



## Puzolanik Aktivite Tespit Yöntemleri: Fiziksel Metotlar

Dr. Sedat KURUGÖL

*Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, MYO Mimari Restorasyon Programı, İstanbul*

Received: 27.05.2016; Accepted: 02.06.2017

**Özet.** Puzolanik aktivite terimi, kireç ve su karışımının meydana getirdiği alkali ortam içerisinde puzolan özellikli bir maddenin kimyasal reaksiyonunu ve bu reaksiyon sonucu ortaya çıkan değişiklikleri ifade etmek için kullanılan genel bir ifadedir. Bu mekanizma, basit bir süreç olmayıp, reaksiyonda rol oynayan elemanların mineralojik kompozisyonun bozulmasıyla ortaya çıkan bir seri kimyasal değişim yada dönüşüm proseslerini içermektedir. Puzolanik reaksiyon sırasında meydana gelen bu değişiklikleri tespit etmek amacıyla kimyasal, fiziksel, mekanik ve analitik içerikli test yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden birleşik olarak yada bazılarından yararlanarak çeşitli maddelerin puzolanlık karakteristiklerini belirlemek amacıyla birçok araştırma yapılmış olmakla birlikte, bahsedilen yöntemlerin topluca ele alınarak değerlendirildiği çalışmalar literatürde yetersizdir. Bu incelemede, puzolanik aktivitenin tespitinde uygulanan yöntemlerden sadece fiziksel metotlar ele alınıp, temel yaklaşımları açıklanmakta ve bu konuda yapılmış çeşitli çalışmalardan örnekler verilmektedir. Ayrıca bu yöntemlerin genel bir değerlendirmesi de yapılmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Puzolan, puzolanik aktivite, elektriksel iletim, termogravimetrik analiz, izotermal kalorimetri

## Puzzolanic Activity Detection Procedure: Physical Methods

**Abstract.** The term of puzzolonic activity is a general statement that refers to a chemical reaction of a puzzolonic material in alkali environment which consist of water-lime solution and the change of the result of this reaction. This mechanism is not a simple process but it includes serial process of chemical change and transformations which occurs as a result of mineralogical composition dissolution of the reaction elements. Chemical, physical, mechanical and analytical test methods are developed in order to find this modification that occurs during puzzolonic reaction. Even though number of researches are made for identifying the puzzolonic characteristics of different materials with some of these methods, overall analysis which involve all these methods are deficient in literature. In this research; only physical methods of these technics that identified puzzolonic activity, used for representing basic approaches and examples are given from several researches. Additionally, these methods are also evaluated generally.

**Keywords:** Pozzolan, pozzolanic activity, electrical conductivity, thermogravimetric analysis, isothermal calorimetry

### 1. GİRİŞ

Bir maddenin puzolanlık özelliğinin ve puzolanik aktivitesinin belirlenebilmesi için uygulanan tekniklerden bir kısmı bizzat puzolan maddenin mineralojik, kimyasal ve fiziksel gibi çeşitli özelliklerinin tespiti çalışmalarını içermekte olup bazıları da puzolan/bağlayıcı karışımının yapısal ve mekanik özelliklerinin değerlendirilmesi çalışmalarını içermektedir.

Genel içerikleri, yaklaşımları yada hangi özellikler üzerine yönelik olursa olsun puzolanik aktivitenin tespiti amacıyla uygulanan teknikler, çalışmanın parametrelerine, amacına ve kullanılan yöntemlere bağlı olarak doğrudan veya dolaylı olmak üzere iki grupta kategorize edilmiştir [1].

Doğrudan uygulanan yöntemlerin önemli bir kısmı kimyasal içerikli testlerden oluşur Bu tekniklerin temeli, puzolan ve bağlayıcı (kireç yada çimento) karışımından hazırlanmış bir solüsyonda puzolanik

\* Corresponding author. Email address: sedat.kurugol@msgsu.edu.tr

## Puzolanik Aktivite Tespit Yöntemleri

reaksiyon devam ederken, puzolandaki aktif minerallerle etkileşimi sonucunda kalsiyum hidroksit miktarında meydana gelen değişmelerin klasik kimyasal titrasyon tekniklerini kullanarak tespit edilmesi esasına dayanır [2]. Bu kapsamda uygulanan teknikler temelinde “Fratini, Doygun kireç ve Chapelle aktivite indisi” olmak üzere üç şekilde uygulanır. Fratini testinde çimento/puzolan, doygun kireç ile Chapelle yönteminde ise puzolan/kireç ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ( $\text{CH}$ )<sup>1</sup> karışımlarıyla hazırlanmış çözeltiler kullanılır. Bu testler, puzolan maddenin kendisi hakkında herhangi bir bilgi vermemekte, sadece puzolan olduğu düşünülen bir maddenin alkali ortamdaki reaksiyon derecesini yani davranış şeklini ortaya koymaktadır. Bunun yanında yine puzolan ve kireç karışımından oluşan bir solüsyonun elektriksel iletkenliğinde meydana gelen değişimlerin çeşitli sürelerle kondüktometri ile ölçümü şeklindeki yöntemler de doğrudan uygulanan fiziksel teknikleri oluşturur.

Dolaylı yöntemler ise, puzolan/CH ilişkisiyle meydana gelen puzolanik reaksiyondan sorumlu olan ve bu reaksiyonlarda etkin rol oynayan temel özelliklerin tespitine yönelik yardımcı metotları içermektedir. Bu kapsamda, puzolanik malzemenin amorf faz yapısı, reaktif minerallerin tespiti, silis ve alümin içerikleri, içeriğinde bulunan diğer maddelerin tayini ve spesifik yüzey alanı gibi fiziksel, kimyasal ve mineralojik yapıları ile ilgili çeşitli özellikler incelenmektedir. Puzolan/bağlayıcı ile hazırlanmış bir hamur yada harç örneğinin mekanik ve fiziksel özelliklerinin tespiti de bu kapsamda en yaygın uygulanan teknikler arasındadır.

Puzolanik aktivitenin tespitine yönelik başvuru yöntemlerin bir gurubunu da belirtildiği gibi fiziksel teknikler kullanarak yapılan ölçümler oluşturur. Elektriksel iletkenlik ölçüm (kondüktometri) teknikleri dışında diğer fiziksel metotlar genel olarak aktivitenin tespitinde dolaylı olarak uygulanan yardımcı yöntemler olup bu kapsamda, öz direnç ölçümleri, termogravimetrik (DTA/TG/TGA) analizler, solüsyon yada izotermal kalorimetri ölçümleri yanında çeşitli spektroskopik yöntemler (FT-IR, DSC gibi) uygulanmaktadır. Bahsedilen bütün bu teknikler puzolanik aktivitenin tespitinde ya birleşik olarak yada birkaçından yararlanılarak uygulanabilmektedir. Fiziksel yöntemlerin topluca ele alındığı bu çalışmada, yöntemlerin genel içerikleri ve yaklaşımları açıklanarak, bu tekniklerden yararlanılarak yapılan karakteristik bazı örneklerden hareketle diğer teknikler arasındaki ilişkiler değerlendirilmektedir.

## 2. ELEKTRİKSEL ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

Bir çözeltinin elektriksel iletkenliği (L), o çözeltinin elektrik akımına gösterdiği direncin tersi ( $L=1/R$ ) olarak tanımlanır ve iletkenlik değeri üzerinde çözeltide bulunan tüm iyonik türlerinin katkısı olur. iletkenliğin birimi ise S (Siemens) veya -1 (ohm-1) şeklinde ifade edilir. Bir çözeltinin elektriksel iletimi “Kondüktometre” cihazı ile ölçülebilir ve iletkenlik, çözeltideki iyonların yüküne, sayısına, büyüklüğüne ve aynı zamanda solüsyonun vizkozitesi gibi çeşitli özelliklerine bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle çözeltide meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucu iyon türlerinde ve miktarında değişiklik olduğunda çözeltinin iletkenliği de buna paralel olarak değişir. Bu durum puzolanik reaksiyon için de geçerlidir. Puzolanik reaksiyon sırasında özel şartlarda hazırlanmış kireç ve puzolan karışımından oluşan bir solüsyonunun elektriksel iletim değerinin kondüktometri ile ölçümünün faydalı metotlardan biri olduğu yapılan çeşitli araştırmalarda ifade edilmiş [3] ve yaygın uygulama alanı bulmuştur.

### 2.1 İletkenlik (Kondüktometre) Ölçümleri

Mineral katkıların puzolanik aktivitesinin belirlenmesinde elektriksel iletkenlik tekniği sistematik olarak 1975 yılında ilk kez Raask ve Bhaskar [4]’ın çalışmalarıyla ortaya konulmuş ve bu yöntemin uygulaması

<sup>1</sup> Çimento kimyasında  $\text{CaO}$ : C;  $\text{SiO}_2$ : S;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : A;  $\text{H}_2\text{O}$ : H;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : F şeklinde sembolize edilmektedir.

ile ilgili olarak bir metod önerisi geliştirmişlerdir. Bu teknikte, bir hidroflorik asit (HF) solüsyonundaki  $\text{SiF}_6^{2-}$  ve  $\text{H}^+$  iyonlarının formasyonuna bağlı olarak çözeltinin elektriksel iletim değerinin ölçümü indirekt olarak yapılmıştır. Bu yaklaşım şekli puzolanın aktif minerallerindeki çözünmüş silis (amorf silis) miktarının ölçümüne olanak sağlanmakta ve buradan da puzolanlık indisleri hesaplanmaktadır. Diğer yandan Luxan ve ark. [5] ise doğal puzolanların puzolanik reaktivitesini belirlemek için yaptıkları bir araştırma sonucunda basit ve hızlı bir tespit şekli önermişlerdir. Bu yöntem, belirli bir sıcaklıktaki puzolan/hidrate kireç karışımından oluşan solüsyonun elektriksel iletkenliğinin ölçümü temeline dayanmakta olup uygulamanın genel içeriği, doğal puzolan maddelerle kalsiyum hidroksit karışımından oluşan solüsyondaki elektriksel iletimin kısa süreli ölçümü şeklindedir. Burada, puzolanda bulunan amorf silis ile çözültide bulunan  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{OH}^-$  iyonlarının karşılıklı reaksiyonuyla çözünmez nitelikte bileşikler (CSH jeli) meydana getiren solüsyonunun elektriksel iletimindeki değişiklikler tespit edilmektedir.

