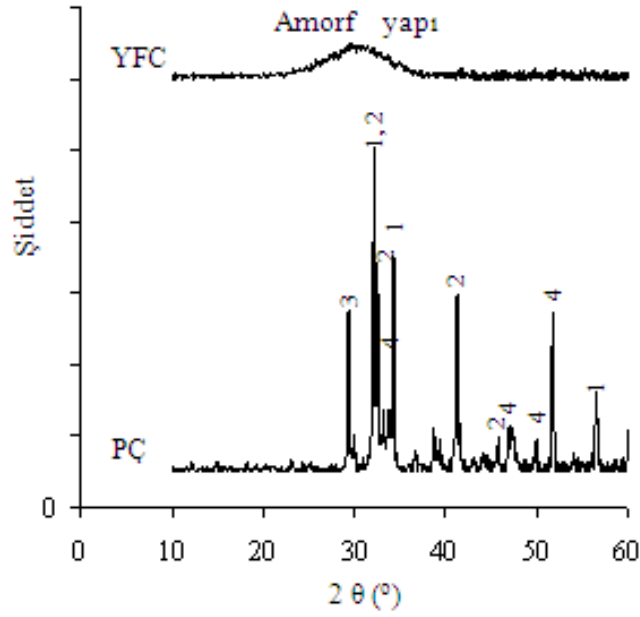
Çizelge 1. Kullanılan materyallerin kimyasal kompozisyonları

Materyaller	PÇ	YFC	CKÇ
Kimyasal kompozisyonlar			
SiO ₂ (S)	19,80	41,49	19,57
Al ₂ O ₃ (A)	5,47	16,34	5,67
Fe ₂ O ₃ (F)	3,46	0,61	3,39
CaO (C)	63,44	29,26	60,40
MgO (M)	1,30	7,68	1,69
SO ₃	2,67	1,90	2,29
Na ₂ O	0,40	0,80	0,43
K ₂ O	0,67	1,10	0,69
Cl ⁻	0,012	0,01	0,007
Kızdırma kaybı	2,60	0,17	2,06
S+A+F	-	58,44	-
(C+M)/S>1	-	0,89	-
Ana bileşenler			
C ₃ S	58,47	-	-
C ₂ S	12,83	-	-
C ₃ A	8,64	-	-
C ₄ AF	10,53	-	-
Serbest CaO	1,01	-	-

PÇ yüksek oranda CaO içerirken, düşük oranda Al₂O₃, Fe₂O₃ ve SO₃ bileşiklerinden oluşmaktadır. YFC'nin ana bileşeni CaO'dir ve ağırlıkça SiO₂/Al₂O₃ oranı (S/A) 2,54'dür. Ancak YFC'nin, kimyasal analizi sonucunda (C+M)/S=0,89 olduğundan ((C+M)/S>1) puzolanik olarak istenilen özellikte olmadığı tespit edilmiştir.

3.1.2. XRD analizleri

XRD analizleri çalışmada kullanılan PÇ ve YFC'nin mineralojik yapısını belirlemek için yapılmış ve Şekil 1'de verilmiştir.

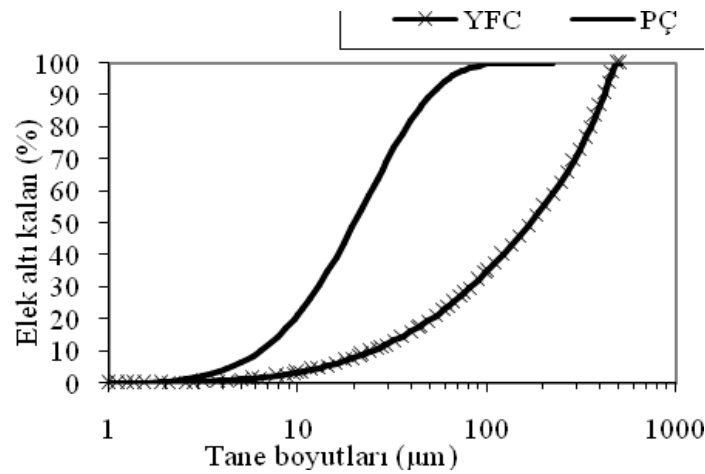


Şekil 1. PÇ ve YFC'nin XRD pikleri
1: C_3S -Alit ($3CaOSiO_3$), 2: C_2S -Belit ($2CaOSiO_3$), 3: C_3A -Trikalsiyum alüminat ($3CaO \cdot Al_2O_3$),
4: Brownmillerit ($Ca_2(Al,Fe^{3+})_2O_5$)

PÇ ana bileşenlerini alit, belit, trikalsiyum alüminat ve brownmillerit oluşturmaktadır (Şekil 1). YFC'nin 22-38° bölgesinde, SiO_2 , CaO ve Al_2O_3 den oluşan yoğun amorf yapı gözlenmektedir. PÇ ise kristal yapıya sahiptir.

3.1.3. Fiziksel analizler

PÇ ve YFC'nin tane boyut dağılımları Şekil 2'de, PÇ, CKÇ ve YFC'nin fiziksel özellikleri (ölgül yüzey alanları ve ölgül ağırlıkları) ise Çizelge 2'de verilmiştir.



