

**ÜÇÜNCÜ BİLEŞEN ŞARTLARINDA BOR ATIK
KATKILI ÇİMENTONUN ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa Ersin AKBULUT

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Taner KAVAS

SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2009

Bu tez çalışması 107M087 nolu proje kapsamında TUBİTAK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÜÇÜNCÜ BİLEŞEN ŞARTLARINDA BOR ATIK KATKILI
ÇİMENTONUN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mustafa Ersin AKBULUT

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Taner KAVAS

SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2009

ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Taner KAVAS danışmanlığında,
Mustafa Ersin AKBULUT tarafından hazırlanan
Üçüncü Bileşen Şartlarında Bor Atık Katkılı Çimentonun Özelliklerinin
İncelenmesi
başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri
uyarınca
.../.../200.

tarhinde aşığıdaki jüri tarafından
Seramik Mühendisliğı Anabilim Dalında
Yüksek Lisans tezi olarak oybirliğı/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Prof. Dr. Ö. Faruk EMRULLAHOĞLU	
Üye	Doç. Dr. Asım OLGUN	
Üye	Doç. Dr. Bahri ERSOY	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Taner KAVAS	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Osman ÜNAL	

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
SİMGELER DİZİNİ	x
KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER VE RESİMLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv

1. GİRİŞ	1
----------	---

2. GENEL BİLGİLER	4
-------------------	---

2.1 Çimento	4
2.1.1 Çimentonun Tanımı	4
2.1.2 Çimento Hammaddeleri ve Katkılı Çimento	4
2.1.3 Çimento Hammaddeleri	6
2.1.3.1 Kireçtaşı	6
2.1.3.2 Kil	6
2.1.3.3 Marn	7
2.1.4 Çimento Katkı Maddeleri	8
2.1.4.1 Puzolonik Maddeler	8
2.1.4.2 Uçucu Küller	9
2.1.4.3 Alçıtaşı	9
2.1.4.4 Demir Cevheri	10
2.1.5 Hammaddelerin Kimyasal Bileşimi	10
2.1.5.1 Silikat Modülü	11
2.1.5.2 Alümin Modülü	11
2.1.5.3 Kireç Doygunluk Faktörü	11
2.1.5.4 Kireç Standardı ve Kireç Bağlama Faktörü	11

2.1.5.5 Hidrolik Modül	12
2.1.5.6 Pişirme Endeksi	12
2.1.5.7 Pişirme Faktörü	12
2.1.5.8 Klinkerleşme Sıcaklığında Bulunan Likit Yüzdesi	12
2.1.5.9 Serbest Kireç Yüzdesi	13
2.1.6 Saf Klinker Minerallerinin Hidratasyonu	13
2.1.6.1 Üç Kalsiyum Silikat	13
2.1.6.1.1 Hidratasyon Mekanizması	13
2.1.6.1.2 C-S-H Fazı	16
2.1.6.1.3 Kalsiyum Hidroksit	17
2.1.6.1.4 Hidrate C3S Pastaların Mikroyapısı	17
2.1.6.2 İki Kalsiyum Silikat	18
2.1.6.2.1 Hidratasyon Kinetikleri	18
2.1.6.2.2 Hidratasyon Mekanizması	20
2.1.6.3 Üç Kalsiyum Alüminat	20
2.1.6.3.1 Kalsiyum Sülfat Yokluğunda C3A'ın Hidratasyonu	20
2.1.6.3.2 Kalsiyum Sülfat Varlığında C3A'ın Hidratasyonu	21
2.1.6.4 Kalsiyum Aluminoferrit	24
2.1.7 Portland Çimentosunun Hidratasyonu	24
2.1.7.1 Hidratasyon Mekanizması	25
2.1.8 Portland Çimentosunun Karakterizasyonu	28
2.1.9 Portland Çimentosunun Hidratasyon Isısı	29
2.1.10 Portland Çimentosunun Zeta Potansiyeli	30
2.1.11 Portland Çimentosunun Katılaşması	31
2.2 Bor Cevheri	33
2.2.1 Bor Cevherinin Oluşumu ve Yataklanması	33
2.2.2 Bor Mineralleri	35
2.2.4 Türk iyede Bor Varlığı	37
2.2.5 Bor Atıklarının Portland Çimentosuna Katkı Olarak Kullanımı	38

2.3 Pektin	39
2.3.1 Pektin ve Yapısı	39
2.3.2 Pektinin Fizikokimyasal Özellikleri	39
2.3.2.1 Pektinin fiziksel özellikleri	39
2.3.2.2 Pektinin jelleşmesi ve jel oluşumunu etkileyen faktörler	40
2.3.2.3. Pektinin kimyasal özellikleri	41
2.3.3 Pektin Üretimi	42
2.3.4 Pektinin Bor Atık Katkılı Çimentoya Katkı Olarak Kullanımı	42
3. MATERYAL VE METOT	43
3.1 Amaç	43
3.2 Deney Programı	43
3.3 Deneyde Kullanılan Hammaddeler ve Hazırlanması	44
3.3.1 Portland Çimentosu	44
3.3.2 Katkılar	45
3.4 Reçetelerin Oluşturulması	48
3.5 Reçetelere Uygulanan Analizler	48
3.5.1 Yoğunluk Analizi	48
3.5.2 Yüzey Alanı Ölçümü	49
3.5.3 Hacim Genleşmesi Analizi	50
3.5.4 Priz Başı ve Sonu Tayini	51
3.5.5 Zeta Potansiyeli Ölçümü	52
3.5.6 Mikrok kalorimetre Ölçümleri	54
3.5.7 Mukavemet Deneyleri	55
3.5.8 SEM Cihazı ile Mikro Yapı İncelemeleri	56
4. BULGULAR	58
4.1 Yoğunluk Analizi ve Yüzey alanı Ölçüm Sonuçları	58
4.2 Hacim Genleşmesi Deney Sonuçları	58
4.3 Priz Başı ve Priz Sonu Deneyi Sonuçları	59

4.4 Zeta Potansiyeli Sonuçları	60
4.5 Mikrokaleorimetre Ölçümü Sonuçları	61
4.6 Mukavemet Deneyi Sonuçları	64
4.7 SEM Analizi Sonuçları	67
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	73
6. KAYNAKLAR	76
7. ÖZGEÇMİŞ	81

ÖZET

ÜÇÜNCÜ BİLEŞEN ŞARTLARINDA BOR ATIK KATKILI ÇİMENTONUN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi,
Fen Bilimleri Enstitüsü

Bu çalışmada, Kırka Bor İşletmelerinde açığa çıkan bor içerikli kil atıklarının üçüncü bileşen şartlarında Portland Çimentosuna katkı maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, Portland Çimentosuna ağırlıkça % 0, 1, 3 ve 5 oranlarında bor atığı ilave edilerek dört farklı reçete hazırlanmıştır. Hazırlanan reçetelere sırasıyla, özgül yüzey alanı (Blaine), priz süresi (Vicat) , hacim genleşmesi (Le-Chatelier Halkası), zeta potansiyeli (ZP), hidrasyon ısı (Mikrokalorimetre), eğilme ve basma mukavemeti testleri yapılarak mikro yapı (SEM) analizleri incelenmiştir. Elde edilen verileri standart (bor atık katkısız) reçete ile karşılaştırdığımızda bütün bor atık katkılı reçetelerin hidrasyon özelliklerinin ve priz sürelerinin bor atık katkısının artışıyla paralel olarak kötüleştiği belirlenmiştir. Bununla birlikte aynı numunelerin mukavemet değerlerini incelediğimizde % 1 ve 3 oranlarında bor atık katkılı reçetelerin standart reçetenin mukavemet değerlerini yakaladığı görülmüştür. Bor atık katkılı reçeteler arasında en iyi mukavemet sonucunu veren % 3 oranında bor atık katkılı reçeteye üçüncü bileşen olarak % 0.1, 0.3, 0.5, ve 0.7 oranlarında organik katkı (pektin) ilave edilerek olumsuz hidrasyon özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla dört farklı pektin katkılı reçete hazırlanarak deneyler tekrarlanmıştır. Deney sonuçlarına göre pektin katkısının artmasına paralel olarak tüm reçetelerin hidrasyon sürelerinin kısaldığı, fakat mukavemet değerlerinin düştüğü belirlenmiştir.

Sonuç olarak % 3 oranında bor atık katkısı ve % 0.1 oranında pektin katkısı ile TS EN 196-1 standartında belirlenmiş mukavemet değerine ve TS EN 196-3 standartında belirlenmiş priz süresi değer aralığına ulaşıldığı saptanmıştır.

2009, 81 sayfa

Anahtar Kelimeler: Portland imentosu, Bor atığı, Mikrokaloremetre, SEM

ABSTRACT

INVESTIGATING THE PROPERTIES OF CEMENT WITH BORON WASTES UNDER THE CIRCUMSTANCE OF THIRD COMPONENTS

Afyon Kocatepe University,
Institute for the Natural and Applied Sciences

In this study, the usability of clay waste including boron, which is supplied from Kirka Boron Companies, as an additive material for Portland Cement in case of third component has been investigated. So, four different receipts were prepared by adding boron waste in ratios of 0%, 1%, 3%, and 5% by weight respectively to Portland cement composition. Specific surface area, outlet time, the volume expansion, zeta potential, heat of hydration, bending and suppression tests and SEM analysis were performed to the samples in order to determine the physical properties and microstructure. Afterwards the datas obtained from characterization workout were compared to the blank sample (having no boron waste) and as a result, the deterioration of hydration of all samples belonging to four different receipts depending on the increasing amount of boron waste additive was comeout. On the other hand, it was clarified that the strength values of samples having boron waste in ratios of 1 % and 3% were nearly same as the blank ones. For further step of the study, as a third component pectin (organic additive) was put in the receipt having boron waste in ratio 3% which acquired the best strength values, in ratios of 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7% by weight respectively just to ameliorate the hydration properties. For this purpose four different receipts incorporating pectin were prepared and the experiments were carried up again. According to the results of

experiments, as the amount of pectin additive was gone up hydration times of all samples were shortened but strength values were decreased.

Finally as a conclusion it was determined that the sample having boron waste in ratio of 3% and pectin additive in ratio of 0.1% was appropriate to the standart TS EN 196-1 in terms of strength values and to the TS EN 196-3 in terms of hydration time values.

2009, 81 Pages

Key Words: Portland Cement, Boron wastes, Microcalorimeter, SEM

TEŐEKKÖR

Bu alıőma, TÖBİTAK tarafından desteklenen 107M087 kodlu proje kapsamında gerçekleőtirilmiő olup maddi desteklerinden dolayı TÖBİTAK'a ve yardımlarını esirgemeyen, değerli bilgilerini benimle paylaőan tez danıőmanım, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Taner KAVAS'a, ayrıca tez çalıőmam sırasında yorumlarını paylaőan sevgili hocalarım Doç. Dr. Asım OLGUN ve Doç. Dr. Bahri ERSOY'a sonsuz teőekkÖrlerimi sunuyorum.

Bana iyi bir gelecek hazırlamaya çalışan ve çalıőmam boyunca maddi ve manevi desteğini hiç esirgemeyen, her zaman bana destek veren aileme teőekkÖr ediyorum.

Mustafa Ersin AKBULUT

AFYONKARAHİSAR

Haziran 2009

SİMGE DİZİNİ

Simgeler

α	alfa
β	beta
cal	Kalori
cm	Santimetre
cm ²	Santimetre kare
dak	dakika
°C	Derece Santigrat
γ	Gama
g	Gram
pH	Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması
J	Joule
kg	Kilogram
kgf	Kilogramkuvvet
kcal	Kilokalori
L	Litre
Mpa	Megapaskal
m ³	Metreküp
mm	Milimetre
mm ²	Milimetre kare
mL	Mililitre
mb	Milibar
μ m	Mikrometre
N	Newton
Ppm	Milyonda kısım
s	saniye

KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

A.Ş	Anonim Şirket
AM	Alümin Modülü
ASTM C	Amerikan Society for Testing Materials
B	Bor
C	CaO
C3S	Trikalsiyum silikat (Alit)
C2S	Dikalsiyum silikat (Belit)
C3A	Trikalsiyum alüminat (Celit)
C4AF	Tetrakalsiyum alüminoferrit (Felit)
C2A	Dikalsiyum alüminat
C2F	Dikalsiyum ferrit
CÇ	Cürüflu Çimento
C-S-H	Kalsiyum- Silika-Hidrat
Ç	Çimento
ÇK	Çözünmeyen Kalıntı
D.P.T	Devlet Planlama Teşkilatı
HÇ	Harç Çimentosu
HM	Hidrolik Modülü
KÇ	Katkılı Çimento
KDF	Kireç Doygunluk Faktörü
KK	Kızdırma Kaybı
KS	Kireç Standardı
NPÇ	Normal Portland Çimento
PÇ	Portland Çimentosu
R	Reçete
ZP	Zeta Potansiyel

ŞEKİLLER VE RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 C3s'in Başlangıç Hidrolizi	14
Şekil 2.2 Durgun Periyodun Sonunda Çekirdeklenme Ve Kristal Büyümesi	15
Şekil 2.3 İç Ürün C-S-H'in Oluşumu	16
Şekil 2.4 C3s Pastasının Kırılmış Yüzeyinin İkincil Elektron Görüntüsü (İki Farklı Büyütmede, S/Ç=1.0, 20 Oc)	18
Şekil 2.5 Ortam Sıcaklığında Klinker Minerallerinin Tipik Hidratasyon Kinetikleri	19
Şekil 2.6 Karıştırdıktan 30 Dakika Sonra (A) Alçıtaşı Katkısız Ve (B) Katkılı Öğütülmüş	22
Şekil 2.7 Karıştırdıktan 4 Saat Sonra Alçıtaşı Katkılı Öğütülmüş Portland Çimento Pastasının Yapısı	22
Şekil 2.8 Sülfat Miktarının (A) Çok Az (B) Çok Fazla Olduğu Portland Çimento Pastasının Yapısı	23
Şekil 2.9 Normal Portland Çimentosunun Hidratasyon Kinetikleri (Pastanın Ortam Sıcaklığında Hidratasyonu) (A) Klinker Fazlarının Tüketimi, (B) Hidrat Oluşumu.	28
Şekil 2.10 Normal Portland çimentosu Klinker Fazlarının XRD ve Toplam Klinker Patterni	29
Şekil 2.11 Normal Portland Çimentosunun Hidratasyon Isısı Yayılımı	30
Şekil 2.12 Normal Portland Çimentosunun Normal Katılaşması Katılaşmanın Sonunda Pastanın Kırılmış Yüzeyinin Sem Görüntüsü	33
Şekil 3.1. Portland Çimentosunun Xrd Paterni	45
Şekil 3.2 Oda Sıcaklığında Kurutulmuş Xrd Paterni	47
Şekil 3.3 Etüvde Kurutulmuş Xrd Paterni	47
Şekil 3.4 Zeta –Meter 3.0 Cihazının Ölçüm Hücresi	54

Şekil 3.5 Mikrokalorimetre Cihazı Genel Görünümü	55
Şekil 4.1 Vicat Analizi Sonuçları	60
Şekil 4.2. Portland Çimentosunun Ph'ya Göre Zeta Potansiyeli	60
Şekil 4.3. Bor Atığının Ph'ya Göre Zeta Potansiyeli	61
Şekil 4.4 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Zamana Bağlı Hidratasyon Isısı Oranı	62
Şekil 4.5 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Zamana Bağlı Toplam Hidratasyon Isısı	62
Şekil 4.6 Pektin ve % 3 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Zamana Bağlı Hidratasyon Isısı Oranı	63
Şekil 4.7 Pektin Ve % 3 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Zamana Bağlı Toplam Hidratasyon Isısı	63
Şekil 4.8 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Eğme Mukavemeti Sonuçları	64
Şekil 4.9 Pektin Ve %3 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Eğme Mukavemeti Sonuçları	65
Şekil 4.10 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Basma Mukavemeti Sonuçları	66
Şekil 4.11 Pektin Ve %3 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Basma Mukavemeti Sonuçları	66
Şekil 4.12 R1 Numunesinin 2, 7 ve 28 Günlük SEM Görüntüleri (x7500)	67
Şekil 4.13 R2 Numunesinin 2, 7 ve 28 Günlük SEM Görüntüleri (x7500)	68
Şekil 4.14 R3 Numunesinin 2, 7 ve 28 Günlük SEM Görüntüleri (x7500)	69
Şekil 4.15 R4 Numunesinin 2, 7 ve 28 Günlük SEM Görüntüleri (x7500)	70
Şekil 4.16 R5 Numunesinin Sem Görüntüsü (7500x)	71
Şekil 4.17 R6 Numunesinin Sem Görüntüsü (7500x)	71
Şekil 4.18 R7 Numunesinin Sem Görüntüsü (7500x)	72
Şekil 4.19 R8 Numunesinin SEM Görüntüsü (7500x)	72

Resimler Dizini

Sayfa No

Resim 3.1 Le Chatelier Balonu	49
Resim 3.2 Blaine Cihazı	50
Resim 3.3 Le Chatelier Halkası	51
Resim 3.4 Vicat Aleti	52
Resim 3.5 Zeta-Meter 3.0 Cihazının Genel Görünüşü	53
Resim 3.6 Eğme ve Basma Dayanımı Cihazı	56
Resim 3.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1 Çimento Hammaddelerinin İçerdiği Kireç (CaCO_3) Miktarı	5
Çizelge 2.2 Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri	35
Çizelge 3.1 Portland Çimentosunun Kimyasal Bileşimi	44
Çizelge 3.2 Bor Atığının Kimyasal Bileşimi	46
Çizelge 3.3 Reçetelerin Oluşturulması	48
Çizelge 4.1 Reçetelerin Yoğunluk Analizi Sonuçları	58
Çizelge 4.2 Reçetelerin Hacim Genleşmesi Sonuçları	59

1. GİRİŞ

Çimento sanayi bir ülkenin en önemli ekonomi girdisi sağlayan lokomotif sektörlerinden biridir. Fakat yakıt giderleri, öğütme giderleri ve hammadde giderleri sektöre büyük yük getirmektedir. Bunun yanında yakıt kullanımından ve diğer etkenlerden dolayı da çimento sanayi çevrenin korunmasına yönelik yatırımlar yapmak zorundadır. Bu yüzden araştırmacılar çimento üretim maliyetlerini düşürmeye yönelik ve çevre dostu olan çalışmalara son yıllarda daha fazla önem vermişlerdir. Her yıl bu çalışmalara yönelik makale, bildiri, yeni buluşlar, gazete röportajları araştırmacılar tarafından yayınlanmaktadır. (Erdoğan et al. 2002).

Birçok Avrupa ülkesinde çimento iş kolu gün geçtikçe hem üretim proseslerinin çevreye verdiği olumsuz etkileri nedeniyle hem de çalışan koşulların zorunluluğundan dolayı ağır iş kolu olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle bu ülkelerde normal Portland Çimentosu (PÇ) üretimi gün geçtikçe azalmakta ve ekonomik değeri yüksek uç çimento ürünlerine doğru kaymaktadır. Bununla birlikte, Avrupa ve Ortadoğu ülkelerine olan coğrafi yakınlığımızdan dolayı ülkemizde PÇ üretiminde son yıllarda bir artış görülmektedir. Bilindiği gibi çimento üretimi enerjinin yoğun olduğu bir iş koludur ve neredeyse 1 ton çimento üretimi için harcanan toplam enerjinin yaklaşık %40-50'lik bir kısmı sadece öğütme proseslerine gitmektedir. Bu nedenle sektör, özellikle üretilen çimento bünyesine ilave edilebilecek kolay öğütülebilir ya da ince taneli doğal yâda atık katkı maddeleri arayışına gitmektedir (Kavas et al. 2005).

Endüstriyel atıklar dünyada olduğu gibi ülkemizde de küçümsenmeyecek çevresel problemlere neden olmaktadır. Bu atıkların çeşitli alanlarda değerlendirilmesi hem çevresel sorunları ortadan kaldıracak hem de ülke ekonomisine girdi sağlayacaktır (Bentli et al. 2002). Ülkemiz son derece yüksek aktif volkanizmanın bulunduğu bölgeleri ve puzolanik aktivitesi yüksek doğal katkı maddeleri ile değişik üretim prosesleri sonrasında büyük oranda atığın ortaya çıktığı prosesleri değişik bölgelerde barındırmaktadır. Bu atıkların bazılarının hidratasyon proseslerine katılımıyla Hidratasyon ürünleri şekillenebilir (Cau Dit and Courtois 2003). Son yıllarda puzolanik özelliğe sahip atıklarla birlikte (Kavas ve Çelik 2001) çimento sanayi için en önemli atıklardan biriside yüksek oranda bor içeren atıklardır.

Bu atıklar son yıllarda özellikle seramik sektöründe bünyede eğritici materyal olarak (Kavas ve Önce 2002) ya da sırlarda K-Feldspat olarak (Karasu et al. 2002) kullanılmaya başlanmıştır.

Türkiye dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 63'ne sahip olup yıllık 1,72 milyon ton boraks minerali ve bileşikleri üretimiyle ABD'den sonra en büyük bor üreticisidir (Özdemir ve Öztürk 2003). Etibank Kırka Boraks Tesislerinde her yıl yaklaşık 485 bin ton konsantre tinkal, 320 bin ton boraks pentahidrat ve 60 bin ton susuz boraks üretimi yapılmaktadır (Topcu et al. 2006). Üretim esnasında 1. ve 2. kil pestili ve şlam gibi konsantratör atıkları ile elek üstü ve 2. kademe atıkları adı verilen atıklar ortaya çıkmaktadır. Tesisten her yıl 120 bin ton civarında 1. ve 2. kil pestili atığı ortaya çıkmakta ve bu atıklar çevre kirliliğine yol açmaktadır (Uğurlu et al. 2004). Bu atıkların değerlendirilmesi amacıyla çimento ve beton üretimi esnasında katkı yapılmasına yönelik çok çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca bu atıklardan birçoğu doğal alçı taşı yerine borojips olarak kullanılmıştır. Bu çalışmaların sonrasında bor içeren atıkların çimento klinkerine artan oranlarda girmesiyle sürekli olarak priz başlangıç ve bitiş sürelerini uzatmıştır (Boncukoğlu et al. 2002). Kolemanit atıklarının priz süresini geciktirici etkisini pektin katkısı ilavesi ile azaldığı ve mukavemet özelliklerinin geliştiği bilinmektedir (Kavas et al. 2007).

Bu çalışmada, Kırka Bor İşletmelerinde açığa çıkan bor içerikli kil atıklarının üçüncü bileşen şartlarında Portland Çimentosuna katkı maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Burada amaç, bor atığı katkılı çimentonun olumsuz hidratasyon özelliklerini organik katkı (pektin) ilavesi ile iyileştirmektir. Ayrıca hammadde kaynaklarından tasarruf sağlanması ve çevre kirliliğinin azaltılması amaçlanmıştır.

Deneyisel çalışmalarda Afyon Set Çimento Fabrikasından sağlanan CEM I çimentosu, Eskişehir Kırka Bor İşletmeleri konsantratör A ve B ünitelerinin karışımından açığa çıkan Karışım diye isimlendirilen Tinkal atığı ve Afyon Mirimoğlu Şekerleme Fabrikasından alınan Pektin kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmaların büyük bir kısmı Afyon Kocatepe Üniversitesi Yapı Malzemeleri Laboratuvarında yapılmıştır. Öncelikle çimentonun kimyasal analizi XRF, mineralojik analizi

XRD tekniği kullanılarak tespit edilmiştir. Daha sonra katkı maddesi olarak kullanılacak olan bor atığının (Karışım) kimyasal bileşimi elementel analiz (TEM) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Portland imentosu ve bor atığı belirlenen oranlarda karıştırılarak biri katkısız kontrol numunesi ve üçü bor atığı katkılı 4 reçete hazırlanmıştır. Hazırlanan reçetelere standart imento deneyleri uygulanmıştır. Ayrıca standart deneylerin yanı sıra reçetelerin zeta potansiyeli (ZP) ve hidrasyon ısıları (Mikrokalorimetre) ölçölmüştür. Daha sonra bu reçeteler arasından en iyi sonuçları veren katkılı reçete seçilerek organik katkı (Pektin) ilave edilerek 4 farklı reçete daha oluşturulmuştur. Pektin katkılı reçeteler ile deneyler tekrarlanmış ve bütün numunelerin mikro yapıları (SEM) incelenmiştir.

Bütün analizler neticesinde elde edilen sonuçlar, kontrol numunesi ve standart değerlerle kıyaslanmıştır. Böylece, bor atığının ve organik katkının çimentoya katkı malzemesi olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Çimento

2.1.1 Çimentonun Tanımı

“Çimento” kelimesi, yontulmuş taş kırıntısı anlamındaki Latince “cementum” kelimesinden türemiştir. Daha sonra kelime bağlayıcı anlamında kullanılmaya başlamıştır (Erdogan, 1995)

Çimento; başlıca silisyum, kalsiyum, alüminyum ve demir oksitleri ihtiva eden hammaddelerin teknolojik metotlarla sinterleşme derecesine kadar pişirilerek elde edilen “klinker” adlı yarı mamul maddenin tek veya daha fazla cins katkı maddesi ile öğütülmesi sonucu elde edilen hidrolik bağlayıcıdır (Pilevneli, 2003).

2.1.2 Çimento Hammaddeleri ve Katkılı Çimento

Çimento üretimi için gerekli temel malzemeye “hammadde”, bundaki eksikleri tamamlamada kullanılan ek maddelere de “katkı maddeleri” denilmektedir. Hammadde ve katkı maddelerine ek olarak, kimyasal içeriği klinkerin özelliklerine uygun, doğal ya da yapay malzemeler de yardımcı maddeler olarak tanımlanmaktadır (Pilevneli, 2003).

Çimento yapımında hem tabii mineraller, hem de endüstriyel ürünler kullanılabilir. Kireç, silis, alüminyum oksit, demir oksidi içeren mineraller çimento yapımında hammadde olarak kullanılır.

Çimento üretiminde kullanılan ana hammaddeler kireçtaşı, kil ve marndır. Klinker üretiminin ana bileşenleri olan CaO için kalker ya da kireçtaşı, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ için de kil mineralleri temel kaynaklardır. Marn gibi bu dört oksidi bünyesinde bulunduran diğer malzemeler de çimento hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Çimento üretiminde kullanılacak hammaddelerin uygunluk dereceleri onların kimyasal bileşimleri ile orantılıdır. Kireçtaşı bileşeni için kireç standardı bir kıstas olarak kullanılmaktadır. Bu değer SiO₂,

Al_2O_3 , Fe_2O_3 gibi bileşenler hakkında ve aynı zamanda CaO içeriği konusunda bilgi vermektedir. Kil minerali olarak kullanılacak kayalarda silikat ve alümina oranı dikkate alınarak değerlendirilmektedir.

Ana hammaddeler dışında, klinker üretimi için gerekli katkı maddeleri ise, ham karışımın kimyasal bileşimini düzeltici yönde etkiye sahip; Fe , SiO_2 ya da Al_2O_3 içerikli malzemelerdir. Bunlara örnek olarak fırınlanmış pirit, düşük tenorlu demir cevheri, laterit, kuvarslı kum ya da metamorfik kayaların bozunmasıyla oluşan kuvarslı materyaller ve boksitler verilebilir.

Ülkemizde beyaz çimento üretimi için büyük miktarlarda kaolin kullanılmaktadır. Çimento hammaddelerinin içerdiği kireç miktarları % olarak Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Çimento hammaddelerinin içerdiği kireç (CaCO_3) miktarı (Köktürk, 1997).

