



ISSN:1306-3111

e-Journal of New World Sciences Academy  
2010, Volume: 5, Number: 1, Article Number: 2A0036

**TECHNOLOGICAL APPLIED SCIENCES**

Received: May 2009

Accepted: January 2010

ISSN : 1308-7223

Series : 2A

© 2010 www.newwsa.com

**Yılmaz Koçak**

**Atila Dorum**

**Bülent Yılmaz**

**Ali Uçar**

Duzce University

yilmazkocak@hotmail.com

adorum@gazi.edu.tr

Duzce-Turkey

**TRASIN ÇİMENTO YÜZEY ÖZELLİĞİNE, HİDRATASYONA VE BASINÇ DAYANIMINA  
ETKİSİ**

**ÖZET**

Bu çalışmada, portland çimentosu (PÇ) ve tras katkılı çimentonun (TKÇ) yüzey etkileşim mekanizmaları araştırılmıştır. PÇ, tras ve TKÇ'nun fiziksel, kimyasal, mineralojik ve mekanik özelliklerinin yanı sıra tras-PÇ tanelerinin elektrokinetik potansiyelleri (zeta potansiyel) belirlenmiştir. PÇ ve tras ile hazırlanan çimento hamurları 2, 7 ve 28 gün küre tabi tutulmuştur. Bu hamurların, 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. Tras, PÇ'ye göre farklı elektrokinetik davranışlar ve yüzey özellikleri göstermiştir. Bu farklılıklar harç örneklerinin dayanımlarını etkilemiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Çimento, Hidrasyon, Mineraloji, Tras, Yüzey Özellikleri

**THE EFFECT OF TRASS ON THE CEMENT SURFACE PROPERTIES, HYDRATION AND  
COMPRESSIVE STRENGTH**

**ABSTRACT**

In this study, surface interaction mechanisms of the portland cement (OPC) and trass blended cements (TC) were investigated. The physical, chemical, mineralogical and mechanical properties of OPC, trass and TC, as well as the electrokinetic potentials (zeta potential) of trass-PÇ particles were examined. After cement pastes were prepared with OPC and trass, they were water-cured for 2, 7 and 28 days. The pastes 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. Trass has shown different electrokinetic behaviours and surface features compared to OPC. These variations effected on compressive strength of mortar samples.

**Keywords:** Cement, Hydration, Mineralogy, Trass, Surface Properties

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Doğal puzolanlar, doğada bulunan puzolanik özellikte genellikle volkanik kökenli madde ve kayalarlardır [1]. Türkiye, çimento endüstrisinde tras olarak da adlandırılan doğal puzolanlarca zengin bir ülkedir [2]. Doğal puzolanlar, kendi başlarına bağlayıcılık özelliğine sahip olmasalar da çok ince öğütüldüklerinde normal sıcaklıklarda sulu ortamlarda kireçle birleşerek bağlayıcılık özelliği kazanabilen, silis ve alümin oksitlerince zengin tüf çeşidi malzemelerdir [2 ve 3]. Doğal puzolanlar silis ya da alumina silis içerikli doğal malzemeler olup, ince öğütüldüklerinde nemli ortamda çimentonun hidratasyonu sonucu açığa çıkan kalsiyum hidroksit ile kimyasal olarak reaksiyona girerek çimento özelliğinde bileşikler oluştururlar [1 ve 4].

Doğal puzolanlar, portland çimentosu (PÇ) ile gerek katkı gerekse ikame malzemesi olarak kullanılması sayesinde birçok avantaj sağlayabilmektedir. Doğal puzolanlar ince öğütülme yetenekleri sayesinde çimento hamurundaki mikro boşluklara kolayca girmekte ve çimento hamurunun iskelet yapısını değiştirerek dayanıklılığını artırmaktadırlar [5]. İnce taneli durumdaki doğal puzolan katkıları, betonda işlenebilmeyi ve sülfat dayanıklılığını arttırırken, terlemeyi, hidratasyon ısısını, su geçirimsizliğini ve alkali silika reaksiyonunu azaltmaktadır [2, 3 ve 4]. Ayrıca MgO ve SO<sub>3</sub> gibi hacim genişmesini tetikleyen bazı zararlı maddeler ile inceliklerine bağlı olarak tepkimeye girmekte ve bunların çimento içerisindeki oranlarını düşürmektedir [3, 4, 5 ve 6]. Ancak doğal puzolanların, çimentonun toplam özgül yüzeyini artırdıkları için su ihtiyacını artırmak ve erken mukavemetini düşürmek gibi dezavantajları da vardır [2]. Bunların yanı sıra, PÇ ile doğal puzolanın bir karışım halinde uygulandığı harçlarda ve betonlarda katılaşma sürelerinin, puzolanın katılım oranına, inceliğine ve reaktivitesine bağlı olarak gelişme gösterdiği ifade edilmektedir [7].