Şekil 2. PÇ ve YFC'nin tane boyut dağılımları (elek altı)

Çizelge 2. PÇ, CKÇ ve YFC'nin fiziksel özellikleri

Materyal	Özgül yüzey, cm ² /g	Özgül ağırlık, g/cm ³
PÇ	3720	3,22
CKÇ	3200	3,12
YFC	1560	2,88

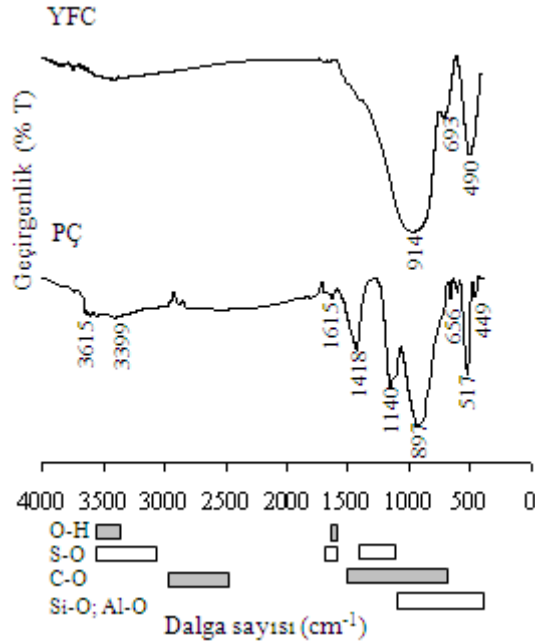
YFC'nin 60 dakika öğütülmesine rağmen granüler camsı yapısı, ince taneli olarak öğütülmesine engel olmaktadır. Ayrıca YFC'nin amorf yapısından dolayı daha yüksek iş endeksine (15,7 kWh/t) sahip olması da ince taneli öğütmeye engel olmaktadır [9]. Bu yüzden daha büyük boyutlu tane yapısı Blaine (özgül yüzey) değerini düşürmektedir (Çizelge 2).

Bu nedenle iri taneciklere sahip olan YFC'nin PÇ'ye katkısı ile oluşan CKÇ'ler, PÇ'ye göre daha iri tanecikli fiziksel yapıya sahip olarak elde edilmiştir. Fiziksel olarak düşük özgül ağırlığa sahip olan YFC, PÇ'ye katıldığı zaman elde edilen CKÇ'nin de özgül ağırlığını düşürmektedir (Çizelge 2).

3.1.4. FT-IR analizleri

FT-IR analizleri tanecikteki molekül gruplarını tanımlamak için kullanılabilir. Bu amaçla yapılan PÇ ve puzolanlarla ilgili FT-IR çalışmalarında infrared spektrumu başlıca 4 geniş band bölgesinde değerlendirilebilir. Bunlar Si-Al, S, C ve OH bağındaki hareketlerine karşı gelen piklerden oluşmaktadır [10-14]. Bu dalga boyundaki titreşim sayıları aralarındaki farklar bölgesel olarak değerlendirilebilir.

Yapılan analizlerle elde edilen FT-IR sonuçlarından moleküllerin yüzey yapıları belirlenmiş ve Şekil 3'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. PÇ ve YFC'nin FT-IR spektrum analizleri

FT-IR spektroskopisinde katı kafeslerini oluşturan atomların titreşimleri 400-1600 cm⁻¹ de, moleküler titreşimler ise 1600-4000 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir.

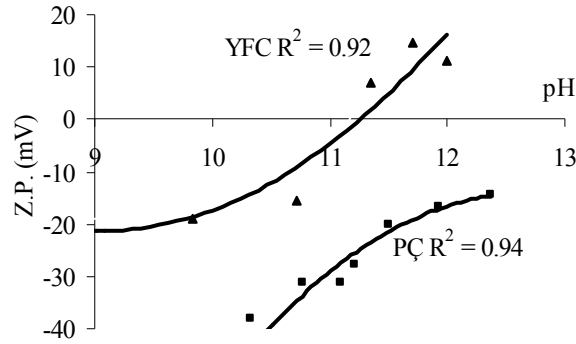
PÇ'nin FT-IR analizi sonucunda 449, 517, 656, 897, 1140, 1418, 1615, 3399 ve 3615 cm⁻¹ dalga sayılarında titreşim pikleri görülmektedir (Şekil 3). Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağları 449 ve 517 cm⁻¹ simetrik titreşim

piki vermektedir. Kafes yapılarındaki Si-O bağları 897 cm^{-1} dalga sayısında simetrik titreşimler şeklindedir. PÇ'de alçıyı gösteren Kükürt-Oksijen bağları (S-O) $656, 1140$ ve 1615 cm^{-1} de görülmektedir. CO_3^{2-} ise 1418 cm^{-1} de görülmektedir. Yapısındaki su iyonları ve moleküllerine ait titreşim pikleri 3399 ve 3615 cm^{-1} dalga sayılarında bulunmaktadır [14-16].

