



ISSN:1306-3111

e-Journal of New World Sciences Academy
2010, Volume: 5, Number: 2, Article Number: 1A0096

ENGINEERING SCIENCES

Received: December 2009

Accepted: March 2010

Series : 1A

ISSN : 1308-7231

© 2010 www.newwsa.com

Atila Dorum

Bülent Yılmaz

Yılmaz Koçak

Ali Uçar

Gazi University

adorum@gazi.edu.tr

Ankara-Turkey

PUZOLAN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN ÇİMENTO HARÇLARININ FİZİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

ÖZET

Bu çalışmada, puzolan olarak kullanılan yüksek fırın cürufu, uçucu kül ve tras'ın yüzey özelliklerinin Portland çimento'sunun fiziksel ve mekaniksel özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla malzemelere fiziksel, kimyasal, XRD, FT-IR, zeta (elektrokinetik) potansiyel ve standart çimento deneyleri yapılmıştır. Molekül yapısının özellikleri, kristal ve amorf karakterli olmasının yanı sıra, içeriğindeki kimyasal elementlerin varlığına bağlı olarak değişmektedir. Bu da elektrokinetik özellikleri etkilemektedir. Portland çimentosu ve puzolanlar, bünyelerindeki pozitif ve negatif değerlikli atom ve atom grupları nedeniyle farklı zeta potansiyel değerleri almıştır. Dolayısıyla pozitif yüklü parçacıklar, negatif yüklü parçacıklarla etkileşerek önce zayıf, sonra kuvvetli bağlarla bağlanmıştır. Ayrıca puzolanların Portland çimentosu ile zeta potansiyel olarak uyumlu oldukları, fakat incelik farklılıklarından dolayı farklı basınç dayanımlarına sahip oldukları tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çimento, Puzolan, Yüzey Özellikleri, Mineraloji, Zeta Potansiyel

THE EFFECT OF POZZOLAN SURFACE PROPERTIES ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CEMENT MORTARS

ABSTRACT

This study aims to determine mutual influence on blast furnace slag, fly ash and cement with added trass with Portland cement. In this study, the effect of surface properties of blast furnace slag, fly ash and trass used as pozzolan to physical and mechanical properties of Portland cement. For this purpose, physical, chemical, XRD, FT-IR, zeta (electrokinetic) potential and standard cement tests were applied to materials. Properties of molecular structure, in addition to its crystal and amorphous character, change based on the existence of its chemical elements. In turn this effects the electrokinetic properties. Portland cement and pozzolans have different zeta potentials because they contain positive and negative atom and group of atoms. Therefore, the interaction of positive charge particles with the negative charge particles results in initially weak but later strong connections. Also it is shown that although the pozzolans are in agreement with Portland cement as zeta potential, their compressive strength differs due to differences in their fineness.

Keywords: Cement, Pozzolan, Surface Properties, Mineralogy, Zeta Potential

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Çimento ve puzolanlar inşaat endüstrisinde yaygın bir biçimde kullanılan temel yapı malzemeleridir. Çimento ve beton teknolojisinde kullanılan puzolanik malzemeler, hem ekonomik hem de çevre dengesi için vazgeçilmez bir unsur olarak yerini almaktadır. Ayrıca puzolanik malzemeler dayanım ve dayanıklılık [3 ve 4], hafiflik [5], permabilite azaltması [6], alkali agrega gelişiminin kontrolü [7], kimyasal direnç sağlaması [8] ve betonun rötresini azaltması [9] gibi birçok avantaj sağlamaktadır.

Üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı puzolanik malzemelerin çimento ile uyumlarının tanımlanabilmesi açısından en önemli faktörlerden biri, malzemelerin yüzey yüklerinin bilinmesidir. Puzolanların büyük bir bölümünü oluşturan mineraller, polar sulu ortam ile temasa geçtiklerinde yüzeylerinde yükler oluşmaktadır. Bu yükler mineral yüzeylerindeki iyon dağılımını etkilemektedir. Aynı yüklü iyonlar itilirken, farklı yüklü iyonlar yüzeye doğru çekilmektedir. Böylece biri mineral yüzeyinde diğeri de sulu fazda olmak üzere iki tabaka şeklinde elektriksel çift tabaka oluşmaktadır. Bu tabakada bulunan iyonlar, mineral ile birlikte hareket etmekte ve aynı zamanda hidrate olmaktadır. Bu tabakada ölçülen potansiyele zeta potansiyel denilmektedir. Zeta potansiyel her ne kadar yüzey potansiyeline eşit olmasa da, yüzey potansiyeli hakkında çok önemli değerler vermekte ve çimento biliminde kullanılmaktadır [10, 11, 12, 13, 14, 15 ve 16]. Bunun yanı sıra minerallerin yüzey yükleri onların koagülasyon, dispersiyon, flokülasyon gibi olayların da açıklanmasında yardımcı olmaktadır [14].

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Yıllardır çimento sektöründe kullanılan puzolanlarla çimento arasında oluşan yüzey ve ara yüzey etkileşimleriyle ilgili çalışmalar oldukça sınırlı kalmıştır. Hâlbuki bulunduğu yere göre farklılık gösteren puzolanların sadece fiziksel ve kimyasal bakımdan değil, fiziko kimyasal bakımdan da çok iyi araştırılması gerekmektedir. Çünkü puzolanların çimento ile uyumunu belirleyen özelliklerin başında yüzey özellikleri gelmektedir.

Bu amaçla yapılan çalışmada, Türkiye’de yaygın olarak bulunan endüstriyel atıklar (uçucu kül, yüksek fırın cürufu) ve doğal puzolanın (Tras) zeta potansiyel tekniği ile tane davranışlarının belirlenmesi, çimento tanecikleri ile etkileşim mekanizmasının aydınlatılması amaçlanmaktadır. Bu amaçla çalışmada kullanılan Portland çimentosu (PÇ) ve puzolanlar, yapısal (XRF, XRD ve FT-IR) analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca PÇ ve puzolan ikameli çimento hamuru ve harçlarının özellikleri, standart çimento deneyleri ile belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

3.1. Materyal (MATERIAL)

Çalışmada, Bursa Çimento Fabrikası tarafından üretilen CEM I 42,5 R (PÇ) kullanılmıştır.

Puzolan olarak ise; Kütahya Çimento Aş.’den temin edilen (Seyitömer Termik Santrali) uçucu kül (UK); Zonguldak, Ereğli Demir Çelik İşletmesinden temin edilen yüksek fırın cürufu (YFC) ve Bursa Çimento Fabrikasından temin edilen tras (Gemlik-Yenişehir) kullanılmıştır.

