

T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇİMENTO DEĞİRMENLERİ ÖĞÜTME
YARDIMCILARINDA BOR BİLEŞİKLERİNİN
KULLANIMININ ÜRETİLEN
ÇİMENTOLARIN ÖZELLİKLERİNE
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Murat ÇALLI

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

MURAT ÇALLI tarafından hazırlanan “ÇİMENTO DEĞİRMENLERİ ÖĞÜTME YARDIMCILARINDA BOR BİLEŞİKLERİNİN KULLANIMININ ÜRETİLEN ÇİMENTOLARIN ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması 23/11/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Meltem DİLEK

Danışman

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Üye

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Üye

Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

Üye

Doç. Dr. Sepil EDEBALI

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Yakup KARA
LEE Müdürü V.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Murat ÇALLI

Tarih:

19.12.2018

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ÇİMENTO DEĞİRMENLERİ ÖĞÜTME YARDIMCILARINDA BOR BİLEŞİKLERİNİN KULLANIMININ ÜRETİLEN ÇİMENTOLARIN ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Murat ÇALLI

**Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2018, 107 Sayfa

Jüri

Danışman Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Başkan Prof. Dr. Meltem DİLEK

Üye Prof Dr. Gülnare AHMETLİ

Üye Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

Üye Doç. Dr. Serpil EDEBALI

Bu çalışmada çimento öğütme sırasında kullanılan amin ve glikol bazlı öğütme yardımcılarının performanslarında bor içerikli bileşiklerin öğütme yardımcısına veya karışımına ilavesiyle katkısının olup olmadığı araştırılmıştır. Çimento fiziksel özelliklerinden elek (32µ, 45µ, 90µ) analizleri, Blaine incelik değerleri, priz başlangıç ve priz sonu süreleri, vicat suyu miktarları, beton dayanımları (2, 7, 28 günlük) ve bunlara ilaveten XRF elementel analizleri, kızdırma kaybı analizi, serbest kireç analizi yapılmıştır. Öğütme yardımcısı olarak amin grubundan trietanolamin (TEA) ve triisopropanolamin (TIPA), glikol grubundan monoetilenglikol (MEG) ve dietilen glikol (DEG), borlu bileşik olarak ise borik asit ve susuz boraks kullanılmıştır. Deneylerde Portland klinkerine ilave edilen bir miktar alçı taşı ile CEM I tip çimentolar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, borlu bileşiklerin amin esaslı öğütme yardımcılarının beton dayanım performansını düşürdüğünü göstermiştir. Glikol esaslı öğütme yardımcılardan MEG için borlu bileşiklerin ilavesi beton dayanım performansı anlamında herhangi bir etki oluşturmaz iken, DEG ile yapılan deneylerde borlu bileşikler öğütme yardımcısının basınç dayanım performansını tüm dayanım yaşlarında (2, 7, 28 günlük) artırdığı görülmüştür. Amin bazlı ve glikol bazlı öğütme yardımcılarının borlu bileşiklerle oluşturduğu tüm karışımlar, numunelerin toplam yüzey alanlarını referans çimentosuna göre artırmıştır. TEA 'nın priz başı ve priz sonu geciktirici etkisini borlu bileşikler azaltarak referans çimentosu priz sürelerine yaklaştırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Basınç dayanım, borik asit, DEG, MEG, öğütme yardımcısı, susuz boraks, TEA, TIPA

ABSTRACT

Ph.D THESIS

INVESTIGATION ON THE EFFECT OF USING BORON COMPOUNDS IN CEMENT MILL GRINDING AIDS ON THE PROPERTIES OF PRODUCED CEMENT

Murat ÇALLI

**THE INSTITUTE OF GRADUATE EDUCATION OF KONYA TECHNICAL
UNIVERSITY**

**DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMICAL ENGINEERING**

Supervisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2018, 107 Pages

Jury

Supervisor Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Head Prof. Dr. Meltem DİLEK

Member Prof Dr. Gülnare AHMETLİ

Member Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

Member Assoc. Prof. Dr. Serpil EDEBALI

In this study, it has been investigated whether adding the boron-containing compounds to grinding aids or their mixture contribute or not to the performance of the amine and glycol-based grinding aids used during cement grinding. The physical properties cement sieve (32 μ , 45 μ , 90 μ) analyzes, Blaine fineness, initial and final setting points, Vicat water quantities, compressive strengths (2, 7, 28 days) and XRF elemental analysis, ignition loss analysis, free lime analysis were performed. As for grinding aids, triethanolamine (TEA) and triisopropanolamine (TIPA) from the amine group, monoethyleneglycol (MEG) and diethylene glycol (DEG) from the glycol group and boric acid and anhydrous borax from boron compounds were used. CEM I type cements were obtained by adding some quantity of gypsum into Portland clinker in the experiments. The results showed that the boron compounds had a negative effect on the concrete strength performance of amine-based grinding aids. The addition of boron compounds to MEG from the glycol-based grinding aids did not have any effect on the concrete compressive strength performances, but in the experiments with DEG, it was seen that the boron compounds increased the compressive strength performance of the grinding aid at all ages of strength (2,7, 28 days). All mixtures of amine-based and glycol-based grinding aids with boron compounds increased the total surface areas of the samples relative to the reference cement. TEA retarder effect at the initial and final stages of setting was reduced by the use of boron compounds and was closer to reference cement setting times.

Keywords: Compressive strength, boric acid, DEG, MEG, grinding aids, unhydrous borax, TEA, TIPA

ÖNSÖZ

Bu tezin her safhasında gerek bilgi ve deneyimleriyle beni destekleyen ve yönlendiren gerek tüm yorgunluklarım ve zorlanmalarımda kişisel koçluğumu yapan çok değerli danışmanım sevgili hocam Prof. Dr. Erol PEHLİVAN' a, tüm TİK üyelerine, tez jürimde bulunma nezaketi gösteren tüm Jüri Üyelerine, tüm aileme, hayatımın en keyifli ve sevgi dolu kısmının sahipleri eşim Ayşe Gül'e, kızım Fatma Neslihan'a ve bu sene aramıza katılan kızım Zehra Duru'ya bana kattıkları için, beni destekledikleri için ve bana inandıkları için çok teşekkür ederim, şükranlarımı sunarım.

Ayrıca laboratuvar ve malzeme desteği konusunda teze başladığım dönemde Laboratuvar ve Kalite Sistemleri Yöneticiliğini yapıyor olduğum Konya Çimento yöneticilerine ve tüm laboratuvar ekibine ve sonrasında Kalite Yöneticiliğini yaptığım tezin tamamlanmasında her türlü yardımı sağlayan Seza Çimento yöneticilerine ve tüm laboratuvar ekibine desteklerinden dolayı teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Murat ÇALLI
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	1
ABSTRACT.....	2
ÖNSÖZ	3
İÇİNDEKİLER	4
SİMGELER VE KISALTMALAR	6
1. GİRİŞ	7
1.1. Çimento.....	8
1.2. Hidratasyon	9
1.2.1. Hidratasyon süreçleri	10
1.2.2. Hidratasyon sırasında oluşan reaksiyonlar	15
1.3. Çimento Öğütme Yardımcısı Kimyasallar	17
1.3.1. Monoetilenglikol (MEG)	18
1.3.2. Dietilen glikol (DEG)	19
1.3.3. Trietanolamin (TEA)	19
1.3.4. Triizopropanolamin (TIPA).....	20
1.3.5. Borik asit.....	21
1.3.6. Susuz boraks	22
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	23
2.1. Kuramsal Bilgiler.....	23
2.1.1. Temel fiziksel ve kimyasal ilkeler	23
2.1.2. Geri dönüşümsüz ve geri dönüşümlü süreçler	24
2.1.3. Öğütme sırasında dağılma/yayılma mekanizmaları.....	26
2.1.4. Yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi	27
2.1.5. Klinkerin yüzey enerjisinde azalma.....	29
2.1.6. Öğütme yardımcıları ve klinker yüzeyi arasındaki etkileşimler	30
2.2. Kaynak Araştırmaları.....	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	48
3.1. Malzemeler	48
3.2. Ekipmanlar.....	48
3.3. Yöntem.....	49
3.3.1. İncelik deneyleri-elek yöntemi	51
3.3.2. İncelik deneyleri- blaine yöntemi	52
3.3.3. Priz başlangıcı ve sonu deneyleri.....	54
3.3.4. Basınç dayanım deneyleri	56
3.3.5. Elementel analiz.....	59
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	63

4.1. Priz Süreleri Sonuçları ve Değerlendirmesi.....	63
4.2. Spesifik Yüzey Alanı (Blaine) Sonuçları ve Değerlendirilmesi.....	69
4.3. Basınç Dayanım Sonuçları ve Değerlendirmesi	72
4.3.1. Karışımlarda %25 borlu bileşik (BA veya SB) kullanılan deneyler.....	74
4.3.2. Karışımlarda %33 borlu bileşik (BA veya SB) kullanılan deneyler.....	77
4.3.3. Karışımlarda borlu bileşik olarak %25 ve %33 BA kullanılan deneyler.....	79
4.3.4. Karışımlarda borlu bileşik olarak %25 ve %33 SB kullanılan deneyler	82
4.3.5. ÖY olarak DEG ve TIPA kullanılan deneylerin tekrar deneyleri.....	86
4.3.6. Maliyet analizi	88
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	91
5.1. Sonuçlar	91
5.2. Öneriler	92
KAYNAKLAR	93
EKLER	98
EK-1 Deney Sonuçları Çizelgeleri	98
ÖZGEÇMİŞ	106

SİMGELER VE KISALTMALAR

BA: Borik asit
C $\bar{S}$.2H: Kalsiyum sülfat (dihidrat) (CaO.SO₃.2H₂O)
C₂S: Dikalsiyum silikat (2CaO.SiO₂)
C₃A: Trikalsiyum alüminat (3CaO.Al₂O₃)
C₃S: Trikalsiyum silikat (3CaO.SiO₂)
C₄AF: Tetrakalsiyum alüminoferrit (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃)
C-A- $\bar{S}$ -H: Etrenjit (AF_i) veya monosülfat (AF_m)
CH: Kalsiyum hidroksit
CSH ya da C-S-H: kalsiyum silikat hidrat
DEG: Dietilen glikol
DMO: Dimetil oksalat
EAC: Etil asetat
KN: Kalsiyum nitrat
MEG: Monoetilenglikol
MSLS: Modifiye edilmemiş sodyum lauril sülfat
ÖY: Öğütme yardımcısı
PCE: Polikarboksilat eter
PG: Propilen glikol
PMS: polimelamin sülfonat
SB: Susuz boraks
SMUF: Sülfone melamin-üre formaldehit
SN: Sodyum nitrat
MEA: Monoetanolamin
DEA: Dietanolamin
TEA: Trietanolamin
TEA-B: Trietanolamin borat
TG: Gliseril triasetat
TIPA: Triizopropanolamin
TMP: Trimetil fosfat
UF: Üre formaldehit
k.n.: Kaynama noktası

1. GİRİŞ

Çimento üretiminde enerji tasarrufu ve CO₂ emisyonu azaltmaya yönelik farklı bileşiklerinin eklenmesiyle önemli katkılar sağlanmasına yönelik pek çok çalışma yapılmaktadır. Farklı kullanım alanlarına sahip bor bileşiklerinin çimento üretiminde yer alması önem kazanmaktadır.

Bor bileşikleri katkılı öğütme yardımcılarıyla birlikte kullanılarak öğütülen çimentodan yapılan betonların basınç dayanımlarındaki değişimin araştırılması gerekmektedir. Bu sayede artabilecek beton performansı ile çimentolarda klinker kullanım yüzdesi düşürülebilir yani katkılı çimento üretimi artırılabilir. Klinkerin nihai çimentoda daha az kullanılması ise birim çimento miktarı için daha az elektrik enerjisi, daha az fosil yakıt tüketimi, daha az kalsiyum karbonat kalsinasyonu dolayısıyla daha az CO₂ emisyonu anlamına gelmektedir. Ayrıca dünya bor rezervinin büyük kısmına sahip olan ülkemizde ekonomik katma değeri yüksek alanlarda, bor bileşiklerinin kullanımı sağlanmış olacaktır.

Klinkerin öğütülmesi özelliğini geliştirirken gerçekleşen mekanizma fiziko-kimyasal bakış açısıyla açıklanabilir. Genel olarak tamamlanmamış yüzey bağları serbest yüzey yüküne neden olurlar, bu yüzden klinker parçacıklarının yüzeyleri termodinamik olarak dengede değildir. Tüm sistemlerde olduğu gibi parçacıklar serbest enerjiyi düşürerek dengeyi yakalamaya çalışır, bu sebeple aglomerasyon (topaklanma) ve yüzeye adhezyon (tutunma) olayı gerçekleşir. Klinker çimento değirmenine girdiğinde partiküller büyüktür ve enerji faktörleri çok önemli değildir. Öğütme sırasında klinkerin boyutunun küçülmesi ile yüzeyin serbest enerjisi artar ve dengesizlik oluşur. Yapışma ve topaklaşma bu sebeple daha önemli hale gelir ve değirmenin verimi düşer. Öğütme yardımcılarını kullanarak klinker/çimento taneciklerinin yüzeyine organik katkılar adsorplanır. Bu ise taneciği kırmak için gereken enerjiyi indirger ve yüzey yükünü düşürür. Organik katkılar çimento partikülleri arasındaki elektrostatik kuvvetleri, çekim kuvvetlerini düşürerek (Van der Waals) ve itme kuvvetlerini artırarak değiştirirler. Katkılar bu sebeple yüzey aktif madde olarak davranmaktadır. Öğütülen malzeme partiküllerinde yüzey alanının artmasıyla yüzey aktif malzemenin (öğütme yardımcılarının) aktivitesinde azalmalar görülür. Bu safha aglomerasyonun ve öğütme ortamına ve değirmen cidarına adhezyonun (yapışmanın, tutunmanın) başladığı safhadır. Adhezyon ve sürtünme birebir ilişkilidir. Sürtünmenin azlığı adhezyon kuvvetinde dolayısıyla yapışmalarda ve bu sebeple olan aşınmalarda da azalma demektir. Motor ve makine yağlayıcıların içine bor içerikli katkı ilave edilmesiyle

sürtünmenin, aşınmanın ve korozyonun önemli ölçüde azaltıldığı bilimsel olarak ortaya konmuştur. Yağlayıcıların içerisindeki bor mineralleri sürtünen yüzeylerde kendini devamlı yenileyen çok sert bir tabaka oluşturur. Yüzey sertliğinin sürtünme kuvveti ile ters orantılı olduğu ise bir fizik kuralıdır, yani yüzey ne kadar sert ise sürtünme kuvveti o kadar az olmaktadır. Bor bileşikleri daha önce bu etkisi sebebiyle çimento öğütme işleminde öğütme yardımcısı ya da öğütme yardımcısına katkı olarak çalışılmamıştır.

Hidratasyon sırasında faydalı etkileri olan pek çok öğütme yardımcısı kullanılmaktadır. Mekanizma genelde betonda kullanılan kimyasal yardımcıları şeklinde açıklanabilir. Çimentonun yüzeyi artık pozitif yüklüdür ancak kum ve agregalar net bir negatif yüke sahiptir. Su molekülleri ise dipoldür. Yüklü yüzey aktif maddeleri ters yükleri yok edecek, örneğin sistemin serbest enerjisini (elektrik potansiyelini) azaltacak şekilde yerleşirler (Hewlett, 1998). Öğütme sırasında kullanılan katkılar, daha önce de belirtildiği gibi çimento taneciklerinin yüzeyine adsorplanır. Bu katkıların hidratasyon sırasında moleküler yapıya bağlı olarak beton karışımının reolojisinde bazı değişikliklere neden olduğu anlamına gelir.

Bor bileşiklerinin yalnız başına ya da bir karışım içinde, öğütme yardımcısı olarak kullanıldığı herhangi bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu amaçla, öğütme kolaylaştırıcıların içerisine katılacak bor bileşiklerinin öğütme sırasında metal yüzeylere tutunup sürtünmeyi azaltması ve öğütülen malzemenin adhezyonunu azaltarak öğütme performansını artırması, sonuçta sabit sürede öğütülen çimentonun fiziksel özelliklerinin gelişmesiyle hidratasyon reaksiyonlarında görev alarak, çimento dayanımına katkı sağlamasıdır.

1.1. Çimento

TSE standart tanımına göre; çimento, standardın tanımıyla su ile karıştırıldığında hidratasyon reaksiyonları sayesinde priz alan ve sertleşen bir hamur oluşturan, sertleşme sonrası suya dayanıklı, kararlılığını koruyan ince öğütülmüş inorganik hidrolik bağlayıcıdır (TSE, 2012). Portland çimentosu klinkerin bir miktar priz düzenleyici ile (alçı taşı) birlikte öğütülmesiyle elde edilir.

Beton; çakıl, kum gibi "agrega" denilen maddelerin bir bağlayıcı madde ve su ile birleştirilmesinden meydana gelen inşaat yapıtaşıdır. TSE Standardına göre; beton çimento, iri agregası, ince agregası ve suyun, kimyasal ve mineral katkı da ilâve edilerek

veya edilmeden karıştırılmasıyla oluşturulan ve çimentonun hidratasyonu ile gerekli özelliklerini kazanan malzeme olarak tanımlanmaktadır (TSE, 2017).

1.2. Hidratasyon

Beton bileşenleri karıştırıldıktan birkaç saat sonra plastik özeliği kaybolmuş katı bir yapı oluştururlar. Buna neden olan ve çimento ile suyun tepkimesi sonucu oluşan kimyasal reaksiyona "hidratasyon" denir.

Hidratasyon süreci çimento ve suyun ilk temasıyla başlar. Çimento tanecikleri kısmi olarak su içerisinde çözünürler ve çözünmüş bileşenler farklı hız ve oranlarda reaksiyona girer. Reaksiyonlar sırasında ısı açığa çıkar ve yeni ürünler oluşur. Oluşan yeni ürünler çimento hamurunun sertleşmesini ve agregaların çimento hamuru ile bağlanmasını sağlarlar.

Portland çimentosu, kireçtaşı ve kilin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi sonucunda elde edilen klinkerin alçıtaşıyla birlikte öğütülmesiyle meydana gelir. Klinker yapısında bulunan iki ana bileşen grubu (silikatlar-alüminatlar) ile sonradan ilave edilen alçı (sülfat) hidratasyon reaksiyonu sürecini doğrudan etkiler. Çimento ana bileşenleri, Kalsiyum Silikatlar (C_3S - C_2S), Kalsiyum Alüminatlar (C_3A – C_4AF) ve Kalsiyum Sülfatlardır ($C\bar{S}.2H$). Bu üç ana bileşenin özellikleri ve etkileri birbirinden farklıdır.

C_3S =Trikalsiyum silikat ($3CaO.SiO_2$)

C_2S =Dikalsiyum silikat ($2CaO.SiO_2$)

C_3A =Trikalsiyum alüminat ($3CaO.Al_2O_3$)

C_4AF =Tetrakalsiyum alüminoferrit ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$)

$C\bar{S}.2H$ =Kalsiyum Sülfat (dihidrat) ($CaO.SO_3.2H_2O$)

C: CaO , S: SiO_2 , A: Al_2O_3 , F: Fe_2O_3 , $\bar{S}$: SO_3

Çimentonun diğer bileşenlerinin önemlileri, alkaliler (K_2O , Na_2O), kükürt (SO_3), MgO , Cl , MnO , TiO_2 'dir.

Çimentonun üretimi sırasında klinkere %3-5 oranında alçıtaşı ($C\bar{S}.2H$) ilave edilir. Alçı taşının eklenmesi ile C_3A reaksiyonunun kontrolü için gerekli olan sülfat elde edilmiş olur (Hewlett, 1998).

Hidratasyon reaksiyonunun süreçleri:

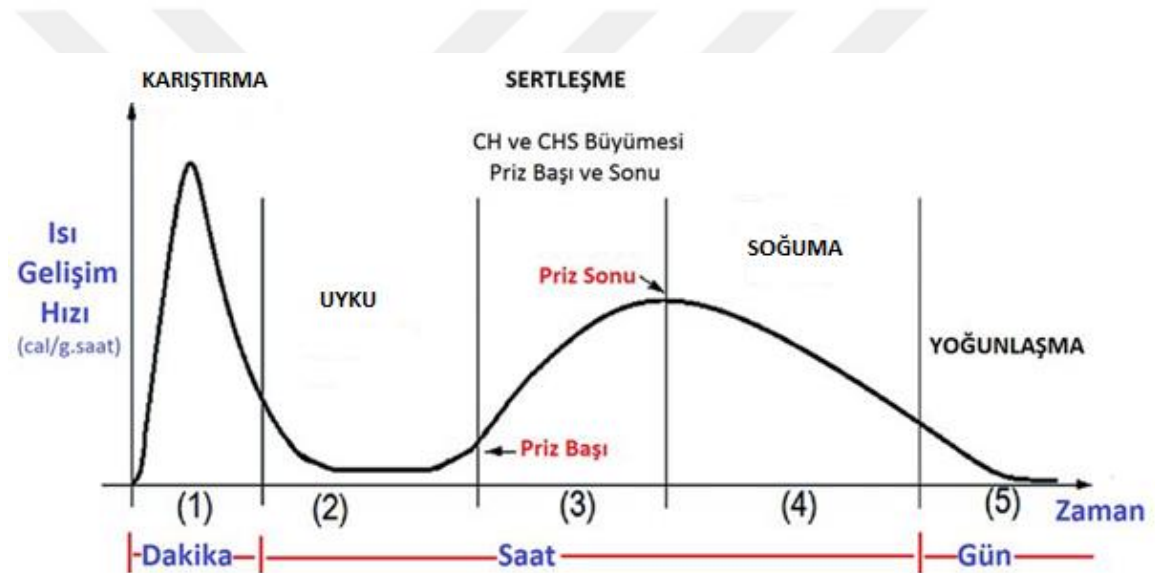
1. Karıştırma süreci
2. Uyku süreci
3. Sertleşme (priz) süreci

4. Soğuma süreci
5. Yoğunlaşma süreci

1.2.1. Hidratasyon süreçleri

1.2.1.1. Karıştırma süreci

Çimento hidratasyonu ekzotermik bir reaksiyondur. Kondüksiyon kalorimetresi kullanılarak yapılan ölçümler farklı etaplarda ısı yayılım oranı göstermektedir. Çimento hidratasyonunun tipik ısı yayılım modeli Şekil 1.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Hidratasyon süreçleri (Gartner ve ark., 2002).

Standart Portland çimentosu için üç karakteristik ısı yayılım piki vardır. İlk açığa çıkan ısı çimento su ile temasa geçtiğinde ortaya çıkan ani yüksek hızlı ısı yayılımıdır. Bu ıslanma kaynaklı ısıdan dolayı oluşur. (Islanma ısısı= Yüzey enerjisi – ara yüz oluşumu için gerekli enerji) C_3S ve C_3A 'nın hidratasyonu da bu pike katkıda bulunur.

İlk ısı patlama sonrasında ısı yayılım oranı yavaşlar. Hız hiçbir yayılımda negatif ya da sıfır hale gelmez, yavaş dahi olsa reaksiyonun devam ettiğini gösterir. Bu karıştırma veya başlangıç olarak adlandırılır. Bu periyodun arkasından çimento

hidratasyonu ana piki gelir, bu C_3S 'in hızlı çözünerek CSH ve CH oluşumu sağlaması ve C_3A 'nın AF oluşumu ile ortaya çıkar.

Hidratasyon prosesinin ana pik sonrasında yavaşlaması, daha düşük ısı yayılım oranına yol açar. AF_t 'nin monosülfata (AF_m) dönüşümü ise grafikte daha geniş bir tepe verir. Son dönem kalorimetreleri çimento içerisinde potasyum sülfat varlığında potasyum sülfatın çözülmesine bağlı başlangıçta ekstra bir endotermik pik tespit de edilebilir. Sistem mükemmel izole edilmediği sürece ısı yayılım ile sıcaklık arasında doğru bir ilişki bulmak çok zordur.

Başka bir problem su/çimento oranının ısı yayılımını etkilemesidir. Su çimentoya göre daha yüksek spesifik ısıya sahiptir dolayısıyla daha çok su verildiğinde sistemin sıcaklığını yükseltmek için daha yüksek ısı seviyesine ihtiyaç olacaktır. Çimento yüksek çözünürlükte alkali oksitler (Na_2O-K_2O) içerir. Bu bileşiklerin çözünmesiyle por solüsyonu (boşluk çözeltisi) yüksek alkali seviyesine ($pH=12-13$) ulaşır. Dolayısıyla çimento hidratasyonu gerçekte su içinde değil por solüsyonu içerisinde gerçekleşir.

Çimento ve su karışıktan hemen sonra alüminatlar ve alçı çözünmeye ve tepkimeye başlar. Alüminatlardan trikalsiyum aluminatın (C_3A) su ve alçı ile tepkimesi sonucu jelimsi bir tabaka oluşur($C-A-\bar{S}-H$). Bunun sonucu ısı çıkışı önemli ölçüde azalır.

Jelimsi tabaka çimento tanecikleri arasındaki kanalları doldurur ve suyun geçişini ve alüminatlarla tepkimesini kontrol eder. Şekil 1.1 'de görüldüğü gibi bu jelimsi tabaka alüminatların hızlı reaksiyonunu engeller, sıcaklığı büyük ölçüde düşürür ve betonun ani priz yapması engellenir.

Tetrakalsiyum alüminoferrit (C_4AF) hidratasyonu bu süreçte betonda önemli bir etkiye sahip değildir. Silikatlı fazlarda yoktur. Bu nedenle bu süreçte alüminatlar baskın bileşendir (Gartner ve ark., 2002).

1.2.1.2. Uyku süreci

Uyku periyodunun varlığına dair değişik teoriler önerilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi bu etapta ısı yayılım oranı düşüktür. Hidratasyon prosesindeki yavaşlama şu fikirlerle açıklanmaya çalışılmıştır:

- C_3S taneciklerinin yüzeyinde oluşan geçirimsiz hidrat katmanı (CSH) C_3S 'in daha çok çözünmesine engel olmuştur.
- Hidrat tabakası C_3S 'e göre daha düşük C/S oranına sahiptir. Sonuç olarak Ca^{2+} , sıvı faza (OH^- içerir) salınır ve C_3S taneciklerinin yüzeyinde silikatça zengin bir katman oluşur. Dolayısıyla oluşan bu elektriksel çift katman, iyonların geçişini engelleyerek CSH oluşturacak tüm reaksiyonları önler.
- Sıvı faz CH 'a bağlı olarak aşırı doymuş hale gelir. Bunun sonucu CH çökmeye başlar ve bu C_3S 'in daha çok çözünmesini durdurur.

Uyku periyodunun sonunda birçok olay gerçekleşebilir:

- Zamana bağlı olarak bariyer zayıflayabilir.
- Bariyerden osmoz ile iyonlar difüzyon yapabilir.
- Elektrik çift katmanında aşamalı bir zayıflama meydana gelebilir.
- CH çekirdeklenmesi, çekirdekler kritik ebatlarına ulaşmaya başladığında yavaşlayabilir.

Alüminatların reaksiyonları bu periyotta 2 ile 4 saat arasında kontrol edilebilir. Bunun sebebinin jelimsi tabaka olduğu bilinmektedir. Bu periyodun sağladığı en önemli fayda betonun plastik halde taşınabilmesi, yerleştirilebilmesi ve işlenebilmesidir. Bu süreçte beton işlenebilirliğini korumaktadır. Portland çimentosuyla üretilen hazır betonun yeterli biçimde işlenebilme ömrü yaklaşık 2 saattir ve bu süre kimyasal katkılarla değişebilmektedir.

Şekil 1.1 'de görüldüğü gibi bu periyotta ısı çıkış hızı hemen hemen sabit kalmaktadır. Ancak, bu hiçbir tepkimenin olmadığı anlamına gelmez. Aksine çimento bileşenleri çözünmeye devam etmektedir ve karışım suyu kalsiyum (Ca^{2+}) ve hidroksil (OH^-) iyonları ile doymaya devam etmektedir (Hewlett, 1998; Moses ve Perumal, 2016).

1.2.1.3. Sertleşme (Priz) süreci

Karışım suyu, çözünen kalsiyum iyonları ile aşırı doygun hale ulaştınca, yeni hidratasyon ürünleri oluşmaya başlar ve bunun sonucunda ısı çıkışında yükselme meydana gelir. Bu duruma sertleşmenin (priz) başlangıcı denir.

Sertleşme periyodunda oluşan yeni ürünlerin miktarı devamlı artar. Buna paralel olarak ısı oluşumu artar. Bu ürünler birbirleri ile bağlanıp agregaların etrafında toplanır

ve agregaları sararlar. Sonuçta beton sertleşir ve katılaşmaya başlar (Gartner ve ark., 2002).

Bu süreçte baskın bileşen C_3S 'tir. Reaksiyon sonucu C-S-H ve CH kristalleri oluşur. C_3S 'in çözünmesi sonucu oluşan kalsiyum iyonları ile çözelti süper doymun hale gelir ve fiber yapıda C-S-H ve kristal yapıda CH oluşur. Bunun sonucunda ısı açığa çıkar. C-S-H diğer bileşiklerle beraber bir ağ meydana getirir, bu da betonun katılaşp sertleşmesini sağlar.

C-S-H jeli (kalsiyum silikat hidrat) çimentoya bağlayıcılık özelliğini kazandıran ve dayanım kazanmasını sağlayan üründür. Ürünün moleküler büyüklüğü yaklaşık çimento tanesinden 1000 kat daha küçüktür. C-S-H hidrate olan ürünlerin miktarsal olarak yaklaşık %60 'ını oluşturur.

CH (kalsiyum hidroksit) dayanıma etkisi olmayan, ancak beton içindeki bazik yapıyı sağlayan üründür. Zayıf yapısı ve aderansı zayıflatıcı etkisi nedeniyle gerekenden fazlası istenmeyen bir üründür. Hidrate olan ürünlerin miktarsal olarak yaklaşık %20 'sini oluşturur. Katkılı çimentolarla yapılan betonlarda CH oranı çok daha düşüktür. CH düzgün altıgen şeklinde tabakalı bir yapıdadır. C-S-H 'e oranla kristal yapısı oldukça büyük olan CH genelde boşluklarda ve çimento hamuru-agrega ara yüzeylerinde birikir.

Isı çıkışı ve çimento hamurunun sertleşmesi hidratasyonun hızlanmasının göstergesidir. Priz başlangıcı ve priz sonu bu periyotta meydana gelir. Çevresel etkilere göre bu aralık değişebilir. Ancak genelde 3-5 saat arasındır. İnceliği fazla olan ve yüksek alkali ihtiva eden bağlayıcılarda reaksiyon daha hızlı oluşur.

Reaksiyonun hızlandığı bu periyotta aluminat (C_3A) ve sülfat reaksiyonu devam eder ve iğnemsî yapıda etrenjit kristalleri (C-A- $\bar{S}$ -H) oluşur. Priz sonu hidratasyon ısısı pik noktaya yaklaştığı bir süreçtir. Isı çıkışı C_3S reaksiyonun yavaşlaması ile azalmaya başlar (Taylor, 1997; Gartner ve ark., 2002).

1.2.1.4. Soğuma süreci

Bu süreçte çimento hamuru bileşenler açısından doymun hale gelmiştir. Çimento taneciklerinin (C_3S) yüzeyinde hidratasyon başlar ve yüzeyde hidratasyon ürünleri (C-S-H ve CH) oluşur. Betonun dayanım kazanma süreci artık başlamıştır (Moses ve Perumal, 2016).

Bu süreçte C_3S reaksiyonu yavaşlamaya başlar ve zirveye ulaşan ısı çıkışı düşmeye başlar. Bunun nedeni oluşan C-S-H ve CH ürünlerinin su ve çözünmemiş

çimento tanelerinin temasını engellemesidir. C-S-H ve CH oluşumu arttıkça betonun dayanım kazanması artar.

Bazen hidrasyon ısısının pik noktaya ulaşmasının ardından, alüminatla reaksiyona giren sülfat tükenabilir. Kalan alüminat bu sefer etrenjitlerle tepkimeye girip monosülfat oluşturur. Bu durum da bir miktar ısı artışına neden olur (Taylor, 1997). Monosülfat, beton özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir. Ancak durabilite açısından önemlidir.

1.2.1.5. Yoğunlaşma süreci

Bu periyotta reaksiyon yavaşlamaya başlar ve ısı çıkışı önemli düzeyde azalır. Hidrasyon ürünleri artmaya ve gelişmeye devam etmektedir. Beton gittikçe daha sert ve sağlam bir yapıya kavuşur. Bu periyot hidrate olmamış çimento tanecikleri ile suyun varlığı durumunda çok uzun bir süre devam eder. Betonun yıllar sürebilecek bir zaman diliminde dayanımı ve dayanıklılığı artar (Hewlett, 1998; Gartner ve ark., 2002).

C₃S ve su oldukça reaksiyon devam eder. Oluşan ürünlerin hacmi (miktarı) arttıkça beton dayanım kazanmaya devam eder ve geçirimsizlik azalır. C₂S, C₃S 'e oranla daha yavaş tepkimeye girer. Birkaç gün içerisinde C₃S 'in büyük bir miktarı tepkimeye girmiş olur. Bu dönemde C₂S tepkimesi daha da önem kazanır. Bu sürede betonda yeterli miktarda su olması önemlidir (Gartner ve ark., 2002).

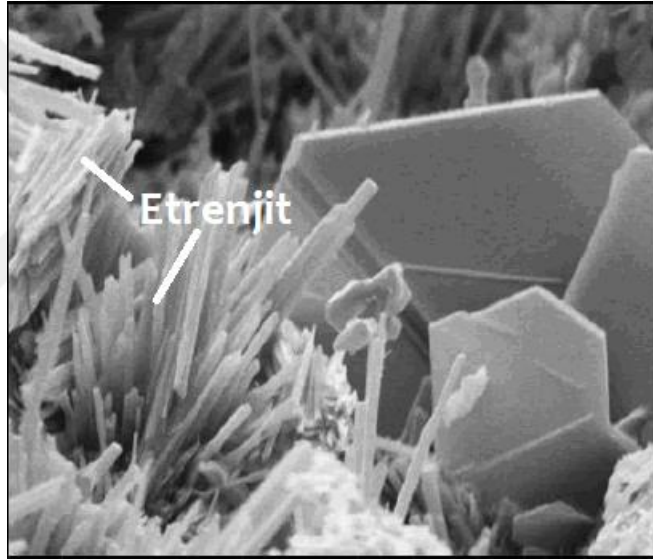
Hidrate Olan Ürünler:

- Kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) (Şekil 1.2)
- Kalsiyum hidroksit (CH) (Şekil 1.2)
- Etrenjit (C-A- $\bar{S}$ -H) (AF_t) (Şekil 1.3)
- Monosülfat (C-A- $\bar{S}$ -H) (AF_m)

Bu ürünler betonun dayanım ve dayanıklılık özelliklerini etkileyen ana unsurlardır.



Şekil 1.2. Taramalı elektron mikroskopunda 10000 kat büyütülmüş çimento hamuru içindeki CH kristalleri ve C-S-H jelleri (Franus ve ark., 2015).



Şekil 1.3. Taramalı elektron mikroskopundan bakıldığında çimento hamurunda oluşan etrenjitlerin (C-A-S-H) görünümü (Stutzman, 2001).

1.2.2. Hidratasyon sırasında oluşan reaksiyonlar

1.2.2.1. Silikatları içeren reaksiyonlar



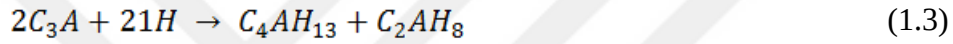
Reaksiyonlar stokiyometrik olarak dengelenmiştir, ancak CSH tariflenmiş düzgün bir stokiyometriye sahip değildir. CSH 'ın C/S oranı 1,5 - 2 arasında değişebilir,

genellikle 1,8 civarındadır. İki silikat hidratasyonu arasındaki ana fark reaksiyon sırasında oluşturdıkları CH miktarıdır.

