

Polinaftalin sülfonat esaslı süperakışkanlaştırıcıların farklı inceliklere sahip Bayburt Taşı ikame edilmiş kompoze çimentoların mekanik ve fiziksel özelliklerine etkisi

Effect of the polynaphtalene sulfonate based superplasticizer on mechanical and physical properties of blended cement replaced with Bayburt Stone at different fineness

İlker TEKİN^{1*}, Duygu TEKİN²

¹İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bayburt Üniversitesi, Bayburt, Türkiye.

ilkertekin@yahoo.com

²İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye.

duygutekin@ktu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 20.11.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 09.03.2017

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.33410

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, puzolanik özelliğe sahip 45 µm ve 125 µm incelikte öğütülmüş Bayburt taşı PC 42.5R (CEM I) çimentoda sırasıyla ağırlıkça %0, 10, 20 ve %30 ikame edilmiştir. Çalışmanın amacı iki aşamada oluşturuldu: birincisi farklı inceliklere sahip zeolit içeren Bayburt taşı atıklarının CEM I tip çimentoya ikame edildikten sonra elde edilen çimentonun basınç dayanımı ve fiziksel özelliklerine etkilerini değerlendirmek, diğeri üretilen çimentoların farklı firmalara ait aynı tip süperakışkanlaştırıcılarla davranışını incelemektir. Hazırlanan hamur numuneler üzerinde standart kıvam, priz süreleri ve hacim sabitliği gibi standart çimento deneyleri, harç numuneler üzerinde yayılma ve basınç dayanımı deneyleri gerçekleştirilmiştir. Harç numuneler 28 gün standart küre bırakılmış ve ardından 2, 7 ve 28 gün yaşlarında basınç dayanımı deneyi yapılmıştır. Sonuç olarak özgül yüzeye bağlı olarak değişen incelik fiziksel, mekanik ve reolojik özellikleri önemli derecede etkilemiştir. Bu çalışmada farklı firmalara ait polinaftalin sülfonat tipi süperakışkanlaştırıcıların beyaz Bayburt taşı ikameli çimentolarda kullanılabileceği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Bayburt taşı, Puzolan, Çimento, Süperakışkanlaştırıcı, İncelik

Abstract

In this study, grinded Bayburt Stone has pozzolanic property with 45 µm and 125 µm fineness was replaced with PC 42.5R (CEM-I) type cement at ratio of 0%, 10%, 20%, and 30% by weight. The aim of this study was made up in two phase, one of them was to investigate the effects of Bayburt Stone waste contain zeolite with different fineness on physical and mechanical properties of composite cements and the other one was to investigate behavior of same superplasticizer belong to two different company. Standard consistency, setting time and volume expansion tests are performed on the cement pastes and compression strength and flow tests are performed on the cement mortars. Mortar specimens are kept in standard curing for 28 days, than compressive strength test are performed at the ages of 2, 7 and 28 days. As a result, changes in specific surface area depending on the particle size distribution of mineral additives makes significant different on the physical, mechanical and rheological properties of cement mortars. In this study, it was determined that same type of superplasticizers which had different companies could be used in blended cement replaced with Bayburt stone.

Keywords: Bayburt stone, Pozzolan, Blended cement, Superplasticizer, Fineness

1 Giriş

Çimento endüstrisi halen en büyük CO₂ üreten kaynaklardan birisidir. Bazı kaynaklara göre dünyada çimento üretimi CO₂ salınımının yaklaşık %5-7'sinden sorumludur ve ilaveten 1 ton çimento üretilmesi için yaklaşık 900 kg CO₂ atmosfere salınmaktadır [1]. Çimento üretimi sırasında CO₂ salınımı: hammaddelerin ocaklardan temini ve taşınması, hammaddelerin konkasörlerde kırılması ve öğütülmesi, farin ve döner fırında yanma, elde edilen klinker ve diğer mineral katkıların öğütme aşamalarında olmak üzere 4 aşamada meydana geldiği söylenebilir. Çimento üretimindeki en yüksek CO₂ emisyonları 3 ve 4. aşamalarda oluşmaktadır. Bilindiği gibi çimento üretiminde mineral katkı kullanımı ve öğütme sürelerinin azaltılması CO₂ emisyonlarını önemli oranda düşürmektedir. Aynı zamanda çimentonun birçok özelliğini değiştirmekte ve geliştirmektedir [2]. Uçucu kül [3], silis dumanı [4], yüksek fırın cürufu [5], taban külü [6]-[8], tuf [9]-[11], piriç kapçığı külü [12], mermer tozu [13] gibi endüstriyel atıkların çimentoda belli oranlarda kullanımı ile

üretilen çimentolu sistemlerde taze ve sertleşmiş haldeki bazı özelliklerin iyileştiği ve bazılarının değiştiği belirtilmektedir.

Mineral katkıların önemli etkilerinden bazıları çimentonun özgül ağırlıklarını ve hidrasyon ısılarını azaltmak, priz sürelerini uzatmak, erken dayanımları azaltırken geç dayanımları artırmak olarak söylenebilir [14],[15]. Mineral katkıların öğütme sürelerindeki artış özgül yüzeylerinin artmasına sebep olur, böylece mineral katkının kullanıldığı çimentonun hem fiziksel hem de mekanik mukavemetleri etkilenir [16]. Mineral katkıların birçoğu endüstriyel atık halinde toz olarak 0-150 µm boyutlarında üretilmektedir. Doğal taş kesme atölyelerinde elde edilen endüstriyel atıklar ise testere kesim işleminden sonra çamur halinde çökelen ve yaklaşık D_{max}: 200 µm boyutlu malzemelerdir. Bunlar kesim atölyelerinde özellikle tozuma yolu ile başta tarım arazilerinin verimini azaltma, suları kirletme ve insan sağlığını olumsuz etkileme gibi birçok çevre zararına sebep olurlar [17].

