



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FARKLI TÜR KİL KAYNAKLARININ
KİREÇTAŞI KALSİNE KİL ÇİMENTOLU
(LC³) HARÇLARIN TAZE VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

İMİRZA OKAY ALTUNTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

İmirza Okay ALTUNTAŞ tarafından hazırlanan “FARKLI TÜR KİL KAYNAKLARININ KİREÇTAŞI KALSİNE KİL ÇİMENTOLU (LC³) HARÇLARIN TAZE VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ” adlı tez çalışması 28/06/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Ülkü S. KESKİN
(Konya Teknik Üniversitesi)

Danışman

Doç. Dr. Oğuzhan ÖZTÜRK
(Konya Teknik Üniversitesi)

Üye

Doç. Dr. Gürkan YILDIRIM
(University of Bradford)

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından “Türkiye Menşeli Düşük Kaliteli ve Atık Esaslı Killerle Kireçtaşı Kalsine Kil Çimento ve Harç Geliştirilmesi” isimli 123M850 numaralı proje ve Konya Teknik Üniversitesi (KTUN) Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından 231004022 numaralı proje ile desteklenmiştir.

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.

İmza

İmirza Okay ALTUNTAŞ

Tarih: 25.07.2024

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI TÜR KİL KAYNAKLARININ KİREÇTAŞI KALSİNE KİL ÇİMENTOLU (LC³) HARÇLARIN TAZE VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

İmirza Okay ALTUNTAŞ

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Oğuzhan ÖZTÜRK

2024, 71 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Ülkü Sultan KESKİN
Doç. Dr. Oğuzhan ÖZTÜRK
Doç. Dr. Gürkan YILDIRIM

Kireçtaşı kalsine kil (LC³) çimentolar temel olarak klinkere göre düşük CO₂ emisyonu, ulaşılabilir hammadde kaynakları ve kalsinasyon sırasında düşük enerji sarfiyatıyla umut vadetmektedir. Bu tez kapsamında Türkiye menşeli farklı düşük kalite kil kaynaklarıyla CEM I çimento/harç karışımlarıyla rekabet edebilecek taze ve mekanik özelliklere sahip LC³ çimento/harç karışımlarının geliştirilmesi ele alınmaktadır. Bu tez çalışmasında Türkiye menşeli düşük kaliteli ve atık kaynaklı çeşitli killeri kullanarak LC³ hamur ve harçları geliştirilmiştir. Bu kapsamda, Türkiye menşeli düşük kaliteli ve atık kaynaklı killerin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla killeri bireysel olarak X-ışını difraktometresi (XRD) analizi ve termogravimetrik analiz (TGA) sonucu karakterize edilmiş, ardından killerin plastisite dereceleri ve buna bağlı olarak öğütmeye etkileri belirlenmiştir. Analizler sonucu 750 °C'de kalsine edilen düşük kaliteli kil kaynakları diğer hammadde kaynakları ile birlikte hibrit öğütme sistemi ile hazırlanmıştır. Bunun yanında LC³ harçlarında kil kaynağı olarak inşaat/yıkıntı atığı olarak temin edilen delikli tuğla da kullanılmıştır. Referans olarak ise CEM I standart çimento harcı ve yüksek kaolinit içeriğine sahip rafine kaolin ile üretilen LC³ harçları kullanılmıştır. Sonuçlar, geliştirilen LC³ harçlarının ortalama yayılma çaplarının 20 cm olduğunu, 28 günlük basınç dayanımlarının 45-55 MPa aralığında olduğunu göstermektedir. Düşük kalite killeriyle hazırlanan LC³ harçlarının tamamı 38 MPa sınır basınç dayanım değeri olarak belirlenen puzolanik indeksi sağlamıştır. Ayrıca, numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan mikro morfolojilerine yönelik değerlendirmelerde düşük kaliteli ve atık esaslı LC³ harçlarının referans harçlara kıyasla bünyelerinde daha az kalsiyum hidroksit (CH) barındırdıkları, kalsine killerin CH tüketimi ile mekanik özelliklere katkıda bulunduğu, daha kompakt mikroyapıya sahip oldukları ve bazı harçlarda etrenjit oluşumlarının gerçekleştiği gözlenmiştir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde farklı düşük kalite killerin zenginleştirme-süzme işleminden geçmemiş, seçici madencilik ürünü olmayan, kimyasal işlem görmemiş, dökme klinkerden düşük maliyetli ve düşük sıcaklıkta (450-900 °C) kalsine edilebilir olması açısından çevresel ve maliyet bakımından klinker ile ikame edilerek uygulanabilir bir bağlayıcı olduğu görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Atık esaslı kil; düşük kaliteli kil; harç; kalsinasyon; kireçtaşı kalsine kil çimento (LC³); öğütme; taze ve mekanik özellikler

ABSTRACT

MS THESIS

THE EFFECTS OF DIFFERENT TYPES OF CLAY SOURCES ON THE FRESH AND MECHANICAL PROPERTIES OF LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT (LC³) MORTARS

İmirza Okay ALTUNTAŞ

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Civil Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Oğuzhan ÖZTÜRK

2024, 71 Pages

Jury

Prof. Dr. Ülkü Sultan KESKİN
Assoc. Prof. Dr. Oğuzhan ÖZTÜRK
Assoc. Prof. Dr. Gürkan YILDIRIM

Limestone Calcined Clay (LC³) cements are promising primarily due to their lower CO₂ emissions, accessible raw material sources, and lower energy consumption during calcination compared to clinker. This thesis focuses on developing LC³ cement/mortar mixtures with fresh and mechanical properties competitive with CEM I cement/mortar mixtures, using various low-quality clay sources from Türkiye. In this study, LC³ pastes and mortars were developed using various low-quality and waste-based clays from Türkiye. Within this scope, the properties of these clays were determined through individual X-ray diffraction (XRD) analysis and thermogravimetric analysis (TGA). Subsequently, the plasticity levels of the clays and their effects on grinding were identified. Based on the analyses, low-quality clays calcined at 750 °C were prepared with other raw material sources using a hybrid grinding system. Additionally, perforated bricks obtained as construction/demolition waste were used as the clay source in LC³ mortars. CEM I standard cement and LC³ mortars produced with refined kaolin with high kaolinite content were used as reference. The results showed that the developed LC³ mortars had an average spread diameter of 20 cm and 28-day compressive strengths ranging between 45-55 MPa. All LC³ mortars prepared with low-quality clays met the pozzolanic activity index, defined as a compressive strength threshold of 38 MPa. Furthermore, evaluations of the micro-morphologies of the samples using scanning electron microscopy (SEM) revealed that LC³ mortars with low-quality and waste-based clays contained less calcium hydroxide (CH) compared to the reference mortars. The consumption of CH by the calcined clays contributed to the mechanical properties, resulting in a more compact microstructure, with ettringite formations observed in some mortars.

When the results were evaluated, it was seen that various low-quality clays, which had not undergone enrichment-filtration processes, were not selectively mined, were chemically untreated, could be calcined at low temperatures (450-900 °C), and had lower costs compared to bulk clinker, could be used as a binder that could replace clinker in terms of environmental and cost aspects.

Keywords: Waste-derived clay; low-quality clay; mortar; calcination; limestone calcined clay cement (LC³); grinding; fresh and mechanical properties.

ÖNSÖZ

Bilimsel çalışmalarında yanımda olan ve bana yol gösteren, tez çalışmamda bana güvendiğini her zaman belli eden ve bana sorumluluk vererek gelişmemi sağlayan kıymetli danışman hocam sayın Doç. Dr. Oğuzhan ÖZTÜRK'e teşekkür, şükran ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarımın yürütülmesinde ve ilerlemesinde bana her zaman destek olan Konya Teknik Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet KAMANLI hocama saygı ve minnetlerimi sunarım.

Konya Teknik Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Yapı Malzemeleri Anabilim Dalı Başkanı Sayın hocam Prof. Dr. Ülkü Sultan KESKİN'e saygılarımı sunarım. Teze katkıları ve desteklerinden dolayı Doç. Dr. Gürkan YILDIRIM'a saygılarımı sunarım.

Tez çalışması kapsamında yürütülen deneysel çalışmalarda kullanılan killerin temininde yardımcı olan ETİLER Madencilik San. ve Tic. A.Ş. Ar-Ge Müdürü Sayın Şevket TAŞIBAŞI'na teşekkür ederim.

Tez çalışmasında kimyasal katkı taleplerimi karşılayan ve bilgilerini benimle paylaşan SİKA Yapı Kimyasalları A.Ş. Ürün Yöneticisi Sayın Devrim NAZLIKOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarında destek veren Konya Teknik Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Yapı Malzemeleri Laboratuvarı Teknikeri Selçuk SOMUNCU abime saygı ve sevgilerimi sunarım.

123M850 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında tezime destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

231004022 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) kapsamında tezime destek veren Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Onlardan ayrı geçirdiğim bunca zamandır hep en yakınımdaya olduklarımı bildiğim; sevdiğim yolda ilerlemem için bana her türlü maddi ve manevi imkânı veren aileme sevgilerimi, teşekkürlerimi ve özlemlerimi sunuyorum.

İmirza Okay ALTUNTAŞ
KONYA, 2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Çimento İkame Malzemeleri	5
2.2. Killerin Sınıflandırılması.....	9
2.3. LC ³ Çimentonun ve Kalsine Kilin Genel Özellikleri	14
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Malzemeler	20
3.2. Yöntem.....	25
3.1.1. X-ışını difraktometresi (XRD).....	25
3.1.2. Termogravimetrik analiz (TGA/DTG).....	26
3.1.3. Plastisite indisi testi (ASTM D4318)	26
3.1.4. Düşük kaliteli killerin öğütme ve kalsinasyonu.....	27
3.1.6. LC ³ karışımlarının hazırlanması (TS EN 196-1)	30
3.1.7. Yayılma tablası deneyi (TS EN 1015-3).....	31
3.1.8. Basınç dayanımı (ASTM C109)	32
3.1.9 Taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX)	33
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	35
4.1. X-ışını Difraktometresi (XRD)	35
4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA/DTG)	38
4.3. Plastisite İndisi Testi (ASTM D4318)	41
4.4. Malzemelerin Öğütme Sürelerinin Tayini	44
4.5. Yayılma Tablası Deneyi (TS EN 1015-3).....	51
4.6. Basınç Dayanımı (ASTM C109).....	54
4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/EDX).....	61
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	68
KAYNAKLAR	72

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μm	: Mikrometre
g	: Gram
kg	: Kilogram
m	: Metre
mm	: Minimetre

Kısaltmalar

Al_2O_3	: Alüminyum Oksit
AS_2, AS_4	: Alümina Silikat Fazları
C_3S	: Trikalsiyum Silikat
CaCO_3	: Kalsiyum Karbonat (Kireç)
CaO	: Kalsiyum Oksit
C-A-S-H	: Kalsiyum Alümina Silikat Hidrat
CaSO_3	: Kalsiyum Sülfat (Alçı)
CH	: Kalsiyum Hidroksit
CO_2	: Karbondioksit
C-S-H	: Kalsiyum Silikat Hidrat
FTIR	: Kızılötesi Spektroskopisi
GYFC	: Granülü Yüksek Fırın Cürufu
IP	: Plastisite İndisi
İYA	: İnşaat Yıkıntı Atığı
LC^3	: Kireçtaşı Kalsine Kil Çimento
LL	: Likit Limit
PÇ	: Portland Çimentosu
PL	: Plastik Limit
RILEM	: Uluslararası İnşaat Malzemeleri, Sistemleri ve Yapıları Laboratuvarları ve Uzmanları Birliği
SCMs	: Çimento İkame Malzemeleri
SEM/EDX	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO_2	: Silisyum Oksit
TGA/DTG	: Termogravimetrik Analiz
UK	: Uçucu Kül
XRD	: X-Işını Kırınımı
XRF	: X-ışınları Floresans Spektroskopisi
YOSAK	: Yüksek Oranda Su Azaltıcı Katkı

1. GİRİŞ

Beton dünyada sudan sonra insanlar tarafından en çok kullanılan ikinci maddedir. Betonlu oluşturan bileşenlerden en önemli hammadde kaynağı Portland çimentosu (PÇ)'dur. PÇ üretimi insandan kaynaklı CO₂ emisyonunun yaklaşık %8'ine neden olmaktadır (Gilfillan ve Marland, 2021). Çimento endüstrisinde karbon ayak izini azaltmak için klinker miktarını düşürmek en önemli ve gerçekçi alternatiflerden biridir. Bunu sağlamak amacıyla çimento ile ikame edilen çeşitli mineral katkıları kullanılmaktadır (Scrivener vd., 2018). Genel olarak kullanılan mineral katkıları kireçtaşı, granüle yüksek fırın cürufu, uçucu kül, silis dumanı ve diğer doğal pozolanik malzemelerdir. Çimento ikame malzemeleri ile istenen çimento tipi üretilebilse de çeşitli durumlarda kalite kontrol şartlarını sağlamak zaman zaman zorlaşmaktadır. Çimento üretiminde klinker miktarının azaltılması için çimento ikame malzemelerinin kullanılması belirli oranlarda kısıtlanmıştır. 16 Mart 2024 tarihli Resmi Gazete 'de yayınlanan Kamu İhale Sözleşmelerinde Düşük Karbon Emisyonuna Sahip Yeşil Çimento Kullanımının Yaygınlaştırılmasına İlişkin Tebliğ ile 2025 yılından itibaren kamu ihale sözleşmelerinde düşük karbon emisyonuna sahip yeşil çimento kullanımının yaygınlaştırılması amacıyla CEM I Portland çimentosu yerine daha düşük klinker miktarı ve karbon ayak izine sahip yeşil çimentoların kullanımını teşvik etmek amacıyla çimento içerikli mal alımlarında sınırlamalar tanımlanmıştır. Yeşil çimento tanımı olarak CEM I Portland çimentosu haricinde içeriğinde %95'ten daha az klinker ve %5'ten fazla mineral katkı içeren çimentoların kullanımı önerilmiştir. Yeşil çimentolarda kullanılan mineral katılara örnek olarak uçucu kül (UK) nispeten bol miktarda bulunmasına rağmen yüksek oranda klinker yerine ikame edildiğinde özellikle erken yaşta düşük dayanımlara sebebiyet vermektedir. UK'nın aksine granülü yüksek fırın cürufu (GYFC) daha yüksek oranlarda kullanılabilse de kısıtlı miktarlarda üretilmektedir. Ayrıca, UK ve GYFC üretimi çimento talebine göre çok düşüktür. Bunun aksine killeri ve kireçtaşı yer kürede çok daha yaygın ve bol miktarlarda bulunabilmektedir (Scrivener vd., 2018). Yeni yasal düzenlemeler ile klinker miktarı düşük çimentoların kullanımını teşvik edilse de yukarıda bahsedilen mineral katkıların kısıtlı varlığı nedeniyle başka çimento ikame malzemelerinin kullanım yolları araştırılmaktadır. Klinker yerine mineral katkı olarak kullanılan kalsine kil, kireçtaşı ve alçıtaşının mevcudiyetinin fazla olmasından dolayı kireçtaşı kalsine kil çimentolu (LC³) karışımlar üzerine yoğun araştırmalar gerçekleştirilmektedir.

LC³ klinkerin %50 ya da daha fazlası yerine kalsine kil ve kireçtaşının kullanıldığı üçlü karışimli yeni nesil bir çimento çeşididir. Kaolin killerinin kullanıldığı LC³ harçlarında hidrasyonun 7. gününden itibaren geleneksel PÇ ile hazırlanan harçlarla benzer dayanımlar elde edildiği görülmektedir (Avet ve Scrivener, 2018; Scrivener vd., 2018; Zunino ve Scrivener, 2021; Zunino vd., 2021). LC³ teknolojisi PÇ üretiminden kaynaklı CO₂ emisyonunun %30-40 azalmasına olanak sağlamaktadır (Scrivener vd., 2018) .

LC³ harman çimento karışımı değerlendirildiğinde, en temel hammaddenin kil olduğu görülmektedir. Kil mineralleri binlerce kristal tabaka yığınlarından oluşmaktadır. Bu yığınların her biri değişen tetrahedral silika ve oktahedral alümina tabakalarına sahiptirler (Alujas vd., 2015; Sabir vd., 2001). Temel olarak kaolinit, illit ve montmorillonit (smektit) olmak üzere üç ana kil grubu bulunmaktadır. Kaolinit 1:1 dizilimine sahip kil türü olarak bilinmektedir (Gruner, 1932). Bir silikat (tetrahedral koordinasyon) ile bir alüminatın (oktahedral koordinasyon) istiflenmesi şeklinde oluşum gösterirken, illit ve montmorillonit iki silikat duvarının bir alüminat duvarını sandviç şeklinde örtmesiyle oluşmaktadır. Bu yapı genel olarak 2:1 dizilimiyle temsil edilmektedir (Antoni, 2011). Ana kil tiplerinden olan kaolinit ısı işlem görmesinin ardından yüksek puzolanik reaksiyon göstermektedir (Fernandez vd., 2011). Doğal killer farklı kalitede yani diğer bir ifadeyle farklı kaolinit içeriklerinde bulunmaktadırlar (Ito ve Wagai, 2017). Kuartz, kireçtaşı ve demir gibi diğer mineraller ile minerallerin diğer kaya formlarının karışımından meydana gelebilirler.

Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 400-650 °C sıcaklık aralığında ısı işlem gördüğünde ayrışmaktadır ve bu süreç dehidroksilasyon olarak tanımlanmaktadır (Hanein vd., 2021). Kaolinitin dehidroksilasyonu sonucunda metakaolin olarak bilinen amorf malzeme oluşmaktadır (Antoni, 2011; Alujas vd., 2015; Sourı vd., 2015). Bu durum killerde belirli kalsinasyon sıcaklıklarında bitişik tabakaların ayrışması ve tamamlanabilen dehidroksilasyon derecesi olarak bilinmektedir (Brindley vd., 1986; Gualtieri ve Bellotto, 1998; Guatame-Garcia vd., 2018). Pratikte kalsine kilin reaktivitesini maksimize etmek için ham killer 700-800 °C’de kalsine edilmektedir. Bu durum kalsine kilin kalitesi ve bozulan metakaolin miktarıyla ilgilidir. Killerin tam dehidroksilasyonunu tanımlamak ve belirlemek için X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetrik analiz (TGA), kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ya da kızdırma kaybı gibi çeşitli deneysel teknikler kullanılmaktadır (Hanein vd., 2021). 925-1050 °C sıcaklık aralığında Al-Si kübik spinel mikroyapı değişmektedir. Al-Si kübik spinal formasyonu

mullit formasyonundan bağımsız şekilde meydana gelmektedir (Sonuparlak vd., 1987). Daha yüksek sıcaklıklarda ise ($>1050\text{ }^{\circ}\text{C}$) mullit oluşmaktadır (Chen vd., 2004). $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ üzerinde amorf silika kristobalit şeklinde kristallenme görülmektedir (Zunino ve Scrivener, 2024).

Puzolanik reaksiyon açısından, kaolinit killerde $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük reaktivite gözlemlenmektedir. Bu durum daha düşük sıcaklıklarla karşılaştırıldığında, aynı malzeme daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek reaktivite göstermektedir (Fernandez vd., 2011; Alujas vd., 2015; Hanein vd., 2021). Bu durum genelde aşırı kalsinasyon olarak isimlendirilmektedir (Zunino ve Scrivener, 2024). Bu azalmanın nedeni olarak, kil partiküllerinin sinterleşmesi ile partikül boyutunun artması ve yüzey alanının azalması ya da mullitin kristalleşmesi olarak rapor edilmektedir (Rocha ve Klinowski, 1990).

Her ne kadar yüksek derecede kaolinit kili ile hazırlanan LC^3 harçları yüksek puzolanik reaktivite gösterebilirler de metakaolin rezervleri kısıtlıdır ve dünyanın her yerinde bulunmayabilmektedir (Blouch vd., 2023). Ağırlıkça %97 ve üzeri kaolinit içeren killerin maliyeti klinker maliyetinden oldukça fazladır. Ayrıca, kaolin kili kâğıt, porselen gibi rekabetçi endüstrilerde kullanıldığından dolayı yakın gelecekte çimento endüstrisinde kullanılması muhtemel görünmemektedir (Avet vd., 2016; Dill, 2016). Bu yüzden bu zorluğu aşmak amacıyla daha düşük seviyelerde kaolinit içeren, karışık mineralli killerin LC^3 harçlarında kullanılması bir çözüm olarak düşünülmektedir. Ancak, kaolin harici illit, smektit gibi çeşitli diğer formatlardaki killerin yüzey alanları, mineralojik ve puzolanik aktiviteleriyle beraber reaktivitelerini etkileyebilen kimyasal kompozisyonları gibi özellikler değişiklik göstermektedir. LC^3 kullanımında uygunluğu belirlemek için en önemli faktör kilin mineralojik kompozisyonudur. Ayrıca, ham kilin mineralojik kompozisyonu, LC^3 'ün işlenebilirliği ve erken yaş özelliklerinde de kritik bir role sahiptir (Balonis ve Glasser, 2009). Bunun yanı sıra, killi harçların taze hal özellikleri killerin yüzey morfolojilerine de bağlı olabilmektedir.

Tez çalışması kapsamında referans harçta ve LC^3 harçlarında klinker sağlayıcı olarak CEM I 42,5R çimento kullanılmıştır. Ayrıca, killere referans olması amacıyla kullanılan kaolin kilinin yanı sıra, düşük kalite kil tanımında yer alan ve içeriğinde karma oksitler barındıran killeri ile LC^3 hamur ve harçlar geliştirilerek taze hal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Taze hal özellikleri yayılma tablası testi aracılığıyla incelenmiştir. Klinker yerine ikame edilen tüm malzemelerin bireysel olarak öğütme süreleri belirlenerek sonradan besleme yoluyla hibrit öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Hibrit öğütme yoluyla yapılan öğütme işlemi neticesinde ikame malzemelerin nihai inceliğe gelene kadar birlikte öğütölmelerinden kaynaklı aralarındaki sinerjinin artması beklenmektedir. Ayrıca, ham killerin plastisite indisleri bireysel olarak belirlenmiştir. Killerin plastisite indisleri ile öğütme süresi ve su emme kapasiteleri arasındaki ilişki irdelenmiştir. Malzemenin sertliğinin artmasıyla su emme kapasitesinin düştüğü böylece öğütme süresinin ve harç özelinde kıvamın azaldığı görölmektedir. Plastisite indisi en yüksek olan kil türü ile hazırlanan LC³ harcının yayılma çapı değeriinin sınır değeri olarak belirlenen 15 cm’de kaldığı gözlemlenmiştir. Killerin ideal kalsinasyon sıcaklığını belirlemek amacıyla ham haldeki farklı düşük kalite kil kaynaklarına TGA/DTG analizi uygulanmıştır. TGA/DTG analizi ve ön çalışmalar sonucunda killerin ortak kalsinasyon sıcaklığı 750 °C olarak belirlenmiştir. Killerin kalsinasyon öncesi ve sonrası XRD analizleri ile kalsinasyon sonrası kristal yapıların camsı forma dönüşme durumları belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında farklı kür yaşlarında (3, 7, 28, 60, 90 gün) düşük kaliteli ve atık kaynaklı killeri geliştirilen LC³ harçlarının basınç dayanımları belirlenmiştir. 28 günlük numunelerden alınan örneklerle ayrıca, SEM/EDX analizleri gerçekleştirilerek boşluk yapısı, hidratasyon ürünleri ve kalsine killeri LC³ harçlarındaki pozolanik reaktiviteleri değerlendirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

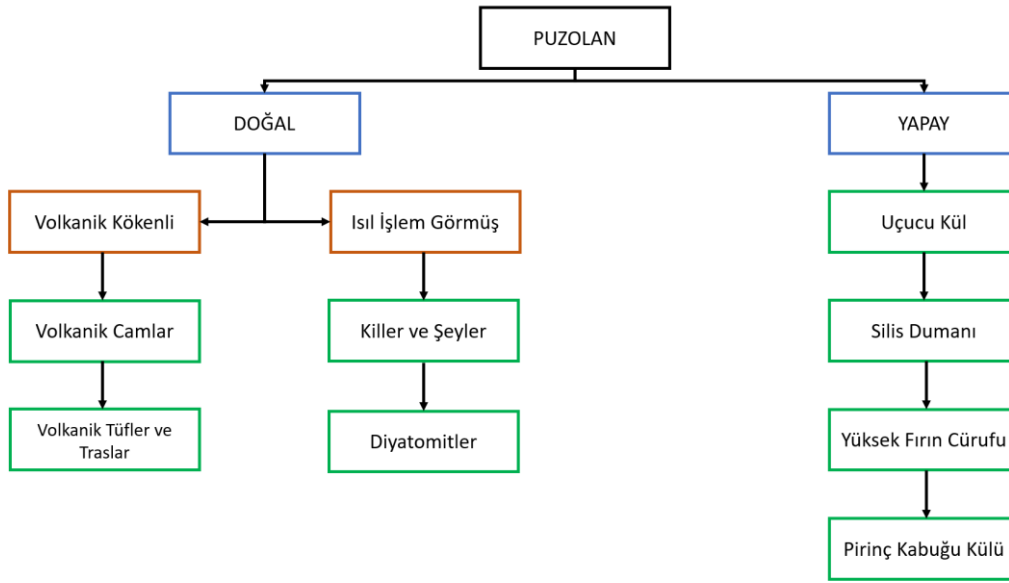
2.1. Çimento İkame Malzemeleri

Klinker üretimi esnasında içerisinde bulunan kireçtaşının 900 °C sıcaklıkta ısıtılması sonucu çevreye CO₂ salınımı olmaktadır (Moropoulou vd., 2001). Artan çimento talebiyle beraber çevreye salınan CO₂ miktarı da artmaktadır. Bu artışı engellemek için uluslararası çalışmalar ile yol haritaları oluşturulmaktadır (GCCA, 2021). Bu nedenle dünyada klinker miktarını azaltmak amacıyla pek çok araştırma yürütülmektedir. Tamamlayıcı çimento malzemeleri ya da çimento ikame malzemeleri (supplementary cementitious materials – SCMs) olarak adlandırılan bu malzemeler ile klinker miktarının azaltılması hedeflenmektedir.

SCM'ler kendi başlarına su ile hidratasyon reaksiyonuna girmese de sulu ortamda çimentonun hidratasyon ürünleri ile tepkimeye girerek ilave hidratasyon ürünleri oluşturmaktadır. Pozolanik malzemelerin tepkimeye girmesi için en az çimento inceliğinde (1-200 mikron) olması tercih edilmektedir. Denklem 2.1'de gösterilen reaksiyon genel anlamda pozolanik reaksiyon ismini almaktadır (He vd., 1995).



Pozolanik malzemeler genel olarak Şekil 2.1'de görüldüğü şekliyle sınıflandırılmaktadır. Pozolanlar doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Doğal pozolanlar volkanik kökenli ve ısıtma işlemi görmüş şekilde olabilirler. Volkanik kökenli pozolanlar volkanik camlar, volkanik tüfler ve traslarken ısıtma işlemi görmüş olanları killi, şeyli ve diatomitlerdir. Yapay pozolanlara örnek olarak ise uçucu kül, silis dumanı, yüksek fırın cürufu ve pirinç kabuğu külü verilebilir.



Şekil 2.1. Pozolanik malzemelerin sınıflandırması

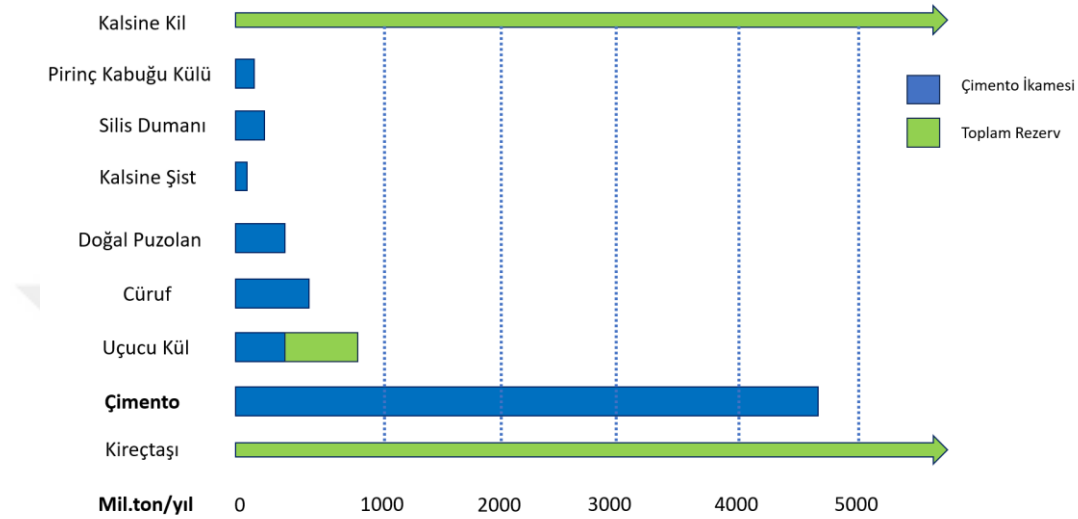
Şekil 2.1’de görülen ve klinker miktarını azaltmak için kullanılan pozolanik malzemelerin erişim, taşınma ve muhafaza gibi çeşitli zorlukları vardır. Ayrıca, UK ve GYFC gibi bazı pozolanik malzemeler başka bir ürünün atığıdır ve yaşam döngüsü bakımından incelendiğinde beşikten mezar aşamasındadır (Bajpai vd., 2020). Bu nedenlerden dolayı dünyada yeni çimento üretim teknikleri üzerine çalışılmaktadır. Şekil 2.2’de görüldüğü üzere mevcut pozolanik malzemelerin ilerleyen yıllardaki rezervlerinin çimento talebinin gerisinde kalabileceği öngörülmektedir. Ancak Şekil 2.2’de görüldüğü üzere kil ve kireçtaşı rezervleri talebin çok üzerinde olup sınırsız denilebilecek durumdadır (Snellings, 2016). Ayrıca, mevcut pozolanik malzemelerin temin edilmesi üretim yerlerinin belirli bölgelerde toplanmış olmasından dolayı oldukça maliyetli olabilmektedir. Bunun yanı sıra, UK gibi elde edilme şekline göre kaynaklı olarak çok ince yapıya sahip pozolanik malzemelerin taşınması ve muhafazası oldukça zordur. Ancak kil ve kireçtaşı hem bolca bulunmasından hem de yerkürede bölgelere görece daha homojen dağılmış olmasından dolayı sözü edilen zorluklar ve maliyetler açısından cazip olmaktadır.

Kalsine kil mevcut pozolanik malzemelerin sahip olduğu bu zorluklara karşı alternatif bir pozolanik malzeme konumundadır. Doğada saf halde bulunduğu için erişim zorluğu bulunmamakta, yekpare şekilde alınıp laboratuvar ya da santral ortamında

öğütülmesi yapılabileceğinden taşınma sorunu olmamakta ve kalsinasyon öncesinde atıl halde olduğundan muhafazası daha rahat yapılabilmektedir.