Yukarıdaki denkliklerden C_3S hidratasyonunda C_2S 'in hidratasyonuna göre üç kat daha fazla CH oluşumu görünmektedir. CSH tariflenmiş net bir yapıya sahip olmadığı için jel olarak bahsedilecektir. CH kalıntıları hegzagonal kristallerdir, genellikle por boşluklarına teğetsel olarak yönlendirilirler ve boy eksenini boyunca kümelenirler.

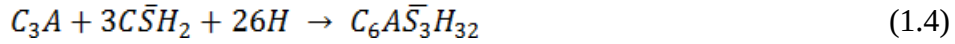
1.2.2.2. Alüminatları içeren reaksiyonlar

Alçının yokluğunda C_3A 'dan kalsiyum alüminat hidratları oluşur ki bu çimentonun ani priz almasına neden olur:



C_2AH_8 tıpkı CH gibi hegzagonal trombozoid kalıntıları veren yarı kararlı bir fazdır. 30 °C üzerinde kübik hidragarnet (C_3AH_6) 'e dönüşür.

Alçı varlığında etrenjit oluşumu meydana gelir.



Etrenjit (AF_t fazı) asiküler, sütunlu ya da hegzagonal kristaller olarak katmanlaşabilir. Sütunlar arasındaki boru kanallarının varlığı etrenjit tarafından yüksek su absorpsiyonu (emilim) ve şişmesine neden olur. Bu etrenjit oluşumunun neden olduğu genleşmenin açıklandığı teorilerden bir tanesidir.

Normal Portland çimentosundaki neredeyse tüm SO_4^{2-} 'ler etrenjit oluşturmak için bağlanır. Bu reaksiyon sonrasında hala C_3A kalmış ise bunlar etrenjit ile birleşip monosülfat (AF_m fazı) oluştururlar. Monosülfat $C_4A\bar{S}H_{12-16}$ şeklinde bir stokiometriye sahiptir. Eğer yeterince fazla C_3A varsa C_4AH_{13} 'de hidratasyon ürünü olarak oluşur ve AF_m ile katı solüsyonda görünür. C_4AF , C_3A 'ya benzer hidratasyon ürünleri oluşturur. Bu ürünlerde Al^{3+} kısmen Fe^{3+} ile yer değiştirir. Son hidratasyon ürünü sistemdeki kireç varlığına (miktarına) bağlıdır. Alçı varlığında C_4AF , Fe^{+3} yer değiştirmiş etrenjit oluşturmuş olur. C_4AF/C_3A oranı yüksek ise etrenjitin monosülfata dönüşümü düşüktür.

1.2.2.3. Çimento hidratasyonun kinetiği

Çimento hidratasyon reaksiyonlarının ilerlemesi şunlara bağlıdır;

- İlgili fazların çözünme hızı (miktarı, oranı) başlangıç etaplarında veya diğer etaplarda
- Hidratların nükleasyonu (çekirdeklenmesi) ve kristal gelişimi hızı (oranı, miktarı)
- Oluşan ürünlere doğru suyun ve çözünmüş iyonların difüzyon hızı (oranı, miktarı)

Hidratasyon kinetiğini etkileyen faktörler şunlardır;

- a. Çimentonun faz kompozisyonu
- b. Çimentodaki alçının formu (yapısı) ve miktarı: mevcut alçının dehidrat, hemihidrat veya anhidrit formda olup olmadığı
- c. Çimentonun inceliği: daha fazla yüzey alanı varlığı sebebiyle yüksek reaksiyon hızı
- d. Karışımın yüksek w/c oranlarında hidratasyon olan bütün çimento tüketilene kadar devam edebilir ancak düşük w/c oranlarında reaksiyon su azlığı sebebiyle tamamen durması
- e. Kürlenme koşulları: Hidratasyon ilerlemesi üzerinde nisbi nemin etkisi
- f. Hidratasyon ısısı: Genel olarak sıcaklıktaki artış reaksiyon hızında da bir artışa neden olur ancak farklı sıcaklıklarda hidratasyon yapısı farklı oluşabilir.
- g. Kimyasal katkı varlığı: Örneğin priz ayarlayıcılar ve plastiserler

1.3. Çimento Öğütme Yardımcısı Kimyasallar

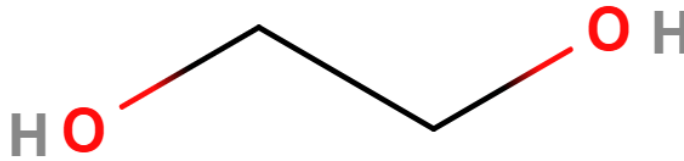
Öğütme yardımcıları yıllardır çimento üretimi dahil pek çok endüstriyel alanda başarıyla kullanılmaktadır. Esas amaçları enerji kullanımını azaltmak ve öğütme verimliliğini arttırmaktır. Literatürde öğütme yardımcıları içindeki elementlerin ne tip bir etki oluşturdıklarına dair çok az ispatlanmış veri vardır. Literatürde ve endüstriyel uygulamalarda karşımıza çıkan pek çok etkiye ve etki yöntemine dair hipotez bulunmaktadır ve bunlar sayıca çok çeşitli kimyasal bileşik ve karışımlar için temelde fiziksel ve kimyasal altyapıdan tutun bilgisayarda moleküler modelleme

simülasyonlarına kadar uzanan bir laboratuvar görüntüleme ve analiz süreçlerini anlatmaktadırlar (Taylor, 1997; Hewlett, 1998).

Çimento üretimi sırasında performansı arttıran kimyasallar ya dayanım artırıcı ya da değirmen kapasite artırıcı olarak kullanılmıştır. Ayrıca priz süresi azaltıcı ya da artırıcı ve Cr (VI) 'nın veya indirgeyici olarak kullanıldığı kimyasallar çimento katkıları da endüstride sıklıkla kullanılmaktadır.

1.3.1. Monoetilenglikol (MEG)

Glikollerin en küçük bileşiği olan monoetilenglikol, kokusuz, renksiz, çok nem çekici bir sıvıdır. Polar çözücülerde (su, eter, alkol vb.) kolay çözünür, apolar çözücülerde (benzen, diklor etan, toluen vb.) az çözünür. Reçineler, antifrizler, elyaflarda ve polyesterde kullanımı yaygındır. Kayganlık ve uygulama kolaylığı sağlaması nedeniyle boyalarda da kullanılmaktadır. Monoetilenglikolün açık formülü Şekil 1.4 'de verilmektedir.



Şekil 1.4. Monoetilenglikolün açık formülü.

Monoetilenglikolün özellikleri Çizelge 1.1 'de verilmiştir.

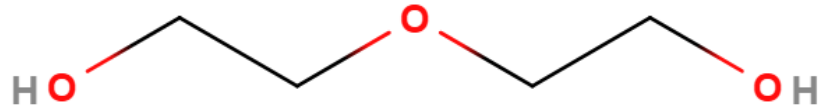
Çizelge 1.1. Mono etilen glikolün özellikleri

Formülü	C ₂ H ₆ O ₂
Molekül Ağırlığı (g/mol)	62,07
Donma Noktası (°C)	-13
Kaynama Noktası (°C)	197,2
Viskozite (20 °C), cp	20,9
Yoğunluk (g/cm ³)	1,1130

1.3.2. Dietilen glikol (DEG)

Ticari değeri olan yan ürün olarak dietilen glikol, monoetilenglikolün üretimi sırasında 1/10 oranında oluşmaktadır. Suyun donma noktasını düşürücü etkisi olup aşırı ölçüde nem çekicidir. Korozyif değildir. Etil alkol, aseton, eter ile karışabilir.

Toluen, benzen ve karbon tetraklorür ile karışmaz. Dietilen glikolün açık formülü Şekil 1.5 'de verilmektedir.



Şekil 1.5. Dietilen glikolün açık formülü.

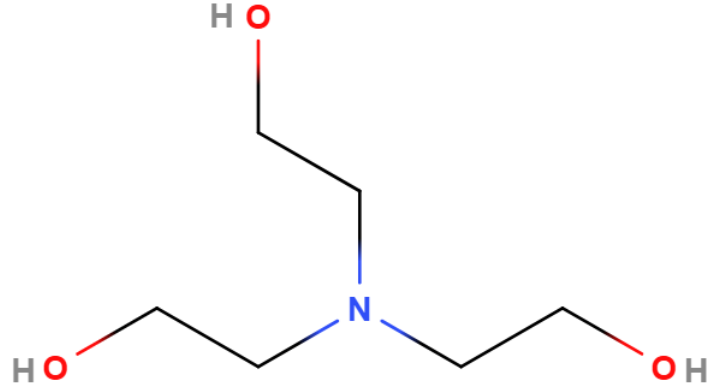
Dietilen glikolün özellikleri Çizelge 1.2 'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Dietilen glikolün özellikleri

Formülü	C ₄ H ₁₀ O ₃
Molekül Ağırlığı (g/mol)	106,12
Donma Noktası (°C)	-10,45
Kaynama Noktası (°C)	244,8
Viskozite (20 °C), cp	36
Yoğunluk (g/cm ³)	1,118

1.3.3. Trietanolamin (TEA)

Oda sıcaklığında renksiz ve viskoz bir sıvı olan trietanolamin, etilen oksit ile amonyak reaksiyonu sonucunda elde edilir. Tekstil, kozmetik, deterjan, boya ve daha birçok endüstriyel alanlarda kullanılır. Tarımda ise, borik asit ile reaksiyonunda, boretanolamin oluşturularak, bor kaynaklı sıvı gübre üretiminde kullanılır. Trietanolamin açık formülü Şekil 1.6 'da verilmektedir.



Şekil 1.6. Trietanolamin açık formülü.

Trietanolaminin özellikleri Çizelge 1.3 'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Trietanolaminin özellikleri

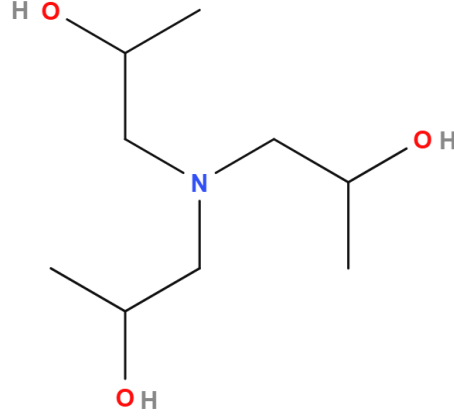
Formülü	C ₆ H ₁₅ NO ₃
Molekül Ağırlığı (g/mol)	149,19
Erime Noktası (°C)	21,5
Kaynama Noktası (°C)	335
Yoğunluk (g/cm ³)	1,1245

1.3.4. Triizopropanolamin (TIPA)

Alkanolamin grubunda aminoalkol cinsi bir kimyasal olup oda koşullarında katı halde bulunur. Suda tamamen çözünen ve hafif amonyak benzeri bir kokusu vardır. Endüstride en çok çimento üretimi, poliüretan katalizleme ve yağ kesme işlemlerinde kullanılır. Triizopropanolaminin açık formülü Şekil 1.7 'de verilmektedir. Triizopropanolaminin özellikleri Çizelge 1.4 'te verilmiştir.

Çizelge 1.4. Triizopropanolaminin özellikleri

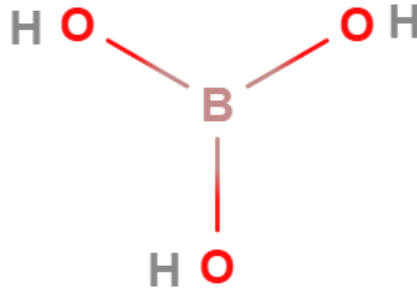
Formülü	[CH ₃ CH(OH)CH ₂] ₃ N
Molekül Ağırlığı (g/mol)	191,27
Erime Noktası (°C)	21,5
Kaynama Noktası (°C)	305
Yoğunluk (g/cm ³)	1,1245



Şekil 1.7. Triizopropanolaminin açık formülü.

1.3.5. Borik asit

Bor elementinin zayıf asit ($pK_a=9,15$) türevi olan borik asit (borasis veya ortoborik asit) kokusuz, toz halinde, kristal yapıda beyaz bir maddedir. Asitler ve suda tek başına kolay çözündüğü gibi doğada mineral halinde bulunabilmektedir. Borik asidin yapısal formülü Şekil 1.8 'de verilmiştir.



Şekil 1.8. Borik asitin açık formülü.

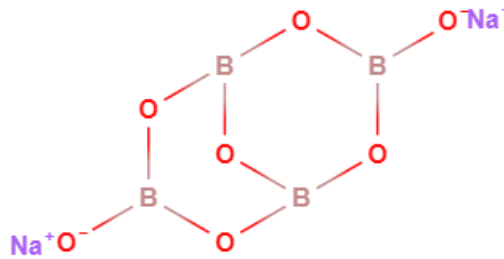
Borik asitteki elementel bor seviyesi %17 civarındadır. Genel olarak, bor minerallerinin sülfürik asit ile asitlendirilmesi ile elde edilir. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olup yüksek sıcaklıkta çözünürlüğü artmaktadır. Borik asitin özellikleri Çizelge 1.5 'te verilmiştir.

Çizelge 1.5. Borik asitin özellikleri

Formülü	H ₃ BO ₃
Bileşimi	%
B ₂ O ₃	56,30
H ₂ O	43,70
Molekül Ağırlığı (g/mol)	61,84
Özgül Ağırlığı (g/cm³)	1,435
Erime Noktası (°C)	171
Oluşum Isısı (kJ/mol)	-1089
Çözünme Isısı (kJ/mol)	+22,2

1.3.6. Susuz boraks

Endüstride en çok kullanılan bor ürünü olan susuz boraks, doğal borakstan, kolemanitten (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O), kernitten (Na₂B₄O₇.4H₂O), pandermitten (CaB₁₀O₁₉.7H₂O), üleksitten (NaCaB₅O₉.8H₂O) ve boraks ihtiva eden göl sularından farklı yöntemlerle elde edilir. Susuz boraksın yapısal formülü Şekil 1.9 'da, bileşimi ve özellikleri ise Çizelge 1.6 'da verilmiştir.



Şekil 1.9. Susuz boraksın açık formülü

Çizelge 1.6. Susuz boraksın özellikleri

Formülü	Na ₂ B ₄ O ₇
Bileşimi	%
B ₂ O ₃ (%)	68,90
Na ₂ O (%)	30,27
Diğer (%)	1,73
Molekül Ağırlığı (g/mol)	201,27
Erime Sıcaklığı (°C)	741
Özgül Ağırlığı (g/cm³)	2,30

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kuramsal Bilgiler

2.1.1. Temel fiziksel ve kimyasal ilkeler

Termodinamiğin birinci ve ikinci yasaları, her şeyin mümkün olan en düşük enerjiye ve mümkün olan en düzensiz yapıya sahip bir hale doğru eğilimi olduğunu göstermektedir. Örneğin, serbest duran bir toz yığını kararlı hale gelmek için verilen koşullar altında mümkün olan en düşük olası enerji ve düzen derecesine ulaşmak maksadıyla yayılır. Enerji azaltma ya da daha yüksek rastlantı kendi başlarına fiziksel ve kimyasal süreç için itici güç olabilirler, ancak her iki terimin kombinasyonları daha yaygındır: serbest entalpi veya Gibbs enerjisi mümkün olan en düşük değere doğru eğilim gösterir. Entropik katkı (düzensizliğe ulaşma girişi) genellikle toplam enerji katkısı bakımından büyük oranda daha küçüktür; bu nedenle ayrı ayrı vurgulanmayacaktır.



Şekil 2.1. Öğütme yardımcısı kullanılmadan öğütme medyasının (bilyelerin) çimento ile kaplanması.

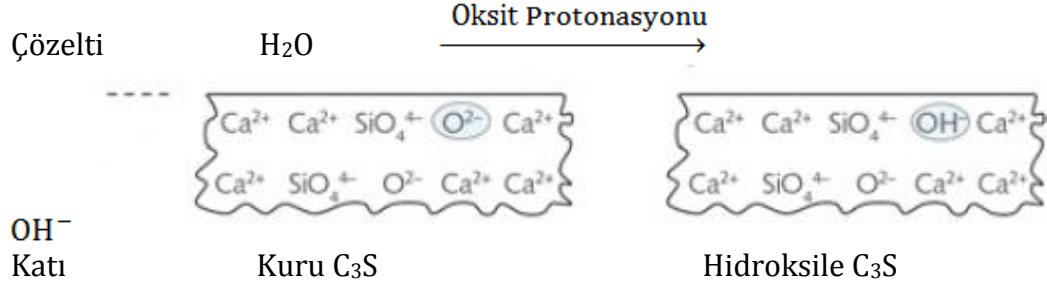


Şekil 2.2. Öğütme yardımcısı kullanılan öğütme medyasının (bilyelerinin) temiz kalması ve verimlilik artışı.

Şekil 2.1 'deki öğütme medyası (bilyeler, silpepsler vb.), öğütülmüş parçacıklar ile kaplanmış olup, öğütme yardımcıları olmadan bir sistemin minimum enerji seviyesini göstermektedir. Benzer şekilde, Şekil 2.2 'deki temiz öğütme ortamı, öğütme yardımcıları ile bir sistemin minimum enerji seviyesini göstermektedir. Öğütme yardımının varlığı farklı bir minimum enerji seviyesine sebep olmaktadır (Choi ve ark., 2009).

2.1.2. Geri dönüşümsüz ve geri dönüşümlü süreçler

Termodinamiğin bir kuralı olarak, kimyasal tepkimeler sadece enerji (genellikle ısı) salınımını içeriyorsa, kendi başlarına gerçekleşir. Bu nedenle harici enerji olmadan tersine çevrilemezler. Bu durum çimentonun su ile tepkimesinde de geçerlidir. Genellikle çimento öğütme sırasında nemli hammaddelerden gelen su ve değirmene verilen soğutma veya yataklama suyu, öğütme yardımcıları kullanılmasa bile mevcuttur. Bu nedenle, öğütülen klinkerlerin çoğunun yüzeylerinin baskın şekilde ya da tamamen hidroksile olduğu varsayılabilir.



Şekil 2.3. Klinker yüzeyindeki reaksiyon (trikalsiyum silikat, C₃S): su molekülleri (H₂O), hidroksit iyonları (OH⁻) oluşturmak için üst yüzey tabakası oksit iyonları (O²⁻) ile reaksiyona girer (Mishra ve ark., 2013).

Bu durum önemlidir çünkü öğütmeye yardımcı olur, diğer bir deyişle su zayıf bir öğütme yardımcısıdır. Oksit iyonlarının (O²⁻) hidroksit iyonları (OH⁻) oluşturmak için suyla (H₂O) kimyasal reaksiyonu geri dönüşsüz olarak gerçekleşir (Şekil 2.3).

Organik bileşiklerin ayrışması da tersinmez şekilde gerçekleşir. Bir çalışmada kaynama noktası 50 ile 400 °C olan, yani öğütme sıcaklığının önemli ölçüde altında ve üstünde olan bileşikler test edilmiştir (Çizelge 2.1), (Weibel ve Mishra, 2004). Sadece birkaç organik bileşik 200 °C sıcaklığın üzerinde stabil kalabilmiştir. Çoğu ayrılarak genellikle uçucu ikincil bileşikler oluşturmuşlardır. Bununla birlikte, bunlar hava ortamında ince moleküler katmanlarda ve inorganik malzemeler üzerinde saatler veya günler içinde esasen daha düşük bir sıcaklıkta bile (örneğin, 100 °C) da ayrışabilmektedirler. Genel olarak ticari öğütme yardımcıları ve ayrıca beton katkı maddeleri normal öğütme koşullarına dayanabilenlerden seçilerek karışımlar hazırlanmaktadır. Çimento 50 °C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda haftalarca depolanırsa, bir ayrışma söz konusudur. Silolar sıcak çimento ile doldurulursa ayrışma meydana gelebilir. Çoğunlukla öğütme yardımcılarının adsorpsiyonu tersine çevrilebilir. Bağlanma kuvvetleri, normal değirmen çalışma sıcaklıklarında (80-120 °C) küçük olduğu için, adsorbe edilen moleküller klinker yüzeyinden desorbe olabilir. Sıvıların kaynama noktaları, moleküller arası etkileşimler (moleküllerin birbirlerine adsorpsiyonunun gücü) ile ilişkilidir. Sıvıların kimyasal olarak benzer olması durumunda, klinker yüzeylerindeki adsorpsiyonun kuvvetleri kaynama noktaları ile ilişkilidir.

Çizelge 2.1. Klinker için öğütme yardımcıları olarak kullanılan kimyasal katkı maddelerinin kaynama noktası aralığı (Weibel ve Mishra, 2004)

Kaynama Noktası Aralığı (°C)	Örnek	Kaynama Noktası	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı
< 100 Çok düşük	Etanol*	78	C ₂ H ₆ O	46
80 – 120 Öğütme sıcaklığı				
100 – 200 Düşük	Propilen glikol PG	188	C ₃ H ₈ O ₂	76
200 – 300 Orta	Dietilen glikol DEG	245	C ₄ H ₁₀ O ₃	106
300 < Yüksek	Triethanolamine TEA	335**	C ₆ H ₁₅ NO ₃	149
150 < Ayrışma***	Polikarboksilat eterleri PCEs		C _{2x} H _{4x} O _x	25 000 – 50 000

*Etanol ve diğer çok düşük kaynama noktalı çözücüler ticari olarak kullanılmamaktadır.

** Ekstrapolasyon değeri, diğer referanslara göre 360°C, ayrışma ≥ 190 °C.

*** Ayrışma hızı, bileşiğe ve koşullara (sıcaklık, oksijen bulunabilirliği, tabaka kalınlığı, substrat) güçlü bir şekilde bağlıdır. 100–200 °C arasında organik bileşiklerin çoğu için başlar.

2.1.3. Öğütme sırasında dağılma/yayılma mekanizmaları

Öğütme sırasında organik moleküllerin dağılması/yayılması iki temel mekanizma ile gerçekleşebilir: gaz fazı transferi ve yüzey temas transferi. Bu, kesikli üretim yapan kapalı bir değirmen sisteminde yapılacak deneylerle kolayca kanıtlanabilir. Örneğin öğütme sıcaklığının altında kaynama noktaları olan çeşitli alkoller, öğütme verimliliğini önemli ölçüde artırır (Çizelge 2.2). Yüksek uçuculuk nedeniyle çok zayıf adsorbe edilirler ve soğuk çimentoda bile kokularından farkedilirler. Dolayısıyla, gaz fazı yoluyla kısmen veya tamamen dağılmış/yayılmış oldukları varsayılmalıdır.

Bunun yanında, polikarboksilat eterler (PCE 'ler) gibi polimerler de öğütme verimliliğini önemli ölçüde arttırmaktadır. PCE 'ler sadece geri dönüşümsüz ayrışma ile buharlaşabilir. Bununla birlikte, öğütme sırasında PCE molekülleri büyük ölçüde sağlam kalmaktadır (Assaad ve Asseily, 2011; Heller ve ark., 2011). Dağılması/yayılması yüzey temas transferi ile olmaktadır.

Ticari öğütme yardımcılarının çoğunun kaynama noktaları ve ayrıştırma sıcaklıkları öğütme sıcaklığının önemli ölçüde üzerindedir (örneğin PG, DEG, TEA, Çizelge 2.1). Buhar basınçları düşüktür, ancak her iki mekanizma, gaz fazı transferi ve yüzey temas transferi yoluyla dağıtılmış/yayılmış olmaları için yeterince yüksektir.

Klinker yüzeyindeki adsorplanmış sıvılar, gaz fazları ile dengededir. Buhar basıncı, kaynama noktasına, sıcaklığa ve ayrıca kaplanan katıya bağlıdır.

Çizelge 2.2. Bir laboratuvar değirmeninde klinker ve çözücülerle öğütme deneylerinin sonuçları (32 µm elek altı, Blaine'e göre incelik) (Weibel ve Mishra, 2004)

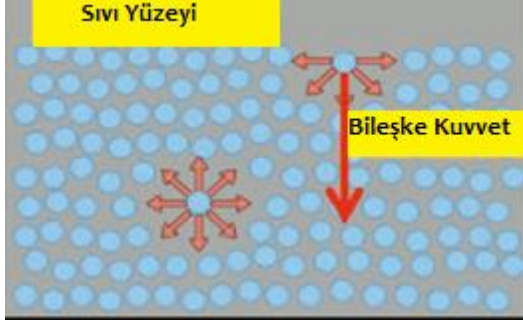
Su + ...	Kaynama Noktası (°C)	Elek. 32 µm [%]	Blaine [cm ² /g]
Referans (saf klinker)		35,3	2325
Su	100	31,3	2710
Hekzan	69	31,8	2645
Parafın yağı	170	30,7	2740
Aromatiklerin karışımı	180	29,9	2740
Kolza tohumu yağı	360*	29,5	2785
Dioksan	101	29,8	2810
Aseton	56	29,5	2790
Etil asetat	77	28,3	2870
İzopropanol	82	27,0	2983
Dietilen glikol	245	27,3	2943

* Kolza tohumu yağı 200 ° C'nin üstünde ayrışır.

Nispi olarak, propilen glikol (k.n. 188°C) en kolay şekilde, dietilen glikol (k.n. 245°C) orta ve trietanolamin (k.n. 335°C) en az şekilde gaz fazı yoluyla dağıtılmaktadır/yayılmaktadır. Gaz fazı transferinin yüzey temas transferine etkin oranının ölçülmesi oldukça zordur ve bilinmemektedir. Bu oran sadece öğütme yardımcısına değil, aynı zamanda değirmene ve öğütme parametrelerine de bağlıdır. Muhtemelen yüzey temas transferi genellikle gaz fazı transferinden daha önemlidir.

2.1.4. Yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi

Atomlar, moleküller ve iyonlar her zaman birbirleriyle etkileşir. Homojen katılar ve sıvılar içinde, eşit büyüklükteki zıt yönlü iç kuvvetler birbirini dengeler. Kütle enerjisi toplamda sıfırdır. Ancak ara yüzde, kohezyondan Şekil 2.3.a (Lower, 2014) 'da gösterilen hava-sıvı ara yüzünden) dolayı içeriye doğru yönlendirilmiş bir kuvvet vardır. Yüzey atomlarının üst tabakasının enerjisi, daha az bağlanma alanlarına bağlı olarak sıfırın üstündedir. Katı malzemeler yüzey enerjisine sahiptir ve sıvılar da yüzey gerilimine sahiptir. Nominal olarak bu ikisi aynı değer ve boyut nedeniyle aynıdır. Yüzey gerilimi yaygın bir olgudur. Küçük su damlacıklarının yuvarlak olması su böceğinin ve su üstündeki diğer küçük döküntülerin ıslanmadan su üstünde yüzmelerine neden olur (Şekil 2.3.b), (Eokultv, 2013).



Şekil 2.3.a) Moleküller üzerindeki farklı yönlü kuvvetlerin diyagramı: Yüzey gerilimi, tek taraflı kuvvetlerin yüzeydeki etkisidir (Lower, 2014). **b)** Su böceği yüzey gerilimi ile taşınır (Eokultv, 2013).

İlave yüzey alanının oluşturulması için yüzey gerilimine karşı iş üretilmelidir. Daha ince bir sıvı püskürtülürse, memede daha fazla basınç gereklidir. Benzer şekilde, çok sayıda ince sıvı damlacıklarının birkaç büyük damladan daha fazla enerjiye sahip olması gibi, toz da kaba (iri) tozdan daha fazla enerjiye sahiptir. Çimento öğütme işlemi sırasında tüketilen enerjinin büyük kısmı ısıya dönüştürülür, ancak çimentoda yüzey enerjisi olarak küçük bir fraksiyon (%0,5) tutulur (Çizelge 2.4).

Sıvıların katı yüzeyler üzerindeki davranışı çok farklı olabilir. Damlacık şekli (Şekil 2.5) her zaman sistemin ulaşılabilen en düşük enerji seviyesine karşılık gelir. Bu, üç faktöre bağlıdır: sıvının yüzey enerjisi (yüzey gerilimi), katı maddenin yüzey enerjisi ve iki bileşik arasındaki ara yüzey enerjisi (etkileşimler).

Yüksek yüzey gerilimine sahip sıvılar, düşük yüzey enerjili maddeyi ıslatmaz. Cıvanın metalik olmayan materyaller üzerinde boncuklar oluşturması buna bir örnektir. Öte yandan, düşük yüzey gerilimine sahip sıvılar, yüksek yüzey enerjisine sahip olan maddelere dağılırlar/yayırlar. Delici yağın en ince çatlaklara nüfuz ederek en sonunda çalışılan malzemenin (metal parçalar) tamamını kaplaması gibi. Aynı şekilde, öğütme yardımcıları kendilerini klinkerin bütün yüzeyi üzerinde dağıtır/yayar. Öğütme yardımcıları, plastikler gibi düşük yüzey enerjisine sahip malzemeler üzerinde yüzeyde kalan damlacıklar oluştururlar, yani yüzey kısmen ıslatılır.

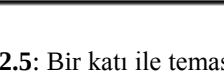
Çizelge 2.4. Çimentoların öğütme, yüzey ve aglomerasyon enerjileri (Weibel ve Mishra, 2004)

	g Çimento Başına Enerji [mJ/g]*	m ² Çimento Başına Enerji [mJ/m ²]*	Öğütme Enerjisi Yüzdesi [%]
Çimentonun öğütme enerjisi (tipik değer **): 40 kWh / t	144 000	240 000	100,00
Kuru C ₃ S yüzey enerjisi	800	1340	0,56
Kuru C ₃ S aglomerasyon enerjisi	270	450	0,19
Hid. C ₃ S*** aglomerasyon enerjisi.	140	230	0,10
Gliserin ile Hid. C ₃ S aglomerasyon enerjisi.	70	120	0,05
MDIPA ile Hid C ₃ S. aglomerasyon enerjisi.	30	50	0,02

* Tipik çimento yüzeyi (BET değeri): 0.6 m²/g. Bu, Blaine'ye göre yaklaşık 0,3 m²/g (3000 cm² / g) değerine karşılık gelir.

** Kullanılan taşlama yardımı ne kadar iyi olursa, enerji tüketimi o kadar düşük olur. Belirtilen kaba değer, esas olarak küçük yüzey ve yığılma enerjilerine olan büyük farkı görselleştirir.

*** Hidroksilenmiş C₃S yüzeyi hid. C₃S ile gösterilir.

Damla Şekli	Islanma	Temas Açısı	Yüzey Enerjisi	Örnek
	Islanmamış	~ 180 °	>>>> 0	Nonmetaller üzerinde civa
	Kısmen ıslanmamış	< 180 °	>>> 0	Teflon üzerinde su
		90 °	>> 0	
	Kısmen ıslanmış	> 0 °	> 0	Plastikler üzerinde ÖY
	Tamamen ıslanmış	~ 0 °	= 0	Klinker üzerinde ÖY
	Yayılmış	0 °	< 0	Klinker üzerinde ÖY

ÖY: Öğütme Yardımcısı

Şekil 2.5: Bir katı ile temas eden sıvının oluşturacağı damla şekli, sıvı ve katı yüzey arasındaki etkileşime bağlıdır (Weibel ve Mishra, 2004).

2.1.5. Klinkerin yüzey enerjisinde azalma

Kuru klinkerin yüksek yüzey enerjisi, hidroksilasyon ile belirli bir seviyeye indirilir. Daha fazla düşüş sadece organik öğütme yardımcıları ile mümkündür. Organik katkı maddeleri de saf halde çalışır, ancak teknik ve ekonomik optimizasyonlar için genellikle suyla karıştırılır. Her iki durumda da öncelikle yüzey enerjisini azaltmak için rol alırlar.

Bu süreç üç bölümden oluşmaktadır (Denklem 2.1 'de gösterilmiştir). Su ve öğütme yardımcılarının varlığında, klinker yüzey enerjisini düşürmeye çalışır (E_K : klinkerin yüzey enerjisi). Öğütme yardımcısının yüzeyi, klinkerin yüzey enerjisinin azaltılmasıyla elde edilen enerji kadar arttırılmalıdır, yani öğütme yardımcısının ($E_{ÖY}$) yüzey enerjisinin üstesinden gelinmelidir ve klinker/öğütme yardımcısı ara yüzey enerjisi (E_{ARA}) negatif veya en azından zayıf pozitif olmalıdır.

$$-E_K + E_{ÖY} + E_{ARA} = E_{K/ÖY} \quad (2.1)$$

Klinkerin öğütme yardımcısı ($E_{K/ÖY}$) ile kaplı yüzey enerjisi negatifse, yani kaplama sırasında enerji açığa çıkarsa, öğütme yardımcısı herhangi bir mekanik yardım olmadan bile yayılır/dağılır. Klinker üzerinde öğütme yardımının temas açısı 0° 'dir (Şekil 2.6).

Bu, öğütme yardımcıları yalnızca klinkerin (E_K) yüzey enerjisini azaltmakla kalmayıp, aynı zamanda üzerinde yeterince kuvvetli bir şekilde adsorbe edilmesi (yani, düşük bir ara yüzey enerjisine sahip E_{ARA}) gerektiğini vurgular.

2.1.6. Öğütme yardımcıları ve klinker yüzeyi arasındaki etkileşimler

Polar olmayan çözücüler, yakıtlar ve yağlar düşük yüzey gerilimi ve enerjiye sahiptir. Moleküller içinde sadece zayıf polar fonksiyonel grup içerirler ve bu nedenle sadece polar bileşiklerle etkileşirler. Polar su ile karışmazlar, ancak polar klinker yüzeylerde hızla yayılırlar. Klinker ile zayıf etkileşimler nedeniyle çok zayıf adsorbe olurlar. Bu partiküller arasında stabil ayırma tabakaları oluşturmak için gereklidir.

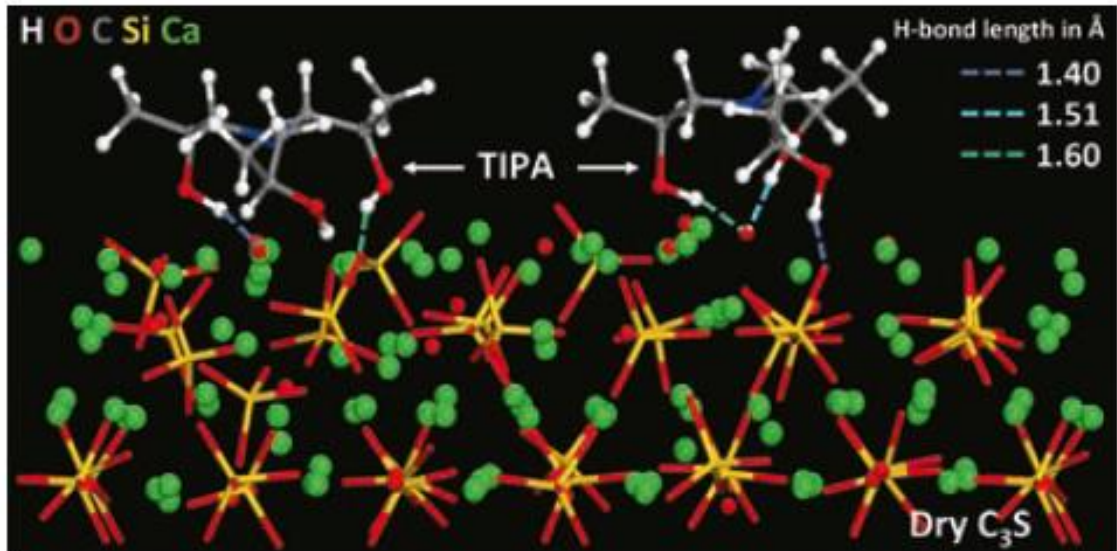
Klinker partikülleri, güçlü polar etkileşimlerle bir arada tutulan aglomeratlar oluşturur. Dolayısıyla, polar olmayan sıvılar, düşük yüzey gerilimlerine rağmen öğütme yardımcısı olarak uygun değildir (Çizelge 2.2).

Öte yandan, ticari öğütme yardımcıları polar olmayan hidrokarbon iskeletlerin yanı sıra polar fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. İkincisi klinker ile kolayca etkileşime girerler. Aktif bileşiklerin çoğunluğu alkollerdir, yani polar organik hidroksit gruplarına ($R-OH$) sahiptirler. Trietanolamin (TEA) bir trialkol ve dietilen glikol (DEG) bir di-alkoldür. Çok iyi öğütme performansı, izopropanol gibi bazı mono-alkoller

kullanılarak da elde edilir. Ancak, bunlar düşük kaynama noktalarından (<100 °C) dolayı ticari olarak çimento üretiminde kullanılmamaktadır (Çizelge 2.2).

