

UÇUCU KÜL KATKILI ÇİMENTO HİDRATASYONUNA ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİN ETKİSİ

Atila DORUM, Yılmaz KOÇAK*, Bülent YILMAZ ve Ali UÇAR*****

Yapı Eğitimi Bölümü, Teknik Eğitim Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara

*Yapı Eğitimi Bölümü, Teknik Eğitim Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce

**Seramik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya

***Maden Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya

adorum@gazi.edu.tr, yilmazkocak@duzce.edu.tr, byilmaz@dumlupinar.edu.tr, ucar@dumlupinar.edu.tr

(Geliş/Received: 03.04.2009 ; Kabul/Accepted: 01.07.2010)

ÖZET

Bu çalışmada, referans (PÇ) ve uçucu kül katkıli çimentonun (UKKÇ) yüzey etkileşim mekanizmaları araştırılmıştır. PÇ, uçucu kül (UK) ve UKKÇ'nin fiziksel, kimyasal, mineralojik ve mekanik özelliklerinin yanı sıra UK-PÇ tanelerinin elektrokinetik potansiyelleri (zeta potansiyel) belirlenmiştir. PÇ ve UK ile hazırlanan çimento pastaları 2, 7 ve 28 gün küre tabi tutulmuştur. Bu pastaların, hidrasyon sırasında mineralojik yapısını ve faz gelişimini belirlemek için termal analiz (DTA ve TG), X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve fourier transformlu kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri yapılmıştır. Ayrıca 28 günlük mikro yapıları taramalı elektron mikroskop (SEM) ile belirlenmiş ve harç numuneleri, dayanım testleri yapılarak incelenmiştir. UK; su ihtiyacını ve priz süresini artırırken, hidrasyon süresince açığa çıkan portlandit (Ca(OH)_2) miktarını azaltmıştır. Ayrıca UK, PÇ'ye göre farklı elektrokinetik davranışlar ve yüzey özellikleri göstermiştir. Bu farklılıklar harç örneklerinin dayanımlarını etkilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Uçucu kül, mineraloji, çimento, hidrasyon.

THE EFFECT OF ELECTROKINETIC SPECIFICATION FEATURES TO HYDRATION DEVELOPMENT IN FLY ASH BLENDED CEMENT

ABSTRACT

In this study, surface interaction mechanisms of the reference (OPC) and fly ash blended cements (FAC) were investigated. The physical, chemical, mineralogical and mechanical properties of OPC, fly ash (FA) and FAC, as well as the electrokinetic potentials (zeta potential) of FA-OPC particles were examined. After cement pastes were prepared with OPC and FA, they were water-cured for 2, 7 and 28 days. The pastes were made using X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) in order to determine their mineralogical composition and the determination of the phases developed during the hydration. Furthermore by scanning electron microscope (SEM) 28 days microstructures of pastes were determined and mortars were examined following strength tests. While the addition of FA has increased the setting time and the amount of water demand, amount of portlandit (Ca(OH)_2) decreased during the hydration. Moreover FA has shown different electrokinetic behaviors and surface features compared to OPC. These variations effected on compressive strength of mortar samples.

Keywords: Fly ash, mineralogy, cement, hydration.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hem doğal (zeolit, tras gibi) hem de yapay (uçucu kül, taban külü, silis dumanı, yüksek fırın cürufu gibi) puzolanik malzemeler uzun zamandır çimento ve betonda katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu puzolanik malzemelerin arasında en çok kullanılanlardan biri de uçucu kül (UK) olarak bilinmektedir [1].

UK, termik santrallerde elektrik üretimi sırasında kömürün yanması sonucu baca çıkışlarında elektro filtreler yardımı ile tutulan çok ince taneciklerden oluşmaktadır. Atık malzeme olarak ortaya çıkan, uçabilen ve çok ince taneli olan yapay puzolan sınıfındaki bu küllere, UK adı verilmektedir [1]. ASTM C 618'e göre UK'lar F ve C sınıfı olarak iki gruba ayrılmıştır. F sınıfı UK'lar, antrasit veya bitümlü kömürlerden elde edilen ve puzolanik özelliğe sahip olan $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (S+A+F) toplamı %70'in üzerinde olan küllerdir. C sınıfı UK'lar genellikle linyit veya düşük bitümlü kömürlerden elde edilen ve puzolanik özelliğinin yanı sıra kendiliğinden de bir miktar bağlayıcı özelliğe sahip S+A+F toplamı %50'nin üzerinde olan küllerdir. UK; %60-90 camsı bileşen içeren, çapları 1-200 μm arasında değişiklik gösteren, yoğunluğu, 2,1-2,7 g/cm^3 olan küresel şekilli ve gri renkli bir yapıya sahiptir [1, 3].

UK'nin inşaat sektöründe yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biri de çimento sanayisidir. UK'nin çimento yerine katkı malzemesi olarak kullanılması ile ekonomiklik [4], permeabilite azaltması [5], alkali agrega gelişiminin kontrolü [6], kimyasal direnç sağlaması [7], atıkların değerlendirilmesi [8, 9] ve betonun rötresini azaltması [10] gibi avantajlar sağlanmaktadır. Ayrıca çimento ve betonda priz başlama ve priz sonu süresini katkı oranına bağlı olarak artırması gibi avantajları nedeniyle üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı bir malzemedir [11, 12]. UK'nin hidratasyon üzerine etkileri kimyasal kompozisyonuna, yüzey alanına ve kimyasal reaktivitesine (amorf faz içeriğine) bağlı olarak değişiklik göstermektedir [13, 14].