Hammaddeler	% CaCO_3
Mermer	99-100
Kireçtaşı (Kalker)	90-98
Kalkerli Marn	75-90
Marn	40-75
Killi Marn	10-40
Marnlı Kil	4-10
Kil	0-4

Ayrıca klinkerin öğütülmesi esnasında alçıtaşı, yapay ve doğal puzolonik maddeler, yüksek fırın cürufu, silisli ve kalkerli uçucu küller, silika füme ve son yıllarda belirli oranlarda kalker de değişik tip çimento üretimlerinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Pilevneli, 2003).

2.1.3 Çimento Hammaddeleri

2.1.3.1 Kireçtaşı

Kimyasal bileşiminde en az %90 CaCO_3 bulunan kayalara kalker ya da kireçtaşı adı verilmektedir. Ayrıca kireçtaşı ifadesi, kimyasal bileşiminde %90'a kadar CaCO_3 , mineralojik bileşiminde ise %90'a kadar kalsit içeren kayalar için de yerbilimciler tarafından kullanılmaktadır.

Kalsit ve aragonit, kalsiyum karbonatın iki ayrı kristal şekli olup, teorik olarak %56 CaO ve %44 CO_2 içerir. Ancak bu mineraller doğada hiçbir zaman saf olarak bulunmaz. İkincil derecede değişik madde ve bileşiklerin içinde yer alması nedeniyle orijinal halde sarı renkli olup, kahverengi ve siyah renklerde de görülebilmektedir. Kalkerin sertlik derecesi 3, özgül ağırlığı 2,5–2,7 gr/cm^3 arasındadır.

Bütün bu safsızlıklar ile gerek mineralojik gerekse kimyasal bileşim açısından görülen değişiklikler yanında yapı ve dokularına ilişkin kalkerlerin gösterdikleri ayrıcalıklar özelliklerini oluşturur. İçerdikleri maddelere göre oluşan kalkerlerin özellikleri esas alınıp pek çok sınıflamalar yapılarak verilen adlandırmalarla çeşitlere ayrılmıştır. Kalkerlerin en çok içerdikleri ve teknolojik özelliklerini çimento sanayinde yansıtan kil, kalsiyum ve magnezyum karbonat % miktarlarına göre yapılan ayırım ve sınıflama olarak birçok ülkede kullanılan isimlendirme ülkemizde de kullanılmaktadır.

Kayacın tüm kimyasal bileşimindeki CaCO_3 miktarı %90'dan fazla olduğundan kalker olarak adlandırılır ve % 98,5'den fazla CaCO_3 olduğunda çok fazla saf kalker sınıfına girer (TMMOB, 2005).

2.1.3.2 Kil

Kil terimi; endüstriyel alanda kesin sınırlarla saptanarak tanımlanmasına rağmen, hammadde olarak çeşitli alanlarda çok geniş kullanımı vardır. Kil, yerbilimciler tarafından killi kayaç

ve killeri olarak iki anlamda kullanılmaktadır. Bu açıdan kil minerallerinden oluşmuş kayaçlar olarak tanımlandığı gibi, bazı kaynaklarda tane boyutları 2 mikron'dan daha küçük parçacıklardan oluşmuş kayaçlar veya çökeller olarak da tanımlanmaktadır. Gerçek anlamda kil tanımı, mineralojik bileşiminde %90'a kadar kil mineralleri bulunan kayaç olarak yapılmaktadır. Kil minerallerinin temel özelliği kimyasal bileşimlerinde Al_2O_3 bulunması ve sulu alüminyum silikatlardan meydana gelmiş olmasıdır. Demir, alkaliler ve alkali topraklarda değişik miktarlarda yer almaktadır (TMMOB, 2005).

Kil terimi; kayaç olarak doğal, topraklı, ince taneli ve su ile karıştırıldığında plastik özellikler gelişen materyalleri içine almaktadır (Anon, 1998).

Çimento yapımında kullanılacak kilin kimyasal bileşiminde Al_2O_3/Fe_2O_3 oranı 2/1 civarında olması, SiO_2 % miktarının belirli bir üst sınırdan kalması ve alkali oksitlerin miktarının %1'in altında olması istenir. Beyaz çimento yapımında kullanılan kaolin, kil minerali olarak çimento sanayinde ayrı bir önem taşımaktadır.

Çimento yapımı için elverişli kil, kimyasal bileşiminden belli olur. Çimento sektöründe hammadde olarak kullanılan killeri; alterasyon ürünü metal oksitlerin taşınıp depolanma havzasında yığılmasından veya yerinde alterasyon örtüsü halinde Neojen; Pliyo- Kuvaterner yaşlı alüvyonlarda, Neojen havzalarının üst düzeyindeki karasal koşullarda oluşmuş çoğu killi ve kireçli topraklardır (Anon, 1998).

2.1.3.3 Marn

Kalker ve kilden %50–70 oranında kalker ve %30–50 oranında kil karışımından, oluşmuş kayaca marn denilmektedir. Çimento klinkeri, ortalama %70 kalker ve %30 kil içeren hammadde karışımının öğütüldükten sonra yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilmektedir. Marn, doğal olarak bu bileşimi taşıdığından veya bu bileşime çok yakın özellikte bulunduğu için ideal çimento hammaddesidir; ayrıca kalkere göre daha yumuşak olması nedeniyle kolay öğütülebilmekte, kırma-öğütme işlemleri sırasında enerji tüketimi düşük olmaktadır.

Çimento yapımında genellikle %70 kalker ve %30 kil içeren “Marnlı Kalker” kullanılması klinkerin kimyasal bileşimine en yakın doğal kayaç olduğu için tercih edilmektedir. Hatta marnlı kalkere “Amerikan Rock” ve “doğal Çimento Kayası” denilmesi de bu yüzdendir. Uygun kimyasal ve litolojik bileşimdeki kalkerli marnın hammadde olarak kullanılma avantajları, kolay sökülebilir, yumuşak olması, işletme ve öğütme kolaylığı ve yakıttan tasarruf sağlamaktadır.

Marn oluşumlarında sürekli bir devamlılık vardır. Yatay ve düşey doğrultularda homojen litolojik yapı ve kimyasal bileşim göstermesi marnın en önemli çimento hammaddesi olması avantajını oluşturur (TMMOB, 2005).

2.1.4 Çimento Katkı Maddeleri

2.1.4.1 Puzolonik Maddeler

Puzolonik maddeler, kendi başlarına hidrolik bağlayıcı özelliğine sahip olmadıkları halde; ince öğütüldüklerinde nemli ortamda ve normal sıcaklıkta, Ca(OH)_2 ile tepkimeye girerek bağlayıcı özellikte bileşikler oluşturan doğal veya yapay maddelerdir. Puzolonik maddelerin özelliği yüksek miktarda SiO_2 ve Al_2O_3 içermeleridir. Bu nedenle Ca(OH)_2 ile tepkimeleri kolaydır ve bu özellikleri nedeniyle bağlayıcı özellik gösterirler.

Ülkemizde çimento sanayinde doğal puzolonik katkı maddesi olarak, tras ve bazik nitelikli volkanik işlevlerin bir ürünü olarak oluşan doğal cüruflar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yapay olarak elde edilen yüksek fırın cürufu ve uçucu küller de puzolonik özelliğe sahip olup katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Çimento maliyetlerinin düşürülmesi açısından katkı maddelerinin yüksek oranda katılabilir kalitede olmaları önemlidir. Puzolonik aktivite değerleri ile çözünmüş kalıntı oranları, katılabilirlik oranını belirleyen faktörler olup, katılım oranı genellikle %10–30 arasında değişmektedir (Anon, 1998).

2.1.4.2 Uçucu Küller

Uçucu küller ya da pulverize yakıt külleri, özellikle elektrik üretim tesislerinde pulverize kömür ile işleyen fırınlarının toz tutma ünitelerinden sağlanan malzemelerdir. Bu küller küresel biçimde olup, SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içerirler. Diğer puzolonik maddeler gibi, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile tepkimelerinde hidrolik bağlayıcı nitelik kazanırlar. Diğer taraftan yanmış karbon kalıntılarını da içermesi olasıdır. Bu da çimento ve beton mukavemetlerine olumsuz yönde etki etmektedirler.

Uçucu küllerin spesifik yüzeyi ne kadar büyükse reaktivitesi de o kadar yüksektir. Uçucu küllerin spesifik yüzey alanı değerleri $1000\text{--}4000\text{ cm}^2/\text{gr}$ arasında değişmektedir. Kül partiküllerinin tane boyu ise $0,5\text{--}200$ mikron arasındadır. İri taneli uçucu küllerden istenen çimentoyu üretmek için jips ve klinker ile öğütmeye tabi tutulması gerekmektedir. Kül kalitesi ve özelliklerine bağlı olarak Uçucu Küllü Çimento üretiminde %10–30 oranında, Katkılı Çimento üretiminde de diğer katkı maddeleri ile birlikte toplam %19 oranında çimentoya katılabilmektedir (Anon, 1998).

2.1.4.3 Alçıtaşı

Alçıtaşı, kimyasal bileşimi kalsiyum sülfat olan bir mineraldir. Bileşiminde iki molekül kristalizasyon suyu bulunan türüne jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) denir. Susuz kalsiyum sülfat ise anhidrit (CaSO_4) olarak adlandırılır. Çimento sanayi alanında genellikle jips kullanılmaktadır. Gerek jips gerekse anhidrit hiçbir zaman saf halde bulunmazlar. Bu iki mineralden her biri yarı dengeli olup biri diğerine dönüşebilmektedir. Ayrıca alçıtaşı yataklarına oluşum sırasında veya sonradan yabancı maddeler karışmış olabilir. Bunun sonucu olarak alçıtaşı ancak %85–95 saflıkta bulunmaktadır.

Alçıtaşı, çimento sanayinde genellikle hiçbir işleme tabi tutulmaksızın, tüvanan halde kullanılmaktadır. Jips ya da jips-anhidrit karışımını içeren hammaddeler, %3–5 oranında son öğütme prosesinde klinker ve/veya diğer katkı maddeleriyle birlikte öğütülerek değişik tür

Çimentolar retilmektedir. Alçıtaşı gibi sülfat içerikli maddelerin katılması çimentonun donma sresinin ayarlanmasında etkili rol oynamaktadır.

2.1.4.4 Demir Cevheri

Çimento sanayinde kullanılan demir cevherleri hematit-olijist, götit ve limonittir. Demir yanında alümina kaynağı olarak da imento sanayinde samozit ve tringit kullanılabilir. Çimento sanayinde kullanılan hematit ve limonitde istenmeyen safsızlıklar ve sınır değerleri aşığıda özetlemektedir.

1. Kükürt, sınır değeri: %0,25-1.
2. Arsenik, sınır değeri: %0,5.
3. Serbest silis asidi, sınır değer: %1.
4. Fosfor, sınır değeri: %0,5.
5. Klor ve diğerleri.

Demir cevherinin içinde demirle birlikte aynı parojeneze giren metalik cevherler ile tali derecede krom, bakır, nikel, kursun, manganez ve kobalt elementlerinin çeşitli bileşikleri ve bu bileşiklerin mineralleri de bulunabilir. Bunların varlıkları imento rengine etki eder ve %1'i geçmeleri istenmez (TMMOB, 2005).

2.1.5 Hammaddelerin Kimyasal Bileşimi

retilecek imentonun özelliklerini belirli bir sınır içinde tutabilmek için hammadde karışımının daha önceden tespit edilmesi ve ayarlanması gerekir. Bunun için önceden hammadde ocaklarından değişik numuneler alınır ve bu numunelerden değişik oksit oranlarından faydalananarak standart tespit edilir. Bu standartlar;

2.1.5.1 Silikat Modülü

$$S.M. = \text{SiO} / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 2,3-2,8 \quad (2.1)$$

Karışımdaki silis oranı ne kadar yüksekse çimentodaki kalsiyum silikat ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$) oranı da o kadar yüksek demektir. Bu da çimentonun zamanla artan mukavemetini sağlar.

2.1.5.2 Alümin Modülü

$$A.M. = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,5-2,5 \quad (2.2)$$

Bu oranın yükselmesi çimento C_3A oranının $\text{C}_4\text{AF}'$ e göre artmasına neden olur. Çimento cinsini tespit etmek için bu modül kullanılır.

2.1.5.3 Kireç Doygunluk Faktörü

$$L.S.F. = (\text{CaO} - 0,7 \text{ SO}_3) / (2,8 \text{ SiO}_2 + 1,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3) \quad (2.3)$$

Genelde amaç mümkün olduğu kadar yüksek C_3S içerikli bir klinker elde etmektir. Bu da hammadde karışımına ve işletme koşullarına bağlıdır.

L.S.F. = 85-93 Normal Portland Çimentosu

L.S.F. = 93-97 Yüksek Kaliteli Portland Çimentosu

2.1.5.4 Kireç Standardı ve Kireç Bağlama Faktörü

Bu deyim C_3S miktarı için kullanılmaktadır. Çünkü bütün normal çimentolarda bir miktar serbest çimento bulunur.

$$K.S. = (CaO - 0,7SO_3 - \text{Serbest } CaO) / (SiO_2 + 1,2 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3) = 1,0 \quad (2.4)$$

ise mümkün olabilen en çok miktardaki silis C_3S şeklinde bulunuyor demektir.

2.1.5.5 Hidrolik Modül

$$H.M. = CaO / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3) = 2-3 \quad (2.5)$$

Bu modül bazik malzemenin asit oranı şeklinde ifade edilmekte olup, bazik oranı olarak adlandırılır.

2.1.5.6 Pişirme Endeksi

$$B.İ. = C_3S / (C_3A + C_4AF) = 2,8-3,0 \quad (2.6)$$

Pişirme endeksinin düşük olması, daha kolay pişirmeyi sağlar.

2.1.5.7 Pişirme Faktörü

$$B.F. = L.S.F. + 10 (s.m) - 3(MgO + \text{Alkaliler}) \quad (2.7)$$

Pişirme faktörü artışı, fırın beslemesinin daha zor pişirilmesi anlamına gelir.

2.1.5.8 Klinkerleşme Sıcaklığında Bulunan Likit Yüzdesi

$$P.L. = 1,13 C_3A + 1,35 C_4AF + MgO + \text{Alkaliler} \quad (2.8)$$

1470 °C sıcaklıkta likit yüzdesinde artma, klinkerin daha kolay pişmesi anlamına gelir. Likit yüzdesi genel olarak %25 civarındadır.

2.1.5.9 Serbest Kireç Yüzdesi

$$\text{CaO}_{(1400\text{ }^{\circ}\text{C})} = 0,33(\text{L.S.F.} - \text{L.S.F.}_{(s.m)}) + 0,93\text{SiO}_2 + 0,56\text{CaCO}_3_{(125\text{ mm})} + 0,2\text{A}_4 \quad (2.9)$$

2.1.6 Saf Klinker Minerallerinin Hidratasyonu

Portland çimentosunun hidratasyonunun karmaşıklığı nedeniyle ilk önce Portland çimentosunu oluşturan klinker minerallerinin hidratasyonu tartışılacaktır.

2.1.6.1 Üç Kalsiyum Silikat

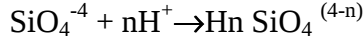
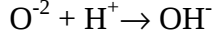
Üç kalsiyum silikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_3S) katılaşma ve sertleşmeyi büyük oranda kontrol ettiği için PÇ'nun ana ve en önemli bileşenidir. Portland klinkerinde bulunan üç kalsiyum silikat allit olarak isimlendirilir, tam bileşimi ve reaktifliği farklı çimentolarda değişkenlik gösterir. Üç kalsiyum silikatın hidratasyonu karmaşıktır ve hala tam olarak anlaşılamamıştır. Ortam sıcaklığında oluşan hidratasyon ürünleri 3.0'ten küçük CaO/SiO_2 molar oranına sahip amorf kalsiyum silikat hidrat fazı (C-S-H) ve kalsiyum hidroksittir (CH) (Ivan,1998).



2.1.6.1.1 Hidratasyon Mekanizması

Su ile temastan sonra, C_3S ve sıvı faz arasında hızlı bir reaksiyon gerçekleşir. C_3S 'ın stokiometresini koruyarak çözünmesini takiben C_3S 'ın yüzeyinde silikat ve oksijen iyonları

H⁺ iyonu ile reaksiyona girer. C₃S kristal latisinde bulunan O⁻² iyonları sıvı faza OH⁻ iyonları şeklinde, SiO₄⁻⁴ iyonları H₄SiO₄ şekline geçer.

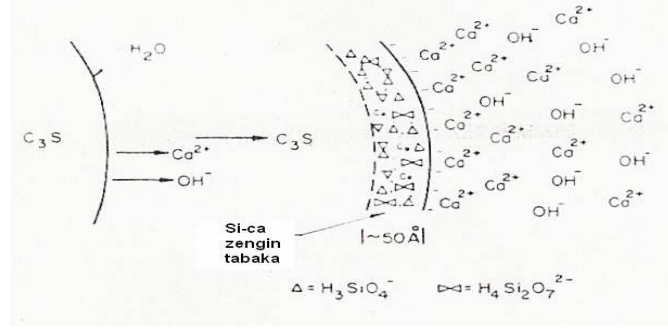


Sıvı faza geçmiş pozitif yüklü Ca⁺², negatif yüklü OH⁻ ve silikat iyonları ile dengelenir. Başlangıçta C₃S'in çözünme hızı çözünen iyonların yüzeyden uzağa taşınmasını sağlayan difüzyon hızından yüksek olduğu için yüzeyin yakınlarında konsantrasyon gradyeni oluşur. Sıvı faz kalsiyum silikat hidratça aşırı doygun hale gelir ve C₃S yüzeyinde C-S-H ürünleri çöker.

Diğer bir teoriye göre C₃S'in ilk çözünmesi stokiometresini koruyarak gerçekleşmez. Yüzeydeki SiO₂-ca zengin tabaka sıvı fazda çözünen Ca⁺² iyonlarını adsorbe eder. Böylece C₃S yüzeyinde elektriksel çift tabaka oluşur. Durgun periyotta gözlenen hidratasyon hızının yavaşlamasının ve durgun periyottan sonra hızlanmasının nedenleri açık değildir. Bu olayı açıklamak için pek çok teori öne sürülmüştür (Ivan,1998).

Deneyssel verileri ve hidratasyon ile ilgili karşıt görüşleri birleştiren Taylor, C₃S'in hidratasyonu ile ilgili aşağıdaki mekanizmayı sunmuştur (Skalny et al., 1980).

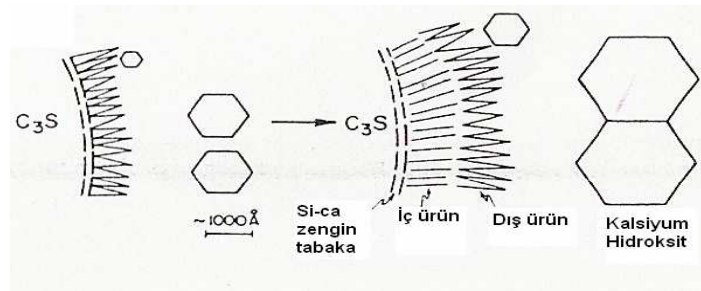
Aşama 1. Su ile ilk hidroliz O⁻²'in OH⁻'e SiO₄⁻⁴'in H_nSiO₄⁽ⁿ⁻⁴⁾'e ve Ca⁺²'un Ca⁺² (suda) ye proton olarak dönüşmesine sebep olur. Ca⁺² ve OH⁻ tercihli olarak çözeltiye geçtikleri için hidrojen bağları tarafından bir arada tutulan silikat iyonlarının topluluğu olarak tanımlanabilecek H₃SiO₄⁻ ve H₄Si₂O₇⁻² gibi yüzey tabakası reaksiyon ürünleri oluşur. Bu tabaka kesinlikle amorfudur ve orijinal kristal yapıya hiçbir benzerlik göstermez. Çok rijid olmayabilir ve suyu emmek ve şişmek eğiliminde olabilir. Yük dengesi, hidroliz sırasında sudan alınan H⁺ leri karşılamak için çözeltiye Ca⁺² kaybı ile sağlanır. Elektriksel çift tabaka göreceli olarak hareketli olan Ca⁺² ile hareketsiz silikat yüzey tabakası arasında oluşur.



Şekil 2.1 C_3S 'in başlangıç hidrolizi

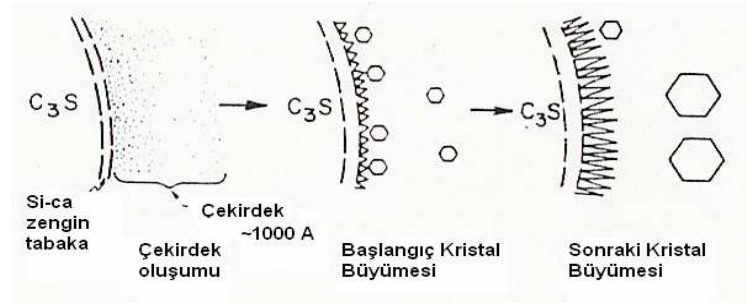
Aşama 2. İlk aşamada oluşan yüzey tabakası büyümeye ve Ca^{+2} ve OH^- iyonları çözeltiye geçmeye devam eder. İyonlar elektriksel çift tabakadan geçmek zorunda oldukları için süreç yavaştır. Çift tabakanın karakteristiği Ca^{+2} konsantrasyonundan etkilenir, yani iyonlar dağınık çift tabakada yoğun çift tabakada olduğundan daha kolay hareket edecektir. Çekirdekler çözeltideki atom topluluklarından oluşur fakat büyümek için kritik büyüklüğe ulaşamamışlardır. Çekirdekler Ca^{+2} , OH^- ve ve silikat iyonlarını içermektedir ve ya CH veya C-S-H oluşacaktır.

Aşama 3. Çözeltideki iyonik konsantrasyon çekirdeklerin büyümesi için yeterince yüksektir. Büyüme çözelti kalsiyum hidroksitçe aşırı doymun hale geldiğinde ilk defa gözlenir ve iyonik konsantrasyonun en yüksek olduğu tane yüzeyine yakın yerde oluşur. C-S-H'nin büyümesi silikanın taşınmasındaki güçlükler nedeniyle yüzey ile sınırlanmıştır. (yüzey mekanizması) Silikat hareketi olmadığı için çoğunlukla küçük partiküller oluşur. CH'in büyümesi başlangıçta yüzeyde gerçekleşir, fakat bazı kristaller tanelerden uzakta porların içinde oluşurlar. Bunlar alan kısıtlaması olmadığı için daha hızlı büyürler ve sonuç olarak yüzey yakınındaki küçük kristallerin çoğunu tüketirler. CH'in büyümesi ilk defa aşama 2'nin sonunda gözlenir fakat aşama 3 boyunca devam eder.



Şekil 2.2 Durgun periyodun sonunda çekirdeklenme ve kristal büyümesi

Aşama 4 ve 5. CH ve C-S-H'nin başlangıçtaki hızlı büyümesi aşırı doygunluk düştükçe yavaşlar. Başlangıçtaki çoğu büyüme orijinal tane sınırlarının dışında su ile dolu alanlarda gerçekleşir. Daha sonraki büyüme orijinal tane sınırlarında gerçekleşir (bu yüzden bu C-S-H'a genellikle iç ürün denir). Ara yüzey ve Si'ca zengin tabaka içeriye doğru hareket eder ve C-S-H dışarıdaki iğnemsî şeklindeki C-S-H'ların arkasında çökelir çünkü bunlar iyonik geçiş için engeldir. Fakat, aşama 4'ün başında bazı ilave dikenler oluşacaktır. İç C-S-H'nin morfolojisi ve bileşimi yeterli alan olmadığı için ve iyonik konsantrasyondaki değişikliklerden ötürü farklı olacaktır. Böylece, iç ve dış C-S-H çok farklı olabilir veya C-S-H tabakası boyunca yapısal ve bileşimsel gradyan olabilir.



Şekil 2.3 İç ürün C-S-H'nin oluşumu

2.1.6.1.2 C-S-H Fazı

C-S-H fazı terimi x ve y 'nin geniş bir aralıkta değiştiği $\text{CaO}_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_y$ genel formülüne sahip amorf veya amorfa yakın kalsiyum silikat hidrat ürünleri için kullanılır. Bu tür bir faz kalsiyum hidroksitle birlikte en az 100°C sıcaklıkta C_3S 'ın hidratasyonu sırasında üretilir. Yapılan çalışmalara dayanarak en az bir tanesinin yarı kararlı olduğu C-S-H'nin iki farklı formu olduğu ileri sürülmektedir. Durgun öncesi oluşan C-S-H fazı daha sonra oluşandan pek çok açıdan farklıdır, daha düşük CaO/SiO_2 oranına sahiptir. Farklı silikat anyon yapısı ve farklı DTA ve TG patternleri sergiler. Hidrate olmuş C_3S pastasında bulunan su çeşitli kategorilere ayrılır, yani C-S-H fazı yapısında bağlanmış, kalsiyum hidroksit latisinde OH^- iyonları şeklinde bağlanmış ve son olarak sertleşmiş pastanın kapiler porlarını ve jelini dolduran C-S-H fazı amorf yakın bir malzeme olduğu için, yapısı X-ışını kırınımı ile

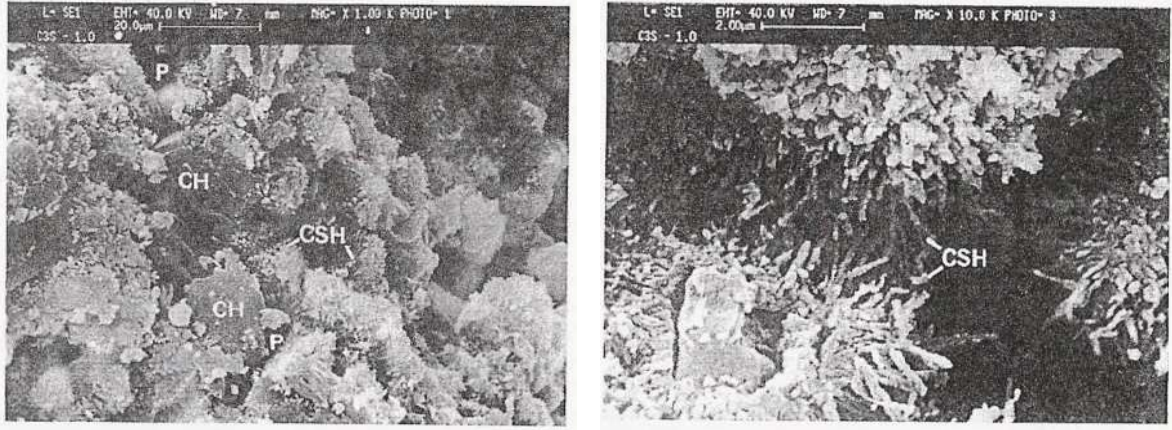
çalışılamaz. Malzemenin yapısı hakkındaki en fazla bilgi Si MAS-NMR (magic angle spinning nuclear magnetic resonance) ile elde edilebilir (Ivan, 1998).

2.1.6.1.3 Kalsiyum Hidroksit

Oluşan kalsiyum silikat hidrat fazındaki CaO/SiO_2 molar oranı her zaman üç kalsiyum silikattan düşük olduğu için, C_3S 'ın hidratasyonu sırasında kalsiyum hidroksit oluşur. Kalsiyum hidroksitin çoğu sertleşmiş pastada rastgele dağılmış, birkaç on mikrometre çapında portlandit kristalleri şeklinde çökelir (Ivan, 1998).