## 2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

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

Bu amaçla yapılan çalışmada, trasın zeta potansiyel tekniğiyle tane davranışlarının belirlenmesi ve çimento tanecikleriyle etkileşim mekanizmasının aydınlatılması için hidratasyon gelişimi araştırılmıştır. Bu amaçla PÇ ve TKÇ hamur ve harçlarının özellikleri, standart çimento deneyleri ve yapısal (XRD, STA, FT-IR ve SEM) analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

## 3. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

Çalışmada, Ankara Set Çimento Fabrikası tarafından üretilen CEM I 42,5 R Portland çimentosu ve puzolanik madde olarak Bursa Çimento fabrikasından temin edilen tras kullanılmıştır. Harç numunelerinin hazırlanmasında TS EN 196-1'e uygun SET Trakya Çimento Sanayi tarafından üretilen %94,05 oranında SiO<sub>2</sub>, %0,57 kızdırma kaybı olan Rilem Cembureau Pınarhisar kumu ve Bursa ili Kestel ilçesi şehir şebeke suyu kullanılmıştır. Puzolan olarak kullanılan tras bilyalı değirmende 60 dakika süre ile çimento inceliğinde öğütülerek elde edilmiştir. Traslı çimento, PÇ'ye ağırlıkça %20 oranında tras ikame edilerek üretilmiş ve TKÇ olarak sembolize edilmiştir. Deneylerde

kullanılan örneklerin kimyasal, fiziksel, mineralojik, FT-IR ve elektrokinetik potansiyel (zeta potansiyel) analizleri yapılmıştır.

PÇ, TKÇ ve trasın 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 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  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) ışınması kullanılarak belirlenmiştir. FT-IR analizleri Bruker marka Vertex 70 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler KBr ile karıştırılarak toz halinde  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında ölçülmüştür.

Zeta potansiyel, elektroforez yöntemine göre çalışan Zeta-Meter System 3.0 + marka cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Bütün hammaddelerden HCl ve NaOH ile pH'ları ayarlanmıştır. Çalışılan her pH değerinde, tanenin hareket hızına göre cihazın mikro işlemcisi tarafından hesaplanarak zeta potansiyel değerlerine dönüştürülmüş ve cihaz tarafından 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. Çalışmalar ve deneyler  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve bağıl nemi %65 olan bir laboratuvar ortamında yapılmıştır. PÇ ve TKÇ'den  $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$  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 TKÇ hamurlarının 28 hidrasyon günündeki mikro yapı çalışmaları Jeol marka JSM 6060LV model değişken basınçlı SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır.

#### 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

##### (EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION)

##### 4.1. Kimyasal Analizler (Chemical Analysis)

PÇ ve trasın kimyasal analiz sonuçları ile PÇ'nin Bogue formülüne göre hesaplanan mineralojik yapısı Tablo 1'de verilmiştir.

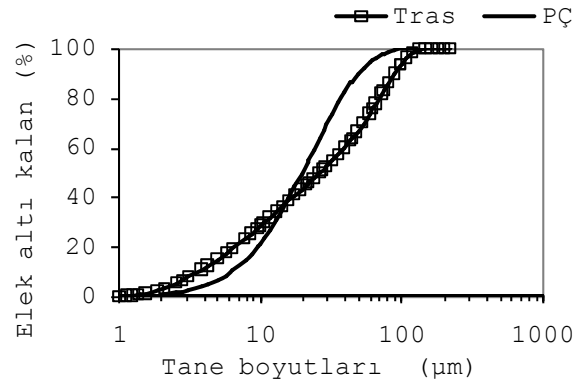
Tablo 1. Kullanılan materyallerin kimyasal ve mineralojik özellikleri  
(Table 1. Chemical and mineralogical specifications of used materials)

Materyaller	PÇ	Tras
$\text{SiO}_2$ (S)	19,80	65,25
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (A)	5,47	15,58
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (F)	3,46	0,83
CaO	63,44	3,98
MgO	1,30	0,38
$\text{SO}_3$	2,67	0,14
$\text{Na}_2\text{O}$	0,40	4,49
$\text{K}_2\text{O}$	0,67	1,94
Cl	0,012	0,0002
Kızdırma kaybı	2,60	-
S+A+F	-	81,66
$\text{C}_3\text{S}$	58,47	-
$\text{C}_2\text{S}$	12,83	-
$\text{C}_3\text{A}$	8,64	-
$\text{C}_4\text{AF}$	10,53	-
Serbest CaO	1,01	-

PÇ ve TKÇ, kimyasal olarak yüksek oranda CaO ve SiO<sub>2</sub> içerirken, düşük oranda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SO<sub>3</sub> bileşiklerinden oluşmaktadır. Trasin ana bileşeni SiO<sub>2</sub>'dir ve ağırlıkça SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı (S/A) 4,19'dur. Ayrıca CaO miktarı düşüktür. Bunun yanında sodyum oksitin (Na<sub>2</sub>O) potasyum oksitten (K<sub>2</sub>O) daha yüksek miktarda olması Na<sup>+</sup> iyonlarınınca zengin olduğunu göstermektedir.

#### 4.2. Fiziksel Analizler (Physical Analysis)

PÇ ve trasın tane boyut dağılımları Şekil 1'de, yine aynı hammaddelerin ve TKÇ'nin fiziksel özellikleri (Blaine ve özgül ağırlık değerleri) ise Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 1. PÇ ve Trasin tane boyut dağılımları (elek altı)  
(Figure 1. Particle size distribution of OPC and trass (under sieve))

Tablo 2. PÇ, TKÇ ve Trasin fiziksel özellikleri  
(Table 2. Physical specifications of OPC, TC and trass)

