



**ZEOLİT VE TRAS KARIŞIMLARIYLA
HAZIRLANAN HARÇLARIN MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE YÜKSEK
SICAKLIK SONUCU TERMAL ANALİZİ**

Yeşim MERAL ÖZKAL

Danışman: Prof. Dr. Ahmet Ferhat BİNGÖL

Yüksek Lisans Tezi

İnşaat Mühendisliği Ana Bilim Dalı

2023

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ZEOLİT VE TRAS KARIŞIMLARIYLA HAZIRLANAN HARÇLARIN
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE
YÜKSEK SICAKLIK SONUCU TERMAL ANALİZİ**

(Investigation of the Mechanical Properties of Mortars Prepared with Zeolite
and Trass Mixtures and Thermal Analysis at Elevated Temperatures)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yeşim MERAL ÖZKAL

Danışman: Prof. Dr. Ahmet Ferhat BİNGÖL

Erzurum
Ağustos, 2023

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Yeşim MERAL ÖZKAL tarafından hazırlanan “Zeolit ve Tras Karışımlarıyla Hazırlanan Harçların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi ve Yüksek Sıcaklık Sonucu Termal Analizi” başlıklı çalışması 28.08.2023 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından İnşaat Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yapı Malzemeleri Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Dr. Öğr. Üyesi Türkay KOTAN <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Ahmet Ferhat BİNGÖL <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Zinnur ÇELİK <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Enstitü Yönetim Kurulunun
.../.../.... tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FBA-2021-9625

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof. Dr. Ahmet Ferhat BİNGÖL danışmanlığında sunulan “Zeolit ve Tras Karışımlarıyla Hazırlanan Harçların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi ve Yüksek Sıcaklık Sonucu Termal Analizi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	25	30
Kuramsal Temeller	9	30
Materyal ve Yöntem	22	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	16	20
Sonuç ve Öneriler	10	20
Tezin Geneli	17	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'ten büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Yeşim MERAL ÖZKAL	Prof. Dr. Ahmet Ferhat BİNGÖL
29.8.2023	29.8.2023
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Tez çalışmamda desteğini asla esirgemeyen, sağladığı bilgi ve birikimiyle çalışmamın her aşamasına katkıda bulunan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet Ferhat BİNGÖL'e içtenlikle teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca deneysel inceleme kapsamındaki yardımlarından ötürü Doç. Dr. Jale NAKTİYOK'a teşekkür ederim.

Son olarak, çalışma sürem boyunca desteğini hiç eksik etmeyen sevgili eşim Fatih Mehmet ÖZKAL'a, "*güçlü bir kadın nasıl olunur*" kavramını kızlarına öğreten canım annem Sabire MERAL'e, ilk öğretmenim ve değerli ablam Buket MERAL DURMUŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: FBA-2021-9625).

Yeşim MERAL ÖZKAL

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEOLİT VE TRAS KARIŞIMLARIYLA HAZIRLANAN HARÇLARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE YÜKSEK SICAKLIK SONUCU TERMAL ANALİZİ

Yeşim MERAL ÖZKAL

Danışman: Prof. Dr. Ahmet Ferhat BİNGÖL

Amaç: Günümüzde çimento üretiminin düşük maliyetli ve çevre dostu olması için puzolanik malzemeler kullanılmaktadır. Böylece daha az çimento kullanılmakta, çimento ürünlerinin işlenebilmesi kolaylaşmakta ve dayanımı artmaktadır. Yangınlar ise betonarme yapılar için büyük bir risktir, çünkü yapıda çok ciddi kimyasal/fiziksel değişimlere neden olmaktadır. Betonda oluşan hasarların büyük bir bölümü betonun en temel ögesi olan çimento harcında gerçekleşmektedir. Bu çalışmada, çimento yerine farklı oranlarda zeolit ve tras katkıları ikame edilen çimento harçlarının kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

Yöntem: Çalışma kapsamında geleneksel CEM I 42,5 R türü çimento ve farklı oranlarda (%5, 10, 15) puzolanik maddeler ikame edilerek hazırlanan çimento harçlarının oda sıcaklığı ve beş farklı yüksek sıcaklıktaki (100, 250, 400, 650, 800°C) basınç dayanımı ve mikro yapısı incelenmiştir. Ayrıca çimento harçlarının ısı davranışlarını belirlemek için termogravimetrik analiz uygulanmış ve çimento harcının yüksek sıcaklık seviyelerindeki bozunma sürecinin kimyasal kinetik analizi gerçekleştirilmiştir. Katkılı çimento harçlarında yüksek sıcaklıkta oluşan fiziksel ve kimyasal değişimlerin daha iyi anlaşılmasında XRD, SEM, FTIR ve BET analizleri uygulanmıştır. Ayrıca, zeolit ve tras katkılı çimento harçları için yüksek sıcaklık seviyelerinde oluşan fiziksel ve kimyasal değişimlerin belirlenmesi amacıyla TG-DTG/DSC analizleri gerçekleştirilmiştir.

Bulgular: Basınç dayanımı deneylerinin gösterdiği üzere, zeolit katkılı harçlarda tras katkılı harçlara kıyasla her sıcaklık seviyesinde asgari %5 civarında daha düşük basınç dayanımı elde edilmiştir. Kullanılan zeolit miktarı arttıkça görülen dayanım kaybı, trasa kıyasla yine oransal olarak daha fazladır. Ayrıca, gerek tamamen çimento içeren ve gerekse zeolit veya tras katkılı harç numunelerinin 650°C ve 800°C'deki basınç dayanımları arasında diğer sıcaklık seviyelerine göre daha bariz bir düşüş görülmüştür. Bu düşüş, yine zeolit içeren numunelerde trasa kıyasla daha belirgin olmuştur.

Sonuç: Mikro görüntüleme ile çimento harcı bileşiminde ortaya çıktığı tespit edilen değişiklikler, toplam gözeneklilik ve mukavemet özelliklerinde önemli kayıplara yol açmıştır. Özellikle XRD ve FTIR sonuçları, çimento harcının sıcaklık etkisiyle su kaybını, karbonatlı yapıların bozunmasını ve C-S-H'ların da bozunarak C₂S ve C₃S'ye dönüşümünü açıkça göstermektedir. Sonuç olarak, katkısız ve katkılı çimento harçlarında sıcaklık etkisi sebebiyle fiziksel ve kimyasal yapının olumsuz yönde etkilendiği anlaşılmaktadır.

Anahtar Kelime: zeolit, tras, çimento, yüksek sıcaklık, basınç dayanımı, kinetik analiz, termogravimetrik analiz

Ağustos 2023, 69 Sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

INVESTIGATION OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF MORTARS PREPARED WITH ZEOLITE AND TRASS MIXTURES AND THERMAL ANALYSIS AT ELEVATED TEMPERATURES

Yeşim MERAL ÖZKAL

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet Ferhat BİNGÖL

Purpose: Nowadays, pozzolanic materials are used to make cement production cost-effective and environmentally friendly. Thus, less cement is used, cement products are easier to process and their strength is increased. Fires are a great risk for reinforced concrete structures because they cause very serious chemical/physical changes in the structure. Most of the damage to concrete occurs in the cement mortar, which is the most basic element of concrete. In this study, it is aimed to determine the usability of cement mortars with different proportions of zeolite and trass additives substituted for cement.

Method: Within the scope of the study, the compressive strength and microstructure of cement mortars prepared by substituting conventional CEM I 42.5 R type cement and pozzolanic agents at different ratios (5, 10, 15%) at room temperature and five different elevated temperatures (100, 250, 400, 650, 800°C) were investigated. In addition, thermogravimetric analysis was applied to determine the thermal behavior of the cement mortars and chemical kinetic analysis of the degradation process of the cement mortar at high temperature levels was carried out. XRD, SEM, FTIR and BET analyses were applied to better understand the physical and chemical changes occurring at high temperature in cement mortars with admixtures. In addition, TG-DTG/DSC analyses were performed to determine the physical and chemical changes at high temperature levels for zeolite and trass admixed cement mortars.

Results: The compressive strength tests showed that the compressive strength of zeolite admixed mortars was at least 5% lower at all temperature levels compared to trass admixed mortars. As the amount of zeolite used increases, the strength loss is proportionally higher than that of trass. Furthermore, there was a more significant decrease in compressive strength between 650°C and 800°C for both all-cement and zeolite or trass admixed mortar specimens compared to the other temperature levels. This decrease was again more pronounced in the specimens containing zeolite compared to trass.

Conclusion: The changes in cement mortar composition identified by micro-imaging resulted in significant losses in total porosity and strength. In particular, XRD and FTIR results clearly show the loss of water, degradation of carbonated structures, and degradation of C-S-H to C₂S and C₃S in cement mortar under the influence of temperature. As a result, it is understood that the physical and chemical structure of unadmixed and admixed cement mortars are adversely affected due to temperature effect.

Keywords: zeolite, trass, cement, elevated temperature, compressive strength, kinetic analysis, thermogravimetric analysis

August 2023, 69 Pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xi
GİRİŞ.....	1
Genel	1
Tezin Amacı.....	5
KURAMSAL TEMELLER.....	7
Harç Bileşenleri.....	7
Agrega.....	7
Çimento.....	8
Zeolit	10
Tras	14
Beton karışım suyu	17
Yüksek Sıcaklık Etkileri	17
Isıl Etkileri İnceleme Yöntemleri.....	22
MATERYAL VE YÖNTEM	26
Harç Üretiminde Kullanılan Malzemeler.....	26
Agrega.....	26
Çimento.....	26
Zeolit	26
Tras	29
Beton karışım suyu	30
Deney Numunelerinin Üretimi.....	30
Yüksek Sıcaklık Etkilerinin Uygulanması	32
Deneysel İnceleme Gerçekleştirilmesi	33

Mekanik inceleme	33
Yapısal inceleme	33
Isıl inceleme	33
Kinetik inceleme	33
Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	34
Yüksek sıcaklık fırını	34
Beton basınç cihazı	34
X-ışını kırınım cihazı	34
Taramalı elektron mikroskobu	34
FTIR spektrofotometresi	35
BET yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu ölçüm cihazı	35
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	36
Mekanik İnceleme Sonuçları.....	36
Yapısal İnceleme Sonuçları.....	38
XRD analizleri	38
SEM analizleri	40
FTIR analizleri	44
BET analizleri	46
Isıl İnceleme Sonuçları.....	50
Kinetik İnceleme Sonuçları.....	55
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR.....	62
EKLER	68
Ek-1. Yayın: Meral and Bingöl (2023)	68
ÖZGEÇMİŞ.....	69

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Katı-hal bozunma mekanizmaları.....	24
Tablo 2. Çimentonun kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri	27
Tablo 3. Harç numunelerinin bileşen miktarları	30
Tablo 4. Harç numunelerinin farklı sıcaklık seviyeleri sonundaki basınç dayanımları.....	36
Tablo 5. Harç numunelerinin kontrol grubuna kıyasla basınç dayanımı yüzdesel değişimi ...	37
Tablo 6. Çimento harcında bulunan bileşenlerin karakteristik infrared bantları	46
Tablo 7. Çimento harçlarının yüzey alanları ve por hacimleri	47
Tablo 8. 23°C’de kontrol çimento harcının yüksek sıcaklıkta bozunma eğrisi için 10°C/dk ısıtma hızında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri ..	56
Tablo 9. 23°C’de %5 zeolit katkılı çimento harcının yüksek sıcaklıkta bozunma eğrisi için 10°C/dk ısıtma hızında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri.....	57
Tablo 10. 23°C’de %5 tras katkılı çimento harcının yüksek sıcaklıkta bozunma eğrisi için 10°C/dk ısıtma hızında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Çimento klinkeri mikroyapısı	9
Şekil 2. Çimento hidratasyonu esnasında oluşan yapılar	9
Şekil 3. Zeolit	10
Şekil 4. Tras.....	15
Şekil 5. Yangın esnasında betonun etkilenme seviyeleri	18
Şekil 6. Yangın esnasında betonun renk değişimi.....	19
Şekil 7. Ögütülmüş zeolit	28
Şekil 8. Zeolitin XRD analizi	28
Şekil 9. Zeolitin SEM görüntüsü.....	28
Şekil 10. Zeolitin por boyut dağılımı	29
Şekil 11. Zeolitin FTIR spektrumu.....	29
Şekil 12. Çelik kalıplar içerisindeki deney numuneleri	31
Şekil 13. Yüksek sıcaklığa maruz bırakılmış deney numuneleri	32
Şekil 14. Deney numunelerinin sıcaklık seviyesine göre basınç dayanımı değişimi.....	37
Şekil 15. 23°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının XRD grafiği	39
Şekil 16. 23°C sıcaklıkta zeolit katkılı çimento harcının XRD grafiği	39
Şekil 17. 23°C sıcaklıkta tras katkılı çimento harcının XRD grafiği	39
Şekil 18. Kontrol çimento harcının farklı sıcaklıklara ait XRD grafikleri.....	40
Şekil 19. 23°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının SEM görüntüsü	41
Şekil 20. 250°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının SEM görüntüsü	41
Şekil 21. 400°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının SEM görüntüsü	41
Şekil 22. 600°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının SEM görüntüsü	42
Şekil 23. 800°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının SEM görüntüsü	42
Şekil 24. 23°C sıcaklıkta %5 zeolit katkılı çimento harcının SEM görüntüsü	42
Şekil 25. 250°C sıcaklıkta %5 zeolit katkılı çimento harcının SEM görüntüsü	42
Şekil 26. 400°C sıcaklıkta %5 zeolit katkılı çimento harcının SEM görüntüsü	43
Şekil 27. 650°C sıcaklıkta %5 zeolit katkılı çimento harcının SEM görüntüsü	43
Şekil 28. 800°C sıcaklıkta %5 zeolit katkılı çimento harcının SEM görüntüsü	43
Şekil 29. 23°C sıcaklıkta %5 tras katkılı çimento harcının SEM görüntüsü.....	43
Şekil 30. 800°C sıcaklıkta %5 tras katkılı çimento harcının SEM görüntüsü.....	44
Şekil 31. 23°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının FTIR spektrumu	44
Şekil 32. 250°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının FTIR spektrumu	45
Şekil 33. 400°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının FTIR spektrumu	45

Şekil 34. 650°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının FTIR spektrumu	45
Şekil 35. 800°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının FTIR spektrumu	46
Şekil 36. 23°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının por dağılımı	47
Şekil 37. 250°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının por dağılımı	48
Şekil 38. 400°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının por dağılımı	48
Şekil 39. 650°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının por dağılımı	49
Şekil 40. 800°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının por dağılımı	49
Şekil 41. 10°C/dk ısıtma hızında kontrol çimento harcının TG eğrisi	50
Şekil 42. 10°C/dk ısıtma hızında kontrol çimento harcının DSC eğrisi.....	51
Şekil 43. 10°C/dk ısıtma hızında kontrol çimento harcının DTG eğrisi	51
Şekil 44. 10°C/dk ısıtma hızında %5 zeolit katkılı çimento harcının TG eğrisi	51
Şekil 45. 10°C/dk ısıtma hızında %5 zeolit katkılı çimento harcının DSC eğrisi.....	52
Şekil 46. 10°C/dk ısıtma hızında %5 zeolit katkılı çimento harcının DTG eğrisi	52
Şekil 47. 10°C/dk ısıtma hızında %5 tras katkılı çimento harcının TG eğrisi	52
Şekil 48. 10°C/dk ısıtma hızında %5 tras katkılı çimento harcının DSC eğrisi.....	53
Şekil 49. 10°C/dk ısıtma hızında %5 tras katkılı çimento harcının DTG eğrisi	53

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

Al₂O₃	: Alüminyum oksit
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller yöntemi
BJH	: Barrett, Joyner ve Halenda yöntemi
C₂S	: Dikalsiyum silikat
C₃A	: Trikalsiyum alüminat
C₃S	: Trikalsiyum silikat
CaCO₃	: Kalsiyum karbonat (kalsit)
Ca(OH)₂	: Kalsiyum hidroksit (Portlandit)
CaO	: Kalsiyum oksit (sönmemiş kireç)
CaSO₄	: Kalsiyum sülfat
CaSiO₃	: Kalsiyum silikat
CH	: Kalsiyum hidroksit
CO₂	: Karbon dioksit
DAYTAM	: Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
Fe₂O₃	: Demir oksit
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi yöntemi
FWO	: Flynn-Wall-Ozawa yöntemi
ICTAC	: International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu Kinetik Komitesi)
KAS	: Kissinger-Akahira-Sunose yöntemi
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
SiO₂	: Silisyum dioksit (silika)
UNFCC	: United Nations Framework Convention on Climate Change (İklim Değişikliği Çerçeve Konvansiyonu)
XRD	: X-ışını kırınım yöntemi
<i>a</i>	: Kinetik analiz dönüşüm derecesi
<i>E</i>	: Kinetik analiz aktivasyon enerjisi
<i>f(a)</i>	: Reaksiyon mekanizmasına bağlı bir fonksiyon
<i>g(a)</i>	: Dönüşümün integral fonksiyonu
<i>k</i>	: Arrhenius ifadesindeki spesifik hız sabiti
<i>T</i>	: Sıcaklık değeri
<i>W₀</i>	: Kinetik analiz başlangıç miktarı
<i>W_∞</i>	: Kinetik analiz dengedeki örnek miktarı
<i>W_t</i>	: Kinetik analiz <i>t</i> süre sonraki madde miktarı

GİRİŞ

Genel

Dünya genelinde olduğu gibi ülkemizde de nüfus artışı ve teknolojik ilerlemeler nedeniyle enerji tüketimi ve çevre kirliliği artmaktadır. Son yıllarda, doğal enerji kaynaklarının hızla tükenmesi, çevre sorunlarının en öncelikli konularından biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Artan nüfusun barınma ihtiyaçlarının planlanması hem çevre hem de insan sağlığına zarar vermeden gerçekleştirilmelidir. Yapıların çevresel etkileri endişe verici boyutlara ulaşmış durumdadır. Bu sebeple günümüzde, inşaat sektöründe sürdürülebilir yapı malzemelerine odaklanmak son derece kritik bir hal almıştır (Taban vd 2012).

Sürdürülebilir yapı malzemeleri, hammaddelerin elde edilmesi, işlenmesi, kullanımı, bakım-onarım ve atık oluşumu sırasında çevre ve insan sağlığına en az düzeyde zarar veren malzemelerdir. Bu malzemeler, yaşam döngüleri boyunca minimum enerji tüketimini amaçlar (Kılınçarslan ve Şimşek Türker 2020).

Yapı malzemeleri ve ürünlerinin çevresel sürdürülebilirlik özelliği kazanması için üretim aşamasında çeşitli yöntemler ve önlemler gereklidir, bu da yaşam döngülerinin göz önünde bulundurulmasını gerektirir. Bu önlemler; kirliliği önleme, atık miktarını azaltma ve geri dönüşümlü bileşen kullanımını artırma şeklinde özetlenebilir. Kyoto Protokolü, Birleşmiş Milletler çatısı altında ülkelerin İklim Değişikliği Çerçeve Konvansiyonu (UNFCCC) çerçevesinde imzaladığı bir anlaşmadır. Bu anlaşma, sera gazı emisyonlarını azaltma hedeflerini içermektedir. İklim Değişikliği ile ilgili hükümetler arası panel, dünyadaki sıcaklık artışını tahmin etmiş ve karbondioksitin küresel ısınmada en etkili sera gazı olduğu konusunda görüş birliği içindedir. Günümüzde sürdürülebilir teknoloji geliştirilirken enerji, doğal kaynaklar ve çevrenin korunması özellikle dikkate alınmalıdır. Dünya genelinde, toplam CO₂ gazı emisyonunun yaklaşık %5–10'u çimento üretiminden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, küresel ısınmadaki rolü önemli olan CO₂ emisyonunu azaltma amaçlı birçok araştırma ve girişim yürütülmekte ve devam ettirilmektedir. Ayrıca, çimento üretiminin çevresel etkisini azaltmak amacıyla CO₂ emisyonunu ve enerji tüketimini düşürmeye yönelik çalışmalar yoğunlaşmıştır (Taban vd 2012).

Çimento, betonun temel bileşenini oluşturur. Beton yapımında çimentonun ana işlevi, hidroliz yoluyla suyla reaksiyona girerek çimento hamurunu oluşturmak ve ardından agregaları çevreleyerek onları bir arada tutmaktır. Bağlayıcı nitelikteki malzemelerin kullanılmasıyla çimento maliyeti ve tüketimi azaltılabilir. Bu malzemeler, katkılı çimento üretiminde kullanılır ve Portland çimentosuna kıyasla daha düşük enerji tüketimini sağlar. Katkılı çimento, özellikle yapım sektöründe geniş bir uygulama alanına sahip olmasını beraberinde getiren özel özelliklere sahiptir. Bu tür malzemeler genellikle endüstriyel atıklardan (yapay puzolanlar) veya doğal puzolanlardan elde edilir. İnşaat sektöründe yaygın olarak kullanılan endüstriyel atıklar arasında uçucu kül, silis dumanı, yüksek fırın cürufu, pirinç kabuğu külü ve mermer tozu yer almaktadır. Doğal puzolanlar ise volkanik tüfler, volkanik camlar, volkanik küller, diatomitler, ısıtılmış işlem görmüş kil ve şeyller gibi malzemeleri içerir (Taban ve Şimşek 2009).

Kalker ve kil gibi yaygın doğal hammaddelerin CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 gibi oksitlerini içeren hassas bir oranla birleştirilip ince öğütülmüş karışımı (farin) döner fırında $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ sıcaklıkta pişirildiğinde, yaklaşık 1 cm çapında topakçıklara klinker adı verilir. Klinker, çimentonun temel hammaddesidir; ancak bu, ara bir aşamadır ve tek başına işe yaramaz. Klinkere, yaklaşık olarak ağırlığının %4–6'sı oranında kalsiyum sülfat (CaSO_4) ilave edilerek öğütülürse, elde edilen ürüne çimento denir. TS EN 197-1 (2012) standardında CEM Çimentosu, *“Hidrolik sertleşmesi öncelikle kalsiyum silikatların hidratasyonu sonucu meydana gelen reaktif CaO ve SiO_2 toplamının kütlece en az %50 olması gereken çimentodur. Bileşimi klinker, alçı ve çeşitli mineral katkılardan oluşabilir.”* şeklinde tanımlanmaktadır.

Portland çimentosu, genellikle klinkerinin üçte ikisini trikalsiyum silikat ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ kısaca C_3S) ve geri kalan kısmını dikalsiyum silikat ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ kısaca C_2S) oluşturan bileşenlerden oluşur. Bunun yanı sıra, trikalsiyum alüminat (C_3A) ve demir III oksitten türetilen kısımlar da bulunur. Bu malzeme, kütsel olarak CaO/SiO_2 oranının 2,0'den düşük olmaması gereken bir hidrolik malzeme olarak tanımlanır.

CEM I çimentosu, %95–100 oranında klinker içerir ve bu nedenle genellikle Portland çimentosu olarak adlandırılır. Bu tip çimento, prefabrik yapılar, öngerilmeli betonlar, sanat yapıları ve günümüzde yaygın olan toplu konut inşaatlarında kullanılan tünel kalıp uygulamaları gibi çeşitli alanlarda kullanım için uygundur.

Dünya genelindeki CO_2 emisyonlarının %7'si geleneksel Portland çimentosu üretiminden kaynaklanmaktadır. Her 1 kg Portland çimentosu klinkeri üretimi, 0,87 kg CO_2 salınımına neden olmaktadır. Ayrıca, çimento hammaddelerinin öğütülmesi ve klinkerin

pişirilmesi gibi aşamalarda yenilenemeyen enerji kaynakları ciddi şekilde tüketilmektedir. Bu nedenle, çimento, çevreyle uyumlu hale getirilmesi, sürdürülebilirliğinin artırılması ve ekonomik açıdan daha verimli hale getirilmesi gereken bir malzemedir. Bu gerekliliğin karşılanabilmesi amacıyla, beton ve çimento üretiminde doğal puzolan kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Bu yaklaşımın arkasındaki sebeplerden biri, beton üretiminde çimento miktarını azaltmak için doğal puzolanların ikame malzemesi olarak kullanılmasıdır. Aynı zamanda, geleneksel çimento tüketiminin azalması küresel düzeyde CO₂ emisyonlarını da önemli ölçüde azaltacaktır. Böylece çimento üretimi çevresel açıdan daha uyumlu hale gelirken, bu tür çözümlerle çimento ve beton üretiminin çevresel etkileri ve sürdürülebilirlikleri paralel olarak artırılmış olacaktır. Bu yaklaşımın yanı sıra, çimento ve betonun nihai dayanım ve dayanıklılığı da olumlu etkilenecektir (Yazıcıoğlu 2016). Buna ek olarak, çimento ve beton üretimleri daha ekonomik hale getirilmiş olacaktır. Puzolanlar literatürde, tek başlarına bağlayıcı niteliği olmayan veya sınırlı bağlayıcı özelliği bulunan, ancak ince öğütüldüğünde sulu ortamda kalsiyum hidroksitle birleşerek hidrolik bağlayıcılık kazanabilen silika ve alümina içeren, amorf yapıya sahip malzemeler olarak tanımlanır. Hem çevresel etkilerin azaltılması hem de çimento üretiminin daha düşük maliyetli hale getirilmesi amacıyla, hidrolik çimentolara puzolanlar eklenir. Çimento ile belirli oranlarda değiştirilerek kullanılan doğal veya yapay puzolanlar, maliyet düşürmede ve CO₂ emisyonunu azaltmada önemli bir rol oynar. Puzolanlar, hidratasyon sonucu oluşan kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) ile reaksiyona girerek ek bağlayıcı bileşenler oluşturur. Bu, geçirimsizliğin artırılmasına ve betonun kimyasal çevredeki dayanıklılığının geliştirilmesine büyük katkı sağlar (Yazıcıoğlu 2016). Puzolanlar, iki ana kategoriye, yani doğal ve yapay olarak sınıflandırılırlar. Doğal puzolan örnekleri arasında tras, volkanik kül, volkanik tüf, doğal ve yapay zeolitler, diatomit ve pomza bulunurken; yapay puzolanlara uçucu kül, silis dumanı, yüksek fırın cürufu ve pirinç kabuğu külü gibi örnekler dâhildir (Dayı vd 2013).

Doğal puzolanlardan biri olan tras TS 25'te (2015), "*Silis ve alimüno-silisli volkanik bir tüf olup, yalnız başına bulunduğu zaman hidrolik özellik göstermediği halde çok ince öğütüldüğünde sulu ortamda ve kalsiyum hidroksitle birlikte normal sıcaklıkta kimyasal reaksiyona girerek hidrolik özellik gösteren doğal puzolanik bir maddedir.*" şeklinde tarif edilmektedir. Tras, doğal puzolanlar arasında çimentoya en yaygın şekilde katılan katkı maddesidir. Tras katkılı çimentolar, basınç dayanımı, priz süresi ve hacim genleşmesi açısından Portland çimentosuyla aynı özellikleri taşır. Tras, prizlenme sürecinde ortaya çıkan ısıyı azaltıcı etki gösterir. Örneğin, çimento içindeki %30 oranındaki tras, prizlenme sırasında açığa çıkan

ısıyı yaklaşık %15 oranında azaltabilir. Bu nedenle, büyük beton yapılarında, özellikle baraj gibi yapıların ısı genleşmesinden kaynaklanan potansiyel zararı en aza indirebilmek için tras katkılı çimentolar tercih edilmelidir. Tras katkısı çimentoya ilave edildiği zaman, beton ve harcın işlenebilirliğini artırmakta, yoğun kütleli beton dökümünü kolaylaştırmaktadır. Beton geçirimsizliği daha az olduğu için atmosferik olaylardan daha az etkilenmektedir. Hidratasyon ısısı düşük olması sebebiyle, sertleşmiş betonda istenmeyen bazı reaksiyonlara karşı Portland çimentosundan daha dayanıklıdır. Portland çimentosunda 28 gün sonra nihai mukavemet değerine ulaşılırken, bu çimentolar trasın tesiriyle 28 günlük standart mukavemetlerine ulaşmakla kalmayıp 28 günden sonra da mukavemet artışlarını devam ettirirler. Bu çimentolara trasın yanında bir miktar kalker de ilave edilmektedir. Bu çimento türü, puzolanik özelliği sayesinde sülfat içeren sulara karşı dayanıklılık gösterir. TS EN 197-1 standardına (2012) göre doğal puzolanlarda reaktif silis miktarı en az %25 düzeyinde olmalıdır (Yeğinbalı 2003).

Doğal puzolanlar arasında yer alan diğer bir örnek zeolitlerdir. Geniş anlamıyla alkali ve toprak alkali sulu alümina silikat olarak adlandırılan zeolitler, tektosilikat grubuna ait feldispatoid ve feldispatlar gibi minerallerdir. Zeolitler, bileşimleri ve yaygın bulunma yerleri açısından birbirine benzeyen birçok sulu silikat mineralini içerirler. Bu mineraller, temel olarak sodyum, kalsiyum ve alüminyum içeren sulu silikat mineralleridir (Yazıcıoğlu 2016).

Zeolitler, kristal yapıları ve kimyasal karakteristikleri sayesinde günümüz endüstrisinde hayati bir rol oynayan hammaddeler arasındadır. Zeolit, son derece küçük gözenekli bir yapıya sahip malzemedir. Hem doğal zeolitler hem de sentetik zeolitler, geniş bir bilimsel ve teknolojik alana sahiptir. Temel kristal yapısı, farklı bağlanma biçimlerinden meydana gelen dört yüzlü yüzeylerden oluşur ve bu bağlanma biçimleri zeolitlerin kanal özelliklerini şekillendirir. Bu kanallar bir, iki veya üç yönde birbirine bağlı olarak oluşabilir. Bu boşluklar ve kanallar, yabancı iyonlar ve su gibi molekülleri rahatça hapsedebilir. Zeolitlerin ilgi çekici özelliklerinden biri, bu kanallara benzeyen boşluklarının yapısında yer almasıdır. Isıtıldığında bu yapılar, içerdikleri sıvıları yavaşça salar ancak yapısı değişmez. Zeolitler tamamen kurutulduktan sonra boşlukları su, amonyak, civa buharı, iyot buharı veya diğer maddelerle doldurabilir. Bu doldurulan maddenin molekül boyutları, zeolit yapısıyla uyumlu olmalıdır. Zeolitler bu özellikleri nedeniyle moleküler elekler olarak kullanılır. Örneğin zeolitlerden süzülen sular, içerdikleri iyonların zeolit yapısındaki iyonlarla kolayca yer değiştirmesine olanak sağlar. Bu olaya iyon değişimi veya baz değişimi denir (Yazıcıoğlu 2016).

