

## CHEMICAL METHODS FOR TESTING POZZOLANIC ACTIVITY

### ABSTRACT

Various testing methods have been developed for determining the pozzolanic property and activity of a material. Some of these testing methods have been standardized while some are used as supporting methods. These are generally categorized as direct and indirect methods. They can also be grouped as chemical, physical, analytical and mechanical methods according to their application fields. By the use of some of them, many studies have been and are still being conducted for determining the pozzolanic properties of various natural and artificial materials. However, studies evaluating these testing methods as a whole are insufficient in the literature. In this literature study, only the chemical methods will be evaluated all together as one of the methods for the direct determination of the pozzolanic properties and the main characteristic features of them will be discussed.

# Puzolanik Aktivite Kimyasal Tespit Yöntemleri

SEDAT KURUGÖL,  
AHMET GÜLEÇ\*

## 1. Giriş

Volkanik aktiviteler sonucu oluşmuş ve doğada katmanlar olarak bulunan, yerine göre volkanik kül, tüf, tras veya santorin gibi adlar alan oluşumlar doğal puzolan olarak bir endüstri ürünü ya da artığı olarak bulunan tuğla, seramik, pişmiş toprak silis dumanı, pirinç kapçığı külü gibi ürünler de yapay puzolan olarak adlandırılmaktadır.

Puzolanlar, kendi başına su ile reaksiyona girerek katı maddeler oluşturmadığı halde özellikle bileşiminde bulunan aktif silis ile sönmüş kireç reaksiyona girerek suda çözünmeyen bileşikler oluşturarak kirecin bağlayıcılık özelliklerini geliştirirler.

Puzolanlar; bu nitelikleri ile çimento, kireç veya benzeri bir bağlayıcı ile karıştırıldıkları zaman, suda çözünmeyen kalsiyum ve alümina silikat kristallerini oluştururlar. Bu reaksiyon sonucunda, iç yapıda kalsiyum hidroksit (portlandit ya da serbest kireç  $\text{Ca(OH)}_2$  miktarı azalmakta, kalsiyum silikat ve alüminat hidratlar (CSH-CAH)<sup>1</sup>

Puzolanlar; çimento, kireç veya benzeri bir bağlayıcı ile karıştırıldıkları zaman, suda çözünmeyen kalsiyum ve alümina silikat kristalleri oluşturan maddelerdir.

artmaktadır. Puzolanik aktivite ise, puzolanik özelliği olan bir madde içindeki aktif minerallerin bağlayıcıdaki  $\text{Ca(OH)}_2$  ile reaksiyona girebilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Dolayısıyla, puzolan bir maddenin,  $\text{Ca(OH)}_2$  ile kimyasal reaksiyonu sonucunda oluşan ürün miktarı (kimyasal dengesine bağlı olarak verimliliği), o malzemenin puzolanik aktivite özelliğinin genel bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir.

Bir maddenin ister doğal ister yapay yollarla elde edilmiş olsun, puzolanlık özelliğinin ve puzolanik aktivitesinin belirlenebilmesi

için uygulanan çok sayıda teknik ve bu kapsamda geliştirilmiş çeşitli test yöntemleri bulunmaktadır. Yöntemlerden bazıları bizzat puzolan maddenin mineralojik, kimyasal ve fiziksel vd. çeşitli özelliklerinin tespit edilmesi, bazıları da puzolan+bağlayıcı karışımı ve standart dolgu ile hazırlanan ürünün yapısal ve mekanik özelliklerinin değerlendirilmesi çalışmalarını içermektedir. Puzolanın tipine ve kullanılan bağlayıcı türüne göre yöntemler değişebilmektedir. Bu bakımdan puzolanik aktivitenin mekanığı biraz karmaşık bir işlem gibi görünmektedir. Hidratasyon reaksiyonu sürecinde kireç+puzolan arasındaki reaksiyonu ve bunun kinetiğini araştırmak amacıyla birçok teknik geliştirilmiştir. Bu kapsamda; örneğin hidrate kireç/kalsiyum hidroksit  $\text{Ca(OH)}_2$  çözeltisi içindeki kalsiyum iyonu ( $\text{Ca}^{++}$ ) konsantrasyonu miktarının belirlenmesi için, kimyasal tekniklerin yanı sıra, izotermal kalorimetri, elektriksel iletim (kondüktometri)<sup>2</sup> veya öz direnç ölçümleri gibi çeşitli fiziksel yöntemler bulunmaktadır.

\* Dr. Sedat KURUGÖL, Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu, e-posta: sedat.kurugol@msgsu.edu.tr; Doç. Dr. Ahmet GÜLEÇ, Emekli Öğretim Üyesi, e-posta: ahmetgulec1960@gmail.com.

<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 olarak belirtilmektedir.

<sup>2</sup> Bu teknikle ilk olarak,  $\text{Ca(OH)}_2$  çözeltisinin elektrik iletkenliği kondüktometri cihazı ile ölçülmekte, daha sonra belirli bir inceleğe (-+44µm) getirilmiş puzolan, çözeltiye karıştırılıp solüsyonun iletkenlik ölçümü belirli periyotlarla tekrarlanmaktadır. Her iki ölçüm sonucunda, elektrik iletkenlik değerleri arasındaki farkın 0,4mS/cm'den büyük olması, malzemenin puzolanik özellik taşıdığını, 1,2 mS/cm'den büyük olması ise iyi bir puzolan olduğunu göstermektedir.

## 2. Puzolanik Aktivite Test Yöntemleri

Puzolanik aktivitenin tespitine yönelik olarak uygulanan bütün teknikler, yapılan çalışmanın parametrelerine bağlı olarak, doğrudan veya dolaylı olmak üzere iki grupta kategorize edilmektedir (Moisés vd, 2005).

### 2.1. Doğrudan Test Yöntemleri

Doğrudan tespit yöntemlerinin temeli, puzolanik reaksiyon devam ederken, puzolanla muamele sonucunda karışımın içeriğinde bulunan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  miktarında meydana gelen değişimlerin klasik kimyasal titrasyon teknikleri kullanılarak ölçülmesi işlemidir. Ayrıca burada destekleyici olarak reaksiyon sonucunda meydana gelen ürünlerin, X-ışını difraksiyonu (XRD), termogravimetrik ve difransiyel termal analiz (TG/TGA/DTA) gibi dolaylı analitik yöntemlerle tanımlanması vd. çalışmalara da başvurulmaktadır (Donatello vd, 2010).

Aktivitenin tespiti için, daha önceleri yapılmış bazı çalışmalarda, kimyasal tekniklerin yanı sıra fiziksel içerikli tekniklerden de yararlanıla-

rak çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Puzolanik reaksiyon sırasında kireç+puzolan çözeltisinin elektriksel iletim değerinin, doğrudan yöntemlerden kondüktometri ile ölçümünün kolay ve geçerli bir teknik sunduğunu gösteren bir çalışma ile (Greenberg, 1961), bir hidroflorik asit solüsyonunda puzolandaki çözünmüş aktif madde (silis) miktarlarının ölçümüyle puzolanik aktivitenin tahmin edilebileceği konusundaki diğer bir araştırma (Rassk ve Bhaskar, 1975), bu yöntemlere örnek gösterilebilir. Günümüze dek, her iki doğrudan ölçüm tekniğinden yararlanılarak çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir.