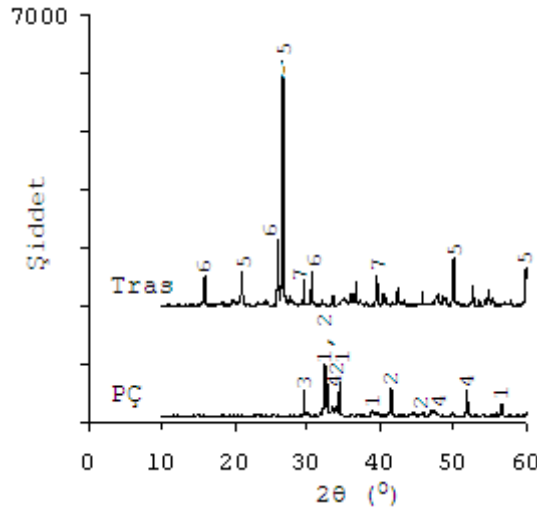
Materyal	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Özgül ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )
PÇ	3720	3,22
TKÇ	3990	3,05
Tras	4550	2,55

Blaine değerlerine bakıldığında, öğütülen trasın PÇ'ye göre daha ince tane yapısına sahip olduğu görülmektedir (Tablo 2). PÇ ve tras %90 elek altı oranlarına göre sırasıyla 60 ve 90 µm tane boyutlarına sahiptirler. Buna göre en küçük boyutlu hammadde PÇ'dir. Tane boyu dağılımlarına göre, %50 elek altı oranında ise en küçük boyutlu hammadde trasıdır (Şekil 1).

Sonuç olarak daha küçük taneciklere sahip olan trasın PÇ'ye katkısı ile oluşan TKÇ, PÇ'ye göre küçük tanecikli fiziksel yapıya sahip olarak elde edilmiştir. Fiziksel olarak düşük özgül ağırlığa sahip olan tras, PÇ'ye katıldığı zaman elde edilen katkılı çimentonun da özgül ağırlığını düşürmektedir (Tablo 2).

#### 4.3. XRD Analizleri (XRD Analysis)

XRD analizleri çalışmada kullanılan PÇ ve trasın minerolojik yapısını belirlemek için yapılmıştır (Şekil 2).



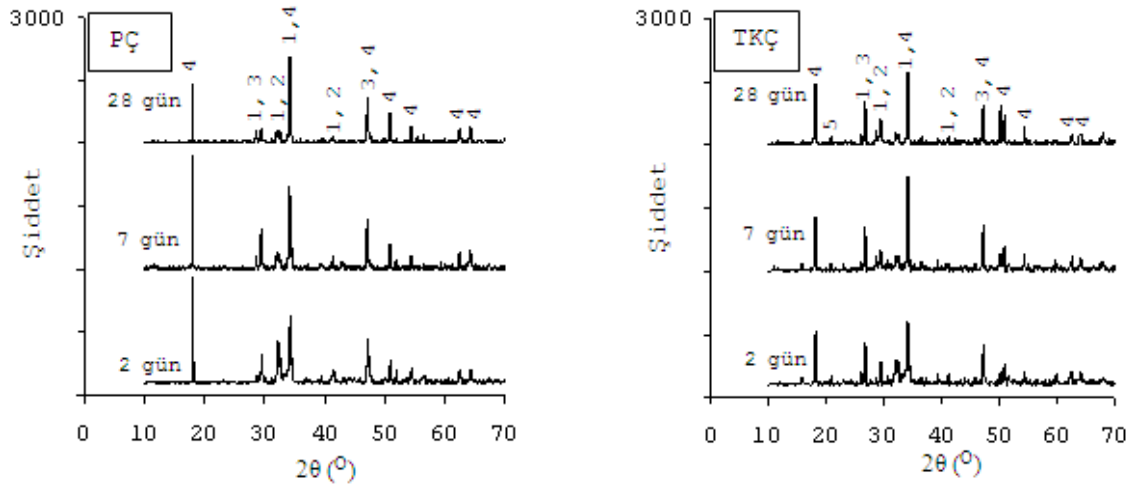
Şekil 2. PÇ ve trasın XRD analizi

(Figure 2. XRD patterns of PÇ and tras)

- 1: trikalsiyum silikat ( $3\text{CaOSiO}_3$ ), 2: dikalsiyum silikat ( $2\text{CaOSiO}_3$ ), 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 ( $\text{SiO}_2$ ), 6: analsim ( $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 7: kalsit ( $\text{CaCO}_3$ )

PÇ'nin ana bileşenlerini trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, trikalsiyum aluminat ve brownmillerit oluşturmaktadır (Şekil 2). Tras, alumina silikat kristal yapısına  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  elementlerinin girmesiyle oluşmuş bir mineraldir. 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 (Şekil 2) ve serbest halde kalsit bulunmaktadır [8 ve 9].

XRD ile hidratasyon gelişimi, 0,5 s/ç oranında 2, 7 ve 28 günlerde PÇ ve TKÇ çimento hamurlarının faz gelişimlerini incelemek için yapılmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. PÇ ve TKÇ hamurlarının 2, 7 ve 28 hidratasyon günlerindeki XRD analizi

