T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KALSİYUM ALUMİNAT ÇİMENTOSU TABANLI HIZLI DAYANIM KAZANAN ÜÇLÜ SİSTEMLERİN MEKANİK VE MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Murat SAYDAN

DOKTORA TEZİ

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Murat SAYDAN tarafından hazırlanan "Kalsiyum Aluminat Çimentosu Tabanlı Hızlı Dayanım Kazanan Üçlü Sistemlerin Mekanik ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışması 11/11/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Prof. Dr. Mustafa ŞAHMARAN	……..
Danışman Prof. Dr. Ülkü Sultan KESKİN	……..
Üye Doç. Dr. Günnur YAVUZ	……..
Üye Doç. Dr. Sadık Alper YILDIZEL	……..
Üye Dr. Öğr. Üye. Oğuzhan ÖZTÜRK	……..

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK/ARDEB tarafından 119M159 nolu proje ve Konya Teknik Üniversitesi Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı tarafından 2016-ÖYP-049 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Murat SAYDAN

Tarih: 26.10.2021

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KALSİYUM ALUMİNAT ÇİMENTOSU TABANLI HIZLI DAYANIM KAZANAN ÜÇLÜ SİSTEMLERİN MEKANİK VE MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Murat SAYDAN

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ülkü Sultan KESKİN

2021, 182 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Ülkü Sultan KESKİN
Prof. Dr. Mustafa ŞAHMARAN
Doç. Dr. Günnur YAVUZ
Doç. Dr. Sadık Alper YILDIZEL
Dr. Öğr. Üye. Oğuzhan ÖZTÜRK

Kalsiyum aluminat çimentosu, hızlı dayanım kazanma, yüksek sıcaklıklara, zararlı kimyasallara karşı dayanıklılık gibi özellikleri Portland çimentosundan daha üstün olan bir çimento türüdür. Ancak, kalsiyum aluminat çimentolarının tek başlarına kullanımının, bu çimentolarda gerçekleşen ve dönüşüm reaksiyonları adı verilen bir dizi reaksiyon sonucu oluşan dayanım düşüşü ve porozite artışı gibi etmenler sebebiyle olumsuz tarafları mevcuttur. Bu çimentoları tek başlarına kullanmak yerine alçı ve mineral katkılarla bir arada kullanmak ise hem dayanım düşüşlerini sınırlandırmak hem de maliyeti düşürmek açısından oldukça tercih edilen bir yöntemdir. Hidratasyon reaksiyonları oldukça karmaşık olan bu çimentoların hidratasyonuna etki edecek ikame malzemeler eklenmesi ise bu mekanizmaları daha da anlaşılması zor bir hale getirmektedir. Bu tez çalışmasının ana amacı, farklı oksit içeriklere sahip kalsiyum aluminat çimentoları, silika dumanı ve hemihidrat alçı ile üretilen ikili ve üçlü sistemler üzerinde gerçekleştirilen çeşitli mikroyapısal analiz yöntemleri ile bu sistemlerdeki hidratasyon mekanizmalarını anlamaya çalışmaktır. Ayrıca hazırlanan sistemlerde hidratasyon hızı $LiSO_4$ (Lityum Sülfat) kullanılarak artırılmış ve özellikle reaksiyonu hızlandırılmış sistemlerin hidratasyon kinetikleri ve hidratasyon sonucu oluşan ürünler incelenmiştir. Ayrıca, bazı karışımlara nano silika ve nano sülfat katkılar eklenerek, nano malzemelerin üçlü sistemler üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. Böylece tez çalışması boyunca, kalsiyum aluminat çimentosu tabanlı sistemlerde meydana gelebilecek dayanım düşüşleri, oluşabilecek hidratasyon ürünlerinin kullanılan bağlayıcı malzeme miktarlarına ve türlerine göre değişimi ile bu ürünlerin, mekanik özellikler üzerindeki etkileri kapsamlı olarak incelenmiş ve sebep sonuç ilişkisi içerisinde tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, özellikle hidratasyonu $LiSO_4$ kullanılarak hızlandırılmış bu sistemlerdeki ana hidratasyon ürününün etrenjit olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, yüksek oranda silika dumanının kullanıldığı sistemlerde straetlingit oluşumunun arttığı ve bunun da dayanım düşüşlerini sınırlandırdığı anlaşılmaktadır. Karışımlarda kullanılan nano katkılar ise sistemlerin hidratasyon hızını artırmış ancak hidrate bileşiklerin türleri üzerinde bir etkisi olmamıştır. Özellikle erken yaşlarda yüksek miktarda etrenjit üreten bazı karışımlarda hidratasyonun ileri aşamalarında bu etrenjit liflerinin incelip uzayarak hamur yapıyı boşluklu hale getirdiği ve bu yolla harçlarda genleşmelere ve dayanım düşüşlerine sebep olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: etrenjit, in-situ XRD, hızlı erken dayanım**,** kalsiyum aluminat çimentosu, tamir harcı.

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF THE MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT BASED TERNARY SYSTEMS WHICH GAINED RAPID STRENGTH

MURAT SAYDAN

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Civil Engineering

Advisor: Prof. Dr. Ülkü Sultan KESKİN

2021, 182 Pages

Jury
Prof. Dr. Ülkü Sultan KESKİN
Prof. Dr. Mustafa ŞAHMARAN
Assoc. Prof. Dr. Günnur YAVUZ
Assoc. Prof. Dr. Sadık Alper YILDIZEL
Asst. Prof. Dr. Oğuzhan ÖZTÜRK

Calcium aluminate cement is a type of cement has superior properties compared to Portland cement, such as rapid strength gain, resistance to high temperatures, and harmful chemicals. Nevertheless, using calcium aluminate cement alone induces a series of chemical reactions called "conversion reaction" causing strength decreases and porosity increases. Using of these cement together with gypsum and mineral additives instead of using them alone is a highly preferred method in terms of both limiting strength drops and reducing costs. The addition of substitute materials that affect the hydration of these types of cement, whose hydration reactions are quite complex, have been making these mechanisms even more difficult to understand. The main purpose of this thesis is to understand the hydration mechanisms in binary and ternary systems produced with calcium aluminate cement with different oxide contents, silica fume and hemihydrate using various microstructural analysis methods. The hydration speed was accelerated by using $LiSO_4$ in these systems and especially the hydration kinetics of the accelerated systems and the products formed as a result of hydration were investigated. In addition, the effects of nanomaterials on ternary systems were investigated by adding nano silica and nano sulfate additives to some mixtures. Thus, throughout the thesis, the strength reduces that may occur in calcium aluminate cement-based systems, the variation of the hydration products according to the amount and types of binder materials used, and the effects of these products on the mechanical properties have been extensively examined and discussed in a cause-effect relationship. According to the results obtained, it is clearly seen that the main hydration product, especially the hydration accelerated systems using $LiSO_4$ is ettringite in these systems. On the other hand, straetlingite formation was increased in systems containing a high amount of silica fume, and this situation was limited strength decreases. In addition, the nano additives were increased the hydration rate of the systems but had no effect on the types of hydrated compounds. Specifically, in some mixtures that produce high amounts of ettringite at an early age, it has been observed that these ettringite fibers thin and elongate in the later stages of hydration and thus, paste structure has become porous and this was caused by expansions in the mortars and decreases in strength.

Keywords: calcium aluminate cement, ettringite, FE-SEM, in-situ XRD, rapid early strength, repair mortar.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Türkiye'de üzerinde sınırlı sayıda araştırma bulunan kalsiyum aluminat çimentolarının hidratasyon kinetiklerini, özellikle bu çimentolarla diğer mineral malzemelerin bir arada kullanımı sonucu oluşan hidratasyon ürünlerini ve en önemlisi bir inşaat mühendisi gözüyle bir dizi kimyasal reaksiyon sonucu gerçekleşen bu olayın yapı malzemesi olarak kullanılabilecek bir harcın mekanik özelliklerine etkisini incelemeye odaklanmıştır. Bu kapsamda birbirinden oldukça farklı teknikler ve analizler gerçekleştirilerek çalışma bir neden sonuç ilişkisi içerisinde ilerletilmeye çalışılmıştır.

Öncelikle çalışma disiplini bakımından oldukça zor bir alanda beni bu çalışmayı yapmaya teşvik eden, karşılaştığım tüm zorluklarda beni yüreklendiren ve hiçbir konuda yardımını esirgemeyen danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Ülkü Sultan KESKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmada kullandığım birçok analizde hem metod bakımından yardımlarını esirgemeyen hem de akademik bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, ayrıca Abdullah Gül Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Laboratuvarını kullanmama imkân sağlayan yardımcı danışman Hocam Doç. Dr. Burak UZAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora ders döneminde kendisinden aldığım derslerden oldukça istifade etmiş olduğum, ayrıca tez konumu belirlememde ve tezimin yürütülmesi sürecinde değerli fikirleriyle çalışmalarıma katkı sunmuş olan Prof. Dr. Mustafa ŞAHMARAN'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarıyla katkıda bulunan ve benden manevi desteklerini esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Alptuğ ÜNAL'a, Sayın Arş. Gör. Furkan TÜRK'e, Sayın Arş. Gör. Dr. Soner TOP'a ve Sayın Gizem GÖRÜR'e ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

Tüm akademik çalışmalarım boyunca, haftasonlarından çaldığım, birlikte çok daha az vakit geçirmek zorunda kaldığım biricik eşim ve hayat arkadaşım Sultan SAYDAN başta olmak üzere, haftasonları laboratuvar çalışmalarında da beni yalnız bırakmayan sevgili oğlum Ahmet Yusuf'a ve ailemizin yeni bireyi biricik kızım Meryem'e hem verdikleri manevi destekten hem de yaşama sevincim olduklarından dolayı teşekkür eder onları bana bağışlayan Allah'a hamd ederim.

Son olarak beni büyütüp yetiştiren ve bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan babam Ahmet Naci ve annem Fatma SAYDAN'a bana verdikleri karşılıksız sevgi ve maddi- manevi tüm destekleri için teşekkür eder, minnettar olduğumu belirtmek isterim.

Murat SAYDAN
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **iv**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **4**

2.1. Kalsiyum Aluminat Çimentolarının Üretimi 6
2.2. Kalsiyum Aluminat Çimentolarının Minerolojik ve Kimyasal Özellikleri 7
2.2.1. Kalsiyum aluminat çimentolarındaki oksitler ve özellikleri 9
2.3. Kalsiyum Aluminat Çimentolarının Hidratasyonu 10
2.4. Kalsiyum Aluminat Çimentolu Sistemler 17
2.4.1. Kalsiyum aluminat çimentosu ve Portland çimentosu ile oluşturulan ikili sistemler 17
2.4.1.1. Etrenjit oluşumu mekanizması 18
2.4.2. Portland çimentosu + Kalsiyum aluminat çimentosu + Alçı içeren üçlü sistemler 20
2.4.3. Kalsiyum aluminat çimentosu + Doğal veya Yapay Puzolanlar + Alçı ile oluşturulan üçlü sistemler 23
2.5. Kalsiyum Aluminat Çimentosu ile Birlikte Kullanılan Katkılar 27
2.5.1. Kalsiyum aluminat çimentolarıyla birlikte kullanılan akışkanlaştırıcılar 27
2.5.2. Kalsiyum aluminat çimentolarıyla birlikte kullanılan priz hızlandırıcılar 28
2.5.3. Kalsiyum aluminat çimentolarıyla birlikte kullanılan priz geciktiriciler 29
2.5.4. Kalsiyum aluminat çimentolu sistemlerde kullanılan diğer katkılar 30

3. MATERYAL VE YÖNTEM **32**

3.1. Materyal 33
3.1.1. Kalsiyum Aluminat Çimentoları 33
3.1.2. Silika Dumanı (SD) 36
3.1.3. Alçı ($CaSO_4$) 38
3.1.3.1. Alçı türleri 38
3.1.3.2. Kullanılacak hemihidrat alçı türünün belirlenmesi 40
3.1.4. Agrega 43
3.1.4.1. Agrega seçimi için ön denemeler 43
3.1.4.2. Seçilen agreganın oksit analizi 47
3.1.5. Nano malzemeler 47
3.1.5.1. Nano Silika (NS) 48
3.1.5.2. Nano Sülfat ($N\overline{S}$) 49
3.1.6. Kimyasal katkılar 51
3.1.6.1. Lityum sülfat ($LiSO_4$) 51

3.1.6.2. Akışkanlaştırıcı katkı 51
3.2. Yöntem 52
3.2.1. Karışım oranlarının belirlenmesi 52
3.2.2. Numunelerin hazırlanması 55
3.2.2.1. Mekanik analizler için numunelerin hazırlanması ve uygulanan karıştırma yöntemi 55
3.2.2.2. Mikroyapı analizleri için numunelerin hazırlanması ve uygulanan karıştırma yöntemi 56
3.2.2.3. Mikroyapı analizleri için hidratasyonun durdurulması ve mikroyapı analizleri için numunelerin hazırlanması 57
3.2.2.4. Numunelerin kürlenmesi 63
3.2.3. Mekanik ve fiziksel analizler 64
3.2.3.1. Priz başlangıç ve bitiş sürelerinin tayini 64
3.2.3.2. Basınç dayanımlarının belirlenmesi 64
3.2.3.3. Boyutsal stabilitenin belirlenmesi 65
3.2.4. Mikroyapı analizleri 66
3.2.4.1. İzotermal kalorimetre analizleri 66
3.2.4.2. X-Ray kırınım (XRD) analizi 67
3.2.4.3. Termogravimetrik analiz (TGA) 70
3.2.4.4. Alan emisyonlu - taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) görüntüleme ve enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDX) 71

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 73

4.1. Numunelerin Mekanik Özelliklerinin belirlenmesi 73
4.1.1. Priz başlangıç ve bitiş süreleri 73
4.1.2. Harçların basınç dayanımları 79
4.1.3. Harçların boyutsal stabilitesi 93
4.2. Mikroyapı Analizleri 98
4.2.1. Hidratasyon kinetikleri 98
4.2.2. İkili ve üçlü sistemlerin kristal iç yapısı 105
4.2.2.1. Numunelerin erken yaş kristal yapısı 105
4.2.2.2. Numunelerin ileri yaş kristal yapısı 127
4.2.3. Hidratasyon sonucu oluşan amorf yapılar 139
4.2.4. İç Yapının Görüntülenmesi 145
4.2.4.1. İkili sistemlerin iç yapı morfolojisi 145
4.2.4.2. Üçlü sistemlerin iç yapı morfolojisi 150

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 161

5.1. Sonuçlar 161
5.2. Öneriler 165

KAYNAKLAR 167

EKLER 181

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

α-Hh :Alfa Hemihidrat
f :Silika Dumanı
F :Ciment Fondu
S :Secar 51
Ṡ :Secar 71

Kısaltmalar

BİTAM :Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi
C-A-H :Kalsiyum Alumina Hidrat
C-A-S-H :Straetlingite
C-S-H :Kalsiyum Silika Hidrat
DMO :Diğer Minör Oksitler
FE-SEM :Alan Emisyonlu- Taramalı Elektron Mikroskobu
GYFC :Granüle Yüksek Fırın Cürüfu
KAÇ :Kalsiyum Aluminat Çimentosu
NS :Nano Silika
N$\overline{S}$:Nano Sülfat
PÇ :Portland Çimentosu
SD :Silika Dumanı
TGA :Termogravimetrik Analiz
UK :Uçucu Kül
USGS :United States Geological Survey (Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmaları Kurumu)
XRF :X Işını Florans Spektrometresi
XRD :X Işını Difraktometresi

1. GİRİŞ

Çimentolu sistemlerin yapılarda kullanımı, modern Portland çimentosunun 19.yy.'da üretilmeye başlamasından bu yana düzenli olarak her yıl artış göstermektedir. Özellikle 1800'lü yılların sonundan bu yana klinker üretimi için fabrikaların kurulması sayesinde her yıl yüksek miktarlarda üretilmeye başlayan Portland çimentosu, yapılarda geleneksel yapı malzemelerinin yerini betonun almasına sebep olmuştur. Çimento ve beton son yüz yılda dünya üzerinde açık ara en çok üretilen yapı malzemesidir. USGS'in verilerine göre, 2019 yılında dünya genelinde 4,1 milyar ton çimento üretilmiştir (U.S. Geological Survey, 2020). Dünyadaki toplam çimento ve klinker üretimi yapan tesislerin kapasiteleri ise bu miktarın daha da üzerindedir.

Her yıl milyonlarca ton üretilen Portland çimentosu (PÇ), bilindiği üzere son ürün olarak ise en fazla beton ve harç üretiminde kullanılmaktadır. Özellikle yapıların taşıyıcı sistemlerinin üretiminde kullanılmasından dolayı da PÇ birçok ülke ve düzenleyici kurum tarafından çeşitli standartlar ile üretiminden son ürün olarak kullanımına kadar denetlenmekte ve düzenlenmektedir. Ayrıca PÇ uzun yıllardır yüksek miktarlarda kullanıldığından dolayı birçok araştırmacı tarafından araştırma konusu edilmiştir. Bu da PÇ'nin bir çok olumlu ve olumsuz özelliğinin bilinmesi sonucunu doğurmuştur. Böylece yıllar içerisinde PÇ'nin olumsuz özelliklerini azaltmaya veya özel kullanım amaçlarına göre çimentolu sistemler tasarlamaya yönelik mineral ve kimyasal katkılar ile farklı karışım tasarımları geliştirilmesi imkânı olmuştur.

Ancak klasik PÇ ile üretilen betonların sülfat direnci, alkali silika reaksiyonu, karbonatlaşma gibi birçok durabilite problemi mevcuttur. Bu sebeple zaman içerisinde, betonun durabilite özelliklerini iyileştirmek üzere farklı Portland çimentosu türleri ortaya çıkmıştır. Son yıllarda çok daha sık kullanılan katkılı Portland çimentoları, Portland çimentosu yerine yüksek fırın cürufu, uçucu kül vb. mineral katkıların ikame edilmesiyle oluşturulurlar. PÇ'nin içerisinde kullanılan bu puzolanik katkılar ikincil kalsiyum silika hidrat yapıların oluşmasına yardımcı olarak hem daha dayanıklı hidratasyon ürünlerinin oluşmasına imkan verirken bir yandan da serbest kireci bağlayarak betonun içerisinde $CaCO_3$ oluşumunu da azaltmış olurlar. Ancak beton içerisinde kullanılan bu mineral katkılar Portland çimentolu karışımların erken dayanımlarının düşük olmasına da sebebiyet verirler. Bu durum kütle betonlarında hidratasyon ısısının düşük olmasına sebep olarak bir avantaj oluştururken, özellikle yüksek erken dayanım beklenen PÇ'lu tamir harcı vb. sistemlerde bir dezavantaj oluştururlar.

PÇ'dan farklı bir çimento türü olan ve ilk kez 1888 yılında patenti alınan kalsiyum aluminat çimentosu (KAÇ), hızlı dayanım kazanma, yüksek sıcaklıklara ve sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklılık, kimyasal etkenlere karşı dayanıklılık, darbeye ve aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleri PÇ'den daha üstün olan bir çimento türüdür (Scrivener, 2003; Scrivener ve Capmas, 2003; Snelus ve ark., 1888). Son yıllarda daha çok KAÇ olarak bilinen bu çimento türü ilk keşfedildiği yıllarda ise daha yaygın olarak "yüksek alüminli çimento" olarak isimlendirilmektedir. Boksit ile kalkerin belirli oranlarda karıştırılıp yüksek fırına benzer fırınlarda yaklaşık 1450 ^{0}C sıcaklıklarda yakılması ve kademeli olarak soğutulması ile üretilen KAÇ, hem üretiminde kullanılan alüminli minerallerin daha yüksek maliyetli olmasından hem de öğütme işleminde daha yüksek enerjiye ve daha dayanıklı ekipmanlara ihtiyaç duyulduğundan dolayı PÇ'na göre daha yüksek maliyetli olan bir çimento türüdür (Lafarge Co., 1923). KAÇ sülfat hücumuna karşı dayanıklılığı sebebiyle geliştirilmiş olmasına karşın, yüksek erken dayanıma ve yüksek refrakter özelliklere sahip olmalarından dolayı sonraki yıllarda bir çok özel uygulamada da kullanılmaya başlanmıştır.

Özellikle sanayi ölçeğinde üretilmeye başlandıktan sonra sayılan bu yüksek dayanım özellikleri sebebiyle ilk olarak bazı yapıların taşıyıcı elemanlarında da kullanılmaya başlanan KAÇ, bünyesinde özellikle ileri yaşlarda meydana gelen "dönüşüm reaksiyonları" adı verilen ve dayanım düşüşlerine sebep olan reaksiyonlar sebebiyle bir çok ülkede taşıyıcı elemanlarda kullanımı yasaklanmıştır (Mangabhai, 1990). Günümüzde ise özellikle yapı kimyasalları sektöründe, farklı mineral ve kimyasal katkılarla oranlanarak kendiliğinden yayılan şap ve tamir harcı gibi özel ürünlerin üretiminde, yüksek miktarda alümin içeren KAÇ ise yüksek derecede ısıya dayanıklı olmaları sebebiyle refrakter sanayinde sıklıkla kullanılmaktadır.

PÇ tabanlı sistemler, KAÇ tabanlı sistemlere nazaran, oksitlerinin daha düşük aktivite de olmasından ve hidratasyonlarının indüklenme mekanizmasının farklılığından dolayı yukarıda da belirtildiği üzere daha yavaş ve kararlı bir dayanım gelişimi gösterirler. Bununla birlikte KAÇ içeren sistemler, yarı kararlı ancak çok hızlı reaksiyonları sebebiyle ilk yaşlarında PÇ'den daha yüksek dayanımlara ulaşabilmektedirler. Ayrıca KAÇ'ın hidratasyonu sonucu oluşacak ürünlerin yapısından dolayı çok yüksek sülfat direncine, yangın direncine ve kimyasallara karşı dirence sahiptirler. Bu sebeplerle saf PÇ'nin teorik olarak ulaşamayacağı durabilite ve hızlı dayanım özellikleri vardır. Bu özellikler literatürde yapılan çalışmalarla da ortaya konmuştur. Yine literatürde KAÇ'ın kararsız fazlarının miktarını azaltıp, daha kararlı bir

matris yapısı elde edebilmek için yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Ancak bu çalışmalarının büyük bir kısmı sadece dayanım düşüşünü azaltmaya yöneliktir. Bunu sağlamak için araştırmacıların kullandığı mineral katkılar ise dayanım düşüşlerini azaltmayla ilgili olumlu sonuçlar verirken, erken dayanımlarda düşüşlere yol açmışlardır. Bunun sonucu olarak ise KAÇ'ın en büyük özelliklerinden biri olan erken saatlerde gösterdiği yüksek dayanım özelliği ikinci plana itilmiştir. Ancak, özellikle stratejik tesislerin onarımı gibi hayati öneme sahip tamir işlerinde, çok erken saatlerde hatta dakikalarda yüksek dayanım kazanabilen bir ürüne sahip olmanın birçok avantajı olabileceği açıktır.

Bu tez çalışmasının ana hedefi, KAÇ ile üretilen ve erken dayanımı hızlandırılmış ikili ve üçlü sistemlerde meydana gelen hidratasyonun mekanizmalarını anlayabilmek, erken yaşlardan itibaren basınç dayanımı gelişimlerini ve KAÇ'larda meydana gelen dayanım düşüşlerinin sebeplerini inceleyebilmektir. Bu hedef doğrultusunda ön deneysel çalışmalarla, KAÇ'lar ile silis dumanı ve hemihidrattan farklı karışım oranlarında ikili ve üçlü karışımlar, yüksek erken dayanıma sahip olabilmeleri için priz hızlandırıcı katkı ile üretilmiştir. Yüksek erken dayanım gösterdiği bu ön deneysel çalışmalarla ispatlanmış olan bu karışımlar üzerinde ise, boyutsal stabilite ile hidratasyon kinetiği ve ürünlerinin malzeme oranlarına bağlı olarak gelişimleri incelenmiştir. karışımlarda kullanılan ve farklı oranlarda CA, CA_2 ve $C_{12}A_7$ gibi ana oksitler içeren 3 farklı KAÇ ile, KAÇ'lardaki alümina içeriğinin ve çimento oksitlerindeki farklılıkların oluşturulan üçlü sistemlerin erken dayanımına, dayanım gelişimine ve hidratasyon ürünleri etkisi de ayrıca incelenmiştir. Bununla birlikte bazı nihai oranlardaki üçlü sistemlere nano boyutlardaki silika ve $CaSO_4$ eklenerek, nano boyutlardaki bu katkıların da sistem özellikleri üzerlerine olan etkileri incelenmiştir. Oluşturulan bu ikili ve üçlü sistemlerin mikroyapısal olarak incelenmesiyle, sistemlerdeki hidratasyonun sonucu oluşacak etrenjit, straetrenjit, C-A-H, C-A-S-H gibi, hakkında literatürde az bilgi bulunan yapılar X ışını kırınım (XRD), termogravimetrik analiz (TGA) ve alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) gibi çeşitli tekniklerle araştırılmıştır. Ayrıca yapılan izotermal kalorimetre analizleriyle hidratasyon kinetiklerinin, farklı mineral ve kimyasal katkılarla erken yaşlarda ne ölçüde geliştiği veya değiştiği de incelenebilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

İnsanlar var olduğundan bu yana hem medeniyetlerinin varoluşlarını sergilemek için eserler ortaya koymak hem de barınma ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla çeşitli yapılar inşa etmişlerdir. Bu sebeple yapıların tarihi aynı zamanda insanlık tarihi ile özdeştir. İnsanlar tarafından inşa edilen yapılar, tarihi süreçler boyunca teknik ve teknolojik gelişmelere de bağlı olarak hem malzeme hem de yapım teknikleri yönleriyle gelişerek değişmişlerdir. Bu gelişim sürecine bakıldığında, toprağın çamur hale getirildikten sonra tuğla üretmek üzere kalıplanması insan eliyle üretilmiş ilk yapı malzemesi olarak kabul edilebilir. Ancak yaygın düşüncenin aksine, insanlar çok uzun yıllardan beri inşa edecekleri yapılarda agrega ile çeşitli bağlayıcı malzemeleri kerpiçten daha dayanıklı bir yapı malzemesi elde etmek üzere belirli tasarım disipliniyle karıştırarak tuğla üretiminde kullanmışlardır. Yaklaşık 7000 yıl öncesine, Neolitik çağa tarihlenen Çatalhöyük'deki kazılarda bulunan ve günümüze kadar korunarak ulaşabilmiş yapı tuğlaları üzerinde yapılan çalışmalar bunu kanıtlamaktadır (Love, 2013; Schmitt ve ark., 2014). Buna benzer olarak, killi malzemelerin fırınlarda pişirilerek yapı tuğlası elde edilmesi de yine çok eski çağlara dayanmaktadır. Hidrolik olarak bağlayıcılık özelliği gösteren ilk harç sistemlerine ise Roma döneminde rastlanmaktadır. İlk olarak Romalı mimar Vitruvius, "Mimarlık Üzerine Kitap" isimli eserinde hava kireci ve doğal puzolanların suyla karıştırılması sonucu elde edilecek bir harcın su içerisinde bile dayanım kazanacağını söylemiştir. Ayrıca kitabında bir karışım reçetesine de yer vermiştir (Vitruvius ve Rowland, 1999). Modern çimentonun atası da sayılabilecek ilk malzeme ise 1756 yılında Eddystone deniz fenerinin yeniden inşası için görevlendirilen John Smeaton'un, fenerin inşası için daha dayanıklı bir yapı malzemesi bulmak üzere yaptığı çalışmalarda ortaya çıkmıştır. Smeaton deniz fenerinde kullanılmak üzere farklı bölgelerden kalsine edilmiş kireçler getirtmiş ve bu kireçlerle ürettiği numunelerin dayanımlarını kıyaslamıştır. Daha sonra bu kireçlerin kimyasal içeriklerini analiz ettiğinde de içerisinde kil olan kireçlerin daha yüksek dayanım verdiğini görmüştür (Blezard, 2003). Kireçtaşlarının kalsinasyon sıcaklığının 800-850 ^{0}C olduğu düşünüldüğünde bu buluş sonraki yıllarda yapılacak birçok araştırmaya ve çalışmaya da ışık tutmuştur. Bu gelişmelerin sonunda, günümüzdeki haline en yakın çimento 1827 yılında Joseph Aspdin tarafından üretilmiş ve PÇ adıyla patentlenmiştir. Günümüzde üretilen modern PÇ ile kıyaslandığında çok büyük farkları olsa da Aspdin'in bu buluşu, sanayi devriminin de etkisiyle çok kısa zamanda endüstriyel bir ürüne dönüşmüştür. 1845

yılında Isaac Charles Johnson, PÇ'yi çok daha yüksek sıcaklıklarda ve farklı oranlarda kil ve kireçtaşları ile oranlayarak harmanladığı ham malzemeyle üretmiş ve ortaya çıkan klinkeri çok ince öğüterek günümüzdeki haline en yakın PÇ'yi üretmeyi başarmıştır (Francis, 1978). Bu buluşların ardından 20 yıl gibi kısa bir süre içinde İngiltere başta olmak üzere Almanya ve Avusturya gibi Avrupa'nın bir çok ülkesinde çimento fabrikaları kurulmuş ve Portland çimentosu Avrupa'da kullanımı hızla artan bir yapı malzemesi haline gelmiştir. Hatta artan bu üretim karşısında çimento üreticileri, mühendis ve mimar dernekleri ile birlikte çimento üretimine bir kalite düzeni getirmek açısından bir komite teşkil etmişlerdir. 1877'nin ocak ayında Almanya'da toplanan bu komite, daha o tarihte güncel çimento standartlarında da kullanılan standart çimento mukavemet deneylerini belirlemişlerdir (Kibblewhite, 1880).

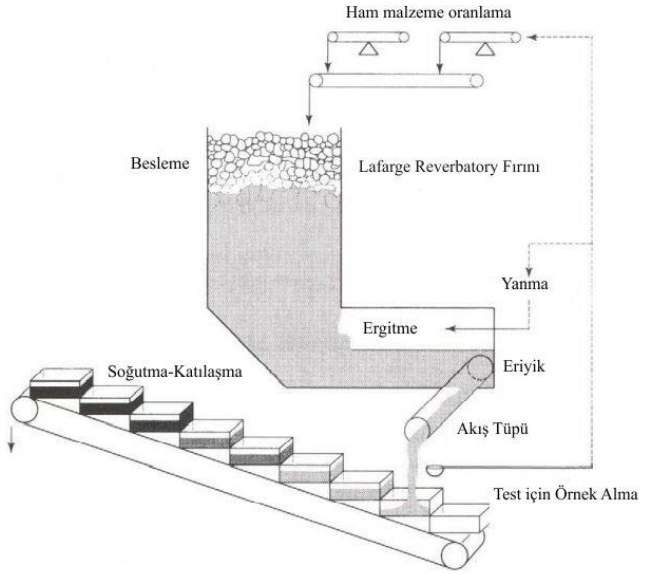
PÇ'nin ilk olarak üretilmesinden bu yana dünyada bazı araştırmacılar 19. YY'ın ortalarından itibaren farklı çimento türleri konusunda da araştırmalar yürütmüştür. Bu araştırmalar içerisinde en bilineni aluminat ve kalker içeren bağlayıcı sistemlerinde yüksek derece hidrolik bağlayıcı özellik gösterebileceği üzerinedir (Fremy, 1865; Vicat, 1857). Ayrıca Vicat, alüminli bu çimento türünün PÇ'ye göre daha hızlı dayanım kazandığını ve kimyasallara karşı da daha dayanıklı olduğunu görmüştür. PÇ'nin yaygın bir şekilde kullanılmaya başlandığı bu yıllarda, özellikle yüksek miktarda sülfat içeren topraklarda ve kanalizasyon sistemlerinde PÇ ile üretilmiş yapılarda aşırı genleşmeler sonucu çatlaklar meydana gelmiştir. Tarihi gelişmeye bakıldığında dışsal sülfat etkilerine bağlı olarak meydana gelen PÇ'li betonlardaki harabiyet, 1887 yılından beri Paris'in yüksek oranda alçı taşı içeren zemininde yapılan istinat duvarları gibi yapılarda meydana geldiğinden dolayı bilinmekteydi (Breysse, 2010). Önceki çalışmalarda sülfatlara karşı dayanıklılığı da bilinen bu çimento türü için ilk patent 1888 yılında alınmıştır (Snelus ve ark., 1888). İlk yıllarında yüksek alüminli çimento olarak isimlendirilen bu tür çimentoların üretimi için ilk ciddi araştırmalar Bied tarafından yapılmış ve günümüzdeki haliyle Kalsiyum Aluminat Çimentolarının (KAÇ), Boksit ve kalker ile üretilmesine yönelik ilk patent Ciment Fondu adıyla Jules Bied ve Pavin de Lafarge şirketi tarafından alınmıştır (Bied, 1909). Bu çalışmalarla birlikte PÇ'ye göre üstün olan özellikleri daha da bilinir hale gelen bu çimento türünün endüstriyel ölçekte ilk üretim çalışmaları Pavin de Lafarge şirketi tarafından gerçekleştirilmiş ve ilk üretim 1916 yılında yapılmıştır (Anonymous, 2010). KAÇ olarak hızlı dayanıma sahip olan bu çimento ilk olarak 1. Dünya savaşı sırasında ve sonrasında, savaş mevzilerinin onarımı için kullanılmıştır (Touche, 1926).

KAÇ'ların kullanımının dünya çapında da artmasıyla birlikte, bu çimentoların özellikleri bilim insanları tarafından daha çok araştırılmaya başlanmıştır. Bu araştırmalarla paralel olarak, 1930'lu yıllarda KAÇ'larda "dönüşüm reaksiyonları" adı verilen ve ileri yaşlarda KAÇ ile yapılmış betonlarda dayanım düşüşlerine sebep olan reaksiyonlar görülmüştür. Bu yıllarda PÇ'den gelen alışkanlıkla 0.6 su / çimento oranı kullanılarak üretilen KAÇ'lı betonların kullanıldığı yapısal elemanlarda ileriki yıllarda sorun meydana geldiğinden 1940'lı yıllarda Fransa ve Almanya'da KAÇ'ın kullanımına çeşitli sınırlamalar getirilmiştir (Scrivener ve Capmas, 2003). Tüm dünyadan farklı olarak ise, Birleşik Krallık'ta hızlı dayanım kazanma özellikleri sebebiyle KAÇ'ların kullanımı 1950'li yıllarda özellikle prefabrike yapı elemanların üretiminde ağırlık kazanmıştır. Her ne kadar Neville ve ark. (1964) yaptıkları ve yüksek alümina içeriğine sahip betonlardaki bozulmaların incelendiği çalışmayla, 1965 yılında revize edilen CP114 yönetmeliğinde KAÇ ile üretilen elemanlara sınırlandırmalar getirilse de (Bussell, 1996), 1973 ve 1974 yıllarında KAÇ ile üretilen bazı yapıların yapısal elemanlarında bu reaksiyonlar sonucu çökmeler meydana gelmiştir (Currie ve Crammond, 1994; Osborne, 1994). 1955 ve 1965 yılları arasında inşa edilen Camden, Leicester ve Stepney'deki bazı yapıların çatılarında meydana gelen bu çökmelerin, KAÇ'lardaki dönüşüm reaksiyonları sonucu oluştuğunun belirlenmesiyle, KAÇ'ların Birleşik Krallık'taki yapısal elemanlarda kullanımı yasaklanmıştır (Bussell, 1996; Swamy ve Anand, 1974). Günümüzde de bir çok ülke ve yönetmelik tarafından yapısal elemanlarda kullanımı yasaklanmış olan KAÇ'daki dönüşüm reaksiyonlarının önlenmesi ve üstün özelliklere sahip olan bu çimentonun geliştirilmesine yönelik bilimsel çalışmalar bilim insanları tarafından yürütülmektedir.

2.1. Kalsiyum Aluminat Çimentolarının Üretimi

Günümüzdeki halleriyle KAÇ, %40 ila %80 alümin içeriğine sahip bir çimento türüdür. KAÇ'da ana oksit faz, alümin kaynağından gelen alüminyum oksit (Al_2O_3) ve kalkerden gelen Kalsiyum oksitin (CaO) sinterlenmesi sonucu oluşturdukları kalsiyum aluminat (CA) fazıdır. İçlerinde en eski ve ilk patente sahip olan KAÇ (Ciment Fondu) %40 CA içeriğine sahip olan ve boksit ile kalkerin belirli oranlarda, PÇ'ye benzer bir şekilde ön bir öğütme ve karıştırma işlemine tabi tutulduktan sonra yüksek fırına benzer "reverberatory fırını" adı verilen fırınlarda 1450 ^{0}C sıcaklıkta eriyik hale getirilmesi ve tavalara dökülerek soğutulması sonucu üretilirler. Bu üretim tekniğinde Şekil 2.1'de de görüldüğü üzere reverberatory fırınına üstten besleme yoluyla konulan ham malzeme,

fırının orta kısımlarında pulvarize edilmiş kömür veya sıvı yakıtın yakılması sonucu elde edilen sıcak gazlara tabi tutulur. Bu yüksek sıcaklık sebebiyle eriyik hale gelen malzemelerin fırının alt kısmından tavalara dökülmesi sağlanır. Bu tavalar yardımıyla soğutulan klinker daha sonra PÇ'ye benzer bir şekilde 3500-4000 blaine değerlerine kadar bilyeli değirmenlerde öğütülür. Ancak KAÇ'ın klinkeri PÇ'nin klinkerinden çok daha sert olduğundan dolayı öğütme işleminde ekstra bir maliyet söz konusu olabilmektedir (Lafarge Co., 1923).



Şekil 2.1. Reverbatory Fırını (Scrivener ve Capmas, 2003)'dan kısmi olarak revize edilmiştir.

Düşük CA içeriğine sahip KAÇ'lar Şekil 2.1'de verilen yöntemle üretilirken daha yüksek CA içeriğine sahip olan ve genellikle refrakter sanayinde kullanılan KAÇ'lar ise PÇ'ye benzer olarak döner fırınlarda üretilirler. Ayrıca daha yüksek CA içeriğine sahip KAÇ'ları üretmek için daha saf alümin kaynaklarına ihtiyaç vardır.

2.2. Kalsiyum Aluminat Çimentolarının Minerolojik ve Kimyasal Özellikleri

KAÇ'larda sinterleme sonucu oluşan ana oksit faz mono kalsiyum aluminat (CA)'dır. Sanayide üretilen ve halihazırda piyasada bulunabilen KAÇ'lar içerisindeki CA miktarı %40 - %80 arasında değişmektedir. Bu değişim üretimde kullanılan ham malzemenin çeşidi ile kullanılan madenin içerisindeki alümin ve diğer safsızlıklar ile alakalıdır. Düşük CA içeriğine sahip KAÇ'lar ham boksitle üretilir. Bu sebeple, boksitten kaynaklanan demir oksit (FeO) içeriği gibi çeşitli safsızlıklar sebebiyle C_2F, C_2S, C_4AF, C_2AS gibi ikincil fazlar içerebilmektedirler. Bununla birlikte bu tür KAÇ'larda, demir

içeren fazların tüm fazlara oranı %17'ye kadar çıkabilmektedir (Imerys, 2017). Bu fazlar içerisinde en çok bulunan C_2S (belit) ve C_4AF (gehlenit) oldukça düşük bir reaktiviteye sahip olduklarından uzun bir süre boyunca ve yavaş reaksiyona girebilirler. Bu alümin kaynağı da yine boksitten FeO ve silisli içeriklerin ayrıştırılması ile elde edilirler. Üretiminde işlemden geçirilerek saflaştırılmış alümin kullanılan KAÇ'daki CA içeriği %80'lere kadar çıkabilmektedir. Ayrıca bu tür yüksek CA içeren KAÇ'larda FeO ve silika içeriği çok daha az olduğundan dolayı demir içeren fazların birçoğunu ve silikadan kaynaklanan C_2S fazını içermezler. Yüksek CA içeren ve alüminadan üretilen bu gibi KAÇ'lardaki ikincil faz C_2AS, çok yüksek CA içeren KAÇ'daki ikincil faz ise CA_2'dir (Kerneos, 2016). Yine bu yüksek miktarda CA içeren KAÇ'da az miktarda $C_{12}A_7$ ve C_2AS bulunabilir. $C_{12}A_7$ priz süresini kısaltan ve erken dayanımı çok hızlı bir şekilde artıran çok aktif bir fazdır. Bu yüzden bu fazın miktarı dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Bunların dışında yine minör olarak spinel fazlar, katı demir solüsyonlar ve pleokroyit (C_5A_3) görülür. CA_6 ise yüksek saflıkta ham malzeme kullanıldığında ve nadiren görülür. (Scrivener ve Capmas, 1998; Scrivener, 2003). Kullanılan madenlere göre üretilen KAÇ'ların bir sınıflandırması Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. KAÇ'larının içeriklerine göre sınıflandırılması (Kerneos, 2016)

KAÇ Sınıfı	**Renk**	**Al_2O_3**	**CaO**	**SiO_2**	**Fe_2O_3 + FeO**	**TiO_2**	**MgO**	**Na_2O+ K_2O**
Düşük Aluminli	Koyu Kahverengi	37–41	35–39	3–6	13–17	<4	<1.5	<0.5
Düşük Alumin, düşük demir	Açık kahve veya açık gri	48–56	36–42	3–6	1–3	<4	<1	<0.5
Orta Alumin	Beyaz	66–74	25–32	<0.8	<0.4	<0.4	<0.5	<0.5
Yüksek Alumin	Beyaz	≥78	<21	<0.4	<0.3	<0.3	<0.5	<0.7

Çizelge 2.1'de görüldüğü üzere KAÇ'ların renk skalası beyazdan – koyu kahverengi - gri formlarına kadar değişmektedir. Çimentoların renklerindeki bu değişikliğin ana sebebi PÇ'nin de rengini belirleyen, içeriğindeki demir oksit (Fe) miktarlarındaki farklılıktır. Yüksek oranda FeO içeren KAÇ (Ciment Fondu, ISIDAÇ 40 vb.) koyu kahverengi – gri renge sahipken daha düşük oranda FeO içeren türleri ise (Secar 51 ISIDAÇ 60 vb.) ise açık kahve gri tonlarında olmaktadır. FeO miktarının % 0.5 ve daha az olduğu çok daha saf alüminden üretilen KAÇ'lar ise (Secar71, Secar 80 vb.) beyaz renge sahiptirler.

2.2.1. Kalsiyum aluminat çimentolarındaki oksitler ve özellikleri

CA Fazı ve özellikleri: Tüm KAÇ'ların ana oksit fazı CA ($CaO.Al_2O_4$)'dır. Bu fazın hidratasyonu sonucu oluşan hidratasyon ürünleri, KAÇ'ın ana özelliklerini belirler. Bu fazın oluşum miktarı, çimentonun sinterlemesi sırasında kullanılan alümina kaynağı ve CaO kaynağı ile orantılıdır. Özellikle yüksek saflıkta alümina kaynağı düşük CaO kullanıldığında çimentodaki Ca/Al oranı artar ve CA'nın yanı sıra çimentodaki ikincil major fazlar olan CA_2 ve CA_6 kristallenmeye başlar (Migal' ve ark., 2012). Bu durum üretilen çimentonun refrakter özelliklerini iyileştirirken CA_2 ve CA_6 aktiviteleri CA'ya göre daha düşük olduğundan hidratasyon kinetiklerinde bir düşüşe sebep olur (Scrivener ve Capmas, 2003).

CA'nın kristalizasyon simetrisi, üretim sıcaklıklarına ve üretimde kullanılan ham malzemelerin saflık derecelerine göre değişmekle birlikte kübik, ortorombik ve monoklinik olabilir. Yoğunluğu 2.98 g/cm^3 olan CA'nın moleküler ağırlığı ise 158.04g/mol'dür (National Center for Biotechnology Information, 2021a; Rankin, 2009a). Ayrıca ergime sıcaklığı 1604 ^0C olan bu faz KAÇ'larının refrakter özellikler göstermesi açısından da önemlidir (Eriksson ve Pelton, 1992).

CA_2 Fazı ve Özellikleri: Özellikle yüksek saflıkta alümina kullanıldığında kristallenen CA_2 ($CaO.Al_4O_7$) fazı, CA fazına göre daha düşük entalpiye sahip, hidratasyon aktivitesi de düşük olan bir fazdır. Ancak 1765 ^0C ergime sıcaklığına sahip bir faz olduğundan, KAÇ'ın refrakter özellikleri sebebiyle tercih edilmesi durumunda çimentolara daha yüksek termal dayanıklılık kazandırdığından dolayı refrakter sanayi için üretilen çimentolarda tercih edilen önemli bir fazdır (Eriksson ve Pelton, 1992).

CA_6 Fazı ve Özellikleri: CA_2 fazına benzer şekilde,yüksek saflıkta alümina ve çok düşük oranlarda kirecin ham malzemede kullanılması durumunda oluşabilen CA_6 ($CaOAl_{12}O_{19}$) faz KAÇ'ların üretiminde kaçınılmaz bir şekilde oluşmaktadır. 1833 ^0C gibi oldukça yüksek ergime sıcaklığına sahip olmasına karşın oda sıcaklıklarında suyla hidratasyona girmemesi sebebiyle hidrolik bağlayıcılığı çok sınırlı olduğundan KAÇ'lı sistemlerin fiziksel özelliklerini belirlemek açısından önemsizdir (Eriksson ve Pelton, 1992; Sarkar, 2018).

$C_{12}A_7$ Fazı ve Özellikleri: Ham malzemeden çimento üretimi sırasında yüksek oranda CaO kullanılması durumunda ortaya çıkan $C_{12}A_7$ ($12CaO.7Al_2O_3$) fazı, suyla çok hızlı reaksiyona girmesinden dolayı KAÇ üretimi sırasında miktarı kontrol edilmesi gereken önemli bir fazdır (Eriksson ve Pelton, 1992; Nurse, 1965).

KAÇ'ın sinterlemesi sırasında CaO ve Al_2O_3 'den kristallenerek oluşan tüm bu fazlara bakıldığında, Ca/Al oranındaki artmasının bu fazların reaktifliklerini artırdığı bilinmektedir (Nurse, 1965). Ayrıca fazlardaki Ca/Al oranı ile ergime sıcaklıkları ve dolayısıyla ısıya karşı dayanıklılıkları ile de ters bir orantı bulunmaktadır (Migal' ve ark., 2012). Bu sebeple yüksek oranda CA ve CA_2 içeren KAÇ'lar daha çok refrakter sanayinde kullanılmaktadır.

C_4AF Fazı ve Özellikleri: C_4AF ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$) fazı KAÇ'ların üretiminde, saflaştırılmış alüminaya göre daha düşük düzeyde alümina ve bunun yanında başka safsızlıklar da içeren boksitin kullanılması durumunda görülen bir fazdır. Bu fazın hidrolik bağlayıcılık özellikleri bulunmadığından miktarı üretim sırasında kontrol edilmektedir. Ayrıca bu fazın PÇ'nin üretimi sonucu oluşan C_4AF'ye benzerliği bulunmakla birlikte A/F oranı bakımından birbirinden farklı özelliklerde olduğu da bilinmektedir (Touzo ve ark., 2001).

C_2AS ve C_2S Fazları ve Özellikleri: PÇ'ye benzer ancak farklı bir şekilde oluşan silikatlı fazlar KAÇ'larda da görülmektedir. Yine C_4AF'de olduğu gibi silikatlı fazlar genellikle boksitteki safsızlıklardan dolayı oluşmaktadır. Ancak PÇ'deki belit yerine KAÇ'larda β-C_2S (Larnit) ve bunun yanında da bir miktar C_2AS (gehlenit) oluştuğu bilinmektedir. Larnit, belite çok benzer ancak aktifliği bir miktar düşük olan bir fazdır. Yine aynı şekilde gehlenitde düşük reaktifliğe sahiptir (Taylor, 1997). Özellikle bu iki faz KAÇ'larının ileri yaşlardaki hidratasyon ürünlerinin oluşması ve hidratasyon gelişimleri açısından önem arz etmektedir.

2.3. Kalsiyum Aluminat Çimentolarının Hidratasyonu

Kalsiyum aluminat çimentolarının hidratasyon kinetikleri, minerolojik yapılarında da olduğu gibi PÇ'li sistemlerden oldukça farklıdır. PÇ, %60 ila %80 oranında silikatlı fazlardan oluştuğu için hidratasyon kinetiklerini ve fiziksel özelliklerini belirleyen ana unsur bu fazlar ve suyla hidrate olduktan sonra oluşturdukları kalsiyum silika hidratlı (C-S-H) yapılardır. KAÇ'larda ise ana oksit olan CA'nın suyla hidratasyonu sonucu kalsiyum alümina hidratlı (C-A-H) yapılar oluşur. Ancak CA'nın hidratasyonu sonucu oluşan C-A-H'lı yapılar sıcaklık ve zamana bağlı olarak birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olabilmektedirler. Bunun yanında oluşan bu yapıların stabiliteleri de birbirinden farklıdır. Oluşan hidratasyon ürünleri içinde yarı kararlı yapıya sahip bu hidratasyon ürünleri, yine sıcaklık, zaman ve nem koşullarının da etkisiyle daha

kararlı yapılara dönüşebilirler. Hidratasyon ürünlerinden yarı kararlı olan bu yapıların daha kararlı yapılara dönüşmesi olayına "dönüşüm reaksiyonları" adı verilir.

KAÇ'da bulunan CA'nın hidratasyonu sonucu oluşan yarı kararlı hidratasyon ürünleri CAH_{10} ve C_2AH_8 'dir. Bu ürünlerin dönüştüğü kararlı faz ise C_3AH_6 olarak isimlendirilir. CA'nın sıcaklığa bağlı olarak hidratasyonu ve oluşan ürünler Denklem 2.1, 2.2 ve 2.3 'de verilmiştir.

15 ^{0}C ve daha düşük sıcaklıklarda;

$CA + 10\ H = CAH_{10}$ (yarı kararlı) **(2.1)**

15 ^{0}C ve 30 ^{0}C arasındaki sıcaklıklarda;

$2CA + 11\ H = C2AH8$ (yarı kararlı) + $AH3$ **(2.2)**

30 ^{0}C ve üzerindeki sıcaklıklarda;

$3CA + 12\ H = C_3AH_6$ (kararlı) + $2AH_3$ **(2.3)**

Yukarıdaki denklemlerde ve belirli sıcaklık aralıklarında gerçekleştiği gösterilen hidratasyon reaksiyonları o aralıklarda baskın olan reaksiyonlar baz alınarak verilmiştir. Özellikle belirtmek gerekirse 15 ^{0}C ve daha düşük sıcaklıklarda oluşan ana hidratasyon ürünü CAH_{10}'dur. 15 ^{0}C ile 30 ^{0}C aralığındaki ana hidratasyon ürünü C_2AH_8 olmasına karşın CAH_{10}'da bu aralıkta bir miktar oluşmaktadır. 30 ^{0}C ve 50 ^{0}C aralığındaki sıcaklıklarda ise C_3AH_6 daha fazla miktarda oluşmasına karşın tüm ürünlerin değişen oranlarda oluştuğu söylenebilir. 50 ^{0}C ve daha yüksek sıcaklarda ise oluşan baskın hidratasyon ürünü C_3AH_6'dır.

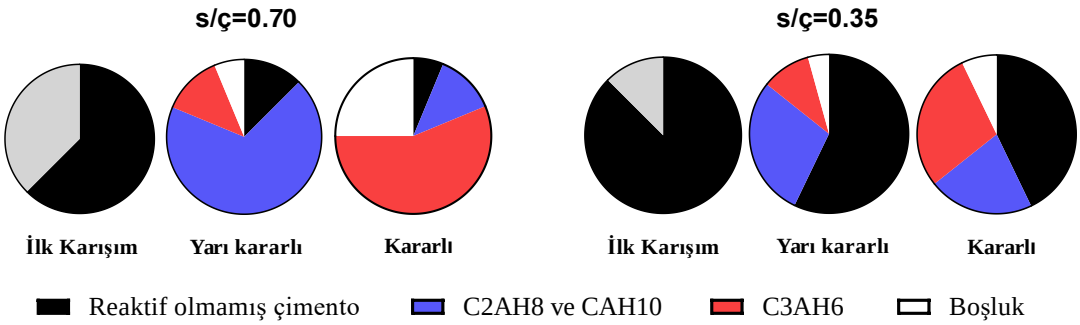
KAÇ'ın hidratasyon ürünleri arasındaki yarı kararlı fazlardan daha kararlı fazlara dönüşüm reaksiyonları özellikle artan sıcaklık ve hidratasyon yaşlarına bağlı olarak ve değişken nem oranlarına göre farklı sürelerde olmak üzere kaçınılmaz bir şekilde gerçekleşir. Dönüşüm reaksiyonları olarak bilinen bu reaksiyonlar Denklem 2.4 ve 2.5 de verilmiştir.

$2CAH_{10} = C_2AH_8 + AH_3 + 9H$ **(2.4)**

$3C_2AH_8 = 2C_3AH_6 + AH_3 + 9H$ **(2.5)**

Oluşan tüm bu ürünlerin stokiyometrik yapısı ve yoğunlukları Çizelge 2.2'de verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere farklı yoğunluklara sahip olan bu hidratasyon ürünlerinin birbirleri arasındaki dönüşümleri sonucu daha düşük yoğunluğa ve büyük hacme sahip yapılar, daha yüksek yoğunluk ve daha küçük hacimli kararlı yapılara dönüştüğünden, sistemdeki toplam katı malzeme oranında bir azalma meydana gelir. Diğer bir bakış açısıyla söylenecek olursa sistemin boşluk hacmi artar. Bunun sonucu olarak da KAÇ ile üretilen sistemlerde bu dönüşüm reaksiyonları sebebiyle bir dayanım düşüşü meydana gelir. Diğer taraftan, Denklem 2.4 ve 2.5'den de görüleceği üzere dönüşüm reaksiyonları sonucu açığa çıkan su, reaktifleşmemiş çimento taneciklerinin tekrar su ile reaksiyona girmesine ve böylece yapının hidratasyon ürünlerinin miktarının artmasına, boşluk oranının azalmasına yol açar. Bu sebeple tüm bu hidratasyon ve dönüşüm reaksiyonları sonucu meydana gelen yapıda basınç dayanımının artıp azalacağı konusu birçok faktörün yanında en çok su / çimento (s/ç) oranına bağlıdır (George, 1983).