Bilgisayar simülasyonları yardımıyla moleküllerin her zaman polar fonksiyonel gruplarının klinker yüzeyine doğru döndüklerini göstermek mümkün olmuştur. Şekil 2.6, kuru trikalsiyum silikat (C_3S , alit) üzerinde iki triizopropanolamin molekülü göstermektedir. Polar alkol grupları (-OH) kısmen klinkerin polaritesini ve polar olmayan hidrokarbon gruplarını ($R =$ alkil, örneğin, CH_3 veya alkilen, örneğin, $-CH_2-CH_2-$) korumaktadır. Etkileşimler ve bu nedenle çimento parçacıkları arasındaki çekici kuvvetler, azalan yüzey polaritesi ile birlikte düşer. Bu, aglomera oluşturma eğilimini en aza indirir ve öğütme çıktısını (performansını) maksimuma çıkarır.

Kapsamlı laboratuvar denemeleri, iyi bilinen glükol ve alkanolamin katkı maddelerinin uygunluğunu doğrulamakla kalmamış, aynı zamanda moleküler yapı ve performans arasında da tutarlı bir korelasyon sağlamıştır. Polar kısımlarının nonpolar kısımlarına iyi dengelenmiş bir orana sahip organik bileşikler öğütme yardımcısı olarak hedef kimyasallardır. İnorganik bileşikler öğütme işlemine sadece sınırlı bir oranda yardımcı olurlar, fakat istenen şekilde priz alma, başlangıç ve nihai mukavemet gibi çeşitli diğer çimento özelliklerini modifiye edebilirler.



Şekil 2.6. İki TIPA molekülünün (triizopropanolamin) kuru C_3S yüzeyindeki etkileşimleri (trikalsiyum silikat, alit) (Mishra, 2012).

2.2. Kaynak Araştırmaları

Klinkerin öğütülebilirliği geliştirirken gerçekleşen mekanizma fiziko-kimyasal bakış açısıyla açıklanabilir. Genel olarak tamamlanmamış yüzey bağları serbest yüzey yüküne neden olurlar, bu yüzden klinker taneciklerinin yüzeyleri termodinamik olarak dengede değildir. Tüm sistemlerde olduğu gibi tanecikler serbest enerjiyi düşürerek dengeyi yakalamaya çalışır, bu sebeple aglomerasyon (topaklanma) ve yüzeye adhezyon (yapışma) olayı gerçekleşir. Klinker imento değirmenine girdiğinde tanecikler büyüktür ve enerji faktörleri çok önemli değildir. Öğütme sırasında klinkerin boyutunun küçülmesi ile yüzeyin serbest enerjisi artar ve dengesizlik oluşur. Yapışma ve topaklaşma bu sebeple daha çok önemli hale gelir ve değirmenin verimi düşer. Öğütme kolaylaştırıcıları bünyesindeki organik katkılar klinker/imento taneciklerinin yüzeyine adsorplanır. Bu ise taneciği kırmak için gereken enerjiyi indirger ve yüzey şarjını (yükünü) düşürür. Organik katkılar, imento tanecikleri arasındaki elektrostatik kuvvetlerini, çekim kuvvetlerini düşürerek (Van der Waals) ve itme kuvvetlerini arttırarak değiştirirler. Katkılar, bu sebeple yüzey aktif madde olarak davranmaktadır. Öğütülen malzeme taneciklerinde yüzey alanın artmasıyla yüzey aktif malzemenin (öğütme yardımcılarının) aktivitesinde azalmalar görölür. Bu safha, taneciklerin kendi arasındaki aglomerasyonu ile öğütme araçlarına/medyasına (bilye, silpeps v.b) ve değirmen cidarına adhezyonun başladığı safhadır. Adhezyon ve sürtünme birebir ilişkilidir. Sürtünmenin azlığı adhezyon kuvvetinde, dolayısıyla yapışmalarda ve bu sebeple oluşan aşınmalarda azalma demektir. Motor ve makine yağlayıcıların içine bor içerikli katkı ilave edilmesiyle sürtünmenin, aşınmanın ve korozyonun önemli ölçüde azaltıldığı bilimsel olarak ortaya konmuştur (Greco ve ark., 2011). Yağlayıcıların içerisindeki bor mineralleri sürtünen yüzeylerde kendini devamlı yenileyen çok sert bir tabaka oluşturur. Yüzey sertliğinin sürtünme kuvveti ile ters orantılı olduğu ise bir fizik kuralıdır, yani yüzey ne kadar sert ise sürtünme kuvveti o kadar az olmaktadır. Bor bileşikleri bu etkisi sebebiyle imento öğütmesinde öğütme yardımcısı veya öğütme yardımcısına katkı malzemesi olarak geçmiş yıllarda denenmemiştir.

Bor ve imento üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır. Çalışmaların pek çoğu borlu bileşiklerin Portland imentosu içinde katkı malzemesi olarak kullanılması üzerinedir. Elbeyli ve ark. (2003) yaptığı çalışmada borogypsum ve kalsine borogypsumun normal Portland çimentosuna etkileri çalışılmıştır. Borogypsum (%5) ile hazırlanan çimentonun, doğal alçı ile hazırlanana göre 28 günlük dayanımında herhangi bir

değişim sağlamadığı ancak (%5) hemihidrat borogypsum karışimli çimentonun %25 dayanım artışı sağladığı rapor edilmiştir (Elbeyli ve ark., 2003). Erdoğan ve ark. (1992) 'nın yaptığı çalışmada borik asit fabrikalarının yan ürünü olan borogypsum kullanılmışlardır. Bu madde $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, daha az miktarda B_2O_3 ve bazı diğer safsızlıklardan oluşur. Borogypsum çalışmalar için daha çok rafine edilerek B_2O_3 oranı azaltılmış ve bu yeni çimento karışım çalışmalarında kullanılmıştır. Traslı ve normal Portland çimentosunda rafine edilmiş borogypsumun kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Boron içeren kil atıklarının çimentoda kullanımı üzerine yapılan araştırmada ise %1 ve %1,5 bor içerikli kil ilaveli çimentoların referans çimentoya göre daha iyi dayanım verdiği görülmüştür. Deneylerde iki adet bor içerikli kil kullanılmıştır. Bu killerin B_2O_3 içerikleri ise sırasıyla %19,78 ve %9,63 dür (Uğurlu ve ark., 2004). Boraks pentahidrat mineralinin Portland çimentosu karışımında kullanımıyla çimento özelliklerine etkisini araştıran çalışmada sonuçlar, boraks mineralinin %10 'a kadar kullanılabileceğini göstermiştir. Ancak dayanım referans çimentoya göre boraks katkısı arttırıldıkça düşmüştür (Koyuncu ve ark., 2004). Kula ve ark. (2001) çalışmalarında %1 ile %5 arasında B_2O_3 içeriği %17,65 olan kolemanit kullanılarak hazırlanan çimento karışımının 28 günlük basınç dayanımlarında referans çimentoya göre bir miktar artış gözlemlemiştir. Ayrıca uçucu kül ve kömür taban külü ile karıştırılarak hazırlanan kolemanit katkılarının basınç dayanım sonuçlarının daha iyi olduğu rapor edilmiştir. Yapılan başka bir çalışmada artan kolemanit miktarının çimento basınç dayanımlarına katkısının beklenen düzeyde olmadığı ve referans değerlere göre düşük olduğu gözlenmiştir (Erdoğan ve ark., 2004). Ancak kolemanit konsantratör atığının Portland çimentosuna %10 'dan daha düşük oranlarda katılmasının basınç dayanımına katkısının olduğu tespit edilmiştir. Bu olayın ise borun katkısıyla diğer parçacıklar arasında büyük köprüler oluşmasıyla açıklanabileceği belirtilmiştir. Sodyum karbonatın çimento harçlarına ilavesinin çimento harçlarının basınç dayanımlarına bir katkısı olmadığı gibi olumsuz yönde etkilediği gözlemlenmiştir. Hidratasyon sonucu oluşan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile bor bileşikleri arasında oluşan reaksiyon, tanecikler arasında bağların oluşumuna yardım eder bu da basınç dayanımın artışına yol açmaktadır (Bothe ve Brown, 1998). Başka araştırmalarda bor içeren çimento kullanımıyla yapılan çimento hamurunun priz başlama ve priz sonu sürelerini arttırdığı görülmüştür (Kula ve ark., 2001; Targan ve ark., 2002).

Dong ve Hu (1998) yaptıkları araştırmada, nanometrik çinko boratın, baz yağın aşınma mukavemetini ve yük taşıma kapasitesini arttırdığını ve sürtünme katsayısının

düşürdüğünü göstermiştir. Başka bir çalışmada ise bor içerikli bileşiklerin yağlama yağları ile karıştırıldığında aşınmayı ciddi miktarda düşürdüğü ve zamana bağlı olarak daha kararlı bir sürtünme katsayısı sağladığı belirtilmiştir (Shah, 2009). Hem kuru hem yağlanmış koşullarda düşük sürtünme ve aşınmayı sağlamak için bor ve bileşiklerinin, hareketli yüzeylerle oldukça özgün etkileşim yolları vardır. Bu bileşiklerle yapılan pek çok laboratuvar çalışması, borik asidin diğerleri arasında sınırlı yağlama koşulları olan hareket şartlarında bile ağırlıkça %0,1 kadar düşük oranlardaki yağ, gres ve yakıt karışımlarında dahi düşük sürtünme ve aşınma için yüksek bir kapasitesinin olduğu gözlemlenmiştir. Bu ve bunun gibi diğer katı yağlayıcıların yuvarlanan, dönen ve kayan tip harekete sahip mekanik sistemlerin sürtünmesine ve aşınmasına ciddi pozitif etkiye sahip olabilecekleri belirtilmiştir (Erdemir, 2009).

Jeknavorian ve ark. (1998) buldukları yöntem ile çimentodaki fenol yanında 5 glükol ve alkanolamin tipi bileşikler belirlemiştir. Öğütme işlemi öğütülmüş ürünün aglomerasyon kuvvetinin kontrolüne bağlı gibi gözükmektedir. Öğütme yardımcılarının ilavesiyle tanecik boyutu ve öğütme enerjisi tüketiminin azaltılabildiği gösterilmiştir (Hasegawa ve ark., 2006; Choi ve ark., 2010).

Öğütme yardımcılarını olarak pek çok kimyasal kullanılmıştır. Bunlar; aminler örneğin trietilentetraamin gibi (TETA), aminalkoller örneğin dietanolamin (DEA) gibi, glükol bileşikler örneğin etilenglikol gibi, fenol ve fenol türevleri ve daha pek çok kompleks bileşik de öğütme yardımcısı olarak kullanılmaktadır (Ervanne ve Hakanen, 2007). Öğütme yardımcılarını pek çoğu organik bileşiklerdir ve çimento değirmenlerinde klinkere eklenir. Ana amaçları klinkerin belirli bir inceliğe öğütülmesi için ihtiyaç olan enerjiyi düşürmektir dolayısıyla çimento değirmeninin verimini arttırmaktır. Öğütme yardımcılarını sanayide 50 yıldan fazla kullanılmaktadır ve en yaygın olanları ise glükoller, alkanolaminler ve fenol bileşikleridir. Değirmen verimini arttırmaya ek olarak bazı öğütme yardımcılarını nihai çimentoda önemli pozitif etkileri de sağlar örneğin, taze çimento hamurunun veya betonun reolojisi ve geliştirilmiş dayanım artışı gibi. Geçmiş yıllarda öğütme kolaylaştırıcılarla ilgili bazı bilimsel çalışmalar yürütülmüş ve patentler alınmıştır. Katsioti ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada Portland çimentosunun üretiminde kullanılan 6 ticari öğütme katkısını değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada, tüm durumlarda öğütme yardımcısının ilavesi özgül yüzeyin ve öğütülebilirlik indeksinin gelişimiyle sonuçlanmıştır. Bunun sebebi ufalanmaya olan direncin azaltılması ile beraber bilyalara ve değirmene sarmayı ve aglomerasyonu önleyen katkı kabiliyetlerine dayanmaktadır. Triisopropanolamin (TIPA) içeren ticari katkıların kullanıldığı

çimentolar her yaşta yüksek basınç dayanım ve yüksek priz süresi gösterirler. Bu arada trietanolamin (TEA) bulunan ticari öğütme katkıları ile üretilen çimentonun mekaniksel özelliklerini etkilememektedir fakat onların priz sürelerini çok az düşürmektedir (Katsioti ve ark., 2009). Sohoni ve ark. (1991) Trietanolamin, mono- ve dietilen glikoller, oleik asit, sodyum oleat, sülfat atık likörü ve dodesilbenzen sülfonik asit gibi 7 öğütme yardımcısının laboratuvar bilyalı değirmeninde Portland çimentosu klinkeri, kalker ve kuarzın kesikli üretiminde etkinliği araştırılmıştır. Çalışılan tüm öğütme yardımcılarının farklı derecelerde etkili olduğu saptanmıştır. Öğütme yardımcılarının sadece kuartzın öğütülmesinde ters bir etkisi varken, kalkerin ve klinkerin öğütülmesinde önemli derecede faydalı etkileri vardır. Trietanolamin (TEA) tüm yardımcılar içinde en etkin öğütme yardımcısı olarak saptanmıştır (Sohoni ve ark., 1991). Jeknavorian ve ark. (1998) buldukları tespit tekniği ile çimentodaki fenol yanında 5 glikol ve alkanolamin tipi bileşikler saptamıştır. Başka bir çalışmada %0,1 ile %1,0 aralığında farklı miktarlarda trietanolamin ilave edilen C₃A, C₃A + alçı, C₃S, C₂S ve Portland çimentosunun hidrasyonu incelenmiştir. TEA'nın C₃A ve C₃A+alçı sisteminin hidrasyonunu hızlandırdığı ve C₃S içinse hidrasyonun indüksiyon periyodunu uzattığı tespit edilmiştir. TEA Portland çimentosu için tüm beton yaşlarında dayanımı düşürmüştür (Ramachandran, 1996). Öğütme işleminde enerji tüketimindeki değişiklikler de yapılan araştırmaların konuları arasında bulunmaktadır. Aynı özellikteki girdiler için enerji tüketimindeki değişimin gerekçesi bilyalar ve değirmen cidarına numune tozunun aglomerasyonunun ve sarmasının önlenmesine dayanmaktadır. Öğütme işlemi öğütülmüş ürünün aglomerasyon kuvvetinin kontrolüne bağlı gibi gözükmektedir. Öğütme yardımcılarının ilavesiyle tanecik boyutu ve öğütme enerjisi tüketiminin azaltılabildiği gösterilmiştir (Hasegawa ve ark., 2006; Choi ve ark., 2010). El-Shall ve Somasundaran (1984) kimyasal katkıların öğütmeyi nasıl etkilediğini ve öğütme mekanizmasını incelemiştir. Kimyasal katkıların: 1-Değirmendeki pulp akışını modifiye ettikleri, 2- Taze üretilen ince malzemenin yeniden aglomerasyonunda etkili oldukları, 3- Mineral partikülleriyle değirmen cidarı, bilyalar ve parkiküllerin kendi arasındaki etkileşime, 4-Çatlak oluşumu ve çatlak genişleme enerjisine etkisi tespit edilmiştir (Elshall ve Somasundaran, 1984).

Bir diğer çalışmada endüstriyel amin bazlı (TEA + TIPA) ve glikol bazlı (MEG + DEG) iki farklı endüstriyel öğütme yardımcısı kullanılmıştır. Tüm testler çimento nihai inceliği sabit tutularak (3500 cm²/g blaine değeri) yürütülmüştür (Assaad ve Issa, 2015). Çalışmada test çimentolarının reolojik özellikleri araştırılırken dayanım sonuçları

da incelenmiştir. Glikol esaslı öğütme yardımcılarının %0,1 doz kullanılarak üretilmiş olan çimentolar referans çimentosuna göre 28 günlük dayanımda 2 MPa dan fazla (yaklaşık %4,7) düşüş olmuştur. Sabit blaine incelikteki çimentolar için ASTM C465 standardının limitlerine kadar artan ÖY konsantrasyonu ile priz süreleri artmıştır. Amin bazlı ÖY eklendiğinde basınç dayanımında artış elde edilmiştir. Bunun sebebi TIPA varlığına dayandırılmıştır. Amin bazlı ÖY 'lar yaklaşık %0,13 civarı kullanılmıştır. TEA ve TIPA, C₃A ve C₄AF ile reaksiyona girerek bağlı çimento tanelerindeki dokular arasındaki fazın ve jel yapılanmanın viskozitesinde bir artışa neden olurlar. Gerçek değişimlerdeki sıcaklık artışı çimento özelliklerinde (akışkanlık, τ_0 ve η de dahil) önemli bir değişikliğe neden olmaz. Çünkü amin ve glikol bazlı ÖY'nın bozunma sıcaklığı 105 °C 'nin çok üzerinde verilmektedir.

Assaad ve Issa (2014) başka bir çalışmalarında öğütme yardımcılarının ilavesinin statik akma gerilimi (τ_0) ve viskoziteyi de (η) içerecek şekilde çimento pastalarının akış değişimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Öğütme testleri sabit spesifik enerji tüketimi ve sabit blaine incelik değeri hedef alınarak gerçekleştirilmiştir. Sabit enerji tüketimi ile yapılan testler göstermiştir ki, daha yüksek oranlarda öğütme yardımcısı kullanımı sonucu artan çimento inceliği akışkanlığın azalmasına ve statik akma gerilimi ile viskozitenin ise artmasına neden olmuştur. Başka bir açıdan sabit blaine inceliği ile öğütülen çimentolar statik alma geriliminde ve viskozite de azalma ile beraber akışkanlıkta gelişme sağlamışlardır. Bunun sebebi, öğütme yardımcısı varlığında çimento yığınının dağılım etkisiyle ilişkilendirilmiştir. Enerji tüketimi sabit tutularak, öğütme yardımcısı konsantrasyonu (ASTM, 2009) standardın müsaade ettiği limitlere kadar arttırılmasıyla daha ince öğütülen çimento normal kıvam için gereken su ihtiyacının artmasına da sebep olmaktadır. (ASTM, 2009) standardı amin bazlılar için %0,13 ve glikol bazlılar için %0,11 'den biraz daha azdır. Sabit enerji tüketiminde öğütülen çimentoların öğütme yardımcısı kullanım miktarı arttırıldıkça priz süreleri azalmış, basınç dayanım sonuçları ise artmıştır. Öğütme yardımcısının tipinden bağımsız olarak sabit enerji tüketimi ile öğütülen çimentolar artan τ_0 ve η ölçüm sonuçları vermiştir. Bu yüksek paketleme yoğunluğu ve süspansiyon içindeki parçacıklar arası bağları arttıran erken hidratların artan oluşum hızları ile ilgili fiziksel bir etkiye bağlanmıştır. τ_0 ve η artış hızları direkt olarak öğütme yardımcısı konsantrasyonuna bağlı olan çimento inceliğinden etkilenmektedir. Sabit enerji tüketimi ve sabit Blaine inceliğinde yüksek öğütme yardımcısı konsantrasyonlarında priz sürelerinde kademeli bir artış net çekilmiştir. Yüksek doz öğütme yardımcısı

kullanıldığında su ihtiyacında azalma eğiliminin ise çimento partiküllerine adsorplanan öğütme yardımcılarının oluşturduğu itici güç sebebiyle olduğu belirtilmiştir. Amin bazlı öğütme yardımcılara kıyasla glikol bazlı öğütme yardımcılar çimento topaklanmalarına daha iyi dağıtıcı etki gösterirken basınç dayanımlarda keskin düşüşler gözlenmiştir.

Başka bir çalışma glikol ve amin bazlı ÖY 'ler değirmen performansı ve çimento özellikleri üzerine etkisini endüstriyel ölçekli olarak gösterebilmek ve laboratuvar bulguları ile karşılaştırmak amacıyla yapılmıştır (Assaad, 2015). Bu kıyaslama için 50 L 'lik bir laboratuvar değirmeni ve 50 t/sa kapasiteli kapalı devre çimento değirmeni kullanılmıştır. Öğütmeler sabit Blaine inceliği sebebiyle yapılmıştır ($3850 \pm 75 \text{ cm}^2/\text{g}$). Laboratuvar testlerine göre endüstriyel testlerde enerji tüketiminde dikkate değer düşmeler sağlanmıştır. Glikol bazlı öğütme yardımcılar amin bazlılara göre laboratuvar testlerinde bir miktar daha az enerji tüketimi sağlamaktadır, bu enerji tüketimindeki azalma etkisi endüstriyel denemede iki katına çıkmaktadır. Bu sonuçta laboratuvar testlerinin ÖY performansları hakkında fikir verici belgeler sağlamakta, ancak gerçek etkisinin endüstriyel deneme ile ortaya çıkarılması gereği çıkmaktadır. Endüstriyel testler ile kıyaslandığında laboratuvar koşullarında yapılan öğütmelerden elde edilen ürünleri tanecik dağılımları daha geniş ve daha yüksek tanecik boyutlarına kaymış eğriler vermektedir. Tanecik dağılımındaki bir genişleme özellikle ÖY ilavesi sonrasında gerçekleşmiş olup ancak bu durum endüstriyel öğütmede daha dik bir dağılım olarak görülmüştür. Laboratuvar öğütmeleri endüstriyel öğütmelere göre nispeten daha az su ihtiyacı ortaya koymuştur. Priz sürelerinde bariz bir fark görülememiştir.

Assad ve ark. (2009) başka bir çalışmalarında öğütme işlemi sırasında klinker kullanım miktarını ve sarf edilen öğütme enerjisini düşürmek için öğütme yardımcılarının etkisini araştırmıştır. Öğütme yardımcısı olarak bu çalışmada aminler, glikoller ve asitler kullanılmıştır. Kullanılan glikollü öğütme yardımcısı dietilen glikol (DEG) ve propilen glikol (PG) karışımıdır. Glikol esaslı öğütme yardımcılarının kullanıldığı deneylerde %0,08 dozlara kadar referans çimentosuna göre 28 günlük dayanımlarda en çok %8 'lik bir dayanım artışı tespit edilmiştir. Ancak daha yüksek dozlarda (örneğin %0,11) su ihtiyacında artma, Blaine değerinde düşme ve 28 günlük dayanımda da düşme tespit edilmiştir.

Aggoun ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada 20°C 'de kalsiyum nitrat, trietanolamin ve triisopropanolamin öğütme yardımcılar kullanıldığında çimento

pastasının priz ve sertleşme sürecine etkilerini araştırmıştır. Testler iki tip çimento üzerinde farklı oranlardaki karışım versiyonları denenerek yapılmıştır. Sonuçlar kalsiyum nitratın kendi başına kullanıldığında priz hızlandırıcı olarak davranış gösterdiğini ve uzun vadeli mekanik dayanıklılığa çok az katkı sağladığını ortaya koymuştur. Kullanılan çimento tipinden bağımsız olarak her iki alkanolaminde tek başlarına kullanıldıklarında, tüm dayanım yaşlarında priz hızlandırıcısı olarak rol almıştır. Karışım olarak kalsiyum nitrat ve aminlerin kullanımları çok erken yaşlarda kayda değer priz ve sertleşme hızlandırıcı etkisi göstermiştir. Bu karışım ile elde edilen çimentolar zamanla devamlı artan bir basınç dayanım göstermiştir. Eşit dozlarda kullanıldığında TIPA, TEA 'ya göre basınç dayanım artışı konusunda açık ara daha etkili olmuştur.

Polikarboksilat eter (PCE) ile yapılan bir çalışmada daha önce glikol bazlı öğütme yardımcısı ile elde edilen %9 'luk üretim artışı, PCE ile takviye edilerek formüle edilmiş glikol bazlı öğütme yardımcısıyla üretim artışı kolayca %16 'lara gelmiştir (Schrabback, 2009). PCE 'nin çimento öğütme ve sonrasında hidrasyon reaksiyonlarında düşük moleküler ağırlıklı bileşikler gibi çalıştığı vurgulanmıştır.

Öğütme yardımcılarının karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR) ve Gaz Kromatografi/kütle spektroskopisi (GC/MS) ile yapılmıştır (Jeknavorian ve ark., 1998; Katsioti ve ark., 2009). Global antropojenik emisyonun yaklaşık %5 'i çimento sektörü tarafından üretilmektedir ki bu da çimento endüstrisini CO₂ emisyonu azaltma stratejileri anlamında son derece önemli bir hale getirmektedir (Worrell ve ark., 2001).

Katsioti ve ark. (2009) yaptıkları araştırmanın çalışmasının amacı Portland çimentosunun üretimi için kullanılan altı ticari öğütme katkısının (laboratuvar aşamasında bir bilyalı değirmende öğütülerek değerlendirilmesidir. Bu amaçla, herhangi bir karışım kullanılmadan bir referans numunesi de üretilmiştir. Öğütme yardımcılarının (ÖY) karakterizasyonu FT-IR ve gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) ile gerçekleştirilmiştir. Tüm çimento karışımları priz başı ve priz sonu süreleri, standart harç kıvamı, normal harç akışı ve 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları için test edilmiştir. Öğütme yardımcılarının eklenmesi her durumda, spesifik yüzey ve öğütülebilirlik endeksinin iyileştirilmesi ile sonuçlanmıştır. Bu durum, yalnızca öğütme direncini azaltmak için değil, aynı zamanda bilya (öğütme medyası) ve değirmenin aglomerasyonunu ve çimento tozu ile kaplanmalarını önlemek için katkı kabiliyetine atfedilen bir gerçektir. Triizopropanolamin (TIPA) içeren ticari katkı maddelerinin

ilavesiyle öğütölmüş çimento ile yapılan harçlar, yüksek priz süreleri ve tüm dayanım yaşlarında yüksek mukavemet vermiştir. Öte yandan, ticari öğütme katkı maddeleri üzerinde trietanolamin (TEA) bulunması, üretilen çimentoların mekanik özelliklerini etkilememiş ancak bunların priz sürelerini biraz azaltmıştır. ÖY1, ÖY2 ve ÖY3 öğütme yardımcılarının ana bileşeninin trietanolamin (TEA) olduğu, öte yandan 1, 1',1''-Nitrilotri-2-propanol (TIPA), ÖY4, ÖY5 ve ÖY6 öğütme katkı maddelerinin en yüksek oranlı bileşeni olduğu tespit edilmiştir. İncelenen öğütme yardımcıları Portland çimentosu klinkerinin öğütölmesinde çok etkili olmuş ve spesifik yüzeyi (Blaine) ve öğütölabilirlik indeksini arttırmıştır. TEA 'nın (ÖY1, ÖY2 ve ÖY3) varlığı, öğütölabilirlik indeksini %14 'e kadar, TIPA öğütme yardımcıları (ÖY4, ÖY5 ve ÖY6) ise %26 'ya kadar arttırmıştır. ÖY1, ÖY2 ve ÖY3 (trietanolamin) için ilk ve son priz sürelerindeki bir miktar düşüş, C₃A reaksiyonunun hızlanmasına bağlanmıştır. Bununla birlikte, triizopropanolaminin (ÖY4, ÖY5 ve ÖY6) mevcudiyeti, ilk aşamalarda hidrasyon geciktirici olarak hareket eden, başlangıçtaki ve nihai priz sürelerini yaklaşık %15 artırır. Ayrıca, TIPA harç işlenebilirliğini geliştirmiştir. Trietanolamin TEA (ÖY1, ÖY2 ve ÖY3) ilavesi, tüm hidrasyon yaşlarında üretilen çimentoların basınç dayanımını bir miktar etkilemiştir. Öte yandan, triizopropanolamin, basınç dayanımlarını önemli ölçüde iyileştirmiş, 2 günlük dayanım %18,5 ve 28 günlük dayanım %15 artmıştır.

Portland çimentosu çoklu bileşim sistemi olduğundan, çimentonun hidrasyonu hem paralel hem de başarılı yürüyen bir seri özgün kimyasal reaksiyonda oluşan oldukça karmaşık bir prosestir. Proses, bağlayıcının su ile temasıyla birlikte kendi kendine gerçekleşerek aynı zamanda ısı da üretir. Bu ısıya hidrasyon ısısı denir ve kalorimetrik ölçüm ile çimentonun hidrasyon seyrini tespit etme önemli bir yöntemdir. Hidrasyonun süreci ve kinetikleri etkileyen faktörlerin başında çimentonun faz kompozisyonu ve klinker fazlarının kendi kristal yapılarında bulundurdıkları yabancı iyon varlığı gelir. Hidrasyon süreci ise özellikle mevcut fazların çözünme hızına, oluşacak hidratların kristal gelişim ve nükleasyon hızına, suyun ve çözünmüş iyonların oluşan hidrat malzemeye doğru difüzyon hızına bağlıdır. Hidrasyon kinetiğı çeşitli çimento bileşenleri için farklılaşır ve özellikle kısa hidrasyon sürelerinde zaman (süre) ile değişir (Gartner ve ark., 2002; Moses ve Perumal, 2016). Çimentonun inceliğı hidrasyon hızını etkiler. Genellikle, çimentonun spesifik yüzeyi arttıkça hidrasyon hızı artar (Hewlett, 1998).

Li ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada çimentonun hidrasyonu ve sertleşmesi sırasında ester grubu olan organik bileşiklerin etkisini araştırılmışlardır. Ester gruplu beş

çeşit organik bileşiğin (etil asetat, dimetil oksalat, gliseril triasetat, trimetil fosfat ve trietanolamin borat) hidrasyon ısına, priz sürelerine, mekaniksel özelliklere, mikroyapıya ve sertleşmiş çimento harcının gözenek yapısına etkisi çalışılmıştır. Yapılan testlerde hidrasyonun indüksiyon periyodunun uzadığı ve ikinci ekzotermik ısı salınımının ertelendiği gözlenmiştir. Çalışılan beş çeşit esterin hidrasyona ve sertleşmeye etkisi ise gliseril triasetat>trietanolamin borat>dimetil oksalat > etil asetat > trimetil fosfat sıralamasıyla ifade edilmiştir. Moleküler yapı itibarıyla bakıldığında sadece ester grubu içeren organik bileşikler için ester grup sayısı arttıkça çimentonun hidrasyonuna etkisi de artmaktadır. Etil asetat bir, dimetil oksalat iki gliseril triasetat ise üç ester bağına sahiptir ve benzer organik malzeme serisine sahiptirler. Trietanolamin borat ve trimetil fosfat tıpkı gliseril triasetat gibi üç ester grubu içerir ancak sırasıyla borik asit ve fosforik asit grupları içerir. Diğer fonksiyonel grupların (örneğin fosfat veya borat gibi) varlığı da esterlerin etkisini etkilemektedir, mesela fosfat içeren üç ester gruplu trimetil fosfat, çimento hidrasyonu ve sertleşmesine en düşük etkiyi göstermiştir. Borat içeren trietanolamin borat ise üç ester grubuyla çimento hidrasyonu ve sertleşmesinde iki ve tek ester gruplu organik bileşiklerden daha etkin olmuştur. Esterler hidrasyon başlangıç dönemini, bitiş süresini uzatırlar ve ikinci ekzotermik pikin görünümünü geciktirirler ki bu erken evrelerde (hidrasyonun başlangıç ve hızlanma periyotları) çimentonun hidrasyon hızında gecikme etkisini gösterir. TG, TEA-B, DMO ve EAC ikinci ekzotermik pikini ve hidrasyon derecesini artırmış ve hidrasyon ürünleri oluşumunu ve gözenek yapısı optimizasyonunu tetiklemiştir. Makroskobik performansına bakıldığında ise çimentonun mekaniksel özelliklerinde 3 ve 28 gün dayanımlarında ciddi artış olmuştur. TMP 'nin çimento üzerinde gecikme etkisi vardır. Çimentonun ikinci ekzotermik pikini azaltıp erken hidrasyon ürünlerini baskılamıştır ki bu, 3 günlük dayanımları düşürmüş 28 günlük dayanımı ise artırmıştır. Beş tip esterin hidrasyona ve çimento sertleşmesine etkisi basitçe TG>TEA-B>DMO>EAC>TMP şeklinde sıralanmıştır. Moleküler yapı bakımından, tek bir ester grup içeren organik bileşikler için ester grup sayısı arttıkça çimento hidrasyonuna etkisi de artmaktadır. Başka fonksiyonel grupların (fosfat veya borat gibi) dahil olması esterlerin etkinliğini etkilemektedir.

Katkı maddelerinin kullanılması üreticiler için istenilen çimento inceliği, üretim verimi ve diğer niteliklerin elde edilmesini mümkün kılmıştır. Ticari bir öğütme yardımcısının normal Portland çimentosuna dahil edilmesinin üretim verimini, öğütülebilirliğini/inceliğini ve mukavemet arttırıcı etkilerini değerlendirmek için Lai ve

ark. (2013) dört proje içeren bir araştırma yapmıştır. 1. ve 2. projelerinde Portland 42,5 R çimentosu kullanılmış ve 3. projede sürdürülebilir çimento (Portland çimentosu +%10 uçucu kül) kullanılmıştır. 4. Projede Portland çimentosu + %26 uçucu kül +%2 kalker kullanmıştır. Genel olarak kullanılan bir mukavemet arttırıcı kimyasal projelerde sırasıyla %0, %0,05, %0,19 ve %0,1 oranlarında kullanılarak uygulanmıştır. Özel bir ticari öğütme yardımcısı ise sırasıyla dört projede %0,015, %0,04, %0,05 ve %0,035 oranında kullanılmıştır. Özel ticari öğütme yardımcısı kullanılarak üretimin %20,8, %13,5, %12,5 ve %10,5 oranında arttığı tespit edilmiştir. Blaine inceliği önemli ölçüde iyileşmiştir. Ayrıca, bu ticari öğütme yardımcısının eklenmesi nedeniyle karışımın basınç dayanımı önemli ölçüde artmıştır. Sonuçlar 2 günde %14,1, (%5,0-%11,5), %8,0 ve %14,2 oranında artış göstermiştir; Projeler için 28 günlükler ise %7,3, (%10,5-%6,9), %4,1 ve %5,2 artış sağlamıştır.

Tüm projelerin sonuçları değerlendirildiğinde; düşük dozlarda polikarboksilik eter baz polimeri bulunan geleneksel mukavemet arttırıcının aksine, özel ticari öğütme yardımcısının üretim verimi ve inceliğini arttırdığından ticari öğütme yardımcısının üretim kapasitesini, çimentonun öğütülebilirliğini, mukavemetini ve inceliğini iyileştirmek için ümit vaat ettiği sonucuna varılmıştır. Kimyasal aktivasyon testi sonuçlarına dayanarak, ticari öğütme yardımcısının kimyasal reaktivitesi geleneksel mukavemet arttırıcınıninkinden daha iyi olduğu ve böylece ticari öğütme yardımcısının çimento mukavemetinin artmasına katkıda bulunduğu belirtilmiştir. Ticari öğütme yardımcısı, %10 ile %26 uçucu kül kullanılmasına veya klinker tüketimini azaltabilen %26 uçucu kül + %12 kalkerin kombinasyonu ile ekonomik olarak sürdürülebilir çimento üretimine uygulanabileceği görülmüştür. Ayrıca klinker kullanım oranının düşürülmesiyle ticari öğütme yardımcısının çimento üretimi sırasında karbondioksit gazı emisyonunun azaltılması üzerindeki olumlu etkileri de belirtilmiştir.