Daha sonra Sugite ve ark. [6] Luxan yöntemini uygulayarak yapay bir puzolan olan kalsine edilmiş pirinç külünün puzolanik aktivitesini araştırmışlar ve pirinç külünün içeriğindeki amorf silis ile doymuş kireç/pirinç külü karışımının elektriksel iletimindeki varyasyonlar arasında çok iyi ilişkilerin bulunduğunu ortaya koymuşlardır. Aktivitenin, elektriksel direnç ölçümü ile değerlendirilmesi kapsamında ise Thashiro ve ark. [7] ise puzolan katkılı bir çimento hamuru hazırlayarak bu karışım üzerinde elektriksel direnç ölçümleri yaparak elde edilen sonuçlardan hareketle bir puzolanın hızlı bir şekilde puzolanik aktivitesinin değerlendirilebileceği yönünde bir metod önerisinde bulunmuşlardır (bu test için 72 saat yeterli gelmektedir).

Bunun dışında puzolan ile CH arasındaki puzolanik reaksiyon kinetiğinin elektriksel iletim değerlerinden yola çıkararak değerlendirilmesi kapsamında yapılan çeşitli analitik modelleme çalışmaları da bulunmaktadır. Bunlardan birinde [8] puzolanik aktivitenin belirlenmesi için geliştirilen kinetik-difüzyon modelinin puzolanik aktivitenin belirlenebilmesi yönünde ekonomik, etkili ve kesin bir yöntem olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

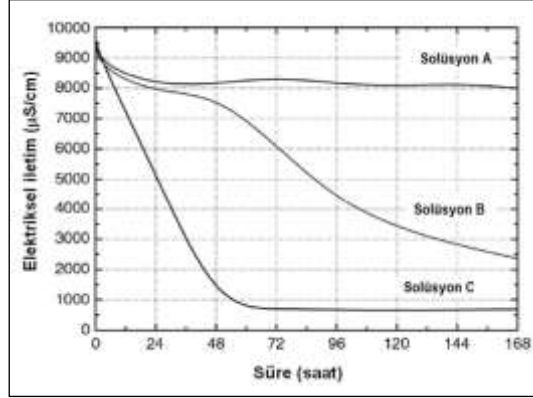
Yukarıda değinildiği gibi, elektriksel iletim yöntemi Luxan ve ark. [5] tarafından puzolanik aktiviteyi karakterize etmek için önerilmiş ve daha sonra puzolanlar üzerinde yapılan birçok çalışmada da uygulanmıştır. Bu teknikte ilkin kalsiyum hidroksit (CH) solüsyonu hazırlanarak bu çözeltinin elektriksel iletkenliği ölçülmekte, daha sonra belirli bir inceliğe (45  $\mu\text{m}$  gibi) getirilmiş puzolan bir madde çözültiyeye karıştırılarak bu solüsyonun iletkenliği tekrar ölçülmekte ve bu işlem çeşitli periyodlarla tekrarlanarak elde edilen sonuçların karşılaştırmalı olarak değerlendirmesi yapılmaktadır.

Puzolan/CH solüsyonunun elektriksel iletkenliği ilk dakikalar içerisinde değişmektedir. Ölçümler genellikle 0,5-1 dakikadan bir saate kadar yapılabilmekle [9] beraber, 48/60 saat [10] ve hatta 3,7, 28 gün gibi daha uzun süreli ölçümlerin yapıldığı çalışmalar da [11] bulunmaktadır. Her iki ölçüm sonunda elektriksel iletkenlik değerleri arasındaki farkın 0,4 mS/cm'den büyük olması o maddenin puzolanlık özelliği taşıdığına, 1,2 mS/cm'den büyük olması ise iyi bir puzolanik özellik gösterdiğine işaret etmektedir [12, 13].

Şekil 1, değişik puzolanik özelliklere sahip üç farklı maddenin CH solüsyonu içinde elektriksel iletimindeki davranışlarını karakterize etmektedir. Grafikte gösterilen "A" örneğinin eğrisi, az puzolanik reaktiviteye sahip bir madde ile hazırlanmış solüsyondaki elektriksel iletimin tipik örneğini yansıtmaktadır. "B" örneği, testin ilk saatlerinde doymuş olmayan bir çözeltideki puzolanik maddenin davranışını yansıtan tipik eğriyi göstermektedir. Bununla birlikte, puzolan reaksiyonunun zamanla ilerlemesiyle, daha uzun sürelerde kalsiyum hidroksitin harcanmasına bağlı olarak ortamın elektriksel iletkenliği değerlerine bir azalma da gözlemlenebilir.

## Puzolanik Aktivite Tespit Yöntemleri

Üçüncü olarak, "C" ile temsil edilen eğri, testin ilk saat içinde kalsiyum hidroksitin çok hızlı tüketimine bağlı olarak solüsyonun elektrik iletkenliği değerlerinde ve dolayısıyla ortamdaki pH seviyesindeki azalmayı yansıtmaktadır. Bu davranış şekli, az kalsiyum hidroksit içeren solüsyonların ve yüksek aktiviteye sahip puzolanik maddelerin genel özelliğidir [14].



Şekil 1 Çeşitli puzolanların 7 günlük test sonrası elde edilmiş elektriksel iletimindeki değişimler [14]

Solüsyonun elektriksel iletim özelliği üzerinde puzolanın kimyasal kompozisyonunda bulunan reaktif yapıdaki minerallerin miktarı ve puzolanın inceliği de katkıda bulunmaktadır. Bir tür zeolitin (Clinoptilolite) puzolanik aktivitesini değerlendirme kapsamında yapılan bu yöndeki bir çalışmada [15], zeolitle diğer bazı puzolanların puzolanik özellikleri çeşitli test yöntemleri ile karşılaştırılmış ve hazırlanan puzolan/CH karışımının 4 saatlik elektriksel iletim ölçüm verileri ile puzolanik aktivite özelliklerinin birbirleriyle uyumlu olduğu, zeolitin kireçle ilişkisiyle reaksiyonun ilk dakikalarında meydana gelen puzolanik reaksiyonunun, diğer puzolanlara göre daha fazla olduğu, bu durumun da reaktif yapıdaki SiO<sub>2</sub> miktarının ve puzolanın özgül yüzey alanının fazlalığından kaynaklandığı gösterilmiştir. Bununla beraber söz konusu puzolanlarla üretilmiş puzolan/CH hamurunun elektriksel iletim ölçüm verileri ile mekanik özellikleri arasında ise tam bir ilişki kurulamamıştır.

Kondüktometri yöntemi ile kimyasal test teknikleri arasındaki ilişkiler çeşitli çalışmalarda inceleme konusu olmuştur. Örneğin beş farklı kil (kaolen) ve iki tür bentonit malzemenin dört farklı aktivite test yöntemi ile (*Fratini*, *Doygun kireç*, *Puzolanik Aktivite İndisi* ve *Elektriksel İletim*), puzolanik özelliklerini değerlendirmek için Araceli ve ekibinin [16] yaptıkları çalışmada, doygun kireç yöntemi ile 1 günlük elektriksel iletim ölçüm değerleri arasında lineer bir ilişkinin bulunduğu, aynı ilişkinin 7 günlük doygun kireç yöntemi ile 24 saatlik elektriksel iletim yöntemi ölçüm sonuçları arasında da söz konusu olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında elektriksel iletim ile mekanik aktivite indisi arasında ise yeterli ve doyurucu bir ilişkinin kurulamadığı, buna neden olarak da mekanik dayanım üzerinde puzolanik reaksiyon sırasında meydana gelen kalsiyum silikat hidrat (CSH) gibi ürünlerin morfolojisi ile porozite özelliklerinin belirleyici bir rol oynadığı açıklanmıştır.

Dolayısıyla puzolanik aktivitenin tespiti için uygulanan elektriksel iletim ölçümü ile diğer test yöntemleri arasında, özellikle de mekanik testlerde, yer yer bu türlü uyumsuzluklar gözlenebilir. Çünkü çalışmalarda elektriksel iletim ölçümleri genellikle kısa süreli olarak yapılmakta, puzolan katkılı sistemin mekanik dayanımı ise ileriki yaşlarda gelişme eğilimi göstermektedir. Bu davranışa göre reaksiyon süreci açısından bu iki yöntem arasında ters bir ilişki var gibi gözükmektedir. Buna ek olarak puzolanların çok değişken olan kimyasal ve mineralojik özellikleri ve bununla ilişkili olarak sertleşmiş

## KURUGÖL

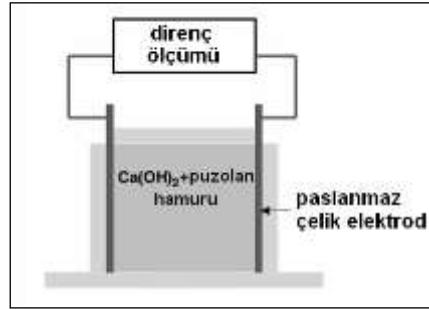
sistemlerdeki puzolanik reaksiyonun gelişme sürelerinin farklılıklar göstermesi ile reaksiyonla oluşan yeni fazların morfolojik özellikleri de burada etkili roller oynayabilmektedir.

Bu test yöntemi ile ilgili bazı özel durumlar solüsyonun elektriksel iletim değerini de etkileyebilir. Bunların başında, özellikle de doğal puzolanların mineralojik yapılarında bulunabilecek çeşitli çözünebilir nitelikteki tuzlar gelir. Su içinde bu tuzlar iyonlaşarak çözeltiye geçer ve solüsyonun iletkenlik değerlerini de değiştirir. Sisteme puzolan ilave edildiğinde çözeltinin elektriksel iletkenliği, maddede bulunabilecek sülfatlar, alkali halidler ve alkali toprak halitler gibi çözünebilir tuzlar nedeniyle, artışlar gösterebilir ve bu durum elde edilmiş sonuçları etkiler [17]. Bu nedenle, öncelikle puzolan bir maddede bu gibi çözünebilir tuzların bulunup bulunmadığının da tespit edilmesi gerekir.

### 2.2. Elektriksel Öz direnç Ölçümleri

Elektriksel ölçüm yönteminin diğer bir uygulama şekli de elektriksel öz direnç ölçümü ile yapılan tekniklerdir. Fizikten bilindiği üzere elektriksel iletkenliğin tersi dirençtir. Direnç ( $R$ ), elektriğin iletimine karşı koyma yeteneği olarak tanımlanırsa; iletkenlik de, elektriği geçirme yeteneği olarak tanımlanabilir.