Yıllardır çimento sektöründe kullanılan UK ile çimento arasında oluşan yüzey ve ara yüzey etkileşimleriyle ilgili yapılan çalışmalar oldukça sınırlı kalmıştır. Hâlbuki yakılan kömürün özellikleri ile yanma sistemine bağlı olarak farklılık gösteren UK'nin sadece fiziksel ve kimyasal bakımdan değil, fiziko kimyasal bakımdan da çok iyi araştırılması gerekmektedir. Çünkü UK'nin çimento ile uyumunu veya uyumsuzluğunu belirleyen özelliklerin başında yüzey özellikleri ve hidratasyon esnasındaki davranışları gelmektedir.

Bu amaçla yapılan çalışmada, UK'nin zeta potansiyel tekniğiyle tane davranışlarının belirlenmesi ve

çimento tanecikleriyle etkileşim mekanizmasının aydınlatılması için hidratasyon gelişimi araştırılmıştır. Bu amaçla referans (PÇ) ve UKKÇ pasta ve harçlarının özellikleri, standart çimento deneyleri ve yapısal (XRD, STA, FT-IR ve SEM) analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

Çalışmada, Ankara Set Çimento Fabrikası tarafından üretilen CEM I 42,5 R Portland çimentosu ve puzolanik madde olarak Kütahya Çimento Aş.'den temin edilen (Seyitömer Termik Santrali) UK 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 CEN referans kumu ve Bursa ili Kestel ilçesi şehir şebeke suyu kullanılmıştır.

UKKÇ, PÇ'nin ağırlıkça %20 oranında azaltılarak üretilmiştir. Deneylerde kullanılan örneklerin kimyasal, fiziksel, mineralojik, moleküler ve elektrokinetik (zeta potansiyel) analizleri yapılmıştır.

PÇ, UKKÇ ve UK'nin kimyasal analizleri ARL marka 8680 S model X-Ray spektrometresi (XRF) ile yapılmıştır. Fiziksel analizler TS EN 196-6'ya göre yapılmıştır; tanecik boyutu analizlerinde Malvern Hydro 2000 G marka cihaz kullanılmıştır. Yüzey alanları, Blaine değerleri olarak Toni Teknik 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 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak belirlenmiştir. FT-IR analizleri Bruker marka Vertex 70 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler KBr ile karıştırılarak toz halinde 400-4000 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 (en az 10) tanenin hareket hızlarına göre cihazın mikro işlemcisi tarafından hesaplanarak zeta potansiyel değerlerine dönüştürülmüş ve cihaz tarafından ortalama zeta potansiyel değerleri belirlenmiştir.

Çimento pasta ve harç karışımlarının hazırlanması TS EN 196-1'e göre yapılmıştır. Çimento pasta örneklerinin TS EN 196-3'e göre su ihtiyacı ve priz süresi belirlenmiştir. Basınç dayanım deneyleri TS-EN 196-1'e göre Atom-Teknik marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. PÇ ve UKKÇ pastalarının 28.

hidratasyon gününde mikro yapı çalışmaları JOEL marka JSM 6060 LV model değişken basınçlı SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA (EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Kimyasal Analizler (Chemical Analysis)

PÇ, UK ve UKKÇ'nin kimyasal analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Ayrıca PÇ'nin kimyasal analizinden Bogue formülüne göre mineralojik yapısı hesaplanmıştır.

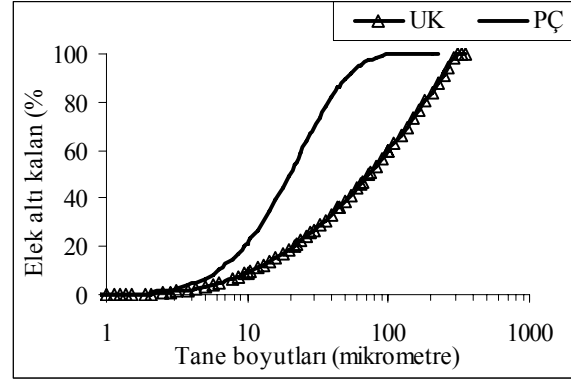
Tablo 1. Kullanılan materyallerin kimyasal ve mineralojik özellikleri (Chemical and mineralogical specifications of used materials)

Materyaller	PÇ	UK	UKKÇ
Kimyasal kompozisyonlar			
SiO ₂ (S)	19,80	56,12	22,03
Al ₂ O ₃ (A)	5,47	19,36	6,53
Fe ₂ O ₃ (F)	3,46	8,97	4,55
CaO (C)	63,44	5,21	55,15
MgO (M)	1,30	4,71	1,66
SO ₃	2,67	0,59	2,31
Na ₂ O	0,40	0,20	0,44
K ₂ O	0,67	1,83	0,81
Cl ⁻	0,012	0,005	0,008
Kızdırma kaybı	2,60	-	2,54
S+A+F	-	84,45	-
Reaktif CaO	-	2,51	-
Reaktif SiO ₂	-	39,28	-
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	-	0,73

PÇ yüksek oranda CaO içerirken, düşük oranda Al₂O₃, Fe₂O₃ ve SO₃ bileşiklerinden oluşmaktadır. UK'nin S+A+F miktarı %84 olup ASTM C 618'e göre %70 üzerinde ve CaO'nun %10'dan az olması nedeniyle F sınıfı (düşük kireçli) UK sınıfına girmektedir. Ayrıca reaktif kireç miktarının %10'un altında olması (%2,51) nedeniyle TS EN 197-1'de verilen V sınıfı (silisli UK) kapsamına girmektedir. V sınıfı UK, reaktif silis miktarının %25'in üzerinde (%39,28) olması nedeniyle koşulların tamamına uymaktadır. UK'nin ana bileşeni SiO₂'dir. UK'deki potasyum oksit'in (K₂O) sodyum oksit'den (Na₂O) daha yüksek miktarda olması K⁺ iyonlarınınca zengin olduğunu göstermektedir.

