

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

mPEG-*b*-PCL DİBLOK KOPOLİMERLERİNİN ÇİMENTO KİMYASALI OLARAK
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI



NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CEREN CAN

AĞUSTOS 2024

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

mPEG-*b*-PCL DİBLOK KOPOLİMERLERİNİN ÇİMENTO KİMYASALI OLARAK
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ceren CAN

DANIŞMAN: Prof. Dr. Hülya ARSLAN

ZONGULDAK
Ağustos 2024

KABUL:

Ceren CAN tarafından hazırlanan “mPEG-*b*-PCL DİBLOK KOPOLİMERLERİNİN ÇİMENTO KİMYASALI OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oy birliğiyle kabul edilmiştir. 21/08/2024

Danışman: Prof. Dr. Hülya ARSLAN
Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

Üye: Prof. Dr. Turhan BİLİR
İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Volkan ARSLAN
Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. / ... / 2024

Prof. Dr. Fikret GÖLGELEYEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Ceren CAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MPEG-*b*-PCL DİBLOK KOPOLİMERLERİNİN ÇİMENTO KİMYASALI OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Ceren CAN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hülya ARSLAN

Ağustos 2024, 71 sayfa

Çimentonun kimyasal ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amaçlı polimer esaslı kimyasal katkılarının kullanımı son yıllarda hızla artmaktadır. Sıvı polimer, toz polimer, hidrofilik polimerik yapılar, lateksler gibi polimer türleri çimento katkısı olarak sıklıkla kullanılan yapılardır. Polimer katkılardan glikol yapıları genellikle çimento üretiminde öğütme yardımcısı olarak kullanılmaktadır. Polietilen glikol (PEG) ve poli ϵ -kaprolakton (PCL) içeren kopolimerlerin inşaat sektöründeki kullanımı ile ilgili çok az sayıda çalışmaya rastlanması bizi bu çalışmaya motive etmiştir. Bu çalışmada mPEG-*b*-PCL diblok kopolimerlerinin portland çimentosunda (CEM I 42.5R) dayanım artırıcı ve öğütme kolaylaştırıcı olarak etkinliği araştırılmıştır.

CEM I tipi (90 klinker/ 5 kalker/ 5 alçı ile) çimentoda, katkısız, MEG ve DEG ile öğütülen çimentolara kıyasla diblok kopolimerlerin laboratuvar ölçekli değirmende öğütülmesinden sonra 32 μ , 45 μ ve 63 μ incelik, 2, 7 ve 28 gün olarak basınç dayanımları ile su ihtiyacı

ÖZET (devam ediyor)

değişimleri gözlemlenmiştir. mPEG-*b*-PCL kopolimerler, çimento harcında 32 μ , 45 μ ve 63 μ inceliklerde katkısız numunelere göre sırasıyla %18,86, %24,87, %45,74 avantaj sağlamıştır. Su ihtiyacında katkısız, MEG ve DEG katkılı numunelere kıyasla artış görülmüştür.

Ayrıca düşük mol kütleli mPEG-*b*-PCL diblok kopolimerlerinin akışkanlaştırıcı olarak etkinliği de incelenmiştir. Akışkanlaştırma etkisi belirlemek için uygulanan Mini Çökme (Slump) deneyi, TS EN 12350-5 standardına göre; taze betonun yayılması yayılma tablası yardımıyla belirlenir. AB2 kodlu kopolimerin CEM I çimento için mini slump yayılma testleri gerçekleştirildi. Çeşitli oranlarında çimento pastasına eklendiğinde yayılma çaplarının lineer şekilde arttığı gözlemlendi (%0 = 37,25 mm; %0,5=41,5 mm; %1,0=45 mm; %1,5=46,25 mm; %2,0=47 mm).

Anahtar Kelimeler: Polimerik katkı, çimento, polietilenglikol, çimento katkıları

Bilim Kodu: 405.04.00.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE USE OF mPEG-b-PCL DIBLOCK COPOLYMERS AS CEMENT CHEMICAL

Ceren CAN

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanotechnology**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Hülya ARSLAN

August 2024, 71 pages

The use of polymer-based chemical additives to improve the chemical and mechanical properties of cement has been rapidly increasing in recent years. Polymer types such as liquid polymer, powder polymer, hydrophilic polymeric structures, latexes are frequently used as cement additives. Glycol structures from polymer additives are generally used as grinding aids in cement production. The fact that there are very few studies on the use of copolymers containing polyethylene glycol (PEG) and poly ϵ -caprolactone (PCL) in the construction sector motivated us to do this study. In this study, the effectiveness of mPEG-*b*-PCL diblock copolymers as a strength enhancer and grinding aid in Portland cement (CEM I 42.5R) was investigated.

In CEM I type cement (90 clinker/ 5 limestone/ 5 gypsum), after grinding of diblock copolymers in laboratory scale mill compared to cements milled with MEG and DEG without additives, changes in compressive strength and water requirement were observed at 32 μ , 45 μ and 63 μ

ABSTRACT (continued)

fineness, 2, 7 and 28 days. mPEG-*b*-PCL copolymers provided 18.86%, 24.87%, 45.74% advantage compared to samples without additives at 32 μ , 45 μ and 63 μ fineness in cement mortar, respectively. An increase in water requirement was observed compared to samples with MEG and DEG added without additives.

In addition, the effectiveness of low molecular weight mPEG-*b*-PCL diblock copolymers as plasticizers was also investigated. Mini Slump test, which was applied to determine the plasticizer effect, is determined by using a spreading table according to TS EN 12350-5 standard. Mini slump spreading tests of AB2 coded copolymer were carried out for CEM I cement. It was observed that the spreading diameters increased linearly when added to the cement paste at various rates (%0=37.25 mm; %0.5=41.5 mm; %1.0=45 mm; %1.5=46.25 mm; %2.0=47 mm).

Keywords: Polymeric additive, cement, polyethyleneglycol, cement additives

Science Code: 405.04.00.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında yardımını esirgemeyen ve engin bilgi birikimi ile bana ışık tutan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Hülya ARSLAN'a ve sürecim boyunca tecrübesiyle bana destek olan Uğur Semih AYTAÇ'a sonsuz teşekkür ederim. Hayatım boyunca hem yanımda hem arkamda olarak beni sonsuz destekledikleri ve bugünlere getirdikleri için annem Ceyhan Can ve babam Serdal Can'a minnettarım.





İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL:.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
 BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	 1
 1.1. ÇİMENTONUN TARİHÇESİ.....	 2
1.1.1. Çimentonun İlk Dönemleri.....	2
1.1.2. Orta Çağ ve Sonrası.....	2
1.1.3. Modern Portland Çimentonun Doğuşu.....	3
1.1.4. XX. Yüzyıl ve Günümüz.....	3
1.2. ÇİMENTONUN ÜRETİMİ.....	4
1.2.1. Farin.....	5
1.2.2. Klinker.....	5
1.2.3. Kullanılan Hammaddeler.....	6
1.2.3.1. Kireç Taşı.....	6
1.2.3.2. Kil.....	6
1.2.3.3. Alçı Taşı.....	7
1.2.4. Kullanılan Ana Ekipmanlar.....	7
1.2.5. Çimentonun Karma Oksitleri.....	7
1.3. ÇİMENTO HARCINDA KULLANILAN KİMYASAL KATKILAR.....	9
1.3.1 Çimento Mineral Katkıları ve Çimento Sınıfları.....	11
1.4. ÇİMENTODA KULLANILAN POLİMERİK KATKI MADDELERİ.....	14

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.4.1 Polimerik Katkı Maddelerinin Tarihçesi	14
1.4.2. Polimer Bazlı Katkıların Sınıflandırılması	15
1.4.2.1. Polimer lateksleri (ve dispersiyonlar)	17
1.4.2.2. Yeniden dağılılabılır polimer tozları	18
1.4.2.3. Suda çözünür polimerler	18
1.4.2.4. Sıvı polimerler.....	19
1.4.3. Süper Plastikleştiriciler (Yüksek Oranda Su Azaltıcılar)	19
1.4.3.1. Süper Akışkanlaştırıcıların Etki Mekanizması.....	24
1.4.3.2. Elektrostatik Etki.....	25
1.4.3.3. Sterik Etki.....	25
1.4.3.4. Süper Akışkanlaştırıcı Katkıların Olumlu Etkileri.....	26
1.4.3.5. Süper Akışkanlaştırıcı Katkıların Yüksek Oranda Kullanım Etkileri.....	26
1.5. ÇİMENTODA ÜRETİMİNDE ÖĞÜTME VE YARDIMCI KATKI MADDELER ...	26
1.5.1. Öğütme Ajanları.....	27
1.5.2. İnceltici Ajanlar	27
1.5.3. Yüzey Aktif Maddeler	27
1.6. GLİKOLLER VE TÜREVLERİ POLİMERİK KATKI MADDESİ OLARAK KULLANILDIĞI ÇALIŞMALAR.....	29
1.6.1. Neden Böyle Bir Çalışma Yaptık?.....	31
 BÖLÜM 2 DENEYSEL KISIM	 37
 2.1. KULLANILAN MADDELER	 37
2.2. KULLANILAN CİHAZLAR	37
2.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
2.3.1. mPEG- <i>b</i> -PCL Diblok Kopolimerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	38
2.3.2. Çimento Öğütme Kolaylaştırıcı Özelliklerin Tayini.....	38
2.3.2.1. Kullanılan Klinkerin Karakteristik Özellikleri.....	39
2.3.2.2. Öğütme Kolaylaştırıcı Özelliği Tayini	41
2.3.2.3. İncelik Deneyleri	42

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.3.2.3.1. Pack Set Testi	42
2.3.2.3.2. Blaine Testi.....	43
2.3.2.3.3. PSD Cihazı	45
2.3.2.3.4. Alpine Testi	46
2.3.2.3.5. Çimento harcı su ihtiyacı belirleme / Vicat (Priz Başlangıç ve Bitiş Süresi) Testi	47
2.3.3. Çimento Dayanım Arttırıcı Özelliklerin Tayini Dayanım Testi	48
2.3.4. Mini Slump Deneyi.....	50
 BÖLÜM 3 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	55
 BÖLÜM 4 SONUÇLAR.....	63
 KAYNAKLAR.....	65
 ÖZGEÇMİŞ	71



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Klinker üretim aşamaları.....	4
Şekil 1.2 Klinker üretim şeması	5
Şekil 1.3 Klinkerden çimento üretimi	6
Şekil 1.4 Klinkerin çimentoya dönüşüm şeması	6
Şekil 1.5 Polimer bazlı (ya da polimer katkısı içeren) maddelerinin sınıflandırılması.....	16
Şekil 1.6 Polimer katkılarının moleküler yapısının şematik gösterimi	20
Şekil 1.7 Çimentoda sterik ve elektrosterik etki	24
Şekil 1.8 Öğütme yardımcısı kimyasal yapılar	29
Şekil 1.9 Öğütme yardımcısı glikol yapıları	29
Şekil 2.1 mPEG- <i>b</i> -PCL diblok kopolimer sentezi	38
Şekil 2.2 Klinker deneyleri şeması.....	39
Şekil 2.3 Klinker öğütme değirmeni	42
Şekil 2.4 Blaine cihazı şematik gösterim (TS EN 196-6)	44
Şekil 2.5 Otomatik Vicat cihazı	48
Şekil 2.6 Çimento harcı kalıpları, dökümü ve kürlenmesi.....	49
Şekil 2.7 Slump Hunisi.....	52
Şekil 2.8 Mini slump hunisi ve ölçüleri Ø1: 19mm; Ø2: 38mm; h: 57mm	53
Şekil 2.9 Mini slump hunisi ve çökme deneyi	54
Şekil 3.1 Sentezlenen ve ticari katkı maddelerinin klinkere sağladığı incelik değerleri.....	56
Şekil 3.2 AB2 katkı maddesinin klinkerin inceliğine katkısının oranları	57
Şekil 3.3 Sentezlenen ve ticari katkı maddelerinin 2 günlük dayanım değerleri	58
Şekil 3.4 Sentezlenen ve ticari katkı maddelerinin 7 günlük dayanım değerleri	58
Şekil 3.5 Sentezlenen ve ticari katkı maddelerinin 28 günlük dayanım değerleri	58
Şekil 3.6 AB2 katkı maddesinin diğer dayanım etkilerine yüzdece oranları	59
Şekil 3.7 Çimento harcı katkı oranı ve yayılma değişimi eğrisi	61



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Çimento bileşenleri ve kısaltmaları.....	7
Çizelge 1.2 Çimento tipleri ve bileşenleri	13
Çizelge 1.3 Literatür çalışmalarından derlenen polikarboksilat tipi süperplastikleştiriciler....	20
Çizelge 1.4 Çimento üretiminde işlemlerin enerji tüketim değerleri	28
Çizelge 1.5 Çimento endüstrisinde öğütme yardımcısı olarak kullanılan polioller	31
Çizelge 2.1 mPEG mikro başlatıcısı ve Sn(Oct) ₂ katalizörü kullanılarak ε-CL nun 120°C deki halka açılması polimerizasyonu, deneysel koşullar ve sonuçlar	38
Çizelge 2.2 Nuh çimento klinkerinin XRF analiz sonuçları tablosu.....	39
Çizelge 2.3 Nuh çimento klinkerinin XRD analiz sonuçları tablosu	40
Çizelge 2.4 Nuh Çimento CEM I 42,5R Fiziksel Özellikleri.....	40
Çizelge 2.5 Nuh Çimento CEM I 42,5R Kimyasal Özellikleri.....	41
Çizelge 2.6 Blaine testi sonuçları.....	43
Çizelge 2.7 45 mikron Alpine testi sonuçları	47
Çizelge 2.8 Çimento harçlarının su ihtiyaçları ve priz süreleri.....	48
Çizelge 2.9 Çimento harçlarının basınç dayanım sonuçları	50
Çizelge 2.10 Kullanılan katkı miktarları	53
Çizelge 2.11 Artan katkı oranlarına karşın ortalama yayılma çapları.....	54
Çizelge 3.1 İncelik ve dayanım test sonuçları.....	56
Çizelge 3.2 AB2 katkısı için artan katkı oranlarına karşın ortalama yayılma çapları.....	60



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

η	: Viskozite (Pa·s)
ρ	: Yoğunluk (g/cm ³)
t	: Zaman (s)
e	: Porozite
S	: Özgül Yüzey Alanı (cm ² /g)
C	: Polimer Çözeltisinin Derişimi (g/mL)
m	: Kütle (g)
V	: Hacim (cm ³)

KISALTMALAR

ASTM	: Amerikan Testleri ve Materyaller Derneği
ATR	: Attenuated Total Relectance
C2F	: Dikalsiyum ferrat
C2S	: Dikalsiyum silikat
C3A	: Tri kalsiyum alüminat
C3S	: Trikalsiyum silikat
C4AF	: Tetrakalsiyum alüminaferrat
CA	: Kalsiyum alüminat
CR	: Kloropen kauçuk
EG	: Etilen glikol
EVA	: Polietilen vinil asetat
MEA	: Monoetanolamin
MEG	: Monoetilen glikol

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

MLS	: Modifiye lignosülfonlar
OPC	: Ordinary portland cement
PAE	: Poliakrilik ester
PC	: Polikarboksilat
PC-g-PEO	: Poli karboksilat-g-polioksietilen
PCs	: Polikarborsilat eter
PG	: Propilen glikol
PMAMP	: Metakrilat /2-akrilamido-2-metilpropan sülfonat
PNS	: Polinaftalin sülfonat
PSS	: Poli(stiren sülfonat)
S/Ç	: Su / Çimento oranı
SBR	: Stiren bütadien kauçuk
SCS	: Sülfonatlı kitosan süperplastikleştirici
SMF	: Sülfone melamin formaldehit
SNF	: Sülfone naftalin formaldehit
SPs	: Süper plastikleştiriciler
TEA	: Trietanolamin
TEA	: Trietanolamin
TEG	: Trietilenglikol
TIPA	: Triizopropanolamin
TIPA	: Triizopropanolamin
TSE	: Türk standartları enstitüsü
WR	: Su azaltıcı

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Çimento terimi, Latince "caementum" kelimesinden türemiştir; bu kelime başlangıçta yontulmuş taş parçalarını ifade ederken, zamanla bağlayıcı bir madde olarak kullanılmaya başlanmıştır. Çimenton betonu oluşturan temel bağlayıcı bileşen olarak gelişen yapı malzemeleri teknolojisine rağmen günümüzde halen temel yapı malzemelerinin başında gelmektedir. Çimento betonun hamur kıvamında akışkan bir formdan priz alarak dayanım kazanmasını sağlayan agrega tanelerini bir arada tutan bileşendir.

TS EN 206 standardına göre, çimento, su ile karıştırıldığında hidrasyon süreçleri sayesinde priz alarak sertleşen ve sertleştikten sonra dayanımını ve stabilitesini su içinde dahi sürdürebilen ince öğütülmüş inorganik bir malzemedir (Beton - Bölüm 1: özellik, performans, imalat ve uygunluk 2002).

Yine TS EN 206 standardına göre beton, çimento, iri ve ince agrega, su ve isteğe bağlı olarak kimyasal veya mineral katkıların karıştırılmasıyla elde edilen, çimentonun hidrasyonu sonucunda istenilen özellikleri kazanan bir malzemedir (Erdoğan ve Erdoğan 2007).

Çimento temelde kil ve kalkerin karıştırılarak 1400–1500°C sıcaklıkta sinterleşinceye kadar pişirilmesi ve nihai ürünün alçı taşı ile öğütülmesi sonucu elde edilir. TS EN 206 standardına göre, çimento, su ile karıştırıldığında, hidrasyon reaksiyonları sonucu priz alarak sertleşen ve sertleştikten sonra bile dayanımını ve stabilitesini su altında koruyabilen ince öğütülmüş bir inorganik malzemedir (Beton - Bölüm 1: özellik, performans, imalat ve uygunluk, 2002). En basit haliyle ise çimento kil içeren kireç taşının pişirilmiş halidir.

İnşaat dünya genelinde en büyük endüstrilerden biri durumundadır. Avrupa endüstrisinde yılda 750 milyon avroluk bir iş hacmi ve üretimin %25'ini içererek pazarın %52'sini elinde bulundurmaktadır. Türkiye'de ise büyük hızla büyüyen sektör, inşaat sektörüdür ve Türkiye'nin

ekonomisi için giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Bu sektörün temel bileşeni, beton üretimidir (Giray 2015). Çimento, minimum enerji gereksinimi, yüksek dayanıklılık, düşük maliyet, yangın ve diğer dış etkenlere, biyolojik ve kimyasal etkilere karşı direnç gibi nedenlerle yüzyıllardır yapı malzemelerinin öncü ürünü olarak kabul edilmektedir. Mısır Piramitleri'nin inşasında kullanıldığı en eski döneminden bu yana gelişimini sürdürmüş olup, özellikle 2. Dünya Savaşı sonrasında büyük bir ilerleme kaydetmiştir.

1.1 ÇİMENTONUN TARİHÇESİ

1.1.1 Çimentonun İlk Dönemleri

Çimento, inşaat sektörünün en önemli malzemelerinden biri olarak kabul edilir ve tarihi, binlerce yıl öncesine dayanmaktadır. Çimentonun kullanımı, antik çağlara kadar uzanır. Eski Mısırlılar, piramitlerin inşasında doğal çimentoya benzer bir malzeme olan alçı taşı kullanmışlardır. Aynı şekilde, Eski Yunan ve Romalılar da yapı malzemesi olarak kireç harcı kullanmışlardır. Romalılar, volkanik kül ve kireç karışımından oluşan ve bugün "puzolan çimentosu" olarak bilinen yapı malzemesini keşfetmişlerdir. Puzolan çimentosu suyla reaksiyona girerek dayanıklı ve su geçirmez bir yapı malzemesi oluşturmaktadır. Romalılar, bu puzolan çimentosunu kullanarak; Pantheon ve Colosseum gibi ünlü yapılarını inşa etmişlerdir (Seymour et al. 2023).

1.1.2 Orta Çağ ve Sonrası

Roma İmparatorluğu'nun çöküşüyle birlikte, çimento kullanımı bir süreliğine azalmasına rağmen, orta çağ boyunca çeşitli bölgelerde farklı tekniklerle kullanılmaya devam etti. Özellikle, 18. yüzyılın sonlarında 19. yüzyılın başlarında, İngiltere'de inşaatçı James Parker tarafından keşfedilen Roma Çimentosu, çimento teknolojisinin gelişiminde önemli bir adım olmuştur. Deniz kenarında bulunan ve yüksek oranda kil içeren bazı kireçtaşlarının, yüksek sıcaklıklarda kalsine edildikten sonra suyla karıştırıldığında dayanıklı bir bağlayıcı malzeme oluşturduğunu keşfetmiştir. Bu keşfi, 1796 yılında "Roman Cement" (Roma Çimentosu) olarak adlandırılmış ve patentlendirilmiştir. Parker'ın bu buluşu, kıyı kesimindeki yapıların inşasında büyük kolaylık sağlamış ve çimentonun yaygınlaşmasında etkili olmuştur. İngiltere'de birçok önemli yapının inşasında kullanılmıştır (Ashraf et al. 2022).

1.1.3 Modern Portland Çimentonun Doğuşu

Çimentonun modern anlamda kullanımı 19. yüzyılda başlamıştır. 1824 yılında İngiliz inşaatçı Joseph Aspdin, kireç taşı ve kil karışımını yüksek sıcaklıkta ısıtarak elde ettiği yeni bir çimento türünün patentini almıştır. Bu yeni malzemeye, yapısal olarak İngiltere'deki Portland Adasının taş yapısının renklerine benzediği için "Portland çimentosu" adını vermiştir. Aspdin'in buluşu, modern çimento üretiminin başlangıcı olarak kabul edilir ve günümüzde kullanılan çimentoların çoğu Portland çimentosu esas alınarak üretilmektedir (Hall 1976).

Portland çimentosu, kireç taşı ve kil karışımının belirli oranlarda karıştırılması ve yaklaşık 1400-1450°C sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle elde edilen bir çimento türüdür. Bu işlem sırasında, karışımda bulunan kalsiyum silikat mineralleri oluşur ve bu mineraller, suyla karıştırıldığında güçlü bir bağlayıcı özellik kazanır (Mehta ve Monteiro 2001).

Portland çimentosunun icadından sonra, çimento üretim teknolojisi hızla gelişmiş ve dünya genelinde yaygınlaşmıştır. 19. yüzyılın sonlarından itibaren, sanayileşme ve inşaat sektöründeki gelişmelerle birlikte çimento üretimi artmış ve modern çimento fabrikaları kurulmuştur. Bu fabrikalarda, Portland çimentosunun üretim süreci daha da optimize edilmiş ve çeşitli çimento türleri geliştirilmiştir (Elsen et al. 2022).