2.1.6.1.4 Hidrate C_3S Pastaların Mikroyapısı

Hidrate olmuş C_3S pastası değişken boyuta sahip açık porlardan oluşan bir por sistemi içerir. Porozite başlangıçtaki su/katı oranı arttıkça artar ve hidratasyonun ilerlemesiyle düşer. C_3S pastasında bulunan porların boyutu hidrolik yarıçap ile (por hacmi/por yüzey alanı) <1 nm ve birkaç yüz nanometre arasındaki geniş bir aralıkta değişir. C-S-H fazı fiber, pul, petek, sıkı paketlenmiş taneler veya niteliksiz yoğun malzeme gibi çok çeşitli morfolojilerde bulunabilir. Fakat yüksek çözünürlükte tüm bu C-S-H çeşitlerinin benzer folyo morfolojisine sahip olduğu açığa çıkmıştır. Ve bu yüzden nanometre seviyede sadece bir tip C-S-H içerir. Pastanın hidratasyonunda malzeme erken zamanlarda fiberimsi veya folyo-benzeri C-S-H modifikasyonudur. Uzun hidratasyon zamanlarında, malzeme orijinal karakterini kaybeder, daha sıkı paket hale gelir ve sonunda sıkı ve niteliksiz bir yapıya sahip olur. Aynı derecedeki hidratasyonda fiber morfolojisi başlangıçtaki su/katı oranı arttıkça artar. Kalsiyum hidroksit başlangıçta su ile dolmuş olan alanda, birkaç mikrometre çapında göreceli olarak büyük kristalin partiküller şeklinde çökelir. Şekil 2.4 olgun C_3S pastasının kırılmış yüzeyinin ikincil elektron görüntüsünü göstermektedir (Ivan, 1998).



Şekil 2.4 C_3S pastasının kırılmış yüzeyinin ikincil elektron görüntüsü (iki farklı büyütmede, $s/\zeta=1.0$, $20^\circ C$)

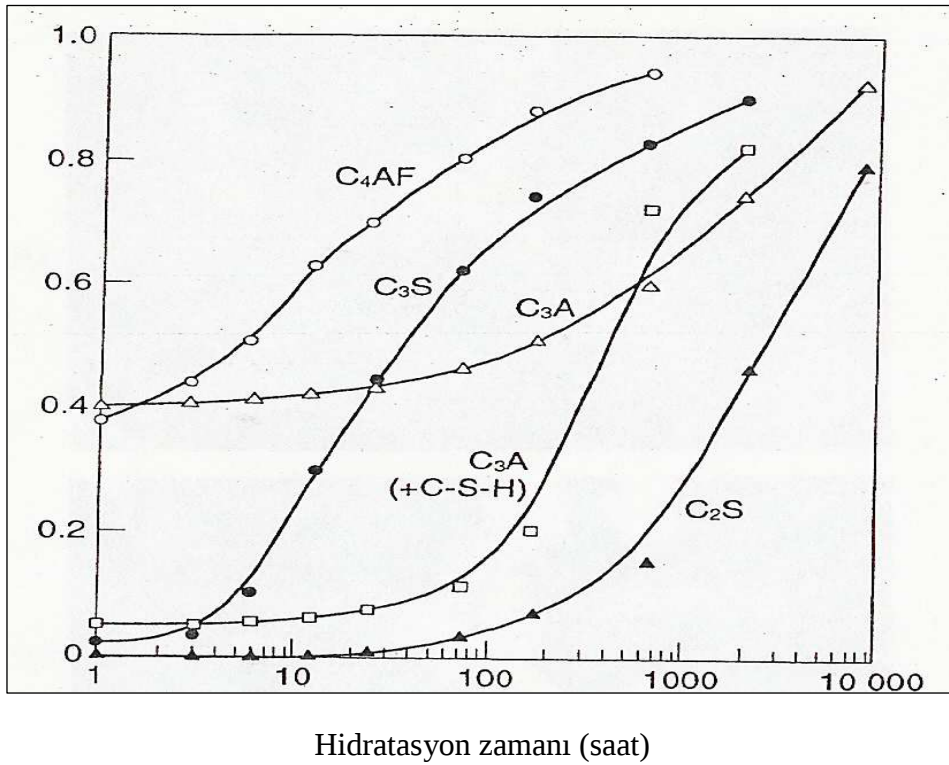
2.1.6.2 İki Kalsiyum Silikat

İki kalsiyum silikatın $2CaO.SiO_2$ (kısaltılmışı C_2S) mevcut modifikasyonları arasında $\beta-C_2S$ portland çimentosunun düzenli bileşeni olduğu için en önemlisidir. $\beta-C_2S$ tüm sıcaklıklarda yarı karardır, bu yüzden ortam sıcaklığında kristalin latisine farklı yabancı iyonları alarak kararlı hale gelir. Katkılardan deneysel çalışmalarda en çok kullanılanı B_2O_3 'tür. Katkısız üretildiğinde $\beta-C_2S$ çoğu zaman değişken miktarlarda $\alpha-C_2S$ ile birlikte bulunur. $\alpha-C_2S$ ortam sıcaklığında termodinamik olarak kararlı olan tek C_2S modifikasyonudur. ∞ , ∞_L ve ∞_H yabancı iyonlarla kararlı hale getirilen yüksek sıcaklık formlarıdır (Ivan, 1998).

2.1.6.2.1 Hidratasyon Kinetikleri

$\beta-C_2S$ 'in reaktifliği düşüktür ve C_3S 'in reaktifliğine hiçbir zaman erişemez. Şekil 2.6 $20^\circ C$ de hidrate olmuş $\beta-C_2S$ 'in tipik hidratasyon kinetiklerinin diğer klinker minerallerininkisiyle karşılaştırmasını göstermektedir. $\beta-C_2S$ 'in su ile reaksiyonu hidratasyon hızının çok yavaş olduğu geniş induction periyodu ile karakterize edilir. Bu periyodu hidratasyon hızının yavaş artışı ve birkaç gün veya hafta sonra maksimuma ulaştıktan sonra yavaşlaması takip eder. CaO ve SiO_2 katı karışımının yüksek sıcaklık sinterlemesinin yanı sıra, daha fazla

reaktifliğe sahip β -C₂S formlarının sentezini mümkün kılan metotlar da geliştirilmiştir. Rog ve arkadaşları Ca (NO₃)₂ çözeltisi ve koloidal SiO₂'nın 750-1050°C deki sıcak hava içine püskürtülmesi ile katı faz reaksiyonları ile üretilen β -C₂S den 10 kat reaktif β -C₂S üretmişlerdir. Yang ve arkadaşları hidrotermal ön işleme tabi tutulmuş CaO ve SiO₂ karışımının 850-950°C'ye ısıtılması ile yüksek oranda reaktif β -C₂S üretmişlerdir. İki kalsiyum silikatın hidrasyon hızı hızlandırıcı katkılar ile hızlandırılabilir, fakat C₂S üzerinde, C₃S üzerinde etkili olduğundan daha az etkilidir. Üç kalsiyum silikatın hidrasyonunda olduğu gibi, β -iki kalsiyum silikatın hidrasyonunda sıvı faza kalsiyum ve silikat iyonlarının salınması gerçekleşir. Bir kaç saat içinde Ca⁺² iyonlarının konsantrasyonu maksimuma ulaşana kadar artar. Bu noktada Ca (OH)₂ doygunluk seviyesi aşılabılır veya aşılmayabilir. Sıvı fazdaki silikat iyon konsantrasyonu hidrasyonun ilk dakikası içinde maksimuma ulaştıktan sonra düşer ve çok düşük kalır (Ivan, 1998).



Şekil 2.5 Ortam sıcaklığında klinker minerallerinin tipik hidrasyon kinetikleri

2.1.6.2 Hidratasyon Mekanizması

Süreç daha yavaş ilerlemesine rağmen, hidratasyon mekanizması C_3S 'ine benzerdir. O ve Si NMR sonuçları aktive olmuş kompleks beş-koordineli Si'un oluşumunu Si tetrahedrasının çözünmesini ve C-S-H fazının çökmesini içeren modele uymaktadır (Ivan, 1998).

2.1.6.3 Üç Kalsiyum Alüminat

Üç kalsiyum alüminat, $3CaO.Al_2O_3$ (C_3A) kübik, ortorombik ve monoklinik modifikasyonlara sahiptir. Son ikisi Na^+ gibi yabancı iyonların ilavesi ile meydana gelir. Her üç modifikasyon benzer şekilde hidrate olur, fakat reaktifleri kullanılan katkının kalitesine ve miktarına bağlıdır. Portland çimentosunun hidratasyonunda, üç kalsiyum alüminat kalsiyum sülfatla reaksiyona girer. Bu nedenle $C_3A-CS'-H_2O$ sistemindeki reaksiyonlar önemlidir ve tartışılmalıdır (Ivan, 1998).

2.1.6.3.1 Kalsiyum Sülfat Yokluğunda C_3A 'ın Hidratasyonu

Ortam sıcaklığında ve kalsiyum hidroksitin yokluğunda ilk hidratasyon ürünü C_3A 'ın yüzeyinde büyüyen, saptanamayan XRD çizgilerine sahip jel benzeri malzemedir. Daha sonra malzeme C_2AH ve C_4AH_{19} 'a karşılık gelen hegzagonal kristallere dönüşür. Son olarak ilk olarak oluşan hegzagonal C_2AH_8 ve C_4AH_{19} ortam sıcaklığında termodinamik olarak kararlı olan tek kalsiyum alüminat hidrat olan kübik C_3AH_6 'ya dönüşür. Kalsiyum hidroksit varlığında reaksiyon yavaşlar ve sadece C_4AH_{19} birincil ürün olarak oluşur. Hidratasyon ilerledikçe C_4AH_{19} yine C_3AH_6 'a dönüşür. C_3A 'ın hidratasyon kinetiği su ile karıştırdıktan sonra C_3A 'ın yüzeyinde koruyucu bariyer olarak davranan hegzagonal hidrat tabakasının (C_2AH_8 ve C_4AH_{19}) oluşumu nedeniyle yavaşlar. Başlangıçta oluşan hidratların daha sonra kübik C_3AH_6 'a dönüşmesiyle bariyer bozulur ve hidratasyon oldukça hızlı bir şekilde ilerler. C_2AH_8 ve C_4AH_{19} $[Ca_2(Al,Fe)(OH_6)]X.xH_2O$ genel formülüne sahip AFm fazları grubuna aittir. (x bir formül birimi tek değerlikli anyon veya yarım formül birimi iki değerlikli

anyondur.) $C_3 AH_6$ veya $C_3[Al(OH)_6]_2$ $C_3 AH_6$, $C_3 FH_6$, $C_3 AS_3$ ve $C_3 FS_3$ ile sınırlanmış bileşimsel bölgede katı çözeltiler oluşturabilen hidrogarnet fazlarından birisidir (Ivan, 1998).

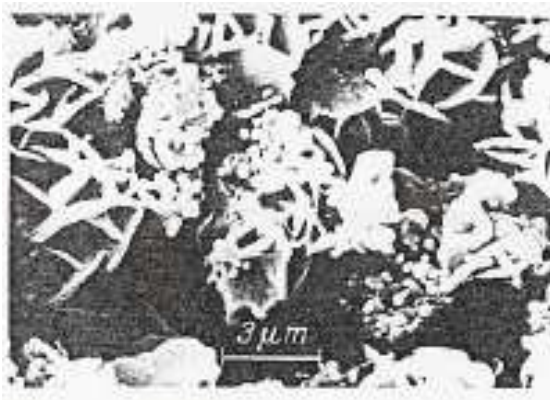
2.1.6.3.2 Kalsiyum Sülfat Varlığında C_3A 'ın Hidratasyonu

Kalsiyum sülfat katkılı C_3A hidratasyonunun başlangıç aşamasında hidrate olmuş C_3A 'ın miktarı, katkısız olduğunda tüketilen ile karşılaştırıldığında düşmüştür. Etrinjit (üç sülfat) $C_6AS'_3H_{32}$ hidratasyonun ana ürünü olarak oluşur (Ivan, 1998).

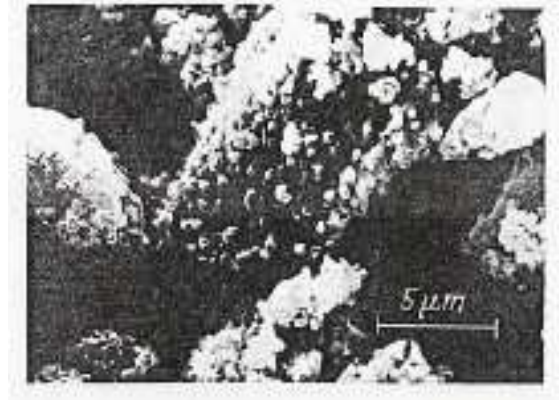
SO_4^{-2} iyonlarının yetersiz tedariki ile sonuçlanan, C_3A 'ın reaktifliği ve kalsiyum sülfatın çözünme hızı arasında dengesizlik varsa az miktarda $C_4AS'H_{12}$ ve C_4AH_{19} bile oluşabilir. Hızlı bir başlangıç reaksiyonundan sonra, hidratasyon hızı düşer. Durgun periyodun uzunluğu değişebilir ve orijinal pastadaki kalsiyum sülfat miktarı arttıkça artar. Tüm kalsiyum sülfat tüketildikten sonra daha hızlı hidratasyon gerçekleşir. Başlangıçta oluşan etrinjit ilave miktarda kalsiyum aluminat ile reaksiyona girerek kalsiyum aluminat mono sülfat hidrat (Monosülfat) $C_4A S'H_{12}$ oluşturur.

Etrinjit yavaş yavaş tükendikçe, hegzagonal kalsiyum aluminat hidrat C_4AH_{19} oluşmaya başlar. Azalmış reaksiyon hızı ile karakterize edilen durgun periyodun kaynağı net değildir ve bunu açıklamak için pek çok teori ortaya atılmıştır. En çok kabul gören teori C_3A 'ın yüzeyinde etrinjit tabakasının oluşumunun reaksiyonun yavaşlamasına sebep olan bir bariyer olarak davrandığını varsaymaktadır. Alçıtaşının ilavesi ne karıştırdıktan sonra ilk birkaç dakika içinde reaksiyona giren üç kalsiyum alüminat miktarını, ne de durgun periyodun başlangıcı ve sonunu etkiler. Katılaşmada kalsiyum sülfatın geciktirici etkisi kimyasal bir reaksiyonun engellenmesinden kaynaklanmaz. Fakat kalsiyum sülfatın ilk dakikalarda oluşan reaksiyon ürünlerinin çeşidi üzerinde ve bunlar tarafından oluşturulan yapı üzerinde çok önemli etkisi vardır. Kalsiyum sülfat katkısız durumda hidratasyonun ilk birkaç dakikasından sonra hızlı katılaşmadan sorumlu olan rijid bir yapı oluşturan plaka şeklinde büyük kalsiyum alüminat hidrat kristalleri oluşur (Şekil 2.6a). Kalsiyum sülfatın ilave edilmesiyle çimento tanelerinin yüzeyinde çok küçük partiküller şeklinde etrinjit oluşur (Şekil 2.6b). İnce taneli yapısından ötürü rijid bir yapı oluşturamazlar. Çimento pastasının katılaşmasını geciktirmesi etrinjitin yeniden kristallenmesi sonucu gerçekleşir.

Küçük kristaller çözünür ve büyük kristaller büyür böylece çimento taneleri arasındaki alanda köprüleme yaparlar ve rijid bir yapı oluştururlar (Şekil 2.7). Eğer sülfat kaynağı başlangıç reaksiyonunda çözeltiliye geçen üç kalsiyum alüminatı etrinjit olarak bağlamak için yeterli değilse, etrinjitin yanında hızlı katılaşmaya sebep olan büyük plaka şeklindeki kristaller şeklinde monosülfat ve/veya kalsiyum alüminat hidrat oluşturur (Şekil 2.8a). Eğer çözeltideki sülfat kaynağı başlangıç reaksiyonu boyunca çok yüksekse etrinjitin yanı sıra ikincil alçıtaşı olarak da isimlendirilen yüksek yarı hidrat oluşur ve aynı zamanda katılaşma gerçekleşir (Şekil 2.8b). Eğer ikincil alçıtaşı çok hızlı oluşursa ve miktarı durgun periyottan önce tüketilecek kadar azsa yanlış katılaşma gerçekleşir (Locher, 1980). Yanlış katılaşmada, hızlı katılaşmanın tersine, şiddetli karıştırma ile ilk haldeki plastikliğini kazanır (Ivan, 1998). Eğer ikincil alçıtaşının miktarı durgun periyottan önce tüketilemeyecek kadar çoksa erken katılaşma gerçekleşir, yani bu durumda ikincil alçıtaşının oluşumu hızlı katılaşmaya sebep olur (Locher, 1980).

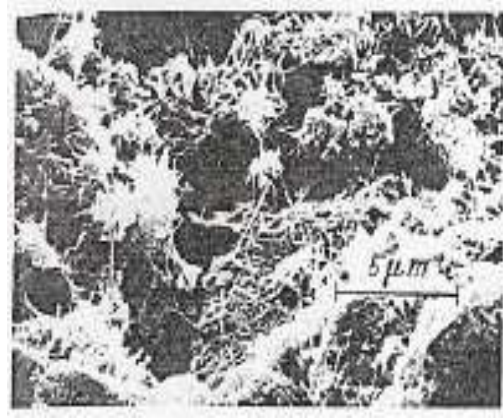


(a)



(b)

Şekil 2.6 Karıştırdıktan 30 dakika sonra (a) alçıtaşı katkısız ve (b) katkılı öğütülmüş Portland çimento pastasının yapısı



Şekil 2.7 Karıştırdıktan 4 saat sonra alçıtaşı katkılı öğütülmüş Portland çimento pastasının yapısı



(a)



(b)

Şekil 2.8 Sülfat miktarının (a) çok az (b) çok fazla olduğu Portland çimento pastasının yapısı

Bu teorinin geçerliliği Mehta tarafından sorgulanmıştır, çökelmiş etrinjit kristal tabakasının hidrasyonun gecikmesinden sorumlu olacak kadar yoğun olmadığını öne sürmüştür. Skalny ve Tadros'a göre C_3A , yüzeyde alüminyumca zengin tabaka oluşturarak sıvı fazda incongruently olarak çözünür Ca^{+2} iyonları tabaka üzerinde adsorblanır, böylece aktif çözünme siteleri azalır. Bu yolla C_3A 'ın çözünme hızı azalmış olur. Sülfat iyonlarının daha fazla adsorblanması çözünme hızının daha fazla düşmesine sebep olur. C_3A 'ın hidrasyonundaki durgun periyodu, SO_4^{-2} iyonlarının C_3A yüzeyinde adsorblanmasından kaynaklanır. Bu teoriye karşıt olarak, kalsiyum sülfat sodyum sülfat ile yer değiştirirse C_3A 'ın hidrasyonunun yavaşlamadığı bulunmuştur. Son olarak Birchall ve arkadaşları

C₃A'ın yüzeyinde osmatik zar olarak iş gören amorf tabakayı hidratasyonun yavaşlamasından sorumlu tutmuştur. Durgun periyot sonu ilave edilen kalsiyum sülfatın tüketilmesi ve etrinjitin monosülfata dönüşmesi nedeniyle gerçekleşen koruyucu tabakanın bozunması ile sonuçlanır. Çözeltide gerçekleşen bu reaksiyonda hem C₃A hem etrinjit çözünür ve monosülfat sıvı fazdan çökelir. Portland çimentosundaki tüm SO₃ içeriği hidratasyonun ileriki aşamalarında fazla etrinjit oluşumundan kaynaklanan sülfat genişlemesini önlemek için ~%3-4'ü geçmemelidir. Etrinit [Ca₃ (Al,Fe) (OH)₆] X₃.xH₂O genel formülüne sahip AFt fazları grubuna aittir (x bir formül birimli iki değerlikli anyonu belirtir.) (Ivan, 1998).

2.1.6.4 Kalsiyum Alüminoferrit

Kalsiyum alüminoferritin (ferrit fazları) bileşimi C₂(A_{0.7}F_{0.3}) ve C₂(A_{0.3}F_{0.7}) arasında değişebilir. Ferrit fazlarının hidratasyonu sonucu oluşan ürünleri pek çok açıdan C₃A'ın hidratasyon ürünlerine benzemesine rağmen reaksiyon hızları farklılaşır. Ferrit fazının reaktifliği geniş bir aralıkta değişir ve Al/Fe oranına bağlıdır. Genelde Fe içeriği arttıkça düşer. Saf C₂(A,F) hemen sonra yavaşlayan hızlı hidratasyon gösterir. Saf C₂(A,F) genelde saf C₃A'tan daha hızlı hidrate olur. C₃A gibi, hidratasyon hızı CH varlığında, çok kuvvetlice alçıtaşı tarafından ve en etkili olarak her ikisinin kombinasyonu ile yavaşlar. CaSO₄ ve Ca(OH)₂ varlığında yavaşlama C₂(A,F) yüzeyinde AFt tabakasının oluşumuna bağlıdır. Alçıtaşı yokluğunda C₂(A,F)H₈ ve/veya C₄(A,F)H_x formülüne sahip AFm fazı hidratasyonun başlangıç ürünü olarak oluşur. Kirecin varlığında, sadece C₄(A,F)H_x oluşur. Hegzaganol fazlar C₂(A,F)H₈ ve C₄(A,F)H_x demir içeren hidrogarnet fazına C₃(A,F)H₆ dönüşür. Alçıtaşı ve kireçli veya sadece alçıtaşılı karışımlarda, AFt fazı C₆(A,F)S₃H₃₂ reaksiyonun ara ürünüdür. İzleyen reaksiyon aşamasında AFt fazı AFm fazına C₄(A,F)S H₁₂'a dönüşür (Ivan, 1998).

2.1.7 Portland Çimentosunun Hidratasyonu

Portland çimentosunun hidratasyonu bireysel klinker mineralleri, kalsiyum sülfat ve su arasında değişik hızlarda eş zamanlı ve başarılı bir şekilde ilerleyen ve birbirini etkileyen bir dizi reaksiyondan oluşur. Sürece katılanlar:

- Alit, yani yabancı iyon katkılı üç kalsiyum silikat
- Belit, yani yabancı iyon katkılı iki kalsiyum silikat
- Üç kalsiyum alüminat
- Kalsiyum alüminat ferrit (ferrit fazı)
- Serbest kalsiyum oksit
- Alkali sülfatlar,
- İki hidrat, yarı hidrat veya susuz şekilde klinkerle birlikte öğütülen kalsiyum sülfat
- Karıştırma suyu

Sürecin ilerlemesi;

- Yer alan fazların çözünme hızına,
- Oluşacak hidratların çekirdeklenme ve kristal büyüme hızına
- Hidrate olmuş malzemeden suyun ve çözünmüş iyonların difüzyon hızına bağlıdır.

Hidratasyonun başlangıcında süreç esas olarak klinker fazlarının ve kalsiyum sülfatın çözünme hızı ile kontrol edilir. Hidratasyon ilerledikçe, reaksiyon hızı daha çok, oluşmuş hidrate fazların çekirdeklenme ve kristal büyüme hızı ile ve son olarak su ve çözünmüş iyonların difüzyonu ile kontrol edilir. Aşağıdaki faktörler hidratasyon sürecinin kinetiklerini belirler:

- Klinker faz bileşimi ve bireysel klinker minerallerinin kristalin latislerinin içine alınan yabancı iyonların kalitesi ve miktarı
- Klinkerin üretim tarihi, ısıtma hızı, maksimum pişirme sıcaklığı ve soğutma hızı dahil olmak üzere
- Çimentoda bulunan kalsiyum sülfatın miktarı ve formu
- Çimentonun inceliği
- Çimentonun öğütülmesi için uygulanan teknoloji

- Karışımın su/çimento oranı
- Kürleme şartları (hava veya su kürlemesi)
- Hidratasyon sıcaklığı ve
- Karışımdaki kimyasal katkıların varlığı

Oluşan hidrate malzemenin nanometre ve mikrometre ölçekteki yapısı orijinal bağlayıcının bileşimine, başlangıç su/çimento oranına, hidratasyon sıcaklığına, kimyasal katkıların varlığı veya yokluğuna ve hidratasyon süresine bağlıdır (Ivan, 1998).

2.1.7.1 Hidratasyon Mekanizması

Portland çimentosunun ortam sıcaklığındaki hidratasyonu çeşitli aşamalarla karakterize edilir (Şekil 2.9 a-b) (Ivan, 1998).

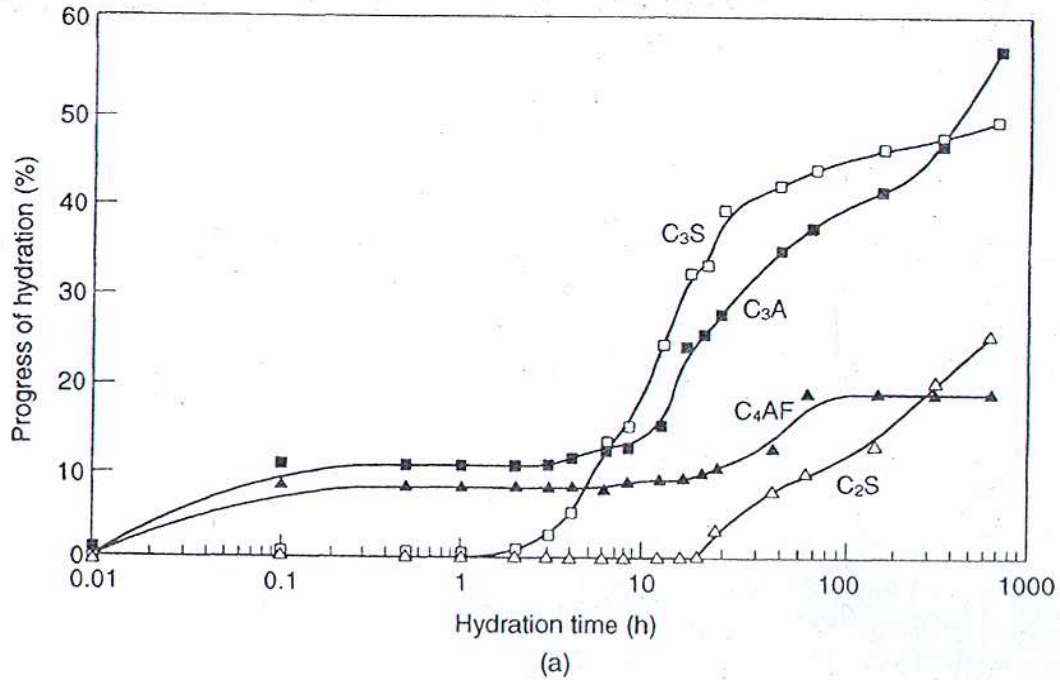
1) Durgun periyot-öncesi (ilk dakikalar): Çimentonun su ile temasından hemen sonra, iyonik türlerin sıvı fazda hızlı çözünmesi ve hidrate fazların oluşması gerçekleşir. Çimentoda bulunan alkali sülfatlar birkaç saniye içinde tamamen çözünür ve çözeltiye K^+ , Na^+ ve SO_4^{-2} iyonları salınır. Kalsiyum sülfat Ca^{+2} ve ilave SO_4^{-2} iyonu vermek üzere doygunluğa erişene kadar çözünür. Üç kalsiyum silikat congruently çözünür ve çimento tanesi yüzeyinde C-S-H fazı tabakası çökeler. Üretilen hidratın CaO/SiO_2 oranı üç kalsiyum silikatınkinden düşük olduğu için, sıvı fazda Ca^{+2} ve OH^- konsantrasyonu artar. Aynı zamanda konsantrasyonu düşük olmasına rağmen silikat iyonları sıvı faza girer. Durgun öncesi periyotta hidrate olan C_3S oranı düşük kalır, muhtemelen % 2-10 arasında. Üç kalsiyum alüminat çimento tane yüzeyinde çökelen etrinjit (AFt) oluşturmak üzere çözünür ve sıvı fazda bulunan Ca^{+2} ve SO_4^{-2} iyonları ile reaksiyona girer. Induction-öncesi hidrate olan C_3A miktarı değişik çimentolarda %5 ila 25 arasında değişir. Sıvı fazdaki Al^{+3} konsantrasyonu çok düşük kalır. Ferit fazı C_3A 'a benzer şekilde reaksiyona girer ve AFt fazı oluşturur. Durgun periyot-öncesi sadece $\beta-C_2S$ 'ın çok küçük bir kısmı reaksiyona girer. Reaksiyon sonucu C-S-H fazı oluşur ve sıvı fazda Ca^{+2} ve OH^- konsantrasyonu artar. Erken hızlı hidratasyon reaksiyonu çimento tanesinin yüzeyinde hidratasyon ürün tabakasının

çökmesinden dolayı yavaşlar. Böylece hidrate olmamış malzeme ve bulk çözelti arasında bariyer oluşturur.