3.2. Fiziksel Analizler (Physical Analysis)

PÇ ve UK'nin tane boyut dağılımları Şekil 1'de, yine aynı hammaddelerin ve UKKÇ'nin fiziksel özellikleri (ölgül yüzey alan ve ölgül ağırlık değerleri) ise Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 1. PÇ ve UK'nin tane boyut dağılımları (elek altı) (Particle size distribution of OPC and FA (under sieve))

Tablo 2. PÇ, UKKÇ ve UK'nin fiziksel özellikleri (Physical specifications of OPC, FAC and FA)

Materyal	Ölgül yüzey, cm ² /g	Ölgül ağırlık, g/cm ³
PÇ	3720	3,22
UK	4290	2,05
UKKÇ	3820	2,91

Daha iri taneli UK ve ince taneli PÇ'nin tane boyutları arasındaki fark 10 µm'nin üzerinde daha fazla iken bu boyutun altında bu fark oldukça azalmıştır (Şekil 1). Aynı zamanda UK'nin ölgül yüzey alanı da oldukça yüksektir (Tablo 2). Bu da UK'nin son derece küçük taneciklerden oluşan içi boş küresel bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Düşük ölgül ağırlığa sahip olan UK, PÇ'ye katıldığı zaman elde edilen UKKÇ'nin de ölgül ağırlığını düşürmektedir (Tablo 2).

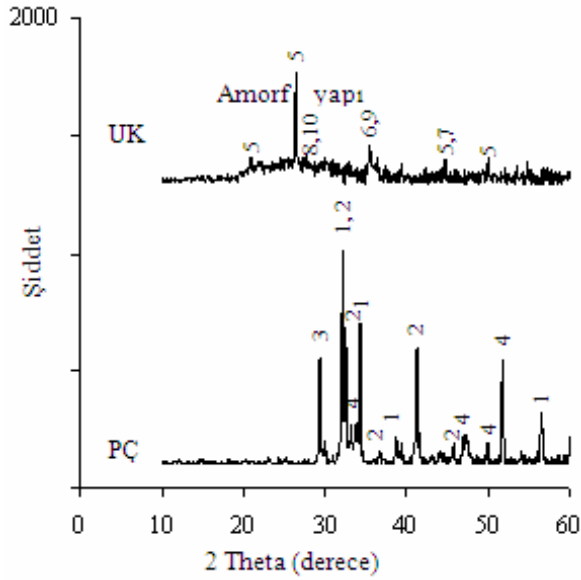
3.3. XRD Analizleri (XRD Analysis)

XRD analizleri çalışmada kullanılan PÇ ve UK'nin mineralojik yapısını belirlemek için yapılmıştır (Şekil 2).

PÇ ana bileşenlerini alit, belit, trikalsiyum alüminat ve brownmillerit oluşturmaktadır (Şekil 2). UK'nin mineralojik bileşimine ait XRD'ye göre camsi ve kristal fazların oluştuğu görülmektedir. UK'de alüminyum silikatlar mullit (3Al₂O₃.2SiO₂) (Şekil 2) oluştururken, yapıdaki SiO₂ ayrıca kuvars formunda bulunmaktadır. Demir ise hematit (Fe₂O₃) minerali olarak bulunmaktadır. Yapıdaki K⁺ elementi feldspat minerali olan sanidinden gelmektedir. Aynı zamanda UK'de camsi fazın 2θ'nin 20-35° arasında maksimum duruma geldiği görülmüştür. Dolayısıyla camsi fazın kuvars kristalinin maksimum pikine yakın olması nedeniyle silis'si bir karakter taşıdığı anlaşılmaktadır.

XRD ile hidratasyon gelişimi, 0,5 s/ç oranında 2., 7. ve 28. günlerde hidrate edilmiş PÇ ve UKKÇ çimento

pastalarının faz gelişmelerini incelemek için yapılmıştır (Şekil 3).



Şekil 2. PÇ ve UK'nin XRD analizi (XRD patterns of OPC and FA)

1: C₃S-Alit (3CaOSiO₃), 2: C₂S-Belit (2CaOSiO₃), 3: C₃A-Trikalsiyum alüminat (3CaO. Al₂O₃), 4: Brownmillerit (Ca₂(Al,Fe³⁺)₂O₅), 5: Kuvars (SiO₂), 6: Hematite (Fe₂O₃), 7: Mullit (3Al₂O₃.2SiO₂), 8: Albit (NaAlSi₃O₈), 9: Magnesiferit (MgFe₂O₄), 10: Sanidin (KAlSi₃O₈)

Hidrate olmuş pastalar, hidratasyon ürünleri olan portlandit (CH), kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ve etrenjit (CASH) ile birlikte hidrate olmamış klinker mineralleri (C₃S ve C₂S) içermektedir. UKKÇ pastası, PÇ'ye göre tüm hidratasyon günlerinde farklı oranlarda CH oluşturmuştur (Şekil 3). Ayrıca tüm yaşlarda UKKÇ pastasındaki CH miktarının, PÇ pastasına göre daha az olduğu görülmektedir (Şekil 3). Bu durum pastalardaki hidratasyon gelişiminin

farklı oranlarda gerçekleştiğini göstermektedir.