1.1.4 XX. Yüzyıl ve Günümüz

20. yüzyılın başlarından itibaren, çimento üretim teknolojisi hızla gelişmiş ve dünya genelinde yaygınlaşmıştır. İlk olarak 1900'lü yıllarda çimento fabrikalarının sayısı artmış ve üretim kapasiteleri genişlemiştir. Bu dönemde, çimentonun kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerinde yapılan araştırmalar, daha dayanıklı ve çeşitli iklim koşullarına uygun çimento türlerinin geliştirilmesini sağlamıştır. Günümüzde, Portland çimentosunun yanı sıra, sülfat dirençli çimento, beyaz çimento ve hızlı sertleşen çimento gibi çeşitli özel çimento türleri de yaygın olarak kullanılmaktadır (Dan 2020).

Çimento, modern inşaat tekniklerinin ve yapıların vazgeçilmez bir bileşeni haline gelmiştir. Köprüler, tüneller, barajlar ve yollar gibi birçok önemli yapı, çimentonun dayanıklılığı ve mukavemeti sayesinde inşa edilmiştir. Aynı zamanda, çevresel sürdürülebilirlik ve karbon ayak

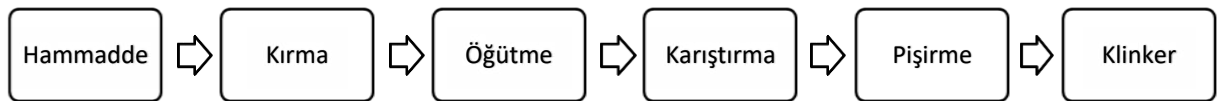
izinin azaltılması konularında da çimento endüstrisi, yenilikçi çözümler geliştirmeye devam etmektedir (Hall 1976).

1.2 ÇİMENTONUN ÜRETİMİ

Çimento üretiminde gerekli hammaddeler genellikle kireçtaşı, kil, demir cevheri ve alçı taşıdır. Bu hammaddeler çimento fabrikalarının yakınındaki ocaklardan çıkarılır. Kireçtaşı, çimentonun ana bileşenini oluşturur CaCO_3 yapısındadır. Kil ise silis, alüminyum ve demir oksitler sağlar.

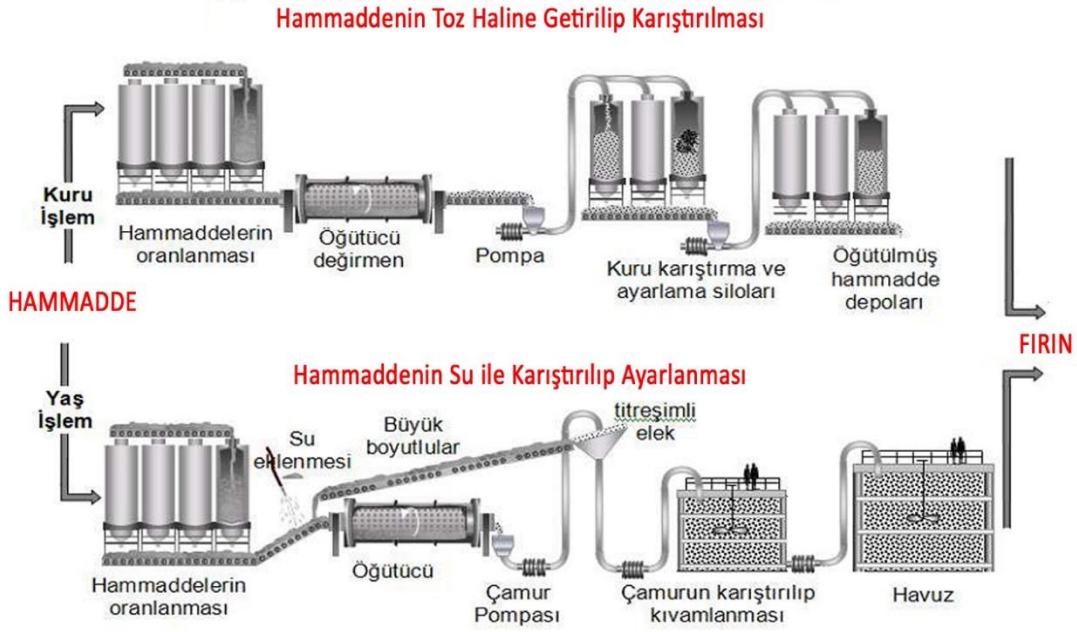
Hammaddeler kaynağından çıkarıldıktan sonra konkasörlerle daha küçük parçalara kırılırlar. Ardından bu parçalar, daha ince öğütme işlemleri için değirmenlere gönderilir. Bu işlem, hammaddelerin homojen bir karışım oluşturmalarını sağlar. Kırılmış ve öğütülmüş hammaddeler belirli oranlarda karıştırılır. Bu karışım, çimentonun kimyasal bileşimini kontrol etmek için titizlikle hesaplanır.

Kil ve kalker karışımı pişirilerek kimyasal olarak değiştiği kalsinasyon sürecine girer. Bu işlem, döner fırınlarda gerçekleştirilir ve sıcaklıklar 1450°C civarına kadar çıkar. Bu yüksek sıcaklıkta hammaddeler kimyasal reaksiyonlara girerek karma oksitlere dönüşür. Bu ara mamule klinker denir.



Şekil 1.1 Klinker üretim aşamaları.

Geçmiş dönem teknolojilerinde çimento hammaddelerinin öğütülmesi için yaş sistem kullanılmaktaydı. Hammadde, yalnızca çamur haline getirilerek homojen hale getirilebiliyordu. Karışım, fırına yaklaşık %35 oranında su içeren yaş formda giriyordu. Karışımındaki nemi uçurabilmek için fazladan enerji tüketimi oluşmaktaydı. Günümüz teknolojisinde kuru haldeki hammaddeler öğütme işlemi ile homojenize hale gelebilmekte ve enerji tasarrufu etkisi sağlanmaktadır.



Şekil 1.2 Klinker üretim şeması (Yapı Teknolojileri 2007)

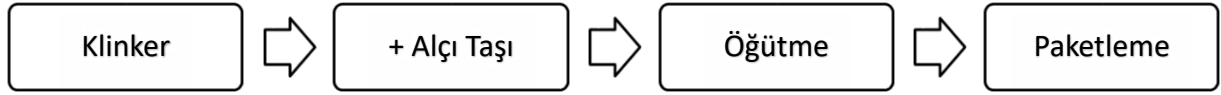
1.2.1 Farin

Çimento üretiminde, istenen kimyasal bileşimde ve incelikte öğütülmüş hammadde karışımları, döner fırında ön ısıtma işlemine tabi tutulur. Bu ön ısıl işlemin amacı, yapıda bulunan kaba suyun uzaklaştırılması, mevcut organik materyallerin yanması ve kısmen kalsinasyonun başlatılmasıdır. Bu hammadde karışımları "farin" olarak adlandırılır.

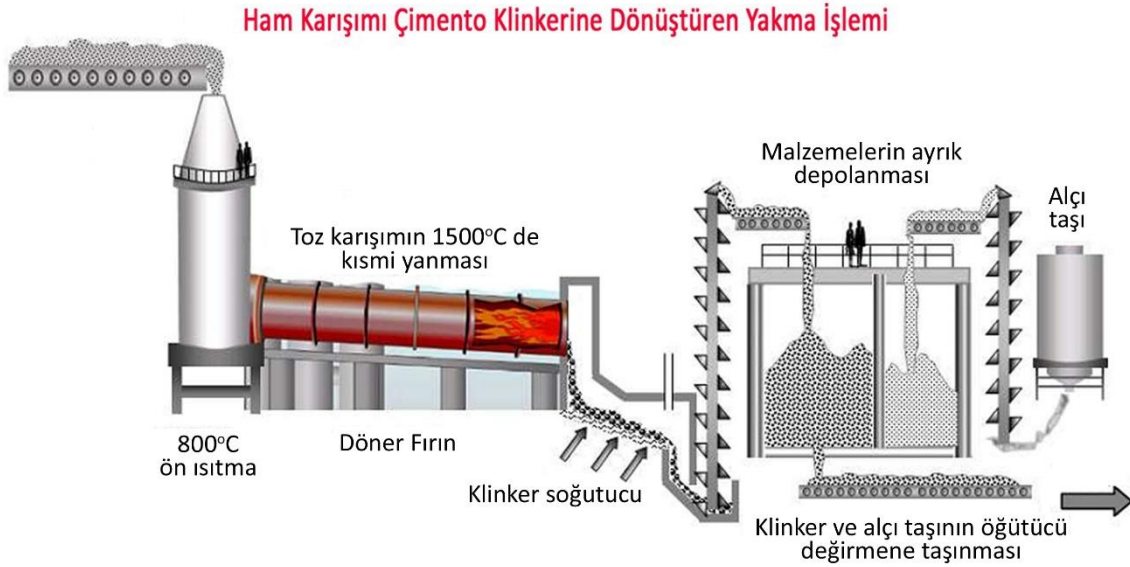
Bu aşama, çimento üretim sürecinin temel adımlarından biridir. Yaklaşık 600°C'de kil içerisindeki bağlı su buharlaşır. Ardından, CaCO_3 ve MgCO_3 büyük ölçüde kalsine olur ve CO_2 serbest bırakılır. Fırına giren kuru malzemenin yaklaşık üçte biri su buharı ve karbondioksit olarak ortama salınır (Yao et al. 2020).

1.2.2. Klinker

Fırında. Pişirilme sonucu oluşan klinker, özel soğutma ünitelerinde hızla soğutulur. Bu hızlı soğutma işlemi, klinkerin sertleşmesini ve kristal yapısının istenen özellikleri kazanmasını sağlar. Soğuyan klinker, öğütme işlemine hazır hale gelir. Soğutulmuş klinker, alçı taşı ile tekrar değirmenlere gönderilir. Alçı taşı, çimentonun priz süresini ayarlama da kullanılan bir bileşendir. Bu aşamada, klinker ince bir toz haline gelene kadar öğütülür. Oluşan sonuç ürün portland çimentosu olarak adlandırılır.



Şekil 1.3 Klinkerden çimento üretimi.



Şekil 1.4 Klinkerin çimentoya dönüşüm şeması (Yapı Teknolojileri 2007).

1.2.3. Kullanılan Hammaddeler

1.2.3.1 Kireç Taşı

Kimyasal bileşiminde en az %90 oranında kalsiyum karbonat (CaCO_3) içeren kayaçlar kalker ya da kireçtaşı olarak adlandırılır. Ayrıca, mineralojik bileşiminde en az %90 kalsit minerali bulunan kayaçlar da kalker olarak tanımlanır.

1.2.3.2 Kil

Kil, içerisinde yoğun olarak kalker, silis, mika ve demir oksit mineralleri barındırır. Genellikle 0,002 mm'den daha küçük taneler halinde bulunur. Kimyasal olarak mAl_2O_3 , nSiO_2 , pH_2O formülü ile ifade edilen kil, çok saf hale geldiğinde hidrate alüminyum silikat (kaolinit) olarak bilinir ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Kaolin, kilin bu çok saf $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formunu temsil eder.

1.2.3.3 Alçı Taşı

Alçı taşı, kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) formülüne sahip, yumuşak bir sülfat mineralidir. Alçı kristalleri, kil ve marn içinde veya tuzlu ve alçılı dağların boşluklarında bulunabilir. Marn, kil ve kalsiyum karbonat karışımına verilen isimdir.

1.2.4 Kullanılan Ana Ekipmanlar

Çimento üretiminde kullanılan kalker ve şist, patlatma yöntemiyle ve kazıcı-yükleyici, sondaj, kompresör, taşıyıcı gibi ekipmanlarla ocaktan çıkarılır. Öğütülen kalker ve diğer hammaddeler, belirli oranlarda karıştırılarak döner fırınlarda pişirilir ve klinker elde edilir. Çimentonun ana bileşeni olan klinker, istenilen çimento türüne bağlı olarak alçı taşı, tras, kül, demir gibi katkı maddeleri ile karıştırılır ve çimento değirmeninde öğütülerek toz halindeki çimento üretilir. Elde edilen çimento, yatay havalı bantlar ve düşey elevatörler aracılığıyla çimento silolarına taşınır ve stoklanır. Stoklanan çimento, paketleme ünitesinde paketlenir veya dökme olarak satışa sunulur. Bu çalışma, örnek bir çimento fabrikasında kullanılan ana ekipmanlar, örneğin kırıcılar, farin değirmenleri, döner fırın, çimento değirmenleri, taşıyıcılar ve silolar hakkında bilgi vermektedir (John 2020).

1.2.5. Çimentonun Karma Oksitleri

Klinker pişirildiğinde, temel oksitler birleşerek çimentonun karma oksitlerini oluşturur ve bu karma oksitler klinkerin yaklaşık %90'ını oluşturur. Çimentonun kimyasal özelliklerini belirleyen bileşenler bu karma oksitlerdir. Çimento kimyasında bu karma oksitleri tanımlamak için kısaltma kodlar kullanılır (John 2020).

Çizelge 1.1 Çimento bileşenleri ve kısaltmaları.

Kimyasal formülü	Kısaltması	Kimyasal ismi
CaO	C	Kalsiyum oksit
SiO ₂	S	Silisyum oksit
Al ₂ O ₃	A	Alüminyum oksit
Fe ₂ O ₃	F	Demir oksit
MgO	M	Magnezyum oksit
Na ₂ O	N	Sodyum oksit
K ₂ O	K	Potasyum oksit
SO ₃	S	Sülfirik anhidrit

Klinker ve karma oksitlerin oluşumundan önce fırında meydana gelen birinci reaksiyonlardır. 800°C altında karbonatların birbirinden ayrışması sonucu oluşan CA bileşiğidir. Kalsiyum oksit (C) ile alüminyum oksit (A) ile birleşir ve $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ oluşur (CA). 1000 – 1100°C aralığında silisyum dioksit (S) ve alüminyum oksit (A) ile birleşerek dikalsiyum alüminyum silikat (C_2AS , gehlenit) oluşur. Oluşan bu gehlenit yapısı kararsız yapıdır.

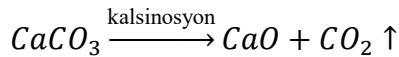
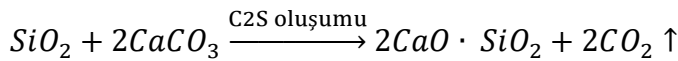
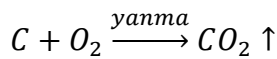
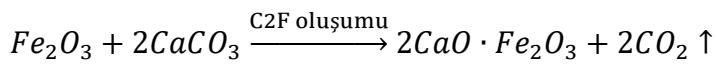
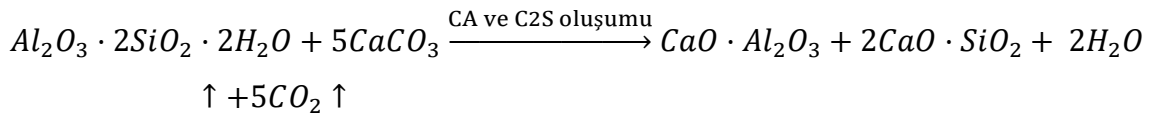
Benzer şekilde 1100 – 1200°C sıcaklıkta trikalsiyum alüminat (C_3A) ve tetrakalsiyum alüminyum ferrat (C_4AF) oluşur.

Döner fırında halen katı fazda çok miktarda serbest kireç mevcuttur. $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CS) ve $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (C_3S_2) fırında oluşan yan ürünlerdir. Çimentonun prizini etkilemezler.

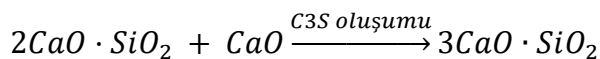
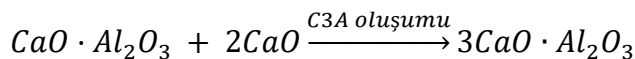
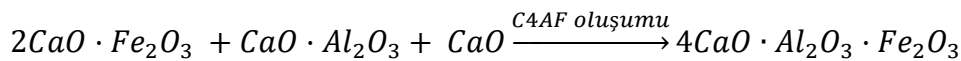
Karbonatların ayrışması ile oluşan CaO (C) silisyum dioksit (S) ile birleşerek dikalsiyum silikat (C_2S) oluşur (800°C) (Chatterjee 2018).

Sıcaklık 1250°C ye ulaşınca malzeme karışımının % 20 – 30 kadarı erir. Sıvı fazda CaO (C) ile C_2S birleşir ve portlant çimentosunun esas içeriği olan C_3S i oluştururlar. Bu iki reaksiyonun sonunda serbest kirecin (C) konsantrasyonu önemli ölçüde azalır. Ergime sıcaklığının hemen altında gerçekleşen bu reaksiyonlara sinterleşme reaksiyonu denir (Hewlett ve Liska 2019).

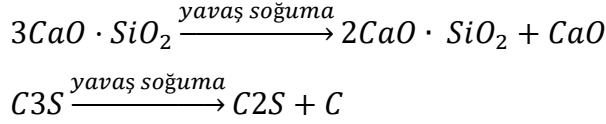
650°C – 1050°C aralığında:



1250°C – 1450°C aralığında:



Klinker fırın içinde sinterleşme sıcaklığından sonra hızlı bir şekilde soğutulmalıdır. Sıcaklık 1250°C nin altına yavaş yavaş düştüğünde C3S tersinir bir reaksiyon göstererek C2S ve CaO ya ayrışır.



Azalan C3S miktarı çimento için tercih edilmeyen bir durumdur, mukavemet etkisini azaltıcı etki gösterir. Ayrıca oluşan serbest kireç de betonda güvenli olmayan genleşmelere neden olur. Bu reaksiyon hızlı soğutma uygulanarak önlenmeye çalışılır.

Oluşan 4 farklı karma oksit çimentonun karakteristiğini belirler. 3CaO·SiO₂ yapısı alite olarak adlandırılır (C3S). Çimentonun hızlı dayanımını sağlar. 2CaO·SiO₂ yapısı belite olarak adlandırılır (C2S). Çimentonun yavaş ve sürekli dayanım özelliğini sağlar. 3CaO·Al₂O₃ yapısı celite olarak adlandırılır (C3A). Sülfat etkisine karşı dayanıksız bir bileşendir. 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ yapısı ferrite olarak adlandırılır (C4AF). Çimentonun priz sıcaklığını düşürür.

1.3 ÇİMENTO HARCINDA KULLANILAN KİMYASAL KATKILAR

Çimentonun hidratasyon sürecini hızlandıran veya yavaşlatan, erken veya geç dayanım kazandıran katkıları vardır. En temel bileşen olarak alçıtaşı çimentonun priz süresini kontrol etmek için standart olarak kullanılır. Bunun yanında kalsiyum klorür gibi maddeler, erken dayanım kazandırmak için priz hızlandırıcı olarak kullanılır. Priz geciktiriciler olarak da şeker veya boraks gibi maddeler bilinmektedir.

Çimentoda kullanılan mineral katkıları çimentonun kimyasal yapısını ve performansını değiştirmek amacıyla kullanılır. Uçucu kül çimentonun işlenebilirliğini ve dayanıklılığını artırır. Silis dumanı dayanıklılığı ve su geçirmezliği sağlar. Cüruf çimentonun sülfat direncini artırır ve hidrolik özelliklerini geliştirir (Bapat 2012).

Çimentoda kullanılan kimyasal katkıları çimentonun belirli özelliklerini iyileştiren özel kimyasal maddelerdir.

Bu kimyasal katkıları, çimento üretim sürecinde belirli oranlarda eklenir ve çimentonun nihai performans özelliklerini önemli ölçüde etkiler.

Xiongyi Peng ve ekibi, çalışmalarında Polikarboksilat (PC) tipi süperakışkanlaştırıcıların çimento harçları üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla düşük, orta ve yüksek moleküler ağırlıklı polikarboksilatlar sentezlemiş ve beton harçlarında süper akışkanlaştırıcı olarak kullanmışlardır. Orta moleküler ağırlığa sahip PC, kesme hızı aynı olan çimento harçlarındaki en düşük viskoziteyi gösterme eğiliminde olmuştur. Yüksek moleküler ağırlıklı PC'ler, çimento harçları için düşük moleküler ağırlıklı PC'lere kıyasla daha güçlü bir ilk dağılma ve daha zayıf bir dağılmayı stabilize etme özellikleri sergilemiştir. Düşük moleküler ağırlıklı PC, az miktarda kullanıldığında veya düşük su/çimento oranında çimento harcının viskozitesini azaltırken, yüksek moleküler ağırlıklı PC, daha fazla miktarda kullanıldığında veya yüksek su/çimento oranında çimento harcının viskozitesini azaltmıştır. Bu sonuçlara ulaşmışlardır (*Effect of Molecular Weight of Polycarboxylate-Type Superplasticizer on the Rheological Properties of Cement Pastes*, n.d.).

S. Gamze Erzen ve ekibi, yaptıkları çalışmada birbirinden farklı molekül yapılarına sahip sülfonat-karboksilat ve polikarboksilat bazlı polimerler sentezlemiş ve bu polimerleri karakterize etmişlerdir. Süperakışkanlaştırıcıların çimento harcındaki işlevlerine etki eden adsorpsiyon miktarlarını belirlemiş ve diğer polimerlerle akışkanlık bağlantıları kurmuşlardır.

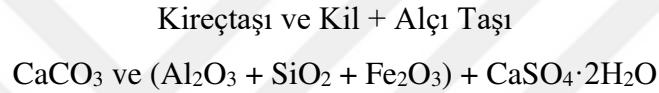
Sülfonat-karboksilat ve polikarboksilat bazlı polimerlerle çimento harçlarına akışkanlık sağlamışlar ve bu harçların tepkilerini gözlemleyerek mekanik dayanım ve işlenebilirlik özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda, uzun polietilen oksit (PEO) yan zincirlere sahip olan sülfonat-karboksilatların, kısa yan zincirlere sahip olanlara göre daha fazla akışkanlaştırma ve daha iyi akışkanlık koruma davranışı sergilediğini gözlemlemişlerdir.