Doğal zeolitler, çimentoya eklenen malzemeler arasında yüksek miktarda reaktif SiO_2 ve Al_2O_3 içermektedir. Bu zeolitler, belirli oranlarda çimento ile karıştırıldıklarında hidrasyon sonucu oluşan Ca(OH)_2 ile tepkimeye girerek ekstra bağlayıcı bileşenler oluşturur. Bu özellikleri nedeniyle zeolitler, çimento ve beton üretimlerinde katkı malzemesi olarak giderek daha fazla kullanılmaktadır (Özen vd 2016). Zeolitlerin kullanılması aynı zamanda hafif yapı malzemelerinin üretiminde de önemli bir rol oynar. Bu malzemeler yüksek ısı yalıtım özelliklerine sahip olduğundan, ısıtma ve soğutma sistemlerinin hem başlangıç yatırımlarında hem de binaların kullanım sürecindeki enerji tüketiminde önemli ölçüde tasarruf sağlar (Kılıçaslan 2007).

Çimento hamuru hazırlanırken gerçekleşen hidrasyon reaksiyonu, su ve çimentonun bir araya gelmesiyle başlayan ve sürekliliğini sürdüren kimyasal bir süreçtir. Bu reaksiyon sonucunda ortaya çıkan ürün, çimento ile suyun birleşimi sonucu meydana gelen hidratlanmış çimentoyu ifade eden portlandittir (Mitchell ve Margeson 2006). Hidrasyon sürecinin sonucunda suya dayanıklı bir sert madde meydana gelir. Bu süreç, priz alma ve sertleşme olarak iki aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar tamamlandığında çimentonun dayanımı artar. Çimentodaki kimyasal bileşenlerin bir kısmı hidrasyona hızla tepki verirken (bazı bileşenler suyla daha hızlı reaksiyona girer), diğerleri daha yavaş bir şekilde etkilenir. Çimento ve su karışığında alüminatlar hemen su ile çözünmeye başlar. Trikalsiyum silikat (C_3S) daha hızlı bir reaksiyonla suyla tepki verir. Bu reaksiyon sırasında kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) oluşur ve bu aşamada fazla ısı açığa çıkar. İlk yedi gün içerisinde bu hidratlaşma gerçekleşerek başlangıç dayanımını sağlar ve erken dönem dayanımını artırır. Dikalsiyum silikat (C_2S) ise daha yavaş bir şekilde sertleşir, yani hidrasyon süreci daha yavaştır ve C_3S ile aynı ürün olan C-S-H 'ı oluşturur. Bu reaksiyon daha yavaş olduğundan, meydana gelen ısı önemli bir sıcaklık artışına neden olmaz. Bu bileşen, sonraki süreçlerde çimento hidratının dayanımına katkı sağlar.

Tezin Amacı

Günümüzde çimento üretiminin düşük maliyetli ve çevre dostu olması hedeflenirken, aynı zamanda çimentonun daha verimli biçimde kullanımı, yapıların ve kentsel altyapının hizmet ömürlerinin uzatılması da önem kazanmaktadır. Bu amaçla mineral katkı maddelerinin yani puzolanik malzemelerin (zeolit, tras, uçucu kül, yüksek fırın cürufu, vb.) çimentoya doğrudan ilavesiyle daha az çimento hammaddesi kullanılmakta, böylece daha az sera gazı etkisinin yanı sıra çimento ürünlerinin işlenebilmesi kolaylaşmakta ve zamanla dayanımı da artmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda istikrarını koruyamayan beton yapılar için yangınlar büyük bir tehliktir; çünkü bu durumda yapı içinde ciddi ve büyük ölçekli kimyasal/fiziksel değişimler meydana gelir. Yüksek sıcaklığın etkisi nedeniyle betonda oluşan hasar veya bozulmaların önemli bir kısmı, betonun en temel bileşeni olan çimento hamurunda gerçekleşir. Bu çalışmada geleneksel CEM I 42,5 R çimentosu ve bu çimentoya farklı oranlarda puzolanik madde ilavesiyle hazırlanan çimento harçlarının yüksek sıcaklıklardaki (oda sıcaklığından 800°C'ye kadar) yapısal özellikleri incelenmiştir. Termal davranışlarını belirlemek için eş zamanlı TG-DTG/DSC termogravimetrik analiz uygulanacaktır. Bu analizden elde edilecek çıktılar sayesinde çimento harçlarının kütle kayıpları ve karakteristik sıcaklıkları (reaksiyonların başlama sıcaklığı, maksimum pik sıcaklığı, reaksiyonun bitiş sıcaklığı) gibi önemli parametrelerin belirlenmesiyle birlikte numunelerin termal kararlılığı ortaya çıkarılmış ve karşılaştırmalı bir çalışma yapılmıştır. Termogravimetrik verilerden faydalanarak çimento harcının yüksek sıcaklıkta bozunma sürecinin kimyasal kinetik ifadesi yani matematiksel modellemesi belirlenmiştir. Bu sayede kullanılan çimento harçlarının hangi sıcaklıkta ne kadar bozunduğu ortaya çıkarılmıştır.

Bu çalışmanın amacı, zeolit ve tras katkılı çimento harçlarında yüksek sıcaklıkta oluşan fiziksel ve kimyasal değişimler hakkında deneysel çıktılar sunmaktır. Bu çıktılar, güvenli bir beton tasarımı ve yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında beton yapıların onarımı için çok önemlidir. Literatürde zeolit ve tras katkılı çimento harçlarının yüksek sıcaklıkta oluşan fiziksel ve kimyasal değişimleri ve bu değişimlerin belirlenmesinde TG-DTG/DSC analizleri ve bu sürecin kinetik yaklaşımı bulunmamaktadır. Bu durum, çalışmanın özgün değerini göstermektedir.

Belirlenen hedef, katkı maddelerinin çimento ve beton üretiminde sağladığı çeşitli faydaların yanı sıra yüksek sıcaklık etkileri altında çimento harcına da sağlayabileceği termal kararlılığı TG-DTG/DSC analizleri ile belirlemeye çalışmaktır. Çalışmadan başarılı sonuçlar alınması, yüksek sıcaklıktaki bozunma süreci için analizlerin termogravimetrik cihazlar tarafından yapılmasını yaygınlaştırması ile sadece puzolanik malzemelerin değil aynı zamanda kullanılabilecek diğer bütün katkı maddelerinin de yüksek sıcaklıkta çimento harcına sağlayacağı termal kararlılığın bu yöntemle belirlenmesinin geçerliliğini ortaya koyacaktır.

KURAMSAL TEMELLER

Harç Bileşenleri

Agrega

Farklı farklı boyutlardaki malzemelerin bir araya gelmesiyle oluşan malzeme yığınının agrega adı verilir. En çok rastlanan agrega çeşitleri kum ve çakıldır. Agregaların bir bağlayıcı yardımıyla (çimento vs.) bir araya gelmesiyle bir bütün oluşturmasıyla da beton oluşur.

Agrega ile bağlayıcı malzeme kimyasal bir reaksiyona girmez mekanik ve fiziksel bir etkileşimleri vardır. Bu etkileşime aderans denilir. Betonun erken yaş/geç yaş dayanım ve dayanıklılığı büyük oranla aralarındaki aderansın kuvvetliliği belirler. Bu özelliklerle beraber agregaya ait bazı özellikler (fiziksel, ısı, kimyasal, vs.) betonun performansında etkin rol oynar. Betonun durabilite, hacim stabilitesinde önemli rol oynarlar.

Agrega betonun maliyetinde de önemli bir rol oynamaktadır. Agregada gradasyonu ne kadar iyi olursa o kadar az çimento kullanılır. Maliyet ile alakası düşünüldüğünde de betonun maliyetinin en önemli kısmı çimentoya aittir. Kısaca anlatmak gerekirse agrega danelerinin dağılımı ne kadar iyi tasarlanırsa o kadar az çimentoya ihtiyaç duyulur. Agregada betonda kullanılırken şekli küp veya küre biçimine yakın olmalıdır.

Agregalar denizden, akarsulardan, maden ocaklarından ve eski dere yataklarından çıkarılır. Agreganın temin edildiği kayaların birtakım özellikleri kontrol edilir. Bu özellikler, kimyasal bileşim, mineral içeriği, petrografik sınıflandırma, yoğunluk, sertlik, dayanıklılık, fiziksel ve kimyasal stabilite, boşluk yapısı gibi unsurlar olarak sıralanabilir.

Betonun içinde kullanılan agregaların sağladığı avantajlar düşünüldüğünde ilk olarak priz almış betonun çevresel koşullara (aşınma direnci, yağmur kar sularına karşı dayanıklılığı, asit direnci, sülfat direnci) kendi yükünü, deprem, kar ve hareketli yüklere karşı gerekli mukavemeti gösterebilmesi gerekir. Betonda kullanılan agreganın dayanımı, dayanıklılığı, mineralojik yapısı, gözenek durumu, danelerin şekli ve boyutu, agrega karışımındaki en büyük agrega çapı, yüzeyinin aderansı zorlaştıracak şekilde pürüzlülüğü, elastisite modülü, agreganın temizliği, agregaların üstünde toz olup olmaması, agreganın bünyesinde kil bulundurup bulundurmaması gibi birçok özelliğine bakılır çünkü bu özellikler betonun özelliklerini etkiler.

Agregalarda bulunması gereken özellikler aşağıdaki gibidir.

- Agreganın bünyesinde çimento ile tepkimeye girebilecek malzemeler olmamalıdır.
- Agreganın temiz olmalı, üzerinde aderansı bozacak malzemeler olmamalıdır.
- Çimento ile donatıyı korozyondan koruyacak bir bütün oluşturmalıdır.
- Bir betonarme yapının her türlü zeminle karşı karşıya gelebileceği düşünülürse agreganın sağlam olması gerekir, sıvı ile temasında dağılmamalıdır.
- Dane dağılımı bütünlük oluşturacak şekilde olmalı, gradasyonu uygun biçimde ayarlanmalıdır.
- Danelerin şekli ve yüzeyi düzgün olmalıdır.

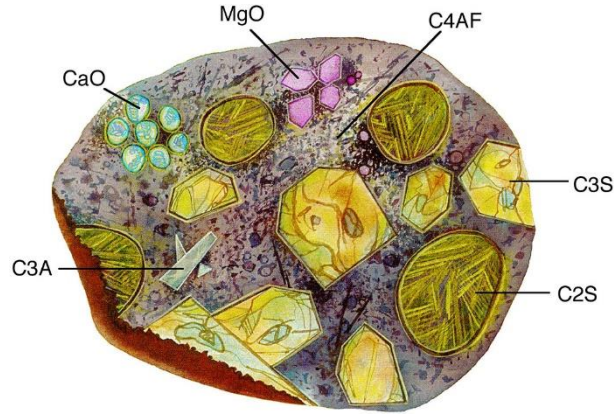
Beton çimentonun hidratasyonu sonucu dayanım kazanır. Çimentonun hidratasyonunun yüksek olmasında agreganın rolü çok önemlidir. Agreganın homojen ve uygun gradasyonda olmasıyla çimentonun her yere dağılması gerçekleşir. Bu da agreganın bütünlüğü sağlaması ve çimentonun yayılmasına olanak sağladığı için önemini artırır.

Çimento

Çimento, betonun esaslı bir bileşenidir. Beton üretiminde çimentonun ana işlevi, su ile tepkimeye girerek hidroliz olurken çimento harcını meydana getirir ve sonrasında agregaların çevresini kaplayarak onları bir arada tutar. Çimentolar, TS EN 197-1 (2012) standardına göre “CEM çimentosu” olarak adlandırılırlar. Bu standart kapsamında, beş temel türde çimento bulunmaktadır.

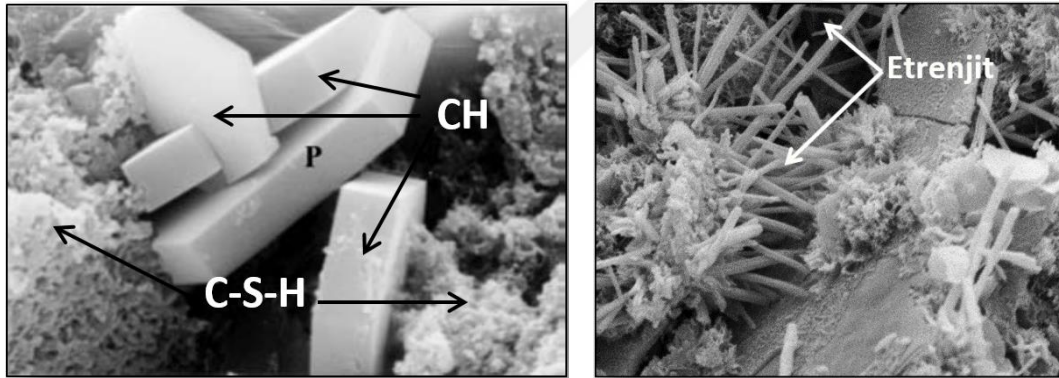
- CEM I Portland Çimentosu
- CEM II Portland-Kompoze Çimento
- CEM III Portland Yüksek Fırın Cürufu Çimento
- CEM IV Pozolanik Çimento
- CEM V Kompoze Çimento

Çimento silisyum, kalsiyum, alüminyum, demir içeren hammaddelerin CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 gibi oksitlerinin belli bir oranla birleşip ince öğütülür. Öğütülen karışım 1400–1500 derece sıcaklıklara kadar sinterleşme derecesinde pişirilir. Bu işlem sonucu elde edilen yarı mamul malzemeye klinker denilir. Fakat bu malzemenin herhangi bir bağlayıcılık özelliği yoktur ara malzemedir. Klinkere ağırlığının yaklaşık %5'i kadar alçıtaşı (CaSO_4) katılıp öğütülünce çimento denilen bağlayıcılık özelliği olan malzeme çıkar (Şekil 1).



Şekil 1. Çimento klinkeri mikroyapısı (Engin 2014)

TS EN 197-1 (2012) standardına göre CEM çimentosu, kalsiyum silikatların hidratasyonu (Şekil 2) sonucu meydana gelen reaktif CaO ve SiO₂ toplamının kütlece en az %50 olmasının gerektiği bağlayıcı malzemedir. Portland çimentosu ise klinkerinde ağırlığının yaklaşık olarak üçte ikisi trikalsiyum silikat ve dikalsiyum silikattan oluşan kalanı trikalsiyum alüminat ve demir III oksitten meydana gelen ve kütlece CaO/SiO₂ oranının 2'den az olmaması gerektiği hidrolik tabanlı bir malzeme olarak belirtilmektedir.



Şekil 2. Çimento hidratasyonu esnasında oluşan yapılar (Engin 2014)

Son zamanlarda, birçok ülkede olduğu gibi ülkemizde de nüfus artışı ve teknolojik gelişmeler beraberinde birçok problemi doğurmuştur. Enerji tüketimi ve çevre kirliliğinin artması gibi sorunlar ne yazık ki doğal kaynakların hızla tüketilmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle günümüz yapı sektöründe sürdürülebilirlik önemli bir kavram haline gelmiştir. Dünya CO₂ salınım oranlarına baktığımızda çimentonun üretimi %7'lik bir orana tekabül etmektedir. 1 kg Portland çimentosu atmosfere 0,87 kg CO₂ salmaktadır. Kyoto Protokolü kapsamında bazı ülkelerin sera gazı emisyonlarının azaltılması talep edilmektedir. Çimento üretiminin fazlasıyla enerji harcayıp CO₂ salınım oranının da yüksek olması sürdürülebilir bir malzeme ihtiyaç duyulmuştur. Böyle bir ihtiyacın giderilmesi için beton ve çimento üretimlerinde kullanılan doğal puzolan oranını arttırmıştır. Puzolanik malzeme kendiliğinden bağlayıcılık özelliği

olmayan ya da çok az bağlayıcılık özelliği olan fakat sulu ortamda Ca(OH)_2 ile birleştiğinde bağlayıcılık özelliği olan malzemelerdir. Amorf yapılı ve yüksek silis içeriği olan bu malzemelerin kullanımı hem çevreye salınan zararlı malzemelerin azalması hem de ekonomik açıdan kazanç sağlamaktadır. Kullanılacak çimentonun azalması demek büyük oranda sera etkisinin de önüne geçmek demektir. Puzolanik malzemelerin ekonomik ve çevre dostu özelliklerinin yanı sıra geçirimsizliği arttırmak, betonun kimyasal ortamlardaki direncinin artırılması gibi özellikleri vardır.

Zeolit

Puzolanlar temel olarak düşünüldüğünde doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal puzolanlar volkanik orijinli ve pişirilmiş puzolanlar olmak üzere ikiye ayrılır. Volkanik orijinli puzolanlar; volkanik camlar, volkanik tüfler ve traslardır. Pişirilmiş puzolanlar; pişirilmiş kil, pişirilmiş şeyl, diatomik topraklardır. Yapay puzolanlar ise endüstriyel atıklarıdır. Uçucu kül, silis dumanı ve yüksek fırın cürufu vb. örnek gösterilebilir.

Doğal puzolanlara verilecek örneklerden biri ise zeolitlerdir (Şekil 3). Zeolit kelime anlamı olarak kaynayan taş demektir. Bu ismin verilmesinin sebebi, yüksek ısıya maruz kaldığında patlayarak dağılmasıdır. Doğal veya yapay olarak ikiye ayrılan; atomik açıdan gözenekli yapıda olan alümina silikat bileşiklerine zeolit adı verilir (Erdoğan 2005). İsveçli mineralog olan Fredrick Cronstedt isimli bilim insanı tarafından 1756 senesinde bulunmuştur. Latince kaynayan taş anlamına gelen zeolit adını almasının sebebi ise ısıtıldığında bünyesinde bulunan suyun köpürmesidir (Sallı Bideci vd 2013).



Şekil 3. Zeolit

Zeolit rezervlerinin tam anlamıyla bir yüzdeyle belirtmek ne yazık ki mümkün değildir. 1960'lerden itibaren zeolit yayılımı saptanmıştır. Dünya üzerinde hemen her yerde yayılım göstermiştir. Doğal zeolit madeninin olması açısından Türkiye ideal jeolojik şartlara sahip olmasına karşın ne yazık ki ilk defa 1971 senesinde Gölpazarı-Göynük civarlarında oluşumlar saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında zeolit yatakları keşfedilmiştir. Türkiye'de detaylı incelemesi yapılmış tek zeolit yatağı Manisa-Gördes sahası olup 18 milyon ton görünür zeolit ile 20 milyon ton zeolitik tuf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir'in Bigadiç ilçesinde yaklaşık 500 milyon ton rezerv tespit edilmiştir (Şener 2013).

Bu malzemelerin özel yapısı, düzenli gözenek yapısı ve kimyasal bileşimi, çeşitli endüstriyel ve çevresel uygulamalarda önemli hale getirir. Zeolitler, katalitik, adsorpsiyon, değişim kapasitesi ve moleküler ayırma gibi özellikleri sayesinde çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Zeolitin puzolanik kullanımı tarihi ise oldukça eskiye dayanmaktadır. Roma ve Antik Yunan dönemlerinde volkanik kül, tuf ve traslarla birlikte kireçle harç ve beton üretiminde yaygın olarak kullanılmıştır. Örneğin, Romalılar İtalya'nın Puzoli bölgesindeki Neopolitan sarı tuf zeolitlerini su kemerleri, kamusal binalar ve yol yapımı gibi inşaat projelerinde kullanmışlardır. Orta Avrupa'da ise zeolitler, katedraller gibi büyük yapıların inşaatlarında da kullanılmıştır (Ceylan 2021).

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alüminasilikatları olup çerçeve silikatlar grubunda olan tetraederler olarak tanımlanır. Doğal zeolitler ise yaklaşık olarak 40 mineralin bir araya gelerek oluşturduğu bir mineral grubunu temsil eder (Karaduman 2023; Yörükoğulları 2005). Zeolit moleküler elek yapıda olduğu için günümüz endüstrisinin en önemli hammaddelerinden biridir. Zeolitler içyapısında çok küçük gözeneklere sahiptir. Bu gözenekler sayesinde boşluk hacmi toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır. Zeolitlerin bağlanma şekilleri bu maddelerin kanal özelliklerini belirler. Kanallar bir, iki veya üç yönde birbiriyle ilişkili oluşturulabilir. Endüstride geniş bir yelpazede kullanılmasının sebebi de bunlardan kaynaklanır. Boşluklu yapısından dolayı gerek yer değiştirme gerekse sıvı veya gaz molekülleri bu boşluklara çok rahat girebilir. Bundan dolayı zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Zeolitler ısıtılınca bünyelerinde bulunan suyu yavaş yavaş kaybederler ama yapı aynı kalır. Tam kurutulduktan sonra da bünyelerini başka malzemelerle doldurabilirler.

Yapılarda sadece katkı malzemesi olarak değil hafif agrega üretiminde hafif inşaat bloğu imalatlarında da özellikle yurt dışında kullanımı oldukça yaygındır. Çin'de yaklaşık 30 milyon ton zeolit bu amaçlar için kullanılmaktadır. Zeolitin inşaat sektöründeki kullanım alanlarından bazıları ise aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- **Beton İyileştirme:** Beton karışımlarına katılarak betonun dayanıklılığını ve mekanik özelliklerini artırabilirler. Aynı zamanda betonun hafiflemesine ve ısı yalıtımının geliştirilmesine yardımcı olurlar. Su nüfuzunu azaltarak betonun çatlama riskini düşürebilirler.
- **Yol İnşaatı ve Kaplama:** Yol inşaatında stabilize edici ajan olarak kullanılabilirler. Toprak sıkıştırma ve stabilizasyon işlemlerinde etkili bir şekilde kullanılırlar. Zeolit kaplamalar, yüzeylerin kaymaz ve dayanıklı olmasını sağlayabilirler.
- **Sıva ve Yalıtım Malzemeleri:** Sıva ve yalıtım malzemelerinde dolgu maddesi olarak kullanılabilirler. Bu, sıvanın mukavemetini artırırken ısı yalıtımı da temin eder.
- **Çatı İzolasyonu:** Çatı izolasyon malzemelerinde kullanılabilirler. Isı yalıtımı sağlama ve çatının sıcaklık kontrolünü sağlama amaçlarıyla kullanılırlar.
- **Yol Tuzları:** Yol tuzlarının bileşimine katılarak kar ve buzun eritilmesine yardımcı olabilirler. Bu, yol yüzeylerinin kayganlığını azaltır ve sürücülerin güvenliğini artırır.
- **Toprak Stabilizasyonu:** Toprak stabilizasyonunda kullanılabilir ve zeminin taşıma kapasitesini artırabilirler. Bu özellik, yol inşaatı, köprü temelleri ve diğer yapılar için kritik bir öneme sahiptir.
- **Çevresel Uygulamalar:** Çevre koruma amacıyla kullanılabilirler. Kirli su arıtımında ve atık yönetiminde zararlı kimyasalların giderilmesine yardımcı olabilirler.

Zeolitlerin puzolan olarak kullanılmasının bazı faydaları aşağıdaki gibidir ancak bu etki kullanılan zeolit türüne, miktarına ve diğer beton karışım parametrelerine bağlıdır:

- **Dayanıklılığı Artırma:** Çimento karışımına eklenerek betonun dayanıklılığını artırabilirler, bu da betonun daha uzun süre dayanmasını sağlar.
- **Isı Yalıtımı:** Çimento karışımına dâhil edildiğinde ısı yalıtım özelliklerini geliştirebilirler, bu da enerji tasarrufu sağlar ve binaların enerji verimliliğini artırır.
- **Kimyasal Direnç:** Zararlı kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı artırabilirler, bu özellikle endüstriyel tesisler veya kimyasal maruziyetin yüksek olduğu alanlarda önemlidir.
- **Çatlak Azaltma:** Çimento karışımına katıldığında çatlak oluşumunu azaltabilirler, bu da betonun çatlamasını ve çatlakların oluşmasını engeller.
- **Çevresel Katkıları:** Puzolan olarak kullanıldığında, çimento üretimi için gerekli olan klinker üretimini azaltabilirler. Bu da karbon ayak izini azaltmaya yardımcı olur ve çevresel sürdürülebilirlik açısından olumlu bir etki yaratır.

Zeolit, mekanik özelliklerini ve mikroyapısal kararlılığını artırdığı katkılı betonun hem dayanımını hem de dayanıklılığını iyileştirmektedir (Ceylan 2021; Öz 2006). Zeolitler geniş uygulama alanları için spesifik kullanımı sağlayan, karakteristik özelliklere sahiptirler. Bu özellikler kabaca;

- Yüksek hidrasyon enerjisi,
- Hidrate oldukları zaman sahip oldukları düşük yoğunluk ve boşluk hacmi,
- Katyon değişim özellikleri,
- Dehidrate olmuş kristaller içerisindeki düzgün moleküler boyutlu kanal sistemi,
- Elektriksel iletkenlik,
- Gaz ve su adsorpsiyonu,
- Katalitik davranışları,

şeklinde özetlenebilir (Öcal 2014; Kurama1994).

Zeolitlerin farklı alanlardaki uygulamalarının ve potansiyelinin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olan bazı geçmiş çalışmalardan biri olarak Baerlocher ve McCusker (2007) tarafından dünya genelindeki zeolit yapılarının kapsamlı bir veritabanını sunulmuş ve zeolitlerin kimyasal bileşimleri ile mikro yapıları hakkında bilgi verilmiştir. Moliner vd (2011), zeolit destekli altın nanopartiküllerin katalitik oksidasyon reaksiyonlarında nasıl etkili bir şekilde kullanılabileceğini araştırmışlardır. Zeolitlerin su arıtma süreçlerinde arseniği gidermek için nasıl kullanılabileceği Seyed vd (2014) tarafından değerlendirilmiştir. Bolan ve Szogi, (2007) tarafından ise zeolitlerin tavuk gübresi gibi organik atıkların yönetiminde ve toprak iyileştirme amacıyla nasıl kullanılabileceği ele alınmıştır.

Geçmişte yapılan birçok çalışma, zeolitin inşaat sektöründe çeşitli uygulamalar için potansiyel bir malzeme olduğunu göstermektedir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, doğal zeolitlerin inşaat sektöründe çeşitli uygulamalarda kullanılabileceği ve beton, tuğla, çimento, seramik, vb. ürünlerin mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirebileceği görülmektedir. Yücel (1987), doğal zeolitlerin inşaat sektöründe kullanılan çeşitli ürünlerde (beton, tuğla, çimento, seramik, vb.) kullanımının değerlendirilmesini sunmuştur. Çalışma sonucunda, doğal zeolitlerin inşaat sektöründe çeşitli uygulamalarda kullanılabileceği bulunmuştur. Al-Degs vd (2000) tarafından zeolitlerin sürdürülebilir inşaat malzemelerinde kullanımını incelenmiştir. Zeolitlerin çevresel açıdan dostu özellikleri ve beton gibi malzemelerin mukavemet ve dayanıklılığını artırma potansiyeli üzerinde durulmuştur. Colella vd (2001), doğal zeolitlerin çimento katkı maddesi olarak kullanılmasının mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini nasıl etkilediği incelemiştir. Çalışma sonucunda, doğal zeolitlerin

çimentonun mukavemetini, su absorpsiyonunu ve büzülmesini azalttığı bulunmuştur. Ayrıca, doğal zeolitler çimentonun alkali direncini ve radyoaktif radyasyona karşı direncini de artırmaktadır. Payá vd (2002), zeolitin harçların özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Zeolit katkısının, harçların mukavemet ve dayanıklılığını artırabileceği ve aynı zamanda işlenebilirliği iyileştirebileceği sonucuna varılmıştır. Doğal zeolitlerin betonun mekanik ve fiziksel özelliklerini nasıl etkilediği Turanlı ve Karagoz (2011) tarafından incelenmiştir. Çalışma sonucunda, doğal zeolitlerin betonun basınç mukavemetini, eğilme mukavemetini ve su absorpsiyonunu azalttığı bulunmuştur. Ayrıca, doğal zeolitler betonun donma-çözülme direncini ve radyoaktif radyasyona karşı direncini de artırmaktadır. Tuncan vd (2012) tarafından ise doğal zeolitlerin sürdürülebilir inşaat malzemelerinde kullanımını gözden geçirilmiş, doğal zeolitlerin, çevresel etkileri azaltma ve malzemelerin performansını artırma potansiyeline sahip olduğu vurgulanmıştır. Chen vd (2014), doğal zeolitin hafif agrega betonunun mekanik ve fiziksel özelliklerini nasıl etkilediği incelemiştir. Çalışma sonucunda, doğal zeolitin hafif agrega betonunun basınç mukavemetini, eğilme mukavemetini ve su absorpsiyonunu azalttığı bulunmuştur. Ayrıca, doğal zeolit hafif agrega betonunun donma-çözülme direncini ve radyoaktif radyasyona karşı direncini de artırmaktadır. Doğal zeolitin çimento harcı özelliklerini nasıl etkilediği Al-Abed vd (2017) tarafından incelenmiştir. Çalışma sonucunda, doğal zeolitin çimento harcının basınç mukavemetini, eğilme mukavemetini ve su absorpsiyonunu azalttığı bulunmuştur. Ayrıca, doğal zeolit çimento harcının donma-çözülme direncini ve radyoaktif radyasyona karşı direncini de artırmaktadır. Zhang vd (2020) tarafından ise doğal zeolitin çimento katkı maddesi olarak kullanılmasının betonun dayanıklılığını nasıl etkilediği incelenmiştir. Çalışma sonucunda, doğal zeolitin betonun su geçirimsizliğini, donma-çözülme direncini ve alkali silika reaksiyonu direncini artırdığı bulunmuştur.

Tras

Tras, kireç taşı veya kalker ocaklarında işlenen bir doğal mineral olan volkanik tüfün, su ile karıştırılarak yapı malzemesi olarak kullanılabildiği bir tür toz haline getirilmiş hali olarak bilinmektedir (Şekil 4). Bu mineral, binlerce yıl süren volkanik aktivite sonucu su buharı, gazlar ve lavın karışımından oluşmaktadır. Trasın kullanımı, inşaat ve çevre projelerinde kazanım sağlamaktadır çünkü betonun ve diğer yapı malzemelerinin performansını artırmakta, dayanıklılığını iyileştirmekte ve çevresel sürdürülebilirliği teşvik etmektedir. Tüfün karakteristik özelliklerine bağlı olarak değişen trasın farklı tipleri ve özellikleri, kullanılacağı uygulamaya bağlı olarak seçilmekte olup beton karışım tasarımında da önemli bir role sahiptir.



Şekil 4. Tras

Trasın inşaat ve yapı sektöründe muhtelif kullanım alanları mevcuttur.