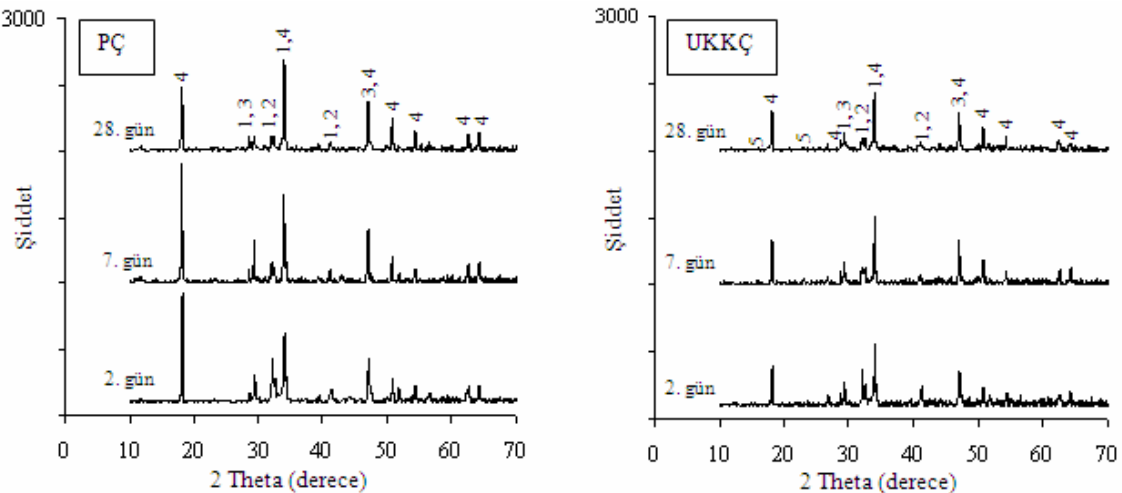
3.4. FT-IR Analizleri (FT-IR Analysis)

FT-IR analizleri tanecikteki molekül gruplarını tanımlamak için kullanılabilir. Bu amaçla yapılan çimento ve puzolanlarla ilgili FT-IR çalışmalarında infrared spektrumu başlıca 4 geniş band bölgesinde değerlendirilmiştir. Bunlar Si-Al, S, C ve OH bağındaki hareketlerine karşı gelen piklerden oluşmaktadır [15-19]. Ayrıca, bu dalga boyundaki titreşim sayıları aralarındaki farklar bölgesel olarak değerlendirilebilir. Yapılan analizlerle elde edilen FT-IR sonuçlarından moleküllerin yüzey yapıları belirlenmiş ve Şekil 4'de şematik olarak gösterilmiştir.

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 4).

Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağları 449 ve 517 cm⁻¹ titreşim pikleri vermektedir. Kafes yapılarındaki Si-O bağları 897 cm⁻¹ dalga sayısında titreşim piki şeklindedir. PÇ'de alçıyı gösteren Kükürt-Oksijen bağları (S-O) 656, 1140 ve 1615 cm⁻¹ de görülmektedir. CO₃⁻² ise 1418 cm⁻¹ de görülmektedir. Yapısındaki su iyonları ve moleküllerine ait titreşim pikleri 3399 ve 3615 cm⁻¹ dalga sayılarında bulunmaktadır [19-21].

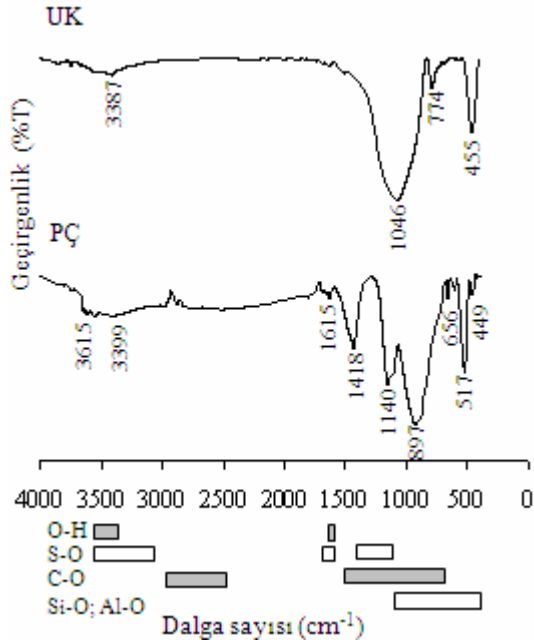
UK'nin FT-IR spektroskopisi sonucunda çok az miktarda absorbe su ile alümina silikatların varlığına rastlanmıştır. 1046 cm⁻¹ dalga sayısındaki absorpsiyon bölgesinde görülen O-Si-O ve O-Al-O bağları asimmetrik titreşimler şeklindedir. Pik eğrisinin altındaki en geniş alan, bu bölgededir. 774 cm⁻¹ dalga



Şekil 3. PÇ ve UKKÇ pastalarının 2., 7. ve 28. hidratasyon günlerindeki XRD analizi (XRD patterns of OPC and FAC pastes at 2, 7. and 28. days of hydration)

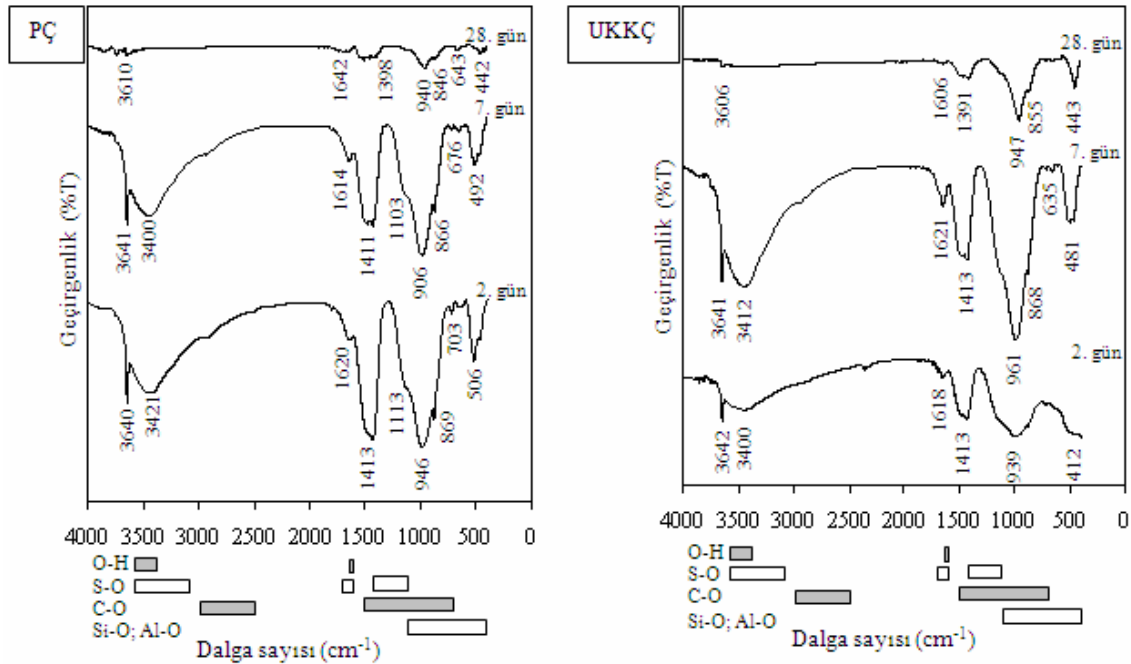
1: C₃S-Alite (3CaOSiO₃), 2: C₂S-belit (2CaOSiO₃), 3: Kalsit (CaCO₃), 4: CH-Portlandit (Ca(OH)₂), 5: Etrenjit (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂26H₂O)