Bu yöntem genellikle uygun boyutsal özellikte hazırlanmış puzolan ve kireç (CH) hamurunun iki yüzeyi arasındaki uzaklıktan elektrotla yapılan direnç ölçümlerinden oluşur (Şekil 2). Burada, belirli karışım oranlarında distile su, CH ve puzolan maddeden hazırlanmış bir örneğin, belirli sabit bir frekans altında çeşitli süreler boyunca elektriksel dirençleri ölçülmekte ve elde edilen değerlerden hareketle maddenin puzolanik özelliği değerlendirilmektedir.



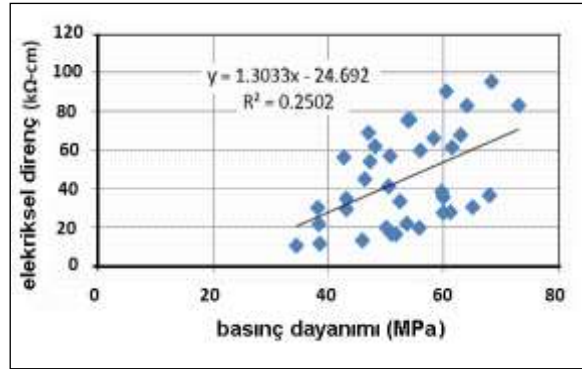
Şekil 2. Elektriksel direnç ölçüm tekniğinin şematik gösterimi [18].

Elektriksel öz direnç metodunu kullanarak çeşitli puzolanların (metakaolin, mikro silis ve pulverize uçucu kül) puzolanik aktivitesini belirlemek için McCarter ve ekibinin yaptıkları çalışmada [5], sabit 5 kHz alternatif akım altında çeşitli periyotlarda 48 saat süresince elektriksel direnç ölçümleri yapılarak, iletimdeki değişimler gözlenmiştir. Bu tespitler sonucunda, yüksek direncin az bir portlandit (CH) tüketimine tekabül ettiği ve dolayısıyla elektriksel direnç ölçüm yönteminin hem puzolan/CH karışımların hem de çimento bağlayıcılı karışımların puzolanik reaksiyonunu takip etmek için elverişli bir teknik sunduğunu ifade edilmiştir. Ayrıca, bu testlerin sonuçlarını kimyasal bir metot olan Chapelle aktivite testinden (puzolan/CH solüsyonundan) elde edilen puzolanik reaktivite değerleri ile karşılaştırarak aralarındaki ilişkileri de araştırılmış, fakat bu iki yöntem arasında uygun bir korelasyon kurmanın zor olduğu ileri sürülmüştür. Bu tespitlere göre elektriksel direnç ölçüm verileri ile puzolanik aktivitenin belirlenmesinde uygulanan kimyasal içerikli (Chapelle) test sonuçları arasında, her zaman geçerli bir korelasyonun kurulamadığı görülmektedir.

## Puzolanik Aktivite Tespit Yöntemleri

Puzolanik aktivite ile sistemin direnç ölçümleri arasındaki ilişkiler başka çalışmalarda da irdelenmiştir. Uçucu kül, silis dumanı, kaolin, asidik kil, zeolit ve aktive edilmiş kuvars gibi çeşitli puzolan maddeler üzerinde yapılan bu yöndeki bir araştırmada ise [19], kimyasal bir metod olan kalsiyum hidroksit tüketimi ile elektriksel öz direnç ölçümü birleşik yönteminin, puzolanik aktivitenin hızlı bir şekilde belirlenebilmesinde yararlı teknik sunduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışma elde edilen tespitlerle yukarıda belirtilen [5], direnç ölçümü ile Chapelle testi ile arasında doğru bir ilişki kurmanın zor olduğu yönündeki araştırmanın sonuçları dikkate alındığında, belki reaksiyonun erken sürelerinde böyle bir ilişkinin varolabileceği ancak ileriki yaşlarda bu ilişkilerin tam olarak kurulamadığı görülmektedir.

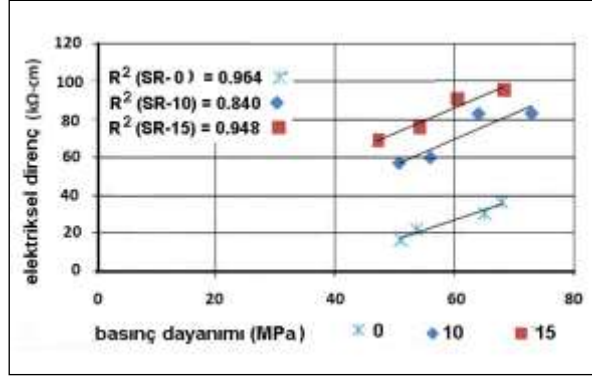
Elektriksel öz direnç ölçüm tekniği aynı zamanda puzolan/portland çimento ile üretilmiş kompozit malzemelere de uygulanmıştır. Betonda zeolitın puzolan olarak kullanımına ilişkin yapılan bir diğer araştırmada [20], değişik karışım oranlarındaki zeolit katkısının, çeşitli yaşlardaki beton örneklerin mekanik ve fiziksel özellikleri ile durabilitesi üzerindeki etkileri araştırılmış ve ayrıca örneklerin elektriksel direnç ölçümleri de yapılarak aralarındaki ilişkiler birleşik olarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları çeşitli yaşlarda ve farklı oranlardaki (%0, %10, %15) zeolit katkılı tüm beton örneklerin elektriksel direnç ölçüm verileri ile basınç dayanım değerleri arasında anlamlı bir korelasyonun ( $R^2=0,250$ ) kurulamadığını ortaya koymuştur (Şekil 3).



**Şekil 3** Değişik yaşlarda ve farklı karışım oranlarında zeolit katkısı ile hazırlanan tüm beton örneklerin elektriksel direnç ölçüm değerleri ile basınç dayanımı arasındaki korelasyonun çok düşük olduğu ( $R^2=0,2502$ ) görülmektedir [20].

Bununla birlikte aynı örneklerin 270 gün sonra yapılan aynı test ölçümlerinde ise söz konusu özellikler arasındaki korelasyonların ( $R^2=0,964$  (%0),  $R^2=0,840$  (%10),  $R^2=0,948$  (%15)) daha iyi kurulabildiği tespit edilmiştir (Şekil 4). Benzer sonuçlar aynı araştırmacıların bir başka çalışmalarında da gösterilmiştir [21].

## KURUGÖL



**Şekil 4** Farklı oranlardaki zeolit katkılı beton örneklerin 270 gün sonraki basınç dayanımı ile elektriksel direnç ölçüm değerleri arasında doğrusal regresyonla araştırılan korelasyon katsayıları [20].

Bu tespitlere göre de, çimento bağlayıcılı ve puzolan (zeolit) katkılı kompozitlerin erken yaşlara göre daha ileriki yaşlardaki elektriksel direnç ölçüm sonuçları ile mekanik yöntemle tespit edilen puzolanik aktivite özellikleri arasında belirli bir güvenilirlikle daha anlamlı bir ilişkinin bulunduğu anlaşılmaktadır. Bu durum aynı zamanda doğal puzolanın puzolanik aktivitesinin daha uzun sürelerde gelişme eğilimi içinde olduğunu da ortaya koymaktadır.

Puzolan (kalsine edilmiş pirinç kapçığı külü)/CH hamurunun puzolanik aktivitesini değerlendirmek için her iki elektriksel ölçüm tekniğinin (iletkenlik ve öz direnç) birlikte uygulandığı Wansom ve ekibinin yaptıkları çalışmada ise [9], erken yaşlarda puzolanik aktiviteyi değerlendirmek için Luxan metodunun [5], ileriki yaşlarda da McCarter [11] tekniğinin daha elverişli bir yaklaşım şekli sunduğu belirtilerek, bu yöntemlerin yapay puzolanın puzolanik aktivitesini tespitinde de işe yaradığı gösterilmiştir. Ayrıca kısa süreli yapılan elektriksel ölçümler ile mekanik yolla elde edilen aktivite indisleri arasında da iyi bir ilişkinin bulunduğu, ancak daha uzun süreli ölçümlerde ise bu korelasyonun azaldığı belirtilerek, her iki elektriksel ölçümlerden çıkarılmış faktörler ile mekanik puzolanik aktivite indisleri ile arasında ise tüm yaşlarda daha güçlü bir korelasyon kurulabileceği ileri sürülmüştür.

Elektriksel direnç ölçüm tekniği ile kimyasal testler arasındaki ilişkiler değerlendirildiğinde genellikle az CH tüketiminin yüksek dirence ve fazla CH tüketiminin de az dirence karşılık geldiği ifade edilmektedir [5]. Fakat bu bağlantının, puzolanların doğası ve puzolanik reaksiyon süresi için içine girdiğinde her zaman geçerli olamayacağı yapılan araştırmaların sonuçlarından da anlaşılmaktadır.

Puzolanik aktivitenin tespitinde uygulanan elektriksel iletkenlik ve direnç ölçüm yöntemleri ile diğer testler arasında yer yer gözlenen yetersiz korelasyon, yukarıda ifade edildiği gibi genel olarak doğal ve yapay puzolanların birbirinden farklı olan yapısal, mineralojik ve fiziksel özellikleri yanı sıra, bununla ilişkili olarak yapılan testlerin ortam ve uygulanan tekniklerin değişkenliği ile testlerin farklı özellikler üzerine yönelik olması ve ayrıca CH ile ilişkisi sonucu meydana gelen puzolanik reaksiyonun gelişim sürelerinin de puzolan tipine göre farklılıklar göstermesinden ileri geldiği düşünülebilir.

### 3. TERMAL ANALİZLER (DTA/TGA/TG)

Fiziksel yöntemler kapsamında uygulanan termogravimetri (DTA/TG/TGA) analizleri yardımıyla da puzolanik aktivite değerlendirilebilmektedir. Bu analiz metotları malzemenin niteliklerini saptamak ve termal davranışını belirlemek için elverişli bir metot olup aynı zamanda içeriğinde bulunan diğer minerallerin davranışı hakkında aydınlatıcı bilgiler de verebilmektedir. Puzolan/CH reaksiyonuyla meydana gelen hidratasyon ürünlerinin tespitinde de aynı durum geçerlidir.