- Beton ve Harç: Beton ve harç karışımlarına katılarak yapı malzemelerinin mukavemetini ve dayanıklılığını artırabilir. Ayrıca betonun su geçirmezlik özelliğini geliştirebilir.
- Toprak İyileştirme: Toprak iyileştirme projelerinde kullanılabilir. Toprağın sıkıştırılmasını ve su geçirgenliğini artırabilir.
- Çevresel Uygulamalar: Çevresel projelerde toprak erozyonunu kontrol etmek veya çöp depolama sahalarını izole etmek için kullanılabilir.
- Asfalt Uygulamaları: Asfalt karışımlarına katılarak asfaltın mukavemetini ve dayanıklılığını artırabilir.
- Sulama Uygulamaları: Sulama kanalları ve su depolama havuzları gibi sulama altyapı projelerinde su geçirmezlik sağlamak için kullanılabilir.
- Çimento Üretimi: Çimento üretiminde katkı maddesi olarak kullanılır ve çimento üretiminde enerji tüketimini azaltabilir.

Trasın beton karışımına eklenmesi, karışım tasarımına bağlı olarak farklı sonuçlar doğurabilir. İçeriğindeki silika, alümina ve alkali metaller sayesinde çeşitli inşaat uygulamalarında kullanılabilir. Tras, beton, tuğla, çimento, seramik, vb. ürünlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için kullanılabilir. Ayrıca, trasın su geçirimsizliği, ısı yalıtımı ve ses yalıtımı gibi özellikleri de vardır. Bu nedenle, tras, inşaat sektöründe çeşitli avantajlar sunan bir malzemedir. Tasarımda kullanılacak tras miktarı, betondan beklenen davranış özelliklerine ve proje ihtiyaçlarına bağlı olarak ayarlanmalıdır. Ayrıca kullanılacak trasın türü ve kaynağı da önemlidir. Tras, beton karışımında kullanılan katkı maddelerinden biridir ve aşağıdaki gibi muhtelif avantajlar sunabilir.

- **Dayanım ve Dayanıklılık:** Beton mukavemetini artırabilir. Trasın ince partikülleri, betonun boşluklarını doldurarak betonun daha yoğun ve sıkıştırılmış bir yapıya sahip olmasını sağlar. Bu da betonun basınca ve aşınmaya karşı daha üst seviyede dayanıklılık sergilemesini temin eder.
- **Kimyasal Direnç:** Betonun kimyasal dayanıklılığını artırabilir. Özellikle sülfat ve klorür gibi kimyasal saldırılara karşı betonun direncini artırabilir.
- **Isı İletkenliği:** Betonun ısı iletkenliğini azaltabilir. Dolayısıyla betonun yalıtım özelliklerini iyileştirir ve enerji tasarrufu sağlayabilir.
- **Çevre Dostu:** Tras, geri dönüştürülebilir bir malzeme olup atık ürünlerin yeniden kullanılmasına imkân sağlar ve çevre dostu bir beton üretim sürecini teşvik eder.
- **Çatlak Kontrolü:** Betonda çatlak oluşumunu ve/veya çatlakların büyümesini engelleyebilir. Buna bağlı olarak betonun daha uzun ömürlü olmasına katkı sağlar.

Tras, inşaat ve yapı malzemeleri alanında yaygın olarak kullanılan önemli bir katkı maddesidir ve bu malzeme üzerine yapılan pek çok akademik çalışma ve araştırma mevcuttur. Trasın fiziksel ve kimyasal özellikleri, çimento üretimindeki etkisi, betonun dayanım ve dayanıklılığı üzerindeki etkileri ve çevresel sürdürülebilirliği gibi birçok konu, araştırmacılar tarafından incelenmiştir.

Tras hakkında geçmiş çalışmalardan biri olarak Mollah vd (1984) tarafından kil puzolanlarının aktifleştirilmesi süreçleri ile tras gibi doğal puzolanların çimento ile etkileşimi incelenmiştir. Ramezaniapour ve Malhotra (1995) tarafından yüksek mukavemetli betonun özellikleri ve bileşenleri hakkında önemli bilgiler sunulmuş olup katkı maddeleri olarak kullanılan malzemeler arasında trasın etkisi de değerlendirilmiştir. Mehta ve Monteiro (2013) tarafından sunulan çalışma betonun mikroyapısı, özellikleri ve malzemeleri hakkında kapsamlı bir kaynaktır ve trasın beton performansına olan katkısını ele almaktadır. Siddique (2013) ise beton üretiminde kullanılan atık malzemeleri ve yan ürünleri incelemiş olup trasın beton performansına katkısını değerlendirmiştir.

Aydın ve Aydemir (2014) traslı betonların su geçirimsizlik özelliklerinin iyileştirilmesi için çeşitli yöntemlerin incelenmesi yapılmıştır. Çalışma sonucunda, trasın betonun su geçirimsizliğini artırdığı bulunmuştur. Givi vd (2016), atık malzemelerin çimento üretimindeki kullanımını ele almış ve yan ürünlerin, özellikle de trasın, çevresel sürdürülebilirliğe ve ekonomiye etkilerini incelemişlerdir. Akçakaya ve Erdik (2017) tarafından trasın çeşitli yapı malzemelerinde kullanımının değerlendirilmesi yapılmıştır. Çalışma sonucunda, trasın beton,

tuğla, çimento, seramik, vb. ürünlerde kullanılabileceği bulunmuştur. Özdemir ve Akçakaya (2018) tarafından ise traslı çimento betonlarının basınç, eğilme ve donma-çözülme dayanımı incelenmiştir. Çalışma sonucunda, trasın betonun basınç ve eğilme dayanımını artırdığı, donma-çözülme dayanımını ise azalttığı bulunmuştur.

Beton karışım suyu

Beton, suyun çimento ile reaksiyona girmesi sonucu sertleşen bir yapı malzemesidir. Su, betonun kimyasal reaksiyonunu başlatan ve onun dayanıklılığını etkileyen önemli bir rol oynar (ACI 318-14 2014). Su, çimento ile reaksiyona giren hidratasyon sürecini başlatan ana bileşen olarak işlev görür. Bu reaksiyon sonucu çimento taneleri arasında bir matris oluşur ve betonun sertleşmesi gerçekleşir.

Beton karışım suyunun miktarı, betonun mekanik özellikleri, dayanıklılığı ve işlenebilirliği üzerinde etkilidir. Su-çimento oranı, betonun mukavemeti ve dayanıklılığı arasındaki dengeyi sağlamada kritik bir faktördür. Düşük su-çimento oranları ile genellikle daha yüksek mukavemetli ve dayanıklı betonlar üretilebilirken, aynı zamanda işlenebilirliği de azalmaktadır. Yüksek su-çimento oranları ise işlenebilirlik sağlasa da betonun mukavemetini ve dayanıklılığını düşürebilir (Neville ve Brooks 2010).

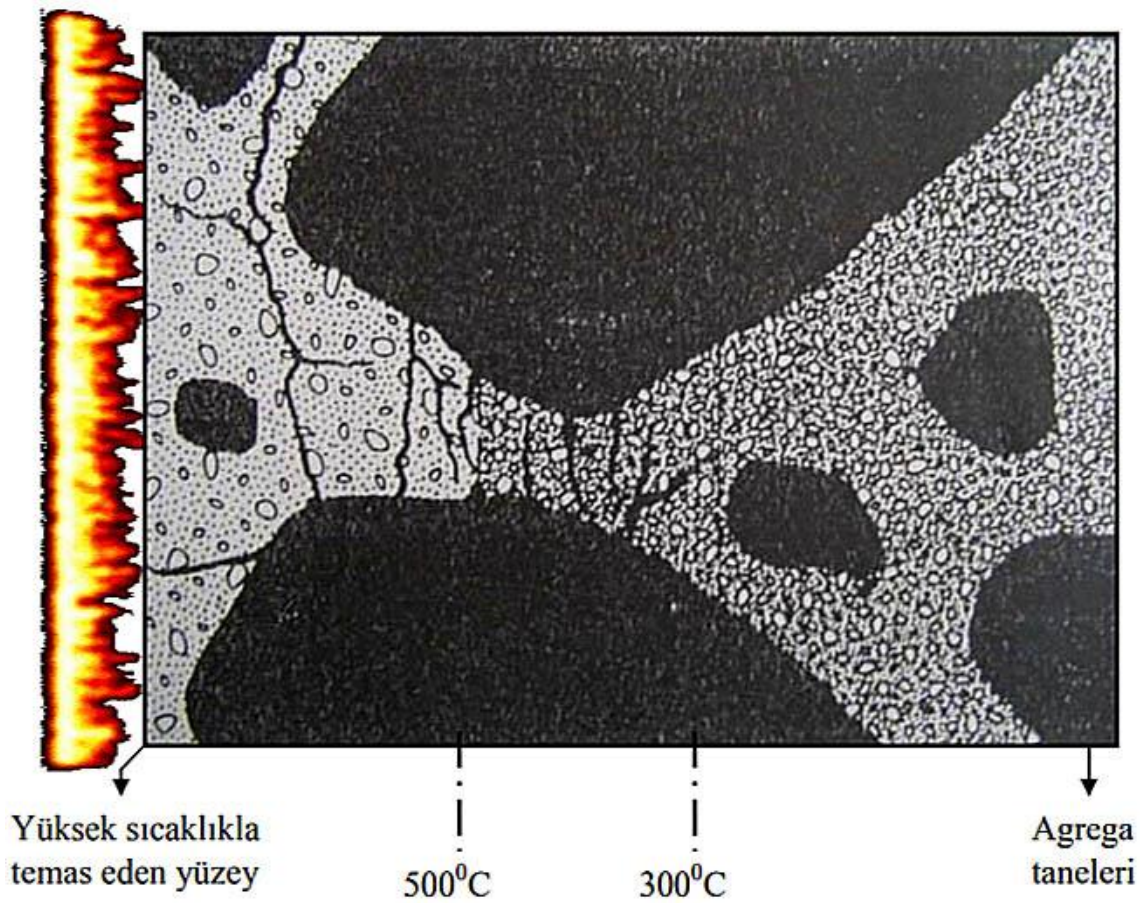
Ayrıca, beton karışım suyunun kalitesi de büyük önem taşır. ASTM C1602-06'ya (2006) göre temiz, içme suyu kalitesinde su tercih edilmelidir. Kirli veya tuzlu su, betonun dayanıklılığını olumsuz etkileyebilir. Su içeriğindeki kimyasallar da betonun performansını etkileyebilir.

Beton karışım suyu hakkında dikkate alınması gereken bir diğer faktör ise suyun donma-çözülme döngülerine dayanıklılığıdır. Özellikle soğuk iklim bölgelerinde, donma-çözülme döngülerinin betonun içindeki suyun genişmesi nedeniyle oluşturduğu basınç, betonun çatlamasına neden olabilir. Bu nedenle, suyun donma-çözülme direncini artıracak katkı maddeleri veya uygun su-çimento oranları tercih edilir (Mindess vd 2003).

Yüksek Sıcaklık Etkileri

Beton ve betonarme yapılar kimi zaman özellikle yangın sebebiyle yüksek sıcaklık etkisine maruz kalabilirler. Bu bazen betonarme elemanın görevi sebebiyle (örneğin; fabrika, konut bacası) bazen ortamdaki şartların değişimiyle istemeden olur. Bunlar düşünüldüğünde betonarme elemanının yüksek sıcaklık etkisine dayanıklı olup yüksek sıcaklık etkisinde hayati bir tehlike oluşturmaması gerekir.

Betonarme yapıları oluşturan çelik ve beton yangınlık açısından A1 sınıfına yani “hiç yanmaz” grubuna girerler. Ancak bu betonarme elemanlarının hiç zarar almadığı anlamına gelmemektedir. Betonun kaybı malzeme kaybı değil, akma sınırı ve elastisite modülündeki azalmalar ve içyapı değişiklikleri olarak ortaya çıkar (Akman 1992). Yangına maruz kalmış betonarme yapılarında çatlaklar, parçalanma, dağılma ve ufalanma görülmektedir (Şekil 5). Maruz kaldığı sıcaklığın derecesi bu tahribatların derecesini değiştirir. Tahribatların derecesi, betonarme yapının kullanıma devam edip edemeyeceği tahribatlı ve tahribatsız alınan deney numuneleriyle deney yapılır. Yüksek sıcaklığa maruz kalmış betonun rengine, görüntüsüne göre ilk tayinler yapılır.

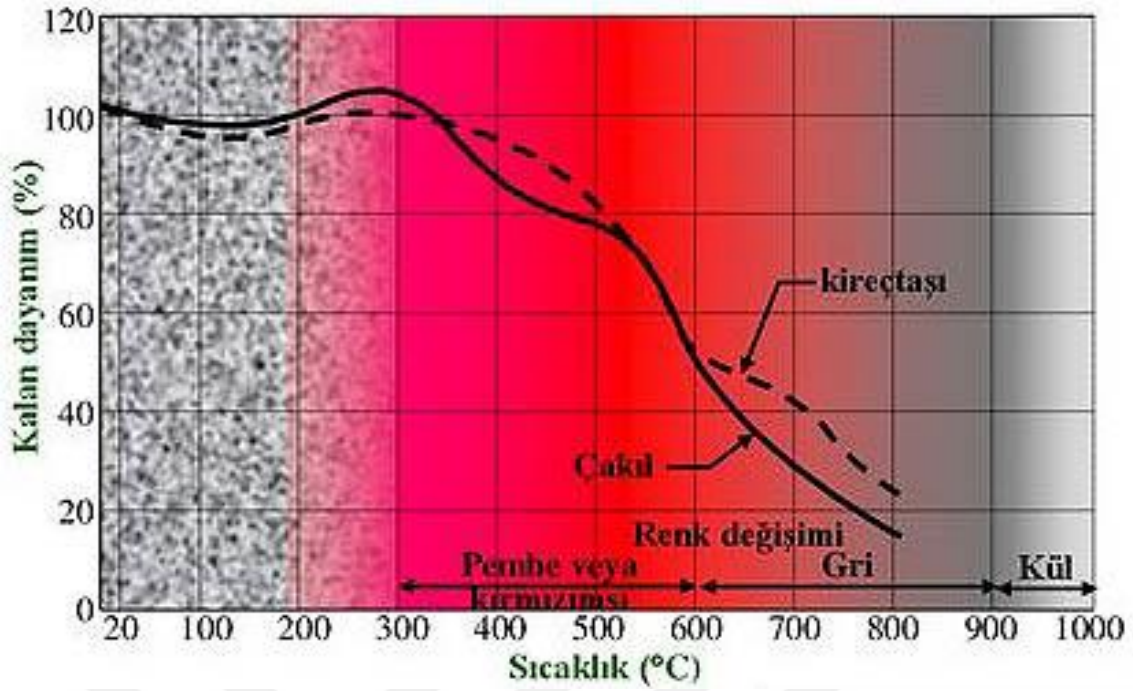


Şekil 5. Yangın esnasında betonun etkilenme seviyeleri (Riley 1991)

Betonun;

- 300-600°C arasındaki sıcaklık etkisinde renginin pembeleştiği,
- 600-900°C arasındaki sıcaklık etkisinde değerinde renginin grileştiği,
- 900-1200°C'yi aşan sıcaklıklardaki etkisinde renginin ise bej rengini aldığı,
- 1200°C'den sonraki sıcaklıklarda ise renginin sarardığı,

konu ile alakalı araştırmalarda yer almaktadır (Şekil 6).



Şekil 6. Yangın esnasında betonun renk değişimi (Kadiroğlu 2019)

Betonun termal özellikleri denilince akla termik difüzyon katsayısı, özgül ısı değeri, termik iletkenlik katsayısı ve termik genleşme katsayısı akla gelir. Termik iletkenlik katsayısı betonun ısı geçirgenliği ile ilgili bilgi verir. Termik genleşme katsayısı ise sıcaklık değerinin yükselmesiyle betonda gerçekleşecek genleşmeyi ifade eder. Betonun termik difüzyon katsayısı sıcaklığın beton kütlesi içindeki değişim hızını tanımlar. Özgül ısı ise betonun ısı kapasitesini gösterir. Betonarme yapıyı teşkil eden malzemelerin bu özelliklere ait değerlerinin birbirine yakın olması istenir.

Bazı faktörlere bağlı olarak (çimento çeşidi, betondaki su/bağlayıcı oranı, ortam koşulları vs.) beton bünyesinde bulunan serbest su farklı mertebelere ulaşabilir. Sıcaklığın yükselmesiyle birlikte serbest suyun kaybı ile hacim küçülmesine yol açar. Beton içinde donatıyla betonun arasında bulunan pas payı tabakasının çatlamasıyla birlikte parçalanıp dökülmesine yol açar.

İçerisinde normal Portland çimento olan beton 100–150°C'den itibaren deformasyona uğramaya başlar. Öncesinde kılcal boşluklarındaki, sonra jel boşluklarındaki su buharlaşır ve büzölmeye başlar. Yapı içerisinde çatlak oluşumu ile birlikte çekme dayanımı düşer, 250–300°C'den itibaren yapısal deformasyonların artması ve çatlakların artmasıyla birlikte basınç dayanımı da azalmaya başlar, zira Al_2O_3 ve F_2O_3 içeren bileşenler yapılarında bulunan kristal suyu kaybetmeye başlamıştır. Çimentonun su ile birleşimi olan hidrasyon tepkimelerinin tersi yani dehidrasyon gerçekleşmektedir.

350–400°C civarında kalsiyum hidroksit kalsiyum oksite dönüşür, hacmi %30 mertebesinde büzülür. Sıcaklık 400°C'yi aştığında silis jelleri de parçalanmaya başlar, Sıcaklık 600–700°C'yi aştığında tüm bileşenler tamamen yapısal bütünlüklerini kaybeder. Ayrıca, agregaların silis veya kalsiyum içerikli olmalarının da etkisi bulunmaktadır. Kuvartz minerali, 570°C'de kimyasal yapısında bulunan tridimit formuna dönüşerek %16 hacim genişlemesi gerçekleştirir ve betonun çatlamasına neden olabilir. Kalker içerikli malzemelerin kirece dönüşümü daha yüksek sıcaklıklarda, genellikle 800–900°C civarında gerçekleşir. Bu nedenle kalker içeren agregalı betonlar, yangına karşı daha dayanıklı olabilirler.

Betonun yüksek sıcaklığa karşı dayanıklılığını artırmak için bazı yöntemler uygulanabilmektedir.

- Kalker kökenli agregalar kullanılmalı çünkü kalker kökenli kayalardan oluşan agregaların kirece dönüşmesi için 900°C gerekir.
- Bazalt ve bazalt tarzı camsı püskürük kayaların oluşumu için 1000°C'den fazla sıcaklık gerekir. Bu yüzden bu kayalarla oluşturulan beton da yangına/yüksek sıcaklığa dayanıklı olur.
- Hiper ve süper akışkanlaştırıcılar sayesinde dayanımı ve dayanıklılığı yüksek betonlar üretilir. 250°C sıcaklığa kadar betonun davranışları sıkıntısızdır. Fakat 300°C ve sonrasında beton içinde yarıklar ve kapaklanmalar gözlemlenir. Yüksek dayanımlı betonlar içinde geniş kılcal boşluklar olmadığı için bomba gibi patlayabilir. Patlamaması için propilen lif kullanılması gerekir çünkü bu lifler 160°C'de erirler. Eriyen lifler boşluklara dolar ve suyun bıraktığı buhar basıncına yer açılır. Bu olayın bu şekilde gelişmesi de patlamayı engeller.
- Çimento seçimi yapılırken alüminli çimento tercih edilmelidir.
- Bina içinde kanalcıklar oluşmamalıdır. Ateşin ve/veya sıcaklığın uzayıp gitmesi engellenmelidir. Derzler, bina dilatasyonları yangın şartına göre tasarlanmalıdır.
- Uçucu kül ihtiva eden çimentolar kullanılabilir.

Yüksek sıcaklıkta dehidratasyon işlemi çimentonun yapısını ve özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ve kalsiyum hidroksit (CH), çimento hamurunun özelliklerine hâkim olan hidratasyon ürünleridir. C-S-H mineralleri, kimyasal ve yapısal olarak farklı 30'un üzerinde faz içerir. Bunlardan bazıları moleküler su, bazıları hidroksil, bazıları ise hidratlı yapılardan oluşur. C-S-H ile ilgili çok sayıda mineral olmasına rağmen doğada sınırlı oranda görülürler. Örneğin xonotite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$), genellikle metamorfoz karbonatlı kayalarda anhidrit kalsiyum silikat (CaSiO_3) ile beraber bulunur.

Anhidrit C-S minerallerinin ise kalsine olmuş çimento ile cüruf ve tuğlalarda olduğu bilinmektedir. C-S-H minerallerinin kararlılıkları ile hidrasyon ve dehidrasyon mekanizmalarının araştırılması mineralojik açıdan ilgi çekici olmasının yanı sıra çimento minerallerinin daha iyi anlaşılmasını da sağlamaktadır (Shaw vd 2000).

C-S-H dehidrasyonu, yaklaşık olarak 180–300°C civarındadır. CH'ın dehidrasyonu ise 400 ile 550°C arasında gerçekleşir. Çimento hamurunun dehidrasyonu, kılcal suyun buharlaşmasıyla beraber yüksek gözenek basıncının oluşmasında büyük bir etkiye sahiptir ve betonun patlamasına bile neden olabilir. Çimento hamuru ve harcında sıcaklık artışıyla meydana gelen değişiklikler şu şekildedir. Yaklaşık olarak 150°C'ye kadar suyun uzaklaşması, 300°C'ye kadar C-S-H'ın bozunmasıyla bağlı suyun uzaklaşması (Bu durum kimyasal bağlanma ve mukavemette azalmaya neden olur), 450°C'den sonra da CH'ın bozunması ve (eğer yapıda varsa) serbest CaCO_3 'ın yaklaşık olarak 700°C'den sonra bozunması gerçekleşir. Dehidrasyon yaklaşık olarak 800°C ve üzerindeki sıcaklıklarda son bulur (ASTM STP 169D 2006; Ruiz vd 2005; Heikal 2016).

Alevler, beton yapılar için bir tehlikedir, zira beton yüksek sıcaklıklarda dayanıklılığını kaybedebilir. Yüksek ısı koşullarında, agrega ve çimento hamurunun bileşiminde kimyasal ve fiziksel değişiklikler meydana gelir ve bu da betonun mekanik özelliklerini etkileyebilir. Betonun yangına karşı direnci, kullanılan agrega türü, çimento çeşidi, yapı elemanlarının boyutları, betonun nem içeriği ve çevresel faktörler gibi bir dizi etkene bağlıdır (Bingöl ve Gül 2009). Yüksek sıcaklıklarda, betonda oluşabilecek hasarlar ve bozunmaların büyük bir kısmı, betonun temel bileşeni olan çimento hamurunda meydana gelir. Yangın, çimento jel yapısının aşamalı olarak çözülmesine yol açarak, yapısal taşıma kapasitesinde azalmaya, kuruma ve çekme eğilimine, yapısal çatlamalara ve bunun sonucunda agrega renklerinde değişikliğe neden olabilir. Betonun bozunmasında anahtar rol oynayan reaksiyonlar, hidratların dönüşümüdür. Yüksek sıcaklıkların etkisiyle, nemin buharlaşması, kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) jel yapısının parçalanmasına, kalsiyum hidroksitin ve ettringitin dehidrasyonuna yol açar (Alonso ve Fernandez 2004). Eğer yangın sırasında yapıda dehidrasyon meydana gelirse, bu durum yapıda hidratlaşmış maddelerin bulunduğu işaret eder. Yaklaşık 300°C civarında, yani Ca(OH)_2 'nin bozunma sıcaklığında, mikro çatlaklar gözlemlenebilir. Kalsiyum hidroksitin bozunması yüksek sıcaklık koşullarında betonun mukavemetini büyük ölçüde etkilemez, ancak yangının söndürülmesi sırasında ciddi zararlar verebilir. Bu, yüksek sıcaklıkta oluşan CaO'nun suyla reaksiyona girerek genleşme eğilimine sahip olan ve betonun çatlamasına neden olabilen Ca(OH)_2 'ye dönüşmesiyle gerçekleşir (Arioz 2007; Morsy vd 2012).

Isıl Etkileri İnceleme Yöntemleri

Hidratlanmış çimento hamurunda oluşan CH'nin miktarını hesaplamak için Termogravimetrik analiz metotları kullanılabilir. Termogravimetrik analiz metotları termogravimetri (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ve diferansiyel termogravimetriden (DTG) oluşmaktadır (Ukrainczyk vd 2006). Çimento hamurunun dehidratasyon işlemi ya da hidratlanmış kalsiyum silikatların reaksiyonları termal analiz cihazından rahatlıkla izlenebilir. Termogravimetrik analiz, belirli bir ısıtma programı ile beraber hidratlanmış çimentonun kantitatif mineral analizi için veriler sağlar. Bununla beraber hidratlanmış çimento içinde bulunma ihtimali yüksek herhangi bir bileşiğin termal kararlılığı ve davranışı hakkında bilgiler de sunar. Öte yandan, portlanditin termal bozunma sürecinin kinetik analizi, bizlere katkılarının çimento hidrasyonunda hızlanma veya geciktirici özelliklerini de gösterebilir.

Literatürde termal analiz cihazında çimento hamurunun dehidratasyonu ve C-S-H minerallerinin yüksek sıcaklık dönüşümleri ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Musa 2014; De Weerd vd 2011; Ario 2007; Alonso ve Fernandez 2004; Zhang ve Ye 2012; Zelic vd 2007; Wongkeo vd 2013; Silva vd 2014; Kim vd 2013; Nithya 2000; Shaw vd 2000; Gabrovšek vd 2006; Ukrainczyk vd 2006).

Kontrollü bir sıcaklık programıyla, maddenin veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel veya kimyasal özelliklerini ölçmek amacıyla termogravimetrik veya termal analiz gerçekleştirilir. Reaksiyon mekanizmasını ve kinetik parametreleri elde etmek için kinetik analiz yapılır (Ukrainczyk vd 2006). Kinetik tahminler, kinetik analizin en pratik uygulamalarından birini oluşturur. Kinetik analizin hedefi, proses hızını, sıcaklığı, dönüşüm derecesini ve bazen basıncı gibi değişkenlere göre parametrelendirme, parametrelendirme, değişkenlerin işlem hızı üzerindeki etkisini tanımlayan denklemleri değerlendirerek yapılır. Örneğin, sıcaklık ve dönüşüm açısından parametrelendirme, herhangi bir istenen sıcaklıkta ve/veya dönüşüm derecesinde proses kinetiğini nicelleştirmek için yeterli olması gereken kinetik üçlünün belirlenmesi ile gerçekleştirilebilir. Teknik zorluklar, maliyetler ve/veya zaman kısıtlaması nedeniyle belirlemeyen ölçülemeyen sıcaklıklarda, kinetik ifadelerden yardım alınarak ihtiyaç duyulan parametrelere geçiş yapılabilir.

ICTAC (Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu Kinetik Komitesi) protokolü uyarınca, termal analiz kullanılarak kinetik veriler belirlenirken en temel ve yaygın yöntemler tercih edilir (Maciejewski 2000; Brown vd 2000; Vyazovkin 2000; Burnham 2000).

Kinetik analizin temel adımı, dönüşüm derecesi (α) ile aktivasyon enerjisinin (E) birbirine bağlı olduğu durumdur. Bu şekilde karmaşık işlemler anlaşılır ve reaksiyon mekanizmasıyla ilgili bilgi elde edilir. Bu çalışmada, çimento hamurunun izotermal olmayan şartlarda kinetik analizi için herhangi bir reaksiyon mekanizmasına bağlı olan (Coast-Redfern) ve bağlı olmayan teknikler Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO) uygulanacaktır (Akahira ve Sunose 1971; Flynn ve Wall 1966; Ozawa 1965; Coats ve Redfern 1964; Kissinger 1956).

Termogravimetrik ölçümlerde dönüşüm derecesi aşağıdaki şekilde hesaplanır (Naktiyok vd 2017; Bayrakçeken vd 2014).

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (1)$$

Burada W_0 başlangıç miktarı, W_t t süre sonraki madde miktarı ve W_∞ ise dengedeki örnek miktarıdır. Bir katının reaksiyon hızı ise şu biçimde tanımlanır.

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \quad (2)$$

Burada α , t sürede reaksiyona girmiş maddenin dönüşüm derecesi, $f(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasına bağlı bir fonksiyon, k ise Arrhenius ifadesindeki spesifik hız sabitidir:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

İzotermal olmayan bir sistem için sabit ısıtma hızı;

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (4)$$

Eşitlik 2'den aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right) = kf(\alpha) \quad (5)$$

Bu ifadeler tekrar düzenlenirse;

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (6)$$

Eşitlik 6'nın her iki tarafının integrali alınırsa $g(\alpha)$ elde edilir.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (7)$$

Bu eşitlikten yola çıkarak farklı kinetik modeller uygulanmaktadır. Coats-Redfern metodu integral bir metottur ve aşağıdaki eşitliği kullanır.

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E\beta}\right) - \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

$g(\alpha)$ dönüşümün integral fonksiyonudur ve reaksiyonu kontrol eden mekanizmaları gösterir. Termal kinetik ifadelerin hesaplanması için kullanılan bazı mekanizmalar Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1. Katı-hal bozunma mekanizmaları

Mekanizma	$g(\alpha)$	Sembol
Kimyasal reaksiyon		
Birinci mertebe	$-\ln(1-\alpha)$	F1
İkinci mertebe	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	F2
Difüzyon		
Tek yönlü taşıma	α^2	D1
İki yönlü taşıma	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	D2
Üç yönlü taşıma	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	D3
Her iki faz arasında sınırlayıcı yüzey reaksiyonları		
Üç boyut	$3(1-\alpha)^{1/3}$	R3

Her bir mekanizmaya ait $g(\alpha)$ değerleri kullanılarak $\ln(g(\alpha)/T^2)$ ifadesine karşılık olarak $1/T$ grafikleri çizilir. Yüksek korelasyon katsayısına sahip eğriden mekanizma hesaplanır. Bu doğrunun eğimi bize $-E/R$ değerini verir. Buradan üssel faktör hesaplanabilir.

Reaksiyon mekanizmasına bağlı olmayan tekniklerde ise önceden reaksiyon mekanizmasını tahmin etmeye gerek yoktur ve aktivasyon enerjisi sıcaklık artışıyla dönüşüm değerlerine bağlıdır. KAS yönteminde aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$\ln\frac{\beta}{T^2} = \ln\left[\frac{AR}{E}\right] - \frac{E}{RT} + \ln\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \quad (9)$$

Aktivasyon enerjisi $\ln(\beta/T^2)$ ifadesine karşılık $1/T$ grafiğinin eğimi aktivasyon enerjisini (E_a) verir.