sayısındaki pik ise kuvars'ın varlığını göstermektedir. Genel olarak mullit fazları 1138 cm^{-1} dalga sayılarında görülmesine rağmen burada 1046 cm^{-1} dalga sayısında güçlü bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Hematit fazları ise 455 cm^{-1} dalga sayısında ortaya çıkmıştır. $500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki küçük pikler ise silikat ve alümina silikat fazlarını göstermektedir. Yapıya hidrojen köprüleri ile bağlı su ise 3387 cm^{-1} bölgesinde piklerde tespit edilmiştir (Şekil 4) [13,22].



Şekil 4. PÇ ve UK'nin FT-IR spektrumları (FT-IR spectrums of OPC and FA)

PÇ ve UKKÇ pastalarının hidratasyon gelişimle-



Şekil 5. PÇ ve UKKÇ pastalarının 2., 7. ve 28. hidratasyon günlerindeki FT-IR spektrumları (FT-IR spectrums of OPC and FAC pastes at 2, 7 and 28 days of hydration)

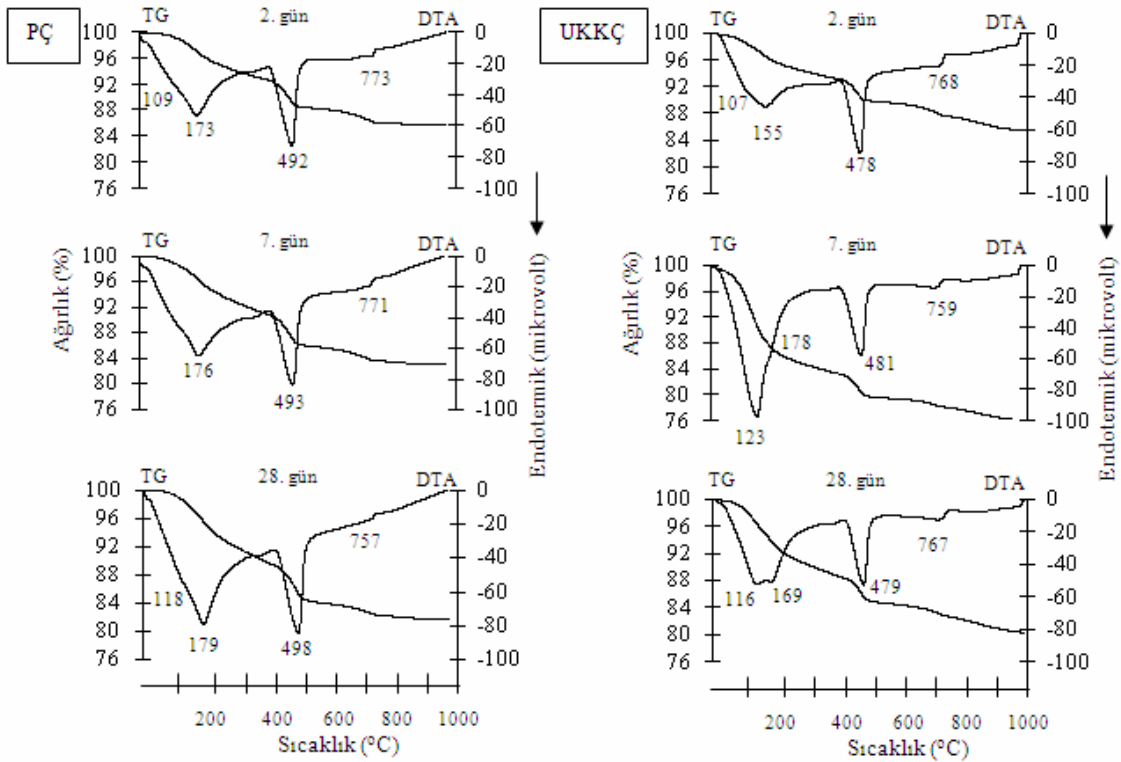
rindeki kafes ve moleküler yapılarına ait FT-IR grafikleri Şekil 5'de verilmiştir.

FT-IR ile hidratasyon gelişiminin incelenmesinde piklerin değeri ve şiddetleri göz önünde tutulmuştur. Bütün FT-IR grafikleri incelendiğinde $3606\text{-}3642\text{ cm}^{-1}$ bölgesi, C-S-H'nin kalsiyum hidroksit bağlarını, bağlanmış ve absorbe edilmiş suyun varlığını göstermektedir. Yapıya tutunmamış su $3400\text{-}3421$ ve $1606\text{-}1642\text{ cm}^{-1}$, karbonat fazları $1391\text{-}1413$, $846\text{-}868$ ve $635\text{-}703\text{ cm}^{-1}$, sülfat fazları $1110\text{-}1113\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde görülmektedir. Bunun yanı sıra hidrate olmamış kalsiyum silikatlar (CS), $412\text{-}443$ ve $481\text{-}506\text{ cm}^{-1}$ ve hidrate olmuş CS'ler, $906\text{-}961\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde görülmektedir (Şekil 5) [26].