Harç numunelerinin hazırlanmasında TS EN 196-1’e [17] uygun SET Trakya Çimento Sanayi tarafından üretilen CEN standart kumu ve Bursa ili Kestel ilçesi şehir şebeke suyu kullanılmıştır.

3.2. Metot (METHOD)

Puzolanlardan, YFC ve tras bilyeli değirmende 60 dakika süre ile öğütülmüştür. UK yeterince ince boyutlu olduğu için öğütme işlemine tabi tutulmamıştır.

İkameli çimentolar; PÇ'nin ağırlıkça %20 oranlarında azaltılarak yerine aynı oranlarda YFC, UK ve tras kullanılarak üretilmiştir. Üretilen çimentolar sırası ile Cürüflu Çimento (CÇ), Uçucu Küllü Çimento (UKÇ) ve Traslı Çimento (TÇ) olarak sembolize edilmişlerdir.

Deneylerde kullanılan tüm örneklerin fiziksel, kimyasal, mineralojik, moleküler ve zeta potansiyel analizleri yapılmıştır.

PÇ, ikameli çimento ve puzolanların kimyasal analizleri ARL marka 8680 S model X-Ray spektrometresi (XRF) ile yapılmıştır. PÇ ve puzolanların tane boyut 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. Mineral özellikleri Rikagu marka miniflex model XRD cihazı ile Cu K α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak belirlenmiştir. PÇ ve puzolan örneklerinin kafes ve molekül 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 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı ve 1 cm⁻¹ aralığında ölçülmüştür.

Zeta potansiyel, elektroforez yöntemine göre çalışan Zeta-Meter System 3.0 + marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. Bütün malzemelerden 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 mikro işlemcisi tarafından hesaplanarak zeta potansiyel değerlerine dönüştürülmüş ve ortalama zeta potansiyel değerleri belirlenmiştir.

Çimento hamur ve harç karışımlarının hazırlanması TS EN 196-1'e göre yapılmıştır. Çimento hamur örneklerinin TS EN 196-3'e [18] göre normal kıvam suyu, normal kıvam suyu ve priz süresi belirlenmiştir. Çalışmalar ve deneyler 20±2 °C sıcaklıkta ve bağıl nemi %65 olan bir laboratuvar ortamında yapılmıştır. PÇ ve ikameli çimentolardan 40x40x160 mm boyutlarında hazırlanan ve ikiye ayrılan toplam 36 adet harç numunesinin 2, 7 ve 28 gün sonlarındaki basınç dayanımları, TS-EN 196-1'e göre Atom-Teknik marka cihaz kullanılarak belirlenmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

(EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSIONS)

4.1. Kimyasal Analizler (Chemical Analysis)

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

PÇ'nin yüksek oranda CaO içerirken, düşük oranda Al₂O₃, Fe₂O₃ ve SO₃ bileşiklerinden oluştuğu görülmektedir (Tablo 1).

Trasın ana bileşeni SiO₂'dir ve ağırlıkça S/A oranı 4,19 olup CaO miktarı düşüktür. Bunun yanında sodyum oksidin (Na₂O) potasyum oksitten (K₂O) daha yüksek miktarda olması Na⁺ iyonlarınca zengin olduğunu göstermektedir (Tablo 1).

UK'nın S+A+F miktarı %84 olup ASTM C 618'e [19] göre %70 üzerinde ve CaO'nun %10'dan az olması nedeniyle F sınıfı (düşük kireçli) UK sınıfına girmektedir. Ayrıca reaktif kireç miktarının %10'ın altında olması (% 2,51) nedeniyle TS EN 197-1'de [20] verilen V sınıfı (silissi UK) kapsamına girmektedir. V sınıfı UK, reaktif silis

miktarının %25'in üzerinde (39,28) olması nedeniyle koşulların tamamına uymaktadır. UK'nın ana bileşeni SiO_2 'dir. UK'daki potasyum oksit'in (K_2O) sodyum oksit'den (Na_2O) daha yüksek miktarda olması K^+ iyonlarınca zengin olduğunu göstermektedir (Tablo 1).

YFC'nin ana bileşeni SiO_2 'dir ve ağırlıkça S/A oranı 2,54'dür. Ancak YFC'nin, kimyasal analizi sonucunda $(\text{C}+\text{M})/\text{S}=0,89$ olduğundan $((\text{C}+\text{M})/\text{S}>1)$ puzolanik özelliğinin yeterince olumlu olmadığı tespit edilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Kullanılan malzemelerin kimyasal özellikleri
(table 1. Chemical specifications of used materials)

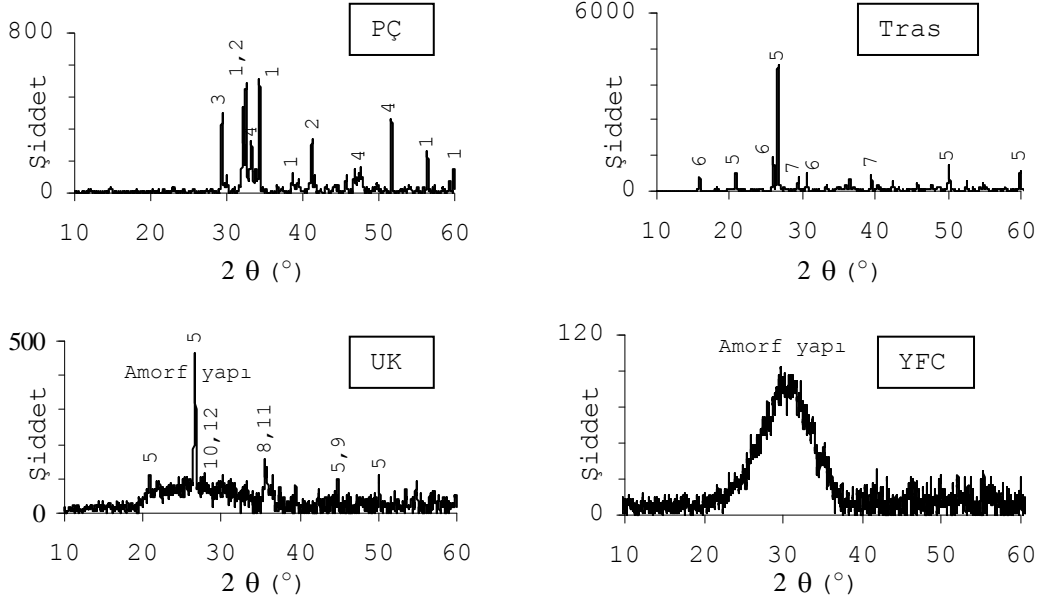
Malzeme	PÇ	Tras	UK	YFC
SiO_2 (S)	18,82	65,25	56,12	41,49
Al_2O_3 (A)	5,97	15,58	19,36	16,34
Fe_2O_3 (F)	3,63	0,83	8,97	0,61
CaO (C)	64,18	3,98	5,21	29,26
MgO (M)	0,84	0,38	4,71	7,68
SO_3	2,60	0,14	0,59	1,90
Na_2O	0,28	4,49	0,20	0,80
K_2O	0,49	1,94	1,83	1,10
Cl^-	0,012	0,0002	0,005	0,01
Kızdırma kaybı	2,90	-	-	-
Reaktif SiO_2	-	-	2,51	-
Reaktif CaO	-	-	39,28	-
S+A+F	-	81,66	84,45	-
C+ M/ S	-	-	-	0,89
Ana bileşenler				
C_3S	65,53	-	-	-
C_2S	4,69	-	-	-
C_3A	9,68	-	-	-
C_4AF	11,05	-	-	-
Serbest CaO	1,23	-	-	-