Sulu çözeltilerde borik asit ve trietanolamin (TEA, H3L) arasındaki kompleks oluşum davranışı, ¹¹B NMR spektroskopisi ile ayrıntılı bir şekilde Sonoda ve ark. (1998) tarafından incelenmiştir. Kloroformda, 1-4,6 ppm 'de trietanolamin borat (TEA-B, LB) nedeniyle bir ¹¹B NMR sinyali ortaya çıkmış, sulu çözeltilerde ise TEA-B ve yeni bir bor kompleksi nedeniyle sırasıyla -5,8 ve -9,5 ppm 'de iki sinyal ortaya çıkmıştır. Borik asit ve borat iyonuna ait bir sinyale ek olarak. Borik asit ve TEA arasındaki molar oranlar dikkate alınmaksızın, -5,8 ve -9,5 ppm arasındaki sinyaller arasındaki alan oranları hemen hemen sabit kalmıştır ve bu da yeni kompleksin borik asit ve TEA arasında 1:1 bir kompleks olduğunu göstermiştir. Her iki kompleks, sulu

çözeltilerde 6,7 ile 10,9 pH aralığında stabil olmuştur. Kimyasal kayma değerleri sabit ve pH değerinden bağımsız olup bu ayrıca yeni kompleksin, TEA-B 'ye benzer şekilde bor atomu etrafında tetrahedral bir yapıya sahip olduğunu da ima etmiştir. NMR spektroskopisine dayanan sulu solüsyonlarda borik asit ($B(OH)_3$) ve TEA (H_3L) arasındaki kompleks oluşum davranışları incelendiğinde sulu çözeltilerde iki çeşit 1:1 kompleksi olduğu sonucuna varılmıştır. Bunlar TEA-B(L-B) ve hidroliz ürünü HL-B(OH), bisiklo [3,3,0] yapıdadır. Her ikisi de bor atomu etrafında bir bor-azot bağı olan tetrahedral yapıya sahiptir. Bunun sulu çözeltilerde bor-azot bağı içeren stabil bor komplekslerinin varlığını gösteren ilk kanıt olduğu da belirtilmiştir.

Öğütme ortamına farklı derişimlerde α -kaprolaktam, trietanolamin (TEA), dietilenglikol (DEG), akrilamid ve stearamid eklenmesinin çimento inceliği ve çimento dayanımı üzerindeki etkileri Oner ve ark. (1986) tarafından araştırılmıştır. Beş sürfaktanın da, uygun derişimlerde kullanıldığında, öğütme inceliğini arttırdıkları bulunmuştur. Bununla beraber, α -kaprolaktam, trietanolamin ve dietilenglikol'ün diğer iki süfraktan daha etkin oldukları saptanmıştır. Bunlardan α -kaprolaktam, çimento öğütülmesinde daha önce kullanılmayan bir sürfaktan olup, yıllardır çimento endüstrisinde başarıyla kullanılan trietanolamin ve dietilenglikol kadar olumlu etkiye sahiptir. Uygun miktarlarda sürfaktan eklenmesinin klinker ve (klinker + jibs) karışımları öğütülmesinde olumlu etkileri olduğu ve klinker öğütülmesinde en uygun sürfaktan derişimi, çalışılan sürfaktanlar için, ağırlıkça %0,15 olduğu ayrıca jibs eklenmesinin bu derişim üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonuçlarına ulaşılmıştır. Trietanolamin, dietilenglikol ve akrilamidin optimum derişimden fazla kullanılmasının öğütme inceliği üzerinde olumsuz etki yaptığı belirtilmiştir. Ancak bu durumun α -kaprolaktam ve stearamit için söz konusu olmadığı saptanmıştır. Yine, çimento inceliğinin dayanım üzerinde çok etkili olduğu, maksimum dayanım için optimum bir inceliğin gerektiği vurgulanmıştır. Çimento öğütülmesinde sürfaktanların kullanımının dayanımı etkilediği, bu etkinin $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan düşük incelikler için olumsuz, daha yüksek incelik değerlerinde olumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Kimyasal katkılar betona dayanım, dayanıklılık ve uygulamada istenilen özellikleri kazandırmak amacıyla üretim sırasında eklenen malzemelerdir. Erzenin (2010) yaptığı doktora çalışmasında, farklı tür ve yapılarıdaki kimyasal katkıların betonun basınç dayanımına, çimento hamurunun reolojik davranışına ve mikro yapısal özelliklerine olan etkilerini incelemiştir. Katkısız ve püskürtme beton katkısı

(trietanolamin-TEA) içeren çimento hamuru yapay plastik akış davranışına uymakta iken; süper akışkanlaştırıcı (polimelamin sülfonat-PMS), süper akışkanlaştırıcı-hava sürükleyici (modifiye edilmemiş sodyum lauril sülfat-MSLS) ve priz hızlandırıcı (üre formaldehit-UF, sülfone melamin-üre formaldehit-SMUF, kalsiyum nitrat-KN, sodyum nitrat-SN) katkılı örneklerin Bingham plastiği davranışı sergilediği belirlenmiştir. Düşük kayma hızlarında TEA katkılı çimento hamurunun görünür viskozite değeri yaklaşık 1 saat içinde katkısız çimento hamurunun 10 katına çıkmakta iken, yüksek kayma hızında bu özelliklerin 4-5 kata kadar düştüğü belirtilmiştir. Hava sürükleyici katkının özellikle hidrasyonun ilerleyen sürelerinde eşik kayma gerilimi ve plastik viskoziteyi düşürdüğü görülmüştür. Priz hızlandırıcı katkıları, plastik viskozite ve eşik kayma gerilimini $KN > SN > UF > SMUF$ sıralamasında etkilemektedir. Çimento hamurunun gözenek yapısı malzemeye ait özellikleri etkileyen önemli bir unsurdur. Çalışmada, çimento hamuru mikro yapısı SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile incelenerek, ikili görüntülerin FRACLAC-ImageJ (görüntü analizi için geliştirilmiş yazılım) ile fraktal analizi gerçekleştirilmiştir. Kütlesel fraktal boyut-Dk, çimento hamurundaki taneciklerin ayrılma ve bağlanma gibi yapısal değişimlerini açıklamakta kullanılmaktadır. Erken hidrasyon sürecinde, katkısız ve katkılı örneklerin “kütlesel fraktal boyut” değerlerinin zamanla değişmediği ve katkı kullanımından etkilenmediği belirlenmiştir. Bununla birlikte kimyasal katkı kullanımının, çimento bazlı malzemelerin basınç dayanımı ve reolojik davranışında önemli değişikliklere neden olduğu vurgulanmıştır.

Pehlivanoğlu ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada, bor bileşiklerinin farklı türde çimentoların hidrasyon sürecine etkileri ve bu etkilerin kontrol edilebilme olanakları araştırılmıştır. Bu amaçla, Portland, aktif belit (BAB) ve kalsiyum alüminatlı çimentolar kullanılarak ve ayrıca çimento ağırlığının %0,25-1,00 oranında borik asit katılarak harç karışımları hazırlanmıştır. Taze harçların priz başlama ve priz sonu süreleri ölçülmüştür. Harçlardaki boroksit konsantrasyonu arttıkça, priz süreleri oldukça artmıştır. Borik asidin hidrasyon sürecine olumsuz etkisini bastırmak için çimento ağırlığının farklı oranlarında üç farklı stabilizör karışımlara ilave edilerek priz süreleri yeniden ölçülmüş ve sonuçlar hem kontrol hem de borik asit katkılı/stabilizör katkısız harç örnekleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, borik asit ilave edilen harçlarda optimum işlenebilirlik süreleri dikkate alınarak, amaca uygun stabilizör türü ve kullanım oranları belirlenmiştir. Bu çalışma, özellikle PÇ kontrol harçlarına en yakın işlenebilirlik

özelliklerinde, mümkün olan en yüksek B_2O_3/C oranına sahip harç karışım tasarımlarının elde edilmesine yönelik yapılmıştır.

Böylece B_2O_3 'ten beklenen teknolojik yararın priz gecikmesi ve dayanım problemleri çözümüne katkı sağlaması amaçlanmıştır. Çalışmada dört farklı (0,07, 0,15, 0,22 ve 0,30) B_2O_3/C oranı kullanılmıştır. Borik asidin priz gecikme etkisini bastırabilmek içinse stabilizör olarak üç farklı kimyasal katkı maddesi denenmiştir. Öncelikle harç örneklerinin priz başlama ve priz sonu süreleri ölçümlenmiştir. Kontrol harçlarında priz başlama ve priz sonu süreleri PÇ için 162-255 dk, BAB için 218- 292 dak ve kalsiyum alüminatlı çimento (KAC) için 353-407 dk 'dır. BA ilave edilen KAC örneklerinde priz başlama ve priz sonu süreleri 2-4 kat artmıştır. Stabilizör içermeyen PÇ örneklerinde ise $B_2O_3/C = 0.3$ oranı için priz başlangıcı süresi 2 kat, priz sonu süresi ise 3 kat artmıştır. Stabilizör kullanılan harçlarda $B_2O_3/C=0,3$ oranı için, kalsiyum klorür (KK) kullanılan harçlarda priz başlama süresi 40 dk. priz sonu süresi ise 80 dk. civarındadır. Sodyum hidroksit (SH) kullanılan harçlarda bu süreler ortalama 80-130 dk olarak ölçülmüştür. Sodyum alüminat (SA) kullanılan harçlarda ise priz başlama ve priz sonu süreleri ortalama 140-240 dk 'dır. KAC örneklerinde ortamda anyon ve katyon yetersizliği nedeniyle CBH_6 oluşumu, çimento partikülleri üzerine çökmesi ve yeniden çözünmesi döngüsü oldukça uzun bir süreçte gerçekleşmektedir. Bu nedenle bor bileşikleri KAC 'sunun priz süresini PÇ 'na göre çok daha fazla geciktirmektedir. Sonuç olarak bu çalışmada seçilen en yüksek B_2O_3/C (0.3) oranı için priz başlama ve priz sonu süreleri dikkate alındığında, kontrol PÇ örneklerine en yakın işlenebilirlik özelliklerini SA stabilizörü sağlamıştır.

Davraz (2015), yaptığı çalışma için beton karışımlarında borlu aktif belit çimentosu, kalsiyum alüminat çimentosu ve Portland çimentosu kullanılmıştır. Araştırmacı borlu bileşiklerin farklı tip çimentolar ile hidratasyonu sırasındaki etkisini ve kontrol edilebilirlik üzerine etkilerini araştırmıştır. Çalışmalarda borik asit kullanılmıştır. Borik asitin kullanım oranı beton karışımındaki çimentonun ağırlıkça %25 ile %10 kadardır. B_2O_3 oranının artan kullanımıyla priz geciktirme etkisi gelişmiş ve bu karışıma hızlandırıcılar ilave edilerek kontrol altında tutulabilmektedir. En iyi sonuçlar sodyum alüminat ile %1 borik asit karışımıyla elde edilmiştir. Çimento taneciklerinin yüzeyinde oluşan kalsiyum diborat (CBH_6) bariyerin oluşumunun uygun bir B_2O_3 konsantrasyonunda geciktirebileceği vurgulanmıştır.

Allahverdi ve Babasafari (2014) 'nin yaptığı çalışmanın amacı TEA 'nın Portland çimentosunun ögünülebilirliğine, priz sürelerine, dayanım davranışına etkisini

görmektir. Çalışma için laboratuvar tipi bilyalı değirmen ve vibrasyonlu disk değirmeni kullanılmıştır. TEA çimentonun ağırlıkça %0,06 oranında katılmıştır. Deney sonuçları TEA 'nın her iki değirmende de hem priz başlangıçlarının hem de sonlarını arttırdığını göstermiştir. Ancak 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı sonuçları her iki değirmende de düşüş göstermiştir.

Hidratasyon reaksiyonu çimento yada klinker su ile temas ettiğinde oluşan harç önce plastisitesini kaybeder sonra katılaşmaya başlar en son ise sertleşir (Dodson, 1990). Ara fazlar C_3A , C_3S ve C_4AF su ile hızlıca reaksiyona girerek jelsi bir karışım oluştururlar ve bu katılaşmaya başlar. Akışkan halden katılaşmış bir hale geçişe priz alma denir. Bu, başlangıçta dağınık konsantre bir süspansiyon halinin finalde birbirine bağlı ve güçlendirilmiş tanecikler sistemi haline dönüşümü şeklindedir. Pratikte çimentonun betona dönüşümü çimento partikülleri ile suyun kimyasal reaksiyonu sonunda elde edilir (örneğin, çimentonun hidratasyonu) (Ramachandran, 1996). Çimentonun tipik prizi alitin (C_3S) hidratasyonu sonucu oluşan kalsiyum silika hidratlar (CSH) sayesinde olur.

Priz hızlandırıcı kimyasal katkıları aşağıdaki mekanizmaların bir veya birkaçı ile çimento prizine hız kazandırır:

(1) Hidrofilik (su seven) kolloidlerin floküle edilmesi için bileşikler hızlandırma, böylece su ve iyonların daha hızlı yayılabilirdiği daha geçirgen bir CSH yüzey tabakası ile sonuçlanma yeteneği (Juenger ve ark., 2005) ile,

(2) Alüminat reaksiyonlarında, çoğunlukla C_3A ile reaksiyona girecek, yetersiz sülfat olduğunda alüminat iyon fazları oluşturan bileşik iyonların katılımının hızlandırılması serbest iyonlar mevcutsa, etrenjitin mono sülfat dönüşümü olmamasıyla,

(3) Kalsiyum konsantrasyonunun artması, kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) konsantrasyonuna göre daha hızlı şekilde sıvının süper doygunluğuna sebep olurken, düşük sülfat konsantrasyonu (C_3A) alüminat hidratasyonunun başlamasını azaltan etrenjitin yavaş oluşumuna neden olmasıyla (Justnes ve Nygaard, 1997)

Geciktirici karışımlar, betonun prizini (ASTM, 1981) aşağıdaki mekanizmalardan bir veya birkaçı ile gerçekleştirirler.

(1) Geciktirici bileşiğin çimento parçacıklarının yüzeyine adsorpsiyonu böylece hidratasyonu yavaşlatan ince bir koruyucu tabaka oluştururlar.

(2) Geciktirici katkıların kalsiyum hidroksit çekirdekleri üzerine adsorpsiyonu, büyümenin zehirlenmesiyle başlar ki bu, indüksiyon periyodunun bitiminden sonra çimentonun sürekli olarak hidratlanması için gereklidir.

(3) Çözeltideki kalsiyum iyonlarıyla komplekslerin oluşumu, bunların çözünürlüğünü artırır ve kalsiyum hidroksit çekirdeklerinin oluşumunu engeller (Ramachandran, 1996).

(4) Çimento parçacıklarının etrafındaki yüksek alkali sulu çözelti ile reaksiyonun oluşturduğu geciktirici bileşiklerin çözünmez türevlerinin çökmesi koruyucu bir tabaka oluşturur.

Weibel ve Mishra (2004) nın yaptığı çalışmaya göre öğütme yardımcıları dağılma prensibine göre çalışırlar. Organik moleküller için iki temel dağılma mekanizması vardır:

- 1- Gaz fazı transferi
- 2- Yüzey temas transferi.

Genellikle değirmen sıcaklığı 80 ile 120 °C arasında değişir. Kaynama sıcaklığı öğütme sıcaklığından düşük olan alkoller öğütme verimini çok az attırırlar. Yüksek seviyedeki uçuculukları sebebiyle çok zayıf adsorbe edilirler ve soğuk çimentoda dahi kokuları hissedilir. Dolayısıyla bunların gaz transferiyle dağıldıkları kabul edilir. Ancak bu tip düşük kaynama noktalı alkoller ticari öğütme yardımcısı olarak kullanılmazlar.

Ticari olarak kullanılan pek çok öğütme yardımcısının (PG, DEG, TEA) kaynama noktası öğütme sıcaklığının üzerindedir. Buhar basınçları düşük ama yeterli büyüklükte olduğundan dağılmalarının her iki mekanizma ile de hem gaz transferi hem de yüzey temas (kontak) transferi olduğu varsayılır. Polikarboksilat eter (PCE) gibi etkisini plastikleştirici olarak gösteren öğütme yardımcısı ise yüzey temas transferine göre dağılır ve yayılırlar.

Öğütme yardımcısı klinker taneciklerinin yüzey enerjilerini düşürmek için çalışır. Bu süreç 3 etaptan oluşur:

- 1- Klinker kendi yüzey enerjisini düşürmeye çalışır (E1)
- 2- Öğütme yardımcısının yüzey enerjisi (E2) klinker yüzey enerjisinden aldığı için artar
- 3- Klinker-öğütme yardımcısı ara yüzü enerji değeri (E3) ya negatif ya da çok küçük pozitif olmalıdır.

Öğütme yardımcısı tarafından kaplanmış klinkerin yüzey enerjisi E ise tüm bu etapların E1, E2, E3 toplamıdır

$$E=E1+E2+E3$$

Eğer öğütme yardımcısı tarafından kaplanmış klinkerin yüzey enerji değeri (E) negatif ise bunun anlamı enerjinin serbest kaldığı ve öğütme yardımcısının yayıldığıdır. Dolayısıyla öğütme yardımcısı sadece klinkerin yüzey enerjisini (E_1) düşürmekle kalmaz klinker taneciklerinin yüzeyine kuvvetlice adsorplanır ve arayüzey enerjisini (E_3) düşürür.

Apolar sıvılar öğütme yardımcısı olarak kullanılmaz, düşük yüzey enerjileri olduğu için apolar sıvılar klinker yüzeyine klinker ile olan zayıf etkileşimden ötürü hafifçe (zayıfça) adsorplanır ki bu da çimento taneciklerinin topaklanmasına sebebiyet verir. Ticari olarak kullanılan öğütme yardımcılarının hem polar hem de apolar fonksiyonel grupları vardır fakat moleküller klinkere doğru polar fonksiyonel gruplarını çevirirler (Weibel ve Mishra, 2004).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Öğütme yardımcı olarak kullanılan trietanolamin (TEA), monoetilenglikol (MEG) ve dietilen glikol (DEG) ZAG Kimya San. Araştırma ve Kalibrasyon Laboratuvarı firmasından; triisopropanolamin (TIPA) Polisan firmasından; borik asit ve susuz boraks ise Eti Maden'den temin edilmiştir. Eti Maden'in ürettiği borik asit (H_3BO_3) % B_2O_3 ; %56,3-56,8 ve susuz boraks ise ($Na_2B_4O_7$); %68,3-69,4 B_2O_3 içeriğine sahiptir. Elementel analizlerde kullanılan eritiş cihazı için Merck firmasından temin edilen %66 lityum tetraborat ($Li_2B_4O_7$), %34 lityum metaborat ($LiBO_2$) karışımı içeren eritiş flux malzemesi kullanılmıştır. Klinkerler ve alçı taşı Konya Çimento ve Seza Çimento fabrikalarından temin edilmiştir. Beton deneylerinde kullanılan standart kum Limak A.Ş. markalı standart beton kumudur. Harçlar için kullanılan su, iletkenlik derecesi 25 $\mu S/cm$ olan laboratuvarda imal edilmiş deiyonize saf sudur.

3.2. Ekipmanlar

Öğütme yardımcılarını tartmak için Mettler Toledo marka 0,0001 hassasiyetteki terazi kullanılmıştır. Klinker ve alçı tartımları için Sorenzo marka 0,1 hassaslıktaki terazi kullanılmıştır. Klinker için atölye yapımı çeneli tip kırıcı ve yine atölye yapımı bilyalı değirmen kullanılmıştır. Değirmen hacmi 3 L ve içinde kullanılan öğütme medyası 50 mm'lik 8700 g, 40 mm'lik 2950 g, 30 mm'lik 2000 g çelik bilya ve 11250 g 20 mm'lik bilya+15 mm'lik bilya+ Silpepsden oluşmaktadır. İncelik deneyleri için 32 μ , 45 μ ve 90 μ elek (Hover&Boecker; Test Sieve for Alpine –Air Jet Sieve Shakers; Alphine 200 LS; 200X25 mm Stainless Steel Frame, Stainless Steel Metal Wire Cloth) ile Alpine vakum sistemi kullanılmıştır. Blaine deneyleri için Atom Teknik marka yarı otomatik Blaine cihazı kullanılmıştır. Priz başlangıç ve sonu deneyleri için Toni Tecknik marka otomatik Vicat cihazı kullanılmıştır. Harçlar harç karıştırma makinesinde (As-Mix) karıştırılmıştır. Beton kalıpları standart 40mm x 40mm x 100 mm'lik çimento beton çelik kalıplarıdır (Vickers sertlik değerleri>HV 200 olan ve Toni Technik marka kalıp). Kalıp içi beton sıkıştırması için sarsma cihazı (Toni teknik) kullanılmıştır. Beton yerleştirmede kullanılan masterlar kalıp hunisinin boyundan 5 mm uzun olan küçük master, 15 mm uzun olan geniş master ve 30x300x2 mm ebatlarındaki düz çelik mastardır. Hazırlanan beton kalıpları 1 gün boyunca>%90 nem ve T=20 °C

sıcaklıkta k rlenmesi için k r dolabı (Atomteknik) kullanılmıştır. Gerekli dayanım yaşlarının tamamlanması için T=20  C sıcaklıktaki k r havuzları kullanılmıştır. 2, 7 ve 28 günlük dayanım yaşları tamamlanan betonların basınç dayanım testleri Toniteknik (Toninorm, 20-200 kN; 0.1 kN hassasiyet) firmasının basınç dayanım cihazı ile yapılmıştır.

Elementel analizler için toz eritiş yöntemi seçilmiş ve bu analizler için Vulcan marka eritiş cihazı, Pt kroze ve kalıbı, Lityum tetraborat Flux malzemesi ve ölçümler içinde XRF (Thermo ARL9800 XP) analiz cihazı kullanılmıştır.

3.3. Yöntem

Çalışmamızda aminler olarak; trietanolamin ve triisopropanolamin, glikol olarak monoetilenglikol ve dietilen glikol ve bor bileşikleri olarak; borik asit ve susuz boraks kullanılmıştır. Öğütme yardımcıları bor bileşik ilaveli ve ilavesiz olarak toplamda al sız  imento miktarının %0,1 sabit oranında hazırlanmış ve kullanılmıştır. Literatürde bu oran çalışılmıştır (Hewlett, 1998; Jeknavorian ve ark., 1998; Assaad ve Issa, 2014). TS EN 197-1 (TSE, 2012) standardının hem de ASTM C465 (ASTM, 2009) standardının şartlarında da bu oran belirtilmemektedir. Çalışmamızda laboratuvar şartlarında CEM I tip  imento üretilmiştir. Çimento  retiminde 3 kg Portland klinkeri ve 120 g (yaklaşık karışımın %4 ’ ) alçı kullanılarak toplam öğütme süresi sabit tutulacak şekilde üretilmiştir. Öğütme yardımcıları, çeneli kırıcıdan (şekil 3.1) ge irilmış klinkere öğütme işlemi öncesinde ilave edilmiş ve ardından bu karışım laboratuvar tipi bilyalı değirmende (şekil 3.2)    t lm şt r. Öğütme işlemi 2 aşamalı yapılmıştır. Birinci aşama 40 dk. olup sadece öğütme yardımcısı ilave edilmiş klinker öğütülmüştür sonrasında değirmen durdurulmuş kapağı açılarak 120 g alçı ilavesi yapılmış ve 2. aşama öğütme 40 dk. olarak gerçekleştirilmiştir. Her deney için öğütme işlemi 3 kez tekrar edilmiş ve deneyi temsil eden numuneler bu üç    tmenin ortalamasından alınmıştır. Elde edilen numunelerin incelik testleri, Blaine testleri, priz başlangıcı ve priz sonu testleri, 2, 7 ve 28 günlük beton basınç dayanım testleri ve elementel analizleri yapılmıştır.

Deneylerde 1 adet referans  imento (sadece klinker ve alçı taşı    t lerek elde edilmiştir), 6 adet bor bileşiği katkısı olmayan öğütme yardımcısı ilaveli  imento (%100 TEA ( Y1), %100 TIPA ( Y2), (TEA, TIPA) karışımı ( Y3), %100 MEG ( Y4), %100 DEG ( Y5), (MEG, DEG) karışımı ( Y6)), 6 adet borik asit (B1) katkılı öğütme

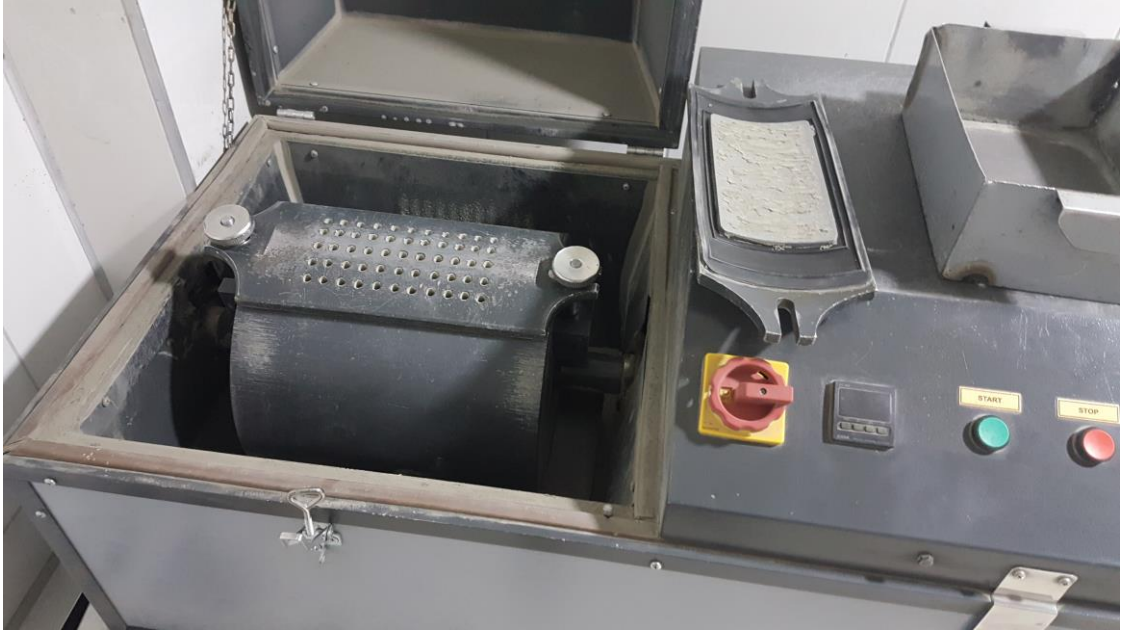
yardımcısı ilaveli çimento (%75 (ÖY1, ÖY2, ÖY3, ÖY4, ÖY5, ÖY6) + %25 B1), 6 adet susuz boraks (B2) katkılı öğütme yardımcıları ilaveli çimento (%75 (ÖY1, ÖY2, ÖY3, ÖY4, ÖY5, ÖY6) + %25 B2), 6 adet borik asit (B1) oranı artırılmış katkılı öğütme yardımcıları ilaveli çimento (%67 (ÖY1, ÖY2, ÖY3, ÖY4, ÖY5, ÖY6) + %33 B1), 6 adet susuz boraks (B2) oranı artırılmış katkılı öğütme yardımcıları ilaveli çimento (%67 (ÖY1, ÖY2, ÖY3, ÖY4, ÖY5, ÖY6) + %33 B2) olmak üzere toplam 31 adet çimento numunesi elde edilmiştir (Çizelge 3.1)

Çizelge 3.1. Çimento deneylerinde kullanılan malzemeler ve oranları

ÖY/Borlu Bileşik	Yok	TEA	TIPA	TEA+TIPA	MEG	DEG	MEG+DEG	ÖY (%)
Yok	Ref (✓)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	% 100
Borik Asit %25	•	✓	✓	✓	✓	✓	✓	% 75
Susuz Boraks %25	•	✓	✓	✓	✓	✓	✓	% 75
Borik Asit %33	•	✓	✓	✓	✓	✓	✓	% 67
Susuz Boraks %33	•	✓	✓	✓	✓	✓	✓	% 67
Toplam	1	5	5	5	5	5	5	31



Şekil 3.1. Laboratuvar tipi çeneli kırıcı.



Şekil 3.2. Laboratuvar tipi bilyeli değirmen.

3.3.1. İncelik deneyleri-elek yöntemi

Yaklaşık 10 g numune (m) tartılmıştır. Numune Alpin Cihazına (Şekil 3.3) takılan 32µ/45 µ/90µ elek üstüne bırakılarak Alpin Cihazının üst kapağı kapatılmıştır. Alpin cihazı 2500 Pa emiş gücünde çalıştırılarak numune 3 dk. hava ile sürüklemeli bir şekilde elenmiştir. Kapak içindeki yapışmaları önlemek için ucu lastikli çekiçle kapağın üstüne vurulmuştur. Süre sonunda cihaz otomatik olarak durmasıyla elek üstünde kalan miktar hassas terazide tartılmıştır (mL). Her elek boyutu için tekrar edilen deneyin sonucu Formül 3 'e göre hesaplanmış ve elek üstü bakiye olarak kaydedilmiştir. Örneklerdeki incelik testleri TS EN 196-6 (TSE, 2010) de tarif edilen analiz yöntemlerine uygun olarak yapılmıştır.

$$\% R_{32\mu;45\mu;90\mu} = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad (3.1)$$



Şekil 3.3. Alphin elek cihazı ve elekler.

3.3.2. İncelik deneyleri- blaine yöntemi

$e = 0,500$ porozitede bir çimento yatağı elde etmek için, çimento miktarı (mL) aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır:

$$m_1 = 0,500 \rho V \text{ (g)} \quad (3.2)$$

ρ : Çimentonun yoğunluğu (g/cm^3),

V : Çimento yatağının hacmi (cm^3) dir.

Çimento kütlesi uygun bir şekilde sıkıştırılarak 0,500 porozitede bir yatak oluşturulmuştur. Delikli disk hücrenin tabanındaki çıkıntı üzerine yerleştirilmiştir ve onun üzerine de yeni (kullanılmamış) dairesel filtre kâğıdı konmuştur. Filtre kâğıdının delikli diski tamamen kaplaması için düz yüzey temiz kuru bir çubukla bastırılarak düzeltilmiştir. Tartılan çimento miktarı (mL) dikkatlice, miktarında azalma olmayacak şekilde hücreye yerleştirilmiştir. Hücre, hafifçe vurularak çimento seviyesi düzlenmiştir. Düzeltilmiş çimento üzerine ikinci bir yeni (kullanılmamış) filtre kâğıdı konmuştur. Piston filtre kâğıdı ile temas etmek üzere hücreye daldırılmıştır. Piston, kapağın alt yüzü hücre ile temas edinceye kadar, itinayla ve sıkıca bastırılmıştır. Piston yavaşça yaklaşık 5 mm geri çekilir, 90 derece döndürülmüştür ve tekrar piston başlığı hücre ile temas

edinceye kadar yatak itinayla ve sıkıca bastırılmıştır. Yatak böylece sıkıştırılmış olur ve geçirgenlik deneyi için hazırdır. Piston yavaşça geri çekilmiştir ve daha sonra otomatik Blaine cihazı (Şekil 3.4) çalıştırılmıştır. Cihaz manometre içindeki sıvıyı vakum ile belli bir seviyenin altına çektikten sonra analizi başlatılmıştır. Manometre sıvısı hareket ederken işaretli bölgeye geldiğinde zamanlayıcı süreyi başlatmıştır. Sıvı seviyesi ikinci işaretli bölgeye ulaştığında süre durur. Bu süre aşağıdaki formülde (3.3) yerine konularak Blaine ya da özgül yüzey incelik değeri hesaplanmıştır.

Özgül yüzey cm^2/g cinsinden aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır:

$$S = \frac{52,43 \times K \times \sqrt{t}}{\rho} \quad (\text{cm}^2/\text{g}) \quad (3.3)$$

$e=0,500$ olarak belirlenmiş porozitedeki bir yatak için 20 ± 2 °C sıcaklıkta özgül yüzey

K : Cihaz sabiti,

t : Ölçülen süre, saniye (sn)

ρ : Çimentonun yoğunluğu (g/cm^3)

Analizler TS EN 196-6 (TSE, 2010) 'ya uygun olarak yapılmıştır.



Şekil 3.4 Otomatik Blaine cihazı.

3.3.3. Priz başlangıcı ve sonu deneyleri

3.3.3.1. Kıvam suyu tayini deneyi

Çimento numunesinden 500 g numune tartılıp düz zemin üzerine konik biçimde konulup orta kısmı çukurlaştırılmıştır. Bu çukurlaştırılan kısma bir miktar su katılmıştır (Çimentonun cinsine göre 120-130 g). Konulan su miktarı (g) ve zaman kayıt edilmiştir (**m₁, S0:D0**). Malalarla çimento ve su karışımı 90 sn süreyle karıştırılıp 15 sn bekletilmiştir, daha sonra 90 sn süreyle tekrar karıştırılmıştır. Toplam karıştırma süresi 3 dakikadır. Karıştırılarak yapılan çimento pastası, yağlanmış cam levha üzerine oturtulan Vikat Kalıbı (Şekil 3.5) içine hemen yerleştirilmiştir. Kalıbın üstüne taşan kısım düz kenarlı spatula ile testere hareketi yaparak sıyrılıp yüzeyi düzeltilmiştir. Manuel Vikat Cihazına (Şekil 3.5) sonda takılmıştır ve boş cam plaka üzerinde taksimatlı kısım “0” konumuna getirilmiştir. Sonda tekrar yerine kaldırılmıştır. İçi çimento pastası ile dolu vikat kalıbı ve cam plaka sondanın altına yerleştirilmiştir. Sonda çimento pastası üzerine değdirilmeden yaklaştırılıp serbest bırakılmıştır. Sonda ve cam plaka arasındaki mesafe 6±1 mm değil ise değişik su miktarları ile deney tekrar edilmiştir. Sonda ve cam plaka arasındaki mesafe 6±1 mm olduğunda kullanılan su miktarı (**m₁**, mL olarak) standart kıvam için gerekli su miktarı olarak belirlenmiştir (3.4) ve kayıt edilmiştir. Analizler TS EN 196-3 (TSE, 2010) de tarif edilen analiz yöntemlerine uygun olarak yapılmıştır.

$$\% \text{ Su Miktarı} = \frac{m_1}{500} \times 100 \quad (3.4)$$



Şekil 3.5. Manuel vicat cihazı ve vicat kalıbı.



Şekil 3.6. Otomatik vicat cihazı.

3.3.4. Basınç dayanım deneyleri

Harç karıştırma makinesinde hazırlanacak beton pastası için karıştırma kabına (Şekil 3.7.a) 225 g su konulmuştur ve daha sonrasında çimento numunesinden 450 g numune tartılıp aynı kabın içine konulmuştur. Karıştırıcı düşük hızda (kendi eksenini etrafında 140 ± 5 rpm ve yörüngesel 62 ± 5 rpm) 30 sn. çalıştırılıp su ve çimentonun birbiriyle karışması sağlanmıştır, daha sonra 1350 g standart norm kumu 30 sn içinde karıştırma kabına eklenmiştir. Karıştırıcı yüksek hızda (kendi eksenini etrafında 285 ± 10 rpm ve yörüngesel 125 ± 10 rpm) ayarlanmıştır ve karıştırma işlemi bu hızda 30 sn daha devam ettirilmiştir. Karıştırıcı durdurulup kenarları lastik bir sıyırıcı ile sıyrıldı. Karıştırıcı en son 60 sn yüksek hızda çalıştırılmıştır. Harç karışımının yarısı sarsma cihazı (Şekil 3.7.b) üzerine kalıp başlığı ile sıkıca yerleştirilen üç gözlü çelik beton kalıpların (Şekil 3.7.c) içine eşit miktarda dökülmüştür. Harç büyük yayıcı ile düzeltilip 60 sarsma yaptırılmıştır. Kalan harç karışımı harç kalıpların içine dökülüp harç küçük yayıcı ile düzeltilmiştir ve 60 sarsma daha yaptırılmıştır. Kalıp başlığı söküldükten sonra harcın fazlası metal masterla sıyrılmıştır. Kalıp ve harç üzeri cam levha ile kapatılıp etiketlenmiştir. Aynı işlemler her çimento numunesi için 3 kalıp dökülerek tekrar edilmiştir. Kalıplar ve harç kür dolabında (Şekil 3.8.a) 24 saat bekletilmiştir. 24 Saat sonra sökülen kalıplardan çıkan prizmalar markalanıp kür havuzlarına (Şekil 3.8.b) yerleştirilmiştir. Kür havuzlarındaki prizmalar 2, 7 ve 28 gün dayanım yaş testleri için günü geldikçe havuzdan çıkartılarak dayanım testine tabi tutulmuştur. Basınç dayanım testleri için günü gelmiş (2, 7 ya da 28 günlük) prizmalar kırma başlıklarının arasına yerleştirilip basınç dayanım cihazına (Şekil 3.8.c) start verilmiştir. Cihaz 2400 ± 200 N/s yükleme hızıyla teste başlamıştır. Yerleştirilen prizmalarda kırılma olduğunda cihaz otomatik olarak durdu ve prizmanın basınç dayanım değerini N/mm^2 cinsinden vermiştir. Bu değerler kaydedilmiştir. Analizler TS EN 196-1 (TSE, 2009) de tarif edilen analiz yöntemlerine uygun olarak yapılmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.7. a) Harç karıştırma makinesi ve karıştırma kabı. b) Sarsma cihazı ve beton kalıbı. c) Üç gözlü çelik beton kalıbı.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.8. a) Kür dolabı. b) Kür havuzu. c) Basınç dayanım cihazı.