Süperakışkanlaştırıcıları birbirleriyle kıyaslayarak incelediklerinde, polikarboksilat bazlı katkıların sülfonat-karboksilat bazlı katılara göre çimento hamurunda daha fazla performans sağladığını gözlemlemişlerdir. Çimento harcına uyguladıkları deneylerde, aynı işlenebilirlikte katkı içermeyen harçlara kıyasla polikarboksilat içeren katkıların çimento harcının su gereksinimini %20 den fazla azalttığını, çimento harcında fazla miktarda kıvam koruma gerçekleştirdiğini, su gereksinimini azalttığı halde erken dayanımları olumsuz bir şekilde etkilemediği ve aynı zamanda basınç dayanımlarını artırdığını gözlemlemişlerdir. Sülfonat-

karboksilat ve polikarboksilat bazlı kopolimer katkılarının birlikte incelenmesi sonucu çimento harçlarında işlenebilirlik ve akışkanlık özelliklerinin arttığı, bu katkıların süper akışkanlaştırıcı ve fazla miktarda su azaltıcı katkı olarak işlev sağlayabildiği, priz sürelerini bir miktar uzatabilmelerinin yanında mekanik dayanımlarını olumlu yönde artırdıkları sonucuna varmışlardır (Gamze Erzengin et al. 2023).

1.3.1 Çimento Mineral Katkıları ve Çimento Sınıfları

Portland çimentosu %76-78 oranında kalkerli maddelerin kil ile karıştırılması ve yaklaşık 1400–1500°C sıcaklıkta sinterleşinceye kadar pişirilmesi sonucu oluşan katı parçacıkların (klinker) uygun miktarda alçı taşı ile beraber öğütülmesiyle elde edilir.



Kireç taşı kimyasal bileşiminde minimum %90 CaCO_3 (kalsiyum karbonat) içeren kayalardır. Ayrıca mineralojik bileşiminde en az %90 kalsit minerali içeren kayalara da kalker ismi verilmektedir.

Kil, içinde en çok kalker, silis, mika ve demir oksit mineralleri barındıran bir toprak türüdür ve genellikle 0,002 mm'den daha küçük tanelere sahiptir. Kimyasal formülü $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ ile ifade edilen kil, çok saf olduğunda hidrate alüminyum silikat (kaolinit) olarak bilinir ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Alçıtaşı ise kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) formülüne sahip yumuşak bir sülfat mineralidir ve alçı kristalleri, kil, marn veya tuzlu ve alçılı dağların boşluklarında bulunabilir. Marn, kil ve kalsiyum karbonat karışımından oluşan bir malzemedir. Çimentoyu oluşturan bu hammaddeler kendi içlerinde gruplandırılabilir.

- 1. Grup**, karbonatlı hammaddeler: kalker (kireçtaşı), marnlı kalker, marn, tebeşir, mermer.
- 2. Grup**, kili hammaddeler: kil, kil taşı, şeyl, cüruf, uçucu küller, killi şist alüminyum cevheri atıkları, kaolin.
- 3. Grup**, silisli hammaddeler: kum, kalsiyum silikatlar, kuvarsit, diatomit, puzolanik toprak.
- 4. Grup**, demirli hammaddeler: hematit, pirit külü, demir oksit

Çimento ve suyu hidratasyon reaksiyonu vererek kristal örgüsünü değiştirmeye başlar ve zamanla sertleşir. Bileşenlerin ilk karıştırıldığı duruma çimento hamuru denir ve plastik kıvamlı bir karışımdır. Kristalizasyon ilerledikçe daha az plastik duruma geçerek katılaşır. Bu duruma priz alma denir ve çimento hamurunun şekil verilemez bir duruma gelmesi halidir. Çimento hamurunun prizlenme önceki haline taze beton, priz sonraki durumuna sertleşmiş çimento hamuru denir. Çimento hamuru uygun sıcaklık ile nem ortamında hidratasyon reaksiyonu devam etmekte ve dayanım artışı olmaktadır (Erdoğan ve Erdoğan, 2007).

Klinkere, çimentonun priz süresini düzenlemek amacıyla alçıtaşı eklenir. Alçı taşı eklenmediğinde, çimento çok hızlı sertleşebilir. Katkılı Portland çimentosu üretiminde ise, puzolan olarak bilinen hammaddeler bu aşamada klinkere ilave edilir.

Klinker + Alçıtaşı	PÇ (portland çimentosu)
Klinker + Alçıtaşı+ %19 Puzolan	KÇ (portland puzolanlı çimento)
Klinker + Alçıtaşı+ %40 Puzolan	TÇ (portland puzolanlı çimento)

Bu genel gösterimin dışında eklenen puzolanik bileşenlerin oranlarına göre portlant çimentoları CEM I den CEM V e kadar farklı kodlarla sınıflandırılmıştır.

Çizelge 1.2 Çimento tipleri ve bileşenleri (Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri 2002).

TS EN 197 – 1			% K	% S	% D	% P	% Q	% V	% W	% T	% L	% LL	%
Tür	Adı	Notasyon	Klinker	Yüksek Fırın Cürufu	Silis Dumanı	Doğal Puzolan	Kalsine Puzolan	Silisi Uçucu Kül	Kalkersi Uçucu Kül	Pişmiş Şist	Kalker (Kireç Taşı) (%5 TOC)	Kalker (Kireç Taşı) (%2 TOC)	Minör İlave Bileşenler
CEM I	Portlant çimento	CEM I	95 – 100										0 – 5
CEM II	Portlant cürufu çimento	CEM II/A-S	80 – 94	6 – 20									0 – 5
		CEM II/B-S	65 – 79	21 – 35									0 – 5
	Portlant silis dumanlı çimento	CEM II/A-D	90 – 94		6 – 10								0 – 5
	Portlant puzolanlı çimento	CEM II/A-P	80 – 94			6 – 20							0 – 5
		CEM II/B-P	65 – 79			21 – 35							0 – 5
		CEM II/A-Q	80 – 94				6 – 20						0 – 5
		CEM II/B-Q	65 – 79				21 – 35						0 – 5
	Portlant uçucu küllü çimento	CEM II/A-V	80 – 94					6 – 20					0 – 5
		CEM II/B-V	65 – 79					21 – 35					0 – 5
		CEM II/A-W	80 – 94						6 – 20				0 – 5
		CEM II/B-W	65 – 79						21 – 35				0 – 5
	Portlant pişmiş şistli çimento	CEM II/A-T	80 – 94							6 – 20			0 – 5
		CEM II/B-T	65 – 79							21 – 35			0 – 5
	Portlant kalkerli çimento	CEM II/A-L	80 – 94								6 – 20		0 – 5
		CEM II/B-L	65 – 79								21 – 35		0 – 5
		CEM II/A-LL	80 – 94									6 – 20	0 – 5
		CEM II/B-LL	65 – 79									21 – 35	0 – 5
	Portlant kompoze çimento	CEM II/A-M	80 – 94						12 – 20				0 – 5
		CEM II/B-M	65 – 79						21 – 35				0 – 5
CEM III	Yüksek fırın cürufu çimento	CEM III/A	35 – 64	36 – 65									0 – 5
		CEM III/B	20 – 34	66 – 80									0 – 5
		CEM III/C	5 – 19	81 – 91									0 – 5
CEM IV	Puzolanik çimento	CEM IV/A	65 – 89			11 – 35							0 – 5
		CEM IV/B	45 – 64			36 – 55							0 – 5
CEM V	Kompoze çimento	CEM V/A	40 – 64	18 – 30			18 – 30						0 – 5
		CEM V/B	20 – 38	31 – 49			31 – 49						0 – 5

Şekil 1.1'de görüldüğü üzere, kimyasal katkı maddeleri ile hava sürükleyici katkı maddeleri farklı iki grupta sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma, kimyasal katkı maddelerinin suda çözünür olduğu varsayımına dayanmakta olup, bazı hava sürükleyici katkı maddelerinin suda çözünür olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, Amerikan Malzeme ve Test Derneği (ASTM), kimyasal katkı maddeleri için C 494 numaralı bir standardı ve hava sürükleyici katkı maddeleri için ayrı bir standart olan C 260 numaralı bir standardı yürürlüğe koymuştur. 2002 yılına kadar Türkiye'deki uygulama, ASTM standardına oldukça benzerdi; TS 3452 numaralı standart kimyasal katkı maddelerini kapsarken, TS 3456 numaralı standart ayrıca hava sürükleyici katkı maddelerini ele almıştır. Mart 2002 itibarıyla Türkiye'de beton kimyasal katkı maddeleri için TS EN 934-2 numaralı yeni bir standart yürürlüğe girmiştir. Bu standart, kimyasal katkı maddeleri arasında hava sürükleyici katkı maddelerini de kapsayacak şekilde düzenlenmiştir (Erdoğan ve Erdoğan 2007).

1.4 ÇİMENTODA KULLANILAN POLİMERİK KATKI MADDELERİ

Polimer bazlı katkı maddeleri, polimerik bileşenlerden oluşur ve çimento, harç ve betonun mukavemet, şekil değiştirilebilirlik, yapışma, su geçirimsizlik ve dayanıklılık gibi özelliklerini tamamlamada veya geliştirmede etkili katkı maddeleri olarak tanımlanır (Ohama 1998).

1.4.1 Polimerik Katkı Maddelerinin Tarihçesi

Çimento, beton, harç üçlüsü için polimerik modifikasyon konusu ilk 1923 yılı patentli Cresson tarafından çalışılmıştır (Cresson 1923). Bu patent doğal kauçuk lateks kullanılarak kaldırım malzemesinin güçlendirilmesi amaçlı çimento dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Bunu takiben 1924'te Lefebure tarafından bir başka polimerik katkı maddesi patenti alınmıştır (Lefebure 1924).

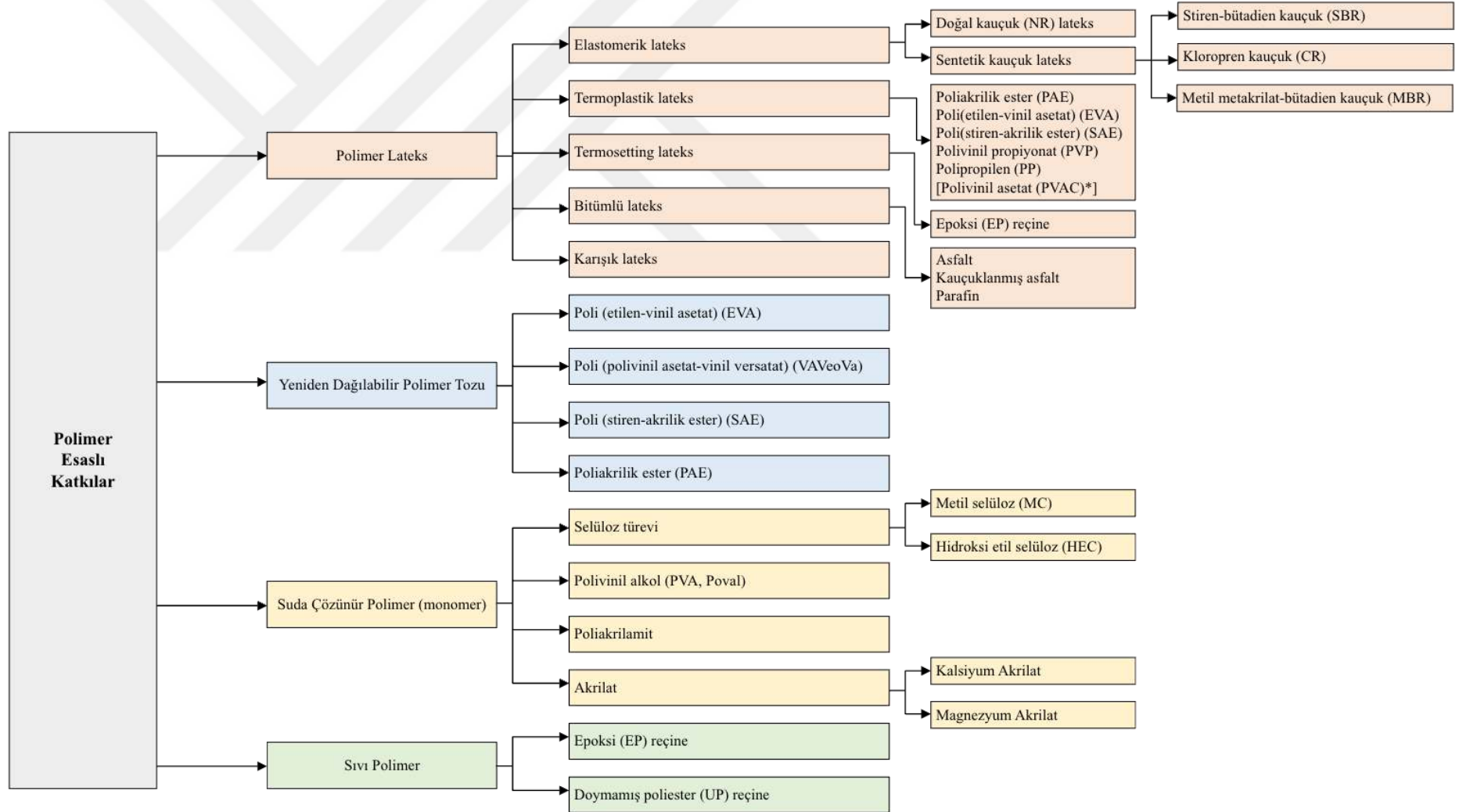
1960-1970 yılları arasında birçok ülkede kullanılmaya başlanan süper akışkanlaştırıcılar, dayanımı önemli ölçüde artırır ve çok düşük su-çimento oranıyla yüksek işlenebilirlik sağlar. İlk olarak, melamin sülfonat formaldehit ve naftalen sülfonat formaldehit gibi süper akışkanlaştırıcılar üretilmiştir. Bu polimer yapılar, 0,42 değerinin altına düşürülemeyen s/ç oranını 0,27 mertebesine kadar indirilebilirlerdir. Dayanım sonuçlarında bu durumdan kaynaklı büyük bir artış sağlanabilmektedir. Süperakışkanlaştırıcı betonlarının içerisinde bulunan çimento taneleri arasındaki boşlukları silis dumanı ile doldurması sonucu, öncesinde zorlukla sağlanan

30 MPa’lık dayanım yerine günümüzde 120-130 MPa dayanımlı betonlar üretilmektedir. 1990'dan itibaren süper akışkanlaştırıcılarda önemli ilerlemeler kaydedilmiş ve melamin ile naftalen sülfonat bazlı katkıları yerine geliştirilmiş karboksilik katkıları ile hiperakışkanlaştırıcılar üretilmiştir. Agregaların boyutları küçültülerek ve su-çimento oranı (s/c) 0,09'a düşürülerek, dayanımı 700 - 800 MPa civarında olan reaktif toz harçları elde edilmiştir (Akman 2003).

1.4.2 Polimer Bazlı Katkıların Sınıflandırılması

Şekil 1'de polimer bazlı maddelerin genel sınıflandırması şematik olarak sunulmuştur. Polimer bazlı katkıları, dört ana kategori altında toplanır: polimer lateksi (veya polimer dispersiyonları), yeniden dağıtılabılır polimer tozları, suda çözünebilir polimerler ve sıvı polimerler (Ohama, 1998).





* PVAC çok düşük su direncinden dolayı güncel kullanımı bulunmamaktadır.

Şekil 1.5 Polimer bazlı (ya da polimer katkısı içeren) maddelerinin sınıflandırılması.

1.4.2.1 Polimer lateksleri (ve dispersiyonlar)

Suda dağılmış çok küçük (0,05–5 µm çapında) polimer taneciklerinden oluşan polimer lateksleri, genellikle emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle üretilir. Ancak, doğal kauçuk ve epoksi boya emülsiyon polimerizasyonu ile üretilemez. Doğal kauçuk, Hevea brasiliensis gibi kauçuk ağacından elde edilir ve daha sonra uygun bir katı formda olması sağlanır. Epoksi lateks ise, sürfaktanların kullanımıyla su içinde epoksi reçinenin emülsiyon haline getirilmesiyle üretilir.

Polimer lateksler, üretiminde kullanılan yüzey aktif madde türüne bağlı olarak sınıflandırılır ve polimer tanecikleri üzerindeki elektriksel yük türüne göre üç ana kategoriye ayrılır: katyonik (pozitif yüklü), anyonik (negatif yüklü) ve iyonik olmayan (yüksüz). Genellikle, polimer lateksleri, iki veya daha fazla farklı monomerin birleşmesiyle oluşan kopolimer sistemleridir ve emülsiyonlaştırıcılar ile stabilizatörlerden oluşan, ağırlıkça %40 - 50 oranında katı polimer içerir. Ticari olarak en yaygın polimer lateksleri, kuruduğunda sürekli bir polimerik film oluşturan termoplastik ve elastomerik polimerlerdir. Polimer latekslerinin genel özellikleri şunlardır:

- Çimento hidratasyonu sırasında ortaya çıkan son derece aktif kalsiyum (Ca^{2+}) ve alüminyum (Al^{3+}) iyonlarına karşı yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmalıdırlar.
- Özellikle harç ve beton karıştırma sırasında yüksek kesilme gibi ciddi eylemler altında iyi bir mekanik dayanıklılık göstermeleri gerekmektedir. Pompaların transferi ve ölçümü gibi süreçlerde yüksek mekanik stabilite sağlanmalıdır, çünkü bu işlemler yüksek kesilme kuvvetlerine maruz kalır.
- Harç veya beton karıştırma sırasında uygun bir köpük giderme maddesi kullanılarak düşük hava boşlukları oluşturulmalıdır.
- Çimento hidratasyonu üzerinde olumsuz bir etki oluşturmamaları sağlanmalıdır.
- Uygulama sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda film oluşumunu sağlamak ve sulu çimento veya agrega üzerinde polimer filmin güçlü bir şekilde bağlanmasını sağlamak gerekir. Minimum film oluşum sıcaklığı, polimer taneciklerinin kaynaşma için yeterli hareket kabiliyeti ve esnekliğe sahip olduğu en düşük sıcaklıktır.
- Suyu ve alkalilere karşı dayanıklılığı yanı sıra beton veya çimento içinde oluşan polimer film ile kötü hava koşullarına karşı direnç göstermelidir.

- Taşıma ve depolama sırasında geniş sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklı olmalıdır. Örneğin, soğuk veya sıcak iklimlerde ve düşük veya yüksek sıcaklıklarda depolama sırasında donma-çözülme stabilitesi sağlanmalıdır.

Dünyada yaygın olarak kullanılan ticari polimer lateksler arasında stiren-bütadien kauçuk (SBR), kloropren kauçuk (CR), poliakrilik ester (PAE) ve poli (etilen-vinil asetat) (EVA) kopolimerleri bulunmaktadır. Ticari olarak kullanılan bu polimer lateksleri, köpük önleyici maddeler içerir ve karıştırma esnasında ekstra köpük önleyici madde eklenmeden kullanılabilirler (Ohama 1998).

1.4.2.2 Yeniden dağılıbilir polimer tozları

Yeniden dağılıbilir polimer tozları genellikle iki aşamalı bir işlemle üretilir. İlk olarak, polimer lateksleri emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle elde edilir ve ardından polimer tozlarının elde edilmesi için püskürtülerek kurutulur. Püskürtme kurutma öncesinde, latekse bazı bakteriyel öldürücü maddeler, sprey kurutma destek maddeleri ve köpük önleyici maddeler eklenir. Kil, silika ve kalsiyum karbonat gibi anti-blokaj maddeleri, polimer tozunun kabuklaşmasını önlemek için püskürtme kurutma işlemi sırasında veya sonrasında ilave edilir.

Yeniden dağılıbilir polimer tozları, genellikle serbest akma eğilimli tozlardan arındırılmış olup, yaklaşık %5-15 oranında anti-blokaj destek maddesi içerir. Bu tozlar, su içinde çalkalandığında tekrar dağılıbilir veya kolaylıkla emülsiyon haline getirilebilir, bu da 1-10 µm arasında tanecik boyutuna sahip bir polimer lateksi elde etmemizi sağlar.

Genel olarak, yeniden dağılıbilir polimer tozları çimento ve agregalarla karıştırılır ve ardından su ile karıştırma işlemine tabi tutulur. Bu süreçte, polimer tozlarının tekrar dağılması veya emülsiyon haline getirilmesi sağlanır. Gerektiğinde, toz veya sıvı haldeki köpük önleyici maddeler ıslak karışıma eklenir (Ohama 1998).

1.4.2.3 Suda çözünür polimerler

Polimer bazlı katkı maddeleri arasında, suda çözünebilen polimerler yer alır. Bu polimerler, su içinde çözünebilen toz formunda bulunur ve örnekleri arasında selüloz türevleri, polivinil alkol (Poval) ve poliakrilamid bulunur. Karıştırma sırasında, bu polimerler harç veya beton

karışımına sulu çözeltiler halinde veya toz halinde eklenir. Toz formunda ilave edildiklerinde, çimento ve agrega karışımına eklenip polimerin kurutulması ve daha sonra su ile karıştırılması tavsiye edilir. Bu polimerlerin temel etkilerinden biri işlenebilirliği artırmaktır. Ayrıca, akrilat monomerleri (örneğin, kalsiyum ve magnezyum akrilatlar) suda çözünebilir polimerler arasında yer alır ve bu kategoriye dahildir (Ohama 1998).

1.4.2.4. Sıvı polimerler

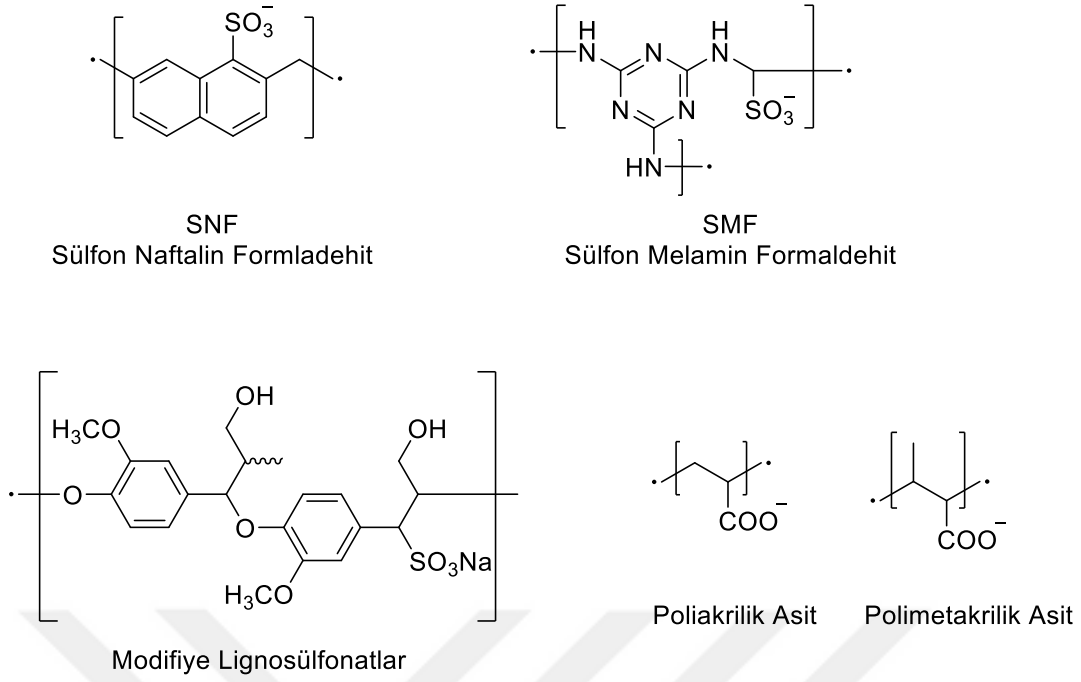
Polimer bazlı katkı maddeleri arasında, viskozitesi yüksek sıvı polimerler, epoksi reçineleri ve doymamış polyesterler gibi polimer sıvıları bulunur. Bu katkıları, sertleştirici veya katalizör ile karıştırılarak kullanılır ve beton veya harç oluşumunu hızlandırıcı bir etki sağlar. Ancak, sıvı polimerler, diğer katkı maddeleriyle karşılaştırıldığında, suda çözünebilir polimerler, yeniden dağılıbilir polimer tozları ve polimer lateksleri gibi katkı maddelerinden daha az yaygın olarak kullanılmaktadır (Ohama 1998).