YFC'nin FT-IR spektroskopisi sonucunda kafes yapılarındaki zincir şeklinde Si-O bağları 914 cm^{-1} dalga sayısında titreşim pikleri görülmektedir (Şekil 3). Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağlarına 693 cm^{-1} dalga sayılarında rastlanmıştır [13]. Yapısındaki Si-O-Si bağları ise 490 cm^{-1} [10] dalga sayısında görülmektedir. $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarındaki bölgede su moleküllerinin çimentoya nazaran belirgin bir pik vermediği görülmektedir.

3.1.5. Zeta potansiyel

Yapılan çalışmalar sonucunda çimento harçlarının dayanımlarında, taneciklerin koagülasyon veya flokülasyon özellikleri için zeta potansiyelin $\pm 25\text{ mV}$ aralığında olması gerektiği belirtilmiştir [17,18]. Bu durum dikkate alındığında çimento harcında katkı malzemesi olarak kullanılacak puzolanların çimento ile birlikte zeta potansiyelinin belirlenmesi, taneciklerin uyumluluğu açısından önemlidir. PÇ ve YFC taneciklerinin uyumunu belirlemek için zeta potansiyel ölçümleri yapılmış ve Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. PÇ ve YFC'nin zeta potansiyelleri

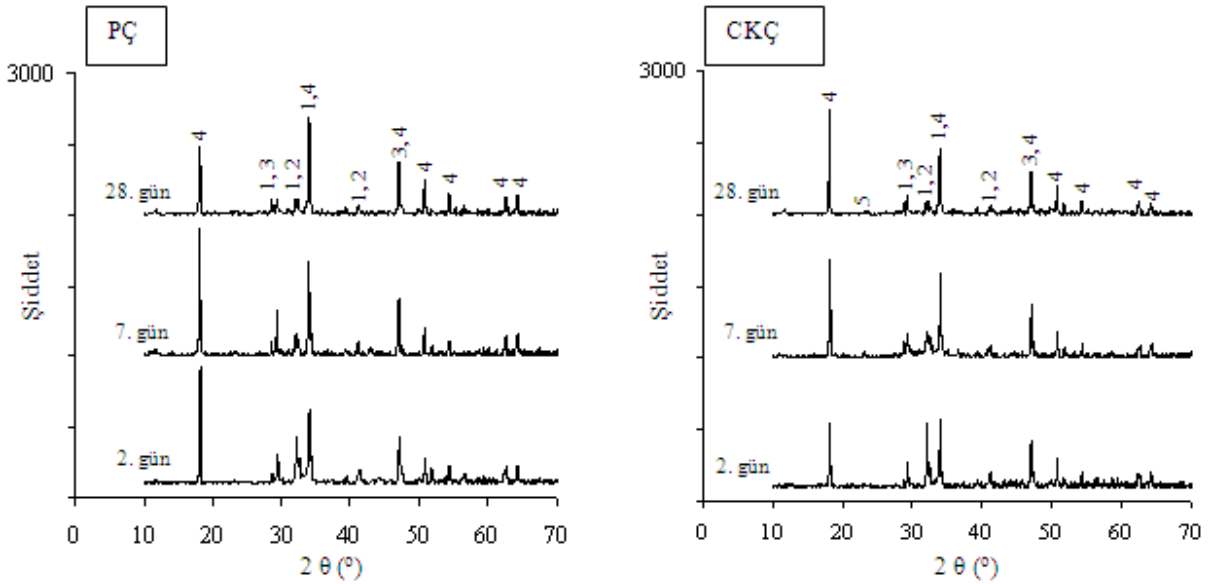
Zeta potansiyel değerleri mineral içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Buna göre, çimentonun yüzey yükü genellikle negatif [17,19,20], ancak yapısına göre pozitif [20-22] de olabilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre PÇ'nin bütün pH değerlerinde negatif yüklü olduğu görülmektedir (Şekil 4). Aynı zamanda PÇ'nin yapısında bulunan Ca^{2+} iyonları pH artışına bağlı olarak yüzey yükünü pozitif yüke doğru yaklaştırmıştır. PÇ'nin negatif yüklü olmasının nedeni Jips'ten (CaSO_4) gelen SO_4^{2-} iyonları ile kendi yapısında bulunan CO_3^{2-} , OH^- ve Si-O bağlarıdır (Şekil 3). Bu nedenle Ca^{2+} , H^+ , SO_4^{2-} ve OH^- PÇ için potansiyel belirleyen iyonlardır.

YFC zeta potansiyel değerleri incelendiğinde pH 11 civarında sıfır yük noktasına sahiptir (Şekil 4). Bu noktaların altında negatif, üstünde ise pozitif yüzey yükü oluşmaktadır. YFC'nin Si-O-H bağları ve bunların $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ bölgelerindeki yansımaları zeta potansiyel değerlerinin negatifliğini artırırken Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Fe^{2+} iyonları zeta potansiyelini pozitif yapmaktadır. YFC'nin yüzey yükünün işaret değiştirmesi, PÇ ile hidratasyon ortamında birbirlerini çekeceklerini (koagüle olacaklarını) açıklamaktadır. Bu durumda da mukavemetlerinde bir artış sağlanabilecektir.