Kimyasal katkıların kullanım alanları çok çeşitli olup, en yaygın kullanılanları akışkanlaştırıcılar olarak bilinen su azaltıcı

kimyasal katkı maddeleridir. Bunlar çimentolu sistemlerin öncelikle fiziksel özelliklerini değiştiren, ilaveten bazen de mekanik özelliklerini etkileyen maddelerdir [18]-[21]. Günümüzde kimyasal katkı kullanılmadan beton üretimi yok denecek kadar azdır. Üretici firmalar tarafından katalog bilgisi olarak verilen bilgiye göre akışkanlaştırıcılar genel kullanımlarda çimento kütle sine en çok 0.02 oranında kullanılması tavsiye edilmektedir ve buna ilaveten doz aşımında bazı olumsuz etkilerin görülebileceği belirtilmektedir. Günümüzde akışkanlaştırıcılar 3 grupta sınıflandırılmıştır. Bunlardan en yoğun kullanılanı 2. nesil süper akışkanlaştırıcılar (SA) olarak bilinen naftalin sülfonat ve melamin esaslı olanlardır. Ancak son zamanlarda polimer esaslı 3. nesil hiper akışkanlaştırıcıların da hazır beton sektöründe kullanımı artmaktadır. Akışkanlaştırıcı kimyasal maddelerin farklı çimentolarla davranışı üzerine sayısız çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda çimento-akışkanlaştırıcı uyumunun beton bileşenlerinin özellikle kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki değişime bağlı olduğu belirlenmiştir [21]-[24]. Ancak kimyasal katkı-çimento uyumu konusu halen bir fenomen olarak görülmektedir.

Bu çalışmada Bayburt taşı iki farklı incelikte öğütüldükten sonra PÇ 42.5R tipi çimentoya farklı oranlarda ikame edilmiş ve üretilen kompoze çimentolarla farklı firmalara ait aynı tip süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkıların etkileşimleri incelenmiştir. Bu kapsamda standart çimento hamurları üzerinde kıvam, priz ve hacim genleşme deneyleri ile standart çimento harçları üzerinde basınç dayanımı deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bilindiği gibi çimento üretiminde öğütme prosesi CO₂ emisyonu ve çimento maliyeti açısından oldukça önemlidir. Bundan dolayı çimentolar belli bir incelikte optimum kazanç dikkate alınarak öğütülmektedir. Bu kapsamda çalışmada birincil amaç çimento bileşenlerinden biri olan mineral katkıların öğütme miktarının çimentoların özellikleri üzerinde etkilerini araştırmaktır. İkincil amaç ise farklı firmalar tarafından üretilen naftalin sülfonat esaslı SA ile üretilen çimentolarla etkileşiminin araştırılmasıdır.

2 Malzeme ve metot

2.1 Malzeme

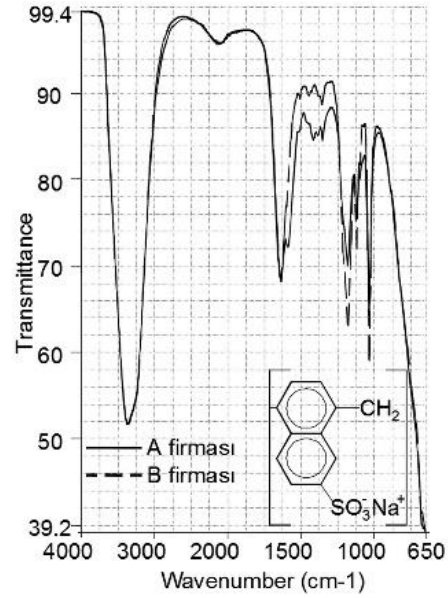
Çalışmada TS EN 197-1'e [25] uygun CEM I (PÇ 42.5 R) tipi çimento, TS EN 196-3'e [26] uygun standart CEN kumu, mineral katkı olarak Bayburt ilinde yoğun olarak bulunan piroklastik tüfit yapılı olan ve zeolit minerali içeren Bayburt Taşı (BT) kullanılmıştır. Ayrıca hamur ve harç numunelerin üretiminde kimyasal katkı olarak 2 farklı firmanın polinaftalin sülfonat (PNS) esaslı SA (A ve B) kimyasal katkıları kullanılmıştır. A firmasına ait kimyasal katkının katı madde içeriği %39.1, pH değeri 9.5, yoğunluğu 1.2 g/cm³'tür. B firmasına ait kimyasal katkının katı madde içeriği %39.3, pH değeri 7.5, yoğunluğu 1.2 g/cm³'tür. Deneylerde kullanılan çimento ve mineral katkıların kimyasal özellikleri Tablo 1'de, SA'ların Fourier Transform Infrared Spectrum (FTIR) spektroskopileri Şekil 1'de gösterilmiştir. Tablo 1'de BTi: 45 µ inceliğe sahip BT'yi, BTK: 125 µ inceliğe sahip BT'yi göstermektedir. Kullanılan çimentonun Bogue formüllerinden elde edilmiş C₃S, C₂S, C₃A ve C₄AF oranları Tablo 1'de verilmiştir. Buna göre çimento Alit çimentosu olarak sınıflandırılabilir.

Tablo 1'e göre BT'de ise toplam SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃=%81.22'dir. Bu bileşenlerin toplam miktarı ne kadar yüksekse o kadar aktiviteye sahiptir. ASTM C618 [27]'ya göre SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ miktarı doğal puzolanlar için %70'ten büyük olmalıdır.

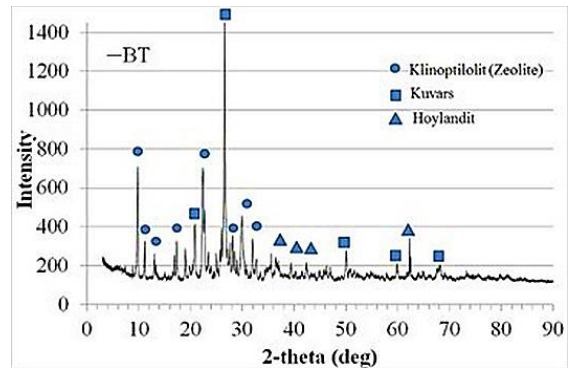
Tablo 1'de verilen oksidal analiz sonuçlarına göre BT'nin SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ toplamı %70'in üzerinde olduğu için ASTM C618'e göre BT puzolanik yapıdadır. Çavdar ve Yetgin'in (2007) [28] çalışmasında BT'nin 7 günlük puzolanik aktivitesi 8.3 MPa olarak elde edilmiştir. BT'nin mineralojik yapısı Şekil 2'de ve mikroskobik yapısı Şekil 3 ve Şekil 4'te SEM görüntüleri ile gösterilmiştir [29]. Şekil 3'e göre BT'de zeolit mineralleri (Şekil 3a) ve hoylandit mineralleri (Şekil 3b) görülmektedir.

Tablo 1: Kullanılan malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri.