1.4.3. Süper Plastikleştiriciler (Yüksek Oranda Su Azaltıcılar)

Betonların hava yüzdesi, çökme kaybı miktarları, kullanılan kimyasal katkı türleri ve oranları, ayrıca çimento türleri arasında farklılıklar olabilir. Süper plastikleştiriciler (SP), organik polielektrolitler olarak sınıflandırılan polimerik dağıtıcılar olarak tanımlanır. Bu süper plastikleştiriciler, sülfonatlı sentetik polimerler, karboksilatlı sentetik polimerler ve kimyasal kökenlerine göre karışık işlevselliklere sahip sentetik polimerler olarak gruplandırılabilir (Kılınçkale ve Doğan 2007) (Mahmoud et al. 2010).

Süperakışkanlaştırıcı katkıları, kimyasal kökenlerine bağlı olarak dört ana sınıfta toplanır

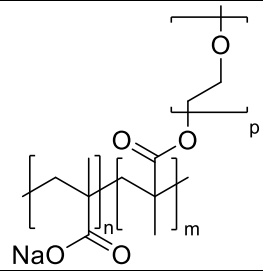
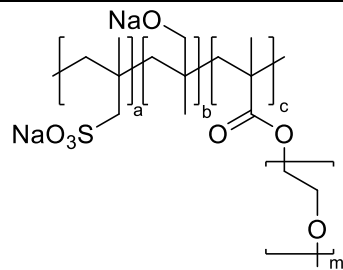
- 1. Polinaftalin sülfonatlar (sülfone naftalin formaldehit SNF)**
- 2. Polimelamin sülfonatlar (sülfone melamin formaldehit SMF)**
- 3. Modifiye lignosülfonatlar (MLS)**
- 4. Poliakrilat ve polikarboksilatlar (PCs)**



Şekil 1.6 Polimer katkılarının moleküler yapısının şematik gösterimi (Falini et al. 2007).

Çalışmaların çoğunda süperplastikleştiricilerin moleküler yapısına göre etkileri incelenmiştir. Literatürdeki süperplastikleştiriciler ile ilgili bir çok çalışma örneği mevcuttur (Çizelge 1.3).

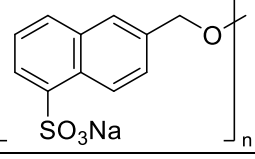
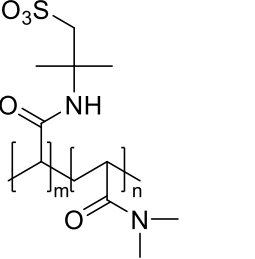
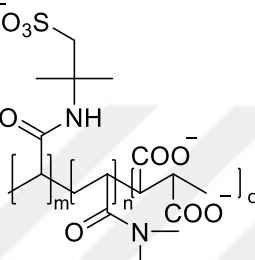
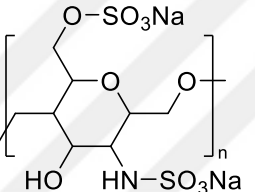
Çizelge 1.3 Literatür çalışmalarından derlenen polikarboksilat tipi süperplastikleştiriciler.

Süper plastikleştiricinin Adı	Kimyasal yapısı	Yayın Adı
Polikarboksilat-eter (PCs)		(Autier et al., 2014; Sakai et al., 2006; Winnefeld et al., 2007)
Polikarboksilat-g-polioksietilen (PC-g-PEO)		(Yamada et al., 2001)

Çizelge 1.3 (devam ediyor).

Akrilik kopolimer		(Felekoğlu & Sarikahya, 2008)
Karboksilat terpolimer		(Felekoğlu & Sarikahya, 2008)
Polioksietilen kopolimer		(Felekoğlu & Sarikahya, 2008)
Polinaftalin sülfonat (PNS)		(Petit et al., 2006)
Poli(stiren sülfonat) (PSS)		(De Assunção et al., 2005)
Metakrilat /2-akrilamido-2-metilpropan sülfonat (PMAMP)		(Ye et al., 2006)
Sülfolanmış naftalin formaldehit (SNF)		(Kılınçkale & Doğan, 2007)

Çizelge 1.3 (devam ediyor).

Sülfolanmış melamin formaldehit (SMF)		(Falini et al., 2007)
2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit-co-N,N-dimetil akrilamit (CaAMPS-co-NNDMA)		(Lummer et al., 2011)
2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit-co-N,N-dimetil akrilamit-co-maleik anhidrit (CaAMPS-co-NNDMA-co-MA)		(Lummer et al., 2011)
Sülfonatlı Kitosan süperplastikleştirici (SCS)		(Lv et al., 2013).

En yaygın kullanılan süper akışkanlaştırıcılar (SP'ler), ana polimer yapısında düzenli aralıklarla bulunan sülfonik asit gruplarına sahip düz zincirli suda çözünebilen polimerlerdir. Bu polimerler beton karışımına eklendiğinde, karıştırma sırasında çimento taneciklerine adsorbe olurlar. Sülfonik asit grupları, yüzey yüklerini nötralize ederek taneciklerin dispersiyonunu sağlar. Sonuç olarak, çimento taneleri daha küçük parçalara ayrılır ve viskozitede belirgin bir azalma görülür. Ayrıca, suyun yüzey geriliminde meydana gelen azalma nedeniyle, çimento parçacıklarının yüzeyinde bağlayıcı bir film tabakası oluşur (Falini et al. 2007).

Süper akışkanlaştırıcıların (SP'ler) tarihsel gelişimi, beton teknolojisindeki yeniliklerle paralellik göstermiştir. İlk olarak 1930'larda kullanılan akışkanlaştırıcı katkıların temelini lignosülfonatlar oluşturur. Lignosülfonatlar, günümüzde de normal ve orta düzeyde akışkanlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. 1940'larda ise glukonatlar akışkanlaştırıcı olarak ortaya çıkmıştır. Bu iki katkı maddesi, su oranını yalnızca %10'a kadar azaltabilmektedir (Sağlık 2017).

Süper akışkanlaştırıcıların (SP'ler) beton karışımında yüksek oranda su azaltıcı bileşik olarak kullanımı, ilk olarak 1960'ların başında Japonya ve Almanya'da görülmüştür. 1970'lerin ortalarında ise ABD'de kullanılmaya başlanmıştır. Yüksek performanslı SP'lerin beton karışımındaki etkileri birçok araştırmada incelenmiştir. Örneğin, S.K. Agarwai ve arkadaşları, %78 oranında kardanol içeren doğal ürün atığından elde edilen sıvıyı bu amaçla kullanmıştır. (Agarwal et al. 1992).

I.Aiad ve A.A.Hafiz (melamin-fenol formaldehit sülfonat, melamin-formaldehit sülfonat ve fenol-formaldehit sülfonatu çimento pastasının reolojik özelliklerini değiştirmek amacıyla kullanmıştır (Aiad ve Hafiz 2003). S.C.Chen ve Arkadaşları (sülfone fenolik reçinelerin beton özelliklerine etkilerini incelemiştir. Bu konuyla ilgili alınmış patentlerde, karboksilik asit polimerlerinin bir poliestere ile reaksiyonundan oluşan kopolimerler, akrilik esaslı kopolimerler ve karboksilik, sülfonik ve fosforik asitler ile bunların amid bileşenleri ve karışımlarının süper plastikleştirici olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Yunchao et al. 1995). Diğer çalışmalarda ise, yüksek oranda sülfonlanmış melamin-formaldehit reçinelerinin, sülfonlanmış melamin-üre-formaldehit reçinelerinin yüksek performanslı beton için kullanıldığı belirtilmiştir (Su et al. 1989; Dairanieh et al. 1989). İçeriğine dahil en fazla çalışmaya sahip olan sülfonlanmış melamin-formaldehit reçineleridir (Absi-Halabi et al. 1987). Sülfonlanmış aseton-formaldehit reçinelerinin ve sülfonlanmış melamin-oksitriazin reçinelerinin de bu amaçla kullanıldığı belirtilmiştir (Absi-Halabi & Lahalih, 1988).

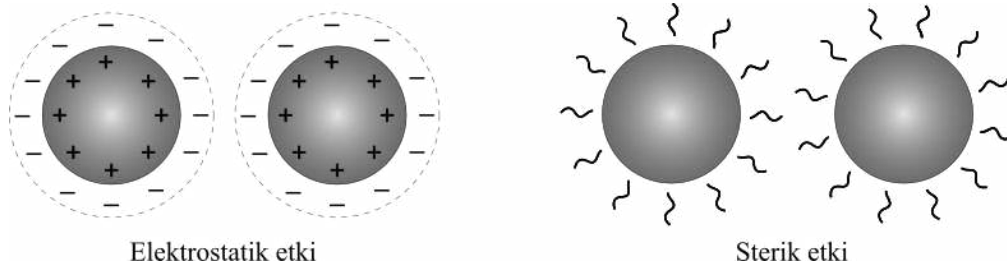
Süper plastikleştiriciler (SP'ler), beton katkı maddeleri arasında önemli bir yer tutar çünkü yüksek akışkanlık sağlar ve düşük su-çimento oranları ile taze beton elde edebilirler, bu da betonun mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirir (Şekil 1.5). Bu nedenle, SP'ler üzerine yapılan araştırmalar günümüze kadar etkili bir şekilde devam etmektedir. SP'ler, yapı ve özelliklerine göre üçüncü nesil katkılar olarak sınıflandırılır. İlk nesil SP'ler arasında lignin sülfonat yer alır ve su azaltma (WR) oranı genellikle %10'un altındadır; bu nedenle, düşük WR oranı nedeniyle günümüzde beton içinde nadiren kullanılır. İkinci nesil SP'ler ise genellikle sülfonatlı naftalin formaldehit (SNF) içerir ve WR oranı genellikle %15-25 arasında değişir.

Günümüzde beton uygulamalarında yaygın olarak kullanılan su azaltıcılar (WR), yüksek performanslı betonların gereksinimlerini her zaman karşılayamaz ve formaldehit kirliliğine yol açabilir. Üçüncü nesil süper plastikleştiriciler (SP'ler) olarak adlandırılan polikarboksilatlar (PC'ler), WR oranını %30-40 seviyelerine çıkarabilir ve formaldehit kirliliği riski taşımaz. Bu

nedenle, PC'ler günümüzde yüksek performanslı süper plastikleştiriciler için en ideal seçenek olarak kabul edilmektedir. Araştırmalar, WR ve SP'lerin dağılma yeteneğinin çimento parçacıkları üzerindeki absorpsiyon kapasitesine bağlı olduğunu göstermektedir. Absorpsiyon kapasitesi, çimento parçacığı yüzeyindeki SP'lerin ne kadar emildiği ile ölçülür ve bu miktar, dağılma yeteneğini belirler. SP'lerin çimento parçacıkları üzerindeki dağıtıcı etkisi, elektrostatik itme ve sterik engel etkisinden kaynaklanır. Sülfonatlı naftalin formaldehit (SNF) için, dağıtıcı yeteneğin çoğunlukla elektrostatik itme tarafından sağlandığı ve çimento parçacıklarının yüzeyindeki anyonik fonksiyonel grupların bu etkiyi artırdığı görülür. Polikarboksilatlar (PC'ler) için ise, dağıtıcı yeteneğin çoğunlukla sterik engel etkisinden kaynaklandığı ve çimento parçacıklarının yüzey çevresinde sarılmış tarak şeklindeki makromoleküller tarafından sağlandığı gözlemlenmiştir. PC'lerdeki fonksiyonel gruplar, çimento parçacıklarının yüzeyinde sarılı PC'leri absorbe ederek sterik engel etkilerini oluşturmaktadır. Ayrıca, absorpsiyon kapasitesi çimento yüzeyinin yük özelliklerinden de etkilenir (Lv et al. 2013).

1.4.3.1 Süper Akışkanlaştırıcıların Etki Mekanizması

Süper akışkanlaştırıcılar (SP'ler) içeren çimentolu sistemlerde, çimento tanelerinin dağılma eğilimi iki ana etki mekanizmasıyla açıklanır: elektrostatik ve sterik etkiler. Elektrostatik etki, SP'lerin çimento tanelerinin yüzeyindeki yükleri nötralize ederek taneler arasında itici bir kuvvet oluşturarak dağılmalarını sağlar. Sterik etki ise, SP'lerin moleküllerinin fiziksel olarak taneler arasına girerek bir engel oluşturarak çimento tanelerinin birbirine yapışmasını engeller ve bu sayede daha iyi bir dağılım sağlar.



Şekil 1.7 Çimentoda sterik ve elektrosterik etki.

1.4.3.2 Elektrostatik Etki

Elektrostatik etki, çimento hamurunun akışkanlığını artırmada önemli bir rol oynar. Polimer katkı maddeleri, özellikle negatif yüklü sülfatlı naftalin formaldehit (SNF) ve sülfatlı melamin formaldehit (SMF), çimento tanelerine tutunarak bu taneleri nötr veya negatif yüklü hale getirir. Bu polimerlerin etkisiyle katı-sıvı arayüzeyindeki kuvvetler değişir ve karışımın kararlılığı etkilenir. Elektriksel olarak benzer yükler taşıyan süspanse çimento taneleri birbirlerini iter. Yüklerin yeterince dengelenmesi durumunda, çimento tanelerinin homojen bir dağılımı sağlanır ve topaklaşma oluşumu engellenir (Nai-qian et al. 1988, Ohama 1998).

1.4.3.3 Sterik Etki

Sterik etki, çimento tanelerinin dağılımında önemli bir rol oynar ve polimerik katkı maddelerinin yan zincirlerinin fiziksel olarak çimento tanelerinin birbirine yaklaşmasını ve topaklaşmasını önleyecek şekilde davranmasını ifade eder. Özellikle polikarboksilat esaslı (PC) katkıların dağıtma etkisi, elektrostatik etkilerden ziyade sterik engelleme etkisi ile açıklanır. Bu tür katkı maddeleri, çimento tanelerinin yüzeyinde fiziksel olarak engeller oluşturarak taneler arasında bir tampon bölge yaratır, böylece tanelerin birbirine yapışmasını önler ve karışımın daha homojen olmasını sağlar (Nai-qian et al. 1988).

Terik etkinin yük dengesi üzerinde etkili olmaması nedeniyle, çimento hamurundaki iyon tipi ve yoğunluğundan çok daha az etkilenir. Bu etkiyi güçlendiren başlıca parametreler şunlardır:

- **Ana Zincir Uzunluğu:** Polimerin ana zincirinin uzunluğu, sterik engelleme etkisini doğrudan etkiler. Daha uzun ana zincirler, çimento taneleri arasında daha geniş bir fiziksel engel oluşturur.
- **Yan Zincirlerin Uzunluğu:** Polimerin ana zincirine bağlı yan zincirlerin uzunluğu, taneler arasındaki fiziksel engelin boyutunu belirler. Uzun yan zincirler, taneler arasındaki boşluğu artırarak topaklaşmayı engeller.
- **Yan Zincirler Arası Mesafe:** Yan zincirler arasındaki mesafe, sterik etkilerin gücünü belirler. Daha geniş mesafeler, taneler arasındaki etkileşimi azaltarak karışımın akışkanlığını artırır (Shirole et al. 2023).

•

1.4.3.4 Süper Akışkanlaştırıcı Katkıların Olumlu Etkileri

Hedeflenen kıvamda bir beton elde edebilmek için karışım suyunun azaltılması, daha düşük su-çimento (s/c) oranları sağlar. Bu durum, betonun erken dönem ve nihai dayanımlarının yüksek olmasına yol açar. Su azaltıcı katkıları (SP'ler), yüksek dayanımlı betonlar üretmek için etkin bir şekilde kullanılır. Yüksek erken dönem dayanımı, kalıpların daha kısa sürede sökülüp tekrar kullanımına olanak sağlar.

Su miktarının azalması, betondaki kapiler boşlukların da azalmasına neden olur. Daha az boşluklu beton, su geçirgenliğini azaltır ve bu da betonun uzun ömürlü olmasını sağlar. Su miktarını azaltarak istenilen dayanımı elde etmek mümkün olurken, akışkanlaştırıcı katkıları betonun kıvamını ve işlenebilirliğini artırır. Böylece betonun yerleştirilmesi ve sıkıştırılması (konsolidasyonu) işlemlerinde yaşanabilecek problemler en aza indirilir (Erdoğan ve Erdoğan 2007).

1.4.3.5 Süper Akışkanlaştırıcı Katkıların Yüksek Oranda Kullanım Etkileri

Katkıların tam homojenizasyonu sağlamak için betonun katılaşma süresi istenilen süreden daha uzun olabilir. Bu durum, karışımın yeterince karışmasını ve katkıların beton içinde eşit şekilde dağılmasını sağlar. Ancak, düşük kıvamlı betonlarda yüzeyin düzgünleştirilmesi zor olabilir ve yüzey işleme sırasında güçlükler yaşanabilir. Bu nedenle, yüzey düzeltme işlemlerinin dikkatli yapılması ve uygun tekniklerin kullanılması önemlidir (Erdoğan ve Erdoğan 2007). İçerisinde yüksek su oranı bulunan beton, segragasyon (ayrışma) riski taşır. Bu, beton karışımında, agregaların ve çimentonun ayrışması anlamına gelir ve betonun homojenliğini bozabilir. Ayrıca, yüksek su oranı betonun yapışkanlığını artırabilir, bu da yerleştirme ve sıkıştırma işlemlerinde zorluklar yaratır ve betonda ağırlaşmaya neden olabilir. Bu durum, betonun dayanıklılığını olumsuz etkileyebilir ve uzun vadeli performansını düşürebilir.

1.5 ÇİMENTODA ÜRETİMİNDE ÖĞÜTME VE YARDIMCI KATKI MADDELER

Çimento öğütme işlemi sırasında kullanılan destekleyici kimyasal katkı maddeleri vardır. Bunlar, öğütme verimliliğini artırmak, enerji tüketimini azaltmak ve çimento kalitesini iyileştirmek için kullanılırlar. Çalışma mekanizması olarak 3 çeşit katkı vardır.

1.5.1 Öğütme Ajanları

Öğütme ajanları, öğütme sırasında klinkerler arasındaki sürtünmeyi azaltarak öğütme işlemi için gerekli enerjiyi azaltır. Gliserol ve etilen glikol gibi organik bileşikler öğütme ajanları olarak kullanılan katkılara örnektir.

1.5.2 İnceltici Ajanlar

Daha ince partikül oluşumu sağlayan katkılar, çimento klinkerlerinin daha ince partiküllere ayrılmasını ve daha homojen bir yapı oluşturmasını sağlar. Bu, çimentonun hidrasyonunu hızlandırabilir ve nihai ürünün mekanik özelliklerini iyileştirebilir. Örneğin, poliakrilik asit tuzları veya organik aminler bu amaçla kullanılmaktadır.

1.5.3 Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler çimento partiküllerinin yüzey gerilimini azaltarak öğütme işleminde daha etkin bir dağılım sağlar. Homojenizasyonu sağlayan bu katkılar çimento klinkerlerinin daha iyi hidrasyonunu destekler ve nihai ürünün dayanıklılığını artırır. Lignosülfonatlar veya polikarboksilat eterler gibi yüzey aktif maddeler örnek olarak verilebilir.

Öğütme yardımcı katkıları, çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Kuru sistemlerde, özellikle çimento endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Bu katkılar, çimentonun öğütülmesi sırasında topaklaşmayı önler ve enerji tüketimini azaltır. Yaş sistemlerde ise sülfür mineralleri ve kömürün öğütülmesinde kullanılır. Bu katkılar, malzemelerin daha verimli bir şekilde öğütülmesine yardımcı olur ve işlem sırasında oluşan aşındırıcı etkileri azaltır. Ancak, diğer endüstriyel hammaddelerde kullanımları genellikle sınırlıdır.

Çimentonun üretim sürecinde, ham maddeler kalsinasyon işleminden önce belirli boyutlara getirilir. Genellikle, bu ham maddeler 10 cm'den daha küçük parçalara ayrılır. İstenilen kimyasal kompozisyonu elde etmek için her hammadde, belirli oranlarda karıştırılarak değirmene yüklenir. Öğütme işlemi sırasında, hammaddelerin tane boyutları 75 µm'den daha küçük hale getirilir. Bu ince toz halindeki malzeme, fırın beslemesi olarak kullanılır ve çimento üretiminin sonraki aşamalarında işlenir.

Hammaddelerin pişirilmesi sonucu oluşan klinker sinterleşme ürünleri olduğu için topaklanmış bir biçimde fırından çıkar. Yine kimyasal kompozisyon için eklenmesi gereken alçı taşı ile birlikte tekrardan klinker öğütme değirmenlerine gönderilir. Bu öğütme işlemiyle birlikte çimento istenilen tane boyutuna inceltilerek kullanıma hazır hale gelir.

Hem hammaddelerin hem de klinkerin öğütülme işlemleri çimento üretim prosesinin önemli bir enerji tüketim yüzdesini oluşturur (Çizelge 1.4).

Çizelge 1.4 Çimento üretiminde işlemlerin enerji tüketim değerleri.