2) Durgun periyot (ilk bir kaç saat): Hızlı hidrasyonun kısa başlangıç periyodundan sonra, tüm hidrasyon hızı birkaç saatlik periyot boyunca oldukça yavaşlar. Bu aşamada klinker minerallerinin hidrasyonu çok yavaş ilerler. Sıvı fazdaki kalsiyum hidroksit konsantrasyonu bu aşamada maksimuma ulaşır ve düşmeye başlar. SO_4^{-2} konsantrasyonu ilave kalsiyum sülfatın çözünmesi ile sabit kalır. İkinci-aşama C-S-H fazının çekirdeklenmesine olarak durgun periyot sona erer asıl hızı reaksiyon başlar.

3) Hızlanma aşaması (karıştırdıktan 3-12 saat sonra): Bu periyotta hidrasyon tekrar hızlanır ve hidrasyon hızı hidrasyon ürünlerinin çekirdeklenmesi ve büyümesi ile kontrol edilir. C_3S 'ın hidrasyon hızı artar ve ikinci aşama C-S-H oluşmaya başlar. İki kalsiyum silikatın fark edilebilir hidrasyonu gerçekleşir. Kristalin kalsiyum hidroksit (portlandit) sıvı fazdan çökeler aynı zamanda sıvı fazdaki Ca^{+2} konsantrasyonu azalır. Çimento ile birlikte öğütülen kalsiyum sülfat tamamen çözünür hale gelir ve sıvı fazdaki SO_4^{-2} konsantrasyonu, Aft fazının oluşumu kadar oluşan C-S-H fazının yüzeyinde SO_4^{-2} adsorbsiyonu nedeniyle düşmeye başlar.

4) Hızlanma sonrası periyot: Bu periyotta reaksiyona girmemiş malzemenin miktarı düştüğü için hidrasyon hızı derece derece yavaşlar. Hidrasyon hızı difüzyon-kontrollü hale gelir. C-S-H fazı hem C_3S hem $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 'ın devam eden hidrasyonu nedeniyle oluşmaya devam eder. Kalsiyum sülfat tükendikten sonra sıvı fazdaki SO_4^{-2} konsantrasyonu düşer sonuç olarak hidrasyonun erken aşamalarında oluşan Aft fazı çözeltide ilave C_3A ve C_2 (A,F) ile reaksiyona girerek monosülfat oluşturur. Yeterince yüksek başlangıç su/çimento oranlarında orijinal çimento tüketilene kadar hidrasyon süreci devam eder. Düşük su/çimento oranlarında reaksiyon çok miktarda reaksiyona girmemiş malzeme varlığında yeterli miktarda su olmadığı için durabilir. Hidrasyon süreci tamamlandıktan sonra, hidrate malzemenin yaşlanması gerçekleşebilir.



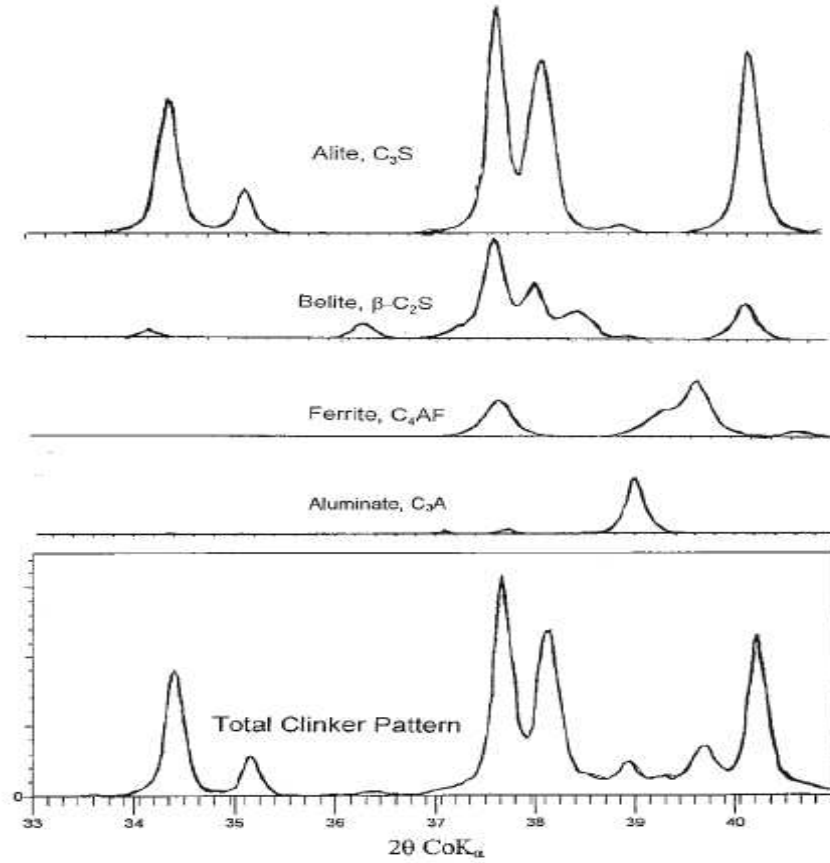
Şekil 2.9 Normal Portland çimentosunun hidrasyon kinetikleri (pastanın ortam sıcaklığında hidrasyonu) (a) Klinker fazlarının tüketimi, (b) hidrat oluşumu.

2.1.8 Portland Çimentosunun Karakterizasyonu

Çimentonun karakterizasyonunda en önemli teknik XRD analizidir. XRD analizi ile toz halinde ki malzemenin kristal bileşenleri belirlenebilir. XRD analizi bir kristalin parmak izi gibidir (Taylor et al. 2001).

Çimento bazlı malzemelerin tanımlanmasında birçok zorluk vardır. İlk olarak çimento su ile birleştiğinde yapısı değişeceğinden tipik bir hidrasyon sistemidir. Yapıyı değiştirmeye ek olarak, suya ihtiyacı olan herhangi bir reaksiyon (Mesela çimentonun hidrasyonu, puzolanik reaksiyon, alkali-silika reaksiyonu, sülfat atağı, donma-çözülme) suyun hareketini durdurabilecek. Bu sürede devam eden reaksiyonların gözlemlenmesi zordur. Çimentonun karmaşık yapısı kristal bileşenlerinin belirlenmesinde ekstra bir zorluk sağlıyor.

Çimentonun XRD analizini yorumlamak basit değildir. Birçok faktör çimento piklerini etkiler. Çimentoda bulunan fazlar Şekil xx de gösterilmiştir (Taylor et al. 2001).

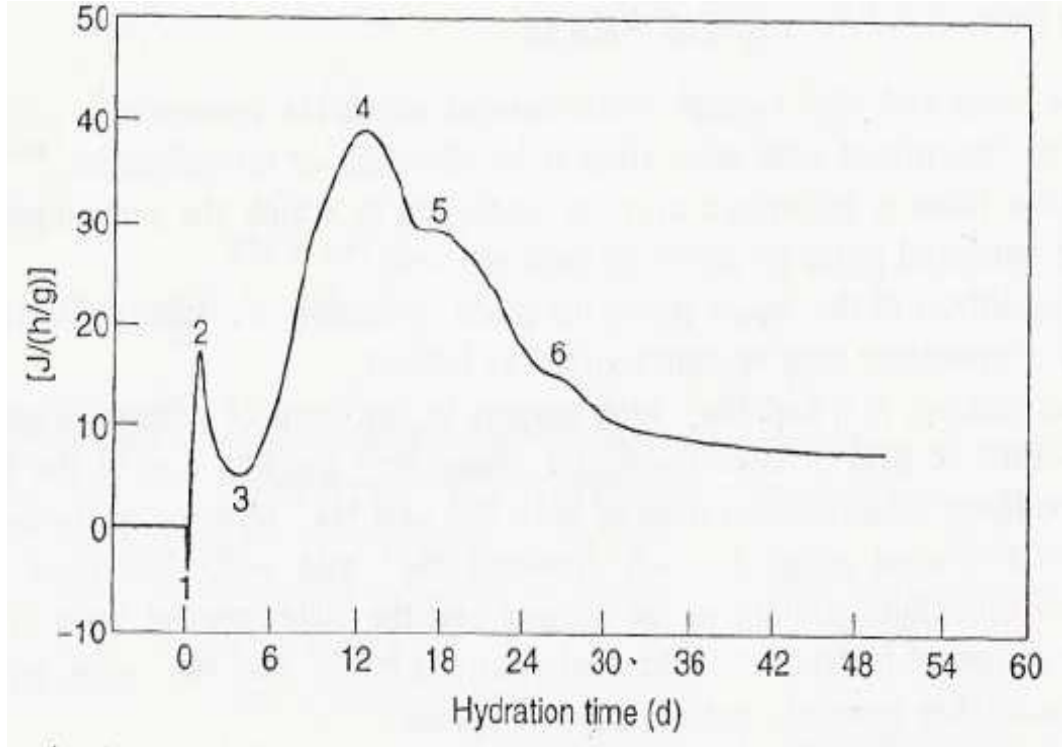


Şekil 2.10 Normal Portland çimentosu Klinker Fazlarının XRD ve Toplam Klinker Patterni

2.1.9 Portland Çimentosunun Hidratasyon Isısı

Portland çimentosunun hidratasyonu sırasında hidratasyon ısısalınır. Şekil 2.10 tipik bir Portland çimentosunun ısı yayılım eğrisini göstermektedir. Potasyum sülfat şeklinde bir kısım K^+ içeren çimentolarda, bu bileşenin su içerisinde çözünmesi belirgin ilk endotermik pik ile belirlenir. Birkaç dakika içinde gözlenen daha şiddetli ısı yayılımı induction-öncesi periyotta C_3S 'ın ve C_3A 'ın başlangıç hızlı hidratasyonundan kaynaklanır. Tam hidratasyon hızının yavaşladığı durgun periyodun varlığı nedeniyle gözlenen belirgin minimumdan sonra ikinci, ana egzotermik pik belirgin hale gelir. C_3S 'ın hidratasyonu ve C-S-H fazının ve

portlanditin oluşumundan kaynaklanır. Çoğu çimentoda fakat hepsi değil, ana pikin azalan dalında yenilenen AFt oluşumundan kaynaklanan küçük bir pik gözlenebilir. AFt-AFm dönüşümüne işaret eden ikinci bir pik de gözlenebilir (Ivan, 1998).



Şekil 2.11 Normal Portland çimentosunun hidratasyon ısı yayılımı 1:K₂ SO₄'ın çözünmesi; 2:erken aşama reaksiyonu 3:durgun periyodu 4:ara-aşama reaksiyonu (C-S-H oluşumu) 5:AFt oluşumu 6:AFt-AFm dönüşümü

2.1.10 Portland Çimentosunun Zeta Potansiyeli

Çimento süspansiyonlarının Hidratasyon mekanizmalarının (Nagele 1984, 1985, 1986, 1987, 1989, 1991, Chatterji and Kawamura 1992, Terisse et.al. 2001) çimento pastasının dispersiyon/koagülasyon şartlarının (Yang et.al. 1997) ve vizkozitenin veya akışkanlık şartlarının (Daimon and Roy 1979, Termkhajornkit and Nawa 2004, Kong et al. 2006, Felekoğlu et.al. 2006, Zhang et al. 2007, 2008) izahatında zeta potansiyel verilerinden yararlanılmaktadır. Fakat yapılan literatür araştırmaları ve incelemeleri neticesinde

görülmüştür ki gerek çimentonun gerekse klinker fazlarının zeta potansiyel verilerinde çok ciddi farklılıklar görülmüştür.

Portland çimentosunun zeta potansiyeli (mutlak değer olarak) zamana bağlı olarak azalma göstermekte olup bu azalmanın maksimum noktası çimento pastasının prizlenmeye başladığı noktayı göstermektedir. Ancak zeta potansiyel değişimi bakımından bunun nasıl bir mekanizmayla meydana geldiği hakkında açıklayıcı ve detaylı bir bilgi verilmemektedir ve hatta bu husus araştırmacılar tarafından da makalelerinde belirtilmektedir (Nagele 1989, Nagele and Schneider 1989).

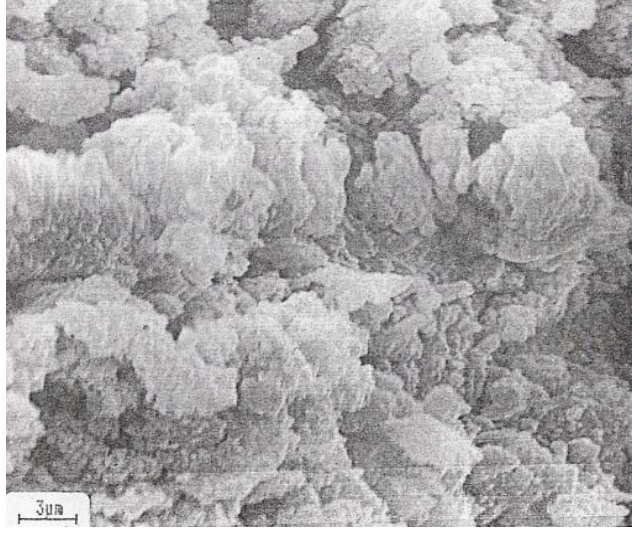
Öte yandan yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde Portland çimentosu için çok farklı ve birbirine zıt sonuçlar görmek mümkündür. Örneğin, Normal Portland çimentosu için bazı çalışmalarda (Nagele 1985, Li et al. 2005, Zhang et al., 2007) pozitif değer ölçülmüşken diğer bazı çalışmalarda (Nagele 1989, Nagele and Schneider 1989) negatif ölçülmüştür. Bütün bunlar sunu göstermektedir; Portland Çimentosunun zeta potansiyelleri kullanılan katı/su oranına, numunelerin saflık derecesine, su içerisinde basta Ca^{+2} olmak üzere diğer iyonların cins ve miktarına, ortam pH'sına, sıcaklığına, katı tane iriliğine, ortamda fazların tek basına olup olmamasına, kullanılan zeta potansiyel ölçüm yöntemine bağlıdır.

2.1.11 Portland Çimentosunun Katılaşması

Katılaşma serbest akan ve plastik kıvama sahip 'taze' çimento pastasının sınırsız deforme edilebilirliğini kaybetmiş katılaşmış malzemeye dönüşmesi sürecidir. Bunu pastanın sertliğinin, mukavemetinin ve elastik modülünün en son değere kadar arttığı sertleşme takip eder. Portland çimentosunun yeterli miktarda su ile ($w/c \sim 0,3-0,7$) karıştırılmasından sonra çimento taneleri sıvı fazda düzenli bir şekilde dağıtılır. Reolojik özellikleri su/çimento oranı, çimentonun inceliği ve bileşimine bağlı olan taze çimento pastası oluşur. Karıştırdıktan sonra birkaç dakika içinde pastanın viskozitesindeki artışla kendini gösteren çimento tanelerinin flokulasyonu gerçekleşir. Çimento tanelerinin başlangıçtaki flokulasyonu zıt zeta-potansiyeli ve zayıf van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanır. Katılaşmadan önce, yani durgun periyodu sırasında ve hızlanma aşamasının başlangıcında pastanın flokulasyonu

tersinindir. Tekrar karıştırma veya ultrases uygulanması yapıyı bozabilir. Flokulasyona ilave olarak, mevcut katı/sıvı oranının yavaş yavaş artması ve çimento tanelerinin yüzeyinde hidratların çökmesi nedeniyle pastanın görünür viskozitesi de artar. Hidrate malzeme ile kaplanmış çimento tanelerinin temas noktalarında kimyasal bağlar gelişir. Bu bağ flokülasyona sebep olan van der Waals ve elektrostatik kuvvetlerden daha kuvvetlidir, yapı bozulduğu zaman eski haline dönmez. Hidrate malzemenin miktarı arttıkça, taneler arasında temas noktalarının sayısı artar ve ınırsız deforme edilebilirliğin kaybıyla birlikte pastada devamlı, üç-boyutlu katı ağı örgüsü gelişir, yani pasta katılaşır. Katılaşmadan kısa süre sonra taneler arasındaki temas noktalarının sayısı hala düşüktür ve böylece dış kuvvetler tarafından katı ağ kolayca bozulur. Fakat hidratasyon ilerledikçe ilk halde su ile dolu olan por alanında hidrate malzemenin miktarı artar ve katılaşmış pastanın yavaş yavaş mukavemetinin artmasına sebep olan katı taneler arasındaki bağ kuvvetlenir (Ivan, 1998).

Portland çimentosunun normal katılaşması C_3S ve C_3A 'ın hidratasyonunun ve C-S-H ve Aft fazlarının oluşumunun sonucudur. Çoğu araştırmacı Portland çimentosunun katılaşmasını C-S-H fazının oluşumuna bağlar. Diğer bir hipoteze göre, Portland çimentosunun katılaşması birincil mikrokristalin etrinjitin iyi-gelişmiş kristallere dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Katılaşma zamanına göre hidrate olan C_3S ve $C_3A+C_2(A,F)$ miktarı farklı çimentolarda değişir ve genelde su/çimento oranı arttıkça artar. $s/\ç=0.30$ oranındaki pastalar için 1-5.5g/100 g çimento değeri, $C_3A+C_2(A,F)$ için 1-2.5 g/100 g çimento değerleri bulundu. Şekil 2.11 katılaşma anında NPC'nu göstermektedir. Çimento tane yüzeyine çökelmiş amorf veya mikrokristalin malzeme tabakası gözlemlenebilir. Belirgin etrinjit kristalleri yüksek derecede dağılmış olduğundan normal su/çimento oranına sahip pastalarda genelde görülemez. Kabul edilebilir katılaşma karakteristiklerine sahip çimento üretmek için, 'katılaşma düzenleyicisi' olarak görev yapan kalsiyum sülfat ilave edilmelidir (Ivan, 1998).



Şekil 2.12 Normal Portland çimentosunun normal katılaşması. Katılaşmanın sonunda pastanın kırılmış yüzeyinin SEM görüntüsü.

2.2 Bor Cevheri

2.2.1 Bor Cevherinin Oluşumu ve Yataklanması

Kökeni Arapça da Buraq/Baurach ve Farsça da Burah kelimelerinden gelen ve simgesi (B) olan borun atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81, yoğunluğu $2,84 \text{ gr/cm}^3$, ergime noktası $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ ve kaynama noktası $4002 \text{ }^\circ\text{C}$ olup, periyodik sistemin üçüncü grubunun basında yer almaktadır. Yer kabuğunda toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan kristal ya da amorf yapıdaki Bor miktarı ortalama 10 ppm mertebesinde. Doğada bulunan bor, kütle numaraları 10 (%19.8) ve 11 (%80.2) olan iki kararlı izotopun karışımından oluşmaktadır. Canlıların bu elementin varlığında evrim geçirdiği ifade edilmektedir (TMMOB 2003, Kocabaş 2002).

Bor, ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından bor oksit'in potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir ("Boron Properties" Handbook of Chemistry and Physics and ACM, 1997). Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde de kullanmışlardır. Mısırlıların

da boru, mumyalamada, tıpta ve metalürji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks, Tibet Göllerinden elde edilmiştir. Boraks koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementler bor elde edilmiştir (Topal 2001, DPT 2001).

Kimyasal olarak ametal bir element olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asit' e dönüşebilmektedir. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır.

Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor, yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda nitrojen ile bor nitrit (BN), ayrıca bazı metaller ile magnezyum borit (Mg_3B_2) ve titanyum diborit (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir (TMMOB 2003, Topal 2001).

Ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri halinde daha çok Türkiye, ABD, Arjantin, Rusya, Kazakistan, Çin, Bolivya, Peru ve Şili'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi yoğun olan bazı bölgelerinde bulunmaktadır. Bor elementinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2' de verilmektedir.

Çizelge 2.2 Bor elementinin fiziksel özellikleri

Atomik Kütlesi	10,811
Kaynama Noktası	4275K 4002°C 7236°F
Sertlik - Mohs - Vickers	9,3 49000 MN m ⁻²
Buharlaştırma Isısı	489.7kJ/mol
Ergime Noktası	2573K 2300°C 4172°F
Molar Hacmi	4,68 cm ³ /mole
Fiziksel Durumu (20°C & 1atm)	Katı
Spesifik Isısı	1,02 J/gK

Ülkemizde bulunan ekonomik bor mineralleri yapılarında bulunan kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementlerine göre sınıflandırılırlar.

2.2.2 Bor Mineralleri

Bor doğada serbest olarak bulunmaz. Bor elementi, doğada değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) ile 150'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen; ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; tinkal, kolemanit, üleksit, probertit, borasit, pandermite, szyabelit, hidroborasit ve kernit'tir. Sodyum kökenli olanları tinkal, kalsiyum kökenli olanları kolemanit, sodyum-kalsiyum kökenli olanları ise üleksit olarak isimlendirilir (Taşçı 1993).

a. Boraks (Tinkal) : Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2-2.5, özgül ağırlığı 1,7 gr/cm³ B_2O_3 içeriği %36,6 'dır. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur (DPT 2001).

Dünyada en yaygın bulunan bor mineralidir. US Borax tarafından Boron/ Kaliforniya ve Tincalayu / Arjantin'de işletilmekte olan yatakların temel minerali tinkaldir. Dünyanın en büyük tinkal rezervi ise Türkiye'de Kırka/ Eskişehir'de bulunmaktadır.

b. Kernit (Razorit) : Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı $1,95 \text{ gr/cm}^3$ ve B_2O_3 içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka' da Na-borat kütlelerinin alt seviyelerinde yer alır. Dünyada ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur (DPT 2001).

c. Üleksit: Tabiatta masif, karnabahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboroksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir. B_2O_3 içeriği %43 'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır (DPT 2001).

d. Probertit: Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ısınsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49,6 'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İgdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur (DPT 2001).

Üleksit ve probertit oluşumları Kaliforniya ve Türkiye'deki borat yataklarında yer almaktadır. Geçmişte önemli bir hammadde kaynağı olarak kullanılan probertit uzun yıllardan beri islenmemektedir. Türkiye'de büyük miktarda üleksit rezervleri bulunmaktadır. Güney Amerika And dağlarında ve Çin'de de üleksit yatakları vardır.

e. Kolemanit: Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı 2,42'dir. B_2O_3 içeriği % 50,8 'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözünür. Bor bileşiklerinde en yaygın olanıdır (DPT 2001).

Çeşitli kalsiyum borat oluşumları arasında en önemlisi kolemanittir. Dünyanın en büyük kolemanit yatakları Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek de,

dünyada ise A.B.D.de bilinen birçok yatak vardır. Death Valley/ ABD’de de halen işletilmekte olan bir kolemanit oluşumu mevcuttur.

f. Pandermit (Priseit) : Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında Pandermit gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği % 49,8 'dir (DPT 2001).

g. Datolit: Datolit yatakları esas olarak Rusya’nın Doğu bölgelerinde bulunmakta olup Sovyetler Birliği’nin dağılmasından önce bu ülkenin temel bor ürünleri kaynağı olarak kullanılmıştır.

h. Szajbelite (Asharite) : Bu mineral oluşumuna ağırlıklı olarak Kazakistan’da bulunmaktadır.

ı. Göl Suları: Okyanus ve deniz sularında da belirli bir miktarda bor bulunmaktadır. Deniz suyu ortalama 4,6 ppm civarında bor içermektedir. Kaliforniya Searles Lake suyu bugüne kadar bor üretiminde kullanılan tek su kaynağı olarak bilinmektedir. Bunun nedeni sadece içerdiği bor miktarı değil (mevcut rezervlerin 3000 ppm olduğu belirtilmektedir) aynı zamanda diğer minerallerin de ekonomik olarak geri kazanabilir miktarlardaki varlığıdır.

j. Hidroborasit: Bir merkezden ısınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmesi ile birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği % 50.5 'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki impüritelere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde olup, (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İgdeköy yörelerinde ve Kestelek'te yataklanmıştır (DPT 2001).

2.2.4 Türk iyyede Bor Varlığı

Dünya toplam bor rezervinin %64’ü Türkiye’de bulunmaktadır. Son 15–20 yıl öncesine ait kısmi çalışılmış bor havzaları ait olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Son zamanlarda artan stratejik önemi nedeniyle Türkiye’deki bor madenlerini yerlerini ve miktarlarını

belirleyen kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır. Ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri halinde daha çok Türkiye, ABD, Arjantin, Rusya, Kazakistan, Çin, Bolivya, Peru ve Sili'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bazı bölgelerinde bulunmaktadır (DPT 2001).

Türkiye'de bor minerallerinin işletmeciliği yalnızca Eti Bor A.S. tarafından gerçekleştirildiği için ham ve konsantre bor, 4 işletme tarafından üretilmektedir. Türkiye'deki bilinen borat yatakları özellikle Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç, Bursa Kestelek ve Kütahya-Emet'te bulunmaktadır. Diğer bir önemli bor minerali olan Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ise Bigadiç'te açık ocak yöntemiyle üretilmektedir (DPT 2001).

2.2.5 Bor Atıklarının Portland Çimentosuna Katkı Olarak Kullanımı

Son yıllarda yapılan çalışmalarda bor atıklarının özellikle çimento sektöründe değerlendirilmesine yönelik çalışmalarda, bu atıkların başlangıç malzemelerinde ergitici eleman veya klinkere katkı malzemesi olarak kullanımı üzerinde durulmaktadır. Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) ve Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği (TÇMB) kolemanit atıklarının çimentoda kullanımı ve çimento endüstrisinde uygulanabilirliği konulu bir çalışma yürütmüştür. Söz konusu çalışmada düşük sıcaklıklarda α -C₂S ve β -C₂S belit fazlarının oluşumunun yanı sıra C3A ve C4AF fazlarının oluşumlarına gözlenmiştir. Oldukça düşük serbest CaO oranına sahip yüksek kaliteli klinker üretmişlerdir (Gürbüz et al. 2005). Diğer yandan, bor içerikli atıkların klinkerin öğütülmesi sırasında katkı malzemesi olarak kullanımıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda bor atıklarının çimentonun priz başını ve sonunu ötelediği ve dayanımı katkı miktarına bağlı olarak ya az oranda geliştirdiği veya belirli bir miktara kadar geliştirdiği ve bu miktarın üzerinde düşürdüğü ortaya konmuştur (Özdemir ve Öztürk 2003, Özmal et al. 2005, Keleş et al. 2005). Ancak, bor atık ilavesiyle söz konusu özelliklerde saptanan değişikliklerin nedenleri bugüne kadar yapılan çalışmalarda açıklanmamıştır.

2.3 Pektin

2.3.1 Pektin ve Yapısı

Pektinler genel olarak tüm genç bitkilerin hücre duvarlarında ve hücre aralarında, meyve ve sebzelerde bulunan kompleks kolloidal polisakkarit karışımlarıdır. Genç bitkilerdeki pektin içeriği yaşlı bitkilerdekinden daha fazladır. Bazı bitkisel hücreler tek tabakalı bir duvarla çevrili olduğu halde bazıları üç tabakadan oluşurlar. İç ve dış tabakalar arasında kalan orta lamella, pektik maddelerden oluşur ve hücreleri birbirine bağlar. Pektik maddeler hücre çekirdeğinin bölünmesi sırasında oluşur. Pektin bulunduran zar hücreyi ikiye böler, bölünme devam ederken selülozik zarlar orta lamellada pektik maddeler halini alır. Bitkideki kalsiyum ile birleşen pektin, kalsiyum-pektat halinde hücreleri sertleştirirler. Hemen hemen bütün bitki dokularında pektik maddeler çözünmüş halde bulunur. Pektin bitkisel kaynaklı bir stabilizör olup, her meyve ve sebzede farklı nitelik ve miktarlarda bulunur (Kar 1998).