Denklem 2.1, 2.2 ve 2.3'den de görüleceği üzere KAÇ'ın birçok farklı hidratasyon ürünü mevcuttur. Bu hidratasyon ürünlerinin hidratasyonu sırasında bünyesine bağladığı su miktarı da birbirinden oldukça farklıdır. Özellikle yüksek s/ç oranları kullanıldığı durumlarda daha fazla çimento taneciği hidratasyona uğrayacağından yüksek miktarda yarı kararlı faz oluşumu olur. Ayrıca, sıcaklığın da uygun olduğu durumda, bünyesine en fazla su bağlayan ve kolaylıkla kararlı duruma dönüşebilen CAH_{10} miktarı da artmış olur. İşte bu yüksek miktardaki yarı kararlı fazın dönüşüm reaksiyonu sonucu yüksek s/ç oranına sahip sistemlerde büyük miktarda porozite meydana gelebilir. Ancak, düşük s/ç oranına sahip sistemlerde dönüşüm reaksiyonları aşamalı olarak (önce dönüşüm gerçekleşir, açığa çıkan su hidrate olmamış tanecikleri hidratasyona uğratır) gerçekleşeceğinden, meydana gelen boşluklar yeni ürünlerle doldurulur (Şekil 2.2). Bu sebeple düşük s/ç oranına sahip sistemlerde poroziteye bağlı olan bu dayanım düşüşleri sınırlandırılmış veya ortadan kaldırılmış olur (Abolhasani ve ark., 2020; Ideker ve ark., 2019; Scrivener, 2003; Scrivener ve ark., 1999).



Şekil 2.2. S/ç oranına bağlı olarak hidratasyon ürünlerin hacimsel dağılımları

Çizelge 2.2. KAÇ'ın hidratasyon ürünlerinin hücre parametreleri ve yoğunlukları (Scrivener ve Capmas, 1998)

	CAH_{10}	C_2AH_8	C_3AH_6	C_4AH_{13}	C_2ASH_8	γ-AH_3 gibsit
Kristal Yapı	Hekzagonal	Hekzagonal	Kübik	Hekzagonal	Hekzagonal	Monoklinik
Birim hücre veya kristal yapı boyutları (nm)	a = 1.6381 c = 0.8317	a = 0.574 c = 1.07	a = 1.257	a = 0.5752 c = 0.794	a = 0.5747 c = 3.764	a = 0.864 b = 0.507 c = 0.972 β = 94.57°
Yoğunluk (kg/m3)	1720	1950	2520	2046	1936	2400

KAÇ'ın su ile hidratasyon mekanizması, PÇ'nin hidratasyonundan belirgin derecede farklılıklar içermektedir. Bu farklılığın ana sebebinin, her iki çimento tipinin içerisinde bulunan aluminatlı fazların miktar olarak birbirinden farklı olmasına dayanır. Başka bir deyişle, çimentoların oksitleri arasındaki çözünme farkları, hidratasyon mekanizmalarının da farklılaşmasına yol açar. Genel olarak çimentoların hidratasyonunda kabul edilen 2 konsept mevcuttur. Bunlardan ilki olan "topokimyasal konsepte" göre, çimento su ile karıştırıldığında, ana oksitler suya Ca^{++} iyonları bırakmaya başlar. Bu iyonlar çözeltide CH^-'ın oluşmasına sebep olur. Daha sonra CH^- bakımından zengin bu alkali çözelti, kalsiyum bakımından fakirleşmiş olan çimento taneciklerinin üzerindeki silikatlarla birleşerek, hidratasyon ürünlerinin çimento tanecikleri üzerinde oluşmasıyla sonuçlanır. Bu reaksiyon, çimento tanecikleri zaman içerisinde hidratasyon ürünleriyle kaplandığı için yavaşlayarak devam eder. 1909 yılında Michaelis tarafından ortaya atılan bu konsept, özellikle C_3S gibi silikatlı fazların bulunduğu PÇ'nin hidratasyonunu tarif etmekte kullanılmaktadır. (Bernal ve ark., 1952; Goldschmidt, 1986; Van Breugel, 1993). Diğer bir konsept olan "solüsyon yolu konsepti"ne göre ise, hidrate olmamış çimento tanecikleri su ile karıştırıldığında hızlı bir şekilde suyun içerisine iyonlarını bırakmaya başlarlar. Bu iyonların derişimi çözeltiyi aşırı doymuş hale

getirdiğinde, çözelti içerisinde bulunan mikro katı taneciklerin de yardımıyla, hidrate olmuş bileşikler bu tanecikler etrafında oluşmaya ve hızlı bir şekilde çökelmeye başlar. İlk defa Le chatelier (1905) tarafından alçı ve PÇ'nin hidratasyonunu açıklamak üzere ortaya atılan bu konsept bazı araştırmacılar tarafından da desteklenmektedir (Le Chatelier, 1905; Regourd, 1983). Ancak, hidratasyonun karmaşık mekanizması ve hidratasyon mekanizmaları üzerine bir çok diğer faktörün etkisi düşünüldüğünde, konseptlerin herhangi bir çimento türü veya bir oksit için %100 doğrulukla geçerli olmadığı, her iki konseptinde simültane olarak hidratasyon sırasında gerçekleşebileceği fikri son yıllarda daha ön plana çıkmıştır (Mehta ve Monteiro, 2014; Van Breugel, 1993). Ancak bunların yanında, hangi mekanizmalarının hangi çimento bileşenlerinde daha belirleyici rol oynadığı da son yıllarda gelişen teknolojiyle birlikte araştırmacılar tarafından daha detaylı bir şekilde incelenmeye başlanmıştır. Bu kapsamda Kong D. ve ark. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, PÇ'ye su ile karıştırma sırasında nano-TiO_2 ilavesi yapılıp çözelti konseptine zorlamaya çalışarak, C-S-H yapılarının hidratlanma mekanizmalarında, çözelti konseptinin etkili olup olamayacağı incelemişler, ancak buna rağmen C-S-H'ın hidratasyonunu açıklamada topokimyasal konseptin daha fazla geçerli olduğu görmüşlerdir (Kong ve ark., 2017). Buna benzer olarak son yıllarda KAÇ ve C-A-H yapılarının hidratasyonu ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında ise, çözelti konseptinin bu gibi yapıların hidratasyon mekanizmasını açıklamada daha gerçekçi bir yol olduğunu ortaya koymaktadır (Barret ve ark., 1974; Maach ve ark., 2021; Prasittisopin ve Sereewatthanawut, 2019).

Bu iki mekanizma incelendiğinde, hidratasyon kinetikleri bakımından birbirinden en büyük farklarının hidratlanma hızları olduğu söylenebilir. Yukarıda da bahsedildiği üzere, PÇ'deki silikatlı fazların hidratasyonu belirlemede daha etkin olan topokimyasal konseptte hidrate bileşiklerin oluşması için ilk önce çözeltinin aşırı doygunluğa erişmesi ve çimento taneciklerinin üzerindeki silikayı kararsız hale getirerek CH^- iyonlarının birlikte, çözelti konseptine göre daha yavaş bir hızda, C-S-H yapıyı oluşturması gerekir. Ayrıca yüzeyde biriken bu C-S-H yapısı çimento taneciğinin daha iç kısımlarındaki iyonlaşmayı engelleyerek, ileri yaşlarda hidratasyon hızını çok büyük oranda düşürmektedir. KAÇ'ın hidratasyonunda belirleyici yöntem olan çözelti konseptinde ise, hidrate bileşiklerin oluşması, çözelti içerisinde belirli bir derişime ulaşan iyonların bir mikro partikül etrafında hızlıca çökelmesiyle oluştuğundan, diğer konsepte göre çok daha hızlı olmaktadır. KAÇ'ın avantajları arasında sayılabilecek olan işte bu hızlı dayanım

kazanma özelliği, PÇ'ye göre temel olarak farklı olan bu konsept sebebiyle gerçekleşmektedir.

KAÇ'ların hidratasyonunun 4 aşamada gerçekleştiği söylenebilir. Bu aşamalardan ilki, çimentonun su ile karıştırılması sonucu CA ve varsa $C_{12}A_7$ 'nin çözündüğü, çözünme periyodudur. Bu aşamada susuz kalsiyum aluminatlar ekzotermik bir reaksiyonla çözünerek Denklem 2.6 ve 2.7'de görüldüğü şekilde ortama iyonlarını verir. Çözelti, bu reaksiyonlar sayesinde hızlı bir şekilde aşırı doygun hale gelmeye çalışır. Diğer taraftan da KAÇ hidroksit bakımından PÇ'ye göre yetersiz olduğundan fazla alümina hidratlardan AH_3 oluşumu başlar ve bu eksikliği giderir (Denklem 2.8) (Bertrandie, 1977).

$$CA + 4\ H_2O \leftrightarrow Ca^{++} + 2\ Al(OH)_4^- \quad \textbf{(2.6)}$$

$$C_{12}A_7 + 33\ H_2O \leftrightarrow 12Ca^{++} + 14\ Al(OH)_4^- + 10\ HO^- \quad \textbf{(2.7)}$$

$$Al(OH)_4^- \leftrightarrow Al(OH)_3 + HO^- \quad \textbf{(2.8)}$$

Tüm çözelti aşırı doygun bir şekilde belirli bir eşik değere ulaştığı anda, "çekirdeklenme periyodu" adı verilen ve C-A-H'ların oluştuğu ikinci bir aşama başlar. Bu aşamada bir yandan hidratlar oluşmaya devam ederken diğer yandan çözünme gerçekleşir ve iyonik konsantrasyon belirli bir eşik değerin üstünde kalmaya devam eder. Bu aşamadan sonra hidratlanan yapılarda büyümeye ve çökelmeye başlar. Bu üçüncü aşamaya "çökelme periyodu" adı verilir. Çökelme genellikle çözelti içerisindeki mikro katı partiküllerin, çimento tanecikleri de dahil olmak üzere, üzerinde gerçekleşebilir. Dördüncü ve son aşamada ise, susuz kalsiyum aluminatların azalmasıyla, azalan bir hızda çözünme ve çökelme işlemi bir arada gerçekleşmeye devam eder (Maach ve ark., 2021; K. Scrivener, 2003).

Özellikle refrakter özelliği daha zayıf olan, %50 ve daha altında CA içeren KAÇ'lardaki reaksiyon hızı yukarıda bahsedilen CA ve $C_{12}A_7$ varlığından dolayı, yüksek oranda CA içeren çimentolara göre daha yüksektir. Çünkü CA ve özellikle de $C_{12}A_7$ su ile karıştırıldığında iyonlaşmaya başlarken çözeltide hidroksit iyonlarının artmasını sağlar (Denklem 2.7). Yüksek CA içeren çimentolarda ise yüksek oranda bulunan CA_2, iyonlaşma için ortamdaki hidroksite de ihtiyaç duyar (Denklem 2.9). Bu sebeple refrakter özelliği yüksek olan bu çimentoların özellikle priz alma süreleri Fondü vb düşük CA içeren çimentolara kıyasla daha geç olmaktadır (Maach ve ark., 2021; Zhen ve ark., 2012).

$$CA_2 + 2HO^- + 7H_2O \leftrightarrow Ca^{++} + 4\ Al(OH)_4^- \quad \textbf{(2.9)}$$

KAÇ'da iyonlaşmayı, çökelmeyi ve ürün oluşumunu etkileyen bir diğer faktör de sıcaklıktır. PÇ'nin aksine KAÇ'daki hidratasyon hızı her durumda sıcaklıkla paralel bir artış göstermez (Bushnell-Watson ve Sharp, 1990; Edmonds ve Majumdar, 1988). Ancak KAÇ'da oluşan hidratasyon ürünleri sıcaklığa oldukça bağlıdır. Bu durum genellikle kalsiyum alümina hidratlı yapıların çözünürlülüklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişmesinden kaynaklanmaktadır. KAÇ'daki yarı kararlı fazlardan CAH_{10} 15 ^{0}C üzerinde çözünürken, C_2AH_8 daha yüksek sıcaklıklarda çözünebilmektedir. Ancak bu durum C_2AH_8'in CAH_{10}'a göre daha stabil olduğu anlamına gelmez çünkü Gibbs serbest enerji denklemine ve termodinamiğin ikinci kanununa göre, termodinamik açıdan CAH_{10}, C_2AH_8'den daha stabildir (Prasittisopin ve Sereewatthanawut, 2019). C_3AH_6 ise, çözünürlüğü çok düşük ve diğer iki faza göre daha stabil olan bir fazdır. KAÇ'ın suda çözünmesi sonucu oluşturduğu hidrate yapılar Denklem 2.10 – 2.12'de verilmiştir.

$$Ca^{++} + 2\ Al(OH)_4^- + 3\ H_2O \leftrightarrow CAH_{10} \quad \textbf{(2.10)}$$

$$2\ Ca^{++} + 2\ Al(OH)_4^- + 2\ HO^- + 3\ H_2O \leftrightarrow C_2AH_8 \quad \textbf{(2.11)}$$

$$3\ Ca^{++} + 2\ Al(OH)_4^- + 4\ HO^- \leftrightarrow C_3AH_6 \quad \textbf{(2.12)}$$

KAÇ'ın hidratasyonu içerisinde CAH_{10} çekirdeklenme zorluğu en fazla olan ve sıcaklıktan en çok etkilenen hidrattır. 20 ^{0}C ve üzerindeki sıcaklıklarda çok hızlı bir şekilde çözünür. Bununla birlikte tüm bu fazlar içerisinde çekirdeklenme için hidroksit (HO^-) kullanmayan da tek yapıdır. Hidroksitin KAÇ'ın hidratasyonunda çekirdeklenme için bir reaktant olduğu bilindiği için CAH_{10}'un çekirdeklenme zorluğu da anlaşılabilir olmaktadır (Parr ve ark., 2005). Diğer bir yarı stabil faz olan C_2AH_8 ise, ortam nemine çok bağımlı bir fazdır. C_2AH_8 ortam neminin azaldığı durumlarda kısa bir süre içerisinde $C_2AH_{7.5}$'e dönüşür (Goetz-Neunhoeffer, 2008; Rashid ve ark., 1994). Ayrıca $C_2AH_{7.5}$ hem C_3AH_6 ve CAH_{10}'a göre daha kararsız bir faz olduğundan hem de ara faz olarak KAÇ'lı sistemlerde diğer yarı kararlı faz olan CAH_{10}'a göre daha fazla görüldüğünden dönüşüm reaksiyonlarının büyük bir kısmından ve KAÇ'lı sistemlerinin priz özelliklerinden sorumludur (Lothenbach ve ark., 2012; Scrivener ve Capmas, 2003). Kalsiyum alümina hidrat yapılar içerisinde bulunan C_3AH_6 ise düşük çözünürlükleri sebebiyle en kararlı durumdaki yapıdır. Özellikle düşük sıcaklıklarda çözünürlüklerinin bir miktar arttığı (veya zaten çok fazla oluşmadığından görülmediği) düşünülse de

özellikle 20 ^{0}C ve üzerindeki sıcaklıklarda stabil bir yapı gösterir (Lothenbach ve ark., 2012). Bunların yanında KAÇ'ın hidratasyonu sırasında açığa çıkan bir diğer bileşik de AH_3'dür. Özellikle hidratasyonun ilk zamanlarında amorf-jel biçiminde görülen bu yapı ileri yaşlarda kristal jipsite dönüşmektedir. Amorf AH_3, özellikle CAH_{10}'un hidratasyonun erken aşamalarında daha stabil halde kalmasına olanak sağlamaktadır (Lothenbach ve ark., 2012). Yüksek bir çözünürlüğe sahip olan AH_3'ün ($Al(OH)_3$) genellikle amorf yapıda olduğu ancak 60 ^{0}C'den sonra jipsite dönüşmeye başladığı söylenebilir (Matschei ve ark., 2007; Wells ve ark., 1943).

2.4. Kalsiyum Aluminat Çimentolu Sistemler

KAÇ ilk üretildikleri yıllarda genellikle saf halleriyle su ile karıştırılarak kullanılmaktayken, özellikle son yıllarda daha çok ikili veya üçlü sistemler adı verilen ve birkaç bağlayıcı veya puzolanik malzemenin eklendiği sistemler şeklinde kullanılmaktadır. Özellikle yapı malzemeleri sektöründe sık bir şekilde bu tarz sistemler çeşitli özel uygulamalarda kullanılmak üzere sıklıkla rağbet görmektedir.

Literatüre bakıldığında, KAÇ ile en sık bir arada kullanılan malzemelerin PÇ, alçı, granüle yüksek fırın cürüfu (GYFC) ve uçucu kül (UK) olduğu görülmektedir. Bunlara ek olarak son yıllarda silika dumanı (SD) ve zeolit gibi doğal puzolanların kullanımı da yaygınlaşmıştır. Oluşturulan üçlü sistemin özelliği karıştırılan bu malzemelere göre oldukça farklılaşabildiğinden bu sistemlerin özellikleri alt başlıklar halinde incelenecektir.

2.4.1. Kalsiyum aluminat çimentosu ve Portland çimentosu ile oluşturulan ikili sistemler

KAÇ ve PÇ'nin birlikte kullanımı özellikle bu tarz sistemlerdeki KAÇ'ın yüksek maliyetinden dolayı maliyeti düşürmek amacıyla sık olarak tercih edilmektedir. Bu tarz sistemlerde hidratasyon sonucu oluşan ürünler, karışımdaki KAÇ ve PÇ'nin miktarlarına göre değişmektedir. Özellikle KAÇ'ın karışımda %20'den az bulunması durumunda, C-S-H hidratı baskın faz halinde oluşur. Alümin ise etrenjit'de görünür. Bu tarz karışımlarda C_2AH_8 ve CAH_{10} gibi yarı-kararlı fazlar bulunmadığından sonraki yaşlarda da dayanımda bir düşüş gözlenmez. Ancak karışımlar klasik PÇ ile yapılan karışımlara benzer özellikler

gösterir. KAÇ'ın zengin olarak kullanıldığı karışımlar ise saf KAÇ'lı karışımlarla aynı hidratları oluşturur. Burada da karışımın özellikleri saf KAÇ'lı karışımlarla çok benzerdir. KAÇ ve PÇ'nin diğer oranlarda karışımları sonucu oluşan reaksiyonlar daha karmaşık olup, özellikle strätlingitin oluşumu karışımın özelliklerini belirlemede etkendir (Scrivener ve Capmas, 2003).

KAÇ ve PÇ ile yapılan karışımlardaki en önemli sorun hızlı priz alma olayıdır. Gu ve ark. (1994) ile Brooks ve ark. (1990) bu tarz sistemlerde hızlı priz almanın hidratasyonun erken zamanlarındaki etrenjit oluşumundan kaynaklı olduğunu bildirmişlerdir. Özellikle KAÇ'ın %20 ila %50 arasında PÇ ile karıştırılması sonucu bu hızlı priz alma olayı görülebilmektedir (Gu ve ark., 1997; Zhang ve ark., 1997). Bunun mekanizması tam olarak açıklanamamakla birlikte, PÇ'nin içerisinde bulunan sülfatın KAÇ ile reaksiyona girerek tükenmesinden dolayı, PÇ'nin içerisinde bulunan C_3A'nın, PÇ'deki ani prize benzer bir mekanizmayla, kontrolsüz şekilde reaksiyonu sonucu oluştuğu düşünülmektedir (Kim ve ark., 2007; K. Scrivener, 2003). Ayrıca hidratasyonun ilk aşamalarındaki bu hızlı reaksiyonun bir sonucu olarak ileri yaşlardaki dayanım gelişimi yavaşlamaktadır. Linglin ve ark. (2014) yaptıkları bir çalışmada, PÇ'ye farklı oranlarda KAÇ ilave ederek bu harçların dayanım gelişimlerine bakmışlar, özellikle KAÇ oranının artması durumunda harçların ileri yaş basınç dayanımlarının düştüğünü gözlemlemişlerdir.

KAÇ ve PÇ'den oluşturulan ikili sistemlerdeki bu ani prizi engelleyebilmek ve hidratasyonun erken aşamalarında sülfatın tükenmesini önleyebilmek için araştırmacılar KAÇ ve PÇ'den oluşan ikili sistemlere alçı ilave ederek üçlü sistemler oluşturmuşlar ve böylece hidratasyonun ilk aşamalarındaki bu hızlı prizi önleyebilmişlerdir (D. Torréns-Martín ve Fernández-Carrasco, 2013; Torréns-Martín ve ark., 2013; Zhang ve ark., 2018). KAÇ'lı üçlü sistemlerdeki etrenjitin oluşma mekanizması özellikle erken yaş dayanımı ve priz özellikleri bakımından oldukça önemlidir.

2.4.1.1. Etrenjit oluşumu mekanizması

Yukarıda da bahsedildiği üzere PÇ'de olduğu gibi KAÇ'da da etrenjit oluşumu büyük önem arz etmektedir. Etrenjit, bünyesine büyük oranda su molekülü bağlayabilen, bu sebeple de oldukça büyük hacimlere ulaşabilen bir yapıdır. Etrenjit oluşumu, PÇ'de veya KAÇ'da bulunan mono ve/veya trikalsiyum aluminatların bir sülfat kaynağından

(alçı taşı, deniz suyu, yeraltı suyu vb.) gelen SO_4^{-}'ün Denklem 2.13 ve 2.14'de verildiği gibi reaksiyona girmesiyle meydana gelir.

$$C_3A + 3C\overline{S}H_x + 2CH + (32 - 3x)H \leftrightarrow C_3A.3C\overline{S}H_{32} \quad \textbf{(2.13)}$$

$$3CA + 3C\overline{S}H_x + (38 - 3x)H \leftrightarrow C_3A.3C\overline{S}H_{32} + 2AH_3 \quad \textbf{(2.14)}$$

Denklem 2.13 ve 2.14'de gösterildiği gibi etrenjit oluşumu hem PÇ'de hem de KAÇ'da hidratasyonun erken aşamalarında gerçekleşebilir. Ancak KAÇ'ın üretiminde PÇ'nin aksine alçıtaşı kullanılmadığından, dışarıdan bir alçı vb. sülfat kaynağı ilavesi yapılmadan bu reaksiyon gerçekleşemez. Ayrıca hem PÇ'de hem de KAÇ'da gerçekleşebilen bu reaksiyon, her iki çimento türü için de alçı miktarı iyi ayarlanırsa hidratasyonun ilk aşamalarında zararsızdır. KAÇ'ların ilk defa keşfedilmesinin ana sebebi olan sülfata karşı PÇ'ye göre çok daha dayanıklı olmasının sebebi ise PÇ'nin hidratasyonu sırasında ortaya çıkan kalsiyum hidroksit ($Ca(OH_2)$, CH) ile alakalıdır. Denklem 2.13'de de gösterildiği gibi PÇ'nin içerisine ani priz oluşumunu engellemek için konulan alçı taşı hidratasyonun erken aşamalarında C_3A ile reaksiyona girerek etrenjiti oluşturur. Oluşan bu etrenjit ise alçı tükendikten sonra hızlıca monosülfata ($C_3A.3C\overline{S}.H_{18}$) dönüşür. Monosülfat etrenjite göre daha küçük hacimli bir bileşik olmasına karşın, bu olay genellikle karışım sertleşmeden gerçekleştiğinden, herhangi bir hasara sebep olmaz. Ancak, sertleşme tamamlandıktan sonra da ortamda bir sülfat kaynağı ve nem var ise Denklem 2.15 ve 2.16 da verilen reaksiyonlar gerçekleşir.

$$C_3A.CH.H_{18} + 2\ CH + 3\ \overline{S} + 11H \leftrightarrow C_3A.3C\overline{S}H_{32} \quad \textbf{(2.15)}$$

$$C_3A.C\overline{S}.H_{18} + 2\ CH + 2\ \overline{S} + 12H \leftrightarrow C_3A.3C\overline{S}H_{32} \quad \textbf{(2.16)}$$

Sülfat atağı PÇ içeren sistemlerde çok büyük içsel genleşmeler yaratacağından, bu tarz sistemlerin harap olmasına sebep olur. Bu reaksiyonun oluşmasına sebep olan CH, KAÇ'lı sistemlerin hidratasyonu sonucu oluşmadığından dolayı, KAÇ ile üretilen sistemlerde böyle bir harabiyet oluşmaz (Mehta ve Monteiro, 2014; K. Scrivener, 2003).

2.4.2. Portland çimentosu + Kalsiyum aluminat çimentosu + Alçı içeren üçlü sistemler

Daha önce de bahsedildiği gibi KAÇ ve PÇ ile oluşturulan ikili sistemler, PÇ'de bulunan ve çok aktif bir faz olan C_3A'nın çok hızlı reaksiyonu sebebiyle ani prize sebep olmaktadır. Ayrıca, bu sistemlerde oluşan film benzeri yapıların hidrate olmamış taneciklerin etrafını sararak ileri yaşlardaki hidratasyonu çok yavaşlattığı düşünülmektedir (Amathieu ve ark., 2001). Bu sebeplerle PÇ ve KAÇ ile oluşturulan sistemlere alçı eklenmesi bu olumsuz özellikleri belirli ölçüde ortadan kaldırabildiğinden dolayı özellikle kendiliğinden yayılan şap gibi piyasada kendine pazar bulabilen kuru karışım bağlayıcı sistemlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Üçlü sistemlerin hidratasyonu, sistemde bulunan tüm bağlayıcıların farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri olduğundan dolayı oldukça karmaşıktır. Ancak, bu sistemlerde, sistemin tümünü etkileyen ana hidrate bileşiğin etrenjit olduğu düşünülmektedir (Amathieu ve ark., 2001; Ideker ve ark., 2019). Christensen ve ark. (2004) yaptıkları bir çalışmada ortamda yeterli miktarda kalsiyum alümina oksit ve alçı taşı bulunması durumunda etrenjitin hidratasyonun ilk zamanlarında hızlıca oluştuğunu bildirmişlerdir. Alçı taşının yeterli olmaması durumunda ise ya doğrudan monosülfat oluşumu, ya da önce etrenjit oluşumu ardından monosülfata dönüşüm reaksiyonları da gerçekleşebilir (Christensen ve ark., 2004).

Alçı ile üretilen üçlü sistemlerde kullanılan alçının türü, oluşan etrenjitin kimyasal yapısını çok etkilemese de bu ürünlerin stabilitesi ile sistemin hidratasyon kinetikleri açısından oldukça önemlidir. Xu ve ark. (2012a) yaptıkları çalışmada anhidrit ($CaSO_4$) kullanılan karışımlarda oluşan etrenjitin stabilitesinin α-hemihidratla yapılan karışımlardan daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Xu ve ark. (2012b) yaptıkları bir diğer çalışmada ise PÇ ve KAÇ içeren üçlü sistemlerde anhidrit'in düşük sıcaklarda (0-10 ^{0}C arasında) hemihidrata ($CaSO_4.1/2H_2O$) göre daha düşük basınç dayanımı gösterdiği, buna karşın anhidritli harçların hidratasyon hızlarının daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, ürettikleri harçların 28 günlük dayanım gelişimine bakıldığında hemihidratlı harçların basınç dayanımlarının sürekli arttığını, anhidritli harçlarda ise dayanımın önce artıp bir süre azaldıktan sonra tekrar artarak maksimuma ulaştığını göstermişlerdir. Zhang ve ark. (2018) farklı kalsiyum sülfat türleri ile yaptıkları bir diğer çalışmada ise yukarıdaki bulguların doğruluğunu ispatlamakla birlikte alçı taşı'nın (dihidrat) ($CaSO_4.2H_2O$) diğer alçı türlerine göre daha düşük çözünürlüğe sahip

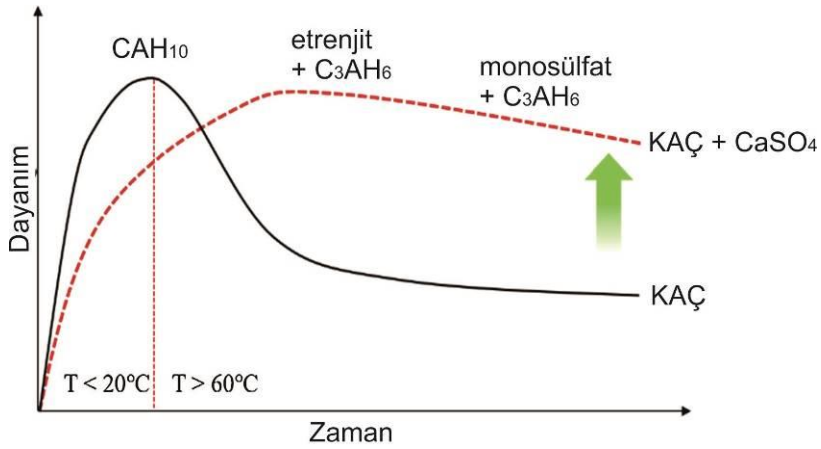
olmalarından dolayı üçlü sistemlerin hidratasyonu üzerinde daha düşük etkiye sahip olduklarını söylemişlerdir.

Alçının türü dışında bu tarz üçlü sistemlerde etrenjitin stabilitesini etkileyen önemli faktörlerden birisi de nem ve sıcaklıktır. Zhou ve Glasser (2001) ile Hall ve ark. (1996)'nın etrenjitin su buharı basıncı ve sıcaklık altındaki stabilitesini inceledikleri çalışmalarında, etrenjitin 110-114 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek su buharı basıncının altında dahi monosülfata dönüştüğünü göstermişlerdir. Diğer taraftan, düşük bağıl nem altında etrenjit'in tabakaları arasındaki suyun bir kısmını kaybederek monosülfata dönüştüğü de bilinmektedir (Brown ve Bothe Jr, 1993; Zhou ve ark., 2004). Ancak bilinenin aksine bazı araştırmacılar, kristal yapılı bir etrenjitte bu dönüşümün oda sıcaklığında çok düşük bağıl nem altında olsa bile çok uzun sürede gerçekleşebildiğini göstermişlerdir (Baquerizo ve ark., 2016; Renaudin ve ark., 2010). Tüm bu çalışmalar bir arada ele alındığında, düşük bağıl nem ve yüksek sıcaklıklar altında (bağıl nem < %40 ve ortam sıcaklığı > 60 ^{0}C) etrenjitin hızlı bir şekilde monosülfata dönüştüğü söylenebilir.

Etrenjit, sülfat içeren üçlü sistemlerde oluşan ana hidratasyon ürünü olduğundan dolayı, bu dönüşümlerin, sistemlerin basınç dayanımı üzerlerindeki etkileri de bir diğer önemli konudur. Li ve ark. (2016) yaptıkları bir çalışmada, PÇ+KAÇ+Alçı ile ürettikleri harç numuneler üzerine farklı sıcaklık ve çeşitlerde kür uygulamışlar ve özellikle bir süre standart olarak kürlendikten sonra etüvde 60 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kürlenen numunelerin daha sonra tekrar standart kür şartlarına alındığında dayanımlarında önemli oranda düşüş olduğunu görmüşlerdir. Bu durumun oluşan hidratasyon ürünleriyle direkt ilişkili olduğunu, harçların dayanım gelişimleri sırasında meydana gelen etrenjit ve monosülfat arasındaki dönüşümlerin harçlarının basınç dayanımı üzerinde oldukça etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Ancak çalışmanın sonuçlarına bakıldığında, bu basınç dayanımı kaybının etrenjit oluşumuna bağlı genleşmelerden dolayı oluşan hasarlar sebebiyle meydana gelmiş olabileceği de söylenebilir.

PÇ+KAÇ+sülfattan oluşturulan üçlü sistemlerde etrenjit dışında oluşan ürünlerin çeşitliliği de oldukça tartışmalıdır. Cecillie ve Hansen (2001) üçlü sistemler üzerine yaptıkları bir çalışmada, X ışını kırınımı desenlerinde sistemde PÇ'den gelmesi gereken $Ca(OH)_2$'ın tespit edilemediği, bu sebeple $Ca(OH)_2$'ın da etrenjitin yapısına katılmış olabileceğini söylemişlerdir. Ayrıca, yaptıkları çalışmada C-S-H yapısının tespit edilemediğini bildirmişlerdir. Buna karşın Martin ve Carrasco (2013), PÇ içeren üçlü sistemlerde yaptıkları kızılötesi spektoskopi analizlerinde silikatların olduğu (C-S-H) titreşim bandında da bir artış olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacıların bu çalışmada,

yüksek PÇ içeren üçlü sistemler üzerinde çalıştıkları göz önüne alındığında (PÇ > %75), karışımda yüksek oranda bulunan silikatlı fazların hidratasyonun ilk aşamasında olmasa da ileri aşamalarında oluştuğu sonucuna varılabilir. Diğer bir bakış açısıyla bu durum ele alınırsa da alçının PÇ'nin hidratasyonu üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu da söylenebilir. Bu yargıyı destekler mahiyette olarak Zhang ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada, üçlü sistemlerde alçı miktarının artmasının oluşan etrenjitin morfolojisini değiştirdiğini bunun da karışımdaki PÇ'nin hidratasyonunu sınırlandırdığını söylemişlerdir. Alçının hidratasyon ürünleri üzerinde ki bir diğer etkisi de yarı kararlı faz olan CAH_{10}'un oluşumunu sınırlandırmasıdır. Özellikle yüksek oranda KAÇ kullanılarak yapılan çalışmalarda hemen hemen tüm alçı türlerinin CAH_{10} oluşumunu inhibe edebildiği, bu sebeple de alçı kullanımının harçlarda dönüşüm reaksiyonları sebebiyle meydana gelen dayanım düşüşlerini sınırlandırabileceği görülmüştür (H. Li ve ark., 2020; Son ve ark., 2019). Son ve ark. (2019), %8 $CaSO_4$ kullanılan harçlarda etrenjit oluşumu sebebiyle C_3AH_6 miktarının da azaldığı, buna karşın yüksek sıcaklığa maruz bırakılan numunelerde monosülfat dönüşümü sebebiyle gözenek boyutları değiştiğinden bir miktar dayanım kaybı meydana gelebileceğini söylemişlerdir (Şekil 2.3). Tüm bu çalışmalara rağmen, literatürde KAÇ'lı sistemlere alçı ilavesinin oluşan hidratasyon ürünlerine etkisinin incelendiği çok fazla çalışma bulunmamaktadır.



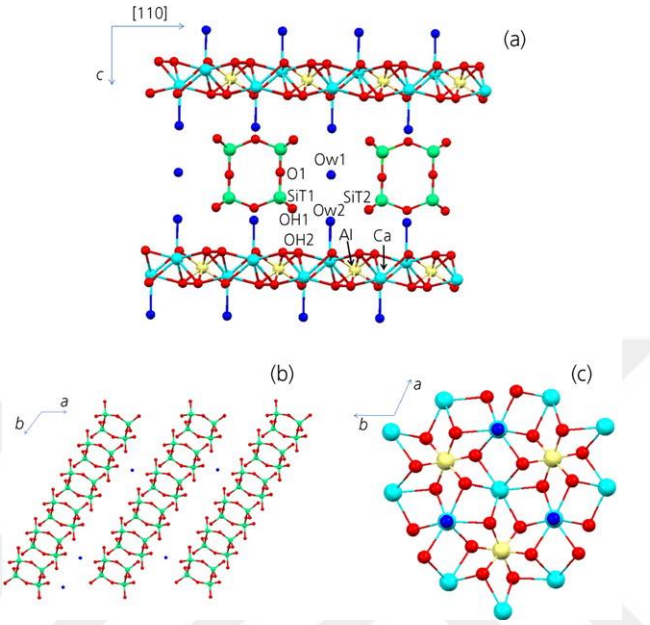
Şekil 2.3. CAH10 baskılanmasının KAÇ + CaSO4 içeren karışımların basınç dayanımına olan etkisi (Son ve ark., 2019)

2.4.3. Kalsiyum aluminat çimentosu + Doğal veya Yapay Puzolanlar + Alçı ile oluşturulan üçlü sistemler

Sürdürülebilirliğin son yıllarda meydana gelen iklim değişiklikleri ile birlikte görünür hale gelmesiyle önemi her geçen gün artmakta ve her alanda sürdürülebilir teknoloji ve ürün geliştirme çabaları bilim dünyasının önemli bir konusu haline gelmektedir. Daha önce de bahsedildiği üzere, PÇ içeren üçlü sistemlerin en büyük dezavantajı PÇ'de bulunan C_3A'nın çok hızlı reaksiyonu sonucu oluşan ani priz ve bunu ortadan kaldırmak için kullanılan alçının PÇ'nin ileri yaştaki hidratasyonunu engellemesidir. Sürdürülebilirlik de dikkate alındığında, PÇ klinkerinin pişirilmesi sürecinde kullanılan $CaCO_3$'ın bünyesindeki karbondioksitin gaz olarak salınıp çok büyük sera gazı kirliliği meydana getirmesi, PÇ'nin bilinen en önemli dezavantajlarından bir diğeridir. Yapılan çalışmalarda, PÇ'nin üçlü sistemlerde hızlı dayanım dışında büyük bir avantajı kanıtlanamadığından ve bu olumsuz özellikleri sebebiyle son yıllarda PÇ içeren üçlü sistemler yerine bir aktif-amorf silis kaynağı içeren sistemler daha sık bir şekilde araştırılmaktadır. PÇ ile oluşturulan sistemlere benzer olarak, KAÇ, aktif silisli bir doğal veya yapay puzolan (GYFC, UK, SD) ve alçıdan ($CaSO_4$) oluşan 3 bağlayıcının birbirleriyle çeşitli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen bu sistemlerin temel amacı KAÇ'ın sistemdeki aktif silis yapıyla reaksiyonu sonucu C-A-S-H (strätlingite-straetlingit) gibi sonradan dönüşüme uğramayan kalsiyum silika aluminatlı bir yapı ve alçı ile de stabil bir etrenjit yapısı oluşturmaktır (Scrivener, 2003; Scrivener ve Capmas, 2003). Ayrıca bilindiği gibi bir sanayi atığı olarak ortaya çıkan UK, GYFC ve SD gibi yapay puzolanları çimento yerine ikame edilerek kullanmanın sürdürülebilirlik açısından da oldukça önemli faydaları bulunmaktadır.

Puzolanlarla oluşturulan üçlü sistemlerin hidratasyonu, puzolanik malzemelerin içerisinde oldukça büyük miktarlarda safsızlıklar olabileceğinden oldukça karmaşık bir konudur. KAÇ ve $CaSO_4$ içeren tüm sistemlerdeki etrenjit oluşumunun yanında, bu tarz üçlü sistemlerde diğer önemli bir hidratasyon ürünü de straetlingittir ($Ca_2Al_2SiO_7.8H_2O$). Doğal olarak dünyada volkanoklastitlerde görülebilen straetlingit (Hentschel ve Kuzel, 1976; Passaglia ve Turconi, 1982) yapay olarak ise ilk defa W. Strätling tarafından sentezlendiğinden bu ismi almıştır (Okoronkwo ve Glasser, 2016a). Straetlingit aslında silisli bir AFm fazıdır. Ancak diğer AFm fazlarıyla kıyaslandığında, çift katmanlı tetrahedral alüminosilikat ara tabaka içerdiğinden dolayı OH, Cl, SO_4 ve CO_3 gibi anyonlara karşı daha dirençli bir yapıdadır (Okoronkwo ve Glasser, 2016b). Diğer AFm

fazlarıyla kıyaslandığında daha düşük AFt-AFm faz dönüşümlerine sebep olan bu stabilite, bu tarz üçlü sistemlerde straetlingit oluşumunun desteklenmesi konusunu ön plana çıkarmaktadır (Damidot ve ark., 2011). Straetlingitin kristal yapısını gösteren bir çizim Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4. a) Straetlingitin kristal yapısı. b) Çift katmanlı tetrahedral tabaka. c) Oktohedral tabaka. (Santacruz ve ark., 2016)

KAÇ ve puzolanik malzemelerin hidratasyonu puzolanik malzemelerle oluşturulmuş üçlü sistemlerin hidratasyonunu anlamak açısından önemlidir. Ancak bu reaksiyon birçok farklı parametreye bağlı olup, KAÇ'lar ile puzolanların reaksiyonu konusunda literatürde bir görüş birliği de bulunmamaktadır. Yapılan çalışmalara bakıldığında, bu hidratasyonu 2 ayrı bakış açısı halinde incelemek daha uygun bir yaklaşım olabilir.

Midgley ve ark. (1978), KAÇ'lardaki straetlingitin, düşük alümina içeriğine sahip KAÇ'lar veya UK'dan gelen β-C_2S'in hidratasyonu sonucu oluşan C-S-H yapısına sistemde bulunan alümina jelinin girmesiyle oluşmuş olabileceğini söylemişlerdir. Bu yaklaşım daha sonraki yıllarda özellikle UK ve GYFC gibi bünyesinde oldukça aktif Al^{3+} iyonları içerebilen puzolanlar kullanıldığında, sistemlerde oluşabilecek etrenjit ve straetlingit miktarlarının artarak harçların daha fazla sülfat hücumuna maruz kalabileceğini gösteren çalışmalarla doğrulanmıştır (Hou ve ark., 2018; Hou ve Li, 2018). Ayrıca herhangi bir reaksiyona girmemiş yüksek alümina içeriğine sahip puzolanik malzemelerde de ileri yaşlarda ortamda sülfat iyonları da mevcutsa etrenjit oluşumu ve

sülfat hücumu görülebilir. Özellikle yüksek oranda alümin içeren puzolanlarda görülen bu reaksiyon, klasik anlamda PÇ'de görülen sülfat hücumuna benzer bir reaksiyonla oluşur (Mehta ve Monteiro, 2014).

Yüksek oranda alümina içeren KAÇ'ların puzolanlarla reaksiyonları sonucu straetlingit oluşumunun ise daha farklı bir mekanizmaya sahip olduğu düşünülmektedir. Buradaki temel nokta, bu ürünlerin hidratasyonu sonucu C-S-H yapısının ya çok sınırlı olarak oluşması ya da hiç oluşmamasıdır. Ayrıca PÇ'nin aksine, KAÇ'ın hidratasyonu sonucu ortamda CH bulunmadığından dolayı, PÇ'deki gibi bir ikincil C-S-H oluşumu bu tür üçlü karışımlarda gözlenmez. Bunun yerine puzolanlardan gelen SiO_2, KAÇ'daki C-A-H yapılarının arasına girerek C-A-Si-H (straetlingit) yapısını oluşturabilir (Denklem 2.17) (Deng ve ark., 2020; Majumdar, Edmonds, ve ark., 1990)

$$C_2AH_8 + S \leftrightarrow C_2ASH_8 \quad \textbf{(2.17)}$$

KAÇ ve puzolan karışımlarına $CaSO_4$ ilave edilerek üçlü sistemler oluşturmanın ana amacı da diğer üçlü sistemlerde olduğu gibi etrenjit oluşumunu tetiklemektir. Burada PÇ'li sistemlerden farklı olarak bu sistemlerde genelde C_3A gibi bir faz bulunmadığından $CaSO_4$'ün ani prizi engellemek gibi bir görevi yoktur. Ancak burada $CaSO_4$'den beklenen en büyük fayda etrenjit yapısını destekleyerek, aslında bir silika-AFm fazı olan ve diğer AFm fazlarına kıyasla daha stabil bir yapıda olan straetlingitin oluşumunu destekleyerek, hidratasyon ürünlerinin stabilitesini iyileştirmektir.

KAÇ'ın puzolanlarla olan reaksiyonlarını ve etkileşimi inceleyen çalışmalar, saf KAÇ ile üretilmiş bazı yapı elemanlarının dönüşüm reaksiyonları sonucu dayanımlarını kaybedip 20-25 yıl içerisinde çökmesi ile başlamıştır (Osborne, 1994). 1970'lerde İngiltere'de meydana gelen bu çökme olayları sonucu KAÇ'ın yapısal elemanlarda kullanımı yasaklanmıştır. Alümina içeren çimentoların puzolanik malzemeler ile karıştırıldığında straetlingitin hidratasyon ürünü olarak oluştuğunu ortaya koyan ilk çalışmalar ise, 1990'lı yıllarda, Birleşik Krallık'ta bulunan ve bir hükümet kuruluşu olan Yapı Araştırma Kurumu'nun (British Research Establishment-BRE) teşvikleriyle yapılmaya başlanmıştır. Majumdar ve ark. (1990), yüksek oranda alümina içeren Secar 71 KAÇ ve GYFC karışımlarında 1:1 oranında kullandıkları ilk çalışmalarında hidratasyonun ileri aşamalarında straetlingit (gehlenit hidrat) oluşumunu gözlemlemişlerdir. Majumdar ve ark. (1990) Ciment Fondü ve GYFC kullanarak yaptıkları bir diğer çalışmada da bir önceki çalışmaya benzer bir şekilde straetlingit

oluştuğunu, buna ek olarak bir yılın üzerinde farklı sıcaklıklarda kürledikleri harç numunelerinde straetlingit oluşumunun numunelerin basınç dayanımı düşüşlerini ortadan kaldırdığını bildirmişlerdir. Bu çalışmalar, GYFC gibi bir puzolanın KAÇ'daki dayanım düşüşlerini ortadan kaldırabileceği konusunda önemli ipuçları içerdiğinden, 0.6:0.4 ve 0.4:0.6 oranlarında sırasıyla KAÇ ve GYFC içeren bir karışım önerisine 1991 yılında BRECEM adıyla patent almışlardır (Majumdar ve Singh, 1991). Literatürde KAÇ ve puzolanların birlikte kullanımı ile ilgili en yaygın ve uzun dönemli çalışmalar da daha sonraki yıllarda yine BRECEM adıyla ticarileşen bu ürün üzerinden yapılmıştır. Osborne (1994) ile Osborne ve Singh (1995) yaptıkları çalışmalarda BRECEM ile üretilen betonların deniz suyu ve asitli su ortamlarında bile yüksek bir performans gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Yine araştırmacılar takip eden yıllar içinde, BRECEM ile üretilmiş betonların 5 yıllık (Rayment ve Majumdar, 1994) ve 10 yıllık (B. Singh ve ark., 1999) performanslarını incelemişler ve uzun dönemde de GYFC gibi puzolanik bir katkının meydana gelebilecek dönüşüm reaksiyonlarını sınırlandırarak meydana gelebilecek dayanım düşüşlerini tamamen ortadan kaldırmasa da saf KAÇ'lı sistemlerle kıyaslandığında azalttığını bildirmişlerdir. Ayrıca, Quillin ve ark. (2001) BRECEM ile 0.35 ve 0.45 su/BRECEM ile yaptıkları çalışmada düşük su/bağlayıcı oranınındaki BRECEM betonlarının her ne kadar erken yaş dayanımları saf KAÇ ile üretilen betonlardan daha düşük olsa da, s/ç oranını düşük tutmanın ileri yaşlardaki dönüşüm reaksiyonlarını daha iyi sınırlandırabileceği sonucuna varmışlardır.

Bu çalışmaların dışında puzolanik malzemeler ile KAÇ'ların kullanıldığı başkaca çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmalara bakıldığında, yüksek alüminalı KAÇ ve puzolan karışımlarında, puzolanik katkıların her ne kadar erken dayanımı geciktirse de, yüksek PH'ın da etkisiyle straetlingit oluşumunu desteklediği ve CAH_{10}'un termokimyasal stabilitesini artırdığı, bunun da özellikle ileri yaşlardaki dayanım düşüşlerini sınırlandırdığı söylenebilir (Ding ve ark., 1995; Ding ve ark., 1996; Heikal ve ark., 2004, 2004; Kirca ve ark., 2013). Puzolanik katkılar içerisinde bir istisna olarak, UK'lerin KAÇ'larla reaksiyonu konusunda çeşitli şüpheler bulunmaktadır. Collepardi ve ark. (1995), yaptıkları çalışmada, uçucu küllerin KAÇ'lardaki dönüşüm reaksiyonlarını engelleyemediğini ve sonuç olarak UK ve KAÇ içeren karışımların basınç dayanımlarında da ileri yaşlarda düşüşler meydana geldiğini bildirmişlerdir. Bazı araştırmacılar ise puzolanik katkı olarak SD'nin kullanılması durumunda hem oluşan ürünlerde straetrengit miktarının artmış olduğu hem de ileri yaşlarda meydana gelen basınç dayanım düşüşlerinin azalmış olduğunu, kısaca SD'nin UK'ya göre KAÇ'lı

karışımlarda çok daha etkin olduğunu belirlemişlerdir (Collepardi ve ark., 1995; Hidalgo ve ark., 2009).

Puzolanik malzemelerin üçlü sistemlerde kullanılmasıyla ilgili literatürde çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Fernandez-Carrasco ve Vazquez (2009) UK, KAÇ ve $CaSO_4$ kullanarak yaptıkları bir çalışmada, karışımlardaki FA içeriğinin artışı ile hidratasyon ürünlerinde etrenjit oluşumunun arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca hidratasyon ürünleri arasında CAH_{10} ve C_2AH_8'in görülmediği bunun yerine yüksek oranda KAÇ içeren harçlarda C_3AH_6'nın görüldüğünü bildirmişlerdir. Pacewska ve ark. (2011)'nın üçlü sistemlerdeki akışkan yatak külü (AYK), UK ve PÇ'yi kıyasladıkları bir diğer çalışmada ise özellikle AYK kullanımının sistemdeki etrenjit miktarını artırdığını söylemişler, ayrıca PÇ'de olduğu gibi UK ve AYK'nın da indüksiyon periyodunu kısaltarak hidratasyonu hızlandırdığını kalorimetre ölçümleriyle ortaya koymuşlardır. Fernandez-Carrasco ve Vazquez (2009)'in çalışmasındaki, etrenjit ürünlerindeki bu artışın UK'daki aktif alüminden mi yoksa Pacewska ve ark. (2011)'nın yaptıkları çalışmada görüldüğü üzere hidratasyonun hızlanmasından mı kaynaklı olduğu ise tartışmalıdır.

2.5. Kalsiyum Aluminat Çimentosu ile Birlikte Kullanılan Katkılar

KAÇ'ın çeşitli özelliklerini daha da geliştirebilmek için çeşitli kimyasal, organik veya inorganik katkılar kullanmak uzun yıllardır tercih edilen bir yöntemdir. PÇ'de halihazırda kullanılan kimyasal katkılar ele alındığında, su azaltıcı, hava sürükleyici gibi çalışma mekanizmaları hidrofilik / hidrofobik uçlardan ibaret olan katkılar KAÇ'da da benzer etkinlik gösterebilmektedir. Buna karşın priz hızlandırıcı gibi çimentoların çözelti mekanizmalarına etki ederek priz hızlandırabilen katkıların ise farklı çimento türlerinde etkileri birbirlerinden önemli ölçüde farklıdır. Bu kapsamda literatürde KAÇ ile en sık kullanılan katkı türlerine aşağıda alt başlıklar halinde değinilmiştir.

2.5.1. Kalsiyum aluminat çimentolarıyla birlikte kullanılan akışkanlaştırıcılar

PÇ ile birlikte kullanılan birçok akışkanlaştırıcı katkılar KAÇ'la da kullanılabilmektedir. Ancak teorik olarak benzer özellikler gösterse de akışkanlaştırıcı türleri, KAÇ ve PÇ'deki oksitlerin ve bu oksitlerin oluşturduğu hidratasyon ürünlerinin farklılığından dolayı değişik performanslar gösterebilir. Literatürde, KAÇ ile akışkanlaştırıcı türlerinin etkileşimine dair yeterli miktarda çalışma olmadığından da bu

performanslar ve özellikle akışkanlaştırıcı katkıların KAÇ'da meydana getirebileceği ikincil etkiler de tam olarak bilinmemektedir.

Bilindiği gibi piyasada aktif olarak kullanılan akışkanlaştıcı türlerinin linyosülfonat, polikarboksilat ve polinaftalin sülfonat esaslı farklı çeşitleri bulunmaktadır. Literatüre bakıldığında, diğer tüm faktörlerden bir kenara bırakılırsa, bu katkıların PÇ'de etrenjit oluşumunu önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Özellikle KAÇ ile üretilen üçlü sistemlerin ana hidratasyon ürünü de etrenjit olduğundan, bu katkıların KAÇ'da etkileyebileceği en önemli mekanizmanın etrenjit oluşumu olduğu sonucu çıkarılabilir. Bu kapsamda bakıldığında linyosülfonat esaslı katkıların akışkanlaştırıcı etkilerinin yanında, C_3A'nın etrenjit oluşumunu hızlandırdığı da görülmüştür (Arel, 2017; Colombo ve ark., 2018). Etrenjitin oluşmadığı sistemlerde ise linyosülfonat kalsiyum alümina hidratların yapısına katılabilmektedir (Ramachandran ve Feldman, 1972). Polinaftalin sülfonat esaslı akışkanlaştırıcı katkıların ise hem etrenjitin kristal yapısına hem de etrenjitin kristal yapısının akışkanlaştırıcının etkinliğine karşı iki yönlü olumlu ilişkisi mevcuttur (Prince ve ark., 2003). Ayrıca düşük alkali içeriğine sahip çimentolarda naftalin sülfonat esaslı akışkanlaştırıcıların etkinliği de linyosülfonat esaslı katkılara göre daha düşüktür (Yahia ve Tanimura, 2015). Polikarboksilat esaslı katkılar ise etrenjit oluşumunu ve sistemdeki etrenjitlerin yüzey alanını önemli ölçüde artırabilir (Dalas ve ark., 2015). Tüm bu çalışmalara bakıldığında çeşitli akışkanlaştırıcı katkıların etrenjit oluşumunu artırması sebebiyle, harçların her ne kadar iyi bir akışkanlık özelliği göstermesine sebep olsada akışkanlığını daha çabuk yitirmesine sebep olabileceği de söylenebilir (Colombo ve ark., 2018; Dalas ve ark., 2015; Prince ve ark., 2003).

2.5.2. Kalsiyum aluminat çimentolarıyla birlikte kullanılan priz hızlandırıcılar

KAÇ, çözünme hızı PÇ'den daha yüksek olan bir çimento türüdür. Ancak bu hızlı çözünme KAÇ'ın erken hidratasyon ürünleri olan CAH_{10} ve C_2AH_8 gibi ürünlerin zor indüklenmesi sebebiyle özellikle bu ürünlerin baskın olarak oluştuğu düşük sıcaklıklarda hidratasyonun başlaması PÇ'ye benzer bir zaman geçmesine sebep olabilir. Ancak hidratasyonun başlaması ve bitmesi arasındaki süre (açık zaman), PÇ'den çoğu durumda kısa sürmektedir.

KAÇ'daki indüklenme periyodunu tetiklemek, priz başlama ve bitiş sürelerini düşürebilmek amacıyla katkı olarak en çok lityum tuzları kullanılmaktadır ($LiCO_3$, $LiSO_4$, LiCl, $LiNO_2$ vb.). Lityum tuzlarının KAÇ üzerindeki etki mekanizmaları kullanılan

lityum tuzunun çeşidine göre bazı farklılıklar gösterse de temelde Li^+ iyonlarının KAÇ'lardaki hidratlı fazların çökelmesinin hızlanmasına olan katkısı gösterilebilir (Bensted, 1994; Damidot ve ark., 1996; Matusinovic ve ark., 1994). Goetz – Neunhoffer (2008)'in priz hızlandırıcı olarak $LiCO_3$ kullanarak yaptığı bir çalışmada ise, Li^+ iyonlarının literatürde bilinen etkisine ek olarak, hidratasyonun erken aşamasında LA_2H_{10} olarak bir bileşik oluşturduğunu, bu bileşiğin de çimentodaki CA'nın üzerinde CAH çekirdeklenmesini önleyerek, oluşabilecek bir geçirimsiz film tabakasını da önleyebildiğini göstermiştir. Daha sonra Li^+ iyonlarının Ca^{2+} iyonlarıyla hızlıca yer değiştirebildiği bu bileşik CAH_{10}'nun da çökelmesini hızlandırabilmektedir. Duran ve ark. (2016) ise Li^+ iyonlarının varlığında, hidratasyonun erken aşamalarında AFm fazlarına benzer bir şekilde oluşan bu yapıların ortamdaki serbest Al iyonlarını azalttığından çözeltideki Ca/Al oranının artmasına sebep olduğunu, bu yüksek oranında C_3A'nın hidratasyonuna benzer bir şekilde hidratasyon hızını daha da artırdığını ortaya koymuşlardır.