### 2.2. Dolaylı Test Yöntemleri

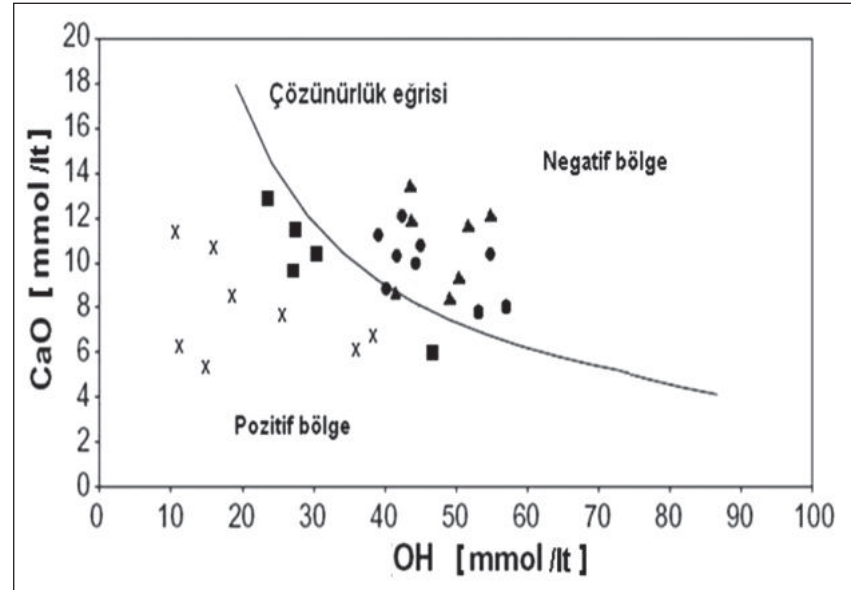
Dolaylı yöntemler ise, puzolan+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ilişkisiyle meydana gelen puzolanik reaksiyonda rol oynayan temel özelliklerin tanımlanmasına yönelik yardımcı yöntemlerdir. Bu kapsamda; puzolan malzemenin amorf faz yapısı, reaktif minerallerin tespiti, silis, alümina ve diğer maddelerin içeriklerinin tayini

ile spesifik yüzey alanı gibi fiziksel, kimyasal ve mineralojik yapısına ilişkin çeşitli özellikler incelenmektedir. Bu çalışmalarda ayrıca; puzolanın ve puzolanik reaksiyon ürünlerinin tespitinde çeşitli termal yöntemlerden (DTA/TG/TGA), minerallerin tespitinde (XRD) petrografik analizlerden, kimyasal kompozisyonun (XRF, ICP, EDX veya EDA) ve iç yapı karakteristiği (FT-IR) ile görsel özelliklerin (SEM, TEM) belirlenmesinde çeşitli analitik tekniklerden yararlanılmaktadır.

Reaktif sistemin fiziko-mekanik/kimyasal bir özelliğinin ölçümü vd. diğer dolaylı yöntemlerle de puzolanik aktivitenin belirlenmesi çalışmaları yapılmaktadır. Bu test yöntemleri, genelde puzolanik aktivite ve bunun derecesini doğrudan hazırlanmış bir test örneği üzerinde tespit etmek için kullanılan tekniklerdir. Bu kapsamda en yaygın uygulanan yöntemler, puzolan+bağlayıcı ile hazırlanmış bir örneğin mekanik ve fiziksel özelliklerini belirleme işlemleridir.

## 3. Kimyasal Yöntemler ve Temel Karakteristik Özellikleri

Genel içerikleri ve yaklaşım kriterleri yukarıdaki yöntemlerden biri olan kimyasal teknikler, puzolanik aktivitenin doğrudan tespitine yönelik olarak geliştirilmiş çalışmaları içermektedir. Aslında birbirine benzer tekniklerden oluşan kimyasal yöntemlerde, puzolan+kireç karışımında bulunan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  miktarındaki değişim (azalma), puzolanik aktivitenin gerçekleştiğini gösteren bir işaret olarak kabul edilmektedir. Bu kapsamda uygulanan belli başlı teknikler; "Fratini Testi", "Doğun Kireç Yöntemi", "Chapelle Aktivite İndisi" ve "Diğer Kimyasal Teknikler" olmak üzere dört başlık altında ele alınabilir. Bu tekniklerden yararlanılarak yapılmış çeşitli çalışmalardan örnekler ve bunların temel karakteristik özellikleri aşağıda değerlendirilmektedir.



Şekil 1. Çimento ve çeşitli puzolanlarla hazırlanan karışımların çözeltilerindeki  $[\text{Ca}^{2+}]$  ve  $[\text{OH}]$  iyon miktarlarındaki değişimlerin, sekiz gün sonra yapılan ölçümlere göre puzolanik aktivite değerlendirmesi. Çözünürlük eğrisinin altında kalan bölgedeki karışımlarda puzolanik reaksiyonun gerçekleştiği kabul edilmektedir.

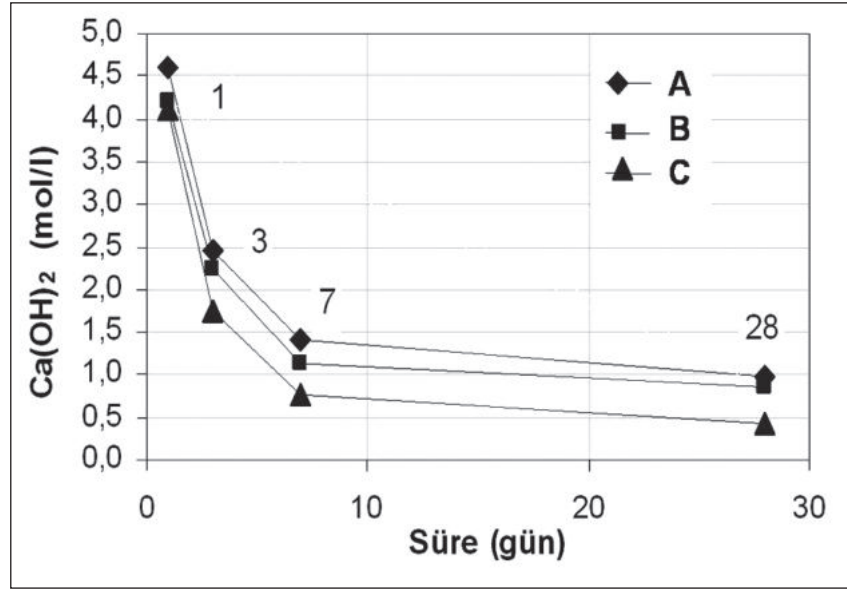
### 3.1. Fratini Testi

Kimyasal test yöntemlerinin en önemlilerinden ve çok yaygın olarak kullanılanlarından biri Fratini testi- dir. Direkt olarak uygulanan bu yöntem, test edilecek puzolanın distile su ve çimento karışımından oluşan bir solüsyon içinde çözülmüş  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{OH}^-$  iyon konsantrasyonlarının belirlenmesi temeline dayanmaktadır. Yöntemin esası, ilgili TS EN 196-5 (TS EN 196-5, 2012) standardında belirtilmektedir. Bu test yönteminde; 4 g puzolan, 16 g çimento 100 ml su ile karıştırılarak yedi gün boyunca  $40^\circ\text{C}$ 'lik ortamda bekletilir, sekizinci günde çözeltideki  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{OH}^-$  iyon miktarları [mmol] belirlenir ve elde edilen değerler çözünürlük grafiğinde gösterilir. Grafikteki çözünürlük eğrisi altında kalan alan, puzolanik aktivite özelliği için pozitif bölgeyi ifade etmektedir (Şekil 1).

Fratini testi, puzolanlar konusunda yapılan birçok çalışmada başvurulmuş temel kimyasal tekniklerden biridir. Çeşitli doğal puzolanların yanı sıra, örneğin metakaolin (Talero, 2005), akışkan katalitik kırma katalizör atıklar<sup>3</sup> (Paya vd, 2001), pişmiş tuğlalar (Wild vd, 2005) ve uçucu kül (Rahhal ve Talero, 2004) gibi değişik yapay puzolan maddelerin puzolanik aktivitelerini tespitine yönelik olarak yapılmış bazı araştırmalarda, diğer yöntemlerin yanı sıra bu teknikten de yararlanılmıştır.