3.3.5. Elementel analiz

3.3.5.1. Eritiş ile cam pastil hazırlama

Kullanılan ekipman ve malzemeler Mettler Toledo marka 0,0001 hassasiyetteki terazi, 0-1200 °C sıcaklık çalışma aralıklı Protherm marka kül fırını (şekil 3.9), porselen kroze, Vulcan marka 4 ocaklı gazlı tip otomatik füzyon cihazı (şekil 3.10), Pt-Ag füzyon kroze ve numune kalıbı, rutubet tutuculu desikatör, spatül, Merck Spectromelt A12 (di-Lityumtetraborat %66/ Lityummetaborsa %34) füzyon reaktifidir.



şekil 3.9. Kül fırını.



Şekil 3.10. Otomatik füzyon (eritiş) cihazı, Pt-Ag füzyon kabı ve kalıbı, hazırlanmış eritiş numune.

Porselen kroze içine çimento numunesinden 4 g hassas terazi yardımıyla tartılarak konulmuştur. Daha sonra kızdırma kaybı için 950 °C 'deki kül fırında 4 saat bekletilmiştir. Kızdırma kaybı tamamlanan numune soğutma işlemi için desikatöre aktarılmıştır. Cam füzyon işlemi için Pt-Ag krozeyle hassas terazi yardımıyla 8 g Merck Spectromelt A12 tartılmıştır, üzerine 1 g soğutulmuş ve kızdırma kaybı tamamlanmış numune desikatörden alınarak tartılmıştır. Tartım işlemi sonrası füzyon reaktifi ile numune spatül yardımıyla iyice karıştırılmıştır. Ardından karışımın bulunduğu kroze füzyon cihazına yerleştirilmiştir. Füzyon cihazına Pt-Ag numune kalıbı da yerleştirildikten sonra cihaz çalıştırılmıştır. Cihazın otomatik çalışması ve duruşu sonrası soğumuş Pt-Ag numune kalıbı yerinden alınmıştır ve cam füzyon şeklinde hazırlanmış numune ölçüm için kalıptan çıkarılmıştır.

3.3.5.2. X-Işını floresans spektrometresi

Cam füzyon şeklinde hazırlanmış olan numuneden XRF cihazında (Şekil 3.11) elementel analizi yapılmıştır. Analizde SiO₂; Al₂O₃; Fe₂O₃; CaO; MgO; SO₃; K₂O; Na₂O; P₂O₅; TiO₂; Cr₂O₃ % olarak tespit edilmiştir. Analizler TS EN 196-2 (TSE, 2013) ye göre X RF ile kimyasal analiz yöntemine uygun olarak yapılmıştır.



Şekil 3.11. XRF cihazı.

3.3.5.3. Serbest kireç analizi

1 ± 0,0001 g çimento numunesi tartılmıştır (m). 60 mL Gliserin + Etilalkol (1 + 2) çözeltisi 100 mL 'lik erlene alınmıştır. Tartılan 1 g numune aynı erlen içine alınmıştır. 3-4 damla fenolftalein damlatılmıştır ve geri soğutucu takılmıştır. Pembe renk görülünceye kadar magnetik karıştırıcıda veya elde kuvvetlice karıştırılmıştır. Kum banyosu üzerinde 20 dk. ısınmaya bırakılmıştır. Faktörü (F) belli amonyum asetat çözeltisi ile pembe renk görünmez oluncaya kadar sık aralıklarla titrasyon yapıp sarf edilen hacim (V) hesaplama için kullanılmıştır.

$$\% \text{Serbest Kireç} = \frac{F \times V}{m} \times 100 \quad (3.5)$$

3.3.5.4. Kızdırma kaybı analizi

Önceden kızdırılıp tartılmış kroze ± 0.000 5 g doğrulukla (1,00 ± 0.05) g çimento (m) eklenmiştir. Ağzı kapatılmış kroze, sıcaklığı (950 ± 25) °C 'de sabit tutulan kül fırınına (Şekil 3.9) konulmuştur. 5 dk. kızdırıldıktan sonra kapağı çıkarılmıştır ve

kroze 10 dk. daha fırında tutulmuştur. Kroze desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Formül 3.6 'ya göre tartılarak sabit kütle (m_1) tayin edilmiştir.

$$\% KK = \frac{m_1 - m}{m_1} \times 100 \quad (3.6)$$



4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Öğütme yardımcılarının kullanımında temel amaç klinkerin öğütme verimini ve bilyalı değirmen kapasitesini artırmaktır. Aynı zamanda, öğütme yardımcılarının çimentonun priz süreleri, yüzey alanı, basınç dayanımı, harç işlenebilirliği gibi bazı mekaniksel özelliklerini de geliştirdiği görülmüştür. Bu sebeple araştırmamızın sonuçlarını üç başlık altında değerlendirebiliriz.

4.1. Priz Süreleri Sonuçları ve Değerlendirmesi

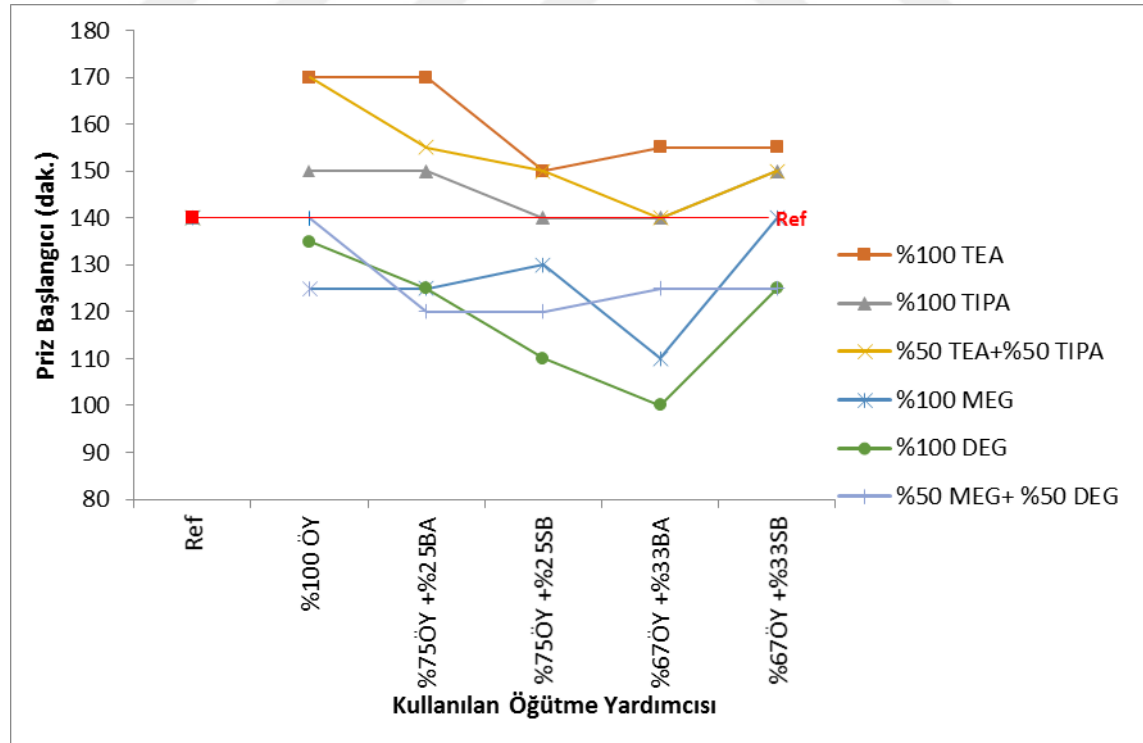
TEA 'nın hidratasyonundaki değişimi henüz anlaşılabilmiş değildir. TEA 'nın priz alma sürecinde hidratasyonu geciktirici mi yoksa hızlandırıcı mı olduğu tam olarak bulunamamıştır (Katsioti ve ark., 2009; Bravo ve ark., 2013). TEA düşük dozlarda (%0,5' e kadar) bir geciktirici olarak davranış gösterirken yüksek dozlarda hidratasyonu hızlandırmıştır (Ramachandran, 1996). TEA C₃A hidratasyonunu hızlandırabildiği gibi C₃S hidratasyonunu geciktirebilmektedir (Ramachandran, 1996; Hewlett, 1998). Jolicoeur ve ark. (2007) çalışmalarında %0,02 ile %0,15 arasında değişen miktarları kullanmışlardır. TEA %0,1 kullanıldığında C₃A 'nın hızlı hidratasyonu sebebiyle (yalancı priz) kuvvetli hızlandırıcı etkisi gözlemlenmiştir. Heren ve Ölmez (1996) kıvam suyuna %0,1 ile 1 aralığında değişen miktarlarda ilave ettikleri etanolamin oligomerlerinin hidratasyonunu ve mekanik etkilerini incelemişlerdir. Çalıştıkları miktar aralığında etanolaminlerin geciktirme etkisinin şu sıralamayla azaldığını bulmuşlardır TEA>DEA>MEA. Bu çalışmada ise %1 'lik dozda herhangi bir yalancı priz oluşumuna rastlanmamıştır. Yüksek doz TEA beton içerisindeki reaksiyona girmeyen klorürler ile reaksiyona girerek bir hızlandırıcı olarak kullanılabilir. MEA ve düşük doz DEA priz süresinde çok önemli bir değişikliğe neden olmamıştır.

Katsioti ve ark. (2009) 'na göre TIPA klinker taneciklerinin kırıklarına ve boşluklarına difüzyonu sebebiyle çimentonun hem başlangıç hem de bitiş priz sürelerinde artış sağlamıştır. Aggoun ve ark. (2008) normal Portland çimentosunda TIPA/TEA/ kalsiyum nitrat karışımı kombinasyonlarının erken dayanım ve priz süresi üzerindeki etkilerini araştırmıştır ve amin/ kalsiyum nitrat bileşiminin hem priz hem de sertleşme hızlandırıcı etkisine dair önemli ve umut verici sonuçlar elde etmiştir. Aggoun ve ark. (2008) çimento tipinden bağımsız olarak TIPA 'nın sertleştirme hızlandırıcılığı performansını TEA 'ya göre daha yüksek bulmuştur.

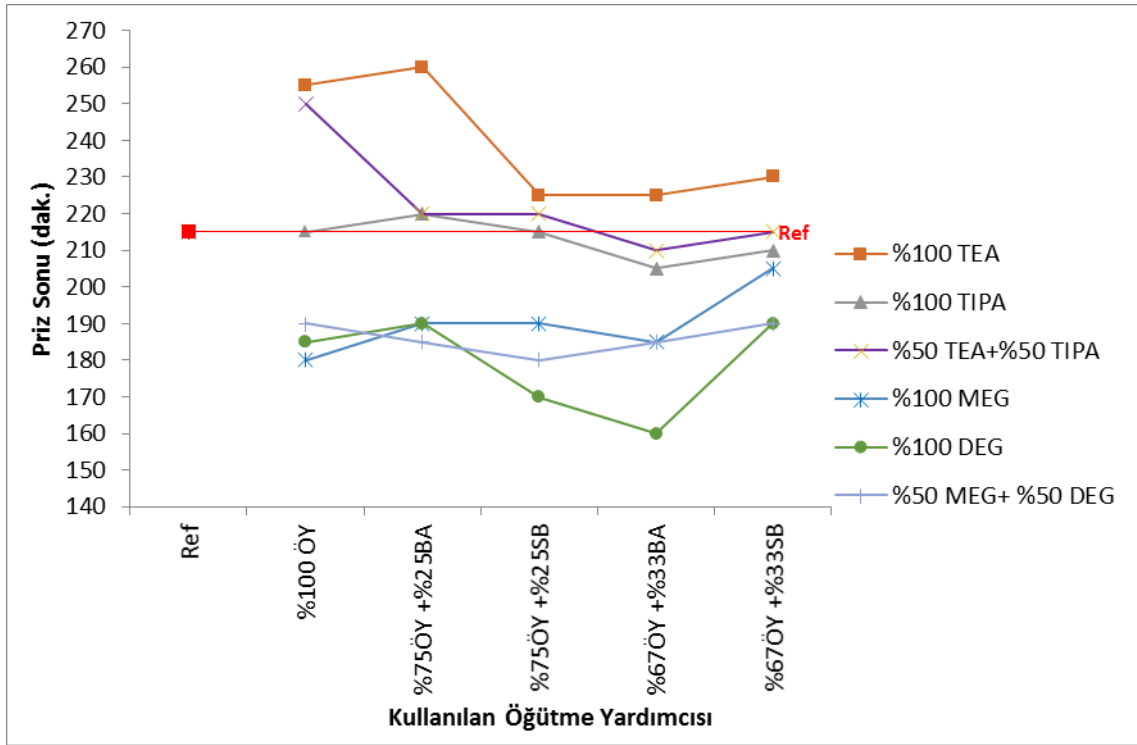
Suda çözünen şekerler, şeker asitleri ve tuzları, boraks ve borik asit priz geciktirici olarak bilinirler (Acton, 2013). Koyuncu ve ark. (2004) 'nın çalışmasında, boraks pentahidrat genel Portland çimentosu yerine ikame katkı malzemesi olarak belirli oranlarda ilave edilerek beton içinde kullanılmıştır. Beton numuneleri için deneyler sonrasında boraks oranının artmasıyla basınç dayanımının bükülme mukavemetinin, priz süresinin, birim ağırlığının ve işlenebilirliğinin azaldığını gözlemişlerdir. Bor içeren çimento kullanımıyla yapılan çimento çalışmalarında hamurun priz başlama ve priz sonu sürelerinin arttığı görülmüştür (Kula ve ark., 2001; Targan ve ark., 2002).

Üretilmiş deney çimento numunelerinin tamamı TS EN 197-1:2012 (TSE, 2012) standardında belirtilen priz başlangıç değerlerine uygundur. Öğütme yardımcısı olarak her deneyde toplam 3 g malzeme (çimentonun ağırlıkça %0,1) kullanılmıştır.

Referans çimentosuna göre, %100 TEA kullanılarak öğütülmüş çimento numunesinin priz başlangıç süresinin ve priz sonu süresinin daha yüksek olduğu Şekil 4.1 'de ve Şekil 4.2 'de görülmektedir. Bu da TEA 'nın hidrasyon reaksiyonunu geciktirici etkisini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.1. Referans çimento ile öğütme yardımcılarının (trietanolamin, triisopropanolamin, monoetilenglikol, dietilen glikol ve karışımları) kendi başlarına ya da borik asit veya susuz boraks ile çeşitli oranlarda karıştırması ile elde edilen karışımların kullanıldığı çimentoların priz başlangıç sürelerinin karşılaştırılması grafiği.



Şekil 4.2. Referans çimento ile öğütme yardımcıların (trietanolamin, triisopropanolamin, monoetilenglikol, dietilen glikol ve karışımları) kendi başlarına ya da borik asit veya susuz boraks ile çeşitli oranlarda karıştırması ile elde edilen karışımların kullanıldığı çimentoların priz sonu sürelerinin karşılaştırılması grafiği.

Borlu bileşiklerden borik asidin TEA yerine %25 ilavesi ile toplam çimento içindeki TEA oranı azalmasına rağmen priz başlangıcında %100 TEA sonucuya benzerdir (Şekil 4.1). Aynı numunenin priz sonu ise %100 TEA ile yapılmış numuneye göre 5 dk.'lık bir gecikme ile gerçekleşmiştir (Şekil 4.2).

Borik asidin kullanım oranının %33 'e artırıldığı ve TEA 'nın ise %67 kullanıldığı deney numunesinin priz başlangıcı gerek %100 TEA ile gerekse %75 TEA+ %25 BA ile yapılan deneylerden daha hızlı olmuştur (Şekil 4.1). Bu numunenin priz sonu da %100 TEA ve %75 TEA+%25 BA numunelerinin priz sonundan daha erken gerçekleşmiştir (Şekil 4.2).

Borlu bileşiklerden susuz boraksın TEA yerine %25 ilavesi ile toplam çimento içindeki TEA oranının azalmasına paralel priz başlangıcında %100 TEA sonucuna göre 20 dakikalık bir hızlanma görülmüştür (Şekil 4.1). Numunenin priz sonu da %100 TEA ile yapılmış numuneye göre 30 dk. önce gerçekleşmiştir (Şekil 4.2).

Susuz boraks kullanım oranının %33 'e artırıldığı ve TEA 'nın ise %67 kullanıldığı deney numunesinin priz başlangıcı %100 TEA ile yapılan numuneden daha hızlı ancak %75 TEA+%25 SB ile yapılan numuneden daha geç olmuştur (Şekil 4.1).

Aynı şekilde numunenin priz sonunda %100 TEA ile yapılan numuneden daha hızlı ancak %75 TEA+%25 SB ile yapılan numuneden daha geç olmuştur (Şekil 4.2).

Referans çimentosuna göre, %100 TIPA kullanılarak öğütülmüş çimento numunesinin priz başlangıç süresinin 10 dk. daha geç ve priz sonu süresinin ise aynı olduğu Şekil 4.1 'de ve Şekil 4.2 'de görülmektedir. Borlu bileşiklerden borik asidin TIPA yerine %25 ilavesi ile toplam çimento içindeki TIPA oranı azalmasına rağmen priz başlangıcında %100 TIPA sonucuyla benzerlik göstermiştir (Şekil 4.1). Aynı numunenin priz sonu ise %100 TIPA ile yapılmış numuneye göre 5 dakikalık bir gecikmeyle gerçekleşmiştir (Şekil 4.2). Borik asidin kullanım oranının arttırıldığı %33 ve TIPA 'nın ise %67 kullanıldığı deney numunesinin priz başlangıcı gerek %100 TIPA ile gerekse %75 TIPA+%25 BA ile yapılan deneylerden daha hızlı olmuştur (Şekil 4.1). Bu numunenin priz sonu da %100 TIPA ve %75 TIPA+ %25 BA numunelerinin priz sonundan daha erken gerçekleşmiştir (Şekil 4.2).

Borlu bileşiklerden susuz boraksın TIPA yerine %25 ilavesi ile toplam çimento içindeki TIPA oranı azalmasına paralel priz başlangıcında %100 TIPA sonucuna göre 10 dakikalık bir hızlanma görülmüştür (Şekil 4.1). Numunenin priz sonu ise %100 TIPA ile yapılmış numune ile aynı sürede gerçekleşmiştir (Şekil 4.2). Susuz boraks kullanım oranının %33 'e arttırıldığı ve TIPA 'nın ise %67 kullanıldığı deney numunesinin priz başlangıcı %100 TIPA ile aynı sürede ancak %75 TIPA+ %25 SB ile yapılan numuneden daha geç olmuştur (Şekil 4.1). Numunenin priz sonu ise %100 TIPA ve %75 TEA+%25 SB ile yapılan numunelerden 5 dk. erken olmuştur (Şekil 4.2).

%50 TEA ve %50 TIPA karışımı kullanılan deneylerde karışımın %100 olarak kullanıldığı deneylerin priz başlangıcı ve priz sonu neticelerinde TEA 'nın karışımındaki oranı %50 olmasına rağmen daha etkin olduğu ve geciktirici etkisiyle süreleri uzattığı görülmüştür. Bu veri borlu bileşiklerle yapılan deneyler açısından daha aydınlatıcı olmaktadır. Deneylerde öğütme yardımcısı karışımında %50 oranında (%0,05 çimento ağırlığınca) kullanılan TEA, borlu bileşik içeren %100 TEA deneylerdeki %75 'lik (%0,75 çimento ağırlığınca) ve %67 'lik (%0,067 çimento ağırlığınca) oranlarına göre daha düşük miktar kullanılmıştır. Miktar olarak düşük olmasına karşın yine de priz başlangıcı ve sonu geciktirici etkisini %100 TEA (%0,1 çimento ağırlığınca) deneyinde elde edilen priz sonuçları kadar göstermiştir. Bu veri ile borlu bileşiklerin priz süreleri üzerindeki etkisi daha belirgin hale gelmektedir. Borlu bileşiklerin her ikisinin de %50 TEA+%50 TIPA karışımıyla yer değişimi %25 ve %33 'lük her iki oran için de %100

TEA ve borlu bileşikler sonuçları ile %100 TIPA ve borlu bileşikler sonuçları arasında davranışlara paralel sonuçlar vermiştir.

Referans çimentosuna göre, %100 MEG kullanılarak öğütülmüş çimento numunesinin priz başlangıç süresinin ve priz sonu süresinin daha düşük olduğu Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 'de görülmektedir. Bu da MEG 'in hidratasyon reaksiyonunu hızlandırıcı etkisini ortaya koymaktadır.

Borlu bileşiklerden borik asidin MEG yerine %25 ilavesi ile toplam çimento içindeki MEG oranı azalmasına rağmen priz başlangıcında %100 MEG sonucuyla benzerdir (Şekil 4.1). Aynı numunenin priz sonu ise %100 MEG ile yapılmış numuneye göre 10 dakikalık bir gecikme ile gerçekleşmiştir (Şekil 4.2). Borik asidin kullanım oranının %33 'e artırıldığı ve MEG 'in ise %67 kullanıldığı deney numunesinin priz başlangıcı gerek %100 MEG ile gerekse %75 MEG ile yapılan deneylerden daha hızlı olmuştur (Şekil 4.1). Bu numunenin priz sonu %75 MEG numunesinin priz sonundan daha erken, %100 MEG numunesinin priz sonu değerinden ise biraz daha geçtir (Şekil 4.2).

Borlu bileşiklerden susuz boraksın MEG yerine %25 ilavesi ile toplam çimento içindeki MEG oranı azalmasına rağmen priz başlangıcında %100 MEG sonucuna göre 5 dakikalık bir gecikme görülmüştür (Şekil 4.1). Numunenin priz sonu ise %100 MEG ile yapılmış numuneye göre 10 dakikalık bir gecikme ile gerçekleşmiştir. %75 MEG ile yapılan deneylerin her iki bor bileşiğinde de benzer priz başlangıç ve sonu davranışları verdiğini söylemek mümkündür (Şekil 4.2). Susuz boraks kullanım oranının %33 'e artırıldığı ve MEG 'in ise %67 kullanıldığı deney numunesinin priz başlangıcı gerek %100 MEG ile gerekse %75 MEG ile yapılan deneylerden daha geç olmuştur (Şekil 4.1). Aynı şekilde numunenin priz sonu da gerek %100 MEG ile yapılan deney numunesine gerekse %75 MEG + %25 SB ile yapılan deney numunesine göre daha geç olmuştur (Şekil 4.2).

ÖY karışımında, hızlandırıcı etkisi bulunan MEG 'nin oranının azalması ile %100 DEG 'e göre daha yavaş bir reaksiyon seyri beklenilir ancak ÖY karışımına borik asit ilavesi ve miktarının artırılmasıyla, ÖY karışımının reaksiyonu hızlandırıcı etkisi de artmıştır. Susuz boraks ise MEG 'in düşük oranlarda dahi görülmesi beklenen hızlandırıcılık etkisini iyice azaltıp oranının artırılmasıyla referans çimento seviyelerine getirecek kadar geciktirmiştir.

Referans çimentosuna göre, %100 DEG kullanılarak öğütülmüş çimento numunesi priz başlangıç süresinin ve priz sonu süresinin daha düşük olduğu Şekil 4.1 ve

Şekil 4.2 'de görülmektedir. Bu da DEG 'in MEG gibi hidrasyon reaksiyonunu hızlandırıcı etkisini ortaya koymaktadır.

Borlu bileşiklerden borik asidin DEG yerine %25 ilavesi ile toplam çimento içindeki DEG oranı azalmasına rağmen priz başlangıcında %100 DEG sonucuna göre 10 dk. daha hızlıdır (Şekil 4.1). Aynı numunenin priz sonu ise %100 DEG ile yapılmış numuneye göre 5 dakikalık bir gecikme ile gerçekleşmiştir (Şekil 4.2). Borik asidin kullanım oranının %33 'e artırıldığı ve DEG 'in ise %67 kullanıldığı deney numunesinin priz başlangıcı gerek %100 DEG ile gerekse %75 DEG ile yapılan deneylerden daha hızlı olmuştur (Şekil 4.1). Bu numunenin priz sonu da %75 DEG numunesinin priz sonundan ve %100 DEG numunesinin priz sonu süresinden daha erkendir (Şekil 4.2).

Borlu bileşiklerden susuz boraksın DEG yerine %25 ilavesi ile toplam çimento içindeki DEG oranı azalmasına rağmen priz başlangıcında %100 DEG sonucuna göre 25 dakikalık bir hızlanma görülmüştür (Şekil 4.1). Numunenin priz sonu da %100 DEG ile yapılmış numuneye göre 15 dakikalık hızlanmayla gerçekleşmiştir (Şekil 4.2). %75 DEG ile yapılan deneylerin her iki bor bileşiğinde de benzer priz başlangıç davranışları verdiğini söylemek mümkündür, SB ile priz başlangıcı 15 dk. daha hızlı olmuştur.

Susuz boraks kullanım oranının %33 'e çıkarıldığı ve DEG 'in ise %67 kullanıldığı deney numunesinin priz başlangıcı %100 DEG ile hazırlanmış numuneye göre 10 dk. hızlı, %75 DEG+ %25 SB ile yapılan deney numunesine göre ise 15 dk. daha geç olmuştur (Şekil 4.1). Numunenin priz sonu gerek %100 DEG ile yapılan deney numunesine ve gerekse %75 DEG+%25 SB ile yapılan deney numunesine göre daha geç olmuştur (Şekil 4.2).

ÖY karışımında, hızlandırıcı etkisi bulunan DEG 'in oranının azalması ile %100 DEG 'e göre daha yavaş bir reaksiyon seyri beklenilir ancak ÖY karışımına borik asit ilavesi ve miktarının artırılmasıyla, ÖY karışımının reaksiyonu hızlandırıcı etkisi de artmıştır. Borik asit deneylerinde DEG ile yapılan her iki karışım oranında priz başlangıç hızlanmaları %100 DEG numunesine göre daha fazla olmuştur. Susuz boraks ise DEG 'in düşük oranlarda dahi görülmesi beklenen hızlandırıcılık etkisini iyice azaltıp hatta oranının artırılmasıyla referans çimento seviyelerine getirecek kadar geciktirmiştir.

4.2. Spesifik Yüzey Alanı (Blaine) Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Tüm öğütme yardımcıları çimentonun toplam yüzey alanını artırır (Assaad ve ark., 2009; Katsioti ve ark., 2009; Bravo ve ark., 2013). Değirmenlerde spesifik enerji tüketimi ton çimento başına tüketilen elektrik enerjisi (Kwh/ton) ile ifade edilir. Değirmen spesifik enerji tüketimi düşükken glikol bazlı ÖY 'nin ilavesi toplam çimento yüzey alanını daha çok artırmaktadır. Fakat değirmen spesifik enerji tüketimi yüksekken amin bazlı ÖY 'nin ilavesi daha yüksek toplam yüzey alanı elde edilmesini sağlamaktadır. Sonuçlar düşük doz ÖY ilaveleri içinde aynı şekildedir (Assaad ve ark., 2009).

Öğütme enerjisi öğütme yardımcısının performansını etkiler. Yüksek öğütme enerjilerinde (20 Kwh/ton üzeri) öğütme yardımcılarının çimento yüzey alanını artırıcı etkisi yükselir (Assaad ve Issa, 2014).

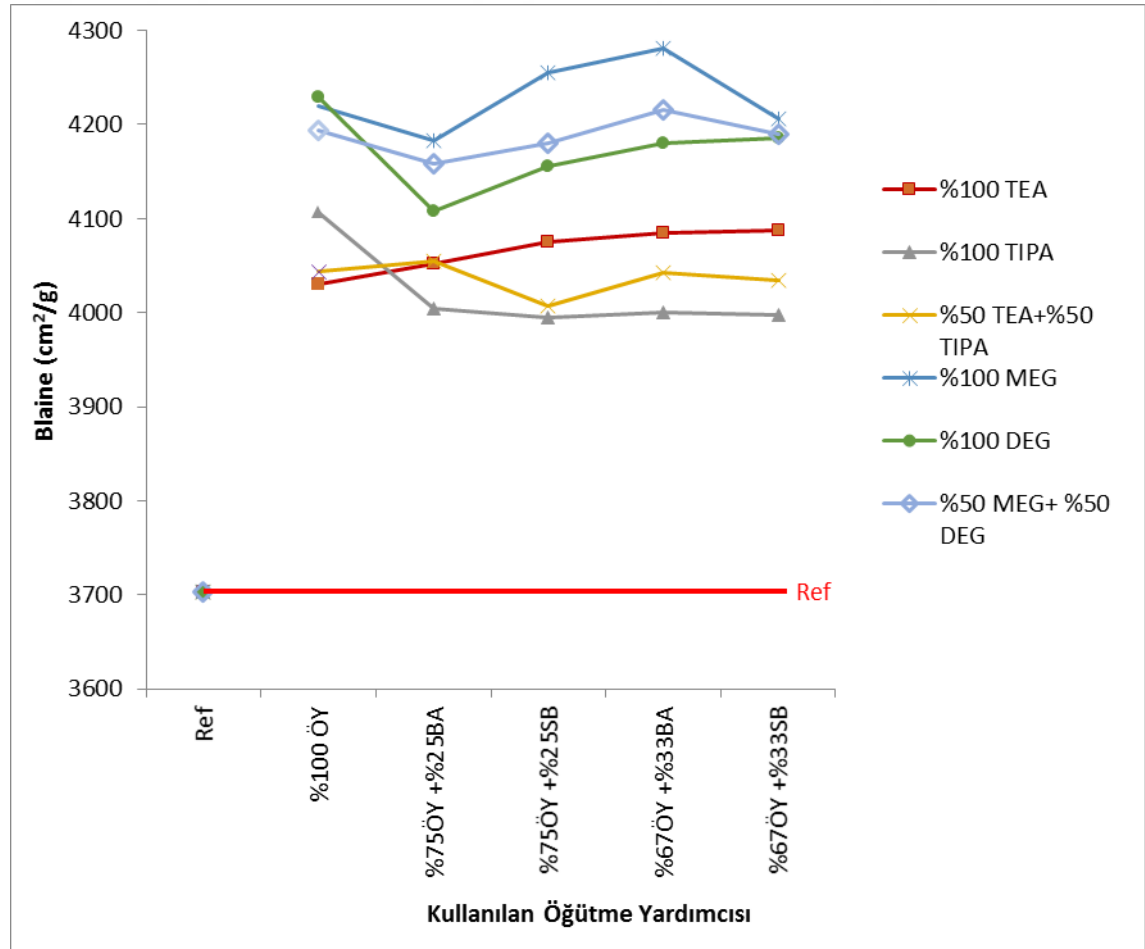
Deneylerde değirmen aynı miktar çimento besleme (3000 g) ve aynı toplam sürede (80 dk.) çalıştırılmıştır. Bu düzenlemede kullanılan enerji tüm deneyler için sabit tutulmuştur. Dolayısıyla değerlendirilecek olan her deney numunesi sonucu aynı öğütme koşulları altında elde edilmiştir.

Öğütme yardımcılarının sadece kendileri ve %50 'lik karışımları ilave edilerek yapılan tüm deneylerde (%100 ÖY) spesifik yüzey alanı değerleri referans numunesinden daha yüksek çıkmıştır (Şekil 4.3). Yine %100 ÖY deney sonuçları baz alındığında bu koşullar için spesifik yüzey alanı değeri $MEG \approx DEG > (MEG+DEG)karışımı > TIPA > (TIPA+TEA)karışımı > TEA$ şeklinde sıralanmaktadır.

Öğütme yardımcılarının %75 kullanıldığı ve %25 borik asit ilave edilen deneylerin spesifik yüzey alanları yine referans çimentosundan yüksek değerlere sahiptir (Şekil 4.3). Sonuçlar birbirlerine daha yakın seyretmekle birlikte bir tek TEA ile TIPA sıralamada yer değiştirmiş ve $MEG > (MEG+DEG)karışımı > DEG > TEA = (TIPA+TEA) karışımı > TIPA$ şeklinde çıkmıştır. MEG ve DEG için %25 borik asitle birlikte spesifik yüzey alanı değerleri %100 ÖY değerlerine göre daha düşük tespit edilmiştir. TEA ile yapılan deney sonuçları %100 ÖY ile yapılabildiğine göre spesifik yüzey alanında artış gösterirken TIPA ve %25 borik asitle yapılan deneyde spesifik yüzey alanı sonuçlarının tersine %100 ÖY 'ye göre spesifik yüzey alanında azalma olmaktadır ve düşük çıktığı belirlenmiştir.. TIPA 'nın ÖY karışımında azalması ile düşen Blaine değeri TIPA 'nın miktarının azaltılmasının toplam tanecik yüzey alanı miktarını azalttığı anlamına gelmektedir. İncelik değerlerine bakıldığında %100 TIPA

ile elde edilen çimentonun daha iri (%32 μ elek bakiyesi = %15,4), %75 TIPA ve %25 BA ile elde edilen çimento örneğinde daha ince (%32 μ elek bakiyesi = %12) olduğu gözükmemektedir. Normal beklenti ince olanın (%32 μ elek bakiyesi = %12) daha yüksek Blaine vermesidir. Ancak %100 TIPA ile daha kalın taneciklerin yanında daha ince taneciklerin de elde edildiği ve toplam yüzey alanının bu şekilde daha yüksek bir Blaine değeri ortaya koyduğu anlaşılmaktadır.

Öğütme yardımcılarının %67 kullanıldığı ve %33 de borik asit ilave edilen deneylerin spesifik yüzeyleri referans çimentosundan yüksek değerlere sahiptir (Şekil 4.3). Şekil 4.3 'den elde edilen sonuçlar, %25 borik asit kullanılan çimentolara göre bir miktar yüksektir.



Şekil 4.3 Referans çimento ile öğütme yardımcılarının (trietanolamin, triisopropanolamin, monoetilenglikol, dietilen glikol ve karışımları) kendi başlarına, borik asit veya susuz boraks ile çeşitli oranlarda karıştırılması ile elde edilen karışımların kullanıldığı çimentoların spesifik yüzey alanı (Blaine) değerlerinin karşılaştırılması grafiği.

%100 ÖY kullanılan deneylerle kıyaslayınca Blaine değerleri %33 BA ilaveli TEA, MEG ve %50 MEG+ %50 DEG olan numunelerde artmış TIPA ve DEG numunelerinde ise azalmıştır.

Öğütme yardımcılarının %75 kullanıldığı ve %25 susuz boraks ilave edilen deneylerin spesifik yüzey alanları için yine referans çimentosundan yüksek değerler bulunmuştur (Şekil 4.3). Sonuçlar %25 borik asit kullanılan çimentolara göre bir miktar yüksek %33 borik asit kullanılanlara göre ise bir miktar düşüktür. TEA ve MEG hariç tüm %25 susuz borakslı çimentolarda Blaine sonuçları %100 ÖY kullanılanlara göre daha düşüktür. Spesifik yüzey alanına etkinlik sıralaması ise $MEG > (MEG + DEG)$ karışımı $> DEG > TEA > (TIPA + TEA)$ karışımı $> TIPA$ şeklinde çıkmıştır.

Öğütme yardımcılarının %67 kullanıldığı ve %33 susuz boraks ilave edilen deneylerin spesifik yüzey alanları referans çimentosundan yüksek değerlere sahiptir (Şekil 4.3). %33 susuz boraks kullanılan çimentoların Blaine sonuçları TEA ile karışım hariç tüm çimentolarda %100 ÖY kullanılanlara göre daha düşüktür. Etki sıralaması %25 susuz boraksla üretilen çimento spesifik yüzey alanı sonuçlarıyla aynı şekildedir. %33 susuz borakslı MEG ile üretilen çimento spesifik yüzey alanı deney sonuçları %25 susuz borakslı çimentoya göre daha düşüktür.