Çimento endüstrisinde son yıllarda klinker oranının azaltılması amacıyla en fazla çaba katkılı (harman) çimentoların kullanılmasına dayalı olarak verilmiştir. Bu tür çimentolar çeşitli mineral katkıları ile harmanlanarak ve klinker ile ikameli olarak hazırlanmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde tercih edilen mineral katkıları içerisinde en çok UK ve GYFC'nin kullanıldığı görülmektedir. Ancak bu tür yan ürünler, dünya genelinde detaylı kalite kontrol şartlarının sağlanmasıyla kullanılmaktadır ve tedarikleri, artan ulaşım maliyetleri ve bağlı oldukları endüstrilerdeki dönüşümler sebebiyle giderek kısıtlanmaktadır. Örneğin GYFC, her yıl dünyada üretilen PÇ miktarının yaklaşık %5-10'u kadardır. Global çevresel sorumluluklarla beraber alınan önlemlerle, daha yüksek miktarda çelik geri dönüştürülmekte ve çelik sanayisine bağlı açığa çıkan GYFC'nin elde edilmesindeki artışın, çimento arzındaki artıştan daha düşük olması beklenmektedir. UK, GYFC'den daha fazla miktarda elde edilse de mevcut hacmine kıyasla kullanılabilen hacmi daha düşüktür. UK'ların yaklaşık üçte birinden daha azı standartlarda çimento ile beraber olarak kullanılabilir niteliktedir (Snellings, 2016). Ayrıca, UK'nın gelecek yıllarda kömür kaynaklı enerji üretiminin giderek terk edilmesiyle tedarikinde zorluklar oluşması beklenmektedir. Gelişmekte olan ülkelerde (Türkiye, Hindistan vb.) bulunan UK'ların önümüzdeki yıllarda tedarik açısından çimento fabrikalarınca kullanımında sorun beklenmese de enerji sektöründe yaşanan hızlı değişimler PÇ'nin üretim hacmi düşünüldüğünde UK'ların kullanım payını ciddi derecede düşürebilir. Nitekim, bazı gelişmiş ülkelerde UK temin etmek PÇ temin etmekten daha zor hale gelmiştir. Diğer taraftan, bazı reaktif alüminatlarla beraber kullanıldığında bağlayıcılık özelliği gösteren kireç taşı tozu kullanımıyla çimento esaslı karışımlarda daha fazla boşluk ve buna bağlı düşük performans raporlanmaktadır (Matschei vd., 2007). Pirinç kabuğu ve şeker kamışı vb. gibi bazı organik küllerin puzolan olarak kullanılması teknik olarak geçerli olsa da söz konusu malzemelerin dünya genelindeki dağılımı ve çimento arzına bakıldığında ekonomik açıdan geçerliliğinin olmadığı görülmektedir. Aynı şekilde, yüksek derecede rafine bir kil türü olan kaolinin kalsinasyon işlemi sonucu oluşan metakaolin, puzolan olarak etkili olsa da PÇ'nin 2-3 katı fazla birim maliyete sahip olmakla beraber seramik, refrakter ve kâğıt gibi farklı endüstrilerden yoğun bir talep görmektedir. Ülkelerin ve bölgelerin yukarıda sayılan nedenlerle giderek kısıtlı hale gelmeye başlayan puzolanik malzeme rezervleri, bu tür malzemelerden sağlanan ekonomik/çevresel kazanımların sınırlı olmasına sebep

olmaktadır. Konu ile ilgili ilk çekinceye 2009 yılında gerçekleştirilen Dünya Sürdürülebilir Kalkınma İş Konseyi Çimento Sürdürülebilirlik Girişimi'nde dikkat çekilmiş ve mevcut puzolanların (SCM) CO₂ salınımının düşürülmesinde hedeflenen katkıyı sağlamadığı ve bu tür malzemelerin mevcut hedefler için yetersizliği rapor edilmiştir (OECD, IEA, 2009).



Şekil 2.2. Dünyada mevcut puzolanik malzemeler ve klinker (Portland çimentosu) miktarları (Snellings, 2016) ve Dünya Kömür Birliği verilerinden oluşturulmuştur).

Doğal haldeki kilin herhangi bir bağlayıcılığı yokken ısıtım işlemi gördükten sonra kaolin ve bazı montmorillonitlerin yüksek puzolanik özellik gösterdiği diğer killerin ise düşük de olsa puzolanik özellik gösterdiği görülmektedir (Hanein vd., 2021). Kristal yapıdaki kilin 550-900°C sıcaklık aralığında ısıtım işlemi görmesinden sonra killi minerallerin dehidroksilasyonu sonucunda amorf yapıdaki alümina silikat fazına (AS₂, AS₄) dönüştüğü gözlenmiştir (Cheng vd., 2021). Oluşan alümina silikat fazları sulu ortamda çimento hidratasyon ürünlerinden kalsiyum hidroksit (CH) ile reaksiyona girerek ikincil kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) jelleri oluşturmaktadır (Denklem 2.2 ve 2.3).



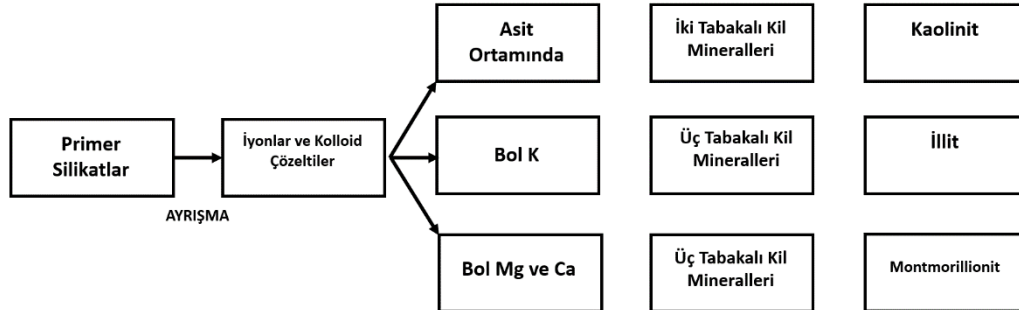
Denklemlerde görülen reaksiyonlar ile puzolanik özellik gösterdiği bilinen kalsine killeri çeşitli sınıflara ayrılmaktadır. Killerin saflığı çeşitli endüstrilerde farklı tanım alanları içerisinde değerlendirilmektedir. Çimento teknolojisinde killerin saflığı içerdikleri

kaolinit miktarı ile ölçülmektedir. Yüksek saflıktaki killeri işleme süreçlerindeki girdiler nedeniyle yüksek maliyete sahiptirler. Bazı killeri kaolinit dışında farklı kil mineralleri de içermektedir ve daha düşük saflık derecesine sahiptirler. Çimento yerine kalsine kaolin kili (metakaolin) kullanımının %100 klinkerle hazırlanan referans karışımından özellikle nihai yaşlarda daha yüksek dayanım gösterdiği bilinmektedir (Sharma vd., 2021). Kısaca, anlatılan çeşitli puzolanik malzemeler bireysel olarak incelendiğinde, bu malzemelere atfedilen sürdürülebilirlik referansları zeminini yitirmektedir. Uygulanabilir olsalar dahi, endüstriyel değişiklikler, kaynaklara bölgesel bağımlılık ve uzun mesafeli nakliyeler gibi sebeplerin, gelecekte daha sürdürülebilir bir PÇ üretimini sağlamayacağı öngörülmektedir. Bundan dolayı, daha sürdürülebilir beton ve çimento endüstrisi için daha başarılı stratejiler uygulamak adına yeni tip, kaynak/metotlarla hammadde değerlendirmesi yapılması zorunlu hale gelmiştir. Bu amaçla; LC³ karışımlarındaki Türkiye kaynaklı düşük kalite killeri: (i) zenginleştirme-süzme işleminden geçmemiş, (ii) selektif madencilik ürünü olmayan, (iii) kimyasal işleme tabi tutulmamış ve (iv) ton fiyatı dökme klinkerden daha düşük (ulaşım hariç kil yatağındaki maliyet) olacak şekilde seçilmiş ve kullanılmıştır. Ayrıca, doğal kaynaklardaki kil rezervlerini kullanmadan yüksek miktarlarda ortaya çıkan duvar ve çatı elemanlarının dolgu/agrega gibi daha düşük katma değerli işler yerine mineral bağlayıcı olarak LC³ karışımları için geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu durumda geleneksel LC³ karışımlarında %50 azaltılan klinker oranına ek olarak karışımların sürdürülebilirlik referanslarını daha fazla iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

2.2. Killeri Sınıflandırılması

Kil mineralleri doğada bolca bulunan ince taneli yapıda, su absorbe edebilen ve iyon değiştirebilen alümina-silikat-hidrat yapısına sahip mineraller olarak tanımlanmaktadır. Genel formülasyonu $x\text{SiO}_2.y\text{Al}_2\text{O}_3.z\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Buna ek olarak kil mineralleri farklı türlerinde içerisinde Fe, Ca, Mg, K ve Na oksitlerini de bulundurabilirler. Doğada killeri çeşitli form ve farklı mineralojik kompozisyonlarda bulunurlar. Çoğunlukla illit, kaolinit ve montmorillonit içerirken kuvars, feldspat, mika, kalsit gibi saf olmayan mineralleri de bünyelerinde barındırabilirler (Nesbitt vd., 1996). Kil mineralleri sınıflandırılırken ayrışma özellikleri ve ortamda bulunan iyonlar önemli bir rol oynamaktadır. Primer silikatların ayrışması ile ortam şartlarına göre Şekil 2.3'te gösterildiği gibi 2 tabakalı ve 3 tabakalı olarak ayrılırlar. Bu yapı hidroksil gruplarının

illit ve montmorillonit gibi 2:1 tabaka formasyonuna sahip killerden daha iyi dekompozisyon göstermesine imkan sağlar (Wilson, 1999)



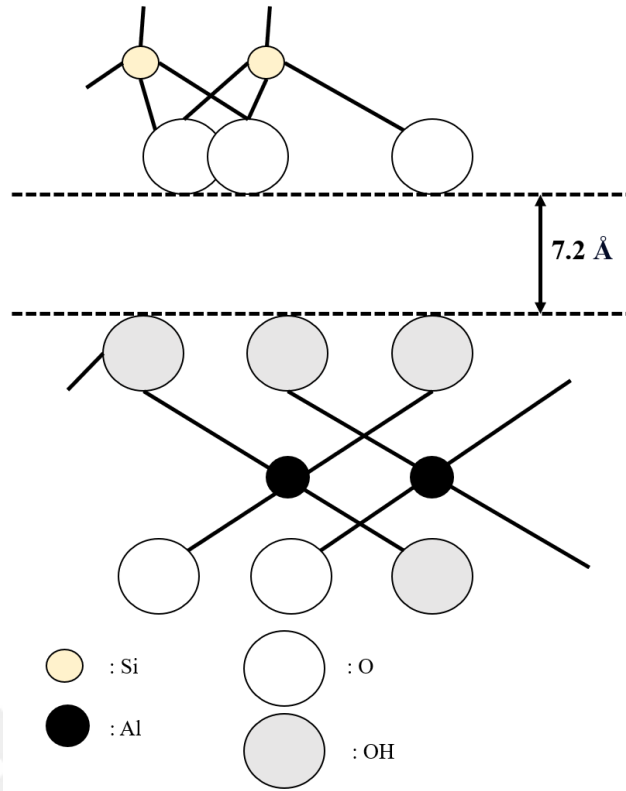
Şekil 2.3. Kil minerallerinin sınıflandırılması (DPT, 2001)

Killerin ısıtılıp ardından bağlayıcı olarak kullanılması eski Roma dönemine kadar dayanmaktadır (Erdoğan, 2016). Ham halde doğada bulunan kilin ısıtılma işlem görmesinin ardından pişmiş kil olarak adlandırılan bu malzeme kireçtaşı ile harmanlanarak yol, köprü, han gibi yapıların inşasında eski zamanlarda kullanılmıştır. Yerkabuğunda bolca bulunan killeri içerdikleri mineraller bakımından birbirlerinden ayrılmaktadır.

Killer doğada bolca bulunan, ince taneli minerallerin katmanlı yapısında meydana gelen malzemelerdir. Killer uygun su içeriğinde plastisite özelliği gösterirken ısıtıldıklarında kalıcı olarak sertleşirler (Ombaka, 2016). Killer dünya yüzeyinde meydana gelen kimyasal değişimler sonucu oluşmaktadır. Yaklaşık olarak %40 toz taşları, kil taşları ve şeyller gibi kalıntı kayalarından meydana gelmektedir. Killer genel olarak içerisinde alüminyum silikat bulunduran tetrahedral ve oktahedral yapıların apikal oksijen atomlarını paylaşmasıyla gözlemlenir (Nesbitt vd., 1996). Bunun yanı sıra çeşitli minör mineralleri içeren kristal haldeki malzemelerdir. Kil minerallerinin değişimi hızlı değişen çevrenin fiziksel-kimyasal durumuna bağlıdır (Wilson, 1999). Böylece farklı tür kil mineralleri ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden uygulamalarda kil minerallerinin yapısı, içsel özellikleri ve kil minerali türü dikkate alınmalıdır. Killerin düşük maliyeti, doğada fazlaca bulunması, iyon değişimi için yüksek su emme kapasiteleri ve absorban olarak kullanılabilirliklerinden dolayı insanlığın tercih ettiği bir malzemedir (Nayak ve Singh, 2007). Killer dünyadaki mineraller arasında en önemlisi olmasa da dünyadaki yaşamı büyük ölçüde etkilemektedirler. Kil geniş uygulama alanlarında eski zamanlardan

beri kullanılan bir mineral malzemedir. Seramik üretimi, kağıt üretimi, sualtı sondaj çamuru ve refraktör üretiminde kullanılmaktadır (Yadav, 2021). Killerin sınıflandırılması çeşitli şekillerde yapılabilir. Kil minerallerini tek başlarına ele aldığımızda farklı gruplarda sınıflandırılabilir; örneğin kaolinit, smektit (montmorillonit), vermikulit, illit ve klorit başlıcalarıdır.

Kaolinit; kil mineralleri içerisinde en saf halde olanıdır. Kompozisyonunda çok az farklı değişkenler bulunur. Kaolin ilk olarak Jau-Chau Fu nehri (Çin) yakınlarından çıkarılmıştır (Waleed, 2017). Kaolin kili China Clay yani Çin Kili olarak da bilinmektedir. Genel olarak %85-95 oranında kaolinitten oluşmaktadır. Çin’de kâğıt kaplama malzemesi olarak kaolin kullanımı yurtiçinde neredeyse üretimin tamamını ihracatın ise %80’ini oluşturmaktadır. Ayrıca, kaolinit kili suyu emmemekte ve sulu ortamda genişlememektedir. Yukarıda açıklandığı üzere kaolinit en avantajlı kil minerali olarak 1:1 silikat ve alüminat tabaka formasyonuna sahiptir (Fernandez vd., 2011). Kaolin kili seramik endüstrisinde de tercih edilen bir kildir. Kaolin kili seramik endüstrisinde özellikle kaliteli porselen üretmek için uzun zamandır kullanılmaktadır. Bunun nedeni kaolin kilinin kolay kalıplanması, iyi bir yüzeye sahip olması ve ısıtıldığında beyaz rengi almasıdır. Kaolin kili ayrıca, kâğıt üretiminde de kullanılmaktadır. 1:1 tip dizilimine sahip olan kaolinit, halosit, nakrit ve diktit kaolinit grubu killeridir. Bu kil türleri de 1 tabaka silika ve 1 tabaka alüminadan meydana gelmektedir. Kaolinitin genel olarak formülasyonu $x\text{SiO}_2.y\text{Al}_2\text{O}_3.z\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir (%39 Al_2O_3 , %46,5 SiO_2 , %14 H_2O). Şekil 2.4’te kaolin kilinin ideal yapısı şekillendirilmiştir (Fernandez vd., 2011). Kaolinit genelde beyaz renkli, çok ince partikül boyutlarında, sertliği 2-2,5 (Mohs ölçeği) olan ve çoğu uygulamada kimyasal tepkimeye girmeyen bir mineraldir. Kaolin içerisinde farklı minerallerin bulunduğu durumlar da söz konusu olabilir. Bu durumlarda endüstriyel kullanımları sözü edilen alanlarda azalmaktadır.



Şekil 2.4. Kaolinit mineralinin yapısı ve ideal formu

Endüstriyel kullanımda kaolin mineralleri en çok tercih edilen rezervlere sahiptir. Kaolin dünya genelinde zamana göre dalgalı bir üretim gösterilmiş olsa da milyon tonun altına yalnızca bir kere düşmüştür. Ayrıca, Çizelge 2.1’de 2019 yılı dünya kaolin üretimindeki ilk 10 ülke görülmektedir. Çizelgeye bakıldığında, Türkiye’de kaolin rezervinin diğer ülkelerin altında olduğu görülmektedir. Bu nedenle özellikle Türkiye’de LC³ çimento üretiminde düşük kalite ve atık esaslı killere yönelmenin daha doğru olacağı öngörülebilir.

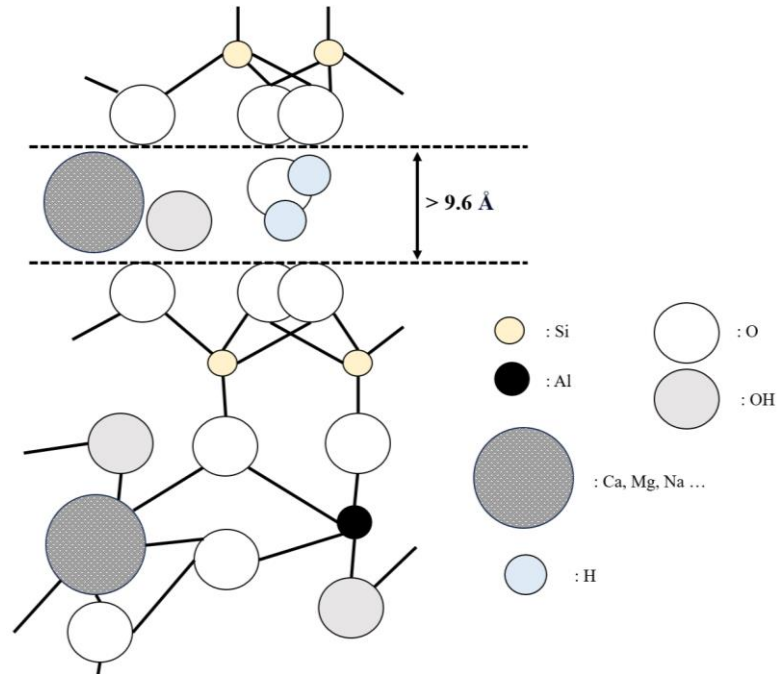
Devlet Planlama Teşkilatı (DPT)’nin 2001 yılında yürüttüğü çalışmaya göre Dünya kaolin rezervi çeşitli ülkelerde dağınık olacak şekilde 14 milyar ton, Türkiye’de ise M.T.A. Genel Müdürlüğü’nün verilerine göre 100 milyon tondan fazladır. Ancak Türkiye için bu miktarın yaklaşık 36 milyon tonu işlenebilir rezerv olarak raporlarda yerini almıştır (DPT, 2001). Literatür incelendiğinde Türkiye’de mevcut kaolin rezerv verileri 2001 yılına dayanmaktadır. Mevcut rezerv durumu bu zamana kadar tüketilmiş olan rezerv ve varsa yeni bulunan madenler ile yenilenmelidir. 2011 yılından bu yana Türkiye’de işlenebilir rezervlerin yaklaşık olarak 13 milyonu üretilmiş olup halen yüksek miktarlarda üretimi bekleyen rezerv mevcuttur. Türkiye yıllık 1,2-1,5 milyon ton kaolin

üretmekte olup 2020 yılında 308.841 ton kaolin kili ihraç ederek 8,5 milyon dolar ihracat rakamına ulaşmıştır (İMİB, 2021).

Çizelge 2.1. 2019 yılı dünya kaolin üretiminde ilk 10 ülke sıralaması (MAPEG 2021)

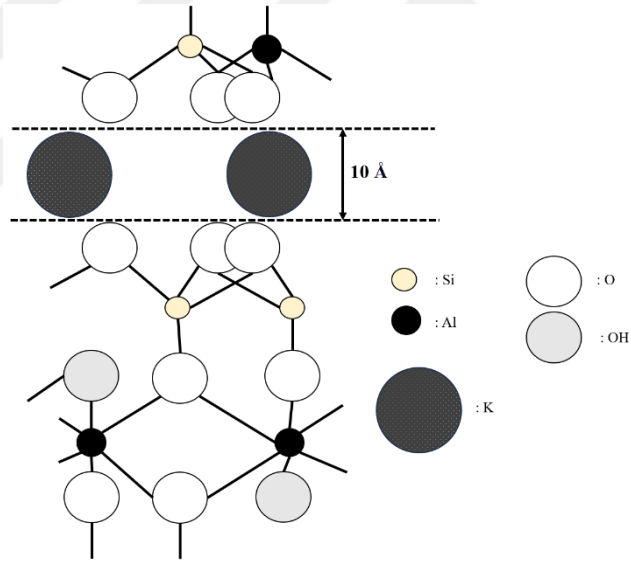
Sıra	Ülke	Üretim (ton)	Oran (%)
1	Çin	6.400.000	16,56
2	ABD	5.060.000	13,09
3	Almanya	4.760.000	12,31
4	Hindistan	4.400.000	11,38
5	Çek Cumhuriyeti	3.446.000	8,91
6	Ukrayna	1.843.561	4,77
7	İran	1.813.385	4,69
8	Rusya	1.530.800	3,96
9	Brezilya	1.471.610	3,81
10	Türkiye	1.283.776	3,32

Smektit; montmorillonit, beidelit, nantronit, saponit ve hektoriti içermektedir. Volkanik kül ya da kayaçların dönüşümü sonucunda 2:1 tabaka şeklinde oluşurlar. En yaygın smektit $(1/2\text{Ca,Na})(\text{Al,Mg,Fe})_4(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$ genel formülüne sahip montmorillonittir. Montmorillonitler su ile temas ettikleri anda şişme eğilimi göstermektedirler. Bu yüzden sondaj çamurlarında kullanılmaktadırlar. Şekil 2.5'te montmorillonitin ideal formu görülmektedir (Fernandez vd., 2011).



Şekil 2.5. Montmorillonit (smektit) mineralinin tipik yapısı

İllit ise yer yüzünde en sık görülen kil mineralidir. Derin denizlerdeki kil mineral paketlerinin yarısını oluşturmaktadır. Ilıman iklimlerde veya tropik topraklardaki yüksek rakımlarda oluşup nehirler ve rüzgâr vasıtasıyla okyanuslara ulaşmaktadır. Genellikle alkali miktarı bakımından düşüktürler ve Si yerine Al miktarları daha azdır. İllitlerin genel formülü $K_yAl_4(Si_{8-y},Al_y)O_{20}(OH)_4$ şeklindedir. İllit zayıf hidratlanmış potasyum ya da kalsiyum katyonları ve bireysel kil parçacıklarının arasını dolduran magnezyum iyonlarından dolayı genişlemeyen 2:1 katmanlı silikat kil mineralidir. İllit mineralinin rengi gri beyazdan gümüşü beyaza ve yeşilimsi griye kadar değişkenlik gösterir. İllitler yüksek potasyum konsantrasyonundan dolayı yapısal kil endüstrisinde ve tarımsal alanlarda mineral olarak kullanılmaktadır (Ihekwe me vd., 2020). İllit mineralinin sahip olduğu çeşitli ve değişken mineral yapısı ve işleme karmaşıklığından dolayı endüstriyel değeri düşüktür (Gaafar vd., 2013). Şekil 2.6’da tipik bir illit mineralinin katmanlı yapısı görülmektedir (Fernandez vd., 2011).



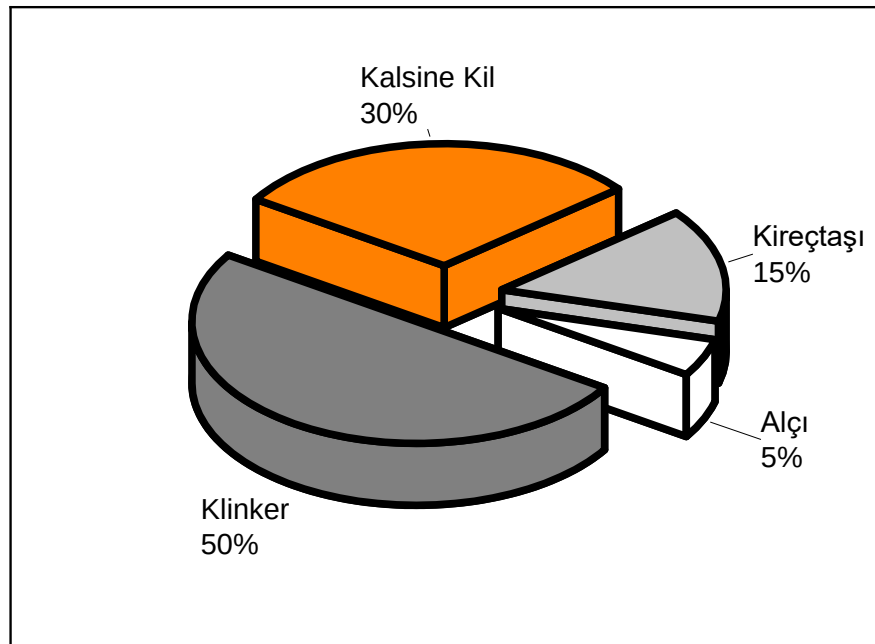
Şekil 2.6. İllit mineralinin tipik yapısı

2.3. LC³ Çimentonun ve Kalsine Kilin Genel Özellikleri

Kilin çimento yerine ikamesi geçmiş yıllara dayanmaktadır. 1950’lerin başlarında Mielanz vd. (1950) kilin kalsinasyonunun pozolanik özelliklere etkisini incelemiş ve beton üretimindeki potansiyel uygulamalarını analiz etmişlerdir. 1960’larda Brezilya’daki Jupia Barajı’nın inşasında ilk kez metakaolin %30 oranında çimento ikame malzemesi olarak kullanılmıştır. Aynı dönemde Hindistan’daki Bhakra Barajı’nın üretiminde ince öğütülmüş kalsine kil kullanıldığı yetkililerce bildirilmiştir (Zhao ve

Zhang, 2023). Kalsine kil endüstriyel uygulamalarda çimento yerine ikame malzemesi olarak uzun zamandır kullanılmasına rağmen kilin genel uygulamaları cüruf, uçucu kül gibi diğer SCM'lerden oldukça düşüktür. Bu yüzden kalsine kilin çimento ikame malzemesi olarak kullanımının tavsiye edilmesi, küresel bağlamda inşaat maliyetlerinin azalmasına yardımcı olacaktır (Antoni, 2011) .

Kireçtaşı kalsine kil çimento (LC^3) ilk kez Ecole Polytechnique de Lausanne'nda (EPFL) (Lozan Federal Teknoloji Enstitüsü) Prof. Karen Scrivener'ın yürütücülüğünde M. Antoni tarafından bir doktora tezinde önerilmiştir (Antoni, 2011). Çalışmasında metakaolin ve kireçtaşı birlikte çimento ikamesinde kullanmıştır. Çimento üretiminde etkili kaynak optimizasyonu ve karbon emisyonun azaltılması amacıyla EPFL Küba ve Hindistan'la iş birliği yaparak yeni nesil çimento olarak LC^3 'ün geliştirilmesine başlamıştır. 2004'te İsviçre Kalkınma ve İş birliği Ajansı (SADC) bu projeyi desteklemek için 4 milyon dolarlık bir fon sağlamıştır. Bu projenin uygulanması esnasında araştırmacılar LC^3 çimentonun gözenek yapısı, hidrat ürünleri, reolojisi, durabilite özellikleriyle beraber mekanik ve çevresel etkileri gibi birçok tematik yönlerini incelemişlerdir. Son zamanlarda Hindistan'da da %5 alçıtaşı, %15 kireçtaşı, %30 kalsine kil ve %50 klinkerden oluşan yeni pilot bir üçlü karışım çimento üzerinde çalışılmaktadır (Şekil 2.6). Bu malzemelerden kireçtaşı ve kalsine kil tüm dünyada yaygın olarak çimento ikame malzemesi olarak kullanılmaktadır (Antoni, 2011).



Şekil 2.7. Tipik bir LC^3 harcının karışım oranları

Mermerdaş vd. (2012) yaptıkları çalışmada Balıkesir, Bursa ve Çanakkale bölgelerinden sağladıkları değişik kalitede kaolin ve metakaolini 650-900°C’de kalsine ederek çimento yerine %5, 10, 15, 20 oranlarında ikame etmişlerdir. Bu killerin ikame oranlarını, puzolanik aktivitelerini ve erken/nihai yaş dayanımlarını incelemişlerdir. MK10 olarak isimlendirdikleri çimento yerine %10 metakaolin içeren numune tüm yaşlarda en iyi sonucu vermiştir. Nihai yaşta Balıkesir ilinde bulunan bir maden yatağından temin ettikleri ve CK15 olarak isimlendirdikleri kaolin kilini çimento yerine %15 ikame ederek çimento harcına yakın sonuçlar elde etmişlerdir. Tüm yaş dayanımlarında kullanılan kilin miktarı, türü ve kür yaşının etkili olduğunu ifade etmişlerdir.

Ferreior vd. (2012) Danimarka’dan sağladıkları montmorillonit ve kaolinit tipi killeri çeşitli oranlarda çimento yerine ikame etmişlerdir. Killeri 750-800 °C’de kalsine etmişlerdir. Ayrıca, kireç taşı kil ile 1:1 ve 1:2 olacak şekilde kullanmışlardır. Yürütülen çalışmada her bir oranda kireç taşı hem filler hem de CaO olarak karışım içerisinde kullanmışlardır. İlk günlerde elde edilen düşük dayanım değerlerinin nedeninin tanecik boyutundan bağımsız olduğu kanısına varılmıştır. Ancak ilerleyen yaşlarda yüksek oranda CaO kullanımında daha yüksek dayanımlar elde edilmiştir. Bunun nedenini kireçtaşı ile çimentonun alümina fazları arasındaki reaksiyona bağlamışlardır.

Tironi vd. (2013) yaptıkları çalışmada Arjantin’in farklı bölgelerinden elde ettikleri 5 kaolinit ve 2 bentonit kili kullanmışlardır. Killerin tümünü fırında oda sıcaklığından 750 °C’ye kadar çıkarmış, ardından 5 dakika beklettikten sonra tekrardan oda sıcaklığına düşene kadar fırında bekletmişlerdir. Kalsinasyon işleminin ardından killeri 45 mikrona kadar öğütülmüştür. EN 196-1’e uygun şekilde (PÇ:Su:Kum:1:0,5:3) karışımlar hazırlanmıştır. %30 oranında kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş killeri çimento yerine ikame edilerek numuneler hazırlanmış ve 7, 28, 90 günlük basınç dayanımları incelenmiştir. Çalışmalar esnasında %30 oranında çimento yerine kil kullanımı su ihtiyacını arttırmış ve istenilen kıvam için su miktarı artırılarak kıvam elde edilmeye çalışıldığında su/bağlayıcı oranında 0,71 seviyesine kadar artış meydana gelmiştir. Ancak beklenildiği gibi basınç dayanımında daha düşük sonuçlar alınmıştır. Tüm yaşlarda alümin ve silis miktarı en yüksek kaolin ile hazırlanan karışımlar daha yüksek basınç dayanımı sonuçlarına sahip olmuşlardır. Al₂O₃ miktarının kil içerisinde daha fazla olması SiO miktarının fazlalığından daha etkili olmuştur. Al₂O₃ miktarı daha fazla olan killeri daha yüksek dayanım göstermiştir. SiO miktarı fazla olan bentonitler tüm

yaşlarda en düşük sonucu vermiştir. Bunun nedeni ise Al_2O_3 miktarlarının az olması şeklinde açıklanmıştır.