Gosselin ve ark. (2010), priz hızlandırıcı olarak $LiSO_4$ kullanarak yaptıkları bir çalışmada ise, $LiSO_4$'ün de diğer lityum tuzları gibi kalsiyum alümina hidratların çökelme hızını artırdıklarını belirtmişlerdir. Ancak yaptıkları çalışmada, Goetz – Neunhoffer (2008) ve Duran ve ark. (2016)'nın yaptıkları çalışmanın aksine AFm'ye benzer bir ara faz olan lityum alümina hidrat yapı gözlemlememişlerdir. Bunun yerine $LiSO_4$'ün daha kararlı ve daha yoğun hidratların çökelmesini hızlandırdığını ve bu tarz yapıların daha düzenli bir şekilde çökelmesine sebep olduğunu belirtmişlerdir.

Lityum tuzların hidratasyona etkisi sadece hidratasyon hızını artırmakla sınırlı değildir. Niziurska ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada lityum tuzlarının, KAÇ'larda oda sıcaklığında normalde 28 günde meydana gelen C_3AH_6'ya dönüşüm reaksiyonlarını 24 saate kadar düşürerek, KAÇ'larda meydana gelen dönüşüm reaksiyonlarının süresini de hızlandırdığını belirtmişlerdir.

2.5.3. Kalsiyum aluminat çimentolarıyla birlikte kullanılan priz geciktiriciler

KAÇ ile üretilen sistemlerde prizi yavaşlatmak veya geciktirmek için kullanılan katkılar ile PÇ'de kullanılan katkılar arasında önemli farklar mevcuttur. Örneğin klor içeren katkılar, KAÇ'ın hidratasyonunu önemli ölçüde geciktirirken, PÇ'de priz hızlandırıcı olarak en etkili katkılardan biridir (Mehta ve Monteiro, 2014). Çeşitli

katkıların bu farklı mekanizması, çimentolar arasındaki çözünme ve çökelme süreçlerindeki farklılıklardan meydana gelmektedir.

KAÇ'larda priz geciktirici olarak en çok kullanılan katkılar sitrik asit, tartaric asit, glukonat vb. hidroksikarboksilik asitlerdir. Bu tarz asitler genellikle KAÇ'lı bir sistemdeki pH'ı düşürerek, sistemin daha düşük bir C/A oranına sahip olmasına ve böylece hidratasyonun yavaşlamasına sebep olur (dos Santos ve ark., 2019). Bu tarz katkıların KAÇ'lı sistemlerde prizi yavaşlatabilmesinin bir diğer önemli sebebi de etrenjit oluşumunu da bir süreliğine engelleyebilmesidir (Goetz-Neunhoeffer, 2007; Xiaowei ve ark., 2016). Etrenjitin üçlü sistemlerin hızlı dayanım özellikleri üzerine etkisi düşünüldüğünde, bu gibi priz geciktirici katkılarla oluşumunun yavaşlaması üçlü sistemlerin daha uzun sürebilecek bir akışkanlık kazanabilmesine imkan sağlayabilir. Ancak, priz geciktiricilerin KAÇ'lı sistemler üzerindeki uzun dönemli etkileri konusunda literatürde yeterli çalışma bulunmamakla birlikte, yapılan bazı çalışmalarda da birbiriyle çelişkili sonuçlar bulunmaktadır.

2.5.4. Kalsiyum aluminat çimentolu sistemlerde kullanılan diğer katkılar

KAÇ'ların özelliklerini iyileştirmek ve geliştirebilmek için son yıllarda farklı katkılarla üretilmiş KAÇ'lı sistemler bilim insanları tarafından araştırılmaktadır. Bu araştırmalara bakıldığında, PÇ'de son on yılda yeni denenmeye başlayan ve etkinliği ispatlanmış bazı malzemelerin ve/veya katkıların KAÇ'da da denenmesi yolunun seçildiğini söylemek yanlış bir yaklaşım olmayacaktır.

Örneğin Son ve ark. (2018), PÇ'de etkinliği ispatlanan ancak KAÇ'da daha önce denenmemiş olduğundan nano silika katkı ile KAÇ'lı karışımlar üretmişler ve nano silikanın KAÇ'daki etkilerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara bakıldığında, nano silika katkıların KAÇ'daki straetrenjit oluşumunu uzun dönemde destekleyebileceğini ve dönüşüm reaksiyonlarını hafifletebileceğini gözlemlemişlerdir.

Engbert ve ark. (2020) ise özellikle son yıllarda lityum iyon pillerin kullanımlarının artması sebebiyle KAÇ'da priz hızlandırıcı olarak kullanılan lityum tuzlarının yerine benzer hızlandırıcı etkiyi gösterdiklerinden dolayı aljinatların kullanımını önermişlerdir.

Tüm bu araştırmalara ve literatürde KAÇ ile yapılan çalışmalara bakıldığında KAÇ'ın kullanım yerine göre çok büyük avantaj sağlayabilecek üstün özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Bunun yanında ise sahip olduğu dönüşüm reaksiyonları sebebiyle

de taşıyıcı sistemler gibi mekanik stabilitenin çok önemli olduğu yapısal sistemlerde kullanımı imkânsız bir hale gelmektedir. Ayrıca yaklaşık 150 yıl önce ve PÇ'nin icadından yaklaşık 20 yıl sonra bulunmasına karşın, literatürde KAÇ ile yapılan çalışmalar PÇ ile yapılan çalışmalara göre çok azdır. Özellikle önümüzdeki yıllarda, geçmiş teknolojileri zorlayan teknolojik gelişmelerle birlikte üstün özelliklerde yeni nesil yapı malzemelerine (beton, çimento, ikili ve üçlü sistemler vb.) ihtiyaç duyulacağı yadsınamayacak bir gerçektir. Bu tez çalışmasında ortaya çıkan bulguların, KAÇ'ın karmaşık hidratasyon ve dayanım gelişimi aşamalarıyla ilgili literatüre katkı sunması, bilinmezlikleri azaltarak bu sistemleri daha iyi anlamak ve yorumlamak konusunda diğer araştırmacılara fikir vermesi açısından önemli olacağı değerlendirilmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması kapsamında KAÇ tabanlı, yüksek erken dayanıma sahip ikili ve üçlü sistemler hazırlanmıştır. Bu üçlü sistemler tasarlanırken KAÇ'ın yukarıda sayılan dönüşüm reaksiyonları sebebiyle meydana gelen dezavantajlarını ortadan kaldırmak, KAÇ'ın en önemli avantajlarından olan yüksek erken dayanıma sahip harçlar üretmek amacıyla şu metodoloji dikkate alınmıştır;

i. Saf halleriyle kullanımları sebebiyle, dönüşüm reaksiyonları sonucu dayanım düşüşlerinin görüldüğü KAÇ'larda literatürden de görüldüğü üzere etrenjiti baskın hale getirecek böylece KAÇ'ların yarı kararlı fazları yerine etrenjit oluşumunu destekleyerek hidratasyon ürünleri içindeki yarı kararlı fazların azaltılması için üçlü sistemde $CaSO_4$ kullanılması,
ii. Oluşacak bu etrenjitli hidratasyon ürünlerinin stabilitesini artırmak, kararlı ve stabil bir yapıda olduğu literatürdeki çalışmalarda bilinen straetlingit oluşumunu desteklemek için, üçlü sistemlerdeki etkinliği hakkında literatürde çok fazla çalışma da bulunmayan yüksek oranda amorf silis içeriğine sahip olduğu bilinen Silika Dumanı (SD) kullanılması,
iii. Tüm sistemlerde, erken hidratasyonu hızlandırmak ve hızlandırılan reaksiyonun ilk dakikalardan itibaren, üçlü sistemlerin hidratasyon ürünlerine etkisini inceleyebilmek için sistemlere lityum sülfat ($LiSO_4$) eklenmesi,
iv. Literatürde hakkında kısıtlı bilgi bulunan, nano katkıların üçlü sistemlerdeki etkinliğini inceleyebilmek için karışımlara amorf nano-silika ve nano-$CaSO_4$ ilave edilmesi.

Yukarıdaki metodoloji ile tasarlanan üçlü sistemler üzerinde ilk aşamada, karışımlarda en yüksek performansı gösteren agrega tipi ve granülometrisi, $CaSO_4$ türü ile katkılar eklenirken kullanılacak karıştırma yönteminin belirlenmesi için ön deneme karışımları hazırlanmıştır. Belirlenen yöntemlere ve malzemelere göre daha sonra nihai karışımlar hazırlanmış ve harçların dayanım gelişimleri, boyutsal stabiliteleri bu harçlar üzerinden belirlenmiştir. Son olarak hazırlanan harçlar içinden seçilen numunelerden mikroyapısal analizler için numuneler hazırlanmıştır.

3.1. Materyal

3.1.1. Kalsiyum Aluminat Çimentoları

Tasarlanan ikili ve üçlü sistemlerde, Kerneos / Imerys Aluminates firması tarafından üretilen ve düşük, orta ve yüksek alumina içeriğine sahip olan sırasıyla Ciment Fondü, Secar 51 ve Secar 71 KAÇ'ları kullanılmıştır. Distribütör firmadan temin edilen çimentolar, analiz süreçleri boyunca karbonatlaşmaya uğramaması ve nem almaması için, laboratuvara getirildikleri anda plastik torbaların içerisine konulmuştur. Ayrıca her plastik torbaya, etkinliği %50'nin altında bağıl nemin bulunduğu ortamlarda silika jellere göre daha yüksek olan (Bulut ve ark., 2009) bentonit kilinden üretilmiş nem tutucu-kurutucular konulmuş ve ağızları sıkıca kapatılmıştır (Şekil 3.1).

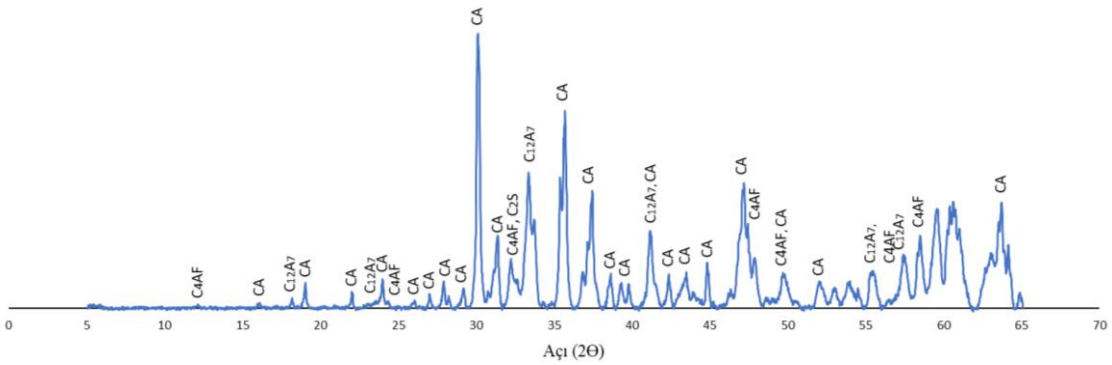
Şekil 3.1. Numunelerin saklanması a) Numunelerin plastik torbalara konulması, b) Poşet içerisindeki nemi tutabilmek amacıyla kullanılan bentonit kil nem tutucu

Tez kapsamında araştırılacak sistemlerin hazırlanmasında kullanılan çimentoların oksit bileşenleri XRF analizi ile belirlenmiş olup sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Bunun yanında kullanılan tüm çimentoların faz bileşimleri, XRD analizleri ile belirlenmiş olup kırınım desenleri Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4'de, kimyasal analizleri ise Çizelge 3.2'de verilmiştir.

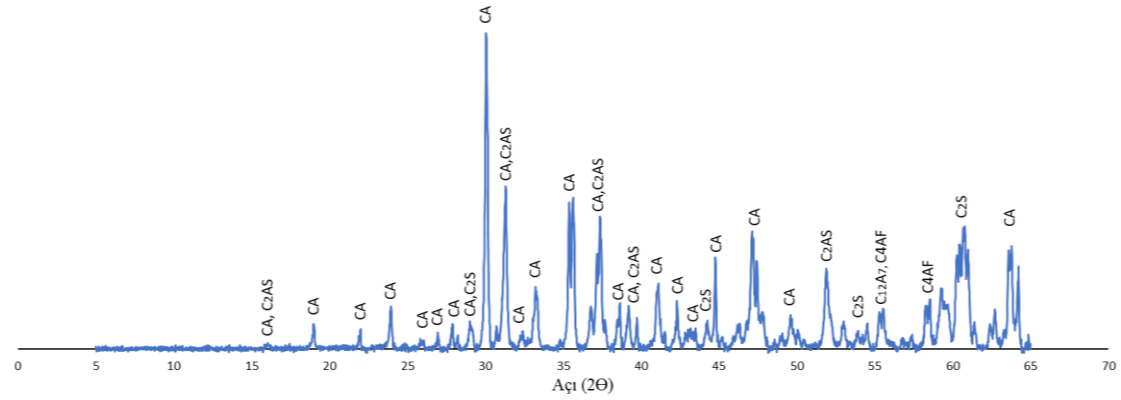
Çizelge 3.1. KAÇ'ların XRF analizi sonucu % oksit bileşenleri

	Oksitler (% ağırlıkça)													
KAÇ	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	SO_3	MgO	K_2O	TiO_2	Na_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	MnO	DMO	CO_2
Fondü	39.9	37.6	14.3	4.29	0.09	0.32	0.14	1.76	0.06	0.13	0.12	0.10	0.09	1.10
Secar51	50.5	38.4	1.48	4.62	0.07	0.32	0.25	2.30	0.07	0.11	0.07	0.02	0.12	1.67
Secar71	68.3	30.2	0.17	0.32	0.02	0.11	0.02	-	0.31	0.01	0.01	-	0.01	0.52

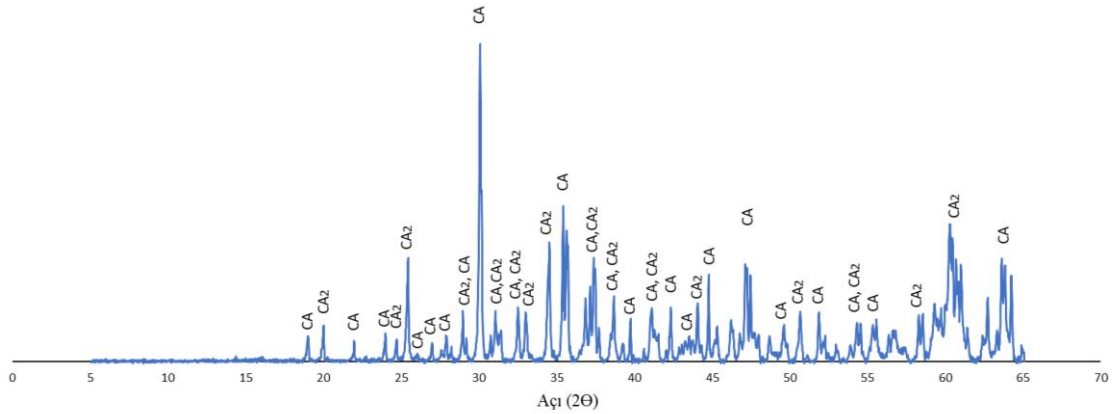
DMO : Diğer Minör oksitler



Şekil 3.2. Ciment Fondü XRD deseni



Şekil 3.3. Secar 51 XRD deseni



Şekil 3.4. Secar 71 XRD deseni

Çizelge 3.2. KAÇ'ların XRD analizi sonucu % çimento bileşikleri

	Çimento Bileşenleri (% ağırlıkça)						
KAÇ	CA	C_2AS	C_4AF	CA_2	C_2S	C_3A	$C_{12}A_7$
Fondü	48.3	4.6	13.7	-	7.8	<1	5.6
Secar51	66.2	19.2	<1	<1	2.8	<1	1.8
Secar71	58.7	<1	-	37.2	<1	-	1.1

Numunelerin XRF analizleri ODTÜ MERLAB bünyesinde, 105 ^{0}C'de 1 gün kurutulduktan sonra pelletleme yöntemiyle hazırlanan toz numuneler üzerinde bor-uranyum aralığında gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri ise Abdullah Gül Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Bruker D8 Discover X ışını difraktometresi ile, 5-70^0 2Θ açı ve 0.020 saniye/adım hızında, bakır anot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde elde edilen oksit ve bileşen oranlarına bakıldığında Kerneos firmasının üretttiği bu KAÇ'lar için verdiği sınır değerler arasında kaldığı görülmektedir.

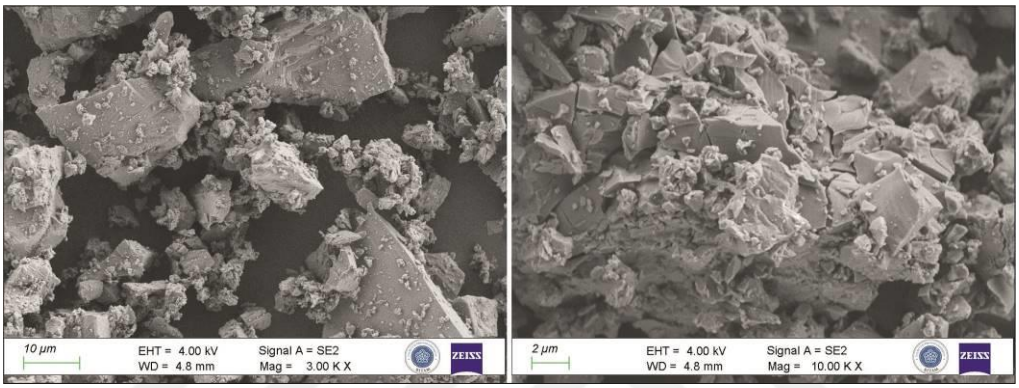
Çizelge 3.2'den görülebileceği üzere tez çalışmasında kullanılan KAÇ'ların çimento oksitlerine bakıldığında oldukça önemli farklılıklar göze çarpmaktadır. Buna göre, KAÇ'larda bulunması beklenen ana oksit faz olan CA'nın Fondu'de %48.3, Secar 51'de %66.2, Secar 71'de ise %58.7 mertebesinde olduğu görülmektedir. Diğer taraftan Bölüm 2.2.1'de ayrıntılı olarak bahsedildiği üzere, KAÇ'larda çok aktif ve hızlı reaksiyona giren bir faz olan $C_{12}A_7$ miktarının yüksekten düşüğe göre sırasıyla Fondü, Secar 51 ve Secar 71'de bulunduğu görülmektedir. Bununla birlikte, özellikle yüksek oranda alümina içeriğine sahip KAÇ'larda görülen ve reaksiyon hızı düşük bir faz olan CA_2'nin ise en yüksek oranda Secar 71'de bulunduğu, diğer iki KAÇ'da ise varlığının ihmal edilebilecek kadar düşük oranlarda olduğu tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasının ana amaçlarından birisinin KAÇ'lı sistemlerin mekanik ve mikroyapısal özelliklerini ve bu özelliklerin hidratasyon ürünleriyle olan ilişkisini anlayabilmek olduğundan, farklı oksit içeriklere sahip KAÇ'ların kullanımı, oluşturabileceği hidrate yapıların gözlemlenebilmesi açısından önem arz etmektedir. Tez metninin bundan sonraki kısımlarında Ciment Fondü'den "$C_{12}A_7$ yüksek KAÇ", Secar 51'den "CA yüksek KAÇ", Secar 71'den ise "CA_2 yüksek KAÇ" olarak bahsedilecektir.

Temin edilen çimentoların Blaine incelik değerleri Blaine aparatı ile, özgül ağırlıkları ise Le Chatelier piknometresi ile bulunmuş ve bulunan bu değerler Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. KAÇ'ların fiziksel özellikleri

KAÇ türü	Blaine incelik değeri (cm^2/g)	Özgül ağırlık değeri (g/cm^3)
Fondü	3407	3.21
Secar 51	4306	2.99
Secar 71	3874	2.91

Ayrıca çalışmada kullanılacak KAÇ'lardan Secar 51'in FE-SEM cihazı ile görüntülemesi Necmettin Erbakan Üniversitesi BİTAM laboratuvarında yapılmış ve Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5. Secar 51 KAÇ'ın ikincil elektron FE-SEM görüntüsü

3.1.2. Silika Dumanı (SD)

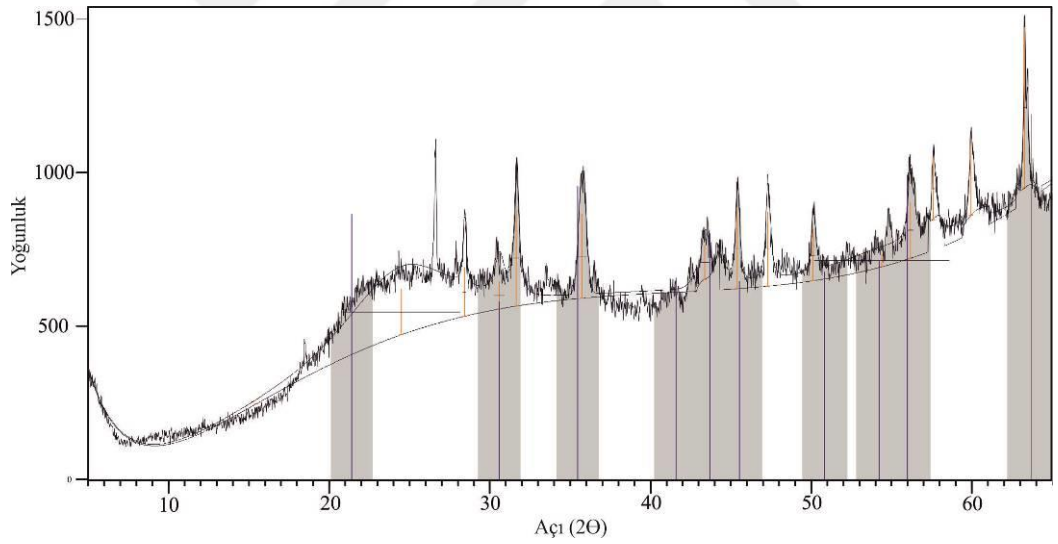
SD, elektrikli ark fırınlarında Ferrosiliko krom (FeSiCr) üretimi sırasında uygulanan çok yüksek sıcaklıklar sebebiyle açığa çıkan, küresel tanecikli, yüksek amorfluğa sahip bir sanayi atığıdır. Çok küçük partiküllerden oluşmasından (<1 mikron) dolayı genellikle baca gazlarıyla dışarı atılan bu atık, bacada bulunan elektrostatik filtreler yardımıyla tutularak depolanır. Özellikle çimento ve beton sektöründe meydana gelen gelişmelerle son yıllarda geniş bir kullanım alanına sahip olan bu atık, bu geniş kullanımı sebebiyle bir maddi değere tabi tutulduğundan, günümüzde bir sanayi atığından daha çok bir sanayi yan ürünü olarak değerlendirilmektedir. Tez çalışması kapsamında kullanılacak olan silika dumanı, Antalya ilinin Kepez ilçesinde bulunan ve ETİ Elektrometalurji A.Ş. bünyesinde üretim yapan tesisten elde edilmiştir. Elde edilen silika dumanının XRF analizi Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Silika dumanının XRF analizine göre oksit bileşenleri ve özgül ağırlığı

	Oksitler (% ağırlıkça)										Özgül Ağırlık (g/cm^3)
	SiO_2	MgO	K_2O	Na_2O	Cr_2O_3	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	CO_2	
Silika Dumanı	81.1	6.8	3.41	2.71	2.46	0.65	0.55	0.58	0.59	1.15	2.42

Çizelgeden de görüleceği üzere, temin edilen SD'nin içinde magnezyum, potasyum, krom vb. safsızlıklar mevcuttur. Ancak ETİ Elektrometalurji'nin Antalya'daki tesisi, Türkiye'deki tek Ferrosiliko krom tesisi olduğundan çalışma kapsamında bu tesisten elde edilen silika dumanının kullanılmasına karar verilmiştir.

Bu çalışma kapsamında diğer puzolanik maddelere kıyasla, silika kaynağı olarak SD'nin kullanılmasının en büyük sebebi, amorf SiO_2 oranının literatürdeki diğer puzolanlara kıyasla daha yüksek olmasıdır. SD'nin amorfluk oranını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır (Şekil 3.6). XRD analizi 5-65^0 2Θ açıda ve Cu anot ile yapılmıştır. Bölüm 3.2.4.2'de verilen yöntemle SD'nin amorfluk derecesi %84 olarak hesaplanmıştır.

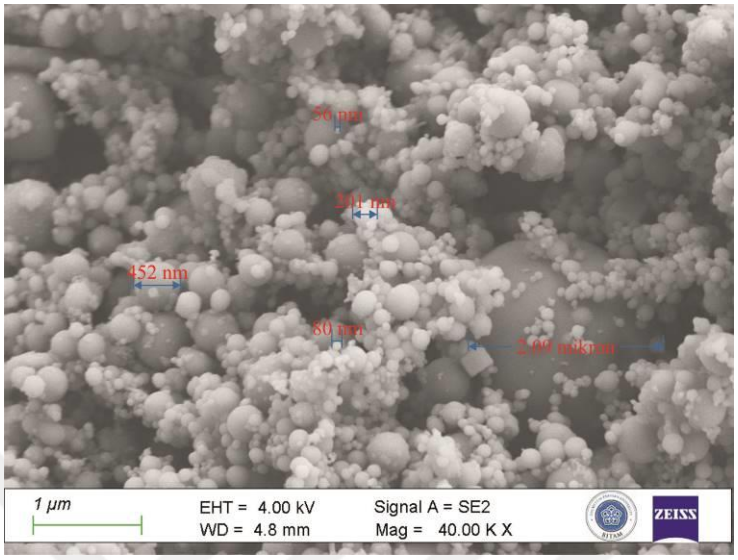


Şekil 3.6. SD'nin XRD kırınım deseni ve Gausyan arka plan halesi (#04-0359)

SD'nin, XRD kırınım deseninden de görüleceği üzere, yüksek amorfluğa sahip olduğu söylenebilir. Bu yüksek amorfluk derecesinin hidratasyon sırasında SD'nın çözünmesi üzerinde oldukça etkili olacağı değerlendirilmiştir.

Son olarak, karışımlarda kullanılan SD'nin FE-SEM ile görüntülemesi yapılmıştır (Şekil 3.7). SD'nin tanecik yapısına bakıldığında, beklendiği gibi tipik düzgün yuvarlak taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Tanecik çapları ise genellikle 650 nm ve 56 nm aralığında değişmekte olup nadir de olsa yer yer 2 mikrona kadar çıkan tanecikler de

bulunmaktadır. Buna rağmen, karışımlarda kullanılan tüm malzemelerin arasında nano malzemelerden sonra en küçük tanecik boyutuna sahip malzemenin SD'nı olduğu söylenebilir.



Şekil 3.7. SD'nin FE-SEM görüntüsü ve tanecik boyutları

3.1.3. Alçı ($CaSO_4$)

Bölüm 2.4.1.1 ve 2.4.2'de bahsedildiği üzere KAÇ'lar ile SO_4^- kaynağı olarak alçının birlikte kullanılmasının sonucu olarak hidratasyon sırasında ortaya çıkan ana hidratasyon ürünü etrenjitdir. Etrenjitin, özellikle ikili ve üçlü sistemlerde, erken dayanım üzerinde oldukça etkili olduğu bilindiğinden, bu tür sistemlerde etrenjitin oluşma hızının önemi büyüktür. Bu tarz sistemlerde SO_4^- kaynağı olarak alçının kullanılmasının en büyük sebebi ise hem temininin kolay olması hem de çözünme hızının yüksek olmasıdır. Bu tez kapsamında kullanılacak alçı türü ön deneme çalışmalarıyla belirlenmiş olup alçının belirlenme yöntemleri bu bölümde verilmiştir.

3.1.3.1. Alçı türleri

$CaSO_4$ veya inşaat sektöründe daha yaygın kullanılan ismiyle alçı, doğada en sık rastlanılan bileşiklerden birisidir. Alçı, doğada sık rastlanmasının yanında, termal santrallerde, özellikle yüksek sülfat içeriğine sahip, düşük kaliteli linyitlerin yakılması sonucu ortaya çıkan ve asit yağmurlarına sebep olan gazların bacada desülfirizasyona tabi tutulması sırasında veya çeşitli metalik bileşiklerin üretimi sırasında sanayide yan ürün olarak da açığa çıkmaktadır.

Doğada genellikle sulu halleriyle bulunan alçının, çeşitli üretim teknikleriyle bünyelerindeki su miktarları değiştirilerek farklı türleri de üretilmektedir. Alçılar bünyelerindeki kimyasal olarak bağlı su miktarlarına göre 3 farklı gruba ayrılır. Bunlar;

- Dihidrat Alçı ↔ $CaSO_4. 2H_2O$
- Hemihidrat Alçı (Paris Alçısı) ↔ $CaSO_4. 1/2H_2O$
- Anhidrat Alçı (Susuz Alçı) ↔ $CaSO_4$

Dihidrat Alçı

Dihidrat, doğada bulunan, bünyesinde 2 su molekülü barındıran alçı türüdür. Temelde dünyadaki diğer alçı türlerinin büyük bir kısmının üretimi de yine doğadan çıkarılan dihidratla yapılmaktadır. Özellikle PÇ'nin üretiminde, klinkere karıştırılan alçı türü de dihidrat alçıdır. Böylece diğer alçı türleri gibi ön öğütme ve ısıtma gibi proseslere ihtiyaç duyulmadığından PÇ'nin üretiminde en ekonomik seçenek olarak tercih edilmektedir. Ayrıca toprak sağlıklaştırma, boyalar için ikame malzemesi gibi çok farklı endüstriyel üretimde de sıklıkla kullanılmaktadır.

Hemihidrat Alçı

Hemihidrat alçı, insan eliyle bir ısıl işlem sonucu üretilen dünyadaki en eski bağlayıcalardan birisidir. Yaklaşık 5000 yıl önce Mısırlılar Firavunların mezarlarını süslemede kullanmışlardır (Ricci ve ark., 2008). Ayrıca geçmişte ve günümüzde birçok sanatçı, eserlerin çoğunda paris alçısı olarak da bilinen bu alçı türünü kullanmaktadırlar.

Hemihidrat alçı, dihidrat alçının bünyesindeki 2 molekül suyun ¾'ünün kalsinasyon yöntemiyle giderilmesi sonucu üretilen bir alçı türüdür. Böylece bünyesinde yarım molekül su kalan hemihidrat, suyla karıştırıldığında hidratasyona girerek dihidrat formuna geri döner. Bu hidratasyon reaksiyonu sonucu oluşan yeni bağlar sayesinde, yoğun bir yapıya ve yüksek bir dayanıma sahip olduğundan dolayı, özellikle inşaat sanayinde yapı alçısı ve alçı levha üretiminde, sağlık sektöründe ortopedik alçı, diş ölçü alçısı olarak oldukça sık bir şekilde kullanılmaktadır.

Hemihidrat alçının günümüzde üretilen 2 farklı türü mevcuttur. Bunlar α ve β hemihidratlardır. İki farklı hemihidrat da dihidrat alçıdan üretilmesine karşın üretim tekniklerindeki farklılık sebebiyle 2 ayrı yapısal forma sahip olmaktadır. β-hemihidrat, dihidratın bir ön öğütme işlemine tabi tutulmasının ardından, 120-130 ^{0}C sıcaklıklarda ve kuru koşullarda kalsine edilmesi ile üretilirler. α-hemihidrat ise dihidratın yüksek su buharı basıncı ile doymuş bir atmosferde ve hidrotermal koşullarda, 180-190 ^{0}C

sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle üretilir (Kelley ve ark., 1941). Her iki hemihidrat türünün de XRD kırınım desenleri aynı olduğundan, XRD gibi bir analiz yöntemiyle ayırt edilmesi mümkün değildir. Ancak α-hemihidrat daha düzgün kristal yapıya sahip olduğundan görüntüleme altında birbirinden bir ölçüde ayırt edilebilirler (Girgin, 2006).

Günümüzde inşaat sektörü başta olmak üzere bir çok sektörde en çok kullanılan tür β-hemihidratlardır. Paris alçısı olarak bilinen hemihidrat türü de budur. α-hemihidrat ise suyla hidratasyonu sonucu β-hemihidrata göre daha yüksek dayanımlara sahip olduğundan ve priz başlangıç ve bitiş süreleri de daha kısa olduğundan dolayı genellikle sağlık sektöründeki uygulamalarda tercih edilirler.

Anhidrat Alçı

Anhidrat alçı veya susuz alçı, isminden de anlaşılacağı üzere, dihidrat alçının bünyesindeki tüm suyun kalsinasyonla tamamen çıkarılması ile üretilirler. Düşük çözünme hızlarına sahip olduklarından ve hidratasyonları da oldukça yavaş olduğundan dolayı, yapısal uygulamalardan daha çok, sülfirik asit üretimi, kağıt sanayi gibi farklı sanayi alanlarında kullanılmaktadırlar.

Bu üç farklı alçı türünü temelde birbirinden ayıran en önemli fark çözünme hızlarıdır (Tzouvalas ve ark., 2004). Her biri farklı tekniklerle üretilen bu alçı türlerinden sudaki çözünme hızı en yüksek olan alçı türü hemihidrat alçıdır (Rolnick, 1954). Bu tez çalışması kapsamında da bu yüksek çözünürlükleri sebebiyle, hidratasyonun ilk aşamalarındaki etrenjit oluşum hızını artırmak amacıyla hemihidrat alçıların kullanılmasına karar verilmiştir. Ancak hemihidrat türlerinden olan α-hemihidrat ve β-hemihidrattan hangisinin kullanılacağına ise ön bir deneme çalışmasıyla karar verilmiştir.

3.1.3.2. Kullanılacak hemihidrat alçı türünün belirlenmesi

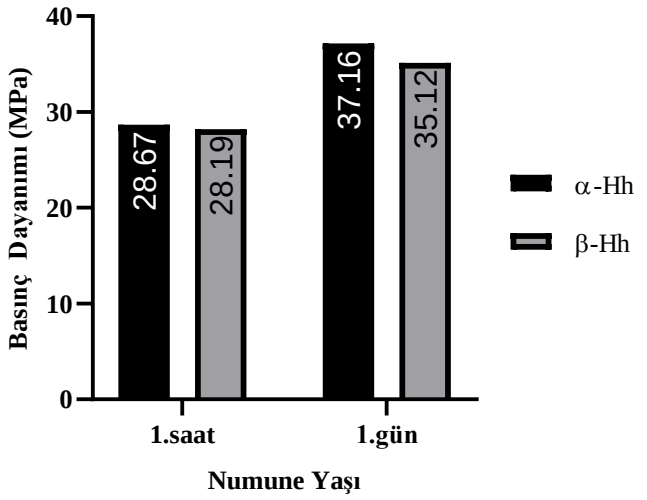
Çalışmada kullanılacak hemihidrat alçı türünün belirlenebilmesi için, Secar 51, silika dumanı ve ayrı ayrı α-hemihidrat ve β-hemihidrattan oluşan üçlü sistemler hazırlanmıştır. Karışımlarda kullanılan α hemihidrat alçı Nuh Yapı Ürünleri A.Ş. firmasının Hereke'de bulunan tesislerinden temin edilmiş, β hemihidrat olarak ise piyasada kolaylıkla bulunan bir saten alçısı tercih edilmiştir. Oluşturulan üçlü sistemlerle üretilen harçlar, 50 × 50 × 50 mm boyutlarına sahip kalıplara dökülmüş ve basınç dayanımı testleri yapılmıştır. Üretilen harçların hazırlanmasında kullanılan karışım oranları Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Ön deneme karışımları için kullanılan malzeme türleri ve oranları

	Kullanılan Malzeme Miktarları (% ağırlıkça)[2]				Bağlayıcı/ Kum[1]	Su/ Bağlayıcı
Numune Adı	Secar 51	SD	α-hemihidrat	β-hemihidrat		
α-Hh	70	15	15	-	2	0.3
β-Hh			-	15		

Dipnot: [1]Kum olarak CEN standart kum kullanılmıştır.
[2]Priz hızlandırıcı olarak KAÇ miktarının %1'i oranında $LiSO_4$, Su azaltıcı olarak da bağlayıcı oranının %3'ü oranında Sika Viscocrete PC15 kullanılmıştır.

Hazırlanan ve kalıplara dökülen harç numunelerin basınç dayanımı testleri 1. saatte ve 1.günde yapılmıştır. Basınç dayanımı testi her gruptan 3'er adet numune üzerinde belirlenmiş ve numunelerin ortalama dayanımları Şekil 3.8'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 3.8. Farklı hemihidrat alçılar ile hazırlanan numunelerin basınç dayanımlarının karşılaştırılması

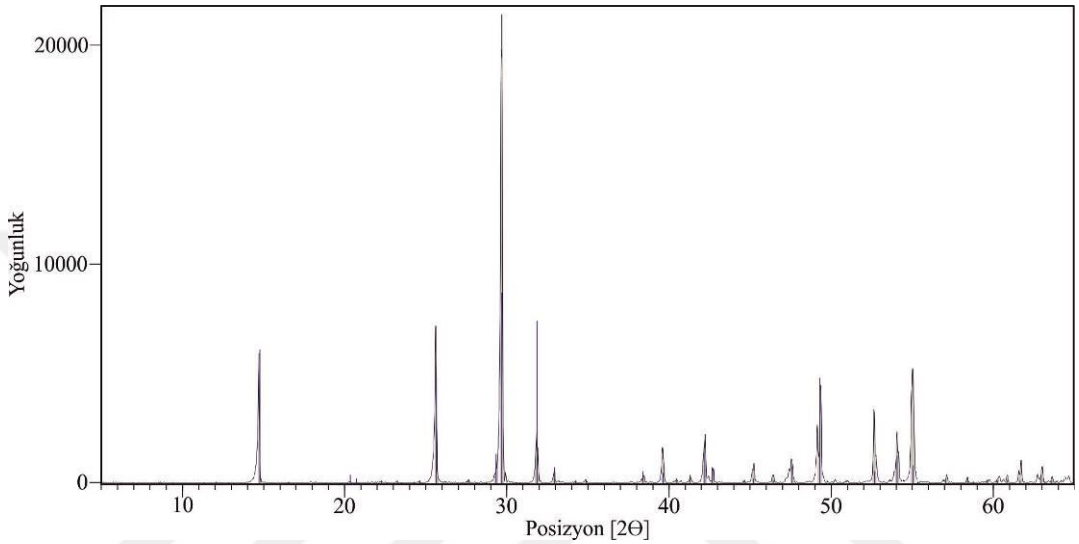
Grafikten de görüleceği üzere α hemihidrat ile hazırlanan numunelerin hem 1.saattaki hem de 1. gündeki dayanımları β hemihidrat ile hazırlanan numunelerden daha yüksektir. Bu sonuçlara dayanılarak, bu tez çalışmasında Nuh Yapı A.Ş.'den temin edilen α-hemihidrat alçının kullanılmasına karar verilmiştir. Kullanılan α hemihidratın XRF analizi ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. α Hemihidratın XRF analizi ve fiziksel özellikleri

	Oksitler (% ağırlıkça)								Özgül Ağırlık (g/cm^3)	Blaine İncelik (cm^2/g)
	SO_3	CaO	SrO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CO_2		
α-Hemihidrat	54.5	42.5	0.21	0.18	0.16	0.05	0.01	2.39	2.70	2860

Çizelge 3.6'dan da görüldüğü üzere analiz edilen α hemihidratta safsızlıkların toplam miktarı %3'ün altındadır.

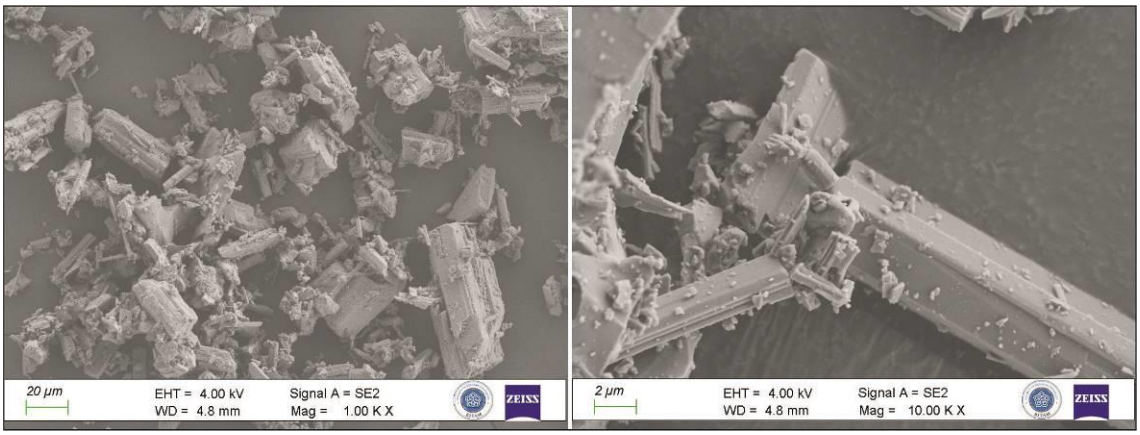
Temin edilen alçıda tespit edilmesi gereken bir diğer önemli husus da, hemihidrat yapıda olup olmadığının analizidir. Bu amaçla α hemihidrata XRD analizi yapılarak kırınım desenindeki $CaSO_4.1/2H_20$ kırınım deseni, referans desenle kıyaslanmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. α hemihidrat kırınım deseni (#33-0310)

XRD analizi kırınım deseninden de görüleceği üzere, temin edilen hemihidrat alçının pik noktaları, referans yarım sulu alçının pik noktaları ile çakışmaktadır. Bu sonuç temin edilen α-hemihidrat alçının bünyesinde yarım molekül su bağlı olduğunu teyit etmektedir.

Son olarak elektron mikroskobu ile α-hemihidrat alçının görüntülemesi yapılmış ve FE-SEM görüntüleri Şekil 3.10'da verilmiştir. Görüntülerden de görüldüğü üzere, hemihidratta referansla uyumlu çubuksu yapılar tespit edilmiştir.



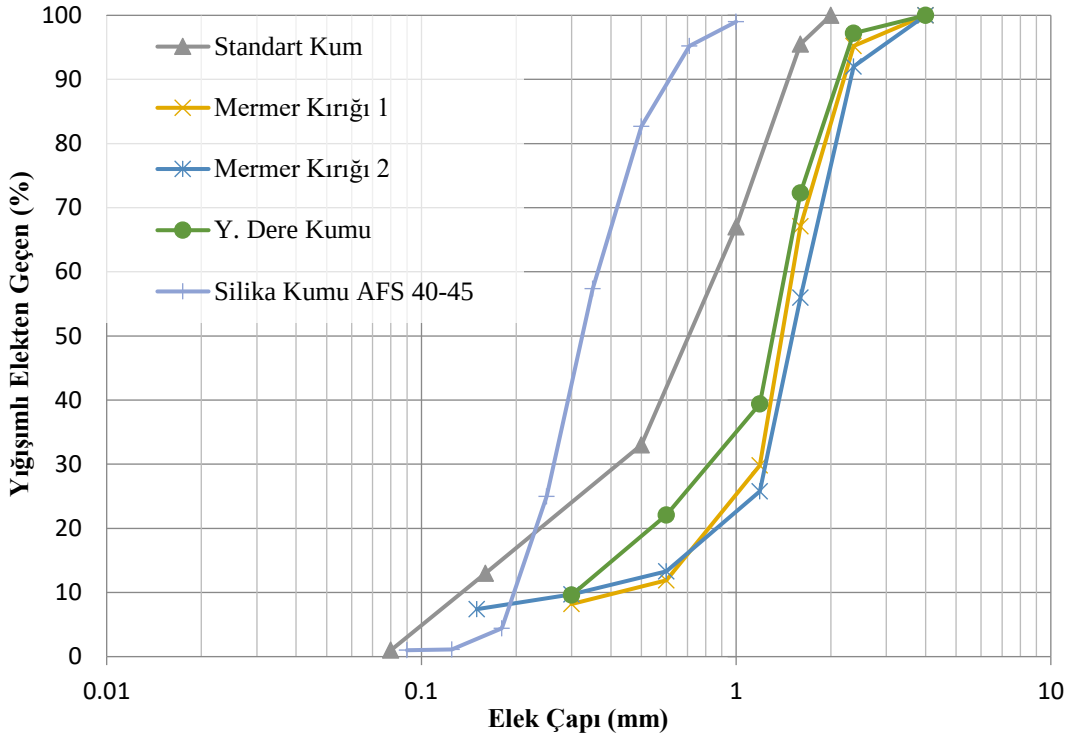
Şekil 3.10. α-hemihidrat FE-SEM görüntüleri

3.1.4. Agrega

Karışımlarda kullanılan agrega, kullanılacak alçının seçiminde izlenen yola benzer bir şekilde ön deneme karışımları yapılmak suretiyle belirlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında yapılan mukavemet deneylerinin harç numunelerde yapılacak olmasından dolayı, piyasadan da kolaylıkla temin edilebilecek farklı kimyasal içeriğe ve granülometriye sahip maksimum 4 mm çapında agregalar tercih edilmiştir. Ön deneme karışımlarında, CEN standart kumu, yıkanmış dere kumu agrega, mermer kırığı agrega ve silika kumu (döküm kumu) ile karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar, her birinden altışar numune olacak şekilde 50 × 50 × 50 mm boyutlarındaki kalıplara dökülmüştür. 20 ^{0}C sıcaklıkta ve %99 bağıl nem ortamında kürlenen numuneler 1. saatte ve 1. günde basınç dayanımı testine tabi tutulmuştur.

3.1.4.1. Agrega seçimi için ön denemeler

Ön deneme analizlerinde kullanılan CEN standart kumu LİMAK A.Ş.'den, silika kumu "AFS 40-45" özelliklerinde Çeliktaş A.Ş.'den, mermer kırığı agrega ve yıkanmış dere kumu ise Konya'daki değişik ocaklardan temin edilmiştir. Mermer kırığı agrega olarak ilk aşamada iki farklı ocaktan 2 farklı kum temin edilmiş ve analizlerde kullanılmıştır. Kullanılan agregaların granülometri eğrileri Şekil 3.11'de verilmiştir. Granülometri eğrileri verilen agregalarla üretilen numunelerin karışım oranları ise Çizelge 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Ön deneme testleri için kullanılan agregaların granülometri eğrileri

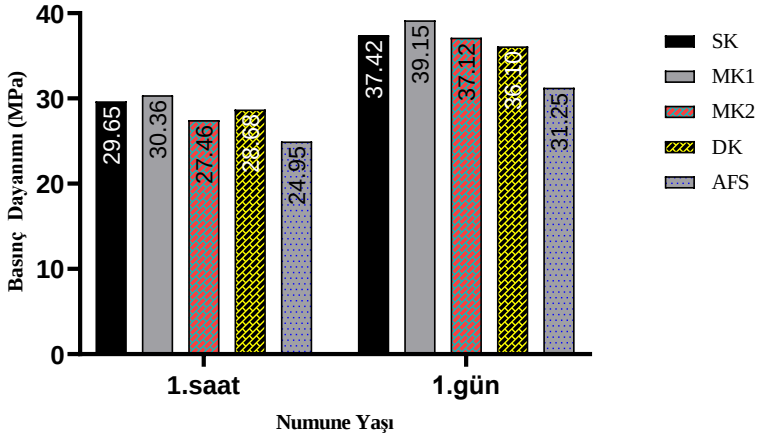
Çizelge 3.7. Agreganın belirlenmesi için hazırlanan numunelerin karışım oranları

	Kullanılan Malzeme Miktarları (% ağırlıkça)[1]			Bağlayıcı/ Kum	Kullanılan Agreganın Cinsi	Su/ Bağlayıcı
Numune Adı	Secar 51	SD	α-hemihidrat			
SK					Standart Kum	
MK1					Mermer Kırığı 1	
MK2	70	15	15	2	Mermer Kırığı 2	0.3
DK					Yıkanmış Dere Kumu	
AFS					Silika Kumu AFS 40-45	

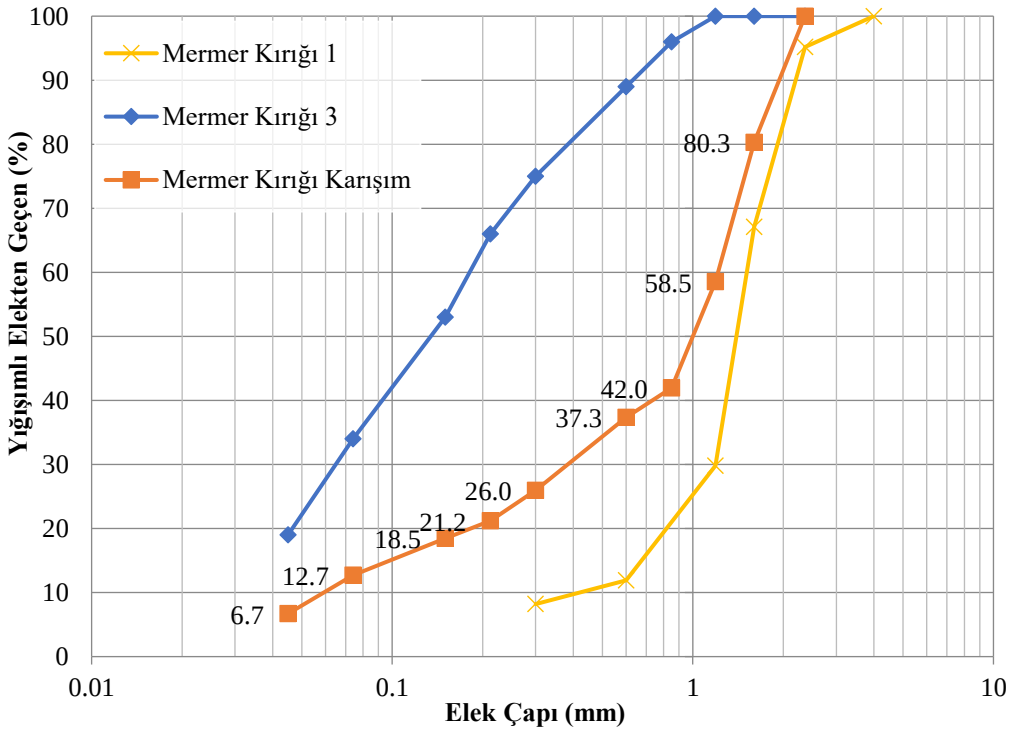
Dipnot: [1]Priz hızlandırıcı olarak KAÇ miktarının %1'i oranında $LiSO_4$, Su azaltıcı olarak da bağlayıcı oranının %3'ü oranında Sika Viscocrete PC15 kullanılmıştır.

Çizelge 3.7'de verilen oranlara göre hazırlanan ve kürlenen numunelerin basınç dayanımı değerleri Şekil 3.12'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere, hem 1.saatteki dayanımda hem de 1. gündeki dayanımda en yüksek dayanım değerini veren numune MK1 olarak isimlendirilen numunedir. Bu sebeple basınç dayanımı yönünden "mermer kırığı 1" isimli agreganın seçilmesine karar verilmiştir. Ancak Şekil 3.13'den de görüleceği üzere "mermer kırığı 1" agregasında, 0.3mm'lik eleğin üstünde kalan malzeme miktarı %92'nin üstündedir. Bu sebeple "mermer kırığı 1" isimli numunenin alındığı ocaktan daha küçük elek çap aralıklı bir agrega daha temin edilerek (mermer kırığı 3 olarak isimlendirilmiştir) bu iki numune harmanlanmış ve "mermer kırığı

karışım" adı verilen bu yeni agrega ile yeniden Çizelge 3.7'de verilen malzeme oranlarına sadık kalınarak harç numuneler hazırlanmıştır. "Mermer kırığı karışım" isimli agrega karışımı, 600 g "mermer kırığı 1" agregası ve 300 g "mermer kırığı 3" agregası ile oluşturulmuştur. Ayrıca "mermer kırığı 1" agregasından 2.36 mm'lik elek üzerinde kalan kısım, standart kumdaki maksimum dane çapına daha yakın bir karışım elde etmek için elenerek çıkarılmıştır

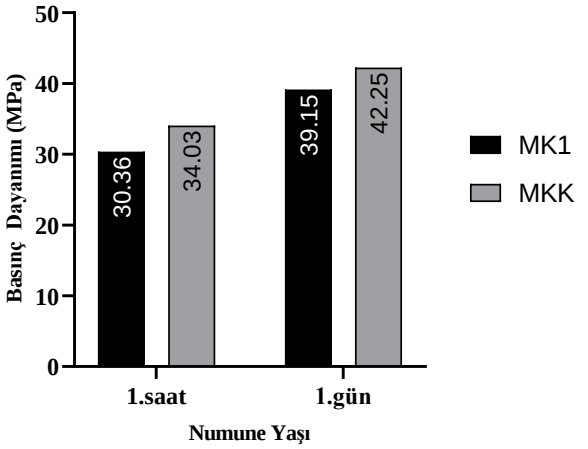


Şekil 3.12. Farklı agregalar ile hazırlanan karışımların basınç dayanımlarının karşılaştırılması



Şekil 3.13. Seçilen agreganın granülometrisinin ayarlanması

Şekil 3.13’de verilen “mermer kırığı karışım” agregası ile üretilen numunelerin, mermer kırığı 1 ile üretilen numunelerle basınç dayanımı yönünden kıyaslaması Şekil 3.14’de verilmektedir.



Şekil 3.14. Granülometri eğrisi ayarlanan agrega ile MK1 agregasının kıyaslanması (MKK: Mermer kırığı karışım)

Şekil 3.14’den de görüleceği üzere karışım yapılarak oluşturulmuş olan “mermer kırığı karışım” agregası ile üretilen harçların basınç dayanımı tüm agregaların içinde en yüksek değerde olmuştur.