$2800\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki geniş absorpsiyon bandı CaCO_3 'ün varlığını göstermektedir ve hidratasyon süresi arttıkça bu band zayıflamaktadır. $800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki ana pikin sağında ve solundaki iki küçük pik C_2S 'in varlığını göstermektedir [23]. Bu iki küçük pikin hidratasyon süresi ilerledikçe azalması çimento pastasının sertleştiğini göstermektedir. Ayrıca her iki çimentoda da $1391\text{-}1413\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pikler izlendiğinde UKKÇ pastasındaki CH piklerinin PÇ'ye göre tüm yaşlarda azaldığı ve bu durumun da XRD sonuçları ile uyum sağladığı gözlenmiştir.

3.5. Termal Analizler (Thermal Analysis)

PÇ ve UKKÇ'nin hidratasyon günlerine göre, diferansiyel termal (DTA) ve termal gravimetri (TG) analizleri Şekil 6'da, hidratasyona tabi tutulmuş olan çimento pastalarının farklı sıcaklık aralıklarında TG analizleriyle belirlenen kütle kayıpları ise Tablo 3'de



Şekil 6. PÇ ve UKKÇ pastalarının 2, 7 ve 28. hidratasyon günlerindeki DTA-TG analizleri (DTA-TG analysis pattern of OPC and FAC pastes at 2, 7 and 28 days of hydration)

Tablo 3. TG analizlerinin sonuçları (Results of TG analysis)

Çimento	25-200°C, 200-450°C, 450-650°C, 650-950°C, 450-950°C,					Toplam
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
PÇ (2 gün)	3,8	4,3	4,0	2,1	6,1	14,1
UKKÇ (2 gün)	4,4	3,4	3,0	3,4	6,4	14,2
PÇ (7 gün)	4,6	5,5	4,7	2,2	6,9	17,0
UKKÇ (7 gün)	13,5	4,2	3,1	2,8	5,9	23,7
PÇ (28 gün)	5,4	6,0	5,1	1,8	6,9	18,3
UKKÇ (28 gün)	7,6	4,9	3,4	3,4	6,8	19,4

verilmiştir.

Hidratasyona tabi tutulmuş çimento pastalarının yaklaşık 100 °C'de kapiler boşluklardaki suyun dehidratasyonu ve 100-200 °C'lerdeki endotermik etkiler, C-S-H jellerinin farklı aşamalarda dehidratasyonu olarak gelişmiştir. 478 ve 498 °C sıcaklık aralığında ise Ca(OH)₂ (CH)'nin dehidratasyonu olarak gelişmiştir. CaCO₃'ün dekarbonasyonu ise 757 ve 773 °C aralığında gelişmiştir (Şekil 6) [24-26].

TG analiz sonuçlarından elde edilen bu kütle kayıpları, hidratasyon günlerindeki farklılığa ve UK katkısına göre oluşmuştur. Hidratasyonun 2. gününde toplam kütle kaybı her iki çimentoda da yaklaşık aynı iken, 7. ve 28. günlerde UKKÇ pastasında daha fazla olmuştur (Tablo 3).

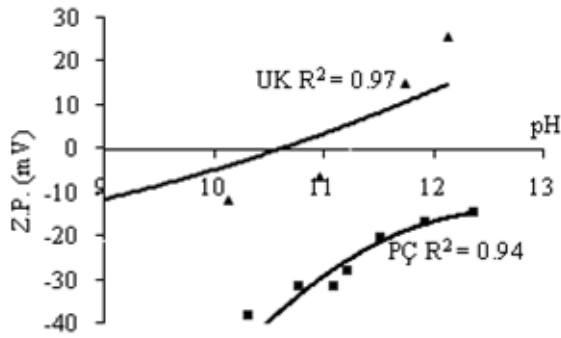
25-200 °C sıcaklık aralığında özellikle tüm yaşlarda UKKÇ pastalarında daha fazla yapısal ve kristal su ile

C-S-H fazlarının dehidratasyonu şeklinde görülürken, 450-650 °C sıcaklık aralığındaki CH'nin daha az dehidratasyona uğradığı izlenmiştir (Tablo 3). Bu da termal analizlerden elde edilen sonuçların, XRD ve FT-IR analizlerinden elde edilen bulgularla uyumlu olarak geliştiğini göstermiştir.

3.6. Zeta Potansiyel (Zeta Potential)

Yapılan çalışmalar sonucunda çimento harçlarının dayanımlarında, taneciklerin koagülasyon veya flokülasyon özellikleri için zeta-potansiyelin ±25 mV aralığında olması gerektiği belirtilmiştir [27, 28]. Bu durum dikkate alındığında çimento harcına katkı malzemesi olarak kullanılacak puzolanların çimento ile birlikte zeta potansiyelinin belirlenmesi, taneciklerin uyumluluğu açısından önemlidir. PÇ ve UK taneciklerinin uyumunu belirlemek için zeta potansiyel ölçümleri Şekil 7'de verilmiştir.

Zeta potansiyel mineral içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Buna göre, çimentonun yüzey yükü genellikle negatif [27, 29-30], ancak yapısına göre pozitif [24, 30-31] de olabilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre PÇ'nin bütün pH değerlerinde negatif yüklü olduğu görülmektedir (Şekil 7). 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 4). Bu nedenle Ca^{2+} , H^+ , SO_4^{2-} ve OH^- PÇ için potansiyel belirleyen iyonlardır.