## Puzolanik Aktivite Tespit Yöntemleri

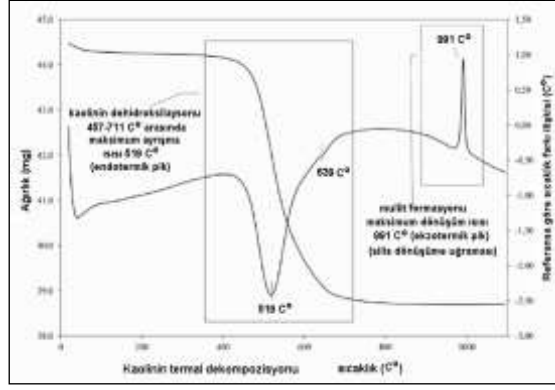
Termal analizler, örneğin sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken numunenin herhangi bir fiziksel özelliğinin (ağırlık, absorplanan ya da açığa çıkan ısının, boyut, iletkenlik, özellik v.s gibi) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemleri içermekte olup, bu kapsamda kütle kaybı, nem miktarı, oksidasyon, dehidratasyon ve kristal faz formasyonları gibi malzemenin ısı etkisi karşısındaki çeşitli davranışları analiz edilebilmektedir. Özellikle puzolanik reaksiyon sonucu meydana gelen hidratasyon ürünlerinin tespitinde tercihen başvurulacak bir analiz tekniğidir. Bu analizlerden termogravimetri (TGA) ile numune kütlelerinin, numune sıcaklığına ya da zamana göre ölçümü yapılarak elde edilen termogramlarda istenilen zaman ve sıcaklık aralıklarındaki mg veya % olarak kütle kayıpları, yarı ömür sıcaklıkları tespit edilebilmektedir. Diferansiyel termal analizde ise (DTA) bir numune diğer standart başka bir numune aynı anda ısıtılarak veya soğutulurken arada oluşan sıcaklık değişimi sıcaklığa veya zamana bağlı olarak bir diyagrama dökülüp, ısı alan (endotermik) ve ısı veren (ekzotermik) bölgelerin çeşitli amaçlar doğrultusunda analizi yapılabilmektedir. Bu tespitler numunenin iç yapı kompozisyonu açısından parmak izi niteliği taşıyabildiğinden, DTA diyagramları, reaksiyon ürünlerinin dekompozisyon sıcaklıkları, kristalin faz değişimleri ile kimyasal dönüşümleri hakkında da aydınlatıcı bilgiler sunmaktadır

Son yıllarda puzolanlar üzerine yapılan birçok araştırmada bu analiz tekniklerinin kullanımı oldukça yaygınlık kazanmış ve termal analiz sonuçlarıyla diğer özellikler arasındaki ilişkiler de incelenmiştir. Örneğin kireç bağlayıcısı ile doğal ve yapay puzolanlarla hazırlanmış harç örneklerin puzolanik karakteristiklerini termogravimetrik analizle tespitine yönelik olarak yapılmış bu yöndeki bir araştırmada [22]; değişik sıcaklık aralıklarındaki diferansiyel termal analizinin (DTA) endotermik ve ekzotermik pikleri (TG ile de kimyasal kompozisyonundaki ağırlık kayıpları ve ayrışmalar) değerlendirilmiş ve malzemenin puzolanik özelliğinin ve hidratasyon sonrası oluşan ürünlerin formasyonlarını tespitinde bu yöntemin yararlı sonuçlar verdiği gösterilmiştir. Ayrıca, DTA/TG analiz sonuçları ile 1, 3 ve 6 aylık sürelerdeki XRD ve mekanik dayanım değerleri arasında uyumlu ilişkilerin olduğu, aynı zamanda bu ilişkilerin kalsiyum hidroksit tüketimi, mekanik özellik ve puzolanik reaksiyonla oluşan fazlar arasında da bulunduğu ifade edilmiştir.

Termal analizlerle, aynı zamanda bizzat bir puzolanın sıcaklıklara göre iç yapı strüktüründe meydana gelen madde kaybı ve/veya faz dönüşüm bölgeleri tespit edilerek, o maddenin puzolanik karakteristiği de değerlendirilebilir. Bu yönde Trusilewicz ve ark. larının [23] yaptıkları çalışmada metakaolinin, iç yapı strüktürü ile puzolanik aktivite üzerindeki ilişkisi için birleşik olarak TEM, XRD, termal analiz (TG/DTA) ve kimyasal test yöntemlerinden yararlanılarak kaolinin, metakaolin ile mullit faz haline dönüşüm bölgeleri TG ile DTA termogramlarında gösterilmiş ve bunlar diğer yöntemlerle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Kaolinin, puzolanik özellik taşıyan metakaolin haline dönüşüm bölgesinin 457-711 °C'ler arasında olduğu, metakaolinin *mullit* fazına dönüşmesinin ise yaklaşık 990 °C'ler civarında gerçekleştiği tespit edilmiştir (Şekil 5). İyi bir puzolanik aktiviteye sahip olan metakaolinin, kararlı iç yapısı nedeniyle puzolanik özellik üzerinde olumsuz bir etki yapan *mullit* kristalleri haline dönüşümü bu şekilde termal analizle de belirlenebilmektedir. Mullitin puzolanik aktivite üzerindeki bu olumsuz etkisi başka çalışmalarda da gösterilmiştir. Bu araştırmalarda kaolinitin, metakaolin haline dönüşümünün yaklaşık 450 - 750 °C'ler arasında gerçekleştiği, genellikle de optimum kalsinasyon sıcaklığının 650 °C ve süresinin de 90 dakika şeklinde olmasının metakaolin haline dönüşmesinde yeterli gelebileceği belirtilmektedir. [24, 25]

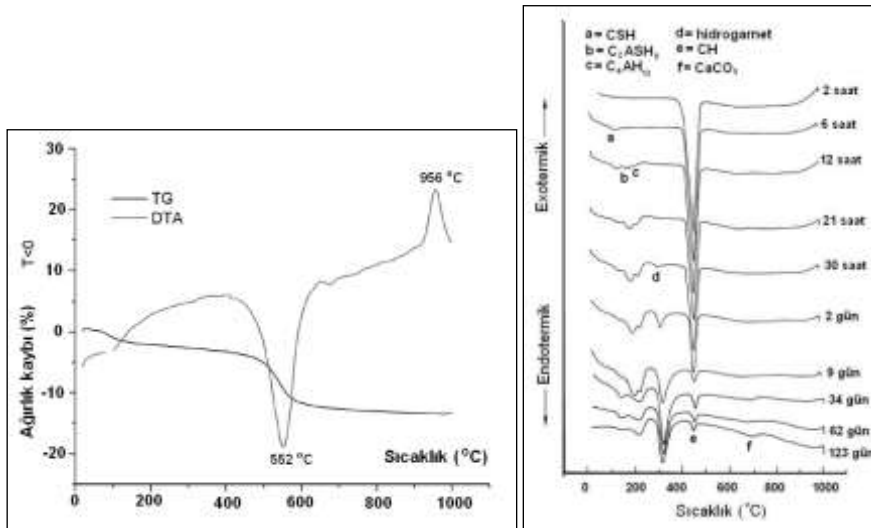


## KURUGÖL



**Şekil 5.** Kaolin tipi kilin termal işleme iç yapısında meydana gelen faz dönüşümlerinin TG/DTA ile tespiti. Termogramlarda tanımlanan bölgelerden hareketle kaolinin puzolanik aktivitesi değerlendirilebilmektedir [23].

Ayrıca kaolinit tipi killerin kristal yapısına ve saflığına bağlı olarak kalsinasyon işleminin 650-800 °C'ler arasında yapılmasının uygun olduğu bir diğer araştırmada ifade edilmiştir. [26] Kalsinasyon işlemine devam edildiğinde ise metakaolin mullit ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) kristalleri şekline dönüşür ve bu faz dönüşümü de 950 °C'lerden sonra meydana gelir [27] (Şekil 6). Yüksek sıcaklıklarda oluşan mullit yanında kristobalit, spinell gibi kararlı mineraller puzolanik özelliğin kaybolmasına neden olan kristalleşmiş bileşiklerdir. [28] Puzolanlarda olduğu gibi puzolanik reaksiyonla şekillenen hidrate fazların tespitinde de termal yöntemler işe yaramaktadır. (Şekil 7'de metakaolin/kireç hamurlarının süreye bağlı olarak reaksiyon fazlarında meydana gelen değişikliklerin DTA termogramlarını göstermektedir. DTA endotermik pikleri, zamanla reaksiyon ürünleri olan hidrate kalsiyum alümina silikat ( $C_2ASH_8$ ), hidrate kalsiyum alüminat ( $C_4AH_{13}$ ) ve kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ ) fazlarında meydana gelen artışları, kalsiyum hidroksit (CH) miktarında da azalmaları ifade etmektedir. [29]



**Şekil 6.** Termogrovemetrik (DTA/TG) analizle kaolinitin termal davranışının gösterimi [25]

**Şekil 7.** 60 °C'de kürlenmiş metakaolin/kireç hamurlarında süreye bağlı olarak meydana gelen hidrate fazların endotermik DTA termogramlarında gösterimi [29]

## Puzolanik Aktivite Tespit Yöntemleri

Yakılmış pirinç kapçığı külünün termal davranışı ile puzolanik aktivite indisi arasındaki ilişkilerin ele alınarak değerlendirildiği bir diğer çalışmada da [30], külden bulunan kristalin yapıdaki silisin, TGA ve DTA analizinin 650 ile 850 °C'ler arasındaki endotermik pik aralığında amorf yapıda silis haline dönüştüğü ve külün termal işlem sırasında oluşan amorf karakterdeki bu silis miktarı ile çimento bağlayıcısı kullanılarak hazırlanmış örneklerin puzolanik aktivite indisi arasında destekleyici yönde ilişkilerin bulunduğu ortaya konulmuştur.