FWO yönteminde ise;

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right) - 5.331 - 1.052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (10)$$

eşitliği kullanılır ve $\ln(\beta)$ ifadesine karşılık $1/T$ grafiğinin eğimi $-1,052 \cdot E/R$ değerini verecektir.

Özetlenecek olursa, katı-hal bozunma reaksiyonların kinetik analizinde herhangi bir reaksiyon modeline bağlı olan ve olmayan metotlar kullanılmaktadır. Coats-Redfern (reaksiyon modeline bağlı olan) metodunda başlangıçta deneysel verilerin en çok uyduğu model belirlenir ve daha sonra Arrhenius eşitliğini kullanarak aktivasyon enerjisi ve üssel faktör gibi spesifik kinetik parametreler hesaplanır. Bu metodun sadece tek bir ısıtma hızında yapılmış TGA ölçümünden faydalanmak gibi bir avantaja sahiptir. Bununla beraber KAS ve FWO (reaksiyon modeline bağlı olmayan) metotlarında ise aktivasyon enerjisinin dönüşüme bağlı değişimini gösterme kabiliyetine sahiptir. Bu metotların temel yaklaşımı sabit bir dönüşüm değeri için reaksiyon hızının sadece sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektir. Bu metotları kullanmak için farklı ısıtma hızlarında bir seri deney hazırlamak gerekir. Dönüşüm değerine karşılık elde edilen aktivasyon enerjisi bilgisi, birçok adımdan meydana gelen reaksiyonları incelemeye ve prosesin kinetik şemasını önceden tahmin etmeye yarar (Leroy vd 2010).

Literatürde çimento harçlarının yüksek sıcaklığa karşı dayanımlarıyla ilgili termal analiz cihazında çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen özellikle zeolit ve/veya tras ile hazırlanmış örneklerin sıcaklık dayanımları incelenmemiştir. Portland çimentosu, beton sıkıştırmada iyi performans gösteren, ancak yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında daha az etkili, kırılgan bir kompozit malzemedir (Bingöl ve Atashafrazeh 2015). Literatürde bu kırılganlığın sebebinin, çimento hamurunun içinde hidroliz sonucu oluşan ve yapıda olması istenmeyen CH'nin varlığına dayandırmaktadırlar (Morsy vd 2012).

Bu çalışmada ise CH miktarını azaltarak bunu yapı içinde istenen C-S-H' a dönüştüren puzolanik malzemelerin (zeolit ve tras) yüksek sıcaklık dayanımına etkisinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu nedenle proje kapsamında geleneksel Portland çimentosuna zeolit-tras katkıları ilave edilerek mekanik mukavemeti geliştirilmiş çimento harçları hazırlanarak yüksek sıcaklık dayanımları detaylı bir biçimde incelenmiş ve bu olayın kinetik ifadesi belirlenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu araştırma, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Yapı Malzemesi ve Tatbiki Mekanik Laboratuvarı ile Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda yürütülmüştür. Kimyasal analizler ise DAYTAM (Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi) tarafından gerçekleştirilmiştir.

Harç Üretiminde Kullanılan Malzemeler

Agrega

Agrega olarak ince sıva kumu kullanılmıştır. İnce sıva kumu, genel olarak su akımlarının bıraktıkları ve dere kumu adı verilen doğal ham maddenin yıkanması ve elenmesi ile temini tercih edilirken kaya kaynaklarından kırma usulüyle de elde edilebilmektedir. Azami 5 veya 7 mm elekten geçen agregadan oluşmakta; kil içermediği ve özgül ağırlığı hafif olduğu için bu kumla oluşturulan sıvada çatlak oluşma ihtimali düşüktür. Harç üretiminde önerilen bağlayıcı ile kum oranı genellikle 1/3 veya 1/2 oranları olarak tavsiye edilmektedir.

Kumun bileşenleri, kaynaklarına bağlı olarak çeşitlilik gösterir. İç kıta bölgelerinde ve tropikal olmayan kıyı alanlarında bulunan kumun en yaygın bileşeni genellikle kuvars formunda silis (silikon dioksit veya SiO_2) iken, en yaygın ikinci bileşen kalsiyum karbonattır.

Çimento

Bu çalışmada Aşkale Çimento A.Ş.'den temin edilen geleneksel Portland Çimento (OPC CEM I 42,5 R) kullanılmıştır. Kullanılan çimentonun kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 2'de sunulmuştur.

Zeolit

İlave puzolanik madde olarak kullanılan zeolit (klinoptilolit), Rota Madencilik A.Ş.'den temin edilmiş olup %90-95 saflıktadır. Fabrikadan iri taneler halinde gönderilen zeolit öğütücü makinasına atılmış, iki gün boyunca öğütücüde kırılıp çimento inceliğine getirilmiştir (Şekil 7). Zeolit tekrar eleme işlemine tabii tutulup istenilen tane boyutuna getirildikten sonra deney numunelerinde kullanılmıştır.

Tablo 2. Çimentonun kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri

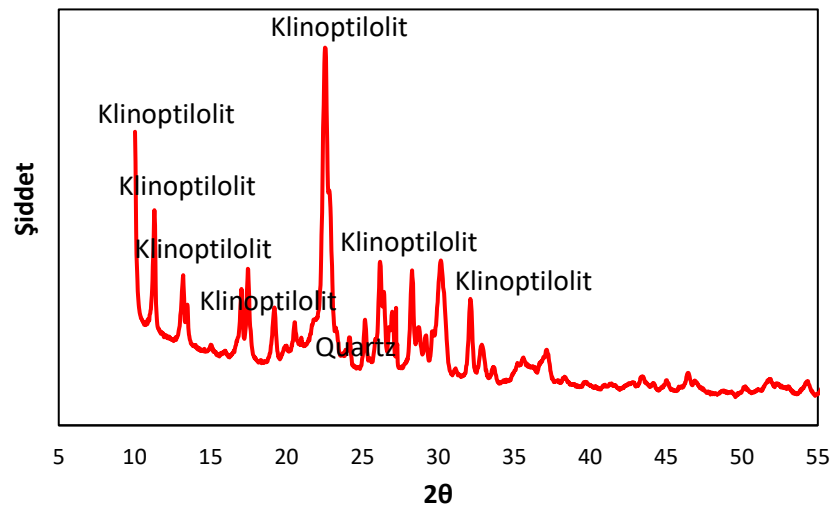
	Tipik Analiz Değerleri	TS EN 197-1 Standard Gerekliliği	Birim
Kimyasal Özellikler			
SiO ₂	19,17		%
Al ₂ O ₃	4,50		%
Fe ₂ O ₃	3,04		%
CaO	63,08		%
MgO	1,78		%
SO ₃	2,89	maks. 4,0	%
Cl ⁻	0,0116	maks. 0,1	%
Eşdeğer alkali (Na ₂ O cinsinden)	0,76		%
Kızdırma kaybı	3,93	maks. 5,0	%
Çözünmeyen kalıntı	0,98	maks. 5,0	%
Fiziksel Özellikler			
Yoğunluk	3,12		g/cm ³
Priz başlama süresi	155	min. 60	min
Priz bitiş süresi	210		min
Hacim genleşmesi	1,0	max. 10	mm
İncelik, 32 micron	12,1		%
Blaine	3486		cm ² /g
Basınç dayanımı, 2 gün	27,2	min. 20	MPa
Basınç dayanımı, 28 gün	55,6	42,5 - 62,5	MPa

Şekil 8’de çimento harcına eklenen zeolitin XRD sonuçları görülmektedir. Buna göre kullanılan zeolitin çok yüksek oranda klinoptilolit içeriğine sahiptir. Şekil 9’da yapısında ana mineral olarak klinoptilolit olan zeolitin SEM görüntüsü yer almaktadır. SEM görüntüsünden zeolitin gözenekli ve katmanlı mikro yapıda olduğu gözlenmiştir.

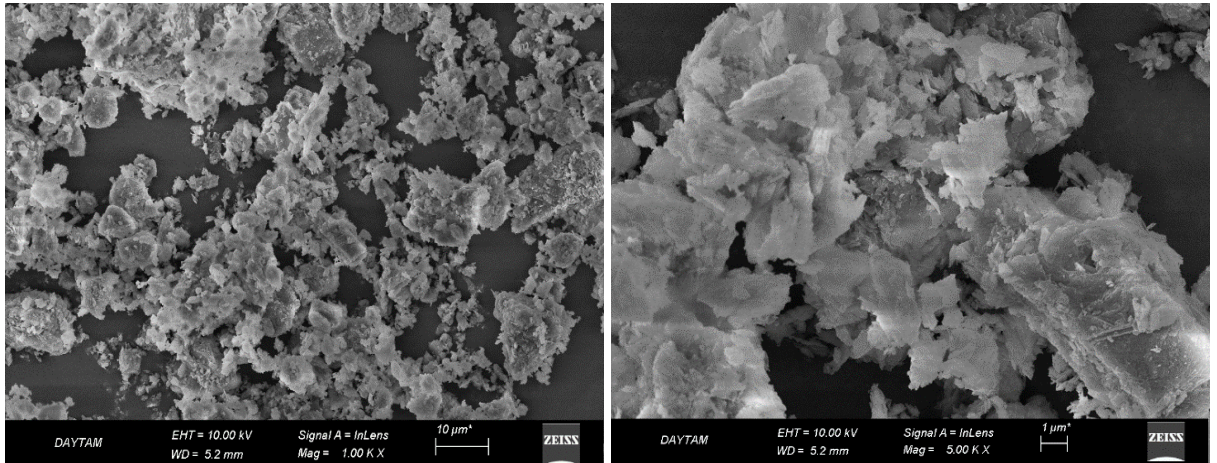
Şekil 10’da zeolitin BJH modeline göre por boyut dağılımı, Şekil 11’de ise zeolitin FTIR spektrumu görülmektedir. Zeolitin özellikle mikro gözenek boyutuna sahip olduğu söylenebilir. Bet analiz sonucuna göre yüzey alanı ise 24,6 m²/g’dır.



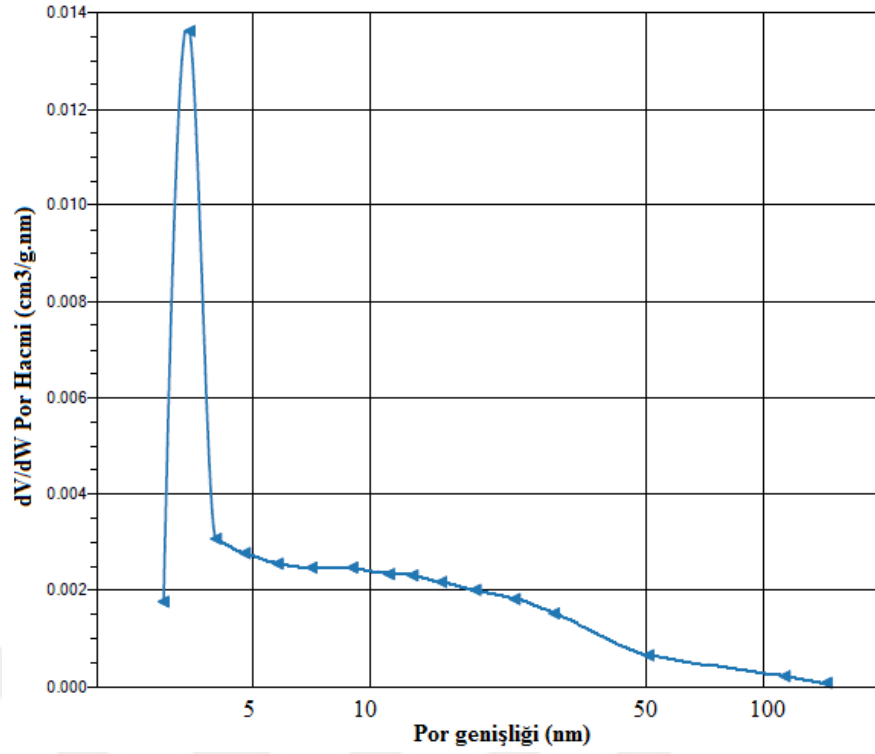
Şekil 7. Öğütülmüş zeolit



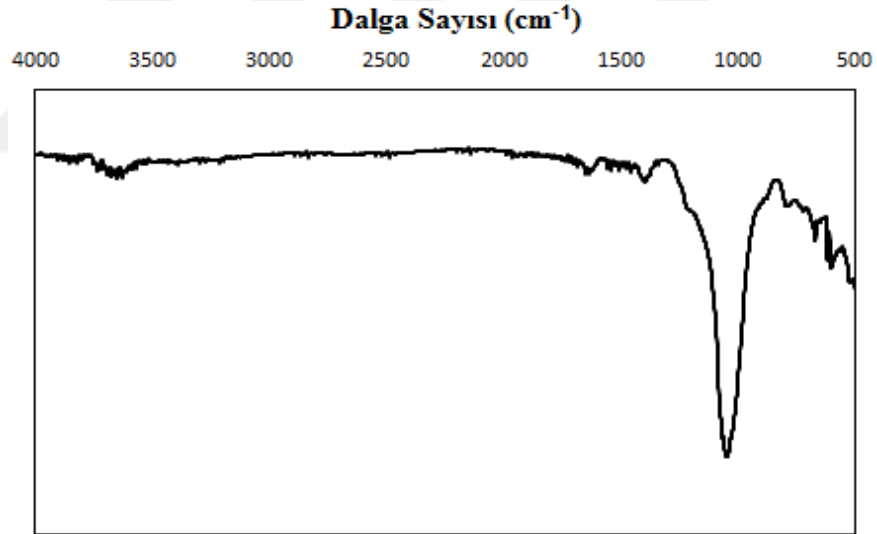
Şekil 8. Zeolitin XRD analizi



Şekil 9. Zeolitin SEM görüntüsü



Şekil 10. Zeolitin por boyut dağılımı



Şekil 11. Zeolitin FTIR spektrumu

Tras

Dünya çapında, katkılı çimento üretimi oldukça yaygın bir uygulamadır ve Türkiye gibi zengin rezervlere sahip ülkelerde, bol miktarda bulunan trasın belirli oranlarda katkı olarak kullanılmasıyla traslı çimento üretimi gerçekleştirilir. Her ne kadar "tras" terimi özünde doğal puzolanın belirli bir türünü ifade etse de, Türkiye'de doğal puzolanlar genellikle "tras" adı altında anılmaktadır. Bunun yanı sıra, Türkiye'de TS EN 197-1 (2012) standardına göre %19'dan fazla doğal puzolan içeren çimentolara da "traslı çimento" denir.

Tras katkılı çimentoların kullanımı sırasında, betonun dökülmesi sırasında oluşan hidrasyon ısısı oldukça düşüktür. Bu durum, suyun buharlaşmasının sınırlı olduğu anlamına gelir ve sonuç olarak hidrasyon süreci daha etkili bir şekilde gerçekleşir.

Çalışmada kullanılan tras Ares Çimento A.Ş.'den (Kütahya) temin edilmiştir.

Beton karışım suyu

Çimento harcı oluşturulurken, çimentonun bağlama yeteneği, çoğunlukla kalsiyum silikat bileşenleri ile karışım suyu arasındaki kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) jel ürünlerinin meydana gelmesine dayanır. Kullanılan suyun içerdiği yabancı maddeler, hidrasyon ürünlerinin oluşum hızını ve miktarını etkileyebilir; bu da çimento hamurunun sertleşme süresi ve bağlama yeteneğini etkileyebilir. İçilebilir suyun, beton üretiminde kullanılması uygun kabul edildiği için bu çalışmada Atatürk Üniversitesi içme suyu şebekesinden temin edilen su kullanılmıştır.

Deney Numunelerinin Üretimi

Kontrol numunesi yanı sıra zeolit ve tras içeren çimento harcı numuneleri, bileşenleri aşağıda verildiği şekilde hazırlanmıştır (Tablo 3). Deney numunelerinde çimento miktarı belirli oranlarda düşürülüp aynı oranlarda 3 grup zeolit ve 3 grup tras ilave edilmiştir. Kullanılan suyun miktarı hiçbir deney grubunda değişmemiş olup su/bağlayıcı oranı tüm gruplarda 0,5 olarak uygulanmıştır.

Tablo 3. Harç numunelerinin bileşen miktarları

No	Harç Grubu	Su (gr)	Tras miktarı (gr)	Kum (gr)	Çimento (gr)	Su/bağlayıcı oranı
1	%100 çimento (kontrol)		-		1.800	
2	%5 zeolit		90		1.710	
3	%10 zeolit		180		1.620	
4	%15 zeolit	900	270	5.400	1.530	0,5
5	%5 tras		90		1.710	
6	%10 tras		180		1.620	
7	%15 tras		270		1.530	

Çalışmada kullanılmak üzere CEM I 42.5 R çimentosu Aşkale Çimento A.Ş.'den ve zeolit ise Rota Madencilik A.Ş.'den temin edilmiştir. Harç üretimi yapılacağı için iri agreg

kullanılmamıştır. Özellikle termal analiz cihazında iri agrega kullanımı analizi olumsuz yönde etkileyeceği için ilave edilmemiştir. İnce kum, CEM I Portland Çimento ve puzolan madde olarak zeolit ve tras kullanılmıştır. 0,5 su/çimento oranıyla ve 1/3 bağlayıcı/kum oranıyla karışım hazırlanmıştır. Deney numuneleri için malzemeler karışım oranlarına uygun olarak karışıma ilave edildikten sonra yarım dakika süresince suyun yarısı ve bağlayıcı malzemeler karıştırılmıştır. Daha sonra düşük hızla kum ilave edilmiş ve karıştırmaya devam edilmiştir. Suyun geri kalan yarısı da eklendikten sonra 1 dakika boyunca yüksek hızla karıştırılmaya devam edilmiştir. Çimento harcı homojen bir kıvama geldikten sonra karıştırma işlemi tamamlanmıştır.

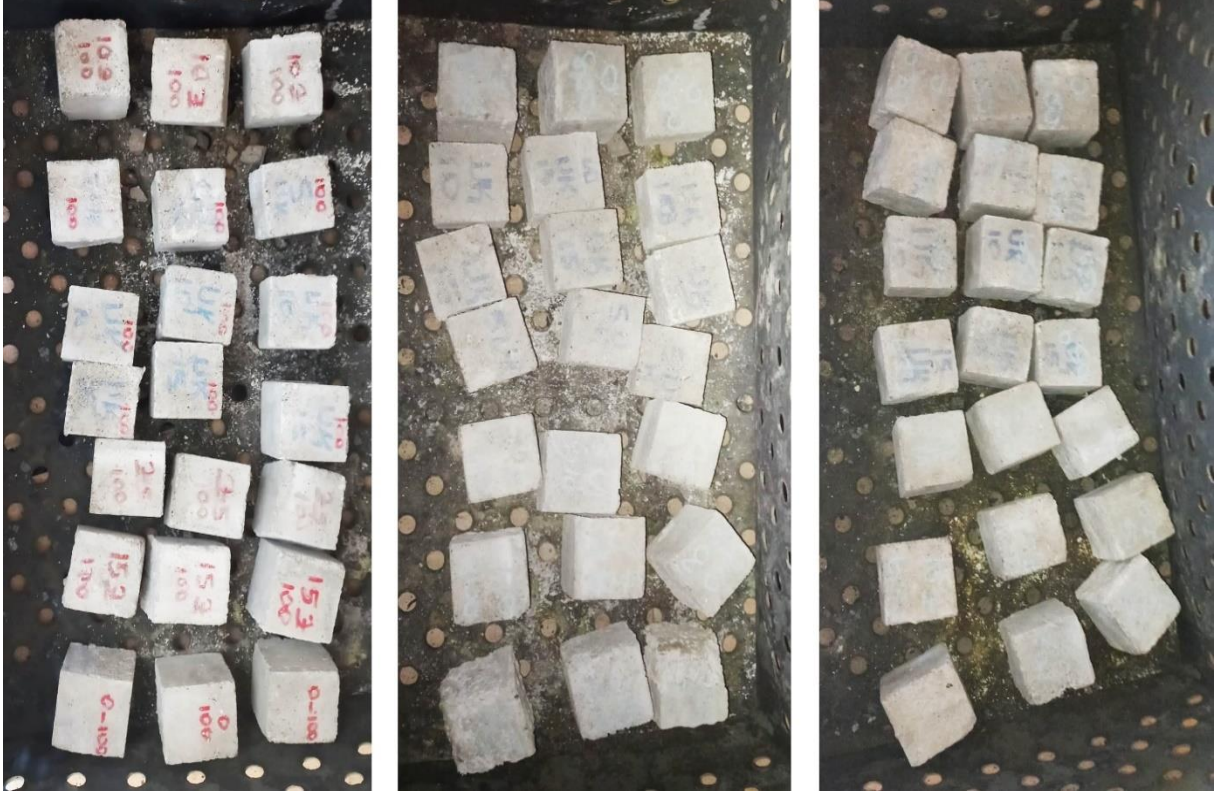
Deneysel inceleme için toplam 105 adet harç numunesi üretilmiş, numuneler 5x5x5 cm boyutlarında üçerli kübik kalıplara dökülmüştür (Şekil 12). Çimento harcı, çelik kalıplara 1/3'ü doldurularak 25 kere şişlenecek biçimde üç kademede yerleştirilmiştir. Numunelerin kürü için kirece doymun durumdaki suyu $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulabilen, çevrim pompalı tam dijital su kürü havuzu kullanılmıştır.



Şekil 12. Çelik kalıplar içerisindeki deney numuneleri

TS EN 206+A2'ye (2021) uygun olarak üretilen harç numuneleri 24 saat sonra kalıptan çıkarılmış, 28. güne kadar $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki kür havuzlarında bekletilmiştir. Daha sonra numuneler havuzdan çıkarılmış ve 24 saat boyunca havada kurumaya bırakılmıştır. Numuneler sırasıyla 100, 250, 400, 650 ve 800°C 'lerde fırına yerleştirilerek burada istenilen sıcaklıklarda

üç saat bekletilmişlerdir (Şekil 13). Ayrıca yüksek sıcaklık etkilerine maruz bırakılan numunelerin yapılarındaki değişimleri tespit etmek üzere XRD, SEM, BET ve FTIR analizleri de çalışmanın bir sonraki basamağında gerçekleştirilecektir.



Şekil 13. Yüksek sıcaklığa maruz bırakılmış deney numuneleri

Yüksek Sıcaklık Etkilerinin Uygulanması

28 günlük standart su kürü işleminden sonra, yüksek sıcaklıkların üretilen harçların basınç dayanımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Prizini alan deney numunelerinden birer grup oda sıcaklığında deneye tabi tutulmak üzere ayrılmış, diğer numuneler ise özel delikli çelik kafesler içerisinde yüksek sıcaklık fırınına koyularak 100, 250, 400, 650 ve 800°C seviyelerinde üç saat boyunca yüksek sıcaklık etkilerine maruz bırakılmıştır. Bu sıcaklık değerlerinin seçilmesinin sebebi ise literatürde genel olarak beton ve harç için kritik sıcaklık seviyeleri olarak tanımlanmasıdır.

Yüksek sıcaklık etkilerinin uygulanması için 1000°C azami sıcaklık kapasitesine ve 12–20°C/dk ısıtma hızına sahip laboratuvar tipi bir fırın kullanılmıştır. Numuneler belirlenen sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra fırın sıcaklığı sabit tutulmuş ve numuneler üç saat boyunca fırında bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda fırının kapağı açılmış ve ısıtılan numuneler hava ortamında ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.

Deneysel İnceleme Gerçekleştirilmesi

Mekanik inceleme

Bu tez çalışmasında 5x5x5 cm boyutlu kübik harç numuneleri üretilmiş ve puzolanik katkıların yüksek sıcaklık sonrası dayanım üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu numuneler belirli karışım oranlarına göre tasarlanmış ve oda sıcaklığı yanı sıra 5 farklı seviyede yüksek sıcaklık etkilerine maruz bırakılıp bir gün soğutulduktan sonra basınç dayanımı testine tabi tutulmuştur. Basınç dayanım testi sonucunda kırılan numunelerden de örnek alınarak kimyasal analizlerin yapılması için laboratuvara gönderilmiştir.

Yapısal inceleme

Dehidratasyon işlemi sonucunda çimento harcındaki mevcut hidratlı minerallerin 100, 250, 400, 650 ve 800°C sıcaklıklarda malzeme yapılarındaki değişimleri incelemek üzere XRD, SEM, BET ve FTIR analizlerinden faydalanılmıştır. Böylece TGA-DTG/DSC analizlerini desteklemek amacıyla sıcaklık artışıyla oluşan mikro yapılar karakterize edilmiştir.

Isıl inceleme

Termogravimetrik ölçümler, NETZSCH STA 409 PC Luxx model cihazda icra edilmiştir. Cihazın denge ve sıcaklık kontrol sistemi, 0,001 mg ağırlık kaybını ve 0,1 K sıcaklık değişimini hassasiyetle ölçebilme kabiliyetine sahiptir. Öğütülmüş çimento harçları, yaklaşık 20 mg ağırlığında olanları, pan içine yerleştirilmiş ve oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar farklı ısıtma hızları (örneğin, 1, 2,5, 5 ve 10°C/dk) kullanılarak hava atmosferinde ısıtılmıştır. Deneyler, aynı anda TG-DTG/DSC aparatıyla gerçekleştirilmiştir. TG-DTG/DSC profillerinden, bozunma olayları için kütle kaybı ve karakteristik sıcaklık değerleri (reaksiyonun başlangıç sıcaklığı, maksimum pik sıcaklığı, reaksiyonun son sıcaklığı) elde edilmiştir.

Kinetik inceleme

Bu aşamada TG verilerinden yola çıkarak dönüşüm (α) üzerine kinetik parametrelerin etkisini tespit etmek amacıyla farklı ısıtma hızlarında α 'ya karşılık T (sıcaklık) grafiği çizilmiştir. Bu değerler, FWO ve KAS metotlarında kullanılmıştır. KAS metodu için $\alpha=0,1-0,9$ aralığındaki dönüşüm değerleri kullanılarak $\ln(\beta/T^2)$ ifadesine karşılık $1/T$ ifadesinin grafiği çizilmiştir. Bu yöntemle oluşturulan doğruların eğiminden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. FWO metodunda ise $\ln(\beta)$ ifadesine karşılık $1/T$ grafiği çizilerek oluşturulan eğrilerin eğiminden aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve her iki yöntemle elde edilen aktivasyon

enerjileri karşılaştırılmıştır. Bulunan α değerleri ve bu değerlere karşılık gelen sıcaklıklar ile Coats-Redfern metoduna geçilmiştir.

İnceleme kapsamında sırayla $g(\alpha)$ fonksiyonları hesaplanacaktır. Doğru $g(\alpha)$ fonksiyonunu bulmak için $\ln[g(\alpha)]/T^2$ ifadesine karşılık çizilen $1/T$ grafiklerinden en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan $g(\alpha)$ seçilmiştir. Seçilen $g(\alpha)$ ile hem süreci kontrol eden mekanizma belirlenmiş hem de kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Deneyisel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Yüksek sıcaklık fırını

Çimento harcının farklı sıcaklıklarda gösterdiği özellikleri analiz etmek için yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Küp şeklindeki numuneler, fırına yerleştirilmiş ve her bir sıcaklık seviyesinde üç saat boyunca bekletilmiştir. Fırın, 23°C'den 400°C'ye 60 dakikada ve 400°C'den 750°C'ye 370 dakikada çıkabilme kapasitesine sahiptir. Güvenlik amaçlı olarak olası bir patlama riskini önlemek için çelik kafes kullanılmıştır. Daha sonra numuneler dışarı çıkarılmış ve oda sıcaklığında havada soğutulmuşlardır.

Beton basınç cihazı

Ham ve çeşitli sıcaklıklara maruz kalan örneklerin basınç dayanımlarını değerlendirmek için 300 ton kapasiteli ELE marka AUTOTEST 3000 model hidrolik pres kullanılmıştır. Tüm numuneler sabit bir yükleme hızı altında test edilmiştir. Bu hız, TS EN 12390-3 (2019) ve ASTM C39/C39M-21 (2021) standartlarına göre 0,2 MPa/s ile 1,0 MPa/s arasında olmalıdır. Beton numunelerinin kırılma işlemi, yükleme hızı 0,4 MPa/s olarak seçilerek gerçekleştirilmiştir. Deney numuneleri 23-800° arasında farklı sıcaklık seviyelerine maruz bırakıldıktan sonra basınç dayanımları incelenmiştir.

X-ışını kırınım cihazı

Deney numunelerinin difraksiyon pikleri PANalytical Empyrean marka X-ışını kırınım cihazı (difraktometre) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler, oda sıcaklığında $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında ve $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu

Deney numunelerinin morfolojik ve topografik yapılarının analizi için Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır.

FTIR spektrofotometresi

Deney numunelerinin yapısal özellikleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Spektrumlar, $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan Bruker VERTEX 70v marka cihaz ile elde edilmiştir.

BET yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu ölçüm cihazı

Deney numunelerinin yüzey alanı, por (gözenek) çapları, por boyut dağılımı gibi ölçümler Brunauer, Emmett ve Teller (BET) metodu ile Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) metotları kullanılarak elde edilmiştir. İncelemeler, Micromeritics 3 Flex marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.



ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde, oda sıcaklığında ve farklı seviyelerdeki yüksek sıcaklık etkilerine (100, 250, 400, 650 ve 800°C) maruz bırakılan harç numuneleri üzerinde yapılan mekanik, ısı (TG-DTG/DSC), yapısal (XRD, SEM, FTIR, BET) ve kinetik incelemelerden elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Analizler, karşılaştırmalı olarak yani hem sadece çimento kullanılan harçlar (kontrol numuneleri) hem de belirli oranlarda zeolit ve tras içeren harçlar kullanılmıştır.