Şekil 7. PÇ ve UK'nin zeta potansiyelleri (Zeta potentials of OPC and FA)

UK, zeta potansiyelleri incelendiğinde pH 11 civarında sıfır yük noktasına sahiptir (Şekil 7). Bu noktanın altında negatif, üstünde ise pozitif yüzey yükü oluşmaktadır. UK'nin Si-O-H bağları ve bunların $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ bölgelerindeki yansımaları zeta potansiyel değerlerinin negatifliğe neden olurken, Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Fe^{2+} iyonları zeta potansiyelini pozitif yapmaktadır. UK'nin yüzey yükünün işaret değiştirmesi sonucunda PÇ ile hidratasyon ortamında koagüle olacağını açıklamaktadır.

3.7. Mikro Yapı Analizleri (Microstructure Analysis)

PÇ ve UKKÇ pastalarının 28. hidratasyon günündeki mikro yapıları (SEM) Şekil 8'de verilmiştir.

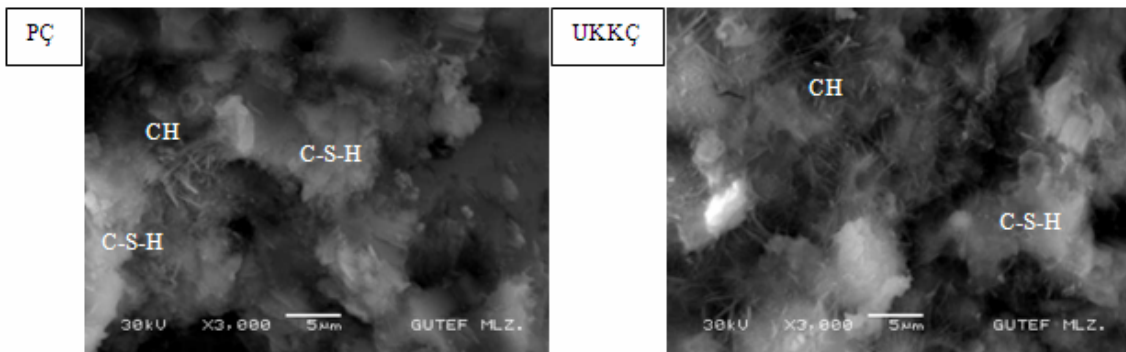
SEM görüntüleri incelendiğinde; PÇ pastasında C-S-H ve CS'lerin üstünde tabakalanmış veya iğnemsî şekilde kristallenmiş CH bulunmaktadır. UKKÇ pastasında ise C-S-H'ların üstünde iğnemsî CH'ların varlığı dikkat çekmektedir (Şekil 8). Her iki çimento pastasında da hidrate taneciklerinin üzerinde C-S-H tabakaları oluşsa da, boşluklar hidratasyon ürünleriyle tam olarak doldurulamamıştır.

3.8. Basınç Dayanımı, Su İhtiyacı ve Priz Süresi Deneyleri (Tests on Compressive Strength, Water Demand And Setting Time)

TS-EN 196-1'e göre yapılan basınç dayanımı deneylerinin sonuçları ve çimento pasta örneklerinin TS EN 196-3'e göre su ihtiyacı ve priz süreleri Tablo 4'de verilmiştir.

PÇ'ye göre su ihtiyacı ve priz süreleri UKKÇ'de artmıştır (Tablo 4). Su ihtiyacının Blaine değerine bağlı olarak arttığı düşünülmektedir. Priz sürelerinin ise, PÇ tanecikleri pH 11-12 arasında UK taneciklerini kuvvetle çekmesine rağmen (Şekil 7) UK'nin yapısında bulunan mullit'in (Şekil 2) reaksiyona girmemesi sonucunda uzadığı düşünülmektedir.

UK elektrokinetik potansiyeline göre PÇ ile uyumlu olmasına rağmen, UKKÇ'nin PÇ'ye göre dayanımlarındaki bu farklılığın nedeni tane boyutu ve Blaine değerlerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca UKKÇ'de puzolanın ortama girmesi ile C_3S ve C_3A azalmış ve daha az CH açığa çıkmış dolayısı ile erken dayanım azalmıştır. Bu durum XRD, FT-IR ve DTA/TG analizleri ile



Şekil 8. PÇ ve UKKÇ pastalarının 28. hidratasyon günündeki SEM resmi (SEM image of OPC and FAC pastes at 28 days of hydration)

Tablo 4. Basınç dayanımı, su ihtiyacı ve priz süresi (Compressive strength, water demand and setting time)

Harç numuneleri	Ortalama basınç gerilmeleri (MPa)			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
UKKÇ	21,0	31,4	42,4	31,50	230	320

anlaşılmaktadır. Ancak puzolanik özelliğe sahip olan UK kalan CH'yı zamanla bağlayarak yeni (puzolanik) C-S-H jeline dönüştürecek ve boşlukları tıkayacaktır. Dolayısıyla zamana bağlı olarak dayanım ve dayanıklılık da artacaktır [32]. Elde edilen basınç dayanımlarından, UKKÇ harcının 2'inci hidratasyon günündeki dayanımının PÇ harcının %75'ine, 7. günde % 81'ine ve 8. günde ise %82'sine ulaştığı hesaplanmıştır. Bu da dayanımın ileriki yaşlarda artacağına doğrulamaktadır.