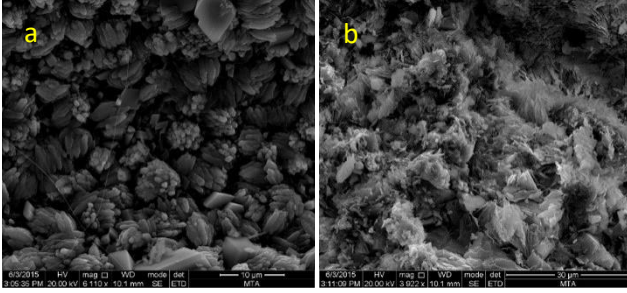
Kimyasal Özellikler	Fiziksel Özellikler					
	CEM-I	BT		CEM-I	BTi	BTK
Oksit						
SiO ₂	18.2	68.9	45µm üstü %	7.17	9.6	47.4
Al ₂ O ₃	4.54	12.0	Özgül Ağırlık	3.12	2.22	2.17
Fe ₂ O ₃	3.1	0.34	Blaine cm ² /g	3616	7242	4626
CaO	63.5	3.85	Priz Başı dk.	146	-	-
MgO	2.57	1.29	Priz Bitişi dk.	189	-	-
SO ₃	2.82	0.21	Genleşme mm	1	-	-
Na ₂ O	0.22	0.23	Kıvam %	29.5	-	-
K ₂ O	0.65	2.38	2 gün MPa	27.72	-	-
LOI	3.87	10.1	28 gün MPa	58.81	-	-
C ₃ S	77.06	-				
C ₂ S	2.73	-				
C ₃ A	7.55	-				
C ₄ AF	10.46	-				



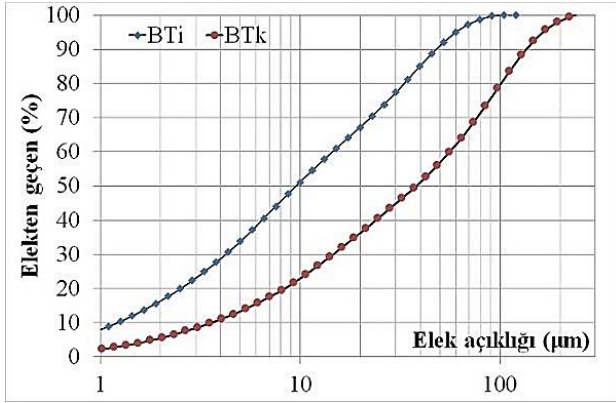
Şekil 1. SA'ların FTIR analizi sonuçları.



Şekil 2. BT'nin mineralojik yapısı.



Şekil 3: BT'nin mikroskobik yapısı [29].



Şekil 4: BT'nin tane incelik analizi.

Şekil 1'de iki firmaya ait SA'ların fonksiyonel ve yapısal grupları FTIR ile belirlenmiştir. SA kimyasal katkıları FTIR analizinde geniş bir aralık göstermiştir. FTIR analizinde 3300 cm^{-1} spektrumu genellikle keskin ve sağlam C-H bağlarını, $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ halka içinde zayıf ve orta C=C bağlarını, $1350\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ yoğun bir pik olmasa da güçlü sülfat S=O bağlarını, $1050\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ güçlü C=S tiokarbonil bağlarını, $700\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ ise güçlü S-O-R bağlarını göstermektedir [30]. Analize göre B firmasına ait SA'nın (SA-B) S=O ve C=S bağ yoğunluğu A firmasına ait SA'ya (SA-A) göre daha az olduğu görülmektedir.

2.2 Deneysel çalışma

Çalışmada öncelikle BT laboratuvar tipi bir konkasörde kırılarak en büyük dane çapı 2 mm 'ye indirildikten sonra 24 saat süreyle $105\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta etüvde bekletilmiş ve diskli öğütücüde iki farklı incelikte öğütülmüştür. İnce BT'nin (BTi) öğütme parametreleri: D_{90} : $45\text{ }\mu\text{m}$, D_{50} : $10\text{ }\mu\text{m}$ ve D_{10} : $1.26\text{ }\mu\text{m}$ iken kaba BT'nin (BTK) öğütme parametreleri: D_{90} : $125\text{ }\mu\text{m}$, D_{50} : $37\text{ }\mu\text{m}$ ve D_{10} : $3.6\text{ }\mu\text{m}$ 'dir. Öğütme sonrasında toz haldeki malzemeler hava sızdırmayan kaplarda saklanmıştır. Öğütülmüş malzemelerin fiziksel özellikleri Tablo 1'de, tane elek analizleri Şekil 4'te verilmiştir. Tablo 1'e göre BTi'nin $45\text{ }\mu\text{m}$ üstünde kalan tane miktarı CEM I ile yakın değerde olmasına rağmen, özgül yüzey değeri CEM I'den göre yaklaşık 2 kat daha fazladır. Çünkü, tüfün yapısındaki zeolit mineralleri mikro poroz yapıya sahiptir ve bundan dolayı özgül yüzeyi yüksek değerdedir [31].

Deneysel çalışmalarda BTi ve BTK'nın her biri %0, %10, %20 ve %30 oranlarında CEM I tipi çimento ile ikame edilerek toplam 6 tip kompozite çimento elde edilmiştir. Tablo 2'de BTK ikame edilen çimentolar PTC, BTi ikame edilen çimentolar PTC olarak adlandırılmış ve özgül ağırlıkları ile özgül yüzey değerleri verilmiştir. Tablo 2'ye göre yoğunluğu en düşük olan çimento PTC6, inceliği en yüksek olan çimento PTC3'tür. Buna göre BT ikameli tüm çimentolar CEM I'e göre daha ince ve daha düşük yoğunluğa sahiptir.

Tablo 2: BT ikameli kompozite çimentoların özgül yüzey ve özgül ağırlıkları.