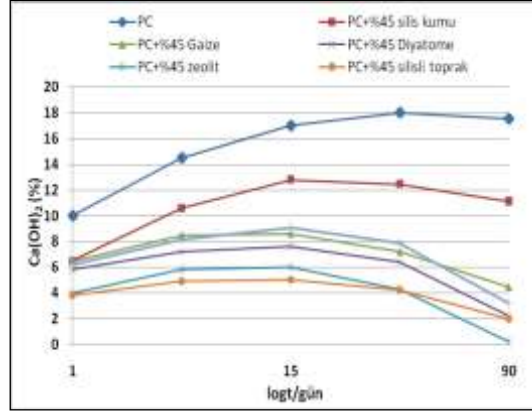
Dolayısıyla bu tespitler termal analizlerin, dolaylı bir metod sunmakla birlikte, hem bir puzolanın iç yapı strüktüründe bulunan minerallerini faz dönüşümlerinin, hem de puzolanlarla hazırlanmış sistemlerde reaksiyonla meydana gelen hidrate fazların tanımlanması ve değerlendirilmesinde güvenilir birer yardımcı teknik olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

Diğer yandanyapılan başka bir çalışmada ise [31] dört farklı doğal puzolanın puzolanik aktivitesi ve puzolanik aktivite test yöntemleri incelenirken, puzolan ve kireç kombinasyonun kararlı bir iç yapı özelliği taşımasından dolayı puzolanik aktivite için kimyasal ölçüm teknikleriyle termal analizler arasında tam bir ilişkinin kurulamayacağı ve burada doğru kararlar için bir ölçüt bulunmadığı, dolayısıyla termogravimetrik metodun sıcaklığı işin içine dâhil ederek meselenin esası için elverişli bir yöntem sunmadığı şeklinde bir görüş ileri sürülmüştür. Benzer yöndeki görüşler yapılan başka çalışmalarda da [32], [33], [34] ifade edilmiştir. Termal yöntemlerle kimyasal içerikli testler arasında, yöntemlerin yönelik oldukları özellikler nedeniyle belki böyle bir ilişki kurulamayabilir, fakat, yukarıda genel içerikleri verilmiş bazı çalışmalardan [22, 29, 30] elde edilen sonuçlardan görüldüğü üzere, termal analizlerin, özellikle reaksiyon sonucu meydana gelen hidrate ürünlerin tespitinde faydalı bir teknik sunduğu, dolayısıyla bu durumun meydana gelebilmesi için kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşmiş olmasının gerektiği de ortadadır.

Buna bir başka örnek olarak Paya ve ekibinin [35], termogravimetrik (DTA, TG), spektroskopik (FT-IR), mikroskopik (SEM) ve kimyasal tekniklerini birleşik olarak kullanıp metakaolin ve katalitik atıkların puzolanik özelliklerini araştırdıkları çalışmalarında, erken yaşta katalitik atıkların metakaolinden daha fazla puzolanik reaktiviteye sahip olduğu ve bu maddelerle üretilen çimento bağlayıcılı harç örneklerde puzolanik reaksiyonla iç yapıda meydana gelen *gehlenit* hidrat (kalsiyum alümina silikat hidrat,  $C_2ASH_8$ ), kalsiyum silikat hidrat (CSH) ve kalsiyum alümina hidrat (CAH) fazlarının oluşum bölgeleri termal analizlerle tespit edilmiş ve bu tespitlerin her iki puzolanın kimyasal tekniklerle belirlenen, fiks edilmiş kalsiyum hidroksit tüketimi oranlarıyla karşılaştırıldığında, birbirlerini destekleyici ilişkiler içerisinde oldukları sonucuna varılmıştır. Reaktivitenin değerlendirilmesinde termogravimetriden ve ileri analitik tekniklerden yararlanmanın çok faydalı yöntemler sundukları bu araştırmanın sonucunda ileri sürülmüştür.

Çimento bağlayıcısı ile çeşitli doğal ve yapay puzolan maddeler (gaize, uçucu kül, zeolit, silis kumu, diyatome ve silisli toprak) kullanılarak hazırlanmış harç hamurları üzerinde çeşitli periyotlarla (1, 3, 7, 28 ve 90 günlük) DTA/TG analizlerinin yapıldığı bir çalışmadan elde edilen sonuçlar, ASTM C 593-56 standardında belirtilen, puzolanik aktivitenin analitik olarak değerlendirilmesi için önerilmiş yöntem arasında çok iyi korelasyonlar bulunduğu göstermiştir [36]. Bu tespitler doğrultusunda, çeşitli puzolan katkılı çimento hamurlarında puzolanik reaksiyonu kanıtlamak için DTA/TG ölçümlerinin yeterli geleceği ileri sürülmüştür. Bahdedilen periyotlarla puzolan katkılı ve katkısız çimento bağlayıcılı örneklerin DTA/TG analizlerinden elde edilen sonuçların zamanın fonksiyonuna göre grafiksel olarak gösterimi de Şekil 8'te verilmiştir. Burada, analizler sırasında uygulanan sıcaklık etkisiyle süreye bağlı olarak CH miktarındaki azalma oranları puzolanik aktivitenin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Puzolan katkısız örnekte (PC) ise aksine CH miktarında bu türlü bir azalmanın meydana geldiği görülmemektedir.

## KURUGÖL



**Şekil 8.** Puzolanik reaksiyon sonucu çeşitli puzolanların süreye bağlı olarak termal analizle belirlenmiş CH miktarındaki azalmaların karşılaştırılması. Puzolanların reaktiflik derecelerine göre CH miktarındaki azalma oranları farklı olmakla birlikte, eğrilerin genel davranışı benzerlik göstermektedir [36].

Benzer durum diğer puzolanlar içinde söz konusu olup, ham ve çeşitli sıcaklık aralıklarında kalsine edilmiş İllit tipi kilin kalsinasyona bağlı olarak puzolanik özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin araştırıldığı bir çalışmada [37], DTA, TG ve XRD yöntemleri ile çimento bağlayıcısı ile üretilmiş harç örneklerin çeşitli periyotlarda yapılan mekanik test sonuçları karşılaştırılmıştır. Testler neticesinde ham illitin puzolanik aktivitesinin bulunmadığı, ancak artan sıcaklık etkisine göre 790 C°'den sonra mineralojik yapısında meydana gelen faz değişimine göre puzolanik aktivitesinin nispeten de arttığı ve illitle hazırlanmış örneklerin basınç testi sonucunda elde edilen değerlerin, termal analizlerle tespit edilen yapısal değişikliklerle de uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum, bizzat puzolan bir maddenin DTA/TG analizleriyle faz dönüşüm bölgeleri tespit edilerek puzolanlık karakteristiğinin dolaylı yünden de ortaya konulabileceğini ve bunun mekanik yolla tespit edilen sonuçlarla da desteklendiğini göstermektedir.

#### 4. KALORİMETRİK TEKNİKLER (SOLÜSYON ve İZOTERMAL KALORİMETRİ, DSC)

Aktivite üzerinde yapılan bir diğer fiziksel analiz yöntemi de kalorimetrik ölçüm teknikleridir. Genelde adiyabatik, yarı adiyabatik, izotermal ve solüsyon kalorimetrisi olmak üzere dört tür kalorimetri ölçümü mevcuttur. Burada bağlayıcının hidratasyon ve puzolan/CH karışımının kimyasal reaksiyonu sonucu ortaya çıkan ısı miktarının tespitinde uygulanan teknikler solüsyon ve izotermal kalorimetri ölçümü olmak üzere genelde iki türdür. Bunun yanında taramalı difrensiyel kalorimetri (DSC) tekniği de kullanılmaktadır. Solüsyon kalorimetrisi hidratasyon ısısının uzun süreli ölçümü ve malzemedeki etkin bileşenlerin (SiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CaO gibi) hızlı bir şekilde belirlenebilmesi için uygun bir yöntem olup, diğer izotermal kalorimetri metodu ise başlangıçtaki hidratasyon proseslerini araştırmada uygulanan yardımcı bir tekniktir. Çözelti kalorimetrisi yoluyla hidrasyon ısının belirlenmesi, TS EN 196-8'de [38] tarif edilen yöntemle dayalı olarak yapılır. Bağlayıcı yada bağlayıcı/puzolan sisteminde ekzotermik yada endotermik reaksiyonlar, ortamın ve sistemin ölçümleri arasında ısı farkı olduğu zaman meydana gelmektedir. Bu nedenle reaksiyon ısısı, bir bağıntı ile yani, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklık farkının integrali ile hesaplanabilmektedir [39].

Çimento, kireç ve harç gibi malzemelerin hidratasyon reaksiyonu nispeten hızlı ve kısa süreli olduğundan burada kalorimetrisinin kullanımı anlamlı olabilir. Tersine olarak, puzolan katkılı çimento, kireç (CaO) yada hidrate kireç (CH) gibi bağlayıcılarda meydana gelen puzolanik reaksiyon ise daha yavaş olup günler, aylar hatta bazı durumlarda bir yıl gibi uzun sürebilir. Hidratasyonun gelişim

## Puzolanik Aktivite Tespit Yöntemleri

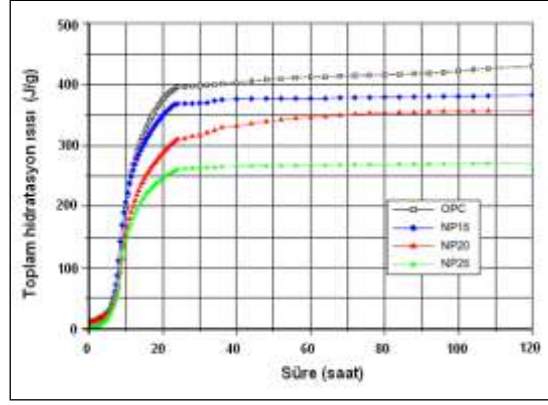
aşamaları, iyonlar aracılığı ile gerçekleşen bir difüzyon fazının varlığını gösterdiğinden kondüktometrik ölçümlerde olduğu gibi, kalorimetrik ölçümler yine de bir tespit yolu sunabilmektedir. Bu amaçla ister bir asit içindeki puzolan eriyiğın ısısını yada ister iletimin kalorimetri ile yapılan ölçüm yöntemleri şeklinde olsun, kalorimetrik ölçüm tekniğı kullanışlı ve basit sonuçlar verebilmektedirler. Kalorimetrik ölçüm tekniğine, çimentonun ve alit ( $C_3S$ ) gibi çimento fazları [40] yanında metakaolin [41] [42] gibi bazı reaktif puzolanların hidrate karışımlarında meydana gelen reaksiyonlarını aydınlatmak için çeşitli çalışmalarda başvurulmuştur.