### 3.2. Doygun Kireç Test Yöntemi

Bir diğer benzer kimyasal yöntem ise, Fratini testinin basitleştirilmiş bir şekli olan "Doygun Kireç Test Yöntemi"dir. Burada, çimento bağlayıcısı yerine kalsiyum hidroksit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  çözeltisi kullanılmaktadır. Bu testte, önce 1 g puzolan ve 2 g hidrate kireç 100 ml'lik suda karıştırılarak  $40^\circ\text{C}$ 'lik sıcaklıkta muamele edilir. Daha sonra, puzolan ile reaksiyona girerek tüketilmiş (fiks edilmiş) kireç miktarının tespiti, çözün-



Şekil 2. Doygun kireç test yöntemi ile üç farklı puzolanın  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solüsyonunda süreye bağlı olarak kireç tüketimindeki değişimlerinin grafiksel olarak gösterimi. Eğrilerin genel davranışı, ilk yedi günde örneklerin yüksek bir aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

müş kalsiyum hidroksit kalıntısının (tortusunun) süzülüp kurutularak tartılmasıyla gerçekleştirilir. Karışımın süzülmesinden sonra, çözeltide (süzüntüde) kalan  $\text{OH}^-$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları, Fratini testine benzer bir şekilde (HCl ile), titrasyon yapılarak ölçülür. Test süresince farklı zaman dilimlerinde ölçümler yapılarak (örneğin 1, 3, 7, 15, 30 gün) kalsiyum konsantrasyonundaki değişimler takip edilebilmektedir (Şekil 2).

Doygun kireç test yönteminden de yararlanılarak; kâğıt çamuru atığı (Garcia, vd, 2008), şeker kamışı saman atıkları ile kil tozu karışımları (Frias vd, 2005; Frias vd, 2007), demir alaşım atıkları (Frias vd, 2007) gibi çeşitli endüstriyel yan ürünün puzolanik özelliklerini tespit etmek üzere birçok araştırma yapılmıştır. Bu yöntemlerin esası; puzolan maddenin, puzolanik reaksiyonla çözeltinin içeriğinde bulunan kalsiyum hidroksiti tüketmesi temeline dayanmaktadır.

### 3.3. Chappelle Aktivite İndisi

Benzer kimyasal yöntemlerden biri de "Chappelle Aktivite İndisi"dir.

Chappelle test metodu olarak da bilinen bu yöntemin temeli, aslında Vicat'a<sup>4</sup> kadar uzanmaktadır. Bu testin modern versiyonu Fransız Standardı'nda (Beton için Puzolanik Katkılar, NF P18-513, 2009) açıklanmıştır. Bu yöntemde; hazırlanmış stok bir kireç çözeltisiyle belirli bir miktardaki puzolanın,  $85-90^\circ\text{C}$ 'de 24 saat (bazı çalışmalarda 16 saat) (Melo ve Billiong, 2004; Nežerka vd, 2014) süresince muamele edilmesi ve kireçteki kalsiyum hidroksit ile puzolanın reaksiyona girmesi sonucu oluşan çökelek (tortu) miktarının belirlenmesi esastır.

Bu yöntemler, kalsiyum hidroksit ile reaksiyona girebilecek puzolan miktarını ve puzolanik aktivitenin oluşum kinetiğini saptamak açısından yararlı ve kullanışlı olmakla beraber, puzolan içeren malzemenin mekanik dayanım üzerindeki etkisini öngörmek için her zaman yeterli değildir. Nitekim Chappelle testi üzerine yapılmış bir çalışmada (Ambroise vd, 1987), puzolan karışımı harçlar hazırlanmış ve bu örneklerin üç günlük basınç dayanım değerleri ile Chappelle aktivite

<sup>3</sup> Katalitik kırma katalizörü [*Fluid Catalytic Cracking* (FCC)], yüksek kalitede motor yağı ya da toluen ve benzen gibi aromatik bileşikler elde etmek için bazı hidrokarbonların moleküler yapısını değiştirmede kullanılan petrokimya sanayii ürünüdür. Bu kırma işleminde, katalizör olarak Tetrahedral  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ve  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  kristalin yapıda alümina silikat içeren Y tipi Zeolit kullanılmaktadır. İşlem sonunda meydana gelen atık içerisinde amorf özellikte silikatlar bulunmaktadır.

<sup>4</sup> Louis Joseph Vicat (1786-1861); Fransız mühendis, sentetik çimento ve yapay hidrolik kireci üretmiştir. Yapay çimentonun (Portland çimentosu) temel malzemelerinden olan klinkeri bulmuştur.

indisi belirlendikten sonra elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak, her iki yöntem arasında uygun ve doyurucu bir ilişkinin bulunmadığı tespit edilmiştir.

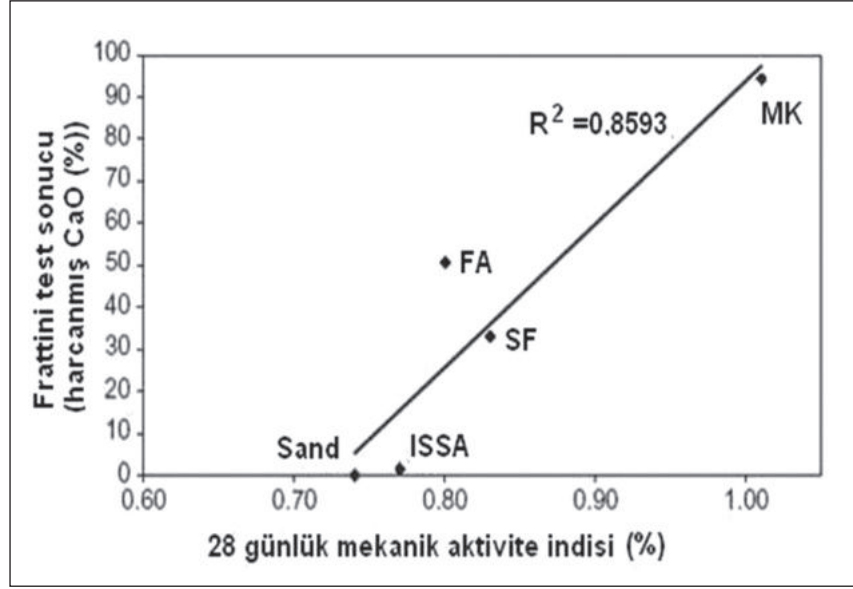
Buna karşılık, öğütülmüş atık cam tozlarının, çeşitli birleşik yöntemler uygulanarak puzolanik özelliklerinin araştırıldığı bir başka çalışmada, cam tozlarının puzolanik aktiviteleri önce Chapelle yöntemi ile tespit edilmiş,<sup>5</sup> daha sonra bu maddelerle çimento bağlayıcı harçlar hazırlanarak 7 ve 28 gün sonra mekanik testler uygulanmıştır. Mekanik testlerden elde edilen sonuçlarda, cam tozlarının Chapelle test yöntemi ile belirlenmiş aktivite indisinin karşılaştırılmasıyla, iki yöntem arasında destekleyici yönde anlamlı ilişkilerin bulunduğu görülmüştür (Khimiri vd, 2012).

Her iki çalışmanın sonuçlarından, puzolanla üretilmiş harçların erken yaşlardaki mekanik özellikleri ile Chapelle aktivite indisi arasında doğrudan bir ilişki kurulamazken, ileriki yaşlarda anlamlı sayılabilecek bir ilişkinin varlığından söz edilebileceği görülmüştür.