Dhandapani vd. (2018) 2018 yılında Hindistan kaynaklı alümin ve silis miktarı yüksek kil ile çalışma yapmışlardır. %50 oranında çimentoyu azaltarak yerine %31 oranında 700-750°C'de ısıtılarak iyileştirme yaptıkları kil ve %4 oranında priz düzenleyici olarak alçıtaşı kullanmışlardır. Ayrıca, dolgu etkisi göstermesi amacıyla %15 oranında kireç taşı kullanmışlardır. Erken yaşta kil, alçı ve kireç taşıyla üretilen numuneler referans numunesinin basınç dayanım değerine ulaşamamış ancak nihai yaşta referans çimento harcından daha fazla basınç mukavemetine sahip olmuştur. Bunun nedeninin LC^3 bağlayıcı sisteminin diğer karışımlara kıyasla en iyi hidrasyon karakteri göstermesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Sun vd. (2019) Çin Huabei'den sağladıkları 3 farklı kaolin kilini 600-650-700 °C'de kalsine etmişlerdir. Ayrıca, 3 farklı tip metakaolin de karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. EN 196-1 uyarınca (PÇ:Su:Kum:1:0,5:3) hazırladıkları numunelerde ideal kalsinasyon sıcaklığını araştırmışlardır. 3, 7, 28 günlük basınç dayanım testleri yapmışlardır. İdeal tek bir sıcaklık belirlenememiştir. Erken yaşta 650 °C'de nihai yaşta ise 700 °C'de kalsine olan killeriyle hazırlanan karışımlar en yüksek dayanıma sahip olmuşlardır. Metakaolinde erken yaş özelliklerinde belirli yüzey alanı etkili olurken nihai yaşta puzolanik aktivitenin etkili olduğunu söylemişlerdir. Kaolinde ise belirli yüzey alanından ziyade tüm yaşlarda puzolanik aktivitenin etkili olduğu belirtilmiştir.

Arslan vd. (2020) yaptıkları çalışmada Türkiye'den farklı kaynaklardan aldıkları killeri 1000 °C'ye kadar kalsine etmiş ve metakaolin ile karşılaştırmak için kendiliğinden yerleşen harçlar üretmişlerdir. Çimento ağırlığınca %5-10-15-20 miktarında killer çimento yerine ikame edilmiştir. %15 metakaolin ile hazırlanan numune 28 ve 90 günlük basınç dayanımlarına göre referanstan %10 ve %15 daha fazla dayanım vermiştir. Ayrıca, kaolin için sıcaklık ve ikame miktarı arttıkça dayanımda düşüşler olduğunu gözlemlemişlerdir.

Nguyen (2020) yürüttüğü doktora tezinde Avustralya'dan sağladığı düşük kalite killeri 700-850°C'de kalsine ederek deneysel çalışmalar yapmıştır. Ayrıca, kilin yarısı oranında (%15) dolgu etkisi göstermesini hedefleyerek kireç taşı kullanmıştır. Çimento ile kil arasındaki reaksiyondan daha etkili bir kil ve kireç taşı reaksiyonu gözlemlemiştir. 7 günlük kür süresinde dayanımda kireçtaşı ve kilin etkisinin düşük olduğunu gözlemlerken 14 günlük kür süresinde referanstan daha yüksek basınç dayanımları elde edilmiştir.

Du ve Pang (2020) kaolin kilini 800 °C’de kalsine ederek kireç taşı ile birlikte çimento yerine %30-45 oranında ikame ederek çalışmışlardır. Pozolanik reaksiyonun ilk bir haftada gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. %30 oranında çimento yerine kalsine kil ikamesi yapılırken kullanılan kilin yarısı oranında kireçtaşı sisteme dahil edilmiştir. Dolgu etkisi sayesinde çimento hidratasyonu için daha fazla alan ve mevcut su bulunduğunu belirlemişlerdir. Kalsine kilin pozolanik reaksiyonu ilk hafta başlarken kireçtaşı ile olan sinerjik etkileşimin ileriki yaşlarda başladığını gözlemlemişlerdir. %30 oranında çimento yerine kalsine kil ikamesi ile hazırlanan numuneler erken yaşta referans numuneden daha düşük basınç dayanımı verirken 7. güne doğru hızla dayanım artışı göstererek referans numuneyi yakaladıkları deneyler ile ortaya konmuştur.

Cheng vd. (2021) yaptıkları çalışmada Huaibe, Çin’den aldıkları 17,1 m²/g ve 18,3 m²/g olmak üzere 2 farklı Blaine inceliğine sahip kaolin kullandılar. 600-650-700 °C sıcaklıklarında 2 saat kalsine etmişlerdir. Ayrıca, metakaolin ile de referans numuneler hazırlamışlardır. EN 196-1 uyarınca hazırladıkları numunelerde %10 oranında çimento yerine kil ikamesi yapmışlardır. Pozolanik açıdan en iyi sonucun 650 °C’de kalsine edilen ve ince kaolin kili özelinde olduğunu belirlemişlerdir.

Berenguer vd. (2021) yaptıkları çalışmada EN 196-1’ e verilen karışım oranı ile numune hazırlamışlardır. Çimento yerine %15 oranında silis dumanı, metakaolin ve uçucu kül ikame ederek bu pozolanik malzemelerin mekanik davranış üzerine etkilerini incelemişlerdir. Metakaolin ve silis dumanının uçucu külden daha iyi pozolanik özellik gösterdiğini Chappela metodu ile ortaya koymuşlardır. Ayrıca, 28, 63, 91 ve 365 günlük kür yaşlarında basınç dayanımları incelenmiştir. Tüm numuneler basınç dayanımı açısından referans numuneden daha yüksek sonuçlar göstermiştir; tüm yaşlarda silis dumanı en iyi basınç dayanım değeri gösterirken metakaolin ve uçucu kül benzer dayanımlar sergilemişlerdir.

Lorentz vd. (2021) yaptıkları çalışmada düşük kalitede kaolin kili kullanmışlardır. 4 farklı kaolinit içeriğinde kil ile çalışarak, %20 oranında çimento yerine kil ikame etmişlerdir. 4 kili 1 saat süresince 600 °C’de kalsine etmişlerdir. Akma dayanımı, viskozite deneyleri ile akış performansını değerlendirmişlerdir. Kaolinit içeriğinin kalsine olmuş partikül karakterizasyonundan daha önemli olduğunu belirlemişlerdir.

Cheng vd. (2021) 2 farklı yüksek kalitede kaolinitik kili 650 °C’de 2 saat kalsine ederek yüksek pozolanik özellikler elde etmişlerdir. Kalsine kaolinin pozolanik aktivitesinin saf kaolinin kristalliliğine, dehidroksilasyonuna ve kalsine kaolindeki aktif Al miktarına bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Erken yaş basınç dayanımında kalsine kaolinin

yüzey alanı etkili olurken nihai yaşta kaolinit miktarı ve yapısal bozulmanın etkili olduğunu söylemişlerdir.

Cardinaud vd. (2021) yaptıkları çalışmada Fransa'nın çeşitli lokasyonlarından temin ettikleri iki farklı metakaolin içeriğine sahip kili, kaolinit içerikli kili ve illit+kaolinit şeklinde hazırladıkları hibrit kil karışımı üzerine çalışmışlardır. Çimento yerine killeri %30 oranında ikame ederken %15 oranında da doldurma etkisi göstermesi amacıyla kireç taşı kullanmışlardır. Daha az miktarda metakaolin içeren yapıda dahi kireç taşı ile önemli puzolanik aktivite ve sinerji gözlemlemişlerdir. Özellikle yüksek metakaolin içeren 3'lü sistemde kireç taşı ile çok iyi etki gösterdiğini görmüşlerdir. Ayrıca, hazırladıkları illit ve kaolinitli kilin kireç taşı ile en iyi sonuç verdiğini görmüşlerdir. Sadece saf kaolinit ile değil illit-kaolinit sisteminin de kireçtaşı ile sinerji sağladığını söylemişlerdir.

Guo vd. (2022) Çin'de bol miktarda mevcut olan killerden birisi olan silisi yüksek, Çin'deki diğer killere nazaran alümini düşük bir kil ile çalışmışlardır. 650-900 °C sıcaklık aralığında kalsinasyon yaptıklarını belirtmişlerdir. Çimento yerine %30 kalsine kil ve %15 kireç taşı kullanmışlardır. Burada kullandıkları kireç taşını sönmemiş kireç özelliklerinde tercih etmişlerdir. Erken yaşta kireçten gelen CaO ile çimento ve kalsine kilden gelen alüminalar reaksiyona girerek kalsiyum alümina silikat hidrat (C-A-S-H) jelleri oluşturduklarını gözlemlemişlerdir. Yüksek miktarda Ca(OH)_2 ; silika ve alüminatın ayrıca, karboalüminatların oluşumu ile reaksiyona girerek çok fazla tükendiğini ifade etmişlerdir. Böylece basınç dayanımında önemli artışların görüleceğini ifade etmişlerdir.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Tez kapsamında yürütülen deneysel çalışmalarda LC³ karışımlarında kullanmak amacıyla Konya’da yer alan Konya Çimento A.Ş’den temin edilen CEM I 42,5R tipi Portland çimento (PÇ) kullanılmıştır. Kullanılan çimentonun özgül ağırlığı 3,06 ve Blaine özgül yüzeyi 325 m²/kg’dır. Çizelge 3.1’de kullanılan çimentonun kimyasal kompozisyonu verilmiştir. Şekil 3.4 (a)’da kullanılan çimentonun görüntüsü verilmiştir.

Çizelge 3.1. CEM I 42,5 R çimentosunun kimyasal ve fiziksel kompozisyonu

Kimyasal Kompozisyon, %	PÇ
SiO ₂	20,77
Al ₂ O ₃	5,55
Fe ₂ O ₃	3,35
MgO	2,49
CaO	61,43
Na ₂ O	0,19
K ₂ O	0,77
Kızdırma Kaybı	2,20
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	29,67
Fiziksel Özellikler	
Özgül Ağırlık	3,06
Blaine İnceliği (m ² /kg)	325

Tez kapsamında üretilen harç numunelerinde matris içerisinde en fazla ağırlığa sahip malzeme PÇ’nin üç katı miktarda kullanılan ince agregalardır. Bu nedenle harç içerisinde en fazla bulunan kum diğer bileşenler kadar dayanım ve işlenebilirlik gibi parametreler üzerinde etkili olmaktadır. Bu nedenle tez kapsamında üretilen harçlarda LİMAK Batı Çimento A.Ş.’den 1350 gr’lık torbalarda temin edilen TS EN 196-1 standardına uyumlu Avrupa Standartlar Komitesi (CEN) standart kumu ya da diğer kullanılan ismiyle Uluslararası İnşaat Malzemeleri, Sistemleri ve Yapıları Laboratuvarları ve Uzmanları Birliği (RILEM) kumu kullanılmıştır. CEN kumu silis kaynaklı doğal bir kumdur. Kullanılan kumun granülometrisi Çizelge 3.2’de görüntüsü ise Şekil 3.4 (b)’de görülmektedir.

Çizelge 3.2. CEN Standart kumu (RILEM kumu) granülometrisi

Elek boyutları (mm)	2,00	1,60	1,00	0,50	0,08
Kümülatif elekte kalan (%)	0	7±2	33±2	67±2	99±1

Tez kapsamında hazırlanan LC³ numunelerinde çimento ikame malzemesi olarak harç içerisinde %30 oranında kalsine kil kullanılmıştır. Kil olarak İstanbul Şile’de bulunan maden yatağından tez çalışması kapsamında piyasada kâğıt, seramik gibi katma değerli sektörlerde de kullanılan Rafine Kaolin (RK) (Şekil 3.2 (a)) kili tercih edilen düşük kalite killere referans olması amacıyla maden yatağından temin edilmiştir. Ayrıca, düşük kaliteli, herhangi bir zenginleştirme/süzme işleminden geçmemiş, selektif madencilik ürünü olmayan ve ton fiyatı dökme klinkerin ton fiyatından daha düşük killer de düşük kaliteli kil olarak aynı maden yatağından temin edilmiştir. Kullanılan düşük kalite killerin isimleri maden yatağı yetkililerince Düşük Alümin Yüksek Silis (DAYS) (Şekil 3.2 (b)) ve Plastik Alümini Yüksek (PAY) (Şekil 3.2 (c)) olarak tarafımıza bildirilmiştir. Ayrıca, yapılarda dolgu duvar olarak kullanılan delikli tuğla (DT) (Şekil 3.2. (d)) kil içeren atık malzemelerin LC³ harçlarında SCM olarak kullanılması amacıyla tez çalışmasında yerini almıştır. Maden yatağı yetkilileri tarafından kullanılan kil isimleri tez çalışmasında aynen kullanılıp isim kısaltmaları killerin baş harfleri dikkate alınarak yapılmıştır. Şekil 3.1’de hazırlanan LC³ harçların örnek bir kısaltması gösterilmiştir. Çizelge 3.3’te killerin X-ışınları Floresans Spektroskopisi (XRF) analizi sonucunda bünyelerinde bulunan oksitler ve yüzdesel miktarları gösterilmiştir. Tüm kil türlerinde SiO₂ miktarının %50’den fazla olduğu görülmektedir. Kaolinit miktarının en yüksek olduğu düşünülen rafine kaolin kilinde Al₂O₃ miktarının en yüksek olduğu görülmektedir. İnşaat atığı olarak tez çalışmasında kullanılan ve çeşitli killerin harmanlanması ile hazırlanan DT numunesi incelendiğinde içerisinde majör ve minör 11 adet farklı karma oksitten bulunduğu görülmektedir. Şekil 3.2’de killerin ve CEM I 42,5R PÇ’nin karma oksit fazlarının üçlü diyagramdaki bireysel görüntüleri görülmektedir. Şekil incelendiğinde CEM I 42,5R çimentosunun kalsiyum ve alüminyum oksit fazlarının yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Çimentonun aksine killerde ise düşük kalsiyum oksit miktarından dolayı üçlü diyagramda en sol üste yapışık halde dizilim gösterdiği görülmektedir. DT’nin içerisinde diğer killere nazaran daha yüksek bulunan CaO’dan dolayı grafiğin orta kısımlarında yer aldığı Şekil 3.3’te görülmektedir.



Şekil 3.1. LC³ karışımlarında kullanılan killerin kısaltma şeması

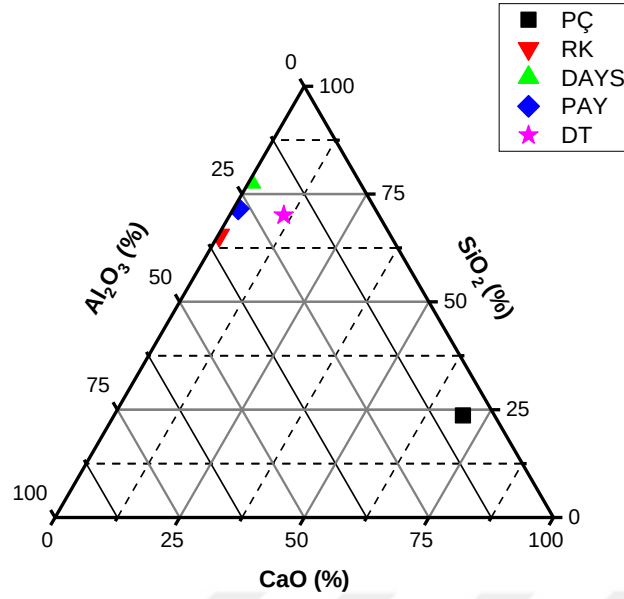




Şekil 3.2. LC³ harçlarında kullanılan düşük kaliteli ve atık kaynaklı killerin öğütme öncesi ve öğütme sonrası görüntüleri

Çizelge 3.3. Farklı kalitede killerin ve PÇ'nin XRF analiz sonuçları (%)

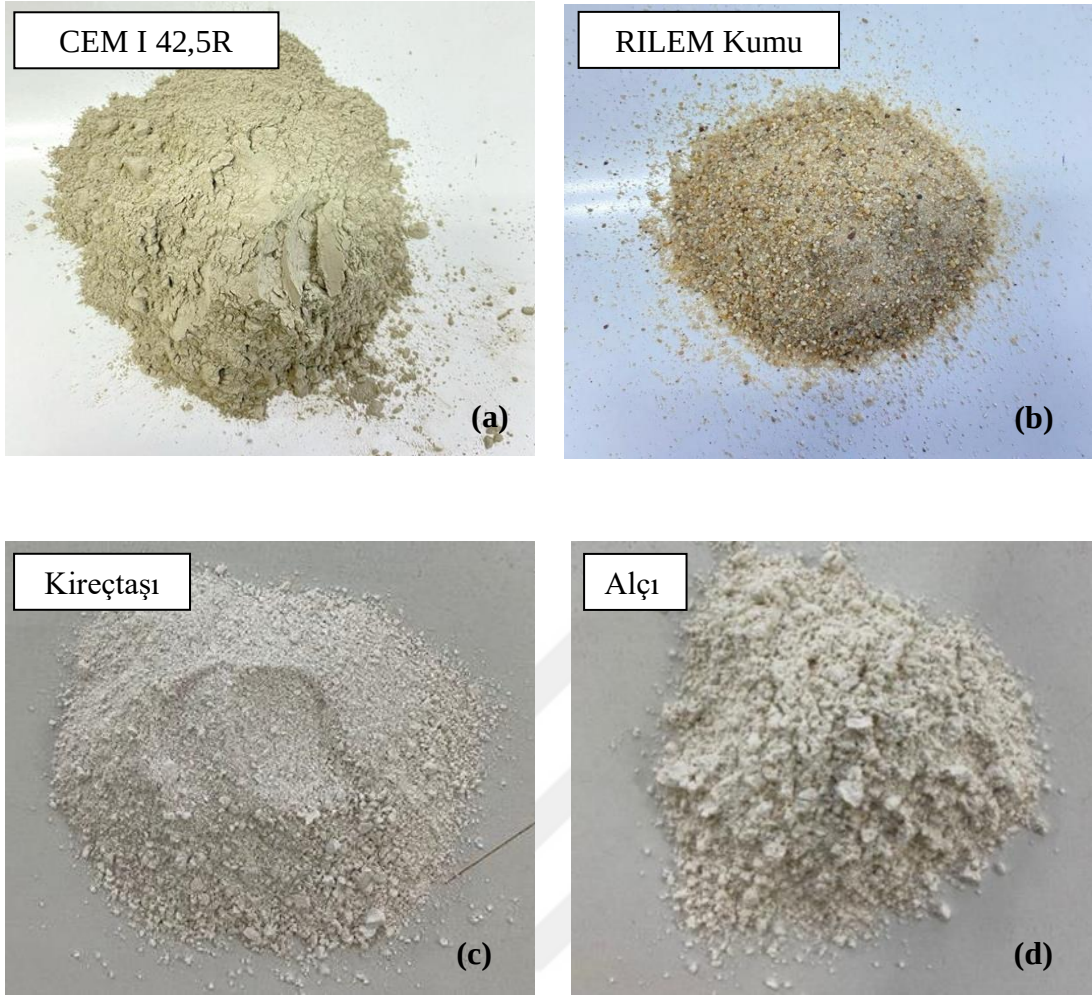
Num.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CO ₂	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
PÇ	70,07	19,07	10,85	-	-	-	-	-	-	-	-
RK	61,54	32,28	0,18	2,43	0,26	1,08	1,20	0,11	-	0,79	0,13
PAY	60,40	29,69	0,87	2,84	1,16	2,83	1,27	-	-	0,94	-
DT	55,31	15,05	8,57	6,63	4,18	2,60	2,47	2,29	1,79	0,83	0,20
DAYS	68,80	19,41	0,28	6,91	0,46	2,18	0,53	-	-	1,23	0,12



Şekil 3.3. Karma oksitlerin üçlü pilot gösterimi (CaO, Al₂O₃ ve SiO₂)

LC³ harçlarında yer alan ikame bağlayıcı malzemelerden kilden sonra matris içerisinde en fazla bulunan malzeme (%15) kireçtaşı ya da diğer bir adıyla kalker taşıdır. Kimyasal bileşimi ise CaCO₃.H₂O'dur. LC³ harçlarında kullanılan kireçtaşı Ankara Gölbaşı'nda bulunan Ankara Alçı A.Ş. firmasından mikronize şekilde temin edilmiştir. Şekil 3.4 (c)'de kullanılan kireçtaşı görülmektedir. LC³ karışımlarında kullanılan alçıtaşı ise priz düzenleyici olarak kullanılmıştır. Kullanılan alçı Ankara Alçı A.Ş. firmasının fabrikasından mikronize halde temin edilmiştir. Temin edilen alçının kimyasal bileşimi CaSO₃.H₂O'dur. Şekil 3.4 (d)'de harçlarda kullanılan alçıtaşı tozu görülmektedir. LC³ harçlarında karışım suyu olarak Konya Teknik Üniversitesi Yapı Malzemeleri Laboratuvarı'nda bulunan şebeke suyu kullanılmıştır. LC³ harçlarında kullanılan çimento ikame malzemeleri bağlayıcı formunda matris içerisinde reaksiyona girmesi adına ASTM E-11 standardına göre 200 numaralı ve 73 µm açıklıklı elekten geçecek şekilde öğütülüp elenmiştir.

Bütün karışımlarda işlenebilirliği arttırmak amacıyla 2 farklı tipte SİKA marka yüksek oranda su azaltıcı katkı (YOSAK) kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal katkılardan biri çimentolu harçlar ve diğeri ise killere için tasarlanan süper akışkanlaştırıcı sınıfında katkı maddeleridir.



Şekil 3.4. LC³ karışımlarında kil dışında yer alan ve bağlayıcı yerine kullanılan malzemeler ve kumun görüntüleri

3.2. Yöntem

Bu kısımda tez çalışması kapsamında üretilen LC³ harçlarında kullanılan killerin özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi edinmek amacıyla yürütülen analitik testler ve harçlar üzerinde yapılan deneylerin yöntemleri açıklanmıştır.

3.1.1. X-ışını difraktometresi (XRD)

Analiz, kil malzemeleri için difraksiyon yani yansıma deseninin ölçülmesini temel almaktadır. Yansıyan ışınların oluşturduğu pik değerlerinden kil malzemelerin kristal yapılarına dair bilgiler elde edilmiştir. Test için seçilen düşük kalite killeri önce 104 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan numuneler 73 µm göz açıklığına

sahip elekten geçene kadar öğütölüp ardından elenerek Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Faköltesi bünyesinde yer alan Merkezi Laboratuvar’da (MERLAB) bulunan EUROPE GNR marka TT XRD model XRD test cihazında 5-65° açısai dönme ile 20-25 dakika sürede tamamlanmıştır. XRD testi sonucu elde edilen grafikler yardımıyla düşük kalite killeri literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırmalı olarak incelenerek oluşarı pik değeri analizi edilmiştir.

3.1.2. Termogravimetrik analiz (TGA/DTG)

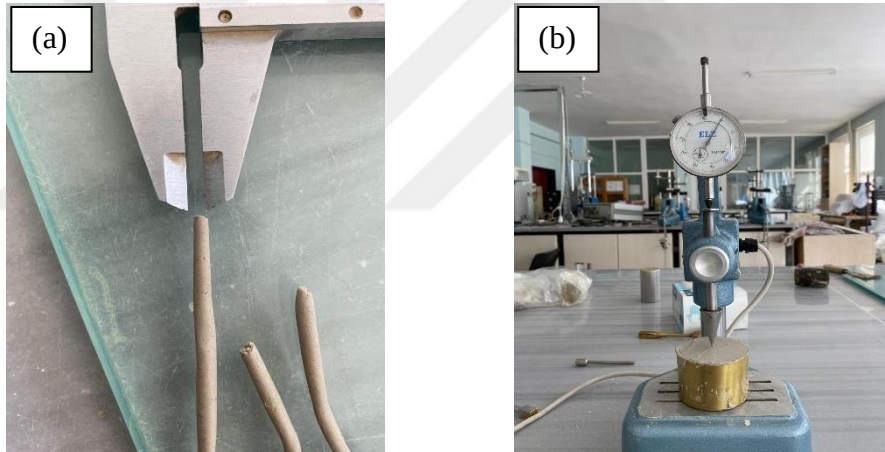
Tez çalışmasında kullanılan düşük kaliteli killeri ve inşaat yıkıntı atığı (İYA) olarak seçilen DT için optimum kalsinasyon sıcaklığını belirlemek amacıyla killeri üzerinde TGA/DTG analizi uygulanmıştır. Testler Necmettin Erbakan Üniversitesi bünyesinde yer alan Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi’nde (BİTAM) bulunan SETARAM marka LABSYS Evo model TGA/DSC cihazında her bir kil numunesi 100 mL/dk nitrojen gaz akışında 30°C’den 1000°C’ye kadar 10°C/dk sıcaklık artışı altında bekletilerek kütle kayıpları incelenmiştir.

3.1.3. Plastisite indisi testi (ASTM D4318)

Yürütölen deneysel çalışmada maden yatağından ham ve nemli halde temin edilen kil numuneleri laboratuvar etövünde 104 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiştir. Numunelerin temin edildiğı zaman, nakliye anındaki çevre şartları ve deney gününe kadar laboratuvar ortam koşulları değışiklikleri ile farklı plastiklik derecelerinde olabileceğı düşünöldüğünden tüm kil numunelerinde kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından ASTM D4318 uyarınca 0,425 mm göz açıklıklı elekten geçirilen kil örnekleri plastik bir kabın içerisinde kontrollü şekilde su eklenerek kıvam limitleri belirlenmiştir. Plastik limit belirlenirken elle düz bir cam zemin üzerinde yuvarlanan kil+su karışımı üzerinde 3 mm çatlak oluştuğı durum plastik limit olarak kabul edilmiştir (Şekil 3.5 (a)). Ardından bu su içeriğinde tartılan kil+su karışımı 24 saat 104°C sıcaklıkta kurumak üzere etöve bırakılmıştır. Islak halde tartılan ağırlıktan kuru haldeki ağırlık çıkarılarak plastik limit değeri belirlenmiştir. Likit limit belirlenirken plastik limit değeriinde olan sulu kil karışımına kontrollü şekilde su ilave edilmeye devam edilmiştir. Belirli su içeriklerinde malzeme düşen koni deney aletine yerleştirilmiş ve sivri uçlu koni 5 saniye boyunca malzemeye daldırılmış ve batma miktarları not alınmıştır (Şekil 3.5 (b)). 20 mm batmanın

altında, yaklaşık 20 mm batmada ve 20 mm batma üzerinde olacak şekilde en az 3 okuma için değerler not edilmiştir. Bu değerlerdeki numuneler bir kaba alınarak 24 saat 104 °C sıcaklıkta su içeriğini belirlemek üzere etüve konulmuştur. Tüm bu işlemlerin ardından plastik durumdaki ve likit limit durumundaki su içerikleri belirlenmiş ve likit limit değerinden plastik limit değeri çıkarılarak yüzdesel olarak plastisite indisi değeri düşük kaliteli killerin her biri için belirlenmiştir.

Killerin plastisite dereceleri ile öğütme süreleri arasında organik bir ilişki olduğu düşünülmektedir. Basit mantık ile yumuşak maddeler suyu daha kolay absorbe ederek doygunluk derecelerine ulaşırken sert maddeler için benzer doygunluk seviyesine ulaşılması için çok daha fazla miktarda su gerekmektedir. Ayrıca, malzemelerin sertliği arttıkça benzer incelikler için öğütme süreleri de artış gösterecektir. Bu nedenle killerin bireysel olarak plastiklik dereceleri belirlenerek öğütme süresine ve işlenebilirliğe etkileri incelenmiştir.



Şekil 3.5. Likit limit belirlemek için yapılan plastik limitin belirlenmesi (a) ve düşen koni deney aleti (b)

3.1.4. Düşük kaliteli killerin öğütme ve kalsinasyonu

LC³ harçları hazırlanırken çimento haricinde kullanılacak diğer tüm bağlayıcı malzemeler kaynaklarından ham olarak temin edilmiştir. Sonradan besleme yoluyla hibrit öğütme gerçekleştirilmesi için malzemelerin Liya marka bond tipi öğütme aletine (Şekil 3.7. (a)) giriş sıraları ve bekleme sürelerinin bilinmesi gerekmektedir. Ham halde temin edilen çimento ikame malzemelerinin öğütülme işlemi Liya marka bond tipi bilyalı öğütücüde (Şekil 3.7 (a)) gerçekleştirilmiştir. Öğütücü Ankara'da bulunan Liya Laboratuvar Test Cihazları İmalatı ve Dış Tic. Ltd. Şti.'den temin edilmiştir. Bond

değirmeni hem yaş hem de kuru öğütme işlemine uygun olarak tasarlanmıştır. 22 litrelik silindirik değirmen haznesine sahiptir. 100×300 mm ebadında yandan kauçuk conta kapaklıdır. Dönüş hızı ayarlanabilmektedir. Standart hız 70 devir/dakika olarak ayarlanmıştır. Belirtilen çap ve adetlerde bilyalar (38,1 mm; 43 adet, 31,75 mm; 67 adet, 25,40 mm; 10 adet, 19,05 mm; 71 adet, 15,87 mm; 94 adet) (Şekil 3.7 (a)) ve 1 adet yedek ürün toplama kabı ile birlikte temin edilmiştir. 220 V, 50-60 Hz, 1 ph enerji sarfiyatına sahiptir. Öğütme işlemi esnasında temin edilen tüm bilyalar silindir hazne içerisine konulmuştur. Enerji sarfiyatı düşünülerek çalışma hızı 40 devir/dakika olarak seçilmiştir. Bu çalışma parametresinde 1,5 Amper 225 Volt enerji sarfiyatı oluşmaktadır. Öğütücü tam kapasitede çalıştığında 2,1 Amper 225 Volt enerji sarfiyatı ortaya çıkmaktadır. 40 devir/dakika çalışma ile hem enerji sarfiyatı düşürülmüş hem de tüm bilyaların öğütmede yer alması ile malzeme sertliğine göre farklılık gösterse de daha kısa bir öğütme süresi sağlanması hedeflenmiştir. Bu nedenle tez çalışmasında kullanılan düşük kalite killer ile kireçtaşı ve alçıtaşı ayrı ayrı ön öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneye başlamadan önce ham halde maden yatağından temin edilen kilin öğütme deney aletinin çeperine yapışmasını engellemek için 24 saat 104 °C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Böylece killerin içerisinde bulunan serbest suyun sistemden uzaklaşarak öğütme sürelerini etkilemesinin önüne geçilmiştir. Sertlik zamanlarını belirlemek amacıyla yürütülen bu deneyde malzemeler bireysel olarak 73 µm göz açıklığına sahip elekten geçene kadar öğütülmüştür. Öğütme esnasında dakikada bir öğütme işlemi durdurulup malzemenin inceliği kontrol edilmiştir. Hedeflenen incelikte malzemenin %100'ü elekten geçince deney sonlandırılmış ve kaydedilen süreler ile öğütme verimleri belirlenmiştir.