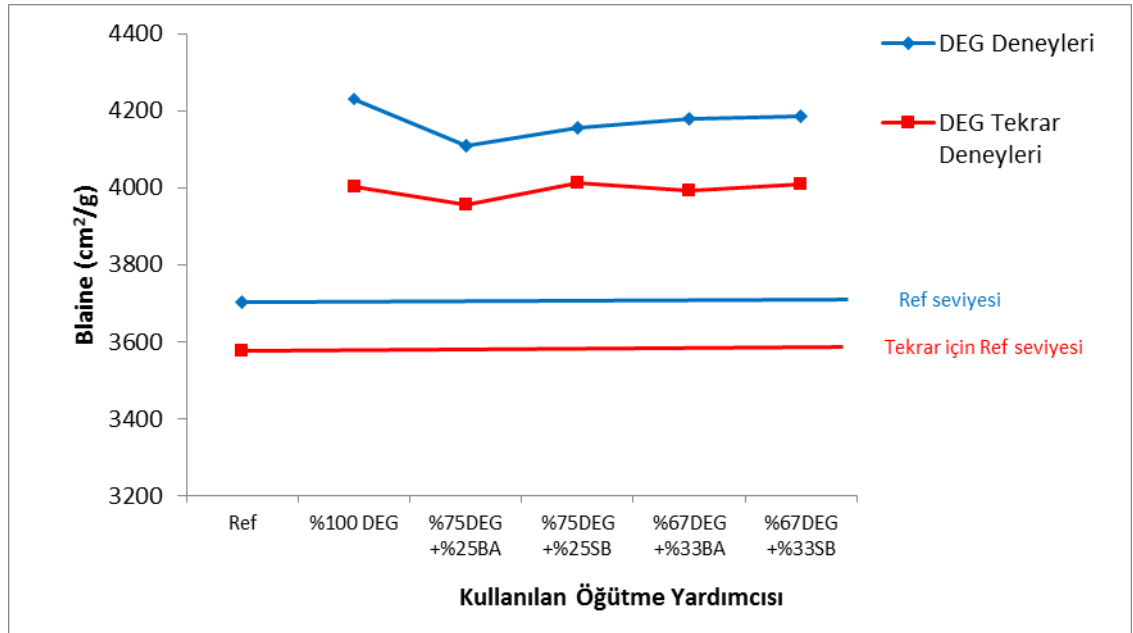
Öğütme yardımcılardan DEG sonuçlarının tekrar deneyleri değerlendirildiğinde görülen tüm DEG tekrar deneylerinin spesifik yüzey alanı (blaine) ile normal deney sonuçları paralellik göstermektedir (Şekil 4.4). Deney gruplarında (normal deney grupları, tekrar deney grupları) kullanılan klinkerler farklıdır. Dolayısıyla öğütülme seviyeleri de farklıdır. Bu sonuç iki ayrı klinker ile üretilmiş referans çimentolarında ve tüm DEG ile üretilen çimentolarında kendini göstermektedir. Klinkerlerden M serisi normal deneyler için kullanılan klinkerin C_3S seviyesi T serisi tekrar deneyleri için kullanılan klinkere göre daha yüksek aynı zamanda C_2S seviyesi daha düşüktür. Bu da T serisi tekrar deneylerinin M serisine göre daha zor öğütülen bir klinker ile gerçekleştirildiğini göstermektedir. Tekrar deneyleri spesifik yüzey alanı değerleri normal deney sonuçlarına göre 127 ile 225 cm^2/g daha düşük değerler bulunmuştur.

Öğütme yardımcılardan TIPA sonuçlarının tekrar deneyleri değerlendirildiğinde görülen tüm TIPA tekrar deneylerinin spesifik yüzey alanı (Blaine) ile normal deney sonuçları paralellik göstermektedir (Şekil 4.5). Klinker olarak DEG tekrar deneylerinde kullanılan klinker kullanılmıştır. TIPA için yapılan tekrar deneyleri

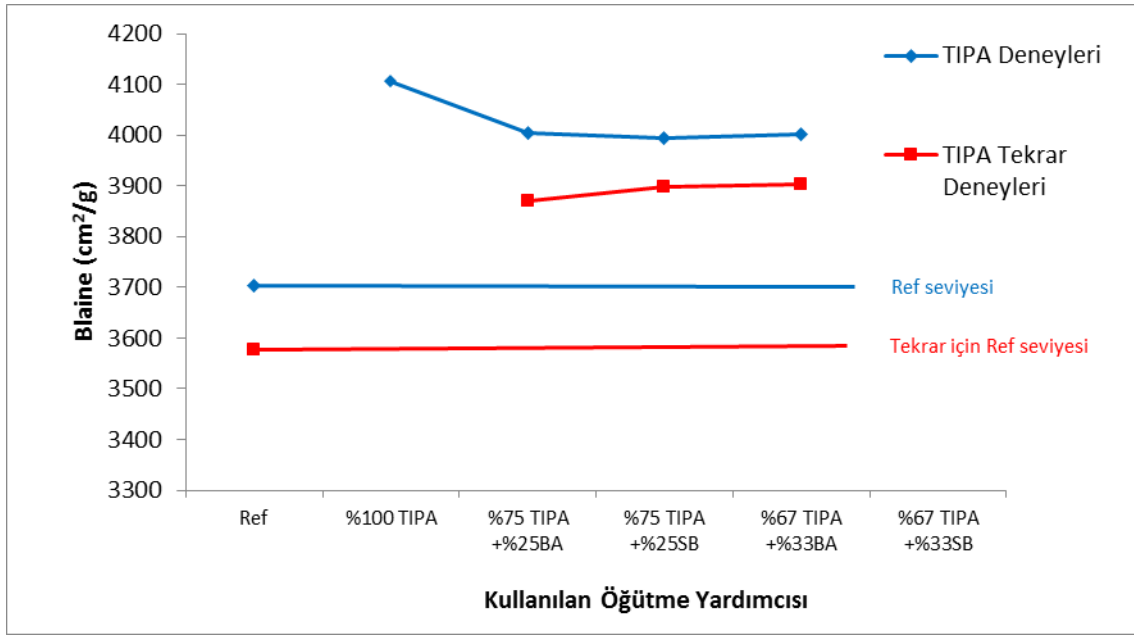
için spesifik yüzey alanı değerleri normal deney sonuçlarına göre 96 ile 133 cm²/g daha düşük değerler bulunmuştur.

4.3. Basınç Dayanım Sonuçları ve Değerlendirmesi

Öğütme yardımcıları ilavesi temelde öğütme verimini iyileştirmek için olduğu halde öğütme yardımcılarının çimento basınç dayanımını arttırdığı gözlenmiştir. TIPA, çimentoların 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarını artırır (Ramachandran, 1996; Assaad ve ark., 2009; Katsioti ve ark., 2009; Anandjiwala, 2015). TIPA tarafından sağlanan dayanım artışının etkisi klinkerdeki kalsiyum aluminoferrit (C₄AF) içeriğine bağlıdır (Anandjiwala, 2015). C₄AF 'nin hidratasyonunda Fe³⁺ iyonları açığa çıkar. Bu iyonlar yüksek pH seviyelerinde çözünmez dolayısıyla solüsyondan Fe(OH)₃ jeli oluşturarak çökeltme eğilimindedirler. Bu jel klinker taneciğini kaplar ve çimentonun hidratasyonunu geciktirir. TIPA ilavesi bu jelin uzaklaştırılmasına yardım eder ve bu sebeple de çimentonun dayanımını artırır. TIPA ile dayanım arttırımı için C₄AF içeriği %4 'den daha az olmamalıdır (Anandjiwala, 2015).



Şekil 4.4. Referans çimento ile öğütme yardımcısı dietilenglikolün kendi başına, borik asit veya susuz boraks ile çeşitli oranlarda karıştırması ile elde edilen karışımların kullanıldığı çimentoların yüzey alanı (Blaine) değerlerinin tekrar edilen deney çimentolarının spesifik yüzey alanı (Blaine) değerleri ile karşılaştırılması grafiği.



Şekil 4.5. Referans çimento ile öğütme yardımcısı triisopropanolamin kendi başına, borik asit veya susuz boraks ile çeşitli oranlarda karıştırması ile elde edilen karışımların kullanıldığı çimentoların yüzey alanı (Blaine) değerlerinin tekrar edilen deney çimentolarının spesifik yüzey alanı (Blaine) değerleri ile karşılaştırılması grafiği.

TEA'nın öğütme yardımcısı olarak kullanıldığı çimentolarda 1 günlük dayanımlardaki dayanım artışı tartışmalı bir konudur. Bazı yazarlar (Ramachandran, 1996; Assaad ve ark., 2009) TEA'nın tüm çimento basınç dayanım yaşlarında dayanımı düşürdüğünü belirtirken bazıları ise 1 günde basınç dayanımını arttırdığı ancak diğer yaşlarda dayanımını düşürdüğünü iddia etmiştir (Anandjiwala, 2015). TEA kullanımına bağlı dayanımdaki düşüşlere gerekçe olarak oluşan hidrasyon ürünlerinin, çimento taneciklerini kaplayıp hidrasyonun devamını engelleyen erken evrelerdeki hızlı hidrasyonu öngörülmektedir. Ayrıca hidrasyon ürünlerinin yüksek yoğunlukla kaplanması gözenekli bir yapıya da neden olmaktadır (Ramachandran, 1996).

Ramachandran (1996) tüm yaşlarda çimentonun basınç dayanımını arttırmak için TIPA ve TEA'nın kombinasyonunu önermiştir. Sade TIPA ilave edilen çalışmada 28 günlük basınç dayanımda referans çimentoya göre ciddi bir artış olmamıştır. Sadece TEA ilave edildiğinde ise 7 ve 28 günlük dayanımlarda düşüş olmuştur. TIPA ve TEA'nın karışımı 1 günlük dayanım için tam olarak sadece TIPA ve sadece TEA ilave edilmiş çimentoların arasında bir dayanım vermiştir. TIPA ve TEA'nın 3:1 oranındaki kombinasyonu göreceli olarak tüm dayanım yaşlarında ciddi artış sağlamıştır.

4.3.1. Karışımlarda %25 borlu bileşik (BA veya SB) kullanılan deneyler

ÖY 'nin %100 kullanıldığı deneylerde TIPA ile yapılan deneyin, amin grubu öğütme yardımcıları (TEA, TIPA ve TEA+TIPA karışımı) ile yapılan deneylere göre her üç dayanım yaşında (2, 7, 28 günlük basınç dayanım) en yüksek değerleri verdiği görülmüştür (Şekil 4.6).

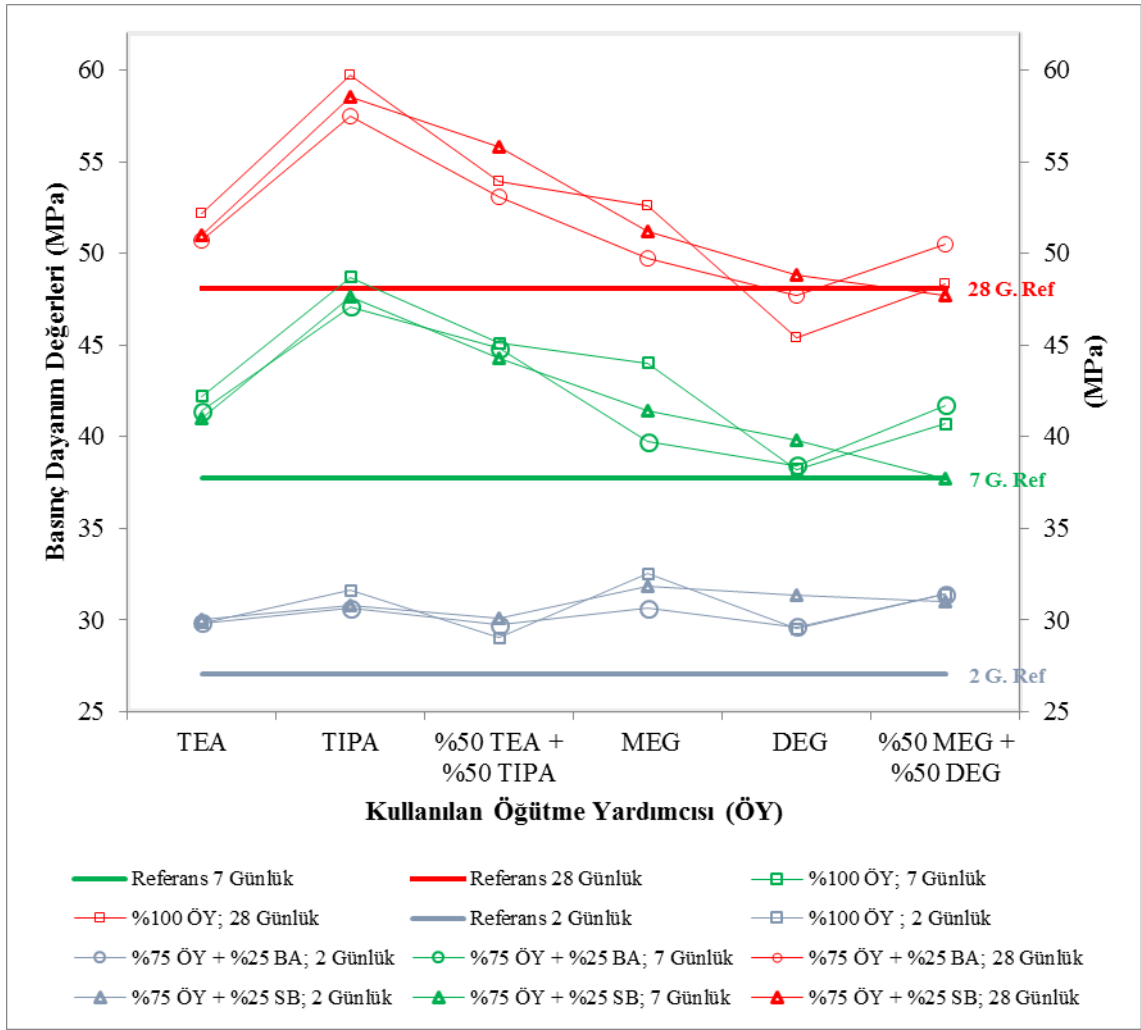
ÖY 'nin %100 kullanıldığı deneylerde TEA ile yapılan deneyin, amin grubu öğütme yardımcıları (TEA, TIPA ve TEA+TIPA karışımı) ile yapılan deneylere göre 2 günlük yaş dayanımında TEA+TIPA karışımı amin öğütme yardımcısına göre daha yüksek ancak 7 ve 28 günlük basınç dayanım yaşlarında ise en düşük değerleri verdiği görülmüştür (Şekil 4.6).

ÖY 'nin %100 kullanıldığı deneylerde TEA+TIPA karışımı ile yapılan deneyin, amin grubu öğütme yardımcıları (TEA, TIPA ve TEA+TIPA karışımı) ile yapılan deneylere göre 2 günlük dayanımında TEA amin öğütme yardımcısına göre daha düşük ancak 7 ve 28 günlük basınç dayanım yaşlarında ise TEA sonuçlarından daha yüksek değerler verdiği görülmüştür (Şekil 4.6).

ÖY 'nin %100 kullanıldığı deneylerde MEG ile yapılan deneyin, glikol grubu öğütme yardımcıları (MEG, DEG ve MEG+DEG karışımı) ile yapılan deneylere göre her üç dayanım yaşı grubunda (2, 7, 28 günlük basınç dayanım) en yüksek değerleri verdiği görülmüştür (Şekil 4.6).

ÖY 'nin %100 kullanıldığı deneylerde DEG ile yapılan deneyin, glikol grubu öğütme yardımcıları (MEG; DEG ve MEG+DEG karışımı) ile yapılan deneylere göre her üç dayanım yaşı grubunda (2, 7, 28 günlük basınç dayanım) en düşük değerleri verdiği görülmüştür (Şekil 4.6).

ÖY 'nin %100 kullanıldığı deneylerde MEG+DEG karışımı ile yapılan deneyin, glikol grubu öğütme yardımcıları (MEG; DEG ve MEG+DEG karışımı) ile yapılan deneylerde her üç dayanım yaşı grubunda (2, 7, 28 günlük basınç dayanım) MEG ile yapılan deneye göre daha düşük DEG ile yapılan deneye göre daha yüksek değerler verdiği görülmüştür (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. %75 Öğütme yardımcısına ilave edilen %25 borlu bileşiklerle yapılan deneylerin ve %100 öğütme yardımcısı kullanılan deneylerin 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanım sonuçlarının referans çimentosuna göre ve birbirlerine göre kıyaslaması grafiği.

ÖY 'nin %100 kullanıldığı deneylerde hem amin hem de glikol gruplarının içinde en yüksek 2 günlük basınç dayanım değeri MEG ile yapılan deneyde görülmüştür (Şekil 4.6).

ÖY 'nin %100 kullanıldığı deneylerde hem amin hem de glikol gruplarının içinde en yüksek 7 ve 28 günlük basınç dayanım değeri TIPA ile yapılan deneyde görülmüştür (Şekil 4.6).

ÖY 'nin %100 kullanıldığı deneylerde amin karışımı ile glikol karışımı karşılaştırıldığında glikollerin 2 günlük basınç dayanım değerleri aminlere göre daha yüksek görülmüştür (Şekil 4.6).

ÖY 'nin %100 kullanıldığı deneylerde amin karışımı ile glikol karışımı karşılaştırıldığında aminlerin 7 ve 28 günlük basınç dayanım değerleri glikollere göre daha yüksek görülmüştür (Şekil 4.6).

%75 ÖY ve %25 BA karışımlarının kullanıldığı deneylerde amin kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlar arasında en yüksek 2, 7 ve 28 günlük dayanımı TIPA ile yapılan karışımın verdiği görülmüştür (Şekil 4.6).

%75 ÖY ve %25 BA karışımlarının kullanıldığı deneylerde TEA+TIPA karışımı ile yapılan deneyin, amin grubu öğütme yardımcıları (TEA; TIPA ve TEA+TIPA karışımı) ile yapılan deneylere göre 2 günlük dayanımında TEA amin öğütme yardımcısına göre beklenenin aksine (%100 ÖY ile yapılan deney sonuçlarına paralel olarak) daha düşük ancak 7 ve 28 günlük basınç dayanım yaşlarında TEA sonuçlarından daha yüksek değerler verdiği görülmüştür (Şekil 4.6).

%75 ÖY ve %25 BA karışımlarının kullanıldığı deneylerde glikol kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlar arasında en yüksek 2, 7 ve 28 günlük dayanımı MEG+DEG karışımı ile yapılan karışımın verdiği görülmüştür (Şekil 4.6). Bu sonuç %100 ÖY ile yapılan deney sonuçlarına bakıldığında beklenen sonuç değildir. Sonucun bu şekilde çıkmasının nedeni diğer parametrelerde göz önünde bulundurulduğunda nispeten düşük olan SO₃ seviyesi gibi gözükmemektedir.

%75 ÖY ve %25 BA karışımlarının kullanıldığı deneylerde glikol kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlardan MEG ile yapılanlar %100 ÖY kullanıldığı deneylerdeki MEG ile yapılan deney sonuçlarına paralel bir sonuç gözlenilmiştir (Şekil 4.6). Ancak %75 ÖY ve %25 BA karışımlarının DEG ile yapılan deney sonuçları %100 ÖY 'nin kullanıldığı deneylerdeki DEG sonuçlarına göre dikkate değer farklılıklar ortaya çıkmıştır. 2 ve 7 günlük basınç dayanım değerleri çok az bir farkla (0,1 MPa ve 0,2 MPa) fakat 28 günlük basınç dayanım değeri ciddi bir farkla (2,3 MPa) artmıştır (Şekil 4.6).

%75 ÖY ve %25 SB karışımlarının kullanıldığı deneylerde amin kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlar arasında en yüksek 2, 7 ve 28 günlük dayanımı %100 TIPA ile yapılan karışımın verdiği en düşük 2, 7 ve 28 günlük dayanımı ise %100 TEA ile yapılan karışımın verdiği görülmüştür (Şekil 4.6).

%75 ÖY ve %25 SB karışımlarının kullanıldığı deneylerde glikol kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlar arasında en yüksek 2, 7 ve 28 günlük dayanımı MEG karışımı ile yapılan karışımın verdiği görülmüştür (Şekil 4.6). Ancak çıkan sonuçlar MEG in borlu bileşik olmadan yapılan deney sonuçlarına göre daha düşüktür. Bunun sebebi, azalan MEG miktarı olarak gözükmemektedir. Bununla beraber %25 SB ilavesi MEG performansında bir gelişme sergilememiştir.

%75 ÖY ve %25 SB karışımlarının kullanıldığı deneylerde glikol kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlar arasında DEG karışımı ile yapılan karışımın 2, 7 ve 28 günlük dayanım sonuçlarının MEG+DEG karışımı ile yapılanına göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.6). Burada SB ilavesinin DEG miktarı azalmasına rağmen DEG performansını arttırdığı söylenebilir. Benzer davranışı MEG+DEG karışımına ilavesinde 2 ve 28 günlük dayanım sonuçlarında görmekteyiz. Değerler ÖY'nin borlu bileşik olmadan kullanıldığındaki değerlere yakındır. SB, MEG ile etkileşiminde performans azaltıcı etkisi olmasına rağmen karışım içindeki %50 DEG'e etki etmiş ve daha yüksek basınç dayanım sonuçlarına neden olmuştur.

%75 ÖY ve %25 SB karışımlarının DEG ile yapılan deney sonuçları %100 ÖY'nin kullanıldığı deneylerdeki DEG sonuçlarına göre dikkate değer farklılıklar ortaya koymuştur. 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanım değeri ciddi bir farkla (0,8 MPa;1,6 MPa ve 3,4 MPa) artmıştır (Şekil 4.6).

Şekil 4.6'daki tüm öğütme yardımcısı formülleri ile elde edilmiş sonuçlar referans çimento sonuçlarına göre 2 ve 7 günlük dayanım yaşlarında daha yüksek, 28 günlük dayanım içinse %100 DEG ve %75 DEG + %25 BA karışımı hariç diğerlerinde daha yüksek görülmüştür.

4.3.2. Karışımlarda %33 borlu bileşik (BA veya SB) kullanılan deneyler

%67 ÖY ve %33 BA karışımlarının kullanıldığı deneylerde amin kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlar arasında en yüksek 2 ve 28 günlük dayanımı TIPA ile yapılan karışımın verdiği görülmüştür (Şekil 4.7). 7 günlük dayanımda TIPA ile yapılan karışım en düşük ancak TIPA+TEA karışımıyla yapılan en yüksek gelmiştir (Şekil 4.7).

%67 ÖY ve %33 BA karışımlarının kullanıldığı deneylerde TEA+TIPA karışımı ile yapılan deneyin, amin grubu öğütme yardımcıları (TEA, TIPA ve TEA+TIPA karışımı) ile yapılan deneylere göre 2 günlük dayanımında TEA amin öğütme yardımcısına göre beklenenin aksine (%100 ÖY ile yapılan deney sonuçlarına paralel olarak) daha düşük ancak 7 ve 28 günlük basınç dayanım yaşlarında beklendiği gibi TEA sonuçlarından daha yüksek değerler verdiği görülmüştür (Şekil 4.7). Bu davranış %25 BA deneylerindeki davranışla paralellik göstermektedir.

%67 ÖY ve %33 BA karışımlarının kullanıldığı deneylerde glikol kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlar arasında en yüksek 2, 7 ve 28 günlük

dayanımı MEG ile yapılan karışımın verdiği görülmüştür (Şekil 4.7). Bu sonuç %100 ÖY ile yapılan deney sonuçlarına bakıldığında beklenen bir sonuç olmakla beraber MEG+DEG karışımının kullanıldığı deneylerde elde edilen sonuçlar %33 BA karışımlarının glikol kökenli öğütme yardımcılarıyla yapılan deneyler içerisinde en düşük 2, 7 ve 28 günlük dayanım sonucunu verdiği görülmüştür (Şekil 4.7).

%67 ÖY ve %33 BA karışımlarının kullanıldığı deneylerde glikol kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlardan MEG ile yapılanlar %100 ÖY kullanıldığı deneylerdeki MEG ile yapılan deney sonuçlarına paralel bir sonuç göstermiştir (Şekil 4.7). Fakat %67 ÖY ve %33 BA ve DEG karışımları ile yapılan deney sonuçları %100 ÖY kullanılan deneylerdeki DEG sonuçlarına göre dikkate değer farklılıklar ortaya çıkarmıştır. 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanım değerleri sırasıyla (1.1 MPa; 1.1 MPa ve 3.2 MPa) artmıştır (Şekil 4.7). Bu artırma etkisi MEG+DEG karışımıyla yapılmış deneylerin sonuçlarında da kendini göstermiştir (Şekil 4.7).

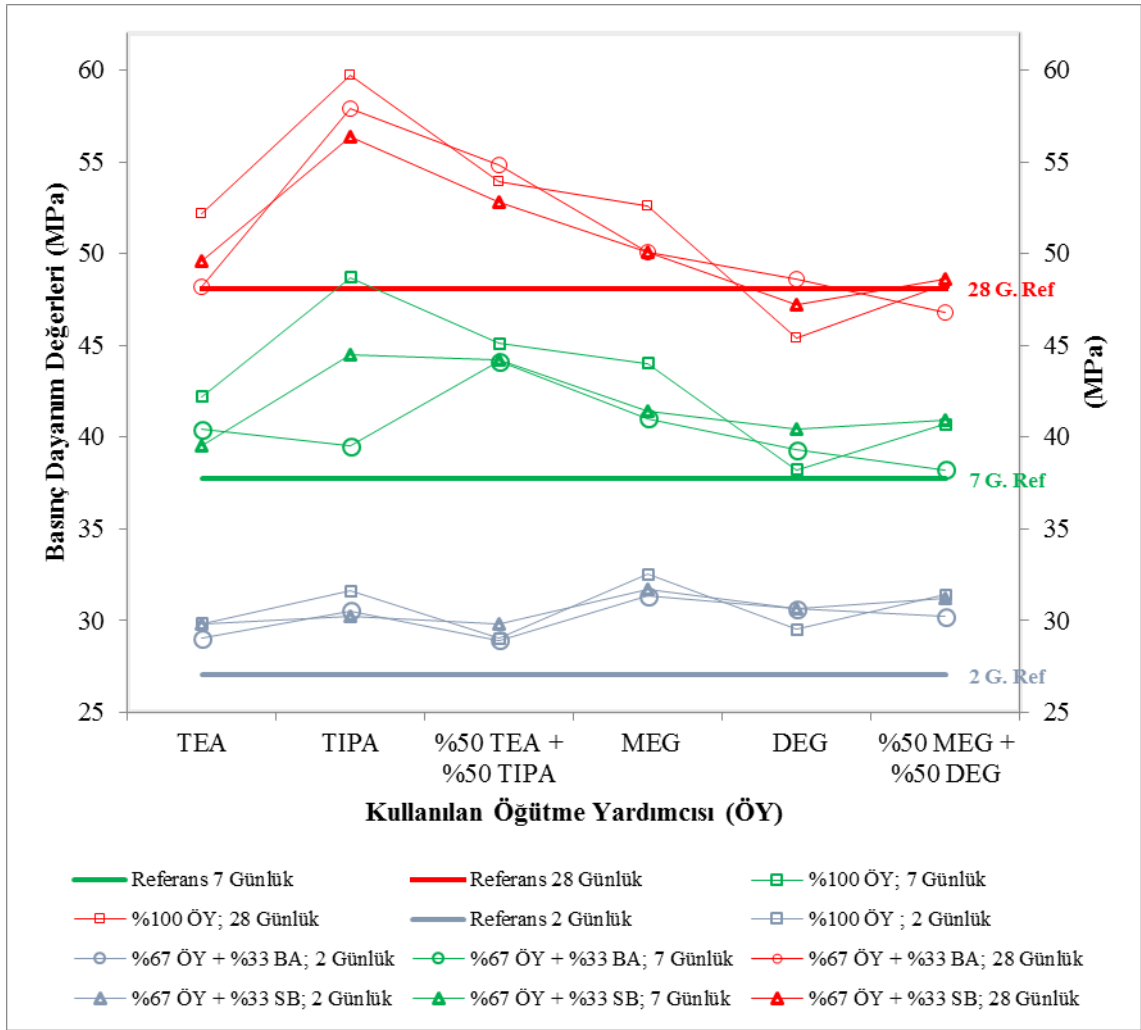
%67 ÖY ve %33 SB karışımlarının kullanıldığı deneylerde amin kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlar arasında en yüksek 2, 7 ve 28 günlük dayanımı TIPA ile yapılan karışımın verdiği görülmüştür (Şekil 4.7).

%67 ÖY ve %33 SB karışımlarının kullanıldığı deneylerde amin kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlar arasında en düşük 2, 7 ve 28 günlük dayanımı TEA ile yapılan karışımın verdiği görülmüştür (Şekil 4.7).

%67 ÖY ve %33 SB karışımlarının kullanıldığı deneylerde glikol kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlar arasında en yüksek 2, 7 ve 28 günlük dayanımı MEG karışımı ile yapılan karışımın verdiği görülmüştür (Şekil 4.7).

%67 ÖY ve %33 SB karışımlarının kullanıldığı deneylerde glikol kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlar arasında DEG ile yapılan karışımın 2, 7 ve 28 günlük dayanım sonuçlarının en düşük dayanımlar olduğu görülmüştür (Şekil 4.7).

%67 ÖY ve %33 SB karışımlarının kullanıldığı deneylerde glikol kökenli öğütme yardımcıları ile yapılan karışımlardan MEG ile yapılanlar, %100 ÖY kullanıldığı deneylerdeki MEG ile yapılan deney sonuçlarına paralel bir sonuç ortaya göstermiştir (Şekil 4.7). Fakat %67 ÖY ve %33 SB karışımlarının DEG ile yapılan deney sonuçları, %100 ÖY kullanıldığı deneylerdeki DEG sonuçlarına göre dikkate değer farklılıklar ortaya koymuştur. 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanım değerleri sırasıyla 1.1 MPa; 2.2 MPa ve 1.8 MPa artmıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. %67 Öğütme yardımcısına ilave edilen %33 borlu bileşiklerle yapılan deneylerin ve %100 öğütme yardımcısı kullanılan deneylerin 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanım sonuçlarının referans çimentosuna göre ve birbirlerine göre kıyaslaması grafiği.

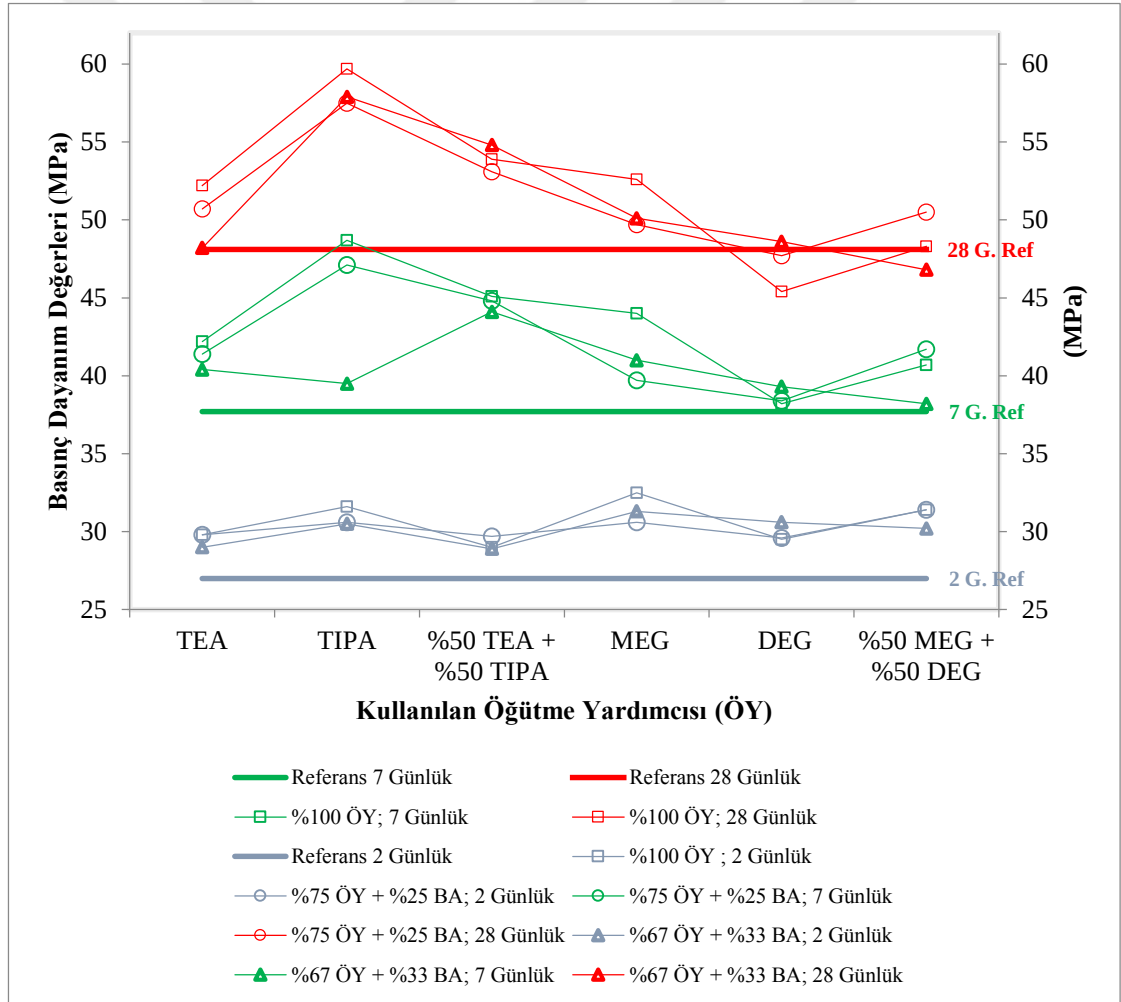
Şekil 4.7 'deki tüm öğütme yardımcısı formülleri ile elde edilmiş sonuçlar referans çimento sonuçlarına göre 2 ve 7 günlük dayanım gruplarında daha yüksek, 28 günlük dayanım grubunda ise %100 DEG ve %67 DEG + %33 SB karışımı hariç tümünde daha yüksek görülmüştür.

4.3.3. Karışımlarda borlu bileşik olarak %25 ve %33 BA kullanılan deneyler

Borik asit karışumlu deneyler karşılaştırıldığında amin grubu öğütme yardımcılarının kullanıldığı deneylerde %25 oranındaki BA ve %75 ÖY karışımlarının %100 ÖY 'na göre tüm tiplerde 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarında daha az dayanım verdiği görülmüştür. Fakat aynı karışımların 2 günlük dayanım sonuçları davranış

farklılığı göstermiştir. %100 TEA ile %75 TEA ve %25 BA karışımı 2 günlük dayanımları aynı iken %100 TIPA 'nın 2 günlük basınç dayanımı %75 TIPA ve %25 BA karışımından yüksek değer bulunmuştur. TIPA+TEA karışımının 2 günlük basınç dayanımı ise aynı karışımdan %75 alınıp %25 BA ile beraber kullanıldığında elde edilen 2 günlük dayanım sonuçlarından daha düşük olmuştur (Şekil 4.8).

BA karışimli deneyler karşılaştırıldığında amin grubu öğütme yardımcılarının kullanıldığı deneylerde %33 BA ve %67 ÖY karışımlarının %100 ÖY göre TEA ve TIPA için 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarında daha az dayanım verdiği görülmüştür. Ancak TEA+TIPA karışımının kullanıldığı %67 ÖY ve %33 BA katkılı karışım deneylerinin sonuçlarında 2 günlük basınç dayanım %100 ÖY kullanılan ile aynı gelirken, 7 günlük basınç dayanım daha düşüktür. Aynı karışımın 28 günlük



Şekil 4.8. Öğütme yardımcılara %25 ve %33 oranında ilave edilen borik asitle yapılan deneylerin ve %100 öğütme yardımcısı kullanılan deneylerin 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanım sonuçlarının referans çimentosuna göre ve birbirlerine göre kıyaslaması grafiği.

dayanım sonucu ise %100 ÖY kullanılabana göre daha yüksektir (Şekil 4.8).