Mekanik İnceleme Sonuçları

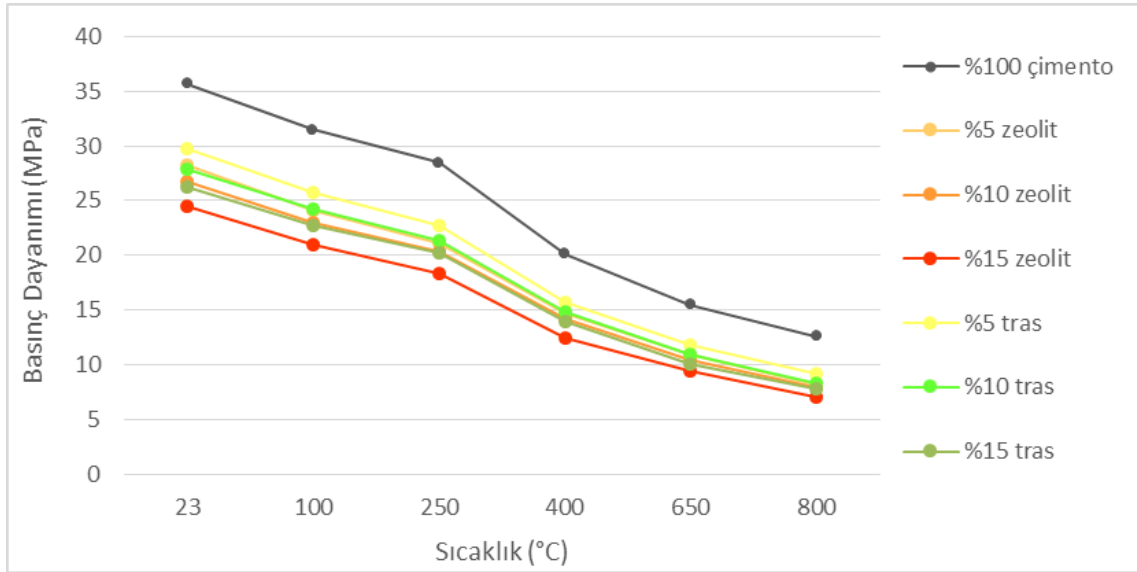
"Yöntem" bölümünde açıklandığı gibi, standartlara uygun bir şekilde deney numunelerinin basınç dayanımları ölçülmüş ve elde edilen veriler Tablo 4'te ve Şekil 14'te gösterilmiştir. İlgili tabloda çimento hamurlarının 28 gün sonrasındaki ve 100, 250, 400, 650 ve 800°C sıcaklıklarında üç saat boyunca bekletildikten sonra elde edilen basınç dayanımları yer almaktadır. Deney numunelerinde çimento miktarı belirli oranlarda düşürülüp aynı oranlarda üç grup zeolit ve üç grup tras ilave edilmiştir. Kullanılan suyun miktarı hiçbir deney grubunda değişmemiş olup su/bağlayıcı oranı tüm gruplarda 0,5 olarak uygulanmıştır.

Tablo 4. Harç numunelerinin farklı sıcaklık seviyeleri sonundaki basınç dayanımları (MPa)

No	Harç grubu	23°C	100°C	250°C	400°C	650°C	800°C
1	%100 çimento (kontrol)	35,7	31,5	28,5	20,1	15,5	12,6
2	%5 zeolit	28,2	24,1	21,1	14,7	11,0	8,2
3	%10 zeolit	26,8	23,0	20,4	14,2	10,5	7,9
4	%15 zeolit	24,5	21,0	18,3	12,5	9,4	7,1
5	%5 tras	29,8	25,7	22,7	15,7	11,8	9,2
6	%10 tras	27,9	24,2	21,4	14,8	11,0	8,3
7	%15 tras	26,3	22,7	20,2	13,9	10,1	7,8

Sonuçlar gözden geçirildiğinde, çimento harçlarının sıcaklık artışıyla birlikte basınç dayanımlarının azaldığı görülmektedir. 23°C'deki numunelere kıyasla, ısı işlem görmemiş numunelerin basınç dayanımına etkisini değerlendirdiğimizde, katkı maddelerinin yüzdesinin artmasıyla birlikte basınç dayanımının düşüş eğiliminde olduğu gözlenmiştir. İki katkı

maddesinin birbiriyle kıyaslaması ise zeolit kullanılan harçlardaki basınç dayanımının tras kullanılanlara kıyasla daha düşük olduğunu ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 14. Deney numunelerinin sıcaklık seviyesine göre basınç dayanımı değişimi

Deney çıktılarını birbiri arasında daha açık biçimde kıyaslayabilmek için Tablo 5'te basınç dayanımı değerleri kontrol grubuna kıyasla yüzde cinsinden verilmiştir.

Tablo 5. Harç numunelerinin kontrol grubuna kıyasla basınç dayanımı yüzdesel değişimi (%)

No	Harç grubu	23°C	100°C	250°C	400°C	650°C	800°C
1	%100 çimento (kontrol)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	%5 zeolit	79,0	76,5	74,0	73,1	71,0	65,1
3	%10 zeolit	75,1	73,0	71,6	70,6	67,7	62,7
4	%15 zeolit	68,6	66,7	64,2	62,2	60,6	56,3
5	%5 tras	83,5	81,6	79,6	78,1	76,1	73,0
6	%10 tras	78,2	76,8	75,1	73,6	71,0	65,9
7	%15 tras	73,7	72,1	70,9	69,2	65,3	61,9

Yüzdesel değişimlerin de gösterdiği üzere, zeolit katkılı harçlarda tras katkılı harçlara kıyasla her sıcaklık seviyesinde asgari %5 civarında daha düşük basınç dayanımı elde edilmiştir. 23°C'de %5 zeolit kullanılan harçta %21,0 dayanım kaybı söz konusu iken tras kullanılan harçta ise %16,5 seviyesindedir. Bu oranlar, 100°C'de %23,5 ve %18,4, 250°C'de %26,0 ve %20,4, 400°C'de %26,9 ve %21,9, 650°C'de %29,0 ve %23,9, son olarak 800°C'de ise %34,9 ve %27 olarak elde edilmiştir.

Kullanılan zeolit miktarı arttıkça görülen dayanım kaybı, trasa kıyasla yine oransal olarak daha üst oranlardadır. Söz konusu kayıplar zeolit arttıkça 23°C’de %21,0, %24,9 ve %31,4 iken tras arttıkça %16,5, %21,8 ve %26,3 şeklinde bir değişim sergilemektedir. 800°C’deki kayıplar ise zeolit için %34,9, %37,3 ve %43,7 olup tras için %27,0, %34,1 ve %38,1 oranlarındadır.

Dikkate değer başka bir değerlendirme ise sıcaklık seviyelerine göre yapılmalıdır. Gerek tamamen çimento içeren ve gerekse zeolit veya tras katkılı harç numunelerinin 650°C ve 800°C’deki basınç dayanımları arasında diğer sıcaklık seviyelerine göre daha bariz bir düşüş görülmektedir. Bu düşüş de yine zeolit içeren numunelerde trasa kıyasla daha belirgin olmuştur.

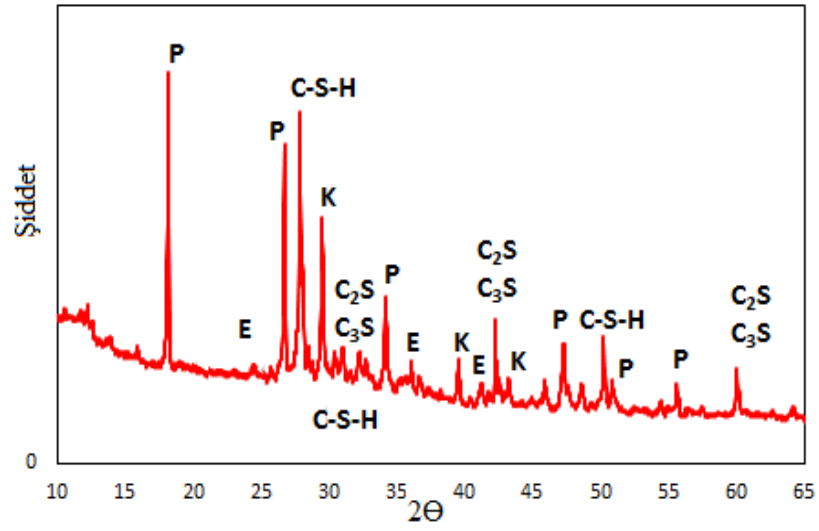
Tüm sonuçlar özetlendiğinde görülmektedir ki; yüksek sıcaklık etkileri beklendiği üzere harç dayanımını düşürmekte, bu düşüş özellikle 800°C’de yüksek oranlara ulaşmaktadır. Zeolit ve tras kıyaslamasında ise tras lehine bir tablo ortaya çıkmakta; gerek sıcaklık seviyeleri ve gerekse katkı oranı yönünden zeolite nazaran daha başarılı sonuçlar sunmaktadır.

Yapısal İnceleme Sonuçları

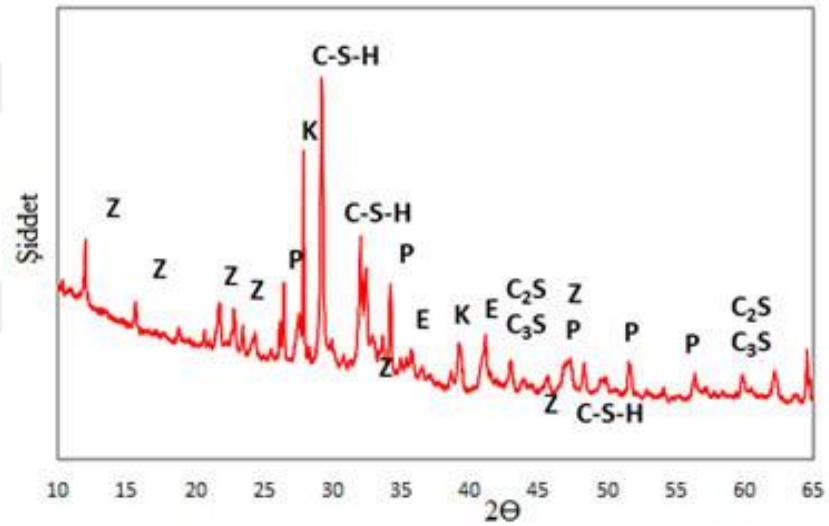
XRD analizleri

Şekil 15–17’de çimento harçlarının (katkısız, zeolit ve tras katkılı) XRD sonuçları verilmiştir. Şekil 18’de ise sıcaklık artışıyla kontrol çimento harçlarının faz bileşimlerinde ortaya çıkan değişimler gösterilmektedir. 23°C sıcaklığındaki çimento harcında belirgin kristal fazlar, hidratasyon sürecinden kaynaklanan kalsit, ettringit, C-S-H (kalsiyum silikat hidrat) ve portlandit olarak belirlenmiş, ayrıca hidratsız alit ve belitin küçük oranları da gözlemlenmiştir. Portlandit oranı 400°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda azalmıştır. Aynı şekilde, belit ve alit miktarı 400°C’de önemli ölçüde artmış ve ardından 600°C ile 800°C seviyelerinde daha da yükselmiştir. Bu durum, C-S-H’nin 400°C’de ayrışma sürecine girdiğini ve sıcaklığa bağlı olarak arttığını göstermektedir. Bu sonuçlar, FTIR ve DTA analizleri ile de desteklenmektedir. Peng vd (2008), Tantawy (2017), ve Silva vd 2020, XRD diyagramlarında çimento harçlarının piklerinin arasındaki farkı açıkça ortaya koymanın kolay olmadığını belirtmişlerdir (Adıgüzel 2019). Aşağıda sırasıyla kontrol numunesinin, zeolit katkılı ve uçucu madde katkılı belirli sıcaklıklarda bekletilmiş örneklerin XRD sonuçları gösterilmektedir.

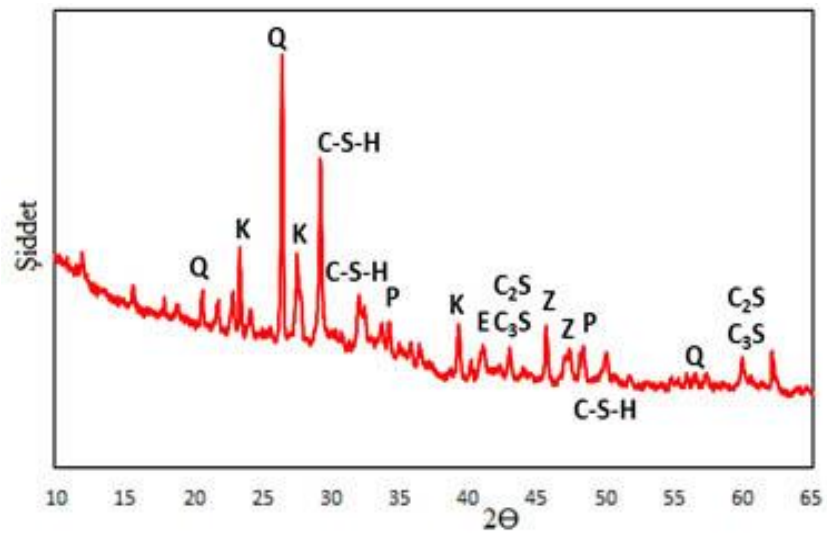
Sıcaklığın pozolanik madde katkılı çimento harçlarında nasıl bir değişime neden olduğunu belirlemek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak katkı maddesi bulunmayan kontrol numunelerinin sıcaklıkla kristal yapı değişimini belirlemek için XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 18).



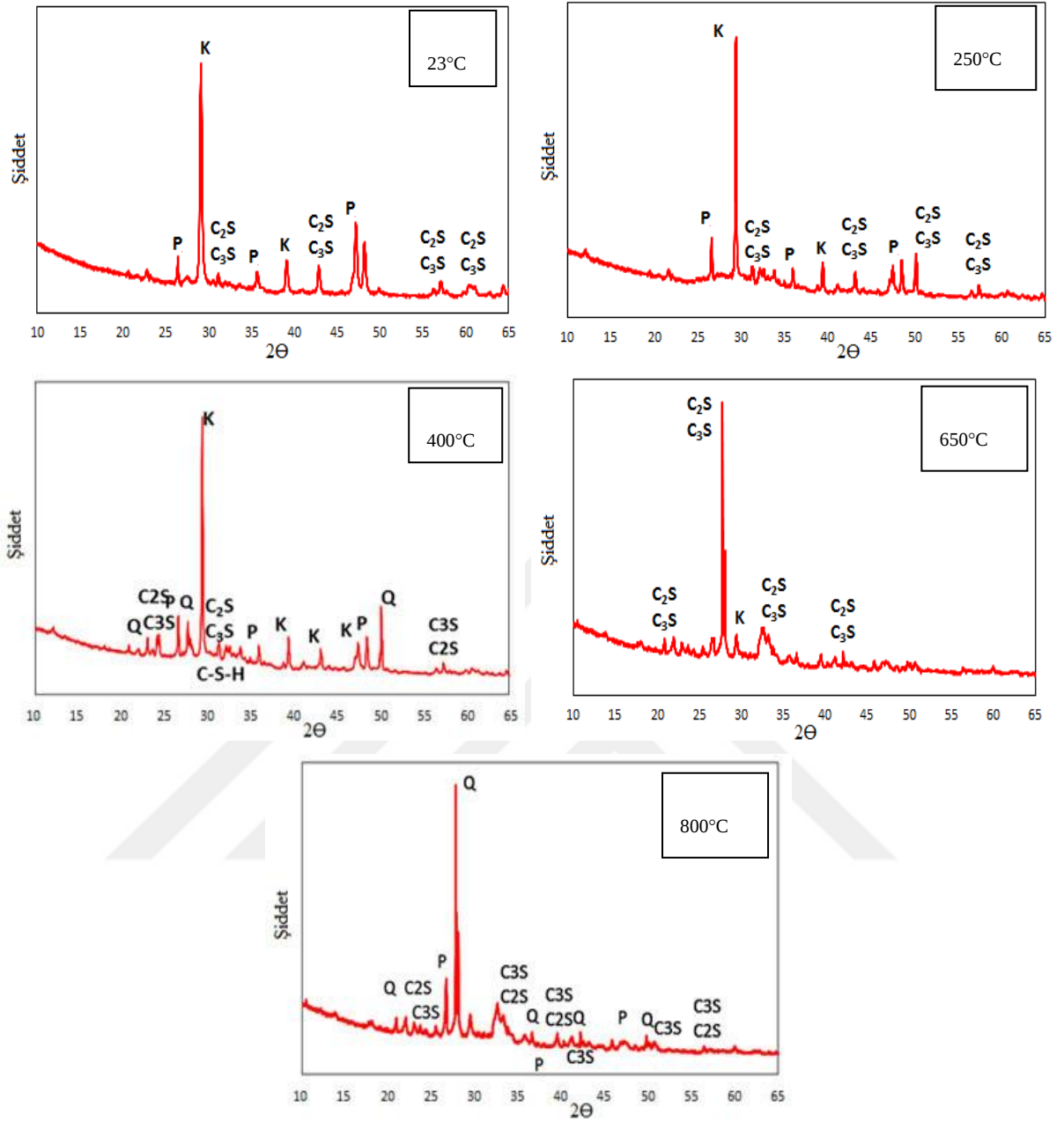
Şekil 15. 23°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının XRD grafiği



Şekil 16. 23°C sıcaklıkta zeolit katkılı çimento harcının XRD grafiği



Şekil 17. 23°C sıcaklıkta tras katkılı çimento harcının XRD grafiği



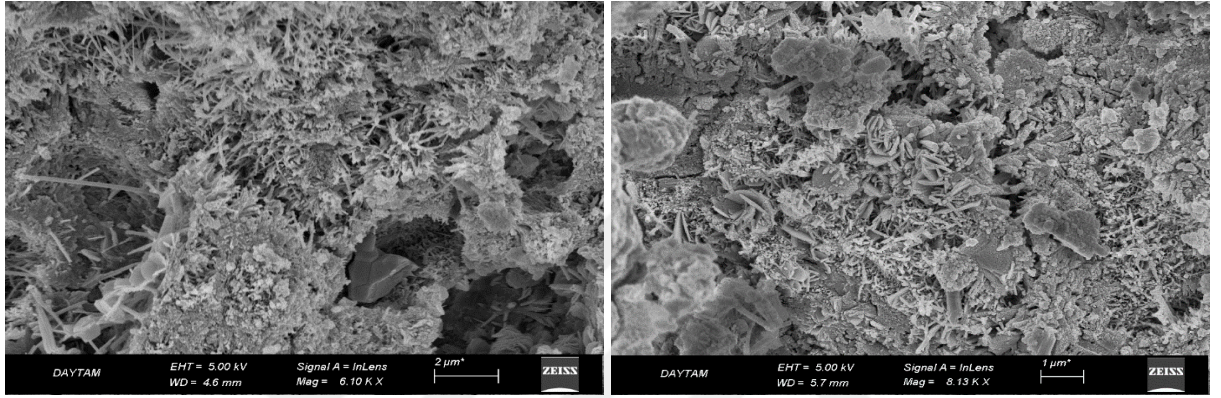
Şekil 18. Kontrol çimento harcının farklı sıcaklıklara ait XRD grafikleri

SEM analizleri

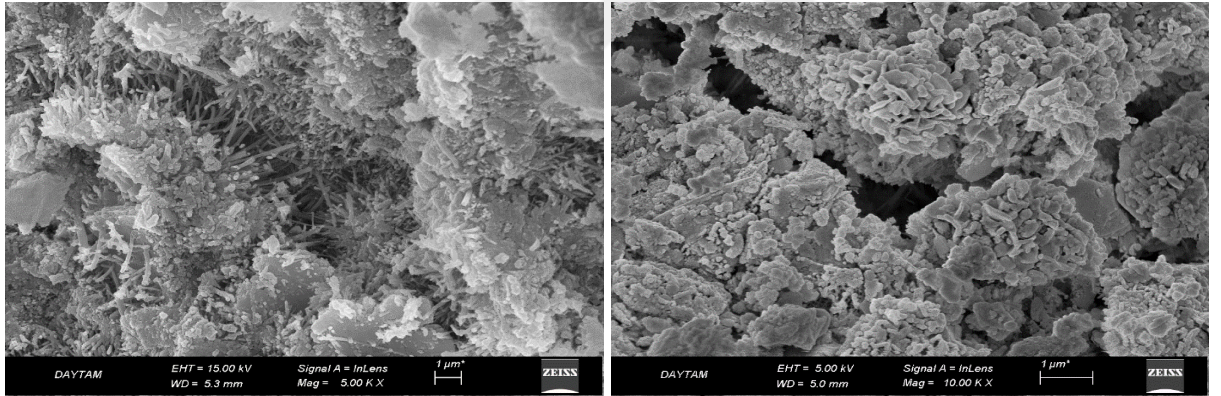
Şekil 19–23'te farklı sıcaklıklarda ısıtılmış çimento harçlarının SEM görüntüleri bulunmaktadır. Bu sonuçlar, çimento harçlarının ısının etkisiyle dehidratasyon sonucunda mikro yapı ve faz bileşimlerinde meydana gelen değişiklikleri göstermektedir. 23°C'deki SEM görüntüsünde, çimento harcında heterojen dağılım gösteren C-S-H ve CH taneleri ile iğne şeklindeki etrenjit kristalleri belirgin olarak görülmektedir. Mikro yapı içinde bazı küçük çatlaklar da görülebilmektedir. 250°C'de ısıtılan çimento harcının mikro yapısı büyük ölçüde korunmuştur, ancak C-S-H'nin bozunmaya başladığı belirlenebilir. Ayrıca, 400°C'deki çimento

harcının mikro yapısında, hidratsız çimento tanecikleri ve altıgen portlandit plakalarının kalıntıları izlenebilir. 650°C’de ısıtılan çimento harcının SEM görüntüsünde, kübik kalsit kristallerinin varlığı açıkça gözlemlenebilir. 800°C’de ısıtılan çimento harcının SEM görüntüsünde ise dehidratasyon ürünleri (özellikle CaO) açıkça görülmektedir.

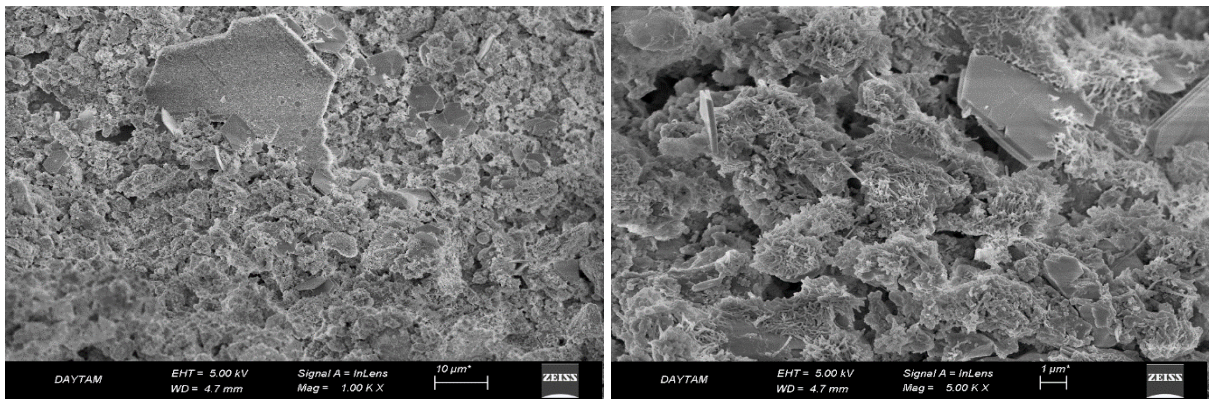
Zeolit katkılı çimento harcının SEM görüntüleri (Şekil 24–28) katkısız çimento harcıyla aynıdır. Şekil 29 ve 30’da ise tras katkılı çimento harcına ait 23°C ve 800°C için SEM görüntüleri bulunmaktadır.



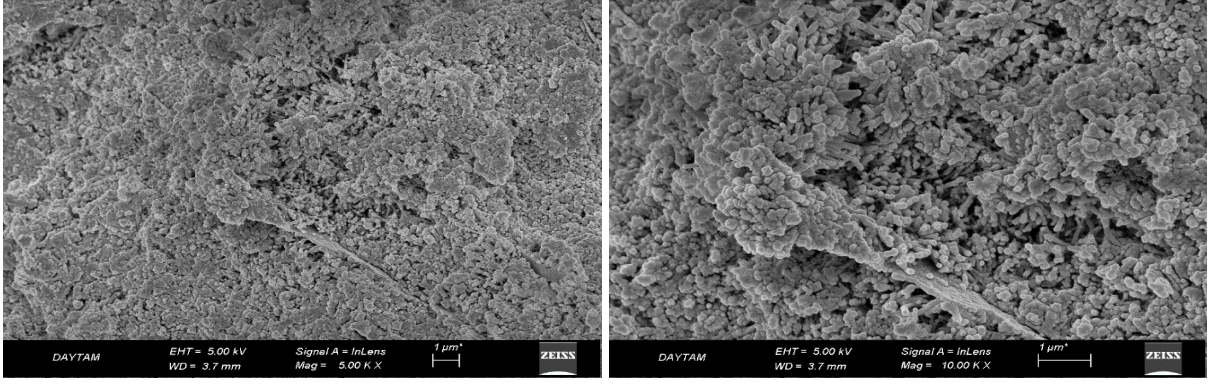
Şekil 19. 23°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının SEM görüntüsü



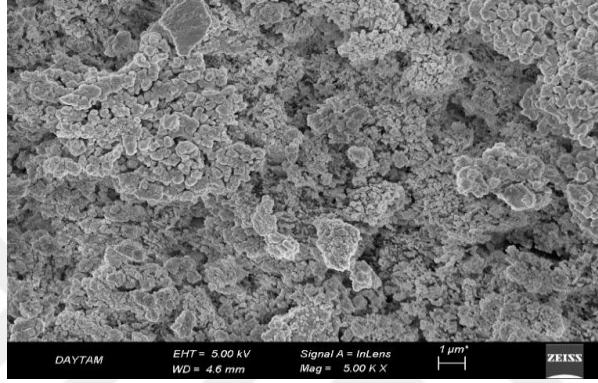
Şekil 20. 250°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının SEM görüntüsü



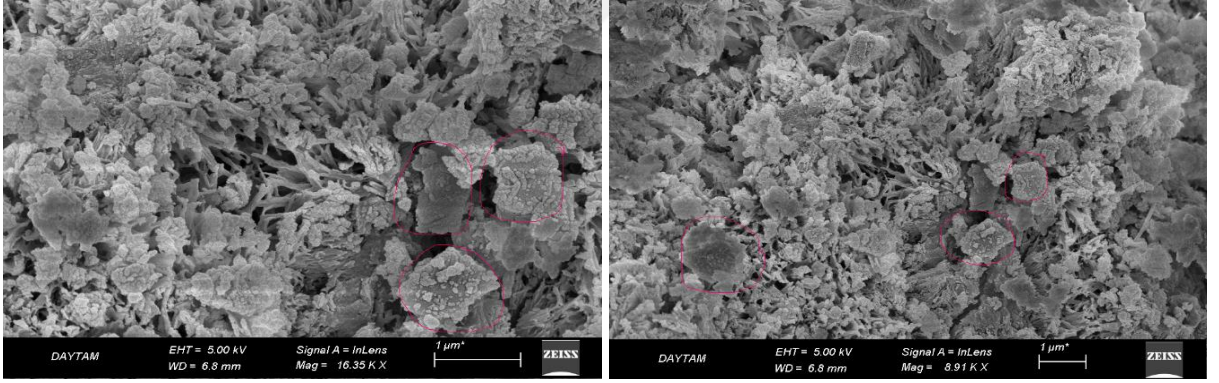
Şekil 21. 400°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının SEM görüntüsü



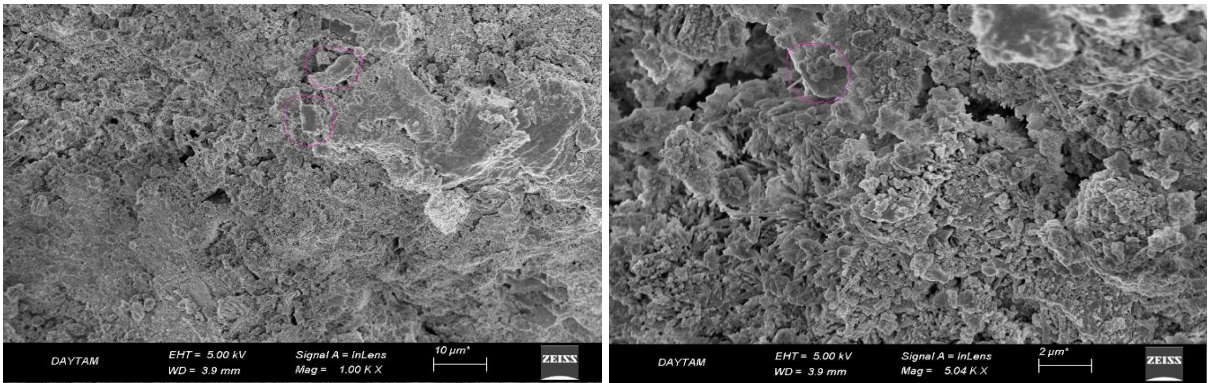
Şekil 22. 600°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının SEM görüntüsü



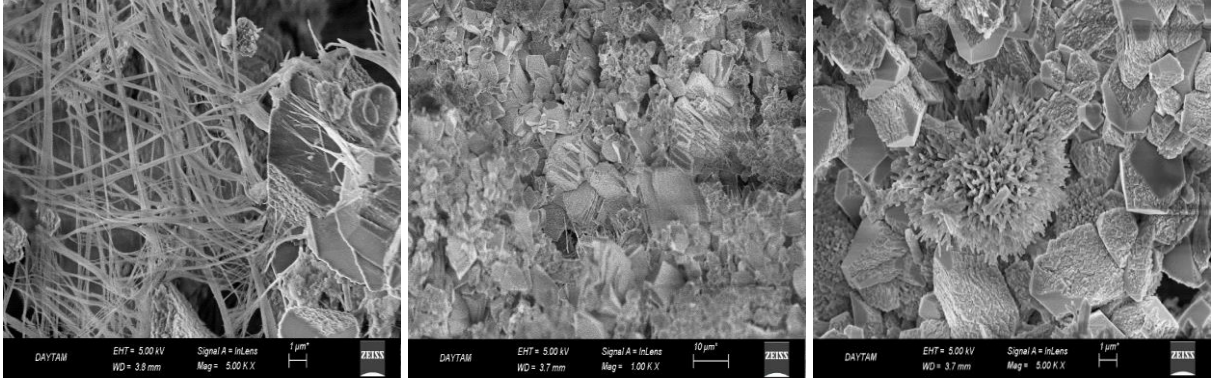
Şekil 23. 800°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının SEM görüntüsü