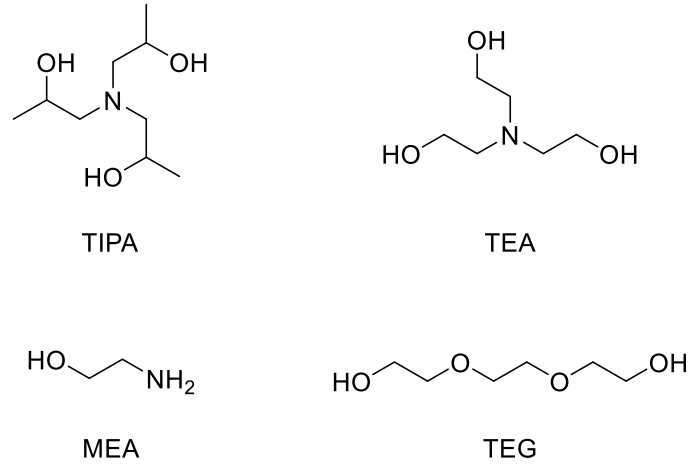
İŞLEM	Enerji tüketimi
Hammaddelerin kırılması	1 – 3 W saat/ton
Öğütme işlemleri	8 – 30 W saat/ton
Homojenizasyon	1 – 2 W saat/ton
Piştirme	16 – 18 W saat/ton
Klinker öğütme	30 – 80 W saat/ton

Öğütme işlemi, çimento üretiminde enerji tüketiminin en yüksek olduğu süreçlerden biridir. Bu nedenle, öğütme verimliliğini artırmak ve maliyetleri düşürmek için yapılacak her iyileştirme büyük önem taşır (Dengiz Özcan et al. 2022). Türkiye'de yüksek dayanımlı çimento talebindeki artış, ince öğütme işlemlerinin önemini daha da vurgular.

İnce öğütme işlemlerinde karşılaşılan en büyük zorluk, tanelerin topaklanma eğilimidir. Topaklanma, öğütme verimliliğini düşürür ve enerji tüketimini artırır. Bu sorunu çözmek için öğütme yardımcıları kullanılır. Öğütme yardımcıları, tanelerin birbirine yapışmasını azaltarak daha homojen bir öğütme sağlar ve öğütme sürecinin verimliliğini artırır.

Bu katkı maddeleri, hem enerji tasarrufu sağlar hem de ürün kalitesini iyileştirir, dolayısıyla çimento üretiminde önemli bir rol oynar (Chuan 2015).

Bu amaçla kullanılan kimyasal yapılara Triizopropanolamin (TIPA), Trietanolamin (TEA), Monoetanolamin (MEA), Trietilenglikol (TEG) verilebilir.

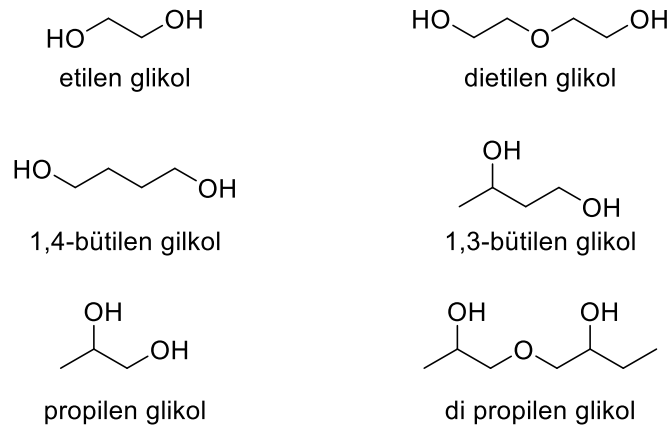


Şekil 1.8 Öğütme yardımcısı kimyasal yapılar.

1.6 GLİKOLLER VE TÜREVLERİ POLİMERİK KATKI MADDESİ OLARAK KULLANILDIĞI ÇALIŞMALAR

Glikoller farklı karbon atomlarına bağlı iki hidroksil grubu içeren yapılardır. Bu hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle su ile iyi çözünürler. Plastik endüstrisinde plastikleştirici olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Kozmetik sektöründe de nemlendirici ve kayganlaştırıcı olarak kendine yer bulmaktadır.

Glikoller çimento endüstrisinde öğütme kolaylaştırıcı, çekme ve basınç dayanımı artırıcı, akışkanlık sağlayıcı, dağıtıcı etki ile betonun su ihtiyacını azaltıcı, verimlilik ve işlenebilirlik artırıcı, hidrasyon hızlandırıcı olarak kullanım alanı taşırlar. Ayrıca taze betonun reolojisini artırıcı etkiler göstermektedirler (Diaferio et al. 2022; Hashem et al. 2019; Shahova et al. 2022)



Şekil 1.9 Öğütme yardımcısı glikol yapıları.

Öğütme yardımcıları, çimento öğütme sürecinde kullanılan çeşitli kimyasal bileşiklerden oluşur ve genellikle 50 ile 500 ppm arasında uygulanır. Bu katkı maddeleri, öğütme verimliliğini artırmak ve enerji tüketimini azaltmak için tasarlanmıştır. Kullanılan başlıca bileşikler şunlardır:

1. **Aminler:** Trietilentetramin (TEAT), tetraetilenpentamin (TEPA) gibi alifatik aminler.
2. **Amin Alkol ve Glikoller:** Dietanolamin (DEA), trietanolamin (TEA), triizopropanolamin (TIPA), etilenglikol (EG), dietilenglikol (DEG).
3. **Kompleks Bileşikler:** Aminoetiletanolamin (AEEA), hidroksietil dietilentriamin (HEDETA).
4. **Diğer Bileşikler:** Fenol ve fenol türevleri, amin asetat gibi farklı bileşikler.

Bu katkı maddeleri genellikle öğütme işleminden sonra kimyasal yapılarında değişiklik gösterebilir. Ayrıca, öğütme yardımcıları saf bileşiklerden değil, çeşitli hammaddelerin karışımlarından da oluşabilir.

Öğütme yardımcılarının çalışma mekanizmaları üzerine çeşitli hipotezler öne sürülmüştür. Bu hipotezler genellikle şunları içerir:

- **Topaklanma Önleme:** Öğütme sırasında tanelerin birbirine yapışmasını önler, bu da daha ince ve homojen bir ürün sağlar.
- **Yüzey Aktivasyonu:** Çimento tanelerinin yüzey özelliklerini değiştirerek, tanelerin daha iyi dağılımını sağlar.
- **Kritik Emiş Kuvvetlerinin Azaltılması:** Öğütme sırasında gerekli enerji miktarını azaltır, bu da enerji tüketimini düşürür.
- **Kimyasal Reaksiyonlar:** Bazı öğütme yardımcıları, çimento taneleri üzerinde kimyasal reaksiyonlara girerek, öğütme sürecini optimize eder.

Bu mekanizmalar, öğütme yardımcılarının etkinliğini ve performansını belirler, dolayısıyla çimento üretim sürecinde önemli bir rol oynar (Toprak 2015).

Çimento öğütme yardımcılarının tarihçesi gerçekten ilginç. 1930'larda kömür kullanımıyla başlayan süreç, çeşitli bileşenlerin test edilmesi ve yeni formülasyonların geliştirilmesiyle evrilmiş. 1970'lerde amin ve glikol bazlı yardımcıların verimliliğinin artması, bu maddelerin

özellikle öğütme sürecinde sağladığı avantajları göstermiş. Gelecekte, daha etkili ve maliyet açısından uygun yeni bileşenlerin geliştirilmesi, çimento üretiminin verimliliğini artırabilir. Öğütme yardımcılarının etkilerini ve gelişimini takip etmek, çimento üretim süreçlerinin optimizasyonunda önemli bir rol oynuyor (Hashim ve Hussin 2018, Lai et al. 2013).

Jolicoeur vd. farklı poliollerin öğütme yardımcısı olarak kullanılabilirliğini laboratuvar ölçekli testlerle belirlemişlerdir etmişlerdir (Jolicoeur et al. 2007). (Çizelge 1.5).

Çizelge 1.5 Çimento endüstrisinde öğütme yardımcısı olarak kullanılan polioller.

Kısaltma	İsim	Kısaltma	İsim
TEA	Trietanolamin	PG	Propilen glikol
MEG	Monoeilen glikol	DPG	Dipropilen glikol
DEG	Dietilen glikol	TPG	Tripropilen glikol
PEG	Poli etilen glikol	PPG	Poli(propilen glikol)
12HD	1,2-Heksanediol	12OD	1,2-Oktandiol
12BD	1,2-Butanediol	23BD	2,3-Butandiol
GLY	Glikol	PPT	Polipropanol glikol triol
MPdiol	2-metil-1,3-propandiol	DMPD	2,2-dimetil-1,3-propanediol
LF2	EG-PG kopolimerlerin karışımı	LG650	Polipropilen glikol triol

Jolicoeur vd. poliol bileşiklerin çimento öğütme yardımcısı olarak kullanılabilirliklerini test etmişlerdir (Jolicoeur et al. 2007). Bu bileşiklerin çimento akışkanlığı üzerine etkileri incelenmiş ve en iyi akışkanlık, büyük ölçüde diol moleküllerinin alifatik kuyruklarına bağlı olarak, düşük moleküler ağırlıklı 1,2-dioller ile elde edilmiştir. Bu gözlemler, poliol bileşiklerinin, özellikle düşük moleküler ağırlıklı diol moleküllerinin, çimento öğütme süreçlerinde etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir. Alifatik kuyrukların parçacıklar arasındaki itiş gücünü artırarak, toz akışkanlığını iyileştirdiği ve böylece öğütme verimliliğini artırdığı anlaşılmaktadır. Bu tür bileşiklerin kullanımı, öğütme süreçlerinde maliyetlerin azaltılmasına ve performansın artırılmasına yardımcı olabilir.

1.6.1 Neden Böyle Bir Çalışma Yaptık?

Öğütme yardımcılarının faydaları teknik olarak laboratuvar testlerinden sonra, endüstriyel ölçekli yapılan testlerle değerlendirilmektedir. Bu yardımcılar, çimento üretiminde önemli iyileştirmeler ve ekonomik avantajlar sunar. Öğütme yardımcıları tesis işlem hızını %10 ile

%30 arasında artırabilir, bu da üretim süreçlerini daha verimli hale getirir. Aynı zamanda daha hızlı işlem ve daha düşük enerji tüketimi sayesinde maliyetler azalır ve enerji tasarrufu sağlanır. Artan üretim kapasitesi, toplam ciroyu artırır ve piyasa talebini daha iyi karşılamayı mümkün kılar. Üretim kapasitesindeki artışla birlikte düzenli bakım çalışmalarına daha fazla zaman ayrılabilir, bu da ekipman arızalarını ve maliyetli sorunları önler. Birim malzeme başına düşen aşınma ve değirmen ortamı maliyetleri azalır, bu da uzun vadede maliyetleri düşürür. Ayrıca daha yüksek özgül yüzey alanına sahip ürünler ve iyileşmiş tane boyu dağılımı sayesinde ürün kalitesi artar, bu da üreticinin rekabet gücünü artırır. Malzemenin akışkanlığındaki artış, silolarda ve havalı bantlarda taşınmasını kolaylaştırır, ayrıca kamyonlara doldurulup boşaltılmasını da iyileştirir. Son olarak, değirmen içindeki sıcaklıkların azalması, enerji tüketimini ve olası aşınmaları azaltır.

Bu avantajlar, üretim süreçlerinin verimliliğini artırarak maliyetleri düşürür ve piyasada daha rekabetçi bir konum sağlar (Toprak 2015).

Klinkerin öğütülmesi sırasında oluşan topaklanmayı önlemek için kullanılan öğütme yardımcılarının miktarı genellikle çimento ürününün kütlesinin %0,01 – 0,02 arasında değişmektedir. Bu katkı maddeleri, öğütme işleminin verimliliğini artırmak ve topaklanmayı azaltmak için kullanılır. Kullanılan bazı temel kimyasal bileşenler ve türleri şunlardır:

- **Aminler:** Trietanolamin (TEA), monoetanolamin (MEA) ve triizopropanolamin (TIPA) gibi aminler, öğütme yardımcılarının temel bileşenleri olarak kullanılır. Aminler, çimento parçacıklarının yüzey yüklerini nötralize ederek ve dispersiyonu artırarak topaklanmayı önler.
- **Glikoller:** Etilen glikol (EG) ve propilen glikol (PG) gibi glikoller de öğütme yardımcıları olarak kullanılır. Bu glikoller, çimento tanelerinin arasındaki sürtünmeyi azaltarak öğütme sürecini iyileştirir.
- **Polioller:** 1,2-dioller gibi düşük moleküler ağırlıklı polioller de kullanılabilir. Bu bileşikler, çimento akışkanlığını artırır ve öğütme sürecini destekler.
- **Alifatik Alkali Karboksilatlar:** Bu tür bileşikler, suda çözünebilen ve çimento tanelerinin dağılımını iyileştiren kimyasallardır.
- **Hidroksil Bileşikler:** Nitrojen içeren trietanolamin gibi hidroksil bileşikler de kullanılır.
- **Sülfath Ligninler:** Lignosülfonatlar, organik kökenli ve sülfath bileşikler olarak çimento öğütme yardımcıları olarak kullanılır.

- **Karışımlar:** Farklı bileşiklerin karışımları da sıklıkla kullanılır, bu karışımlar çeşitli avantajlar sağlayabilir ve farklı özellikleri bir araya getirebilir.

Bu katkı maddeleri, öğütme işleminin etkinliğini artırarak, çimento tanelerinin daha iyi dağılmasını ve daha homojen bir ürün elde edilmesini sağlar (Jolicœur et al. 2007, Lai et al. 2013).

Öğütme yardımcılarının etkisi, güçlü kutupsal yapılarından kaynaklanır ve bu özellik, topaklanmayı azaltmada önemli bir rol oynar. İşte bu kimyasalların nasıl çalıştığına dair temel mekanizmalar:

1. **Polar Yapı:** Öğütme yardımcıları genellikle polar gruplar içerir. Bu kutupsal yapılar, çimento tanelerinin yüzeyine soğrularak yüzey enerjisini değiştirir ve taneler arasında elektrostatik itme kuvvetleri oluşturur. Bu itme kuvvetleri, tanelerin bir araya gelmesini ve topaklanmasını engeller.
2. **Yüzey Soğurulması:** Öğütme yardımcıları, tanelerin yüzeylerine adsorbe olur. Bu, tanelerin yüzeyinde bir kaplama veya tabaka oluşturarak tanelerin homojen bir şekilde dağılmasını sağlar. Yeni oluşan yüzeylere soğrulan kimyasal maddeler, tanelerin aynı yükü yüklenmesini sağlayarak tekrar topaklanmalarını engeller.
3. **Yük Dağılımı:** Öğütme yardımcıları, taneler arasındaki yük dağılımını düzenler. Taneler üzerinde oluşturulan yükler, birbirini iter ve bu durum topaklanmayı önler. Ayrıca, bu yüklerin dengelenmesi, öğütme işleminin etkinliğini artırır.
4. **Sterik Engel:** Birçok öğütme yardımcısı, taneler üzerinde fiziksel bir tabaka oluşturur. Bu sterik engel, tanelerin fiziksel olarak bir araya gelmesini zorlaştırır ve topaklanmayı azaltır. Özellikle polioller ve glikoller gibi bileşikler bu tür bir engellemeyi etkin şekilde sağlar.

Bu mekanizmalar, öğütme işlemi sırasında çimento tanelerinin daha iyi dağılımını ve işlem verimliliğini artırarak, enerji tasarrufu ve maliyet avantajı sağlar. Yüksek polariteye sahip fonksiyonel gruplar, öğütme yardımcılarının performansını artırmada önemli bir rol oynar. Bu mekanizmanın nasıl çalıştığı aşağıda gösterilmiştir:

1. **Fonksiyonel Grupların Etkisi:** Öğütme yardımcılarındaki yüksek polariteye sahip fonksiyonel gruplar, örneğin -OH (hidroksil), -NH₂ (amino), -COOR (ester), ve -SO₃- (sülfonat), çimento tanelerinin yüzeyindeki kovalent bağları etkiler. Bu gruplar,

yüzeylerdeki Ca-O, Al-O ve Si-O bağlarını etkileyerek bu bağların kırılmasına neden olabilirler

2. **Yüzey Soğurulması ve Yeni Çatlaklar:** Bu fonksiyonel grupların yüzeylere soğurulması, yüzeydeki mevcut bağları zayıflatır ve yeni çatlakların oluşmasına yardımcı olabilir. Bu yeni çatlaklar, tanelerin daha küçük parçalara ayrılmasını sağlar ve topaklanmayı azaltır. Ayrıca, çatlaklar yüzey alanını artırır, bu da öğütme işleminin etkinliğini ve verimliliğini artırabilir.
3. **Yüzey Enerjisinin Değişimi:** Fonksiyonel grupların yüzeylere soğurulması, yüzey enerjisini değiştirir. Bu değişiklik, taneler arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerini artırarak, tanelerin birbirine yapışmasını engeller. Bu da topaklanma ve agregat oluşumunu azaltır.
4. **Yeni Yüzeylerin Oluşumu:** Fonksiyonel grupların etkisiyle meydana gelen yeni yüzeyler, tanelerin daha homojen dağılmasını sağlar. Bu, özellikle ince öğütme işlemlerinde önemlidir, çünkü tanelerin eşit şekilde dağılması öğütme verimliliğini artırır.

Bu özellikler, öğütme yardımcılarının etkinliğini artırarak, çimento üretiminde daha yüksek performans ve verimlilik sağlar (Jeknavorian et al. 1998). Sonuç olarak, öğütme yardımcılarının çimento üretimindeki rolünü ve önemini açıkça ortaya koyuyor. Öğütme yardımcılarının kullanımı aşağıda gösterilmiştir:

Dağılımın İyileştirilmesi: Çimento tanelerinin daha iyi dağılması, öğütme verimliliğini artırır ve aynı enerji tüketiminde daha ince ürünler elde edilmesini sağlar.

1. **Artan Akışkanlık:** Malzemenin akışkanlığındaki artış, çimentonun taşınmasını, silolara yüklenip boşaltılmasını kolaylaştırır.
2. **Düşük Maliyet:** Çimentodaki puzolan ve katkı malzemelerinin oranını artırarak çimento maliyetini düşürürken, ürün kalitesinden ödün vermeden üretim yapılmasına olanak tanır.

Bu avantajlar, çimento üretim sürecinde hem verimliliği hem de ekonomikliği artırmanın yanı sıra, yüksek performanslı ve düşük maliyetli ürünlerin elde edilmesini mümkün kılar.

PEG homopolimerinin ve kopolimerlerinin inşaat sektöründe kullanımı ile ilgili literatürde birkaç çalışmaya rastlanmıştır (Li et al. 2005; Zhang et al. 2022). Bu çalışmalarda PEG katkısı içeren çimento hamurunun basınç dayanımı, mekanik dayanımı, gerilmesi, priz alma süresi, akışkanlaştırma özelliği gibi pek çok özelliğin testleri yapılmıştır. Yapılan testlere göre PEG

içeren çimento hamurunun kullanılan PEG in düşük molekül ağırlığına bağlı olarak akışkanlaştırmada önemli ölçüde etki gösterdiği görülmüştür. PEG ve PCL içeren kopolimerlerinin ise inşaat sektöründeki kullanımı ile ilgili çok az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. PCL-*b*-PEG-*b*-PCL ABA tipi tri blokun akışkanlaştırıcı olarak incelendiği bir tek çalışmaya rastlanılmıştır (Pourjavadi et al. 2015). Çalışmamızda daha önce sentezlemiş olduğumuz mPEG-*b*-PCL diblok kopolimerlerinin öncelikle portland çimentosunda CEM I 42.5R (OPC: ordinary portland cement) çimento kimyasalı olarak kullanımını araştırarak çimento öğütme kolaylaştırıcı, dayanım artırıcı ve akışkanlaştırıcı olarak çimentoya sağladığı pozitif etkiler gözlemlendi. En çok enerjinin harcandığı birim işlem olan öğütme için çimento üretiminde öğütme işleminin enerji tüketimi oldukça yüksek olduğu için, bu süreçte yapılacak her iyileştirme doğrudan maliyetleri etkiler ve üretim verimliliğini artırır. Özellikle yüksek dayanımlı çimento talebinin arttığı bir ortamda, ince boyutlarda çimento üretimi gereksinimleri karşılamak ve kaliteyi artırmak adına yapılan iyileştirmeler, sektördeki rekabet gücünü de artırabilir. Ayrıca kullandığımız kopolimere ait literatürde böyle bir çalışma olmaması çalışmamıza orijinallik katmaktadır.



BÖLÜM 2

DENEYSEL KISIM

2.1 KULLANILAN MADDELER

CEM I 42.5R Çimento (Nuh çimento)

CEN standart kumu

2.2 KULLANILAN CİHAZLAR

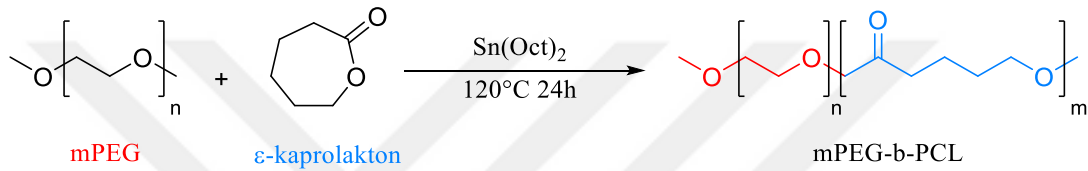
Bu çalışmada kullanılan karakterizasyon cihazları ve ekipmanları, maddelerin kapsamlı bir şekilde analiz edilmesini sağlamaktadır. Cihazların görevleri şu şekildedir:

1. **Magnetik Karıştırıcı:** Heildolph marka MR Hei-Standart, ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar, karışımları homojen bir şekilde karıştırmak ve ısıtmak için kullanılır. Kontak termometre ünitesi, sıcaklık kontrolünü sağlar.
2. **Dijital Hassas Terazisi:** Precisa marka XB220A model hassas terazi, 0.01 hassasiyetle ölçüm yaparak maddelerin ağırlığını ölçmek için kullanılır.
3. **Pan Mikser:** Pan tipi beton mikseri, harç ve diğer karışımların homojen bir şekilde karıştırılması için kullanılır. 56 litre hacimli ve kenar sıyırma bıçakları ile donatılmıştır.
4. **Vikat Test Cihazı:** Vector marka V12 model, çimentonun priz başlangıcı ve bitişini otomatik olarak takip etmeyi sağlar.
5. **Çimento Basınç Presi:** Atom Teknik marka, 20 N gücünde, dökülen çimentoların dayanım (mukavemet) testlerini yapmayı sağlar.
6. **Alpine Test Cihazı:** Astek marka, çimentonun belli bir vakumda elek üstünde kalan bakiyesini ölçmeyi sağlar.
7. **PSD Test Cihazı:** Better Size Particle Analyz marka, 9200 model, çimentonun 0 mikrondan 100 mikrona kadar tanecik boyutunu ölçmeyi sağlar.