3.2. Çimento Hamuru Örneklerine Uygulanan Testler

3.2.1. XRD ile hidratasyon gelişimi

XRD ile hidratasyon gelişimi, 0,5 s/ç oranında 2, 7 ve 28 gün yaşında hidrate edilmiş çimento hamurlarının faz gelişimlerini incelemek için yapılmıştır. PÇ ve CKÇ'nin hidratasyon günlerine göre mineralojik yapıları Şekil 5'de verilmiştir.

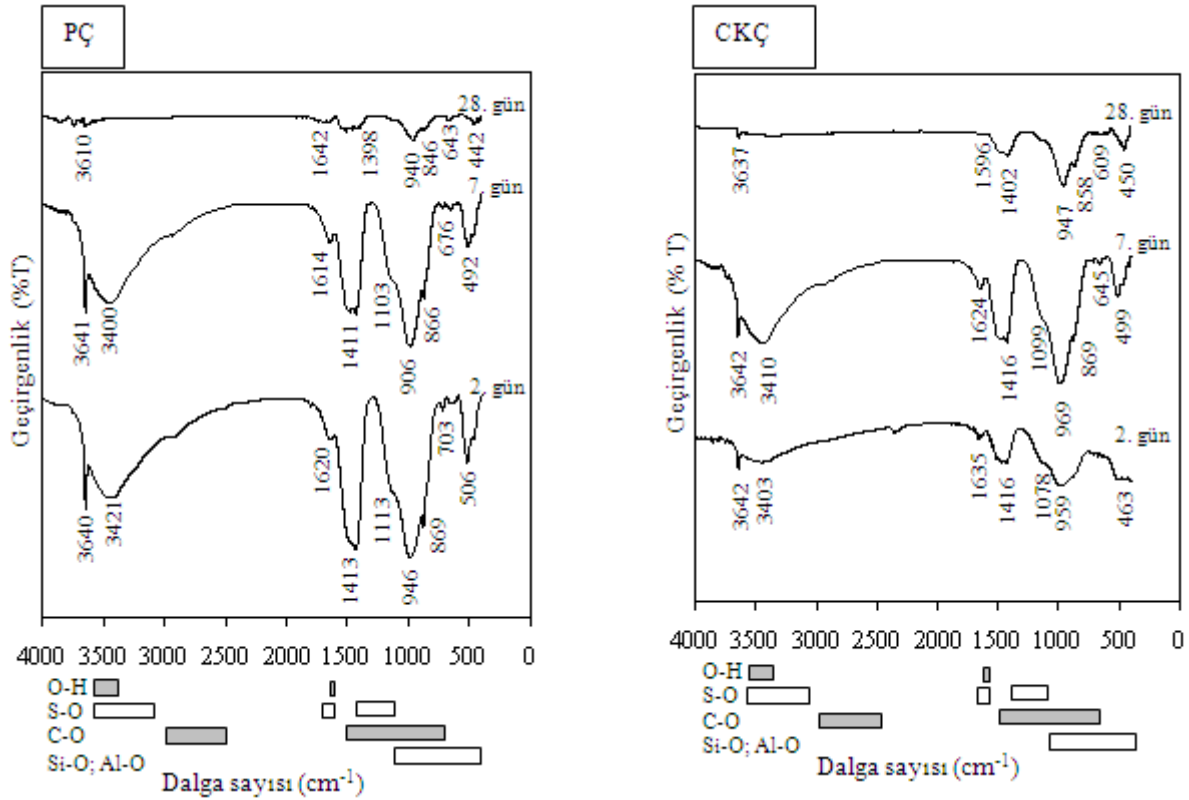


Şekil 5. PÇ ve CKÇ hamurunun 2, 7 ve 28 gün yaşında XRD pikleri
1: C₃S-Alite (3CaOSiO₃), 2: C₂S-belit (2CaOSiO₃), 3: Kalsit (CaCO₃), 4: CH-Portlandit (Ca(OH)₂),
5: Etrenjit (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂26H₂O)

Hidrate olmuş çimento hamurları, hidratasyon ürünleri olan Portlandit (CH), kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ve Etrenjit (CASH) ile birlikte hidrate olmamış klinker mineralleri (C₃S ve C₂S) içermektedir. CKÇ hamuru, PÇ'ye göre tüm hidratasyon günlerinde farklı oranlarda CH oluşturmuştur (Şekil 5). Her iki çimento hamurunun da 28. hidratasyon günündeki CH miktarında bir azalma görülmektedir. Özellikle 2. ve 7. hidratasyon günlerinde olmak üzere CKÇ hamurundaki CH miktarının, PÇ hamuruna göre çok daha az olduğu görülmektedir. Ancak 28. hidratasyon gününde CKÇ hamurunda CH oluşumu, PÇ hamuruna göre biraz daha fazladır.

3.2.2. FT-IR ile hidratasyon gelişimi

PÇ ve CKÇ hamurlarının 0,5 s/ç oranında 2, 7 ve 28 hidratasyon gün yaşında kafes ve moleküler yapılarına ait FT-IR grafikleri Şekil 6'da verilmiştir.