Killerin doğal halleriyle puzolanik özellik göstermediği ancak belirli sıcaklıklarda ısı iyileştirme yapılarak puzolanik özellik kazanabildikleri bilinmektedir. Tez kapsamında sonuçları “Araştırma Sonuçları ve Tartışma – Bölüm 4’te” verileceği üzere ön deneyler ve testler neticesinde belirlenen kalsinasyon sıcaklığında (750 °C) tüm killere ısı iyileştirme işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon işlemi için öncelikle her bir kil numunesi 24 saat 104 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Ardından LİYA marka bond tipi bilyalı öğütücüde (Şekil 3.6 (a)) önceden belirlenen öğütme süreleri dikkate alınarak ön öğütme işlemi yapılmıştır. Ham halde maden yatağından temin edilen killerin amorfizasyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla laboratuvar tipi kül fırın (Şekil 3.6 (b)) kullanılmıştır. Kül tipi fırın Ankara’da bulunan Liya Laboratuvar Test Cihazları İmalatı ve Dış Tic. Ltd. Şti.’den temin edilmiştir. 10 litre hacme sahip, 1100 °C sıcaklığa çıkabilen, PID&MP kontrol sistemine sahip, ±2 °C sıcaklık hassasiyetinde çalışan, iç

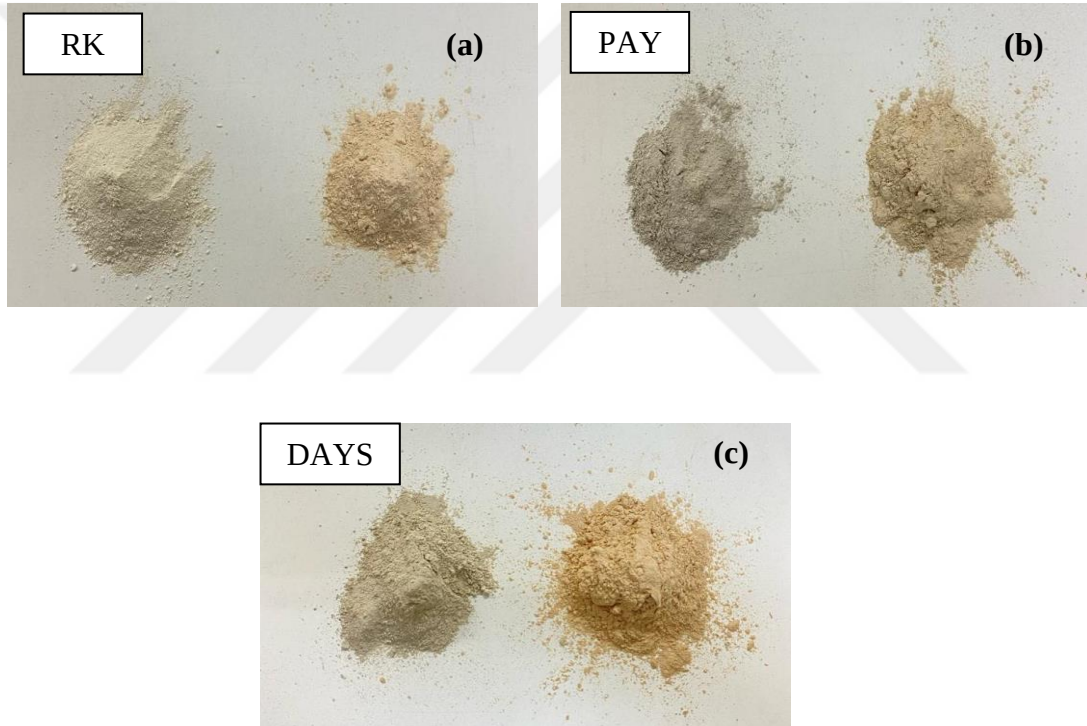
yüzey yapısı fiber plaka ve ateş tuğlası dış yüzey yapısı elektrostatik toz boyalı çelik kaplama olan, 380 V, 50-60 Hz, 3 ph enerji sarfiyatıyla çalışan laboratuvar tipi kül fırını killerin kalsinasyon işlemini yapmak amacıyla tercih edilmiştir. Kül fırını içerisine 4 adet porselen tabak yerleştirilerek yaklaşık olarak 2 kg kalsine kil ısıtıl işlem sonrasında elde edilebilmektedir. Testler sırasında kül fırın oda sıcaklığından hedeflenen sıcaklığa (750 °C) 30 dakikada ulaşmıştır. Kalsinasyon işlemi tamamlandıktan sonra tekrardan oda sıcaklığına kapalı ve kapağı açık olarak 8 saatte düşmüştür.

Ön öğütme işleminin ardından kil numuneleri 0,15 mm göz açıklıklı elekten numunenin %100'ü geçene kadar elenmiştir. Elde edilen malzeme beyaz, renksiz ve üzerinde herhangi bir işleme ya da desen bulunmayan porselen tabaklara üst kısımda birikme olmayacak şekilde yayvan olarak yerleştirilmiştir. Hazırlanan tabaklar oda sıcaklığında ($24\pm 2^{\circ}\text{C}$) bulunan LİYA marka kül tipi laboratuvar fırınına yerleştirilmiştir. Ardından fırın belirlenen sıcaklığa (750 °C) ulaşmaya kadar beklenip hedeflenen sıcaklıkta malzemeler en az 1 saat bekletilmiştir. Süre tamamlandıktan sonra fırın kapatılarak tabaklar içerisindeki malzeme -20 °C sıcaklıktaki buzlukta bekletilmiş olan metal kabın içerisinde dökülmüştür. Kalsine edilmiş sıcak haldeki malzeme kap içerisine aktarılmıştır. Kap su dolu bir kovada yüzecek şekilde yarım saat bekletilmiştir. Ardından soğuyan malzeme -20 °C sıcaklıktaki buzluğa soğuması için konulmuştur. Böylece 1 saat ısıtılan malzeme için 1 saat ani soğutma işlemi uygulanmıştır. Belirlenen sıcaklık ve süresi tamamlanan malzemeler ani soğutma yoluyla kalsinasyon işlemi tamamlanmıştır.

Kalsinasyon işlemi tamamlanan killerin kalsinasyon öncesi ve sonrası görüntüleri Şekil 3.7 (a-c)'de görülmektedir. İlgili şekillerden görüleceği üzere düşük kaliteli killerin kalsinasyon öncesi ve sonrası meydana gelen renk farkları değişen kristal yapısı nedeniyle gerçekleşmiştir.



Şekil 3.6. Bond tipi bilyalı öğütücü (a) ve kül tipi laboratuvar fırını (b)



Şekil 3.7. Farklı düşük kalite killerin kalsinasyon öncesi (sol) ve kalsinasyon sonrası (sağ) görüntüleri

3.1.6. LC³ karışımlarının hazırlanması (TS EN 196-1)

Tez çalışmasında üretilen tüm numuneler TS EN 196-1 çimento deney metotları standardında yer alan geleneksel harç oranlarında (1 kısım çimento, 3 kısım CEN standart kumu ve 0,5 kısım su) hazırlanmıştır. LC³ harçlarında en az %50 oranında harç karışımı içerisinde klinkeri azaltmayı hedefleyerek klinker yerine %30 kalsine kil, %15 kireçtaşı ve %5 alçıtaşı ikame edilmiştir. CEM I 42,5R çimento içerisinde %95 klinker ve %5

alçıtaşı içermektedir. LC³ harçları için %50 oranında azaltıldığı taktirde çimento %47,5 klinker ve %2,5 alçıtaşı içereceğinden matris içerisine dışarıdan %2,5 oranında alçıtaşı eklenmiştir. Böylece üretilen LC³ harçlarında matris içerisinde toplamda %5 alçıtaşı kullanılmıştır. Kullanılan alçıtaşının saklama koşullarından dolayı bünyesine su alarak hidrit forma dönüşmüş olabileceği düşünüldüğünden 130 °C sıcaklıktaki etüvde 30 dakika bekletilerek içeriğindeki su buharlaştırılıp matris içerisinde priz düzenleyici olarak kullanılmak üzere anhidrit ya da hemihidrit forma dönüştürülmüştür.

Üretilen LC³ harç numunelerinde tek değişken parametrenin kil türü olması hedeflenmiş olup tüm karışımlarda aynı oranda YOSAK kullanılmıştır. Bu nedenle farklı kalitede killer ile hazırlanan LC³ harçlarından işlenebilmesi en düşük kil türü belirlenerek yayılma tablası testi yapılmıştır. Yayılma tablası testi sonucunda en düşük yayılma çapının en az 15 cm olması hedeflenmiştir. Ön deneyler sonucunda bağlayıcı ağırlığının %1,2'si oranında YOSAK kullanılmasına karar verilmiştir. Çalışma esnasında iki farklı YOSAK hibrit olarak kullanılmıştır. 1. tip %70 oranında kullanılırken 2. tip YOSAK ise %30 oranında kullanılmıştır. Killerin sulu ortamda etrafındaki suyu hızlı bir şekilde absorbe ettiği bilindiğinden hazırlanan harç karışımlarında karışım suyunun bir kısmı çimento ve LC³ kuru karışımına eklendikten sonra bir süre karıştırılmıştır. Sistemdeki su killer tarafından absorbe edildiği anda karışım suyunun bir kısmı ile beraber 1. tip YOSAK karışımlara dahil edilerek karışımın homojen şekilde karışması sağlanmıştır. Ardından kum ilavesi ile tekrardan kıvam kaybı meydana gelmesi ile birlikte bu aşamada 2. tip YOSAK eklenerek harcın nihai kıvamı elde edilmiştir. Uygulanan işlemler CEM I 42,5R PÇ ile üretilen referans numuneler dahil tüm kil çeşitlerinde aynı şekilde yürütülmüştür. Homojen olarak karışan numuneler önceden kalıp yağı ile yağlanan 50×50×50 cm boyutlarındaki çelik kalıplara yerleştirilmiştir. Ardından kalıplar sarsma tablasında 25 vuruş yapılarak ve şişlenerek kalıpta boşluk kalmayacak şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 3.8 (a)). Ardından deney gününe kadar Şekil 3.8 (b)'deki gibi su küründe bekletilmiştir.

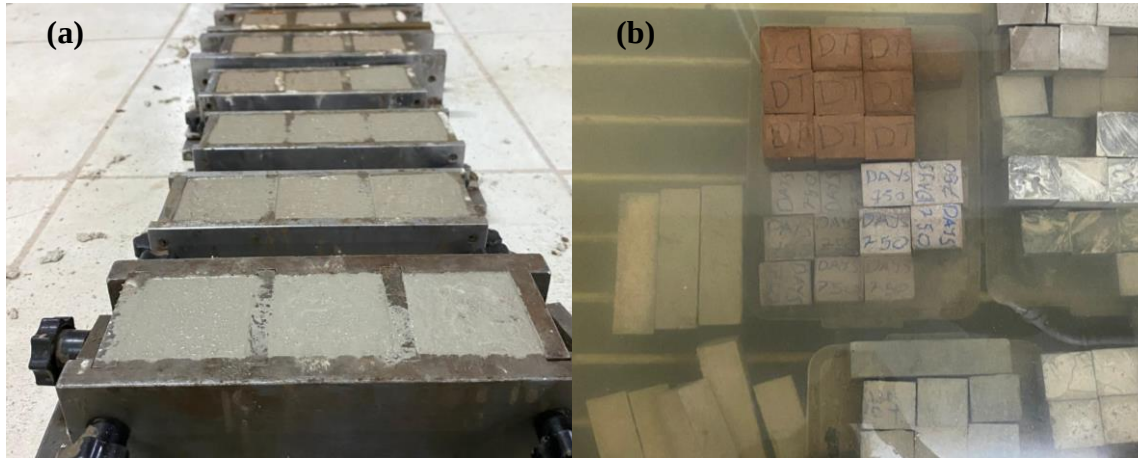
3.1.7. Yayılma tablası deneyi (TS EN 1015-3)

Üretilen harçların işlenebilme özelliklerini incelemek amacıyla yayılma tablası testi TS EN 1015-3 Kagit harcı-Deney metotları-Bölüm 3: Taze harç kıvamının tayini (yayılma tablası ile) uyarınca yürütülmüştür. Yayılma tablası deneyi 24 cm çapındaki

temiz bir yüzeyin üzerinde üst çapı 8 cm alt çapı 10 cm ve yüksekliği 5 cm olan yarım koni şeklindeki metal test aleti kullanılarak yapılmaktadır. Deney aletinin alt tablası ve yarım koni ince bir katman şeklinde kalıp yağıyla yağlanmıştır. Hazırlanan harçlar koniye konularak numunenin yerleşmesi amacıyla 10 küçük vuruş yapılmıştır. Kesik koni şeklindeki kalıbın üst yüzeyi masterlanarak düzeltilmiştir. Sonra kesik koni yavaşça kaldırılarak malzemenin önceden kalıp yağı ile yağlanmış 24 cm çapındaki yuvarlak plakada yayılması sağlanmıştır. Harcın plaka üzerinde serbest olarak yayılması 15 saniye devam etmiş ve yayılma durduğunda bir cetvel yardımıyla ilk ölçüm alınmıştır. Ardından yayılma tablasının altında bulunan çevirme koluyla numune 15 kez sarsılmıştır. Sarsma işlemi tamamlandıktan sonra ikinci bir okuma yapılarak harcın yayılma çapı ölçüsü belirlenmiştir. Bu işlem CEM I 42,5R ile hazırlanan referans numunesi dahil olmak üzere tüm taze haldeki harçlara uygulanmıştır.

3.1.8. Basınç dayanımı (ASTM C109)

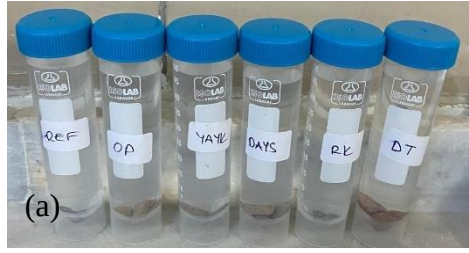
Tez çalışması kapsamında hazırlanan harç numunelerinin basınç dayanımları ASTM C109 Hidrolik Çimento Harçlarının Basınç Dayanımına İlişkin Standart Test Yöntemi uyarınca belirlenmiştir. Hazırlanan 50×50×50 mm boyutlarındaki küp numuneler 24 saat kalıpta üzerleri sentetik bir poşetle kapatılarak bekletilmiştir. Ardından kalıptan çıkarılan numuneler 3, 7, 28, 60, 90 günlük basınç dayanımı ölçüm günlerine kadar 22±2 °C sıcaklıktaki kür havuzunda bekletilmiştir (Şekil 3.8 (b)). Basınç dayanım testlerini yürütmek amacıyla her bir farklı kil türü ile her bir kür yaşı için 3'er adet küp LC³ harç numunesi hazırlanmıştır. Basınç test günü gelen numuneler ASTM C109'a uygun olacak şekilde 900 N/s yükleme hızında UTEST marka basınç test aletinde uygun başlık yardımıyla kırılmıştır. Her bir kil türü için hazırlanan LC³ küp numunelerinin basınç dayanımları hesaplanırken deney aletinden 3 numune için yük (kN) okuması yapılarak ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.8. Kalıplanmış (a), su küründeki (b) LC³ harç numuneleri

3.1.9 Taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX)

Tez kapsamında 28 günlük LC³ harçlarının her birinden bireysel olarak yaklaşık 5×5 mm boyutlarında parçalar alınmıştır. Parçalar hidratasyonu durdurmak amacıyla Şekil 3.9 (a)'da görüldüğü gibi polipropilen alkol içerisinde deney gününe kadar bekletilmiştir (Scrivener vd., 2015). Belirlenen deney gününde numuneler alkol içerisinden çıkarılarak silikon oksit içerisinde 24 saat vakumlanarak kurutulmuştur (Şekil 3.9 (b)). Ardından Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (İLTEK) bünyesinde bulunan SEM/EDX test aletinde yüzey morfolojilerini irdelemek amacıyla deneye tabi tutulmuştur (Şekil 3.9 (c)). SEM/EDX testlerinde yüksek enerjiye sahip elektronlar numune ile etkileşime girerek elektron ve foton sinyal yansımaları oluşturmaktadır. Farklı açılarda saçılım gösteren elektronlar, dedektör aracılığıyla toplanmakta ve toplanan bu sinyaller mikroskop yazılımı kullanılarak işlenmektedir. Bu nedenle SEM/EDX sonucu elde edilen görüntülerden çimento hidratasyon ürünleri ve boşluk yapılarının incelenmesi mümkün olmaktadır.



(a)



(b)



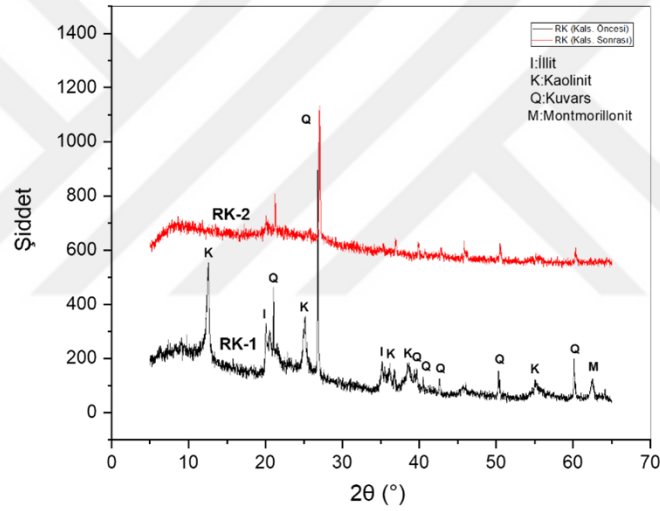
(c)

Şekil 3.9. Farklı killeri ile hazırlanan LC^3 harçlarından alınan parçaların polipropilen alkol içinde bekletilmesi (a), numunelerin kurutulması (b), numunelerin SEM/EDX deney aletine konulması (c)

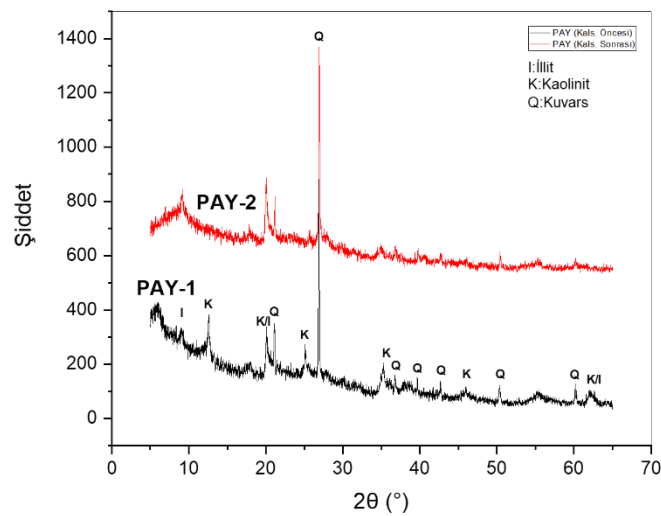
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. X-Işını Difraktometresi (XRD)

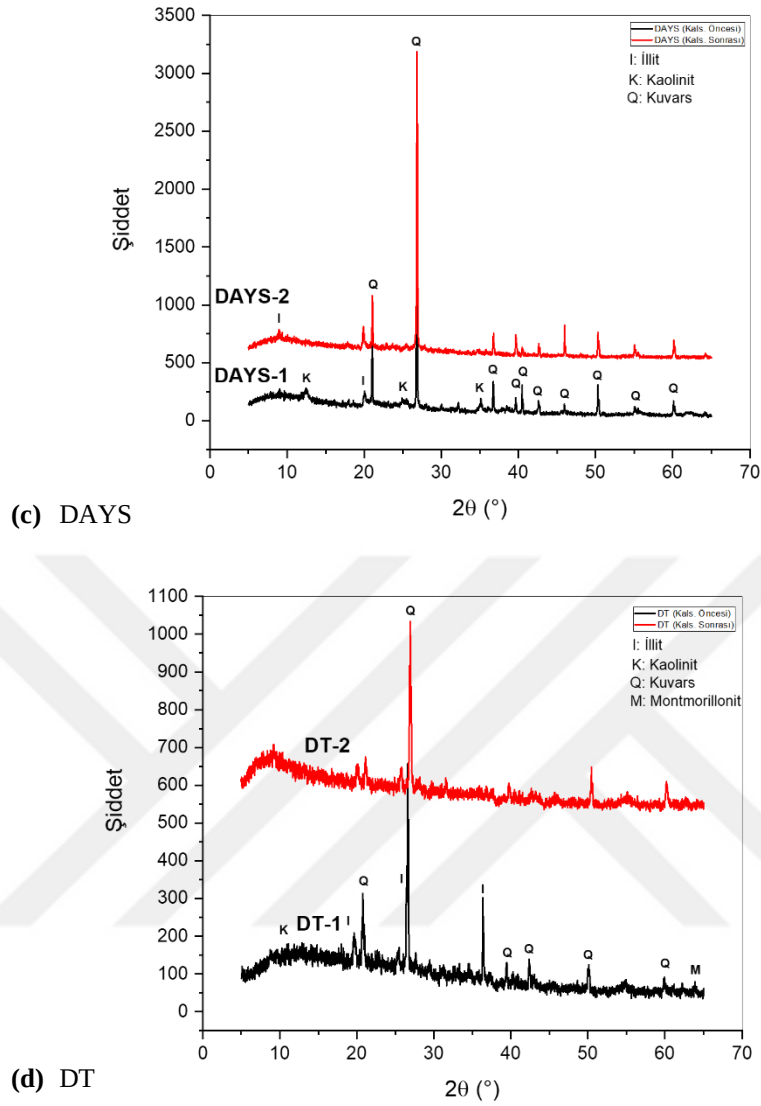
Tez çalışmasında hazırlanan LC³ harçlarında kullanılan killerin kalsinasyon öncesi ve 750 °C’de 1 saat kalsinasyon işleminin ardından kalsine edilmiş durumlarına ait XRD analiz sonuçları Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Kilin türünün yanında 1 ile ifade edilen ve siyah renkle görülen pik değerleri malzemenin kalsinasyon öncesi durumunu ifade ederken 2 ile gösterilen ve kırmızı renkli grafik 750°C sıcaklıkta kalsinasyon sonrasındaki pik değerlerini belirtmektedir.



(a) RK



(b) PAY



Şekil 4.1. Killerin kalsinasyon öncesi ve sonrası XRD sonuçları (a) RK, (b) PAY, (c) DAYS ve (d) DT

Sonuçlar kaolinit, montmorillonit ve illit minerallerini ana kil minerali olarak göstermektedir (Flegar vd., 2022). Test sonuçlarında kalsinasyon öncesi ve sonrasında 7-10°'de illit piki görülmektedir (Zheng vd., 2022). RK, PAY ve OP killlerinde 12,5°'de kaolinit piki görülmektedir ancak kalsinasyon sonrasında aynı derecede piklerin oluşmadığı görülmektedir (Blouch vd., 2023). 600 °C'de kalsinasyondan sonra kaolinitin karakteristik zirvesi kaybolarak kristal fazdan amorf faza dönüşmektedir. Buradaki dönüşüm yüzeydeki OH⁻ grubunun kaybolmasından ve Si ve Al atomlarının yeniden düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum, oktahedral Al'i azaltarak penta ve tetra koordinatlı Al'nin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Rashad, 2013). Grafikler incelendiğinde 20°'de illit, 21°'de kuvars piki görülmektedir (Zheng vd., 2022). Bu pikler

kalsinasyon sonrasında da görülmektedir. RK kilinde kalsinasyon öncesinde 19-20°'de meydana gelen illit pikinin kalsinasyon sonrasında yoğunluğunda azalma olduğu görülmektedir. Bu durum kalsinasyon sırasında amorf faz formasyonunun ve puzolanik özelliklerin geliştiğini göstermektedir (Blouch vd., 2023). XRD grafiklerinde 25-27°'de kaolinit piki dikkat çekmektedir (Hay ve Celik, 2023). Bu pikler kalsinasyon sonrasında görülmemektedir. RK ve PAY killlerinde kalsinasyon öncesinde 25°'de bariz olarak görülen kaolinit piklerinin kalsinasyon sonrasında tam ayrışmaya uğramasının sonucunda kalsinasyon sonrasında 25°'de pik oluşmamıştır (Hay ve Celik, 2023). Tüm grafiklerde 25-27°'de kuvars piki bariz şekilde görülmektedir (Blouch vd., 2023). Bu derecelerde kalsinasyon öncesi ve sonrasında pik yoğunluğunun değişmeden kaldığı görülmektedir. Bu minerallerin tamamen amorf hale gelmesi için daha yüksek sıcaklıklar gerekebilir (Fernandez vd., 2011). Grafikler incelendiğinde 30° ve sonrasında RK, PAY ve DAYS killlerinde sadece 35-36°'de kaolinit piki olduğu (Blouch vd., 2023) ancak kalsinasyon sonrasında aynı yoğunluklarda kaldığı görülmektedir. Başka çalışmalarda bu derecelerde kalsinasyon öncesi ve sonrasında illit ya da montmorillonit minerali gözlemlenmiş olduğundan (Zheng vd., 2022), RK, PAY ve DAYS killlerinde 35-36°'de meydana gelen piklerin illit yada montmorillonit olabileceği düşünülmektedir. 30° sonrasında tüm killerde kalsinasyon öncesi ve sonrasında genel olarak kuvars minerali pikinin olduğu görülmüştür (Ram vd., 2022).

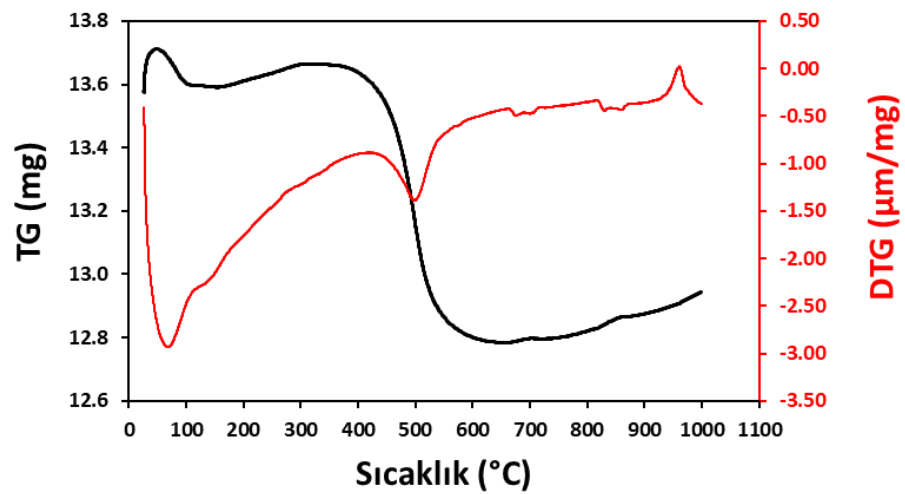
En yoğun kaolinit pikinin görüldüğü durum dahil olmak üzere kalsinasyon sonrasında tüm kil numunelerinde kaolinit pikleri görülmemektedir. XRD analizinin malzeme içerisindeki kristal yapıları gösterdiği düşünüldüğünde, buradan kaolinit minarelinin 750 °C kalsinasyon sıcaklığında çoğunlukla kristal halden amorf hale dönüştüğünü söylemek mümkündür. Kaolinit piki kalsinasyon öncesinde 25°'de çoğu numunede yine bariz bir pik oluşturmuştur ancak kalsinasyon sonrasında bu pikler düşük yoğunlukta görülmektedir. Bunun nedeni yukarıda anlatıldığı şekliyle kaolinit mineralinin amorfizasyon işlemini tamamlamış olmasından kaynaklanmaktadır.

İYA olarak tez çalışmasında kullanılan delikli tuğla (DT) üretimi esnasında genellikle 800 °C sıcaklıkta ısıtılma işlemi gerçekleştirilerek üretilmektedir. DT üretiminde kullanılan killerin üretim aşamasında içeriğinde barındırdığı bazı mineral kompozisyonların kristal halden amorf hale geçtiği ancak yüksek sıcaklığa uzun süre maruz kalmasının ardından tekrardan kristalleşme ihtimaline karşılık ısıtılma işlemi uygulanarak varsa tekrar kristalleşmiş yapıların amorf hale dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Bu nedenle DT için kül tipi laboratuvar fırınında tekrardan ısıtılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Diğer tüm killerde olduğu

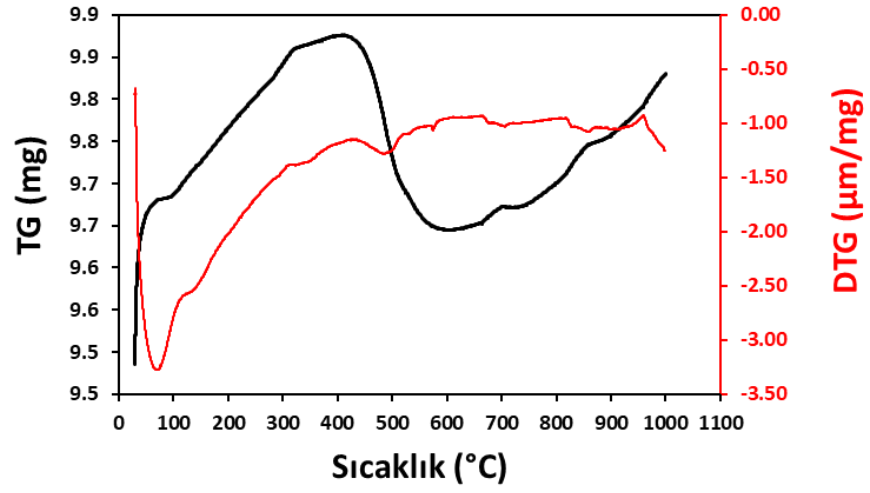
gibi, DT'nin 750 °C sıcaklıkta en az 1 saat bekletilip ardından ani soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sadece DT kilinde kalsinasyon öncesinde 35-36°'de yüksek şiddette illit piki görülürken kalsinasyon sonrasında bu pik görülmemektedir. İllit piki ile kaolinit piki benzer derecelerde meydana geldiğinden DT kilinde 35-36°'de meydana gelen bu pikin kaolinit olabileceği düşünülmektedir (Blouch vd., 2023). DT kilinde kalsinasyon sonrasında meydana gelen bu pikteki şiddet değişimi önceden kalsine olmuş olan malzemede kristal halde kaldığını, tekrardan yapılan bir kalsinasyon işlemi ile bunların amorf hale gelebileceğini göstermektedir. DT'de kalsinasyon öncesinde 26°'de görülen illit minerali kalsinasyon sonrasında kuvarsa dönüşmüştür. Buradan illit mineralinin belirli sıcaklıklar altında ısıtılmasının neticesinde kuvars minareline dönüşebileceği söylenebilir. Böylece belirli açılarda illit minerali kuvarsa dönüşerek kristal halde kalırken belirli açılarda amorf hale gelerek XRD grafiğinde pik oluşturmamıştır.