2.3.2 Pektinin Fizikokimyasal Özellikleri

2.3.2.1 Pektinin fiziksel özellikleri

Saf pektin açık renklidir ve en iyi çözücüsü sudur. Pektinin sulu çözeltisi pektin molekülünün lineer yapısından dolayı viskoz olduğundan en fazla % 4' lük pektin çözeltisi hazırlamak mümkündür. Pektin, en yüksek jel gücü veya viskoziteyi gösterebilmesi için tamamen çözünmelidir. Pektin; formamid, dimetil sülfoksit, dimetil formamid ve sıcak gliserol hariç organik çözücülerde çözünmez. Polisakkaritler ve diğer suda çözünebilir polimerler; organik veya çözünebilir polimerler ve kazein gibi bazı proteinler ilave ederek çöktürmek mümkündür (Yiğit 1975, Evranuz 1985).

Pektinin diğer polisakkaritler gibi erime noktası yoktur, ısıtma ile bozunur ve kömürleşir. Pancar pektini diğer pektin türlerine kıyasla sığağa daha az dayanıklıdır (Bozok 1971).

Pektinin ortalama molekül ağırlığı; pektin türüne, pektin hazırlama yöntemine ve ölçme yöntemine bağlı olarak 10000-400000 dalton arasında değişir. Pektinde viskozite ölçümleri molekül ağırlığının hesaplanması, kimyasal ve enzimatik parçalanmanın incelenmesi için kullanılır. Viskozite; molekül ağırlığı, esterleşme derecesi, elektrolitlerin varlığı, pH, sıcaklık ve konsantrasyon gibi faktörlere bağlıdır. Pektik maddelerin çözeltileri yüksek viskozite gösterirler. Molekül ağırlığının ve nötralizasyon derecesinin artması ile intrinsik viskozite artar. Elektrolit ilavesi pektini çöktürmemesi şartıyla viskoziteyi azaltır (Tanglerpaibul 1987).

2.3.2.2 Pektinin jelleşmesi ve jel oluşumunu etkileyen faktörler

Değişik kaynaklardan elde edilen pektinler; galakturonik asit zincir boylarının, karboksil gruplarının metil gruplar ile esterleşme derecelerinin ve uygulanan ekstraksiyon yöntemlerinin farklı oluşuna göre şeker ve asitler ile farklı jel meydana getirme özelliği gösterirler. Asit, şeker ve pektinin sudaki çözeltisi ısıtılıp soğutulursa karışım, pektin jeli denen kıvamlı bir yapıya dönüşür. Bazı meyvelerde yeterli miktarda pektin ve asit doğal olarak bulunduğundan, bunlara sadece şeker ilave edildikten sonra ısıtılıp soğutulmasıyla, istenen düzeyde bir jel oluşabilmektedir. Ancak her meyvede yeterli miktar ve nitelikte pektin bulunmadığından, bunlara ayrıca pektin ilave edilmesi gereklidir. Ana zincirdeki karboksil gruplarının bir kısmına esterlenen metil grupları jel oluşturma zamanını, kıvamını ve pektinin jel gücünü belirler. İyi bir jel oluşumu için ortamda yaklaşık %1 oranında pektin bulunması yeterlidir. Jel, kolloid parçacıkların çekmiş oldukları suyu azaltmakla gerçekleşebilir. Pektinin jel oluşturma özelliği galakturonan'ın lineer yapısından dolayıdır. Jelin oluşumunu ve mekanik özelliklerini etkileyen esas faktörler; pektinin bileşimi ve cinsi, esterleşme derecesi, molekül ağırlığı, şekerin cinsi ve miktarı, pH, suda erime durumu ve elektrolit varlığıdır. İyi bir jel oluşumu için pektinin ortamda kolloidal dispersiyon yaparak çözünmüş olması gerekir. Pektinin esterleşme derecesi ve molekül büyüklüğü elverişli olsa bile, eğer suda usulüne göre çözünmemişse iyi bir jel oluşamaz. Bu yüzden, endüstride reçel ve benzeri ürünlerin üretiminde kullanılacak pektinin çözünme işlemi son derece önemlidir. Pektin-asit-şeker jelinin oluşumunda önemli bir faktör ortamın pH derecesidir. Az asidik meyvelerden iyi bir jel yapılamaz. pH 3.5' in altına düşmeden jel oluşmaz, pH 2.8' in altına

düşünce oluşan jel sulanır. Jelin bu şekilde sulanıp cıvıklaşması olayına "sinéresis" denir. Jel pH=2.8-3.5 arasında oluşursa da, en iyi jel pH=2.8-3.2 arasında elde edilir. Bu nedenle, marmelat ve benzeri gıdaların üretiminde, uygun kıvamlı bir ürün elde edilmesi için ortamın pH değeri mutlaka kontrol altında tutulmalı ve gerekirse yeterli miktarda uygun bir asit ilave edilmelidir. pH' nın jel oluşumu üzerine etkisi, pektin liflerinin esneklik kazanmasıyla açıklanmaktadır. Pektin ağı pH=2.8-3.2 arasında mükemmel bir esneklik kazanmasına karşın, 2.8' in altında son derece gevşektir. Sinéresis olayının nedeni de budur. Yüksek molekül ağırlıklı metil ester gruplarının oranı fazla olan (düşük oranda serbest karboksil grupları içeren) pektinler daha iyi jel oluştururlar. Düşük molekül ağırlıklı pektinin jel yapma yeteneği azdır ve yüksek oranda asetil grupları içerdiklerinden jel oluşumunda sterik bir engelleme yaratırlar. Bu nedenle ekstraksiyon, deasetilasyona neden olan kuvvetli asidik koşullarda yapılır.

2.3.2.3. Pektinin kimyasal özellikleri

Pektinin sulu çözeltileri, yapılarındaki serbest karboksil gruplarından dolayı asidiktir. Karboksil grupları nötrleştirilmemiş pektinin % 0.5-1'lik çözeltisinin pH değeri 3.2 ila 3.4 arasındadır. Pektin sıcak asitle muamele edildiğinde, asit konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak metil ester grupları ve glikozid bağları hidroliz olur ve sonunda galakturonik asit oluşur. Düşük sıcaklıktaki asitler glikozid bağlarının hidrolizinden ziyade metil ester gruplarının hidrolizini ilerletir. Halbuki, sıcaklıktaki bir artış glikozid bağlarının hidrolizini hızlandırır ve pektin molekülünün küçülmesine ve molekül ağırlığının düşmesine neden olur. Bu nedenle uygun koşullarda pektin, molekül ağırlığında bir azalma olmaksızın asitler ile deesterifikasyona tabi tutulabilir. Pektinlerin bu özelliğinden düşük metoksilli pektinlerin hazırlanmasında yararlanılır. Asitler genellikle pektinde bulunan uronid olmayan polisakkaritlerin (özellikle arabanlar) oranını düşürürler. Galakturonik asit daha fazla hidroliz ile dekarboksilasyona uğrar ve karbondioksit, furfural, redüktik asit ve diğer bozunma ürünlerinin oluşumuna yol açan dehidratasyon reaksiyonları oluşur. Galakturonik asit ayrıca çok ılımlı koşullarda, pH=5' de, 70-100. °C de ağır metaller varlığında piridin kullanarak dekarboksilasyona uğratılabilir (Bozok 1971).

2.3.3 Pektin Üretimi

Pektin, bitkisel dokularda yaygın olarak bulunmasına rağmen her bitkide ekonomik bir üretime elverecek düzeyde bulunmamaktadır. Bazı bitkilerde ise yeterli düzeyde bulunmasına karşın üretilen pektin nitelikleri bu alanda kullanılmaya elverişli olmaktan uzaktır. Meyve suyu işletme artıklarından elma posası ve narenciye kabukları ile ayçiçeği tablası ve şeker pancarı küspesi en önemli pektin hammaddeleridir. Ancak, yukarıda açıklanan nedenlerle, dünya pektin üretiminde hammadde olarak çoğunlukla turunçgil kabukları kullanılmaktadır (Huong 1989).

2.3.4 Pektinin Bor Atık Katkılı Çimentoya Katkı Olarak Kullanımı

Pektin katkılı çimentoyla ilgili literatür çalışmalarını incelediğimizde; bor atık katkılı çimentoda prizin $>0.1\%$ pektin ilavesiyle 80% oranında hızlandığı ve basma dayanımının geliştiği görülmüştür (Kavas et al. 2005, 2007). Bu çalışmalarda kolemanın atık katkılı çimentoya pektin ilavesi sonucunda olumsuz Hidratasyon özellikleri iyileştirilmiştir ve TS içerisinde kalan çimentolar üretilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Amaç

Bu yüksek lisans çalışmasının temel amacı, bor içerikli kil atıkların çimento katkı malzemesi olarak kullanıldıklarında olumsuz hidrasyon ve mukavemet değerlerini çok düşük oranlarda organik katkı ilave ederek iyileştirmektir. Dolayısıyla çimento üretiminde maliyetlerin düşürülmesi, hammadde kaynaklarından tasarruf sağlanması ve çevre kirliliğinin azaltılması gibi ekonomik ve ekolojik yararlar sağlamak hedeflenmiştir.

Son yıllarda atıklara değerlendirilebilecek bir malzeme olarak bakılması sonucu, daha önce değerlendirilmeyen ve bir problem olarak düşünülen birçok atık malzemenin sanayide değişik mamul üretimlerinde kullanılması sağlanmıştır (Boncukoğlu et al. 2002). Özellikle yıllık tüketimi çok fazla olan (~48-49 milyon ton/yıl) çimento ve beton sektöründe değerlendirilmesi atıkların depolanmasına bir çözüm getirebildiği gibi ekonomik olarak daha ucuz ve kaliteli yeni ürünler elde etmenin olanağı da yaratabilir. Bu durum birçok sanayileşmiş ülkede olduğu gibi bizimde önümüze atık malzemelerin katkı malzemesi olarak değerlendirilmesi zorunluluğunu koymaktadır.

Mevcut çalışmanın hem ulusal ve uluslar arası literatürde hem de çimento sektörüne önemli ölçüde katkı sağlaması beklenmektedir.

3.2 Deney Programı

Tez çalışması üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

1. Aşama; CEM I çimentosuna % 1, 3 ve 5 oranlarında Karışım atığı ilave edilmiştir ve birde katkısız kontrol numunesi olmak üzere 4 reçete hazırlanmıştır. Hazırlanan reçetelere; yoğunluk, yüzey alanı ölçümü, priz süresi, hacim genleşmesi, zeta potansiyeli, hidrasyon ısı ve mukavemet analizleri yapılmıştır. Daha sonra sonuçlar değerlendirilerek standart reçete ve TS standardı baz alınarak karşılaştırma

yaptığımızda en iyi sonucu veren % 3 Karışım atığı katkılı reçete seçilerek 2. aşamaya geçilmiştir.

2. Aşama; Bu aşamada % 3 bor atığı katkılı reçeteye % 0.1, 0.3, 0.5 ve 0.7 oranlarında organik katkı ilave ederek 4 farklı reçete hazırlanmıştır. Hazırlanan reçetelere; yoğunluk, yüzey alanı ölçümü, priz süresi, hacim genleşmesi, zeta potansiyeli, hidrasyon ısı ve mukavemet analizleri yapılmıştır. Yapılan deneylerin ardından hazırlanan tüm katkılı çimento örneklerine mikro yapı (SEM) fotoğrafları çekilmiştir.
3. Aşama; Son aşamada bütün deney sonuçları değerlendirilmiştir.

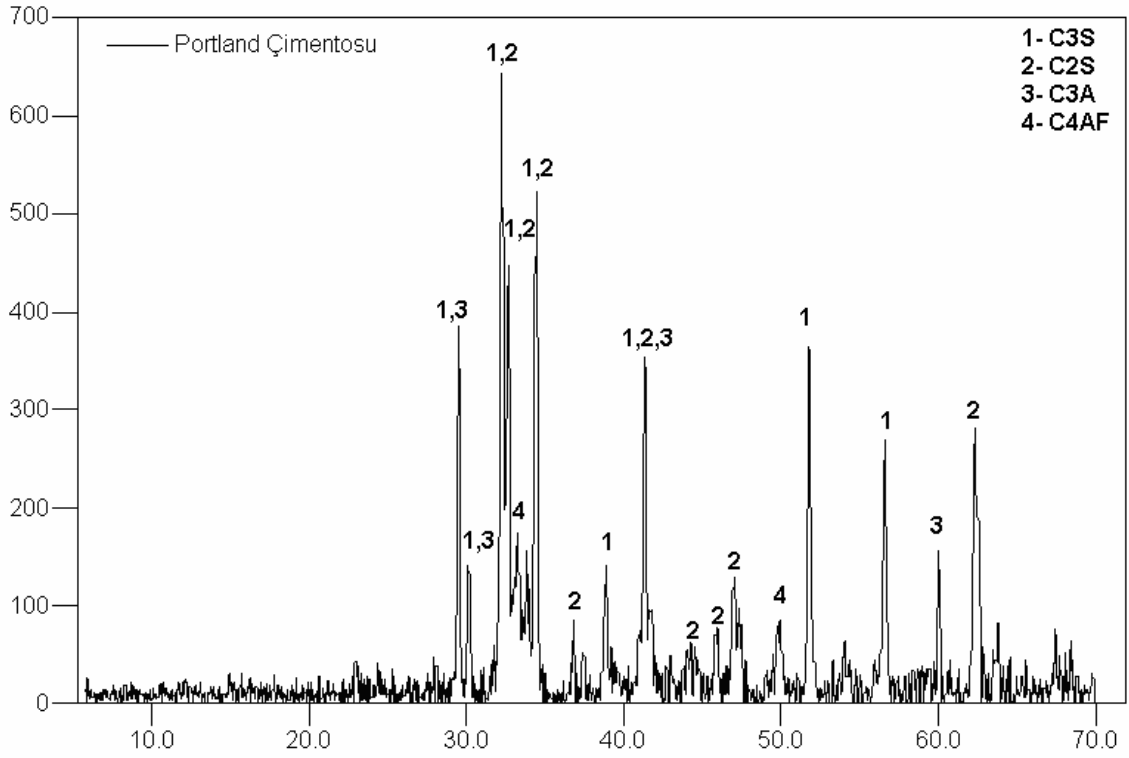
3.3 Deneyde Kullanılan Hammaddeler ve Hazırlanması

3.3.1 Portland Çimentosu

Deneyisel çalışmalarda Afyon Set Çimento Fabrikasından kimyasal bileşimi bilinen ticari Portland Çimentosu (PÇ 42,5) sağlanmıştır (Çizelge 3.1). Mineralojik analiz için porselen havanda 90 µm altına öğütülerek XRD analizine tabi tutulmuştur (Şekil 3.1).

Çizelge 3.1 Portland Çimentosunun Kimyasal Bileşimi

Oksit	Klinker
SiO ₂	20.67
Al ₂ O ₃	5.56
Fe ₂ O ₃	3.39
CaO	64.07
MgO	2.40
SO ₃	1.26
K ₂ O	1.05
Na ₂ O	0.44
KK	1.16
Toplam	100



Şekil 3.1. Portland Çimentosunun XRD paterni

3.3.2 Katkılar

Katkı olarak kullanılan bor atığı Eskişehir Kırka Bor İşletmeleri konsantratör A ve B ünitelerinin karışımından sağlanmıştır. Tesiste farklı ünitelerden bor içerikli kil atıkları çıkmaktadır. Çalışmalarımızda bu atığı seçmemizin nedeni atıktaki bor ve diğer bileşenlerin varlığı ile birlikte üretim sırasında açığa çıkma oranlarına da bağlı olarak değerlendirilmiştir. Bu sayede mümkün olduğunca daha yüksek oranda atık tüketilmesi amaçlanmıştır.

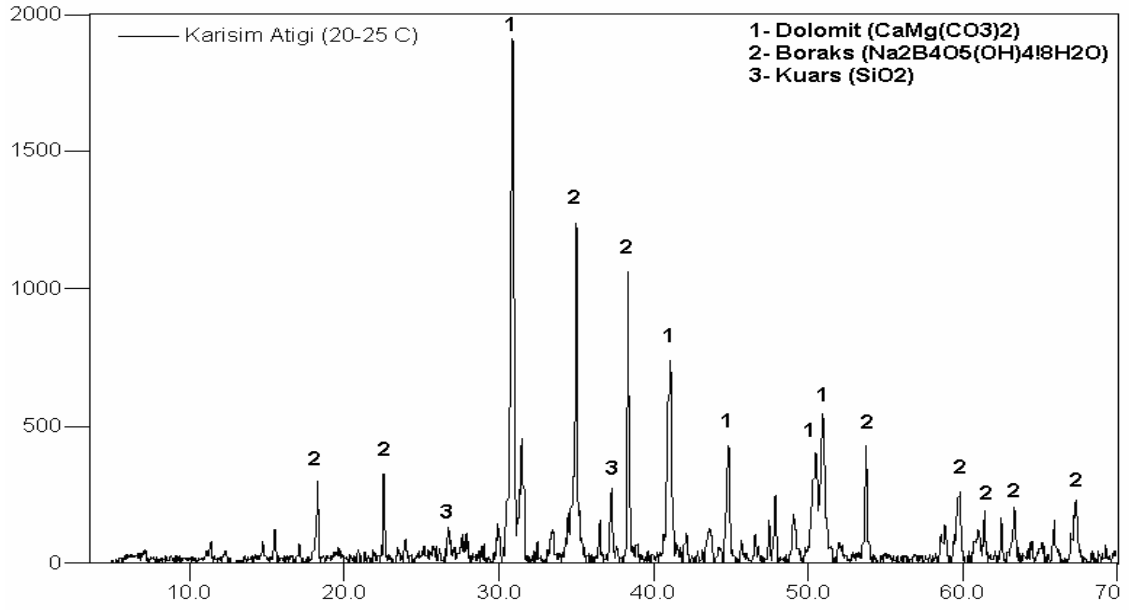
Bor atığının kimyasal analizi Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan TEM cihazı ile elementel yaptırılmıştır. Kullanılan bor içerikli atıktaki (Karışım atığı) B elementinin ağırlıkça oranı % 5-15 arasında (yaptırılan bir çok analiz sonrasında ortalama değer olarak % 9'lar civarında) bulunmuştur. Bu nedenle ortalama bir analiz değeri aşağıda Çizelge 3.2'de verilmiştir. Ayrıca atık kil içerisinde B elementine ek olarak Na, Mg, Si ve Ca elementlerinin bulunduğu görülmüştür. Na elementinin Tinkal

mineralinden, Mg ve Ca elementinin Dolomitten ve Si elementinin Kuvars mineralinden geldiği Şekil 3.2 ve 3.3’de verilen mineralojik analiz sonuçlarından (XRD) bilinmektedir.

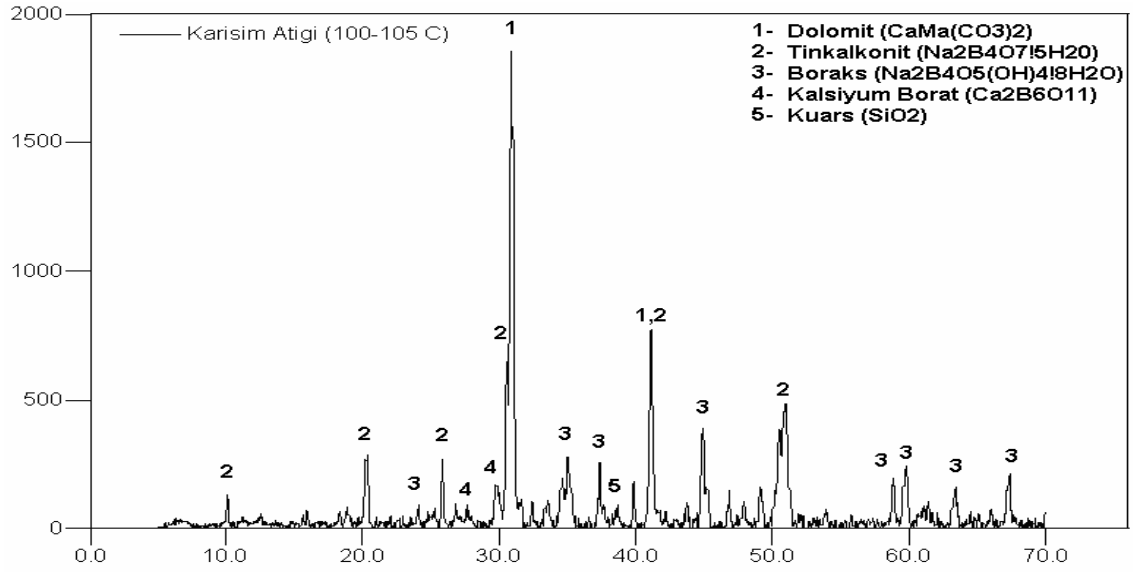
Çizelge 3.2 Bor Atığının Kimyasal Bileşimi

Oksit	Karışım Atığı
SiO ₂	17,96
Al ₂ O ₃	0,43
Fe ₂ O ₃	0,21
CaO	11,19
MgO	5,4
SO ₃	0,37
K ₂ O	0,55
Na ₂ O	10,58
B ₂ O ₃	14,65
KK	38,66

Bor işletmelerinden alınan atıklar sulu atıklar olduğu için ilk önce numunelerin kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutma işlemi sırasında bor mineralinin düşük sıcaklıklarda kristal yapısını değiştirme eğiliminden ve bu eğilimin ileride yapılacak olan çalışmalara yansıma/yansımalarını göz ardı etmemek amacıyla iki tip kurutma işlemi seçilmiştir. İlk olarak atık hammaddeler numune azaltma yöntemi ile (konileme-dörtleme) tümünü temsil edebilecek numunelere azaltılmışlardır. Tartım işlemleri yapılan atıkların bir kısmı ilk olarak, oda sıcaklığında (25-30°C) kurutmaya bırakılmış ve zaman-zaman numunelerin tartımları kontrol edilerek (değişmez ağırlığa kadar) kuruma süreleri izlenmiştir. Sıvı oranının yüksek olması nedeniyle yaklaşık 6-7 gün içerisinde bünyeden atılabilmektedir. Doğal olarak kurutulan atıktan numune alınarak 90 µm altına öğütülmüş ve XRD analizi yaptırılmıştır (Şekil 3.2). İkinci kurutma yöntemi olarak etüvde kurutma işlemi seçilmiştir. Aynı yöntem izlenerek elde edilen bor atı numunesi, ikinci olarak bu kez etüvde 105±5°C de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Bu numunede XRD analizine gönderilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.2 Oda Sıcaklığında Kurutulmuş XRD Paterni



Şekil 3.3 Etüvde Kurutulmuş XRD Paterni

Üçüncü bileşen olarak kullanılan organik katkı pektin Afyon Mirimoğlu Şekerleme Fabrikasından sağlanmıştır. İnce toz boyutunda olan pektin 90 µm elekten geçirilerek elek üzerinde kalan malzeme havanda 90 µm altına öğütülerek deneylerde bu şekilde kullanılmıştır.

3.4 Reçetelerin Oluşturulması

Çalışmada kullanılan hammaddeler deneysel çalışmaların 1. ve 2. Aşamasında Çizelge 3.3’de verilen oranlarda karıştırılarak reçeteler hazırlanmıştır. Hammaddeler verilen oranlarda tartılarak bilyeli değirmende 60 dakika homojenizasyon amacı ile birlikte öğütülmüşlerdir.

Çizelge 3.3 Reçetelerin Oluşturulması

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Portland Çimentosu (PÇ)	%100	%99	%97	%95	%97	%97	%97	%97
Bor Atığı (Karışım)		%1	%3	%5	% 3	%3	%3	%3
Organik Katkı (Pektin)					%0.1	%0,3	%0.5	%0,7

3.5 Reçetelere Uygulanan Analizler

3.5.1 Yoğunluk Analizi

Reçetelerin yoğunlukları TS EN 196 standartlarına göre Le Chatelier balonu ile yapılmıştır (Resim 3.1). Le Chatelier balonunun 0-1 cc işaretleri arasında bir yere kadar mazot konulmuştur. Balonun ağzı kapatılarak $20 \pm 1^{\circ} \text{C}$ ’deki su banyosuna konulduktan 1 saat sonra su banyosundan çıkarılarak V1 hacmi okunmuştur. Daha sonra her reçeteden 64 gr numune alınarak bir huni vasıtasıyla balonun içine yavaş yavaş aktarılmıştır ve sert bir zemin üzerinde dairesel hareketlerle çalkalandıktan sonra hava kabarcıklarının çıkması sağlanmıştır. Daha sonra balonun ağzı kapatılarak tekrar su banyosuna konulmuştur ve 1 saat sonra su banyosundan çıkarılarak V2 hacmi okunmuştur. Reçetelerin yoğunlukları Formül 3.1 de verildiği hesaplanmıştır.

$$\text{Yoğunluk} = \text{Numune miktarı (gr)} / (V2-V1) \quad (3.1)$$



Resim 3.1 Le Chatelier Balonu

3.5.2 Yüzey Alanı Ölçümü

Çimentonun yoğunluk değeri çimentonun özgül yüzey alanını (Blaine) tespit etmek için önemlidir. Bu nedenle öncelikle numunelerin yoğunlukları tayin edilmiştir. Numunelerin yoğunluk değerleri Formül 3.2’de yerine yazılarak Blaine analizinde kullanılacak olan madde miktarları hesaplanmıştır.

$$\text{Madde miktarı: } V \times (1-e) \times d \quad (3.2)$$

V: Blaine cihazının numune haznesinin hacmi (bulk hacmi)

e: Porozite

d: Numunenin yoğunluğu

Madde miktarları hesaplandıktan sonra Blaine cihazı (Resim3.2) ile her bir reçetenin özgül yüzey alanı (Blain) belirlenmiştir.



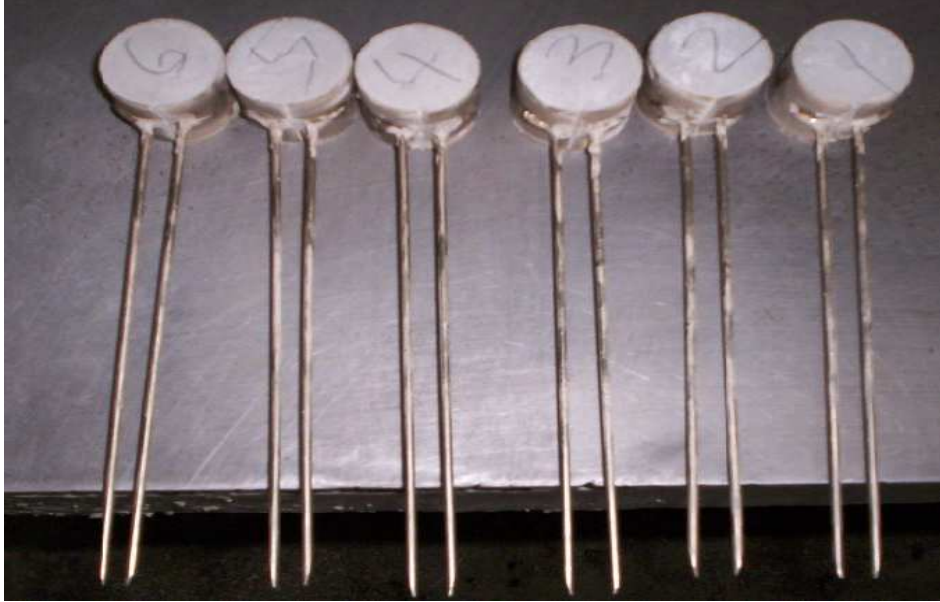
Resim 3.2 Blaine Cihazı

3.5.3 Hacim Genleşmesi Analizi

Blaine analizinden sonra hacim genleşmesi deneyi için her bir reçeteden 500'ar gr numune alınmıştır ve W/C (su/çimento) oranı 0,3 olacak şekilde 150 ml dinlendirilmiş çeşme suyu ile otomatik karıştırıcıda karıştırılarak çimento hamuru elde edilmiştir. Hazırlanan çimento hamurlarının bir kısmı Le-Chatelier halkasına doldurulmuştur (Resim 3.39. Le-Chatelier halkasına alt ve üst yüzeyi cam levha ile kapatılarak üzerlerine ağırlık konmuştur.