Özellikle deneysel analizlerde kullanılacak agregalardan beklenen bir diğer özellik de düşük su emme kapasitesine sahip olmaları gerekliliğidir. Yüksek su emme kapasitelerine sahip agregalar, karışım suyu olarak kullanılacak suyun bir kısmını kendi bünyelerine emeceklerinden, analizlerde tercih edilen su/bağlayıcı oranının farklılaşmasına sebep olabilirler. Bu sebeple harçlarla ilgili literatürde yapılan birçok çalışmada da düşük su emme kapasitelerine sahip olduklarından standart kum tercih edilmektedir (TS EN 196-1 (2009)’e göre <%0.2). Ancak, bu tez çalışması kapsamında yapılan ön deneylerde daha yüksek basınç dayanımı değerleri verdiğinden dolayı CEN standart kumu yerine mermer kırığı karışım agregasının kullanılması düşünüldüğünden, bu agregaların su emme kapasitesine bakılmıştır. Mermer kırığı agregasının su emme kapasitesi ve özgül ağırlık değeri Çizelge 3.8’de verilmektedir.

Çizelge 3.8. "Mermer kırığı karışım" agregasının su emme ve özgül ağırlık değerleri

Malzeme	Su emme kapasitesi (%)	Özgül Ağırlığı (gr/cm^3)
Mermer kırığı karışım	0.49	2.67

Dipnot: Testler “doygun yüzey kuru” durumunda yapılmıştır.

Çizelgeden de görüleceği üzere "mermer kırığı karışım" agregasının su emme değeri her ne kadar CEN standart kumunun su emme değerinden büyük olsa da %0.49 gibi oldukça düşük bir değerdedir. Basınç dayanımı değerlerinde standart kuma göre oldukça yüksek değerler verdiğinden ve su emme değeri de literatürde bilinen kireçtaşı agregalara göre çok daha düşük olduğundan dolayı bu tez çalışmasında üretilecek karışımlarda agrega olarak "mermer kırığı karışım" agregasının kullanılmasına karar verilmiştir. Bu bölümden sonra tez metni içerisinde "mermer kırığı agrega" 'dan "agrega" olarak bahsedilecektir.

3.1.4.2. Seçilen agreganın oksit analizi

Karışımlarda kullanılmasına karar verilen agreganın XRF analizleri yapılarak, oksit bileşimleri incelenmiştir. Çizelge 3.9'dan da görüleceği üzere agrega yüksek oranda kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) içeriğine sahip bir agrega türüdür ve bünyesinde çok düşük miktarlarda safsızlıklar barındırmaktadır.

Çizelge 3.9. Agreganın XRF analizi

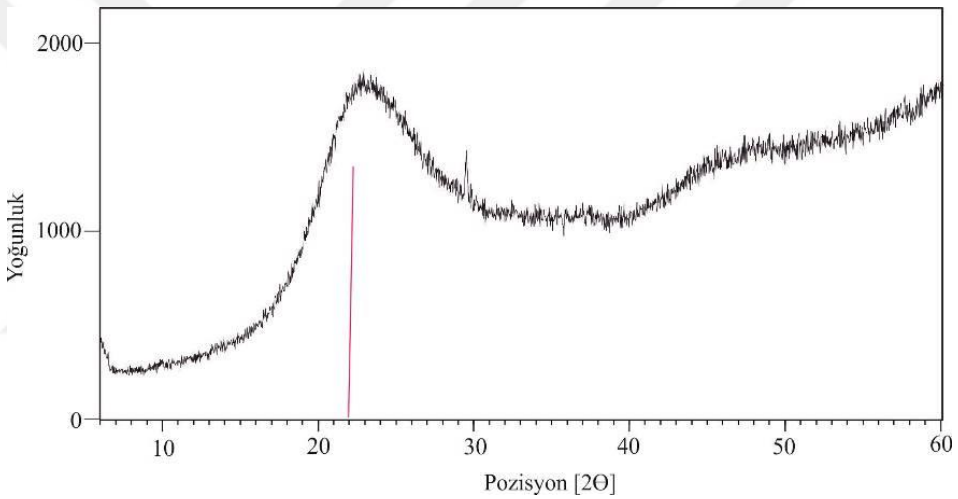
	Oksitler (% ağırlıkça)							
	CaO	CO_2	SrO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3
Agrega	61.0	38.7	0.02	0.25	0.07	0.17	0.05	0.01

3.1.5. Nano malzemeler

Nano katkı malzemeleri özellikle son yıllarda PÇ'li sistemlerin özelliklerini nano boyutlarda düzenleme, çimentolu sistemlere bir miktar elektriksel iletkenlik gibi özellikler eklemek veya kendiliğinden iyileşme gibi yeni üstün özellikler kazandırmak amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır (Chattopadhyay, 2019; Dong ve ark., 2021; Evangelia ve Maria, 2020; Kong ve ark., 2012; Qureshi ve ark., 2019; Rajasegar ve Manoj Kumaar, 2020). Ancak literatürde nano malzemelerin KAÇ'lar üzerindeki etkinliği ile ilgili çok sınırlı bilgi mevcuttur (Son ve ark., 2018). Bu sebeple bu tez çalışması kapsamında üretilecek olan KAÇ tabanlı üçlü sistemlere nano silika (NS) ve nano $CaSO_4$ ($N\overline{S}$) katkılar eklenerek, bu nano malzemelerin üçlü sistemlerdeki etkinliği incelenmiştir.

3.1.5.1. Nano Silika (NS)

Tez kapsamında, literatürde çok az bilgi bulunan nano katkıların üçlü sistemlerdeki etkinliğini gözlemleyebilmek için NS katkı sistemlere eklenmiştir. Özellikle yüksek amorfluğa sahip NS katkıdan beklenen en önemli aktivite hidratasyonun erken aşamalarından itibaren straetlingit oluşumunu teşvik etmektir. Ancak üçlü sistemlerde kullanımı hakkında çok fazla bilgi bulunmadığından, hidratasyon kinetikleri ve mikroyapı üzerinde oluşturabileceği diğer etkilerde belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla kullanılacak NS, Nanografi firmasından 28 nm boyutlarında, yüksek saflık ve amorflukta olmak üzere temin edilmiş ve XRD analizi (Şekil 3.15) ile FE-SEM (Şekil 3.16) görüntülemesi yapılmıştır.

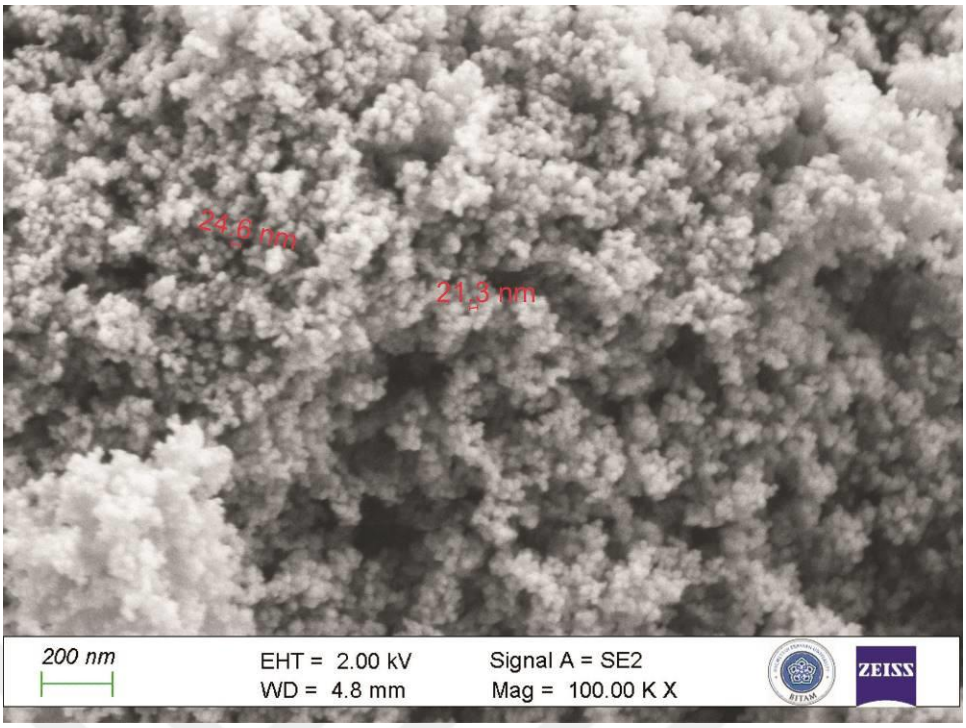


Şekil 3.15. NS'nın XRD kırınım deseni (#29-0085)

Şekil 3.15'den de görüleceği üzere, NS'nın XRD deseni üzerinde anlamlı bir pik gözlenememiştir. Kırınım deseni SiO_2 (pdf no:29-0085) ile uyumlu görünen amorf halelerden oluşmaktadır. Bu sonuç da NS'nın içerisinde kristal bir fazın gözlenemediğini ve tamamen amorf yapıdan meydana geldiğini göstermektedir.

Şekil 3.16'da verilen NS'nın FE-SEM görüntüsünde ise küresel tanecikli yapı göze çarpmaktadır. Buna göre, küresel şekilli taneciklerden oluşan NS'nın tanecik boyutları 21 nm ile 24.6 nm arasında değişmekte olup, 27 nm'den daha büyük bir tanecik gözlenmemiştir.

Yapılan analiz sonuçlarından temin edilen NS'nın istenilen özelliklerde olduğu görüldüğünden dolayı tez kapsamında NS katkı olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

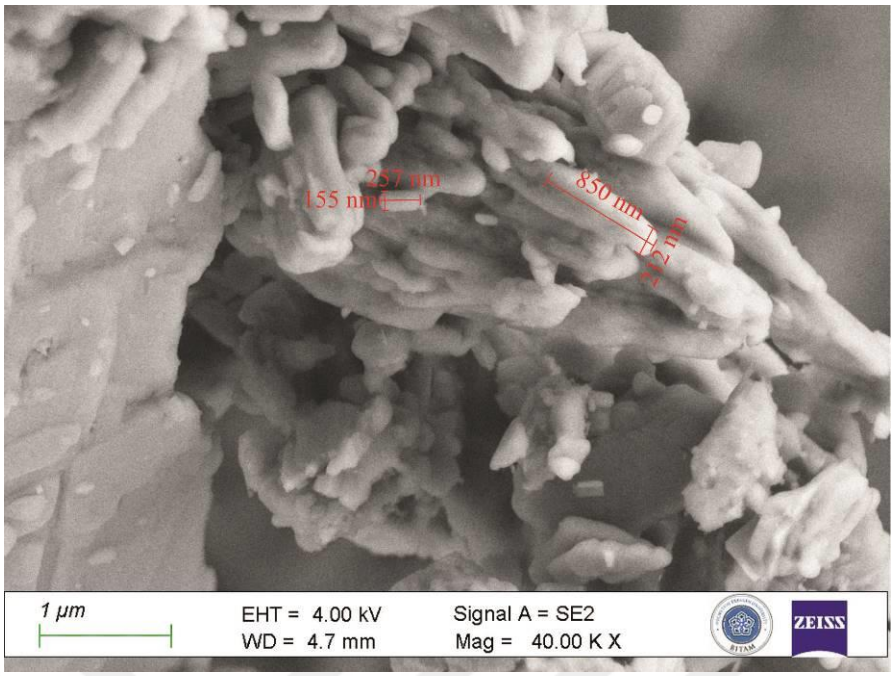


Şekil 3.16. NS'nın FE-SEM görüntüsü

3.1.5.2. Nano Sülfat ($N\bar{S}$)

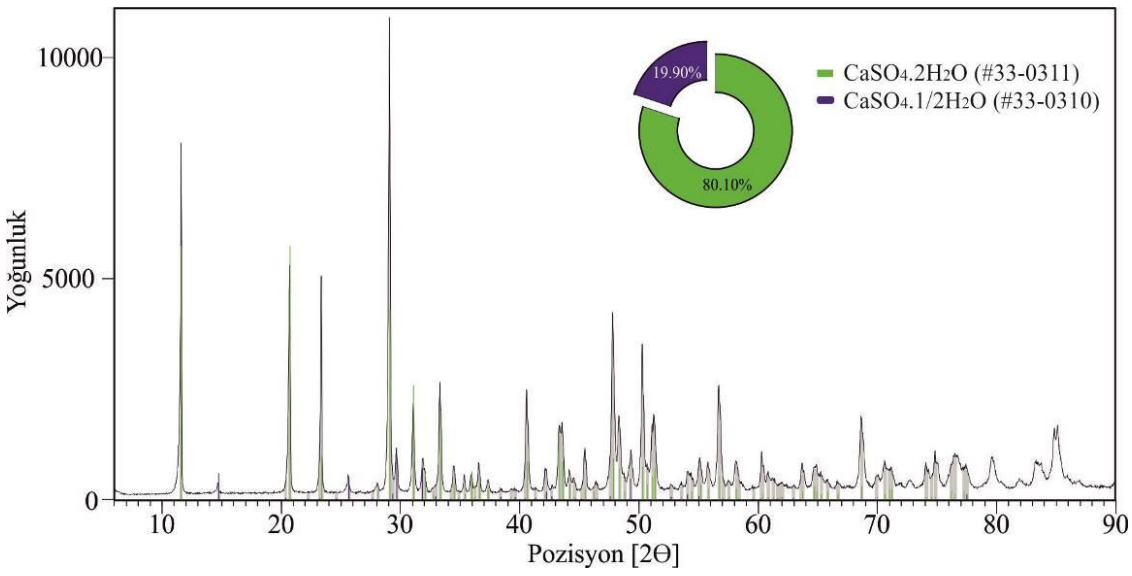
Bölüm 2.4.2'de de bahsedildiği üzere KAÇ'lar ile alçının birlikte kullanılmasının en büyük sebebi ana hidratasyon ürünü olarak etrenjiti oluşturmaktır. Ancak etrenjitin oluşumu, özellikle hidratasyonun erken aşamalarında harçların priz alma, akıcılık vb. kıvam özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. Bu kapsamda, bu çalışmada üretilecek üçlü karışımların bir grubuna α-Hh'ın yanısıra $N\bar{S}$ da ilave edilerek, bu nano katkının harçların hidratasyon kinetikleri ve etrenjit oluşumu üzerinde oluşturabileceği etki incelenmiştir. Ayrıca literatürde, KAÇ'lı üçlü sistemlere $N\bar{S}$ katkı eklenerek yapılmış bir çalışma olmadığından, bu çalışma ile $N\bar{S}$'nın bu tarz üçlü sistemlerdeki etkinliği gözlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında kullanılan $N\bar{S}$, nanografi firmasından temin edilmiştir. Literatürden çubuksu yapıya sahip olduğu bilinen $N\bar{S}$'ın tane şekillerini ve boyutlarını detaylı olarak analiz edebilmek için FE-SEM görüntülemesi (Şekil 3.17) ve bileşik yapısını analiz edebilmek için ise XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 3.18).



Şekil 3.17. N$\overline{S}$'ın FE-SEM görüntüsü

Şekil 3.17'de temin edilen N$\overline{S}$'ın, çubuksu yapılardan ve plaklardan oluştuğu görünmektedir. Çubuksu yapıların çaplarının oldukça geniş bir aralıkta olduğu gözlenmekte olup maksimum 212 nm'lik değer ölçülebilmiştir.



Şekil 3.18. N$\overline{S}$ XRD kırınım deseni ve faz analizi

N$\overline{S}$'ın Rietveld analizine göre, %80.1 oranında dihidrat alçı ($CaSO_4.2H_2O$) ve %19.9 oranında hemihidrat ($CaSO_4.1/2H_2O$) bileşiminden oluştuğu görülmektedir. Literatüre bakıldığında, N$\overline{S}$'nin faz bileşimindeki bu farklılığın, çözünme hızını

etkileyebileceği değerlendirilmiştir (Rolnick, 1954). Ancak $N\overline{S}$, karışımlar içerisinde çok az miktarlarda kullanıldığından etrenjit oluşturma kapasitesinden ziyade, α-Hh'a göre çok daha küçük boyutlarda olduğundan dolayı, hidratasyon kinetikleri üzrindeki etkileri incelenmiştir.

3.1.6. Kimyasal katkılar

3.1.6.1. Lityum sülfat ($LiSO_4$)

Tez çalışması kapsamında üretilecek olan üçlü sistemlerde hızlı dayanımı sağlamak ve hidratasyonun ilk saatlerindeki çözünme hızlarını artırıp, hidrate bileşiklerin çekirdeklenmesini kolaylaştırmak için sistemlere $LiSO_4$ eklenmiştir. Bu amaçla, Imerys Alüminat firması tarafından üretilen Peramin AXL 80 - lityum sülfat monohidrat ($LiSO_4.H_2O$) katkı kullanılmıştır. Peramin AXL 80 katkısının üretici firma tarafından verilen kimyasal bileşimi ve diğer özellikleri Çizelge 3.10'da verilmektedir.

Çizelge 3.10. LiSO4 katkının kimyasal ve fiziksel özellikleri (Imerys Alüminat, 2019)

Peramin AXL 80	Limit Değerler
$LiSO_4.H_2O$ içeriği (kütlece)	> %97
Su içeriği (kütlece)	%13-14.5
Renk	Beyaz
200 μm'lik elekte kalan	<%1

3.1.6.2. Akışkanlaştırıcı katkı

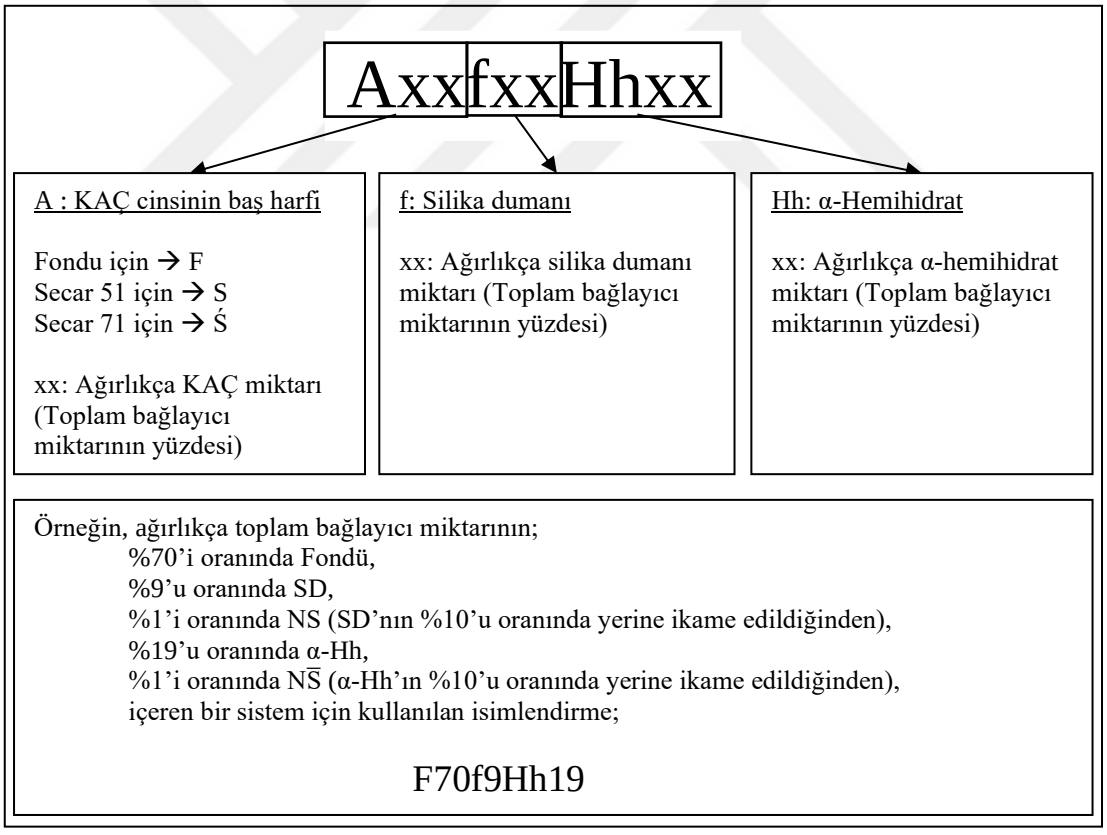
KAÇ'larda ileri yaşlarda dayanım düşüşlerini sınırlayabilecek en önemli etken karışımlardaki su/bağlayıcı oranının düşük tutulmasıdır. Şekil 2.2'de de gösterildiği üzere, düşük su/bağlayıcı oranları oluşacak yarı kararlı fazların miktarını azaltarak ve kademeli bir dönüşüm sağlayarak, dönüşüm reaksiyonları sonucu yüksek poroziteli matris yapının ortaya çıkmasını engelleyebilir. Bu sebeplerle bu çalışma kapsamında incelenecek olan üçlü sistemlerde düşük bir su/bağlayıcı oranı seçilerek dönüşüm reaksiyonları sonucu oluşabilecek dayanım düşüşlerinin önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, çalışma kapsamında üretilecek olan üçlü sistemlerde ana hidratasyon ürünü olarak etrenjitin oluşması beklendiğinden, düşük su / bağlayıcı oranı sayesinde boyutsal stabilitenin de sağlanabileceği değerlendirilmiştir.

Bilindiği gibi düşük su/bağlayıcı oranına sahip harç ve betonlarda akışkanlığı ve yerleşmeyi sağlayabilmek, ancak akışkanlaştırıcı katkılar sayesinde mümkün olabilmektedir. Bu sebeple, çalışma kapsamında düşük su / bağlayıcı oranı seçileceğinden harç numunelerin akıcılığını ve kalıplara yerleştirmeyi sağlayabilmek için etkinliği literatürde kanıtlanmış (Bölüm 2.5.1), modifiye polikarboksilat esaslı, Sika firmasına ait Viscocrete PC 15 akışkanlaştırıcı katkı kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Karışım oranlarının belirlenmesi

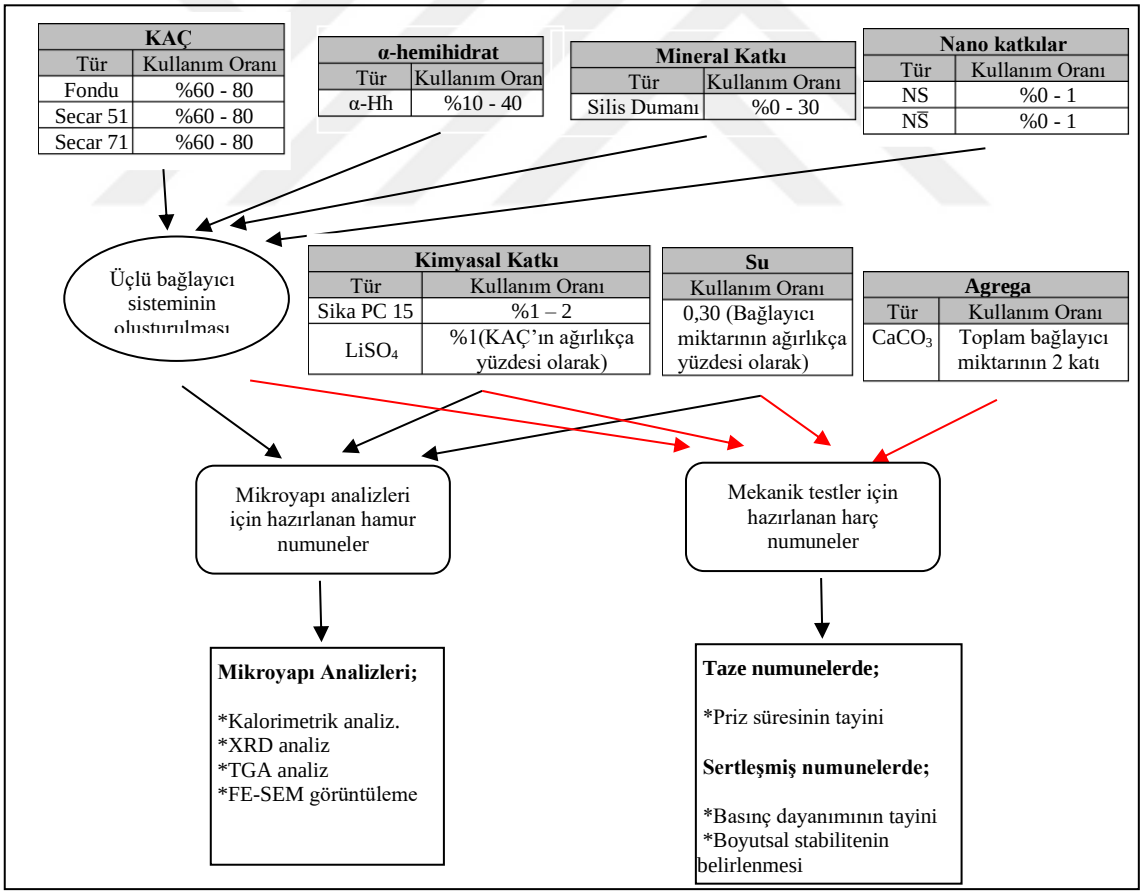
Tez çalışmasında incelenecek üçlü karışımların karışım oranlarının belirlenirken, literatürde daha önce KAÇ'lar ile yapılmış çalışmalar dikkate alınmıştır. Hazırlanan numunelerin isimlendirilmesinde kullanılan yöntem Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.19. Hazırlanan numunelerin isimlendirilmesi

Üretilecek üçlü sistemler, KAÇ tabanlı olacağından, kullanılacak KAÇ'ın ağırlıkça oranı diğer bağlayıcı ve mineral katkılardan daha yüksek oranda tutulmuştur. İlk aşamada Şekil 3.20'deki tablolarda verilen değişken oranlarda KAÇ, α-Hh ve SD ile

üçlü sistemler oluşturulmuştur. Bunun yanında bazı numunelerde, nano malzemelerin üçlü sistemlerdeki etkinliğini görebilmek için kullanılan; NS, SD'nin bir kısmının yerine, N$\overline{S}$ ise α-Hh'ın bir kısmının yerine ikame edilerek kullanılmıştır. Bu nano katkılar SD ve α-Hh'ın yerine ikame malzemesi olarak kullanıldığından, kullanıldığı oran kadar numune isimlendirmesinde yerine ikame edilen malzemenin yüzdesinden düşülerek varlığı belirtilmiş, ayrıca isimlendirmeye bir simge eklenmemiştir (Bakınız: Şekil 3.19- Örnek isimlendirme). Bu şekilde elde edilen üçlü sisteme, agrega, su ve kimyasal katkılar ilave edilerek harç numuneler, sadece su ve kimyasal katkılar ilave edilerek ise hamur numuneler elde edilmiştir. Harç numuneler, mekanik ve fiziksel özelliklerin belirlenebilmesi amacıyla, hamur numuneler ise agreganın etkisinden arındırılmış şekilde oluşacak fazların özelliklerinin daha doğru bir şekilde belirlenmesi amacıyla üretilmiştir. Bu şekilde hazırlanan karışımlardan bazılarında kullanılan malzemelerin miktarları (% ve g olarak) örnek teşkil etmesi açısından Çizelge 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.20. Karışımlarda kullanılan malzeme oranları ve farklı analizler için hazırlanan numune tipleri

Çizelge 3.11. Bazı numuneler ve bu numunelerin hazırlanmasında kullanılan malzeme miktarları

Numune adı	Numune tipi	Kullanılan malzeme miktarları ve oranları (g ve %)																					
		Üçlü sistem bağlayıcı														Agrega		Su		Kimyasal katkılar			
		Fondü		Secar 51		Secar 71		SD		α-Hh		NS[1]		$N\overline{S}$[1]						$LiSO_4$[4]		Sika PC 15[1]	
		g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	b/a[2]	g	s/b[3]	g	%	g	%
S60f10Hh30	Harç	-	-	180	60	-	-	30	10	90	30	-	-	-	-	600	2	90	0.3	1.8	1	6	2
S70f10Hh19	Hamur	-	-	105	70	-	-	15	10	28.5	19	-	-	1.5	1	-	-	45	0.3	1.05	1	1.5	1
S60Hh40	Harç	-	-	180	60	-	-	-	-	120	40	-	-	-	-	600	2	90	0.3	1.8	1	6	2
Ś70f9Hh19	Hamur	-	-	-	-	105	70	13.5	9	28.5	19	1.5	1	1.5	1	-	-	45	0.3	1.05	1	1.5	1
Ś70f9Hh20	Harç	-	-	-	-	210	70	27	9	60	20	3	1	-	-	600	2	90	0.3	2.1	1	6	2
Ś70Hh30	Hamur	-	-	-	-	105	70	-	-	45	30	-	-	-	-	-	-	45	0.3	1.05	1	1.5	2
F70f10Hh20	Harç	210	70	-	-	-	-	30	10	60	20	-	-	-	-	600	2	90	0.3	2.1	1	6	2
F70f9.5Hh19.5	Harç	210	70	-	-	-	-	28.5	9.5	58.5	19.5	1.5	0.5	1.5	0.5	600	2	90	0.3	2.1	1	6	2
F80Hh20	Harç	240	80	-	-	-	-	-	-	60	20	-	-	-	-	600	2	90	0.3	2.1	1	6	2

Dipnot: [1]Toplam üçlü sistem bağlayıcı miktarının yüzdesi olarak
[2]b/a : "üçlü sistem bağlayıcı / agrega" oranı
[3]s/b : "su / üçlü sistem bağlayıcı" oranı
[4]$LiSO_4$'ün bağlayıcı sistem içindeki KAÇ miktarına göre yüzdesi

Notlar:

1. Hamur numunelerde, harç numunelere göre toplam katı madde miktarı azalacağından dolayı akışkanlaştırıcı (Sika PC 15) miktarı yarı oranda azaltılmıştır.
2. Tüm çimento türlerinde, SD'nin etkinliğini görebilmek için, herhangi bir SD ve / veya nano katkı içermeyen referans numuneler üretilmiştir.
3. Tüm numunelerin hazırlanmasında kullanılan s/b ve b/a oranları sabit tutulmuştur.

3.2.2. Numunelerin hazırlanması

3.2.2.1. Mekanik analizler için numunelerin hazırlanması ve uygulanan karıştırma yöntemi

Üçlü sistemlerin mekanik testlerinde kullanılacak Harç numunelerin hazırlanması sırasında aşağıdaki karıştırma yöntemi benimsenmiş ve uygulanmıştır;

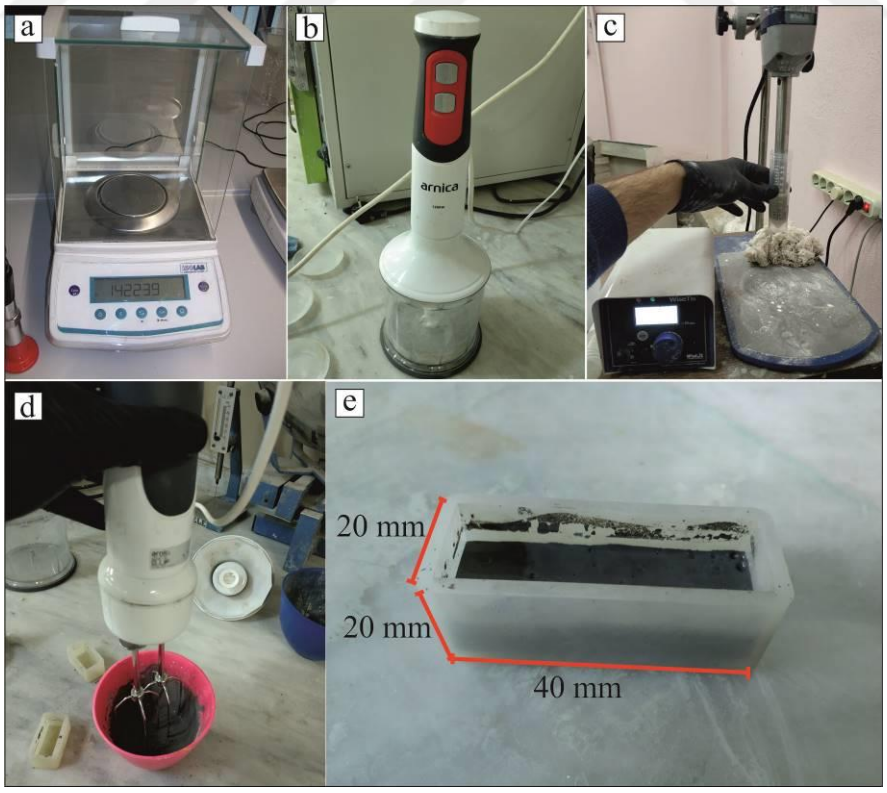
- İlk aşamada üçlü bağlayıcı sistemini oluşturan KAÇ, SD ve α-Hh tartıldıktan sonra bir laboratuvar mikseri yardımıyla kuru bir şekilde 5 dk boyunca karıştırılmıştır.
- EK I'de belirlenen yönteme göre, diğer bir kapta su, akışkanlaştırıcı katkı, $LiSO_4$ ve varsa nano katkılar birlikte 800 rpm hızında bir hızlı karıştırıcı (Şekil 3.21, Şekil 3.21b) yardımıyla 120 sn boyunca karıştırılmıştır.
- Hazırlanan sulu karışım laboratuvar mikserindeki üçlü bağlayıcı sistemin üzerine eklenerek 90 sn boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir (Şekil 3.21a). Bu sürenin son 30 saniyesinde yavaş yavaş agrega sisteme eklenmiştir. Daha sonra mikser durdurulup bir spatül yardımıyla kabın tabanına yapışan harç temizlendikten sonra, 60 sn boyunca tüm harç hızlı devirde tekrar karıştırılmıştır.
- Hazırlanan taze harç basınç dayanımı testi için 50×50×50 mm, boyutsal stabilite testi için 25×25×285 mm boyutlarındaki kalıplara döküldükten sonra plastik bir tokmak ile yerleştirilmiştir (Şekil 3.21c).

Şekil 3.21. Harç karışımlarının hazırlanması a) Laboratuvar tipi harç mikseri, b) Hızlı karıştırıcı, c) Numunelerin kalıplanması

3.2.2.2. Mikroyapı analizleri için numunelerin hazırlanması ve uygulanan karıştırma yöntemi

Mikroyapısal testlerin yapılabilmesi için hamur numunelerin hazırlanması sırasında Winnefeld ve ark. (2016) tarafından belirtilen yöntemler benimsenmiş ve aşağıdaki prosedür izlenmiştir;

- Karışımı yapılacak malzemeler hassas terazi ile tartılmıştır (Şekil 3.22a).
- Üçlü bağlayıcı sistemini oluşturacak KAÇ, α-Hh ve varsa SD, bir mutfak robotu ile kuru halde 3 dk boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.22b).
- Su, kimyasal katkılar ve varsa nano katkılar bir tüpün içerisine alınarak hızlı karıştırıcı ile 800 rpm hızında 60 sn boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.22c).
- Silikon bir kaba alınan toz bağlayıcı karışımının üzerine hızlı karıştırıcı ile karıştırılan sulu çözelti eklendikten sonra hızlı devirde 120 sn boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.22d).
- Hazırlanan taze hamur mikroyapı analizleri için 20×40×20 mm boyutlarındaki silikon kalıplara dökülmüştür (Şekil 3.22e).



Şekil 3.22. Hamur numunelerin hazırlanması a) Malzeme tartımında kullanılan hassas terazi b) Toz bağlayıcıların kuru karıştırılması c) Sulu çözeltinin hazırlanması d) El mikseri ile hamurun hazırlanması e) Hazırlanan hamurun silikon kalıplara dökülmesi

3.2.2.3. Mikroyapı analizleri için hidratasyonun durdurulması ve mikroyapı analizleri için numunelerin hazırlanması

Mikroyapının gözlemlenebilmesi ve analiz edilebilmesi özellikle çimentolu sistemlerde oluşacak hidrate yapıların türünü, hidratasyon kinetiklerini ve farklı malzeme ve/veya koşulların hidrate olmuş bileşikler üzerindeki etkisini görebilmek açısından son derece önemlidir. Ancak, bu analizlerin yapılabilmesi için genel bir laboratuvarda bulunması gereken cihazlardan farklı olarak daha spesifik ve özel cihazlara ihtiyaç vardır. Numunelerin mikroyapı analizleri gerçekleştirilirken, bazen analizi gerçekleştirecek olan cihazın gereksinimlerinden dolayı bazen de genellikle herkesin kullanımına açık merkezi laboratuvarlarda bulunan bu cihazlara uzun vadeli bir programla erişmenin mümkün olmamasından dolayı nem varlığında bile devam edebilen bir reaksiyon olan hidratasyonun durdurulması zorunluluğu doğmaktadır.

Suyla hidrate olan çimentolu sistemlerde hidratasyonun durdurulmasının çeşitli zorlukları vardır. Bu zorluklardan en önemlisi, hidratasyonun durdurulması sırasında hidrate olmuş bileşiklerin yapısına zarar vererek, aslında analiz edilmek istenen temel yapıları değişikliğe uğratmaktır. Bu sebeple hidrate olmuş yapılara en az zararı vererek hidratasyonu durdurmak dikkat edilmesi gereken önemli bir husustur.

Çimentolu sistemlerde, hidratasyonu durdurmak için literatürde uygulanmış ve incelenmiş çeşitli teknikler bulunmaktadır. Tüm hidratasyon durdurma tekniklerinin ortak amacı, hidratasyonun devam etmesine sebep olan, genellikle makro boşluklarda ve az miktarda da olsa mikro boşluklarda bulunan ve kimyasal olarak bağlı olmayan suyun sistemden uzaklaştırılarak, hidratasyonun devam etmesini engellemektir. Bu teknikler direk kurutma ve solvent değişimi olmak üzere iki ana grupta toplanabilir. Direk kurutma yöntemlerinde, hidratasyona uğramış çimentolu numunenin içerisinde ve genellikle boşluklarında bulunan su, fırında kurutma, mikrodalgada kurutma, vakumla kurutma veya dondurup kurutma gibi tekniklerle numune içerisinden çıkarılarak hidratasyonun durması ilkesine dayanır. Solvent değişim yöntemlerinde ise, yine bu boşluklarda bulunan su, suyla karışabilen bir çözücü ile boşluklardan çıkarılıp, hidratasyonun durması sağlanmış olur. Ancak tüm hidratasyon durdurma yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları bulunmakta olduğundan, bir sistemin hidratasyonunu durdurmak için o sistemin özelliğinin iyi bilinmesi ve ona göre bir yöntem seçilmesi bir zorunluluktur (Winnefeld ve ark., 2016).

Bu tez çalışması kapsamında da FE-SEM, TGA ve geç yaşlardaki numunelerin XRD analizlerini gerçekleştirebilmek için FE-SEM ve TGA'da zorunluluk olarak XRD 'de ise diğer analizlerle uyumluluk açısından hidratasyonun durdurulması yöntemine ihtiyaç duyulmuştur. İncelenecek olan KAÇ tabanlı üçlü sistemlerde hidratasyonun durdurulması yöntemine, yukarıda bahsedilen bu yöntemlerin literatürdeki uygulamaları incelenerek karar verilmiştir. Buna göre, fırında kurutma yönteminde numune üzerine uygulanan 60-105 ^{0}C sıcaklıkların (Aligizaki, 2005), KAÇ'ların sıcaklığa oldukça bağımlı olan faz dönüşümlerini hızlandıracağından ve bu çalışma kapsamında erken yaşta oluşturulmak istenen etrenjit gibi yüksek sıcaklık ve düşük nem altında çok çabuk bozulan bir faz üzerinde yıkıcı bir etkiye sahip olabileceğinden uygulanamayacağına karar verilmiştir. Benzer bir yöntem olan mikrodalga kurutmada da, özellikle numune iç sıcaklıklarında artışlar meydana gelebileceğinden (Wei ve ark., 1985), fırında kurutma yöntemine benzer bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Vakumla kurutma yönteminde ise sıcaklığı artırmadan uygulanabilmesinden dolayı bir dönüşüm reaksiyonuna sebebiyet vermeyeceği açıktır. Ancak uzun süreler vakum uygulamanın etrenjit üzerinde yıkıcı etki oluşturacağı literatürde bilinmektedir (L. Zhang ve Glasser, 2000). Diğer taraftan, hem fırında kurutma hem de vakumla kurutma yöntemleri oldukça yavaş yöntemler olduklarından, bu tez çalışmasında incelenecek olan 1. saatteki hidratasyon gibi çok erken hidratasyonun durdurulmasında yetersiz kalacağı değerlendirilmiştir. Özellikle hızlı hidratasyonun durudurulması istendiğinde literatürde bilinen en etkili teknik, dondurarak kurutma (freeze-drying) yöntemdir. Bu teknikte numune sıvı nitrojen gibi bir dondurucuda yaklaşık -78 ^{0}C'de hızla dondurulduğu için hidratasyon aniden durur. Daha sonra numune içerisinde donan su, yüksek vakum ve düşük sıcaklık altında süblimleştirerek çıkarılır. Ancak yüksek vakum uygulandığından etrenjit bozulması durumu bu teknikte de meydana gelmektedir (L. Zhang ve Glasser, 2000). Ayrıca bu tekniğin, diğer direk kurutma tekniklerine göre mikroyapı üzerinde daha fazla çatlak ve bozulma meydana getirdiği ortaya konmuştur (Collier ve ark., 2008; Gallé, 2001; Konecny ve Naqvi, 1993; Korpa ve Trettin, 2006).

Yukarıda bahsedilen direk kurutma yöntemlerinin bu tez çalışması kapsamında incelenecek olan KAÇ tabanlı üçlü sistemlerindeki hidratasyon ürünlerine ciddi zararlar vereceği açıktır. Bu sebeple diğer bir hidratasyon durdurma tekniği olan solventle değiştirme teknikleri de incelenmiştir. Solventle değiştirme yöntemi temel olarak hidrate olmuş çimento numunesinin organik bir sıvı içerisine daldırılması ve numune içerisinde suyla dolu olan boşluklara bu çözeltinin difüzyon yoluyla nüfuz etmesi ile meydana gelir.

Son olarak difüze olmuş bu organik çözelti, ısıtma veya vakumlama gibi bir yöntemle numunenin içerisinden çıkarılır (Zhang ve Scherer, 2011). Burada kritik olan, difüzyonun gerçekleşme süresidir. Çeşitli araştırmacılar numunenin en küçük boyutuna bağlı olarak bu sürenin 2 günden 3 haftaya kadar çıkabileceğini söylemişlerdir (Beaudoin ve Tamtsia, 2004; Feldman ve Beaudoin, 1991; Taylor ve Turner, 1987). Solventle değiştirme yönteminde difüzyonu etkileyen diğer bir önemli faktör de kullanılan çözücünün fiziksel özellikleridir. Daha düşük yüzey gerilimine sahip çözücüler mikroyapıya daha az zarar verdiğinden, yüksek difüzyon hızına sahip çözücüler de hidratasyonu daha çabuk ve etkili durdurabildiğinden tercih edilirler (Zhang ve Scherer, 2011). Çimentonun hidratasyonunun durdurulmasında en çok kullanılan çözücülerin çeşitli fiziksel özellikleri Çizelge 3.12'de verilmiştir.

Çizelge 3.12. Çeşitli çözücülerin fiziksel özellikleri (National Center for Biotechnology Information, 2021b, 2021c; Rankin, 2009b)

Madde	Moleküler alan ($Å^2$)	Kaynama noktası[1] (°C)	Suda çözünürlüğü[2]	Difüzyon katsayısı (cm^2/sn)	Buhar basıncı[2] (kPa)	Yüzey gerilimi[2] (mN/m)
Aseton	17.1	56.6	Karışabilir	1.28	30.8	71.99
Etanol	20.2	78.4	Karışabilir	1.24	7.87	21.97
Metanol	18.1	64.5	Karışabilir	1.28	16.9	22.07
Benzen	-	80	0.8 g/L	1.02	12.7	28.22
İzopropanol	27.2	82	Karışabilir	2.02	6.02	20.93

Dipnot: [1]760 mmHg basınç altında
[2]25 °C sıcaklık altında

Bu tez çalışması kapsamında üretilen hamur numunelerin hidratasyonunun durdurulmasında, mikroyapıya direk kurutma yöntemlerine göre çok daha az zarar vereceği literatürdeki çalışmalara bakılarak öngörüldüğünden, solvent değiştirme yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla hem Çizelge 3.12'deki fiziksel özelliklerinden hem de Winnefeld ve ark. (2016) önerisinden dolayı çözücü olarak izopropanolün kullanılmasına karar verilmiştir. Ancak çalışma kapsamında, 1. saatteki hidratasyon özellikleri de inceleneceğinden dolayı, çok erken yaşta, hidratasyonun hızlı bir şekilde durdurulması, çalışmanın önemli bir zorluğunu oluşturmaktadır.

Hughes (1988) silika dumanı ve çimento içeren sertleşmiş hamurda solvent değiştirme sırasında difüzyon hızını etkileyen parametreleri incelemişler ve Denklem 3.1'deki eşitliği elde etmişlerdir.

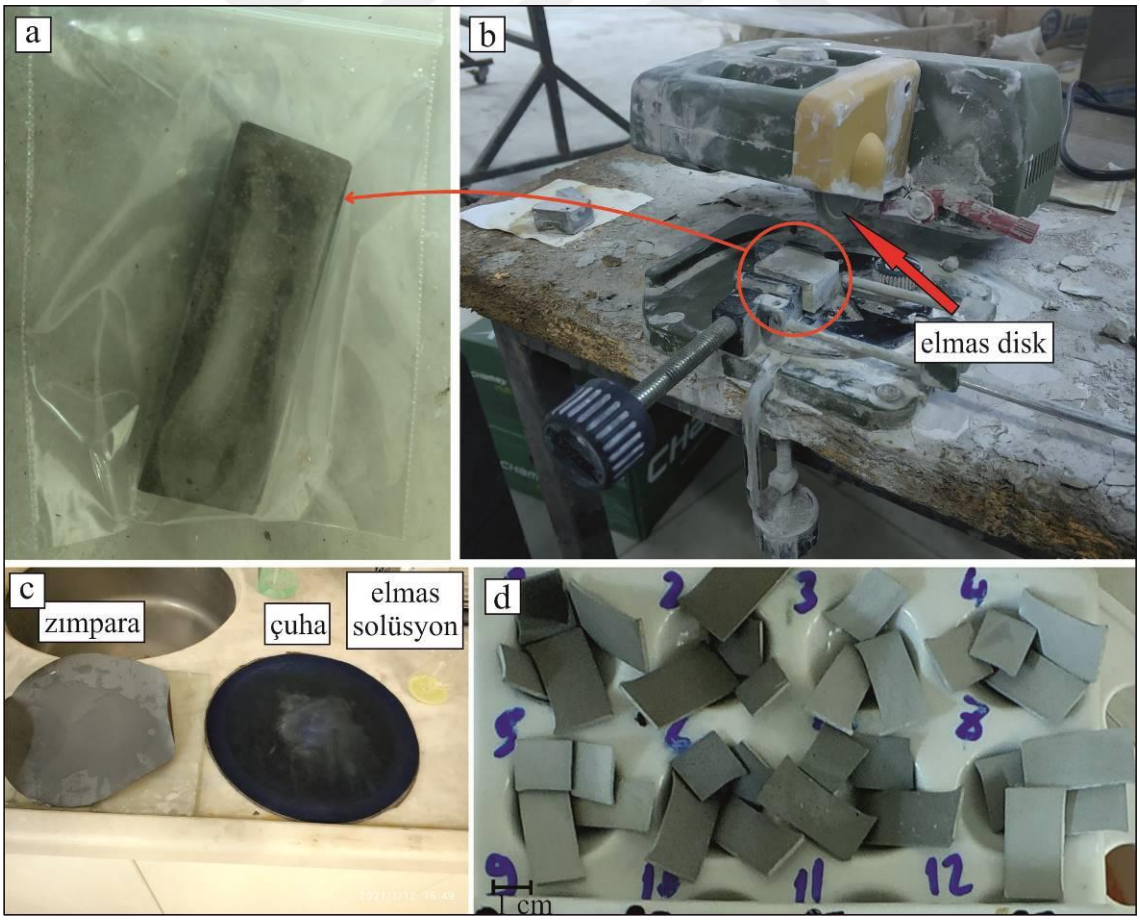
$$t_E = \frac{a^2}{D} \tag{3.1}$$

t_E :Dengelenme için geçen süre

a :En küçük boyut

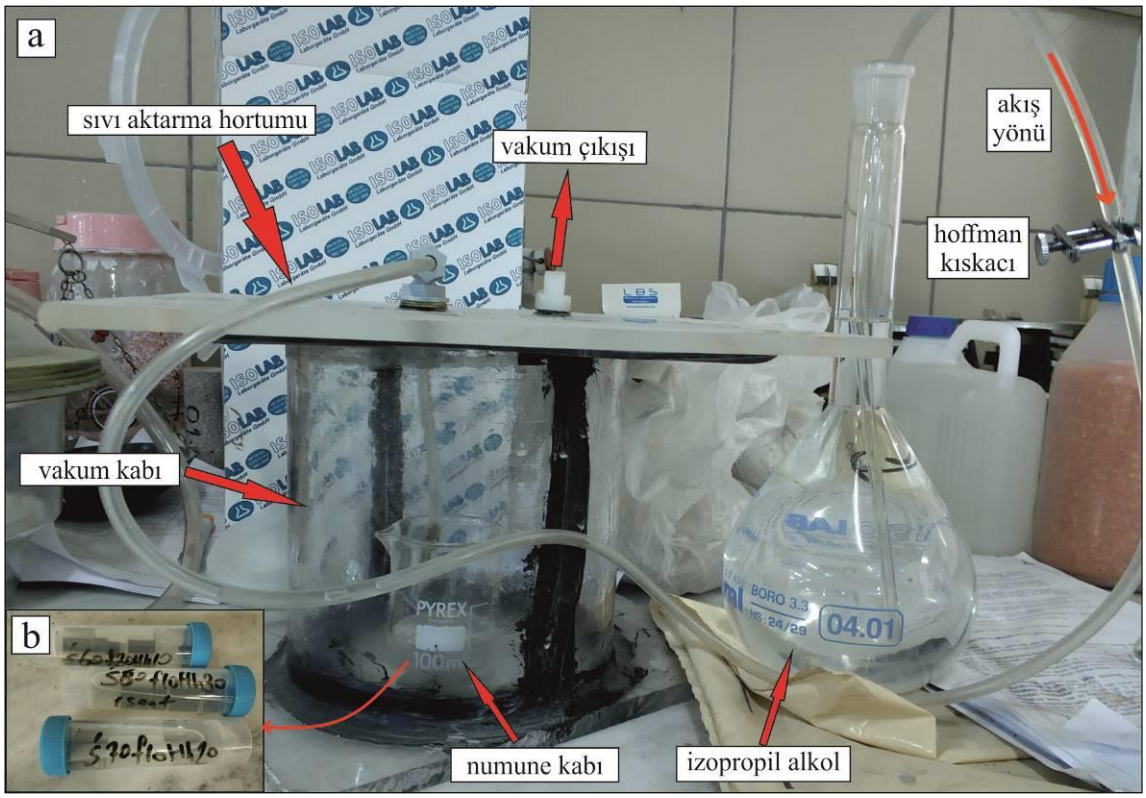
D :Difüzivite katsayısı

Buna göre, herhangi bir difüzyon işleminde, dengelenme için geçen süre numunenin en küçük boyutunun karesi ile doğru orantılıdır. Bu eşitliğe bakıldığında, numunenin çok ince olarak kesilmesi hidratasyonun durması için çözücünün çok daha kısa sürede difüze olması bakımından önemlidir. Bu sebeple, bu çalışma kapsamında FE-SEM, TGA ve XRD analizleri için Şekil 3.23b'de görülen kesme cihazı ile 0.3-0.8 mm kalınlıklarda numuneler (Şekil 3.23d), üretilen hamur briketlerden (Şekil 3.23a) elmas bir disk ile kesilerek alınmıştır. Ayrıca kesilen numuneler Şekil 3.23c'de görülen 1200 kum zımpara ile bir miktar daha inceltilmiştir. Böylece numuneler mümkün olan en ince şekilde kesilip zımparalanarak, çözücünün daha etkili bir şekilde numuneye nüfuz edebilmesine çalışılmıştır. Anlatılan bu prosedür mikroyapı analizi yapılacak tüm numunelerde uygulanmış, FE-SEM analizi yapılacak numunelerde ise ek olarak numunelerin yüzeyleri çuha ve 1µm elmas partikül solüsyonu ile parlatılmıştır (Şekil 3.23c).



Şekil 3.23. Numunelerin mikroyapı analizleri için kesilmesi a) Hamur briket numune, b) Dairesel testere, c) numunelerin parlatılması ve inceltilmesi, d) Analizler için hazırlanan numuneler

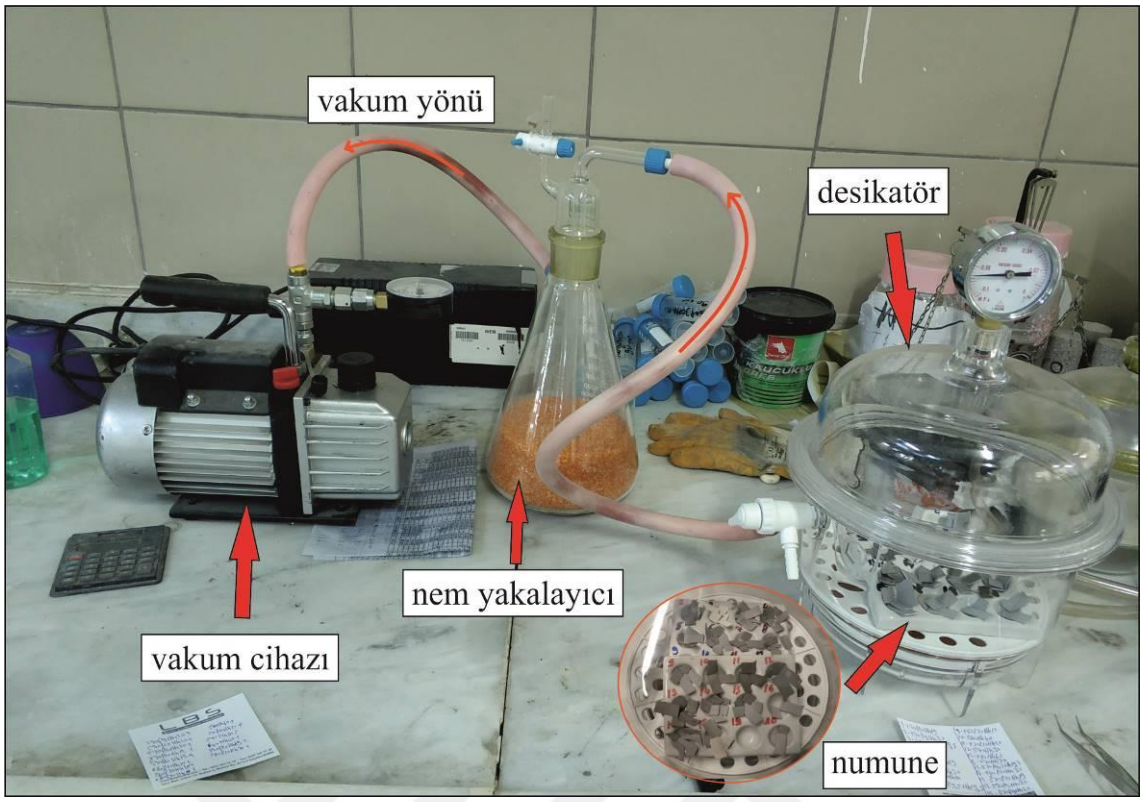
Tez kapsamında kullanılan solvent değiştirme yönteminin daha da etkin bir şekilde numunelere uygulanabilmesi için, bakalite alma işlemine benzer bir yöntem geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Bu yönteme göre Şekil 3.24a da görülen vakumlu bir kap geliştirilmiştir.