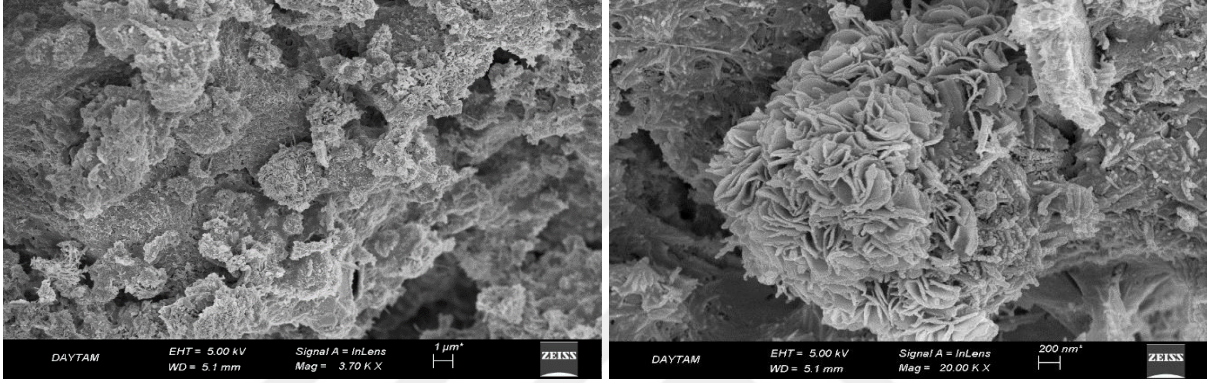
Şekil 24. 23°C sıcaklıkta %5 zeolit katkılı çimento harcının SEM görüntüsü



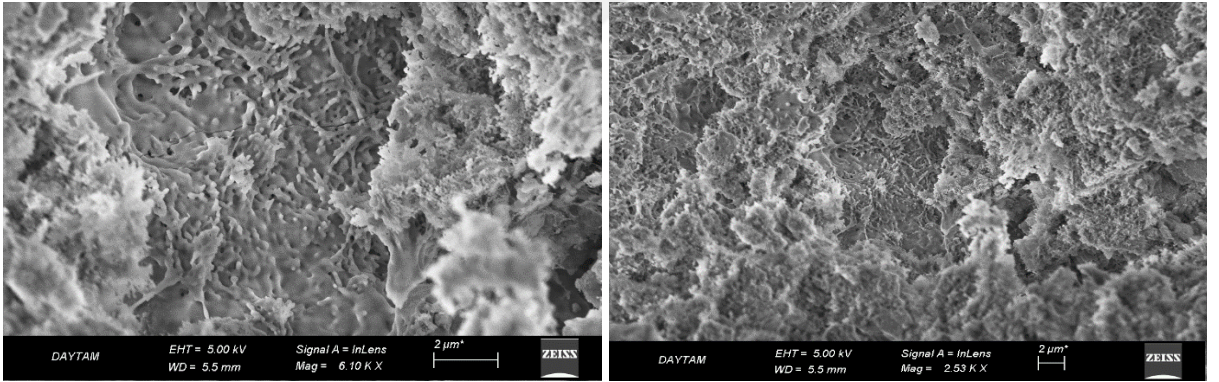
Şekil 25. 250°C sıcaklıkta %5 zeolit katkılı çimento harcının SEM görüntüsü



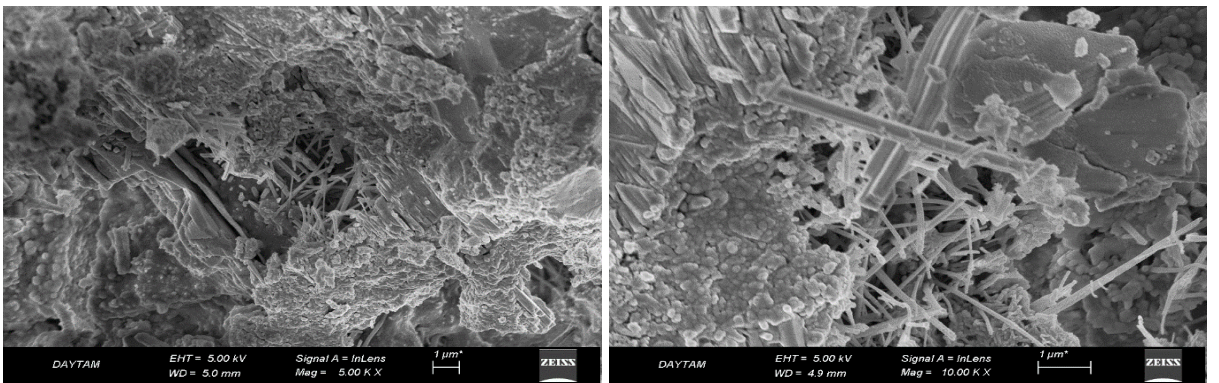
Şekil 26. 400°C sıcaklıkta %5 zeolit katkılı çimento harcının SEM görüntüsü



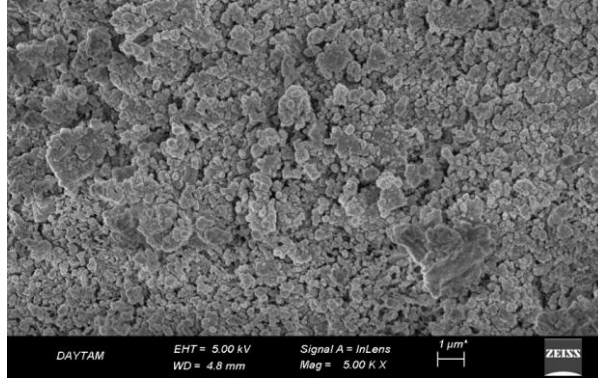
Şekil 27. 650°C sıcaklıkta %5 zeolit katkılı çimento harcının SEM görüntüsü



Şekil 28. 800°C sıcaklıkta %5 zeolit katkılı çimento harcının SEM görüntüsü



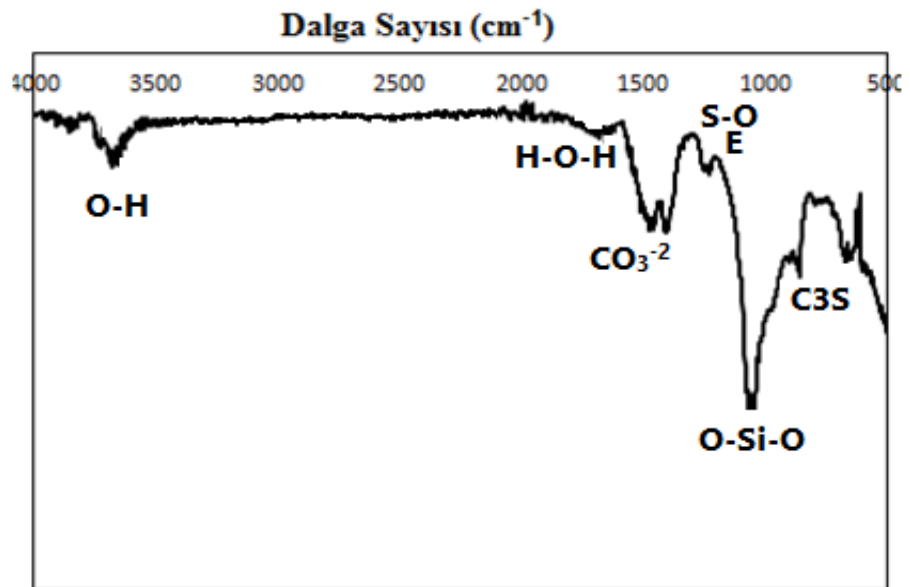
Şekil 29. 23°C sıcaklıkta %5 tras katkılı çimento harcının SEM görüntüsü



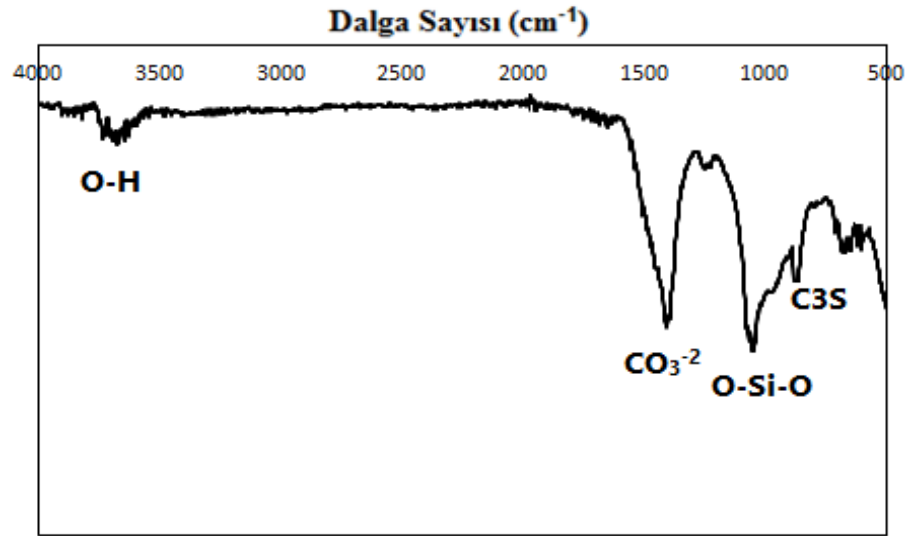
Şekil 30. 800°C sıcaklıkta %5 tras katkılı çimento harcının SEM görüntüsü

FTIR analizleri

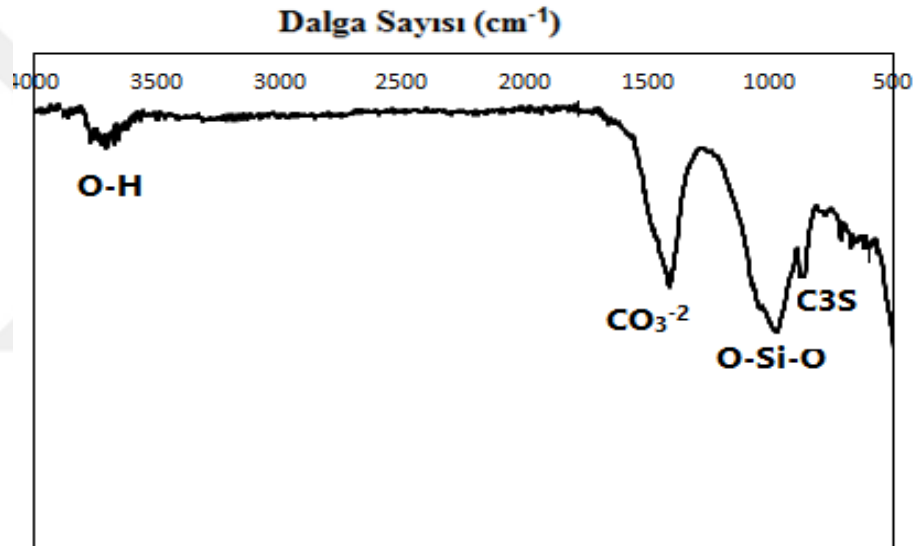
Şekil 31–35’te, 23°C’den 800°C’ye kadar farklı sıcaklık seviyelerine maruz kalan kontrol çimento harçlarının FTIR analiz sonuçları sunulmuştur. Yapı içerisindeki portlandit-OH titreşimine ait bantlar 3.600–3.500 cm^{-1} aralığında yer almaktadır. Serbest su bantları ise 1.650–1.600 cm^{-1} aralığında görülürken, karbonat (CO_3^{-2}) titreşimi 1.500–1.400 cm^{-1} , belitin (C_3S) varlığını 870–850 cm^{-1} bölgelerinde işaret eder. Ayrıca, 1.100–900 cm^{-1} aralığı C-S-H jelindeki O-Si-O varlığını yansıtmaktadır. Sıcaklık artışıyla birlikte yapıda meydana gelen değişiklikler, her bir sıcaklık seviyesine ait spektrumların şiddetlerinde (CO_3^{-2} , su ve portlandite -OH, C-S-H’a ait O-Si-O, etrenjit ve jipsit’e ait SO_4^{-2} bantları) azalma olarak görülür. Ancak, sıcaklık artışıyla birlikte C_2S ve C_3S ’nin bant yoğunlukları da artış göstermektedir. Tablo 6’da karakteristik FTIR spektrumları belirtilmektedir (Matossi 1949; Gadsden 1975; Bakharev 2005; Alonso vd 2013; Tantawy 2017).



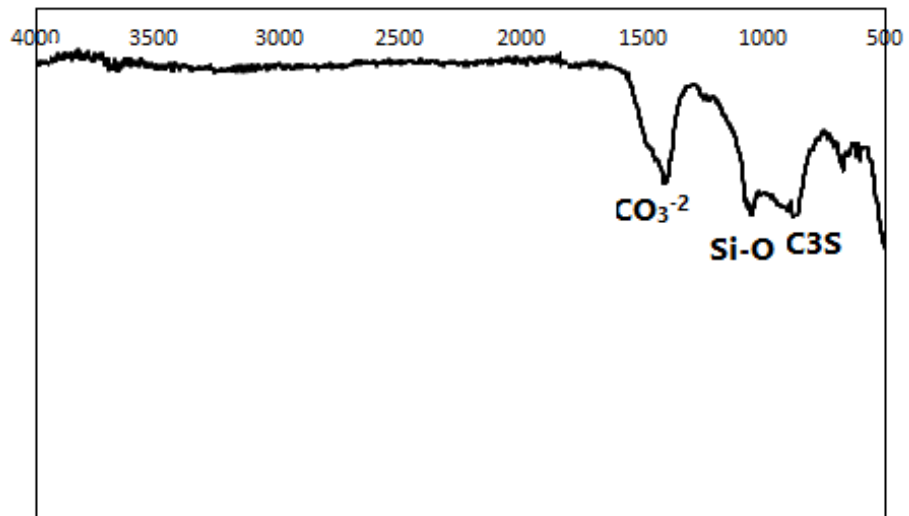
Şekil 31. 23°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının FTIR spektrumu



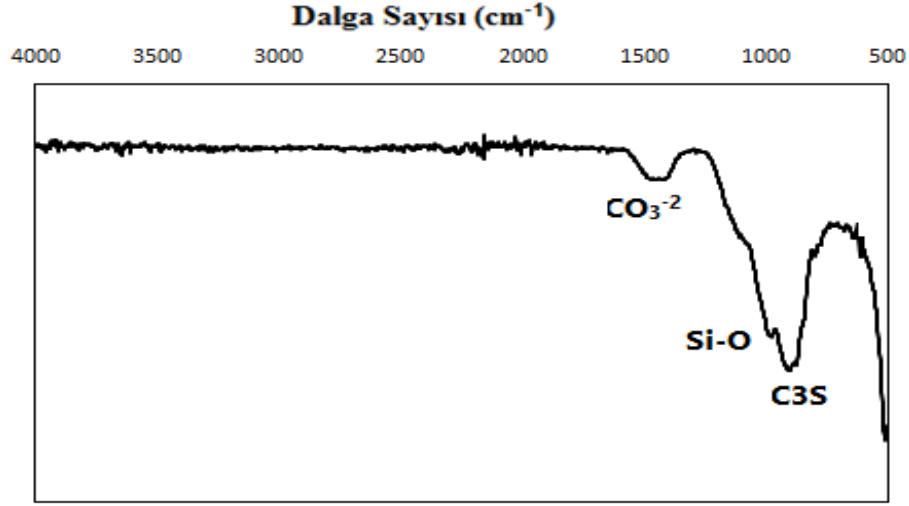
Şekil 32. 250°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının FTIR spektrumu



Şekil 33. 400°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının FTIR spektrumu



Şekil 34. 650°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının FTIR spektrumu



Şekil 35. 800°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının FTIR spektrumu

Tablo 6. Çimento harcında bulunan bileşenlerin karakteristik infrared bantları

Fazlar	C ₃ S (Si-O)	C-S-H (O-Si-O)	Etrinjit (SO ₄ ⁻²)	Jibs (SO ₄ ⁻²)	Kalsit (CO ₃ ⁻²)	Serbest su (OH-)	Portlandit (OH-)
Absorpsiyon bandı (cm ⁻¹)	858	1.050	1.200	1.144	1.432	1.637	3.642

BET analizleri

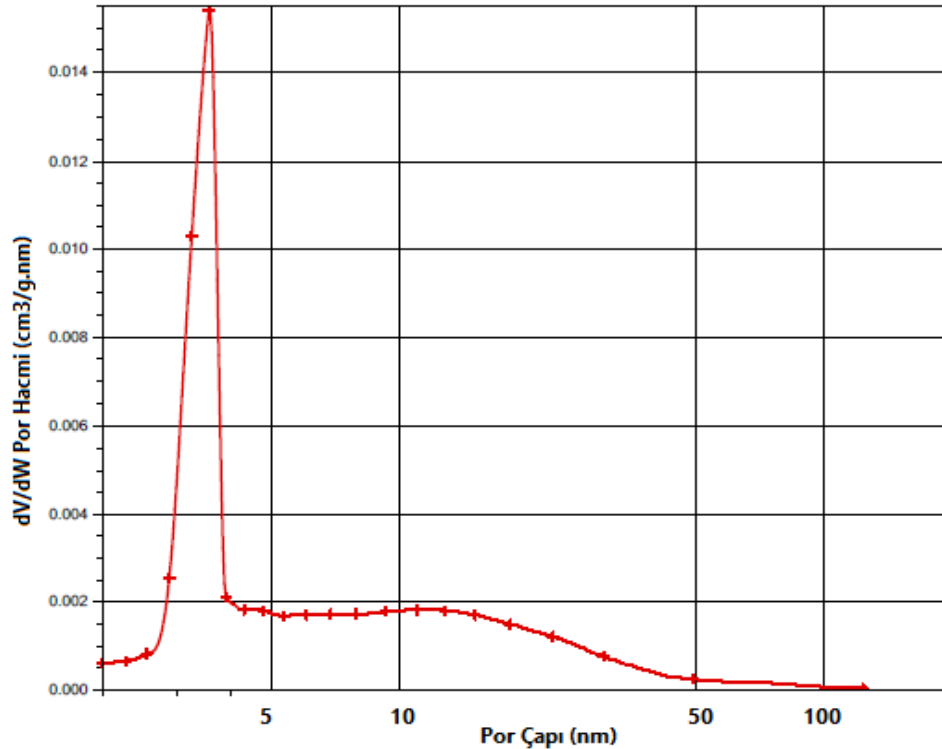
Tablo 7’de, çimento harçlarının özgül yüzey alanları (SBET) ile toplam ve mikro gözenek hacimleri sunulmaktadır. Aynı zamanda kontrol çimento harçlarının gözenek boyut dağılımları da Şekil 36–40’da görülmektedir. Genellikle BJH yöntemi (özellikle 2–50 nm gözenek çapı için) kullanılarak gözenek boyut dağılımı hesaplanmıştır.

Kontrol çimento harcının toplam gözenek hacmi, belirli bir seviyeye kadar sıcaklık yükselişiyle birlikte artış göstermiştir. Başlangıçta belirli bir mikro yapıya sahip olan çimento harcında sıcaklık yükselişi sebebiyle mikro yapısının bozunarak makro yapının oluştuğu, Şekil 36 ve Tablo 7’den tespit edilmektedir. Ayrıca, sıcaklık artışıyla özgül yüzey alanı da (S_{BET}) düşüş göstermiştir. Çimento harcı, 23°C’de 0,038 cm³/g toplam gözenek hacmine sahipken, 650°C’de 0,094 cm³/g değerine yükselmiştir. Ancak, 800°C seviyesinden itibaren artık makro yapının da olumsuz etkilendiği Şekil 36’dan gözlemlenebilir. Toplam gözenek hacmindeki artış, makro gözenek hacimlerinin artışından kaynaklanmaktadır. Özellikle 250°C’ye kadar olan makro gözenek hacminin artışı, yapıdaki bağlı su ile birlikte kalsiyum silikat hidratların da (C-S-H) suyunun kaybından kaynaklanmaktadır. 400°C seviyesine kadar, portlanditin (Ca(OH)₂) bozunması nedeniyle yine makro gözenek hacminde artış meydana gelmiştir. Ancak, toplam gözenek hacminin en yüksek değeri 600°C’de kalsitin (CaCO₃) bozunması sonucunda elde edilmiştir.

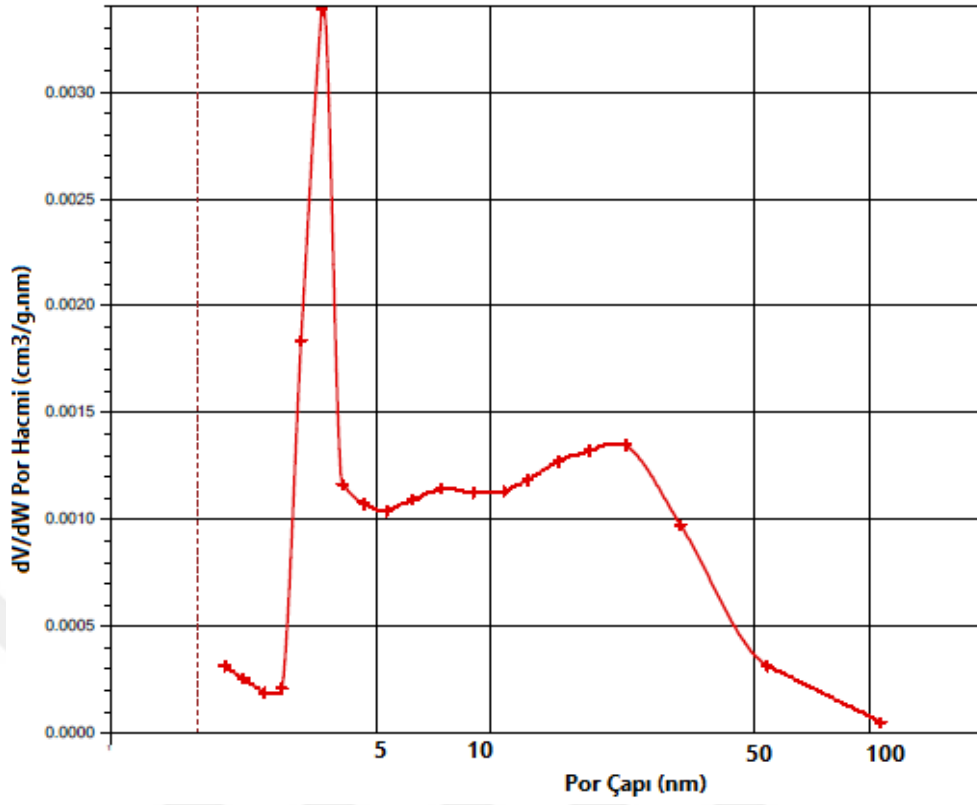
Tek başına zeolitin yüzey alanı $24,6 \text{ m}^2/\text{g}$ olup bu değer katkısız çimento harcının yüzey alanına yakındır. Zeolit katkılı çimento harçlarında ise, kontrol çimento harcının özelliklerine benzer biçimde sıcaklık arttıkça yapıdaki mikro gözenekler makro yapının bir parçası haline gelmektedir. 400°C 'de zeolit katkılı örneklerin mikro gözenek hacmi $0,0062 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerindedir. 800°C 'de ise yapıda hidratlı bileşikler hiç bulunmamaktadır. Özgül yüzey alanı (S_{BET}), toplam gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmi, en düşük değerini alır. Bunun nedeni, 800°C seviyesinde katkısız harçların yanı sıra zeolit katkılı çimento harçlarının da sinterleşme eğilimi göstermesidir.

Tablo 7. Çimento harçlarının yüzey alanları ve por hacimleri

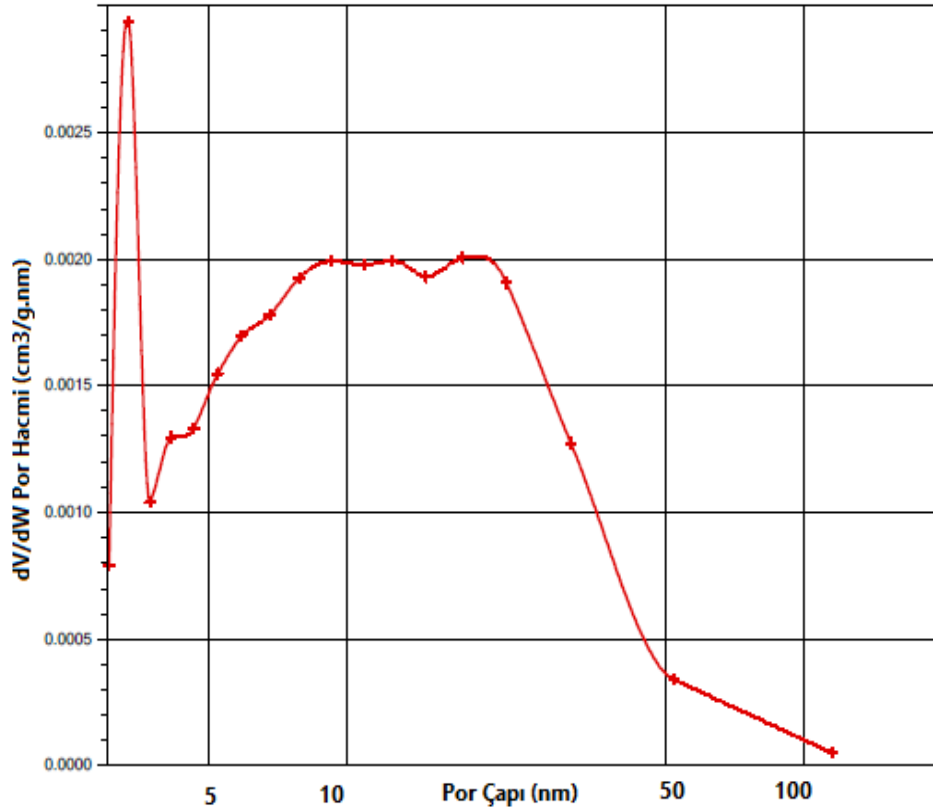
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Kontrol grubu			%5 Zeolit katkılı numuneler		
	S_{BET} (m^2/g)	Toplam por hacmi (cm^3/g)	Mikropor hacmi (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)	Toplam por hacmi (cm^3/g)	Mikropor hacmi (cm^3/g)
23	21,93	0,038	0,0100	23,86	0,031	0,0125
250	13,03	0,068	0,0065	12,15	0,054	0,0053
400	13,70	0,088	0,0070	12,35	0,066	0,0062
650	13,89	0,094	0,0068	12,74	0,087	0,0057
800	8,23	0,035	0,0039	8,90	0,029	0,0036



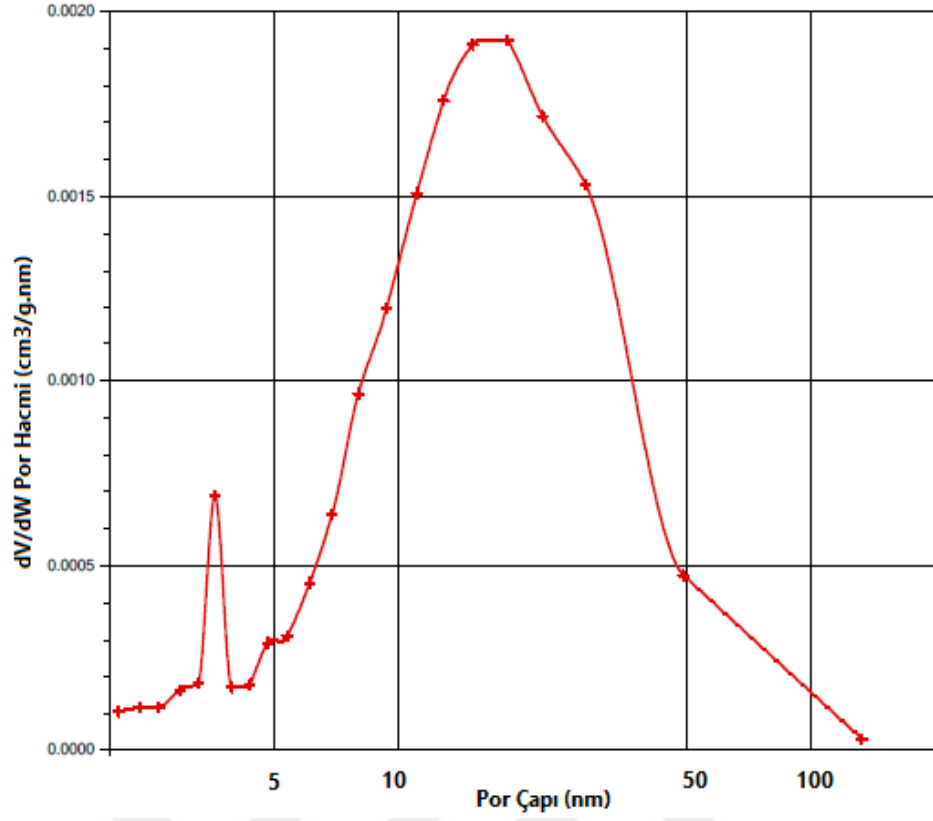
Şekil 36. 23°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının por dağılımı



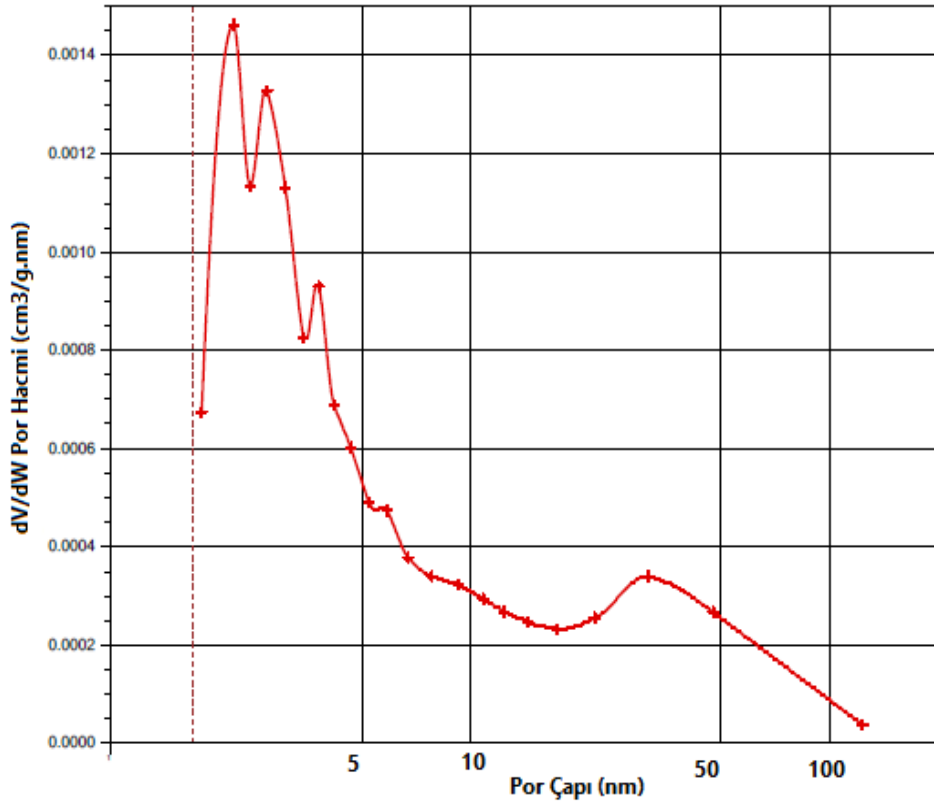
Şekil 37. 250°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının por dağılımı



Şekil 38. 400°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının por dağılımı



Şekil 39. 650°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının por dağılımı



Şekil 40. 800°C sıcaklıkta kontrol çimento harcının por dağılımı

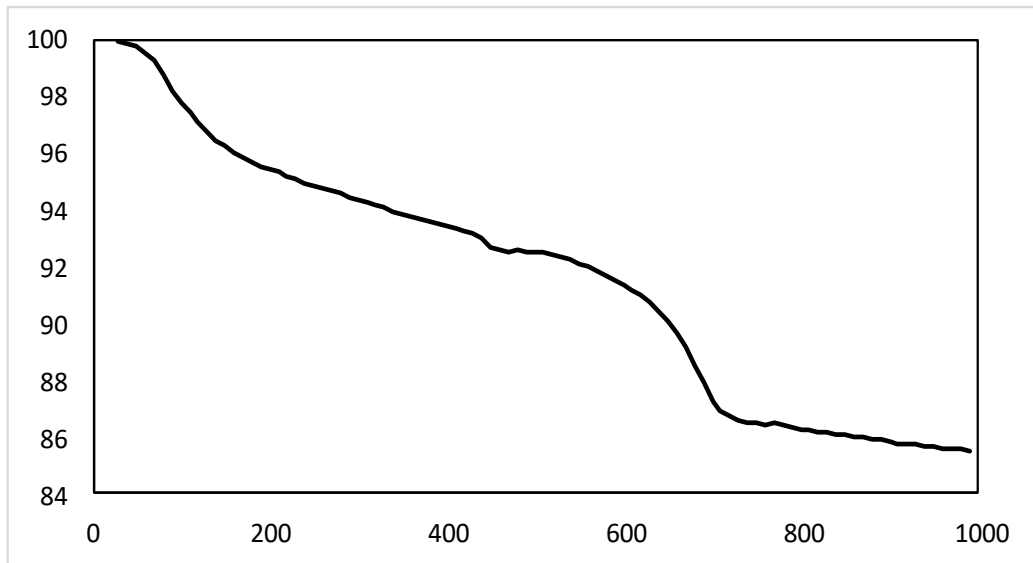
Isıl İnceleme Sonuçları

Isıl inceleme kapsamında, NETZSCH STA 409 PC Luxx model cihaz kullanılarak termogravimetrik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu cihazda mevcut olan denge ve sıcaklık kontrol mekanizması, ağırlık kaybı için 0,001 mg ve sıcaklık değişimi için de 0,1 K hassasiyetle ölçüm yeteneğine sahiptir. Öğütülmüş çimento harçları (yaklaşık 20 mg), tepsinin içine konularak hava ortamında oda sıcaklığından başlayarak 1000°C'ye kadar ısıtma hızlarıyla (10°C/dk) termogravimetrik analiz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler, aynı anda TG-DTG/DSC aparatıyla eşzamanlı olarak yapılmıştır.