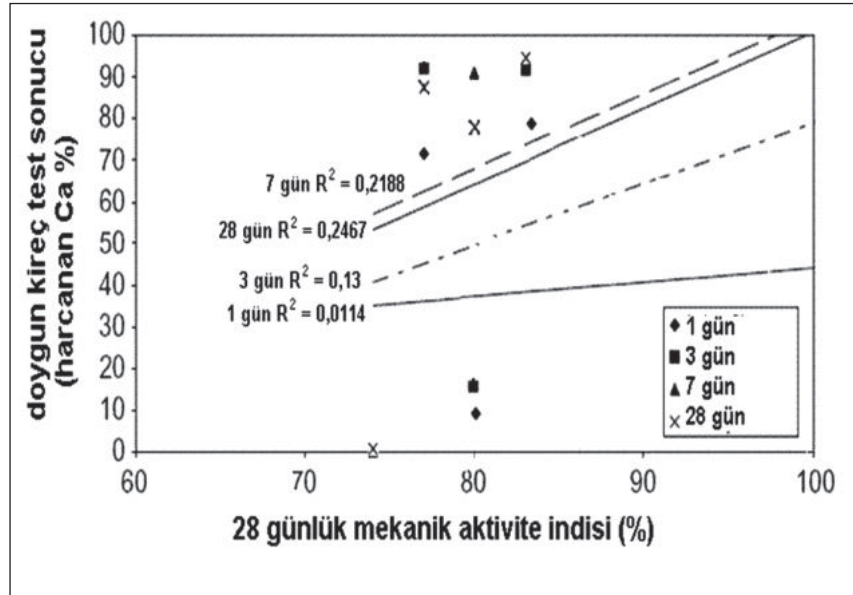
Ancak bir başka çalışmada (Cabane, 2004), Chapelle testinin kalsiyum hidroksitle bir puzolan arasındaki reaksiyonların realitesini ortaya koymadığı, çünkü bu yöntemin, sıcaklığı işin içine dâhil ederek reaksiyonların kinetiğini ve meydana gelmiş hidratların doğasını değiştirdiği belirlenmiştir.

### 3.3.1. Kimyasal Tekniklerin Değerlendirmesi

Kimyasal yöntemler, genellikle yalnızca potansiyel bir aktivite indisi ortaya koyabilmektedir. Bu konuda yapılan diğer bir deneysel çalışmada (Donatello vd, 2010), Fratini testi ve Doygun kireç yöntemi ile mekanik testlerden elde edilen puzolanik aktivite indisi arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. Bu çalışmada, beş farklı yapay puzolan malzeme (uçucu kül, metakaolen, silis dumanı, kalsine edilmiş çamur atığı külü ve silis kumu) üzerinde Fratini testi,



Şekil 3. Beş farklı puzolan madde üzerinde yapılan, Fratini test yöntemi ile Mekanik aktivite indisinden farklı sürelerde elde edilen sonuçların doğrusal regresyonla değerlendirilmesi (FA: Uçucu kül, SF: Silis dumanı, Sand: Silis kumu, ISSA: Atık çamur) (Donatello vd, 2010)



Şekil 4. Benzer puzolan maddeler üzerinde yapılan Doygun kireç test yöntemi ile 28 günlük mekanik aktivite indisinden elde edilen sonuçların doğrusal regresyonla değerlendirilmesi. Burada kimyasal teknik ile mekanik yöntem arasında doğrusal bir ilişkinin bulunmadığı gözlenmiştir.

Doygun kireç yöntemi ve mekanik testler uygulanarak puzolanik aktivite indisleri belirlenmiş ve aralarındaki ilişkiler doğrusal regresyonla değerlendirilmiştir. Söz konusu çalışmada, 1, 3, 7 ve 28 günlük test sonuçları karşılaştırılmış ve bu yöntemlerden Fratini testi ile mekanik yolla elde edilen puzolanik aktivite indisi arasında belirli bir güvenilirlik-

te, anlamlı bir korelasyon kurulduğu görülmüştür ( $R^2=0,86$ ) (Şekil 3).

Doygun kireç yöntemi ile mekanik yolla elde edilen puzolanik aktivite indisi arasında ise, Şekil 4'de verilmiş grafikteki korelasyon katsayılarının çok düşük olmasından da görüleceği üzere, bir korelasyonun varlığından söz edilemeyeceği tespit edilmiştir.

<sup>5</sup> Burada 1g cam tozu ile 1g CaO 200ml su içerisinde karıştırıldıktan sonra 16 saat boyunca kaynatılmış ve standart bir HCl çözeltisi kullanılarak serbest kalsiyum hidroksit miktarı belirlenmiştir.

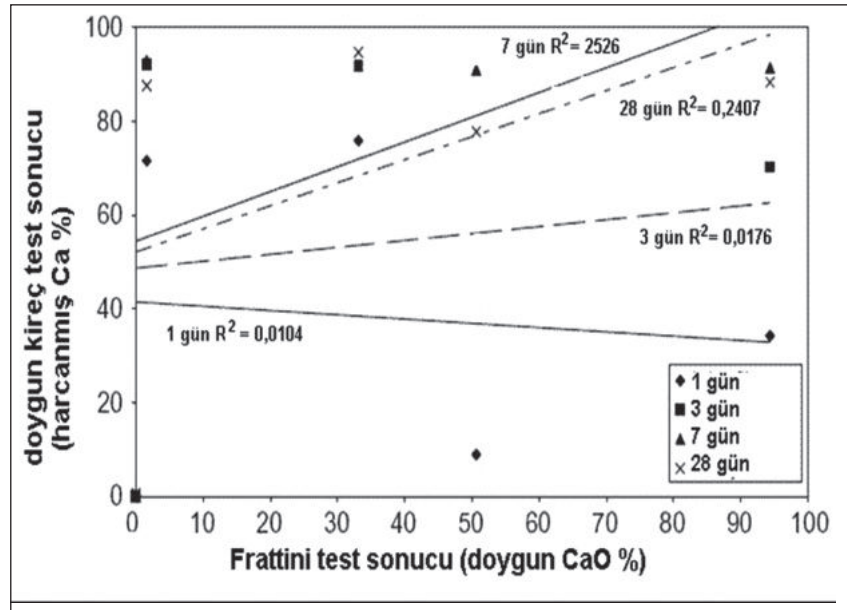


Bu çalışmadan elde edilen bir diğer sonuç, kimyasal yöntemler arasında da benzer bir durumun varlığıdır. Hemen hemen birbirinin aynı iki kimyasal yöntem olan Fratini testi ile Doygun kireç ölçüm tekniğinden aynı sürelerde elde edilen veriler arasındaki ilişkiler doğrusal regresyonla araştırılmış, fakat sonuçta bu yöntemler arasında iyi bir korelasyonun kurulamadığı ortaya çıkmıştır (Şekil 5) (Donatello vd, 2010).

Bununla birlikte, beş farklı kil (kaolen, MK) ve iki tür bentonit (BN, BPL) malzemenin dört farklı aktivite test yöntemi ile (Fratini, Doygun Kireç Testi, Puzolanik Aktivite İndisi ve fiziksel bir yöntem olan Elektriksel İletim) puzolanik özelliklerinin değerlendirildiği başka bir çalışmada (Alejandra vd, 2013); Fratini ile Doygun kireç yöntemleri uygulanarak yedinci günde yapılan puzolanik aktivite ölçüm sonuçlarına göre, çalışmada kullanılan bazı kil örnekleri arasında her iki test yöntemi açısından destekleyici ilişkilerin bulunduğu gözlenmiş, ancak diğerlerinde buna benzer bir ilişkinin yeterince mevcut olmadığı tespit edilmiştir. Yirmi sekizinci günün sonunda yapılan ölçümlerde ise, bir kil örneği (MK4) haricinde, diğer tüm örneklerde, bu iki ölçüm yöntemi arasındaki ilişkilerin daha da azaldığı belirlenmiştir. Benzer durumun bentonit için de söz konusu olduğu, aynı testlerin yapılmasıyla anlaşılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen diğer bir ilginç sonuç, puzolanik özelliği kötü olan bir kil örneği (MK5) üzerinde 7 ve 28 gün sonra yapılan her iki ölçüm yönteminde elde edilen verilerin tamamen uyumlu olmasıdır (Tablo 1).

Yukarıda bahsedilen dört değişik puzolanik aktivite test yönteminin arasındaki korelasyonların araştırıldığı bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, her iki kimyasal teknik arasında ölçüt (*kriterion/criterion*) olarak, süre dikkate alındığında lineer bir ilişkin varlığından her zaman söz edilemeyeceğini göstermektedir.