BA karışımı deneyler karşılaştırıldığında glikol kökenli öğütme yardımcıların kullanıldığı deneylerde hem %25 BA ve %75 ÖY karışımları hem de %33 BA ve %67 ÖY karışımlarının %100 ÖY 'ye göre MEG için 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarında daha az dayanım verdiği görülmüştür. MEG+DEG karışımının kullanıldığı %75 ÖY ve %25 BA katkı karışım deneylerinin sonuçlarında 2 günlük basınç dayanım %100 ÖY kullanılan ile aynı gelirken, 7 ve 28 günlük basınç dayanım %100 ÖY kullanılabandan daha yüksek olduğu gözlenmiştir. MEG+DEG karışımının kullanıldığı %67 ÖY ve %33 BA katkı karışım deneylerinin sonuçlarında ise tüm yaşlarda yani 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarda %100 ÖY kullanılabana göre daha düşük sonuçlar gözlenmiştir (Şekil 4.8).

BA karışımı deneyler karşılaştırıldığında glikol kökenli öğütme yardımcıların kullanıldığı deneylerde %25 BA ve %75 ÖY karışımlarının %100 ÖY göre DEG için 2 ve 7 günlük basınç dayanımlarda çok az bir farkla (0,1 ve 0,2 MPa) daha fazla olduğu, 28 günlük basınç dayanımlarında ise daha belirgin bir artışın (2,3 MPa) olduğu görülmüştür. Benzer bir durum %33 oranında BA kullanılmış karışım deney sonuçlarında da ortaya çıkmıştır. %33 BA ve %67 ÖY karışımlarının %100 DEG öğütme yardımcılıya göre 2 ve 7 günlük basınç dayanımlarda daha belirgin bir artışın olduğu 28 günlük dayanım sonuçlarında ise ciddi bir artışın (3,2 MPa) olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.8).

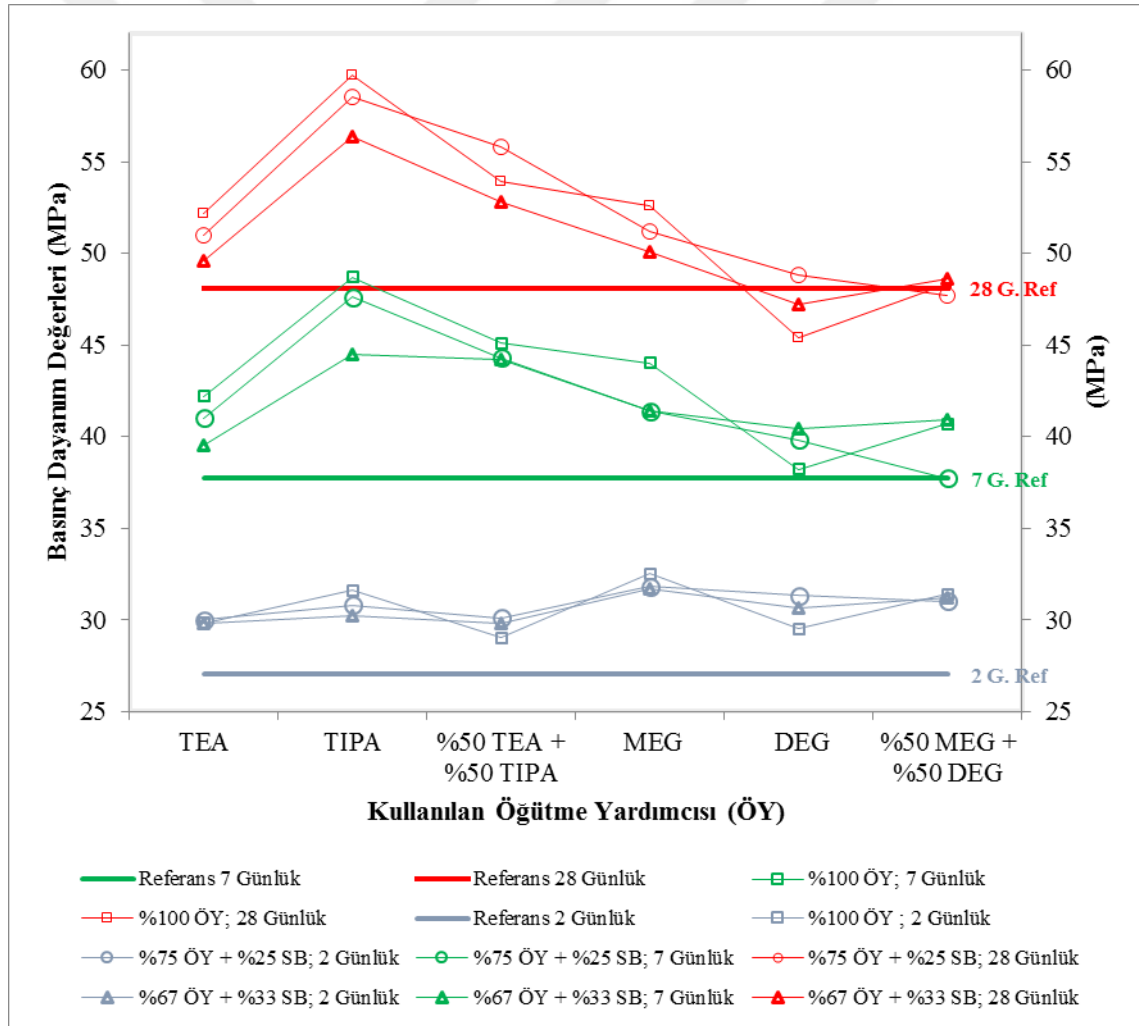
Glikol kökenli deneylerde MEG ve DEG kullanılan deneyler için %33 BA karışımların %25 BA karışımlara göre her üç dayanım yaşında da daha iyi performans verdiği görülmüştür. Fakat aynı deneyler MEG+DEG karışımıyla yapıldığında bunun tam tersi bir durum ortaya çıkmıştır (Şekil 4.8).

Şekil 4.8 'te ortaya çıkan bir başka sonuç ise %100 DEG kullanılan deneydeki 28 günlük basınç dayanım sonucunun referans çimentosuna göre daha düşük olmasına rağmen %33 BA ile %67 DEG kullanılan deneyde elde edilen 28 günlük basınç dayanım sonucunun referans çimentosunun değerinden daha yüksek olmasıdır.

Hem amin hem de glikol kökenli öğütme yardımcıları çimentoya katıldığında BA karışımlarda en iyi 2 günlük basınç dayanım performansını %67 MEG ve % 33 BA karışımı, en iyi 7 günlük basınç dayanım performansını %75 TIPA ve % 25 BA karışımı, en iyi 28 günlük basınç dayanım performansını ise %67 TIPA ve % 33 BA karışımı sağlamıştır.

4.3.4. Karışımlarda borlu bileşik olarak %25 ve %33 SB kullanılan deneyler

SB karışımı deneyler karşılaştırıldığında amin grubu öğütme yardımcılarının kullanıldığı deneylerde %25 SB ve %75 ÖY karışımlarının %100 ÖY göre TEA ve TIPA için 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarında daha az dayanım verdiği görülmüştür. %25 SB ve %75 ÖY karışımlarının TEA ile yapılanı %100 ÖY ile yapılan ile 2 günlük basınç dayanımında aynıdır, TIPA ile yapılanı ise %100 ÖY ile yapılanı göre 2 günlük basınç dayanımında daha az dayanım verdiği görülmüştür. Ancak TEA+TIPA karışımının kullanıldığı %75 ÖY ve %25 SB katkılı karışım deneylerinin sonuçlarında 2 ve 28 günlük basınç dayanım %100 ÖY kullanılandan daha yüksektir. Aynı karışımın 7 günlük dayanım sonucu ise %100 ÖY kullanılandan daha düşüktür (Şekil 4.9).



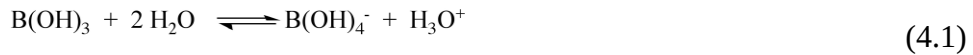
Şekil 4.9. Öğütme yardımcılarının %25 ve %33 oranında ilave edilen susuz boraksla yapılan deneylerin ve %100 öğütme yardımcısı kullanılan deneylerin 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanım sonuçlarının referans çimentosuna göre ve birbirlerine göre kıyaslaması.

Susuz boraks karışımli deneyler yeniden karşılaştırıldığında amin grubu öğütme yardımcılarının kullanıldığı deneylerde %33 SB ve %67 ÖY karışımlarının %100 ÖY 'ye göre tüm tiplerde 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarında daha az dayanım verdiği görülmüştür. Ancak aynı karışımların 2 günlük dayanım sonuçları davranışları farklılıklar göstermiştir. %100 TEA ile %67 TEA ve %33 SB karışımı 2 günlük dayanımları aynı iken %100 TIPA 'nın 2 günlük basınç dayanımı %67 TIPA ve %33 SB karışımından yüksek gelmiştir. TIPA+TEA karışımının %100 kullanıldığı deneyin 2 günlük basınç dayanımı ise aynı karışımından %67 kullanılıp ilaveten %33 SB katılandan elde edilen 2 günlük dayanım sonuçlarından daha düşüktür (Şekil 4.9).

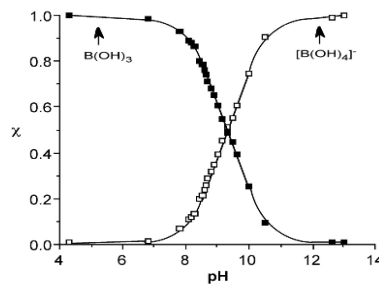
SB karışımli deneyler karşılaştırıldığında glikol kökenli öğütme yardımcılarının kullanıldığı deneylerde hem %25 SB ve %75 ÖY karışımları hem de %33 oranındaki SB ve %67 ÖY karışımlarının %100 ÖY 'ye göre MEG için 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarında daha az dayanım verdiği görülmüştür. MEG+DEG karışımının kullanıldığı %75 ÖY ve %25 SB katkılı karışım deneylerinin sonuçlarında 2,7 ve 28 günlük basınç dayanımları %100 ÖY kullanılan deney sonuçlarına göre çok az düşüş görülmüştür. MEG+DEG karışımının kullanıldığı %67 ÖY ve %33 SB katkılı karışım deneylerinin sonuçlarında ise %100 ÖY kullanılabilecek etkiye göre 2 günlük basınç dayanımlarda daha düşük, 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarda daha yüksek sonuçlar gözlenmiştir (Şekil 4.9). Bu artışın sebebini anlamak için borlu bileşiklerle glikoller arasında var

olabilecek etkileşime bakmak gerekir:

Borik asit suda çözündüğünde bir Lewis asit gibi davranır (Formül 4.1) (Bishop ve ark., 2004).



Borik asit ile diol arasında oluşan kovalent ürüne borat ester denir. Bu etkileşimler bazik pH seviyelerinde tetrahedral borat esterin oluştuğu yönde ilerler (Şekil 4.10).

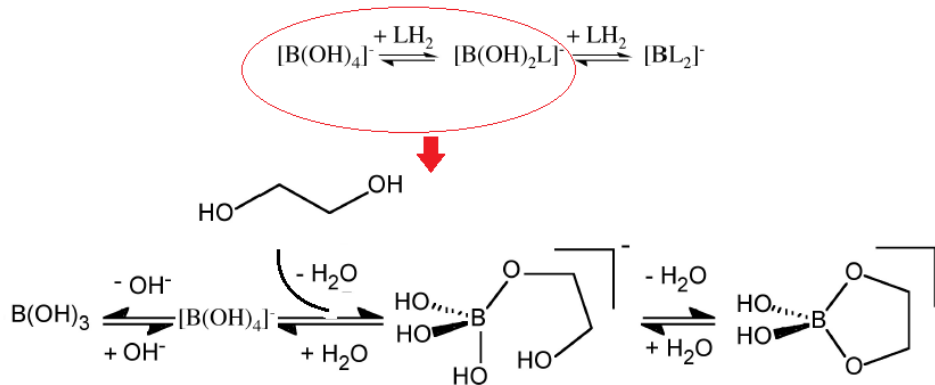


Şekil 4.10. pH seviyesine göre Borik asidin asit (siyah kutular) ve anyon (beyaz kutular) mol oranları değişimi, M. Bishop, N. Shahid, J. Yang ve A.R. Barron, Dalton Trans (2004) , 2621' den adapte edilmiştir.

Borlu asitler ile iki değerlikli ligantlar arasında sulu çözeltide meydana gelen yer değiştirme kompleks olabilmekte ve pH seviyelerine göre değişiklik gösterebilmektedir (Pappin ve ark., 2012). Borik asit pH seviyesine bağlı olarak ya nötr ya da anyonik esterler oluşturabilir. Borik asidin dioller ile bağ oluşturması bazik pH seviyelerinde olur, asidik pH seviyelerinde hidroksikarbolik asit ile esterleşme meydana gelir. Borik asit dioller veya iki değerlikli ligantlar ile anyonik tetrahedral diester oluşturabilir. Boratlar apolar çözücülerde nötr esterler oluşturur, suda ise anyonik borat ester oluşturur. Borat esterler pH=7,5 seviyelerinde neredeyse oluşmazlar, kuvvetli asidik ortamlarda ise parçalanırlar (Pappin ve ark., 2012). Taze çimento harcının pH seviyesi en az 12,5 olmaktadır (Taylor, 1997).

Çimento hidratasyon reaksiyonları çimento karışımına su ilavesiyle başlamaktadır. Su ilavesinin ardından su tanecik boşluklarına kadar ilerler. pH seviyesi yüksek olan bu çimento su karışımı ortamda mevcut olan ve deneylerde kullanılan dioller (MEG ve DEG) ile borlu bileşikler arasında borat ester oluşumunun gerçekleştiği (Şekil 4.11) ve bu esterlerin hidratasyon reaksiyonuna etki ettiği anlaşılmaktadır.

Boraks önemli bir bor bileşiği ve borik asit tuzudur. Toz boraks beyaz renklidir ve suda kolayca çözünen yumuşak renksiz kristallerden oluşur. Boraks suda çözünüp borik asit oluşturur. Alkali ortamda borik asit tetrahidroksiborat anyonu verir.



Şekil 4.11. Borik asidin glikollerle alkali ortamda esterleşme reaksiyonu.

DEG ile borlu bileşikler arasındaki etkileşim sonucunda basınç dayanımlarındaki göreceli artış Li ve ark. (2018) çalışmalarındaki sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Çalışmada muhtemel borat esterlerin oluşumu sonrasında 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanım sonuçlarında artmaktadır. Yapılan çalışmalarda DEG %0,1

oranında kullanılmış ve referans çimentosuna göre daha düşük 28 günlük basınç dayanım sonucuna neden olmuştur (Assaad ve ark., 2009; Assaad ve Issa, 2015). Benzer sonuçlar %100 DEG için bu yapılan deney sonuçlarında da elde edilmiştir. Borlu bileşiklerin kullanımı DEG 'in öğütme yardımcısı olarak performansını artırmıştır. Bunun muhtemel sebebi ise oluşan borat esterlerin Li ve ark. (2018) çalışmalarında gösterdiği gibi hidrasyon ürünlerinin oluşumunu tetikleyerek hidrasyon derecesini ve gözenek yapısının optimizasyonunu artırması olabilir. Bu mekanik özelliklerden basınç dayanım için erken dayanım yaşlarında (2 ve 7 günlük) ve 28 günlükte önemli bir artış anlamına gelmektedir.

SB karışımli deneyler karşılaştırıldığında glikol kökenli öğütme yardımcılarının kullanıldığı deneylerde %25 SB ve %75 ÖY karışımlarının %100 ÖY 'na göre DEG için 2,7 ve 28 günlük basınç dayanımlarında ise daha belirgin bir artışın olduğu görülmüştür. Benzer bir durum %33 oranında SB kullanılmış karışım deney sonuçlarında da ortaya çıkmıştır. %33 SB ve %67 ÖY karışımlarının %100 DEG kullanılabileceği göre 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarda ciddi bir artışın olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.9).

Glikol kökenli deneylerde MEG ve DEG kullanılan deneyler için %25 SB karışımların %33 SB karışımlarına göre 2 ve 28 günlük basınç dayanım yaşında daha iyi performans verdiği bununla beraber 7 günlük basınç dayanımlarda daha düşük performans sergilediği görülmüştür. Ancak aynı deneyler MEG+DEG karışımıyla yapıldığında %67 SB karışımların her üç dayanım yaşında %25 SB karışımlarına göre daha iyi performans ortaya koymuştur (Şekil 4.9).

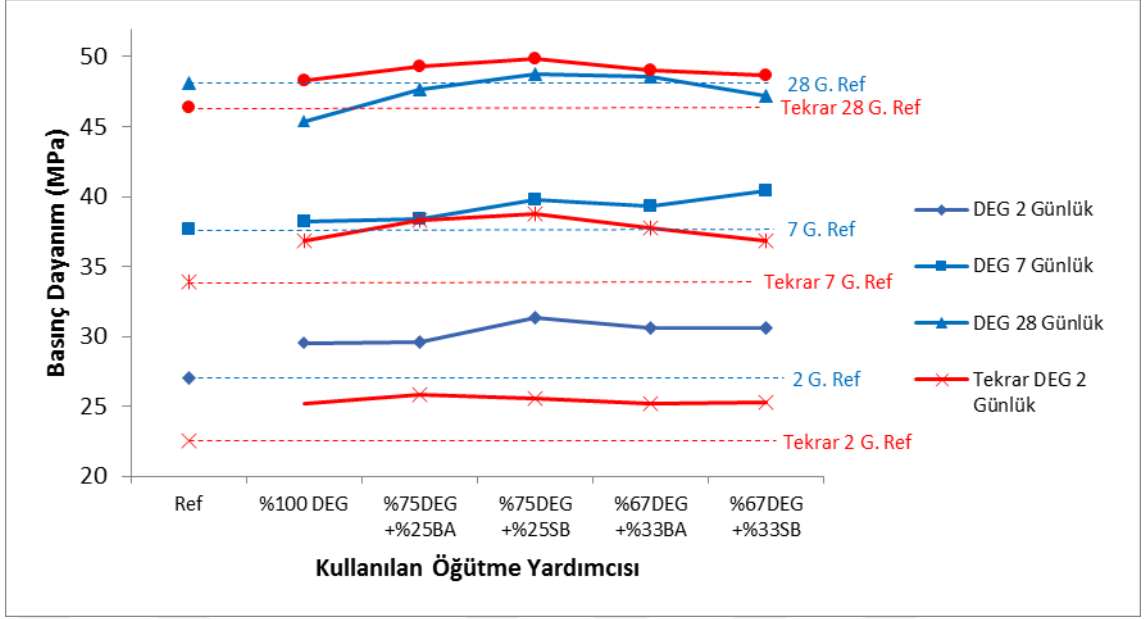
Şekil 4.9 'da ortaya çıkan bir başka sonuç ise %100 DEG kullanılan deneydeki 28 günlük basınç dayanım sonucunun referans çimentosuna göre daha düşük olmasına rağmen %25 SB ile %75 DEG kullanılan deneyde elde edilen 28 günlük basınç dayanım sonucunun referans çimentosunun değerinden daha yüksek olmasıdır.

Hem amin hem de glikol kökenli öğütme yardımcılarını hesaba katıldığında SB karışımlarda en iyi 2 günlük basınç dayanım performansını %75 MEG ve %25 SB karışımı, en iyi 7 günlük basınç dayanım performansını %75 TIPA ve %25 SB karışımı, en iyi 28 günlük basınç dayanım performansını ise %75 TIPA ve %25 SB karışımı sağlamıştır.

4.3.5. ÖY olarak DEG ve TIPA kullanılan deneylerin tekrar deneyleri

DEG ile yapılan deney sonuçları borlu bileşiklerin DEG 'in öğütme yardımcısı olarak etkinliğini artırmak yönünde sonuçlar verdiğinden sonuçların tekrar edilebilirliğini görmek için bu deneylerin tekrarı yapıldı. Tekrar deneylerinde kullanılan klinker normal deney klinkerlerine yakın bir klinker olarak seçilmeye çalışılsa da içerik ve özellikler olarak farklıdır (Çizelge 1.6 Klinker M (Bogue); C_3S :%56,12, C_2S :%18,19, C_3A :%6,20, C_4AF :%12,08; Çizelge 2.2 Klinker T (Bogue); C_3S :%54,04, C_2S :%21,31, C_3A :%5,70, C_4AF :%12,60). Referans çimento numuneleri basınç dayanım sonuçlarından normal deney klinkeriyle tekrar deneyleri klinkerinin aynı olmadığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.12). Tekrar deneylerinde kullanılan klinker daha zor öğütülen bir klinker olduğu için (bu düşük C_3S ve yüksek C_2S 'den anlaşılabilir) tekrar deneyi referans çimentosunun erken dayanımları (2 ve 7 günlük dayanımlar) normal deney referans çimentosunun erken dayanım sonuçlarından çok düşük çıkmıştır. Normal deneylerin referans çimentosu $3704 \text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine değeri verirken aynı sürede tekrar deneyleri referans çimentosu $3577 \text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine değeri vermiştir. Bu değerlerde hem zor öğütülmeyi doğrular nitelikte hem de 2 ve 7 günlük erken dayanımların daha düşük değerlerde olmasını açıklamaktadır. Bir başka etkende daha az C_3A miktarıdır (klinkerlerde %0,5 daha az). 28 günlük basınç dayanım sonucu tekrar deneyi referans numunesinde normal deney referans numunesi sonucunda yaklaşıp da yine de düşük değerlere sahiptir.

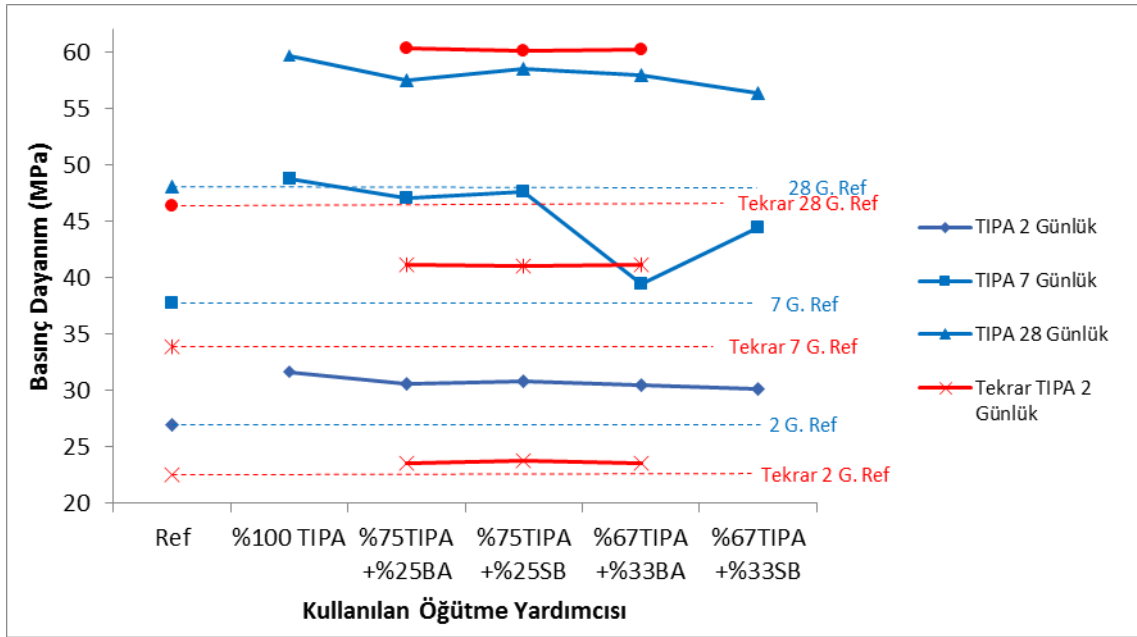
Tüm DEG tekrar deneyleri çimentolarının 2 günlük basınç dayanım sonuçları aynı referans çimentosunda olduğu gibi normal DEG deney 2 günlük basınç dayanımlarından daha düşük bulunmuştur. Bunun sebebi tekrar deneyleri klinkerinin zor öğünmesi ve C_3A değerinin daha düşük değerlere sahiptir. Tekrar deneyleri Blaine değerlerine bakıldığında daha düşük blaine değerleri bunu göstermektedir. DEG ile yapılan tekrar deneyleri 7 günlük dayanımlarda normal deney sonuçlarına göre daha belirgin bir yükseliş göstermiştir. 28 günlük dayanımlarda referans çimentoları kıyaslamasında tekrar deneyi sonucu normal deney sonucundan düşük çıkmasına karşın tüm DEG tekrar deney sonuçları normal DEG deney sonuçlarına göre daha yüksek değerlere sahiptir.



Şekil 4.12. DEG 'in öğütme yardımcısı olarak kullanıldığı deneylerin tekrar deneyleriyle kıyaslaması grafiği.

Bunun sebebi ise tekrar deneyi klinkerinin toplam C_3S+C_2S miktarının %1,04 fazla olması ve C_3A miktarının %0,5 kadar daha düşük olması kaynaklı daha çok CSH hidratasyon ürününün oluşması ve ortama salınan CH miktarındaki artış sebebiyle daha yüksek pH ortamı ile etkin borlu bileşikler ve DEG etkileşimidir. Ayrıca tekrar deneylerinde de tıpkı normal deneylerde olduğu gibi borlu bileşikler %25 oranında ilave edildiğinde daha iyi bir 28 günlük basınç dayanım performansı göstermiştir. %33 borlu bileşik ilavesi ile %25 oranlılardan daha düşük 28 günlük basınç dayanım sonucu elde edilmesine rağmen %100 DEG sonuçlarıyla kıyaslandığında halen daha yüksek bir dayanım alınmıştır.

Tekrar deney sonuçlarında %100 DEG kullanılarak yapılan deney basınç dayanım sonuçlarının normal deney sonuçlarına göre davranış farklılığı gösterdiğini söylemek mümkündür. 2 ve 7 günlük basınç dayanım sonuçları için normal deneylere benzer şekilde referans çimentosuna göre artış sağlanmıştır. Ancak 28 günlük basınç dayanım sonucu normal deneylerde referans çimentosundan daha düşük çıkmışken tekrar deneylerinde daha yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi ise tekrar deneyi klinkerinin toplam C_3S+C_2S miktarının %1,04 daha fazla olması ve bu sayede ortama salınan CH miktarındaki artış nedeniyle daha yüksek pH ortamında etkinleşen borlu bileşikler ile DEG arasındaki etkileşimdir. Borik asit ve susuz boraks katkılı tekrar deneylerinin 28 günlük sonuçları %100 DEG sonucundan daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 4.13. TIPA 'nın öğütme yardımcısı olarak kullanıldığı deneylerin tekrar deneyleriyle kıyaslaması grafiği.

TIPA ile yapılan tekrar deney sonuçları referans numunesi için DEG tekrar sonuçlarına benzer neticeler vermiştir (Şekil 4.13). 2 ve 7 günlük basınç dayanımlarında çok daha düşük 28 günlük basınç dayanımında normal deney referans numunesi sonucuna daha yakın ancak yine de düşük çıkmıştır. Borlu bileşiklerin ilavesi deneylerinden bazıları TIPA performansı ile birlikte tekrar edilmiştir. Bu sonuçlar, öğütme yardımcısına %25 veya %33 BA yada %25 SB ilave edilmiş deneyler birbirlerinden 2 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarda benzer davranış gösterip önemli bir fark ortaya koymamıştır. Genel olarak borlu bileşiklerle yapılan tekrar deneyleri de tıpkı DEG tekrar deneyleri gibi erken dayanım yaşlarında (2 ve 7 günlük) normal deney sonuçlarına göre %33 BA ilaveli tekrar deneyi hariç (genel sonuçlara bakıldığında normal deneylerin %67 TIPA+ %33 BA öğütme yardımcısı katkılı olan 7 günlük basınç dayanım sonucunda bir sorun olduğu ortaya çıkmaktadır) çok daha düşük, 28 günlük basınç dayanım sonuçlarında ise hepsinde daha yüksek çıkmıştır. Tekrar deneyi klinkerinin C₄AF seviyesinin normal deney C₄AF seviyesine göre %0,52 daha yüksek olduğu görülmektedir.

4.3.6. Maliyet analizi

Çalışmanın sonunda ilerde yapılabilecek yeni çalışmalara fikir vermesi açısından bir fayda maliyet analizi yapılmıştır. Bu analiz Çizelge 4.1 'de detaylarıyla birlikte

gösterilmiştir. Bu analizde öğütme yardımcısının maliyeti öğütme yardımcılarının referans çimentosuna göre sağladığı basınç dayanım artışı ile orantılanarak birim MPa artış başına maliyet (\$) çıkarılmıştır. Bu analizde TIPA'nın belli oranda bor bileşikleri ile yer değiştirmesinin maliyet avantajı sağlayacağı sonucu gözükmemektedir.

Çizelge 4.1. Öğütme yardımcılarının %100 kullanımı ile bor bileşikleri ile birlikte kullanımı sonucunda fayda maliyet analizi tablosu (Tablodaki fiyatlar Made-in-China.com internet e-ticaret sitesinden alınmıştır (Focus Technology Co., 1998))

	Fiyat (\$/kg)		28 G Artış MPa	Maliyet (kg fiyat, \$/Mpa Artış)
TEA	1,4	%100 TIPA	11,6	0,15
TIPA	1,7	%TEA	4,1	0,34
MEG	1,1	%75 DEG +%25 SB	0,7	0,79
DEG	0,6	%67 DEG+%33 BA	0,5	1,00
Boric Acid	0,3			
Susuz Borax	0,4	%75 TIPA+ %25 SB	10,4	0,13
		%67 TIPA+ %33 BA	9,8	0,13
		%75 TEA+ %25 SB	2,9	0,40
		67%TEA+ %33 SB	1,5	0,71

Fiyat Bilgileri

Made-in-China.com
Connecting Buyers with Chinese Suppliers

Bor bileşiklerinin DEG ile birlikte 28 günlük basınç dayanıma olan katkısı ile %100 TIPA'nın katkısı düşünüldüğünde 0,7 MPa'lık bir artışa karşı 11,6 MPa'lık bir artış yani yaklaşık 1:16,5 oranında artış görülmektedir. Fakat bu oran fayda MPa birim maliyetinde 0,15 \$/MPa'a karşı 0,79 \$/MPa yani yaklaşık 1:5,2 ki bu TIPA'nın sağladığı basınç dayanım artışının üçte biri kadar bir fayda maliyet artışı demek anlamına gelmektedir. Yapılabilecek birkaç MPa'lık iyileştirme ve birim maliyetlerdeki düşüş DEG ve borlu bileşik karışımı bir öğütme yardımcısını da diğer ticari öğütme yardımcılar ile yarışabilir bir duruma getirebilecektir.

Deney sonuçlarının referans çimento sonuçlarına göre toplu olarak değerlendirildiği Çizelge 4.2'de değerlerde bir artış veya azalma olup olmadığı görülebilmektedir.

Çizelge 4.2. Deney sonuçlarının referans numunesine göre blaine, priz başı ve priz sonu, 2 günlük basınç dayanım, 7 günlük basınç dayanım ve 28 günlük basınç dayanım sonuçlarıyla genel olarak kıyaslama tablosu (Artış için , azalma için  ve yakın değerler için  ifadeleri kullanılmıştır)

ÖY Karışımı	Blaine (cm ² /g)	Priz Başı (dk)	Priz Sonu (dk)	2 G Basınç Dayanım (MPa)	7 G Basınç Dayanım (MPa)	28 G Basınç Dayanım (MPa)
Yok (Referans)	•	•	•	•	•	•
%100 TEA	↑	↑	↑	↑	↑	↑
%75 TEA + %25 BA	↑	↑	↑	↑	↑	↑
%67 TEA + %33 BA	↑	↑	↑	↑	↑	•
%75 TEA + %25 SB	↑	↑	↑	↑	↑	↑
%67 TEA + %33 SB	↑	↑	↓	↑	↑	↑
%100 TIPA	↑	↑	•	↑	↑	↑
%75 TIPA + %25 BA	↑	↑	↑	↑	↑	↑
%67 TIPA + %33 BA	↑	•	↓	↑	↑	↑
%75 TIPA+ %25 SB	↑	•	•	↑	↑	↑
%67 TIPA + %33 SB	↑	↑	↓	↑	↑	↑
%100 MIX(TEA+TIPA)	↑	↑	↑	↑	↑	↑
%75 MIX(TEA+TIPA) + %25 BA	↑	↑	↑	↑	↑	↑
%67 MIX(TEA+TIPA) + %33 BA	↑	•	↓	↑	↑	↑
%75 MIX(TEA+TIPA) + %25 SB	↑	↑	↑	↑	↑	↑
%67 MIX(TEA+TIPA) + %33 SB	↑	↑	•	↑	↑	↑
%100 MEG	↑	↓	↓	↑	↑	↑
%75 MEG + %25 BA	↑	↓	↓	↑	↑	↑
%67 MEG + %33 BA	↑	↓	↓	↑	↑	↑
%75 MEG + %25 SB	↑	↓	↓	↑	↑	↑
%67 MEG + %33 SB	↑	•	↓	↑	↑	↑
%100 DEG	↑	↓	↓	↑	↑	↓
%75 DEG + %25 BA	↑	↓	↓	↑	↑	↓
%67 DEG + %33 BA	↑	↓	↓	↑	↑	↑
%75 DEG + %25 SB	↑	↓	↓	↑	↑	↑
%67 DEG + %33 SB	↑	↓	↓	↑	↑	↓
%100 MIX(MEG+DEG)	↑	•	↓	↑	↑	↑
%75 MIX(MEG+DEG) + %25 BA	↑	↓	↓	↑	↑	↑
%67 MIX(MEG+DEG) + %33 BA	↑	↓	↓	↑	↑	↓
%75 MIX(MEG+DEG) + %25 SB	↑	↓	↓	↑	•	↓
%67 MIX(MEG+DEG) + %33 SB	↑	↓	↓	↑	↑	↑

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

BA, bir bor bileşiği olarak TEA ile karıştırılarak öğütme yardımcı maddesi olarak kullanıldığında, çimentonun priz sürelerini geciktirmesi beklenir, fakat bu çalışmanın sonuçlarına göre, TEA 'nın geciktirici etkisi azalmaktadır. Bunun nedeni, TEA ve BA arasındaki kimyasal reaksiyona bağlıdır, böylece çimento numunelerindeki hidratasyon reaksiyonlarında sadece az miktarda TEA 'nın geciktirici olarak davranış göstermesidir.

SB, öğütme yardımcısı olarak TEA ile karıştırıldığında priz süresine BA ile aynı etkiye sahip olduğu görülmüştür. Sonuçta, bor bileşiklerinin B_2O_3 içeriğinin önemli olduğunu göstermiştir. SB, TEA+SB karışımının toplam geciktirici etkisini azaltarak çimentonun priz sürelerinin referans çimentoya daha yakın çıkmasını sağlamıştır.

Blaine inceliğinde değişiklik olmamasına rağmen, borlu bileşiklerinin öğütme yardımcısı karışımına eklenmesi sonrası su ihtiyacının azalması, çimento örneklerinin daha dar tanecik büyüklüğü dağılımından kaynaklanabildiği düşünülmektedir. Bu, aynı zamanda TEA 'nın deney sonuçlarında azalan geciktirici etkisinin de bir nedeni olabilir. TIPA 'nın öğütme yardımcısı olarak kullanıldığı deneylerde çimentolar, TEA 'nın kullanıldığı deneylere göre daha hızlı priz başlangıcı ve sonu sonuçları vermişlerdir. Referans çimento ile karşılaştırıldığında, BA veya SB 'nin öğütme yardımcı olarak TIPA ile karıştırıldığında çimentoda önemli bir priz süresi değişikliği olmamıştır.

Bir öğütme yardımcısı olarak %100 MEG, %100 DEG 'den daha iyi performans sağlar ve tüm mukavemet yaşlarında (2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı) referans çimento ile karşılaştırıldığında bir artış göstermiştir. MEG 'e bor bileşiklerinin eklenmesi, öğütme yardımcısının performansını arttırmamıştır.