Bununla birlikte puzolanik reaksiyon zamanla gelişen bir aksiyon olup düşük ısı miktarı içerdiğinden izotermal kalorimetri ile puzolanik gelişimin mekanizmasını takip etmenin zor olduğu literatürde de ifade edilmekle beraber [43] kalorimetrik yöntemler portland çimentonun hidrolitik, uçucu küllerin ise puzolanik aktivitesini ve cürufun potansiyel hidrolitik özelliklerini tespit etmek için bazı araştırmacılar [44, 45] tarafından da kullanılmıştır. Burada puzolanik reaksiyonların, portland çimentosu ile mineral katkılı çimento bağlayıcılı sistemler arasındaki hidrasyon ısıları arasındaki farkların gözlenmesiyle de değerlendirilebileceğı belirtilmektedir.

Örneğın, izotermal kalorimetri ve termogravimetri (DTA/TGA) yöntemlerini kullanarak granüle cüruf, uçucu kül ve silis dumanı gibi çeşitli mineral katkılı, çimento bağlayıcılı harç hamurlardaki hidrasyon ısısı değışimleri Ivindra ve Hansen'ın [46] çalışmalarında inceleme konusu olmuştur. Burada mineral katkılarının etkilerine bağılı olarak, düşük ve yüksek su/bağlayıcı oranlarına sahip karışımların hidrasyon ısısında az miktarda farklar bulunabileceğı, fakat genel eğilimin birbirine benzediğı, tüm ölçüm periyotlarında, uçucu kül içeren hamurlardaki ısı gelişiminin çimento hamurlarındakinden daha düşük olduğu, granüle fırın cürufu içeren hamurların ise başlangıçta yüksek ısı üretmemelerine rağmen ileriki yaşlarda, çimento hamurlarına göre daha fazla ısı ürettikleri, bu farkın da cürufun puzolanik reaksiyonuna bağılı olabileceğı belirtilerek, silis dumanı içeren hamurların cüruf tozu içeren karışımlara göre, aynı erken yaşlarda sergiledikleri bu davranışın da aynı şekilde puzolanik reaksiyonlardan kaynaklandığı görüşü ileri sürülmüştür. Benzer puzolanlar kullanılarak yapılan bir diğeri araştırmada [47] portland çimentosuna puzolanik maddeler katıldığında hidrasyon ısı ölçümü için, hidrasyonun ilk günleri için izotermal kalorimetri yönteminin, hidrate örneklerin ileriki yaşlardaki hidrasyonu için de solüsyon kalorimetrisi ölçümlerinden faydalanmanın daha uygun olabileceğı yapılmış deneysel çalışmaların sonuçlarında önerilmiştir.

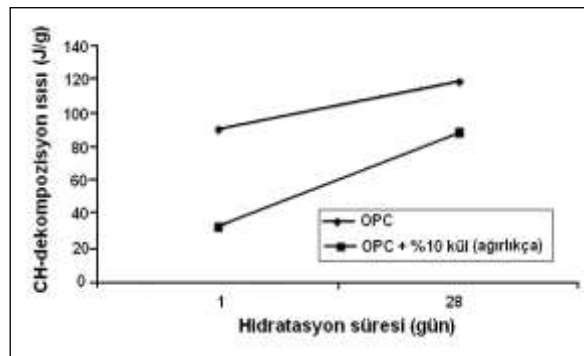
Çeşitli doğal zeolitlerle kalsiyum hidroksit arasındaki puzolanik reaksiyonun incelendiğı bir diğeri çalışmada [43] izotermal kalorimetri yönteminden de yararlanılmış ve hazırlanmış örneklerdeki reaksiyon mekanizmaları erken yaşta (ilk üç günlük) termogravimetri (TG/DTG) ve XRD yöntemiyle eş zamanlı olarak birlikte değerlendirilmiştir. Araştırmanın sonucunda zeolitik puzolanların hidrasyonun ilk zamanlarında, CH/puzolan reaksiyonu sırasında ortaya çıkan ısı miktarını azalttığı gösterilmiştir. Benzer yöndeki bir diğeri araştırmada da reaksiyonun ilk yaşlarında izotermal kalorimetre ölçümlerinin puzolanik reaksiyon derecesini belirlemek için iyi bir yöntem sunduğı ifade edilerek, doğal puzolanların (NP; zeolit) çimento matrisine her katkı oranında (%15, 20, 25) hidrasyon ısısı üzerine azaltıcı yönde bir etki yaptığı gösterilmiştir. (Şekil 9) [48]

## KURUGÖL



Şekil 9. Karışım oranlarına göre (%15, 20 ve 25) toplam hidrasyon ısı gelişiminde doğal zeolitlerin etkisi.

Aslında termal bir analiz yöntemi olan DSC (Differential Scanning Calorimetry) yöntemi de, aktivite kapsamında yararlanılan metotlardan biridir. Burada DTA'ya benzer şekilde, ısıtılan veya soğutulan bir numune ve referans maddesine aynı sıcaklık programı uygulanırken, örnekte bir değişiklik olması halinde, örneğe veya referansa bir elektrik devre yardımıyla dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanmakta ve numunede ortaya çıkan ısı enerjisi değişimleri tespit edilebilmektedir. Bu yöndeki bir çalışmada [49], 600 °C'de kalsine edilmiş ağırlıkça %10 oranında şeker kamışı külü katkılı ve katkısız çimento bağlayıcılı kompozitlerde külün puzolanik etkisinin araştırılması kapsamında hidrasyon ısı ölçümleri de yapılarak burada DSC tekniğinden yararlanılmış ve bu örneklerin hidrasyon süresi ile kalsiyum hidroksitin dehidroksilasyon ısı değişimleri arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. Sonuçta, süreye bağlı olarak CH'in dekompozisyon ısı miktarı arasındaki ilişkilerin gösterildiği DSC termogram piklerinden hareketle (Şekil 10), her iki karışımda da hidrasyon ısı değişim davranışının genelde birbirine benzerlik gösterdiği fakat, kül katkılı örneklerdeki dekompozisyon ısı miktarının daha az olduğu gözlenmiş, kül katkılı karışımın katkısız hamura göre, 1 ve 28 günlük kalsiyum hidroksit ile ısı miktarındaki bu azalmaya da, şeker kamışı külünün yüksek puzolanik reaksiyon oranının neden olduğu ifade edilmiştir.



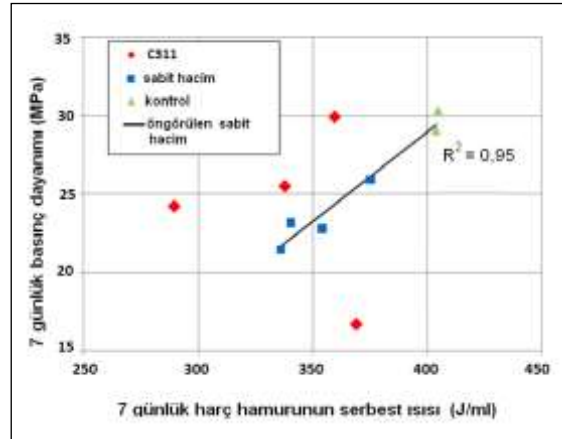
Şekil 10. Kül katkılı ve katkısız çimento bağlayıcılı kompozitlerde DSC ile elde edilen hidrasyon ısı değişimi ile kalsiyum hidroksit tüketimi arasındaki ilişkinin süreye bağlı olarak gösterimi [49].

## Puzolanik Aktivite Tespit Yöntemleri

Buna ek olarak diğer çalışmalarda da gösterildiği gibi puzolanlar, CH ile kimyasal reaksiyon sırasında puzolanik etkiden dolayı hidrasyon ısısını, özellikle reaksiyonun ilk sürelerinde, bir miktar düşürebilmektedir [50]. Bu davranış, puzolanik aktivitenin ortaya konmasında bir gösterge olarak değerlendirilebilir, yani puzolanik reaksiyonun hidrasyon ısısını düşürmesi durumu, aktivitenin tespitinde bir işaret olarak da kabul edilmektedir. Bunun yanında inceliğin puzolanik reaksiyon ve hidrasyon üzerindeki etkisini de belirtmek gerekir. İnceliği fazla olan çimentolar daha hızlı reaksiyon göstererek ve daha yüksek erken hidrasyon ısısı açığa çıkarırlar [51, 52] Ayrıca, puzolan katkılı karışımlarda toplam hidrasyon ısısı, çimentonun ve CH'in kendi hidrasyon ısısından daha az olmaktadır. Bu fark, puzolan miktarı arttıkça daha da artış gösterebilir.

Kalorimetrik ölçümlerle puzolanlarla üretilmiş karışımların mekanik özellikleri arasındaki ilişkiler açısından bir değerlendirme yapılacak olursa, izotermal kalorimetre test sonuçları ile dayanım değerleri arasındaki ilişkinin tatmin edici yönde olmadığı bu yönde yapılan bir araştırmanın sonuçlarında ifade edilmiştir [52].

Ancak, ASTM C311 Standardı test metodunda belirtilen prosedürlerde alternatif olarak önerilen yöntemle, doğal puzolanlar ve uçucu küllerin mekanik aktivite indisleri arasındaki ilişkilerin araştırıldığı bir çalışmada [53] ise sabit hacimsel karışım oranlarında üretilen harçların 7 günlük izotermal kalorimetri ölçümleri ile yine aynı süredeki mekanik yolla elde edilen erken dayanım test sonuçları arasında çok güçlü ilişkiler olduğu ve kalorimetrik ölçüm tekniğiyle puzolan karışımı örneklerin puzolanik aktivite özelliklerinin potansiyel olarak değerlendirilebileceği ifade edilmiştir (Şekil 11) (*Bu çalışmada, ilgili C311 standardındaki geçerli test yöntemi uygulandığında basınç dayanımı ve serbest ısı arasında ( $R^2 = 0,04$ ) şeklinde kötü bir korelasyon bulunduğu tespit edilmiş ve bunun ana nedeninin de farklı karışımlardaki su hacim oranının değişkenliğinden kaynaklandığı, bunun yanında eğer su ve diğer bileşenlerin sabit hacimsel oranları korunarak sunulmuş test prosedürü uygulandığında ise aralarında daha iyi bir ilişkinin ( $R^2 = 0,95$ ) bulunduğu gösterilmiştir*).



**Şekil 11.** 7 günlük harç karışımlarının sabit hacim yönteminden hareketle izotermal kalorimetre ile tespit edilen ısı salınımı ile basınç dayanımı ilişkisi ( $R^2=0,95$ ). (Araştırmaya göre C311 standardının öngördüğü yöntem uygulandığında ilişkiler arasında daha kötü bir korelasyon bulunmaktadır)

Bu sonuçlar, aktivite için uygulanan test yöntemleri ve yöntemlerin içerdiği parametreler yanında puzolanların kendi yapısal özelliklerinin ve reaksiyon kinetiğinin önemli ve belirleyici bir rol oynadığını göstermektedir.