4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA/DTG)

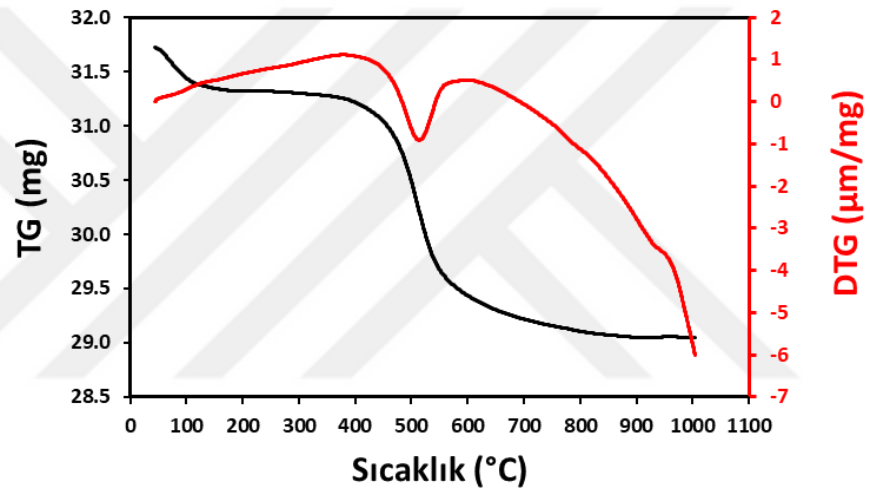
Killerin optimum kalsinasyon sıcaklığını belirlemek için ham haldeki killer üzerinde TGA/DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. En yüksek kütle kaybının başladığı ve bittiği sıcaklık aralığı her bir kil için ideal kalsinasyon sıcaklığı olarak tanımlanmıştır. RK, PAY, DAYS ve DT için TGA/DTG sonuçları ayrı ayrı Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



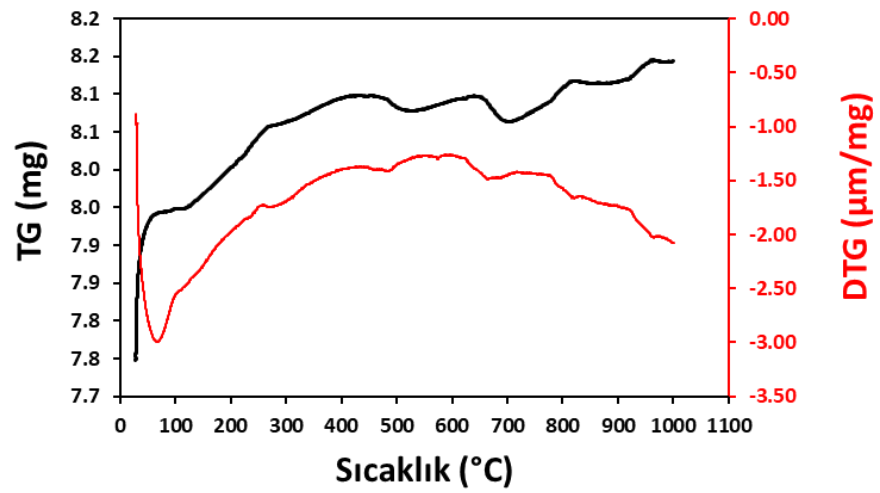
(a) RK



(b) PAY



(c) DAYS



(d) DT

Şekil 4.2. Killerin TGA/DTG analiz sonuçları (a) RK, (b) PAY, (c) DAYS, (d) DT

Düşük kalite killerin LC³ harçlarında puzolanik malzeme olarak kullanılmadan önce ısıtma işlem görmesi gerektiği önceki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Killerin kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi için TGA/DTG analizi sonucunda meydana gelen kütle kayıpları incelenmektedir. TGA/DTG analizi azotlu ortamda malzemenin zamanla ısıtılması ile içeriğindeki kütle kayıpları göstermektedir. Genellikle killer için termal ısıtma esnasında dekompozisyon aşamaları;

- 1 – 100-200 °C arasında kil içerisinde serbest halde bulunan suyun uçması,
- 2 – 225-400 °C arasında bağlı suyun dekompozisyonu,
- 3 – 400-900 °C arasında dehidroksilasyona,
- 4 – 950 °C ve üzerinde yeniden kristalleşmeye karşılık gelmektedir.

Bu sıcaklık değer aralıklarında meydana gelen değişimler klinker üretimi esnasında meydana gelen değişimlere benzemektedir. Klinker üretimi de killerin kalsinasyon adımlarına benzer şekilde ilk 2 (1- ve 2-) aşamadaki gibi serbest ve bağlı suyun sistemden uzaklaştırılmasını içerir. Klinker üretiminde killerden farklı olarak 750-1000 °C'de kalsine alan olarak isimlendirilen CaCO₃'ün ayrışması ($\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$), 1000-1450 °C arasında yanma alanı olarak isimlendirilen ve karışımın kısmi füzyonu ile C₃S ve C₂S oluşumu ve 1450-1300 °C arası erimiş malzemenin kristalizasyonu aşamalarını içermektedir. Tez kapsamında yürütülen kalsinasyon işlemi sadece killere uygulanmıştır. Bu yüzden klinkerin kalsinasyonundan daha düşük sıcaklıklarda killerin dehidroksilasyonu gerçekleşmiş olmaktadır. LC³ üretiminde, CO₂ salınımına neden olan klinkerin en az %50 oranında azaltılması ile beraber kullanılan ikame malzemelerinden sadece kilin düşük sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulması sayesinde CO₂ emisyonunda önemli azalmalar meydana gelmektedir. Bu da tezin çevresel olarak daha sürdürülebilir bir katkı oluşturmaya dayanak sağlamıştır.

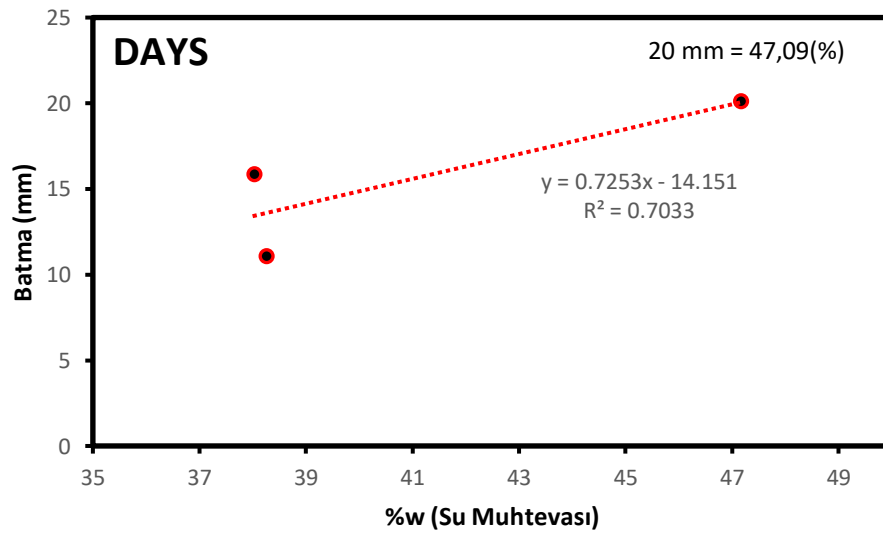
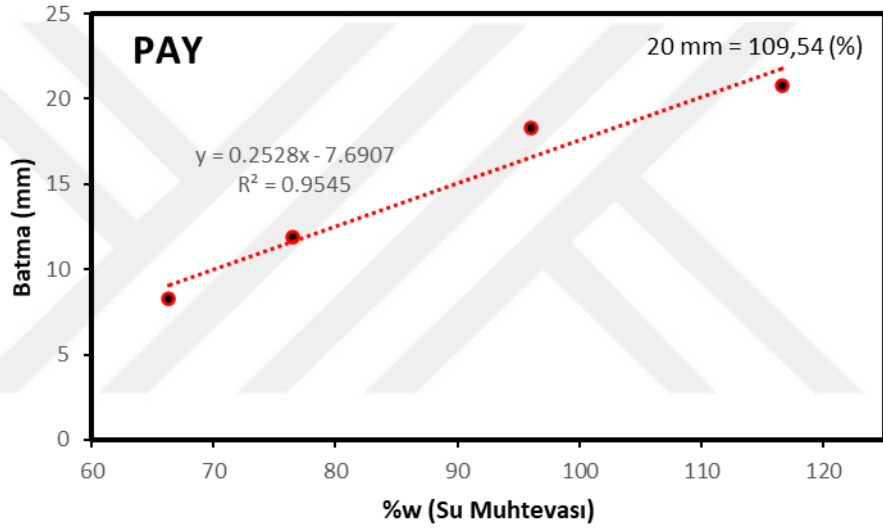
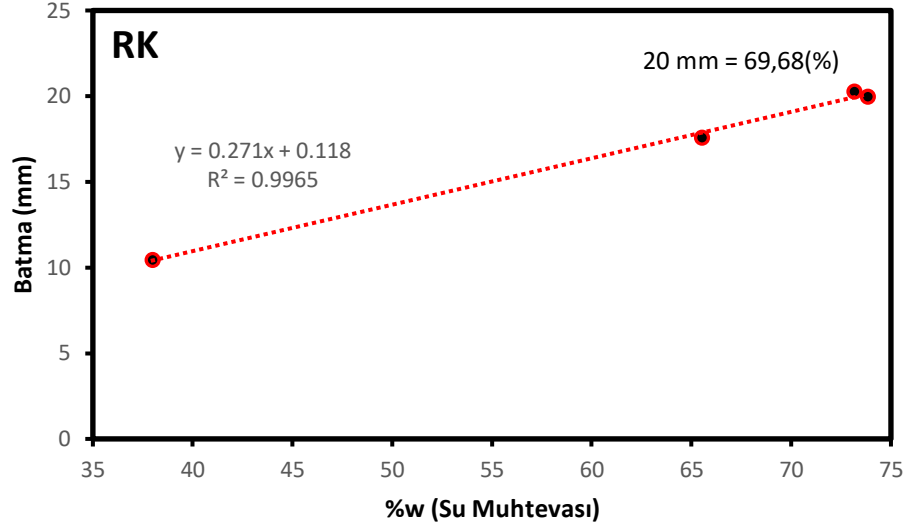
Tüm numunelerde 0-150 °C arasında dehidrasyona neden olan suyun yayılmasından kaynaklanan yüksek bir kütle kaybı meydana gelmiştir (Boakye vd., 2024). Şekil 4.2 (a) ve (c)'de görülen 150-250 °C arasında meydana gelen kütle kaybı yüzeyde ve genişleyebilen killerin katmanları arasındaki suyun buharlaşmasından kaynaklı kütle kaybı olarak yorumlanabilir (Alujas vd., 2015). RK, PAY ve DAYS için 300-500 °C aralığında meydana gelen kütle kaybı öncelikle kil minerallerinin neden olduğu bağlı suyun buharlaşması ve herhangi bir kalsit kalıntısının uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Blouch vd., 2023). Şekil 4.2 (a-c)'de görüldüğü üzere 650-800 °C aralığında killerde kaolinit içeriğinin dehidroksilasyonu tamamlanmıştır. Şekil 4.2 (a) ve (c)'de 400-600 °C arasında ekzotermik zirve olarak görülen kütle kaybı tipik olarak

kaolinitin dehidroksilasyonuna (yapısal su moleküllerinin uzaklaştırılması) ve metakaolin oluşumuna karşılık gelmektedir. Şekil 4.2 (a) ve (b)'de 600-700 °C ve 800-900 °C arasında, Şekil 4.2 (d)'de 700-850 °C sıcaklık aralığında görülen küçük kütle kayıpları illit ve montmorillonitin dehidroksilasyonundan kaynaklanmış olabilir (Boakye vd., 2024). DT için Şekil 4.2 (d)'de görülen bir diğer yüksek kütle kaybının 450-500 °C aralığında kaolinitten kaynaklı meydana geldiği düşünülmektedir.

Killer üzerinde gerçekleştirilen TGA/DTG analizleri sonucunda ideal kalsinasyon sıcaklığı 750 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklığın altındaki değerlerde yetersiz dehidroksilasyon riski varken üstündeki değerlerde tekrardan kristallenme riski oluşabilecektir. Ayrıca, 900 °C üzerinde yapılan kalsinasyonlarda tekrardan kristallenmenin yanı sıra malzemenin yüzey alanının bozularak azaldığı böylece reaktivitesinin epeyce düştüğü yürütülen çalışmalarda belirtilmiştir (Scrivener vd., 2018). Tüm bu değerlendirmeler ışığında tez çalışmasında üretilecek olan LC³ harçlarında kullanılmak üzere hazırlanan killerin kalsinasyonu kül tipi laboratuvar fırınında 750 °C sıcaklıkta en az 1 saat bekletilecek şekilde planlanmıştır. XRD analizi sonucunda özellikle kristal haldeki kaolinitin kalsinasyondan sonra amorf hale geldiği önceki kısımda gösterilmiştir. Böylece seçilen kalsinasyon sıcaklığının çevresel etkiler ve enerji parametreleri ile birlikte düşünüldüğünde yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

4.3. Plastisite İndisi Testi (ASTM D4318)

Harç özelinde su ihtiyacının en fazla olduğu kilin belirlenmesi ve plastisitenin öğütme süresine etkisini incelemek amacıyla tez çalışmasında kullanılan düşük kaliteli ve atık kaynaklı killerin plastisite indisleri belirlenmiştir. Killerin bireysel plastisite indisi sonuçları Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Killerin yüzdesel olarak plastik limit (PL), likit limit (LL) ve plastisite indisi (IP) değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Düşük kaliteli killerin bireysel likit limit (LL) sonuçları

Çizelge 4.1. Düşük kalite ve atık kaynaklı kil minerallerinin plastik limit, likit limit ve plastisite indisi değerleri (%)

Kil tipi	PL (%)	LL (%)	IP (%)
RK	36,93	69,68	32,75
PAY	19,51	109,54	90,03
DAYS	24,00	47,09	23,09
DT	-	-	Plastik değil

Killerin sulu ortamdaki davranışı mineralojisi kadar morfolojisiyle de ilgilidir. Aynı inceliğe sahip kil minerallerinden bazıları yüksek yüzey alanına sahipken bazıları daha düşük yüzey alanına sahip olabilir. Yüksek yüzey alanına sahip kil mineralleri kendi ağırlıkları altında akıcı kıvama gelebilmek için daha fazla suya ihtiyaç duymaktadırlar. İdeal işlenebilme için en elverişsiz kil mineraline göre belirlenecek olan YOSAK miktarında killerden yüksek plastisite indisi değeri işlenebilme açısından en elverişsiz yani en fazla suya ihtiyaç duyulan kil mineralini işaret etmektedir. Plastisite indisinin artması kil mineralinin kendi ağırlığı altında akışkan kıvama gelmesi için gereken su miktarının da artması anlamına gelmektedir. Bu da LC³ matrisi içerisinde su ihtiyacı en yüksek kil mineralini göstermektedir. Düşük kaliteli kil tanımı içerisinde yer alan PAY kilinin RK kilinden 3 kat daha yüksek PL indisi gösterdiği görülmektedir. Buradan kil minerallerinde su talebinin kilin mineralojik yapısının yanı sıra morfolojik özelliklerine de bağlı olduğu görülmektedir. Ayrıca, bir başka düşük kaliteli kil olan DAYS ile kıyaslandığında RK kilinin plastisite indisinin benzer olduğu görülmektedir. Bundan dolayı, LC³ harcı hazırlanırken kullanılacak olan akışkanlaştırıcı miktarı PAY kodlu düşük kaliteli kil referans alınarak belirlenmiştir. Bunun yanında plastisite indisi işlenebilirlik parametreleri kadar malzemelerin öğütme parametrelerine de etki etmektedir. Bu kapsamda düşük kaliteli ve atık kaynaklı killerin plastisite indisleri ile malzemelerin sertliklerine yönelik değerlendirmelerde de bulunulmuştur. Karşılaştırıldığında yumuşak malzemeye nazaran daha sert olan malzemeye suyun nüfuz etmesi daha zor olacağından plastisite indisi değerinin sert yapılı kilde daha yüksek gelmesi beklenebilir. Buradan PAY kilinin öğütülme süresinin en uzun olacağı düşünülmektedir. Tuğla atıkları ile hazırlanan numunelerin ise yüksek miktarlarda su eklenmesine rağmen birbirlerine yapışma göstermedikleri gözlenmiştir. Bundan dolayı DT için plastik olmayan şeklinde sınıflandırma yapılmıştır. DT'nin hali hazırda kristal formda ve içeriğinde bulunan çok fazlı mineral yapısından ötürü bu durumun oluştuğu düşünülmektedir. Ancak düşük kalite killerde de farklı mineral yapıların bulunduğu

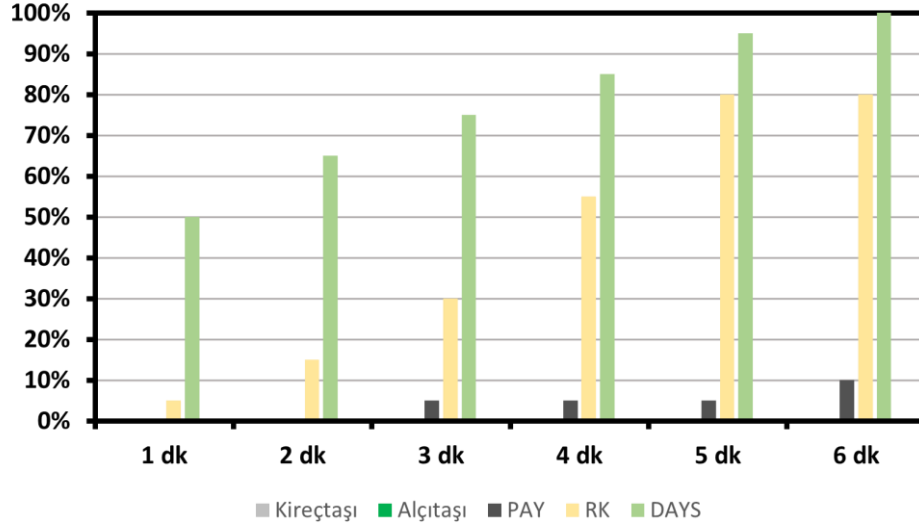
düşünüldüğünde buradan kalsine olan killerin sulu ortamda suyu daha az absorbe ettikleri sonucuna varılabilmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklık altında üretilen tuğlaların yüzey alanları sıcaklık etkisiyle bozularak azalmış olup böylece suyun absorbe edileceği boşluklar fiziksel olarak ortadan kaybolmuş olabilir. Tüm bu sayılan nedenlerden dolayı DT plastik olmayan sınıflandırmaya dahil edilmiştir.

Plastisite indisi testi sonucunda YOSAK miktarını belirlemek amacıyla yürütülen ön çalışmalarda yayılma tablasında en az 15 cm yayılma çapı verecek harç numunesi PAY750 kili ile hazırlanmıştır. Böylece LC³-PAY750 harç numunesi işlenebilme açısından referans olarak tez çalışmasında yerini almıştır.

4.4. Malzemelerin Öğütme Sürelerinin Tayini

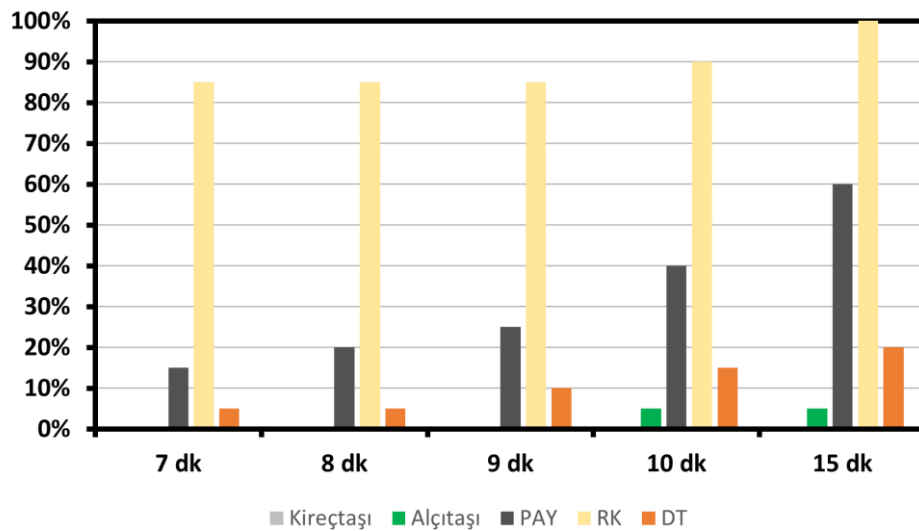
Tez çalışmasında LC³ çimentosu hazırlamak için her bir malzemenin bireysel olarak öğütme süreleri hammaddeden başlamak üzere 73 µm elekten elenecek zamana kadar belirlenmiştir. Böylece besleme yoluyla yürütülecek olan hibrit öğütme işleminde malzemelerin öğütücüye giriş sıraları ve öğütücüde kalma süreleri belirlenmiş ve böylece daha homojen bir kuru karışım elde edilerek dayanım aktivite derecelerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Şekil 4.4'te görüldüğü üzere 6. dakikanın sonunda PAY kili neredeyse ilk inceliğini korurken DAYS kilinin tamamı 73 µm göz açıklıklı elekten geçerek öğütme süresini tamamlamıştır. İlk 6 dakikalık süre zarfında RK kili de 73 µm göz açıklıklı elekten %80 oranında geçerek hızlı şekilde öğütülmüştür. Kireçtaşı (kalker) içeriğinde bulunan karbonat yapısından kaynaklı sert bir yapıya sahiptir. Ayrıca, alçı da taş halde temin edildiğinden sert yapıdadır. Bundan dolayı ilk 6 dakikalık periyotta herhangi bir incelme göstermemişlerdir. PAY kili de kireçtaşı ve alçıtaşı gibi sert bir yapıya sahip olduğunu ilk öğütme periyodunda göstermiştir. Bu durum plastisite indisi sonuçları ile öğütme davranışı arasında tutarlı bir ilişki olduğunu göstermektedir.



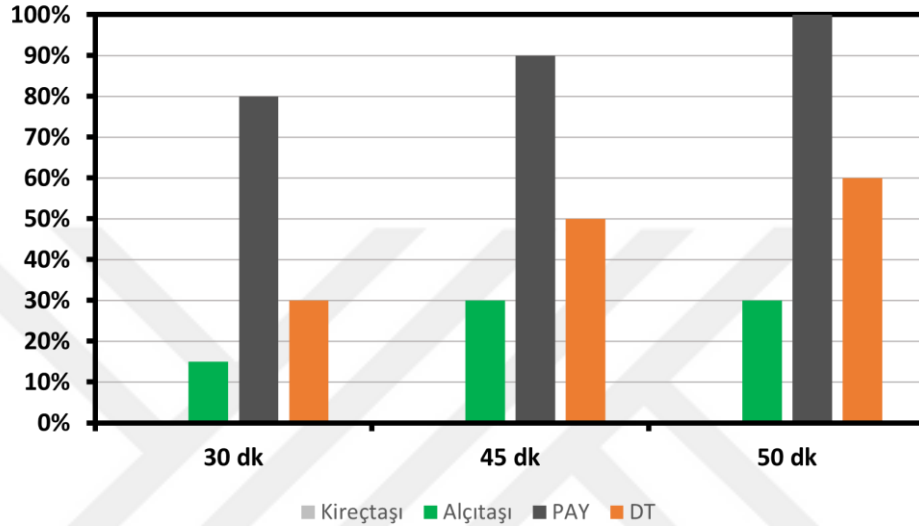
Şekil 4.4. Kireçtaşı (kalker), alçıtaşı, PAY, RK ve DAYS killерinin 1-6 dakikalık öğütme sonrası 73 µm’luk elekten geçen yüzdeleri

Şekil 4.5’te 15 dakikalık öğütme periyodunun sonunda kireçtaşının hala başlangıçtaki inceliği korunurken 10 dakikanın sonunda ise alçıtaşının az da olsa incelmeye başladığı görülmektedir. RK kilinin 15 dakikanın sonunda 73 µm’luk elekten %100’ü geçerek öğütme sertlik süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. PAY kili de 7-15 dakikalık periyodun başından itibaren artan bir eğimle incelmış ancak hala hedeflenen inceliğe gelememiştir. Yapılarda dolgu duvar malzemesi olarak kullanılan ve sıkıştırılarak üretilmesinden dolayı sert bir yapıya sahip olduğu düşünülen DT’nin ise bu periyot bandında incelmeye başladığı görülmektedir.



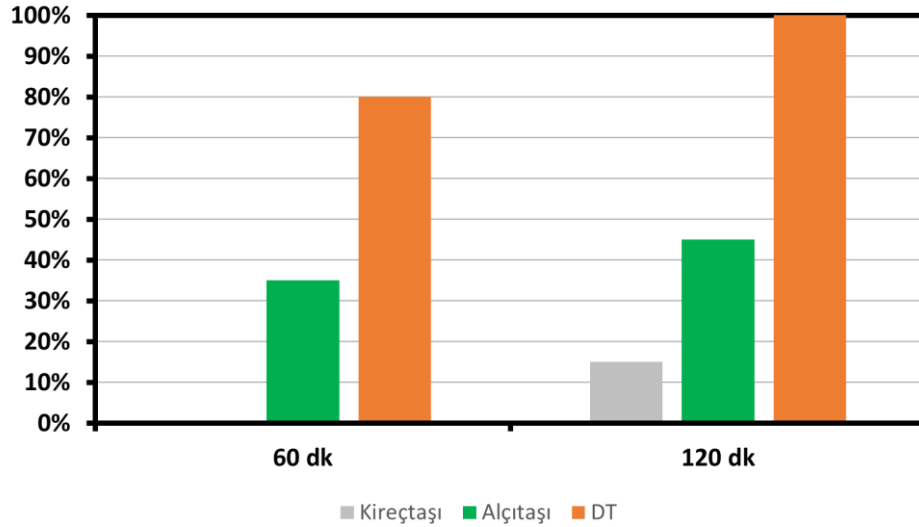
Şekil 4.5. Kireçtaşı (kalker), alçıtaşı, PAY, RK ve DT killерinin 7-15 dakikalık öğütme sonrası 73 µm’luk elekten geçen yüzdeleri

Şekil 4.6’da görüldüğü üzere öğütme süresi belirlenecek dört adet malzeme kalmıştır. 30-50 dk’lık bu 3. periyotta hala kireçtaşı herhangi bir incelme göstermemiştir. Kireçtaşı özelinde ufalanmalar oluşsa da 73 μ m’luk elekten malzemenin hiçbiri geçememiştir. Bu periyodun sonunda PAY kili 50 dakika gibi uzun bir süre zarfında öğütme sertlik süresini tamamlamıştır. Bununla beraber DT’nin de %50’den fazlası 73 μ m’luk elekten geçmiştir.



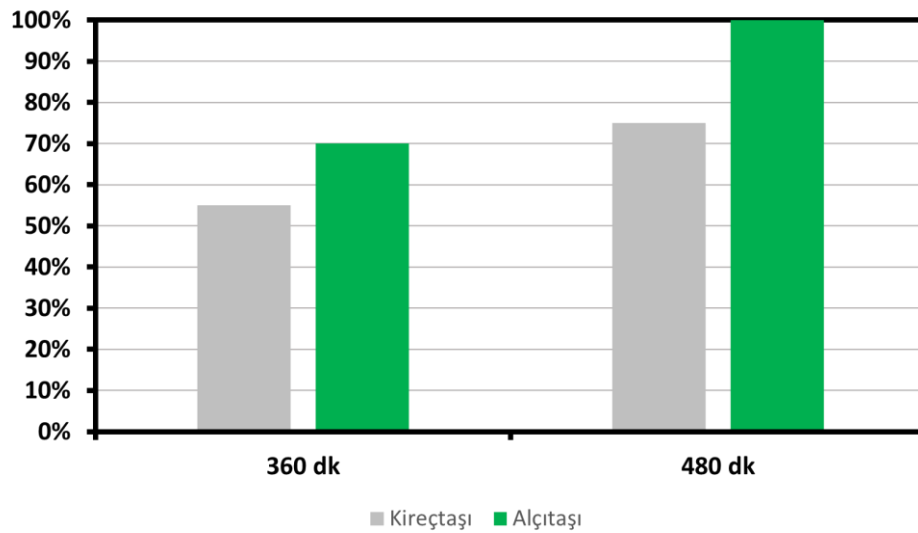
Şekil 4.6. Kireçtaşı (kalker), alçıtaşı, PAY ve DT killерinin 30-50 dakikalık öğütme sonrası 73 μ m’luk elekten geçen yüzdeleri

Şekil 4.7’de görüldüğü üzere 2 saatin sonunda kireçtaşının %15 gibi düşük bir miktarı 73 μ m’luk elekten geçmiştir. Ayrıca, alçıtaşının da büyük çoğunluğu 73 μ m’luk elekten geçmiş ve DT’den hemen sonra öğütme sertlik süresi belirlenmiştir. DT 120 dakika gibi uzun bir öğütme süresinin ardından yeterli inceliğe sahip olmuştur. DT’nin yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine uğraması, bu işlemden önce kalıplarda sıkıştırılması işlemleri ile sert bir yapıya sahip olmasından dolayı 2 saat gibi uzun bir sürede ancak %100’ü 73 μ m’luk elekten geçebilmiştir.