İncelik	Kod	Ağırlıkça ikame oranı (%)	Özgül ağırlık (g/cm^3)	Özgül yüzey (Blaine cm^2/g)
Referans	R0	0	3.12	3616
45 μm	PtC1	10	3.03	3979
	PtC2	20	2.92	4341
	PtC3	30	2.80	4804
125 μm	PTC1	10	3.03	3717
	PTC2	20	2.89	3848
	PTC3	30	2.76	4089

Üretilen çimentolar ile öncelikle TS EN 196-3'e [26] göre çimento hamur numuneleri ve sonrasında TS EN 196-1'e [32] göre standart harç numuneleri hazırlanmıştır. Çimento hamur ve harçlarının hazırlığında karışım sularına üretici firmaların katalog önerilerinde belirtilen en yüksek oranda (0.02) A ve B firmasına ait SA'lar ayrı ayrı eklenmiştir. Taze haldeki çimento hamurları üzerinde TS EN 196-3'e göre kıvam tayini, priz süreleri, hacim genişleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ardından taze harç numuneler üretilmiş ve taze harçlar üzerinde öncelikle ASTM C240'e göre [33] yayılma test düzeneği kullanılarak yayılma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yayılma testinde kalıp düşey olarak yukarıya doğru çekildikten sonra yayılma tablası toplam 25 kez sarsıldıktan sonra harcın yayılma çapı cm hassasiyetinde ayrı ayrı ölçülmüştür. Yayılma deneyi sonrasında harç malzeme TS EN 196-1'e göre $40\times 40\times 160\text{ mm}$ boyutlu kalıplara yerleştirilmiş ve düşey eksenli vibrasyon tablasında 2 kademedeki toplam 2 dakika süre ile sıkıştırılmıştır. Harç numuneler kalıplarda 24 saat süreyle $22\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ve $45\pm 5\%$ bağıl neme sahip laboratuvar koşullarında bekletilmiştir. Ardından sertleşen harç numuneler $22\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa sahip bir kür tankında kirece doymuş su içine konulmuş ve 2, 7 ve 28 gün yaşlarında basınç dayanımı deneyi gerçekleştirilmiştir.

3 Deneysel bulguları ve değerlendirme

BT ikameli çimentoların taze hamur deney sonuçları Tablo 3'te ve sertleşmiş harç deney sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. Tablo 3 ve 4'te R0 kimyasal ve mineral katkısız referans numuneyi, R1: A firmasına ait SA (SA-A) kimyasal katkı mineral katkısız referans harç numunelerini ve R2: B firmasına ait SA (SA-B) kimyasal katkı mineral katkısız referans harç numunelerini göstermektedir. Çalışmada 1) çimento tipi-SA katkı, 2) çimento-mineral katkı inceliği ve 3) mineral katkı inceliği-SA kimyasal katkı aralarındaki ilişki ve etkileşimler incelenmiştir. Tablo 3'e göre SA kullanımını mineral katkısız çimentoda su ihtiyacını %8.3'e kadar azaltmıştır. Ancak literatürde SA katkıların çimentoda yaklaşık %12-30 arasında su kesme özelliğine sahip olduğu belirtilmektedir. SA kimyasal katkı çimento hamurunun hem sünme değerini hem de viskozitesini azaltırlar. Yüksek dozajlarda ($0.8<$) sünme değeri sifıra yaklaşır ve hamur Newtonyen davranış yapar. Ancak, çimento kompozisyonu hamurun reolojik davranışını etkiler [34]. Dozaj arttıkça viskozite azalır. Bu çalışmada kullanılan kimyasal katkı firmaların önerdiği en yüksek limit olan 0.02 düzeyindedir. Aslında firmalar tarafından önerilen bu limit değer her bir çimento karşı değişiklik gösterdiği ve çimento kompozisyonuyla ilişkili olduğu literatürde belirtildiği gibi elde edilen sonuçlardan da anlaşılmaktadır. Bu çalışmada Aşkale çimentonun CEM I tip ürünüyle PNS esaslı kimyasal SA katkı 0.02 oranda en fazla %8.3'e kadar su azaltabilmiştir.

Tablo 3: BT ikameli kompoze çimentoların taze haldeki deney sonuçları.

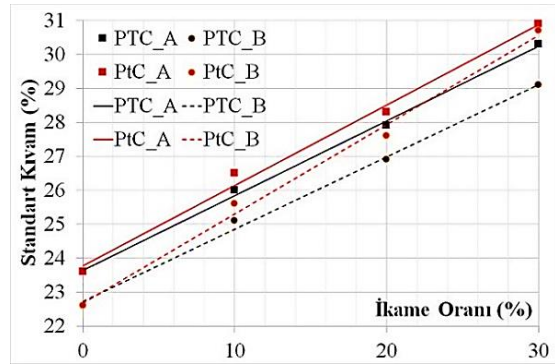
No	BT ikame oranı (%)	SA Firma Kodu	Standart kıvam (%)	Priz başlangıcı (dk.)	Priz bitişi (dk.)	Hacim genleşme (mm)
R0	0	-	30.5	170	310	1.48
R1	0	A	23.6	45	385	0.44
R2	0	B	22.6	150	315	0.26
PTC1	10	A	26.0	45	470	0.87
PTC2	20	A	27.9	70	490	0.71
PTC3	30	A	30.3	90	520	0.43
PTC1	10	B	25.1	150	350	0.81
PTC2	20	B	26.9	180	380	0.55
PTC3	30	B	29.1	190	410	0.40
PtC1	10	A	26.5	25	350	1.43
PtC2	20	A	28.3	30	360	1.17
PtC3	30	A	30.9	70	420	0.49
PtC1	10	B	25.6	30	240	1.33
PtC2	20	B	27.6	35	280	0.57
PtC3	30	B	30.7	145	400	0.30

Tablo 4: BT ikameli kompoze çimentoların sertleşmiş harc deney sonuçları.

No	SA Tipi	BT ikame (%)	Yayımla (cm)	Basınç Dayanımı (MPa)		
				2 g.	7 g.	28 g.
R0	Katkısız	0	22.0	26.8	39.4	50.6
R1	A	0	24.5	22.1	41.5	53.7
R2	B	0	25.2	23.8	44.5	52.3
PTC1	A	10	21.3	19.1	33.8	43.8
PTC2	A	20	18.5	17.0	30.6	41.3
PTC3	A	30	15.2	15.0	24.8	34.6
PTC1	B	10	22.0	22.9	37.1	43.0
PTC2	B	20	20.2	18.7	33.3	41.2
PTC3	B	30	16.5	17.6	26.3	35.0
PtC1	A	10	20.7	20.8	34.8	49.8
PtC2	A	20	18.0	17.9	32.7	47.4
PtC3	A	30	14.0	16.9	28.1	43.3
PtC1	B	10	21.5	23.2	38.5	47.0
PtC2	B	20	19.5	20.7	35.2	43.8
PtC3	B	30	16.0	18.0	33.1	42.5