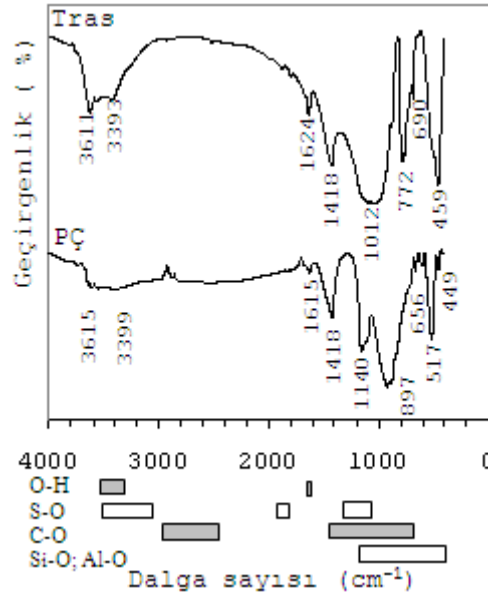
(Figure 3. XRD patterns of PÇ and TC pastes at 2, 7 and 28 days of hydration)

- 1: trikalsiyum silikat ( $3\text{CaOSiO}_3$ ), 2: dikalsiyum silikat ( $2\text{CaOSiO}_3$ ), 3: Kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ), 4: CH-Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ),  
5: Etrenjit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}26\text{H}_2\text{O}$ )

Hidrate olmuş hamurlar, hidrasyon ürünleri olan portlandite (CH), kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ve etrenjit (CASH) ile birlikte hidrate olmamış klinker mineralleri (C<sub>3</sub>S ve C<sub>2</sub>S) içermektedir. TKÇ hamuru, PÇ'ye göre tüm hidrasyon günlerinde farklı oranlarda CH oluşturmuştur (Şekil 3). Bu durum hamurlardaki hidrasyon gelişiminin farklı oranlarda gerçekleştiğini göstermektedir.

#### 4.4. 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 [10, 11, 12, 13 ve 14]. 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 sematik olarak gösterilmiştir.



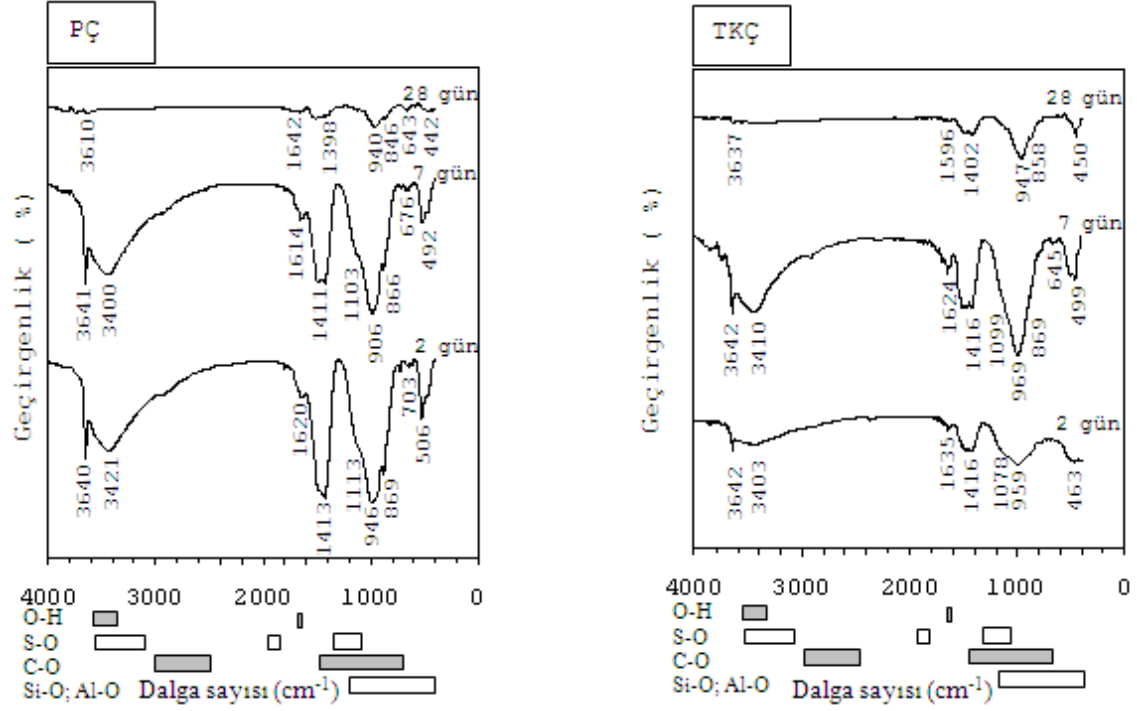
Şekil 4. PÇ ve trasın FT-IR spektrum analizleri  
(Figure 4. FT-IR spectrums of OPC and trass)

FT-IR spektroskopisinde katı kafeslerini oluşturan atomların titreşimleri 400-1600 cm<sup>-1</sup> de, moleküler titreşimler ise 1600-4000 cm<sup>-1</sup> bölgesinde görülmektedir. PÇ'nin FT-IR analizi sonucunda 449, 517, 656, 897, 1140, 1418, 1615, 3399 ve 3615 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında titreşim pikleri görülmektedir (Şekil 4). Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağları 449 ve 517 cm<sup>-1</sup> titreşim pikleri vermektedir. Kafes yapılarındaki Si-O bağları 897 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında titreşim piki şeklindedir. PÇ'de alçıyı gösteren Kükürt-Oksijen bağları (S-O) 656, 1140 ve 1615 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir. CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> ise 1418 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir. Yapısındaki su iyonları ve moleküllerine ait titreşim pikleri 3399 ve 3615 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında bulunmaktadır [14, 15 ve 16].