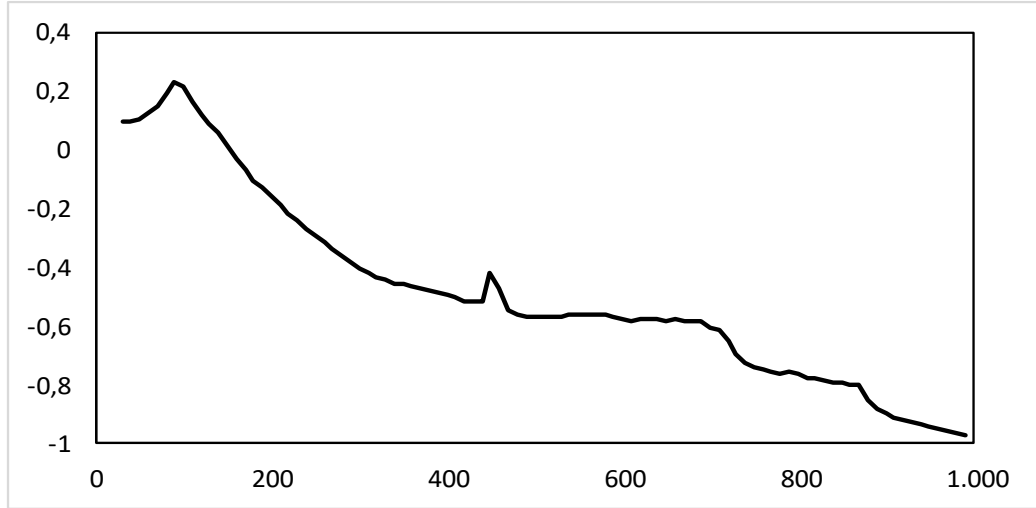
TG-DTG/DSC profil analizleri sayesinde çimento harcının yüksek sıcaklık seviyelerindeki dehidratasyon ve bozunma süreçleri için hem kütle kayıpları ve hem de reaksiyon başlama sıcaklığı, pik noktasının ulaşıldığı sıcaklık ve reaksiyonun sonlanma sıcaklığı gibi karakteristik sıcaklık değerleri tespit edilebilmiştir.

Kontrol numunesi olarak hazırlanan ve hiçbir katkı maddesi içermeyen (23°C kontrol) ile %5 oranında zeolit ve %5 oranında tras ve katkı maddesi içeren deney numunelerinin TG-DTG/DSC grafikleri termal analiz cihazında elde edilmiştir. Termal analiz için yaklaşık olarak 20 mg örnek alınarak cihazdaki pan içine yerleştirilmiştir. Oda sıcaklığı seviyesinden itibaren 1000°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında ve hava ortamında çimento harcının yüksek sıcaklık bozunma eğrileri oluşturulmuştur.

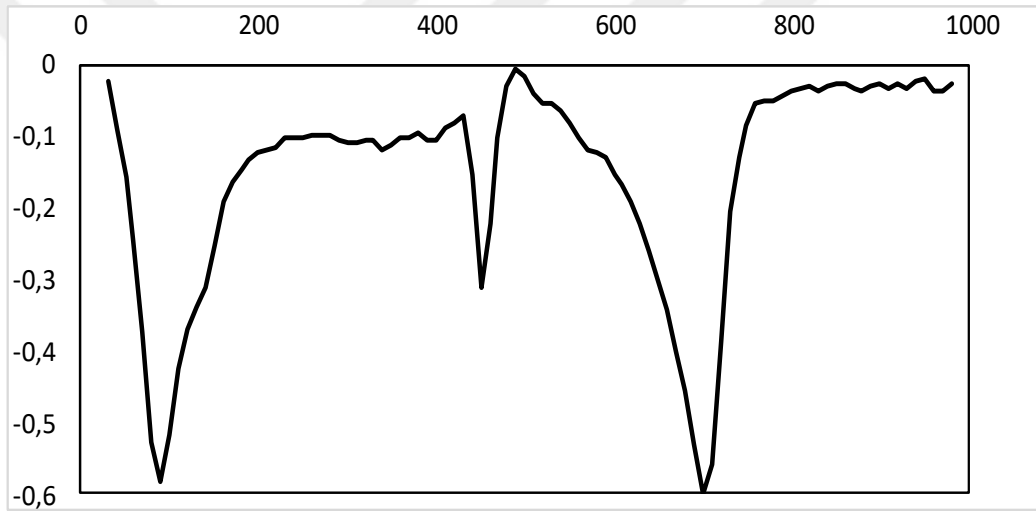
Şekil 41–43'te kontrol numunesi, Şekil 44–46'de zeolit katkılı numunenin ve Şekil 47–49'da ise tras katkılı numunenin bozunma eğrileri gösterilmektedir.



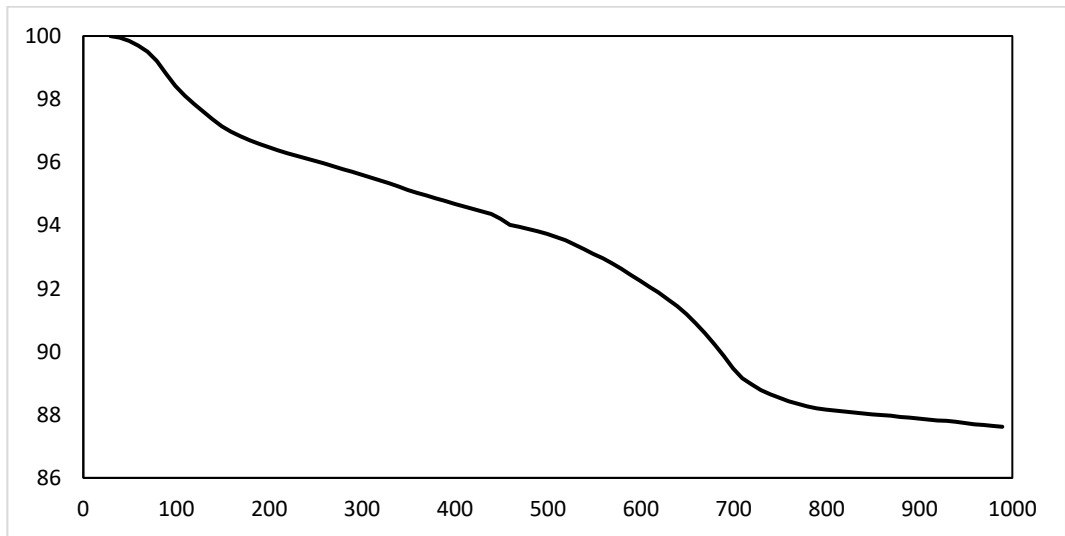
Şekil 41. 10°C/dk ısıtma hızında kontrol çimento harcının TG eğrisi



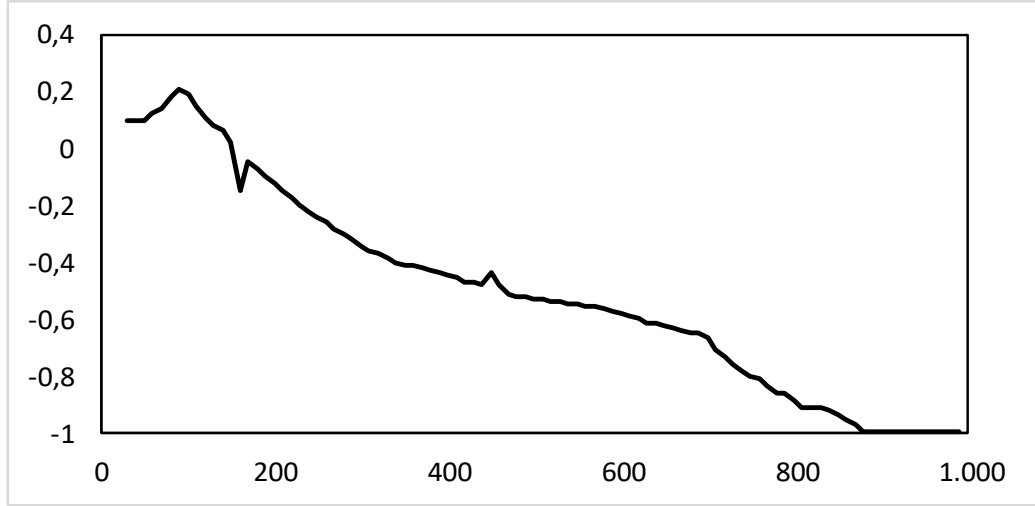
Şekil 42. 10°C/dk ısıtma hızında kontrol çimento harcının DSC eğrisi



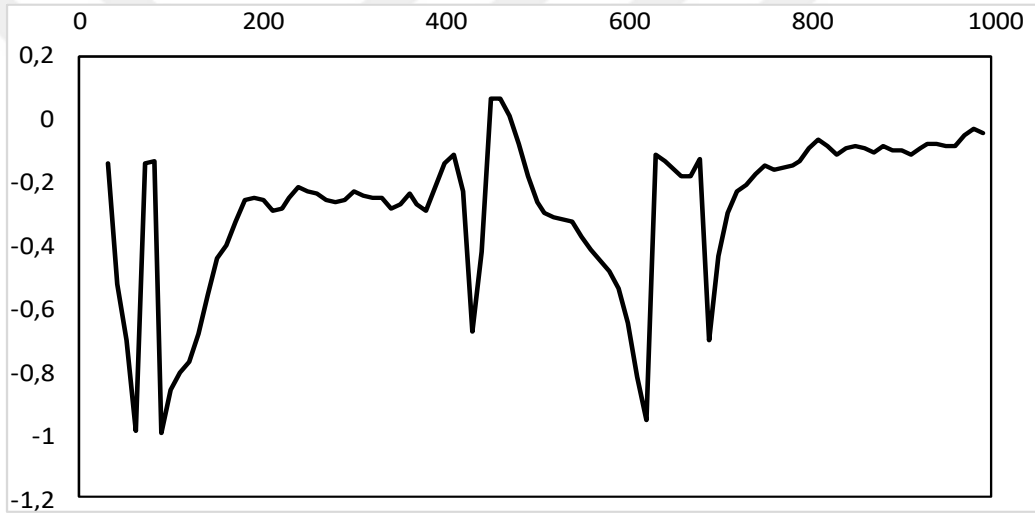
Şekil 43. 10°C/dk ısıtma hızında kontrol çimento harcının DTG eğrisi



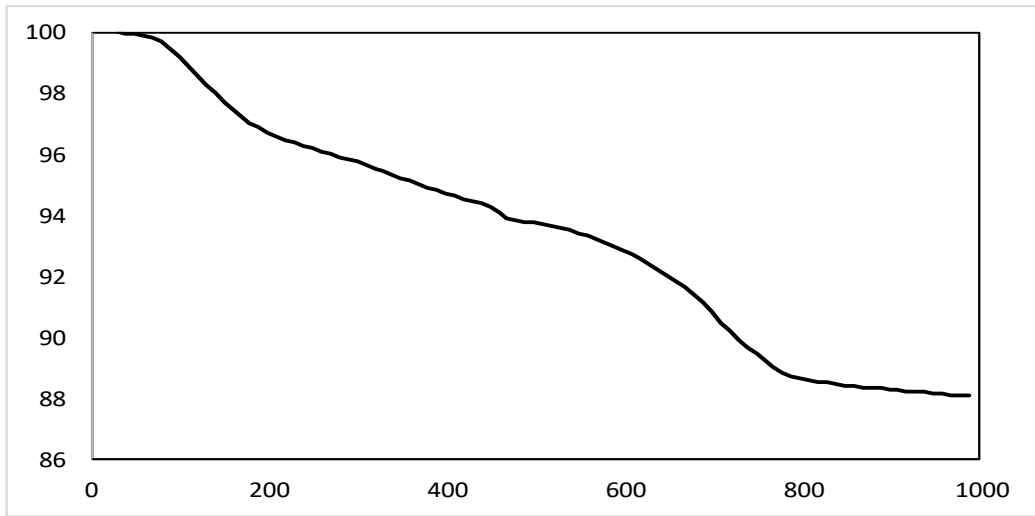
Şekil 44. 10°C/dk ısıtma hızında %5 zeolit katkılı çimento harcının TG eğrisi



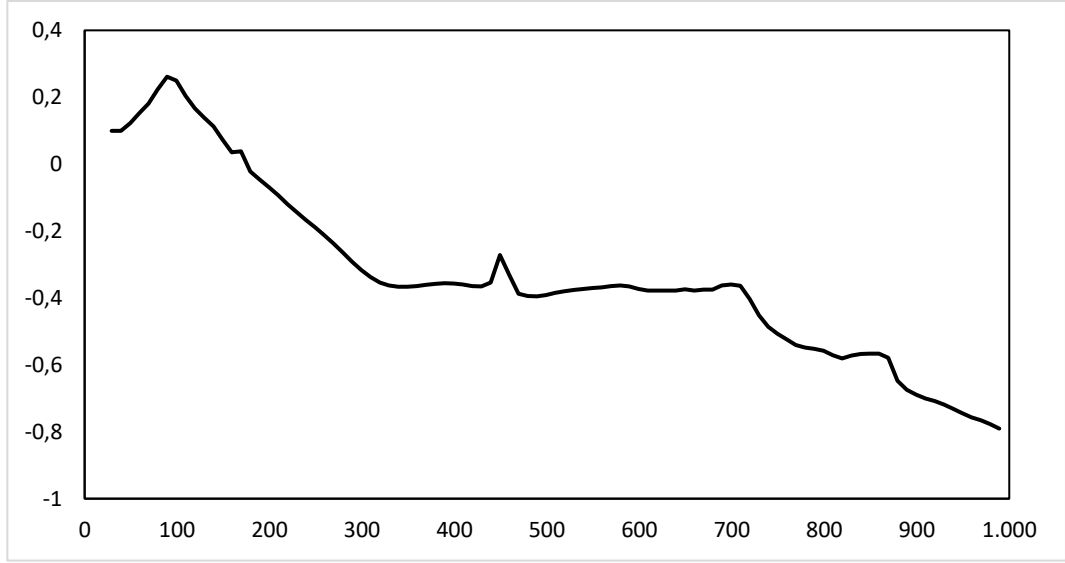
Şekil 45. 10°C/dk ısıtma hızında %5 zeolit katkılı çimento harcının DSC eğrisi



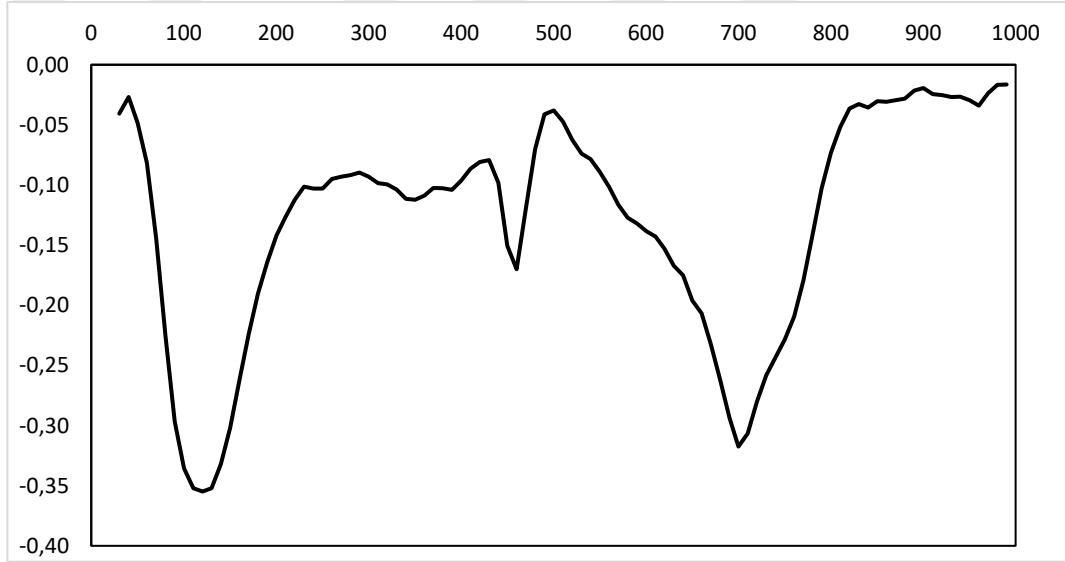
Şekil 46. 10°C/dk ısıtma hızında %5 zeolit katkılı çimento harcının DTG eğrisi



Şekil 47. 10°C/dk ısıtma hızında %5 tras katkılı çimento harcının TG eğrisi



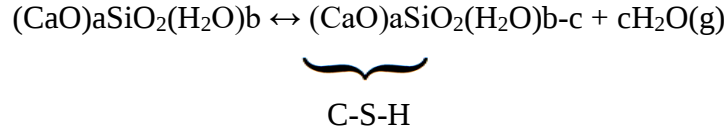
Şekil 48. 10°C/dk ısıtma hızında %5 tras katkılı çimento harcının DSC eğrisi



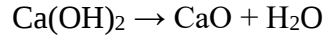
Şekil 49. 10°C/dk ısıtma hızında %5 tras katkılı çimento harcının DTG eğrisi

TG, DTG ve DSC eğrilerine genel çerçevede göz attığımızda, 23–1000°C seviyeleri aralığındaki bozunma sürecinin üç farklı aşamada gerçekleştiği açıkça görülebilir.

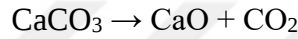
1. Bölge: 23–250°C aralığındaki bölgede ağırlık kaybı takribi olarak %10–13 arasında değişmektedir. Esasen bu durum, tabakalar arasında veya kapiler gözeneklerde adsorbe edilmiş olan ve/veya C-S-H yapısındaki suyun dehidrate olduğunu yansıtmaktadır. DTG grafiği ise oldukça belirgin bir pik göstererek azami değerdeki kütle kaybının bu aşamada meydana geldiğini ortaya koyar. DSC eğrisinde ise bu bölge, endotermik bir pik şeklinde belirginleşmektedir. Bu bölgede ayrıca C-S-H yapısının da bozunmaya başladığı görülür. Oluşan reaksiyon aşağıdaki gibidir.



2. Bölge: 400–500°C aralığına denk gelen bu bölgede ağırlık kaybı takribi olarak %3 seviyelerinde görülmüştür. Portlanditin (CH: Ca(OH)₂) bozunmasına bağlı olarak söz konusu kayıp gerçekleşmiştir. Portlanditin bozunma reaksiyonu aşağıdaki ifadeden görülebilir.



3. Bölge: Son olarak, 500–750°C aralığında takribi olarak %8 seviyelerinde bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bu bölgede CaCO₃'ün dekarbonizasyonu meydana gelir. Başlangıçta kalsitin yapı içerisinde bulunduğu FTIR ve XRD analizleri sayesinde bilinmektedir. Kalsitin bozunma reaksiyonu ise aşağıdaki gibidir.



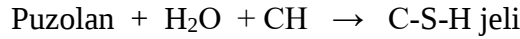
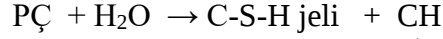
Bu üç farklı bölgeye ait olan değişimler, çimento harcının yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında geçirdiği evreleri açıkça yansıtmaktadır. Tüm hidratlanmış numunelerde belirgin bir kalsit miktarı tespit edilmiştir ve bu, genellikle OPC'ye yaygın bir şekilde katılan dolgu maddesidir (EN 197-1 2000; Tantawy 2017). DSC eğrileri dikkatlice gözlemlendiğinde de kontrol çimento harcının 1000°C'ye kadar ısıtılmasının üç temel aşamada gerçekleştiği ve bu aşamaların endotermik bir işlem olduğu anlaşılmaktadır.

DTG eğrilerine baktığımızda ise, her bir çimento harcına ait olan karakteristik sıcaklıkların neredeyse aynı olduğu görülmektedir. 1. Bölgede, yani suyun uzaklaşması ve C-S-H yapısının bozunması sürecinde, 2. Bölgede portlanditin bozunması, ve 3. Bölgede ise kalsitin bozunması gerçekleştiğinde, tras gibi katkı maddelerinin bu süreçleri yavaşlatıcı ya da hızlandırıcı bir etkisi olmadığı açıkça görülmektedir. Ancak zeolit katkılı çimento harçlarının yüksek sıcaklıkta meydana gelen bozunma sürecinde özellikle CH ürününün oluşumunu azalttığı, hem TG eğrisindeki adımın diğer adımlara kıyasla daha düşük olmasından hem de DSC eğrisindeki pikin diğer piklere oranla daha düşük olmasından sonuca varabiliriz.

Çimento harçlarının hazırlanması sırasında baskın hidratasyon fazları, C-S-H (kalsiyum silikat hidrat) ve CH (kalsiyum hidroksit) olmaktadır. Harç üretimi sırasında C-S-H jeli istenen bir ürünken CH istenmeyen bir fazdır. C-S-H jeli, çimentoya bağlayıcı özelliğini kazandırarak dayanım kazanmasını sağlar. C-S-H'nin moleküler büyüklüğü yaklaşık olarak çimento tanesinin 1000 katı kadar küçüktür ve hidrate olan malzemenin neredeyse %60'ını teşkil eder. CH ise dayanıma etkisi olmayan, ancak beton içinde bazik bir yapı sağlayan bir üründür. Zayıf

yapısıyla istenmeyen bir bileşendir. Katkılı çimentolarla yapılan betonlarda CH miktarı düşük olmalıdır çünkü silisli ve alümin gibi puzolanik maddeler çimentonun içinde bulunan sulu ortamdaki CH ile birleşerek yeni C-S-H jellerinin oluşmasını teşvik eder. Bu, çimento hamurunun dayanım kazanmasına katkıda bulunur.

Puzolan katkılı bir çimentoda meydana gelen hidratasyon reaksiyonu şu şekildedir:



Tamamen kür uygulanmış bir çimento hamurundaki hidratasyon ürünlerinin %20'sinden fazlasını oluşturan bileşen CH'tır. Bu bağlamda, CH, yeterince kristalleşmiş ve tamamen tanımlanmış bir bileşiktir. CH içeriğinin hesaplanması, hidratasyonun özelliklerini ve ilerlemesini anlamamıza yardımcı olur. Hidratlanmış çimento içerisindeki CH'nin oluşum ve dönüşüm derecesi, hidratasyonun ilerleyişini değerlendirmekle kalmaz, aynı zamanda oluşan hamurun mekanik özelliklerini de etkiler. Bu bağlamda, yapılan termal analiz ve basınç dayanımı deneyleri sonuçlarına göre, özellikle zeolit katkısının (%5 oranında) istenmeyen CH kristallerini diğer bileşenlere kıyasla azalttığı ve mukavemeti oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda artırdığı görülmektedir.

Kinetik İnceleme Sonuçları

Zeolit katkılı ve tras katkılı çimento harçlarıyla birlikte kontrol çimento harcının 10°C/dk ısıtma hızında oluşturulan TG-DTG/DSC grafiklerinden hareketle dehidratasyon işleminin kinetik analizi gerçekleştirilmiştir. Zeolit katkılı ve tras katkılı çimento harçlarıyla kontrol çimento harcının TG-DTG/DSC grafikleri incelendiğinde, özellikle portlandit miktarı açısından belirgin farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. Ancak bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık seviyelerinde kayda değer bir değişiklik olmadığı ve hatta değişmediği ileri sürülebilir. Kontrol çimento harcının yüksek sıcaklık etkileri altındaki davranışına yönelik kinetik analiz, önceki çalışmalarda kullanılan KAS ve FWO metotlarıyla gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Ancak 2. Bölgedeki %3'lük ve 3. Bölgedeki %8'lik ağırlık kaybı nedeniyle KAS ve FWO metotları bu bölgelerde kullanılamamıştır. Bu metotların yerine, model-fitting temelli yaklaşımlardan olan Ortega yöntemi tercih edilmiştir.

Kinetik parametrelerin hesaplanmasında ele alınan yöntemlerde, $g(\alpha)$ fonksiyonu olarak, katı hal bozunma tepkimeleri için Tablo 8'de sunulan kuramsal modeller dikkate alınmıştır. Elde edilen TG analiz verilerinin kinetik analizi Excel programında gerçekleştirilmiştir. Excel

programına, her ısıtma hızı için hesaplanan dönüşüm (α) değerleri ve bu değerlere karşılık gelen sıcaklık (T) değerleri girilmiştir. Tepkimeler için uygun modelin belirlenmesi için ilk olarak Tablo 8'deki farklı $g(\alpha)$ fonksiyonları için korelasyon katsayıları hesaplanmış ve en yüksek katsayıya sahip fonksiyon tepkime kinetik modeli olarak belirlenmiştir. Uygun kinetik model seçildikten sonra, doğrusal hale getirilmiş denklemlerdeki katsayılar kullanılarak tepkime aktivasyon enerjisi " E_a " ve frekans çarpanı " $\ln A$ " değerlerinin hesabı gerçekleştirilmiştir.

Isıl işlem e maruz kalmamış olan çimento harçlarının kinetik parametreleri, TG ve DTG eğrilerinden açıkça görüldüğü üzere üç farklı bölgeye bölünerek hesaplanmıştır. Bu doğrultuda, kontrol çimento harcı ile %5 zeolit katkılı ve %5 tras katkılı çimento harçlarının aktivasyon enerjisi sonuçları sırasıyla Tablo 8–10'da sunulmuştur.