Diğer yandan, atık çati kiremitlerinin puzolan olarak kullanılabilirliğine ilişkin bir başka çalışmada ise (Araceli vd, 2009), çimento



Şekil 5. Benzer puzolan maddeler üzerinde yapılan Doygun kireç test yöntemi ile Fratini testinden elde edilen sonuçların doğrusal regresyonla elde edilmiş sonuçları. Korelasyon katsayılarının çok düşük olması, söz konusu testler arasında anlamlı ilişkilerin kurulamadığını ifade etmektedir.

Tablo 1. Fratini Testi ve Doygun Kireç Yönteminin Karşılaştırılması (Alejandra vd, 2013).

Testler	Fratini Testi		Doygun Kireç Testi	
	7 gün	28 gün	7 gün	28 gün
İyi	MK2	MK2	MK2	BNc
	MK3	MK3	MK3	BPLc
Puzolanik aktivite	MK1	MK1	BLPc	MK2
	MK4	MK4	BNc	MK3
	BPLc	BPLc	MK4	MK4
Kötü	BNc	BNc	MK1	MK1
	MK5	MK5	MK5	MK5

(MK: Killi karışımlar, BN, BPL=Bentonit karışımı örnekler)

bağlayıcısı ile üç farklı atık kiremit tozu karışımından hazırlanan harçların karakterizasyonları, çeşitli iletirici analitik ve mikroskopik yöntemler (XRD, SEM-EDX ve FT-IR) ve mekanik ve kimyasal tekniklerden (Fratini) yararlanılarak değerlendirilmiş, sonuçta Fratini testi verileri ile mekanik testlerden elde edilen (7 ve 28 günlük) sonuçların birbirleriyle tamamen uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Yukarıda, ilgili kimyasal yöntemler kullanılarak yapılmış bazı karakteristik çalışmalardan örnekler verilmiştir. Bu araştırmalar, puzolanik aktivitenin tespiti için uygulanan kimyasal tekniklerin uzun süreli (genellikle 28 günlük) ölçüm sonuçlarının, her zaman doyurucu bir nitelik taşımadığını (özellikle kısa

süreli ölçüm sonuçları kimi zaman birbirini desteklese de) ve aralarında doğrusal ilişki kurmanın zor olduğunu göstermiştir. Her iki çalışmanın sonuçlarından (Alejandra vd, 2013; Araceli vd, 2009), kimyasal testlerle mekanik aktivite indisi arasında da benzer bir durumun olduğu, bununla birlikte Fratini testi ile Puzolanik aktivite indisi arasında daha anlamlı ve güvenilir bir ilişkinin varlığından söz edilebileceği anlaşılmaktadır. Bu tespitler, puzolanların oldukça değişken yapısal özelliklerinden kaynaklanan bir gösterge olup bir puzolanın kimyasal bir yöntemle elde edilen aktivite özelliğinin, diğer bir kimyasal ya da başka bir yöntemden de, her zaman aynı şekilde elde edilebileceği anlamına gelmediğini göstermektedir.

Nitekim iki farklı doğal puzolan (zeolit) üzerinde yapılan bir çalışmanın (Balanco Varela vd, 2006) Fratini testi sonuçlarına göre, iki puzolanın da portlanditle reaksiyon göstererek puzolanik özelliklere sahip oldukları belirlenmiş, ancak zeolitlerden birinin 8 gün sonra tatmin edici sonuçlar verdiği, diğer örneğin ise daha yavaş reaksiyon gösterdiği ve 28 gün sonra dahi, tam olarak bir ölçüt sunmadığı görülmüştür. Son örneğin ancak 60 gün sonra doyurucu sonuçlar verdiği tespit edilmiş ve bunun, her iki zeolit kimyasal kompozisyonunda bulunan aktif özellikteki  $\text{SiO}_2$  oranları ile ilgili olduğu belirlenmiştir.

### 3.4. Diğer Kimyasal Teknikler

Bu çalışmalardan bir kısmı, genelde yukarıda belirtilen testlere benzer çözünürlük testleridir; bunlarda bazı gravimetrik yöntemler kullanılarak çözünen bir maddenin miktarı ölçülmektedir. Bu testler, farklı kimyasal ajanların ve test prosedürlerinin uygulandığı birkaç varyasyondan meydana gelmektedir ve aslında puzolanite için gerekli silis miktarını tespit etmek için geliştirilmiştir. Feret tarafından, 1933 yılında bir puzolanın göreceli olarak çözünmezliği teorisi üzerine temellendirilmiş olmakla birlikte, puzolan+kireç karışımı bir araya getirildiğinde meydana gelen reaksiyon ürünleri, uygun ajanlarla işlem gördüğünde çözünebilir özellik de taşıyabilmektedir.

Bu kimyasal yöntem, potansiyel olarak puzolandaki aktif bileşiklerin (silis, alümin) uygun reaktiflerle çözüldürülüp dozunun belirlenmesi işlemidir. Bu işlemde puzolan, hazırlanmış uygun bir çözelti içinde belirli bir süre (30 dakika) kaynatılmakta, daha sonra filtrasyon sonucunda, kalan tortudaki alümin ve silis miktarları tespit edilmektedir. Bu testte ASTM C 311 02 (ASTM C311-02, 2002) ve ASTM C114-11b (ASTM C114-11b, 2003) standartlarında belirtilen yöntemden hareket edilmektedir. Çözünürlük testleri, potansiyel olarak bir maddenin puzolanitesini tespit etmek ve sınıflandırılmış puzolan maddeleri kıyaslamak için kullanılış yardımcı

teknikler olarak kabul edilmektedir.

Diğer taraftan, çeşitli kimyasal analiz yöntemlerinden yararlanılarak nitel ve nicel (kalitatif ve kantitatif) olarak bir puzolanın bünyesindeki reaksiyonda rol oynayan temel oksit bileşikler ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) belirlenebilir ve böylelikle puzolanlık özelliği önceden tahmin edilebilir. Bu kapsamda, puzolanların sınıflarına göre bazı spektroskopik ya da ileri analizlerle (XRF, ICP vd.) kimyasal yapıdaki oksit bileşikler tayin edilmekte ve ilgili standartların (TS EN 196-5, 2012), (ASTM C618-03, 2003) puzolanik özellik için öngördüğü yeterli miktardaki kompozisyonların tespiti yapılmaktadır. Fakat bu analizler, temel oksit bileşiklerde puzolanik aktivite için önemli olan

Puzolanik  
aktivitenin tespiti için,  
kimyasal tekniklerle  
hazırlanmış test  
örneklerinin mekanik  
özellikleri ile fiziksel  
ve ileri analitik  
yöntemlerin birlikte  
değerlendirildiği  
birçok çalışma  
bulunmaktadır.

reaktif özellikteki fazlar hakkında kesin bilgiler vermemektedir. Bu bakımdan, puzolanın amorf karakterdeki mineral fazlarının tayini gerekmektedir. Söz konusu testlerle ilgili olarak örneğin TS-EN 196-2 standardında tayin yöntemi verilmiştir. Böylece toplam  $\text{SiO}_2$  içerisindeki reaktif  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiO}_2/\text{toplam SiO}_2$ ) oranı tespit edilerek, ilgili ölçümlerin birlikte değerlendirilmesi önem taşımaktadır.

Puzolanın ve puzolanik reaksiyon sonucu meydana gelen ürünlerin kimyasal ve mineralojik kompozisyonunun tespiti, puzolanik aktivitenin belirlenmesi amacıyla yapılan hemen hemen tüm çalışmalarda yararlanılan temel yardımcı ölçüm yöntemi olarak kabul edilmekte ve çoğunlukla diğer teknikler-

le birlikte değerlendirilmektedir.