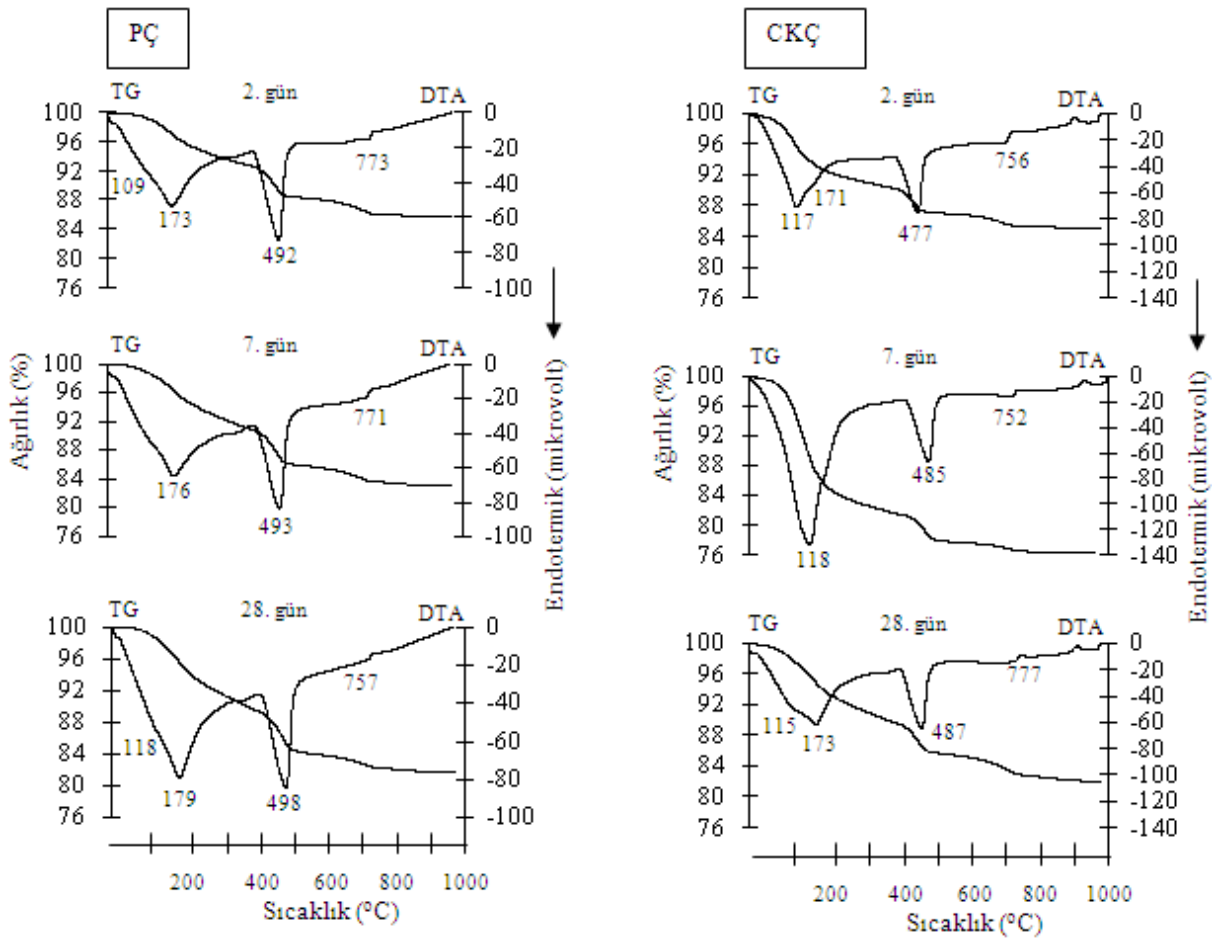
Şekil 6. PÇ ve CKÇ hamurunun 2, 7 ve 28 hidratasyon gün yaşında FT-IR spektrum analizleri

FT-IR ile hidratasyon gelişiminin incelenmesinde piklerin değeri ve şiddetleri göz önünde tutulmuştur. Bütün FT-IR grafikleri incelendiğinde $3610-3642\text{ cm}^{-1}$ bölgesi, C-S-H'nin kalsiyum hidroksit bağlarını, bağlanmış ve absorbe edilmiş suyun varlığını göstermektedir. Yapıya tutunmamış su $3400-3421$ ve $1614-1642\text{ cm}^{-1}$, karbonat fazları $1398-1416$, $846-869$ ve $609-703\text{ cm}^{-1}$, sülfat fazları 1113 cm^{-1} bölgelerinde görülmektedir. Bunun yanı sıra hidrate olmamış kalsiyum silikatlar (CS), $442-463$ ve $492-506\text{ cm}^{-1}$ ve hidrate olmuş CS'lar, $906-969\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde görülmektedir (Şekil 6) [15]. $2800-3700\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki geniş absorpsiyon bandı CaCO_3 'ün varlığını göstermektedir ve hidratasyon süresi arttıkça bu band zayıflamaktadır. $800-1100\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki ana pikin sağında ve solundaki iki küçük pik C_2S 'in varlığını göstermektedir [23]. Bu iki küçük pikin hidratasyon süresi ilerledikçe azalması, çimento hamurunun sertleştiğini göstermektedir.