Bu halkalar 24 saat nem dolabında bekletilmiştir ve 24 saat sonunda çubuk uçları arasındaki açıklık ölçülmüştür (a). Daha sonra halkanın uçları yukarı gelecek şekilde kaynatma kabına konularak 3 saat süre ile kaynatılmıştır. 3 saat sonun da kaynatma kabından çıkarılan halkaların uçları arasındaki açıklık ölçülmüştür (b). Deney sonrasında (b-a) mm cinsinden

toplam hacim genleşmesi hesaplanmıştır. Çimento hamurlarının geri kalan kısmı priz başı ve priz sonu analizleri için kullanılmıştır.



Resim 3.3 Le Chatelier Halkası

3.5.4 Priz Başı ve Sonu Tayini

Bölüm 3.5.3’de hazırlanan çimento hamurları priz başlama ve bitiş sürelerini tayin etmek için de kullanılmışlardır. Bu hamurlar otomatik vikat aleti (Resim 3.4) kalıplarına dikkatli bir şekilde yerleştirilerek sert bir zemine vurularak hava kabarcıklarının çıkması sağlanmıştır. Daha sonra kalıplar 20 ± 1 °C su içerisine konularak cihazın haznesine yerleştirilerek priz başı ve sonu süreleri tespit edilmiştir.



Resim 3.4 Vicat Aleti

3.5.5 Zeta Potansiyeli Ölçümü

Zeta Potansiyel çalışmaları Zeta-Meter 3.0 (Zeta Meter Inc.) model cihaz (Resim 3.5) üzerinde yapılmış olup bu cihaz elektroforesis ölçüm tekniğiyle çalışmaktadır. Elektroforesis yöntemiyle Zeta Potansiyel Ölçümünün Temel Prensibi ise şöyledir: Yüklü bir partikül ister kolloidal boyutta ($<1 \mu\text{m}$) ve isterse ince boyutta ($< 100 \mu\text{m}$) olsun, bir hücre (Şekil 3.4) içerisinde bulunan iletken bir çözelti içerisine konulup bu hücreye de elektrotlar yardımıyla bir elektriksel alan (potansiyel) uygulandığında taneler kendi yükünün ters işaretindeki elektrota doğru hareket edecektir. Bu hareketin hızı ise tanenin Zeta potansiyeli ile doğru orantılıdır. Yani tanenin zeta potansiyeli (ve tabii yüzey potansiyeli) ne kadar yüksek ise tanenin hareket hızı da o oranda yüksek olacaktır. İşte tanelerin bu hareketi ve hareket hızı (Mobilitesi) ya insanlar tarafından bir mikroskopla (Mikroelektroforesis Yön. vb) doğrudan gözlenerek ölçülebilir veya gelişmiş teknolojik cihazlar tarafından gözlenir ve ölçülür. Elektriksel alanda tane hareket hızı [Elektroforetik Mobilitesi,

[(mikron/sn)/(volt/cm) Not: cihazdan okunan birimdir], aşağıdaki Smoluchowski denklemiyle (Formül 3.3) cihazın kendisi tarafından hesaplanarak Zeta Potansiyel (miliVolt)' e çevrilir.

$$U : \zeta \epsilon_r \epsilon_0 / \eta \quad (3.3)$$

U : Hız/Uygulanan Elektriksel Alan = (metre/saniye) / (volt/metre)

ϵ_r : Ortamın statik dielektrik sabiti veya relatif geçirgenliği (birimsiz)

ϵ_0 : Boşluğun (veya vakumlanmış havanın) geçirgenliği (8.854×10^{-12}

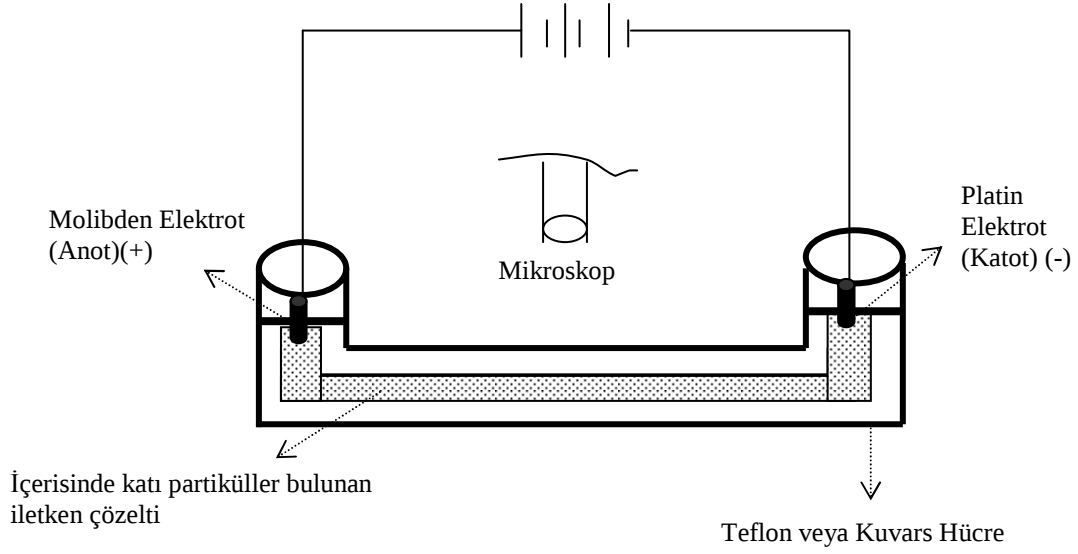
$C^2/Jm = \text{Coulomb}^2/\text{Joule-metre}$)

η : Ortamın viskozitesi (Poise) (1 Poise = $0.1 \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

ζ : Zeta potansiyel (volt, V),



Resim 3.5 Zeta-Meter 3.0 Cihazının Genel Görünüşü

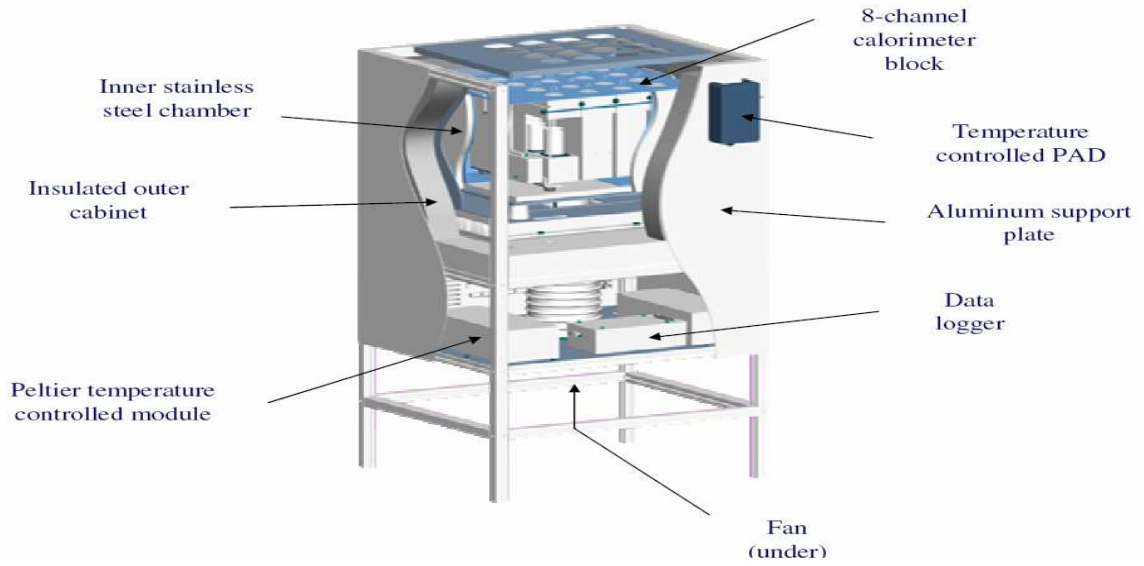


Şekil 3.4 Zeta –Meter 3.0 cihazının ölçüm hücresi

Portland çimentosu ve bor atığı numunelerinin her birinin ayrı ayrı pH'ya göre Zeta potansiyelleri ölçülmüş olup bu ölçümler aşağıdaki şekilde yapılmıştır. İlk olarak 200 mL'lik bir behere 100 mL saf su konularak manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra içerisine 0.02 g katı (ölçülecek olan numune) konulmuştur daha sonra 1 M HCl veya 1 M HNO₃ kullanılarak pH ayarlaması gerçekleştirilmiştir. 200 dev/dak hızda 5 dakika karıştırılan süspansiyon teflondan yapılan GT-2 Tipi Zeta metre hücresine konulmuş ve toplam 5 dakika içerisinde ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.5.6 Mikrokaleorimetre Ölçümleri

Mikrokaleorimetre ölçümleri Ankara DSİ Teknik Arastırma ve Kalite Kontrol Dairesi Başkanlığı Beton-Malzeme Laboratuarlarında bulunan TAM Air Thermometric marka (Şekil 3.5) cihaz ile yapılmıştır. Hidratasyon ısı analizleri için hazırlanan reçetelerden 5 gram numune alınarak S/Ç (su/çimento) oranı 0,5 olacak şekilde 2,5 gram su cihazın tüpüne koyularak üzerine çimento dökülmüştür ve bir spatula yardımı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan tüp içerisindeki karışım cihazın haznesine yerleştirilerek ölçümler yapılmıştır.



Şekil 3.5 Mikrokaleorimetre Cihazı Genel Görünümü

3.5.7 Mukavemet Deneyleri

Hazırlanan reçetelerin eğme ve basma dayanımlarını tespit etmek amacı ile her bir reçeteden 450 gr numune alınarak 1350 gram standart silis kumu (agrega) ve 225 ml (S/Ç: 0.5) su ile harç karıştırma cihazında 4 dk karıştırılarak çimento harcı hazırlanmıştır. Hazırlanan harçlar çelik kalıplara dökülerek sarsma aletine yerleştirilmiştir. Sarsma aletinde harca 2 dk boyunca 120 vurus yapılarak kalıba gözeneksiz bir şekilde yerleşmesi sağlanmıştır. Daha sonra sarsma cihazından alınan kalıpların yüzeyleri mala ile düzeltilerek nem dolabına yerleştirilmiştir. Nem dolabında numuneler 24 saat bekletildikten sonra kalıplardan çıkartılarak nem dolabında suyun içerisinde 2, 7 ve 28 gün bekletilmiştir. Daha sonra günü gelen numuneler nem dolabından çıkartılarak eğme ve basma dayanımı test cihazı ile mukavemetlerine bakılmıştır (Resim 3.6).



Resim 3.6 Eğme ve Basma Dayanımı Cihazı

3.5.8 SEM Cihazı ile Mikro Yapı İncelemeleri

Nem dolabından çıkartılan 28 günlük numunelere mukavemet deneylerinden sonra kalan parçalardan 1x1x1 cm'lik kesitler kesilmiştir. Bu kesitler BAL-TEC SCD 005 Sputter Coater marka kaplama cihazı ile karbonla kaplanmıştır. Daha sonra LEO 1430 VP MARKA Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) mikro yapıları incelemeleri yapılmıştır (Resim 3.7).



Resim 3.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

4. BULGULAR

4.1 Yoğunluk Analizi ve Yüzey alanı Ölçüm Sonuçları

Portland çimentosuna artan miktarda bor atık katkısı sonucu reçetelerin yoğunluklarının düştüğü ve artan bor atık katkısına paralel olarak ise Blaine değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Bor atığının yoğunluğu PÇ'den düşük olduğu için katkı miktarını artırdıkça reçetelerin yoğunluğunu düşürmüştür. Ayrıca bor atık tane boyutu -90µm altına öğütüldüğü için artan oranlarda atık katkısı ile Blaine değerlerinde artış görülmektedir (Çizelge 4.1). Pektin katkılı reçeteleri incelediğimizde pektin katkısının hem yoğunluk hem de Blain değerlerine önemli bir katkısının olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.1 Reçetelerin Yoğunluk Analizi Sonuçları

Reçeteler	Yoğunluk (gr/cm ³)	Blaine (cm ² /gr)
R1	3,23	2983
R2	3,23	3178
R3	3,23	3223
R4	3,26	3319
R5	3,23	3256
R6	3,23	3241
R7	3,23	3229
R8	3,20	3236

4.2 Hacim Genleşmesi Deney Sonuçları

Reçetelerden hazırlanan harçların hacim genleşmesi sonuçlarını incelediğimizde; Hazırlanan tüm bor atık ve pektin katkılı harçların hacim genleşmesi değerleri TS EN 197-1'de verilen değerlerin altındadır. Bor atık ve pektin katkılı harçlar kontrol numunesi ile

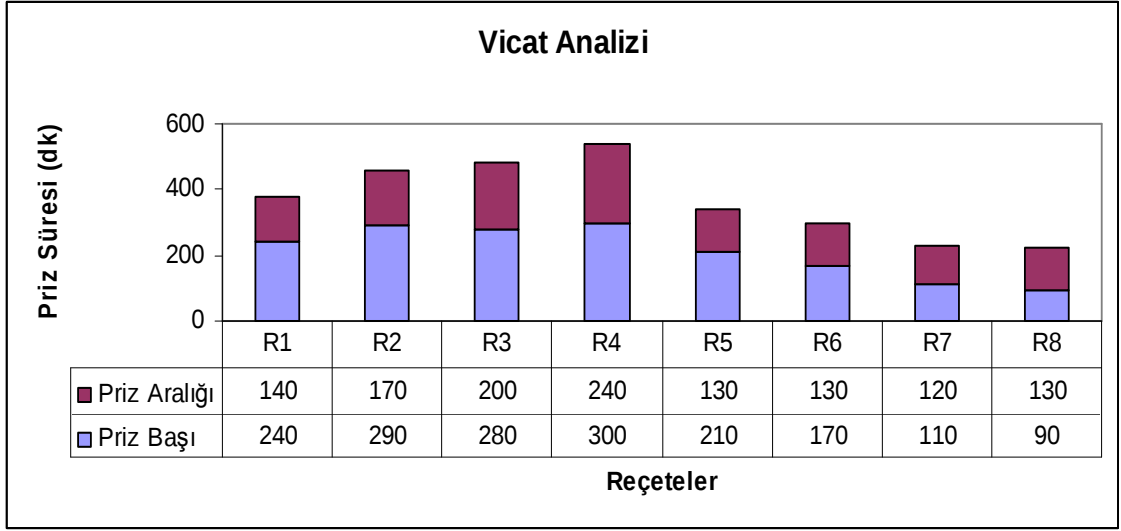
kıyasladığımızda hacim genişmesi sonuçlarında önemli bir değişiklik görülmemektedir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 Reçetelerin Hacim Genleşmesi Sonuçları

	a	b	(b-a)
R1	5 mm	7 mm	2 mm
R2	5 mm	7 mm	2 mm
R3	5 mm	8 mm	3mm
R4	6 mm	8 mm	2 mm
R5	5 mm	8 mm	3 mm
R6	7 mm	9 mm	2 mm
R7	5 mm	8 mm	3mm
R8	8 mm	11 mm	3 mm

4.3 Priz Başı ve Priz Sonu Deneyi Sonuçları

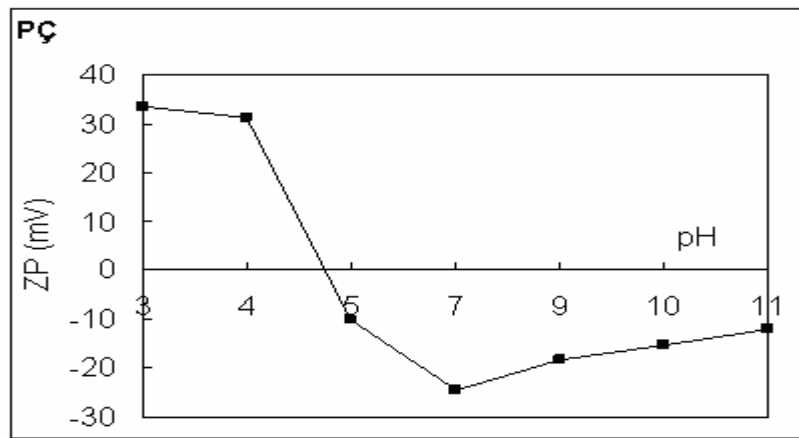
Reçetelerin priz başı ve sonu analizi (vikat) sonuçlarını incelediğimizde bor atık katkısının miktarına paralel olarak prizlenme sürelerinin arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.1). Literatürden bilindiği üzere bor atık katkısı Portland Çimentosunun Hidratasyon sürelerini geciktirmektedir (Kavas 2007). Bor atığının yanı sıra pektin katkılı reçeteleri incelediğimizde ise pektin katkısının artışına paralel olarak prizlenme sürelerinin kısaldığı görülmektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Vicat Analizi Sonuçları

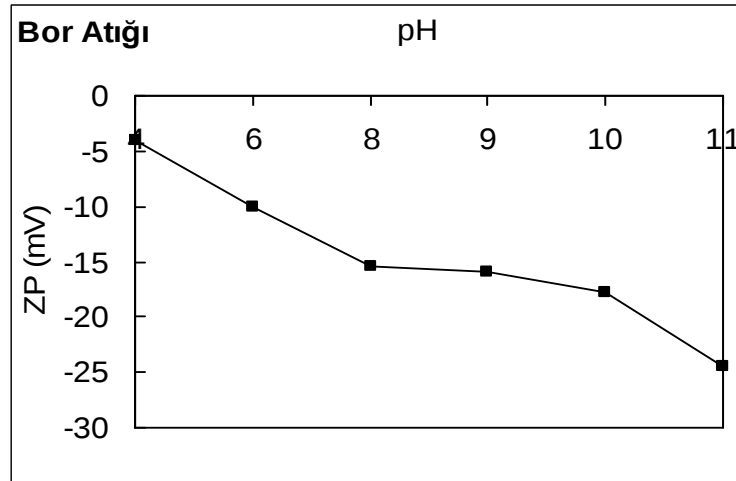
4.4 Zeta Potansiyeli Sonuçları

Portland Çimentosunun saf suda pH' ya bağlı Zeta Potansiyel (ZP) ölçümleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir. ZP değerleri pH 3 de 33 mV civarında iken pH 4'den itibaren hızlı bir düşüş göstermiş ve pH 4.5 civarında sıfır yük noktasına ulaşmıştır. Bu pH'dan sonra klinker yüzey şarjı pozitifden negatife dönüşmekte ve pH 7 de -24 mV'a ulaşmaktadır. Ancak, bu pH'dan sonra mutlak değer olarak ZP yeniden azalmakta ve pH 11 civarında (ki bu PH klinker süspansiyonunun kendi tabii pH'sıdır) -12 mV'a inmektedir.



Şekil 4.2. Portland Çimentosunun PH'ya göre Zeta Potansiyeli

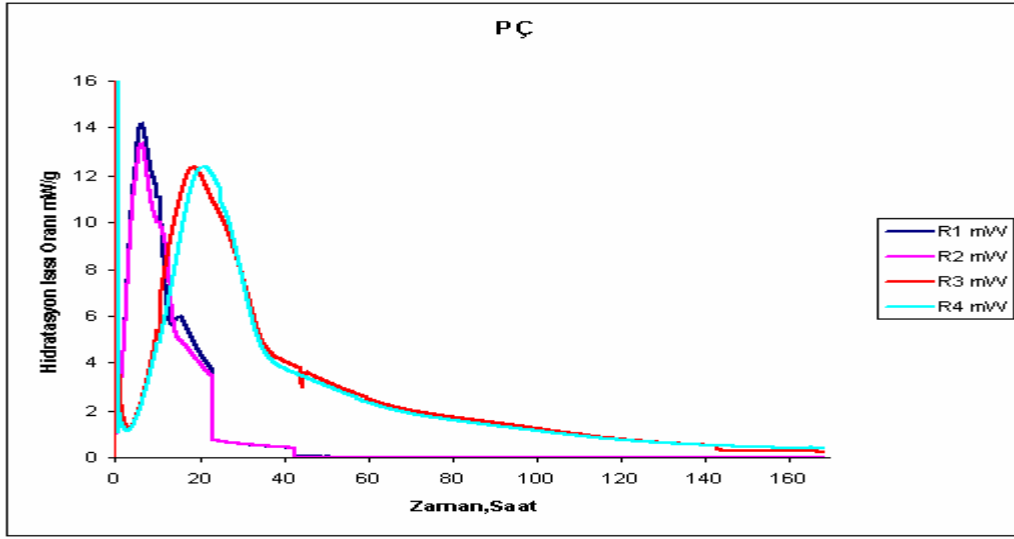
Bor atığı saf suda pH' a bağı Zeta potansiyeli ölçümleri yapılmış ve elde elden sonuçlar Şekil 4.3'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi pH 4-11 arasında yapılan ölçümlerde Bor atığının sıfır yük noktası elde edilememiş, diğer bir ifadeyle bütün pH değerlerinde negatif yüzey yüküne sahip olduğu belirlenmiştir. Zeta Potansiyel değeri pH 4 te -5 mV civarında olduğu görülmüştür. Daha sonra pH 11' e kadar doğrusal olarak düşmüştür. pH 11' de yaklaşık -25 mV ölçülmüştür.



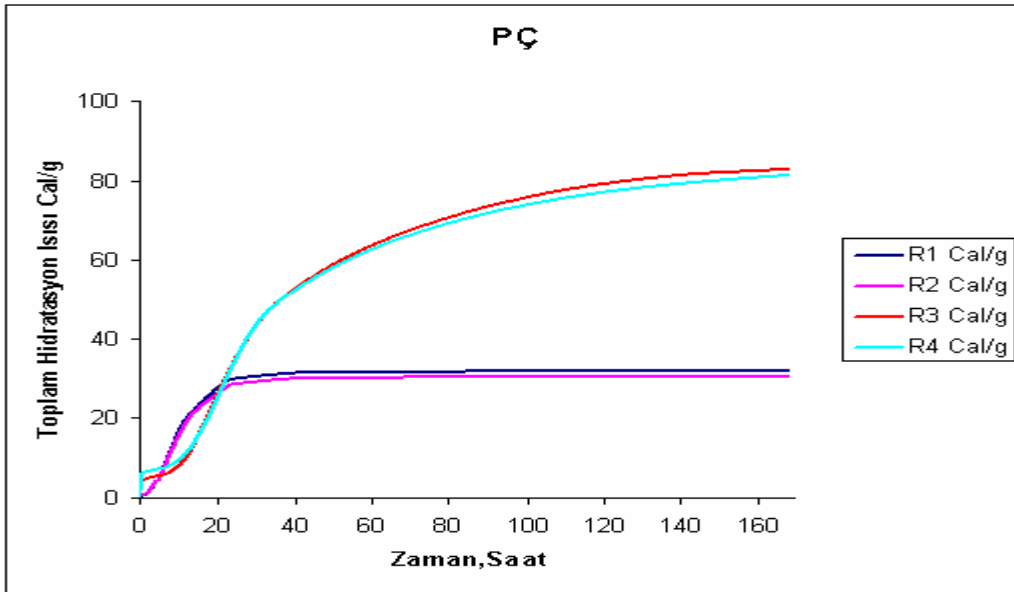
Şekil 4.3. Bor Atığının pH'ya göre Zeta Potansiyeli

4.5 Mikrokaleorimetre Ölçümü Sonuçları

PC'nin hidratasyonu bireysel klinker mineralleri ile CS (Kalsiyum Sülfat) ve su arasında değişik hızlarda eş zamanlı ve başarılı bir şekilde ilerleyen, birbirini etkileyen bir dizi reaksiyondan oluşur (Ivan 1998). R2 numunesinin hidratasyon ergisi standart R1 numunesine benzer bir şekildedir. Bu durum PC ye %1 oranlarındaki bor içerikli atık katkısının PC'nin hidratasyon davranışlarına önemli derecede etki etmediğini göstermektedir. Ancak, atık katkı miktarındaki artış hidratasyon başlangıcında ötelenmeye ve aynı zamanda da hidratasyon süresinde uzamaya neden olmaktadır (Şekil 4.4). Bu nedenle atık katkısının artması toplam hidratasyon ısısında artışa neden olur (Şekil 4.5). Sonuç olarak, atık miktarında ki artış nedeniyle ortama verilen yabancı iyon sayısı artmakta ve hidratasyon mekanizması hem zamansal hem de şiddet olarak etkilenmektedir.

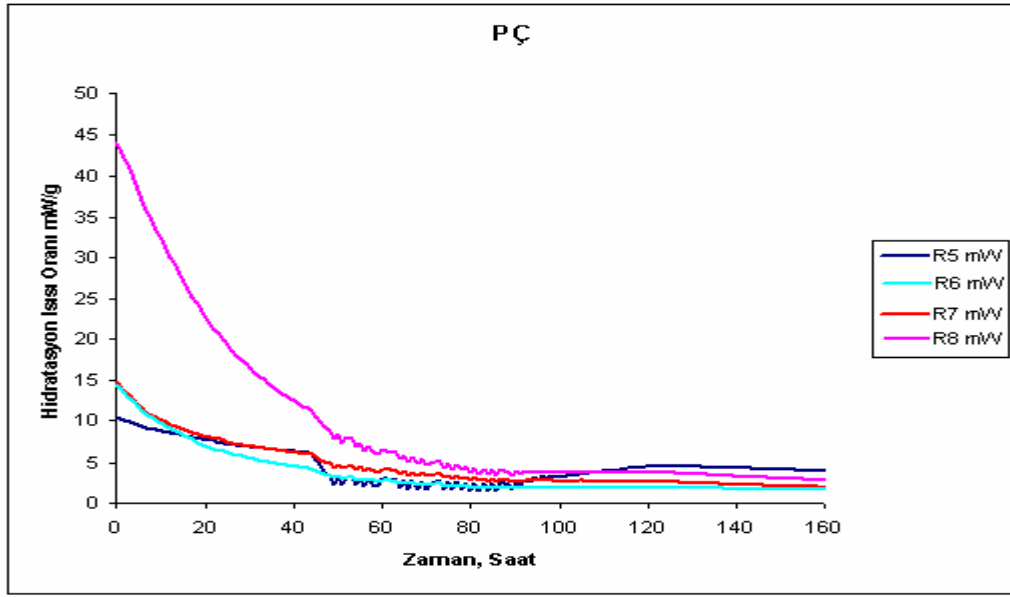


Şekil 4.4 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Zamana Bağlı Hidratasyon Isısı Oranı

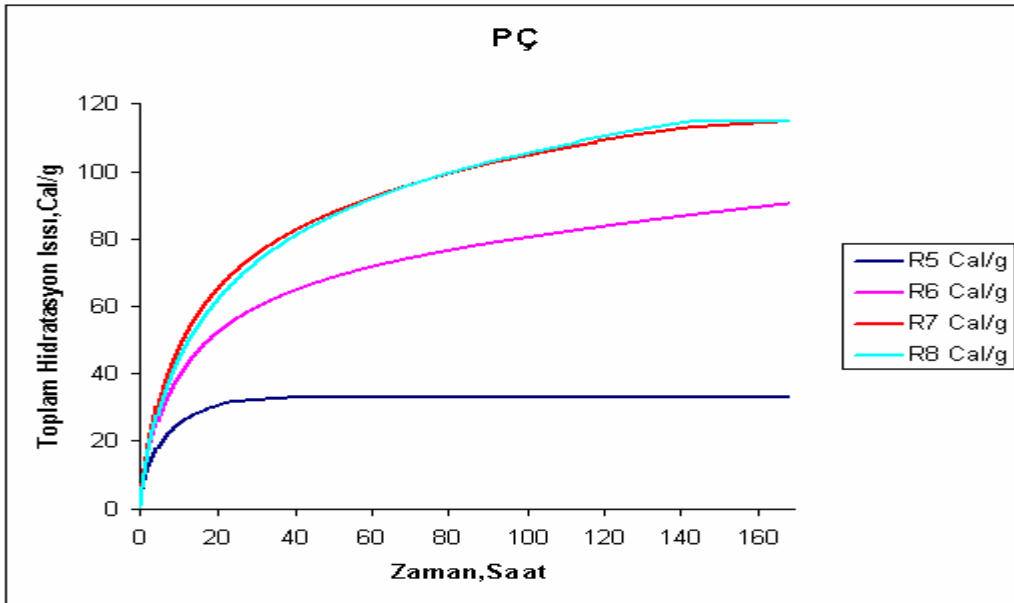


Şekil 4.5 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Zamana Bağlı Toplam Hidratasyon Isısı

Pektin katkılı reçetelerin Hidratasyon ısıları oranlarını incelediğimizde ise (Şekil 4.6) pektin katkısının miktarındaki artışa paralel olarak Hidratasyon ısıları da artmıştır. Toplam açığa çıkan Hidratasyon ısılarını incelediğimizde (Şekil 4.7) pektin katkısı artışı ile Hidratasyon ısılarının arttığı görülmektedir.