### 3.5. Kimyasal Tekniklerle Diğer Yöntemler Arasındaki İlişkiler

Puzolanik aktivitenin tespiti için, kimyasal tekniklerle hazırlanmış test örneklerinin mekanik özellikleri ile fiziksel ve ileri analitik yöntemlerin birlikte değerlendirildiği birçok çalışma yapılmıştır. İleri analizler kapsamında, termal yöntemler (DTA/TG) aracılığı ile puzolan içeren bir karışımdaki serbest kirecin zamana bağlı olarak nicelik değişimleri tespit edilerek puzolanik özellik hakkında ön ya da destekleyici çıkarımlar yapılabilmektedir. Bu konuyla ilgili çeşitli çalışmalarda, puzolanik aktivitenin tespitinde kimyasal tekniklerle termogravimetrik analiz verileri (TG/DTA) arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesi sonucunda, aktivite için termal analizlerden yararlanmanın faydalı bir yardımcı yöntem sunabileceği görülmüştür (Moropoulou vd, 2004).

Buna karşılık, başka bir çalışmada (Parhizkar vd, 2010), dört farklı doğal puzolanın puzolanik aktivitesi ve bunun için uygulanan test yöntemlerinin verileri arasındaki ilişkiler incelenirken; puzolan+kireç kombinasyonunun kararlı bir içyapı özelliği taşımasından dolayı puzolanik aktivite ve kimyasal ölçüm teknikleriyle termal analizler arasında tam bir ilişkinin kurulamayacağı ve doğru kararlar için bir ölçüt olmadığı, dolayısıyla da termogravimetrik yöntemin mesele için esas için elverişli bir yol sunmadığı ifade edilmiştir. Çalışmada, aynı durumun Fratini test sonuçları ile termal analiz verileri arasında da söz konusu olduğu ileri sürülmüş ve bu iki test arasında uyumsuzluklar olduğu belirtilmiştir. Benzer durumun, yapılan çeşitli çalışmalarda da (Pourkhorshidi vd, 2010; Gava ve Prudencio I, 2007; Gava ve Prudencio II, 2007) dile getirildiği, ilgili literatürde izlenmektedir.

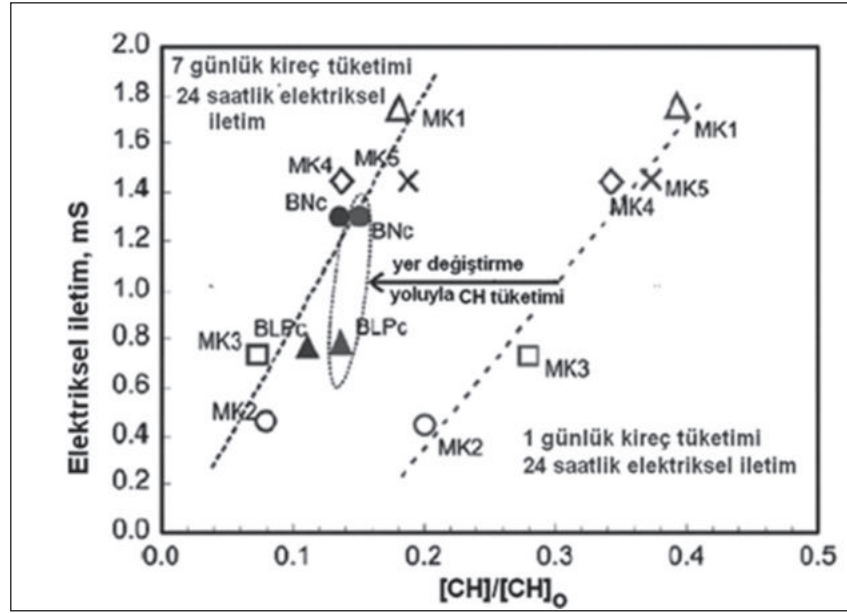
Ancak, çeşitli puzolanların aktivite-lerinin değerlendirildiği birçok çalışmada (Balanco Varela vd, 2006; Moropoulou vd, 2004; Trusilewicz vd, 2012), termal analizlerin

puzolanik reaksiyon sonucu meydana gelen reaksiyon ürünlerinin tespitinde kullanışlı ve yararlı bir yöntem olduğu yönündeki tespitler, yukarıda belirtilen görüşlerle uyumsuzluk göstermektedir.

Buna örnek olarak, termogravimetrik (DTA, TG), spektroskopik (FT-IR), mikroskopik (SEM) ve kimyasal tekniklerin birlikte kullanıldığı, metakaolin ve petrokimya katalitik katalizörü atıkların puzolanik özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada (Paya vd, 2003), erken yaştaki katalitik atıkların metakaolinden daha fazla puzolanik reaktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu maddelerle üretilen çimento bağlayıcı harç örneklerinin, puzolanik reaksiyon sonucunda içyapılarında meydana gelen hidrate gehlenit (kalsiyum alüminosilikat hidrat) ile diğer hidrate bileşiklerin (CSH ve CASH gibi) oluşum bölgeleri termal analizlerle tespit edilmiştir. Bu tespitlerin, her iki puzolanın kimyasal tekniklerle belirlenen, fiks edilmiş kalsiyum hidroksit (CH) tüketim oranları dikkate alındığında sonuçların birbirini desteklediği görülmüştür. Bu çalışmayla, reaktivitenin değerlendirilmesinde termogravimetriden ve ileri analitik yöntemlerden yararlanmanın çok faydalı veriler sunduğu gösterilmiştir.

Termogravimetrik analizlerin yanı sıra, Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ile Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM EDX) ile elde edilen mikroskopik/kimyasal analiz verileri de, puzolanik reaksiyonla içyapıda meydana gelen silikat hidratların görsel olarak tespitinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla puzolanlar üzerine yapılan birçok çalışmada, mikro yapıdaki reaksiyon ürünlerinin kristalin fazlarının görsel olarak tespitinde, bu tekniklerden oldukça yararlandığı görülmektedir.

Örneğin, konuyla ilgili bir çalışmada (Trusilewicz vd, 2012); metakaolinin, içyapı ve puzolanik aktivite üzerindeki ilişkisi için, TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu), SEAD (Seçici Alan Elektron Difraksiyonu), X ışını difraksiyonu (XRD), Termal analiz (TG/DTA) ve Fratini



Şekil 6. Yedi farklı puzolan maddesinin bir ve yedi günlük Doymuş kireç tekniği ile 24 saatlik Elektriksel iletim yöntemi ölçüm sonuçlarından elde edilen verilere göre, iki teknik arasında bu süre zarfında (24. saate kadar) lineer ilişkiler bulunmaktadır (Alejandra vd, 2013).

birleşik test yöntemlerinden yararlanılmıştır. TG ve DTA analizleri sonucunda, kaolinin metakaolin ile mullit faz haline dönüşüm bölgeleri gösterilmiş ve bu tespitler söz edilen yöntemlerle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Metakaolinin morfolojik karakterizasyonunda, özellikle termal işlem sonucu içyapısında oluşan kristal bölgenin miktarı ve kimyasal yapısı ile çeşitli karışım oranlarında bu malzemeye hazırlanmış çimento bağlayıcı harçların puzolanik özellikleri arasında lineer ilişkiler olduğu ve benzer bağlan-tıların Fratini test sonuçlarında da bulunduğu açıklanmıştır.

Fiziksel testler kapsamında, puzolanik aktivitenin ölçülmesinde başvurulan yöntemlerin en yaygın olarak kullanılanları, Elektriksel İletkenlik (Kondüktometri) ve Öz Direnç Ölçüm teknikleridir. Bazı çalışmalarda, bu yöntemlerle kimyasal teknikler arasındaki ilişkiler de değerlendirilmiştir. Örneğin; uçucu kül, silis dumanı, kaolin, asidik kil, zeolit ve aktive edilmiş kuvars gibi çeşitli puzolan maddeler üzerinde yapılan bir çalışmanın sonuçlarına göre, kimyasal bir yöntem olan portlandit  $Ca(OH)_2$  tüketimi ile Elektriksel öz direnç ölçümü birleşik yönteminin, puzolanik aktivitenin hızlı bir şekilde belirlenebilmesi için yararlı

teknikler sunduğu tespit edilmiştir (Chuichi vd, 1994). Bununla birlikte, başka bir çalışmada (Alejandra vd, 2013); iletkenlik ölçüm sonuçları ile kimyasal yöntemler arasındaki benzer ilişkilerin kısa süreli ölçümlerde söz konusu olduğu (Şekil 6), uzun süreli ölçümlerde ise, bu ilişkilerin azaldığı ve doyurucu bir korelasyon bulunmadığı ifade edilmiştir.