PÇ hamuruna göre CKÇ hamurunun $1398-1413\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki 2. ve 7. hidratasyon günlerinde CH pik şiddetinin azaldığı, 28. günde ise biraz arttığı tespit edilmiştir. Bu durumun XRD sonuçları ile uyum sağladığı gözlenmiştir.

3.2.3. DTA-TG ile hidratasyon gelişimi

PÇ ve CKÇ hamurlarının $0,5\text{ s/ç}$ oranında 2, 7 ve 28 gün yaşında hidratasyon gelişimini gösteren fark taramalı termal (DTA) ve termogravimetrik (TG) analizler Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. PÇ ve CKÇ hamurunun 2, 7 ve 28 hidratasyon gün yaşında DTA veTG analizleri

Hidratasyona tabi tutulmuş çimento hamurlarının yaklaşık 100 °C’de kapiler boşluklardaki suyun dehidratasyonu ve 100-200 °C’lerdeki endotermik etkileri C-S-H jellerinin farklı aşamalarındaki dehidratasyonu olarak gelişmiştir. 478 ve 498 °C sıcaklık aralığında ise Ca(OH)₂ (CH)’in dehidratasyonu olarak gelişmiştir. CaCO₃’ün kalsinasyonu ise 757 ve 773 °C aralığında gelişmiştir (Şekil 7) [22,24,25].

Hidratasyona tabi tutulmuş olan çimento hamurlarının farklı sıcaklık aralıklarında kütle kayıpları Çizelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 3. TG analizleri sonucundaki kütle kayıpları

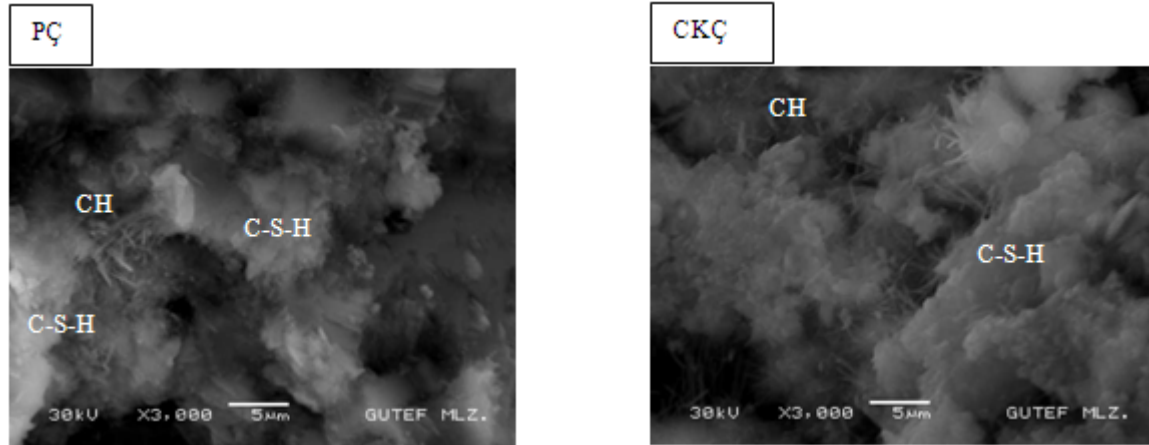
	25-200°C	200-450°C	450-650°C	650-950°C	450-950°C	Toplam
Çimento	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
PÇ (2 gün)	3,8	4,3	4,0	2,1	6,1	14,1
CKÇ (2 gün)	7,3	3,4	2,7	1,5	4,2	14,9
PÇ (7 gün)	4,6	5,5	4,7	2,2	6,9	17,0
CKÇ (7 gün)	15,5	4,0	3,1	1,2	4,3	23,8
PÇ (28 gün)	5,4	6,0	5,1	1,8	6,9	18,3
CKÇ (28 gün)	6,2	5,0	3,9	2,9	6,7	17,9

Bu kütle kayıpları hidratasyon günlerindeki farklılığa ve YFC katkısına göre oluşmuştur. Hidratasyonun tüm yaşlarındaki toplam kütle kaybı CKÇ’de daha fazla olmuştur (Çizelge 3).

25-200 °C sıcaklık aralığında tüm yaşlarda CKÇ hamurlarında daha fazla yapısal ve kristal su ile C-S-H fazlarının dehidratasyonu şeklinde görülürken, 450-650 °C sıcaklık aralığındaki CH'nin daha az dehidratasyona uğradığı izlenmiştir (Çizelge 3). Bu da termal analizlerden elde edilen sonuçların, XRD ve FT-IR analizlerinden elde edilen bulgularla uyumlu olarak geliştiğini göstermiştir.

3.2.4. Mikro yapı analizleri

PÇ ve CKÇ hamurlarının 0,5 s/ç oranında ve 28 hidratasyon günündeki mikro yapıları (SEM) Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. PÇ ve CKÇ hamurunun SEM fotoğrafları

SEM görüntüleri incelendiğinde; PÇ hamurunda C-S-H ve CS'ların üstünde tabakalanmış veya iğnemi şekilde kristallenmiş CH bulunmaktadır. CKÇ hamurunda ise PÇ'ye göre daha yüksek oranda C-S-H'ların üstü CH ile kaplanmıştır. Her iki çimento hamurunda da hidrate taneciklerinin üzerinde C-S-H tabakaları oluşmuştur (Şekil 8). Ancak YFC'nin tane boyutunun daha iri olmasına rağmen CKÇ hamurundaki boşluklar, PÇ hamuruna göre hidratasyon ürünleriyle daha yoğun olarak doldurulmuştur.