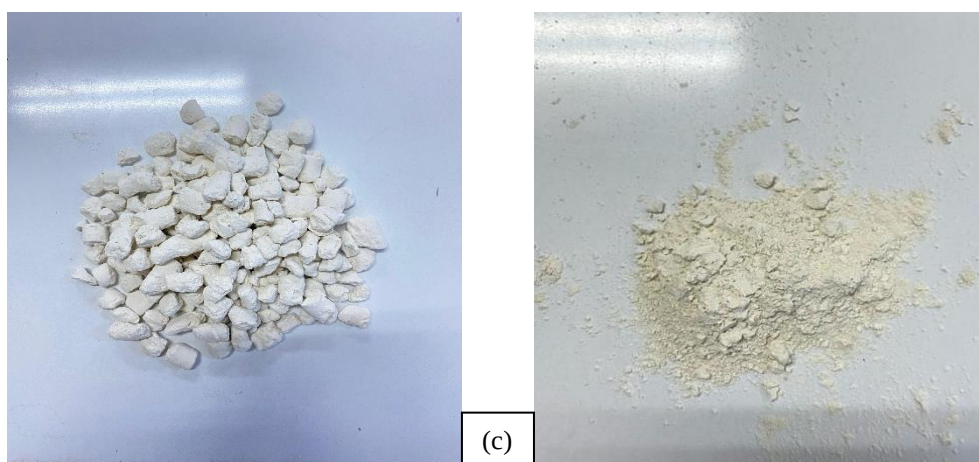
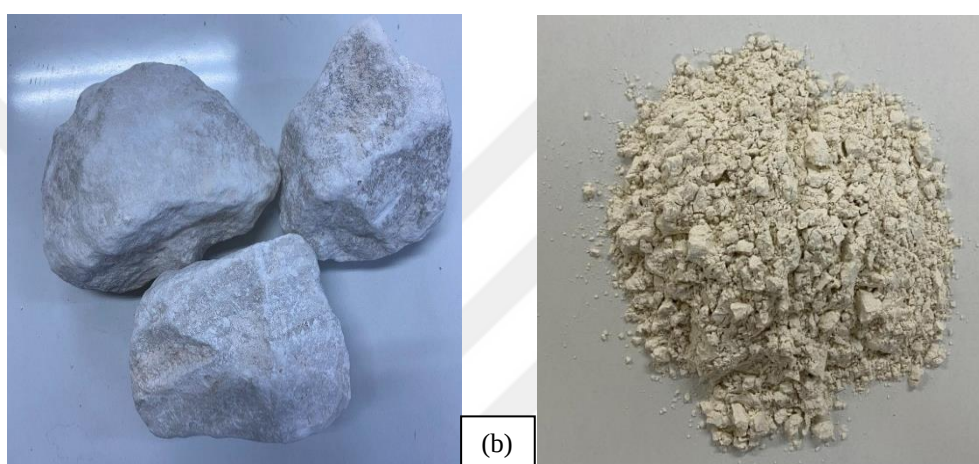
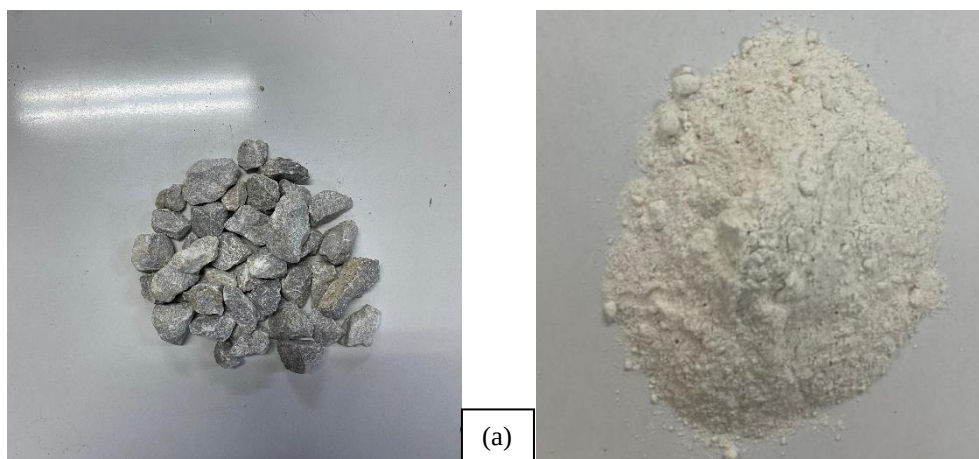
Şekil 4.7. Kireçtaşı (kalker), alçıtaşı ve DT'nin 60-120 dakikalık öğütme sonrası 73 µm'luk elekten geçen yüzdeleri

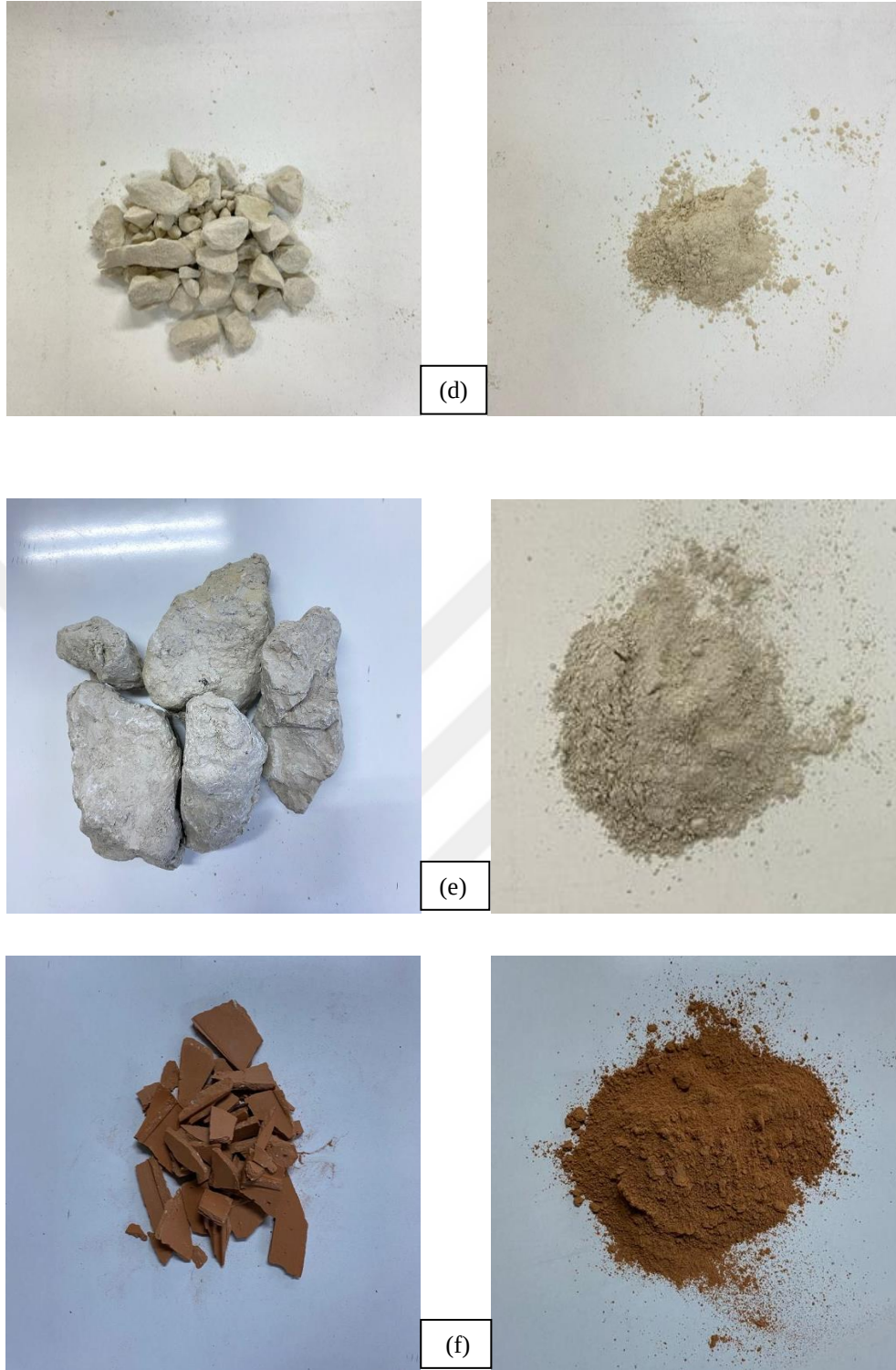
Şekil 4.8'e bakıldığında 480 dakikalık öğütmenin ardından alçıtaşının tamamının 73 µm'luk elekten geçtiği görülmektedir. Böylece alçıtaşının öğütme süresi kaydedilmiş ve deney sonlandırılmıştır. 8 saatin sonunda kireçtaşının büyük çoğunluğu 73 µm'luk elekten geçmiştir ve öğütme süresinin belirlenmesi amacıyla öğütülme işlemine devam edilmiştir. Kireçtaşı 10 saatin sonunda hedeflenen incelik değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.8. Kireçtaşı (kalker) ve alçıtaşının 360-480 dakikalık öğütme sonrası 73 µm'luk elekten geçen yüzdeleri

Tez çalışmasında klinker yerine kullanılan tüm malzemelerin bireysel olarak ham ve nihai inceliklerine ait görüntüler Şekil 4.9.'da görülmektedir.

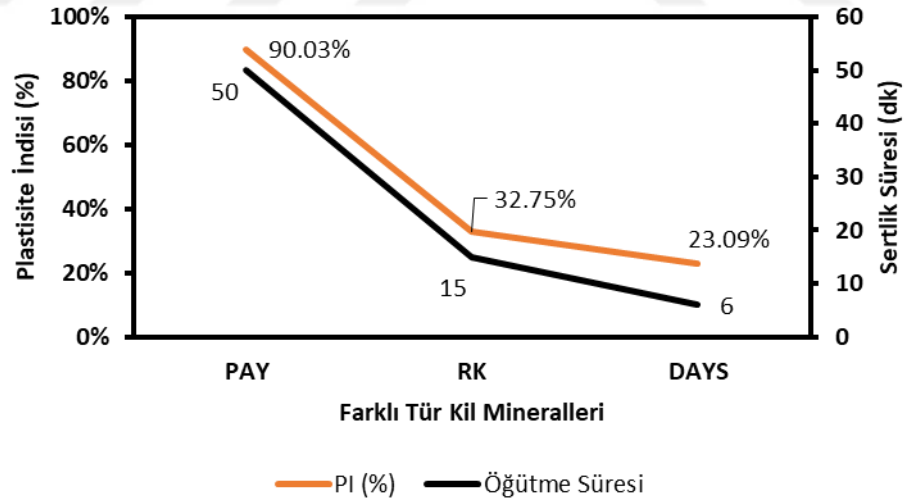




Şekil 4.9. Malzemelerin öğütme öncesi ve sonrası görüntüleri, (a) kireçtaşı, (b) alçıtaşı, (c) RK, (d) DAYS, (e) PAY, (f) DT

Sonuçlardan görüldüğü üzere beklenildiği gibi DT uzun bir öğütme süresinin ardından hedeflenen inceliğe gelebilmiştir (Sinkhonde, 2023). Killer özelinde bakıldığında DAYS RK'nın neredeyse yarı süresinde hedeflenen inceliği sağlamıştır.

Öğütme süresinde etkisinin olduğu düşünülen plastisite indisi değerleri incelendiğinde PAY kilinin RK'dan 3 kat daha fazla su muhtevası içerdiği önceki bölümlerde gösterilmiştir. Dolayısıyla PAY kilinin plastisite indisi RK kilinin plastisite indisi değerinin 3 katıdır. Öğütme süresine bakıldığında PAY kili RK kilinden 3 kat daha uzun süre öğütücüde öğütülme işlemine maruz kalmıştır. Plastisite indisi en düşük gelen DAYS kili de öğütme süresinde en az zamanda hedeflenen inceliğe ulaşan kil tipi olmuştur. Plastisite indisi değeri arttıkça malzemenin öğütme süresi de uzamaktadır. Buradan Şekil 4.10'da görüldüğü gibi malzemenin sertliği ile plastisite indisi arasında yüksek bir korelasyon olduğu görülmektedir. Buradan plastisite indisi ile malzemenin sertliği arasındaki bu ilişkiden malzemenin sertliği arttıkça su emme kapasitesi düşmektedir ve daha yumuşak malzemeye su daha kolay şekilde emilebilmektedir şeklinde bir yorumlamada bulunulabilir. Ayrıca, yumuşak kil malzemeler su ile temas ettiklerinde adezyon kuvvetlerinin etkisiyle topaklaşarak daha verimli bir akış sağlamaktadırlar. Böylece sert killere kıyasla daha az su talebi ile benzer kıvam limiti değerlerine ulaşabilmektedirler. Ayrıca, grafik incelendiğinde sayısal olarak her bir malzemenin plastisite indisi değerinin neredeyse yarısı kadar sürede malzemelerin istenilen inceliğe geldiği görülmektedir.



Şekil 4.10. Killerin plastisite indisi ile öğütme süreleri arasındaki ilişki

4.5. Yayılma Tablası Deneyi (TS EN 1015-3)

Tez çalışması kapsamında hazırlanan LC³ harçlarının taze hal özelliklerini belirlemek amacıyla harçlar üzerinde yayılma tablası deneyi yapılmıştır. Deneyler, TS EN 1015-3 Kagir harcı-Deney metotları-Bölüm 3: Taze harç kıvamının tayini (yayılma tablası ile) uyarınca yürütülmüştür. Şekil 4.11’de farklı karışımların yayılma davranışları, Çizelge 4.3’te ise harçların yayılma çapları gösterilmiştir.

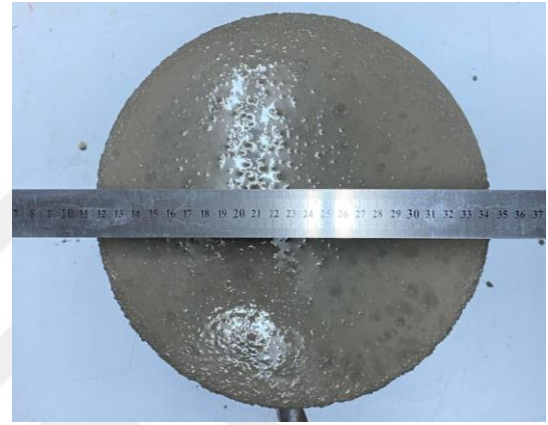
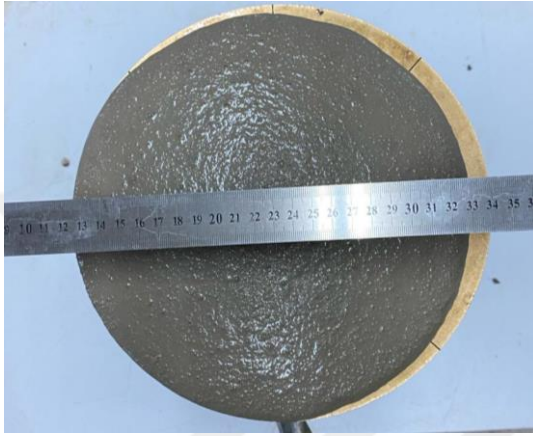
Çizelge 4.3. Harçların yayılma tablası test sonuçları

Karışım	Sarsma Öncesi	Sarsma Sonrası	Fark (15 vuruş sonrası)
REF	20	23	3
LC ³ -RK750	19,5	23,5	4
LC ³ -PAY750	8,5	15	6,5
LC ³ -DAYS750	22	24	2
LC ³ -DT	20	24	4

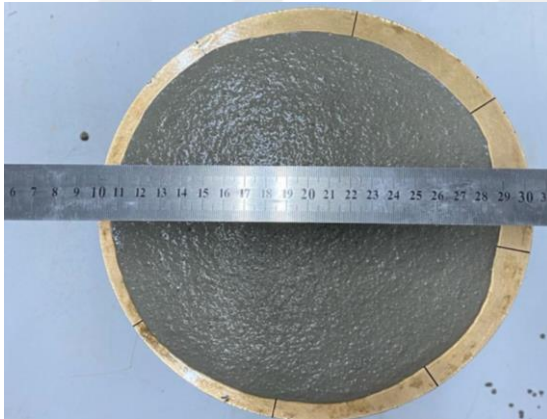
Şekil 4.11’de yayılma testi sonuçlarının görüntüleri sarsma öncesi ve 15 vuruş sonrası olacak şekilde gösterilmiştir. LC³ harç numuneleri hazırlanırken plastisite indisi (PI) değeri en yüksek olan PAY kili ile akışkanlaştırıcı miktarı belirlenmiştir. LC³-PAY750 harç numunesi hazırlanırken “Yöntem” bölümünde açıklandığı şekilde minimum 15 cm yayılma çapı yakalanana kadar YOSAK karışıma adım adım eklenerek ideal YOSAK miktarı belirlenmiştir. Belirlenen akışkanlaştırıcı tüm numunelerde aynı karıştırma prosesinde ve oranında kullanılmıştır. Şekil 4.11’de görüldüğü üzere, LC³-PAY750 harç numunesi beklenildiği gibi en düşük yayılma çapı değerini vermiştir.

Ham kilin mineral kompozisyonu LC³ harcın erken yaş özellikleri ve işlenebilirliğinde kritik bir role sahiptir. Killerde yaygın olarak bulunan kuvars gibi kirli mineraller su ihtiyacının azalması açısından fayda sağlayabilmektedir (Balonis ve Glasser, 2009; Scrivener vd., 2018). XRF testi sonuçlarına bakıldığında SiO₂ miktarı en yüksek, Al₂O₃ miktarı en düşük olan DAYS kiliyle hazırlanan harç numunesinin en iyi işlenebilirliğe sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, DAYS kilini oluşturan oksitlerin sayısı diğer killerden daha fazladır. Buradan yapısında daha farklı oksitleri barındıran kil mineralleriyle hazırlanan LC³ harçlarının su ihtiyaçlarının daha düşük olabileceği düşünülebilir (Scrivener vd., 2018). Şekil 4.11’de görülen LC³ harçlarında yayılma çapı değerlerine bakıldığında, taze özelliklerin sadece killerin mineralojik özellikleriyle değil aynı zamanda yüzey morfolojileriyle de ilgili olduğu belirtilebilir. LC³ harçları hazırlanırken kuru karışımında tüm ikame malzemeleri 73 µm’luk elekten geçene kadar

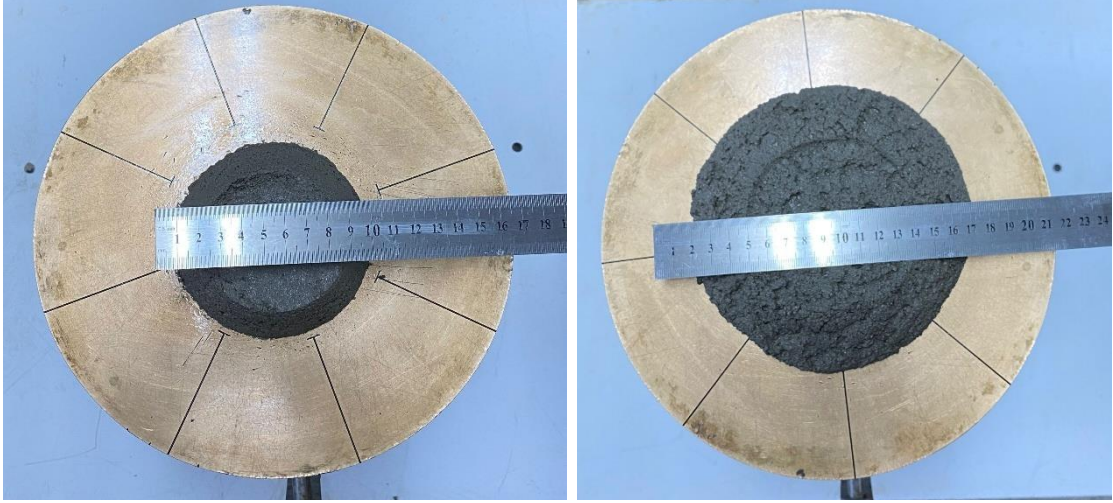
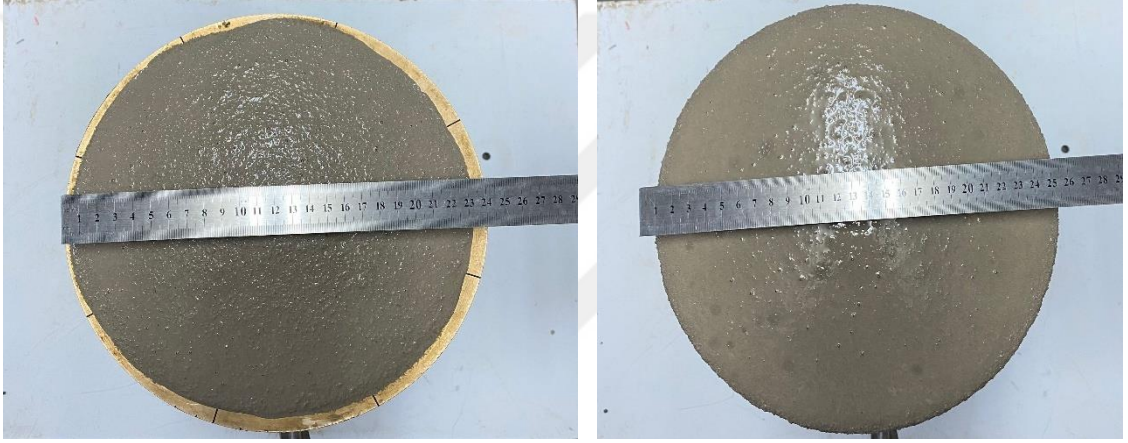
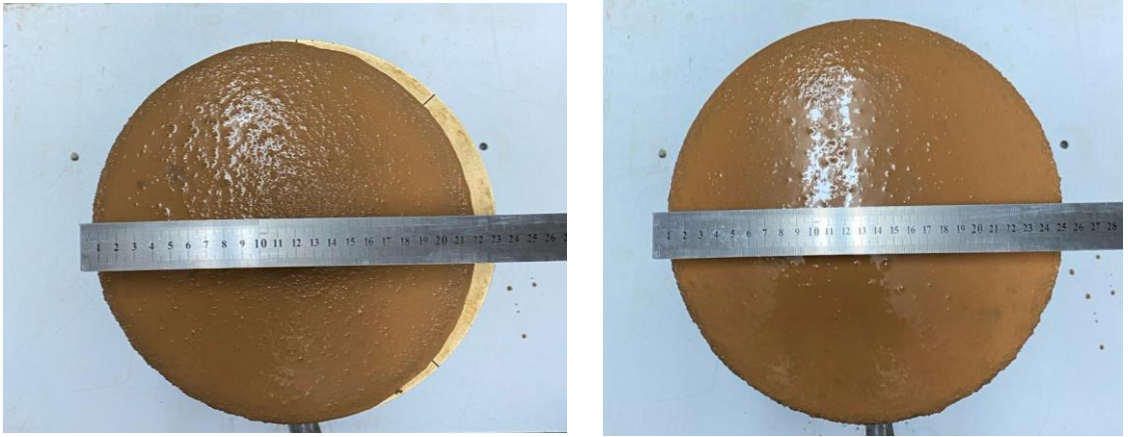
sonradan besleme yoluyla hibrit öğütmeye alınmıştır. Öğütülen tüm malzemeler 73 μm 'luk elekten geçmiş olsalar da yayılma tablası sonuçlarından görüldüğü üzere killerin öğütme sonrasında elde edilen yüzey alanları ve morfolojileri farklılık gösterebilmektedir. Böylece aynı inceliğe sahip malzemeler ile hazırlanan harçlar, killerin farklı mineralojileriyle ve yüzey morfolojilerinden dolayı değişik yayılma çapı değerlerine sahip olmuşlardır.



(a) REF



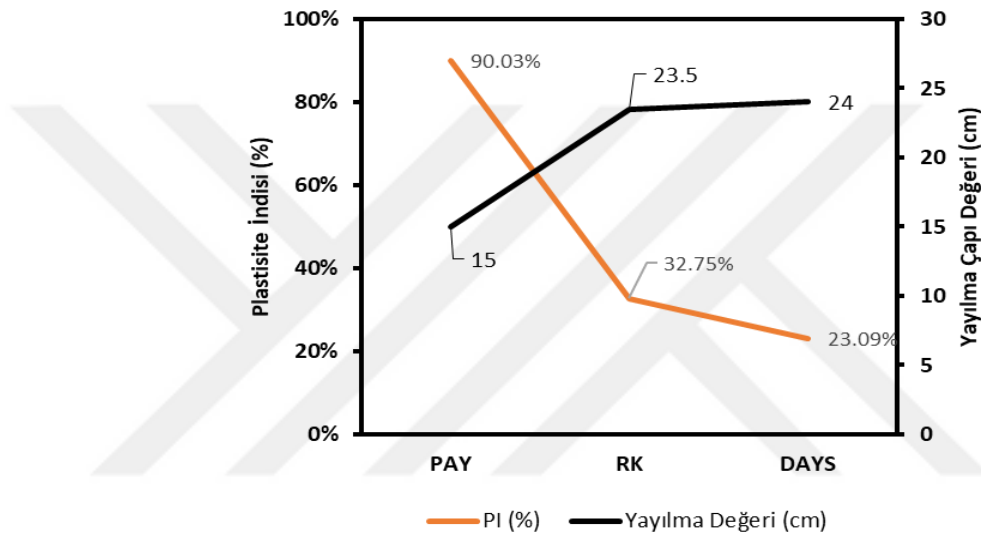
(b) LC³-RK750

(c) LC³-PAY750(d) LC³-DAYS750(e) LC³-DT

Şekil 4.11. Harçların 15 vuruş sarsma öncesi ve sonrası yayılma tablası testi görüntüleri (a) REF, (b) LC³-RK750, (c) LC³-PAY750, (d) LC³-DAYS750, (e) LC³-DT

Killerin plastiklik dereceleri kendi ağırlığı altında yayılabilme kabiliyetleri ile açıklanmaktadır. Plastiklik derecesi en yüksek olan PAY suyu diğer kil minerallerinde

daha zor absorbe ettiğinden benzer su ve akışkanlaştırıcı oranlarında en düşük işlenebilirliğe sahip olmuştur. Önceki bölümde anlatıldığı üzere, killerin plastisite dereceleri sertlikleri hakkında yorum yapmaya olanak sağlamaktadır. Daha düşük plastisiteye sahip killer yumuşak özellikte olabileceğinden suyu daha kolay absorbe edebilirler. Bundan dolayı Şekil 4.12’de görüldüğü gibi plastisite indisi ile işlenebilme açısından ters korelasyona sahip bir grafik oluşmaktadır. Buradan LC³ harçlarının işlenebilme özellikleri sadece kullanılan killerin mineral kompozisyonuna değil aynı zamanda yüzey morfolojisine de bağlıdır çıkarımı yapılabilir.



Şekil 4.12. Killerin plastisite indisi ile yayılma çapı değerleri arasındaki ters korelasyon

4.6. Basınç Dayanımı (ASTM C109)

Farklı tür düşük kaliteli ve atık kaynaklı killer ile hazırlanan LC³ harçlarına 3, 7, 28, 60, 90 günlük kür süreleri sonrasında ASTM C109 “Hidrolik Çimento Harçlarının Basınç Dayanımına İlişkin Standart Test Yöntemi” uyarınca basınç testi uygulanarak killerin harç özelinde mekanik özellikleri incelenmiştir. Harçların farklı günlerdeki basınç dayanımı sonuçları Şekil 4.13’te görülmektedir.

Basınç dayanımı testi sonuçlarına göre 3 günlük kür sonunda REF, LC³-RK750, LC³-PAY750, LC³-DAYS750 ve LC³-DT sırasıyla 33,5, 27, 19, 19,7 ve 18 MPa basınç dayanım değerine sahip olmuştur. Klinker sağlayıcı olarak REF ve LC³ harçlarında CEM I 42,5R çimento kullanılmıştır. REF numunesi erken yaşta yüksek basınç dayanım sonucunu göstermiştir. REF numunesinde erken yaşta meydana gelen bu yüksek basınç

dayanımı kullanılan çimentonun erken yaşta dayanım kazanma özelliğinden kaynaklanmaktadır. Çimentonun %50 azaltılmasıyla hazırlanan harçlarda özellikle erken yaşlarda azaltılan çimento miktarınca basınç dayanımında azalma olması beklenmektedir. Ancak Şekil 4.13'te görüldüğü üzere tüm numuneler referans harcın yarısından fazla dayanım göstermiştir. Bunun nedeni kullanılan ikame malzemelerin inceliğinden kaynaklı dolgu etkisi göstermesi, kilin kalsinasyonunun ardından puzolanik reaksiyon göstermesi ve alçı tüketiminin ardından kalsine kil ile kireçtaşının reaksiyonu sonucunda karboalüminat oluşumu olarak düşünülebilir. Ayrıca, REF numunesine en yakın değeri LC³-RK750 (yaklaşık %78) numunesi göstermiştir. Bunun nedeni, kalsinasyon sonrasında RK'nın içerisinde bulunan aktif Al⁵ ve Al⁶ fazlarının kireçtaşı ile erken yaşlarda reaksiyon göstermesi olarak düşünülebilir. Burada DT numunesi ile hazırlanan LC³-DT harcının diğer düşük kalite killeriyle benzer basınç dayanım sonuçları gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeni hem yüksek incelikte olmasından kaynaklı dolgu etkisi hem de hazırlanması aşamasında içeriğinde bulunan alüminlerin az da olsa amorfizasyonu sonucunda reaksiyona girmesi olarak yorumlanabilir.

Şekil 3.13'te görüldüğü üzere 7 gün sonunda REF, LC³-RK750, LC³-PAY750, LC³-DAYS750 ve LC³-DT karışımlarından sırasıyla 39, 48, 29, 32,5 ve 29 MPa basınç dayanımı elde edilmiştir. Burada 7 gün sonunda rafine kaolinin 750 °C'de kalsinasyon işleminin ardından hazırlanan LC³-RK750 harç numunesinin REF numunesinden daha fazla ortalama basınç dayanımına sahip olduğu görülmektedir. Diğer düşük kalite killeriyle hazırlanan, LC³-PAY750, LC³-DAYS750 harçlarının sırasıyla REF'in %68,35 ve %78,10'u kadar ortalama basınç dayanımına sahip oldukları görülmüştür. LC³ harç numunelerinde klinker %50 oranında azaltıldığından belirtilen basınç dayanım değerleri sadece dolgu etkisinden değil aynı zamanda kalsine killerin kireçtaşı ile olan etkileşiminden kaynaklanabilir. Kireçtaşı ile kalsine kilin etkileşime girmesi için alçının tükenmesi gerektiğinden bu etkinin kalsine killerden gelen aktif Al fazlarından kaynaklandığı da düşünülebilir. Ayrıca, atık tuğla ile hazırlanan LC³-DT harç numunesi REF numunesinin %68,52'si kadar basınç dayanım değeri göstermiştir. Bu değer düşük kalite kil sınıfında yer alan LC³-PAY750 numunesinden biraz daha yüksektir. Buradan DT numunesinin öğütme süresinin uzunluğundan kaynaklı tanecik boyut dağılımının PAY'den daha düşük olabileceği yorumu yapılabilir. Ancak daha doğru bir karşılaştırma için söz konusu malzemelerin 73 µm'luk elek altı parçacık dağılımları ile kontrol edilmesi gerekmektedir. Bunun için harçta kullanılan SCM'lerin bireysel olarak lazer kırınımı ile granülometri grafiği oluşturularak daha doğru yorumlamalar yapılabilir. Bu aşamada DT

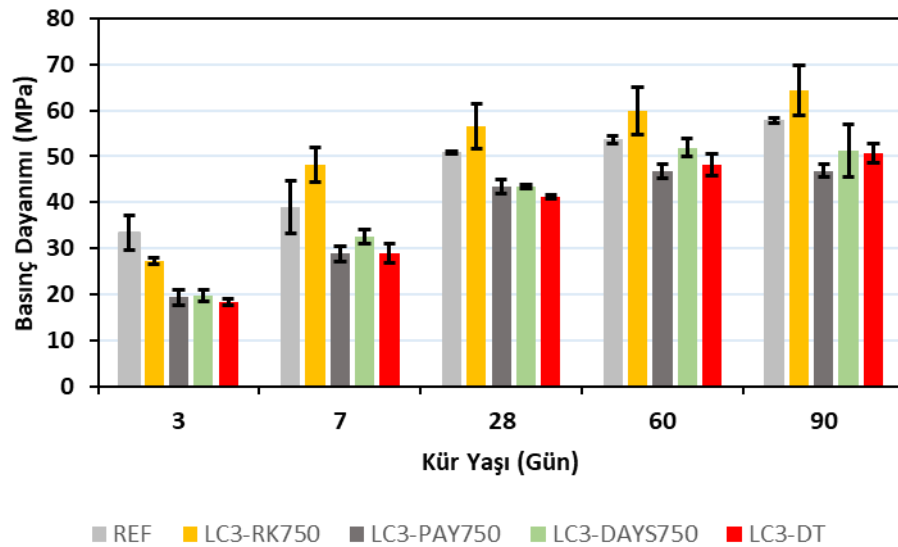
ile hazırlanan harç PAY ile hazırlanandan daha iyi dolgu etkisi göstermiş olabilir şeklinde yorumda bulunulabilir. Böylece DT içerisinde farklı mineral yapıları bulunan inşaat yıkıntı atığı (İYA) halinde olan bir malzeme olmasına karşılık piyasada klinkere nazaran düşük kalsinasyon sıcaklıklarında çimentolu sistemlerde ikame malzemesi olarak kullanıldığı için çevresel etkisi yüksek, CO₂ salınımı düşük, dünyada bolca bulunmasından dolayı sürdürülebilir ve klinkerle karşılaştırıldığında düşük maliyetli olan ancak çeşitli endüstrilerde kullanımı bulunan bir kil türüyle erken yaşlarda benzer dayanım sonuçları göstermiştir.