4.2. XRD analizleri (XRD Analysis)

Çalışmada kullanılan malzemelerin mineral yapılarını belirlemek için XRD analizleri yapılmış ve sonuçları Şekil 1'de verilmiştir.

XRD paternlerine göre; PÇ'nin ana bileşenlerini trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, trikalsiyum aluminat ve brownmillerit oluşturmaktadır. Trasda ana mineral kuvars olmakla birlikte bir zeolit minerali olan Analsim ($\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) içermektedir ve serbest halde kalsit bulunmaktadır. UK'nın mineralojik bileşimine ait XRD'ye göre camsı ve kristal fazların oluştuğu görülmektedir. UK'da alüminyum silikatlar mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluştururken, yapıdaki SiO_2 ayrıca kuvars formunda bulunmaktadır. Demir ise hematit (Fe_2O_3) minerali olarak bulunmaktadır. Yapıdaki K^+ elementi feldspat minerali olan sanidinden gelmektedir. Aynı zamanda UK'da camsı fazın 2θ 'nin $20-35^\circ$ arasında maksimum duruma geldiği görülmüştür. Dolayısıyla camsı fazın kuvars kristalinin maksimum pikine yakın olması nedeniyle silis'si bir karakter taşıdığı anlaşılmaktadır. YFC'nin $22-38^\circ$ bölgesinde, SiO_2 , CaO ve Al_2O_3 den oluşan yoğun amorf yapı gözlenmektedir (Şekil 1) [21, 22 ve 23].

XRD sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde YFC ve UK amorf (düzensiz), PÇ ve tras ise kristal (düzenli) bir mineralojik yapıya sahiptir.



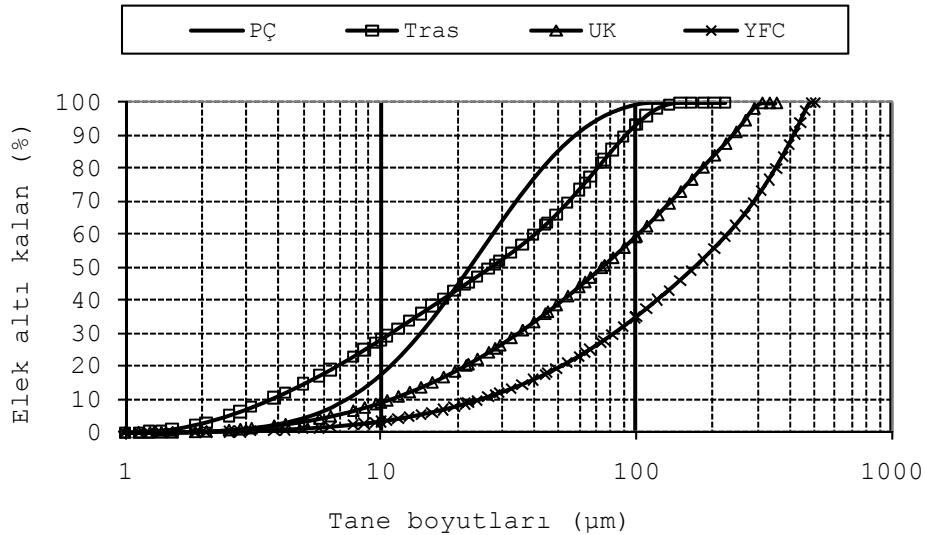
Şekil 1. Malzemelerin XRD paternleri

(Figure 1. X-ray diffraction patterns of materials)

- [1: trikalsiyum silikat (3CaOSiO_3), 2: dikalsiyum silikat (2CaOSiO_3), 3: trikalsiyum aluminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), 4: brownmillerit ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$), 5: kuvars (SiO_2), 6: analsim ($\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 7: Kalsit (CaCO_3), 8: Hematite (Fe_2O_3), 9: mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 10: albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), 11: magnesiferit (MgFe_2O_4), 12: sanidin (KAlSi_3O_8)]

4.3. Fiziksel Analizler (Physical Analysis)

PÇ ve puzolanların tane boyut dağılımları Şekil 2’de, yine aynı malzemelerin ve bunların karışımlarının fiziksel özellikleri ise Tablo 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Malzemelerin tane boyut dağılımları (elek altı)
(Figure 2. Particle size distribution of materials (under sieve))

Tablo 2. Malzemelerin fiziksel özellikleri
(Table 2. Physical specifications of materials)

Malzeme	Özgül yüzey (cm ² /g)	Özgül ağırlık (g/cm ³)	Genleşme (mm)
PÇ	3560	3,15	1
TÇ	3840	3,04	2
UKÇ	3710	2,90	1
CÇ	3090	3,09	2
Tras	4550	2,55	-
UK	4290	2,05	-
YFC	1560	2,88	-

Fiziksel analizlerde tane boyut dağılımı, Blaine değerleri (özgül yüzey alanları) ve özgül ağırlıkları belirlenmiştir. Puzolan örneklerinden olan tras ve YFC aynı sürelerde öğütülmelerine rağmen tane büyüklüğü, özgül yüzey alanı ve özgül ağırlıkları farklı değerler almaktadır. YFC'nin granüler camsı yapısı, UK'ya göre özgül ağırlığının daha büyük olmasına neden olsa da, daha büyük boyutlu tane yapısı Blaine değerini düşürmektedir (Tablo 2).