3.3. Basınç Dayanımı, Su İhtiyacı ve Priz Süreleri Deneyleleri

TS-EN 196-1'e göre yapılan basınç dayanımlarının sonuçları ve çimento hamuru örneklerinin TS EN 196-3'e göre su ihtiyacı ve priz süreleri Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. Basınç dayanımı, su ihtiyacı ve priz süreleri

Harç numuneleri	Ortalama basınç dayanımı			Su ihtiyacı (%)	Priz süresi (dakika)	
	2 gün	7 gün	28 gün		Pr. Baş.	Pr. Sonu
PÇ	28,0	38,9	51,6	28,25	190	250
CKÇ	17,8	30,7	42,0	25,75	205	265

CKÇ hamurunun, PÇ hamuruna göre su ihtiyacı Blaine değerlerine bağlı olarak azalmıştır. YFC katkısı ile hazırlanan CKÇ hamurunun priz süreleri, PÇ hamuruna nazaran daha uzundur (Çizelge 4).

YFC elektrokinetik potansiyeline göre PÇ ile uyumlu olmasına rağmen dayanımlarındaki bu farklılığın nedeni tane boyutu, Blaine ve puzolanik özellik gibi farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca CKÇ'de puzolanın ortama girmesi ile C₃S ve C₃A azalmış ve daha az CH açığa çıkmış dolayısı ile erken dayanım azalmıştır. C₃S ve C₂S azaldığı için açığa çıkan CH miktarının da azaldığı XRD, FT-IR ve DTA/TG analizleri ile de anlaşılmaktadır. Ancak puzolanik özelliğe sahip olan YFC kalan CH'ı zamanla bağlayarak yeni (puzolanik)

C-S-H jeline dönüştürecek ve gözenekleri tıkayacaktır [4]. Dolayısıyla zamana bağlı olarak sülfat direncinin sağlanacağı, dayanım ve dayanıklılığın da artacağı düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlardan, CKÇ harcının PÇ harcına göre 2 günde basınç dayanımının %64'üne, 7 günde %79'una ve 28 günde ise %81'ine ulaştığı hesaplanmıştır. Bu da dayanımın daha sonraki yaşlarda artacağını doğrulamaktadır.

SONUÇLAR

Yapılan deneyler ve analizler sonucunda elde edilen bulgular genel olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. YFC'nin kimyasal analiz sonucunda $(C+M)/S=0,89$ olduğundan $((C+M)/S>1$ olması istenir) puzolanik olarak istenilen özellikte olmadığı tespit edilmiştir.
2. YFC SiO_2 , CaO ve Al_2O_3 den oluşan amorf yapıdadır. PÇ ise kristal yapıya sahiptir.
3. Tane boyut analizine göre YFC'nin iri, PÇ'nin ise ince tane boyut yapısına sahip olduğu görülmektedir. YFC'nin özgül ağırlığının daha düşük olması, CKÇ'nin da özgül ağırlığının azalmasına neden olmuştur.
4. YFC pH 11 civarında sıfır yük noktasına sahipken, PÇ'nin yüzey yükü mutlak değer olarak azalmıştır. Her iki mineralin yüzey yüklerinin zıt olması koagülasyon olayının artışı belirlemiştir.
5. PÇ ve CKÇ hamurlarının SEM görüntülerinden, iğnemi CH'ların bütün tanecikler üzerinde geliştiği, alt tarafta ise katmanlaşmış C-S-H'ların oluştuğu izlenmiştir.
6. Tanelerin bir araya gelmesinde yüzey yükleri, tane boyutları ve puzolanik özellikleri önem taşımaktadır.
7. Hidratasyon esnasındaki fazların gelişimini izlemek için yapılan XRD, DTA/TG ve FT-IR analizleri ile YFC katkısıyla açığa çıkan CH miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumda PÇ harcına nazaran CKÇ harcında erken dayanım düşmüştür. Ancak daha sonraki yaşlarda puzolanik özelliğe sahip olan YFC, kalan CH'ı zamanla bağlayarak yeni (puzolanik) C-S-H jeline dönüştüreceği, gözenekleri tıkayacağı ve hidratasyon ısısını düşüreceği beklenmektedir. Dolayısıyla zamana bağlı olarak sülfat direncinin sağlanacağı, dayanım ve dayanıklılığın da artacağı düşünülmektedir.

Sonuç olarak YFC'nin iri tane boyutuna sahip olması ve istenen özellikte puzolanik davranış sağlamamasına rağmen 28 gündeki basınç dayanımı PÇ'nin %81'ine ulaşmıştır. Bu taneler arası koagülasyonun iyi olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle araştırmalarda standart çimento deneyleri yanında DTA-TG, FT-IR, XRD, SEM ve zeta potansiyel gibi meydana gelen yapısal değişiklikleri izleyebileceğimiz modern teknikleri kullanmanın yararlı olacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu çalışmadaki standart çimento testlerinin yapılmasında katkılarından dolayı Bursa Çimento Fabrikası Kalite Kontrol Şefi Sabiha KAN'a ve Bursa Çimento Fabrikası yetkililerine teşekkür ederler.