Şekil 3.24. a) Numunelerin izopropanol çözeltisine alınması, b) Çözeltiye alınan numuneler

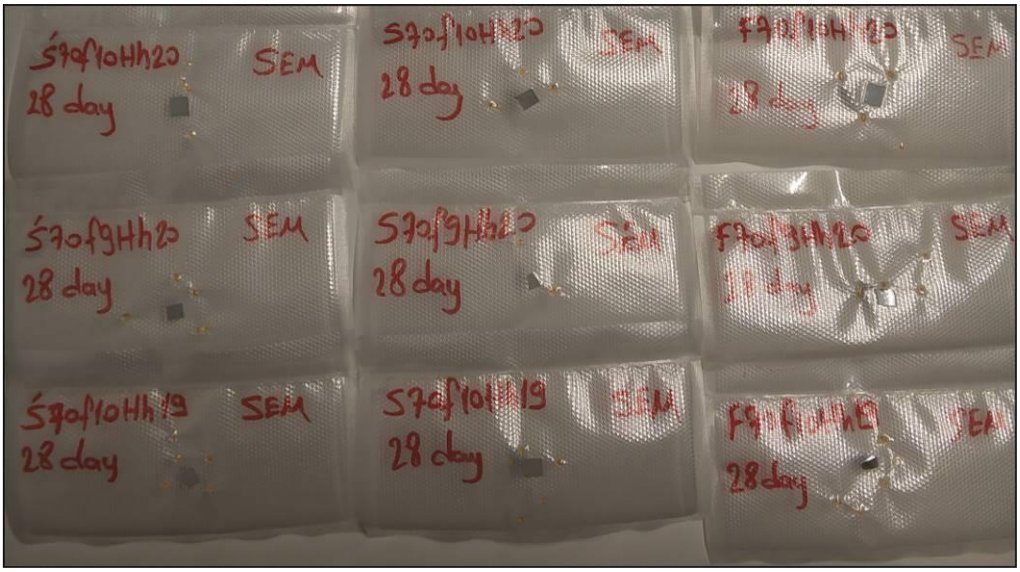
Şekil 3.24'de görülen numuneyi çözücüye alma yöntemi ise şu şekilde gerçekleştirilmiştir; Kesilen numuneler bir cam beherle vakumlu kabın içerisinde sıvı aktarma hortumunun tam altına yerleştirilmiştir. Kap içerisinde 85 kPa vakum oluşturulmuş ve 10 dk boyunca numune vakum altında bekletilmiştir. Bu süre sonunda sıvı akışını sağlayan borudaki hoffman kıskacı açılarak vakumlu numunenin üzerine alkolün gelmesi sağlanmış ve numuneler tam olarak izopropanole battığı anda aniden vakum kaldırılmıştır. Böylece izopropanolün numune içerisinde daha iyi difüze olması sağlanmıştır. Çözücüye alınan numune daha sonra Şekil 3.24b'de görülen tüplere alınmış ve 24 saat bu tüplerde bekletilmiştir.

Çözücüye alınan ve bekletilen numuneler, bünyelerinden izopropanolün çıkması için Şekil 3.25'de gösterilen düzenekle 85 kPa vakum altında 24 saat süre ile herhangi bir sıcaklık uygulaması yapılmadan bekletilmiştir.



Şekil 3.25. Mikroyapı için hazırlanan numunelerin kurutulması

Son olarak kurutulan numuneler ayrı ayrı plastik torbalara konulup vakumlanarak, numunelerin analizi yapılıncaya kadar ortamdaki nemden veya karbonatlaşmadan etkilenmemesi sağlanmıştır (Şekil 3.26).



Şekil 3.26. Numunelerin vakumlu poşetlere alınması

3.2.2.4. Numunelerin kürlenmesi

Hazırlanan ve vakit kaybetmeden kalıplara dökülen numuneler 45 dk boyunca 20 ± 2 ^{0}C sıcaklıktaki oda koşullarında muhafaza edilmişlerdir. Bu süre sonunda kalıplardan çıkarılan numuneler, 20 ± 2 ^{0}C sıcaklık ve %99 bağıl neme sahip bir kür kabinine konulmuştur (Şekil 3.27). Tüm numuneler analiz yaşlarına gelinceye kadar sabit koşullarda, 20 ± 2 ^{0}C sıcaklık ve %99 bağıl nem altındaki bu kabinin içerisinde bekletilmişlerdir.

Şekil 3.27. Numunelerin kürlenmesi ve kullanılan kür kabini

3.2.3. Mekanik ve fiziksel analizler

3.2.3.1. Priz başlangıç ve bitiş sürelerinin tayini

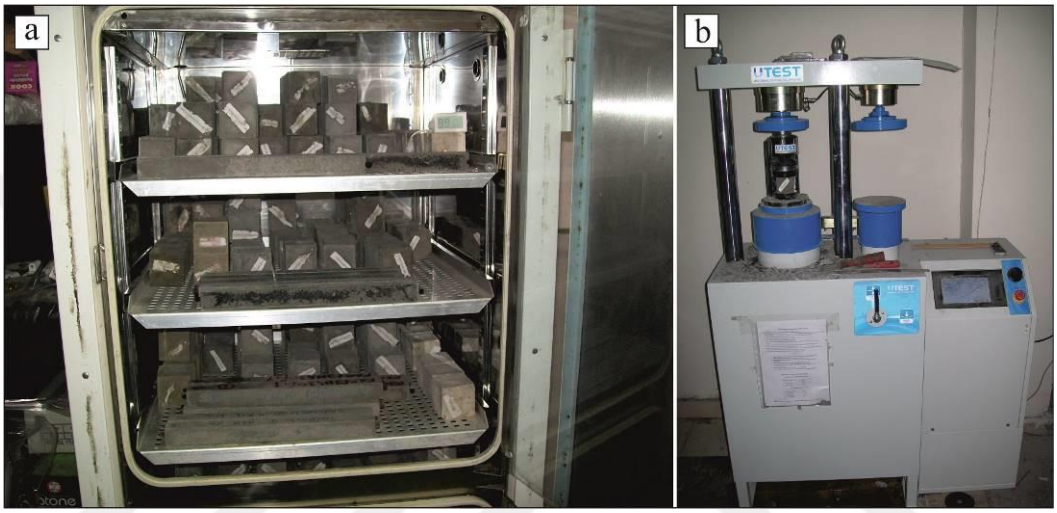
Numunelerin priz başlangıç ve bitiş sürelerinin tayini, TS EN 196-3 (2017)'deki yönteme göre yapılmıştır. Buna göre, Çizelge 3.11'de örneği verilen oranlarda hazırlanan hamur numuneler, vicat kalıbına yerleştirildikten sonra vicat aparatının altına konulmuştur. Toz bağlayıcıya su eklendiği anda süre tutulmaya başlanmıştır. Priz başlangıcı olarak kabul edilen, vicat iğnesi 4±1 mm batma derinliğine ulaşıncaya kadar, her 30 sn'de bir vicat iğnesi numuneye batırılmıştır. Priz başlangıç süresi tespit edildikten sonra her 30 sn'de bir vicat iğnesini batırma işlemine devam edilerek iğne 1 mm batıncaya kadar deneye devam edilmiş ve bu aşamaya gelen numuneler için priz sonu süreleri tayin edilmiştir (Şekil 3.28).

Şekil 3.28. Vicat aparatı ile priz sürelerinin tayin edilmesi

3.2.3.2. Basınç dayanımlarının belirlenmesi

Numunelerin basınç dayanımlarının tayini 50×50×50 mm boyutunda üretilen harç numuneler üzerinde (Şekil 3.29a), ASTM C109 (2020) standartına göre belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında üretilen numunelerden yüksek erken dayanım beklendiği için basınç dayanımı testleri, karışıma su eklendiği andan itibaren süre tutulmaya başlanarak,

1., 2., 6. ve 24. saatlerde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üretilen üçlü sistemlerin dayanım gelişimlerini görebilmek için basınç dayanımı testleri, 3., 7., 14., 28., 45. ve 90. günlerde de yapılmıştır. Her bir yaştaki küp numunelerden üçer adet numune teste tabi tutulmuş ve bu üç numunenin basınç dayanımlarının ortalaması o yaştaki basınç dayanımı olarak kabul edilmiştir. Basınç dayanımı testi için 300 kN basma kapasiteli bir çimento presi kullanılmış (Şekil 3.29b) ve her numune düzgün kenarlarından 1.8 kN/sn sabit hızla yüklenmiştir.

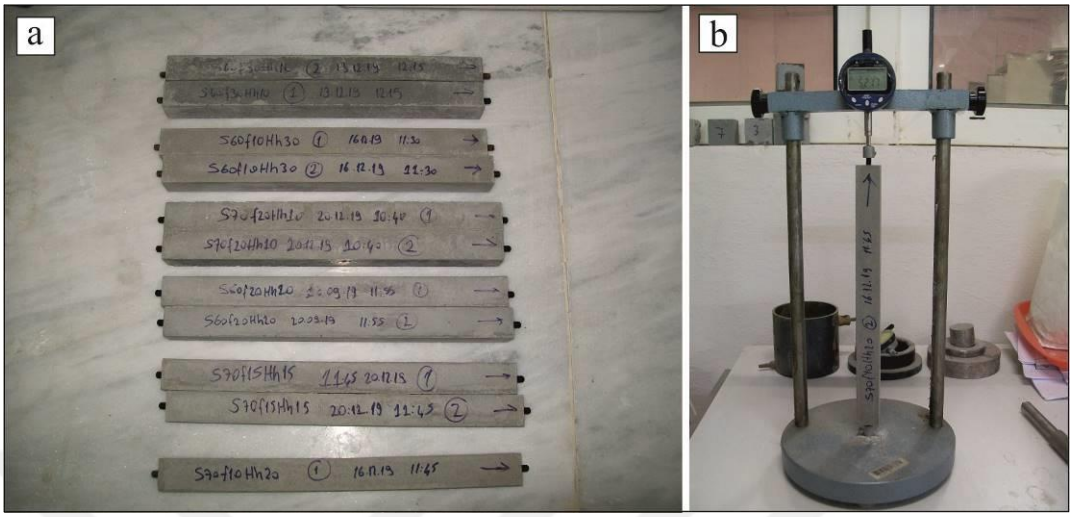


Şekil 3.29. Basınç dayanımı testi a) Küp numuneler, b) Basınç dayanımı testi için kullanılan pres

3.2.3.3. Boyutsal stabilitenin belirlenmesi

Tez çalışması kapsamında üretilecek üçlü sistemlerde boyutsal stabilitenin belirlenmesi, harçların kullanım alanlarına göre dizayn edilebilmesine olanak sağlarken, aynı zamanda sistemlerin hidratasyon kinetikleri ve iç yapısı hakkında da fikir verebilir. Bu amaçla üretilen 25×25×285 mm boyutlarındaki harç numunelerinin (Şekil 3.30a) boy değişimleri ölçülmüştür. Öncelikle boy değişiminin ölçülebilmesi için, numune kalıbı içerisine ölçüm vidaları yerleştirilmiş ve taze numune bu şekilde hazırlanan kalıba yerleştirilmiştir. Boy değişimi ölçülürken, bir boy değişim çerçevesi ve buna bağlı 0.001±%5 mm hassasiyetle ölçüm yapabilen bir deformasyon saati kullanılmıştır (Şekil 3.30b). Boy değişimleri ölçülmeden önce, bir referans çubuk yardımıyla deformasyon saati sıfırlanarak kalibre edilmiştir. Hazırlanan numuneler üzerinde boy değişimi ölçümleri 1.,2.,6.,24. saatlerde, 1., 2., 3., 5., 7., 9., 14., günlerde ve 14. günden sonra her 7 günde bir 91. güne kadar yapılarak, boy değişimleri takip edilmiştir. Boy değişimini

ölçmek için her numuneden 2'şer adet hazırlanmış sonuçlar bu iki numunenin ortalaması alınarak gösterilmiştir.



Şekil 3.30. Numunelerin boy değişimlerinin ölçülmesi a) Boy ölçümü için hazırlanan harç numuneler b) Boy ölçüm çerçevesi

3.2.4. Mikroyapı analizleri

Mekanik analizleri yapılan harç numuneler içinden, farklı katkı içeriklerine ve üçlü karışım oranlarına sahip olan bazı numune sınıfları seçilmiş ve bu sınıftaki numuneler üzerinde izotermal kalorimetre, termogravimetrik analiz (TGA), X ışını kırınımı (XRD) ve alan taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analizleri yapılmıştır. Böylece farklı içeriklerin ve katkıların mikroyapı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

3.2.4.1. İzotermal kalorimetre analizleri

İzotermal kalorimetre oldukça iyi yalıtılmış odacıklara yerleştirilen numunelerin sabit ortam sıcaklığında ekzotermik reaksiyonlar sonucu ortaya çıkardığı ısı enerjilerini çok hassas kalorimetreler kullanarak ölçebilen bir cihazdır. Gıda sektöründen, kimyasal proseslerin takibine kadar çok geniş bir alanda kullanılabilmektedir. Çimentoların hidratasyonu, ekzotermik bir reaksiyon olduğu için, izotermal kalorimetre ile ölçmeye oldukça uygundur. Hidratasyon sonucu ortaya çıkan ekzotermik enerjiyi izotermal kalorimetre ile tespit etmek hidratasyon kinetiklerini ve hidratasyonu etkileyen faktörleri değerlendirmek açısından oldukça önemli kalitatif bir yöntemdir.

Tez çalışması kapsamında, izotermal kalorimetre analizleri, seçilen malzeme oranlarında 20 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Analizler TA firmasına ait TAM Air

izotermal kalorimetre ile yapılmıştır. Kalorimetre dışında karıştırılan (ex-situ) toplam 7 gr numune, karıştırma işleminin ardından 15 sn içinde plastik ampüllere konularak kalorimetreye yerleştirilmiş ve ölçüm alınmaya başlanmıştır. Ölçümler 22 saat boyunca devam ettirilmiştir.

3.2.4.2. X-Ray kırınım (XRD) analizi

XRD analizi, bir malzemenin kristal yapısını kalitatif ve kantitatif olarak tanımlamaya yarayan bir tekniktir. Bu teknikte genellikle toz haldeki malzeme üzerine farklı açılarda gönderilen X ışınları, malzemeyi oluşturan kristallerin yüzeylerine çarparak yansır ve bir alıcı tarafından tutulur. Malzeme yüzeyine gönderilen bu X ışınları, her kristal yapının kendine özgü bir morfolojiye sahip olmasından dolayı, farklı kırınımlar oluşturarak alıcıya yansıyacağından, kendine özgü bir kırınım deseni oluşturmuş olur. Ayrıca, kristalin tarama yapılan bölgedeki yoğunluğuna bağlı olarak kırınım desenlerindeki pik yoğunlukları artar veya azalır. Böylece tarama yapılan bölge içerisinde, kristalin kantitatif olarak miktarı diğer fazlarla kıyaslanarak oranlanabilir.

Özellikle çimentoların faz dağılımlarının belirlenmesinde sık olarak kullanılan bir yöntem olan XRD analizi, düzenli bir geometriye sahip olan kristal yapıları yüksek bir doğrulukta tespit edebilir. Ancak amorf yapıların tespit edilmesi XRD ile mümkün olmamakta, amorf yapılar XRD deseninde yalnızca bir gürültü ve hale olarak görülebilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında XRD desenleri üzerinden kristal yapıların kantitatif faz analizleri, dıffrac.eva bilgisayar programı yardımıyla, dahili standart yönteminin modifiye edilmiş bir türü olan referans yoğunluk oranları (RIR) yöntemine göre yapılmıştır. Dahili standart yönteminde analizi yapılacak numunenin içerisine belirli bir miktarda, içerisinde amorf bir yapı bulunmayan bir malzeme karıştırılıp (korundum gibi) Denklem 3.2'ye göre miktarı bilinen bu kristal fazın miktarı bilinmeyen fazlara göre yoğunluklarının oranından numune içerisindeki fazın miktarı tayin edilebilir.

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{js}} = K' \times \frac{W_\alpha}{1-W_s} \tag{3.2}$$

Denklemde;

$I_{i\alpha}$: Miktarı belirlenecek fazın (α) yoğunluğu, (i:h,k,l)

I_{js} : Referans numunenin (s) (korundum vb.) yoğunluğu, (j: h',k',l')

K' : Kalibrasyon eğrisinin eğimi (α,s'e göre) eğimi

W_α : α'nın miktarı

W_s : s'nin miktarı

Çalışma kapsamında numunelerdeki fazları belirlemek için kullanılan ICDD pdf 4+ referans veritabanında birçok farklı bileşiğin korunduma göre göreceli referans yoğunluk oranları (I/I_k bilgileri) tanımlıdır. Bu referans veritabanları ve diffrac.eva bilgisayar programı kullanılarak, numunelerin içerisindeki fazların kantitatif analizleri Hubbard ve Snyder (1988) tarafından geliştirilen aşağıdaki eşitliğe göre belirlenmiştir (Denklem 3.3).

$$\frac{W_\alpha}{W_\beta} = \frac{I_{i\alpha}}{I_{j\beta}} \times \frac{I_{j\beta}^{gör.}}{I_{i\alpha}^{gör.}} \times \frac{RIR_{\beta,k}}{RIR_{\alpha,k}} \qquad (3.3)$$

Denklemde;

W_α : α'nın miktarı (miktarı bilinmeyen 1. faz)

W_s : β'nın miktarı (miktarı bilinmeyen 2. faz)

$I_{i\alpha}$: 1.fazın yoğunluğu, (i:h,k,l)

$I_{j\beta}$: 2.fazın yoğunluğu, (j: $h^{'},k^{'},l^{'}$)

$I_{j\beta}^{gör.}$: 2. fazın rölatif yoğunluğu

$I_{i\alpha}^{gör}$: 1. fazın rölatif yoğunluğu

$RIR_{\beta,k}$: Referans yoğunluk oranı (I/I_k)

$RIR_{\alpha,k}$: Referans yoğunluk oranı (I/I_k)

Bu denklemden bulunan fazların oranlarıyla, Chung (1975) tarafından gösterilen denklemde (Denklem 3.4) fazların birbirine göre toplam malzeme içerisindeki miktarları yüzde cinsinden hesaplanmıştır.

$$\sum_{k=1}^{n} W_k = 1 \qquad (3.4)$$

Denklemde;

n : Karışımdaki fazların sayısı

W_k : Fazın miktarı (%)

Daha önce de belirtildiği gibi XRD analizi numune içerisindeki kristal yapıların kalitatif ve kantitatif olarak belirlendiği bir yöntemdir. Bu sebeple, KAÇ'ların

hidratasyonu sırasında ortaya çıkan AH_3 (jipsit) gibi amorf yapılar tam olarak tespit edilemez. Buna karşın XRD analizinde çeşitli yöntemlerle amorf ve kristal yapıların toplam yüzdesi belirlenebilir. Bu çalışma kapsamında da numunelerin amorfluk oranları, Matthews (1961) eşitliğinden belirlenmiştir. Bu yönteme göre XRD deseninde ortaya çıkan pik noktaları belirlenerek ilk aşamada diffrac.eva programı ile Gausyan yöntemine göre düzgünleştirilmiştir (h,k ve l özellikleri belirlenmiştir). Daha sonra Kristal fazları temsil eden pik noktalarının altında kalan alanların toplamı programdan hesaplanmıştır. Ayrıca, amorf tepelerin (halelerin) altında kalan alanlarda arkaplan analizi yapılarak belirlenmiştir. Bu iki alanın birbirine bölünmesi ile numunelerin sahip olduğu amorfluk oranları Denklem 3.5'den hesaplanmıştır.

$$Amorfluk\ Derecesi\ = \frac{\sum\left(A_{kristal}\right)}{\sum\left(A_{kristal}+A_{amorf}\right)}\times 100\% \qquad (3.5)$$

Denklemde;

$A_{kristal}$:Kırınım deseninde kristal piklerin altında kalan alan

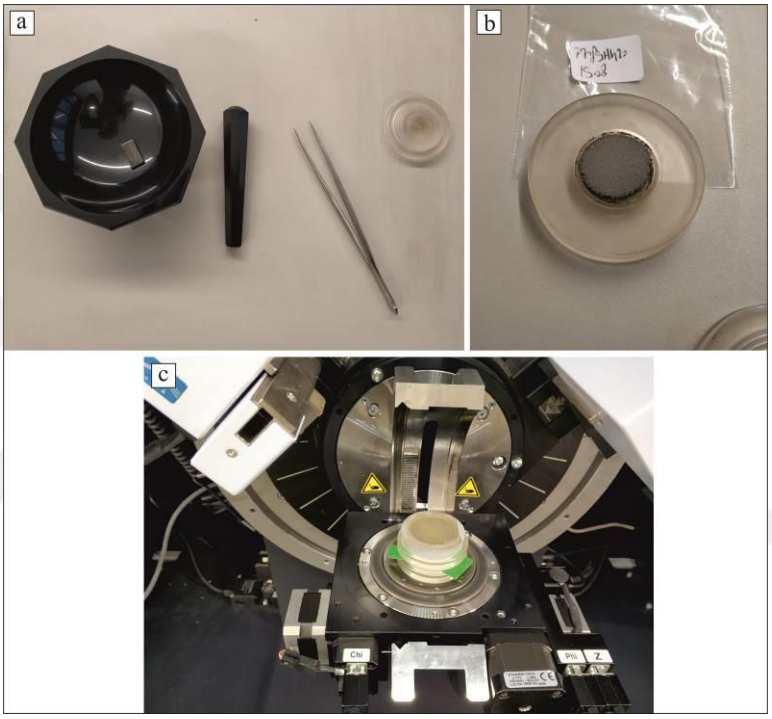
A_{amorf} :Kırınım deseninde amorf halenin altında kalan alan

Tez çalışması kapsamında üretilen hamur numuneler üzerinde 2 farklı teknikle XRD analizi yapılmıştır. Üretilen numunelerden çok hızlı erken dayanım beklendiğinden dolayı, hidratasyonun başlamasının ardından 1 saat içerisindeki fazların oluşumunu ve varsa değişimi görebilmek için, mikroyapı analizi yapılacak numuneler üzerinde 0 ila 1 saat aralığında yerinde (in situ) XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Yerinde XRD analizi yapmak için özel bir numune tutucu kullanılmıştır (Şekil 3.31c). Cihazın bulunduğu yerde Bölüm 3.2.2.2'de anlatıldığı şekliyle karıştırılan numuneler 2 dk'lık karıştırma işleminin hemen ardından XRD cihazına yerleştirilmiş ve ilk analiz hemen gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numuneye su eklenme süresi baz alınarak her 10 dk'da bir olmak üzere 60. dk'ya kadar analizler tekrar edilmiştir. Yerinde XRD analizlerinde desenler arasındaki farkları daha iyi görebilmek için yüksek çözünürlüklü LYNXEYE dedektör kullanılmış ve bu sayede her bir çekimin süresi 2 dk olarak ayarlanmıştır.

Yerinde XRD çekimlerinin dışında, daha ileri yaşlardaki numunelerin XRD çekimleri, FE-SEM görüntüleme ve TGA ile uygunluk göstermesi açısından hidratasyonu durdurulmuş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Hidratasyonu durdurulmuş numuneler önce akik havan ile toz haline getirilmiş (Şekil 3.31a) ve analizler toz

numuneden peletleme ile hazırlanan örnekler (Şekil 3.31b) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Yerinde XRD analizinden farklı olarak, her numune 10 dk boyunca taranmıştır.

Hem yerinde hem de sertleşmiş numuneler üzerindeki XRD analizleri, Bruker D8 Discover cihazında, CuKα anot ile λ=1.54Å dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Tarama aralığı 5° ila 90° (2Θ) olarak belirlenmiştir. Cihaz tarama adım boyu 0.020°, tarama hızı ise 0.014 sn/adım olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu ayarlarla tam bir tur tarama 60 sn de tamamlanmaktadır. X-Ray kaynağında 40 kV ve 40 mA güç ve enerjilerinde çalışılmıştır.



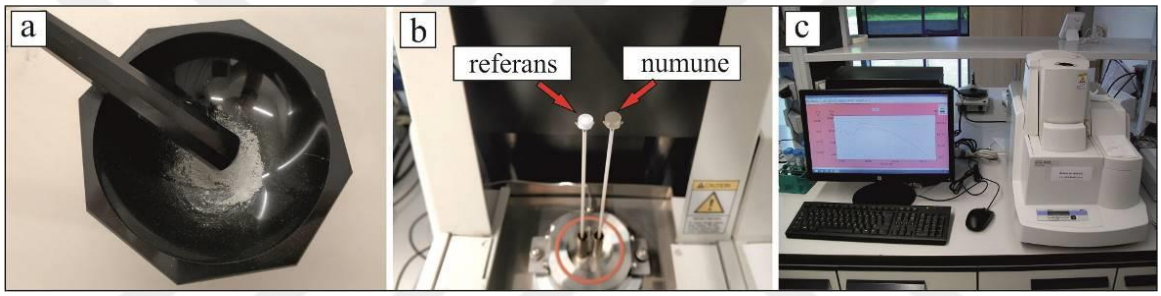
Şekil 3.31. XRD analiz a) akik havan ile numunelerin hazırlanması, b) toz numunelerin peletlenmesi, c)yerinde (in-situ) XRD analiz

3.2.4.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA, bir malzemenin sıcaklık altında bünyesindeki bozulmaların bir sonucu olarak kütlesindeki kaybı çok hassas bir terazi yardımıyla ölçebilen bir analiz yöntemidir. Özellikle suyla hidrate olabilen çimento gibi bir malzemede TGA ile numune ısıtılarak hidrate olmuş bileşiklerdeki suyun buharlaşarak çıkması sağlanır. TGA'dan alınan sonuçlarla çizilen DTG grafikleri ile malzemenin ağırlık kaybettiği andaki pikleri belirlenir. Böylelikle hidratasyon ürünlerinin referans bozunma sıcaklıklarından, bu piklerin hangi faza ait olduğu tespit edilebilir. Ayrıca numune içerisindeki hidrate olmuş ürünlerin ağırlıkça miktarları da kütle kayıplarından analiz edilerek kantitatif olarak

bulunabilir. Bu çalışma kapsamında da TGA, hazırlanan numunelerdeki hidrate olmuş ürünleri belirlemek, özellikle de XRD analizi sonucu görünmeyen, amorf yapıda oluşan hidratasyon ürünlerinin türünü ve ağırlıklarını belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

Numunelerin TGA analizleri, Shimadzu firmasına ait DTG-60H eş zamanlı DTA-TG cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.32c). Analiz için, numune boşluklarındaki suyun değil de hidrate olmuş bileşiklerin bünyesindeki bağlı suların miktarının belirlenebilmesi için hidratasyonu durdurulmuş hamur numuneler kullanılmıştır. Analiz edilecek numuneler, akik havan ile dövüldükten sonra (Şekil 3.32a), yaklaşık 30 - 50 mg arası numune platinyum numune kabına konularak cihaz içerisini yerleştirilmiştir (Şekil 3.32b). Analiz işlemi 800 °C sıcaklığa kadar 10 °C/dk hızında ısıtılan numuneler üzerinde, %99,5 saflıktaki azot (N_2) atmosferde gerçekleştirilmiştir.



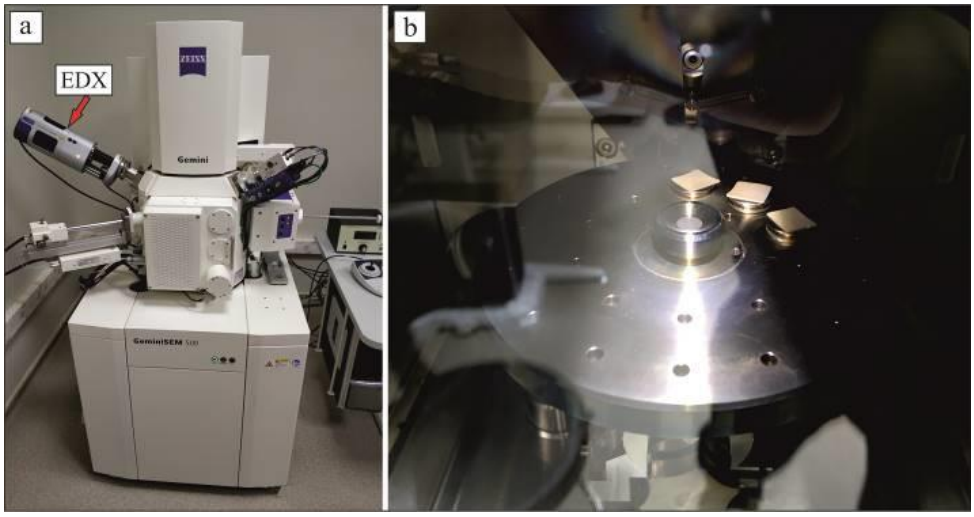
Şekil 3.32. TG analizi a) Akik havan, b) Ağırlık ve sinyal kıyaslama için numune ve referans numune, c) TGA cihazı

3.2.4.4. Alan emisyonlu - taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) görüntüleme ve enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDX)

FE-SEM, bir alan emisyon kaynağı tarafından üretilen ve elektrik akımıyla hızlandırılan elektronların malzeme üzerine çarptırılması ve yansıyan bu elektron demetlerinin farklı dedektörler veya elektronik lensler tarafından odaklanması yardımıyla yakalanması sonucu görüntü elde etmeye yarayan bir görüntüleme tekniğidir. Normal bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kıyaslandığında FE-SEM çok daha yüksek çözünürlüklerde ve daha yüksek büyütmelerde görüntüler alabilmektedir. Bunun en büyük sebebi, FE-SEM'de numune yüzeyine çok daha yakın konumlandırılabilen bir elektron kolonu bulunması ve bu yakınlıktan dolayı daha düşük enerjilerdeki elektronların görüntülemede kullanılabilmesidir. Daha düşük enerjili elektronlar da numune yüzeyinin çok fazla içerisine girmediklerinden, numunedeki yapıların yüzey özelliklerini çok daha ayrıntılı ve net bir şekilde gösterebilmektedir.

FE-SEM'le görüntü alınması sırasında yapılan EDX, görüntülemedeki alan üzerinde X ışını spektroskopisi ile numunedeki atomların ağırlıklarını ölçebilen ve böylelikle elementel ve oksit analizi ile haritalama yapabilen bir analiz türüdür. Görüntüleme sırasında EDX'in yapılabilmesi, o bölgedeki veya tespit edilen bir noktadaki elementleri ve bu elementlerin ağırlıkça oranlarını belirleyebilmek gibi çok büyük bir avantaj sunar.

Bu tez çalışması kapsamında, Bölüm 3.2.2.3'de belirtildiği gibi, çok ince kesilip parlatıldıktan sonra hidratasyonu durdurulmuş ve kurutulmuş numuneler üzerinde FE-SEM görüntüleme Zeiss firmasına ait GeminiSEM 500 cihazı ile, EDX analizleri ise Oxford instruments firmasına ait UltimExtreme EDX cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.33a). Numunelerin FE-SEM görüntülemesi numunenin hareketli objektif lenslerin içine yerleştirilerek görüntüleme yapıldığı in-lens modunda ve bir SEM görüntülemesi için çok düşük bir enerji olan 1 kV'da gerçekleştirilmiştir. Böylece üretilen üçlü sistemlerin içerisindeki hidrate olmuş yapıların yüzey görüntüleri, çok daha yüksek çözünürlüklü ve ayrıntılı olarak elde edilebilmiştir. Ayrıca görüntülenen numunelerin EDX analizleri de FE-SEM sırasında gerçekleştirilmiştir. EDX analizinde FE-SEM'den farklı olarak, daha doğru elementel analiz sonuçları elde edebilmek için elektronların bir miktar hidrate yapıların içerisine girmesini sağlayabilmek adına elektron enerjileri 7 kV'ya çıkarılmıştır. EDX analizleri mümkün olduğunca in-lens modunda yapılmaya çalışılmış, ancak yüksek enerjiden dolayı in-lens modunda net görüntünün alınamadığı bazı numunelerde ise ikincil elektron (SE) moduna geçiş yapılmıştır. Numuneler üzerindeki iletkenliği sağlayabilmek için görüntüleme öncesi numunelerin yüzeyleri 4-5 nm kalınlığında iridyum ile kaplanmıştır (Şekil 3.33b).



Şekil 3.33. FE-SEM görüntüleme a) FE-SEM ve EDX xihazı, b) Numunelerin iridyum ile kaplanması

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Numunelerin Mekanik Özelliklerinin belirlenmesi

4.1.1. Priz başlangıç ve bitiş süreleri

Çalışma kapsamında farklı içeriklere sahip KAÇ'lar ile hazırlanan üçlü sistemlerin priz başlangıç ve bitiş süreleri ile, prizin başlamasından bitmesine kadar geçen süreler (ara süre), TS EN 196-3 (2017)'e göre belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Referans numunelerin priz başlangıç ve bitiş süreleri

Numune	Priz Başlangıç (dk:sn)	Priz Sonu (dk:sn)	Ara süre(dk:sn)
F80Hh20	14:15	16:55	02:40
F70Hh30	14:45	17:05	02:20
F60Hh40	16:45	19:30	02:45
S80Hh20	14:10	17:20	03:10
S70Hh30	16:15	21:00	04:45
S60Hh40	17:50	25:40	07:50
Ś80Hh20	20:20	26:55	06:35
Ś70Hh30	22:40	32:45	10:05
Ś60Hh40	32:55	47:50	14:55

Çizelge 4.2. $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerin priz başlangıç ve bitiş süreleri

Numune	Priz Başlangıç (dk:sn)	Priz Sonu (dk:sn)	Ara süre (dk:sn)
F80f10Hh10	11:25	13:00	01:35
F70f20Hh10	13:55	15:50	01:55
F70F10Hh20	13:25	14:55	01:30
F70f15Hh15	13:05	14:55	01:50
F60f10Hh30	14:35	16:15	01:40
F60f30Hh10	14:00	15:00	01:00
F60f20Hh20	14:45	16:55	02:10
F70f10Hh19	13:05	14:55	01:50
F70f19Hh10	11:50	13:35	01:45
F70f20Hh9	11:10	13:15	02:05
F70f9Hh20	11:50	13:35	01:45
F70f19.5Hh9.5	12:55	15:20	02:25
F70f9.5Hh19.5	12:45	14:35	01:50
F60f19.5Hh19.5	12:50	14:45	01:55

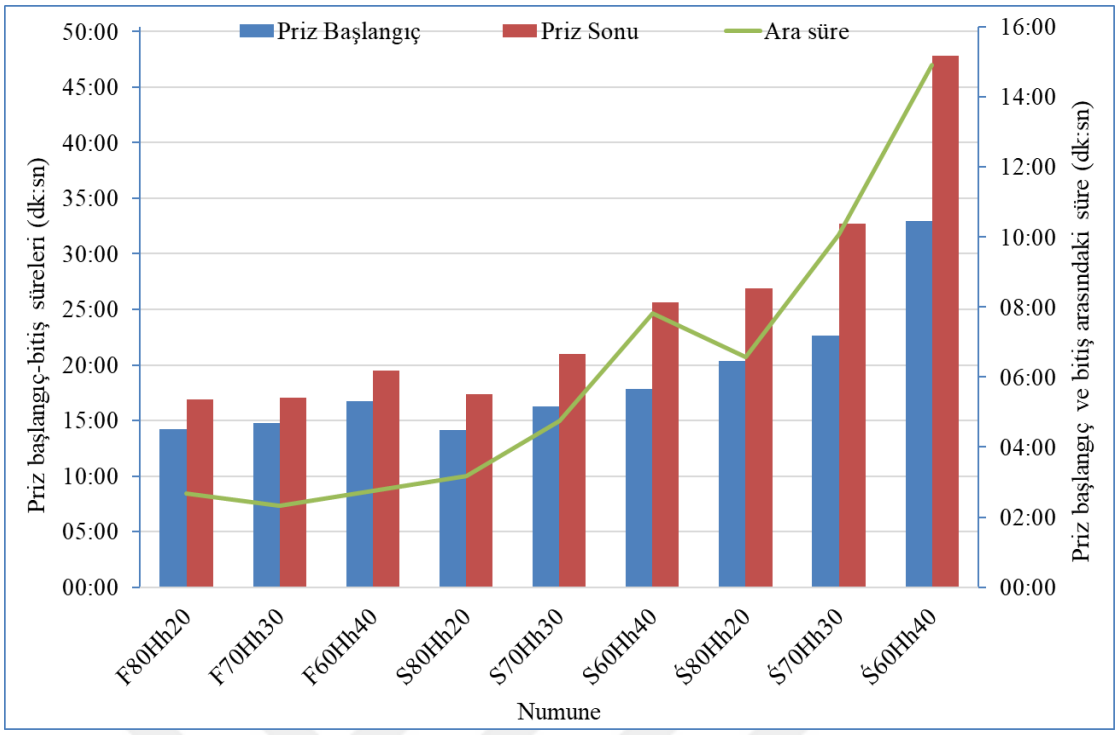
Çizelge 4.3. CA yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerin priz başlangıç ve bitiş süreleri

Numune	Priz Başlangıç (dk:sn)	Priz Sonu (dk:sn)	Ara süre (dk:sn)
S80f10Hh10	11:45	13:15	01:30
S70f20Hh10	12:00	13:35	01:35
S70f10Hh20	13:15	14:55	01:40
S70f15Hh15	13:05	14:40	01:35
S60f10Hh30	14:55	17:55	03:00
S60f30Hh10	13:05	14:55	01:50
S60f20Hh20	13:55	16:05	02:10
S70f10Hh19	11:00	12:50	01:50
S70f19Hh10	12:10	13:40	01:30
S70f20Hh9	12:00	13:25	01:25
S70f9Hh20	11:45	13:20	01:35
S70f19.5Hh9.5	11:10	12:30	01:20
S70f9.5Hh19.5	11:10	12:30	01:20
S60f19.5Hh19.5	12:45	14:20	01:35

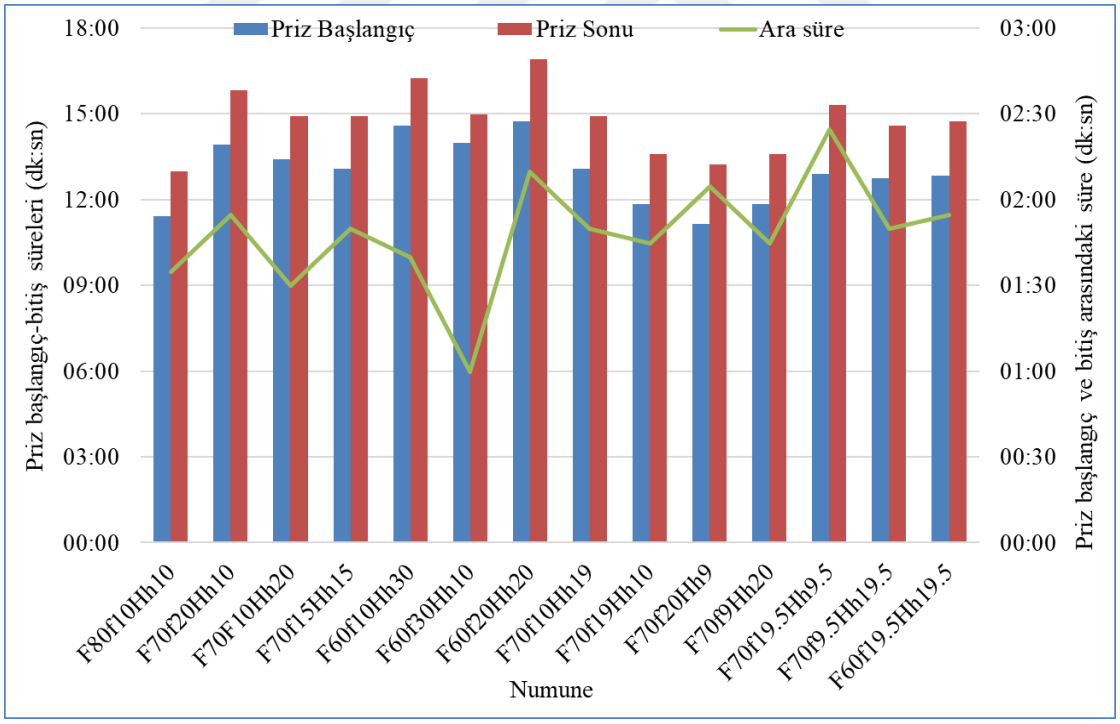
Çizelge 4.4. CA_2 yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerin priz başlangıç ve bitiş süreleri

Numune	Priz Başlangıç (dk:sn)	Priz Sonu (dk:sn)	Ara süre (dk:sn)
Ś80f10Hh10	22:20	24:05	01:45
Ś70f20Hh10	23:10	25:10	02:00
Ś70f10Hh20	21:25	23:10	01:45
Ś70f15Hh15	23:50	25:40	01:50
Ś60f10Hh30	24:05	27:00	02:55
Ś60f30Hh10	22:35	26:10	03:35
Ś60f20Hh20	25:05	27:25	02:20
Ś70f10Hh19	21:50	23:55	02:05
Ś70f19Hh10	24:05	25:25	01:20
Ś70f20Hh9	21:20	23:15	01:55
Ś70f9Hh20	23:10	25:15	02:05
Ś70f19.5Hh9.5	23:30	25:25	01:55
Ś70f9.5Hh19.5	22:10	24:10	02:00
Ś60f19.5Hh19.5	26:40	29:10	02:30

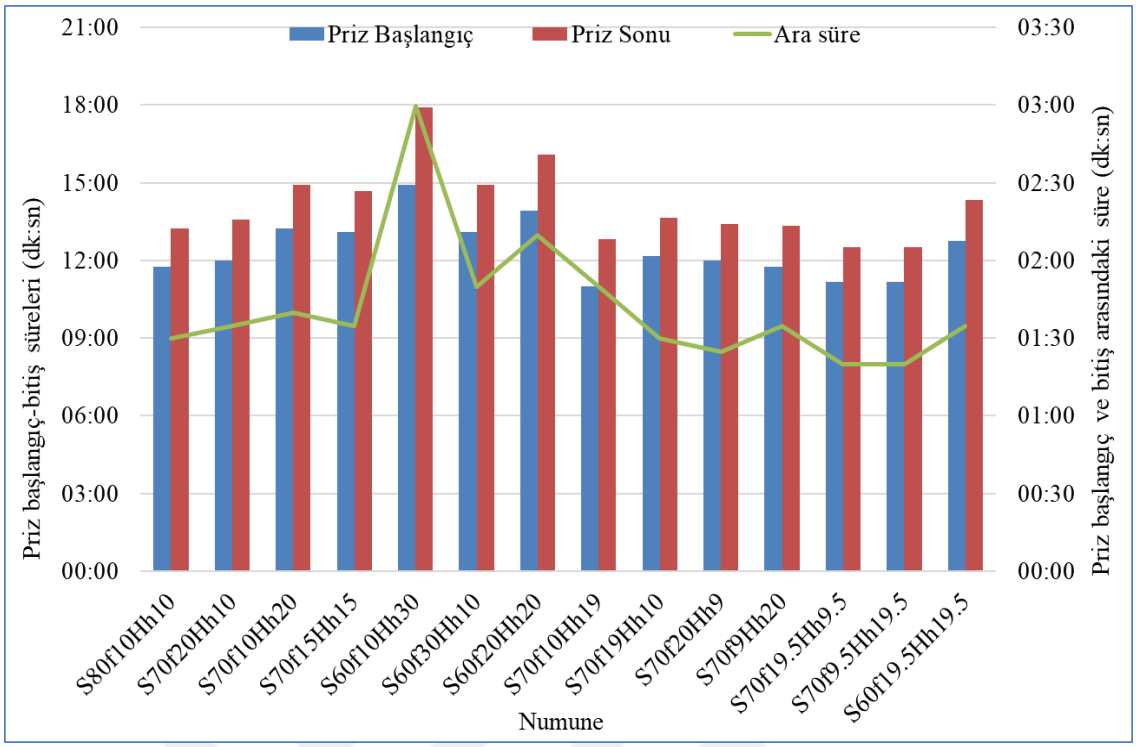
Üçlü sistemlerde kullanılan malzemelerin oranlarına göre, numunelerin priz sürelerindeki değişiklikler ve priz sürelerinin birbirlerine göre kıyaslanması Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmektedir. Yukarıdaki tablolarda ve aşağıdaki grafiklerde görülen "ara süre", özellikle hidratasyonun başlamasının ardından hidratasyonun hızını göstermesi bakımından oldukça önemlidir.



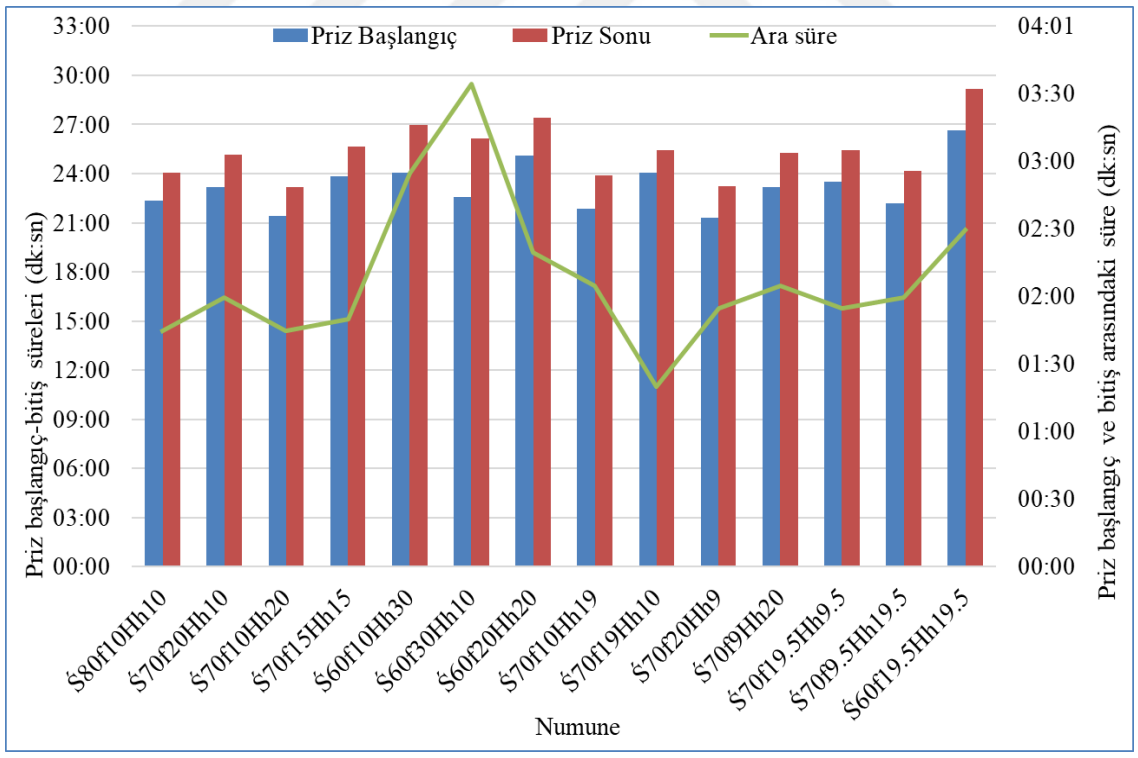
Şekil 4.1. Referans numunelerin priz başlangıç ve bitiş sürelerinin değişimi



Şekil 4.2. $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerin priz başlangıç ve bitiş sürelerinin değişimi



Şekil 4.3. CA yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerin priz başlangıç ve bitiş sürelerinin değişimi

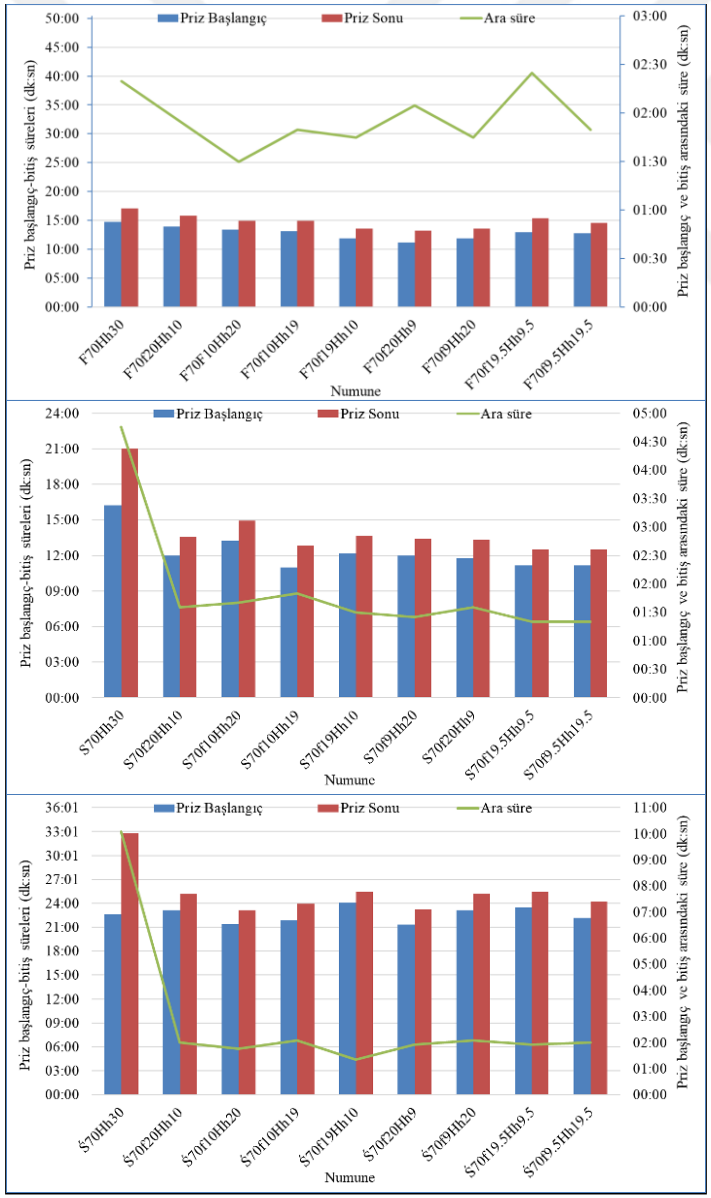


Şekil 4.4. CA_2 yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerin priz başlangıç ve bitiş sürelerinin değişimi

Şekil 4.1'de görüldüğü üzere en fazla $C_{12}A_7$ içeren KAÇ ile hazırlanan ikili sistemlerin priz başlangıç ve bitiş süreleri ile bu iki tanım arasında geçen süre olan ara

süre, tüm KAÇ/alçı oranlarında birbirine yakın sonuçlar vermektedir. Buna karşın CA ve CA_2 oranı yüksek KAÇ'lar ile hazırlanan ikili sistemlerde, KAÇ/Hh oranının azalması, harçların priz başlangıç ve bitiş sürelerini ve ara süreyi artırmaktadır. Bu durum literatürdeki bir çok çalışmayla da paralellik arz etmektedir (D. Torréns-Martín ve Fernández-Carrasco, 2013; Xu ve ark., 2012b, 2012a). Bu etki benzer bir şekilde SD içeren üçlü sistemlerde de görülmekle birlikte bu sistemlerin priz süreleri, $C_{12}A_7$ oranı yüksek KAÇ ile üretilenler hariç, ikili sistemlerden çok daha kısadır (Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4). Diğer bir deyişle SD ilavesi, üçlü sistemlerin priz başlangıç ve bitiş sürelerini kısaltmaktadır. Bunun ana sebebi, karışımlarda kullanılan ve genellikle 1 mikron ve altındaki büyüklüklere sahip taneciklerden oluşan SD'nin, KAÇ'ların hidratasyon ürünleri için ekstra bir çekirdeklenme yüzeyi oluşturması ve bu sebeple de KAÇ'ların hidratasyonunu hızlandırması olduğu söylenebilir. SD'nin hidratasyonun hızını artırıcı bu etkisi, özellikle PÇ'de puzolanik katkı olarak kullanıldığı bir çok çalışmada ortaya konmuştur (Senff ve ark., 2009; Wang ve ark., 2021). Bunun yanında, CA ve CA_2 oranı yüksek KAÇ'lar ile üretilen üçlü sistemlerin priz süreleri arasında bazı farklılıklar bulunmaktadır. Genel olarak bakıldığında CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen tüm numunelerin priz başlangıç ve bitiş süreleri CA yüksek KAÇ ile üretilen numunelerden daha uzundur. Ancak, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'den de görülebileceği üzere CA yüksek KAÇ ile hazırlanan, S70f10Hh20, S70f20Hh10, S60f10Hh30 ve S60f30Hh10 karışımlarında KAÇ/Hh oranının azalması priz sürelerini artırırken, CA_2 yüksek KAÇ ile hazırlanan Ś70f10Hh20, Ś70f20Hh10, Ś60f10Hh30 ve Ś60f30Hh10 karışımlarında KAÇ/Hh oranının azalması priz sürelerini de azaltmaktadır. Diğer bir açıdan bakıldığında, CA yüksek KAÇ ile hazırlanan bu karışımlardaki priz başlangıç ve bitiş süreleri, referans numunelerle benzerlik göstermekte iken CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen numunelerde ise referans numunelere göre ters bir etki görülmektedir. Halihazırda ana oksitlerinde Secar 51'e göre daha düşük CA ve daha yüksek oranda CA_2 içeren Secar 71 (bknz. Çizelge 3.2) KAÇ'daki bu durum, bünyesindeki CA_2'nin oldukça düşük olan reaktivite hızından kaynaklandığı ve zaten düşük olan bu reaktiviteden dolayı, puzolanik bir malzeme olan SD'nin priz sürelerini azaltıcı bir etki göstermediği söylenebilir.

Diğer taraftan Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'dan da görülebileceği üzere hazırlanan üçlü sistemlerde nano malzeme ilavesinin, sistemlerin priz alma süreleri üzerinde önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Nano katkılar içerisinde özellikle NS'nın genel olarak prizi bir miktar hızlandırdığı görülmekle birlikte, N$\overline{S}$'ın sistemlerin priz özellikleri üzerine kayda değer bir katkısı bulunmadığı değerlendirilmektedir.