Tane boyut analiz değerlerine bakıldığında, öğütme yapılan malzemelerden trasın daha ince tane yapısına sahip olduğu görülmektedir (Tablo 2). Bunun nedeni trasın kristal yapısından dolayı daha düşük iş endeksine sahip olması (yaklaşık 11 kWh/t) [24], YFC'nin ise amorf yapısından dolayı daha yüksek iş endeksine sahip olmasıdır (15,7 kWh/t) [25]. UK kendi doğal yapısı nedeniyle ince tanelerden oluştuğu için öğütmeye gerek duyulmamıştır.

PÇ, YFC, UK ve tras %90 elek altı oranlarına göre sırasıyla 60, 400, 220 ve 90 µm tane boyutlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Buna göre en küçük boyutlu malzeme PÇ'dir. Tane boyu dağılımlarına göre, %50 elek altı oranında ise en küçük boyutlu malzeme tras'tır. Daha sonra sırası ile PÇ, UK ve YFC gelmektedir (Şekil 2). Blaine değerlerine göre ise en küçük boyutlu malzemenin yine tras olduğu görülürken ikinci sırayı UK'nın aldığı görülmektedir (Tablo 2). Burada UK'nın Blaine değerinin tane boyut dağılımlarına göre PÇ'den yüksek olması gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak daha küçük taneciklere sahip olan trasın PÇ'ye ikamesi ile oluşan TÇ'ler en küçük tanecikli fiziksel yapıya sahip olarak elde edilmiştir. Bunu, daha sonra UKÇ ve CÇ'ler takip etmektedir (Tablo 2).

Fiziksel olarak gözenekli kürelerden oluşan ve düşük özgül ağırlığa sahip olan UK, PÇ'ye katıldığı zaman elde edilen UKÇ'nin de özgül ağırlığını düşürmektedir (Tablo 2).

PÇ ve ikameli çimentolar incelendiğinde genleşme değerlerinin PÇ ve UKÇ'de 1 mm iken, CÇ ve TÇ'de 2 mm olduğu görülmektedir (Tablo 2). Sonuçlardan hacim genleşmelerinin ortalama 1-2 mm arasında değiştiği ve TS EN 196-3'te belirtilen 10 mm sınır değerinden düşük çıktığı görülmüştür.

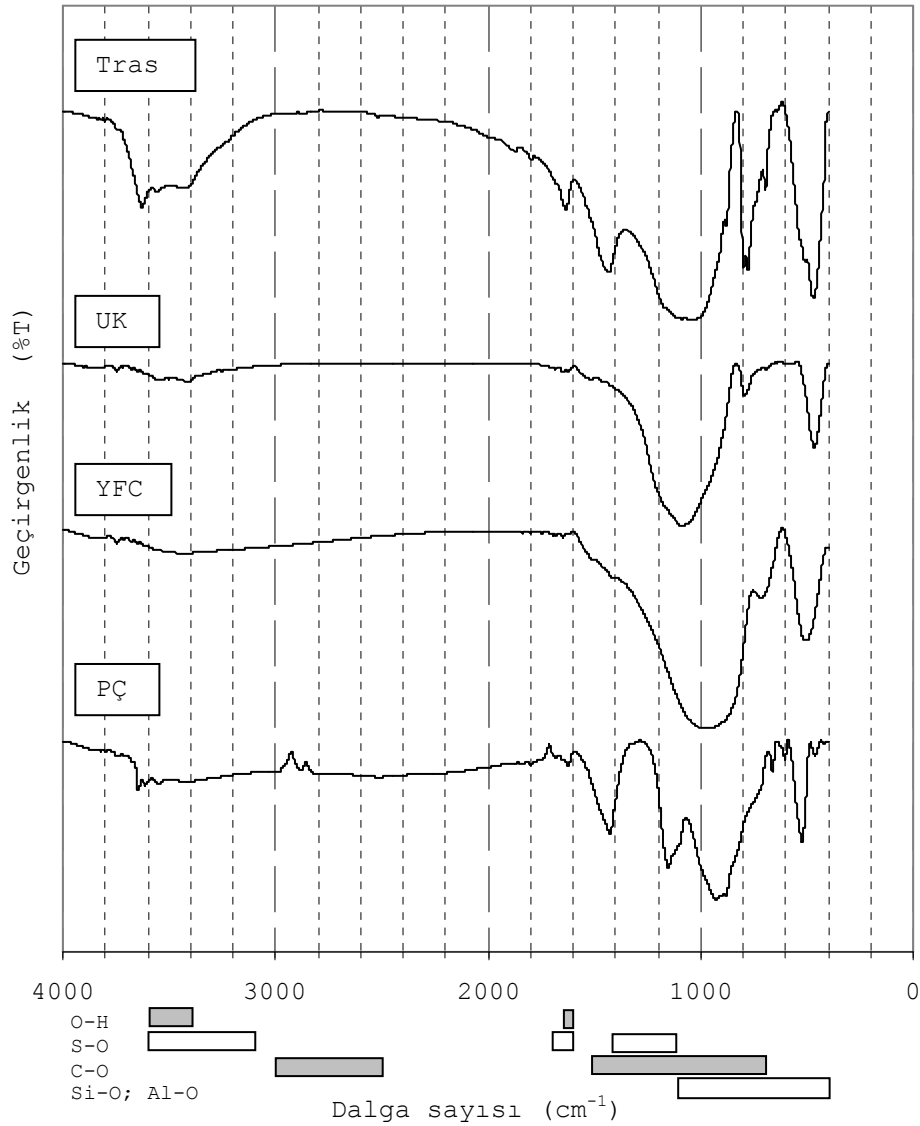
4.4. FT-IR Analizleri (FT-IR Analysis)

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 değerlendirilmiştir. Bunlar Si-Al, S, C ve OH bağındaki hareketlerine karşı gelen piklerden oluşmaktadır [26, 27, 28, 29 ve 30]. Ayrıca, 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.

FT-IR spektroskopisinde katı kafeslerini oluşturan atomların titreşimleri $400-1600\text{ cm}^{-1}$ de, moleküler titreşimler ise $1600-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülmektedir. PÇ'nin FT-IR analizi sonucunda 447, 516, 656, 897, 1143, 1418, 1612, 3377 ve 3616 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim pikleri görülmektedir (Şekil 4). Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağları 447 ve 516 cm^{-1} titreşim pikleri vermektedir. Kafes yapılarındaki Si-O bağları 897 cm^{-1} dalga sayısında titreşim piki şeklindedir. PÇ'nin alçıyı gösteren Kükürt-Oksijen bağları (S-O) 656, 1143 ve 1612 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 (Şekil 3) [30, 31 ve 32].