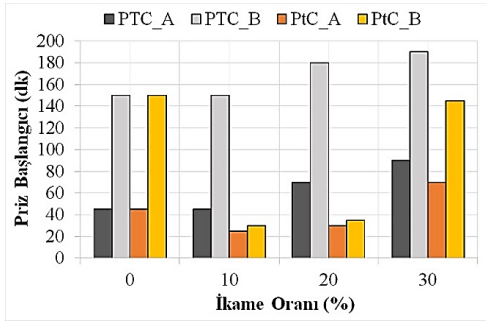
Bilinmektedir ki karışımdaki SA dozajı bir doyma noktasına sahiptir [34], bu çalışmada kullanılan oran doyma noktasının altında kaldığı düşünülmüştür. Bu sonuç firmaların kataloglarında belirtilen SA katkı oranının kullanılan çimentonun yapısına bağlı bir değişken olması gerektiğinin bir göstergesidir. SA-B su ihtiyacını %8.3 azaltırken, SA-A %6.9 oranında azaltmıştır. SA-B'nin su azaltmadaki etkisi SA-A'ya göre daha fazla olmuştur. Bunun sebebi SA-B'nin FTIR analizinde S=O ve C=S bağ yoğunluğu SA-A'ya göre daha az olması ya da SA-B'nin katı madde oranının %0.2 daha fazla olması sebebiyledir [34]. SA-B kompoze çimentolarda da benzer davranış göstermiştir. Buna göre PTC kompoze çimentolarında %10, %20 ve %30 ikame oranları için SA-B, SA-

A'ya göre sırasıyla %0.9, %1, %1.2 daha az suyla standart kıvam elde edilmiştir. PtC kompoze çimentolarında %10, %20 ve %30 ikame oranları için SA-B kimyasal katkısı ile SA-A'ya göre sırasıyla %0.9, %0.7, %0.2 daha az suyla standart kıvam elde edilmiştir. Böylece BT inceliği ve ikame oranı arttıkça SA-A ve SA-B kimyasal katkılarının su azaltma oranları arasındaki fark azalmıştır, bunun sebebi üretilen yeni kompoze çimentolardaki kimyasal kompozisyondaki değişim olduğu düşünülmüştür. SA'nın adsorpsiyon miktarı çimento tipine, inceliğe (ne kadar ince olursa o kadar adsorpsiyon artar) ve C₃S/C₂S ile C₃A/C₄AF oranlarına bağlıdır [34]. Çalışmanın bir diğer bulgusu her iki incelikteki BT ikameli çimentolarda, mineral katkı arttıkça su ihtiyacı artmıştır. Malzemenin su ihtiyacındaki bu artışın sebebi, BT'nin özgül yüzeyindeki artışın üretilen çimentoların özgül yüzeyini de artırmasıdır. Ayrıca, BT'nin mikro yapısındaki zeolit kristallerinin poroz yapıya sahip olması ve kil içermesi sebebiyle ikame oranındaki artışla birlikte su ihtiyacında da artış gerçekleşmiştir. Bu artış mineral katkı oranına bağlı olarak Şekil 5'te görüldüğü gibi doğrusal ilişki oluşturmıştır. Şekil 5'te tüm eğrilerin R² değeri 0.99 olarak elde edilmiştir.

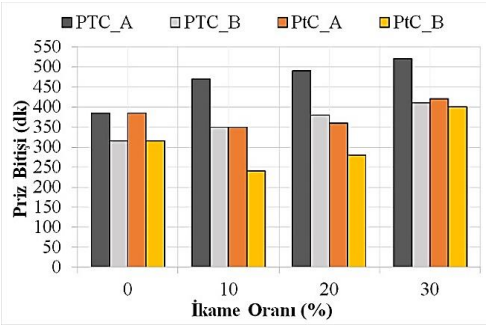


Şekil 5: Standart kıvam için gerekli olan su ihtiyacına ait korelasyon ilişkisi.

Şekil 6'da priz sürelerinin histogram eğrilerinde gösterildiği gibi priz süreleri mineral katkı miktarı, inceliği ve kimyasal katkının firma farkı ile ilişkilidir. SA-A, mineral katkısız çimentoda priz başlangıcı süresini 125 dk. kadar önemli derecede azaltırken, SA-B priz başlangıcını aynı çimentoda 20 dk. azaltmıştır. SA kimyasal katkıların C₃A'nın hidrasyonunu geciktirmesiyle ilgili genel bir kabul vardır. Çeşitli molekül ağırlığına sahip PNS'lerle yapılan çalışmalarda yüksek molekül ağırlığına sahip PNS'lerin daha az priz geciktirdiği belirlenmiştir. PNS'lerdeki sülfatlar C₃S ve C₃A'nın hidrasyonunu geciktirir ve böylece etrenjit mono sülfatlara dönüşümü de gecikmiş olur [34]. Üretilen tüm çimentolarda ve referans çimentoda priz başlangıcı hızlanırken priz bitişi gecikmiştir. Bu davranış SA-A kimyasal katkısının hidrasyon başlangıcında C₃A ve C₃S ile etkileşiminin, SA-B'ye göre daha az olduğunun bir göstergesi olabilir. Bu durum su azaltma davranışında da açıkça görülmektedir. SA-B, SA-A'ya göre daha fazla su azaltmıştır. Aynı kimyasal bileşime sahip aynı firmaya ait kimyasal katkılar priz sürelerini farklı derecede etkilemiştir. Örneğin priz bitiş süreleri mineral katkısız çimentolarda SA-A ile 75 dk. artarken, SA-B ile 5 dk. artmıştır. SA-B priz sürelerini önemli derecede değiştirmezken, SA-A priz sürelerini önemli derecede etkilemiştir. Böylece çimento-kimyasal katkı uyumunun taze hamur davranışlarını etkilediği belirlenmiştir. Çimentoya mineral katkı ikame edildiğinde mineral katkı oranı ve inceliğine bakılmaksızın, priz süreleri referans çimentoya göre uzamıştır.



Şekil 6a: Kompoze çimentoların priz başlangıç sürelerine farklı firmalara ait SA'ların ve mineral katkıncin incelik etkisi.

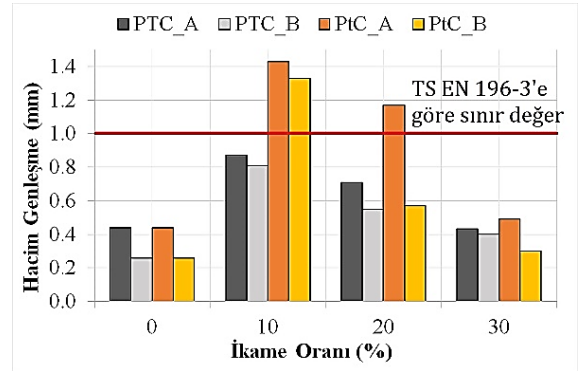


Şekil 6b: Kompoze çimentoların priz bitiş sürelerine farklı firmalara ait SA'ların ve mineral katkıncin incelik etkisi.