2.3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.3.1 mPEG-b-PCL Diblok Kopolimerin Sentezi ve Karakterizasyonu

mPEG-b-PCL diblok kopolimeri mPEG makro başlatıcısı ve Sn(Oct)₂ katalizörü kullanılarak ε-kaprolacton (ε-CL) üzerinde 120°C'deki halka açılması polimerizasyonu ile sentezi H. Arslan ve Ö. Altunordu tarafından gerçekleştirilmiştir. (Altınordu Kalaycı ve Arslan 2023; Bogdanov et al. 1998; Shen et al. 2008). Deneylerin başlangıç koşulları ve sonuçları Çizelge 2.1. de verilmiştir.



Bu polimerik yapılardan nispeten daha fazla çözünen diblok kopolimeri ile akışkanlık ve standart çimento testleri gerçekleştirildi.

Çizelge 2.1 mPEG mikro başlatıcısı ve Sn(Oct)₂ katalizörü kullanılarak ε-CL nun 120°C deki halka açılması polimerizasyonu, deneysel koşullar ve sonuçlar.

DENEY	mPEG Mw	Feed Ratio (εCL / n mPEG)	Süre h	Verim		GPC	
	Mn/g			g	%	Mn	PD
AB1	2000/10	9:1	24	12,8600	84,940	3832	1,0915
AB2	2000/10	9:1	24	11,9840	79,890	3973	1,0520
AB3	2000/10	18:1	24	14,5815	72,908	3679	1,1230
AB4	2000/10	9:1	48	13,2679	88,450	4472	1,0606

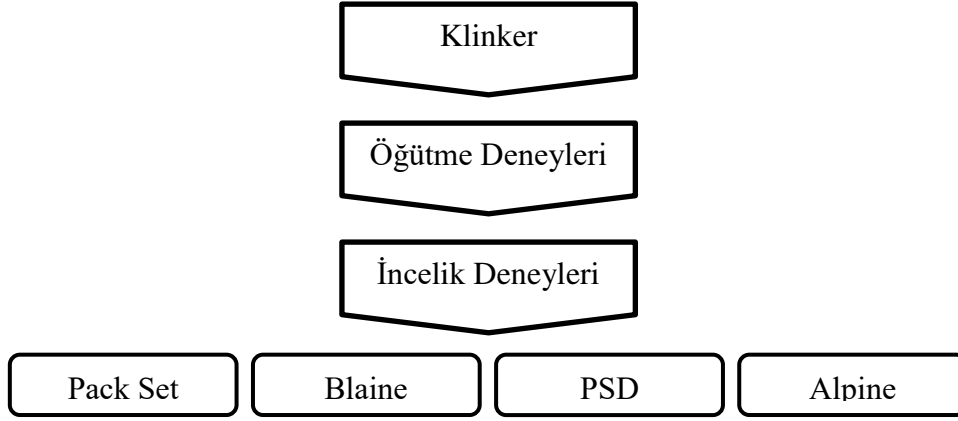
*Mn sayıca ortalama molekül ağırlığı; PD polydispersity; CL: ε-kaprolacton; PEG: polietilenglikol

Feed Ratio= n CL / n mPEG

nCL / nSn(Oct)₂=1000, tolüen

2.3.2 Çimento Öğütme Kolaylaştırıcı Özelliklerin Tayini

Deneyler için Nuh Çimento Klinkeri kullanılmıştır. Kullanılan CEM I 42.5R çimento için bir dizi deney seti oluşturulmuştur.



Şekil 2.2 Klinker deneyleri şeması.

2.3.2.1 Kullanılan Klinkerin Karakteristik Özellikleri

Uygulamada tercih ettiğimiz çimento Nuh Çimento CEM I 42.5R fiziksel ve kimyasal özellikleri tablolar halinde verilmiştir. Klinkerin içeriğindeki oksit miktarı Çizelge 2.2 de XRF analizleri olarak verilmiştir.

Çizelge 2.2 Nuh çimento klinkerinin XRF analiz sonuçları tablosu.

SiO ₂	%20,90
Al ₂ O ₃	%4,84
Fe ₂ O ₃	%3,92
CaO	%66,09
MgO	%1,83
SO ₃	%0,78
Kızdırma Kaybı	%0,30
Na ₂ O	%0,12
K ₂ O	%0,53
Toplam Alkali	%0,47
Toplam	%99,31
S.CaO	%1,75
HM	2,23
SM	2,39
AIM	1,23
LSF	98,97
C3S	62,67
C2S	12,67
C3A	6,19
C4AF	11,93
Sıvı Faz	25,82

X-Ray difraksiyonu (XRD) ile klinkerin kristal yapı analizi yapılmıştır. Klinkere ait karma oksit miktarları Çizelge 2.3 de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Nuh çimento klinkerinin XRD analiz sonuçları tablosu.

Analiz değişkeni	Açıklama	% değeri
R_wp		6,29
Alite	C3S	67,26
Belite	C2S	13,28
Alum-cubic	C3A	1,98
Alum-ortho	C3ANa	0,00
Alum-Sum	C3A	1,99
Ferrite	C4AF	14,79
Freelime	s.CaO	1,96
Portlandite	Ca(OH) ₂	0,01
fCaO-XRD		1,96
Periclase	MgO	0,72
Quartz	SiO ₂	0,00
Arcanite	K ₂ SO ₄	0,00
Langbeinite	K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃	0,01
C3S_Ao		33,10
C3S_Bo		7,05
C3S_Co		18,54
C3S_beta		94,17
C3S_CS		111,05

Nuh Cem I 42.5R Çimento'sunun priz başlangıcı, priz sonu, özgül ağırlığı, hacim genleşmesi, litre ağırlığı, 2 ve 28 günlük dayanım sonuçları Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Nuh Çimento CEM I 42,5R fiziksel özellikleri.

Nuh Çimento CEM I 42,5R Fiziksel Özellikleri		
Priz Başlangıcı	157 dk	Min 60 dk
Priz Sonu	219 dk	-
Özgül Ağırlık	3,18 g/cm ³	-
Hacim Genleşmesi	1,0 mm	Maks. 10
Özgül Yüzey Alanı (Blaine)	3837cm ² /g	-
Litre Ağırlığı	998 g/L	-
2 günlük Dayanım	28,7 MPa	Min. 20 MPa
28 günlük dayanım	60,3 MPa	Min. 42,5- Maks. 62,5 MPa

Klinkerin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 2.5. de verilmiştir.

Çizelge 2.5 Nuh Çimento CEM I 42,5R kimyasal özellikleri.

Nuh Çimento CEM I 42,5R Kimyasal Özellikleri		
SO ₃	%2,59	Maks. 4 %
MgO	%1,3	-
Kızdırma Kaybı	%2,53	Maks. 5 %
Çözünmeyen Kalıntı	>%0,39	Maks. 5 %
Cl ⁻	>%0,01	Maks. 0,1 %
Toplam Alkali (N ₂ O+0,658*K ₂ O)	%0,43	-
Serbest Kireç	%1,73	%

2.3.2.2. Öğütme Kolaylaştırıcı Özelliği Tayini

Klinker, alçı taşı ve kalkerden oluşan malzemelerle öğütme tartımı hazırlandı. Ardından öğütme işlemi için belirlenen kimyasal dozajı hazırlanan numune üzerine tartıldı. Öğütmeye hazırlanan numune sabit devirde eşit tur sayısında döndürüldü. Değirmenden çıkan numune 1 mm elekten geçirildi. Alpine cihazında 32, 45 ve 63 mikronluk eleklerden geçirilerek elek üzerinde kalan bakiye cm²/g cinsinden tayin edildi (Sottili ve Padovani 2001). Bu da artan malzeme miktarına bağlı olarak bir birim alana ne kadar malzeme sığdırılabildiğini gösterir. Döküm için 450 g çimento, 225 g su ve 1350 g standart kum tartılarak çimento mikserinde çimento standartlarına göre karıştırıldı. Elde edilen harçtan çimento kalıbına büyük yayıcıyla yerleştirildi. Şoklama cihazında çimentonun yerleşmesi için 60 şoklamaya (vuruşa) tabii tutuldu. Kalan çimento da aynı şekilde küçük yayıcı ile yerleştirildi. Tekrar 60 şoklamaya tabii tutuldu. Kalıplara yerleştirmiş olduğumuz harç master ile testere şeklinde sıyrıldı. Üzeri cam veya plastik bir plaka ile kapatıldı ve 24 saat kür dolabında minimum %90 bağıl nemde bekletildi. Daha sonra kalıplardan çıkarılan prizmalar 2, 7 ve 28 gün beklemek koşuluyla kür havuzuna kondu. Suda bekletmiş olduğumuz prizmaların 2., 7. ve 28. günde kırılmaları yapıldı ve dayanımları MPa cinsinden belirlendi. Ardından Blaine cihazında g/cm³ cinsinden kapladığı alan ölçüldü. Partikül cihazında çimentonun 0 mikrondan 100 mikrona kadar tanecik boyutları ölçüldü. Malzemenin çapı ve yüzey alanı ölçüldü. Pack Set ile 100 gram çimentonun belli bir vibrasyona maruz bırakılarak yatay ekseninde düşüşünü ölçtük. Tüm sonuçlar kaydedildi ve katkı malzemelerinin öğütme kolaylaştırıcı, dayanım arttırıcılığı hakkında yorumlar ve gözlemler

yapıldı. PEG-*b*-PCL AB tipi diblok kopolimerinin çimento harcında öğütme kolaylaştırıcı, dayanım artırıcı etkinliği gözlemlendi (Çizelge 2.6).

%90 klinker (2,7 kg), %5 Alçı (150 g), %5 Kalker (150 g) toplam 3 kg malzeme (500 g/ton) dozajında harmanlandı. Ardından şahit, DEG (dietilen glikol), MEG (monoetilen glikol) ve AB tipi kopolimer malzemeler bilyalı değirmende 4500 sabit devirde eşit turda dönerek öğütüldü. Değirmenden çıkan malzemeler inceliği 32, 45, 63 mikron eleklerden geçirildi ve elek üzerinde kalan miktarlar cm^2/gr cinsinden incelikleri ölçümlendi. Numunemiz blank değeri $4070 \text{ cm}^2/\text{g}$ olduğu halde $4330 \text{ cm}^2/\text{g}$ sonucunu verdi. (Çizelge 2.6) Blaine cihazında g/cm^3 cinsinden kapladığı alana bakıldı. Pack set cihazında 32-45-63 mikronluk elek üzerinde kalan malzeme miktarı tayin edildi. Daha sonra partikül cihazında inceliklerine bakıldı.



Şekil 2.3 Klinker öğütme değirmeni.

2.3.2.3 İncelik Deneyleri

Klinkerin inceliğinin tespitinde bir dizi test yapıldı.

2.3.2.3.1 Pack Set Testi

Çimento ve benzer toz malzemelerin depolama sırasında veya taşıma esnasında paketlenme (aglomerasyon) eğilimini ölçmek için kullanılan bir testtir. Çimentonun toz halindeyken

birbirine yapışması ve topaklanması, akışkanlığını ve kullanılabilirliğini olumsuz yönde etkileyebilir. Bu da çimentonun paketlenme, taşıma ve kullanma sürecinde sorunlar yaratabilir.

Çimento, 100 gram olarak tartılır ve 15 saniye mekanik bir vibrasyon kullanılarak sıkıştırılır. Bu sıkıştırma, çimentonun depolama ve nakliye (gemi veya silobas) sırasında karşılaşılabileceği basıncı simüle eder. Bu sıkıştırma işlemi sonrasında, çimentonun yeniden akışkanlık testi yapılarak yatay eksenindeki düşüşüne bakılır, topaklanma olup olmadığı gözlemlenir.

2.3.2.3.2 Blaine Testi

Blaine testi, çimento ve çimento gibi ince toz haldeki malzemelerin özgül yüzey alanını (birim kütle başına düşen yüzey alanını) ölçmek için kullanılan bir yöntemdir (TS EN 196-6). Bu test, malzemenin öğütülme inceliği hakkında bilgi verir ve çimentonun hidrasyon hızını ve dolayısıyla sertleşme süresini etkileyen önemli bir parametredir.

Kullanılan düzeneğin şematik olarak Şekil 2.4 de gösterilmiştir. Kullanılan düzeneğin bileşenleri:

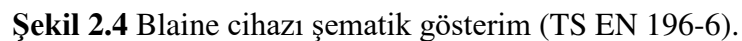
Çizelge 2.6 Blaine testi sonuçları.

Numune	Blaine /100 rev.
	cm ² /g
A+ ŞAHİ T (kimyasalsız)	4190
A+ %50 DEG	4690
A+ %50 MEG	4660
A+ %100 AB1	4250
A+ %100 AB2	4490
A+ %100 AB3	4210
A+ %100 AB4	4370

Permeabilite Hücresi: Toz halindeki malzeme, belirli bir sıkıştırma kuvveti ile bu hücreye yerleştirilir. Bu hücre, malzemenin geçişine izin veren bir filtre içerir.

Manometre: Genellikle, U şeklinde bir cam tüp içindeki sıvı sütununun yüksekliği ile basınç farkı ölçülür.

Zamanlayıcı: Belirli bir hava hacminin malzeme içinden geçmesi için geçen süreyi ölçmek için kullanılır.



44

$$S = \frac{\rho_0}{\rho} \times \frac{(1 - e_0)}{(1 - e)} \times \frac{\sqrt{e^3}}{\sqrt{e_0^3}} \times \frac{\sqrt{0,1 \eta_0}}{\sqrt{0,1 \eta}} \times \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_0}} \times S_0$$

S_0 = Referans çimentonun özgül yüzey alanı (cm^2/g)

e = Deneyi yapılan çimento yatağının porozitesi (Şekil 2.3 porozite disk)

e_0 = Referans çimento yatağının porozitesi

t = Deneyi yapılan çimento için ölçülen zaman (s)

t_0 = Referans çimentonun ölçümlenen 3 zaman ortalaması (s)

ρ = Deneyi yapılan çimentonun yoğunluğu, (g/cm^3)

ρ_0 = Referans çimentonun yoğunluğu, (g/cm^3)

η = Deney sıcaklığındaki hava viskozitesi, ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

η_0 = Referans çimento için ,ölçüm sıcaklığında hava viskozitesi ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

Bu test, çimentonun üretiminde kalitenin kontrolü açısından oldukça önemlidir. Çimentonun inceliği, hidrasyon hızını ve dolayısıyla çimentonun priz alma süresini ve nihai mukavemetini doğrudan etkiler.

Pack Set eleklerinden alınan toz malzeme blaine cihazında incelik testine tabi tutulmuştur. Test sonuçları Çizelge 2.6 da verilmiştir.

2.3.2.3.3 PSD Cihazı

Partikül Boyutu Dağılımı Test Cihazları (PSD), bir malzemenin partikül boyutu dağılımını analiz etmek için kullanılan optik prensipli cihazlardır. Partikül boyutu dağılımını ölçmek için kullanılan farklı türde cihazlar vardır. Bunlar arasında en yaygın olanlar şunlardır:

Lazer Difraksiyon Cihazları: Lazer ışığı, malzeme partiküllerine çarptığında ışık, partikül boyutuna bağlı olarak farklı açılarla dağılır. Bu dağılıma modeli analiz edilerek partikül boyutu dağılımı hesaplanır. 0,1 mikrondan birkaç milimetreye kadar olan geniş bir boyut aralığını kapsar. Çimento, kimyasal maddeler ve gıda ürünleri gibi farklı malzemelerde yaygın olarak kullanılır.

Dinamik Işıık Saçılımı (DLS): Küçük partiküller, ışığın saçılmasına neden olur ve bu saçılma desenleri, partiküllerin Brown hareketi (rastgele hareketi) ile analiz edilerek partikül boyutu belirlenir. Özellikle nano boyutlu partiküllerin analizi için kullanılır. Farmasötik, biyoteknoloji ve nanopartikül araştırmalarında yaygındır.

Elek Analizörleri: Farklı boyutlardaki elekler kullanılarak partiküller fiziksel olarak ayrıştırılır ve her elek üzerinde kalan malzeme tartılır. Bu yöntemle partikül boyutu dağılımı belirlenir. Çimento, inşaat malzemeleri ve toprak gibi daha büyük partiküllerin analizinde kullanılır.

Sedimentasyon Cihazları: Partiküller, bir sıvı içinde çökerken, çökme hızlarına bağılı olarak boyutları belirlenir. Stokes yasası kullanılarak partikül boyutu dağılımı hesaplanır. Kil, seramik ve pigment endüstrilerinde yaygın olarak kullanılır.

2.3.2.3.4 Alpine Testi

Alpine Testi çimento gibi ince tozların granülometri (partikül boyutu dağılımı) analizi için kullanılan bir yöntemdir. Bu test, malzemenin belirli bir hava akımı altında ne kadar ince olduğunu ve partikül boyutlarının nasıl dağıldığını ölçmek amacıyla yapılır. Alpine Testi, hava sınıflandırma yöntemi olarak da bilinir.

Alpine testi düzeneğinde gramajı belli çimentoyu hava akımı ile sınıflandırmak için bir hava akışı kaynağı vardır. Hava kaynağının bağılı olduğu siklon separatör veya hava sınıflandırıcı cihaz, malzemeyi hava akımı altında ince ve kaba fraksiyonlara ayırır. Siklon, partikülleri boyutlarına göre ayrılır, ince partiküller hava akışıyla yukarı doğru taşınırken, daha büyük partiküller aşağıya doğru düşer. İnce ve kaba fraksiyonlar, ayrı toplama kaplarında toplanır. Toplanan fraksiyonların ağırlığı veya hacmi ölçülerek partikül boyutu dağılımı belirlenir.

Çizelge 2.7 45 mikron Alpine testi sonuçları

Numune	İncelik %		
	32µm	45µm	63µm
A+ ŞAHİ T (kimyasalsız)	28,1	19,3	9,4
A+ %50 DEG	20,8	12,9	5,2
A+ %50 MEG	22,0	13,5	4,7
A+ %100 AB1	25,5	17,4	7,9
A+ %100 AB2	22,8	14,5	5,1
A+ %100 AB3	26,0	18,8	8,2
A+ %100 AB4	24,9	15,8	6,0

Separatör olarak çok ince partiküllerin ayrılması için 2 ila 10 mikron elekler kullanılır. Bu aralık, özellikle ultra ince tozların ayrıştırılmasında tercih edilir.

Orta büyüklükteki partiküllerin ayrılması için 10 ila 50 mikron elekler yaygın olarak kullanılan bir aralıktır. Çimento ve benzeri malzemeler bu boyutlarda test edilir.

Daha büyük partiküllü test numunelerinin ayrılması için 50 ila 200 mikron elekler kullanılır. Çeşitli sanayi uygulamalarında, özellikle kaba malzemelerin sınıflandırılmasında kullanılır.

Farklı eleklerde toplanan malzeme fraksiyonları, ağırlık veya hacim olarak ölçülür ve bu veriler kullanılarak partikül boyutu dağılımı hesaplanır.

2.3.2.3.5 Çimento harcı su ihtiyacı belirleme / Vicat (Priz Başlangıç ve Bitiş Süresi) Testi

Öğütülen ve elekten geçen malzemeler çimento harcı kalıplarına dökülerek şok cihazında yerleştirildi. Her bir harç karışımı için su ihtiyacı ve Vicat testleri gerçekleştirildi (Çizelge 2.9).



Şekil 2.5 Otomatik Vicat cihazı

Çizelge 2.8 Çimento harçlarının su ihtiyaçları ve priz süreleri.

Numune	Priz Süreleri (dak)		
	Su İhtiyacı	Priz Başı	Priz Sonu
A+ ŞAHİT (kimyasalsız)	23,7	118	213
A+ %50 DEG	25,2	137	189
A+ %50 MEG	25,0	127	186
A+ %100 AB1	24,0	135	214
A+ %100 AB2	25,4	132	197
A+ %100 AB3	23,8	134	213
A+ %100 AB4	23,7	136	217

2.3.3 Çimento Dayanım Arttırıcı Özelliklerin Tayini Dayanım Testi

4×4×16 çimento harcı prizmaları minimum %90 bağıl nemde 1 gün kür kabininde bekletildi. Ardından havuza koyularak 2-7-28 günlük basınç dayanım testleri gerçekleştirildi belirlendi (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Çimento harcı kalıpları, dökümü ve kürlenmesi.

2–7–28 günlük basınç dayanım testleri gerçekleştirilen çimentoların dayanım testi sonuçları belirlendi (Çizelge 2.9).

Çizelge 2.9 Çimento harçlarının basınç dayanım sonuçları.

Numune	Basınç Dayanımları (MPa)		
	2 gün	7 gün	28 gün
A+ ŞAHİT (kimyasalsız)	23,8	38,5	49,7
A+ %50 DEG	28,6	42,3	53,4
A+ %50 MEG	26,6	41,9	52,6
A+ %100 AB1	23,5	37,9	50,4
A+ %100 AB2	25,4	39,3	52,1
A+ %100 AB3	21,1	34,7	47,4
A+ %100 AB4	24,3	38,6	51,9

Basınç dayanım test sonuçlarına göre AB2 diblok polimer yapının şahit çimento harcına göre polimer katkıları içerisinde en yüksek dayanım değerini verdiği gözlemlendi. Yapılan laboratuvar ölçekli çalışmada, ticari olarak kullanılan DEG (dietilen glikol) ve MEG (monoetilen glikol) deney setlerinin 28 günlük basınç dayanım sonuçları yaklaşık 53 MPa dayanımı sağladı (Çizelge 2.9).

2.3.4 Mini Slump Deneyi

mPEG-*b*-PCL kopolimerinin ile çimentonun akışkanlığına etkisini ölçümlemek amacı ile ufak ölçekli slump hunisi deneyi kurgulandı. Elimizdeki az miktarda kopolimerin testlerinin yapılabilmesi için literatürdekine benzer bir yol izlendi (Pourjavadi et al. 2015).

TS EN 12350-2 standardına göre taze betonun çökme (slump) testini gerçekleştirmek için kullanılan ekipman, metalden yapılmış ve alt ve üst uçları açık olan kesik koni şeklindedir.

Çökme (Slump) Testi Ekipmanı ve Prosedürü

Ekipman:

Kesik Koni (Slump Koni): Testte kullanılan koni genellikle metalden yapılır ve 300 mm yüksekliğinde, 200 mm üst çapında ve 100 mm alt çapındadır. Koni alt kısmında açık olup, üst kısmı da açık bir şekilde tasarlanmıştır.