Trasın FT-IR analizi sonucunda 459, 690, 772, 1012, 1418, 1624, 3393 ve 3611 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında titreşimler görülmektedir. Si-O bağları 459 cm<sup>-1</sup> ve Al-O bağları 690 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında titreşimler göstermektedir. Si-O-Si bağları 772 cm<sup>-1</sup> ve Si-O-Al bağları 1012 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında titreşimler yapmaktadır. 1418 cm<sup>-1</sup> de ise CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>

görülmektedir. Yapısındaki su iyonları ve molekülleri (H-OH)  $1624\text{ cm}^{-1}$  ve hidrojen köprüleri ile bağlı su (OH) ise  $3393$  ve  $3611\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında tespit edilmiştir [17].

PÇ ve TKÇ hamurlarının hidratasyon gelişimindeki kafes ve moleküler yapılarına ait FT-IR grafikleri Şekil 5.de verilmiştir.



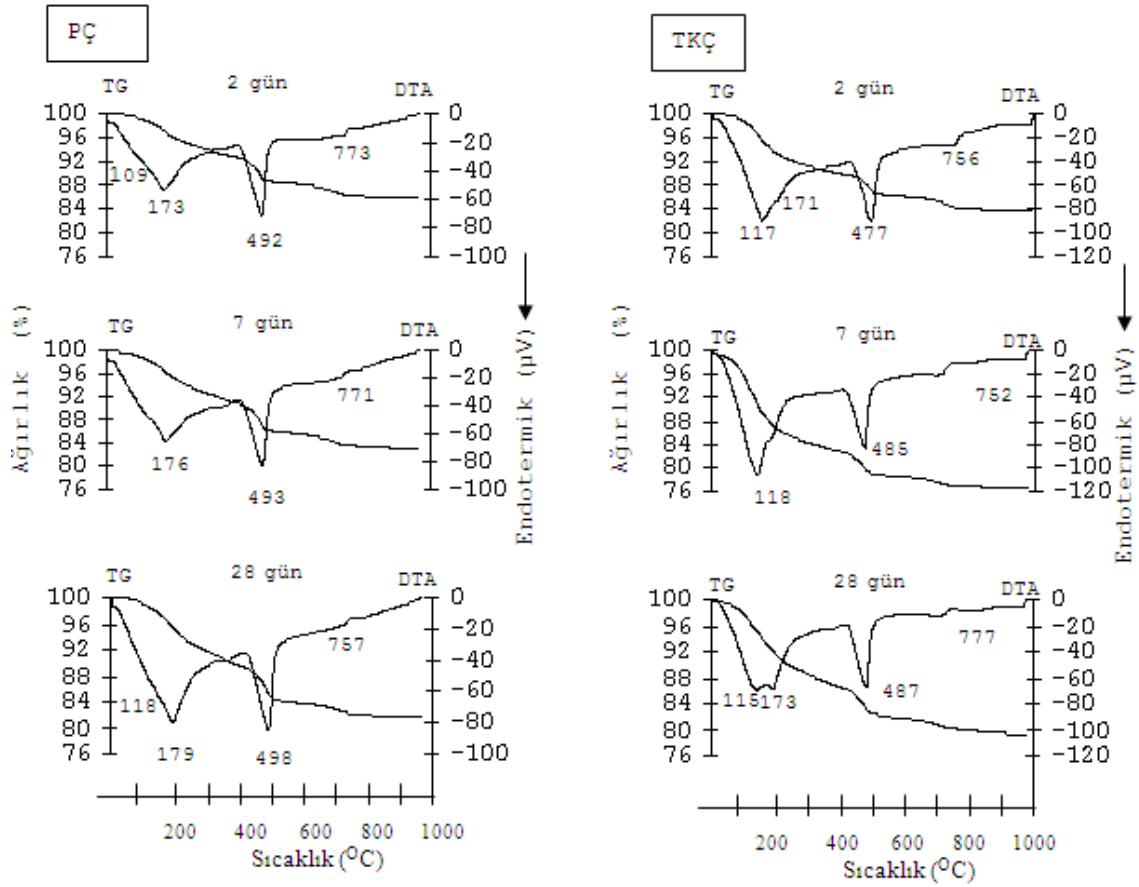
Şekil 5. PÇ ve trasın 2, 7 ve 28 hidratasyon günlerindeki FT-IR spektrumları  
(Figure 5. FT-IR spectrums of PÇ and TC pastes at 2, 7 and 28 days of hydration)

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  $1596-1642\text{ cm}^{-1}$ , karbonat fazları  $1398-1416$ ,  $846-869$  ve  $609-703\text{ cm}^{-1}$ , sülfat fazları  $1078-1113\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde görülmektedir. Bunun yanı sıra hidrate olmamış kalsiyum silikatlar (CS),  $442-506\text{ cm}^{-1}$  ve hidrate olmuş CS'ler,  $906-969\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde görülmektedir (Şekil 5) [18].

$2800-3700\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki geniş absorpsiyon bandı  $\text{CaCO}_3$ 'ün varlığını göstermektedir ve hidratasyon süresi arttıkça bu band zayıflamaktadır.  $800-1100\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki ana pikin sağında ve solundaki iki küçük pik  $\text{C}_2\text{S}$ 'in varlığını göstermektedir [19]. Bu iki küçük pikin hidratasyon süresi ilerledikçe azalması çimento hamurunun sertleştiğini göstermektedir. Ayrıca her iki çimentoda  $1391-1413\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki pikler izlendiğinde TKÇ hamurundaki CH piklerinin PÇ'ye göre azaldığı ve bu durumun da XRD sonuçları ile uyum sağladığı gözlenmiştir.