## 5. SONUÇ ve GENEL DEĞERLENDİRMELER

Bu literatür incelemesinde puzolanik aktivitenin tespitine yönelik olarak uygulanan temel fiziksel yöntemler topluca ele alınmış, temel yaklaşımları açıklanarak, bu yönde yapılmış çeşitli çalışmalardan karakteristik örnekler verilmiş ve diğer bazı test yöntemleri ile aralarındaki ilişkiler değerlendirilmiştir.

Fiziksel analizlerden elektriksel iletim ölçümleri puzolanik aktivitenin tespitinde doğrudan uygulanan bir yöntem olup kendi içerisinde elverişli bir teknik sunmaktadır. Bunun yanında diğer test yöntemlerinden olan mekanik aktivite indisi ile arasında ise her zaman yeterli ve doyurucu ilişkilerin kurulamadığı, mekanik dayanım üzerinde puzolanik reaksiyon sonucu meydana gelen hidrate ürünlerin doğası ile hazırlanmış örneklerin porozite özelliklerinin burada belirleyici bir rol oynadığı yapılan çalışmalarda belirtilmektedir. İletkenlik ölçümü bir solüsyon üzerine, mekanik testler ise sertleşmiş katı bir örnek üzerine, dolayısıyla farklı özelliklerin tespitine yönelik olarak uygulanmaktadır. Bu bakımdan testlerin sonuçları arasında uyumsuzluklar gözlemlenebilir. Benzer durumun puzolan katkıli kompozitlerin erken yaşlarında elektriksel direnç ölçüm sonuçları ile mekanik yöntemle tespit edilen puzolanik aktivite indisleri arasında da bulunduğu, daha uzun süreli ölçümlerde nispeten daha anlamlı ilişkilerin bulunduğu görülmektedir. Bu durum aynı zamanda doğal puzolanın puzolanik reaksiyonunun daha uzun sürelerde devam etme eğilimi içinde olduğunu ortaya koymaktadır.

Puzolanik aktivitenin tespitinde uygulanan elektriksel iletkenlik ve öz direnç ölçüm yöntemleri ile diğer kimyasal ve mekanik testler arasında yer yer rastlanan yetersiz korelasyonlar, uygulanan bu testlerde seçilen/uygulanan parametreler, yöntemlerin değişik özellikler üzerine yönelik olması ve ayrıca bağlayıcı ile ilişkisi sonucu meydana gelen kimyasal reaksiyonun gelişim sürelerinin puzolan türlerine göre de farklılıklar göstermesi yanında reaksiyon ürünlerinin morfolojik özellikleri de burada etkili rol oynamaktadır. Bu bakımdan ilgili testlerin sonuçları açısından bu tespitler olağan karşılanabilir ve bunların diğer testlerle de desteklenmesi gerekebilir.

Aynı şekilde, literatürde puzolanik aktivitenin tespitinde kullanılan diğer bazı yöntemlerle arasında doğru kararlar için kesin ölçütler sunmadığı şeklinde görüşler olsa da, yukarıda belirtilen çalışmaların sonuçlardan görüldüğü üzere termal analizlerin, özellikle puzolanik reaksiyonla meydana gelen hidrate ürünlerin ve bir puzolanın sıcaklık etkisine bağlı olarak mineralojik yapısında meydana gelen faz dönüşümlerinin indirekt yönden tespitinde faydalı ve yardımcı bir teknik olduğu da görülmektedir.

Kalorimetrik teknikler ise, puzolan/bağlayıcı karışımlarının kısa süreli ölçümlerinde puzolanik aktivitenin yorumlanması yönünde aydınlatıcı sonuçlar verebilmektedir. Fakat bu durum diğer yöntemlerden elde edilmiş sonuçlarla uyumlu olabileceği anlamına da gelmemektedir. Çimentonun hidrasyonu, çimento tipi, sülfat içeriği, inceliği, su/çimento oranı, başlangıçtaki ve kür sırasındaki sıcaklığı, ilave edilen puzolanik maddeler ve kimyasal katkıları gibi çeşitli faktörlerden etkilenebilir. Dolayısıyla puzolan/portland çimento karışımlarında ortaya çıkan ısı miktarı puzolanların türlerine göre de değişiklikler gösterebilir. Portland çimentosuna mineral katkıları katıldığında hidrasyonun ilk günleri için izotermal kalorimetri yönteminin, hidrate test örneklerinin ileriki yaşlardaki hidrasyonu için de çözelti kalorimetrisi ölçümlerinden faydalanmanın uygun bir seçim yöntemi olabileceği bu yönde yapılan araştırmalarda önerilmiştir. Hidrasyonun ilk günlerde çözelti kalorimetrisiyle yapılan ölçüm değerlerinde puzolan türüne göre büyük değişiklikler görülebilir. Hidrasyonun uzun sürecinde ise ısı değişimi daha az olduğundan ve izotermal kalorimetre ile yapılacak ölçümlerde cihazın ve ortam sıcaklığı gibi dış faktörlerin etkisinden dolayı yanılgılar da ortaya çıkabilir. Bunlar dikkate alınarak yapılacak birkaç ölçüm değerinin ortalaması alındıktan sonra durumun değerlendirmesi daha uygun görülmektedir [47]. Çalışmalarda ayrıca termal analizlerle (TG/DTG) desteklenen izotermal iletim

## Puzolanik Aktivite Tespit Yöntemleri

kalorimetresi ölçümlerinin, gerçekleşen puzolanik reaksiyon sürecinin aydınlatılmasına yardımcı olabildiği de gösterilmiştir [43].

Burada önemli bir noktayı da belirtmek gerekir, o da, puzolanik aktivitenin değerlendirmesinde yararlanılan yöntem ne olursa olsun, uygulanan teknik, reaksiyonun genel mekanizmasını değil, seçilen tekniğin içerdiği parametreler doğrultusunda, sadece bu mekanizmanın bir yönünü yada bir aşamasını, yani reaksiyonla meydana gelen yapısal değişiklikleri farklı yöntemlerle ortaya koymaya yönelik olması hususudur. Bu kapsamda fiziksel yöntemler, puzolanik aktivitenin değerlendirilmesinde uygulanan tekniklerden yalnızca bir gurubunu oluşturur. Puzolanik reaksiyonun kinetiği ise kendi içerisinde kimyasal bir olayla başlayıp, fiziksel, mineralojik ve mekanik değişikliklerle; hem de birçok özel durumdan etkilenerek, zamanla ilerleyen, birbirinden ayrılamaz özellikte kompleks bir mekanizmayı kapsar. Tespit yöntemleri de bu sürecin farklı mekanizmalarındaki değişiklikleri tespit etmeye yönelik olarak geliştirilmiştir. Puzolanların doğası, kimyasal ve mineralojik özellikleri nitel ve nicel açıdan çok değişken olabildiğinden, yalnızca tek bir yöntemi kullanarak aktivitenin kesin bir değerlendirmesini yapmak her zaman tek başına yeterli gelmemektedir. Burada belirtilmiş fiziksel tekniklere temel olacak standartlar, kalorimetri ölçümleri dışında, henüz yeterince bulunmamaktadır. Zaten standartlar, daha çok bir şartname niteliği taşımakta ve burada sadece puzolan bir maddenin sahip olması gereken temel fiziksel ve kimyasal özellikleri belirtmektedir. Bu kriterler ise bir maddenin puzolan olma ihtimalini göstermekte, fakat maddenin reaktifliğine esas oluşturacak kesin bir ölçüt sunmamaktadır.

Dolayısıyla, burada ele alınmış yöntemler puzolanik aktivitenin ve puzolanik reaksiyon sürecinin genel çerçevesini değil sadece bir yönünü ortaya koymaktadır. Diğer test sonuçları arasında karşılaşılan düşük korelasyonlar bu durumun bir göstergesi olarak da değerlendirilebilir. Puzolanların aktivitelerini ve reaksiyonun kinetiğini yorumlamak için farklı kombine yöntemlerin birlikte uygulanmasının daha doğru bir yaklaşım şekli olabileceği, genel bir ölçüt olarak gösterilebilir. Nitekim son yıllarda bu alanda yapılmış çalışmalarda, genellikle bu şekilde kombine yöntemlere başvurulması şeklinde bir eğilimin olması bu durumun bir ifadesi olarak da gösterilebilir. Buradan, puzolanik aktivite özelliğini tam anlamıyla tartışmasız olarak ortaya koymak amacıyla seçimi yapılacak ve genel kabul görmüş tek bir yöntemin henüz olmadığı sonucu çıkmaktadır.

Puzolanik reaksiyon zamanla gelişen bir aktivite olduğundan, kısa ve daha uzun süreli ölçümlerle bu kriterleri de göz önüne alarak fiziksel yöntemlerin verileri ile geleneksel ve analitik diğer teknikleri arasında ilişkilerin, yapılacak başka çalışmalarda da incelenmesi, konunun bir başka perspektiften irdelenmesi açısından aydınlatıcı ve kullanışlı sonuçları olabilir.

### KAYNAKLAR

- [1] Moise's, F., Villar-Cocina, E., Sa'nchez de Rojas, M.I. ve Valencia-Morales, E. The effect that different pozzolanic activity methods has on the kinetic constants of the pozzolanic reaction in sugar cane straw-clay ash/lime systems: Application of a kinetic–diffusive model, *Cement and Concrete Research*, 2005; 35: 2137– 2142.
- [2] Donatello, S., Tyrer, M. ve Cheeseman, C.R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity, *Cement and Concrete Composites*, 2010: 32; 121–127.
- [3] Greenberg, S.A. Reaction between silica and calcium hydroxide solution. 1. Kinetics in the temperature range 30 to 85°C, *Journal Physics Chemistry*, 1961: 65; 1, 12-16.
- [4] Rassk, E. ve Bhaskar, M.C. Pozzolanic activity of pulverized fuel ash, *Cem. Concr. Res.*, 1975: 5, 363–376.
- [5] Luxan, M.P., Madruga, F. ve Saavedra, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement, *Cem. Concr. Res.*, 1989: 19, 63–68.