UK'nın 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 asimetric titreşimler şeklindedir. Pik eğrisinin altındaki en geniş alan, bu bölgededir. 774 cm^{-1} dalga 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. $500-650\text{ cm}^{-1}$ 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 3) [33 ve 34].

Trasın FT-IR analizi sonucunda 459, 690, 772, 1012, 1418, 1624, 3393 ve 3611 cm^{-1} dalga sayılarında titreşimler görülmektedir. Si-O bağları 459 cm^{-1} ve Al-O bağları 690 cm^{-1} dalga sayılarında titreşimler göstermektedir. Si-O-Si bağları 772 cm^{-1} ve Si-O-Al bağları 1012 cm^{-1} dalga sayılarında titreşimler yapmaktadır. 1418 cm^{-1} de ise CO_3^{-2} görülmektedir. Yapısındaki su iyonları ve molekülleri (H-OH) 1624 cm^{-1} ve hidrojen köprüleri ile bağlı su (OH) ise 3393 ve 3611 cm^{-1} dalga sayılarında tespit edilmiştir (Şekil 3) [35].

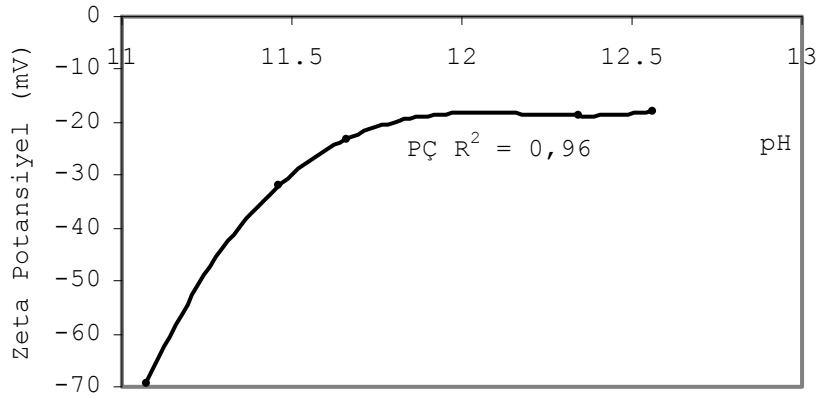


Şekil 3. Malzemelerin FT-IR analizleri
(Figure 3. FT-IR analysis of materials)

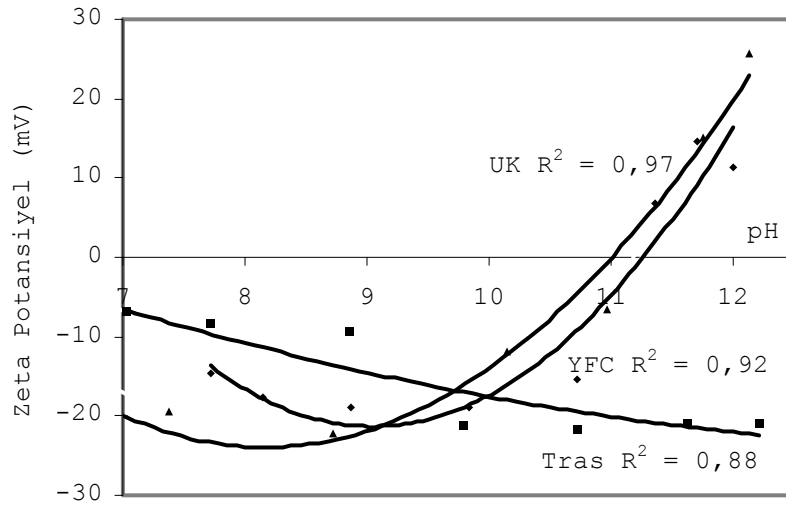
YFC'nin FT-IR spektroskopisi sonucunda kafes yapılarındaki zincir şeklinde Si-O bağları 914 cm^{-1} dalga sayısında titreşim pikleri görülmektedir (Şekil 3). Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağlarına 693 cm^{-1} dalga sayılarında rastlanmıştır. Yapısındaki Si-O-Si bağları ise 490 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir. 3400-3600 cm^{-1} dalga sayılarındaki bölgede su moleküllerinin PÇ'ye nazaran belirgin bir pik vermediği görülmektedir (Şekil 3) [27 ve 30].

4.5. Zeta potansiyel (Zeta Potential)

PÇ ile yapılan zeta potansiyel ölçümleri Şekil 4'de, UK, YFC ve tras ile yapılan zeta potansiyel ölçümleri ise Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 4. PÇ'nin zeta potansiyeli
(Figure 4. Zeta potential of Portland cement)



Şekil 5. Puzolanların zeta potansiyelleri
(Figure 5. Zeta Potentials of pozzolans)

Yapılan araştırmalara göre, çimentonun yüzey yükü genellikle negatif [14, 36 ve 37], ancak yapısına göre pozitif [13, 15 ve 38] de olabilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre PÇ'nin negatif yüklü olduğu görülmektedir (Şekil 4). Aynı zamanda PÇ'nin yapısında bulunan Ca^{2+} iyonları pH artışına bağlı olarak PÇ'yi 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^+ , OH^- ve SO_4^{2-} PÇ için potansiyel belirleyen iyonlardır.

Puzolanik malzemelerin zeta potansiyelleri incelendiğinde UK pH 11, YFC pH 11,2'de sıfır yük noktasına sahiptir (Şekil 5). Bu noktaların altında negatif, üstünde ise pozitif yüzey yükü oluşmaktadır. Ancak tras bütün pH değerlerinde negatif yüzey yüküne sahiptir. Trasın yüzey yükü pH 7'de -7 mV'den, pH 12'de -20 mV'ye mutlak değer olarak artmıştır. YFC, UK ve trasın Si-O-H bağları ve bunların $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ bölgelerindeki yansımaları zeta potansiyel değerlerinin negatifliğini artırırken, YFC'nin Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları, UK'nın Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Fe^{2+} iyonları zeta potansiyeli pozitif yapmaktadır. UK'nın YFC'den daha yüksek pozitif değerler vermesinin nedeni, demir atomlarının kalsiyum atomlarından daha büyük olmasıdır. Trasın pH artışına bağlı olarak negatif yönde artış göstermesi de yüzeydeki CO_3^{2-}

ve OH⁻ iyonlarından (Şekil 3) ve katyonların azlığından kaynaklanmaktadır (Tablo 1). Sonuç olarak puzolanlarda, OH bağlı yüzeylerle birlikte "-" zeta potansiyel, OH gruplarının azalmasıyla ve pozitif yüklü atomların artması ile "+" zeta potansiyel oluşmaktadır.