SA-A her iki inceliğe sahip mineral katkıda benzer priz başlangıç süreleri gösterirken, priz bitiş süreleri incelik arttıkça yaklaşık 100 dk. kısalmıştır. SA-A ile üretilen çimento hamurlarında mineral katkı inceliği arttıkça priz süreleri kısalmıştır. PTC çimentolarda BT ikame oranları %0, %10, %20 ve %30 için R0'a göre SA-A ile sırasıyla 125, 125, 100 ve 80 dk. daha kısa sürede prize başlarken, priz bitiş süreleri sırasıyla 160, 180, 210 dk. uzamıştır. PtC çimentolarda BT ikame oranları %0, %10, %20 ve %30 için R0'a göre SA-A ile sırasıyla 125, 145, 140 ve 100 dk. daha kısa sürede prize başlarken, priz bitiş süreleri sırasıyla 160, 180, 210 dk. uzamıştır. SA-A'nın pH değeri ile SA-B'nin Ph değerinden 2 derece daha fazla ve daha bazik bir birleşimdedir. Bilindiği gibi su çimentoda önce çözücü olarak, ardından hidrasyon reaksiyonlarını başlatma ve yürütmeye kullanılır. Bu amaçla kullanılan suyun pH değeri 7'ye ne kadar yakınsa çimentoyu çözmeye kabiliyeti o kadar artar [20]. Kullanılan SA-A kimyasal katkısı daha bazik bir yapı oluştururken, diğerinin baziklik derecesi daha düşük olmuştur. Bazik yapı altında hidrasyon reaksiyonlarının hızlandığı bilinmektedir [35]. Bundan dolayı kimyasal katkıncin pH değeri priz başlangıncin etkileyen önemli bileşenlerden birisidir. Böylece hem mineral katkı inceliği hem de farklı firmalara ait SA kimyasal katkıncin priz bitiş süreleri üzerinde etkisinin olduğu belirlenmiştir. BT ikameli çimentolarda SA-B ile üretilen çimento hamurlarının priz başlangıç ve bitiş süreleri çimentonun işlenebilirlik süresi bakımından TS EN 196-3'e göre ve SA-A ile üretilen çimento hamurlarının priz başlangıç ve bitiş sürelerine göre daha uygun sonuçlar oluşturmuştur. Çimentonun priz başlangıç süresi işlenebilirlik süresinin bir göstergesidir. TS EN 196-3'e göre priz başlangıç 1 saatten az olamaz. Bu süre betonda taşıma mesafelerini, kalıba yerleştirme ve vibrasyon sürelerini etkilemektedir. Priz başlangıç süreleri BT'nin inceliği ve ikame oranına önemli derecede bağlı olduğu da görülmektedir. Kimyasal katkıncin priz başlangıç sürelerine etkisi BT'nin inceliği arttıkça artmıştır. Bu yaklaşımlarla inceliği fazla olan ve %10 ve %20

ikame oranına sahip BT ile üretilmiş çimentoların kimyasal katkıncin firma farkına bakılmaksızın priz başlangıç sürelerinin uygun olmadığı söylenebilir.

Şekil 7'de kompozit çimentoların SA kimyasallar etkisinde hacim genişleme sonuçları histogramla gösterilmiştir. Hacim genişlemeye firma farkı gözetmeksizin kimyasal katkıncin etkisi olumlu olmuştur. Burada hidrasyon kinetiğinin yavaşlaması sebebiyle hacim genişlemenin de azaldığı söylenebilir [15]. R0 mineral ve kimyasal katkıncin referans numunede 1.48 mm genişleme gözlenirken, SA-A ile hamurlarda genişleme yaklaşık %70 ve SA-B ile R2 için %82 oranında genişleme azalmıştır. Böylece SA-B kimyasal katkıncin hacim genişlemeyi en fazla oranda azalttığı belirlenmiştir. Çimentodaki bileşenlerden C3A'nın kimyasal katkıncin absorblama kapasitesi pH ile ters orantılıdır, böylece pH'ı daha düşük olan SA-B ile üretilen hamurlarda genişleme değerleri daha düşük seviyelerde elde edilmiştir [34]. Ancak, kompoze çimentolarda hacim genişlemeleri referanslara göre yüksek çıkmıştır. Mineral katkıncin özellikle doğal puzolanların hacim genişlemeyi azalttığı bilinmektedir [20]. Deneysel çalışmada ikame oranı arttıkça hacim genişleme azalmış ancak mineral katkıncin inceliği arttıkça %30 ikame oranı hariç genişleme miktarı artmıştır. %30 ikame oranında genişlemenin inceliğe önemli derecede bağımlı olmadığı görülmüştür. Böylece kimyasal katkıncin etkisinin hacim genişleme bakımından mineral katkıncin oranı arttıkça azaldığı söylenebilir.

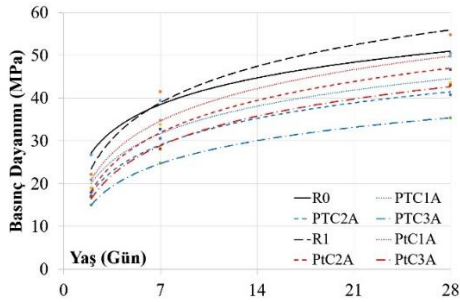


Şekil 7: Kompoze çimentoların hacim genişmeleri.