SONUÇLAR (CONCLUSION)

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

- UK'nin kimyasal analiz sonucunda V sınıfı olduğu tespit edilmiştir.
- UK amorf yapıya sahip olmasına rağmen, az da olsa kristal yapıda kuvars, sanidin, albit ve hematiti içermektedir. PÇ ise kristal yapıya sahiptir.
- Tane boyut analizine göre UK'nin iri, PÇ'nin ise ince tane boyut yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Buna rağmen UK'nin özgül yüzey alanının yüksek olması onun gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca UK'nin özgül ağırlığının daha düşük olması, UKKÇ'nin da özgül ağırlığının azalmasına neden olmuştur.
- UK 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.
- UK katkısı ile su ihtiyacı ve priz süresi artmıştır.
- Referans ve katkılı çimentoların SEM görüntülerinden, iğnemi CH'ların bütün tanecikler üzerinde geliştiği, alt tarafta ise katmanlaşmış C-S-H'ların oluştuğu izlenmiştir.
- Tanelerin bir araya gelmesinde yüzey yükleri, incelikleri ve puzolanik özellikleri önem taşımaktadır.
- Hidratasyon esnasındaki fazların gelişimini izlemek için yapılan XRD, DTA/TG ve FT-IR analizleri ile UK katkısıyla açığa çıkan CH miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumda PÇ harcına nazaran UKKÇ harcında erken dayanım düşmüştür. Ancak ileriki yaşlarda puzolanik özelliğe sahip olan UK, kalan CH'yı zamanla bağlayarak yeni (puzolanik) C-S-H jeline dönüştürecek, gözenekleri tıkayacak ve hidratasyon ısını düşürecek. Dolayısıyla zamana bağlı olarak sülfat direncinin sağlanacağı, dayanım ve dayanıklılığın da artacağı düşünülmektedir.

Sonuç olarak taneler arası etkileşimin ve malzemelerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi, meydana gelen reaksiyonların anlaşılmasına katkı sağlayacaktır. Bu nedenle araştırmalarda, standart çimento deneyleri yanında DTA-TG, FT-IR, XRD, SEM ve zeta potansiyel gibi meydana gelen yapısal

değişikliklerin izlenebildiği modern teknikleri kullanmanın yararlı olacağı düşünülmektedir.

SEMBOLLER (SYMBOLS)

CH	Kalsiyum hidroksit (portlandit)
C-S-H	Kalsiyum silikat hidrat
DTA	Diferansiyel termal analiz
FT-IR	Fourier transformlu kızılötesi spektroskopisi
PÇ	Portland çimentosu (PÇ 42,5 R)
SEM	Taramalı elektron mikroskop
TG	Termal gravimetri analizi
UK	Uçucu kül
UKKÇ	Uçucu kül katkılı çimento
XRF	X-Işınlari spektrometresi
XRD	X-Işınlari difraksiyonu
Z.P.	Zeta potansiyel

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

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.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Aruntaş, H.Y., "Uçucu küllerin inşaat sektöründe kullanım potansiyeli", **Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, 21 (1): 193-203, 2006.
2. Yalçın H., Gürü M., **Çimento ve Beton**, Palme Yayıncılık, Ankara, 2006.
3. Erdoğan, T.Y., **Beton**, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim AŞ., Ankara, 2003.
4. Ernst, W., Nathan M., Lynn P., "Potentials for energy efficiency improvement in the US cement industry", **Energy**, 25 (12): 1189-1214, 2000.
5. Shiqun, L., Della, M.R., "Investigation of relations between porosity, pore structure, and C1- diffusion of fly ash and blended cement pastes", **Cement and Concrete Research**, 16 (5): 749-759, 1986.
6. Canpolat, F., Yılmaz, K., "Doğal zeolit ve uçucu kül katkılı ve katkısız harçların sülfat dayanıklılığı", **Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, 2: 1-15 2002.
7. Saraswathy, V., Muralidharan, S., Thangavel, K., Srinivasan, S., "Influence of activated fly ash on corrosion-resistance and strength of concrete", **Cement and Concrete Composites**, 25 (7): 673-680, 2003.
8. Fu, X., Wang, Y., Huang, S., Hou X., Hou, W., "The influences of siliceous waste on blended cement properties", **Cement and Concrete Research**, 33 (6): 851-856, 2003.
9. Fu, X., Wang, Z., Tao, W., Yang, C., Hou, W., Dong, Y., Wu, X., "Studies on blended cement

- with a large amount of fly ash”, **Cement and Concrete Research**, 32 (7): 1153-1159, 2002.
10. Chindapasirt, P., Homwuttiwong, S., Sirivivatnanon, V., “Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar”, **Cement and Concrete Research**, 34 (7): 1087-1092, 2004.
 11. Çelik M.H., Aruntaş, H.Y., Baran Y., “Seyitömer ve çayırhan uçucu küllerinin Portland çimentosu- uçucu kül pastasının priz başlama ve sonu sürelerine etkisi”, **Politeknik Dergisi**, , 6 (1): 397-409, 2003.
 12. Dorum A., Tekin İ., “Uçucu kül ikameli çimento harcının basınç dayanımı ve priz zamanına distile su etkisinin araştırılması”, **Politeknik Dergisi**, 7 (3): 243-250, 2004.
 13. Drazan, J., Zelic, J., “The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions”, **Ceramics– Silikaty**, 50 (2): 98-105, 2006.
 14. Roy, D.M., Arjunan, P., Silsbee, M.R., “Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete”, **Cement and Concrete Research**, 31: 1809–1813, 2001.
 15. 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.
 16. 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.
 17. 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.
 18. Puertas, F., Fernandez-Jimenez, A., “Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes”, **Cement & Concrete Composites**, 25: 287–292, 2003.
 19. 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.
 20. 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.
 21. 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.
 22. Yu-Fen, Y., Guo-Sheng, G., Zhen-Fang, C., Qing-Ru, C., “Surface modification of purified fly ash and application in polymer”, **Journal Of Hazardous Materials**, 133 (1-3): 276-282, 2006.
 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. 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.
 25. Prince, W., Espagnea, M., Aitein, P.-C., “Etrejnit formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility”, **Cement and Concrete Research**, 33: 635–641, 2003.
 26. 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.
 27. 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.
 28. Termkhajornkit, P., Nawa, T., “The fluidity of fly ash–cement paste containing naphthalene sulfonate superplasticizer”, **Cement and Concrete Research**, 34 (6): 1017-1024, 2004.
 29. 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.
 30. 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.
 31. 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.
 32. Yeğınobalı, A., “Çimentoda yeni standartlar ve mineral katkıları”, **Türkiye Mühendislik Haberleri**, 426 (4): 56-61, 2003.