Bu görüşleri destekler yönde, çeşitli puzolanların puzolanik aktivitesinin tespiti kapsamında; serbest kireç içeriği, kireç+puzolan solüsyonunun elektriksel iletim ölçümleri, hidrate kireçle üretilmiş kireç+puzolan karışımlarının basınç dayanımları ile gözenek dağılımları arasındaki ilişkileri değerlendiren bir çalışmada (Uzal vd, 2010), kireç ve puzolan karışımlarındaki serbest kireç tüketimi için doğrudan yapılan ölçümlerde, zeolitik olmayan puzolan ve uçucu kül karşılaştırıldığında, zeolit daha fazla  $Ca(OH)_2$  harcadığı tespit edilmiştir. Bu durum, çeşitli periyotlarla yapılan dört saatlik elektriksel iletkenlik ölçümleri ile de doğrulanmıştır. Aynı zamanda, özellikle de erken yaşlarda, puzolan maddelerin reaktif  $SiO_2$  içeriği ile Fratini testine benzer şekilde yapılan  $Ca(OH)_2$ 'i fiks etme yetenekleri arasında doğrusal ilişkiler olduğu belirlenmiştir.



Bu sonuçlar dikkate alındığında; reaksiyonun 24. saatine kadar Elektriksel direnç ölçüm yönteminin güvenilir ve yardımcı bir teknik sunmakla birlikte, daha uzun süreli ölçümlerde bu tekniğin başka yöntemlerle de desteklenmesinin daha uygun olabileceği görüşü öne çıkmaktadır.

Bu fiziksel tekniklerin yanı sıra, kimyasal tekniklerle de farklı kombine analitik yöntemlerin değerlendirildiği birçok araştırma

yapılmıştır. Örneğin, FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) analitik yöntemi ile kimyasal test sonuçları arasındaki ilişkiler, bir çalışmada (Araceli vd, 2009) değerlendirilme konusu olmuştur. Araştırmada; yapay puzolan (pişmiş kil) katkılı ve çimento bağlayıcı harç hamurunda reaksiyon sonucu oluşan portlandit  $Ca(OH)_2$  oranında gözlenen azalmanın, IR (kızıl ötesi) spektrumunda tanımlanan Ca-OH bağınu belirten bandın küçülmesini

$[Ca(OH)_2]$ 'in miktarındaki azalmayı yansıttığı ve bunun, doğrudan puzolanik özelliğin bir kanıtı olduğu ileri sürülmüş ve bu verilerin Fratini test sonuçları ile de paralellik gösterdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, hazırlanmış örneklerin mineralojik yapıları XRD yöntemiyle değerlendirilmiş ve pişmiş killerin puzolanik aktivitesiyle, mineralerdeki kristalize fazların azalması arasında benzer ilişkilerin bulunduğu gözlemlenmiştir.

#### 4. Genel Değerlendirmeler ve Sonuç

Bu literatür incelemesinde, puzolanik aktivitenin tespitine yönelik olarak uygulanan yöntemlerden yalnızca kimyasal teknikler ele alınmış, temel yaklaşımları açıklanarak bu yönde yapılmış çeşitli çalışmalardan karakteristik örnekler verilerek, diğer test yöntemleri ile ilişkisinin genel bir değerlendirilmesi yapılmıştır. Aktivitenin tespiti konusunda kullanılan diğer fiziko-mekanik ve analitik yöntemlerin ise, bir başka çalışmada ele alınarak değerlendirilmesi düşünülmektedir.

Literatürden takip edilebildiği kadarıyla, puzolanik aktivite test yöntemlerinden olan kimyasal teknikler, kendi içlerinde beklenen hedefleri ve amaçları gerçekleştiriyor gibi görünse de, yapılan birtakım çalışmalardan anlaşıldığı üzere, bu yöntemlerin arasında her zaman direkt ilişkilerin kurulamadığı görülmüştür. Benzer durumun, işin içine süre dâhil edildiğinde bazen kimyasal tekniklerle (özellikle Doygun kireç ve Chappelle aktivite indisi) mekanik testler arasında da bulunduğu izlenmektedir. Bununla birlikte Fratini testi ile Puzolanik aktivite indisi arasında daha iyi bir ilişkinin varlığı söz konusudur. Yine de burada bir noktaya daha dikkat çekmek gerekir; eğer bir puzolan, Fratini testinin erken yaşlarında puzolanik bir aktivite göstermiyorsa, bazı durumlarda test süresine daha uzun süreli olarak devam edilmesi gerekebilir, zira özellikle doğal puzolanların  $Ca(OH)_2$  ile reaksiyonu genellikle ileriki zamanlarda gelişme

eğilimi gösterebilmektedir.

Kimyasal kompozisyonun tespitine yönelik analizler, puzolan değerlendirme yöntemlerinden yalnızca bir tanesidir. Bilindiği gibi reaktif özellikteki silis ve alümina puzolaniteye katkıda bulunan bileşiklerdir ve puzolanik reaksiyonda bu komponentlerin nicel ve nitel miktarları/yapıları, puzolanik aktiviteyi de arttırmaktadır. Dolayısıyla bir puzolanda mevcut olan bu iki bileşimin göreceli oranlarını tespit etmek, puzolanlık özelliği belirlemede mantıksal bir yol gibi görünmektedir. Bununla birlikte, puzolanların doğası ve kimyasal özellikleri oldukça değişken olduğundan, yalnızca bu yöntemi kullanarak genel bir değerlendirme yapmak her zaman yeterli olmamaktadır. Standartlar, puzolanda her bir bileşik için minimum miktarların listesini belirtmektedir, ancak bunlar daha çok bir şartname niteliği taşımaktadır ve burada puzolanların kimyasal analizleri üzerine temel olacak nicel indisler bulunmamaktadır. Dolayısıyla kimyasal kompozisyonların tespiti ve bu yönde yapılan analizler, puzolanik aktivite için her zaman tek başına kesin bir gösterge değildir.

Benzer şekilde, yalnızca tek bir yöntem ya da kimyasal bir tekniğin kullanılarak puzolanik aktivitenin tespit edilmesinin, kesinlik açısından uygun bir yol olarak görünmediği de açıktır. Burada doğal ya da yapay puzolanların puzolanik aktivitelerini değerlendirmek için

farklı kombine yöntemlerin uygulanmasının daha doğru olabileceği, genel bir ölçüt olarak ortaya konabilir. Nitekim bu alanda yapılmış çalışmalarda, genellikle kombine yöntemlerden hareket edilmesi de bunun bir göstergesidir.

Puzolanik aktivitenin tespitinde fiziksel içerikli yardımcı yöntemler, kısa süreli ölçümlerde destekleyici ve güvenilebilir sonuçlar verebilmektedir; ancak puzolanik reaksiyon zamanla gelişen bir aktivite olduğundan, daha uzun süreli ölçümlerde bu yöntemlerin verileri ile diğer kimyasal testler arasındaki ilişkilerin azaldığı gözlenmektedir. Bu durum, puzolanik reaksiyonun kinetiği ile reaksiyonun tespitinde kullanılan yöntemlerin genel içeriği ile ilgili bir sonuç olarak görülebilir. Bu bakımdan puzolanik aktivitede, bahsedilen test yöntemleri ile ilişkilerin değerlendirilmesi açısından, süre meselesinin yapılacak başka çalışmalarda da incelenmesi, konunun bir başka perspektiften irdelenmesi açısından yararlı olabilir. Burada önemli bir noktayı daha belirtmek gerekir; o da, puzolanik özelliğin değerlendirmesinde yararlanılan teknik ne olursa olsun, reaksiyonun genel mekanizmasını değil, seçilen ya da kullanılan tekniğin içerdiği parametreler doğrultusunda yalnızca o mekanizmanın değişik yansımalarını, yani reaksiyonla meydana gelen yapısal değişikliklerin farklı yönlerini tespit etmeye yönelik olduğu hususudur.