#### 4.5. Termal Analizler (Thermal Analysis)

PÇ ve TKÇ'nin hidratasyon günlerine göre, fark taramalı termal (DTA) ve termogravimetrik (TG) analizleri Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. PÇ ve TKÇ hamurlarının 2, 7 ve 28 hidratasyon günlerindeki DTA-TG analizleri  
 (Figure 6. DTA-TG analysis pattern of OPC and TC pastes at 2, 7 and 28 days of hydration)

Hidratasyona tabi tutulmuş çimento hamurlarının yaklaşık 100°C'de kapiler boşluklardaki suyun dehidratasyonu ve 100-200°C'lerdeki endotermik etkiler, C-S-H jellerinin farklı aşamalarındaki dehidratasyonu olarak gelişmiştir. 477 ve 498°C sıcaklık aralığında ise Ca(OH)<sub>2</sub> (CH)'ın dehidratasyonu olarak gelişmiştir. CaCO<sub>3</sub>'ün kalsinasyonu ise 752 ve 773°C aralığında gelişmiştir (Şekil 6) [20, 21 ve 22].

Hidratasyona tabi tutulmuş olan çimento hamurlarının farklı sıcaklık aralıklarında TG analizleriyle belirlenen kütle kayıpları Tablo 3'de verilmiştir.

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

Numuneler	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
TKÇ (2 gün)	7,5	3,1	3,1	1,9	5,0	16,2
PÇ (7 gün)	4,6	5,5	4,7	2,2	6,9	17,0
TKÇ (7 gün)	13,7	3,4	3,4	1,8	5,3	23,6
PÇ (28 gün)	5,4	6,0	5,1	1,8	6,9	18,3
TKÇ (28 gün)	8,9	4,1	4,1	2,1	6,2	20,7

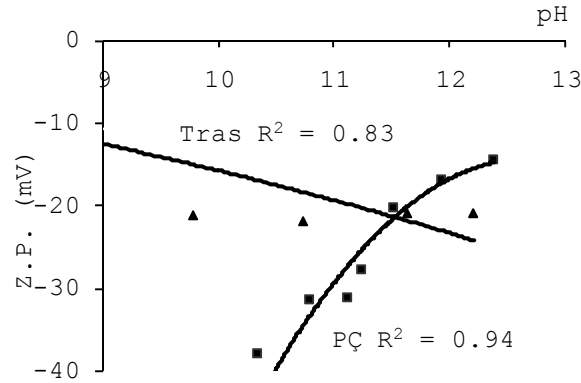


TG analiz sonuçlarından elde edilen bu kütle kayıpları, hidrasyon günlerindeki farklılığa ve tras katkısına göre oluşmuştur. Hidrasyonun tüm yaşlardaki toplam kütle kaybı TKÇ hamurunda daha fazla olmuştur (Tablo 3).

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

#### 4.6. Zeta Potansiyel (Zeta Potential)

Yapılan çalışmalar sonucunda çimento harçlarının dayanımlarında, taneciklerin koagülasyon veya flokülasyon özellikleri için zeta potansiyelin  $\pm 25$  mV aralığında olması gerektiği belirtilmiştir [23,24]. Bu durum dikkate alındığında çimento harcında katkı malzemesi olarak kullanılacak puzolanların çimento ile birlikte zeta potansiyelinin belirlenmesi, taneciklerin uyumluluğu açısından önemlidir. PÇ ve tras taneciklerinin uyumunu belirlemek için zeta potansiyel ölçümleri Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. PÇ ve trasın zeta potansiyelleri  
(Figure 7. Zeta potentials of OPC and trass)

Zeta potansiyel mineral içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Buna göre, çimentonun yüzey yükü genellikle negatif [8, 23 ve 25], ancak yapısına göre pozitif [20, 25 ve 26] 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.

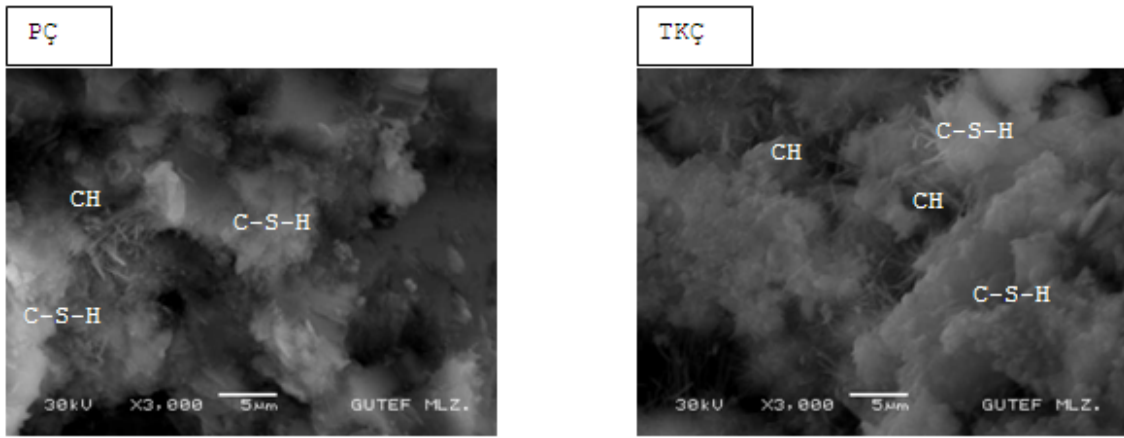
Trasın zeta potansiyelleri incelendiğinde bütün pH değerlerinde negatif yüzey yüküne sahip olduğu görülmektedir. Trasın yüzey yükü pH 7'de -7 mV'dan, pH 12'de -20 mV'a mutlak değer olarak artmıştır (Şekil 7). Trasın pH artışına bağlı olarak negatif yönde artış göstermesi yüzeydeki  $CO_3^{2-}$  ve  $OH^-$  iyonlarından (Şekil 4) ve katyonların azlığından kaynaklanmaktadır (Tablo 1).