Tanelerin birbirlerine olan etkileşimleri, DLVO teorisine [39 ve 40] göre yüzey yüklerine ve aralarındaki mesafeye bağlıdır. -25 ile +25 mV arasında yüzey yüklerine sahip taneler, birbirlerine yaklaştıklarında elektriksel çift tabaka kuvveti ve Van der Waals kuvvetleri nedeni ile birbirlerini çekmektedir [15, 34 ve 39]. Bunun tersinde ise dağılmaktadırlar. Fakat ortamda farklı yüzey yüküne sahip taneler girdiğinde yukarıda belirtilen olaylara ilave olarak devreye zıt yük veya aynı yük olayı da girmektedir. Yani elektrostatik olarak zıt yüklü taneler birbirlerini çekerken aynı yüklü taneler birbirlerini itmektedir. Burada da ortam pH'sı 12 civarında PÇ ayrı ayrı aynı ortamda bulunan UK ve YFC'nin birbirlerini çekmesi, tras ile de birbirlerini itmesi gerekmektedir. Fakat burada puzolanların yüzey yükleri -25 ile +25 mV arasında olduğundan devreye elektriksel çift tabaka kuvvetleri ve çok küçük etkiye sahip Van der Waals kuvvetleri de girmektedir [15, 39 ve 41]. Bu nedenle puzolanların üçünün de PÇ ile uyumlu olduğu söylenebilir.

4.6. Normal Kıvam Suyu ve Priz Süreleri Testleri (Tests on Water Demands and Setting Time)

Çimento hamur örneklerinin TS EN 196-3'e göre normal kıvam suyu ve priz süreleri Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Çimento hamurlarının normal kıvam suyu ve priz süreleri
(Tablo 3. Water demand and setting times of cement pastes)

Çimento örnekleri	Normal kıvam suyu (%)	Priz süresi (dakika)	
		Pr. Baş.	Pr. Sonu
PÇ	28,75	130	180
TÇ	31,50	165	220
UKÇ	32,50	190	250
CC	25,75	165	225

Çimento hamurlarının normal kıvam suyu, çimentoların Blaine değerlerine bağlı olarak değişmiştir. Ancak TÇ hamuru, yüksek özgül yüzey alanı değerine rağmen, UKÇ hamuruna göre daha az oranda kıvam suyuna ihtiyaç göstermektedir. Bunun nedeni trasın bünyesindeki bir zeolit türü olan analsim'in molekül yapısındaki sudur. TÇ'nin kıvam suyunun oluşumunda zeolitik suyun normal kıvam suyunu, UK'ya nazaran azalttığını göstermektedir (Şekil 1).

İkameli çimento hamurlarında bütün puzolanlar priz sürelerini uzatmaktadır. Ancak UK, diğerlerine göre priz süresini daha fazla uzatmaktadır. Bunun nedeni, UK'nın yapısında bulunan mullit (Şekil) olarak görülebilir. PÇ tanecikleri pH 11-12 arasında UK taneciklerini kuvvetle çekmesine rağmen (Şekil 4 ve Şekil 5) UK'nın yapısında bulunan mullit'in (Şekil 1) reaksiyona girmemesi sonucunda priz süresinin uzadığı düşünülmektedir.

YFC ise zeta potansiyele göre PÇ tarafından çekilmektedir. Ancak hem UK, hem de trasan daha hızlı priz almaktadır. Bu YFC'nin yapısında bulunan CaO'dan kaynaklanmaktadır. CaO ortamdaki H₂O ile etkileşerek diğer puzolanlardan daha fazla CH (Ca(OH)₂) oluşturmuştur. Oluşan CH ortamın bazikliğini arttırarak C-S-H gelişimini hızlandırmış ve YFC ikameli çimentolar daha hızlı priz almıştır.

Puzolan ikameli çimento hamurlarının, PÇ'ye göre priz süresi artmıştır (Tablo 3). Fakat TÇ hamurunda artış diğerlerine göre daha

azdır. Bunun nedeni trasın yapısındaki OH⁻'nin hidrojen köprüleri ile bağlanmasıdır (Şekil 3). Hidrojen bağları sulu ortamda kırılarak içerdiği silisyumu çözeltiye bırakması priz süresini kısaltmıştır. Priz süresinde en fazla artış UKÇ hamurundadır. Bu PÇ ve UK arasındaki maksimum zeta potansiyel farkından kaynaklanmaktadır (Şekil 4 ve Şekil 5). Aynı durum YFC harcında da görülmektedir. PÇ'nin YFC taneciklerini, YFC taneciklerinin de suyu itmesi, puzolanik reaksiyonları yavaşlatarak priz süresini artırmaktadır.

4.7. Basınç Dayanımı Deneyleri (Compressive Strength Tests)

TS-EN 196-1'e göre yapılan basınç dayanımı deneylerinin sonuçları Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Çimento harçlarının basınç dayanımları
(table 4. Compressive strength of cement mortars)

Harç Numuneleri	Ortalama basınç gerilmeleri, MPa		
	2 gün	7 gün	28 gün
PÇ	23,7	43,0	55,4
TÇ	16,8	35,0	44,8
UKÇ	17,4	32,5	44,2
CÇ	15,5	30,2	40,2

Basınç dayanımı deney sonuçlarına göre PÇ çimento harcından sonra, 2 gün sonunda en yüksek dayanımı sırasıyla UKÇ, TÇ ve CÇ verirken, 7. ve 28. günde TÇ, UKÇ VE CÇ'ler vermiştir (Tablo 4). Basınç dayanımlarında yüzeysel etkileşimler ve tane boyutu önemli rol oynamaktadır. Burada da zeta potansiyel ölçümlerine göre puzolanlar PÇ ile uyumludurlar. Fakat zıt yüzey yüklerinden dolayı UK ve YFC'nin etkileşiminin daha kuvvetli olması gerekmektedir. Ancak bu etkileşimi UK'da inceliği ve iyi bir puzolanik özellik göstermesi ($S+A+F=0,85>0,70$) nedeniyle görebilirken, YFC'nin iri taneli ve iyi bir puzolanik özellik göstermemesi ($C+M/S=0,89<1,00$) nedeniyle görememekteyiz. Ayrıca ÇKÇ harçlarında hidrofobik Si-O bağı, ancak uzun dönemde ortamdaki OH⁻ ve Ca²⁺ ile reaksiyon vermesi nedeniyle de düşük basınç dayanımı değerinde etken olarak görülmektedir.