Sonuç olarak; kimyasal tespit



yöntemlerinin yukarıda genel hatlarıyla özellikleri belirtilmiş ve bu yönde yapılan çeşitli çalışmalardan örnekler verilmiştir. İleride bu yöntemlerin birlikte değerlendirildiği ve aralarındaki korelasyonların irdelendiği yeni

araştırmalar yapılabilir. Bunun gibi, kireç ve çimento bağlayıcı, yapay ve doğal puzolanlarla hazırlanmış çeşitli test örnekleri üzerinde, puzolanik aktivitenin farklı sürelerdeki kimyasal ölçüm yöntemleri ile bu puzolanlarla

hazırlanmış örneklerin mekanik ve yapısal özellikleri arasındaki ilişkiler araştırılabilir. Ayrıca bu tespitlerde, analitik çalışma verilerinin birlikte değerlendirilmesi de bütünlük açısından faydalı ve anlamlı sonuçlar verebilir.

## KAYNAKLAR

1. Alejandra, T., Monica, A. T., Alberto N. S., Edgardo F. I., 2013, "Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays", *Cement and Concrete Composites*, no. 37, s. 319-327.
2. Ambroise, J., Fournier, A. A., Guillot, B., Pera, J., 1987, *Convention de Recherche*, VSG/INSA/ENSMSE (Institut National des Sciences Appliquées de Lyon), Lyon.
3. Araceli, E. A., Monica, A. T., Monica, P., 2009, "Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture", *Waste Management*, no. 29, s. 1666-1674.
4. ASTM C311-02, 2002, *Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete*.
5. ASTM C114-11b, 2003, *Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement*.
6. ASTM C618-03, 2003, *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*.
7. Balanco Varela, M. T., Martinez Ramirez, S., Erena, I., Gener, M., Carmona, P., 2006, "Characterization and pozzolanicity of zeolitic rock from two Cuban deposits", *Applied Clay Sciences*, no. 33, s. 149-159.
8. Cabane, N., 2004, *Sols traités à la chaux et aux liants hydrauliques: Contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation*, Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet et Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Fransa.
9. Chuichi, T., Ko, I., Yoshihiro, I., 1994, "Evaluation of pozzolanic activity by the electric resistance measurement method", *Cement and Concrete Research*, no. 6, s. 1135-1139.
10. Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, C.R., 2010, "Comparison of test methods to assess pozzolanic activity", *Cement and Concrete Composites*, no. 32, s. 121-127.
11. Frias, M., Villar-Cocina, E., Sanchez de Rojas, M. I., Valencia-Morales, E., 2005, "The effect that different pozzolanic activity methods has on the kinetic constants of the pozzolanic reaction in sugar cane straw-ash/lime systems: application of a kinetic-diffusive model", *Cement and Concrete Research*, no. 35, s. 2137-2142.
12. Frias, M., Villar-Cocina, E., Valencia-Morales, E., 2007, "Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: c-alcining temperature and kinetic parameters", *Waste Manage*, no. 27, s. 533-538.
13. Frias, M., Rodriguez, C., 2007, "Effect of incorporating ferroalloy industry wastes as complementary cementing materials on the properties of blended cement matrices", *Cement and Concrete Research*, no. 30, s. 212-219.
14. Garcia, R., Vigil de la Villa, R., Vegas, I., Frias, M., Sanchez de Rojas, M. I., 2008, "The pozzolanic properties of paper sludge waste", *Construction and Building Materials*, c. 22, no. 7, s. 1484-90.
15. Gava, G. P., Prudencio JR, L. R., 2007, "Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans performance: Part 1", *Magazine of Concrete Research*, c. 59, no. 10, s. 729-734.
16. Gava, G. P., Prudencio JR, L. R., 2007, "Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans performance: Part 2", *Magazine of Concrete Research*, c. 59, no. 10, s. 735-741.

17. Greenberg, S. A., 1961, "Reaction between silica and calcium hydroxide solution, 1. Kinetics in the temperature range 30 to 85°C", *The Journal of Physical Chemistry*, c. 65, no.1, s. 12-16.
18. Khmiri, A., Samet, B., Chaabouni, M., 2012, "Assesment of the waste glass powder pozzolanic activity by different methods", *IJRRAS*, c. 10, no. 2, s. 322-328.
19. Melo, C. U, Billiong, N., 2004, "Activité pouzzolanique des déchets de briques et tuiles cuites", *AJST, Science and Engineering Series*, c. 5, no. 1, s. 92-100.
20. Moisés F., Villar-Cocina, E., Sánchez de Rojas, M. I., Valencia-Morales, E., 2005, "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*, no. 35, s. 2137-2142.
21. Moropoulou, A., Bakolas, A., Aggelakopoulou, E., 2004, "Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis", *Thermochimica Acta*, no. 420, s. 135-140.
22. Nežerka, V., Slížková, Z., Tesárek, P., Plachý, T., Frankeová, D., Petráňová, V., 2014, "Comprehensive study on mechanical properties of lime-based pastes with additions of metakaolin and brick dust", *Cement and Concrete Research*, no. 64, s. 17-29.
23. NF P18-513, 2009, *French Standard, Addition pour Béton-Métakaolin-Définition, Spécifications et critères de conformité*.
24. Parhizkar, T., Najimi, M., Pourkhorshidi, A. R., Jafarpour, F., Hillemeier, B., Herr, R., 2010, "Proposing a new approach for qualification of natural pozzolans", *Scientia Iranica, Sharif University of Technology*, c. 17, no. 6, s. 450-456.
25. Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M. V., 2001, "Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements", *Cement and Concrete Research*, no. 31, s. 57-61.
26. Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M. V., Velázquez, S., Bonilla, M., 2003, "Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes", *Cement and Concrete Research*, no. 33, s. 1085-1091.
27. Pourkhorshidi, A. R., Najimi, M., Parhizkar, T., Hillemeier, B., Herr, R., 2010, "A comparative study of the evaluation methods for pozzolans", *Advances in Cement Research*, c. 22, no. 3, s. 157-164.
28. Rahhal, V., Talero, R., 2004, "Influence of two different fly ashes on the hydration of portland cements", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, no. 78, s. 191-205.
29. Rassk, E., Bhaskar, M.C., 1975, "Pozzolanic activity of pulverized fuel ash", *Cement and Concrete Research*, no. 5, s. 363- 376.
30. Talero, R., 2005, "Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: kinetic and morphological differences", *Cement and Concrete Research*, no. 35, s. 1269-1284.
31. Trusilewicz, L., Fernández-Martínez, F., Rahhal, V., Talero, R., 2012, "TEM and SAED characterization of metakaolin. Pozzolanic activity", *Journal of the American Ceramic Society, Special Issue: BIO2011*, c. 95, no.9, s. 2989-2996.
32. TS EN 196-5, 2012, *Çimento deney yöntemleri-Bölüm 5: Puzolanik çimentolarda puzolanik özellik deneyi*, Ankara.
33. TS EN 196-2, 2010, *Çimento Deney Metotları-Bölüm 2: Çimentonun Kimyasal Analizi*, Ankara.
34. Uzal, B., Turanlı, L., Yücel, H., Gönçüoğlu M. C., Çulfaz, A., 2010, "Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan", *Cement and Concrete Research*, no. 40, s. 398-404.
35. Wild, S., Gailius, A., Hansen, H., Pederson, L., Szwabowski, J., 1997, "Pozzolanic properties of a variety of European clay bricks", *Building Research and Information*, no. 25, s. 170-175.