Bir öğütme yardımcı olarak sadece %100 DEG, referans çimento ile karşılaştırıldığında erken basınç dayanımları (2 ve 7 gün) arttırdığı ancak 28 günlük basınç dayanımında ters bir etki oluşturarak 2,7 MPa (yaklaşık %5,6) azalttığı görülmüştür.

Bir öğütme yardımcısı olarak DEG 'e bor bileşikleri eklenmesi, tüm mukavemet yaşlarında (2, 7 ve 28 gün) öğütme yardımcısı performansını arttırdığını göstermiştir. Olası neden, çimento hidratasyon reaksiyonları sırasında alkali ortamda DEG ve borik asitten borat esterlerin oluşmasıdır. DEG ve %25 BA karışımı öğütme yardımcısı

olarak, referans numuneden 2,7 ve 28 günlük basınç dayanımlarında daha yüksek performans göstermiştir.

SB 'nin DEG ile etkileşiminden referans çimentosuna göre istenen performans görülememiştir. Ancak amaçlanan yüksek değerler olmamasına rağmen susuz boraks kullanımı %100 DEG kullanılan çimentoya göre 28 günlük dayanımları pozitif yönde sonuç vererek artmıştır (1,8 ile 3,4 MPa artış olmaktadır).

Fayda maliyet analizi yapıldığında %100 TIPA kullanılarak elde edilen 0,15 \$/MPa değerinin gerek %25 SB gerekse %33 BA kullanılarak 0,13 \$/MPa değerine düştüğü ve maliyet avantajı sağladığı görülmüştür. DEG ile yapılan çalışmalarda fayda maliyet analizi referans numunesine göre 28 günlük basınç dayanımda 0,7 MPa daha yüksek dayanım sonucu veren %25 SB ilaveli çalışmada 0,79 \$/MPa sonucunu vermiştir. Yapılacak verim çalışmaları ile ulaşılabilecek 28 günlük basınç dayanım performans artışı (örneğin, referansa göre + 2 MPa), DEG ile borlu bileşiklerin karışımıyla hazırlanan ÖY 'nin bir alternatif olabileceğini göstermiştir.

5.2. Öneriler

Borun yüksek maliyetli öğütme yardımcılarıyla birlikte kullanımının getirebileceği fiyat avantajları ile fayda maliyet avantajları üzerine araştırma yapılabilir.

DEG ile borlu bileşiklerin karışımı için optimum borlu bileşik kullanım oranının bulunabileceği bir çalışma yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Acton, Q. A., 2013, Boron Compounds—Advances in Research and Application, *Atlanta*, Scholarly Editions, p. 109.
- Aggoun, S., Cheikh-Zouaoui, M., Chikh, N. ve Duval, R., 2008, Effect of some admixtures on the setting time and strength evolution of cement pastes at early ages, *Construction and Building Materials*, 22 (2), 106-110.
- Allahverdi, A. ve Babasafari, Z., 2014, Effectiveness of Triethanolamine on Grindability and Properties of Portland Cement in Laboratory Ball and Vibrating Disk Mills, *Ceramics-Silikaty*, 58 (2), 89-94.
- Anandjiwala, S., 2015, Grinding aids for cement-Term Paper, *Delphi*, 1-6.
- Assaad, J. J., Asseily, S. E. ve Harb, J., 2009, Effect of specific energy consumption on fineness of portland cement incorporating amine or glycol-based grinding aids, *Materials and Structures*, 42 (8), 1077-1087.
- Assaad, J. J. ve Asseily, S. E., 2011, Use of Water Reducers to Improve Grindability and Performance of Portland Cement Clinker, *Aci Materials Journal*, 108 (6), 619-627.
- Assaad, J. J. ve Issa, C. A., 2014, Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, 63, 1-11.
- Assaad, J. J., 2015, Industrial versus laboratory clinker processing using grinding aids (Scale Effect), *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-12.
- Assaad, J. J. ve Issa, C. A., 2015, Rheological properties of cement pastes containing amine- and glycol-based grinding aids, *Advances in Cement Research*, 27 (1), 28-41.
- ASTM, 1981, C 494-81: Standard specifications for chemical admixtures for concrete, ASTM.
- ASTM, 2009, C465: Standard Specification for Processing Additions for Use in the Manufacture of Hydraulic Cements. West Conshohocken, PA, ASTM International.
- Bishop, M., Shahid, N., Yang, J. Z. ve Barron, A. R., 2004, Determination of the mode and efficacy of the cross-linking of guar by borate using MAS B-11 NMR of borate cross-linked guar in combination with solution B-11 NMR of model systems, *Dalton Transactions* (17), 2621-2634.
- Bothe, J. V. ve Brown, P. W., 1998, Phase formation in the system CaO-Al₂O₃-B₂O₃-H₂O at 23 +/- 1 degrees C, *Journal of Hazardous Materials*, 63 (2-3), 199-210.
- Bravo, A., Tiziano, C., Mariagrazia, G. ve Matteo, M., 2013, Grinding Aids: A study on their mechanism of action, 1-10.

- Choi, H., Lee, W. ve Kim, S., 2009, Effect of grinding aids on the kinetics of fine grinding energy consumed of calcite powders by a stirred ball mill, *Advanced Powder Technology*, 20 (4), 350-354.
- Choi, H., Lee, W., Kim, D. U., Kumar, S., Kim, S. S., Chung, H. S., Kim, J. H. ve Ahn, Y. C., 2010, Effect of grinding aids on the grinding energy consumed during grinding of calcite in a stirred ball mill, *Minerals Engineering*, 23 (1), 54-57.
- Davraz, M., 2015, The Effect of Boron Compound to Cement Hydration and Controllability of this Effect, *Acta Physica Polonica A*, 128 (2b), B26-B33.
- Dodson, V. H., 1990, Concrete Admixtures, Springer US, p. 73-102.
- Dong, J. X. ve Hu, Z. S., 1998, A study of the anti-wear and friction-reducing properties of the lubricant additive, nanometer zinc borate, *Tribology International*, 31 (5), 219-223.
- Elbeyli, I. Y., Derun, E. M., Gulen, J. ve Piskin, S., 2003, Thermal analysis of borogypsum and its effects on the physical properties of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 33 (11), 1729-1735.
- Elshall, H. ve Somasundaran, P., 1984, Physicochemical Aspects of Grinding - a Review of Use of Additives, *Powder Technology*, 38 (3), 275-293.
- Eokultv, 2013, Sıvılarda kılcallık ve Yüzey Gerilimi-Su böceği, <https://www.eokultv.com/sivilarda-kilcallik-ve-yuzey-gerilimi/5718> [Ziyaret Tarihi: 17 Ekim 2018].
- Erdemir, A., 2009, Advances in Boron-based Lubricants and Lubrication Additives, IV. *International Boron Symposium*, Eskişehir, 205-213.
- Erdogan, Y., Genc, H. ve Demirbas, A., 1992, Utilization of Borogypsum for Cement, *Cement and Concrete Research*, 22 (5), 841-844.
- Erdoğan, E., Yılmaz, B., Erdoğan, Y. ve Avcıata, U., 2004, Sodyum Karbonatın Kolemanit Konsantratör Atığı + Karabük Cürufu Katkılı Portland Çimentosunun Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi, 2. *Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, 425-430.
- Ervanne, H. ve Hakanen, M., 2007, Analysis of cement superplasticizers and grinding aids a literature survey, *Laboratory of Radiochemistry Department of Chemistry University of Helsinki*, Helsinki, 1-85.
- Erzengin, S. G., 2010, Kimyasal katkıların çimento bazlı malzemelerin dayanımına, reolojisine ve mikro yapısına etkileri, Doktora, *Ankara Üniversitesi*, Ankara, 1-191.
- Focus Technology Co., L., 1998, Made-in-China.com, <https://www.made-in-china.com/aboutus/aboutmic/> [Ziyaret Tarihi: 2 Aralık 2018].

- Franus, W., Panek, R. ve Wdowin, M., 2015, SEM Investigation of Microstructures in Hydration Products of Portland Cement, In, Eds, p. 105-112.
- Gartner, E. M., Young, J. F., Domidot, D. A. ve Jawed, I., 2002, Structure and Performance of Cements, Second Edition, Taylor & Francis, p. Ch.3-59.
- Greco, A., Mistry, K., Sista, V., Eryilmaz, O. ve Erdemir, A., 2011, Friction and wear behaviour of boron based surface treatment and nano-particle lubricant additives for wind turbine gearbox applications, *Wear*, 271 (9-10), 1754-1760.
- Hasegawa, M., Kimata, M. ve Yaguchi, M., 2006, Effect and Behavior of Liquid Additive Molecules in Dry Ultrafine Grinding of Limestone *KONA Powder and Particle Journal*, 24, 213-221.
- Heller, T., Müller, T. ve Honert, D., 2011, Cement additives based on PCE, *ZKG International* 2, 40-48.
- Heren, Z. ve Ölmez, H., 1996, The influence of ethanolamines on the hydration and mechanical properties of portland cement, *Cement and Concrete Research*, 26 (5), 701-705.
- Hewlett, P. C., 1998, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, *London*, Elsevier p. 837-901.
- Jeknavorian, A. A., Barry, E. F. ve Serafin, F., 1998, Determination of grinding aids in Portland cement by pyrolysis gas chromatography mass spectrometry, *Cement and Concrete Research*, 28 (9), 1335-1345.
- Jolicoeur, J., Morasse, S., Sharman, J., Tagnit-Hamou, A., Slim, F. ve Page, M., 2007, Polyol-type compounds as clinker grinding aids: Influence of powder fluidity and on cement hydration. 12th International Congress on the Chemistry of Cement: 1-14.
- Juenger, M. C. G., Monteiro, P. J. M., Gartner, E. M. ve Denbeaux, G. P., 2005, Soft X-ray microscope investigation into the effects of calcium chloride on tricalcium silicate hydration, *Cement and Concrete Research*, 35 (1), 19-25.
- Justnes, H. ve Nygaard, E. C., 1997, Setting Accelerator Calcium Nitrate – Fundamentals, Performance, and Applications. Proceedings Third CANMET/ACI International Conference: 325-338.
- Katsioti, M., Tsakiridis, P. E., Giannatos, P., Tsibouki, Z. ve Marinos, J., 2009, Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance, *Construction and Building Materials*, 23 (5), 1954-1959.
- Koyuncu, H., Bakış, R., Taşpolat, L. T., Yılmaz, G. ve Karacasu, M., 2004, An Investigation on Use of Borax Minerals as Portland Cement Replacement Material, 2, *Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, 463-475.

- Kula, I., Olgun, A., Erdogan, Y. ve Sevinc, V., 2001, Effects of colemanite waste, cool bottom ash, and fly ash on the properties of cement, *Cement and Concrete Research*, 31 (3), 491-494.
- Lai, F. C., Karim, M. R., Jamil, M. ve Zain, M. F. M., 2013, Production Yield, Fineness and Strength of Cement as Influenced by Strength Enhancing Additives, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 7 (4), 253-259.
- Li, D. L., Zheng, D. P., Wang, D. M., Zhao, J. H., Du, C. ve Ren, C. F., 2018, Influence of Organic Esters on Portland Cement Hydration and Hardening, *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-10.
- Lower, S., 2014, A gentle introduction to water and its structure, <http://www.chem1.com/acad/sci/aboutwater.html> [Ziyaret Tarihi: 24 Ekim 2018].
- Mishra, R. K., 2012, Simulation of interfaces in construction materials: tricalcium silicate, gypsum and organic modifiers, *University Akron, USA*, 1-163.
- Mishra, R. K., Flatt, R. J. ve Heinz, H., 2013, Force Field for Tricalcium Silicate and Insight into Nanoscale Properties: Cleavage, Initial Hydration, and Adsorption of Organic Molecules, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (20), 10417-10432.
- Moses, P. E. ve Perumal, S. B., 2016, Hydration of Cement and its Mechanisms, *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 13 (6), 17-31.
- Öner, M., Wakamatsu, T. ve Nakahiro, Y., 1986, Effect of grinding aids upon ball milling of cement clinker, *ResearchGate*, 48, 103-119.
- Pappin, B., Kiefel, M. J. ve Houston, T. A., 2012, Boron-Carbohydrate Interactions, In: Carbohydrates: Comprehensive Studies on Glycobiology and Glycotechnology, Eds: Chang, C.-F., *Netherlands: InTech*, p. 38-40.
- Pehlivanoglu, H. E., Davraz, M. ve Kılınçarslan, Ş., 2013, Bor bileşiklerinin çimento priz süresine etkisi ve denetlenebilirliği, *SDÜ Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi*, 5 (3), 39-48.
- Ramachandran, V. S., 1996, Concrete Admixtures Handbook, William Andrew, p. 185-285.
- Schrabback, J. M., 2009, Polycarboxylate polymer-powered grinding efficiency, *Global Cement Magazine*, July-August, 1-3.
- Shah, F. U., 2009, Boron Compounds as Additives to Lubricants Synthesis, Characterization and Tribological Optimization, L. Thesis, *Lulea University of Technology*, Sweden, 1-138.
- Sohoni, S., Sridhar, R. ve Mandal, G., 1991, The Effect of Grinding Aids on the Fine Grinding of Limestone, Quartz and Portland-Cement Clinker, *Powder Technology*, 67 (3), 277-286.

- Sonoda, A., Takagi, N., Ooi, K. ve Hirotsu, T., 1998, Complex formation between boric acid and triethanolamine in aqueous solutions, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 71 (1), 161-166.
- Stutzman, P. E., 2001, Materials Science of Concrete: Calcium Hydroxide in Concrete Wiley-Blackwell, p. 59-72.
- Targan, S., Olgun, A., Erdogan, Y. ve Sevinc, V., 2002, Effects of supplementary cementing materials on the properties of cement and concrete, *Cement and Concrete Research*, 32 (10), 1551-1558.
- Taylor, H. F. W., 1997, Cement chemistry, *London*, Thomas Telford, p. 142.
- TSE, 2009, TS EN 196-1: 2009 Çimento deney metodları-Bölüm 1: Dayanım tayini standardı. Ankara, TSE.
- TSE, 2010, TS EN 196-6: 2010 Çimento deney yöntemleri - Bölüm 6: İncelik tayini, TSE.
- TSE, 2012, TS EN 197-1: 2012 Çimento- Bölüm 1: GENel çimentolar- Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri standardı. Ankara, TSE.
- TSE, 2013, TS EN 196-2: 2013 Çimento deney yöntemleri - Bölüm 2: Çimentonun kimyasal analizi. Bölüm 5: X ışını floresans ile kimyasal analiz. Ankara, TSE.
- TSE, 2017, TS EN 206:2013+A1 Beton- Özellik, performans, imalat ve uygunluk. Ankara, TSE.
- Uğurlu, A., Özdemir, M. ve Topçu, İ., 2004, Bor içeren kil atıkların çimento içerisinde değerlendirilmesi, 2, *Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, 405-411.
- Weibel, M. ve Mishra, R. K., 2004, Comprehensive understanding of grinding aids, *ZGK, SIKA*, 1-16.
- Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C. ve Meida, L. O., 2001, Carbon dioxide emissions from the global cement industry, *Annual Review of Energy and the Environment*, 26, 303-329.

EKLER

EK-1 Deney Sonuçları Çizelgeleri

Çizelge 1.1 M1 (Referans) ile M6 arası numunelerin deney değişkenleri, fiziksel, beton ve elementel analiz sonuçları

Numune Adı	M1 (Ref)	M2	M3	M4	M5	M6
Deney Değişkenleri						
		%100 TEA	%100 TIPA	%50TEA %50TIPA	%100 MEG	%100 DEG
Öğütme Yardımcı Borik Asit/Susuz Boraks Öğütme Y. Mik. g. Borlu Bileşik Mik. g.		3	3	3	3	3
Fiziksel ve Beton Analizleri						
2 Günlük Dayanım MPa	27	29,8	31,6	29	32,5	29,5
7 Günlük Dayanım MPa	37,7	42,2	48,7	45,1	44	38,2
28 Günlük Dayanım MPa	48,1	52,2	59,7	53,9	52,6	45,4
%90 µ Elek Bakiye	4,7	0,9	0,9	0,9	1,1	0,6
%45 µ Elek Bakiye	20,9	6,5	6,5	5,2	6,7	4,5
%32 µ Elek Bakiye	33,6	12,1	15,4	12,1	13,5	11
Blaine cm ² /gr	3704	4030	4106	4044	4220	4229
Yoğunluk gr/cm ³	3,197	3,186	3,187	3,184	3,193	3,192
%Vikat Suyu	23	26,3	26,1	26,3	25,9	25,8
Priz Başlangıç dk,	140	170	150	170	125	135
Priz Son dk,	215	255	215	250	180	185
Le Chatelier mm,		1	1	1	1	1
%Kızdırma Kaybı	1,13	1,5	1,43	1,5	1,41	1,39
Elementel Analizler						
%SiO ₂	20,73	20,44	20,41	20,55	20,57	20,52
%Al ₂ O ₃	4,73	4,72	4,76	4,70	4,75	4,72
%Fe ₂ O ₃	3,89	3,90	3,92	3,91	3,92	3,90
%CaO	63,55	63,32	63,37	63,12	63,55	63,63
%MgO	1,12	1,12	1,13	1,14	1,13	1,11
%SO ₃	3,14	3,00	3,02	2,98	3,00	3,04
%K ₂ O	0,83	0,87	0,86	0,86	0,86	0,84
%Na ₂ O	0,20	0,22	0,21	0,23	0,20	0,19
%P ₂ O ₅	0,101	0,120	0,102	0,103	0,099	0,098
%TiO ₂	0,213	0,224	0,217	0,219	0,214	0,211
%Cr ₂ O ₃	0,060	0,062	0,063	0,062	0,062	0,063

Çizelge 1.2 M7 ila M12 arası numunelerin deney değişkenleri, fiziksel, beton ve elementel analiz sonuçları

Numune Adı	M7	M8	M9	M10	M11	M12
Deney Değişkenleri						
	%50MEG	%100	%100	%50TEA	%100	%100
Öğütme Yardımcı	%50DEG	TEA	TIPA	%50TIPA	MEG	DEG
		Borik			Borik	Borik
Borik Asit/Susuz Boraks		Asit	Borik Asit	Borik Asit	Asit	Asit
Öğütme Y. Mik. g.	3	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Borlu Bileşik Mik. g.		0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Fiziksel ve Beton Analizleri						
2 Günlük Dayanım MPa	31,4	29,8	30,6	29,7	30,6	29,6
7 Günlük Dayanım MPa	40,7	41,4	47,1	44,8	39,7	38,4
28 Günlük Dayanım MPa	48,3	50,7	57,5	53,1	49,7	47,7
%90 µ Elek Bakiye	0,8	1,1	0,8	1	1,4	0,9
%45 µ Elek Bakiye	5,9	6,4	5,8	6,1	8,1	6,3
%32 µ Elek Bakiye	12,9	14,5	12	14	17,2	14,9
Blaine cm²/gr	4194	4052	4004	4055	4183	4108
Yoğunluk gr/cm³	3,199	3,196	3,174	3,171	3,77	3,184
%Vikat Suyu	25,5	25,5	25,5	25,6	25,1	25
Priz Başlangıç dk.	140	170	150	155	125	125
Priz Son dk.	190	260	220	220	190	190
Le Chatelier mm.	1	1	1	1	1	1
%Kızdırma Kaybı	1,42	1,32	1,36	1,28	1,37	1,44
Elementel Analizler						
%SiO₂	20,59	20,61	20,45	20,48	20,60	20,34
%Al₂O₃	4,75	4,71	4,74	4,76	4,75	4,71
%Fe₂O₃	3,90	3,91	3,90	3,93	3,91	3,92
%CaO	63,37	63,35	63,32	63,19	63,29	63,13
%MgO	1,12	1,12	1,10	1,12	1,12	1,12
%SO₃	2,96	3,07	3,02	3,04	3,05	3,06
%K₂O	0,87	0,87	0,87	0,87	0,85	0,88
%Na₂O	0,20	0,20	0,21	0,21	0,25	0,22
%P₂O₅	0,108	0,103	0,106	0,101	0,097	0,108
%TiO₂	0,216	0,218	0,210	0,217	0,219	0,221
%Cr₂O₃	0,063	0,063	0,062	0,061	0,062	0,060

Çizelge 1.3 M13 ila M18 arası numunelerin deney değişkenleri, fiziksel, beton ve elementel analiz sonuçları

Numune Adı	M13	M14	M15	M16	M17	M18
Deney Değişkenleri						
	%50MEG	%100	%100	%50TEA	%100	%100
Öğütme Yardımcı	%50DEG	TEA	TIPA	%50TIPA	MEG	DEG
		Susuz	Susuz	Susuz	Susuz	Susuz
Borik Asit/Susuz Boraks	Borik Asit	Boraks	Boraks	Boraks	Boraks	Boraks
Öğütme Y. Mik. g.	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Borlu Bileşik Mik. g.	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Fiziksel ve Beton Analizleri						
2 Günlük Dayanım MPa	31,4	30	30,8	30,1	31,8	31,3
7 Günlük Dayanım MPa	41,7	41	47,6	44,3	41,4	39,8
28 Günlük Dayanım MPa	50,5	51	58,5	55,8	51,2	48,8
%90 µ Elek Bakiye	0,9	0,8	0,8	0,8	1,2	1
%45 µ Elek Bakiye	6,8	5,2	5,4	5	7,7	5,7
%32 µ Elek Bakiye	15,3	12,1	12,1	12	15,8	12,6
Blaine cm²/gr	4159	4075	3995	4007	4255	4156
Yoğunluk gr/cm³	3,183	3,174	3,182	3,175	3,188	3,175
%Vikat Suyu	25,3	25,8	25,8	26,1	25,9	25,8
Priz Başlangıç dk.	120	150	140	150	130	110
Priz Son dk.	185	225	215	220	190	170
Le Chatelier mm.	1	1	1	1	1	1
%Kızdırma Kaybı	1,33	1,36	1,34	1,28	1,3	1,23
Elementel Analizler						
%SiO₂	20,52	20,46	20,54	20,38	20,43	20,57
%Al₂O₃	4,72	4,72	4,72	4,72	4,72	4,75
%Fe₂O₃	3,92	3,89	3,91	3,89	3,91	3,91
%CaO	63,29	63,23	63,30	63,27	63,19	63,18
%MgO	1,13	1,11	1,12	1,11	1,14	1,12
%SO₃	2,90	3,05	3,03	3,08	3,09	3,08
%K₂O	0,87	0,88	0,87	0,86	0,88	0,88
%Na₂O	0,22	0,25	0,22	0,23	0,22	0,21
%P₂O₅	0,113	0,104	0,099	0,102	0,110	0,109
%TiO₂	0,208	0,214	0,210	0,218	0,210	0,218
%Cr₂O₃	0,064	0,063	0,061	0,064	0,062	0,061

Çizelge 1.4 M19 ila M24 arası numunelerin deney değişkenleri, fiziksel, beton ve elementel analiz sonuçları

Numune Adı	M19	M20	M21	M22	M23	M24
Deney Değişkenleri						
	%50MEG	%100	%100	%50TEA	%100	%100
Öğütme Yardımcı	%50DEG	TEA	TIPA	%50TIPA	MEG	DEG
	Susuz	Borik			Borik	Borik
Borik Asit/Susuz Boraks	Boraks	Asit	Borik Asit	Borik Asit	Asit	Asit
Öğütme Y. Mik. g.	2,25	2	2	2	2	2
Borlu Bileşik Mik. g.	0,75	1	1	1	1	1
Fiziksel ve Beton Analizleri						
2 Günlük Dayanım MPa	31	29	30,5	28,9	31,3	30,6
7 Günlük Dayanım MPa	37,7	40,4	39,5	44,1	41	39,3
28 Günlük Dayanım MPa	47,7	48,2	57,9	54,8	50,1	48,6
%90 µ Elek Bakiye	1	1	0,9	1	2	1
%45 µ Elek Bakiye	7,5	7,4	6,3	6,9	10,1	7,2
%32 µ Elek Bakiye	15,9	16,2	15	15	19,6	15,8
Blaine cm²/gr	4180	4085	4001	4043	4281	4180
Yoğunluk gr/cm³	3,182	3,177	3,178	3,1837	3,1758	3,1838
%Vikat Suyu	25,3	25,3	253	25,3	24,8	25
Priz Başlangıç dk.	120	155	140	140	110	100
Priz Son dk.	180	225	205	210	185	160
Le Chatelier mm.	1	1	1	1	1	1
%Kızdırma Kaybı	1,26	1,48	1,3	1,37	1,33	1,32
Elementel Analizler						
%SiO₂	20,48	20,43	20,44	20,34	20,40	20,45
%Al₂O₃	4,74	4,76	4,69	4,77	4,70	4,67
%Fe₂O₃	3,92	3,88	3,90	3,91	3,89	3,89
%CaO	63,22	63,07	63,09	63,14	63,11	63,11
%MgO	1,12	1,15	1,12	1,09	1,11	1,13
%SO₃	3,11	3,10	3,11	3,06	3,10	3,10
%K₂O	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
%Na₂O	0,22	0,20	0,26	0,22	0,22	0,21
%P₂O₅	0,109	0,109	0,108	0,117	0,109	0,109
%TiO₂	0,213	0,216	0,223	0,212	0,214	0,214
%Cr₂O₃	0,063	0,061	0,062	0,062	0,063	0,062

Çizelge 1.5 M25 ila M30 arası numunelerin deney değişkenleri, fiziksel, beton ve elementel analiz sonuçları

Numune Adı	M25	M26	M27	M28	M29	M30
Deney Değişkenleri						
	%50MEG	%100	%100	%50TEA	%100	%100
Öğütme Yardımcı	%50DEG	TEA	TIPA	%50TIPA	MEG	DEG
		Susuz	Susuz	Susuz	Susuz	Susuz
Borik Asit/Susuz Boraks	Borik Asit	Boraks	Boraks	Boraks	Boraks	Boraks
Öğütme Y. Mik.,g.	2	2	2	2	2	2
Borlu Bileşik Mik, g.	1	1	1	1	1	1
Fiziksel ve Beton Analizleri						
2 Günlük Dayanım MPa	30,2	29,8	30,2	29,8	31,7	30,6
7 Günlük Dayanım MPa	38,2	39,5	44,5	44,2	41,4	40,4
28 Günlük Dayanım MPa	46,8	49,6	56,4	52,8	50,1	47,2
%90 µ Elek Bakiye	1	1	1	1	1,2	1
%45 µ Elek Bakiye	8,1	7,3	7,3	7,2	9,3	7,2
%32 µ Elek Bakiye	17,6	14,3	15,3	15,2	19,2	16
Blaine cm²/gr	4215	4088	3997	4034	4206	4185
Yoğunluk gr/cm³	3,179	3,1808	3,1769	3,178	3,1831	3,1828
%Vikat Suyu	25	25,8	25,5	25,8	25,5	25,5
Priz Başlangıç dk.	125	155	150	150	140	125
Priz Son dk.	185	230	210	215	205	190
Le Chatelier mm.	1	1	1	1	1	1
%Kızdırma Kaybı	1,44	1,32	1,46	1,42	1,31	1,34
Elementel Analizler						
%SiO₂	20,36	20,37	20,60	20,41	20,42	20,54
%Al₂O₃	4,73	4,74	4,73	4,70	4,70	4,77
%Fe₂O₃	3,90	3,88	3,89	3,90	3,90	3,92
%CaO	62,96	63,08	62,69	62,81	63,14	63,14
%MgO	1,13	1,12	1,12	1,10	1,13	1,11
%SO₃	3,09	3,11	3,08	3,04	3,09	3,04
%K₂O	0,87	0,88	0,87	0,87	0,88	0,88
%Na₂O	0,19	0,21	0,26	0,22	0,23	0,18
%P₂O₅	0,113	0,114	0,109	0,110	0,117	0,115
%TiO₂	0,211	0,208	0,214	0,217	0,221	0,215
%Cr₂O₃	0,062	0,061	0,065	0,061	0,062	0,062

Çizelge 1.6 M31 numunesinin deney değişkenleri, fiziksel, beton ve elementel analiz sonuçları ve M serisi deneylerde kullanılan klinkerlerin numunesinin fiziksel ve elementel analiz sonuçları

Numune Adı	M31	Klinker M
Deney Değişkenleri		
	%50MEG	
Öğütme Yardımcı	%50DEG	
	Susuz	
Borik Asit/Susuz Boraks	Boraks	
Öğütme Y, Mik. g.	2	
Borlu Bileşik Mik. g.	1	
Fiziksel ve Beton Analizleri		
2 Günlük Dayanım MPa	31,2	
7 Günlük Dayanım MPa	40,9	
28 Günlük Dayanım MPa	48,6	
%90 µ Elek Bakiye	1,2	59
%45 µ Elek Bakiye	8,5	72,7
%32 µ Elek Bakiye	18,5	78,1
Blaine cm²/gr	4190	
Yoğunluk gr/cm³	3,1825	
%Vikat Suyu	25,1	
Priz Başlangıç dk.	125	
Priz Son dk.	190	
Le Chatelier mm.	1	
%Kızdırma Kaybı	1,36	0,73
Elementel Analizler		
%SiO₂	20,34	21,11
%Al₂O₃	4,74	4,88
%Fe₂O₃	3,89	3,97
%CaO	63,19	64,24
%MgO	1,11	1,15
%SO₃	3,09	1,61
%K₂O	0,81	0,88
%Na₂O	0,26	0,23
%P₂O₅	0,110	0,119
%TiO₂	0,216	0,216
%Cr₂O₃	0,062	0,061

Çizelge 2.1 T1 (Referans) ile T6 arası tekrar deneyleri numunelerinin deney değişkenleri, fiziksel, beton ve elementel analiz sonuçları

Numune Adı	T1 (Ref)	T2	T3	T4	T5	T6
Deney Değişkenleri						
Öğütme Yardımcı		%100 TIPA	%100 MEG	%100 DEG	%100 DEG	%100 DEG Susuz
Borik Asit/Susuz Boraks		Borik Asit			Borik Asit	Boraks
Öğütme Y, Mik. g.		2,25	3	3	2,25	2,25
Borlu Bileşik Mik. g.		0,75			0,75	0,75
Fiziksel ve Beton Analizleri						
2 Günlük Dayanım MPa	22,5	23,6	25,2	25,2	25,8	25,6
7 Günlük Dayanım MPa	33,9	41,2	38,3	36,8	38,3	38,8
28 Günlük Dayanım MPa	46,4	60,3	53,2	48,3	49,9	49,5
%90 µ Elek Bakiye	5,9	0,9	1,1	0,6	0,9	0,7
%45 µ Elek Bakiye	22,6	8,3	9,9	7	9	8,5
%32 µ Elek Bakiye	32,8	16,6	19,3	14,2	18,5	17,5
Blaine cm²/gr	3577	3871	4009	4004	3957	4014
Yoğunluk gr/cm³	3,214	3,1982	3,191	3,1951	3,1987	3,2048
%Vikat Suyu	23,3	25,5	25,4	25,4	25,3	25,4
Priz Başlangıç dk.	150	110	110	105	105	110
Priz Son dk.	225	200	190	170	165	170
Le Chatelier mm.	1	1	1	1	0	1
%Kızdırma Kaybı	1	1,24	1,26	1,28	1,22	1,21
Elementel Analizler						
%SiO₂	20,92	20,92	20,84	20,89	20,89	20,80
%Al₂O₃	4,68	4,62	4,64	4,62	4,66	4,61
%Fe₂O₃	4,03	4,02	4,02	4,07	4,05	4,05
%CaO	63,50	63,52	63,35	63,32	63,38	63,38
%MgO	1,08	1,10	1,09	1,11	1,,9	1,11
%SO₃	2,71	2,76	2,75	2,71	2,74	2,76
%K₂O	0,69	0,70	0,70	0,69	0,70	0,69
%Na₂O	0,13	0,12	0,14	0,11	0,10	0,15
%P₂O₅	0,138	0,147	0,146	0,140	0,130	0,135
%TiO₂	0,270	0,262	0,257	0,263	0,265	0,265
%Cr₂O₃	0,058	0,059	0,058	0,062	0,060	0,058

Çizelge 2.2 T7 ila T11 arası tekrar deneyleri numunelerinin deney değişkenleri, fiziksel, beton ve elementel analiz sonuçları ve T serisi deneylerde kullanılan klinkerlerin numunesinin fiziksel ve elementel analiz sonuçları

Numune Adı	T7	T8	T9	T10	T11	Klinker T
Deney Değişkenleri						
Öğütme Yardımcı	%100DEG	%100DEG	%100 TIPA	%100 TIPA	%100 TIPA	
Borik Asit/Susuz Boraks	Borik Asit	Susuz Boraks	Borik Asit	Susuz Boraks	Borik Asit	
Öğütme Y. Mik. g.	2	2	2	2,25	2,25	
Borlu Bileşik Mik. g.	1	1	1	0,75	0,75	
Fiziksel ve Beton Analizleri						
2 Günlük Dayanım MPa	25,2	25,3	23,6	23,8	18,3	
7 Günlük Dayanım MPa	37,8	36,8	41,1	41	34,6	
28 Günlük Dayanım MPa	49,1	48,7	60,2	60,1	54,2	
%90 µ Elek Bakiye	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	
%45 µ Elek Bakiye	9,3	8,3	9	8,7	8,3	
%32 µ Elek Bakiye	18,5	17	17,7	16,5	16,4	
Blaine cm²/gr	3994	4009	3904	3899	3929	
Yoğunluk gr/cm³	3,1956	3,1951	3,1998	3,1946	3,2362	
%Vikat Suyu	25,4	25,1	25,4	25,8	25,9	
Priz Başlangıç dk.	110	105	110	135	190	
Priz Son dk.	165	180	180	210	-	
Le Chatelier mm.	0	1	1	1	1	
%Kızdırma Kaybı	1,21	1,24	1,21	1,17	0,76	0,62
Elementel Analizler						
%SiO₂	20,83	20,82	20,98	20,83	21,58	21,65
%Al₂O₃	4,61	4,57	4,61	4,62	4,82	4,79
%Fe₂O₃	4,05	4,05	4,07	4,08	4,17	4,14
%CaO	63,25	63,23	63,50	63,30	64,49	64,63
%MgO	1,11	1,11	1,10	1,10	1,08	1,14
%SO₃	2,74	2,75	2,71	2,72	1,31	1,32
%K₂O	0,70	0,70	0,70	0,70	0,66	0,72
%Na₂O	0,10	0,16	0,14	0,13	0,09	0,14
%P₂O₅	0,126	0,129	0,119	0,129	0,127	0,136
%TiO₂	0,261	0,263	0,267	0,266	0,267	0,265
%Cr₂O₃	0,058	0,059	0,058	0,058	0,060	0,060

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Murat ÇALLI
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya 1973
Telefon : 0532 4977606
Faks :
e-mail : muratcalli42@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Meram Anadolu Lisesi, Meram, Konya	1991
Üniversite	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çankaya, Ankara	1997
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2004
Doktora	: Konya Teknik Üniversitesi, Selçuklu, Konya	Devam ediyor

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
1997-1999	Çeliksoy Yağ San,	Üretim Mühendisi
2000-2001	Zade Bitkisel Yağ San.	Üretim Mühendisi
2001-2005	Vicat-Konya Çimento	Üretim/Proses Mühendisi
2005-2008	Lafarge-Van Çimento	Teknik Eğitim Şefi
2008-2017	Vicat-Konya Çimento	Kalite Y. Sistemleri ve Lab. Müdürü
2017-	Elazığ Seza Çimento	Kalite Müdürü, Stratejik Yönetim Lideri

UZMANLIK ALANI

Çimento, mineroloji, kalite yönetim sistemleri

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

1. Murat Çallı, Erol Pehlivan, "Use of Boron Compounds as Grinding Aids with Alcohol Amines and Their Effect on Portland Cement Setting Points," Advances in Civil Engineering, vol, 2018, Article ID 3187984, 6 pages, 2018, <https://doi.org/10.1155/2018/3187984/> (Doktora tezinden yayınlanmıştır).

2. Murat allı ve Erol Pehlivan, "Effects of Adding Boron Compounds to Glycol Based Grinding Aids on Cement Compressive Strengths Performance," Advanced in Civil Engineering dergisi tarafından 12,07,2018 tarihinde 1426386 nolu kayıt olarak kabul edildi ve inceleniyor, (Doktora tezinden yayınlanmıştır).