Tanelerin birbirlerine olan etkileşimleri, DLVO teorisine [22,27] 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 çekerler [15, 26 ve 27]. Yani koagüle olurlar. Bunun tersinde ise disperse (dağılırlar) olurlar. Fakat ortamda farklı yüzey yüküne sahip taneler girdiğinde yukarıda belirtilen olaylara ilave olarak devreye zıt yük veya aynı yük olayı da girer. Yani elektrostatik olarak zıt yüklü taneler birbirlerini çekerken aynı yüklü taneler birbirlerini iterler. Bu yüzden ortam pH'sı 12 civarında olan PÇ, ayrı ayrı aynı ortamda bulunan tras ile birbirini itmesi gerekmektedir. Fakat burada trasın yüzey yükü de -25 ile +25 mV arasında olduğundan devreye elektriksel çift tabaka kuvvetleri ve Van der Waals kuvvetleri de girmektedir [19, 26 ve 27]. Bu nedenle tras ile PÇ'nin uyumlu olduğu görülmektedir.

#### 4.7. Mikro Yapı Analizleri (Microstructure Analysis)

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



Şekil 8. PÇ ve TKÇ hamurlarının 28 hidratasyon günündeki SEM fotoğrafları

(Figure 8. SEM image of PÇ and TC pastes at 28 days of hydration)

SEM görüntüleri incelendiğinde; PÇ hamurunda C-S-H ve CS'lerin üstünde tabakalanmış veya iğnemsî şekilde kristallenmiş CH bulunmaktadır. TKÇ hamurunda ise C-S-H'ların üstü ince bir CH tabakası ile kaplanmaktadır. Trasin tane boyutunun daha küçük olmasından dolayı TKÇ hamurundaki boşluklar, PÇ hamuruna göre hidratasyon ürünleriyle daha yoğun olarak doldurulmuştur. Bu da 28 hidratasyon günündeki basınç dayanımı üzerinde olumlu etkiye neden olmuştur.

#### 4.8. 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 hamur örneklerinin TS EN 196-3'e göre tespit edilen su ihtiyacı ve priz süreleri Tablo 4'de verilmiştir.

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

Harç numuneleri	Ortalama basınç dayanımı MPa			Su ihtiyacı (%)	Priz süresi (dakika)	
	2 gün	7 gün	28 gün		Priz başlama	Priz sonu
PÇ	28,0	38,9	51,6	28,25	190	250
TKÇ	20,9	37,9	49,0	30,25	195	255

PÇ'ye katılan %20 tras oranına göre su ihtiyacında göreceli bir artış söz konusu olsa da, bu artışın %7 gibi düşük bir değer gösterdiği görülmektedir. Bu da trasın su/çimento oranını aşırı derecede yükseltmediği için tane inceliğinin yüksek olmasından dolayı özdeş taze betonun elde edilmesinde katkı sağlamakta olduğu düşünülmektedir. Dolayısı ile bu tane inceliğinin trasın bünyesindeki SiO<sub>2</sub> oranının yüksek olmasından kaynaklandığı, bu durumda çimentonun kayganlığını arttırdığı bilinmektedir [3].

Çimento hamurunun priz süreleri, çimento yerine ikame edilen doğal puzolan oranlarından etkilenmektedir. Deney sonuçlarına göre tras katkısı ile priz sürelerinde beklenildiği gibi bir artışın söz konusu olduğu görülmektedir (Tablo 4). Bu sayede de trasın hidrasyon hızını yavaşlattığını, hidrasyon ısı ve sıcaklığını düşürerek büzülme tehlikesine karşı etkili olduğunu göstermektedir [3].

Tras, elektrokinetik potansiyeline göre PÇ ile uyumludur. Ancak özellikle 2 hidrasyon günündeki TKÇ'de puzolanın ortama girmesi ile C<sub>3</sub>S ve C<sub>3</sub>A azalmış ve daha az CH açığa çıkmış dolayısı ile erken dayanım azalmıştır. Bu durum XRD, FT-IR ve DTA/TG analizleri ile anlaşılmaktadır. Ancak 7 ve 28 hidrasyon gününde, iyi derecede puzolanik özelliğe sahip olan tras kalan CH'ı zamanla bağlayarak yeni (puzolanik) C-S-H jeline dönüştürmüş ve boşlukları doldurmuştur (Şekil 8). Dolayısıyla zamana bağlı olarak basınç dayanımı da artmıştır [28]. Elde edilen basınç dayanımlarından, TKÇ harcının 2'inci hidrasyon günündeki dayanımının PÇ harcının %75'ine, 7. günde %97'sine ve 28. günde ise %95'ine ulaştığı hesaplanmıştır. Bu da dayanımın ileriki yaşlarda artacağını doğrulamaktadır.