- **Beton Çeşitleme Çubuğu:** Test sırasında betonu koni içinde düzgün bir şekilde yerleştirmek ve karıştırmak için bir çubuk kullanılır. Çubuk genellikle 16 mm çapında ve 600 mm uzunluğundadır.
- **Sürme Tablası veya Düz Bir Yüzey:** Koni yerleştirilirken düz ve sabit bir yüzey gereklidir.

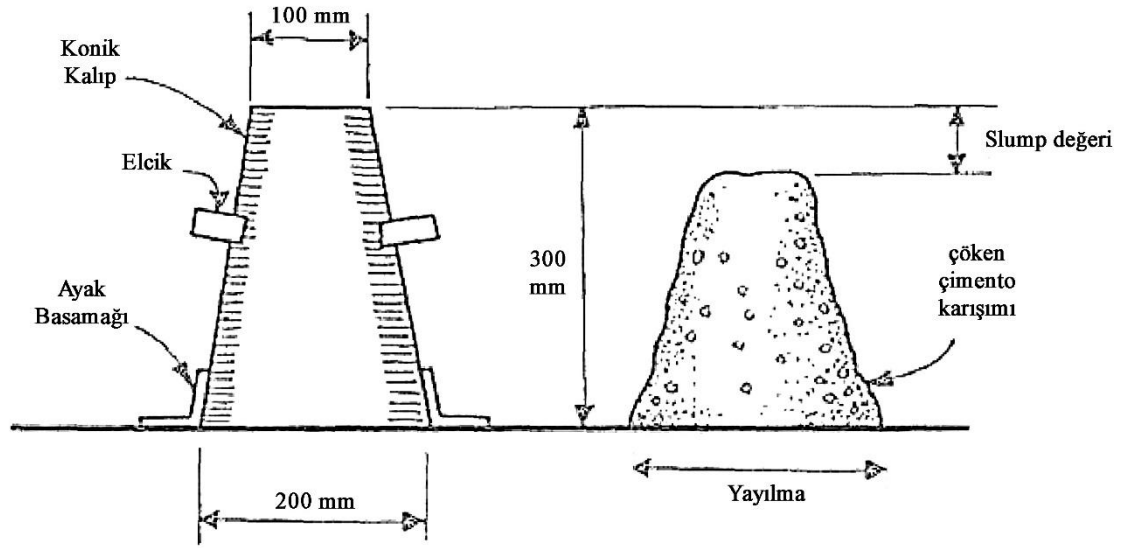
Test Prosedürü:

1. **Koni Hazırlığı:** Koni, testten önce iç kısmı betonla kaplanmış veya temizlenmiş olmalıdır.
2. **Beton Doldurma:**
 - Beton, koninin içine üç katmanda yerleştirilir.
 - Her katman, betonun sıkıştırılması için 25 darbe ile sıkıştırılır.
3. **Koni Kaldırma:**
 - Koni, dikkatlice ve dik olarak yukarı kaldırılır, bu aşamada betonun çökmesi gözlemlenir.
4. **Çökme Ölçümü:**
 - Betonun koniden kaldırıldıktan sonra ölçülen yüksekliği ile koninin üst kısmındaki yüksekliği arasındaki fark çökme miktarını verir.
 - Bu fark, betonun akışkanlığını ve işlenebilirliğini gösterir.

Sonuç:

Çökme miktarı, beton karışımının akışkanlık derecesini değerlendirmek için kullanılır. Sonuçlar, genellikle milimetre cinsinden ifade edilir. Yüksek çökme miktarı, betonun daha akışkan olduğunu ve daha kolay işlenebileceğini gösterir. Bu standart, betonun taze halinin işlenebilirliğini belirlemede önemli bir araçtır ve genellikle beton karışımının uygunluğunu kontrol etmek için kullanılır (Beton - Taze Beton Deneyleri - Bölüm 2: Çökme (Slamp) Deneyi, 2002).

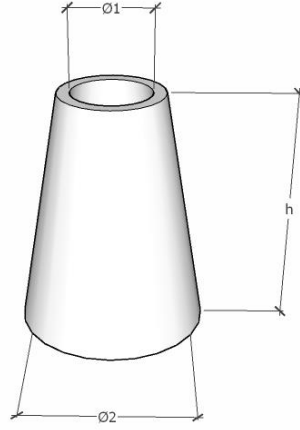
Kendiliğinden yerleşen beton gibi akışkanlık oranı yüksek betonla için aynı huni yayılma çapı hesaplanarak da kullanılabilir.



Şekil 2.7 Slump Hunisi.

Ufak miktardaki katkılı çimento harçları için aynı prensibe dayalı mini slump hunileri ile literatürde denemeler yapılmaktadır (Bouvet et al. 2010; Pourjavadi et al. 2015; Tan et al. 2017). Küçük miktarda beton numunesi ile yapılabildiği için mini slump testleri malzeme tasarrufu sağlar. Aynı zamanda laboratuvar ortamında, kontrollü koşullar altında yapılabildiği için sonuçlar daha tutarlıdır. Mini slump testi geleneksel slump testine göre daha hızlı ve kolay uygulanabilir.

AB2 kodlu kopolimerin CEM I çimento için mini slump yayılma testleri gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen mini slump deneyi için 57 mm yüksekliğinde, 38mm taban ve 19mm tepe çapı olan huni 3D yazıcıda tasarlanarak üretildi ve kullanıldı. %0,5, %1,0, %1,5 ve %2,0 oranlarında polimer katkılı çimentolarla mini slump denemeleri yapılarak pastanın yayılma çapları ölçümlendi. Çimento pastasında katkı miktarıyla yayılma çaplarının lineer şekilde arttığı gözlemlendi (Şekil 3.7).



Şekil 2.8 Mini slump hunisi ve ölçüleri Ø1: 19mm; Ø2: 38mm; h: 57mm.

Bu ölçülerde hazırlanmış huni için oluşturulacak çimento pastası hacmi hesaplandı. 40 cm^3 huni hacmi için yoğunluğu $1,8 \text{ g/cm}^3$ CEM I tipi çimento pastası için ağırlık 72 g olarak bulundu. Bu değer kullanılarak 0,42 s/ç oranında ne kadar çimento su ve katkı tartılacağı hesaplandı. Her bir deneme için 65 g çimento ve 27,3 mL su ölçüldü. Denenecek katkı polimer yüzdeleri için tartılacak katkı gramajları belirlendi (Çizelge 2.10).

Çizelge 2.10 Kullanılan katkı miktarları.

	su/çimento	Çimento (g)	Çimento düzeltilmiş ağırlık	Su (mL)	Kimyasal (g)
Deney 1	0,42	50,7	65,0 g	27,3	0,000
Deney 2	0,42	50,7	65,0 g	27,3	0,325
Deney 3	0,42	50,7	65,0 g	27,3	0,650
Deney 4	0,42	50,7	65,0 g	27,3	0,975
Deney 5	0,42	50,7	65,0 g	27,3	1,300

Oluşturulan mini slump düzeneğinde her bir polimerik katkı oranı için dörder kez yayılma testi yapıldı. Ölçümlenen yayılma oranlarının ortalaması alındı. Katkisız çimento harcından başlayarak %0,5, %1,0, %1,5 ve %2,0 oranlarında polimer eklentisi için yayılma çapının lineer biçimde arttığı gözlemlendi (Çizelge 2.11).

Çizelge 2.11 Artan katkı oranlarına karşın ortalama yayılma çapları.

Katkı	yayılma çapı (mm)				Ortalama (mm)
0,0%	38	37	36	38	37,25
0,50%	39	42	42	43	41,50
1,00%	45	46	45	44	45,00
1,50%	46	47	45	47	46,25
2,00%	47	47	47	47	47,00



Şekil 2.9 Mini slump hunisi ve çökme deneyi.

Yayılma çaplarının katkı yüzdelere oranı göz önüne alındığında akışkanlıkta lineer bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Benzer bulgular literatürden PCL-*b*-PEG-*b*-PCL tri blok kopolimer ile yapılan çalışma ile de paralellik göstermektedir. Ayrıca çalışmada kullanım amacı ile üretilen mini slump hunisi ölçüleri (33 mm, 19 mm, 57 mm) ve su / çimento oranı (0,42) da referans yayın ile aynı tutulmuştur.

BÖLÜM 3

BULGULAR VE TARTIŞMA

mPEG-*b*-PCL diblok kopolimerin çimento sektöründeki etkinliği öğütme kolaylaştırma, dayanım arttırma ve akışkanlaştırma yönlerinden incelendi. Öğütme kolaylaştırıcılık etkisi olup olmadığını belirlemek için incelik ölçmek üzere Pack Set, Blaine testi, PSD Cihazı ve Alpine testi uygulandı. Dayanıma olan etkisini belirlemek için basınç dayanım testleri uygulandı. Akışkanlaştırıcı etkisini incelemek için ise literatürde triblok kopolimer ile yapılan çalışmada kullanılan ve Şekil 2.5. te gösterilen huni 3D yazıcı ile aynı ölçülerde üretilerek mini slump testi uygulandı.

Çimento Öğütme Kolaylaştırıcı ve Dayanım Arttırıcı Özelliklerin Tayini

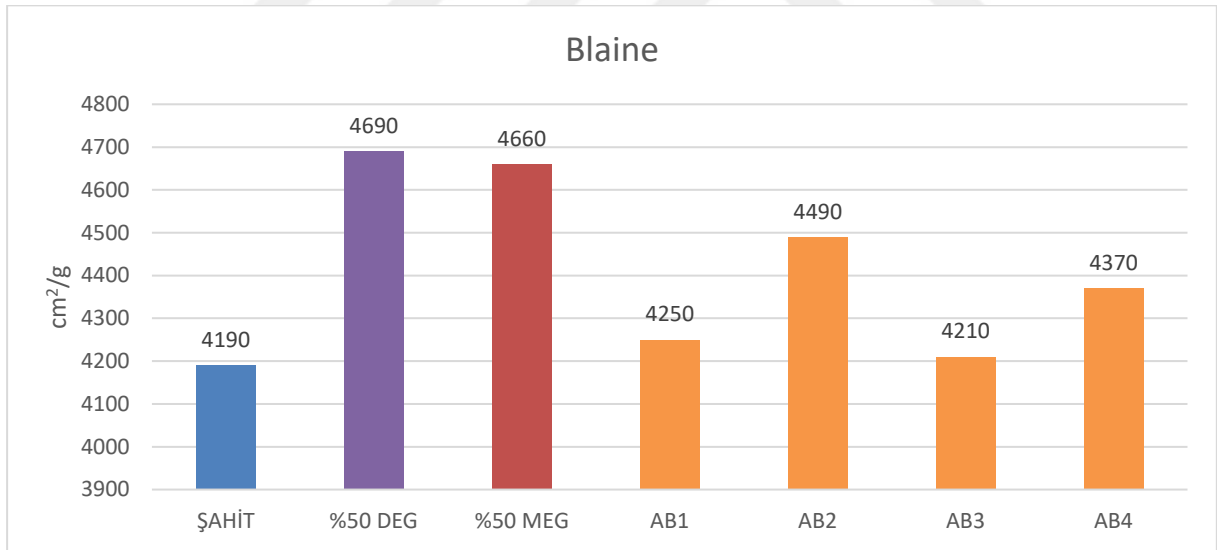
Elde edilen diblok kopolimerler %90 klinker %5 alçı taşı ve %5 kalker (CEM I tipi çimento) ile karıştırılarak laboratuvar değirmeninde sabit devirde ve eşit tur sayısında döndürüldü. İncelikleri ve blaine değerleri testleri yapıldı. Eşit dozajda kullanılan MEG (monoetilen glikol), DEG (dietilen glikol) ve geliştirdiğimiz PEG (polietilen glikol) sulu çözeltilerinin şahit (kimyasalsız) çimento numunesine göre kıyaslanması sonucu AB2 deney setinin basınç dayanımlarının ve incelik değerlerinin diğerlerine kıyasla en iyi sonuçları verdiği gözlemlendi (Çizelge 3.1). Deney setlerine aynı zamanda çimentonun öğütülmesinde yardımcı olarak kullanılan DEG (dietilen glikol) ve MEG (monoetilen glikol) katkıları da eklenerek sentezlenen polimerle kıyaslamaları yapıldı.

Çizelge 3.1 İncelik ve dayanım test sonuçları.

Sample	İncelik %			Blaine /100 rev.	Basınç Dayanımları (MPa)		
	32 μ	45 μ	63 μ		2 gün	7 gün	28 gün
A+ ŞAHİT (kimyasalsız)	28,1	19,3	9,4	4190	23,8	38,5	49,7
A+ %50 DEG	20,8	12,9	5,2	4690	28,6	42,3	53,4
A+ %50 MEG	22,0	13,5	4,7	4660	26,6	41,9	52,6
A+ %100 AB1	25,5	17,4	7,9	4250	23,5	37,9	50,4
A+ %100 AB2	22,8	14,5	5,1	4490	25,4	39,3	52,1
A+ %100 AB3	26,0	18,8	8,2	4210	21,1	34,7	47,4
A+ %100 AB4	24,9	15,8	6,0	4370	24,3	38,6	51,9

DEG: dietilen glikol, MEG: monoetilen glikol

Yapılan laboratuvar ölçekli çalışmada, sentezlenen diblok polimerlerin klinker üzerindeki etkisi (şahit) neredeyse ticari olarak kullanılan DEG (dietilen glikol) ve MEG (monoetilen glikol) ürünleri kadar etkili olduğu gözlemlendi. AB2 kodlu kopolimerin diğerlerine oranla daha fazla incelik sağladığı gözlemlenmiştir (Çizelge 3.1)



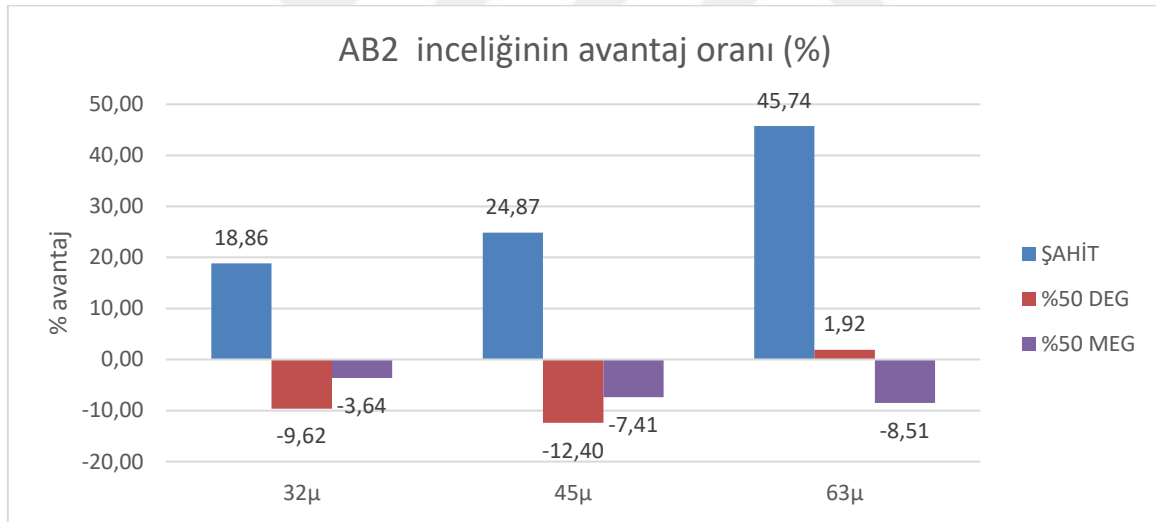
Şekil 3.1 Sentezlenen ve ticari katkı maddelerinin klinkere sağladığı incelik değerleri.

AB2 kodlu kopolimer, çimento harcında;

- Şahit'e (blank) göre;
 - 32 μ incelikte +%18,86,
 - 45 μ incelikte +%24,87,
 - 63 μ incelikte +%45,74 avantaja,

- Sektörde kullanılan DEG'e göre;
 - 32 μ incelikte -%9,62,
 - 45 μ incelikte -%12,40 daha az avantaja,
 - 63 μ incelikte +%1,92 avantaja,
- Sektörde kullanılan MEG'e göre;
 - 32 μ incelikte -%3,64,
 - 45 μ incelikte -%7,41,
 - 63 μ incelikte -%8,51 daha az avantaja sahiptir.

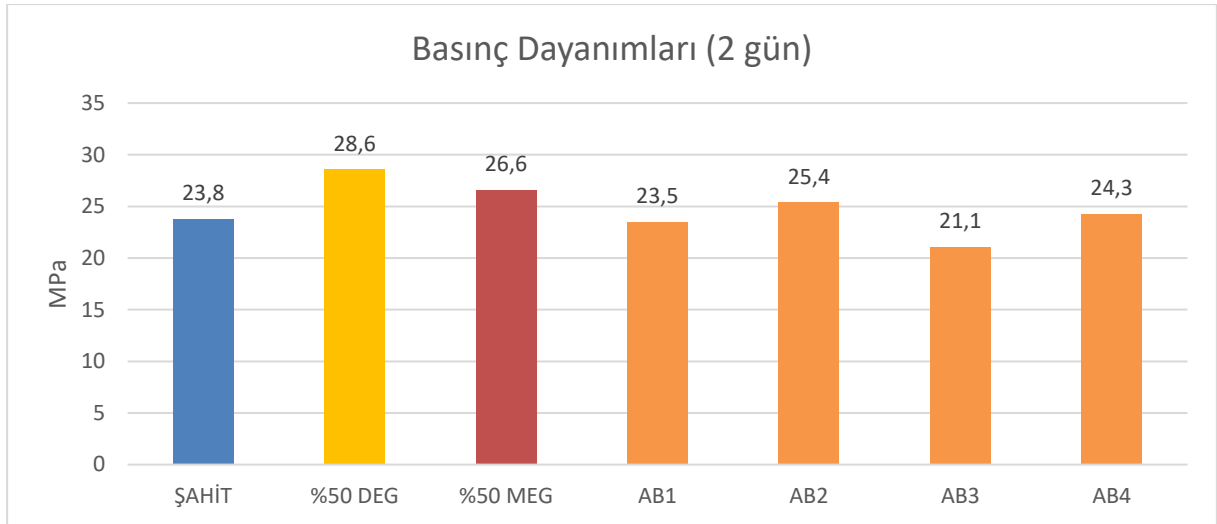
Sektörde çimento kimyasalı olarak kullanılan MEG'e göre yakın incelik değerleri elde edilmiştir. Aynı şekilde blainlerdeki artış gözlemlenmiş, kimyasalsız (blank) blaine değeri 4190 cm²/g iken AB2 blaine değeri 4490 cm²/g olduğu görülmüştür (Şekil 3.1). Bu durum kimyasalsıza (blank) kıyasla AB2'nin öğütmeyi kolaylaştırdığını dolayısıyla değirmen kapasitesini arttırdığını göstermektedir.



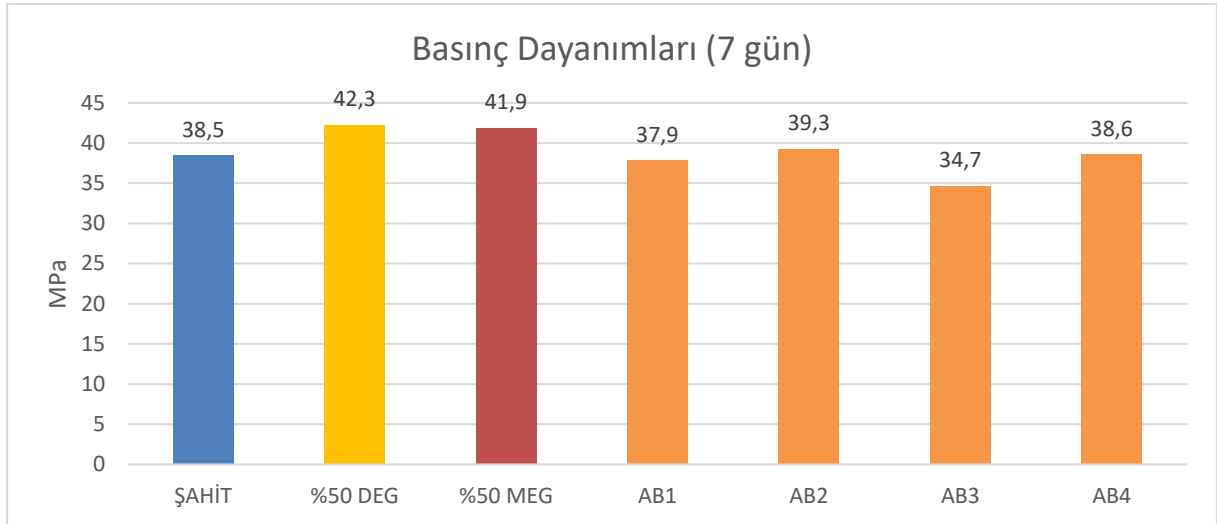
Şekil 3.2 AB2 katkı maddesinin klinkerin inceliğine katkısının oranları.

Şekil 3.2 de görüldüğü gibi AB2 katkısının öğütmeye katkısı şahit katkısız klinker için 32 45 ve 63 mikronluk ebatlarda sırasıyla %18, %25 ve %46 daha avantajlıdır. Buna karşın ticari olarak kullanılan DEG ve MEG e karşı %3 ila %12 arasında dezavantajlıdır.

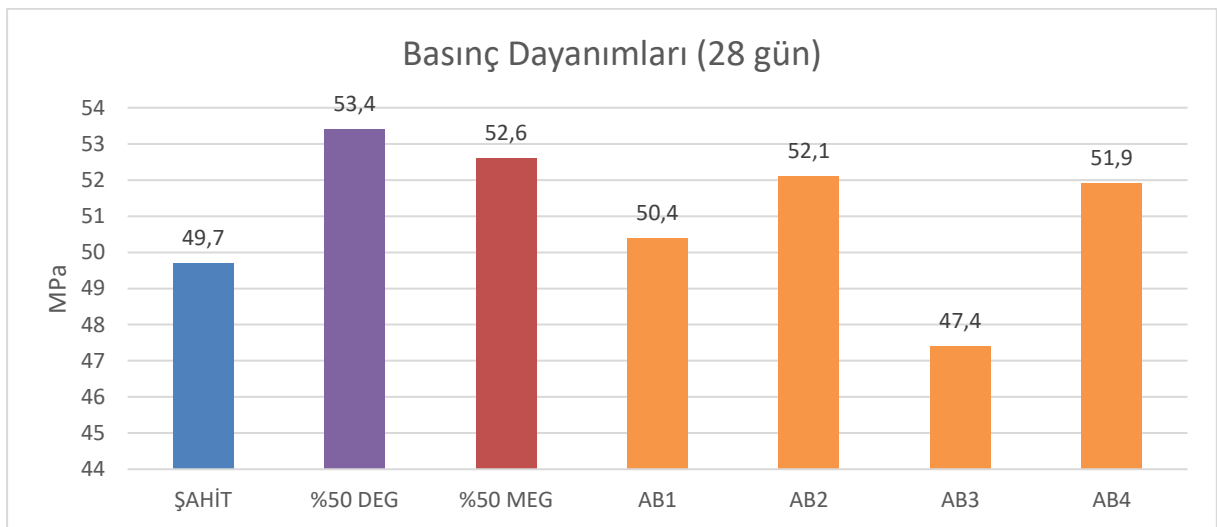
Sentezlenen polimerik katkıların çimento harcının basınç dayanımına katkıları neredeyse ticari katkıların etkilerine yakındır. AB2 kodlu sentezlenen polimerin çimento dayanımına en yüksek katkıyı sağladığı görülmektedir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Sentezlenen ve ticari katkı maddelerinin 2 günlük dayanım değerleri.