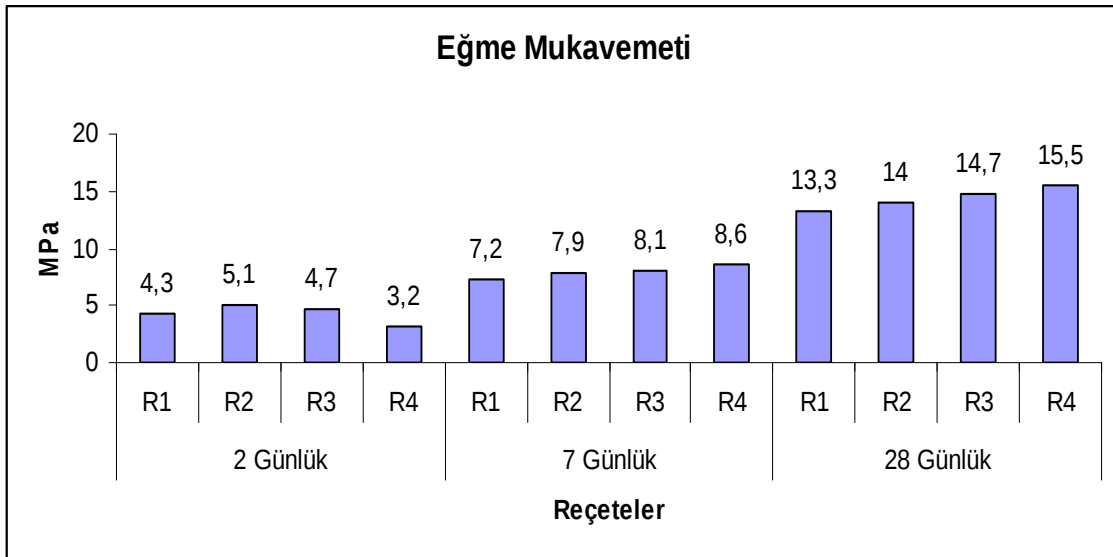
Şekil 4.6 Pektin ve % 3 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Zamana Bağlı Hidratasyon Isısı Oranı



Şekil 4.7 Pektin ve % 3 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Zamana Bağlı Toplam Hidratasyon Isısı

4.6 Mukavemet Deneyi Sonuçları

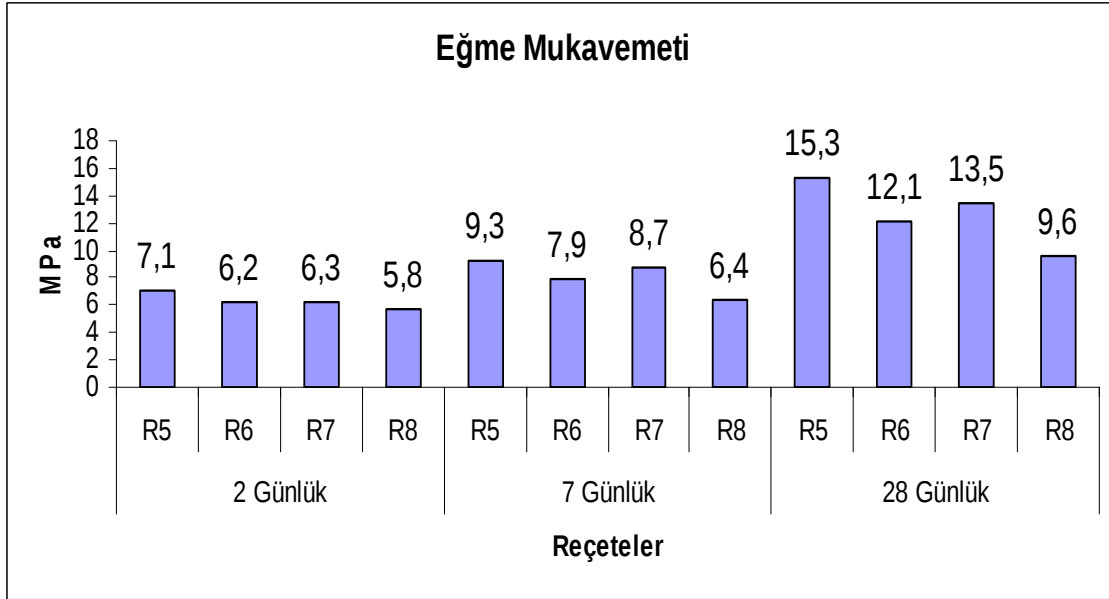
Mukavemeti sonuçlarını incelediğimizde (Şekil 4.8); 2 gün kürlenene numunelerin eğme mukavemetlerinin artan bor içerikli atık katkısına bağlı olarak çok etkilenmediği, sadece %1 atık katkılı numunenin mukavemetinin arttığı diğer numunelerde ise mukavemetin çok küçük bir oranda azaldığı görülmektedir. 7 gün kürlenene numunelerde ise durum daha farklıdır. Sadece % 1 ve % 3 bor atık katkılı numunelerde standart numunenin eğme mukavemeti değerine kıyasla artış görülmektedir. % 5 bor atık katkılı numunede ise azalma vardır. 28 günlük numunelerin eğme dayanımlarına baktığımızda bor atık katkısı ile eğme dayanımının arttığı belirlenmiştir. Bu durum bor içerikli atık katkısının puzolanik bir katkı olduğunu ve 7 günlük kürlenme sonrasında puzolanik aktivitesini sergilemeye başladığı şeklinde yorumlanabilir. Çünkü çimento katkılarından puzolanik katkılar 7 günlük mukavemet sonrasında etkilerini gösterirler. Ayrıca daha önceki bölümlerde tartışıldığı üzere (Mikrokalorimetre verilerinde) bor içerikli atıklar çimento bünyesinde yer alan kalsiyum iyonlarının çözünürlüğünü artırmakta ve böylece CH ların oluşumunu geciktirmektedir. Bu nedenle mukavemet kazanma süreleri uzamaktadır.



Şekil 4.8 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Eğme Mukavemeti Sonuçları

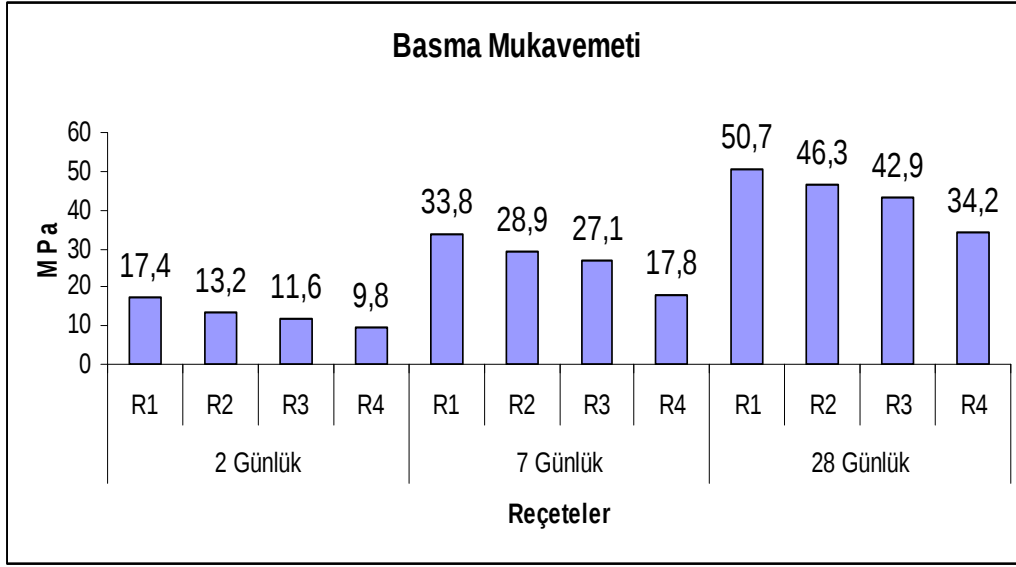
Pektin katkılı reçetelerin eğme mukavemeti sonuçlarını incelediğimizde (Şekil 4.9); % 0,1 Pektin katkılı numunelerin (R5) 2, 7 ve 28 günlük eğme mukavemeti sonuçları diğer pektin

katkılı reçetelere oranla yüksek değerler vermiştir. Pektin ve bor atı ı katkılı numuneler sadece bor atı ı katkılı numuneler ile kıyaslandığında ise; 2 günlük pektin katkılı numunelerin e me mukavemeti sonuçları kontrol numunesinden ve bor atık katkılı numunelerden yüksek çıkmıştır. Buda pektinin priz hızlandırıcı rolünü ve erken mukavemeti artırdığını göstermektedir.



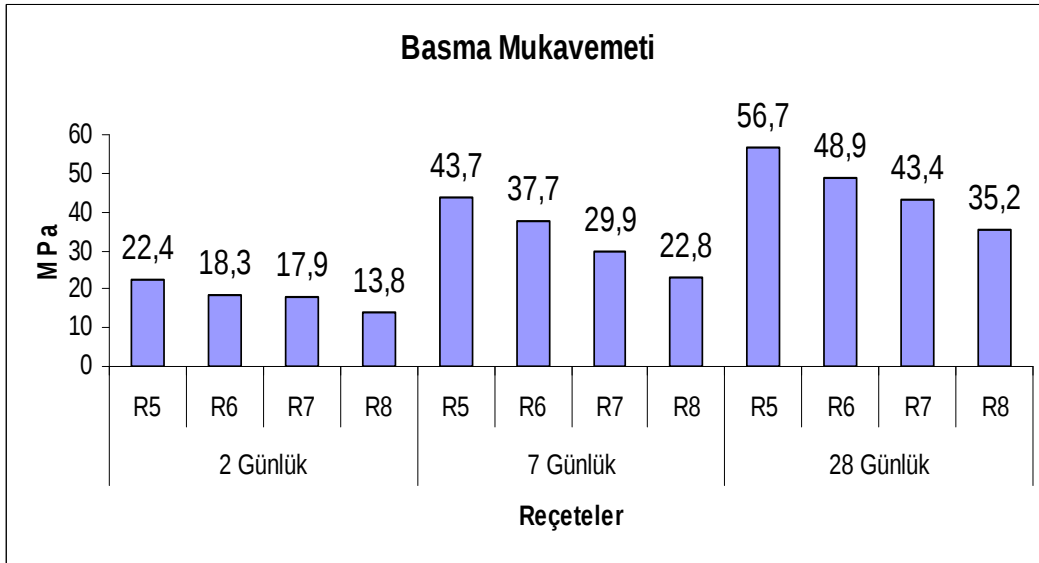
şekil 4.9 Pektin ve %3 Bor Atık Katkılı Reçetelerin E me Mukavemeti Sonuçları

Bor atık katkılı reçetelerin basma mukavemeti sonuçlarını incelediğimizde (şekil 4.10); bor atık katkısının artışına paralel olarak basma mukavemeti sonuçlarının sürekli düştüğü görülmektedir. Literatürde ki çalışmalarda da bu durum görülmektedir. (Kavas 2007,  zdemir 2003). % 1 ve % 3 bor atık katkılı reçetelerin 28 günlük mukavemet değerleri TS EN 196 standartında sınırlandırılmış olan CEM I  imentosunun limitlerinin üzerinde çıkmıştır.



Şekil 4.10 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Basma Mukavemeti Sonuçları

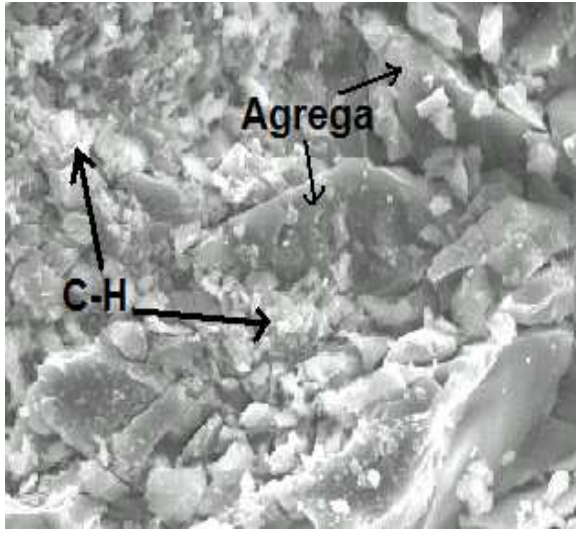
Pektin katkıli reçetelerin basma mukavemeti sonuçlarını incelediğimizde ise (Şekil 4.11); pektin katkısının artışı ile basma mukavemet değerlerinde düşme olduğu görülmektedir. % 0,5 den fazla pektin katkısı sonucu basma mukavemeti değerleri standart değerlerin atında kaldığı belirlenmiştir. % 0,1 pektin katkısı ve %3 bor katkıli reçetenin (R5) basma mukavemeti sonuçları kontrol numunesinin sonuçlarını geçmiştir.



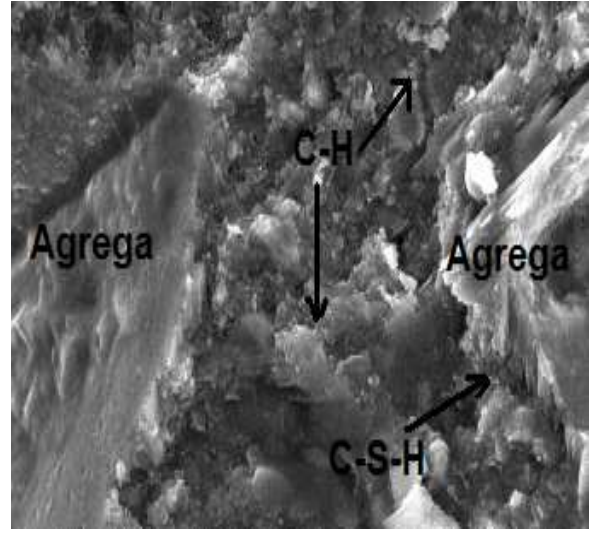
Şekil 4.11 Pektin ve %3 Bor Atık Katkılı Reçetelerin Basma Mukavemeti Sonuçları

4.7 SEM Analizi Sonuçları

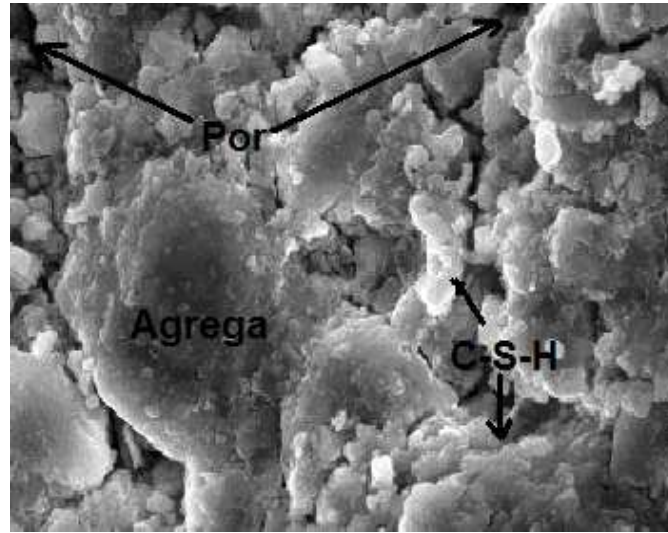
R1 standart deney numunelerinin 2 günlük (a) SEM görüntüsünde C-H fazlarının kristallendiği, 7 günlük SEM görüntüsünde (b) agrega taneleri C-H fazları ve C-S-H jellerinin olduğu görülmektedir. 28 günlük SEM analizi (c) sonuçlarında ise C-H fazlarının kaybolduğu ve yerini C-S-H jellerine bıraktığı belirlenmiştir.



(a)



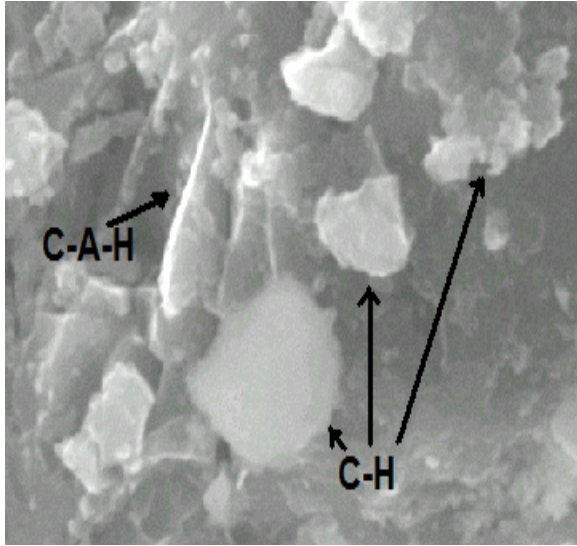
(b)



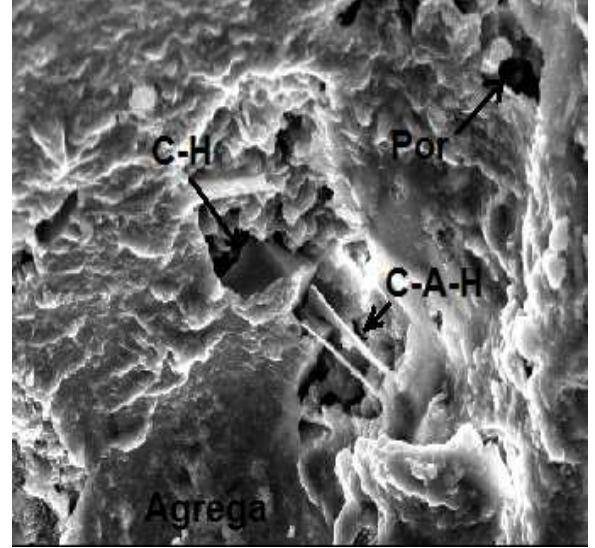
(c)

Şekil 4.12 R1 Numunesinin 2, 7 ve 28 Günlük SEM Görüntüleri (x7500)

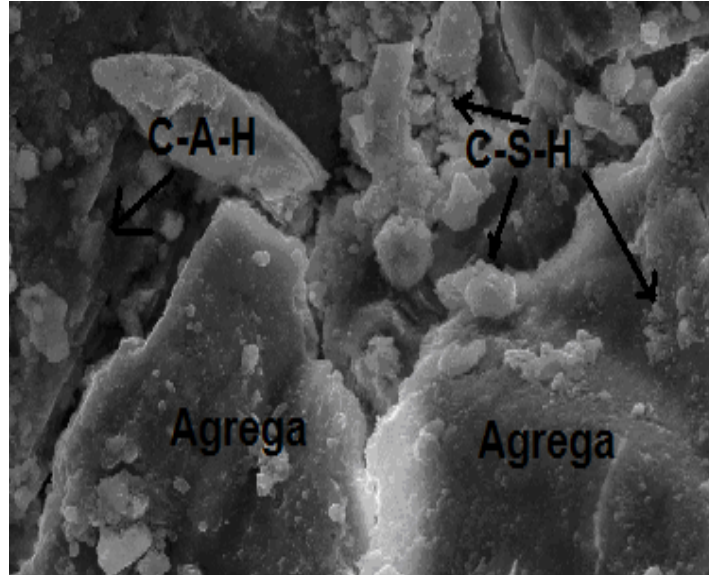
R2 numunesinin 2 günlük SEM resmini (a) incelediğimizde R1 standart numunesinden farklı olarak C-H fazlarının yanı sıra C-A-H yapıları görülmektedir. Aynı durum 7 ve 28 (b ve c) günlük numunelerde de dikkat çekmektedir.



(a)



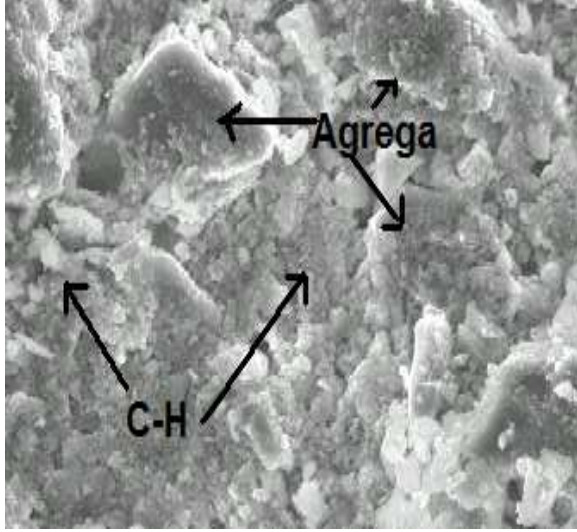
(b)



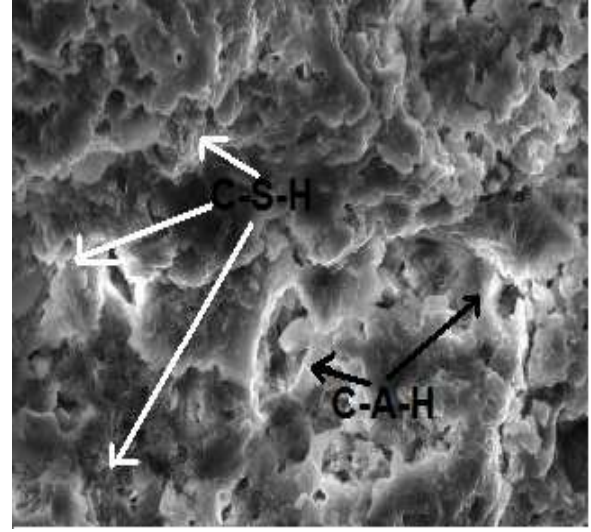
(c)

Şekil 4.13 R2 Numunesinin 2, 7 ve 28 Günlük SEM Görüntüleri (x7500)

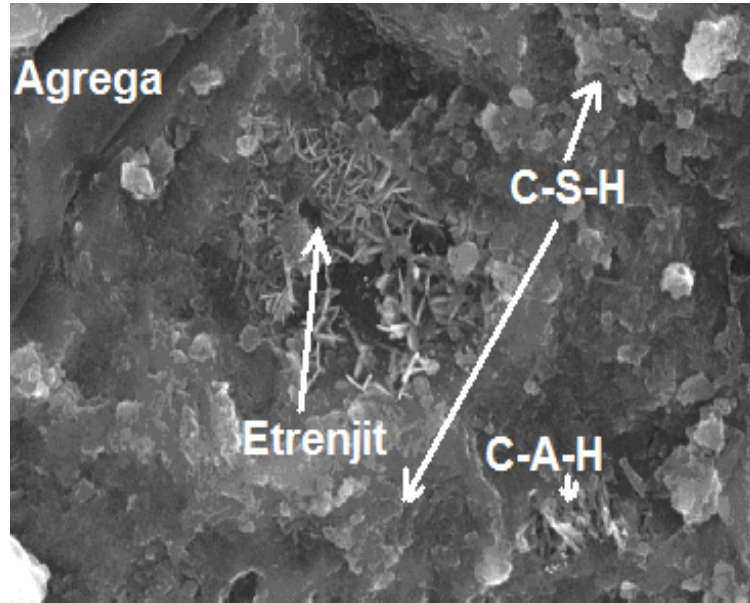
R3 numunesinin SEM analizi sonuçlarını incelediğimizde; 2 günlük (a) numunelerde C-H fazları görülmektedir. 7 günlük numunelerde (b) C-S-H jelleri ve C-A-H yapılarını görmekteyiz. 28 günlük numuneleri (c) incelediğimizde ise C-S-H jelleri ve C-A-H yapılarının yanı sıra iğnemi Etrenjit yapıları dikkat çekmektedir.