İleriki yaşlardaki dayanımlarda TÇ'nin diğer puzolan ikameli çimentolara göre yüksek basınç dayanımı vermesinin en büyük nedeni inceliği ve iyi bir puzolanik özellik göstermesi ($S+A+F=0,82>0,70$) olarak görülebilir. Bunun yanı sıra trasın zeta potansiyelinin -20 mV civarında olması nedeniyle taneler arasındaki çekim kuvvetinin iyi olması, basınç dayanımı değerinin yüksek olmasında etken olarak düşünülmektedir. Ayrıca TÇ'nin FT-IR'deki 3400-3600 cm⁻¹ bölgesi ve mikro yapısı suyun difüzyonunu önleyen katmanlaşmış C-S-H'lerden oluştuğu göz önüne alınırsa, dayanımların daha düşük değerlerde bulunması gerekirdi. Fakat trasın hidrofilik yapısının suyun difüzyonunu kolaylaştırması, dayanım gelişiminde hidrasyonun ilerlemesi açısından etkili olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan deneyler ve analizler sonucunda elde edilen bulgular;

- 20 µm tane boyutunun üstünde incelik, PÇ, tras, UK ve YFC olarak sıralanırken, bu boyutun altında tras en küçük konuma geçmektedir.
- Üretilen ikameli çimentoların normal kıvam suyu, Blaine değerine bağlı olarak gelişmiştir. Priz süreleri ise mineralojik yapının bozunması ve reaktif bileşiklerinin miktarlarına göre değişmektedir. Hidrofil yapılı olan tras ve UK, hidrofob yapılı

olan YFC'ye göre hidratasyon için daha fazla suya ihtiyaç göstermektedir. Hidrofil yapı priz süresini kısaltırken hidrofobik yapı ise uzatmaktadır.

- Yapılan zeta potansiyel ölçümlerine göre PÇ'nin negatif yüklü olduğu belirlenmiştir. Ancak PÇ, yapısında bulunan Ca^{2+} iyonları ve pH artışına bağlı olarak pozitif yüke doğru yaklaşmıştır.
- UK pH 11'de, YFC pH 11,2'de sıfır yük noktasına sahiptir. Bu noktaların altında negatif, üstünde ise pozitif yüzey yükü göstermektedir. Tras ise negatif yüzey yüküne sahiptir. Dolayısı ile UK ve YFC hidratasyon ortamının pH'sından etkilenirken, tras etkilenmemektedir.
- Puzolanlar yapılarındaki OH gruplarının miktarıyla doğru orantılı bir şekilde "-" zeta potansiyeline sahiptir.
- Puzolanların yapısındaki Si-O⁻ bağları zeta potansiyel değerlerinin negatifliğini artırırken, Si-O, Al-O ve Ca-O bağları ise zeta potansiyel değerlerinin negatifliğini azaltmaktadır.
- Puzolanlarda zeta potansiyelin negatife doğru hareket etmesi hidrofilik (Si-O-H) yüzeyler oluştururken, zeta potansiyelin pozitive doğru hareket etmesi ise hidrofobik (Si-O) yüzeyler oluşturmaktadır.
- Puzolanlar yüzey yükleri açısından PÇ ile uyumludur.
- İki gün sonunda PÇ ile zıt yüke sahip olan UK basınç dayanımını artırırken, 7. ve 28. Gün sonlarında aynı yüzey yüküne sahip fakat daha küçük tanecikler içeren tras basınç dayanımını artırmıştır. PÇ ile zıt yüzey yüküne sahip YFC; CaO+MgO/SiO₂ oranının 0,89, yani 1 den küçük çıkması ve iri taneli bir yapıya sahip olması nedeniyle düşük basınç dayanımı değeri vermiştir.
- Tanelerin bir araya gelmesinde yüzey yükleri, incelikleri ve puzolanik özellikleri önem taşımaktadır.
- Çalışmada kullanılan puzolandan UK'nın yapısındaki mullit gibi kararlı mineraller hidratasyon ortamında bozunmamaktadır, dolayısı ile erken basınç dayanımında olumlu rol oynamaktadır.

SEMBOLLER (SYMBOLS)

C ₃ A	Trikalsiyum alüminat
C ₄ AF	Tetrakalsiyum alüminaferrit
C ₂ S	Dikalsiyum silikat
C ₃ S	Trikalsiyum silikat
CH	Kalsiyum hidroksit (portlandit)
CS	Kalsiyum silikat
C-S-H	Kalsiyum silikat hidrat
CÇ	Yüksek fırın cürufu ikameli çimento
FT-IR	Fourier transformlu kızılötesi spektroskopisi
PÇ	Portland çimentosu (PÇ 42,5 R)
TÇ	Tras ikameli çimento
UK	Uçucu kül
UKÇ	Uçucu kül ikameli çimento
XRF	X-Işınları spektrometresi
XRD	X-Işınları difraksiyonu
YFC	Yüksek fırın cürufu