KAYNAKÇA

- [1] Tokyay, M., Erdoğan, K., "Cürufklar ve cürufllu çimentolar", TÇMB/AR-GE/Y97.2, Ankara, (1997).
- [2] Erdoğan, Ş., Kurbetçi Ş., "Betonun performansına sağladıkları etkinlik açısından kimyasal ve mineral katkı maddeleri", Türkiye Mühendislik Haberleri, 426: 115-120 (2003).
- [3] Yalçın H., Gürü M., "Çimento ve beton", Palme Yayıncılık, Ankara, (2006).
- [4] Yeğinobalı, A., "Çimentoda yeni standartlar ve mineral katkılar", Türkiye Mühendislik Haberleri, 426: 56-61 (2003).
- [5] Erdoğan, T.Y., "Beton", ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim AŞ., Ankara, (2003).

- [6] Yazıcı H., “Yüksek fırın cürufu katkılı harçların sülfat dayanıklılığının incelenmesi”, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 8 (1): 51-58 (2006).
- [7] Özkan, Ö., “Yüksek fırın ve çelikhane cürufu katkılı çimentolarla üretilen harçların sülfat dayanımı”, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 23 (1): 1-8 (2008).
- [8] Eren Ö., Yılmaz, Z., “Değişik sıcaklıklarda kür edilen salt Portland çimentolu, yüksek fırın cürufu veya uçucu kül katkılı betonlarda dayanım gelişimi”, İMO Teknik Dergi, 23 (1): 3311-3322 (2004).
- [9] Norman L. Weiss (Editor in Chief), “Mineral processing handbook” 1, SME, New York, (1985).
- [10] Puertas, F., Fernandez-Jimenez, A., Blanco-Varela, M.T., “Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate”, Cement And Concrete Research, 34 (1): 139-148, (2004).
- [11] Varast, M.J., De Buergo, M.A., Fort, R., “Natural cement as the precursor of portland cement: methodology for its identification”, Cement And Concrete Research, 35: 2055-2065, (2005).
- [12] Rytwo, G., Trop, D., Serban, C., “Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations”, Applied Clay Science, 20 (6): 273-282, (2002).
- [13] Puertas, F., Fernandez-Jimenez, A., “Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes”, Cement & Concrete Composites, 25: 287-292, (2003).
- [14] Gomes, C.E.M., Ferreira, O.P., “Analyses of microstructural properties of va/veova copolymer modified cement pastes”, Polimeros: Ciencia E Tecnologia, 15 (3): 193-198, (2005).
- [15] Gomes, C.E.M., Ferreira, O.P., Fernandes, M.R., “Influence of vinyl acetate-versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes”, Material Research, 8 (1): 51-56, (2005).
- [16] Govin, A., Peschard, A., Guyonnet, R., “Modification of cement hydration at early ages by natural and heated wood”, Cement Concrete Composites, 28 (1): 12-20, (2006).
- [17] Neubauer, C.M., Yang, M. Jennings, H.M., “Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: effects of admixtures”, Advanced Cement Based Materials, 8 (1): 17-27, (1998).
- [18] Termkhajornkit, P., Nawa, T., “The fluidity of fly ash-cement paste containing naphthalene sulfonate superplasticizer”, Cement and Concrete Research, 34 (6): 1017-1024, (2004).
- [19] Yılmaz, B., Ertün, T., Uçar, A., Öteyaka, B., Önce, G., “A study on the effect of zeolites (clinoptilolite) on volcanic tuff blended cement paste and mortars”, Magazine of Concrete Research, 61 (2): 133-142, (2009).
- [20] Yoshioka, K., Tazawa, E., Kawai, K., Enohata, T., “Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals”, Cement and Concrete Research, 32 (10): 1507-1513, (2002).
- [21] Nachbaur, L., Nkinamubanzi, P.C., Nonat, A., Mutin, J.C., “Electrokinetic Properties which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspensions during Early Age Hydration”, Journal of Colloid Interface Science, 202 (2): 261-268, (1998).
- [22] Zhang, T., Shang, S., Yin, F., Aishah, A., Salmiah, A., Ooi, T.L., “Adsorptive behavior of surfactants on surface of portland cement”, Cement and Concrete Research, 31 (7): 1009-1015, (2001).
- [23] Pan, Z., Cheng, L., Lu, Y., Yang, N., “Hydration products of alkali-activated slag-red mud cementitious material”, Cement and Concrete Research, 32: 357-362, (2002).
- [24] Prince, W., Espagnea, M., Aitcin, P.-C., “Etrejnit formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility”, Cement and Concrete Research, 33: 635-641, (2003).
- [25] Skripkiunas, G., Sasnauskas, V. Dauksys, M., Palubinskaite, D., “Peculiarities of hydration of cement paste with addition of hydrosodalite”, Materials Science, 25 (3): 627-635, (2007).