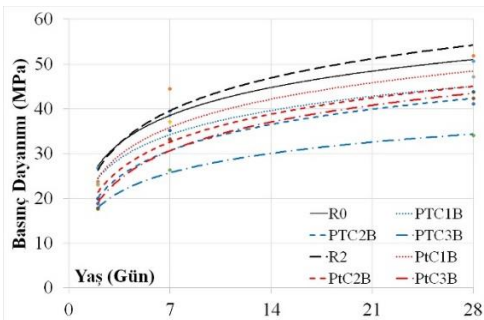
Tablo 4'te basınç dayanımı ve yayılma deneyinin toplu sonuçları, Şekil 8'de ise basınç dayanımı sonuçlarının korelasyon eğrileri verilmiştir. Buna göre mineral katkıncin çimentoda her iki kimyasal katkıncin erken dayanımları olumsuz etkilerken, sonraki yaşlarda basınç dayanımına etkileri olumlu olmuştur. Geciken priz süreleri sebebiyle hidrasyon kinetiği değişmiş ve erken dayanımlar referans numuneye göre daha düşük elde edilmiştir. Ayrıca SA kimyasal katkıncin erken basınç dayanımlarını düşürdüğü bilinmektedir [34]. SA-A ile üretilen harçların basınç dayanımları referans numuneye göre 2 gün yaşında %17.5 azalırken, 7 ve 28 gün yaşları için sırasıyla %5.3 ve %6.1 artmıştır. SA-B ile üretilen harçların basınç dayanımları referans numuneye göre 2 gün yaşında %11.2 azalırken, 7 ve 28 gün yaşları için sırasıyla %12.9 ve %3.4 artmıştır. Kimyasal katkıncin firma farkının etkisi CEM I'de erken dayanımı etkilemiş ancak nihai dayanımda etkisi önemsiz olmuştur. SA kullanılan çimentolarda bir miktar gecikme olsa da C3S hidrasyon ürünlerinin 28 gün sonunda SA katkıncin sistemlerle aynı miktarda olduğu belirtilmiştir. Ancak, C3A ile alçı arasındaki reaksiyon ürünleri morfolojik olarak hegzagonal formdan ziyade kübik forma dönüşebilir [34]. BT mineral katkıncin çimentolarda ise PTC grubu harç numunelerde SA-A

kimyasal katkısıyla üretilen harçların erken dayanımları, SA-B kimyasal katkısıyla üretilen harçlara göre daha düşük çıkmıştır. SA-A ile üretilen çimento hamurlarında priz başlangıcının hızı ve priz sonunun geç olması hidrasyon kinetiğini etkilemiştir. Bundan dolayı kompoze çimentolarda SA-A ile üretilen harçların erken dayanımları da olumsuz şekilde etkilenmiştir. SA-A ile üretilen PTC'li harçların 2 günlük basınç dayanımlarının, SA-B ile üretilen PTC'li harçların 2 günlük basınç dayanımlarına göre BT ikame oranları %10, %20 ve %30 için sırasıyla %16.6, %9.1 ve %14.8 daha düşüktür. SA-A ile üretilen PTC'li harçların 2 günlük basınç dayanımları, SA-B ile üretilen PTC'li harçların 2 günlük basınç dayanımlarına göre BT ikame oranları %10, %20 ve %30 için sırasıyla %10.3, %13.5 ve %6.1 daha düşüktür. Böylece erken dayanımlarda B tipi kimyasal katkının daha yüksek basınç dayanımı oluşturduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi daha akışkan yapıdaki harcın doluluk oranının daha fazla olmasından dolayıdır.

Çimentodaki BT mineral katkı bileşeninin inceliği arttıkça erken basınç dayanımlarında %30 BT ikame oranı hariç önemsiz artışlar oluşturduğu (<%10), ancak nihai basınç dayanımındaki artışın önemli oranlarda olduğu görülmüştür. SA-A kimyasal katkı PTC'li harçların nihai basınç dayanımlarının, SA-A kimyasal katkı PTC'li harçların nihai basınç dayanımına göre BT ikame oranları %10, %20 ve %30 için sırasıyla %12.1, %12.9 ve %20.1 daha düşüktür. Böylece mineral katkının inceliği arttıkça, ikame oranı ile orantılı şekilde basınç dayanımı artmaktadır. Bu davranış korelasyon grafiği olarak Şekil 8a ve Şekil 8b'de BT inceliğinin basınç dayanımına etkisi ile verilmiştir. Her iki şekilde kimyasal katkının firma farkına bakılmaksızın BT inceliği arttıkça basınç dayanımları her ikame oranında artmıştır. Ayrıca PNS içerikli SA kimyasal katkı ile üretilmiş harçlarda 45 µ incelikli BT ikamesi %30'a kadar kullanımının nihai basınç dayanımının 42.5 MPa elde edildiği için, bu oranın SA katkı ile kullanımının uygun olduğu düşünülmüştür.



Şekil 8a: A firmasının SA'sı ile hazırlanmış harçların basınç dayanımlarının korelasyon eğrileri.



Şekil 8b: B firmasının SA'sı ile hazırlanmış harçların basınç dayanımlarının korelasyon eğrileri.

Harçların yayılma davranışları incelendiğinde R0 referans numunesine göre, çarpma sayısına bağlı olarak, A firmasına ait SA kimyasal katkısının yayılmada (işlenebilirlik) en çok %11.4 daha etkili olduğu, B firmasına ait SA kimyasal katkısının yayılmada en çok %14.5 daha etkili olduğu belirlenmiştir. Böylece mineral katkısız çimentolarda işlenebilirlik aynı tip SA kimyasal katkısının firma farkında %3 farkla etkili olduğu söylenebilir. Bu durum işlenebilirlik için çimento-kimyasal katkı uyumunun olduğunu göstermiştir. Kompoze çimentolarda mineral katkının inceliğinin işlenebilirliğe etkisinin önemsiz derecede (<%5) olduğu söylenebilir. Ancak kimyasal katkıdaki firma farkı, inceliğe bakılmaksızın işlenebilirliği etkilemiştir. İkame oranı arttıkça işlenebilirlik azalmıştır.

4 Sonuçlar

Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. SA ile üretilen kompoze çimento hamur ve harçlarında BT'nin inceliği arttıkça standart kıvam için gerekli su ihtiyacı, hacim genleşme ve basınç dayanımları artmış, ancak priz başlangıcı ve bitiş süreleri ile yayılma (işlenebilirlik) azalmıştır,
2. PNS esaslı farklı firmalara ait kimyasal katkılar mineral katkısız çimento hamurlarının su ihtiyacını azaltmış, priz başlangıcını kısaltmış, priz bitiş sürelerini uzatmış ve hacim genleşmeyi azaltmıştır,
3. CEM I tip ve BT ikamesiyle üretilmiş kompoze çimentolarda PNS esaslı kimyasal katkıların firma farkı ve çimento arasında bir uyum vardır. Bu uyum taze çimento özellikleri bakımından daha belirgindir,
4. SA ile üretilen kompoze çimento hamur ve harçlarında BT mineral katkı oranı arttıkça basınç dayanımları, hacim genleşme ve yayılma azalmış, ancak su ihtiyacı artmış ve priz süreleri uzamıştır,
5. SA firma farkı taze çimento davranışları bakımından önemli bir parametredir. Sahada üretilecek betonlarda kullanılması düşünülen SA'ların farklı firmalar bazında değerlendirilerek her bir parametrenin incelenmesi ve optimum nitelikleri oluşturan firmaya ait SA'nın kullanılması önerilmektedir.