(a)



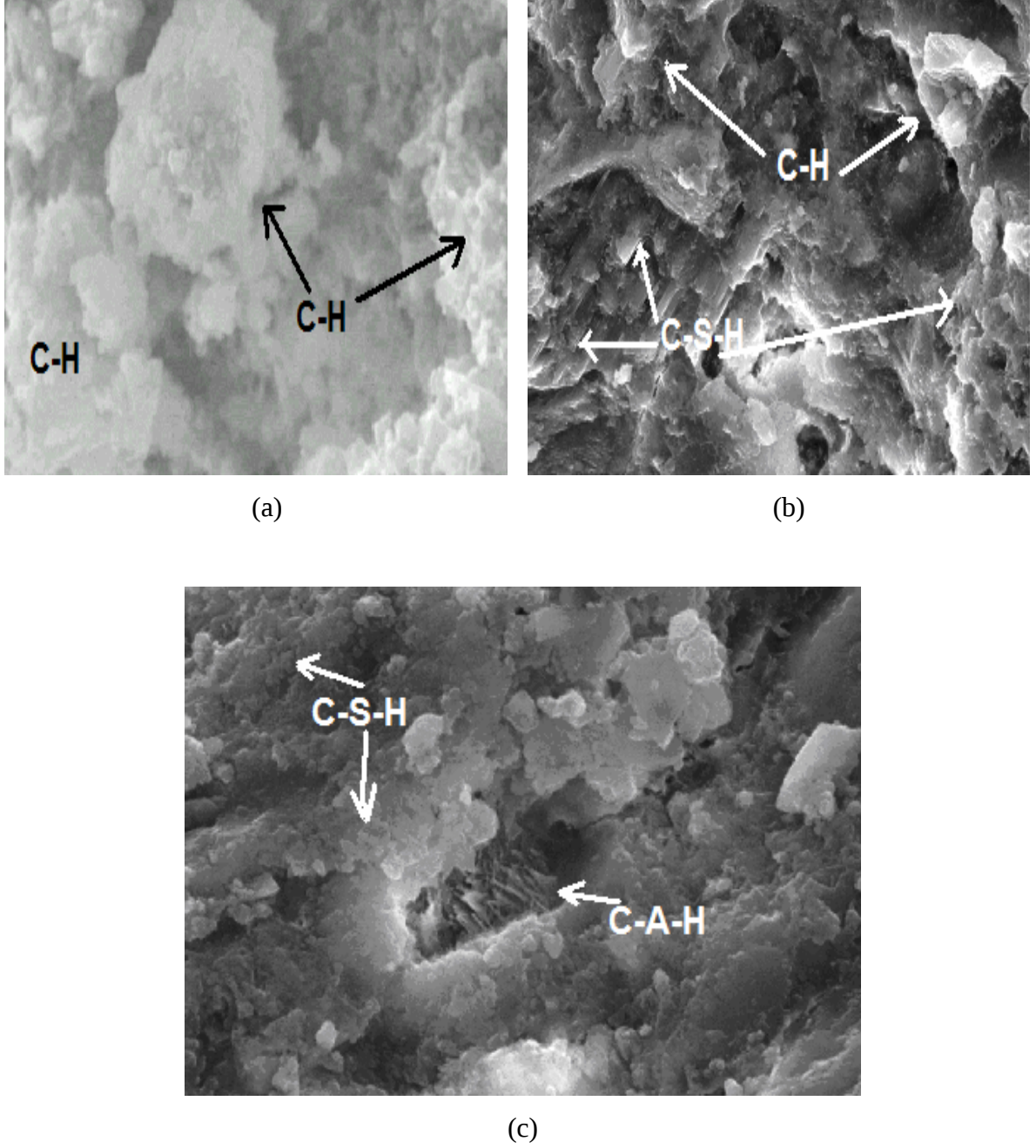
(b)



(c)

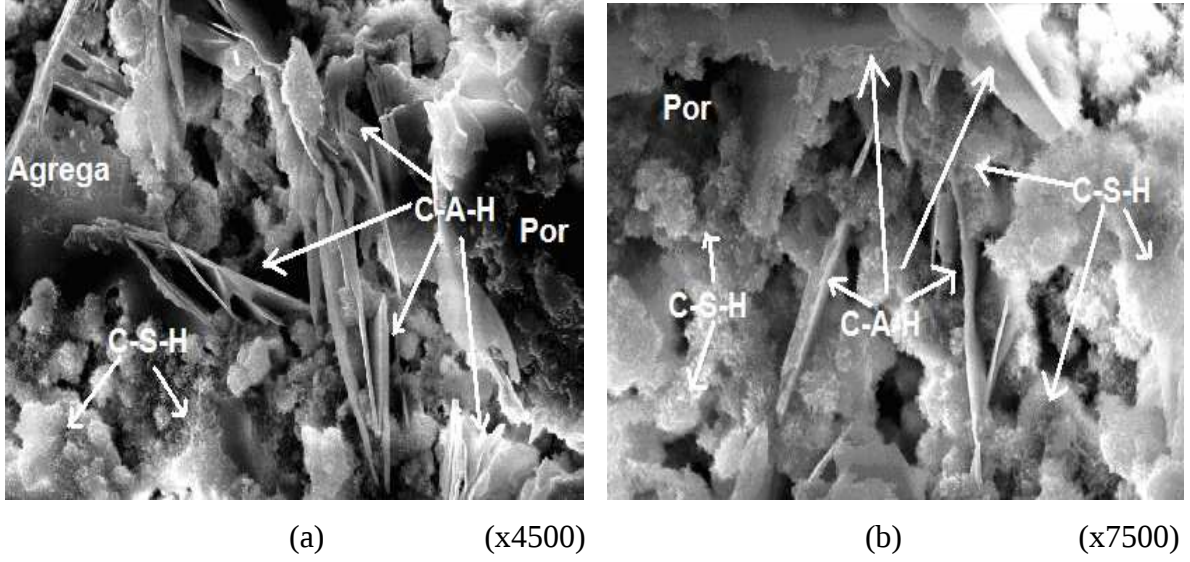
Şekil 4.14 R3 Numunesinin 2, 7 ve 28 Günlük SEM Görüntüleri (x7500)

R4 numunesinde ise çok sayıda erken dönemde oluşan C-H görülmektedir (bulutcuuk şeklinde). 7 günlük numunelerde (b) ise C-H fazlarının yanında C-H-S jellerini görmekteyiz. 28 günlük (c) SEM analizi sonuçlarında C-S-H jelleriyle birlikte C-A-H yapılarının olduğu belirlenmiştir.



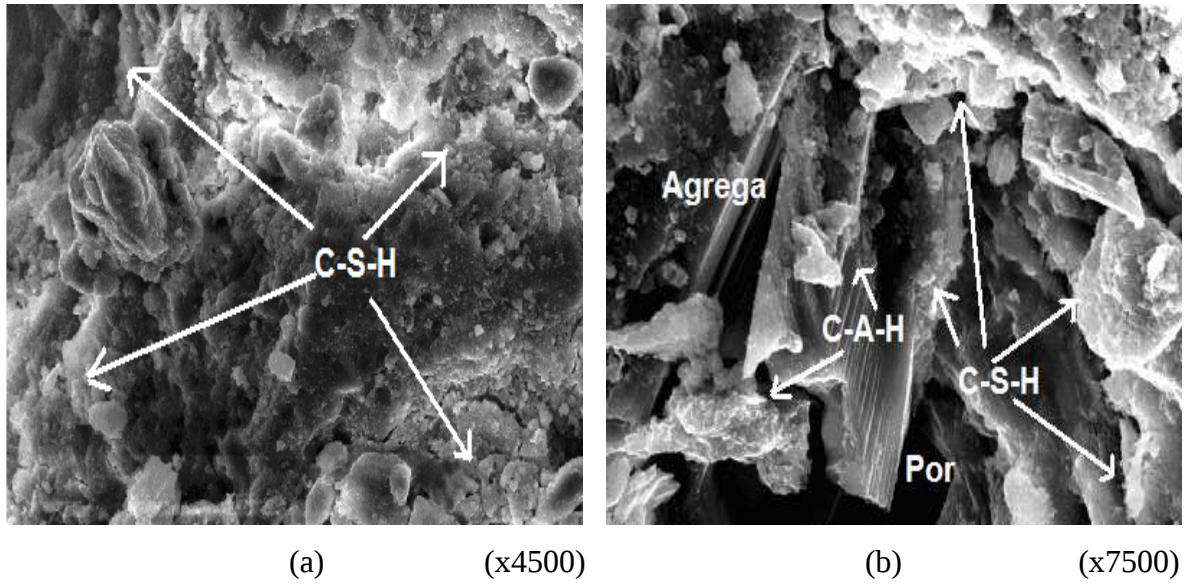
Şekil 4.15 R4 Numunesinin 2, 7 ve 28 Günlük SEM Görüntüleri (x7500)

%0.1 Pektin ve %3 bor atığı katkı R5 çimento harcının 28 günlük SEM görüntülerinde C-S-H jelleri ve C-A-H yapıları görülmektedir.



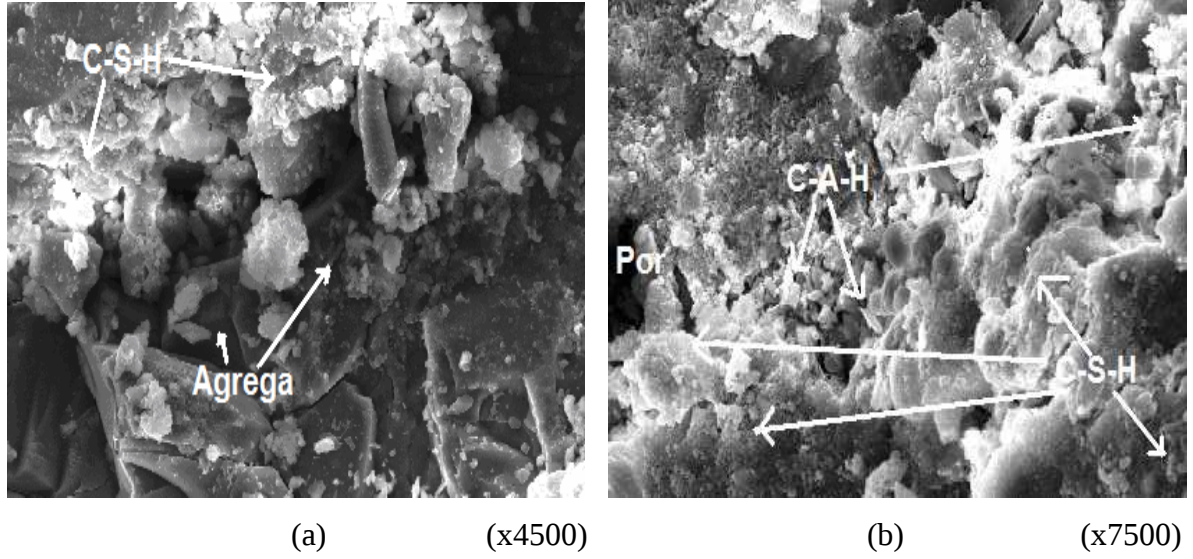
Şekil 4.16 R5 Numunesinin 28 Günlük SEM Görüntüsü

%0.3 Pektin ve %3 bor atığı katkı R6 çimento harcında C-S-H hidratasyon ürünlerinin yanı sıra C-A-H fazları ve gözenekler görülmektedir.



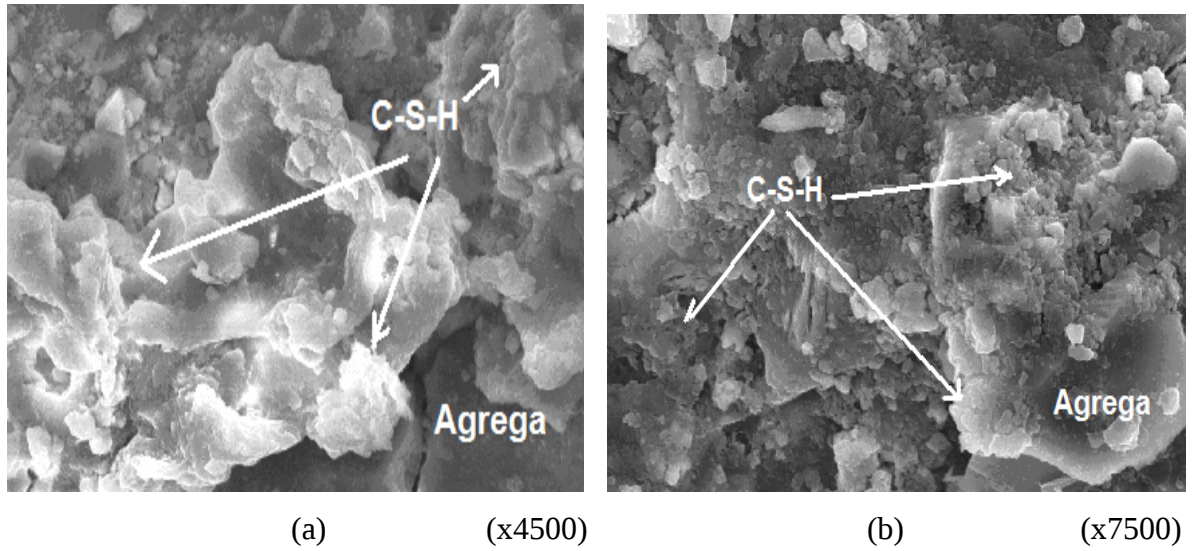
Şekil 4.17 R6 Numunesinin 28 Günlük SEM Görüntüsü

%0.5 Pektin ve %3 bor atığı katkı R7 numunesinin SEM fotoğrafında agregaya tutunmuş C-S-H jelleri görülmektedir. 7500 büyütmedeki görüntüsünü (b) incelediğimizde ise C-S-H jellerinin yanı sıra C-A-H yapıları ve gözenek görülmektedir.



Şekil 4.18 R7 Numunesinin 28 Günlük SEM Görüntüsü

%0.7 Pektin ve %3 bor atığı katkı R8 numunesini incelediğimizde agregaya yüzeyine tutunmuş C-S-H jelleri gözlenmektedir.



Şekil 4.19 R8 Numunesinin SEM Görüntüsü (7500x)

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

-

Bu çalışmada elde edilen sonuçları aşağıdaki şekilde sıralamak mümkündür.

- i. Reçetelerin özgül ağırlıkları (yoğunlukları) incelendiğinde katkı reçetelerin özgül ağırlıklarının katkısız Portland Çimentosundan daha düşük olduğu, katkı miktarının artışıyla daha da düştüğü görülmüştür. Bu durum katkıların özgül ağırlıklarının Portland Çimentosunun özgül ağırlığından daha düşük olmasıyla açıklanabilir.
- ii. Elde edilen çimento karışımlarının özgül yüzey değerleri incelendiğinde (Çizelge 4.1) katkılı reçetelerin özgül yüzey değerleri Portland Çimentosunun özgül yüzey değerinden yüksektir. Bu durumdan bor atığının özgül yüzeyinin Portland çimentosundan yüksek olduğu şeklinde izah edilebilir.
- iii. Elde edilen çimento hamurlarının priz süreleri incelendiğinde; bor atığı katkı miktarı arttıkça reçetelerin priz sürelerinin arttığı gözlemlenmiştir. Fakat üçüncü bileşen olarak artan oranda organik katkı (pektin) ilavesi sonucu priz sürelerinin kısaldığı görülmektedir (Şekil 4.1). Literatür çalışmalarından da bilindiği üzere bor atık katkısı çimentonun prizlenmesini geciktirmektedir (Özdemir 2003) ve bor atık katkılı çimentoya pektin katkısı priz sürelerini öne çekmektedir (Kavas 2007).
- iv. Hazırlanan çimento hamurlarının hacim genleşmesi değerleri incelendiğinde (Çizelge 4.2) tüm çimento hamurlarının hacim genleşmesi değerlerinin TS standartına uygun olduğu görülmüştür ($<10\text{mm}$). Çimento hamurlarında hacim genleşmesini etkileyen faktör çimentoda bulunan serbest kireç miktarıyla ilgilidir. Deneylerde kullanılan çimentodaki serbest kireç miktarının düşük olması hacim genleşmesi değerlerinde olumlu etki yapmıştır.
- v. Zeta Potansiyeli analizlerine göre (Şekil 4.2); Düşük pH da yüzeyin pozitif olması ortamdaki H^+ iyonlarının negatif yük merkezlerine adsorplanması,

C₃S/C₂S fazlarının yüzeylerinde oluşan Si-OH gruplarının veya C₃A ve C₄AF fazlarının yüzeyindeki Al-OH gruplarının veya bu dört fazında yüzeyinde oluşabilecek Ca-OH gruplarının iyonizasyonu ile OH gruplarını kaybetmesiyle gerçekleştiği söylenebilir. PH arttıkça yüzeyin negatif yönde ZP'nin artmaktadır. Buda ortamdaki OH⁻ iyonları yüzeyin pozitif yük merkezleriyle etkileşip yüzeyi negatif yapmaktadır.

- vi. Mikrokaleorimetre sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.4, 5); Standart numune ve %1 bor atık katkılı numunenin mikrokaleorimetre eğrileri birbirine benzerdir. %3 ve %5 bor atık katkısı ile hidrasyon ısılarının arttığı fakat hidrasyon sürelerinin uzadığı belirlenmiştir. Pektin katkılı reçetelerde (Şekil 4.6, 7) ise katkı miktarının artışına paralel olarak hidrasyon ısılarının arttığı ve priz sürelerinin kısaldığı görülmektedir.
- vii. Elde edilen çimento karışımlarından oluşturulan harçlar 2, 7 ve 28 gün sonunda eğme ve basma dayanımı testlerine tabi tutulmuş ve şu sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 4. 8, 9, 10, 11). Bor atık katkılı harçlar, atık katkısı miktarı arttıkça eğme mukavemetinin arttığı fakat aynı aranda basma mukavemetinin azaldığı görülmektedir. Burada dikkati çeken bor atık katkılı harçların durum 2 ve 7 günlük mukavemet değerleri düşük olmasına rağmen 28 günlük mukavemet değerleri (% 1 ve 3 bor atık katkılı) TS standardı dahilindedir. Yapılan benzer çalışmalarda da bor atık katkılı harçların geç dayanım kazandıkları bilinmektedir. Pektin ve % 3 bor atığı katkılı harçları incelediğimizde ise Pektin katkısının etkisi ile sadece bor atık katkılı harçlara oranla mukavemet değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Fakat pektin katkılı numunelere baktığımızda ise pektin katkısının artışına paralel olarak mukavemeti değerlerinin düştüğü görülmüştür. Reçeteler arasında en iyi sonucu ise (R5) % 0,1 pektin ve % 3 bor atık katkılı harc sağlamıştır. R5'in mukavemet değeri şahit reçete dahil diğer tüm reçetelerden yüksek olduğu gibi erken dayanımında yüksek olduğu

belirlenmiştir. R6 ve R7 reçeteleri mukavemet sonuçlarında TS standartlarına uygundur.

- viii. SEM analizi sonuçlarını incelediğimizde; harçların mikro yapılarında çoğunluğu C-S-H jellerinden oluşan hidratasyon ürünleri görülmektedir.
- ix. Yukarıda verilen bilgiler ve elde edilen veriler ışığında %3 oranında bor atık katkısı ve %0.1 oranında pektin katkısı ile standart CEM I harcından daha iyi mukavemet değerlerine sahip harçlar elde edilmiştir.
- x. Bor atıklarının çimentoda kullanımı üzerine son yıllarda birçok çalışma yapılmıştır. Çimento fabrikalarının bu tür çalışmalara daha fazla ilgili olması gerekirken, aksine hiç ilgilenmedikleri için atık barajları dolup taşmaktadır.
- xi. Bu atıkların çevreye ve canlılara verdiği zararlar da dikkate alındığında durumun önemi daha da iyi anlaşılmaktadır. Bor atığı çimento ve beton özelliklerine katkı sağlar, fakat nakliyeden kaynaklanan maliyet çimento üretimine de yansıtacağından her atığın bulunduğu bölge şartlarında değerlendirilmesi anlamlı olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Anon, 1998, “Çimento Hammaddeleri ve Yapı Malzemeleri”, Devlet Planlama Teskilatı, Ankara, 62 s.
- Bentli İ., Özdemir O., Çelik M. S., Ediz N., 2005, “Bor Atıkları ve Değerlendirme Stratejileri”, 1. Uluslar Arası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Kütahya, 250-258
- Boncukcuoğlu R., Yılmaz M. T., Kocakerim M. M., Tosunoğlu V., 2002, “Utilization Of Trommel Sieve Waste As An Additive In Portland Cement Production”, Cement And Concrete Research, 32 , 35-39
- Bozkır S. M., 1995, “Bor Ekonomisi”, Raskill Information Services Ltd. 2 Clampham Road London SW9 Oja-England Nisan 1995, Çeviri- Ekim 1995
- Cau Dit C. C., Courtois S., 2003, “Cementation Of A Low-Level Radioactive Waste Of Complex Chemistry Investigation Of The Combined Action Of Borate, Chloride, Sulfate And Phosphate On Cement Hydration Using Response Surface Methodology”, Cement And Concrete Research, 33, 305–316
- Daimon M., Roy D.M., 1979, “Rheological Properties of Cement Mixes: II. Zeta Potential and Preliminary Viscosity Studies” Cement and Concrete Research, Vol. 9, pp. 103-110.
- DPT, 2001, “Kimya Sanayi Hammaddeleri: Bor Tuzları-Trona Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat Stronsiyum”, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Raporu Sekizinci Bes Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara.
- Erdoğan K., Tokyay M., Türker P., 2002, “Traslar Ve Traslı Çimentolar”, Türkiye Çiment Müstahsilleri Birliği Yayını, Ankara

- Evranuz O. 1985, “Ayçiçeği Tablalarından Pektin Eldesinde Pektin Kalitesini Etkileyen Faktörler ve Konu İle İlgili Teknolojik Öneriler”, Tübitak Mbeae Beslenme ve Gıda Tek. Bölümü, Yayın No: 92.
- Gürbüz Ü. ve Tekinşen O.C., 1993, “Besin Endüstrisinde Kullanılan Stabilizörler Ve Emülgatörler”, Türk Vet. Hek. Dergisi, 5 2 , 39-43.
- Huong D.M. and Luyen D.V., 1989, “Optimization Of Pectin Extraction From Dried Peel Of Citrus Grandis”, Polymer Bulletin, 22, 599-602.
- Ivan O., 1998, “Hydratation, Setting And Hardening Of Portland Cement”, Lea’s Chemistry Of Cemenet And Concrete, Ed. Hewlett Peter C., Elsevier, P: 241-297
- Keleş G., Kocakerim M.M., Boncukçuoğlu R., 2005, “Borojips ve Kolemanit Konsantrasyon Atığının Çimentoda Kullanılması” 1. Uluslar Arası Bor Sempozyumu, Kütahya, 105-112
- Kar F., 1998, “Portakal Kabuğu Pektininin Fizikokimyasal Özellikleri ve Pektin Ekstraktının Sabit Basınç Filitrasyonu”, Fırat Üniversitesi, Doktora tezi.
- Karasu B., Kaya G., Kozulu K., 2002, “Konsantre Boraks Atığının Duvar Karosu Sırlarında K-Feldspat Yerine Kullanımı, 1. Uluslar Arası Bor Sempozyumu, Kütahya, 193-197
- Kavas T., Önce G., Olgun A., Erdoğan Y., 2005, “Kolemanit Katkılı Pç Üretiminde Priz Hızlandırıcı Olarak Organik Katkı Malzemesinin Kullanılabilirliği”, I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı, Ankara, 121-125
- Kavas T., Çelik M. Y., 2001, “Ayazini Afyon Tüflerinin Çimento Sanayinde Tras Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi”, Tmoob, Maden Müh. Odası Dergisi, Ankara, 39-46

- Kavas T., Önce G., 2002, “Kırka Eskişehir Konsantratör Bor Atıklarının Pres Tuğla Üretiminde Ergitici Materyal Olarak Kullanılabilirliği”, 1. Uluslar Arası Bor Sempozyumu, Kütahya, 219-223
- Kavas T., Olgun A., Erdoğan Y., Önce G., 2007, “The Effect Of Pectin On The Physicochemical And Mechanical Properties Of Cement Containing Boron”, Building And Environment, 42, 1803-1809
- Kong H.-J., Bike Stacy G., Li Victor C., 2006, “Electrosteric Stabilization of Concentrated Cement Suspension Imparted by a Strong Anionic Polyelectrolyte and a Non-Ionic Polymer”, Cement and Concrete Research, Vol. 36, pp. 842-850.
- Köktürk U. 1997, “Çimento Hammaddeleri”, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 35 s.
- Locher P.W., 1980, “Hydration of Pure Portland Cements”, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Volume IV General Reports-Posters-Seminars, Paris.
- Nagele E, 1985, “The Zeta Potential of Cement”, Cement and Concrete Research, Vol. 15, pp. 453-462.
- Nagele E, 1986, “The Zeta Potential of Cement Part II: Effect of PH Value”, Cement and Concrete Research, Vol. 16, pp. 853-863.
- Nagele E, 1987, “The Zeta Potential of Cement Part III: The Non-Equilibrium Double Layer on Cement”, Cement and Concrete Research, Vol. 17, pp. 573-580.
- Nagele E, 1989, “The Transient Zeta Potential of Hydrating Cement Part”, Chemical Engineering Science, Vol. 44, No 8, pp. 1637-1645.
- Nagele E, 1991, “correlation Between Zeta Potential and Mechanical Properties for Cementitious Materials”, Cement and Concrete Research, Vol. 21, pp. 478-483.

- Nagele E, Schneider U., 1987, "The Zeta Potential of Cement Part IV: Effect of Simple Salts", Cement and Concrete Research, Vol. 17, pp. 977-982.
- Nagele E, Schneider U., 1989, "The Zeta Potential of Blast Furnace Slag and Fly Ash", Cement and Concrete Research, Vol. 19, pp. 811-820.
- Özmal F, Erdoğan Y., Olgun A., Atar N., Kula İ., Erdoğan M.S., Kalfa O.M., 2005, "Bor Endüstri Atıkları, Uçucu Kül ve Alünit İçeren Çimentoların Fiziksel ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi", 1. Uluslar Arası Bor Sempozyumu, Kütahya, 97-104
- Özdemir M., Öztürk N. U., 2003, "Utilization Of Clay Wastes Containing Boron As Cement Additives", Cement And Concrete Research, 33, 1659-1661
- Pilevneli, C.C. 2003, "Bilyeli Bir Karlaştırmalı Değirmende İnce Boyutlu Klinker Öğütmesinin İncelenmesi", Doktora Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak, 159 s.
- Skalny J., Young J.F., 1980, "Mechanism of Portland Cement Hydration", 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Volume I Sub-Theme II-1, Paris
- Tanglertpaibul, T. Ve Rao, M. A. 1987 . Intrinsic Viscosity Of Tomato Serum As Affected By Methods Of Determination And Methods Of Processing Concentrates, Journal Of Food Science, 52 6, 1642-1645
- Taşçı A. 1993, "Borlanmış Çeliklerin Aşınma Ve Korozyon Dayanımları", İ.Ü.F.B.E. Yüksek Lisans Tezi
- Taylor J.C., Aldridge L.P., Metulis C.E., Hinczak I., "X-ray Powder Diffraction Analysis of Cement" , Florence, KY, USA: Routledge, 2001. pp. 420.

- Terhmkhajornkit P., Nawa T., 2004, “The Fluidity of Fly Ash-Cement Paste Containing Naphthalene Sulfonate Superplasticizer”, Cement and Concrete Research, Vol. 34, pp. 1017-1024.
- TMMOB Maden Mühendisleri Odası 2005, “Madencilik Sektörü”, Türkiye Mühendis Mimarlar Odası, Maden Mühendisler Odası Dergisi.
- Topal A., 2001, “ Petrol Orada İse Bor’da Burada “ Yeni Avrasya Dergisi, Mart 2001/ 3. Yarman T., 2003, “ Bor” , Bilim ve Ütopya Dergisi, 22-23, Aralık 2003
- Topçu İ. B., Boğa A. R., Demir A., 2006, “Bor Atıklı Çimento Harçlarında Yüksek Sıcaklı Etkisinin İncelenmesi”, III. Uluslar Arası Bor Sempozyumu, Ankara, 117-121
- Uğurlu A., Özdemir M., Topçu İ. B., 2004, “Bor İçeren Kil Atıklarının Çimento İçerisinde Değerlendirilmesi”, 2. Uluslar Arası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 405-411
- Yang M., Neubauer C.M., Jennings H.M., 1997, “Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspension”, Department of Materials Science and Engineering and Department of Civil Engineering Northwestern University, Evanston, Illinois.
- Yiğit, V. 1975 . Türkiye' De Çeşitli Hammaddelerde Bulunan Pektin Miktarları Ve Pektin Üretimi Olanaktan, Tübitak Mbeae Beslenme Ve Gıda Tek. Bölümü, Yayın No: 7
- Zhang D.F., Ju B.Z., Zhang S.F., Yang J.Z., 2007, “The Study on the Dispersing mechanism of Sulfonate of Portland Cement”, Cement and Concrete Research, Vol. 70, pp. 363-368.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mustafa Ersin AKBULUT
Doğum Yeri : Sarıoğlu/KAYSERİ
Doğum Tarihi : 03.02.1983
Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dil ve Öğrendiği Kurum

İngilizce- Orta Derece- Özel Dil Kursu

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Aydınlıkevler Lisesi 1997-2000
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi 2001-2005
Yüksek Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi 2006-2009

Yayınlar

T. KAVAS, M. E. AKBULUT, B. ERSOY, A. OLGUN, S. DİKMEN, Ö. ARIÖZ, B. KARASU, A. TÜRK, “The Effects of Boron Waste Addition on Hydration Mechanisms of Cement Systems with Single Phase”, IIV. Uluslararası Seramik Kongresi, 716-727 Afyonkarahisar, 2008

T. KAVAS, M. E. AKBULUT, B. ERSOY, A. OLGUN, Ö. ARIÖZ, B. KARASU, A. TÜRK, M. G. İÇDUYGU, F. M. KAVAS, “Investigation on the Hydration Behaviour of the Borax Waste Incorporated Portland Cement in the Precence of Pectin” XI. Conference & Exhibition of the european Ceramic Society, Krackow, 2009

Üye Olduğu Dernek /Vakıflar

Türk Seramik Derneği (2004)