Şekil 4.5. %70 oranında KAÇ içeren karışımların priz sürelerinin karşılaştırılması

Şekil 4.6. %60 oranında KAÇ içeren karışımların priz sürelerinin karşılaştırılması

4.1.2. Harçların basınç dayanımları

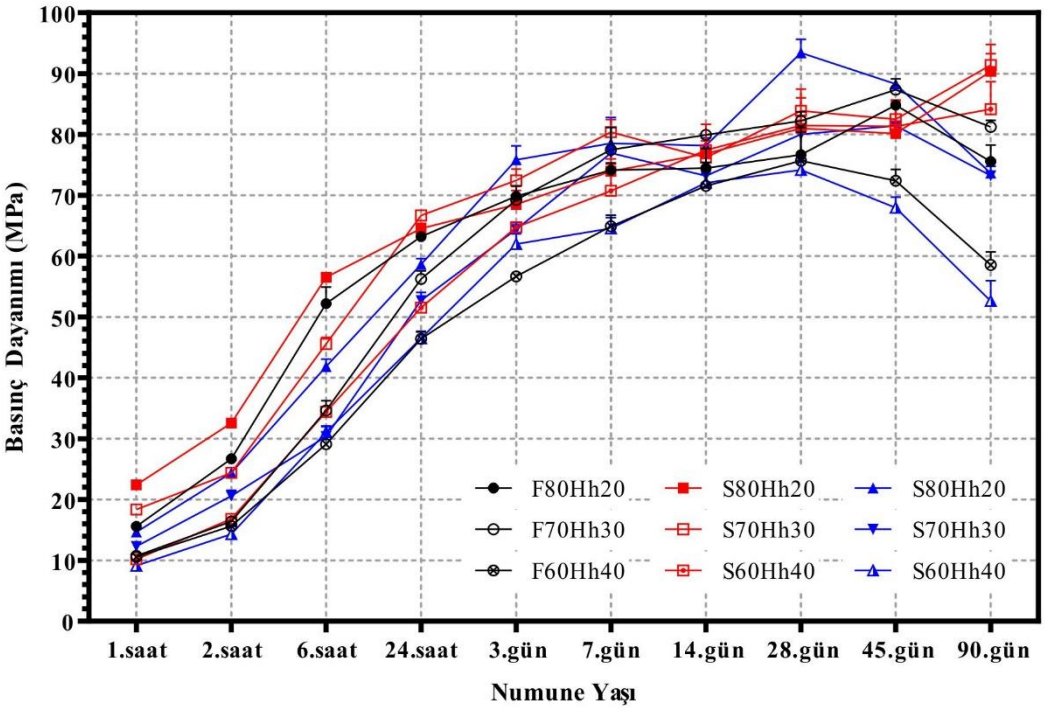
Bölüm 3.2.3.2'de belirtilen yöntemle, çalışma kapsamında üretilen 50×50×50 mm boyutlarındaki harç numuneler üzerinde, 1. Saatten 90. güne kadar belirli aralıklarla basınç dayanımı testi gerçekleştirilmiş ve sonuçları aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir. Çizelge 4.5, üretilen üçlü sistemlere referans numuneler teşkil etmek amacıyla hazırlanan ikili sistemlerin, Çizelge 4.6 $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile hazırlanan üçlü sistemlerin, Çizelge 4.7 -CA yüksek KAÇ ile hazırlanan üçlü sistemlerin, Çizelge 4.8 ise CA_2 yüksek KAÇ ile hazırlanan üçlü sistemlerin basınç dayanımı değerlerini göstermektedir. Ayrıca, her bir yaş sınıfı için basınç deneyine tabi tutulan 3 adet harç numunenin standart sapma değerleri de ayrıca çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 4.5. İkili (referans) harç sistemlerinin basınç dayanımı ve standart sapma değerleri

	Basınç dayanımları (MPa) (±Standart sapma)									
Numune No	1. Saat	2. Saat	6. Saat	24. Saat	3. Gün	7. Gün	14. Gün	28. Gün	45. Gün	90. Gün
F80Hh20	15.62 ±0.17	26.69 ±0.39	52.19 ±2.42	63.22 ±0.95	69.85 ±1.52	74.12 ±1.21	74.49 ±2.92	76.66 ±4.31	83.82 ±1.43	75.56 ±4.14
F70Hh30	10.75 ±0.08	16.38 ±0.48	34.68 ±1.39	56.24 ±1.30	69.24 ±0.56	77.46 ±4.01	79.93 ±1.47	82.24 ±1.68	87.38 ±1.82	81.24 ±1.05
F60Hh40	10.56 ±0.23	15.65 ±0.56	29.11 ±0.82	46.44 ±0.99	56.67 ±0.62	64.93 ±1.64	71.53 ±2.44	75.70 ±2.43	72.39 ±2.26	58.59 ±2.20
S80Hh20	22.40 ±0.17	32.61 ±0.22	56.52 ±0.42	64.54 ±0.72	68.51 ±2.18	73.97 ±2.18	76.81 ±0.64	81.02 ±2.89	83.53 ±3.04	90.36 ±3.67
S70Hh30	18.37 ±0.63	24.39 ±0.76	45.59 ±1.22	66.69 ±0.63	72.46 ±1.75	80.42 ±1.86	76.21 ±4.31	83.87 ±3.35	82.51 ±3.29	91.41 ±3.65
S60Hh40	10.17 ±0.15	16.85 ±0.58	34.44 ±0.47	51.56 ±0.74	64.79 ±0.44	70.75 ±3.83	77.41 ±1.31	81.47 ±3.55	81.33 ±3.21	84.17 ±4.15
Ś80Hh20	14.67 ±010	24.38 ±1.06	41.85 ±1.07	58.68 ±0.98	75.84 ±2.03	78.56 ±0.02	78.19 ±0.64	93.46 ±3.08	88.31 ±1.11	73.60 ±1.63
Ś70Hh30	12.31 ±0.61	20.58 ±0.81	30.36 ±1.52	52.72 ±1.15	64.42 ±1.00	76.98 ±3.77	73.21 ±4.05	80.00 ±1.78	81.44 ±0.91	73.25 ±3.65
Ś60Hh40	9.17 ±0.95	14.34 ±1.24	31.08 ±1.01	46.54 ±1.38	61.98 ±1.83	64.57 ±2.51	72.07 ±2.04	74.19 ±2.19	67.98 ±2.49	52.63 ±4.71

Çizelge 4.5'de görüleceği üzere, referans olarak üretilen ikili sistemlerden özellikle $C_{12}A_7$ veya CA_2 oranı yüksek KAÇ ile üretilen numunelerde 28. güne kadar bir dayanım artışı görülmektedir. Diğer taraftan bakıldığında, CA yüksek KAÇ ile üretilen numunelerde ise diğer KAÇ'lar ile üretilenlerden farklı olarak 28. günden sonra önemli bir dayanım düşüşü görülmemiştir. Bununla birlikte, $C_{12}A_7$ veya CA_2 oranı yüksek KAÇ ile üretilen numunelerden farklı olarak CA oranı yüksek KAÇ ile üretilen numunelerde, 7-14. gün ve 14-28. günler arasındaki dayanım düşüşleri göze çarpmaktadır. %30 oranında alçı içeren S70Hh30 numunesinde, 7 ve 14. gün arasında %5.93'lük bir dayanım

kaybı olmuştur. Ancak, numunelerin standart sapma değerlerine bakıldığında bu dayanım değerleri hata sınırları içerisinde kaldığından dayanım kaybının gerçekleşip gerçekleşmediği net olarak ortaya konulamamıştır. Eldeki deney sonuçları ile Hh katkılı referans numunelerin basınç dayanımlarına bakıldığında (Şekil 4.7), Son ve ark. (2019) tarafından elde edilen ve Şekil 2.3'de verilen dayanım eğrisine benzer bir dayanım gelişimi eğrisi elde edilmiştir. Ancak karışımlarda kullanılan $LiSO_4$'ın hızlandırıcı etkisi sebebiyle, kür şartları değiştirilmese dahi, dayanım düşüşlerinin çok daha erken yaşlarda gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.7. İkili (referans) numunelerin basınç dayanımı gelişimleri

Tez kapsamında üretilen üçlü sistemlere bakıldığında, dayanım gelişimlerinin referans numunelere göre farklılık gösterdiği görülmektedir. $C_{12}A_7$ oranı yüksek KAÇ ile üretilen üçlü sistemlerde, Çizelge 4.6 ve Şekil 4.8'den de görülebileceği üzere, 28.günden sonra dayanım düşüşleri referans numunelere göre ya sınırlanmış ya da tamamen ortadan kalkmıştır. Ancak, bu numunelerden yüksek oranda Hh içeren F70f10Hh20 numunesinde sırasıyla 7 ila 14.günler arasında %5.57 ve F60f10Hh30 numunesinde ise 14 ila 28.gün arasında %5.02 oranında dayanım düşüşleri meydana gelmiştir. Diğer taraftan numune içeriğindeki SD artışı numunelerin 1.saatteki basınç dayanımlarını artırmıştır. SD'nin numunelerin basınç dayanımına etkisi, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da çok daha açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.9'da %70 oranında $C_{12}A_7$ oranı yüksek KAÇ ve %30 oranında SD+Hh kombinasyonuna sahip numunelerin basınç dayanımı gelişimlerine bakıldığında

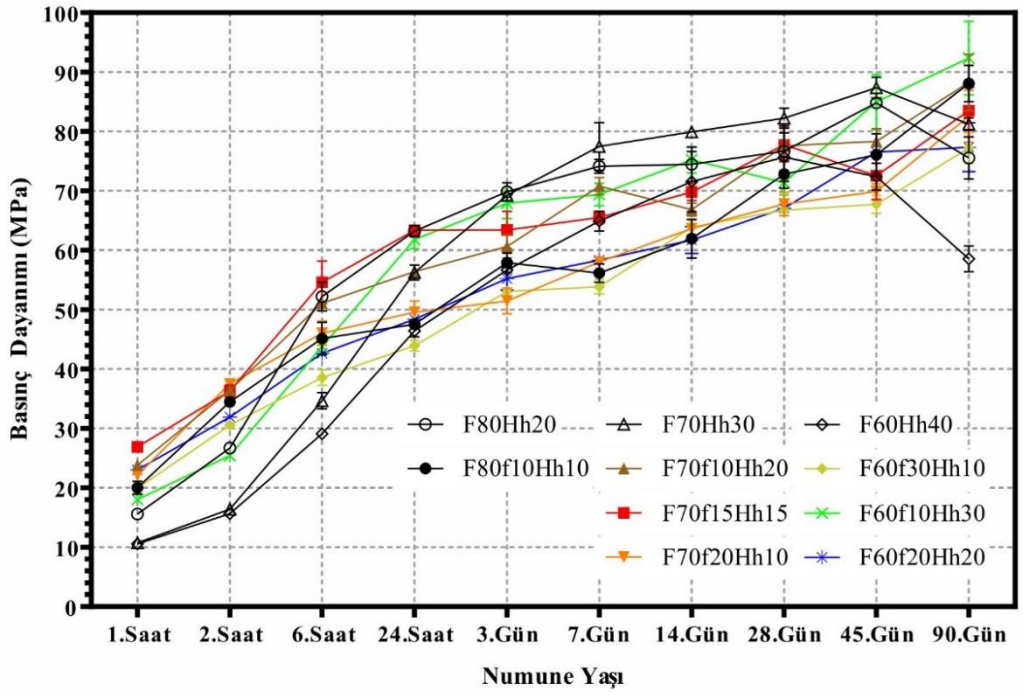
%20 SD içeren numuneler ile %10 SD içeren numunelerin ilk yaştaki basınç dayanımları birbirine yakın olmasına karşın numune yaşları ilerledikçe %20 silika dumanı içeren numunelerin %10 SD içeren numunelere göre daha düşük dayanımlara sahip oldukları görülmektedir. Bu durum Şekil 4.10'da görülen ve %60 oranında $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ içeren karışımlarda da geçerlidir. Ayrıca %60 oranında $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ içeren karışımlarda daha net bir şekilde görülebileceği üzere, %30 SD içeren numunelerin ilk 2 saatteki dayanımları %30 Hh içeren numunelerden daha yüksektir. Bu durum SD'nin ilk saatlerdeki dayanımı artırdığını göstermektedir. Diğer taraftan SD'nin yüksek oranda kullanıldığı numunelerin ileri yaşlardaki dayanımlarının daha doğrusal olarak arttığı da yine şekillerden görülmektedir.

Çizelge 4.6. $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile hazırlanan üçlü harç sistemlerinin basınç dayanımı ve standart sapma değerleri

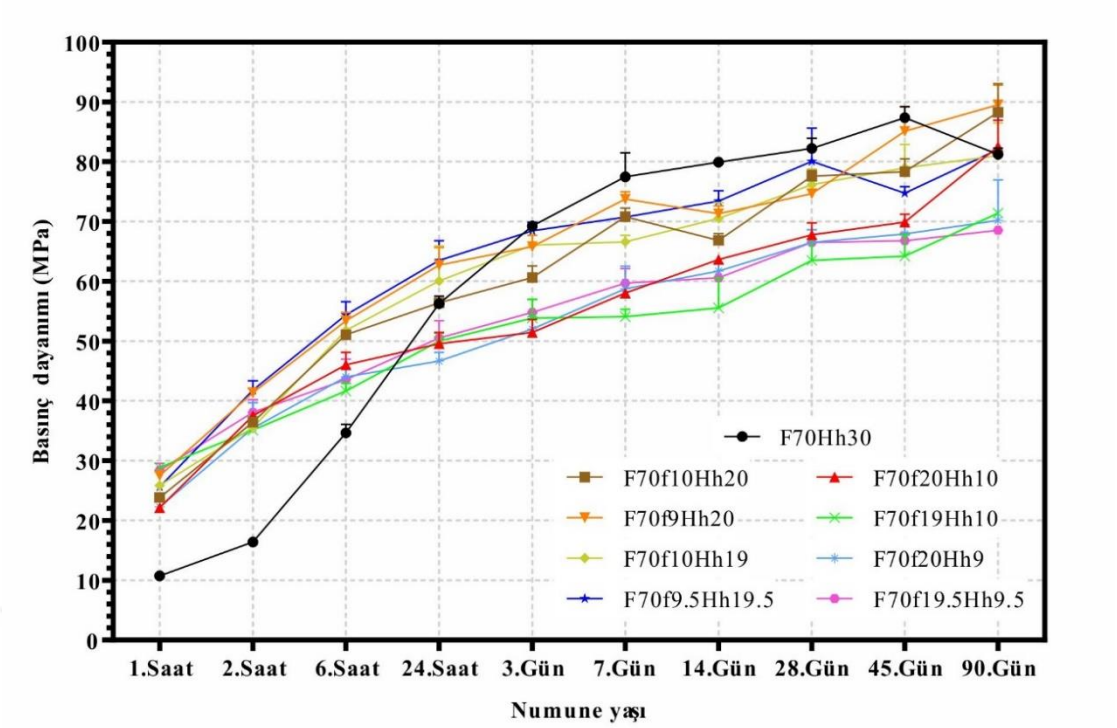
	Basınç dayanımları (MPa) (±Standart sapma)									
Numune No	1. Saat	2. Saat	6. Saat	24. Saat	3. Gün	7. Gün	14. Gün	28. Gün	45. Gün	90. Gün
F80f10Hh10	20.01 ±1.12	34.49 ±0.81	45.13 ±2.75	47.53 ±0.46	57.92 ±1.62	56.15 ±1.57	61.95 ±3.27	72.82 ±2.37	76.09 ±3.55	88.06 ±3.08
F70f10Hh20	23.85 ±0.83	36.43 ±0.26	51.08 ±0.30	56.39 ±0.36	60.64 ±1.95	70.81 ±1.47	66.86 ±1.12	77.59 ±0.93	78.34 ±2.18	88.28 ±4.79
F70f15Hh15	26.89 ±0.37	36.31 ±1.03	54.62 ±3.58	63.37 ±0.37	63.40 ±3.17	65.51 ±1.08	69.83 ±1.43	77.75 ±2.89	72.55 ±4.06	83.51 ±4.43
F70f20Hh10	22.16 ±0.58	37.54 ±0.31	46.07 ±2.05	49.58 ±1.90	51.44 ±2.18	58.07 ±0.84	63.63 ±0.67	67.77 ±2.01	69.92 ±1.30	82.56 ±4.39
F60f30Hh10	19.94 ±0.77	30.58 ±0.66	38.55 ±1.33	43.92 ±0.88	53.07 ±0.67	53.84 ±1.18	63.88 ±1.17	66.75 ±0.58	67.76 ±1.51	77.19 ±2.58
F60f10Hh30	18.06 ±0.14	25.43 ±0.41	43.77 ±1.44	61.83 ±1.52	67.95 ±2.60	69.39 ±1.90	75.21 ±2.24	71.43 ±2.08	84.98 ±4.61	92.37 ±6.22
F60f20Hh20	23.04 ±0.68	31.93 ±0.22	42.67 ±0.63	48.39 ±0.66	55.23 ±1.95	58.31 ±0.66	61.70 ±2.29	67.10 ±1.02	76.53 ±0.70	77.35 ±4.13
F70f9Hh20	27.49 ±0.58	41.37 ±0.72	53.39 ±1.40	62.69 ±3.00	65.80 ±1.90	73.74 ±1.25	71.30 ±1.35	74.66 ±0.67	85.10 ±4.16	89.54 ±3.29
F70f10Hh19	25.86 ±0.17	35.56 ±0.30	51.77 ±0.66	60.07 ±5.82	66.04 ±2.94	66.60 ±1.10	70.53 ±2.63	76.17 ±2.57	78.97 ±3.92	81.00 ±5.46
F70f19Hh10	28.87 ±0.59	35.13 ±2.27	41.69 ±1.27	50.00 ±1.32	53.87 ±3.12	54.11 ±1.21	55.55 ±5.00	63.49 ±3.66	64.21 ±3.59	71.41 ±2.21
F70f20Hh9	22.28 ±0.47	35.46 ±4.26	44.02 ±1.53	46.66 ±1.46	52.01 ±2.05	58.75 ±3.78	61.70 ±1.33	66.51 ±2.14	67.92 ±1.58	70.17 ±3.90
F70f9,5Hh19,5	25.63 ±0.20	41.79 ±1.55	54.39 ±2.20	63.48 ±3.30	68.47 ±1.45	70.76 ±0.47	73.45 ±1.66	80.08 ±5.57	74.75 ±1.10	82.03 ±6.65
F70f19,5Hh9,5	28.42 ±1.15	38.08 ±2.14	43.53 ±3.48	50.51 ±2.94	54.79 ±2.20	59.68 ±2.44	60.59 ±2.44	66.53 ±0.76	66.80 ±1.30	68.53 ±0.70
F60f19,5Hh19,5	22.97 ±0.15	40.89 ±1.51	47.41 ±2.31	57.03 ±1.45	59.67 ±4.99	61.01 ±5.73	63.47 ±1.78	69.40 ±2.47	70.55 ±1.27	77.70 ±2.74

Şekil 4.9'da nano katkıların $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen numunelerdeki etkisini görebilmek amacıyla üretilen katkılı numunelerin basınç dayanımlarının kıyaslaması verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere NS ve $N\overline{S}$ kullanımı, numunelerin

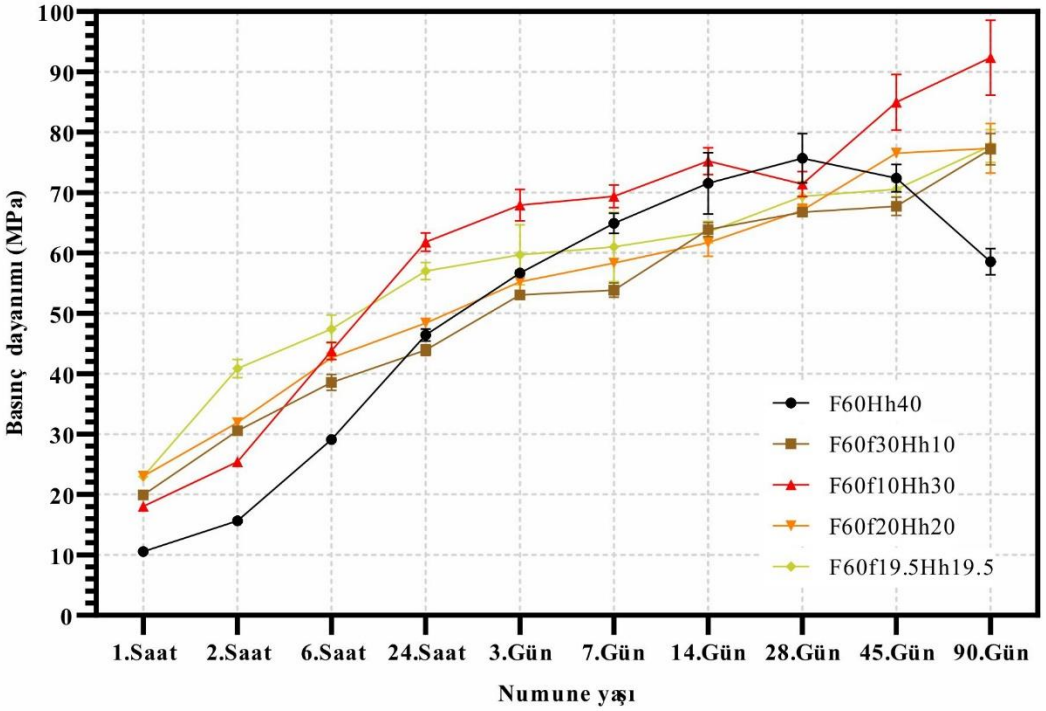
erken yaş dayanımlarında bir miktar artışa sebep olmuştur. Bunun dışında NS kullanılan numunelerin ileri yaşlardaki basınç dayanımları, $N\overline{S}$ kullanılan numunelerden bir miktar daha düşük olmuştur. Diğer taraftan nano katkıların kullanımının, $C_{12}A_7$ oranı yüksek KAÇ ile üretilen numunelerdeki dayanım düşüşlerini sınırlaması ve dayanım gelişimlerine katkıda bulunması gibi olumlu özelliklere sebebiyet verip vermediği konusu, numunelerin dayanım gelişimlerindeki farklılıklar sebebiyle bu aşamada tartışmalıdır.



Şekil 4.8. $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen ve nano katkı içermeyen numunelerin basınç dayanımı gelişimleri



Şekil 4.9. %70 oranında $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen nano katkılı ve katkısız numunelerin basınç dayanımı gelişimleri



Şekil 4.10. %60 oranında $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen nano katkılı ve katkısız numunelerin basınç dayanımı gelişimleri

CA yüksek KAÇ ile hazırlanan üçlü sistemlere bakıldığında ise, $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen üçlü sistemlere benzer özellikler gösterdiği Çizelge 4.7 ve Şekil 4.11'de görülmektedir. Ancak $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen üçlü sistemlerden farklı olarak CA

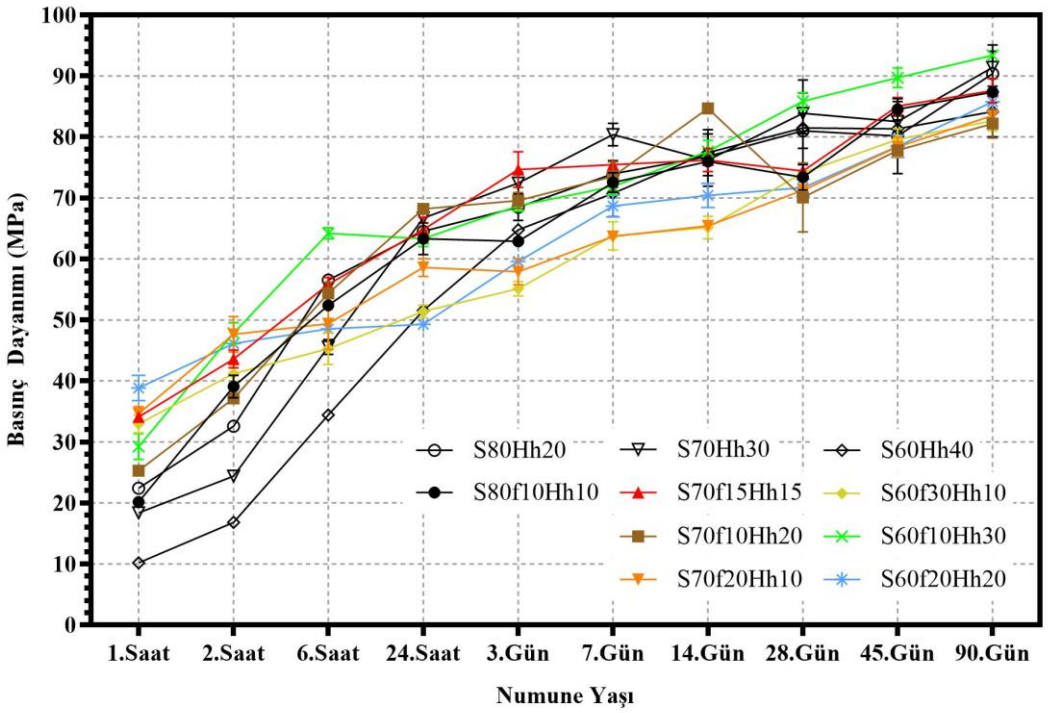
oranı yüksek numunelerin 1.saatteki ortalama basınç dayanımları 7-8 MPa daha yüksek olmuştur. Bu yüksek erken dayanım sebebiyle tüm diğer KAÇ türleri içerisinde en yüksek erken dayanıma imkan veren çimento türünün CA oranı en yüksek KAÇ olduğu söylenebilir. Yine $C_{12}A_7$ oranı yüksek KAÇ ile üretilen numunelere benzer olarak Hh miktarının yüksek olduğu S70f10Hh20 numunesinde 14 ila 28.günler arasında %17.02 dayanım kaybı meydana gelmiştir. Bununla birlikte özellikle Hh miktarının yüksek olduğu birçok numunede de farklı yaş aralıklarında standart sapmanın sınırları içerisinde kaldığından ihmal edilebilir düzeyde çeşitli dayanım düşüşlerinin oluştuğu da Şekil 4.11'de görülmektedir.

CA yüksek KAÇ ile üretilen nano katkılı numunelerde de diğer KAÇ'larla üretilen nano katkılı numunelere benzer olarak özellikle erken yaşlarda daha yüksek basınç dayanımları elde edilmiştir. Şekil 4.12'den görülebileceği üzere NS, numunelerin erken yaş dayanımını $N\overline{S}$'a göre daha çok artırmıştır. Diğer taraftan Fondü ile üretilen numunelerden farklı olarak en yüksek dayanım düşüşünün görüldüğü S70f10Hh20 numunesinin NS ve $N\overline{S}$ katkılı türevleri olan S70f9Hh20, S70f10Hh19 ve S70f9,5Hh19,5 numunelerindeki dayanım gelişimlerine bakıldığında NS'nin dayanım düşüşlerini önemli ölçüde sınırlandırabildiği, buna karşın, $N\overline{S}$'nin dayanım düşüşüne anlamlı bir etki etmediği görülmektedir.

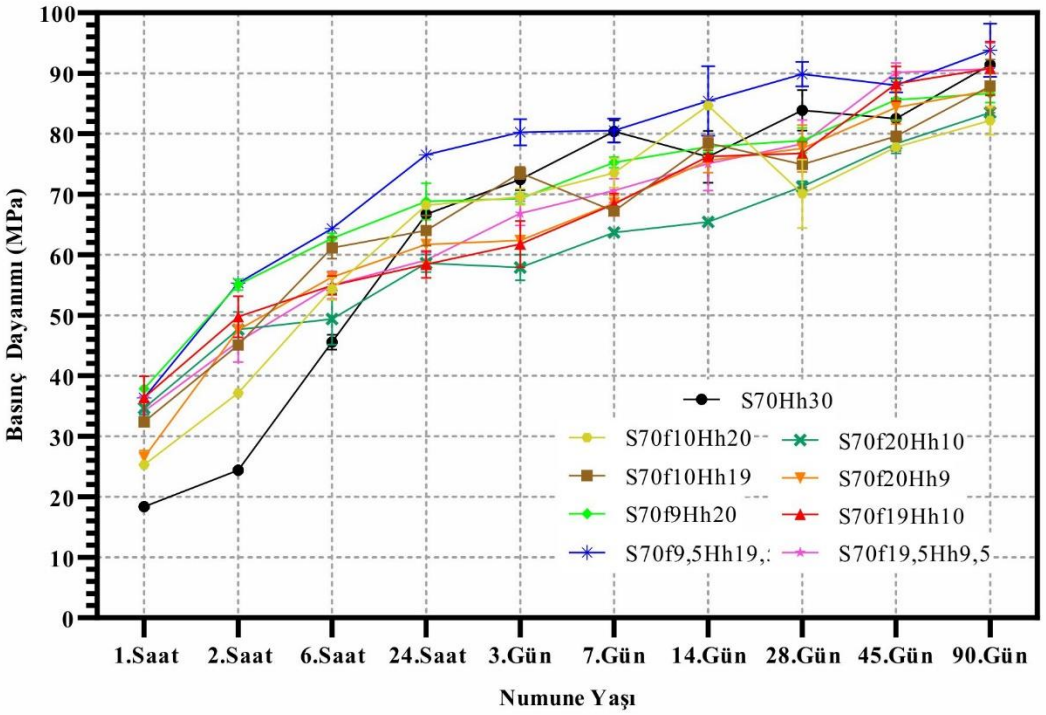
Şekil 4.13, %60 oranında CA yüksek KAÇ ile üretilmiş olan numunelerin basınç dayanımlarının zamanla değişimini göstermektedir. Bu grafiğe bakıldığında %70 KAÇ ile üretilen numunelerden çok daha net bir şekilde SD'nin harçların ilk saatlerdeki basınç dayanımlarını $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ'lara benzer olarak oldukça artırmış olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.7. CA yüksek KAÇ ile hazırlanan üçlü harç sistemlerinin basınç dayanımı ve standart sapma değerleri

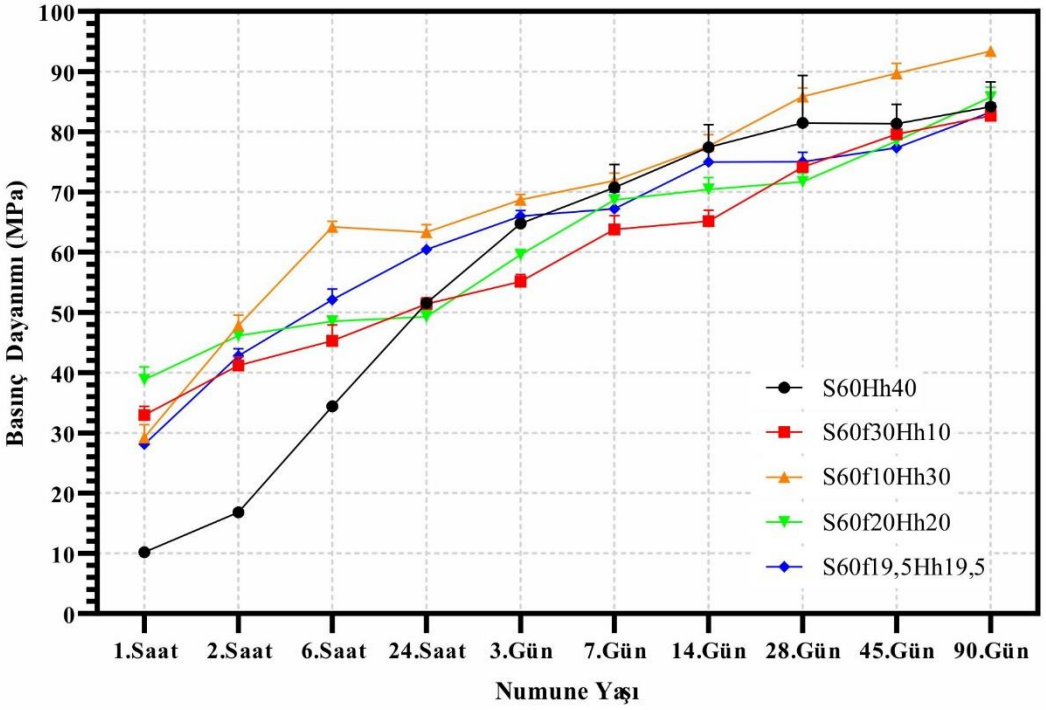
	Basınç dayanımları (MPa) (±Standart sapma)									
Numune No	1. Saat	2. Saat	6. Saat	24. Saat	3. Gün	7. Gün	14. Gün	28. Gün	45. Gün	90. Gün
S80f10Hh10	20.15 ±0.63	39.08 ±1.82	51.71 ±1.49	63.31 ±2.61	62.90 ±0.58	72.53 ±1.59	75.99 ±0.43	73.37 ±2.07	84.54 ±1.72	87.35 ±0.85
S70f10Hh20	25.28 ±0.39	37.14 ±0.34	54.37 ±1.82	68.23 ±0.33	69.58 ±1.34	73.53 ±2.39	84.67 ±0.45	70.10 ±5.63	77.82 ±0.72	82.17 ±2.38
S70f15Hh15	34.07 ±0.16	43.61 ±1.48	55.84 ±1.15	64.82 ±2.03	74.67 ±2.91	75.45 ±0.87	76.20 ±1.89	74.43 ±0.39	85.07 ±1.41	87.62 ±1.98
S70f20Hh10	34.66 ±1.12	47.67 ±2.92	49.40 ±4.25	58.63 ±1.49	57.89 ±2.12	63.71 ±0.43	65.45 ±0.66	71.28 ±0.88	78.39 ±1.62	83.53 ±0.85
S60f30Hh10	32.94 ±1.49	41.20 ±1.43	45.31 ±2.62	51.42 ±1.03	55.14 ±1.18	63.79 ±2.31	65.16 ±1.85	74.16 ±0.46	79.62 ±1.75	82.66 ±1.66
S60f10Hh30	29.23 ±2.13	47.82 ±1.76	64.23 ±0.91	63.32 ±1.29	68.73 ±0.88	71.87 ±1.28	77.64 ±1.86	85.88 ±1.41	89.73 ±1.63	93.40 ±0.83
S60f20Hh20	38.86 ±2.11	46.14 ±0.86	48.55 ±0.63	49.31 ±1.05	59.62 ±0.36	68.69 ±1.79	70.42 ±1.98	71.70 ±1.44	78.47 ±1.85	85.77 ±1.66
S70f9Hh20	37.86 ±0.57	55.07 ±0.90	62.71 ±0.90	68.81 ±3.04	69.28 ±0.89	75.27 ±0.90	77.87 ±0.95	78.92 ±2.12	85.62 ±3.33	86.65 ±1.54
S70f10Hh19	32.39 ±0.53	45.11 ±0.48	61.13 ±1.83	64.00 ±2.54	73.53 ±1.00	67.21 ±0.30	78.46 ±1.17	74.94 ±3.76	79.62 ±2.47	87.87 ±4.39
S70f19Hh10	36.42 ±3.54	49.76 ±3.38	54.94 ±1.56	58.43 ±2.21	61.78 ±3.81	68.42 ±1.78	76.26 ±0.18	76.79 ±0.78	88.25 ±2.87	90.80 ±4.43
S70f20Hh9	26.52 ±1.11	47.60 ±0.41	56.31 ±0.11	61.73 ±2.86	62.36 ±0.61	68.52 ±1.29	75.61 ±2.04	77.58 ±3.85	84.37 ±2.75	87.17 ±3.02
S70f9,5Hh19,5	36.35 ±0.91	55.30 ±0.26	64.35 ±0.94	76.52 ±0.64	80.25 ±2.20	80.55 ±1.98	85.43 ±5.74	89.86 ±2.01	88.02 ±1.16	93.79 ±4.42
S70f19,5Hh9,5	34.15 ±2.49	45.62 ±3.37	55.00 ±2.26	59.14 ±1.27	66.86 ±2.00	70.63 ±1.97	75.07 ±4.47	78.32 ±3.98	90.15 ±1.56	90.74 ±4.34
S60f19,5Hh19,5	28.11 ±0.51	42.82 ±1.15	52.11 ±1.80	60.43 ±0.60	66.00 ±0.92	67.22 ±2.79	75.01 ±2.24	75.04 ±1.57	77.34 ±0.74	83.27 ±1.52



Şekil 4.11. CA yüksek KAÇ ile üretilen ve nano katkı içermeyen numunlerin basınç dayanımı gelişimleri



Şekil 4.12. %70 oranında CA yüksek KAÇ ile üretilen nano katkılı ve katkısız numunelerin basınç dayanımı gelişimleri



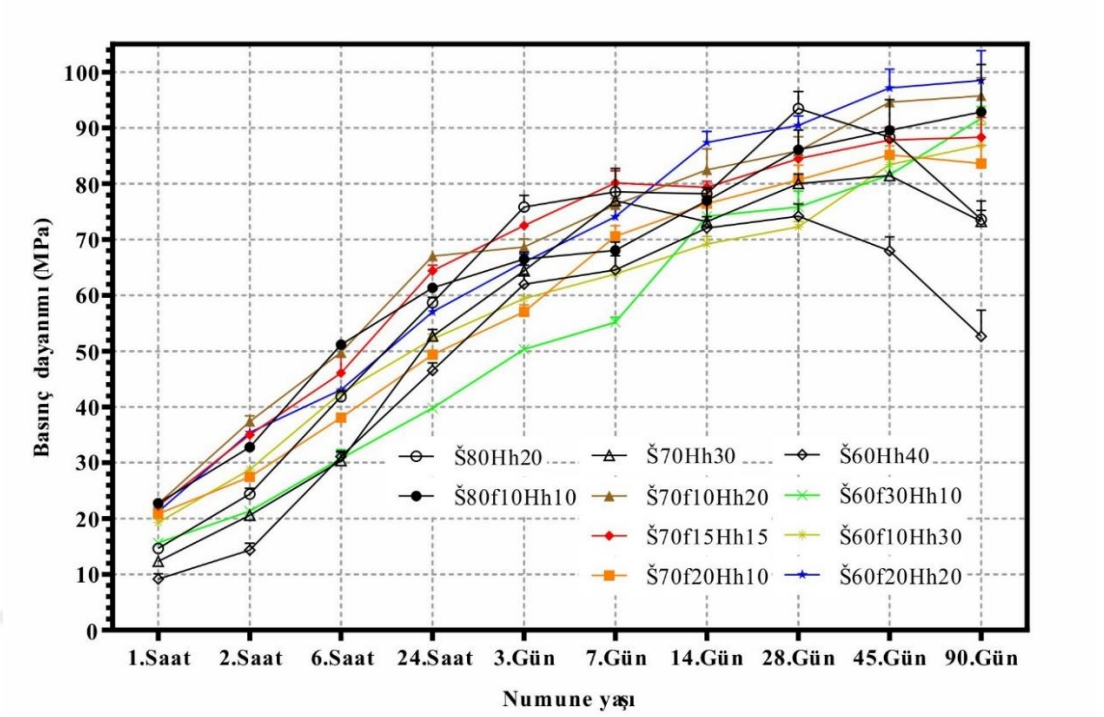
Şekil 4.13. %60 oranında CA yüksek KAÇ ile üretilen nano katkılı ve katkısız numunelerin basınç dayanımı gelişimleri

Basınç dayanımı testine tabi tutulan tüm numuneler içerisinde en düşük erken dayanıma sahip numuneler CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen numuneler olmuştur. CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin basınç dayanımlarının $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilenlere kıyasla ortalama 3-4 MPa daha düşük olduğu Çizelge 4.8'den görülmektedir. Diğer KAÇ türlerine kıyasla gerçekleşen bu düşük erken dayanımdan farklı olarak, CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen üçlü sistemlerde 90 gün içerisinde dikkate değer bir dayanım düşüşü de olmamıştır.

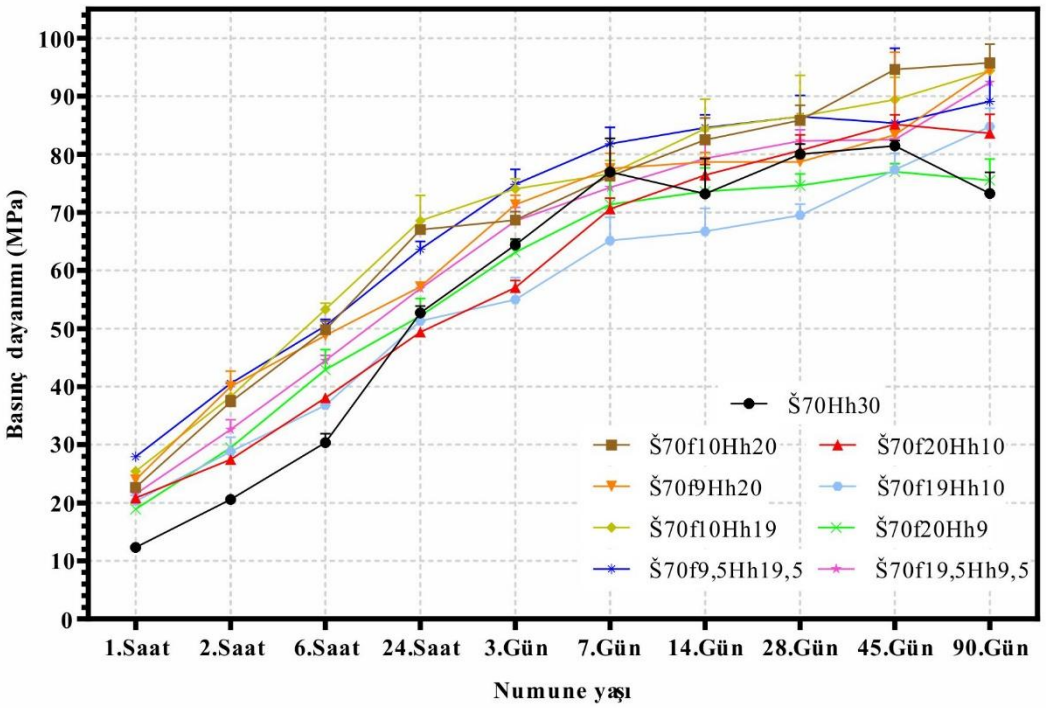
Diğer taraftan CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen karışımlardan, içeriğindeki SD miktarı Hh'a göre daha fazla olan numunelerin erken yaş dayanımları, yüksek oranda Hh içeren numunelerden daha düşük olmuştur. Yüksek oranda SD içeren numunelerin ileri yaşlardaki basınç dayanımları da diğer KAÇ türlerinin aksine yüksek oranda Hh içeren numunelerin ileri yaştaki dayanımlarına oldukça yakındır (Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16). Özellikle erken yaş dayanımlarındaki bu ters ilişki, numunelerin priz süreleri ile de örtüşmektedir.

Çizelge 4.8. CA_2 yüksek KAÇ ile hazırlanan üçlü harç sistemlerinin basınç dayanımı ve standart sapma değerleri

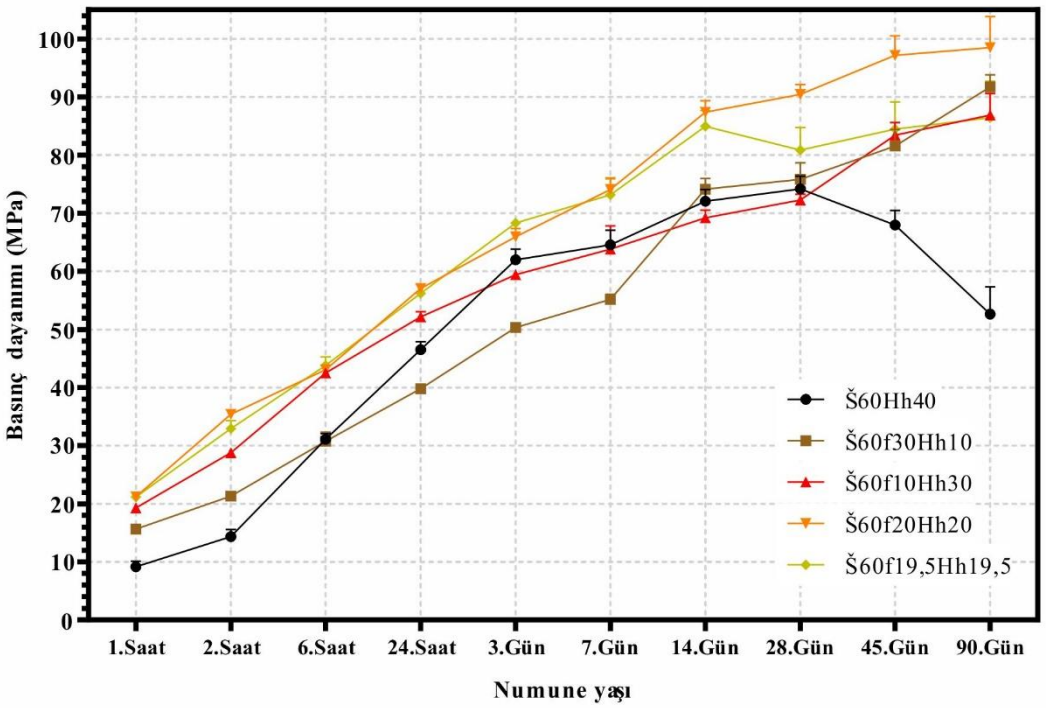
	Basınç dayanımları (MPa) (±Standart sapma)									
Numune No	1. Saat	2. Saat	6. Saat	24. Saat	3. Gün	7. Gün	14. Gün	28. gün	45. Gün	90. Gün
Ś80f10Hh10	22.77 ±0.19	32.78 ±0.18	51.17 ±0.77	61.34 ±0.60	66.48 ±1.24	68.04 ±1.52	76.94 ±0.90	86.10 ±3.53	89.58 ±3.19	92.85 ±5.08
Ś70f10Hh20	22.66 ±0.61	37.39 ±1.05	49.79 ±1.50	67.05 ±0.29	68.67 ±1.45	76.23 ±1.16	82.51 ±3.73	85.86 ±2.54	94.58 ±0.54	95.72 ±3.26
Ś70f15Hh15	22.24 ±0.96	35.03 ±0.69	46.10 ±2.87	64.39 ±1.01	72.51 ±0.70	80.13 ±2.19	79.33 ±1.10	84.46 ±1.51	87.81 ±2.34	88.34 ±3.56
Ś70f20Hh10	20.83 ±0.39	27.44 ±0.56	38.08 ±0.30	49.38 ±0.75	57.03 ±1.23	70.60 ±1.87	76.42 ±1.83	80.66 ±2.69	85.14 ±1.63	83.62 ±3.27
Ś60f30Hh10	15.64 ±0.36	21.31 ±0.30	30.77 ±1.59	39.81 ±0.66	50.34 ±0.81	55.15 ±0.89	74.17 ±1.82	75.81 ±2.88	81.57 ±2.85	91.72 ±2.11
Ś60f10Hh30	19.29 ±0.56	28.79 ±0.72	42.51 ±0.59	52.15 ±0.89	59.42 ±0.51	63.82 ±4.00	69.20 ±1.35	72.28 ±0.99	83.41 ±2.21	86.88 ±3.72
Ś60f20Hh20	21.23 ±0.38	35.42 ±0.21	43.08 ±0.49	57.06 ±0.22	65.92 ±1.47	74.10 ±1.95	87.38 ±2.00	90.43 ±1.68	97.18 ±3.34	98.51 ±5.33
Ś70f9Hh20	24.00 ±0.74	39.99 ±2.69	48.78 ±0.74	57.21 ±0.79	71.35 ±1.59	77.57 ±2.62	78.71 ±1.62	78.68 ±1.80	83.35 ±4.21	94.49 ±4.39
Ś70f10Hh19	25.41 ±0.84	38.28 ±0.30	53.29 ±1.08	68.55 ±4.36	74.03 ±1.76	76.59 ±2.36	84.42 ±5.09	86.56 ±3.25	89.41 ±3.86	94.39 ±2.10
Ś70f19Hh10	20.29 ±1.01	28.84 ±2.46	36.78 ±0.33	51.29 ±1.34	54.99 ±3.80	65.13 ±4.02	66.74 ±3.93	69.51 ±1.91	77.35 ±2.83	84.79 ±3.16
Ś70f20Hh9	18.89 ±0.58	29.48 ±0.51	42.91 ±3.47	52.16 ±3.00	63.14 ±1.91	71.40 ±3.93	73.61 ±4.05	74.64 ±1.95	77.00 ±1.40	75.55 ±3.66
Ś70f9,5Hh19,5	27.93 ±0.81	40.56 ±0.30	50.49 ±1.12	63.66 ±1.34	74.85 ±2.56	81.82 ±2.78	84.58 ±2.22	86.49 ±3.67	92.77 ±1.73	92.44 ±3.01
Ś70f19,5Hh9,5	21.52 ±0.47	32.66 ±1.66	44.50 ±0.88	56.87 ±0.65	68.51 ±2.39	74.31 ±2.36	79.26 ±5.32	82.29 ±1.93	82.53 ±3.05	92.39 ±2.07
Ś60f19,5Hh19,5	21.17 ±0.32	32.96 ±1.38	43.82 ±1.48	56.20 ±0.35	68.31 ±0.15	73.15 ±2.77	84.98 ±2.71	80.86 ±3.92	84.46 ±4.70	86.43 6.29



Şekil 4.14. CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen ve nano katkı içermeyen numunelerin basınç dayanımı gelişimleri

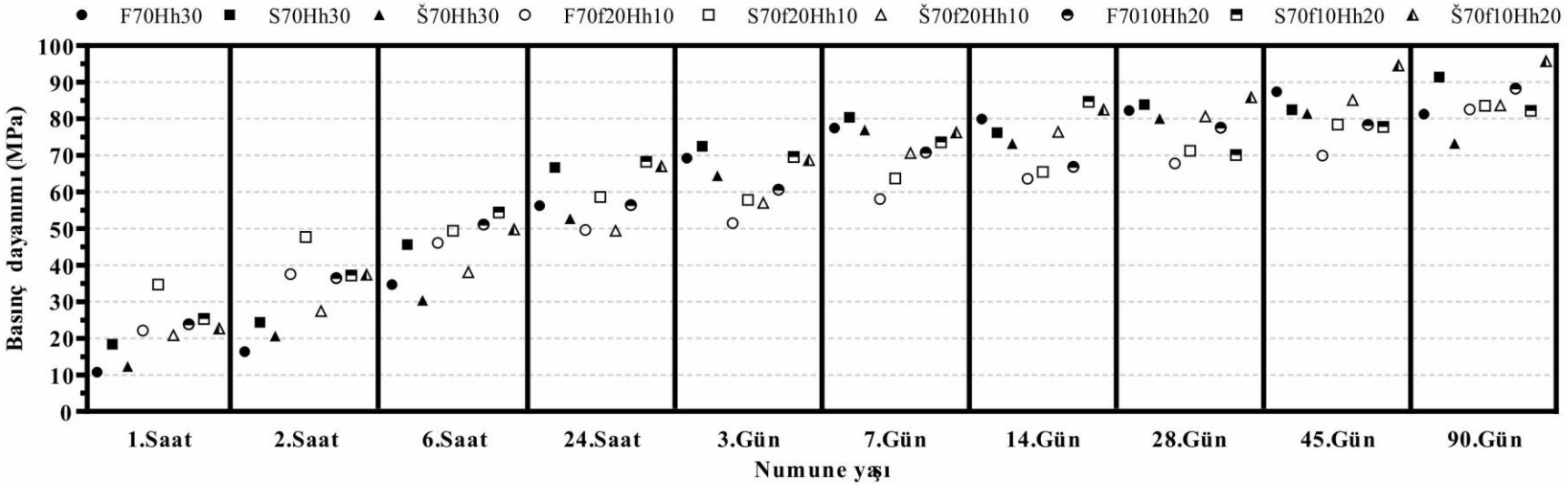


Şekil 4.15. %70 oranında CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen nano katkılı ve katkısız numunelerin nasınç dayanımı gelişimleri

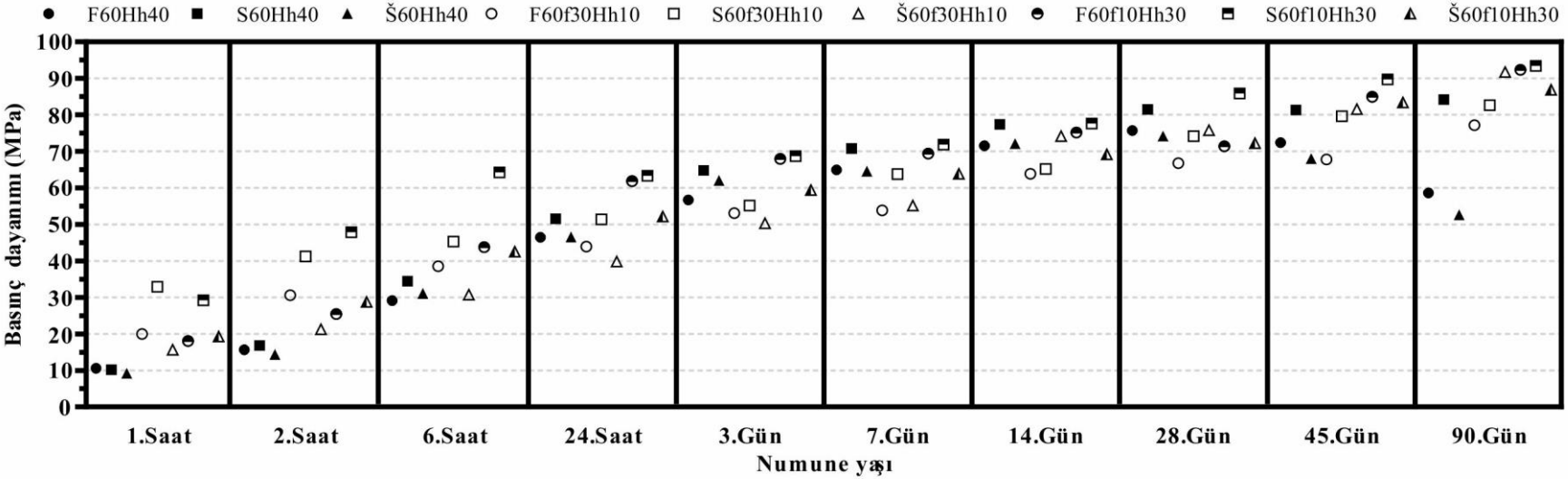


Şekil 4.16. %60 oranında CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen nano katkılı ve katkısız numunelerin basınç dayanımı gelişimleri

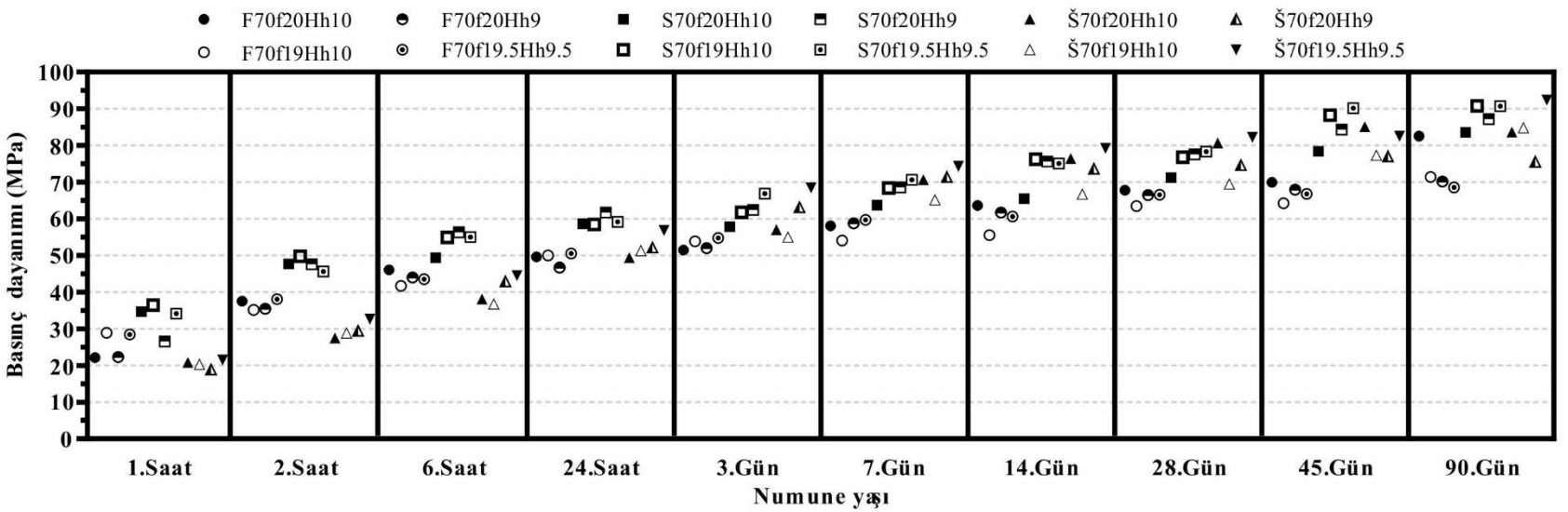
Tez çalışması kapsamında incelenen, benzer içeriklerde ancak farklı oksit oranlarında KAÇ'lar kullanılarak üretilen numunelerin basınç dayanımları yönünden birbirleriyle kıyaslaması Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir. Bu grafiklerden, tüm çimento türlerinde ve tüm benzer oranlar içerisinde en yüksek erken yaş basınç dayanımı gösteren harçların CA yüksek KAÇ ile üretilen karışımlar, en düşük erken yaş basınç dayanımı gösteren harçların ise CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen karışımlar olduğu rahatlıkla görülebilir (Şekil 4.17-Şekil 4.18). Diğer taraftan, özellikle ağırlıkça %70 CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen üçlü sistem harçların ileri yaş basınç dayanımları diğer KAÇ'lar ile üretilen numunelerden daha yüksektir (Şekil 4.17). Yine sonuçlara bakıldığında SD ilavesinin, referans numunelere göre özellikle harçların erken yaştaki basınç dayanımlarını yükselttiği oldukça açıktır. Ancak üçlü sistemlerdeki SD miktarındaki artışın nihai basınç dayanımlarını düşürdüğü de görülmektedir. Diğer taraftan, SD, üçlü sistemlerdeki artan kullanım miktarıyla doğru orantılı olarak basınç gelişimlerini daha düzenli bir hale getirirken, CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen üçlü sistemler haricindeki karışımların nihai basınç dayanımlarını düşürmüştür.