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

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. Fu, X., Wang, Z., Tao, W., Yang, C., Hou, W., Dong Y., Wu, X., (2002). "Studies on blended cement with a large amount of fly ash", *Cement and Concrete Research*, 32 (79): 1153-1159.
2. Worrell, E., Martin, N., and Price L., (2000). "Potentials for energy efficiency improvement in the US cement industry" *Energy*, 25 (12): 1189-1214,
3. Yılmaz, B., Uçar, A., Öteyaka, B., Uz, V., (2007). "Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended portland cement", *Building and Environment*, 42: 3808-3815.
4. Yılmaz, B., (2008). "A study on the effects of diatomite blend in natural pozzolan blended cements", *Advances in Cement Research*, 20: 13-21.
5. Aruntaş, H.Y. ve Tokyay M., (1996). "Katkılı çimento üretiminde diatomitin puzolanik malzeme olarak kullanılabilirliği", *Çimento ve Beton Dünyası*, 1 (4): 3-41.
6. Shiqun, L. and Della, M.R., (1986). "Investigation of relations between porosity, pore structure, and Cl⁻ diffusion of fly ash and blended cement pastes", *Cement and Concrete Research*, 16 (5): 749-759.
7. Prigione, S.G., (1987). "Portland-zeolite-cement for minimizing alkali-aggregate expansion", *Cement and Concrete Research*, 17 (3): 404-410.
8. Saraswathy, V., Muralidharan, S., Thangavel, K., Srinivasan, S., 2003. "Influence of activated fly ash on corrosion-resistance and strength of concrete", *Cement and Concrete Composites*, 25 (7): 673-680.
9. Homwuttiwong, C.S. and Sirivivatnanon, V., (2004). "Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar", *Cement and Concrete Research*, 34 (7): 1087-1092.
10. Plank, J. and Hirsch, C., (2007). "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption", *Cement and Concrete Research*, 37, No. 4, Pages 537-542,
11. Labbez, C. Nonat, A., Pochard, I., and Jönsson, B., (2007). Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate. *Journal of Colloid Interface Science*, 309, No. 2, Pages 303-307.
12. Kong, H.J. Bike, S.G., and Li, V.C., (2006). "Electrosteric stabilization of concentrated cement suspensions imparted by a strong anionic polyelectrolyte and a non-ionic polymer", *Cement and Concrete Research*, 36, No. 5, Pages 842-850.
13. Zhang, T., Shang, S., Yin, F., Aishah, A., Salmiah, A., and Ooi, T.L., (2001). Adsorptive behavior of surfactants on surface of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 31, No. 7, Pages 1009-1015.
14. Viallis-Terrisse, H., Nonat, A., and Petit, J.C., (2001). "Zeta-Potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations" *Journal of Colloid and Interface Science*, 244 (1, 1): 58-65.
15. Nachbaur, L., Nkinamubanzi, P.C., Nonat, A., and Mutin, J.C., (1998). Electrokinetic Properties which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspensions during Early Age Hydration. *Journal of Colloid Interface Science*, 202, No. 2, Pages 261-268.
16. Nägele, E. and Schneider, U., (1989). From cement to hardened paste-an elektrokinetic study. *Cement and Concrete Research*, 19, No. 6, Pages 978-986.

17. Türk Standartları Enstitüsü (TSE), (2002). "Çimento deney metotları-Bölüm 1: Dayanım tayini", TS EN 196-1, Ankara, Türkiye.
18. Türk Standartları Enstitüsü (TSE), (2002). "Çimento deney metotları- Bölüm3: Priz süresi ve hacim genleşme tayini", TS EN 196-3, Ankara, Türkiye.
19. ASTM, (1985). "Standard specifications for fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as mineral admixture in Portland cement concrete", ASTM C 618-85, Philadelphia, USA,
20. Türk Standartları Enstitüsü (TSE), (2002). "Çimento-Bölüm 1: Genel çimentolar-bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri", TS EN 197-1, Ankara, Türkiye,
21. Yılmaz, B., Ertün, T., Uçar, A., Öteyaka, B., and Önce, G., (2009). "A study on the effect of zeolites (clinoptilolite) on volcanic tuff blended cement paste and mortars", Magazine of Concrete Research, 61 (2): 133-142.
22. Çelik, M. ve Karakaya, N., (1998). "Sistematik Mineraloji", Bizim Büro Basımevi, Ankara,
23. Türker P., Erdoğan, B., Katnaş, F. ve Yeğınobalı, A., (2003). "Türkiye'deki uçucu küllerin sınıflandırılması ve özellikleri", TÇMB/AR-GE/Y03.03, Ankara,
24. Avşar Ç. ve Hosten Ç., (1997). "Çimento klinkeri ve tras karışımlarının öğütülebilirlik özellikleri", Türkiye 15. Madencilik Kongresi, 291-298,
25. Weiss, N.L., (1985). (Editor in Chief), "Mineral processing handbook 1", SME, New York, 3a-27.
26. Puertas, F., Fernandez-Jimenez, A., and Blanco-Varela, M.T., (2004). "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.
27. Varast, M.J., De Buergo, M.A., and Fort, R., (2005). "Natural cement as the precursor of Portland cement: methodology for its identification", Cement And Concrete Research, 35: 2055-2065,
28. Rytwo, G., Trop, D., and Serban, C., (2002). "Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations", Applied Clay Science, 20 (6): 273-282.
29. Puertas, F. and Fernandez-Jimenez, A., (2003). "Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes", Cement & Concrete Composites, 25: 287-292.
30. Gomes, C.E.M. and Ferreira, O.P., (2005). "Analyses of microstructural properties of va/veova copolymer modified cement pastes", Polimeros: Ciencia E Tecnologia, 15 (3): 193-198,
31. Gomes, C.E.M., Ferreira, O.P., and Fernandes, M.R., (2005). "Influence of vinyl acetate-versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes", Material Research, 8 (1): 51-56.
32. Govin, A., Peschard, A., and Guyonnet, R., (2006). "Modification of cement hydration at early ages by natural and heated wood", Cement Concrete Composites, 28 (1): 12-20.
33. Drazan, J. and Zelic, J., (2006). "The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions", Ceramics- Silikaty, 50 (2): 98-105.
34. Yu-Fen, Y., Guo-Sheng, G., Zhen-Fang, C., and Qing-Ru, C., (2006). "Surface modification of purified fly ash and application in polymer", Journal Of Hazardous Materials, 133 (1-3): 276-282.
35. Blanco Varela, M.T., Martinez Ramirez, S., Ereña, I., Gener, M., and Carmona, P., (2006). "Characterization and pozzolanicity of

- zeolitic rocks from two Cuban deposits", *Applied Clay Science*, 33, No. 2, 149-159.
36. Neubauer, C.M., Yang, M., and Jennings, H.M., (1998). "Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: effects of admixtures" *Advanced Cement Based Materials*, 8 (1): 17-27.
 37. Yoshioka, K., Tazawa, E., Kawai, K., and Enohata, T., (2002). "Adsorption characteristics of superplasticizer on cement component minerals" *Cement and Concrete Research*, 32 (10): 1507-1513.
 38. Termkhajornkit, P. and Nawa, T., (2004). "The fluidity of fly ash-cement paste containing naphthalene sulfonate superplasticizer" *Cement and Concrete Research*, 34 (6): 1017-1024.
 39. Gabrovsek, R., Vuk, T., and Kaucic, V., (2006). "Evaluation of the hydration of portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis", *Acta Chim.*, 53: 159-165
 40. Skripkiunas, G., Sasnauskas, V. Dauksys, M., and Palubinskaite, D., (2007). "Peculiarities of hydration of cement paste with addition of hydrosodalite", *Materials Science*, 25 (3): 627-635,
 41. Pan, Z., Cheng, L., Lu, Y., and Yang, N., (2002). "Hydration products of alkali-activated slag-red mud cementitious material", *Cement and Concrete Research*, 32: 357-362.