5 Kaynaklar

- [1] Benhelal E, Zahedi G, Shamsaei E, Bahadori A. "Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry". *Journal of Cleaner Production*, 51, 142-161, 2013.
- [2] Menendez E, Alvaro AM, Hernandez MT, Parra JL. "New methodology for assessing the environmental burden of cement mortars with partial replacement of coal bottom ash and fly ash". *Journal of Environmental Management*, 133, 275-283, 2014.
- [3] Çelik Ö. "Farklı inceliklerdeki tras ve uçucu külün çimento dayanımlarına etkisi". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(3), 333-337, 2004.
- [4] Yajun J, Cahyadi JH. "Effects of densified silica fume on microstructure and compressive strength of blended cement pastes". *Cement and Concrete Research*, 33(10), 1543-1548, 2003.
- [5] Öner M. "A study of intergrinding and separate grinding of blast furnace slag cement". *Cement and Concrete Research*, 30(3), 473-480, 2000.

- [6] Canpolat F, Yılmaz K, Köse MM, Sümer M, Yurdusev MA. "Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production". *Cement and Concrete Research*, 34, 731-735, 2004.
- [7] Kula I, Olgun A, Sevinc V, Erdogan Y. "An investigation on the use of tincal ore waste, fly ash, and coal bottom ash as Portland cement replacement materials". *Cement and Concrete Research*, 32, 227-232, 2002.
- [8] Filipponi P, Poletti A, Pomi R, Sirini P. "Physical and mechanical properties of cement-based products containing incineration bottom ash". *Waste Management*, 23, 145-156, 2003.
- [9] Yılmaz B, Uçar A, Öteyaka B, Uz V. "Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended Portland cement". *Building and Environment*, 42, 3808-3815, 2006.
- [10] Uzel B, Turanlı L. "Studies on blended cements containing a high volume of natural pozzolans". *Cement and Concrete Research*, 33, 1777-1781, 2003.
- [11] Turanlı L, Uzal B, Bektas F. "Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements". *Cement and Concrete Research*, 35, 1106-1111, 2005.
- [12] Venkatanarayanan HK, Rangaraju PR. "Effect of grinding of low-carbon rice husk ash on the microstructure and performance properties blended cement concrete". *Cement & Concrete Composites*, 55, 348-363, 2015.
- [13] Aruntaş HY, Gürü M, Dayı M, Tekin İ. "Utilization of waste marble dust as an additive in cement production". *Materials and Design*, 31, 4039-4042, 2010.
- [14] Kocak Y, Nas S. "The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements". *Construction and Building Materials*, 73, 25-32, 2014.
- [15] Hewlett PC. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th ed. Newyork USA, Elsevier Science & Technology Books, 2004
- [16] Celik IB. "The effects of particle size distribution and surface area upon cement strength development". *Powder Technology*, 188, 272-276, 2008.
- [17] Çelik MY, Sarıışık A, Gürcan S. "Mermer ve taş ocaklarının çevreye olan görsel etkileri". *Türkiye IV. Mermer Sempozyumu (MERSEM'2003) Bildiriler Kitabı*, Afyon, Türkiye, 18-19 Aralık 2003.
- [18] Hanehara S, Yamada K. "Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behavior of admixture, and paste rheology". *Cement and Concrete Research*, 29, 1159-1165, 1998.
- [19] Zhang MH, Sisomphon K, Ng TS, Sun DJ. "Effect of superplasticizers on workability retention and initial setting time of cement pastes". *Construction and Building Materials*, 24, 1700-1707, 2010.
- [20] Mehta PK, Monteiro PJM. *Concrete Microstructure Properties and Materials*, 3rd ed. Newyork, USA, McGraw-Hill, 2006.
- [21] Erdoğan S. "Compatibility of superplasticizers with cements different in composition". *Cement and Concrete Research*, 30, 767-773, 2000.
- [22] Simard MA, Nkinamubanzi PC, Jolicoeur C. "Calorimetry, rheology and compressive strength of superplasticized cement pastes". *Cement and Concrete Research*, 23, 939-950, 1993.
- [23] Jolicoeur C, Simard MA. "Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts". *Cement and Concrete Composites* 20, 87-101, 1998.
- [24] Papo A, Piani L. "Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes". *Cement and Concrete Research*, 34, 2097-2100, 2004.
- [25] Türk Standartları Enstitüsü. "Çimento-Bölüm 1: Genel Çimentolar-Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri". Ankara, Türkiye, TS EN 197, 2012.
- [26] Türk Standartları Enstitüsü. "Çimento Deney Metotları-Bölüm 3: Priz Süresi ve Hacim Genleşme Tayini". Ankara Türkiye, TS EN 196-3, 2014.
- [27] American Society for Testing and Materials. "Standard Specification for Coal fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete". USA, ASTM C 618, 2012.
- [28] Çavdar A, Yetgin Ş. "Availability of tuffs from northeast of Turkey as natural pozzolan on cement, some chemical and mechanical relationships". *Construction and Building Materials*, 21, 2066-2071, 2007.
- [29] Tekin İ. "Properties of NaOH activated geopolymer with marble, travertine and volcanic tuff wastes". *Construction and Building Materials*, 127, 607-617, 2016.
- [30] Reusch W. "Infrared Spectroscopy" lecture notes. <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttx/tjml/spectrpy/infrared/infrared.htm> Michigan State University Department of Chemistry, USA, (19.06.2013).
- [31] Gabuda SP, Kozlova SG, Kolesnikov AS, Petrov AK. "Microwave Absorption and Structure of Zeolite Water in Heulandite and Clinoptilolite by 1H NMR". *Journal of Structural Chemistry*, 54, 119-125, 2013.
- [32] Türk Standartları Enstitüsü. "Çimento Deney Metotları, Bölüm 1: Dayanım Tayini". Ankara Türkiye, TS EN 196-1, 2009.
- [33] American Society for Testing and Materials. "Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement". USA, ASTM C230, 2012.
- [34] Rixom R, Mailvaganam N. *Chemical Admixtures for Concrete*. 3rd ed. London UK, E. & F.N. Spon Ltd, 1999.
- [35] Demir İ, Sivrikaya B, İlhan O, Yaprak H. "Effect of pH value of curing water on cement mortar". *2nd International Sustainable Building Symposium Bildiriler Kitabı*, Ankara, Türkiye, 28-30 Mayıs 2015.