- [6] Sugita, S., Shoya, M. ve Tokuda, H. Evaluation of pozzolanic activity of rice husk ash, Proceedings of the 4th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul, vol. 1, Amer. Concr. Inst., Detroit, USA, pp. 495– 512, ACI SP-132, 1992.
- [7] Tashiro, C., Ikeda, K. ve Inoue, Y. Evaluation of pozzolanic activity by the electric resistance method, *Cem.Concr. Res.*, 1994: 24, 1133–1139.
- [8] Villar-Cocina, E., Valencia-Morales, E., Gonza'lez-Rodri'guez, R. ve Herna'ndez-Rui'z, J., Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic–diffusive model, *Cement and Concrete Research*, 2003: 33, 517–524.
- [9] Wansom, S., Janjaturapan, S. ve Sinthupinyo, S. Pozzolanic Activity of Rice Husk Ash: Comparison of Various Electrical Methods, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 2009: 19, 2, 1-7.
- [10] Trusilewicz, L., Fernández-Martínez, F., Rahhal, V.ve Talero, R. TEM and SAED Characterization of Metakaolin. Pozzolanic Activity, *Journal of the American Ceramic Society, Special Issue: BIO2011*, 2012: 95, 9, 2989–2996.
- [11] McCarter, W.J. ve Tran, D., “Monitoring pozzolanic activity by direct activation with calcium hydroxide”, *Constr. Build. Mater.*, 1996: 10(3), 179-184.
- [12] Böke, H., Akkurt, S., İpekoğlu, B. ve Uğurlu, E. Characteristics of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters, *Cement and Concrete Research*, 2006: 36, 1115–1122.
- [13] Çizer, Ö., Böke, H. İpekoğlu, B. Bazı Osmanlı dönemi hamam yapıları kubbe ve duvarlarında kullanılan kireç harçlarının Özellikleri, 2.Ulusal Yapı Malzemesi Kongresi ve Sergisi, İTÜ, İstanbul, 469-481, 6-8 Ekim 2004.
- [14] Tashimaa, M.M., Sorianob, L., Monzób, J., Borracherob, M.V., Akasakia, J.L., Payá, J. New method to assess the pozzolanic reactivity of mineral admixtures by means of pH and electrical conductivity measurements in lime:pozzolan suspensions, *Materiales de Construcción*, 2014: Vol. 64, Issue 316.
- [15] Uzal, B., Turanlı, L., Yücel, H., Göncüoğlu M.C. ve Çulfaz, A. Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan, *Cement and Concrete Research*, 2010: 40, 398–404.
- [16] Araceli, E.A., Monica, A.T., ve Monica, P. Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture, *Waste Management*, 2009: 29, 1666-1674.
- [17] Velázquez, S., Monzó, J.M., Borrachero, M.V. ve Payá, J. Assessment of the Pozzolanic Activity of a Spent Catalyst by Conductivity Measurement of Aqueous Suspensions with Calcium Hydroxide”, *Materials*, 2014: 7, 2561-2576. doi:10.3390/ma7042561.
- [18] Wansom, S., Janjaturaphan, S., Sinthupinyo, S. Characterizing pozzolanic activity of rice husk ash by impedance spectroscopy, *Cement and Concrete Research*, 2010: 40, 1714–1722.
- [19] Chuichi, T., Ko, I. ve Yoshihiro, I. Evaluation of pozzolanic activity by the electric resistance measurement method, *Cement and Concrete Research*, 1994: 24/6; 1133–1139.
- [20] Ali Akbar, R., Rahimeh, M. ve Moosa, K. Influence of zeolite additive on chloride durability and carbonation of concretes, *Applied mathematics in Engineering, Management and Technology 2014, The special issue in Management and Technology*, 2014, 1081-1093.
- [21] Ali Akbar, R., Amirreza, P., Mahdi, M. ve Famarz, M. Practical evaluation of relationship between concrete resistivity, water penetration, rapid chloride penetration and compressive strength, *Construction and Building Materials*, 2472-2479, 2014.
- [22] Moropoulou, A., Bakolas, A. ve Aggelakopoulou, E. Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis, *Thermochimica Acta*, 2004: 420; 135–140.

- [23] Trusilewicz, L., Fernández-Martínez, F., Rahhal, V.ve Talero, R., TEM and SAED Characterization of Metakaolin. Pozzolan Activity, Journal of the American Ceramic Society, Special Issue: BIO2011, 2012: 95/9; 2989–2996.
- [24] Lee; S., Youn, J.K. ve Moon, H.S. Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope, Journal of American Ceramic Society, 1999: 82; 2841-2848.
- [25] Ilic, B.R., Mitrovic, A.A., Milicic, L.R. Thermal Treatment of Kaolin Clay to obtain Metakaolin, Hem. ind. 2010: 64(4) 351–356. DOI: 10.2298/HEMIND100322014Iç.
- [26] Pera, J. Metakaolin and calcined clays. Cement and Concrete Composites. 2001: 23.
- [27] Mitrovic, A., Zdujic, I.M. Mechanochemical treatment of Serbian kaolin clay to obtain a highly reactive pozzolana, Journal of. Serb. Chem. Soc. 2013: 78 (4), 579–590.
- [28] Lee, S., Youn, J.K., Moon, H.S. Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope, Journal of American Ceramic Society. 1999: 82 (10), 2841-2848.
- [29] Frias Rojas, M. ve Cabrera, J. The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin–lime–water systems, Cement and Concrete Research. 2002, 32,133–138.
- [30] Ramadhansyah, R., Mahyun, A.W., Salwa, M.M., Abu Bakar, B.H., Megat Johari, M.A. ve Wan Ibrahim, M.H. Thermal Analysis and Pozzolan Index of Rice Husk Ash at Different Grinding Time, International Conference on Advances Science and Contemporary Engineering (ICASCE 2012), 24-25, Oktober, 2012.
- [31] Parhizkar, T., Najimi; M., Pourkhorshidi, A.R., Jafarpour, F., Hillemeier, B. ve Herr, R. Proposing a New Approach for Qualification of Natural Pozzolans, Scientia Iranica, Sharif University of Technology, 2010: 17/6; 450-456.
- [32] Pourkhorshidi, A.R., Najimi, M., Parhizkar, T., Hillemeier, B. ve Herr, R. A comparative study of the evaluation methods for pozzolans, Advances in Cement Research, 2010: 22(3); 157-164.
- [33] Gava, G.P. and Prudencio JR, L.R. Pozzolan activity tests as a measure of pozzolans performance: Part 1, Magazine of Concrete Research, 2007: 59(10); 729-734.
- [34] Gava, G.P. and Prudencio JR, L.R. Pozzolan activity tests as a measure of pozzolans performance: Part 2, Magazine of Concrete Research, 2007: 59(10); 735-741.
- [35] Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M.V., Vela'zquez, S., ve Bonilla, M. Determination of the pozzolan activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R–lime pastes, Cement and Concrete Research, 2003: 33; 1085–1091.
- [36] Roszczynialski, W. Determination of pozzolan activity of materials by thermal analysis, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002: 70; 387–392.
- [37] He, C., Makovicky, E., Osbaeck, B. Thermal stability and pozzolan activity of calcined illite, Applied Clay Science, 1995: 9; 337-354.
- [38] TS EN 196-8 Çimento deney yöntemleri - Bölüm 8: Hidratasyon ısısı - Çözelti yöntemi, 2011.
- [39] Poellmann, H., Kuzel, H.J. ve Meyer, H.W. The usage of heat-flow calorimetry in cement chemistry- Construction and application of a low coast high-sensitive calorimeter, Proc. XIIIth Int. Con. On Cement Micr. Tampa, (edited by J. Bayles, G. R. Gouda & A. Nisperos), pp. 254-272, 1991.
- [40] Wu, Z.Q. ve Young, J.F. The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica., J Mater Sci.; 1984: 19; 3477–86.
- [41] De Silva, P.S. ve Glasser, F.P. Hydration of cements based on metakaolin: thermochemistry, Adv Cem Res.; 1990: 3; 167–77.
- [42] Garcia de Lomas, M., Sanchez de Rojas, M.I. ve Frias, M. Pozzolan reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCCcement mortars, J Therm Anal Calorim. 2007: 90; 443–447.

- [43] Snellings, R., Mertens, G. ve Elsen, J. Calorimetric evolution of natural zeolites, *Journal of Therm Anal Calorim.* 2010: 101; 97–105.
- [44] Gruyaert, E., Robeyst, N. ve De Belie, N. Study of the hydration of Portland cement blended with blast-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry, *J Therm Anal Calorim.* 2010: 102; 941–51.
- [45] Baert, G., Hoste, S., De Schutter, G. ve De Belie, N. Reactivity of fly ash in cement paste studied by means of thermogravimetry and isothermal calorimetry, *J Therm Anal Calorim.* 2008: 94; 485–92.
- [46] Ivindra, P. ve Hansen, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, *Cement and Concrete Research*, 2005: 35; 1155– 1164.
- [47] Siler, P., Kratky, J., De Belie, N. Isothermal and solution calorimetry to assess the effect of superplasticizers and mineral admixtures on cement hydration, *J Therm Anal Calorim.* 2012: 107, 313–320. DOI 10.1007/s10973-011-1479-8.
- [48] Senhadji, Y., Escadeillas, G., Khelafi, H., Mouli, M., Benosman, A.S. Evaluation of natural pozzolan for use as supplementary cementitious material, *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2012: Vol. 16, No. 1, 77–96.
- [49] Singh, N.B., Das, S.S., Singh, N.P. ve Dwivedi. Studies on SCLA composite Portland cement, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 2009: 16; 415-422.
- [50] Uchikawa, H., and Uchida, S. Influence of Pozzolana on the Hydration of C<sub>3</sub>A. *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Sub-Theme IV, Paris, France, 1980.*
- [51] Erdoğan, T.Y. *Beton. ODTÜ Geliştirme Vakfı ve Yayıncılık A.Ş. Ankara. 2003.*
- [52] Derya, Ö. Early Heat Evolution in Natural Pozzolan-Incorporated Cement Hydration. A Thesis Submitted to the Graduate School of Natural And Applied Sciences of Middle East Technical University, s. 83, 2012.
- [53] Dale, P.B., Alejandro, D.H., Daniel, G.M. Comparison of ASTM C311 Strength Activity Index Testing vs. Testing Based on Constant Volumetric Proportions, *Journal of ASTM International*, 2011: Vol. 9 (1); pp.7.