Tablo 8. 23°C'de kontrol çimento harcının yüksek sıcaklıkta bozunma eğrisi için 10°C/dk ısıtma hızında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri

Isıtma hızı (°C/dk)			1. Bölge	2. Bölge	3. Bölge
1. mertebe kimyasal reaksiyon	F_1	$-\ln(1-\alpha)$	25,68	52,86	153,20
2. mertebe kimyasal reaksiyon	F_2	$(1-\alpha)^{-1}-1$	36,72	73,04	211,19
3. mertebe kimyasal reaksiyon	F_3	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	50,53	97,98	283,00
Bir boyutlu difüzyon	D_1	α^2	35,93	76,60	223,22
İki boyutlu difüzyon	D_2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	40,09	84,63	246,08
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D_4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	41,87	87,98	255,61
Büzülen geometri (silindirik)	R_2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	21,72	44,89	130,41
Büzülen geometri (küresel)	R_3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	23,08	47,39	137,54
Çekirdeklenme ve büyüme ($n=2$)	A_2	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	13,05	26,43	76,59
Çekirdeklenme ve büyüme ($n=3$)	A_3	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	8,69	17,62	51,07
Üssel çekirdeklenme ($n=2$)	P_2	$\alpha^{1/2}$	9,09	12,77	55,81
Üssel çekirdeklenme ($n=3$)	P_3	$\alpha^{1/3}$	6,06	9,58	27,90
Üssel çekirdeklenme ($n=4$)	P_4	$\alpha^{1/4}$	4,54	13,22	38,29

23°C’de kontrol çimento harcı için yapılan kinetik analizde;

- 1. Bölgede reaksiyonun yürütücü kuvvetinin ikinci merteye reaksiyon $F_2: [(1-\alpha)^{-1}-1]$ olduğu ve aktivasyon enerjisinin $E_a=36,72$ kJ/mol,
- 2. Bölgede etkin mekanizmanın $F_1: [-\ln (1-\alpha)]$ ve $E_a=52,86$ kJ/mol,
- 3. Bölgede ise $R_3: [1-(1-\alpha)^{1/3}]$ ve $E_a=137,54$ kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

Tablo 9. 23°C’de %5 zeolit katkılı çimento harcının yüksek sıcaklıkta bozunma eğrisi için 10°C/dk ısıtma hızında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri

Isıtma hızı (°C/dk)			1. Bölge	2. Bölge	3. Bölge
1. mertebe kimyasal reaksiyon	F_1	$-\ln (1-\alpha)$	26,06	47,68	119,64
2. mertebe kimyasal reaksiyon	F_2	$(1-\alpha)^{-1}-1$	37,36	73,04	167,28
3. mertebe kimyasal reaksiyon	F_3	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	51,47	89,74	226,50
Bir boyutlu difüzyon	D_1	α^2	36,36	68,54	171,64
İki boyutlu difüzyon	D_2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	40,61	75,89	190,08
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D_4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	42,42	78,97	197,84
Büzülen geometri (silindirik)	R_2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	21,72	40,33	101,40
Büzülen geometri (küresel)	R_3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	23,08	42,63	106,85
Çekirdeklenme ve büyüme ($n=2$)	A_2	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	13,05	23,84	59,82
Çekirdeklenme ve büyüme ($n=3$)	A_3	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	8,69	15,89	39,88
Üssel çekirdeklenme ($n=2$)	P_2	$\alpha^{1/2}$	9,09	17,14	42,91
Üssel çekirdeklenme ($n=3$)	P_3	$\alpha^{1/3}$	6,06	11,42	28,61
Üssel çekirdeklenme ($n=4$)	P_4	$\alpha^{1/4}$	4,54	8,57	21,46

23°C’de %5 zeolit katkılı çimento harcı için yapılan kinetik analizde;

- 1. Bölgede reaksiyonun yürütücü kuvvetinin ikinci merteye reaksiyon $F_2: [(1-\alpha)^{-1}-1]$ olduğu ve aktivasyon enerjisinin $E_a=42,92$ kJ/mol,
- 2. Bölgede etkin mekanizmanın $A_3: (1-\alpha).[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ ve $E_a=141,79$ kJ/mol,
- 3. Bölgede ise $A_2: [-\ln(1-\alpha)^{1/2}]$ ve $E_a=152,11$ kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

Tablo 10. 23°C’de %5 tras katkılı çimento harcının yüksek sıcaklıkta bozunma eğrisi için 10°C/dk ısıtma hızında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri

Isıtma hızı (°C/dk)			1. Bölge	2. Bölge	3. Bölge
1. mertebe kimyasal reaksiyon	F_1	$-\ln(1-\alpha)$	30,45	46,41	117,43
2. mertebe kimyasal reaksiyon	F_2	$(1-\alpha)^{-1}-1$	43,22	73,64	165,75
3. mertebe kimyasal reaksiyon	F_3	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	59,15	83,81	220,07
Bir boyutlu difüzyon	D_1	α^2	42,93	64,62	168,52
İki boyutlu difüzyon	D_2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	47,79	77,22	180,91
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D_4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	49,86	78,30	177,29
Büzülen geometri (silindirik)	R_2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	25,49	40,45	100,53
Büzülen geometri (küresel)	R_3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	27,04	41,26	104,76
Çekirdeklenme ve büyüme ($n=2$)	A_2	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	13,05	22,52	57,61
Çekirdeklenme ve büyüme ($n=3$)	A_3	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	10,15	15,68	38,03
Üssel çekirdeklenme ($n=2$)	P_2	$\alpha^{1/2}$	10,73	16,23	41,18
Üssel çekirdeklenme ($n=3$)	P_3	$\alpha^{1/3}$	7,15	10,75	26,22
Üssel çekirdeklenme ($n=4$)	P_4	$\alpha^{1/4}$	5,37	8,40	20,40

23°C’de %5 tras katkılı çimento harcı için yapılan kinetik analizde;

- 1. Bölgede reaksiyonun yürütücü kuvvetinin ikinci mertebe reaksiyon $F_2: [(1-\alpha)^{-1}-1]$ olduğu ve aktivasyon enerjisinin $E_a=43,22$ kJ/mol,
- 2. Bölgede etkin mekanizmanın $A_2: [-\ln(1-\alpha)^{1/2}]$ ve $E_a=22,52$ kJ/mol,
- 3. Bölgede ise $A_2: [-\ln(1-\alpha)^{1/2}]$ ve $E_a=57,62$ kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu araştırmada, katkısız çimento harcınım yanı sıra zeolit ve tras katkılı çimento harçlarının yüksek sıcaklık etkileri sonrasında yapısal ve bileşimsel özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Bu amaçla, herhangi bir ilave bulunmayan çimento harçları kontrol grubu olarak ele alınmış, çimento yerine %5, 10 ve 15 oranlarında zeolit ve tras kullanılan harçlarla kıyaslamak için mekanik, yapısal, ısı ve kinetik incelemeler gerçekleştirilmiştir.

Basınç dayanımı deneylerinin gösterdiği üzere, zeolit katkılı harçlarda tras katkılı harçlara kıyasla her sıcaklık seviyesinde asgari %5 civarında daha düşük basınç dayanımı elde edilmiştir. Kullanılan zeolit miktarı arttıkça görülen dayanım kaybı, trasa kıyasla yine oransal olarak daha üst oranlardadır. Dikkate değer başka bir değerlendirme ise sıcaklık seviyelerine göre yapılmalıdır. Gerek tamamen çimento içeren ve gerekse zeolit veya tras katkılı harç numunelerinin 650°C ve 800°C'deki basınç dayanımları arasında diğer sıcaklık seviyelerine göre daha bariz bir düşüş görülmektedir. Bu düşüş de yine zeolit içeren numunelerde trasa kıyasla daha belirgin olmuştur.

Bu değerlendirmeler ışığında görülmektedir ki; yüksek sıcaklık etkileri beklendiği üzere harç dayanımını düşürmekte, bu düşüş özellikle 800°C'de yüksek oranlara ulaşmaktadır. Zeolit ve tras kıyaslamasında ise tras lehine bir tablo ortaya çıkmakta; gerek sıcaklık seviyeleri ve gerekse katkı oranı yönünden zeolite nazaran daha başarılı sonuçlar sunmaktadır.

Çimento harcında yüksek sıcaklıklar etkisi altındaki değişimleri yöneten temel olaylar aşağıdaki biçimde sıralanmaktadır.

- Gözenek sistemindeki suyun uzaklaşması
- Kimyasal faz dönüşümleri
- Hidratasyon ürünlerinin bozunması
- Mikro yapının tahribi ve deformasyonu

Geçmiş çalışmalarda da vurgulandığı üzere, puzolonik malzemeler, çimento esaslı malzemelerde portlandit oluşumunu azaltmak amacıyla kullanılırlar. Portland çimentosu, beton sıkıştırmada iyi performans gösteren, ancak yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında daha az etkili, kırılgan bir kompozit malzemedir. Literatürde bu kırılganlığın sebebinin, çimento hamurunun içinde hidroliz sonucu oluşan ve yapıda olması istenmeyen CH'ın varlığına dayandırılmaktadır.

Çalışma kapsamında ise CH miktarını azaltarak bunu yapı içinde istenen C-S-H'a dönüştüren pozolanik malzemelerin (zeolit ve tras) yüksek sıcaklık dayanımına etkisi incelenmiştir. Bu nedenle proje kapsamında geleneksel Portland çimentosuna zeolit ve tras katkıları ilave edilerek mekanik mukavemeti geliştirilmiş çimento harçları hazırlanarak yüksek sıcaklık dayanımları detaylı bir şekilde incelenmiş ve bu olayın kinetik ifadesi belirlenmiştir.

Çimento harcı, yüksek sıcaklık koşullarında içindeki suyun buharlaşmasını engelleyen yoğun ve geçirimsiz bir yapı oluşturur. Bu özellik, yüksek sıcaklıklarda beton içinde yüksek iç basınç ve hasar riskini artırabilir.

Bu çalışma kapsamında, Portland çimentosu harcının por boyut dağılımı veya gözenek yapısı sıcaklığın yükselmesiyle belirli bir sıcaklık eşiğine kadar arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, ilk başta mikro yapıya sahip olan çimento harcının sıcaklık seviyesindeki artışla birlikte bu mikro yapının bozunarak yerini makro yapıya terk ettiğini göstermektedir. Mikro yapının bozunması sürecinde, sıcaklık artışı sebebiyle yüzey alanı değeri (S_{BET}) azalırken, toplam gözenek hacminde ise artış ortaya çıkmıştır. Zeolit katkılı çimento harçlarında ise katkısız çimento harcına yakın bir mikro yapı gözlemlenmiştir. 400°C seviyesinde ise toplam gözenek hacminin yanı sıra mikro por hacminde de artış söz konusudur.

Hazırlanan üç farklı çimento harcı örneğinde, yapısal unsurların, örneğin C-S-H ve etrinjit gibi yapıların bozunması nedeniyle sıcaklık artışına bağlı olarak basınç dayanımında kayıp gözlenmiştir. Bunun yanı sıra belirli bir sıcaklık noktasından sonra numunelerde yapısal bütünlük kaybolarak dağılma gözlenmiştir. Bu durum, XRD sonuçlarıyla da uyum içindedir.

TG-DTG/DSC analizlerinde sıcaklık arttıkça çimento harcındaki değişiklikler ele alınmış ve bu sürecin üç aşamada tamamlandığı tespit edilmiştir.

- 23–200°C arasında, C-S-H'ların C_2S ($2CaO.SiO_2$) ve C_3S 'ye ($3CaO.SiO_2$) dönüşmesi ve harç içindeki nemin uzaklaşması.
- 400–500°C arasında, portlanditin bozunarak CaO ve H_2O 'ya dönüşmesi.
- 500–750°C arasında, kalsitin bozunarak CaO ve CO_2 'ye dönüşmesi.

Muhtelif ısıtma hızları da dikkate alınmak suretiyle çimento harcının dehidratasyon işlemi için her aşamada kullanılan aktivasyon enerjileri ve kontrol edici mekanizmalar kinetik analiz sonuçlarıyla elde edilmiştir. Bu değerlendirmeler ışığında;

- 1. Bölgede kontrol edici mekanizma ikinci merteye kimyasal reaksiyon [$F_2: (1-\alpha)^{-1}-1$] olduğu, aktivasyon enerjisinin ise $E_a=36,72$ kJ/mol olduğu bulunmuştur.
- 2. Bölgede kontrol edici mekanizmanın birinci merteye kimyasal reaksiyon [$F_1: -\ln (1-\alpha)$] olduğu, aktivasyon enerjisinin ise $E_a=52,86$ kJ/mol olduğu belirlenmiştir.
- 3. Bölgede ise kontrol edici mekanizmanın büzülen geometri küresel reaksiyon [$R_3: 1-(1-\alpha)^{1/3}$] olduğu ve aktivasyon enerjisinin yaklaşık olarak $E_a=137,54$ kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

Bu hesaplanan değerler, geçmiş çalışmalarda sunulmuş olan sonuçlarla uyum içindedir.

Çimento harcının bileşimindeki bu değişiklikler, toplam porozite ve basınç dayanımında ciddi azalmalara yol açmıştır. XRD ve FTIR sonuçları, başlangıçta hazırlanan çimento harcında yüksek sıcaklık etkisiyle su kaybı, karbonatlı yapıların bozunması ve C-S-H yapılarının C_2S ve C_3S 'ye dönüşümünün belirgin biçimde görülebileceğini göstermektedir.

Nihai olarak, gerek katkısız ve gerekse zeolit ve tras katkılı çimento harçlarında yüksek sıcaklığın olumsuz şekilde fiziksel ve kimyasal yapının etkilendiği görülmektedir.

Gelecek çalışmalar bağlamında, çimento harcının yüksek sıcaklık dayanımına etki eden farklı katkı maddeleri, özellikle yüksek sıcaklıklara dirençli malzemelerin termal analiz cihazları kullanılarak incelenmesi ve yapıdaki değişikliklerin XRD, SEM, FTIR ve BET analizleri ile tespiti amaçlanmaktadır. Bu şekilde, muhtelif katkı maddelerinin beton üretiminde sunacağı avantajların yanı sıra yüksek sıcaklık koşullarında sağladığı termal stabilite de TG-DTG/DSC analizleriyle anlaşılabilecektir.

KAYNAKLAR

- ACI 318-14 2014. 'Building Code Requirements for Structural Concrete' American Concrete Institute, USA.
- Adıgüzel, D. 2019. 'Çimento hamurunun yüksek sıcaklık dayanımına farklı katkı maddelerinin etkisinin termal analiz cihazları yardımıyla belirlenmesi', Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Akahira, T., Sunose, T. 1971. 'Joint convention of four electrical institutes', Sci Technol., 16, 22-31.
- Akçakaya, E., Erdik, M. 2017. 'Tras'ın yapı malzemelerinde kullanımı', Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi, 22(2), 283-292.
- Akman M.S. 1992. 'Betonarme yapılarda yangın hasarı ve yangın sonunda taşıyıcılığının belirlenmesi' Yapıda Yangından Korunma Sempozyumu, İstanbul.
- Al-Abed, A.A., Al-Qaisi, A.A. 2017. 'Effect of natural zeolites on the properties of cement mortars', Construction and Building Materials, 152, 479-487.
- Al-Degs, Y.S., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. 2000. 'The use of zeolites in sustainable construction materials: a review', Resources, Conservation and Recycling, 28(3-4), 217-229.
- Alonso, C., Fernandez, L. 2004. 'Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments', Journal of Materials Science, 39, 3015-3024.
- Alonso, M.M., Palacios, M., Puertas, F. 2013. 'Effect of Polycarboxylate-Ether Admixtures on Calcium Aluminate Cement Pastes, Part 2: Hydration Studies' Industrial and Engineering Chemistry Research, 52, 17330.
- Arioz, O. 2007. 'Effects of elevated temperatures on properties of concrete', Fire Safety Journal, 42, 516-522.
- ASTM C39/C39M-21, 2021. 'Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens' American Society for Testing Materials.
- ASTM C1602-06, 2006. 'Standard Specification for Mixing Water Used in the Production of Hydraulic Cement Concrete' American Society for Testing Materials.
- ASTM STP 169D, 2006. 'Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials', Editörler: J.F. Lamond and J.H. Pielert, s.276-277.
- Aydın, E., Aydemir, T. 2014. 'Traslı betonların su geçirimsizlik özelliklerinin iyileştirilmesi', İnşaat Mühendisliği Dergisi, 48(4), 1-10.
- Baerlocher, C., McCusker, L.B. 2007. 'Database of zeolite structures', Zeolites, 28(4), 345-346.
- Bakharev, T. 2005. 'Geopolymeric Materials Prepared using Class F Fly Ash and Elevated Temperature Curing' Cement and Concrete Research, 35, 1224.
- Bayrakçeken, H., Naktiyok, J., Okur, H., Özer, A.K., Gülaboğlu, M.Ş. 2014. 'Fosfat kayasının izotermal olmayan bozunma kinetiği Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimler Dergisi, 20(7), 266-271.

- Bingöl, A.F., Atashafrazeh M. 2015. 'Compressive strength of polypropylene fiber concrete under the effects of high temperatures', *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*,1, 2067-3604.
- Bingöl, A.F., Gül, R. 2009. 'Residual bond strength between steel bars and concrete after elevated temperatures', *Fire Safety Journal*, 6, 854-859.
- Bolan, N.S., Szogi, A.A. 2007. 'Uses and management of poultry litter', *World's Poultry Science Journal*, 63(4), 673-698.
- Brown, M.E., Maciejewski, M., Vyazovkin, S., Nomen, R., Sempere, J. et al. 2000. 'Computational Aspects of Kinetic Analysis Part A: The ICTAC Kinetics Project-Data, Methods and Results', *Thermochimica Acta*, 355, 125-143.
- Burnham, A.K. 2000. 'Computational aspects of kinetic analysis. Part D: The ICTAC kinetics project-multi-thermal-history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods', *Thermochimica Acta*, 355, 165-170.
- Ceylan, S. 2021. 'Mikronize edilmiş zeolit ikameli harçların ve betonların mühendislik özelliklerinin araştırılması', *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Chen, S., Gao, J., Wang, Y. 2014. 'Effect of natural zeolite on the properties of lightweight aggregate concrete', *Construction and Building Materials*, 69, 267-273.
- Coats, A., Redfern, J. 1964. 'Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data' *Nature*, 201, 68-69.
- Colella, P., Di Maio, G., Prota, A. 2001. 'The use of natural zeolites in building materials', *Cement and Concrete Research*, 31(12), 1773-1779.
- Dayı, M., Aruntaş, H.Y., Çavuş, M. Şimşek, O. 2013. 'Zeolit, uçucu kül ve atık cam malzemelerin portland kompoze çimento üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması', *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.* 28, (3), 491-499.
- De Weerd K., Ben Haha, M., Le Saout, Kjellsen, G., Justnes, K.O.H., Lothenbach, B. 2011. 'Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash', *Cement and Concrete Research*, 41, 279-291.
- EN 197-1 2000. 'Cement: Common Cements' European Committee for Standardization, CEN/TC51/WG 6 rev., Final Draft.
- Engin, Y. 2014. 'Çimento', *Beton ve Çimento*, <https://www.betonvecimento.com>.
- Erdoğan, B. 2005. 'Doğal ve modifiye doğal zeolitlerde etilen adsorpsiyonu ve bazı uygulamalar', *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Flynn, J., Wall, L. 1966. 'A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data', *J. Polym Sci Part B: Polymer Letters*, 4(5), 323-328.
- Gabrovšek, R., Vuk, T. Kaučič, V., 2006. 'Evaluation of the hydration of portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis', *Acta Chim. Slov.*, 53, 159-165.
- Gadsden, J.A. 1975. 'Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds', 3rd Edition, Butterworths, London.

- Ganesan, K., Rajagopal, K., Thangavel, K. 2007. 'Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete', *Construction and Building Materials*, 21(9), 1779-1787.
- Givi, A.N., Rashid, S.A., Aziz, F.N.A. 2016. 'A review on the usage of waste materials in cement production', *Construction and Building Materials*, 124, 202-219.
- Heikal, M. 2016. 'Characteristics, textural properties and fire resistance of cement pastes containing Fe₂O₃ nano-particles', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126, 1077-1087.
- Kadiroğlu, İ. 2019. 'Yapılarda yangın ve yüksek sıcaklık etkisinde kalan betonun davranışı' Yangın Semineri, İstanbul.
- Karaduman, İ.İ. 2023. 'Zeolitin betonun donma çözülme dayanımına etkisi', Yüksek Lisans Tezi, Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya.
- Kılınçaslan, Ş. 2007. 'Zeolit İçeren Betonların Termomekanik Özellikleri' Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3), 262-267.
- Kılınçaslan, Ş., Şimşek Türker, Y. 2020. 'Ahşap Malzemelerin FRP ile Güçlendirilmesinin Sürdürülebilirlik Açısından Değerlendirilmesi', *Teknik Bilimler Dergisi*, 10(1), 22-30.
- Kim, J.J., Jeon, H.K., Lee, S.H., Lee, Y.H., Ryu, D.W., Youm, K.S. 2013. 'Microstructural Composition of Hardened Cement Paste Exposed To Fire', *The Thirteenth East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering and Construction (EASEC-13)*, September 11-13, Sapporo, Japan.
- Kissinger, H. 1956. 'Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis', *J. Research of the National Bureau of Standards*, 57(4), 217-221.
- Kurama, H., 1994. 'Doğal zeolit (Klinoptilolit) ile atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması', Doktora Tezi, Osman Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Leroy, V., Cancellieri, D., Leoni, E. Rossi, J.L. 2010. 'Kinetic study of forest fuels by TGA: Model-free kinetic approach for the prediction of phenomena', *Thermochimica Acta* 497, 1-6
- Maciejewski, M. 2000. 'Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project-The Decomposition Kinetics of Calcium Carbonate Revisited, or Some Tips on Survival in the Kinetic Minefield', *Thermochimica Acta*, 355, 145-154.
- Matossi, F. 1949. 'Vibration Frequencies and Binding Forces in Some Silicate Groups', *Journal of Chemical Physics*, 17, 679.
- Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M. 2013. 'Concrete: Microstructure, Properties, and Materials' McGraw-Hill Professional.
- Mindess, S., Young, J.F., Darwin, D. 2003. 'Concrete' Pearson Education.
- Mitchell, L.D., Margeson, J.C. 2006. The Effects of Solvents on C-S-H as Determined by Thermal Analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86 (3), 591-594.
- Moliner, M., Martínez, C., Corma, A., García, H. 2011. 'Gold nanoparticles supported on nanocrystalline ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for the selective aerobic oxidation of alcohols', *Journal of the American Chemical Society*, 133(11), 4490-4496.
- Mollah, M.Y A., Dick, W.A., Pinnavaia, T.J. 1984. 'Activation of clay pozzolans. Cement and Concrete Research', 14(2), 211-220.

- Morsy, M.S., Al-Salloum, Y.A., Abbas H., Alsayed, S.H. 2012. 'Behavior of blended cement mortars containing nano-metakaolin at elevated temperatures' *Construction and Building Materials*, 35, 900-905.
- Musa, N.M. 2014. 'Thermal Analysis of cement paste partially replaced with neem seed husk ash', *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5 (1).
- Naktiyok, J., Bayrakçeken, H., Özer, A.K., Gülaboğlu, M.Ş. 2017. 'Investigation of combustion kinetics of Umutbaca-lignite by thermal analysis technique', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129, (1), 531-539.
- Neville, A.M., Brooks, J.J. 2010. 'Concrete technology' Pearson Education.
- Nithya, R. 2000. 'A thermal analysis study on blended ternary cement paste', *International Journal of Chemistry*, 2(1), 121-127.
- Ozawa, T. 1965. 'A new method of analyzing thermogravimetric data', *Bulletin of the Chem Society of Japan*, 38, 1881-1886.
- Öcal, R. 2014. 'Yüksek sıcaklığın doğal zeolit katkılı betonlar üzerindeki etkisi', Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Öz, A. 2006. 'Yüksek fırın cürufu ve doğal zeolit katkılı kendiliğinden yerleşen betonların termo-mekanik özellikleri', Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Özdemir, A., Akçakaya, E. 2018. 'Traslı çimento betonlarının basınç, eğilme ve donma-çözülme dayanımı', *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 23(2), 257-266.
- Özen, S., Göncüoğlu, M.C., Gennaro, B., Cappelletti, P., Gatta, G.D., Lucolano, F., Colella, C. 2016. 'A comprehensive evaluation of sedimentary zeolites from Turkey as pozzolanic addition of cement- and lime-based binders', *Construction and Building Materials*, 105, 46-61.
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M.V. 2002. 'Influence of zeolite on the properties of mortars', *Cement and Concrete Research*, 32(6), 947-955.
- Peng, G.F., Huang, Z.S. 2008. 'Change in Microstructure of Hardened Cement Paste Subjected to Elevated Temperatures' *Construction and Building Materials*, 22, 593.
- Ramezaniapour, A.M., Malhotra, V.M. 1995. 'A review on high-strength concrete properties and materials', *Construction and Building Materials*, 9(3), 195-208.
- Riley, M.A. 1991. 'Assessing fire-damaged concrete' *Concrete International*, 1991, 60-63.
- Ruiz, L.A., Platret, G., Massieu, E., Ehrlacher, A. 2005. 'The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste' *Cement and Concrete Research*, 35, 609-613.
- Sallı Bideci, Ö., Bideci, A., Oymael, S. 2013. 'Zeolit katkılı çimentoların özelliklerinin incelenmesi', *SDU International Technologic Science*, 5(3), 70-76.
- Seyed Dorraji, M.S., Kord Mostafapour, F., Sepehr, M.N. 2014. 'Zeolite as a potential low cost adsorbent for purification of water from arsenic', *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 1-9.
- Shaw, S., Henderson, C.M.B., Komanschek, B.U. 2000. 'Dehydration/recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an in situ TGA/DSC and synchrotron radiation SAXS/WAXS study', *Chemical Geology*, 167, 141-159.

- Siddique, R. 2013. 'Waste Materials and By-Products in Concrete', Springer Science & Business Media.
- Silva, A.S., Gameiro, A., Grilo, J., Veiga, R., Velosa, A. 2014. 'Long-term behavior of lime-metakaolin pastes at ambient temperature and humid curing condition', *Applied Clay Science*, 88-89, 49-55.
- Silva, L.A., Nahime B.O., Lima E.C., Akasaki J.L., Reis I.C. 2020. 'XRD investigation of cement pastes incorporating concrete floor polishing waste' *Cerâmica*, 66, 373-378.
- Şener, A.G. 2013. 'Zeolit süspansiyonunun farklı değerlikli katyonlara sahip inorganik tuzlar ile koagülasyonu', *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*.
- Taban, H., Gökçe, H.S., Abama, H.İ. 2012. 'Çimento katkı malzemesi olarak kullanılan doğal puzolanların ekolojik etkileri', *Journal of Polytechnic*, 15(4), 185-190.
- Taban, S., Şimşek, O. 2009. 'Zeolitik tüf katkı oranı ve deniz suyunun çimentonun fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisi', *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 24(1), 145-153.
- Tantawy, M.A. 2017. 'Effect of High Temperatures on the Microstructure of Cement Paste' Chemistry Department, Faculty of Science, Minia University, Minya, Egypt.
- TS 25 2015. 'Doğal Puzolan (Tras)-Çimento ve Betonda Kullanılan-Tarifler, Gereklere ve Uygunluk Kriterleri', *Türk Standartları Enstitüsü, Ankara*.
- TS EN 197-1 2012. 'Çimento- Bölüm 1: Genel çimentolar- Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri', *Türk Standartları Enstitüsü, Ankara*.
- TS EN 206+A2 2021. 'Beton- Özellik, performans, imalat ve uygunluk', *Türk Standartları Enstitüsü, Ankara*.
- TS EN 12390-3 2019. 'Beton - Sertleşmiş beton deneyleri - Bölüm 3: Deney numunelerinin basınç dayanımının tayini', *Türk Standartları Enstitüsü, Ankara*.
- Tuncan, M., Tuncan, A., Şahin, R. 2012. 'Use of natural zeolite in sustainable construction materials: a review', *Construction and Building Materials*, 29(1), 50-58.
- Turanli, L., Karagoz, M. 2011. 'The use of natural zeolites in concrete', *Construction and Building Materials*, 25(10), 4071-4077.
- Ukrainczyk, N., Ukrainczyk, M., Šipušić, J., Matusinović, T. 2006. 'XRD and TGA investigation of hardened cement paste degradation', 11. Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'06, Vela Luka, 22-24.
- Vyazovkin, S. 2000. 'Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project-The Light at the End of the Tunnel?', *Thermochimica Acta*, 355, 155-163.
- Wongkeo, W., Thongsanitgarn, P., Chindaprasirt, P., Chaipanich, A. 2013. 'Thermogravimetry of ternary cement blends, Effect of different curing methods', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113, 1079-1090.
- Yazıcıoğlu, Ö.F. 2016. 'Çimento ve beton endüstrisinin sürdürülebilir üretimlerinde doğal zeolit (analsim)'in puzolanik katkı malzemesi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi', *Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu*.
- Yeğinboğalı, A. 2003. 'Çimentoda Yeni Standardlar ve Mineral Katkıları', *Türkiye Mühendislik Haberleri*, 426, (4).

- Yörükoğulları, E. 2005. 'Doğal zeolitlerin karayollarında buz/kar çözücü olarak kullanımı', Madencilik Bülteni, 75, 40-42.
- Yücel, A. 1987. 'Doğal zeolitlerin inşaat sektöründe kullanımı', Genel Jeoloji Dergisi, 2(2), 97-104.
- Zelic, J., Ugrina, L., Jozic, D. 2007. 'Application of thermal methods in the chemistry of cement: Kinetic analysis of portlandite from non-isothermal thermogravimetric data', The First International Proficiency Testing Conference, October, Sinaia, Romania.
- Zhang, Q., Ye, G. 2012. 'Dehydration kinetics of Portland cement paste at high temperature', Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 110, 153-158.
- Zhang, C., Li, Y., Zhang, Y. 2020. 'The use of natural zeolite as a cement admixture to improve the durability of concrete', Cement and Concrete Composites, 123, 103667.



EKLER

Ek-1. Yayın: Meral ve Bingöl (2023)

Meral Y., Bingöl A.F. 2023. 'Elevated temperature effects on mortars containing zeolite and fly ash', ModTech International Conference: Modern Technologies in Industrial Engineering, 14-17 Haziran 2023, Bükreş, Romanya.

ModTech International Conference
Modern Technologies in Industrial Engineering
June 14th-17th, Continental Forum Hotel, Bucharest, Romania

ModTech® 2023

Invited Speaker

Paper ID: B-4

ELEVATED TEMPERATURE EFFECTS ON MORTARS CONTAINING ZEOLITE AND TRASH MIXTURES

Yeşim Meral & Ferhat Bingöl

Atatürk University, Department of Civil Engineering, 25240 Erzurum, Turkey

Corresponding author: A. Ferhat Bingöl,

Abstract: Since global warming affects the world, using environmentally friendly products in every aspect of our lives is of great importance for both current and future generations. The firing stage in the cement production process corresponds to approximately 5% of the world's carbon emissions. The increasing cost of cement production and the high carbon emissions caused by production have encouraged people to seek alternative construction materials to cement. Addition of the pozzolan as construction materials to the mortar and concrete improves the various properties of these mixtures. Pozzolans reduce volumetric changes, heat of hydration and thus sweating; increase workability; and contribute to a more economical mortar and concrete production. The common feature of pozzolans is the silica content, so the usability of silica-containing compounds as pozzolans is at high levels. Zeolite is one of the rock types that can be included in this definition. Zeolite was discovered by Swedish mineralogist Cronstedt in 1756, and natural zeolite was classified by himself. The name zeolite was given to the discovered mineral because of the Latin word "zeo" due to its quick water-losing structure when heated, and because the heating of rock fragments is called "lithos". Zeolite is expressed by the general formula $(M^+, M^{+2})O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot nH_2O$. Zeolite minerals have the aluminosilicate structure consisting of an infinitely extensible three-dimensional network of tetrahedral AlO_4 and SiO_4 bonded to each other by sharing oxygen atoms. The aim of this study is to express the mass loss in the mortars with a formula as a result of adding zeolite and fly ash at different rates to the produced mortars and exposing them to elevated temperatures at different levels, and to determine the behavior of zeolite mortar mixtures with different components under compressive. Within the scope of the study, mixtures containing 0%, 5%, 10% and 15% zeolite were exposed to elevated temperatures of 23°C, 100°C, 250°C, 400°C, 650°C, and 800°C. The 28-day mortar samples at these different mixing ratios were heated to the above-mentioned temperatures, allowed to cooling for one day, and then subjected to a compressive strength test. Consequently, changes in the material structure with the increase in temperature were characterized.

Key words: Cement, zeolite, fly ash, elevated temperatures, compressive strength.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	: Yeşim MERAL ÖZKAL
Eğitim	
Lise	: Erzurum Merkez Anadolu Lisesi
Lisans	: Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü
Yüksek lisans	: Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce	: İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
İnşaat Mühendisleri Odası	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1. Meral Y., Bingöl A.F. 2023. ‘Elevated temperature effects on mortars containing zeolite and fly ash’, ModTech International Conference: Modern Technologies in Industrial Engineering, 14-17 Haziran 2023, Bükreş, Romanya.	