## 5 SONUÇLAR (CONCLUSION)

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

- Trasın kimyasal analiz sonucunda S+A+F =0,82 olduğundan (S+A+F>0,70 olması istenir) puzolanik olarak istenilen özellikte olduğu tespit edilmiştir.
- Tras ve PÇ kristal yapıya sahiptir.
- Tane boyut analizine göre trasın %90 elek altı oranlarına göre iri, PÇ'nin ise ince tane boyut yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Buna rağmen trasın Blaine değerinin yüksek olması onun gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca trasın özgül ağırlığının daha düşük olması, TKÇ'nin de özgül ağırlığının azalmasına neden olmuştur.
- Tras ve PÇ negatif yüzey yüküne sahiptir. Ancak PÇ'nin yüzey yükü, mutlak değer olarak azalmıştır. Her iki mineralin yüzey yüklerinin negatif olmalarına rağmen DLVO teorisine göre taneler arasında bir uyumsuzluğun olmadığı tespit edilmiştir.
- Tras katkısı ile su ihtiyacı ve priz süresinde göreceli bir artış meydana gelmiştir.

- Referans ve katkılı çimentoların SEM görüntülerinden, iğnemi CH'ların bütün tanecikler üzerinde geliştiği, alt tarafta ise katmanlaşmış C-S-H'ların oluştuğu izlenmiştir. 28 hidratasyon gününde tras katkısının, PÇ'ye nazaran boşlukların doldurulmasında katkı sağladığı 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 tras katkısıyla açığa çıkan CH miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumda PÇ harcına nazaran TKÇ harcında erken dayanım düşmüştür. Ancak ileriki yaşlarda puzolanik özelliğe sahip olan UK, kalan CH'ı zamanla bağlayarak yeni (puzolanik) C-S-H jeline dönüştürmüş, gözenekleri tıkayarak basınç dayanımında bir artış sağlamıştır. Bu durum da PÇ'ye yakın basınç dayanımının elde edilmesine neden olmuştur. Bu değerler ışığında tras katkısının hidratasyon ısisını düşüreceği, zamana bağlı olarak sülfat direncini sağlayacağı, ileriki yaşlarda dayanım ve dayanıklılığı daha da arttıracığı 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.

#### **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.

#### **SEMBOLLER (SYMBOLS)**

CH	Kalsiyum hidroksit (portlandit)
C-S-H	Kalsiyum silikat hidrat
DTA	Fark taramalı termal analiz
FT-IR	Fourier transformlu kızılötesi spektroskopisi
PÇ	Portland çimentosu (PÇ 42,5 R)
SEM	Taramalı elektron mikroskop
TG	Termogravimetrik analiz
TKÇ	Tras katkılı çimento
XRF	X-Işınları spektrometresi
XRD	X-Işınları difraksiyonu
Z.P.	Zeta potansiyel

#### **KAYNAKLAR (REFERENCES)**

1. Erdoğdu, K., Tokyay, M. ve Türker P., (1999). "Traslar ve traslı çimentolar", TÇMB/AR-GE/Y99.2, Ankara.
2. Türkmenoğlu, A.G. and Tankut, A., (2002). "Use of tuffs from central Turkey as admixture in pozzolanitic cements Assessment of their petrographical properties", Cement and Concrete Research, 32: 629-637.
3. Yetkin, Ş. ve Çavdar, A., (2005). "Doğal puzolan katkı oranının çimentonun dayanım, işlenebilirlik, katılaşma ve hacim genleşmesi özelliklerine etkisi", Fırat Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 17 (4): 687-692.

4. Erdoğın, T.Y., (2003). "Beton" ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim AŞ., Ankara.
5. Shannag, M.J., (2000). "High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume", *Cement & Concrete Composites*, 22: 399-406.
6. Canpolat, F., Yılmaz, K., Kose, M.M., Sumer, M., and Yurdusev, M.A., (2004). "Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production", *Cement & Concrete Composites*, 34: 731-735.
7. Targan, S., Olgun, A., Erdogan, Y., and Sevinc, V., (2003). "Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash, and fly ash on the properties of Portland cement", *Cement and Concrete Research*, 33: 1175-1182.
8. 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.
9. Çelik, M. ve Karakaya, N., (1998). "Sistematik Mineraloji", Bizim Büro Basımevi, Ankara.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Puertas, F. and Fernandez-Jimenez, A., (2003). "Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes", *Cement & Concrete Composites*, 25: 287-292.
14. 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.
15. Drazan, J. and Zelic, J., (2006). "The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions", *Ceramics- Silikaty*, 50 (2): 98-105.
16. Roy, D.M., Arjunan, P. and Silsbee, M.R., (2001). "Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete", *Cement and Concrete Research*, 31: 1809-1813.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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 (7): 1009-1015.

21. Prince, W., Espagnea, M., and Aitcin, P.-C., (2003). "Etrenjit formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility", *Cement and Concrete Research*, 33: 635-641.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. Yoshioka, K., Tazawa, E., Kawai, K. and Enohata, T., (2002). "Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals", *Cement and Concrete Research*, 32 (10): 1507-1513.
26. 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 (2): 261-268.
27. 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.
28. Yeğinoğlu, A., (2003). "Çimentoda yeni standartlar ve mineral katkıları", *Türkiye Mühendislik Haberleri*, 426: 56-61.