Yürütülen tez çalışması kapsamında üretilen harçlara uygulanan basınç dayanımı deney sonuçları 28 günlük kür sonrasında REF, LC³-RK750, LC³-PAY750, LC³-DAYS750 ve LC³-DT için sırasıyla 51, 56, 43,5 ve 42 MPa olarak bulunmuştur. Burada görüldüğü üzere, LC³-RK750 numunesi REF numunesinden daha yüksek basınç dayanım değeri gösterirken diğer düşük kalite ve atık killerle hazırlanan LC³ harçları birbirleriyle 28 günde yakın dayanım sonuçları göstermiştir. 28 günlük kür yaşına gelindiğinde harç numunelerinin tamamının TS EN 450-1 standardında belirtilen puzolanik aktivite indeksi olan REF numunesinin %75'i kadar basınç dayanımı sağlaması şartını sağladığı görülmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken husus TS EN 450-1 standardında belirtilen puzolanik aktivite indeksi için 28 günde %100 klinker ile hazırlanan numunenin %75'ini geçme şartı maksimum %25 oranında klinker yerine SCM ikamesi ile hazırlanan numuneler için geçerlidir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan LC³ harç numunelerinde klinker %47,5 oranında kullanılmıştır. TS EN 450-1 standardında minimum %75 klinker kullanıldığı durum için referans numunenin minimum %75'i dayanım kazanması beklendiğinden LC³ harçlarının puzolanik dayanım indekslerinin çok yüksek olduğunu söylemek mümkündür. İYA olarak LC³ harçlarında kullanılan DT ile hazırlanan LC³-DT numunesi de yukarıda bahsedilen şekilde puzolanik indeksi sağlamaktadır. Benzer şekilde, 28 günlük basınç dayanımında referans harç dayanımının minimum %75'ini sağlama şartını %47,5 klinker kullanım oranında oluşturulan sistem sağlayabilmiştir. Buradan tüm harçlarda killerin geleneksel puzolanik malzemelerden daha iyi dayanım artışları gösterdiği sonucuna varılabilir. LC³-RK750'nin hidrasyonu sırasında çimento ile karşılaştırıldığında ek reaksiyonlar meydana gelmektedir. Kalsine kildeki metakaolin portlanditi tüketmekte ve esas olarak kalsiyum alüminosilikat hidrata (C-A-S-H) dönüşerek puzolanik malzeme olarak reaksiyon vermektedir (Ambroise vd., 1985). Kireçtaşı da klinkerden gelen C₃S ile reaksiyona girerek karboalüminat hidratı oluşturmaktadır (Bonavetti vd., 2001). Ayrıca, LC³'te metakaolinden gelen alüminatın

reaksiyonu sayesinde karboalüminat hidratların oluşumu desteklenmektedir (Antoni vd., 2012). Böylece rafine kaolin ile hazırlanan LC³-RK750 harcı göstermektedir ki RK 750 °C sıcaklıkta kalsine edildiğinde amorfizasyonunu tamamlamış ve puzolanik reaksiyonun yanı sıra dolgu etkisi ile birlikte kireçtaşı ile erken yaşlarda olduğu gibi nihai yaşlarda da reaksiyon vererek karboalüminat oluşumunu desteklemiştir. LC³ harçlarında LC³-DT hariç tüm harç karışımları CEM I 42,5R çimentonun 28 günde sağlaması beklenen en az 42,5 MPa basınç dayanım değerini sağlamıştır. LC³ harç karışımlarında %47,5 klinker kullanılmasına karşılık sağlanan bu değer çok dikkat çekicidir. Ayrıca, CEM I 42,5R ile hazırlanan harç numunesinden beklenen minimum değer olan 42,5 MPa basınç dayanım değerinin sağlanması, kalite kontrol süreçlerinde LC³ çimentosunun düşük kalite killerle dahi piyasada uygulanabilir olduğunu göstermektedir. LC³-DT numunesi sınır değerinin çok az altında kalmasına karşılık ilerleyen çalışmalarda DT'nin daha ince formda matris içerisinde kullanımı ve daha fazla miktarda numune hazırlanıp standart sapmanın düşürülmesiyle, CEM I 42,5R çimento için 28 günde beklenen en az 42,5 MPa basınç dayanımı hedefine ulaştırılması söz konusu olabilir.

Tez çalışması kapsamında üretilen harç numunelerin ileri yaş özelliklerini incelemek amacıyla 60 günlük kür süresinde REF, LC³-RK750, LC³-PAY750, LC³-DAYS750 ve LC³-DT için sırasıyla 53, 60, 46,7, 52 ve 48 MPa basınç dayanım değerleri ölçülmüştür. Rafine kaolin ile hazırlanan LC³-RK750 harç numunesi ileri yaşlarda da REF numunesinden daha yüksek basınç değeri göstermiştir. Yakın basınç mukavemetleri göstermesine karşılık %6 oranında REF'ten fazla dayanıma sahip olmuştur. Burada kalsinasyon sonrasında aktif Si fazlarının puzolanik özellik göstermeye devam ettiği düşünülebilir. Matris içerisinde bulunan CH'lar tükenerek REF numunesinden daha yüksek basınç dayanımı gösterdiği düşünülmektedir. Burada LC³-DAYS750 numunesi referans numunenin %93'ü kadar ortalama basınç dayanımına sahip olmuştur. İleri yaşlarda kilden gelen aktif Si atomları puzolanik reaksiyon göstermeye devam ederek dayanımda artışlara neden olmuş olabilir. Ayrıca, LC³-DAYS750 harç karışımında meydana gelen bu artış önceki kür yaşlarında alçının tamamının tükenerek matris içerisindeki kalsine kil ile kireçtaşının etkileşiminden kaynaklanıyor olabilir. Diğer düşük kalite kil ile hazırlanan LC³-PAY750 kili 60 gün sonrasında da atık tuğla ile hazırlanan LC³-DT harç numunesinin gerisinde kalmıştır. Benzer dayanımlar gösteren iki numune arasında farklı mineralleri içermesi ve öğütme sürelerinin uzun olması gibi ortak noktalar mevcuttur. Burada PAY kili için belirlenen kalsinasyon sıcaklığının yetersizliği ya da işlenebilirliğinin LC³-DT'ye göre düşük olması LC³-DT'den daha düşük basınç

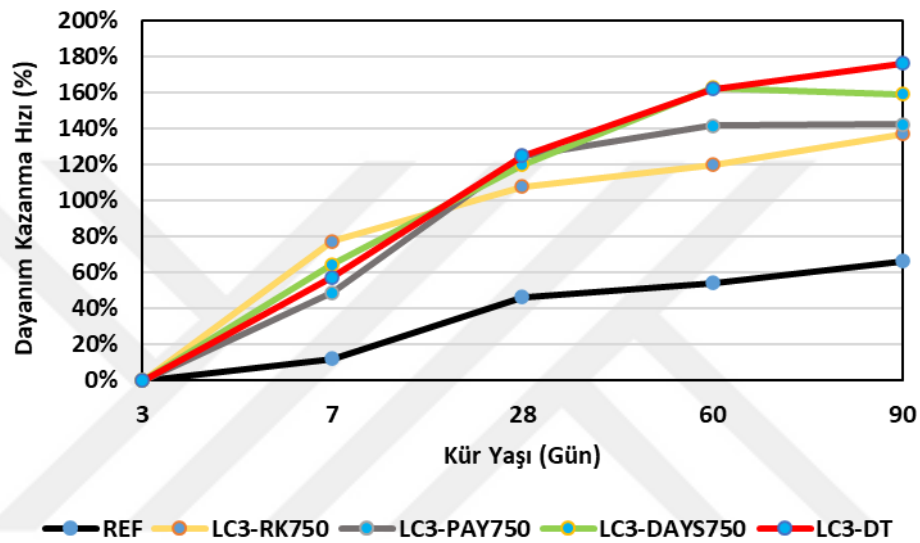
mukavemeti göstermesinin nedenlerinden olabilir. Yukarıda açıklanan sonuçların desteklenmesi ve doğrulanması amacıyla ileriye dönük olarak bir takım ilave analitik testler planlanmaktadır. Çalışma kapsamında nihai kür yaşı olarak belirlenen 90 günlük kür yaşı sonrasında gerçekleştirilen basınç dayanımı test sonuçları CEM I 42,5R ile hazırlanan REF, LC³-RK750, LC³-PAY750, LC³-DAYS750 ve LC³-DT için sırasıyla 58, 64, 47, 51 ve 50,7 MPa'dır. Rafine kaolin kili ile hazırlanan LC³-RK750 harç numunesi basınç dayanımında 7 günlük kür süresinden itibaren belirlenen tüm kür sürelerinde REF harç numunesinden ortalama basınç dayanımı açısından daha yüksek değerler vermiştir. 90 günlük kür sonrasında basınç dayanımı sonuçlarına bakıldığında düşük kalite killeri ile hazırlanan LC³-PAY750 ve LC³-DAYS750 numuneleri 60 günden 90 güne çok düşük bir artış göstermiştir. Bu matris içerisinde hidratasyonun neredeyse tamamlandığı ve sulu ortamda kür edilmesine karşılık harç numunelerinde CH tükendiğinden pozolanik reaksiyonun oldukça yavaşladığı şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca, boşluklardaki aşırı iyileşmeler sonucunda hidratasyon doygunluğu ve dolayısıyla dayanım kazanma hızında düşüş meydana gelmiş olabilir. LC³-DT harç numunesi bu kür yaşında da PAY kili ile hazırlanan LC³-PAY750 harç numunesini basınç dayanımı açısından geride bırakmıştır. Bunun sebebi önceki kür yaşı için açıklandığı gibi, PAY kilinin 750 °C sıcaklıkta amorfizasyonunu tamamlayamayıp bünyesinde kristal halde mineraller barındırdığından kaynaklanıyor olabilir. Düşük kaliteli killeri ile hazırlanan numunelere benzer şekilde, LC³-DT numunesi de 60 günden 90 güne düşük bir artış sergilemiştir. Bu da diğer düşük kalite killerde olduğu gibi pozolanik reaksiyonun tamamlanmasına ve hidratasyon doygunluğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.13. LC³ harçlarının farklı günlerdeki basınç dayanımı sonuçları

Harçların kür yaşlarına bağlı bireysel basınç artışları yüzdesel olarak Şekil 4.14'te görülmektedir. REF karışımı erken yaşta en erken basınç dayanım değerini gösterirken artış oranları incelendiğinde 3 günden 90 güne maksimum %60'lık bir artış sergilemiştir. REF karışımı hazırlanırken klinker sağlayıcı olarak CEM I 42,5R türü PÇ kullanıldığından erken yaşta hızlı bir şekilde dayanım kazandığı ardından daha düzenli bir artışla nihai dayanıma ulaştığı görülmektedir. REF numunesi en yüksek artışını 7 ve 28 günlük kür sürelerinde (yaklaşık %20) göstermiştir. CEM I 42,5R çimentosu içeriğinde %95 klinker %5 alçı bulundurduğundan priz başlamasının ardından ilk aşamada alçının etkisiyle C_3A 'nın reaksiyonu yavaşlamıştır. Ardından alçının tükenmesiyle beraber C_3A 'da C_3S gibi hidratasyon reaksiyonları göstererek 7 ve 28 gündeki artışı göstermiştir yorumu yapılabilir. Tüm numuneler arasında en yüksek artış %160 ile LC^3 -DT numunesinde meydana gelmiştir. DT'nin sağladığı bu yüksek artış üretimi esnasında maruz kaldığı ısı işlem sonucunda içeriğinde bulunan bazı kristal fazların amorf hale gelmesinden kaynaklandığı için olabilir. DT numunesi öğütülürken diğer killere kıyasla çok daha uzun süre öğütme cihazında beklemiştir. Böylece LC^3 matrisi içerisinde daha iyi dolgu etkisi sağlayarak dayanımda yüksek artış yüzdeleri göstermiş olabilir. Ayrıca, 7 ve 28 günlük kür sürelerinde yaklaşık %120 basınç artışı göstermiştir. LC^3 harçlarının tamamı tüm günlerde REF numunesinden daha fazla yüzdesel artış göstermiştir. CEM I 42,5R yerine %50 oranında ikame edilen malzemelerden dolayı erken yaşlarda düşük basınç dayanımı göstermesine karşılık tüm LC^3 harçları aktif Al ve Si varlığında ilerleyen yaşlarda yüksek basınç dayanımı artışları göstermiştir. 3 ve 7 günlük kür yaşında en yüksek yüzdesel artış değerini LC^3 -RK750 numunesi göstermiştir (%90 artış). Burada rafine kaolin kilinin kalsinasyonu sonucunda aktif Al iyonlarının hidratasyona yardımcı olduğu açıkça görülmektedir. 7 ve 28 günlük kür yaşlarında tüm LC^3 harçları benzer artışlar göstermişlerdir (%110-120). Bunun sebebi olarak erken yaşlarda alçının tükenmesinin ardından CEM I 42,5R çimentosundan gelen C_3A 'nın hidratasyona girmesiyle beraber kalsine kilden gelen aktif Al iyonlarının kireçtaşıyla olan sinerjisinden kaynaklandığı düşünülebilir. Bu sinerji kalsine kil ile portlandit tüketimi esnasında C-A-S-H oluşumuyla açıklanabilir (Ambroise vd., 1985). Hibrit öğütme yöntemiyle hazırlanan kuru LC^3 karışımlarında kalsine kil ile kireçtaşının sinerjisini arttırma hedefi sağlanmıştır. 28 ve 60 günlük kür sürelerinde LC^3 -DT ve LC^3 -DAYS750 numuneleri en yüksek artışı göstermişlerdir. LC^3 -RK750 ve LC^3 -PAY750 numuneleri ise basınç dayanımında düşük artışlar sergilemiştir. DT ve DAYS killeri ile hazırlanan harçlarda 28 ve 60 günlük kür sürelerindeki artış matris içerisinde bulunan

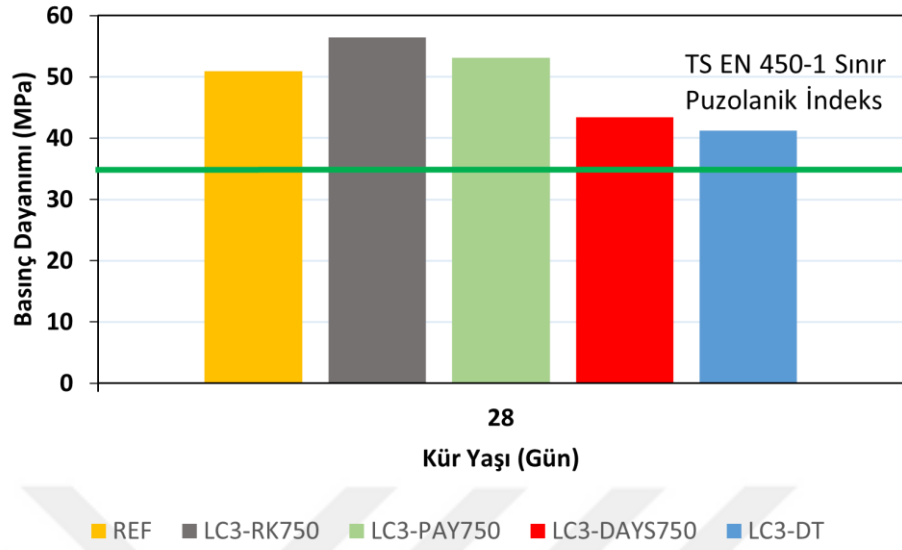
serbest amorf Si iyonlarından kaynaklanabilmektedir. RK ve PAY kili ile hazırlanan numunelerdeki düşük artışın nedeni olarak ise kalsinasyonun tam olarak tamamlanmamasından kaynaklı hidratasyonu destekleyecek Al ve Si iyonlarının daha kristal formda kalması gösterilebilir. 60 ve 90 günlük kür yaşında tüm numunelerde çok düşük artışlar meydana gelmiştir. Bu durum hidratasyonun tamamlanmasından ve puzolanik reaksiyona girecek olan maddelerin matris içerisinde tükenmesinden kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 4.14. LC³ harçlarının kür sürelerine göre yüzdesel basınç dayanımı artışı

TS EN 450-1 Uçucu Kül-Betonda kullanılan-Bölüm 1: Tarif, özellikler ve uygunluk kriterleri standardı uyarınca puzolanik aktivite indeksini sağlama şartı, çimento yerine %25 oranında mineral katkı ile hazırlanan harçların 28 günlük kür süresindeki basınç dayanım değeri %100 çimento ile hazırlanan numunenin %75'inden az olmamalıdır şeklindedir. LC³ harçları içerisinde kalsine killer puzolanik özellik göstermeleri amacıyla kullanıldığından puzolanik indeksi sağlama istenmektedir. Bu nedenle tüm LC³ harçlarının 28 günlük kür sonrasında puzolanik indeksleri Şekil 4.15'te gösterilmiştir. LC³ harçların puzolanik indeksi sağlama için 28 günlük numunelerde minimum 38 MPa basınç dayanımı (Şekil 4.15) göstermesi gerekmektedir. Şekilden görüldüğü üzere tüm numuneler TS EN 450-1'de belirtilen puzolanik aktivite indeksini sağlamaktadır. Ayrıca, TS EN 450-1 standardında bu indeksi sağlama şartı %75 klinker ile hazırlanan numuneler olduğu düşünüldüğünde LC³ harçlarında %47,5 oranında klinker kullanıldığından tez kapsamında üretilen tüm LC³ harçlarında kullanılan killerin

yüksek pozolanik özellik gösterdiği ve dayanıma katkı sağladığı çıkarımı yapılabilmektedir.

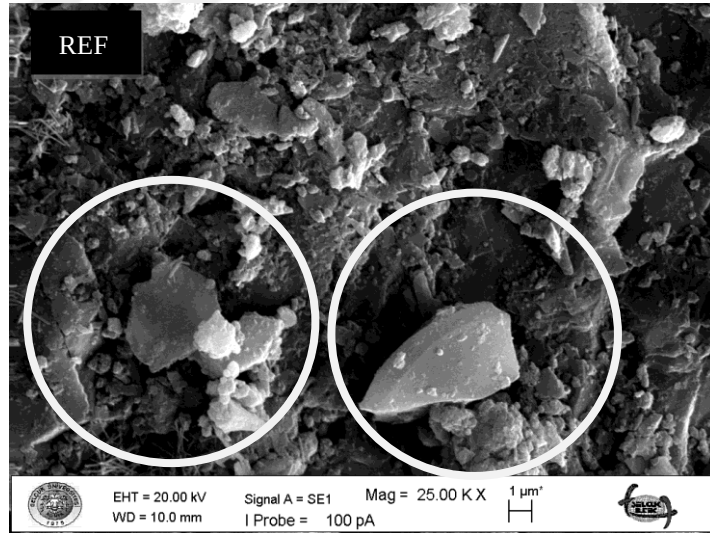
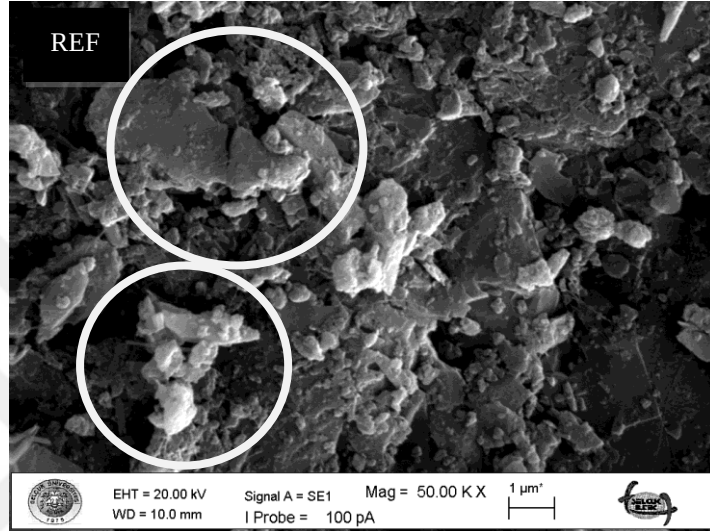


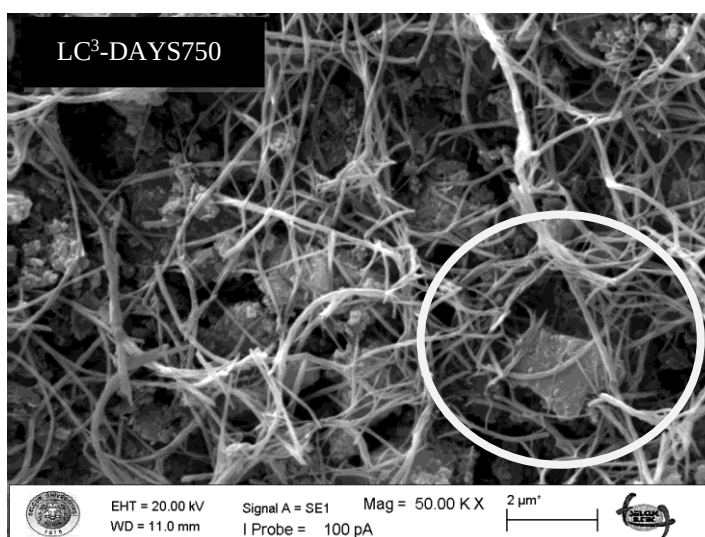
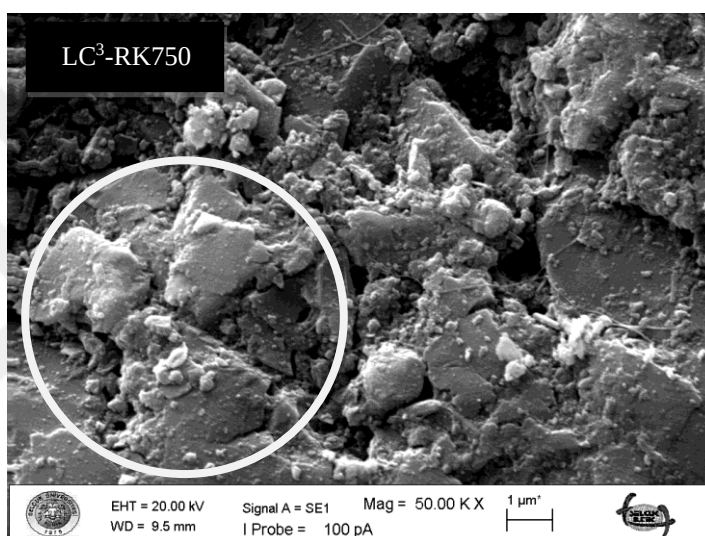
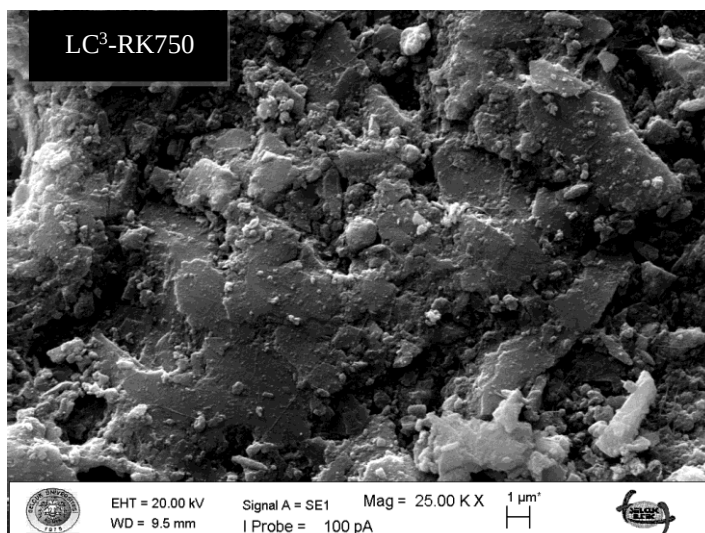
Şekil 4.15. LC³ harçlarının 28 günlük kür yaşındaki basınç değerleri ve TS EN 450-1'e göre pozolanik aktivite indeksi değer çizgisi

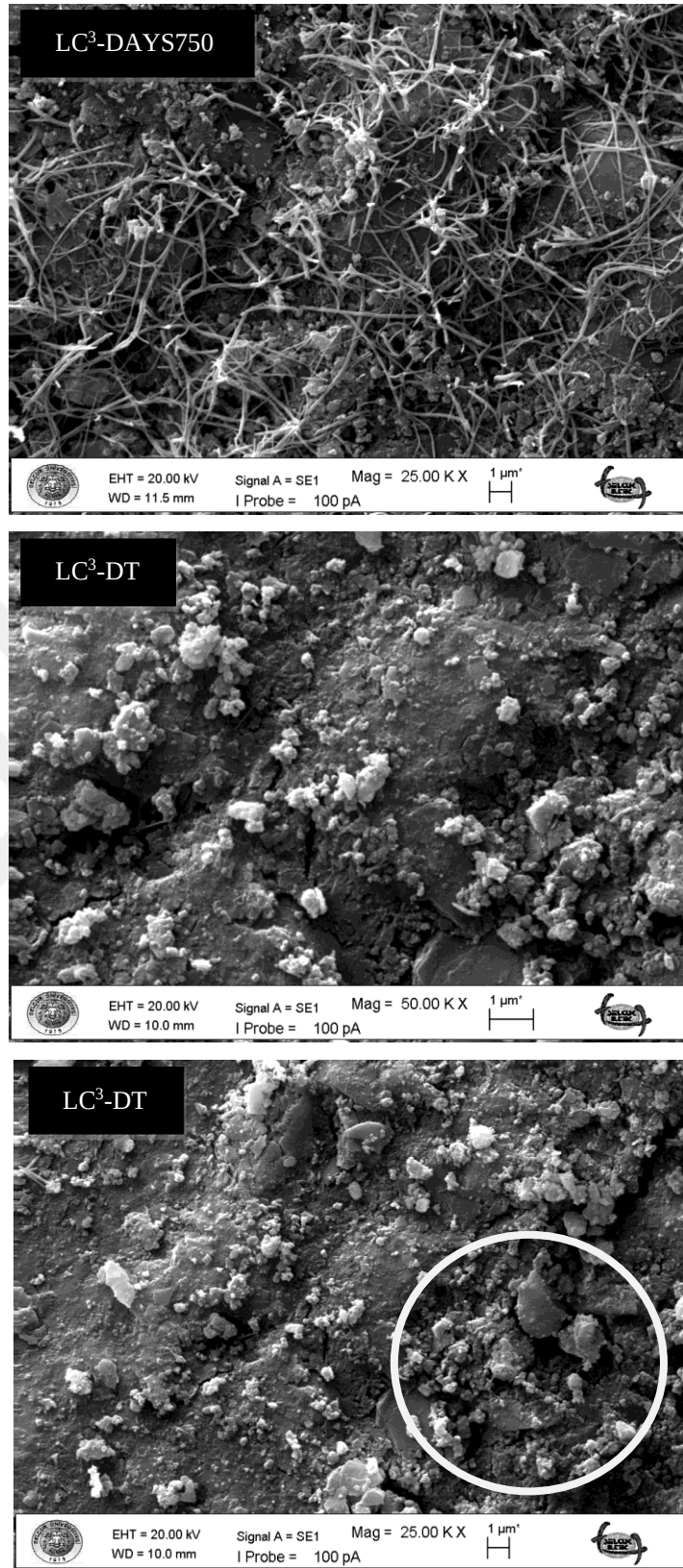
4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/EDX)

Tez çalışmasında 28 günlük kür sonrasında basınç testi altında kırılan numunelerden parçalar alınarak SEM/EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16'da beyaz çember içerisine alınan plakaya benzer kısımlar çimento hidrasyon ürünü olan CH yapısını göstermektedir. REF numunesi incelendiğinde 28 günlük kür yaşında yoğun şekilde CH oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, açık beyaz renkli yapıların CH ya da hidrate olmamış çimento partikülü olabileceği düşünülmektedir. Buradan hidrasyonun tam olarak bitmediği ve reaksiyonun devam ettiği sonucuna varılabilir. LC³-RK750 numunesi incelendiğinde REF'e kıyasla daha yekpare bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. REF numunesi göz önüne alındığında LC³-RK750 numunesinde daha az CH oluşumu gözlenmektedir. Buradan LC³-RK750 numunesi için pozolanik reaksiyonun başladığı sonucuna varılabilir. LC³-DAYS750 numunesi SEM görüntüleri incelendiğinde, LC³-RK750 numunesinde olduğu gibi az miktarda CH görülmektedir. Buradan aynı şekilde LC³-DAYS750 numunesinin pozolanik reaksiyona başladığı sonucuna varılabilir. Ayrıca, LC³-RK750 numunesinden sonra en yüksek basınç artış yüzdesine sahip olan LC³-DAYS750 harç numunesinde SEM görüntüleri incelendiğinde lifli ve dikensi halde görülen malzemenin etrenjit olabileceği düşünülmektedir. Al içerikli yapıya sahip olan

etrenjitin basınç dayanımında artışa neden olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı LC³-DAYS750 numunesinin 28 günlük kür yaşındaki basınç dayanımına katkı sağladığı düşünülebilir. 28 günlük LC³-DT numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde daha kompakt bir yüzeye sahip olduğu ve REF'e kıyasla düşük CH'a sahip olduğu görülmektedir. Buradan LC³-DT numunesinin de puzolanik reaksiyon gösterdiği düşünülebilir.