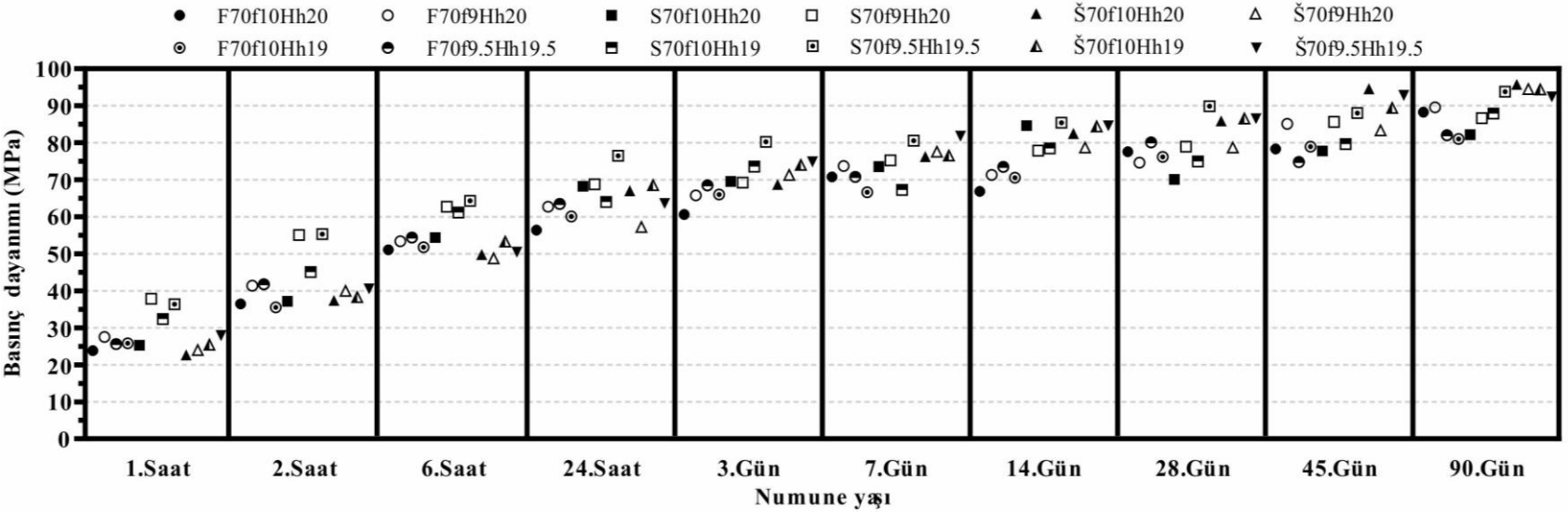
Şekil 4.17. Ağırlıkça %70 KAÇ içeren numunelerin basınç dayanımlarının ve dayanım gelişimlerinin kıyaslanması



Şekil 4.18. Ağırlıkça %60 KAÇ içeren numunelerin basınç dayanımlarının ve dayanım gelişimlerinin kıyaslanması



Şekil 4.19. Ağırlıkça %70 KAÇ, %20 SD, %10 Hh ve nano katkılar içeren numunelerin basınç dayanımlarının ve dayanım gelişimlerinin kıyaslanması



Şekil 4.20. Ağırlıkça %70 KAÇ, %10 SD, %20 Hh ve nano katkılar içeren numunelerin basınç dayanımlarının ve dayanım gelişimlerinin kıyaslanması

Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de ise, nano katkı ilavesinin hazırlanan üçlü sistemlerin basınç dayanımları üzerine etkileri görülmektedir. Grafiklerden de görülebileceği üzere nano katkıların numunelerin hem erken hem de nihai yaş dayanımların artırmıştır. Nano katkılar içerisinde NS'nın basınç dayanımları üzerine etkisi $N\overline{S}$'dan daha fazladır.

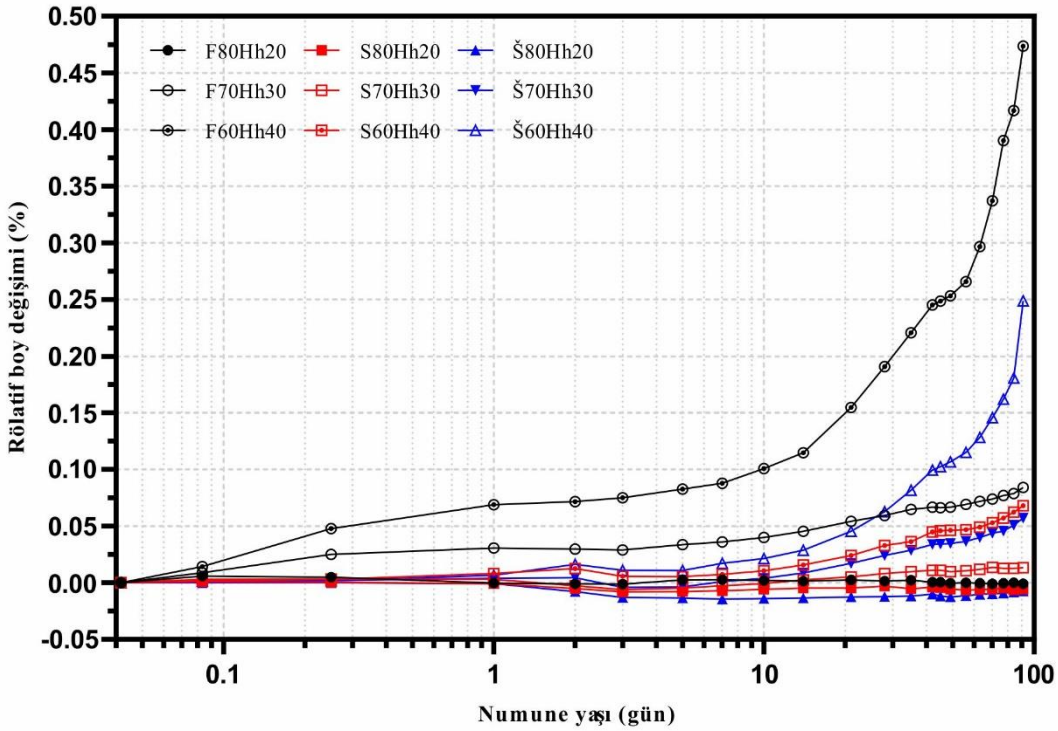
Basınç dayanımı sonuçlarına bakıldığında, elde edilen değerler çimento fazlarının basınç dayanımları üzerinde doğrudan etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Bu fazlar içerisinde diğer alüminatlı fazlara göre oldukça reaktif olan $C_{12}A_7$ fazının (Singh ve Glasser, 1988), hızlı reaksiyonu sebebiyle $C_{12}A_7$ oranı yüksek KAÇ ile üretilen harçların priz alma süreleri oldukça kısa olmakla birlikte bu fazın hidratasyonu sonucu oluşan $C_{11}A_7.Ca(OH)_2$'nin (Singh ve Glasser, 1988) dayanıma olumlu bir etkisinin olmadığı değerlendirilebilir. Bu aktif faza tam zıt bir şekilde, CA_2 oranı yüksek KAÇ'da bulunan CA_2 ise, daha önce de belirtildiği gibi reaksiyonu yavaş olan ve uzun sürede gerçekleşebilen bir fazdır. Bu durum CA_2 oranı yüksek KAÇ ile üretilen üçlü sistemlerin erken yaşlarda gerçekleşen basınç dayanımlarındaki düşüklüğü de açıklamaktadır. Kullanılan çimentolar içerisinde CA yüksek KAÇ'larda ise özellikle erken yaşlardaki dayanım oldukça yüksek çıkmıştır.

SD tüm KAÇ türlerinde, dayanımı olumlu etkilemiştir. Az miktarlarda kullanılsa dahi, SD, özellikle üçlü sistemlerin erken yaş dayanımlarını oldukça artırmıştır. SD'nin bu etkisi numunelerin priz sürelerinde görülen ve prizi hızlandıran etkisiyle bir arada değerlendirildiğinde, sistemlerdeki hidratlanma hızını artırdığı ayrıca da harçların içinde dolgu etkisi oluşturarak numunelerin basınç dayanımını artırdığı düşünülmektedir. Özellikle karışımlarda kullanılan SD miktarı arttıkça numunelerin ileri yaşlarındaki dayanımın düşmesi bir arada incelendiğinde, SD'nin KAÇ'larla hidratasyona girmekten daha çok karışımlarda dolgu etkisi oluşturduğu düşünülse de; CA_2 oranı yüksek KAÇ ile üretilen ve yüksek oranda SD içeren üçlü sistemlerin, ileri yaşlardaki basınç dayanımını daha da artırdığı görülmüştür. SD'nin karışımlardaki bu etkisi daha sonraki mikroyapı analizleri bölümünde daha detaylı olarak incelenmiştir.

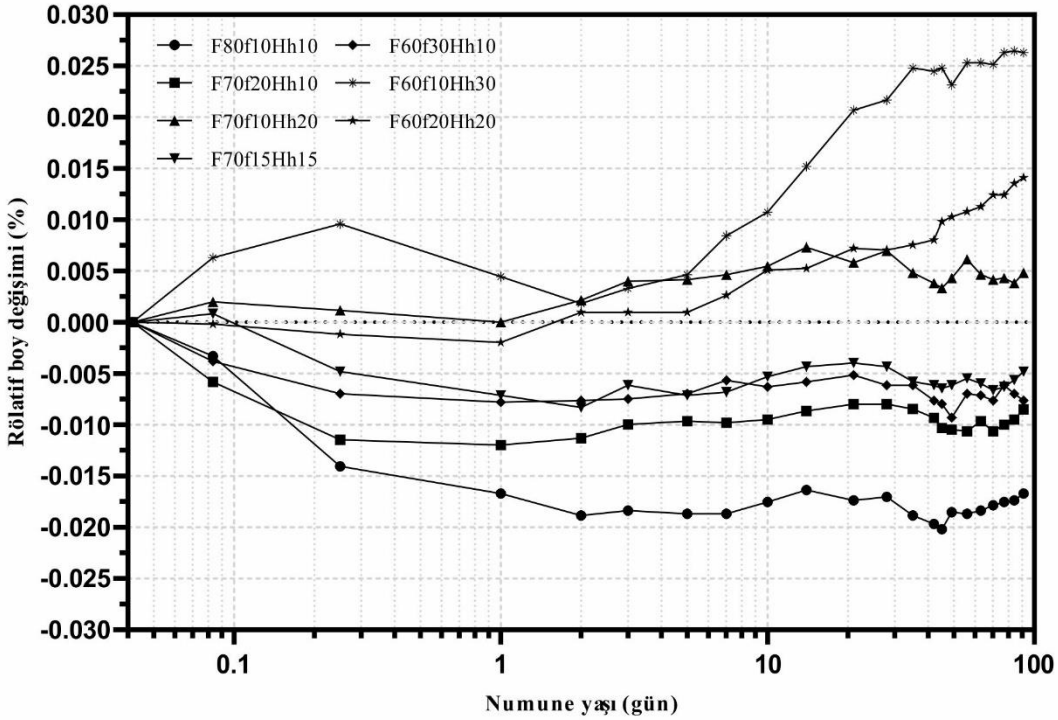
4.1.3. Harçların boyutsal stabilitesi

Çalışma kapsamında üretilen ikili ve üçlü harç sistemlerinin, 22 °C sıcaklık ve %99 bağıl nem altındaki 91 günlük kürleri süresince uzama veya kısalmaları, üretilen 25×25×285 mm boyutlarındaki harç çubukları üzerinden 0.001 mm hassasiyetli bir deformasyon saati vasıtasıyla ölçülmüştür (Bölüm 3.2.3.3). Numunelerin ilk boy ölçümleri hidratasyonun 1. saatinde alınmıştır. Dolayısıyla ilk boy ölçümü %0 olarak kabul edilerek ileri yaşlardaki boy değişimleri bu ilk ölçülen boya göre göreceli olarak çizdirilmiştir. Kür koşulları tüm süre boyunca sabit tutulduğundan dolayı (sabit nem ve sıcaklık), numunelerdeki boy değişimleri üzerinde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelebilen termal genleşme ve büzülmelerin etkisi bertaraf edilerek, sadece hidratasyona bağlı olarak meydana gelen uzama ve kısalmalar tespit edilmiştir. Diğer taraftan numunelerin basınç dayanımı gelişimlerine paralel olarak ve boyutsal değişimleri de belirlenmiştir.

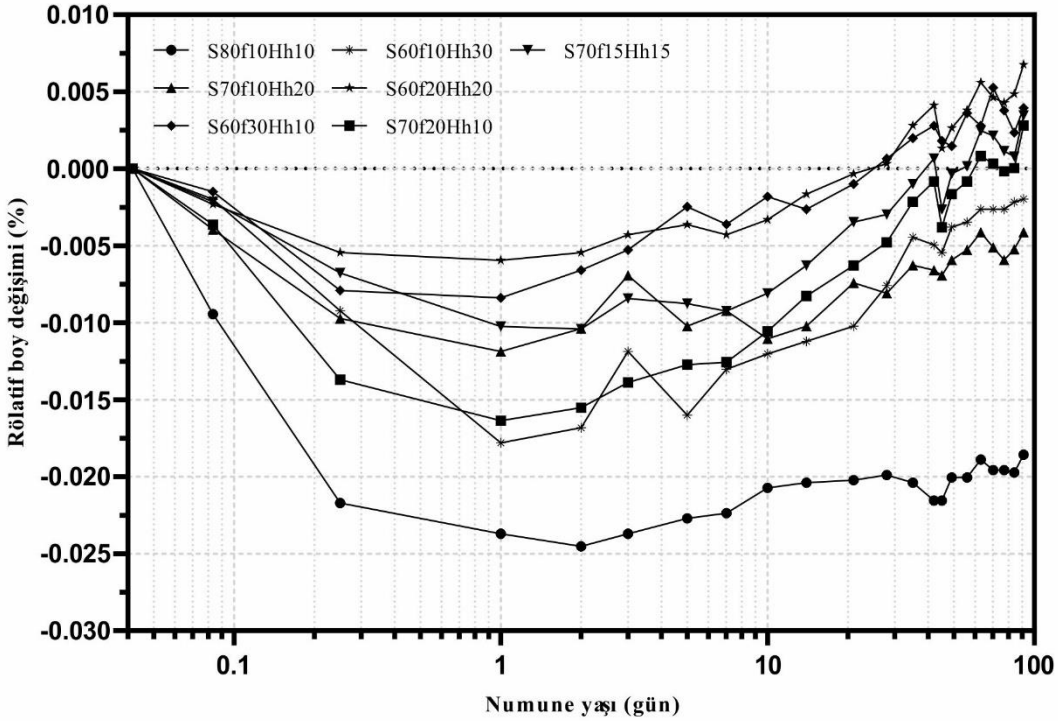
Üçlü sistemlere referans olarak üretilen tüm KAÇ türlerindeki ikili sistemlerin birbirlerine göre boyutsal değişimlerinin kıyaslanması Şekil 4.21'de, herhangi bir nano katkı malzemesi içermeyen numunelerin birbirlerine göre boy değişimleri Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 'de, nano katkılı numunlerin boy değişimleri ise, Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de verilmektedir.



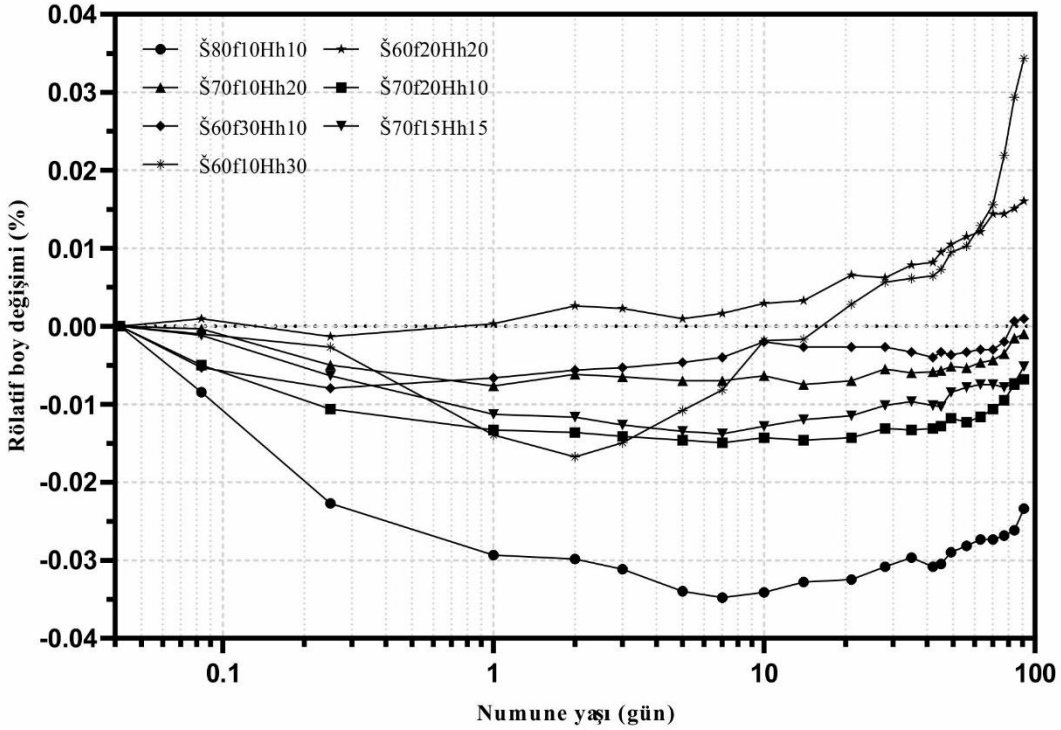
Şekil 4.21. İkili (referans) harç sistemlerinin rölatif boy değişimleri



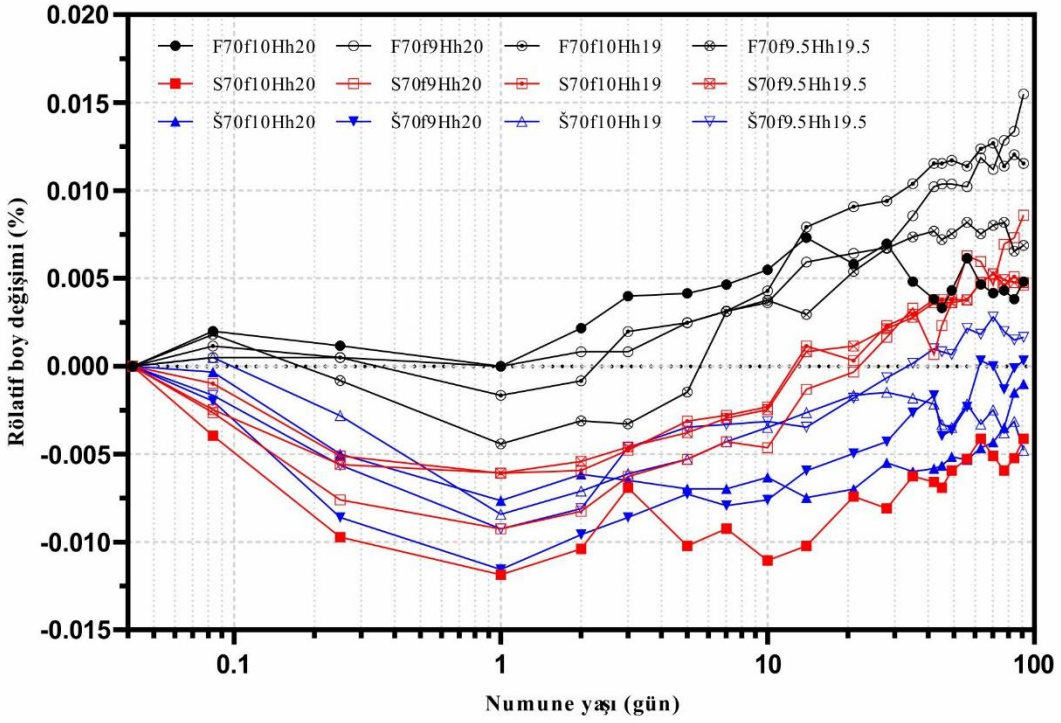
Şekil 4.22. $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen ve nano katkı içermeyen üçlü sistemlerin rölatif boy değişimleri



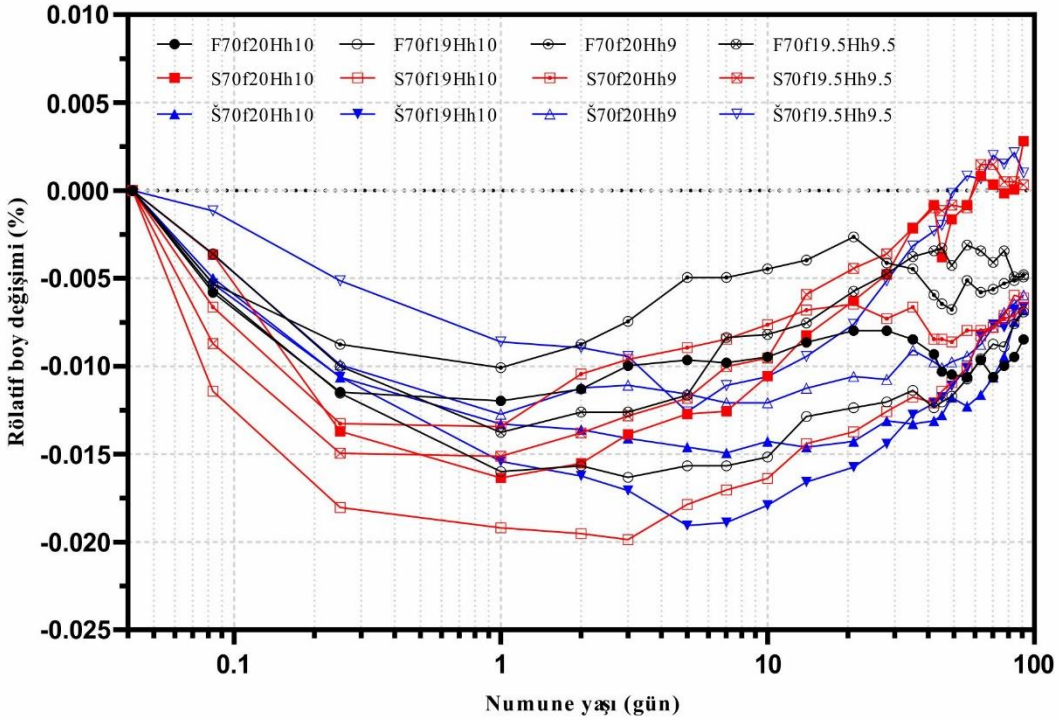
Şekil 4.23. CA yüksek KAÇ ile üretilen ve nano katkı içermeyen üçlü sistemlerin rölatif boy değişimleri



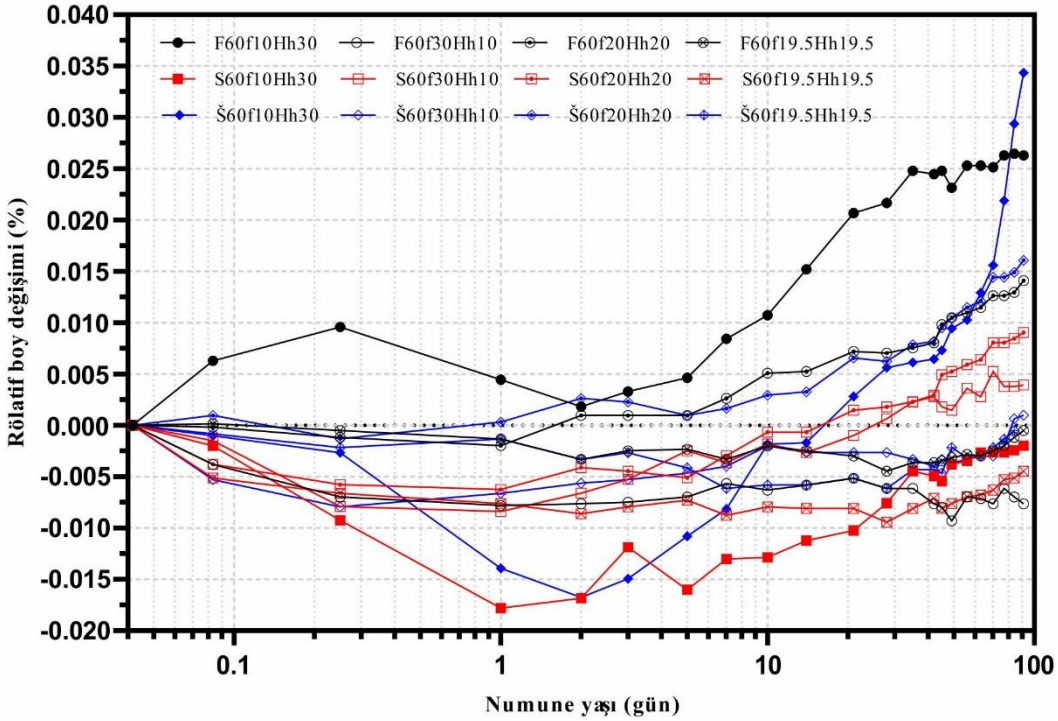
Şekil 4.24. CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen ve nano katkı içermeyen üçlü sistemlerin rölatif boy değişimleri



Şekil 4.25. %70 KAÇ %10 SD, %20 Hh ve nano katkı içeren numunelerin rölatif boy değişimleri



Şekil 4.26. %70 KAÇ %20 SD, %10 Hh ve nano katkı içeren numunelerin rölatif boy değişimleri



Şekil 4.27. %60 oranında KAÇ ve nano katkı içeren numunelerin rölatif boy değişimleri

Yukarıdaki grafiklerden görüldüğü üzere, referans olarak üretilen ikili sistemlerdeki Hh miktarındaki artış, numunelerde genleşmelere sebep olmuştur. Özellikle yüksek oranlardaki Hh kullanılarak (%30), $C_{12}A_7$ veya CA_2 oranı yüksek KAÇ'lar ile

üretilen numunelerde genleşme miktarları diğer numunelerden çok daha fazladır. En yüksek genleşme ise ağırlıkça %60 $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ve %40 Hh içeren numunede 91.günde %0.473 olarak gerçekleşmiştir. Ancak bu en yüksek genleşme dahi numunelerdeki çatlak eşiğini aşamamış ve böylelikle herhangi bir çatlağa sebep olmamıştır. Özellikle 45.günden sonra tüm ikili sistemlerdeki genleşme hızları daha da artmıştır. Buna karşın düşük miktarda Hh kullanılarak üretilen ikili harç sistemlerinde $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ'lar ile üretilenler hariç 1.saatten 45. güne kadar büzülmeler meydana gelmiştir.

Üçlü sistemlere bakıldığında ise, farklı KAÇ tiplerinde ve Hh miktarlarında farklı boy değişimlerinin meydana geldiği görülmektedir. Şekil 4.22'ye bakıldığında, ağırlıkça %10'dan daha fazla Hh içeren $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilmiş numunelerde ilk saatlerde genleşmeler mevcuttur. Özellikle 6. saatten sonra ise numunelerdeki SD ile ters orantılı olacak şekilde 3. güne kadar numunelerde büzülme oluşmuştur. 3.günden sonra ise Hh miktarı yüksek olan numunelerde genleşmeler artmaya başlamış, buna karşın, diğer numunelerde önemli bir büzülme veya genleşme görülmemiştir.

CA oranı yüksek KAÇ ile hazırlanan üçlü sistemlerde, $C_{12}A_7$ oranı yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerden farklı olarak ilk saatten itibaren 24.saate kadar büzülme meydana gelmiştir. 24.saatten sonra ise, boy değişimleri artan eğimlerle genleşme olarak devam etmiştir. Tüm numunelerdeki genleşmeler $C_{12}A_7$ oranı yüksek KAÇ ile üretilen numunelerde olduğu gibi, 45.günden sonra daha da şiddetlenerek devam etmiştir.

CA_2 oranı yüksek KAÇ ile üretilen üçlü harç sistemleri de, CA oranı yüksek KAÇ ile üretilen numunelere benzer özellikler göstermiştir. Bu KAÇ ile üretilen harçlarda da ilk 3 günde genellikle büzülme görülmüş olup, bundan sonraki 91. güne kadar ise genleşme sistemlere hakim olmuştur.

Ayrıca tüm ikili ve üçlü sistemlere bakıldığında, ağırlıkça çimento oranlarındaki artışın, numunelerdeki genleşmeleri azalttığı, hatta çoğu durumda ileri yaşlarda da büzülmelere sebep olduğu görülmüştür. Bunun tam tersi olarak ağırlıkça daha az çimento kullanılan sistemlerde ise genleşmeler boyutsal özelliklere hakim olmuştur. Bu duruma bakıldığında, karışımlardaki KAÇ/Hh oranındaki artışın boyutsal stabilite yönünden büzülmeye sebep olduğu, bu orandaki azalmanın ise ilk günlerde büzülmeler meydana gelse de ileri yaşlarda genleşmelere sebep olduğu görülmüştür.

Yukarıda verilen grafiklerden, SD'nin numunelerin boy değişimlerine genleşme ve büzülme yönünden doğrudan bir etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak tüm KAÇ tiplerinde %60 KAÇ, %30 SD ve %10 Hh kullanılan numunelerdeki genleşme ve

büzülmelerdeki değişimlerin, %60 KAÇ, %30 Hh ve %10 SD içeren numunelerdeki boy değişimlerine göre oransal olarak daha az olduğu görülebilir. Özellikle bu durum, SD ilavesinin, dolgu etkisi gösterse bile bunun yanında, sistemlerdeki yarı kararlı veya genleşmeye duyarlı Afm-Aft fazlarının miktarını azalttığı ve bu sebeple genleşme ve büzülmelerin sınırlandığı fikrini de desteklemektedir.

Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'deki grafiklerde ise nano katkıların numunelerin boy değişimleri üzerindeki etkileri görülmektedir. Bu grafiklere bakıldığında, NS'nin numunelerdeki genleşmeleri bir miktar azalttığı görülse de bu etkinin çok da anlamlı olmadığı değerlendirilmiştir. N$\overline{S}$'nın ise numunelerdeki boy değişimleri üzerinde anlamlı bir etkisi görülmemiştir.

4.2. Mikroyapı Analizleri

Mekanik analizleri yapılan karışım oranları içerisinden SD'nin karışımlardaki etkisini daha net görebilmek için %60 KAÇ içeren numune sınıfları ile nano katkıların üçlü sistemlere etkilerini görebilmek için ise %70 KAÇ, %10 SD ve %20 Hh içeren numuneler seçilmiştir. Bu numuneler üzerinde gerçekleştirilen mikroyapı analizleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

4.2.1. Hidratasyon kinetikleri

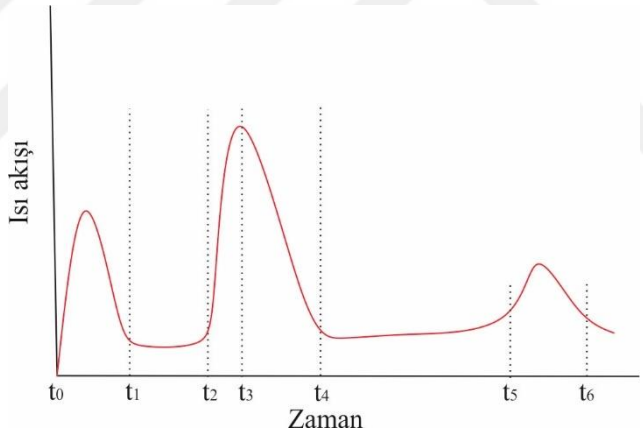
Mikroyapı analizleri için seçilen numuneler üzerinde, TAM AİR izotermal kalorimetre ile 20 °C sıcaklıkta ve cihaz dışında karışım yapılarak gerçekleştirilen kalorimetre analizleri sonucu üretilen üçlü sistemlerdeki ısı akış eğrileri elde edilmiştir. İzotermal kalorimetre analizleri, ekzotermik reaksiyonlara sebebiyet veren kimyasal tepkimelerin (hidratasyon gibi), reaksiyon kinetiklerini belirlemede kullanılan kalitatif bir yöntem olduğundan özellikle üçlü sistemlerde kullanılan malzemelerin KAÇ'lar üzerindeki etkilerini belirlemek açısından da oldukça önemlidir.

Aşağıdaki grafiklerden Şekil 4.29 ila Şekil 4.32'de $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile hazırlanan sistemlerin, Şekil 4.30 ila Şekil 4.33'de CA yüksek KAÇ ile hazırlanan sistemlerin, Şekil 4.31 ila Şekil 4.34'de ise CA_2 yüksek KAÇ ile hazırlanan ikili ve üçlü sistemlerin, kalorimetreye konulan karışımın ağırlığına göre normalleştirilmiş ısı akışı eğrileri ile kalorimetrede ölçülen kümülatif ısı enerjileri verilmektedir. Üretilen tüm numunelerin hemen hemen tüm ısı akışı eğrilerinde, 8-10 saatleri arasında minimum değerlere ulaştığı görülse de, kümülatif ısı enerjilerinde ulaşabilecekleri değerleri daha

iyi ayırt edebilmek açısından, kalorimetre analizleri 18. saate kadar uzatılmıştır. Ayrıca aşağıdaki ısı akış grafiklerinde 0-90 dakika aralığında sıkışmış olan ekzotermik piklerin daha ayrıntılı görülebilmesi için bu kısmın grafiği daha detaylı olarak çizdirilmiştir.

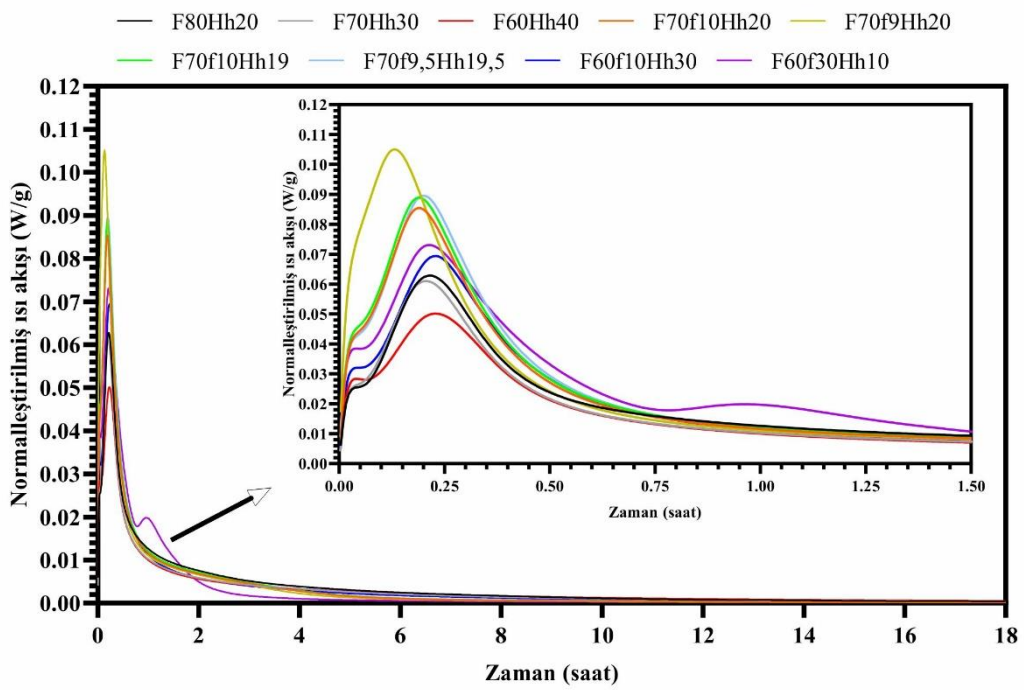
Genel olarak KAÇ'ların hidratasyonu sırasında açığa çıkan ısı akışının oluşturduğu 3 tane ekzotermik pik vardır. Şekil 4.28'de grafikse olarak gösterilen bu pikler hidratasyonun aşağıda sırayla verilen şu evrelerini ifade etmektedir;

i. t_1-t_0 : Hemihidratın hızlıca çözünmesi ve alçının çökelmesi sonucu oluşan çözünme-çökelme periyodu.
ii. t_2-t_1 : Çimento ana oksitlerinin çözünmeye başlamasıyla birlikte oluşan indüklenme periyodu.
iii. t_4-t_3-t_2 : Çimento ana oksitlerinin devam eden çözünmesi ve ilk hidratasyon ürünlerinin çökelmesi.
iv. t_6-t_5 : Sistemdeki sülfatın tükenmesi ile birlikte Aft-Afm dönüşümleri sonucu oluşan pik.

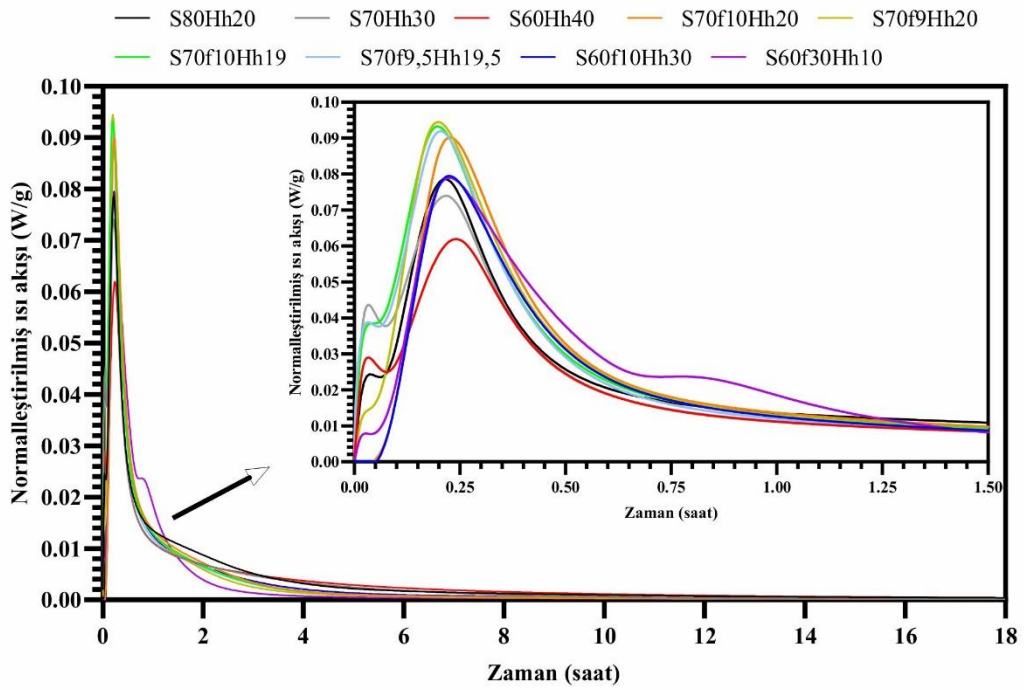


Şekil 4.28. Çimentoların hidratasyonu sırasında gerçekleşen ısı akışı ve bunların oluşturduğu ekzotermik piklerin grafiksel gösterimi

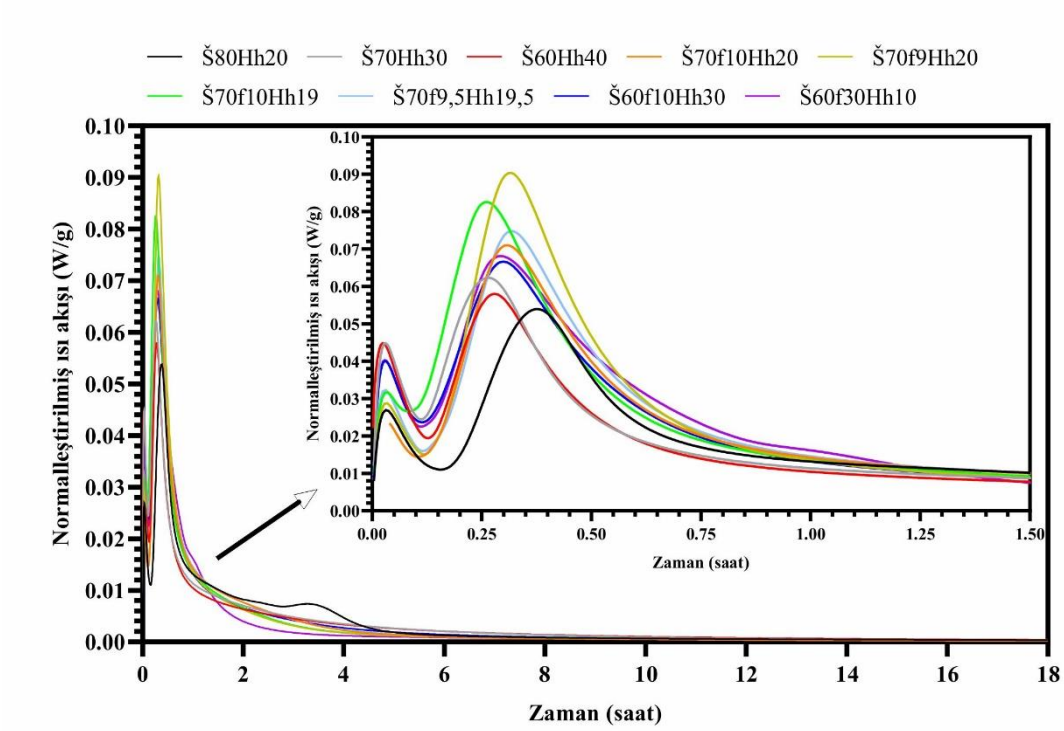
Tez kapsamında oluşturulan ikili ve üçlü sistemlerin priz başlangıç ve bitiş sürelerinin hızlı olduğu Bölüm 3.2.3.1'de görülmesi nedeniyle, analiz yapılan cihazın da sistemleri içeride karıştırmaya izin vermemesi sebebiyle ve özellikle birinci piki tespit edebilmek amacıyla, sistemler suyla karıştırıldıktan sonra 2 dk içerisinde cihaza yerleştirilmiş ve analiz başlatılmıştır. Bu hızlı karıştırma işleminin sonucu olarak aşağıdaki grafiklerde de görülebileceği üzere, birkaç numune haricindeki tüm numunelerin ilk pikleri tespit edilebilmiştir.



Şekil 4.29. $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen sistemlerin izotermal kalorimetre analizleri (20 °C sıcaklıkta)



Şekil 4.30. CA yüksek KAÇ ile üretilen sistemlerin izotermal kalorimetre analizleri (20 °C sıcaklıkta)



Şekil 4.31. CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen sistemlerin izotermal kalorimetre analizleri (20 °C sıcaklıkta)

Yukarıdaki grafiklerde farklı KAÇ'lar ve farklı katkılarla hazırlanan karışımlarda meydana gelen normalleştirilmiş ısı akış – zaman eğrileri görülmektedir. Şekil 4.29'da verilen ve $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile hazırlanan sistemlerde Hh'nin hızlıca çözünmesi sebebiyle oluşan ilk pikin, çimentonun içeriğindeki CA'nın çözünmesi ve ilk hidratasyon ürünlerinin çökelmesi sonucu oluşan ikinci pikle hemen hemen iç içe geçtiği görülmektedir. Bu durum CA yüksek KAÇ ile üretilen sistemlerde ikinci pikin bir miktar sağa kayması sebebiyle daha belirgin olarak görülmektedir. CA_2 oranı yüksek KAÇ'da ise ikinci pik daha fazla miktarda sağa kaydığından ilk pikler oldukça görünür hale gelmiştir. Tüm grafiklere bakıldığında bu iç içe geçmenin Hh'nin çözünmesinden daha çok, çimento oksitlerinin çözünme ve çökelme hızlarındaki farklılıklardan kaynaklanmış olduğu rahatlıkla söylenebilir. Kullanılan KAÇ'lardaki oksitlere göre kıyaslanırsa da, bu çözünme periyodunun, hızlı reaksiyona sebebiyet veren $C_{12}A_7$'nin yüksek oranda bulunduğu KAÇ ile üretilen numunelerde en yüksek hızda gerçekleştiği, bunun tam tersi olarak da içeriğinde yüksek miktarda yavaş reaksiyon veren CA_2 bulunan KAÇ'da ise, en düşük hızda gerçekleştiği söylenebilir.

Şekil 4.28'de gösterilen (t_2-t_1 aralığı) ve Rodger ve ark. (1984) ile Capmas ve ark. (1990) tarafından belirtilen hidratlı fazların çökelebilmesi için, kalsiyum alüminatlı fazların suda çözünmesiyle başlayan ve Ca^{2+} ve $Al(OH)_4^-$ iyonlarının çözeltide belirli bir

derişime ulaşması ile sonlanan indüklenme periyodu, $LiSO_4$ katkısının etkisiyle diğer periyodlarla bir arada ve herhangi bir bekleme olmaksızın gerçekleşmiştir. Şekil 4.29 - 4.31'deki grafiklere bakıldığında bu periyodun ilk pikin oluştuğu Hh'ın çözünmesiyle birlikte başladığı da bu iki pikin birbirinin içine geçmesi durumuna dayanılarak açıklanabilir.

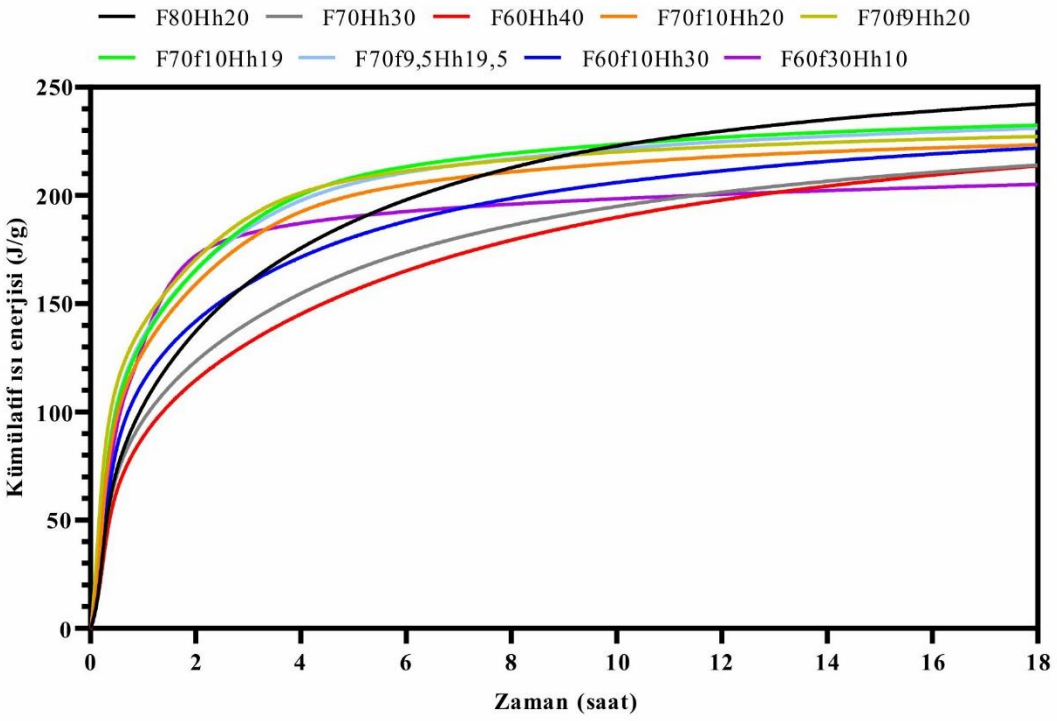
Diğer taraftan ağırlıkça aynı çimento oranlarındaki karışımlar ele alındığında, SD katkısı tüm KAÇ'larda gerçekleşen maksimum ısıları SD kullanılmayan ikili sistemlere göre $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen sistemlerde %28 ila %32, CA yüksek KAÇ ile üretilen sistemlerde %23-%25, CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen sistemlerde ise %11 ila %13 oranlarında artırmıştır. SD'nin hidratasyon hızlarını etkileyen bu etkisini şu iki şekilde açıklamak mümkündür (Bizzozero, 2014); (i) Çimentodan daha küçük partiküllere sahip SD, KAÇ'lardaki hidratların oluşabilmesi için fazladan çekirdeklenme alanı sunmaktadır. Bu da özellikle ilk dakikalardaki hidratasyonu önemli ölçüde hızlandırmış ve aynı birim süre içinde hidratlanan ürün miktarını artırmıştır. (ii) SD ayrıca karışımlarda seyreltici bir etki gösterdiğinden hidratların büyüyebilmesi için yeterince fazla alan ve çözeltide uygun konsantrasyon oluşmasına imkân sağlamıştır.

Tüm karışımlara bakıldığında sülfat tükenmesinin olduğunu gösteren üçüncü pik %60 KAÇ, %30 SD, %10 Hh içeren üçlü sistemlerde ve %80 CA ve/veya CA_2 yüksek KAÇ ile %20 Hh içeren ikili sistemlerde gerçekleşmiştir. Sistemlerde en yüksek KAÇ/Hh oranına sahip olduğundan dolayı %60 KAÇ, %30 SD, %10 Hh içeren sistemlerdeki sülfatın tükenmesi beklenen bir durumdur. Gosselin (2009) yaptığı çalışmada, su/çimento oranındaki artışın, ikinci pikin yavaşlama periyodunun eğimini azalttığını, başka bir deyişle reaksiyon hızını düşürdüğünü göstermiştir. Bu çalışmaya dayanarak, Diğer KAÇ/Hh oranının yüksek olduğu karışımlarda üçüncü pikin gerçekleşmemesinin, karışımlarda kullanılan düşük su/bağlayıcı oranından (s/b=0.3) ve bu sebeple hızlı ve erken bitmesinden kaynaklanmış olabileceği söylenebilir. Diğer taraftan, CA veya CA_2 yüksek KAÇ'lar ile hazırlanan ikili sistemlerden farklı olarak %80 $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ve %20 Hh ile hazırlanan ikili sistemlerde üçüncü pikin oluşmaması, sistemdeki sülfatın tükenmesi bakımından, reaksiyon hızının yanında mono kalsiyum aluminat miktarının da oldukça etkili olduğunu ortaya koymaktadır.