Şekil 3.4 Sentezlenen ve ticari katkı maddelerinin 7 günlük dayanım değerleri.



Şekil 3.5 Sentezlenen ve ticari katkı maddelerinin 28 günlük dayanım değerleri.

2, 7 ve 28 günlük harç (4×4×16 kalıpta) basınç dayanımlarına bakıldığında, AB1, AB3 ve AB4 kodlu kopolimerlerin basınç dayanımı sonuçlarında avantaj görülmemesine rağmen AB2 kodlu kopolimerin basınç dayanımları;

Kimyasalsız'a (blank) göre;

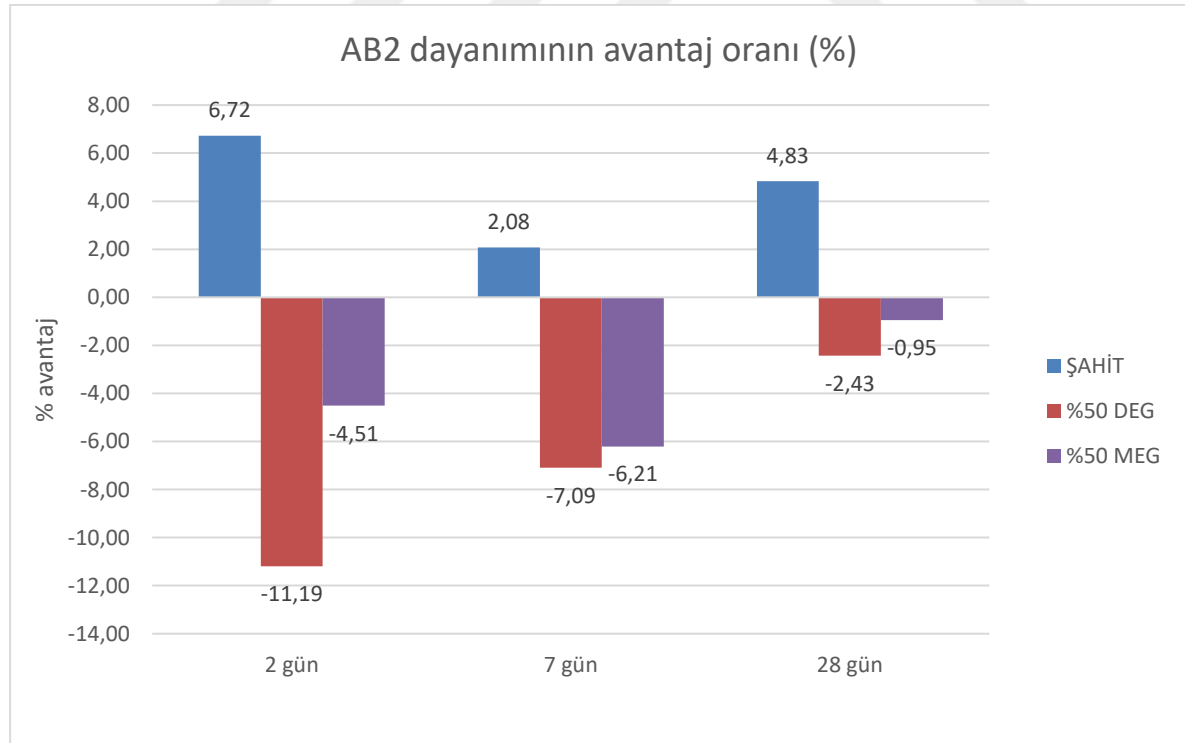
- 2 günlük sonuçta +%6,72
- 7 günlük sonuçta +%2,08
- 28 günlük sonuçta +%4,83 arttığı gözlemlenmiştir.

DEG (Dietilen glikol)'e göre;

- 2 günlük sonuçta -%11,19
- 7 günlük sonuçta -%7,09
- 28 günlük sonuçta -%2,43 azaldığı gözlemlenmiştir.

MEG (Monoetilen glikol)'e göre;

- 2 günlük sonuçta -%4,51
- 7 günlük sonuçta -%6,21
- 28 günlük sonuçta -%0,95 azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.6 AB2 katkı maddesinin diğer dayanım etkilerine yüzdece oranları.

AB1, AB3 ve AB4’te belirleyici bir basınç dayanımı artırıcı etkiye rastlanmamıştır. AB2 kodlu kopolimerin 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı sonuçlarının sektörde kullanılan MEG (monoetilen glikol) ve DEG (dietilen glikol) katkılarına çok yakın değerler olduğu sonuçtan anlaşılmaktadır (Şekil 3.6).

Akışkanlaştırma Özelliği Tayini (Mini Slump Deneyi)

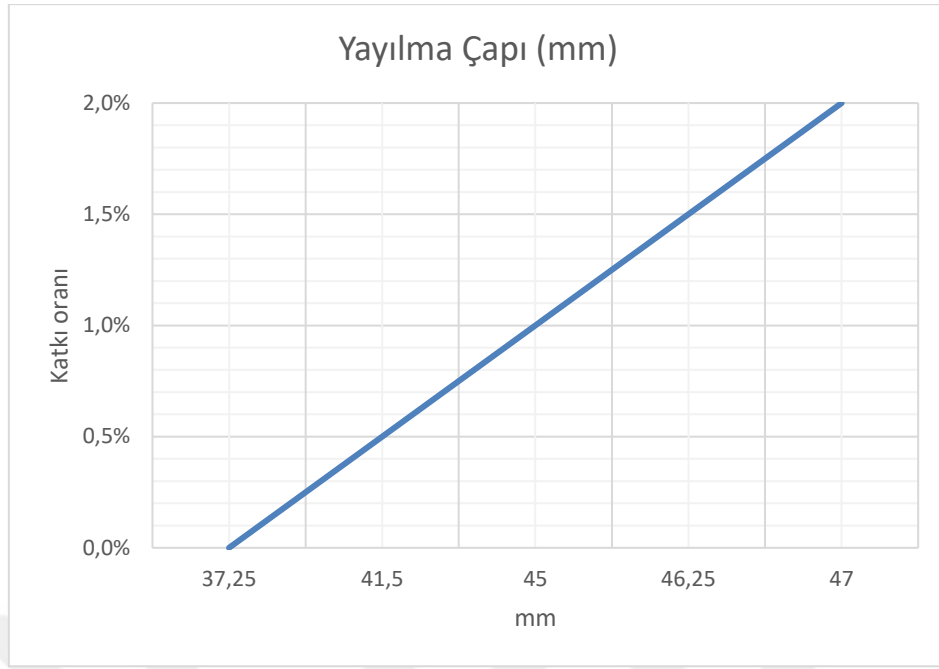
AB2 kodlu kopolimerin CEM I çimento için mini slump yayılma testleri gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen mini slump deneyi için 57 mm yüksekliğinde, 38 mm taban ve 19 mm tepe çapı olan huni 3D yazıcıda tasarlanarak üretildi ve kullanıldı (Şekil 2.8).

AB2 kodlu kopolimerin çimento harcı içerisinde çeşitli oranlarda karıştırılması sonucu mini slump testinde yayılma oranını arttırdığı gözlemlendi (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 AB2 katkısı için artan katkı oranlarına karşın ortalama yayılma çapları.

Katkı (%)	Yayılma çapı (mm)				Ortalama (mm)
0,00	38	37	36	38	37,25
0,50	39	42	42	43	41,50
1,00	45	46	45	44	45,00
1,50	46	47	45	47	46,25
2,00	47	47	47	47	47,00

AB2 kodlu kopolimerin çeşitli oranlarda çimento pastasına eklendiğinde yayılma çaplarının lineer şekilde arttığı gözlemlendi (%0=37,25 mm; %0,5=41,5 mm; %1,0=45 mm; %1,5=46,25 mm; %2,0=47 mm) (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Çimento harcı katkı oranı ve yayılma değişimi eğrisi.

Elde edilen bulgular Pourjavadi ve arkadaşlarının sentezlediği poli(etilen glikol) bazlı suda çözünür triblok kopolimer ile yapılan mini-çökme deneylerine paralellik göstermektedir (Pourjavadi et al. 2015).



BÖLÜM 4

SONUÇLAR

Sonuç olarak;

1. mPEG-*b*-PCL diblok kopolimerin klinker içerisindeki öğütmeye yardımcı etkisi incelendi.
2. Çalışmamızda mPEG-*b*-PCL diblok kopolimerlerinin çimento kimyasalı olarak kullanımını araştırarak çimentoya öğütme kolaylaştırıcılık açısından ne gibi katkılar sağladığını ve uyguladığımız testler sonucunda kullandığımız kopolimerin çimentonun incelik değerini azaltarak öğütme işlemine kolaylık sağladığını gözlemledik.
3. Sektörde ticari olarak kullanılan kimyasallara kıyasla yakın incelik sonuçları elde ettik. Bu durumda kullandığımız diblok kopolimerinin öğütmeyi kolaylaştırdığını ve dolayısıyla değirmen kapasitesini artırdığı sonucunu elde ettik.
4. Neredeyse en çok enerjinin harcandığı birim işlem olan öğütme için en ufak bir iyileştirme, üretim maliyetinin tamamına ciddi bir şekilde etki ettiğinden çalışmamızda kullandığımız kopolimerin deney sonuçlarına bakarak ve literatürde bulunan maliyet çalışmalarındaki Dengiz Özcan, E., Çinku, K., Özdamar, Ş., Ergin, H. & Özkan, Ş. G. (2022) etkileri göz önünde bulundurarak maliyetin düşmesine katkıda bulunabileceğini söyleyebiliriz.
5. Oluşturulan polimer katkılı çimento için mini slump testleri ve basınç dayanım ölçümleri sonucunda mPEG-*b*-PCL diblok kopolimeri içeren harcın katkı içermeyen harca göre daha fazla akışkanlık gösterdiğini ve yayılmada lineer bir artış gösterdiğini, basınç dayanımında 2-7-28 günlük sonuçlarda basınç dayanımlarında artış sağladığını ve 28 günlük basınç dayanımında sektörde kullanılan ticari katkıdan daha iyi sonuç verdiğini gözlemledik.
6. Uyguladığımız yayılma testi sonucunda kimyasalın çimento akışkanlığı üzerine etkilerini inceledik ve en iyi akışkanlığı düşük molekül ağırlıklı kimyasalımız (AB2) ile elde ettik.



KAYNAKLAR

- Absi-Halabi M and Lahalih S M** (1988). Water-soluble sulfonated melamine–oxytriazine resins: Synthesis and properties as dispersants. *Journal of Applied Polymer Science*, 36(1): 1–9.
- Absi-Halabi M, Lahalih S M and Al-Khaled T** (1987). Water-soluble sulfonated amino-formaldehyde resins. I. Melamine resins, synthesis. *Journal of Applied Polymer Science*, 33(8): 2975–2984.
- Agarwal S K, Masood I and Phatak T C** (1992). A study of a water-reducing agent from cashew nutshell liquid. *Construction and Building Materials*, 6(4): 235–237.
- Aiad I and Hafiz A A** (2003). Structural effect of prepared and commercial superplasticizers on performance of cement pastes. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(2): 482–487.
- Akman S** (2003). Yapı Malzemelerinin Tarihsel Gelişimi. *TMH - Türkiye Mühendislik Haberleri*, 426(4): 30–36.
- Altınordu Kalaycı Ö ve Arslan H** (2023). Gümüş Nanoparçacık İçeren Polimer Hibrit Nanomalzemelerin Sentezi ve Metilen Mavisi İndirgenmesine Nanoparçacık Etkisi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 11(3): 1349–1364.
- Ashraf, W., Borno, I. B., Khan, R. I., Siddique, S., Haque, M. I. and Tahsin, A.** (2022). Mimicking the cementation mechanism of ancient Roman seawater concrete using calcined clays. *Applied Clay Science*, 230, 106696.
- Autier C, Azéma N and Boustingorry P** (2014). Using settling behaviour to study mesostructural organization of cement pastes and superplasticizer efficiency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 450(1), 36–45.
- Bapat J D** (2012). Mineral admixtures in cement and concrete. *Mineral Admixtures in Cement and Concrete*, 1–285.
- Beton TS EN 206-1** (2002). Bölüm 1: Özellik, Performans, İmalat Ve Uygunluk,
- Beton TS EN 12350-2** (2002). Taze Beton Deneyleri Bölüm 2: Çökme (Slamp) Deneyi,
- Bogdanov B, Vidts A, Van Den Bulcke A, Verbeeck R and Schacht E** (1998). Synthesis and thermal properties of poly(ethylene glycol)-poly(ϵ -caprolactone) copolymers. *Polymer*, 39(8–9): 1631–1636.
- Bouvet A, Ghorbel E and Bennacer R** (2010). The mini-conical slump flow test: Analysis and numerical study. *Cement and Concrete Research*, 40(10): 1517–1523.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chatterjee A K** (2018). Cement Production Technology: Principles and Practice. *Cement Production Technology*.
- Chuan L F** (2015). Innovative Cement Additives Quality Improvers in Sustainable Cement and Concrete. *Sains Malaysiana*, 44(11): 1599–1607.
- Cresson L** (1923). Improved manufacture of rubber roadfacing, rubber-flooring, rubber-tiling or other rubber-lining (Patent No. 117/21). In *Polymer - Plastics Technology and Engineering* (117/21). 27.
- Çimento TS EN 197-1** (2002). Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri,
- Dan M B** (2020). Building the Future on Lessons of Historic Reinforced Concrete. *Sustainability*, 12(15): 5925.
- De Assunção R M N, Royer B, Oliveira J S, Filho G R and De Castro Motta L A** (2005). Synthesis, characterization, and application of the sodium poly(styrenesulfonate) produced from waste polystyrene cups as an admixture in concrete. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(5): 1534–1538.
- Dengiz Ö E, Çinku K, Özdamar Ş, Ergin H and Özkan Ş G** (2022). Investigation of the effect of polymer-based novel grinding aids on cement grinding efficiency. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(13): 51870.
- Diaferio M, Varona Moya F B, Lavagna L and Nisticò R** (2022). An Insight into the Chemistry of Cement—A Review. *Applied Sciences*, 13(1): 203.
- Elsen J, Jackson M D and Ruiz-Agudo E** (2022). Historic Concrete Science: Opus Caementicium to “Natural Cements”. *Elements*, 18(5): 301–307.
- Erdoğan, S T ve Erdoğan T Y** (2007). Kimyasal Katkı Maddeleri ve Tarihi Geçmişleri. 2. *Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu*, 21–34.
- Erzengin G S, Özkorucuklu Perçin S, Kaya K ve Yıldırım G** (2023). Yeni Nesil Süperakışkanlaştırıcıların Sentezi, Karakterizasyonu ve Çimento Esaslı Yapı Malzemelerinde Kullanımı. *Hazır Beton*, 5–6: 72–77.
- Falini G, Manara S, Fermani S, Roveri N, Goisis M, Manganelli G and Cassar L** (2007). Polymeric admixtures effects on calcium carbonate crystallization: relevance to cement industries and biomineralization. *Cryst. Eng. Comm.*, 9(12): 1162–1170.
- Felekoğlu B and Sarikahya H** (2008). Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 22(9): 1972–1980.
- Giray E** (2015). *Kimyasal Katkı Maddelerinin Çimento ile Uyumluluğunun ve Harç Üretimine Etkisinin İncelenmesi*. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hall C** (1976). On the history of Portland cement after 150 years. *Journal of Chemical Education*, 53(4): 222–223.
- Hashem F S, Hekal E E and El Wahab M A** (2019). The influence of Triethanol amine and ethylene glycol on the grindability, setting and hydration characteristics of Portland cement. *International Journal of Petrochemical Science Engineering*, 4(3): 81–88.
- Hashim S F S and Hussin H** (2018). Effect of Grinding Aids in Cement Grinding. *Journal of Physics: Conference Series*, (1): 1082
- Hewlett P C and Liska M** (2019). Lea’s chemistry of cement and concrete. *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*, 1–858.
- Jeknavorian A A, Barry E F and Serafin F** (1998). Determination of grinding aids in portland cement by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. *Cement and Concrete Research*, 28(9): 1335–1345.
- John J P** (2020). Parametric Studies of Cement Production Processes. *Journal of Energy*, 2020(1): 4289043.
- Jolicoeur C, Morasse S, Sharman J, Tagnit-Hamou A, Slim F and Pagé M** (2007). Polyol-type Compounds as Clinker Grinding Aids: Influence on Powder Fluidity and on Cement Hydration. *12th International Congress on the Chemistry of Cement*, 1–14.
- Kılınçkale F M and Doğan G G** (2007). Performance of concretes produced with superplasticizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(5): 3214–3219.
- Lai F C, Karim M R, Jamil M and Zain M F M** (2013). Production yield, fineness and strength of cement as influenced by strength enhancing additives. *Australian Journal of Basic and Applied Science*, 7: 253–259.
- Lefebure V** (1924). *Improvements in or relating to concrete, cements, plasters and the like* (Patent No. 6315/23).
- Li C Z, Feng N Q, Li, Y De and Chen R J** (2005). Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers. *Cement and Concrete Research*, 35(5): 867–873.
- Lummer N R, Dugonjiä-Biliä F and Plank J** (2011). Effect of high temperature and the role of sulfate on adsorption behavior and effectiveness of AMPS®-based cement fluid loss polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 121(2): 1086–1095.
- Lv S, Cao Q, Zhou Q, Lai S and Gao F** (2013). Structure and Characterization of Sulfated Chitosan Superplasticizer. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(6): 1923–1929.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mahmoud A A M, Shehab M S H and El-Dieb A S** (2010). Concrete mixtures incorporating synthesized sulfonated acetophenone–formaldehyde resin as superplasticizer. *Cement and Concrete Composites*, 32(5): 392–397.
- Mehta P K and Monteiro P J M** (2001). *CONCRETE Microstructure, Properties and Materials*.
- Nai-qian F, Hsia-ming Y and Li-Hong Z** (1988). The strength effect of mineral admixture on cement concrete. *Cement and Concrete Research*, 18(3): 464–472.
- Ohama Y** (1998). Polymer-based admixtures. *Cement and Concrete Composites*, 20(2–3): 189–212.
- Petit J Y, Khayat K H and Wirquin E** (2006). Coupled effect of time and temperature on variations of yield value of highly flowable mortar. *Cement and Concrete Research*, 36(5): 832–841.
- Pourjavadi A, Doroudian M, Fakoormapoor S M and Soleyman R** (2015). Synthesis of a Series of PEG-Based ABA Triblock Copolymers and Their Influence on Rheology of Cement Slurries. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 54(11): 1113–1121.
- Sağlık A** (2017). Beton ve Kimyasal Katkı Teknolojisinde Yeni Gelişmeler ve Standartlar. *Yapılarda Kimyasal Katkı Sempozyumu*, 83–118.
- Sakai E, Kasuga T, Sugiyama T, Asaga K and Daimon M** (2006). Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement. *Cement and Concrete Research*, 36(11): 2049–2053.
- Seymour L M, Maragh J, Sabatini P, Tommaso M Di, Weaver J C and Masic A** (2023). Hot mixing: Mechanistic insights into the durability of ancient Roman concrete. *Science Advances*, 9(1).
- Shahova L D, Chernositova E S, Schelokova L S and Uhanova N G** (2022). Influence of Technological Additives on the Characteristics of Cement Powders. *Lecture Notes in Civil Engineering*, 173: 259–265.
- Shen C, Guo S and Lu C** (2008). Degradation behaviors of monomethoxy poly(ethylene glycol)-b-poly(ϵ -caprolactone) nanoparticles in aqueous solution. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(1): 66–72.
- Shirole D, Volpatti G., Guerini, A., Zampini, D., Cusatis, G. and Rotta Loria, A. F.** (2023). Effects of electrodeposition in concrete mediated by electric currents of variable polarity. *Cement and Concrete Research*, 172: 107254.
- Sottili L and Padovani D** (2001). Effect of grinding aids in the cement industry, Part 2. *ZKG International*, 54(3): 146–151.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Tan Z, Bernal S A and Provis J L** (2017). Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 50(6).
- Toprak N A** (2015). *Öğütme Yardımcılarının Çimento Öğütme Devresi Performansı Üzerine Etkilerinin Modellenmesi ve Simülasyonu*, Doktora Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi.
- Winnefeld F, Becker S, Pakusch J and Götz T** (2007). Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement and Concrete Composites*, 29(4): 251–262.
- Yamada K, Ogawa S and Hanehara S** (2001). Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase. *Cement and Concrete Research*, 31(3): 375–383.
- Yao Y, Ding S and Chen Y** (2020). Modeling of the Thermal Efficiency of a Whole Cement Clinker Calcination System and Its Application on a 5000 MT/D Production Line. *Energies*, 13: 5257.
- Yapı Teknolojileri**, (27 December 2007). http://www.cahitgurur.com/FileUpload/ks172985/File/yapi_teknolojileri-i_ders_9.pdf
- Ye Y S, Huang H L and Hsu K C** (2006). A water-soluble acrylate/sulfonate copolymer. I. its synthesis and dispersing ability on cement. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(3): 2490–2496.
- Yunchao H, Fansen Z, Hu Y, Chunying L, Zhaoqiang W, Weining L and Shukai Y** (1995). Synthesis and properties of high-sulfonated melamine–formaldehyde resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 56(12): 1523–1526.
- Zhang C, Pang C, Mao Y and Tang Z** (2022). Effect and Mechanism of Polyethylene Glycol (PEG) Used as a Phase Change Composite on Cement Paste. *Materials*, 15(8).



ÖZGEÇMİŞ

Ceren CAN, ilk, orta ve lise öğrenimini Ankara’da tamamladı. 2016 yılında girdiği Bülent Ecevit Üniversitesi İnşaat Mühendisliği bölümündeki lisans eğitiminden 2021 yılında mezun oldu. Aynı yıl girdiği Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansına halen devam etmektedir.