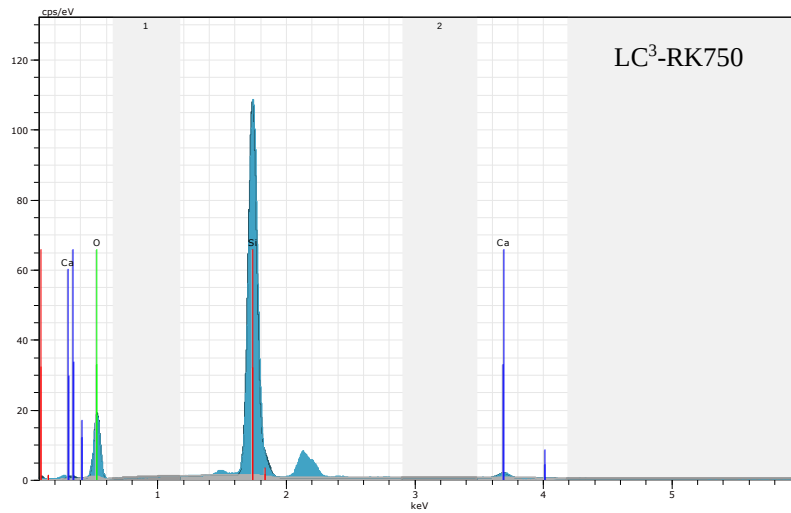
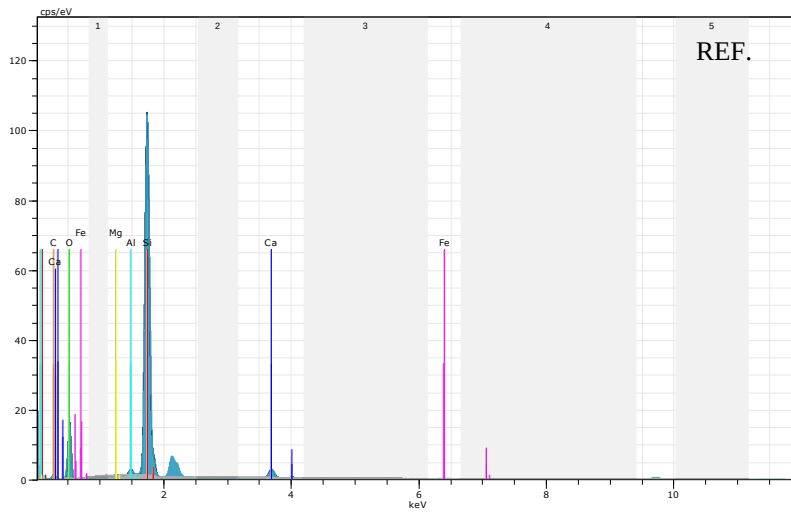


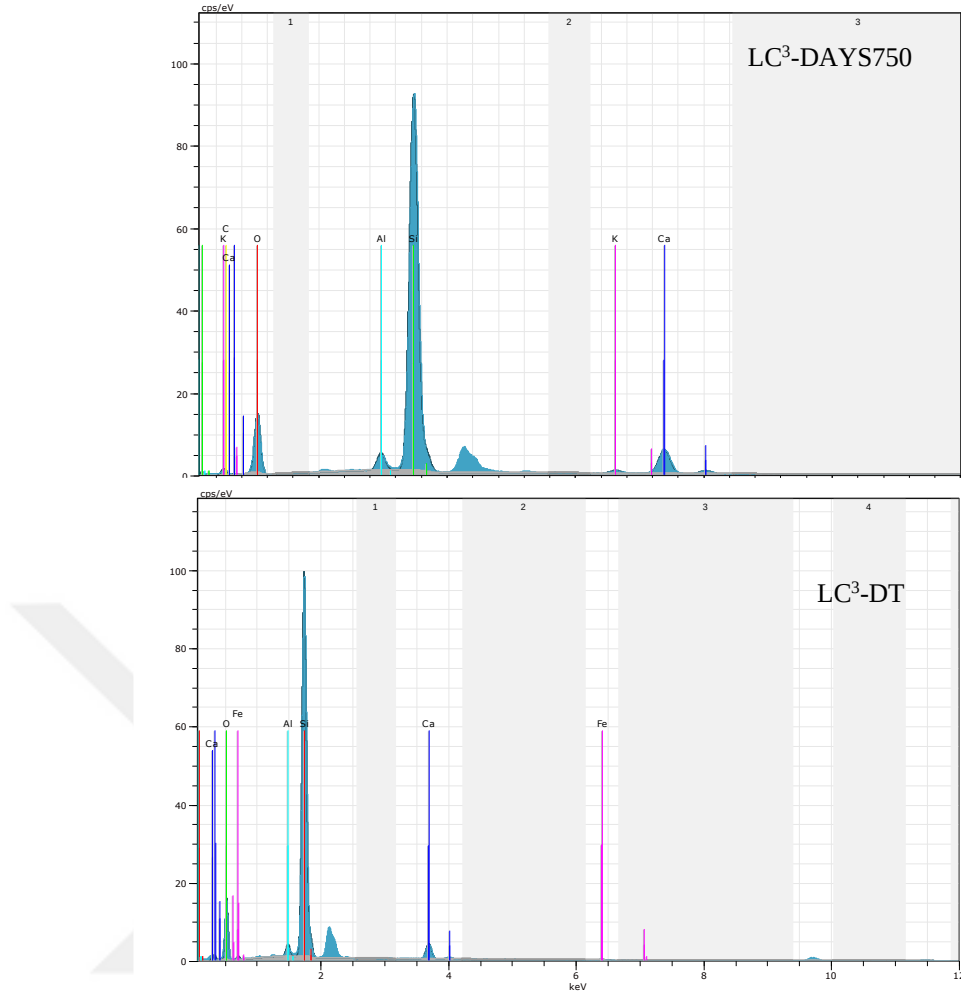


Şekil 4.16. Referans numune ve bazı LC³ harçlarının 28 günlük SEM görüntüleri

28 günlük kür yaşında Şekil 4.17'deki EDX görüntülerine ve Çizelge 4.4'e bakıldığında tüm numunelerde silikon miktarının en fazla olduğu görülmektedir. REF ve LC³

numuneleri arasında %38,13 ile LC3-RK750 numunesinde silikon miktarı en yüksektir. Buradan tüm numuneler için C-S-H jellerinin oluştuğu sonucuna varılabilir. Ayrıca, en yüksek Si değeri gösteren LC3-RK750 numunesinin 28 günlük basınç dayanımında REF numunesini pozolanik reaksiyonlar sonucu oluşan C-S-H jelleri ile aştığı yorumu yapılabilir. Şekil 4.17. ve Çizelge 4.4. 'te Al miktarları incelendiğinde %1,85 ile en yüksek değeri LC³-DAYS750 numunesi göstermektedir. Şekil 4.16.'da DAYS numunesi için çekilmiş olan SEM görüntüleri incelendiğinde etrenjit oluştuğu ve bunun dayanıma olumlu etki gösterdiği söylenebilir.





Şekil 4.17. REF. ve düşük kalite killeri ile hazırlanan LC³ harçlarının 28 günlük EDX test sonuçları

Çizelge 4.4. 28 günlük harç karışımların oksit miktarları (%)

Karışım	Elementler (%)						
	Silikon	Oksijen	Kalsiyum	Alüminyum	Demir	Magnezyum	Karbon
REF.	36,93	55,16	2,46	0,73	0,59	0,07	4,05
LC ³ -RK750	38,13	60,53	1,34	-	-	-	-
LC ³ -DAYS750	34,16	56,67	6,14	1,85	-	-	0,49
LC ³ -DT	37,44	56,79	3,82	1,39	0,56	-	-

Tüm bu değerlendirmeler ışığında REF numunesinin 28 günlük kür yaşında C-S-H jellerinin yanı sıra CH plakaları oluşturduğu görülmektedir. Çimento hidratasyon ürünlerinden CH sulu ortamda çeşitli dış koşullarda reaksiyona girerek harcın dayanım ve dayanıklılık özelliklerini kötüleştirmektedir. Bu yüzden CH'ların kalsine killeri ile yaptığı pozolanik reaksiyon sonucunda sistem içerisinde kararsız CH miktarı azalarak hem dayanıma hem de durabiliteye olumlu katkıları oluşabilmektedir. LC³-RK750 karışımının 28 günlük kür yaşında REF numunesinden daha yüksek basınç dayanımı

göstermesinin nedeni kalsine kilin varsa CH tüketimi sonucunda sulu ortamda puzolanik reaksiyon göstererek ek C-S-H jellerinin oluşumu, kalsinasyon sonrasında malzeme içerisinde kristal formda kalan minerallerin ince yapısı sayesinde dolgu etkisi yapması, alçı tüketiminin ardından kireçtaşı ve kilin sinerjisi sonucunda karboalüminat oluşumu ve kalsine kilin portlandit tüketimi ile C-A-S-H yapısını oluşturması olarak açıklanabilir. Benzer şekilde LC³-DAYS750 numunesi incelendiğinde alçı tüketimi sonucunda kireçtaşı ile kalsine kilin reaksiyona girip sinerji oluşturarak karboalüminat yapısını oluşturduğu ve bunun dayanıma ve kalsine kilin kararsız, serbest CH'lar ile puzolanik reaksiyonu sonucunda dayanımı ve dayanıklılığa olumlu etkileri olabileceği düşünülmektedir.

Düşük kalite killeri ile hazırlanan tüm LC³ karışımları CEM I 42,5R çimentosunun 28 günlük basınç dayanım hedefi olan 42,5 MPa basınç dayanım değerini sağlamıştır. Bunun yanı sıra yine tüm düşük kalite killeri ile hazırlanan LC³ harçları TS EN 450-1'de yer alan ve çimento yerine maksimum %25 mineral katkı ikamesi ile hazırlanan harçlar için belirtilen referans numunenin 28 günlük basınç dayanımının en az %75'ini yakalama şartını matris içerisinde sadece %47,5 klinker kullanarak sağlamıştır. İYA olarak tez çalışmasında kullanılan ve atık halinde geri dönüştürülüp kullanılmadığı takdirde taşıma, depolama ve bu süreçler için işçilik maliyeti söz konusu olan DT ile hazırlanan LC³-DT harç karışımı da TS EN 450-1'de yer alan puzolanik indeksi harç içerisinde neredeyse yönetmelikte belirtilen minimum klinker miktarının yarısı olan %47,5 klinker ile sağlamıştır. Taze hal özelliklerini incelemek için yürütülen yayılma tablası deneyinde kullanılan killerin farklı mineralojik ve morfolojik yapılarından kaynaklı farklı yayılma çapı değerleri belirlenmiş olsa da tüm düşük kalite ve atık killeri ile hazırlanan harçlarda minimum 15 cm yayılma çapı değerine ulaşılarak işlenebilme açısından LC³ çimento ile hazırlanan harçların geleneksel uygulamalara elverişli olduğu görülmüştür. En az 15 cm yayılma çapı değerine tipik LC³ karışım oranlarında ulaşılmış olup en elverişsiz durumda dahi düşük YOSAK ile ideal kıvam sağlanmıştır. Tüm numunelerde tek değişkenin kil türü olması amaçlandığından aynı oranda YOSAK kullanılarak hazırlanan harçlar için düşük kaliteli ve atık killerde yüksek yayılma çapı değerleri gözlenmiştir. Düşük kalite ve atık killerin bireysel olarak daha az yayılma çapı değerleri hedeflendiği takdirde S/B oranı ve YOSAK miktarı önemli ölçüde azaltılarak daha çevreci, doğa dostu ve yüksek dayanımlı harç karışımları hazırlanabilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında düşük kaliteli ve inşaat yıkıntı atığı halinde herhangi bir ısıtım işlemi uygulanmamış âtıl halde bulunan karışık mineral yapısına sahip killeri ile LC³ harçları geliştirilmiştir. Tez çalışmalarına ham malzemelerin karakterizasyonu ile başlanmış olup ardından elde edilen bu bulguların öğütme ve kalsinasyon parametrelerine etkisi araştırılmıştır. Farklı düşük kaliteli ve atık kaynaklı LC³ karışımlarının taze ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Aşağıdaki kısımda deneysel bulguların çıkarımları maddeler halinde sunulmuştur.

- TGA/DTG analizleri ile ham killerin ideal amorfizasyon sıcaklıkları belirlenmiştir. Tüm kil numuneleri için en yüksek kütle kaybının meydana geldiği 700-850 °C sıcaklık aralığında 750 °C sıcaklık kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir.
- TGA/DTG testi sonucunda belirlenen kalsinasyon sıcaklığında kalsine edilen ham kil örnekleri XRD analizlerine tabi tutulmuştur. Numunelerin tamamında kalsinasyon öncesi ve sonrasında kuvars pikinin özellikle 21°'de yoğun şekilde olduğu gözlenmiştir. Numunelerde kalsinasyon öncesinde bulunan kaolinit piklerinin kalsinasyon sonrasında oluşmadığı görülüp kristal fazdan amorf faza geçtiği düşünülmektedir. Ayrıca, kalsinasyon öncesinde oluşan illit piklerinin bazılarının amorf hale gelerek kalsinasyon sonrasında pik oluşturmadığı bazı derecelerde ise kristal halde pik oluşturduğu görülmüştür.
- Killerin plastisite dereceleri öğütme süreleri ve harcın işlenebilirliğine etkisini incelemek amacıyla belirlenmiştir. Ham haldeki killere uygulanan test sonucunda plastisite indisi en yüksek olan kil PAY olarak belirlenmiştir. Killer arasında saflığı en yüksek malzeme RK olmasına karşılık su ihtiyacı en fazla olan kil türü PAY olmuştur. Buradan işlenebilirlik açısından LC³ harçlarında mineralojik yapının yanı sıra morfolojinin de önemli olduğu sonucuna varılmıştır.
- LC³ harçlarında kuru karışım hazırlanırken ikame malzemelerin tamamı sonradan besleme yoluyla hibrit şekilde öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Malzemelerin öğütme süreleri bireysel olarak tüm tanelerin 73 µm'luk açıklığa sahip elekten geçene kadar ki süre olarak belirlenmiştir. En sert

malzeme karbonatlı yapısından dolayı kireçtaşı olurken en yumuşak malzeme DAYS kili olarak belirlenmiştir. Killer özelinde bakıldığında öğütme süresi en yüksek malzeme PAY kili olmuştur. Plastisite indisi en yüksek gelen kil olan PAY öğütme süresinde de benzer şekilde davranış sergilemiştir. Buradan malzemenin sertliği arttıkça suyu absorbe etme yeteneğinin düştüğü ve öğütme süresinin uzadığı sonucuna varılmıştır.

- Basınç dayanımı testlerinde 7. günden itibaren LC³-RK750 harcının REF'den daha yüksek basınç dayanım değeri gösterdiği görülmektedir. SEM/EDX görüntüleri incelendiğinde REF numunesinde 28 günlük kür yaşında CH oluşumları görülürken aynı kür yaşında LC³-RK750'da daha az CH oluşumu görülmektedir. Buradan RK kilinin erken yaşlarda puzolanik reaksiyon gösterdiği ve CH tüketimi sağladığı düşünülmektedir. Ayrıca, 7 günlük kür süresinden itibaren alçının tükenmesiyle beraber RK kalsine kilinden gelen aktif Al iyonları ile kireçtaşı arasında reaksiyon meydana gelip erken yaşta dayanıma katkı sağladığı düşünülebilir. LC³-DAYS750 numunesi killer özelinde tüm yaşlarda LC³-RK750 numunesinden sonra en yüksek basınç dayanım değerlerini göstermiştir. Burada SEM/EDX görüntülerine bakıldığında, DAYS kili ile hazırlanan numunede etrenjit oluşumunun yoğun olduğu görülmektedir. 3 günlük kür yaşından 90 günlük kür yaşına kadar en yüksek basınç dayanım artışı %160 ile LC³-DT numunesinde meydana gelmiştir. Bu artışın nedeni DT'nin ileri yaşlarda gösterdiği puzolanik reaktivitesinden ve uzun öğütme süresinden dolayı dolgu etkisi göstermiş olmasından kaynaklanıyor olabilir yorumu yapılmıştır.
- Tüm numuneler incelendiğinde tamamının 28 günlük kür yaşında puzolanik aktive indeksi sınır değerini TS EN 450-1 uyarınca sağladığı görülmektedir. İlgili standartta belirtilen puzolanik indeks sınır değeri çimento yerine en fazla %25 oranında mineral katkı ilavesi olduğu durumda %100 klinker ile hazırlanan referans numunenin 28 günlük basınç dayanım değerinin en az %75'i kadar basınç dayanım değeri göstermesini kapsamaktadır. Tez çalışması kapsamında hazırlanan LC³ harç numunelerinde %47,5 oranında klinker kullanıldığından dolayı düşük kalite ve atık esaslı killerle hazırlanan LC³ harçlarının tamamı TS EN 450-1 standartında geçen puzolanik indeks sınır değerinin oldukça üzerindedir.

- Neredeyse tüm LC³ harç numuneleri 28 günlük kür yaşında basınç dayanımı açısından CEM I 42,5R çimentonun üretimi esnasında hedeflenen basınç dayanım değeri olan 42,5 MPa basınç dayanım değerini sağlamıştır.
- Farklı mineral kompozisyonları ve yüzey morfolojileri ile farklı dayanımlar gösteren LC³ harçlarında basınç dayanım artışları yukarıda ifade edildiği gibi çeşitli nedenlerle meydana gelmektedir. Tüm numuneler puzolanik davranış sergilerken bazıları erken yaşlarda çeşitli şekillerde dayanım artışları göstermiştir.

Gelecekte yürütülecek olan LC³ çalışmalarında kil çeşitliliği artırılarak mineralojik farklılıklar ve değişen yüzey morfolojisi daha fazla irdelenmelidir. Ayrıca, killerin işlenebilmeye ve mekanik özelliklere etkileri morfolojiyle beraber ayrıntılı analitik testler ile desteklenerek açıklanmalıdır. Aynı killerin farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki davranışları deneysel olarak da doğrulanmalıdır. Kalsinasyon sıcaklığının artışının ve azalışının kil mineraline etkileri bireysel ve harç özelinde incelenmelidir. Kalsinasyon sıcaklığı enerji sarfiyatı ve sürdürülebilirlik açısından değerlendirilip en ideal kalsinasyon türü ve parametresi üzerine düşünülmelidir. Ton fiyatı dökme klinkerin ton fiyatından daha düşük killer Türkiye özelinde araştırılıp değerlendirilmeli ve LC³ harçlarına uyarlanması için çalışmalar yürütülmelidir. Ayrıca, daha az enerji sarfiyatı sağlayan kalsinasyon teknolojileri üzerine düşünülüp killerin ısı iyileştirilmesi bu yollarla yapılabilir. Killerin LC³ harçlarındaki düşük işlenebilirlik özelliklerinden dolayı su azaltıcı katkı teknolojisinde killer özelinde farklı teknolojiler ile yeni nesil su azaltıcı katkılar üzerine çalışılmalıdır. LC³ harçlarında kullanılmak üzere düşük kalite killerin yanı sıra farklı inşaat yıkıntı atıklarının da kullanılması düşünülebilir. Özellikle bu tez çalışmasında kullanılan delikli tuğla atığı gibi kil içeren atıl ve kalsinasyon işlemi gerektirmeyen kil içeren inşaat atıklarını LC³ harçlarında kullanmak üzerine çalışmalar yürütülmelidir. Böylece hem İYA'ların şantiye, fabrika gibi yerlerden taşınması, nakliyesi ve depolanması için harcanacak enerji ve maliyetten kaçınılmış olup hem de yeni nesil bağlayıcılarda kullanılarak geri dönüşümü yapılmış olacaktır.

Tipik LC³ karışım oranları özellikle alçı miktarı düşürülüp kireçtaşı miktarı artırılarak revize edilip daha ideal bir karışım oranı belirlenebilir. LC³ harçlarında erken yaşta dayanımı arttırmak için kireçtaşı ve kalsine kilin sinerjisini yükseltmek yoluyla çalışmalar yürütülebilir. LC³ harçlarının reolojik özellikleriyle beraber durabilite

özellikleri de ayrıntılı şekilde incelenip daha kararlı ve güvenilir bir harman çimento üretilmesi hedeflenmelidir.



KAYNAKLAR

Alujas, A., R. Fernández, R. Quintana, K. Scrivener and F. Martirena, 2015, Pozzolan reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science*, 108, 94-101.

Ambroise, J., M. Murat and J. Pera, 1985, Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV. Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders. *Cement and Concrete Research*, 15(1), 83-88.

Antoni, M., (2011), Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone,

Antoni, M., J. Rossen, F. Martirena and K. Scrivener, 2012, Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*, 42(12), 1579-1589.

Arslan, F., A. Benli and M. Karatas, 2020, Effect of high temperature on the performance of self-compacting mortars produced with calcined kaolin and metakaolin. *Construction and Building Materials*, 256, 119497.

ASTM, 2009, ASTM 109/C 109M - 08, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens).

ASTM, 2018, ASTM D 4318-17, Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils.

Avet, F. and K. Scrivener, 2018, Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC 3). *Cement and Concrete Research*, 107, 124-135.

Avet, F., R. Snellings, A. Alujas, M. Ben Haha and K. Scrivener, 2016, Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research*, 85, 1–11.

Bajpai, R., K. Choudhary, A. Srivastava, K. S. Sangwan and M. Singh, 2020, Environmental impact assessment of fly ash and silica fume based geopolymer concrete. *Journal of Cleaner Production*, 254, 120147.

Balonis, M. and F. P. Glasser, 2009, The density of cement phases. *Cement and Concrete Research*, 39(9), 733-739.

Balonis, M. and F. Glasser, 2009, The Density of Cement Phases. *Cement and Concrete Research*, 39, 733-739.

Berenguer, R., N. Lima, L. Pinto, E. Monteiro, Y. Povoas, R. Oliveira and N. B. D. Lima, 2021, Cement-based materials: Pozzolan activities of mineral additions are compromised by the presence of reactive oxides. *Journal of Building Engineering*, 41, 102358.

Blouch, N., K. Rashid and M. Ju, 2023, Exploring low-grade clay minerals diving into limestone calcined clay cement (LC3): Characterization – Hydration – Performance. *Journal of Cleaner Production*, 426, 139065.

Blouch, N., K. Rashid, I. Zafar, M. Ltifi and M. Ju, 2023, Prioritization of low-grade kaolinite and mixed clays for performance evaluation of Limestone Calcined Clay Cement (LC3): Multi-criteria assessment. *Applied Clay Science*, 243, 107080.

Boakye, K., M. Khorami, M. Saïdani, E. Ganjian, A. Dunster, M. Tyrer and A. Ehsani, 2024, Influence of Calcining Temperature on the Mineralogical and Mechanical Performance of Calcined Impure Kaolinitic Clays in Portland Cement Mortars. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 36,

Bonavetti, V. L., V. F. Rahhal and E. F. Irassar, 2001, Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. *Cement and Concrete Research*, 31(6), 853-859.

Brindley, G. W., C.-C. Kao, J. L. Harrison, M. Lipsicas and R. Raythatha, 1986, Relation Between Structural Disorder and Other Characteristics of Kaolinites and Dickites. *Clays and Clay Minerals*, 34(3), 239-249.

Cardinaud, G., E. Rozière, O. Martinage, A. Loukili, L. Barnes-Davin, M. Paris and D. Deneele, 2021, Calcined clay – Limestone cements: Hydration processes with high and low-grade kaolinite clays. *Construction and Building Materials*, 277, 122271.

Chen, Y.-F., M.-C. Wang and M.-H. Hon, 2004, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(8), 2389-2397.

Cheng, S., K. Ge, T. Sun, Z. Shui, X. Chen and J.-X. Lu, 2021, Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated coal-series kaolin in cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 299, 123972.

Dhandapani, Y., T. Sakthivel, M. Santhanam, R. Gettu and R. G. Pillai, 2018, Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Cement and Concrete Research*, 107, 136-151.

Dill, H., 2016, Kaolin: Soil, rock and ore: From the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. *Earth-Science Reviews*, 161,

Du, H. and S. D. Pang, 2020, High-performance concrete incorporating calcined kaolin clay and limestone as cement substitute. *Construction and Building Materials*, 264, 120152.

Erdoğan, T. Y., 2016, BETON, 7, *ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş. Yayını*, ANKARA,

Fernandez, R., F. Martirena and K. L. Scrivener, 2011, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*, 41(1), 113-122.

Ferreiro, S., D. Herfort and J. S. Damtoft, 2017, Effect of raw clay type, fineness, water-to-cement ratio and fly ash addition on workability and strength performance of calcined clay – Limestone Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 101, 1-12.

Flegar, M., M. Serdar, D. Londono-Zuluaga and K. Scrivener, 2022, Feasibility of using clays from Southeast European deposits in limestone calcined clay cements. *MATEC Web Conf.*, 364,

Gaafar, I., M. Cuney and A. Gawad, 2013, Mineral Chemistry of Two-Mica Granite Rare Metals: Impact of Geophysics on the Distribution of Uranium Mineralization at El Sela Shear Zone, Egypt. *Open Journal of Geology*, 4,

GCCA (2021). Concrete Future The GCCA 2050 Cement and Concrete Industry Roadmap for Net Zero Concrete Roadmap G. C. a. C. A. P. Central: 48.

Gilfillan, D. and G. Marland, 2021, CDIAC-FF: global and national CO₂ emissions from fossil fuel combustion and cement manufacture: 1751–2017. *Earth Syst. Sci. Data*, 13(4), 1667-1680.

Gruner, J. W., 1932, The Crystal Structure of Kaolinite. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 83, 75 - 88.

Gualtieri, A. and M. Bellotto, 1998, Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(6), 442-452.

Guatame-Garcia, A., M. Buxton, F. Deon, C. Lievens and C. Hecker, 2018, Toward an on-line characterization of kaolin calcination process using short-wave infrared spectroscopy. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39, 1-12.

Guo, M., G. Gong, Y. Yue, F. Xing, Y. Zhou and B. Hu, 2022, Performance evaluation of recycled aggregate concrete incorporating limestone calcined clay cement (LC3). *Journal of Cleaner Production*, 366, 132820.

Hanein, T., C. Thienel, F. Zunino, A. Marsh, M. Maier, B. Wang, M. Canut, M. Juenger, M. Ben Haha, F. Avet, A. Parashar, L. Al-Jaberi, R. S. Reyes, A. Alujas, K. Scrivener, S. Bernal, J. Provis, T. Sui, S. Bishnoi and J. F. Martirena Hernandez, 2021, Clay calcination technology: state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL. *Materials and Structures*, 55,

Hay, R. and K. Celik, 2023, Performance enhancement and characterization of limestone calcined clay cement (LC3) produced with low-reactivity kaolinitic clay. *Construction and Building Materials*, 392, 131831.

He, C., B. Osbaeck and E. Makovicky, 1995, Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, 25(8), 1691-1702.

Ihekwe, G., J. Shondo, K. Orisekeh, G. Kalu-Uka, I. Chukwujike Nwuzor and P. Onwualu, 2020, Characterization of certain Nigerian clay minerals for water purification and other industrial applications. *Heliyon*, 6, e03783.

Ito, A. and R. Wagai, 2017, Global distribution of clay-size minerals on land surface for biogeochemical and climatological studies. *Scientific Data*, 4(1), 170103.

Lorentz, B., N. Shanahan and A. Zayed, 2021, Rheological behavior & modeling of calcined kaolin-Portland cements. *Construction and Building Materials*, 307, 124761.

Mermerdaş, K., M. Gesoğlu, E. Güneyisi and T. Özturan, 2012, Strength development of concretes incorporated with metakaolin and different types of calcined kaolins. *Construction and Building Materials*, 37, 766-774.

Mielenz, R., L. P. Witte and O. Glantz, 1950, Effect of Calcination on Natural Pozzolans,

Moropoulou, A., A. Bakolas and E. Aggelakopoulou, 2001, The effects of limestone characteristics and calcination temperature to the reactivity of the quicklime. *Cement and Concrete Research*, 31(4), 633-639.

Nayak, P. and B. Singh, 2007, Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bulletin of Materials Science*, 30, 235-238.

Nesbitt, H., G. Young, S. M. McLennan and R. Keays, 1996, Effects of Chemical Weathering and Sorting on the Petrogenesis of Siliciclastic Sediments, with Implications for Provenance Studies. *The journal of geology*, 104, 525-542.

Nguyen, Q. D., (2020), Durability properties of low-carbon concrete incorporating alternative supplementary cementitious materials and manufactured aggregate, PhD Doctorate, *Engineering*, SYDNEY,

Ombaka, O., 2016, Characterization and classification of clay minerals for potential applications in Rugi Ward, Kenya. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 10, 415-431.

Ram, K., M. Flegar, M. Serdar and K. Scrivener, 2022, Influence of Low- to Medium-Kaolinite Clay on the Durability of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) Concrete. *Materials*, 16,

Rashad, A., 2013, Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition - A comprehensive overview. *Construction and Building Materials*, 41, 303-318.

Rocha, J. and J. Klinowski, 1990, ²⁹Si and ²⁷Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 17, 179-186.

Sabir, B. B., S. Wild and J. Bai, 2001, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 23(6), 441-454.

Scrivener, K., R. Snellings and B. Lothenbach, 2015, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials,

Scrivener, K., V. John and E. Gartner, 2018, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, 114,

Scrivener, K., V. M. John and E. M. Gartner, 2018, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, 114, 2-26.

Scrivener, K., F. Avet, H. Maraghechi, F. Zunino, J. Ston, W. Hanpongpan and A. Favier, 2018, Impacting factors and properties of Limestone Calcined Clay Cements (LC 3). *Green Materials*, 7, 1-49.

Sharma, M., S. Bishnoi, F. Martirena and K. Scrivener, 2021, Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. *Cement and Concrete Research*, 149, 106564.

Sinkhonde, D., 2023, Particle size distribution-based models for predicting particle sizes of ground clay bricks: Theories that account for changes in milling times. *Cleaner Waste Systems*, 5, 100099.

Snellings, R., 2016, Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials. *RILEM Technical Letters*, 1(0), 50-55.

Sonuparlak, B., M. Sarikaya and I. A. Aksay, 1987, Spinel Phase Formation During the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(11), 837-842.

Souri, A., H. Kazemi-Kamyab, R. Snellings, R. Naghizadeh, F. Golestani-Fard and K. Scrivener, 2015, Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement. *Cement and Concrete Research*, 77, 47-59.

Sun, T., K. Ge, G. Wang, H. Geng, Z. Shui, S. Cheng and M. Chen, 2019, Comparing pozzolanic activity from thermal-activated water-washed and coal-series kaolin in Portland cement mortar. *Construction and Building Materials*, 227, 117092.

Tironi, A., M. A. Trezza, A. N. Scian and E. F. Irassar, 2013, Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites*, 37, 319-327.

TSE, 2000, TS EN 1015-3, Kagit harcı- Deney metotları- Bölüm 3: Taze harç kıvamının tayini (yayımla tablası ile).

TSE, 2009, TS EN 196-1 Çimento deney metotları- Bölüm 1: Dayanım.

TSE, 2013, TS EN 450-1, Uçucu Kül - Betonda kullanılan - Bölüm 1: Tarif, özellikler ve uygunluk kriterleri.

Waleed, M., 2017, Effect of adding Kaolin with Natural and Recycled coarse aggregates on asphalt mixture.

Wilson, M. J., 1999, The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, 34(1), 7-25.

Yadav, N., 2021. Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties.

Zhao, Y. and Y. Zhang, 2023, A Review on Hydration Process and Setting Time of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Solids*, 4, 24-38.

Zheng, D., X. Liang, H. Cui, W. Tang, W. Liu and D. Zhou, 2022, Study of performances and microstructures of mortar with calcined low-grade clay. *Construction and Building Materials*, 327, 126963.

Zunino, F. and K. Scrivener, 2021, The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties. *Cement and Concrete Research*, 140, 106307.

Zunino, F. and K. Scrivener, 2024, Reactivity of kaolinitic clays calcined in the 650 °C–1050 °C temperature range: Towards a robust assessment of overcalcination. *Cement and Concrete Composites*, 146, 105380.

Zunino, F., J. F. Martirena Hernandez and K. Scrivener, 2021, Limestone Calcined Clay Cements (LC3). *Aci Materials Journal*, 118.