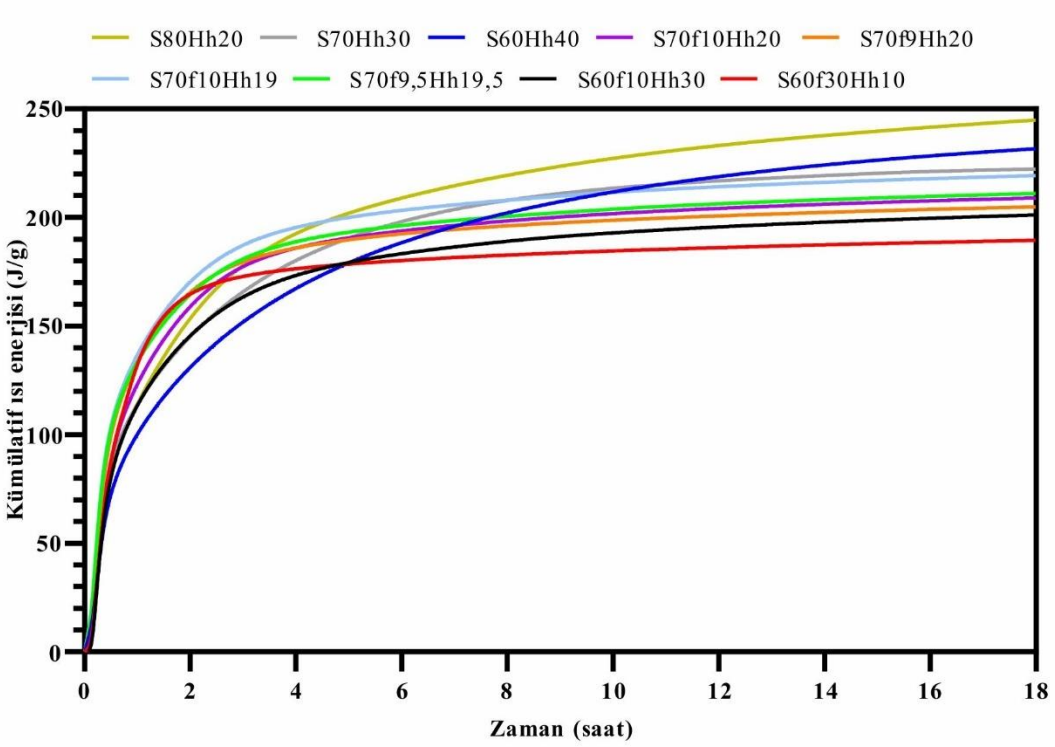
Nano katkıların karışımların hidratasyon kinetiklerine etkilerine bakıldığında ise göze çarpan ilk husus hem NS hem de $N\overline{S}$'ın sistemlerin hidratasyon hızlarını artırdığıdır. Bunun dışında nano katkılar farklı KAÇ'lar üzerinde farklı etkiler meydana getirmişlerdir. NS, $N\overline{S}$'a göre, $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerin hem

hidratasyon hızını artırmış hem de maksimuma ulaşmasını hızlandırmıştır. CA yüksek KAÇ ile hazırlanan karışımlarda ise her iki nano katkı da benzer şekilde hem reaksiyon hızını artırmış hem de daha çabuk maksimuma ulaşmasını sağlamıştır. Ayrıca her iki nano katkı da sistemlerin, maksimum hızlara daha çabuk ulaşmasını sağlamıştır. CA_2 yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerde ise, NS hidratasyonun hızını artırırken, $N\overline{S}$ numunelerin daha çabuk maksimuma ulaşmasına imkan sağlamıştır. Bu sonuçlara bakıldığında nano boyutlardaki partikülleriyle nano malzemeler, kullanıldığı tüm sistemlerde hidratasyon hızlarını artırmıştır. Literatürde daha önce KAÇ'lar için incelenmemiş olan bu etki SD'nin yukarıda oluşturduğu etkiye benzetilebilir. Ancak nano katkıların farklı çimento türlerinde farklı etkiye sahip olmasından dolayı sadece dolgu etkisi olarak değil aynı zamanda hidratasyon reaksiyonlarına da etki etmiş olabileceği düşünülmektedir.

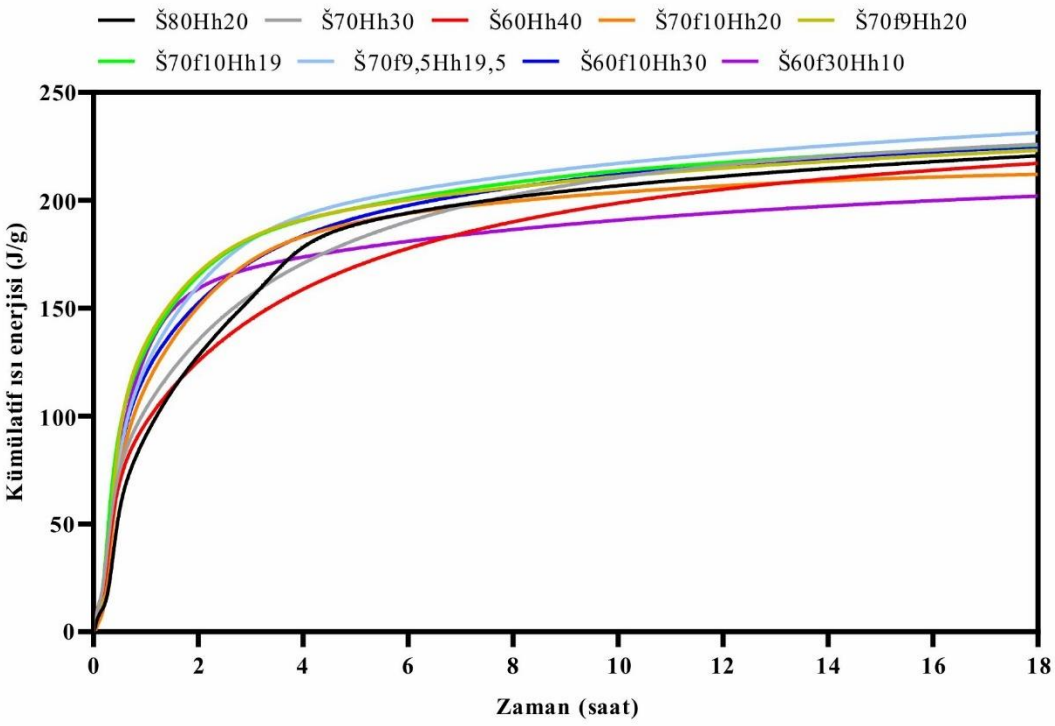
Şekil 4.32-4.34'de sistemlerden elde edilen toplam hidratasyon ısısı eğrileri verilmiştir. Eğrilerden, ağırlıkça kullanılan çimento miktarındaki azalmanın, beklendiği gibi karışımlardan elde edilen kümülatif ısı enerjilerini de azalttığı görülmektedir. Bunun dışında %60 KAÇ, %30 SD ve %10 Hh ile oluşturulan sistemlerde üçüncü pikin oluşmasının ardından, kümülatif ısı enerjisi eğrilerinin eğimlerinin de yataylaştığı, yani sülfat tükenmesinin ardından hidratasyonun büyük ölçüde yavaşladığı söylenebilir. Bu durum Bölüm 4.1.2'de verilen ve üçlü sistemlerle üretilen harçların dayanım gelişimi eğrilerinde 1. saatten, 1. güne kadar olan dayanım eğrisinin yataylığıyla da örtüşmektedir.



Şekil 4.32. $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen sistemlerin kümülatif ısı enerjileri (20 °C sıcaklıkta)



Şekil 4.33. CA yüksek KAÇ ile üretilen sistemlerin toplam hidratasyon ısısı (20 °C sıcaklıkta)



Şekil 4.34. CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen sistemlerin toplam hidratasyon ısısı (20 °C sıcaklıkta)

4.2.2. İkili ve üçlü sistemlerin kristal iç yapısı

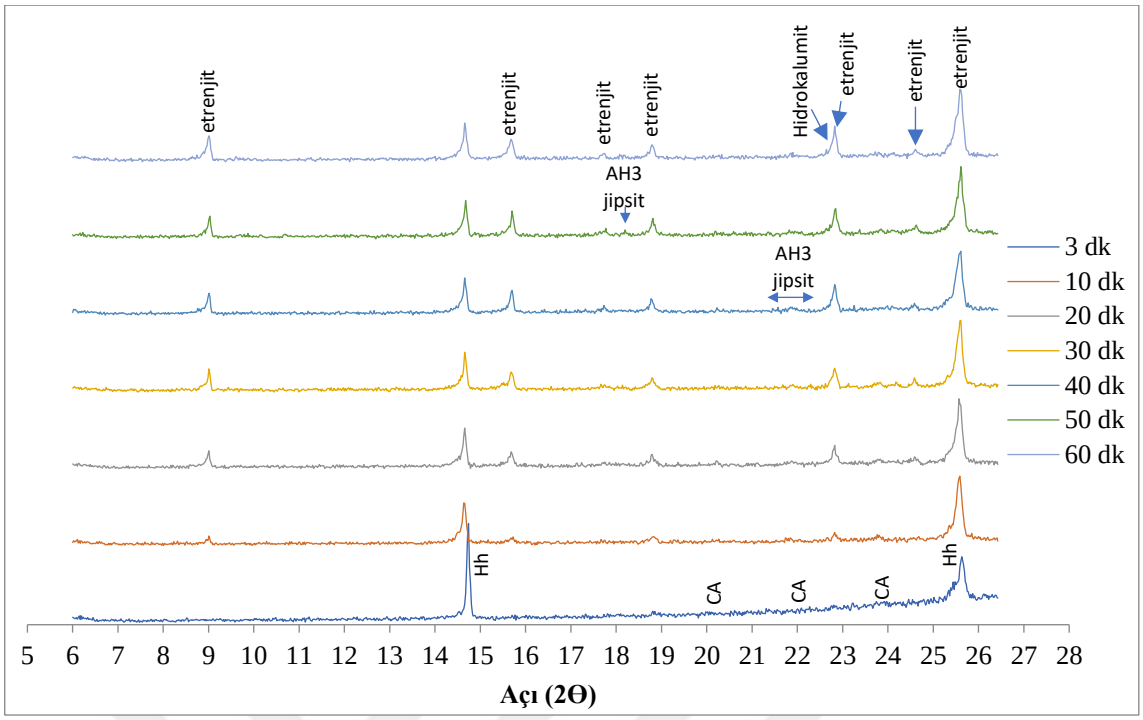
Çimentolu sistemlerin hidratasyonu sonucu oluşan ürünlerin tespit edilmesi, sistemlerin özelliklerini değerlendirebilmek açısından oldukça önemlidir. Özellikle çimentolu karışımların erken yaşlardaki hidratasyonu, bu sistemlerin hidratasyon kinetiklerini belirlerken, daha geç yaşlardaki hidratasyonun kimyasal ve fiziksel özelliklerini de etkileyebilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında da hazırlanan üçlü sistemlerin hidratasyon ürünlerini belirlemek de yukarıda sayılan bu sebeplerle büyük bir önem arz etmektedir. Hazırlanan sistemlerden, mekanik analizler kısmında da gösterildiği gibi yüksek bir erken dayanım ve hızlı priz alma süreleri gibi sonuçlar elde edildiğinden dolayı hidratasyon ürünlerinin XRD analizi ile tespit edilmesi hususunda Bölüm 3.2.4.2'de detayları belirtilen 2 farklı yöntem uygulanmıştır. Bu yöntemler taze numuneler üzerinde uygulanan in-situ (yerinde) XRD analizi ve sertleşmiş numunelerdeki hidratasyonun durdurulmasından sonra toz numuneler üzerinde yapılan XRD analizidir. Tüm bu yöntemler ile analiz edilen numunelerin XRD desenleri ve analiz sonuçları aşağıdaki başlıklarda ayrı ayrı verilmiştir.

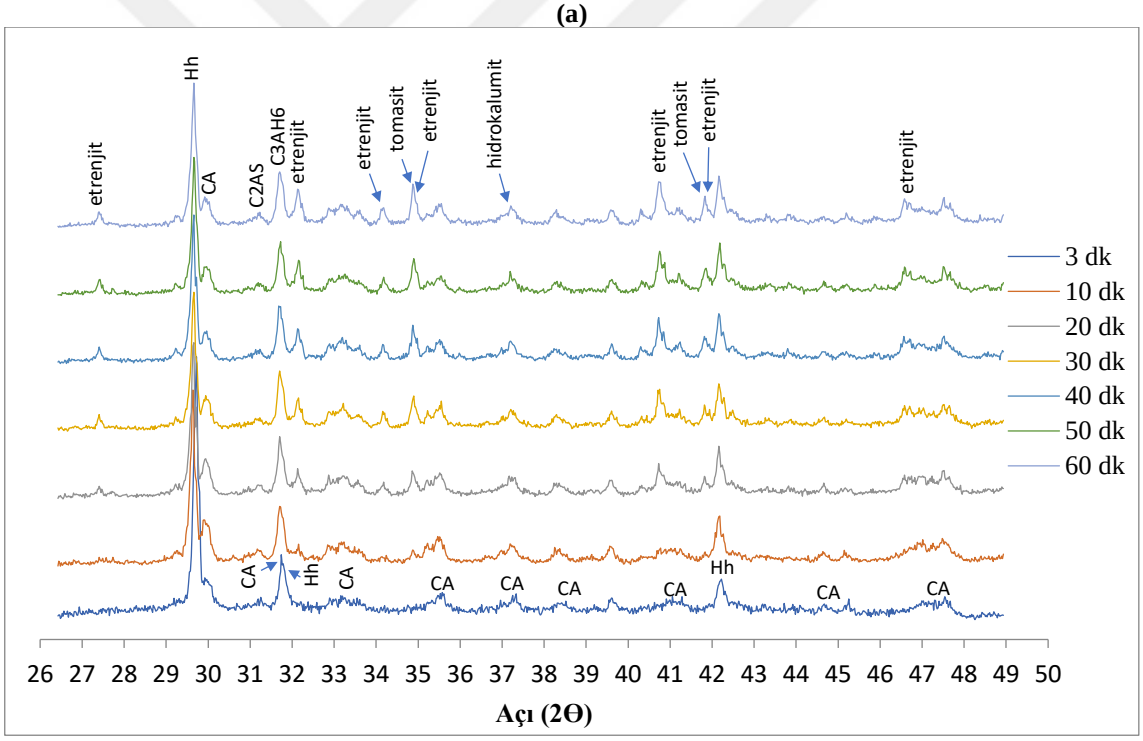
4.2.2.1. Numunelerin erken yaş kristal yapısı

Tez çalışması kapsamında kullanılan farklı KAÇ'lar ile farklı oranlarda SD, Hh ve nano katkılar kullanılarak üretilmiş üçlü sistemlerin in-situ analizi sonucu elde edilen XRD desenleri aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir. Ayrıca XRD desenlerinin üzerindeki pikler, referans toz kırınım desenleri (powder diffraction file - #pdf) ile kıyaslanmış ve hangi pikin hangi kristal yapıyı ve/veya hidratasyon ürününü temsil ettiği desenlerin üzerinde gösterilmiştir. In-situ XRD analizlerinde numune, karışım yapıldıktan hemen sonra (toz karışıma su eklendikten yaklaşık 3 dk. sonra) XRD numune tutucusuna yerleştirilmiş ve 10 dk'da bir tarama yapılmıştır. Taramalarda, her ölçüm yapılan dakikadaki ürünlerin daha iyi ayırt edilebilmesi için 3 dk gibi kısa bir tarama süresi seçilmiştir.

Aşağıdaki şekillerden, Şekil 4.35 ila Şekil 4.40 arasında verilen grafikler $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerin, Şekil 4.41 ila Şekil 4.46 arasında verilen grafikler CA yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerin, Şekil 4.47 ila Şekil 4.52 arasında verilen grafikler ise CA_2 yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerin XRD desenlerini 3 dk'dan 60. dk'ya kadar kıyaslamalı olarak göstermektedir.

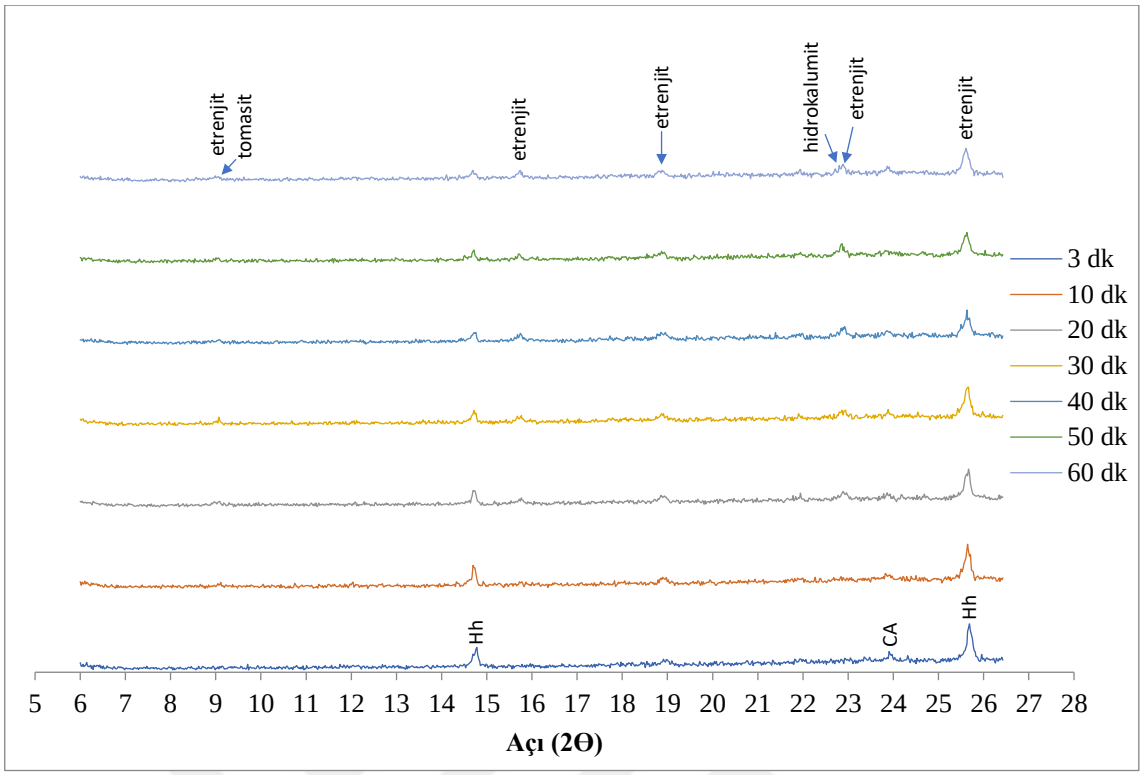


(a)

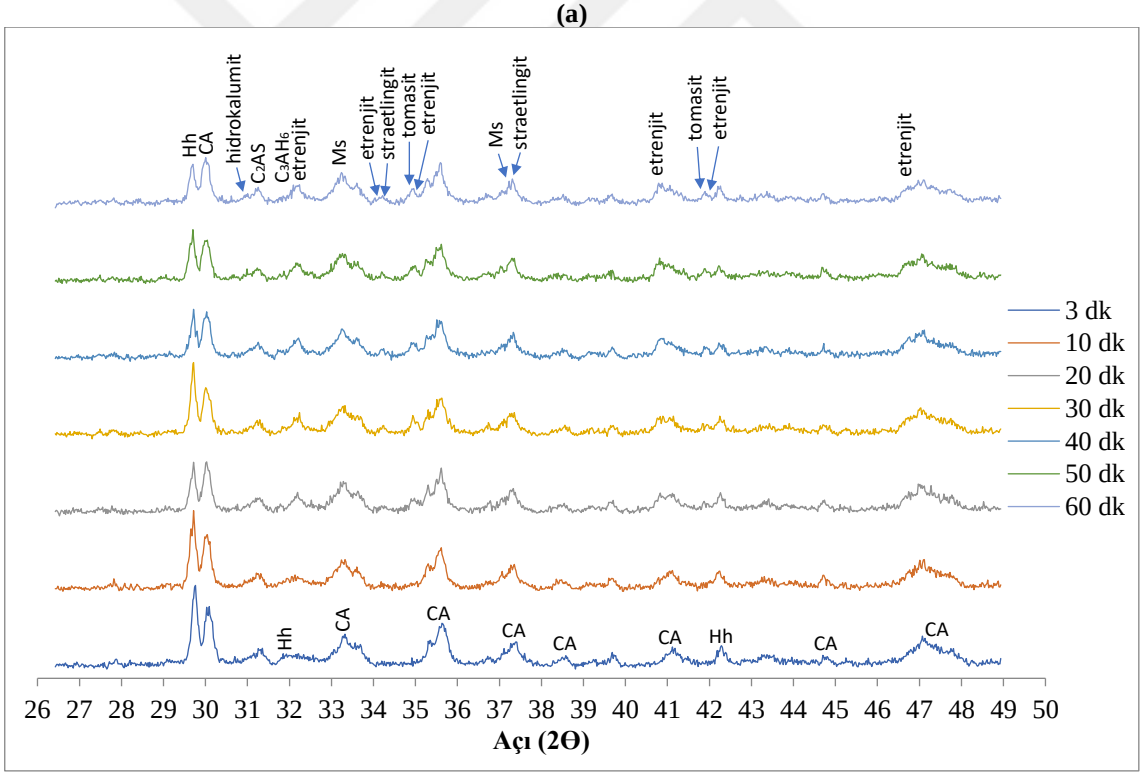


(b)

Şekil 4.35. F60Hh40 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

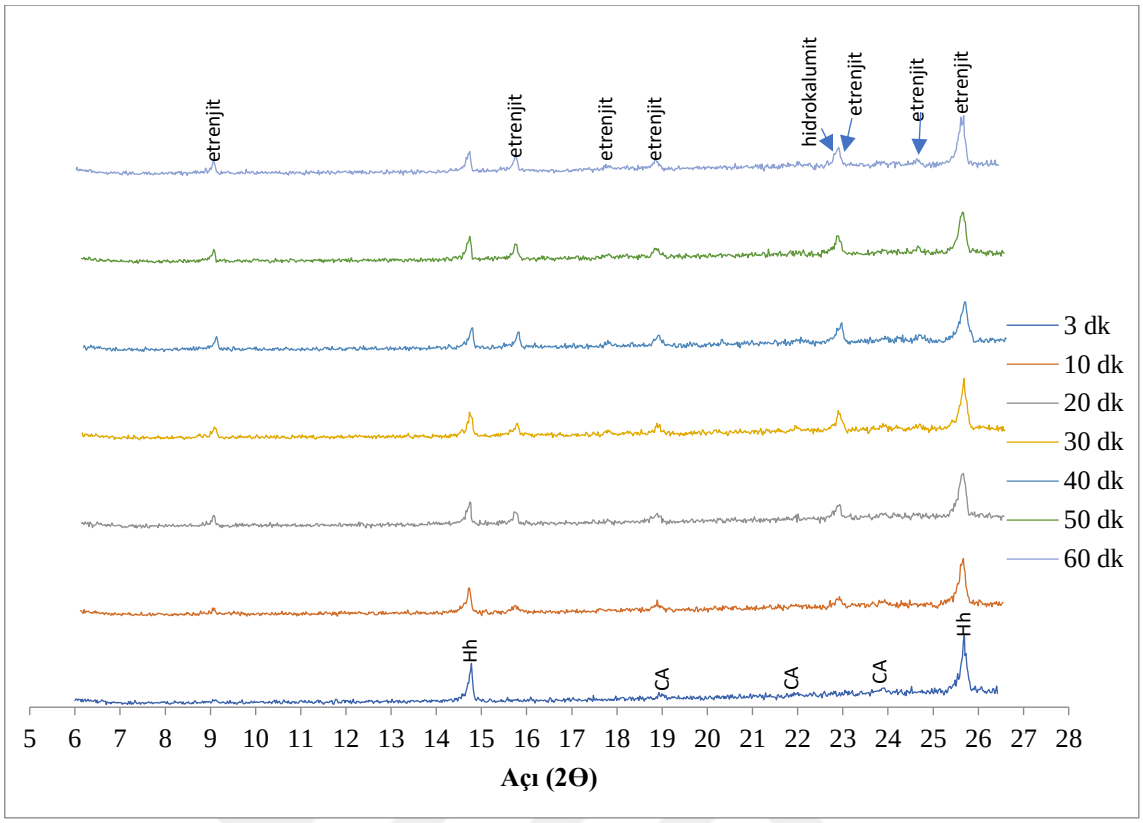


(a)

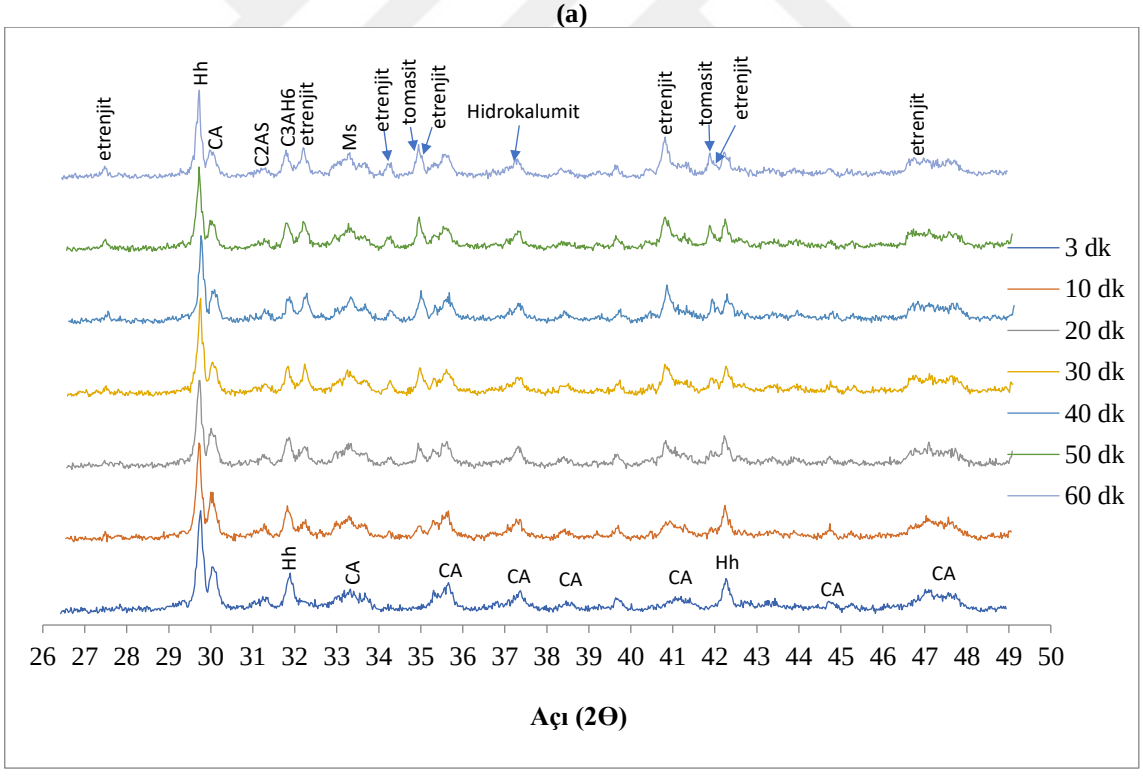


(b)

Şekil 4.36. F60f30Hh10 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

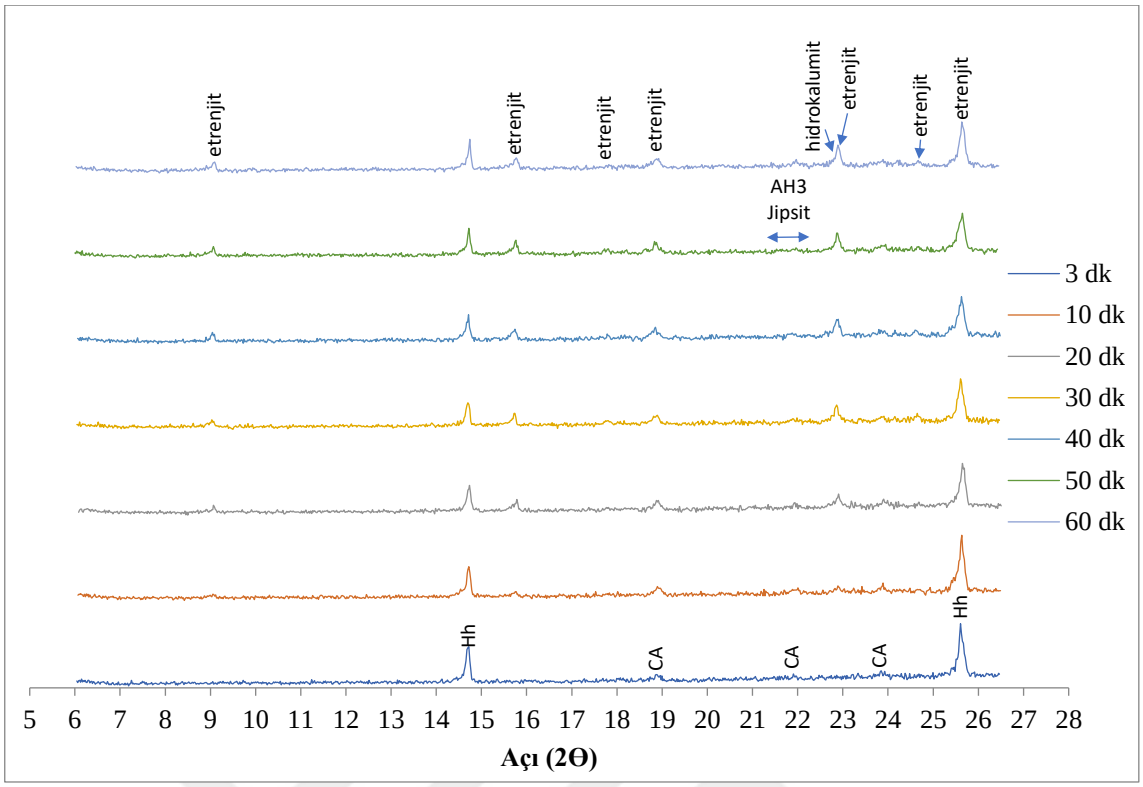


(a)

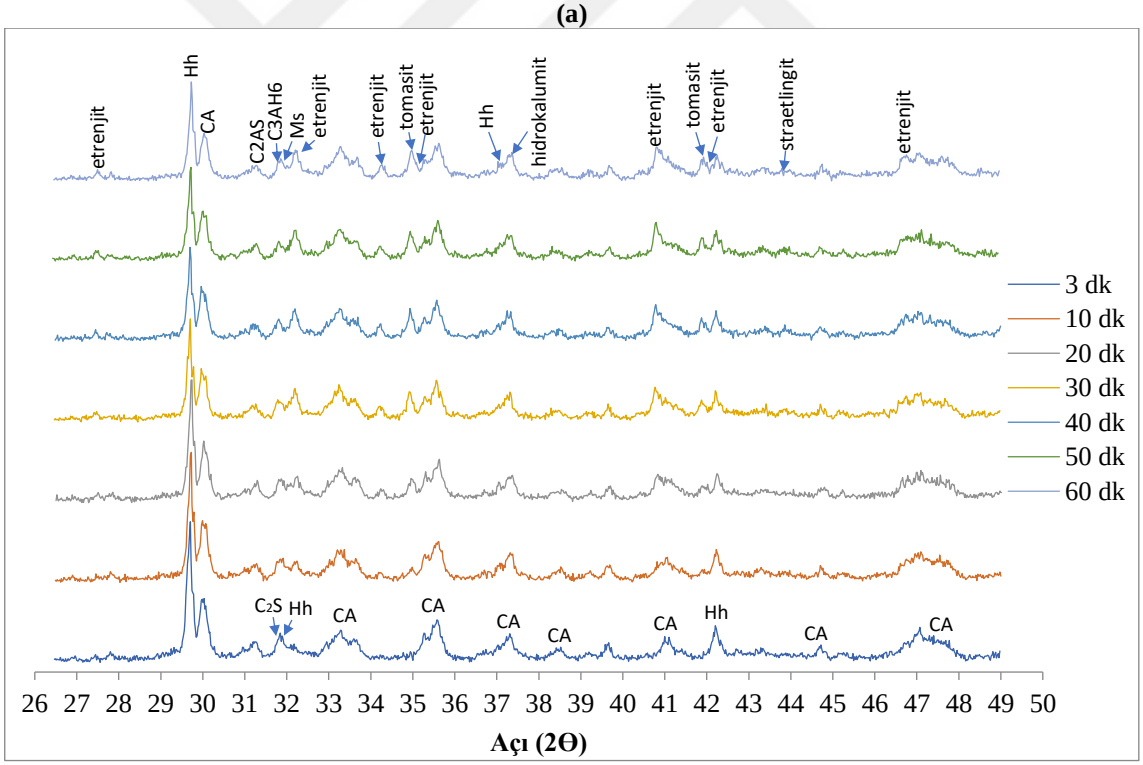


(b)

Şekil 4.37. F60f10Hh30 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

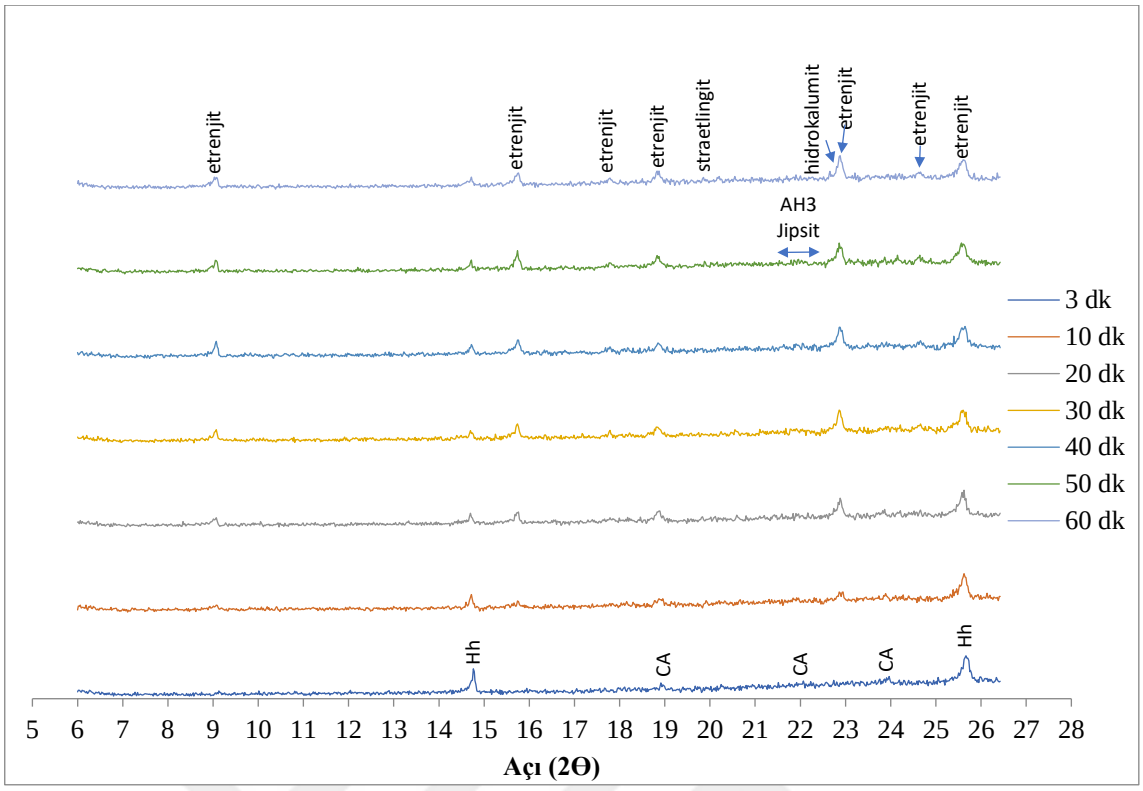


(a)

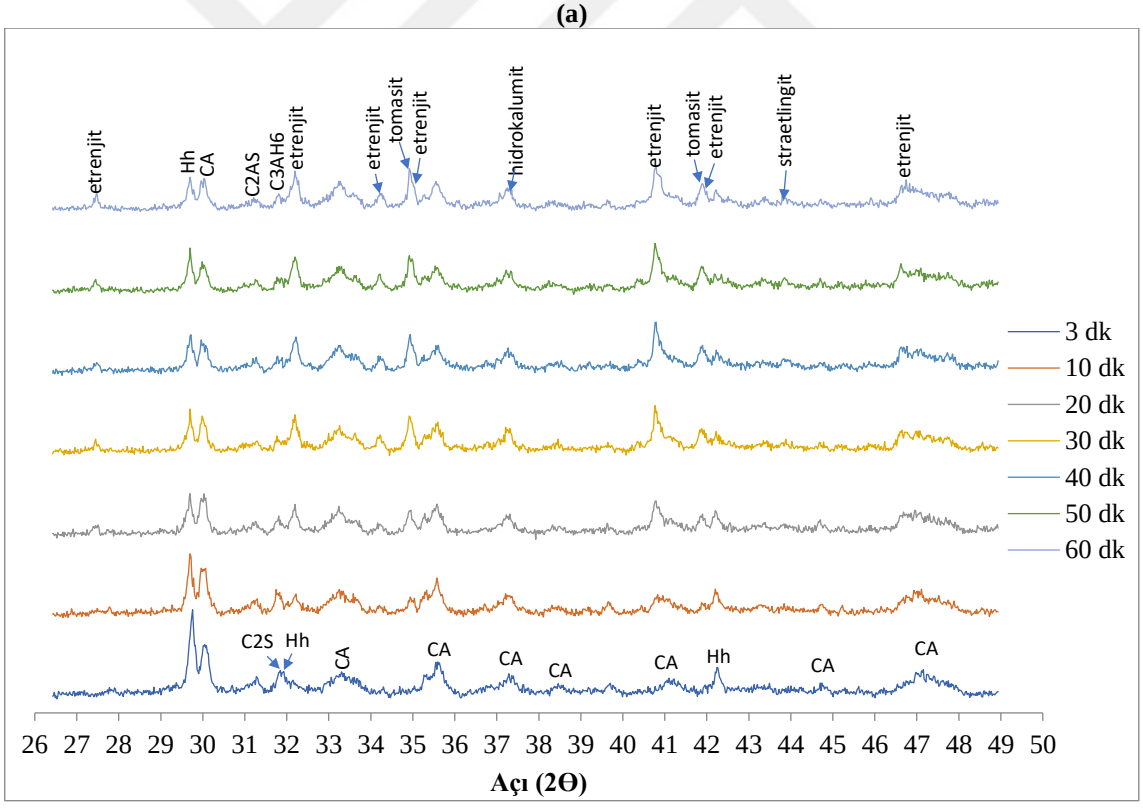


(b)

Şekil 4.38. F70f10Hh20 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

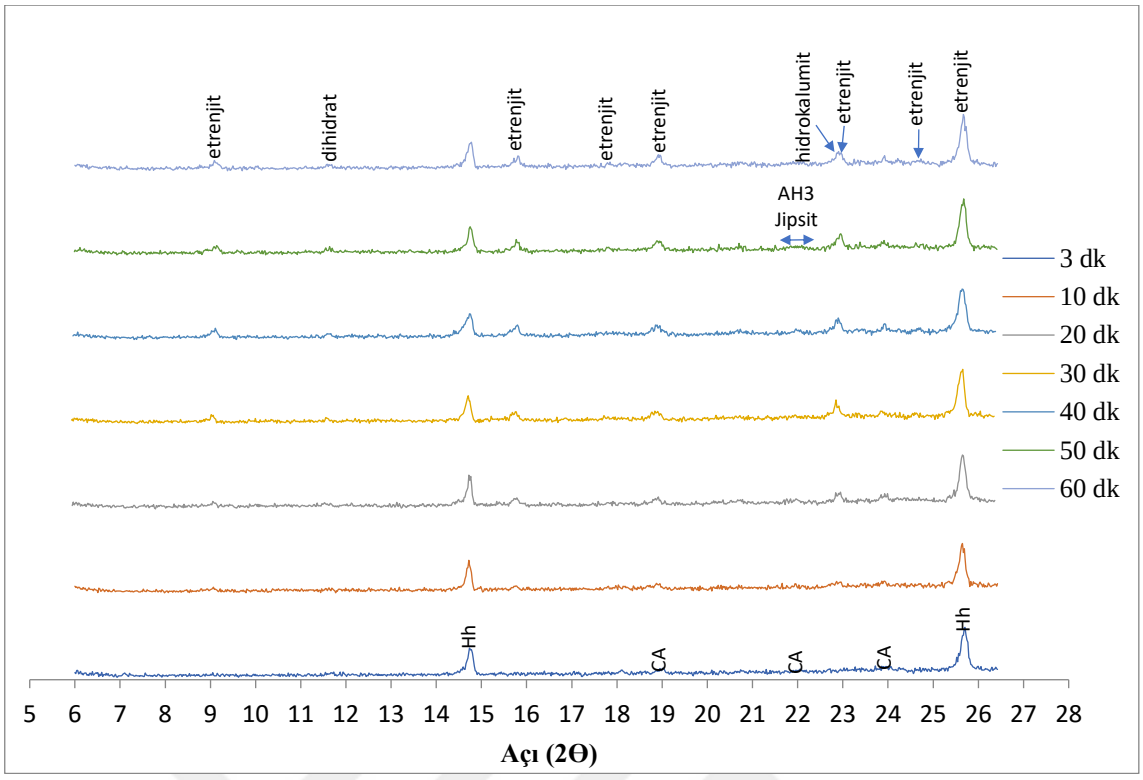


(a)

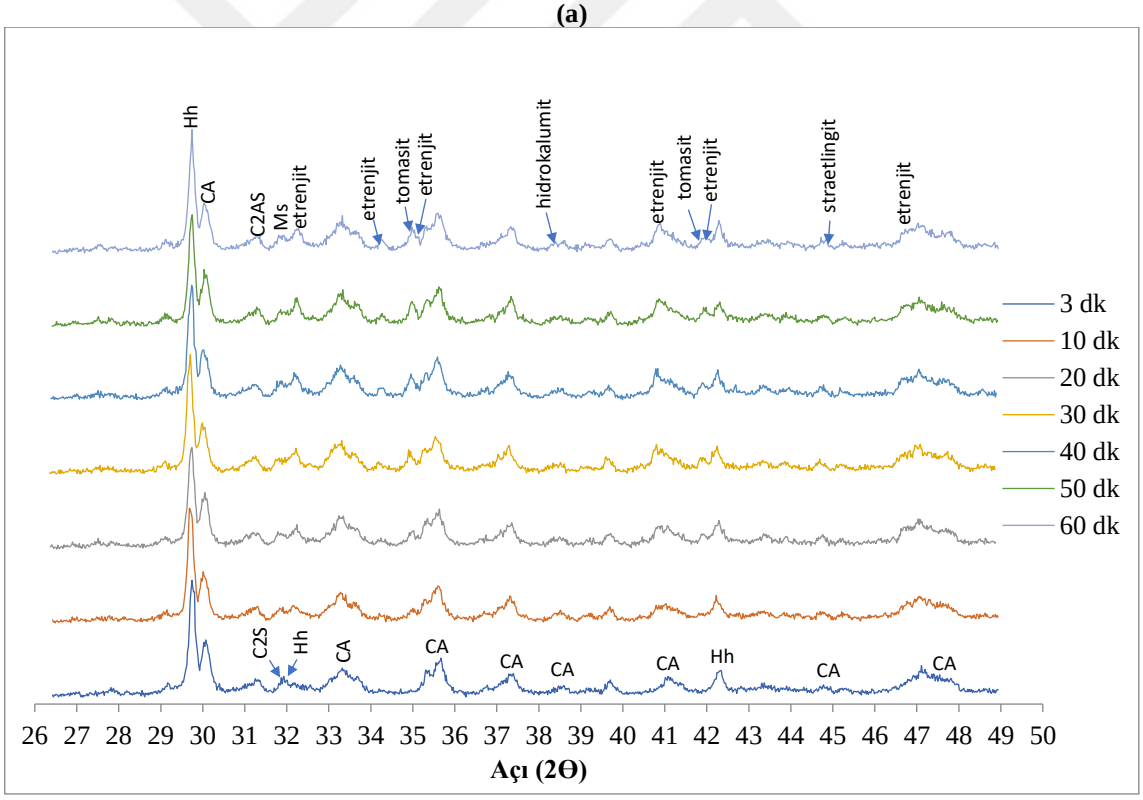


(b)

Şekil 4.39. F70f9Hh20 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

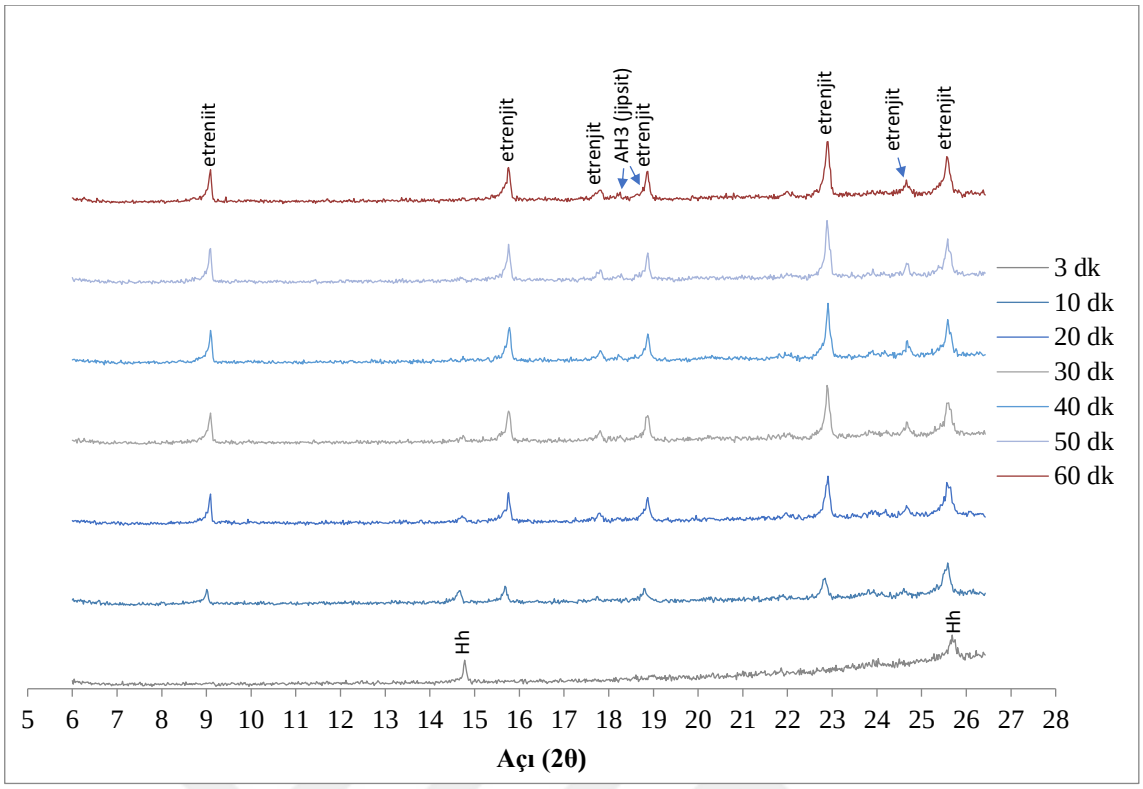


(a)

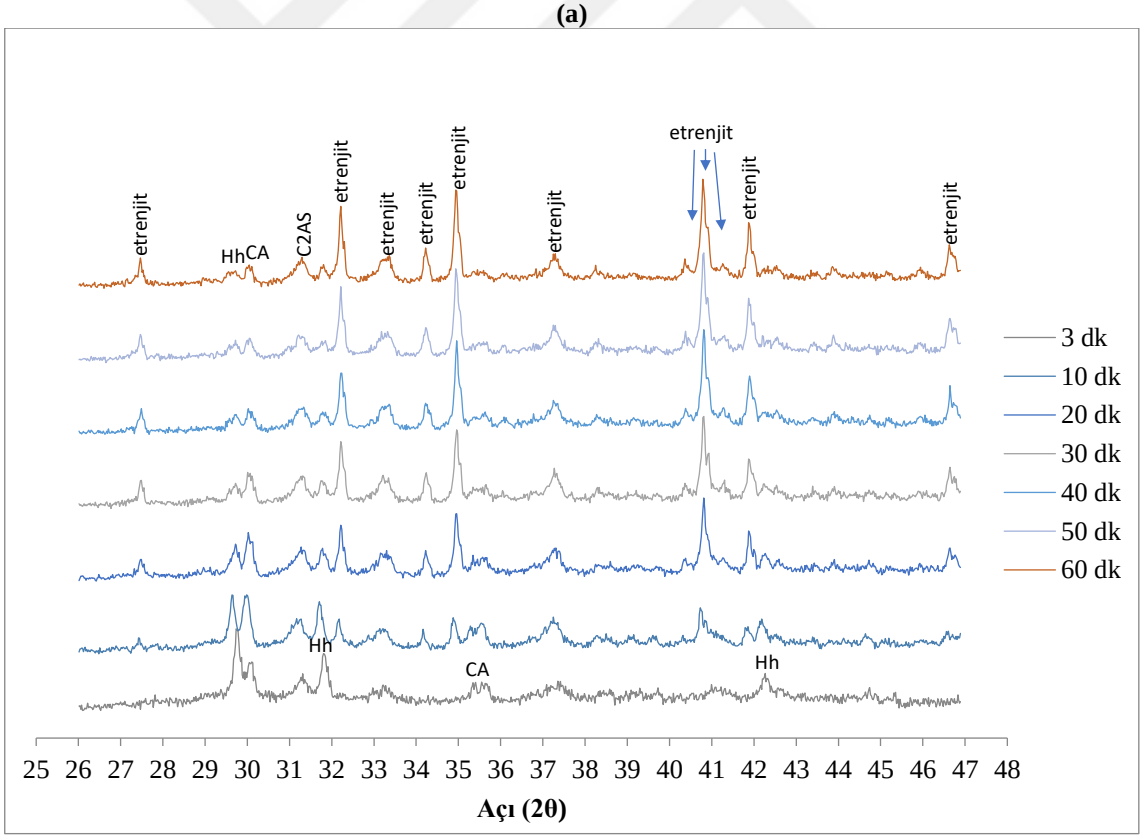


(b)

Şekil 4.40. F70f10Hh19 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

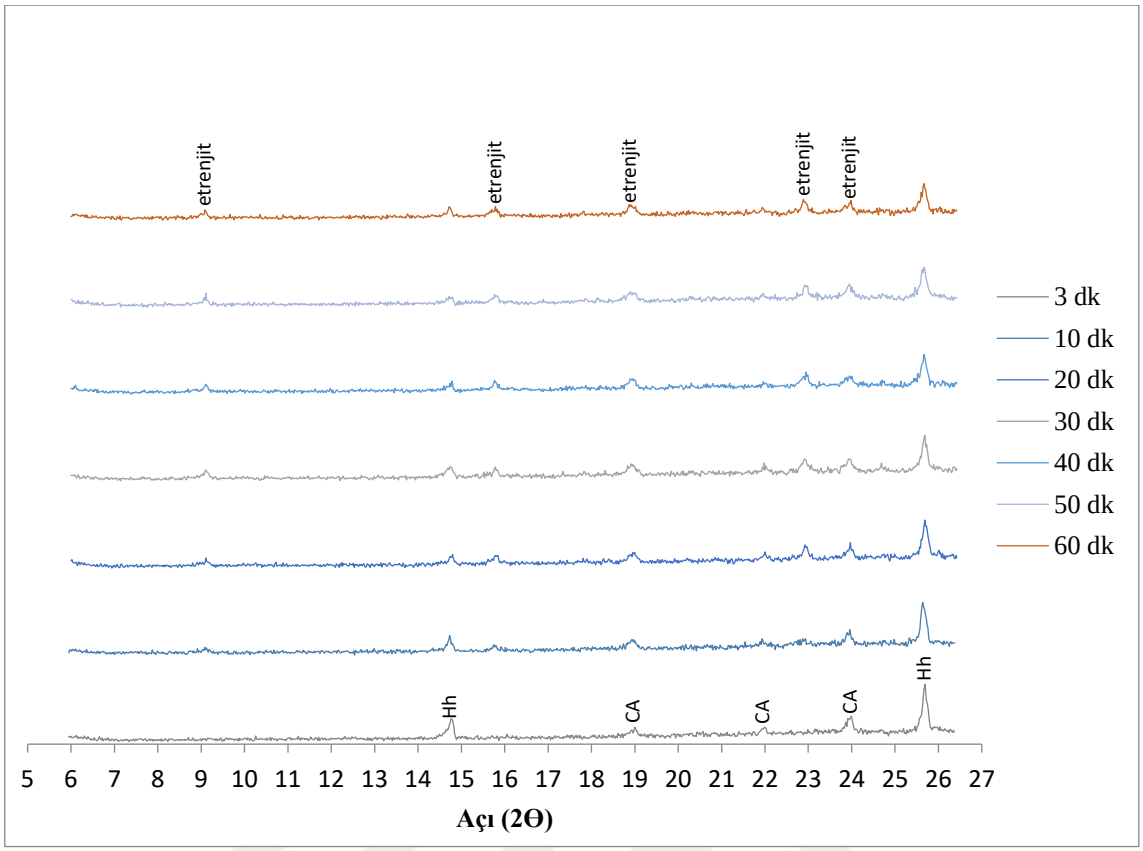


(a)

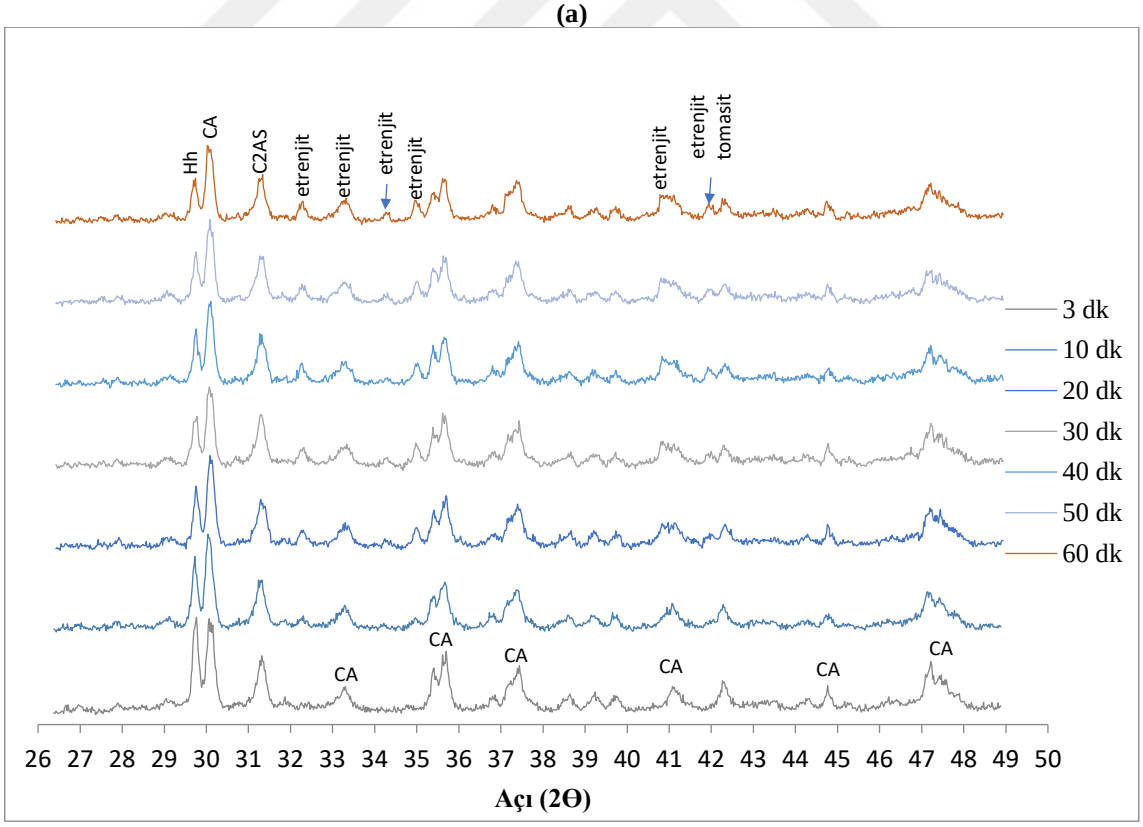


(b)

Şekil 4.41. S60Hh40 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

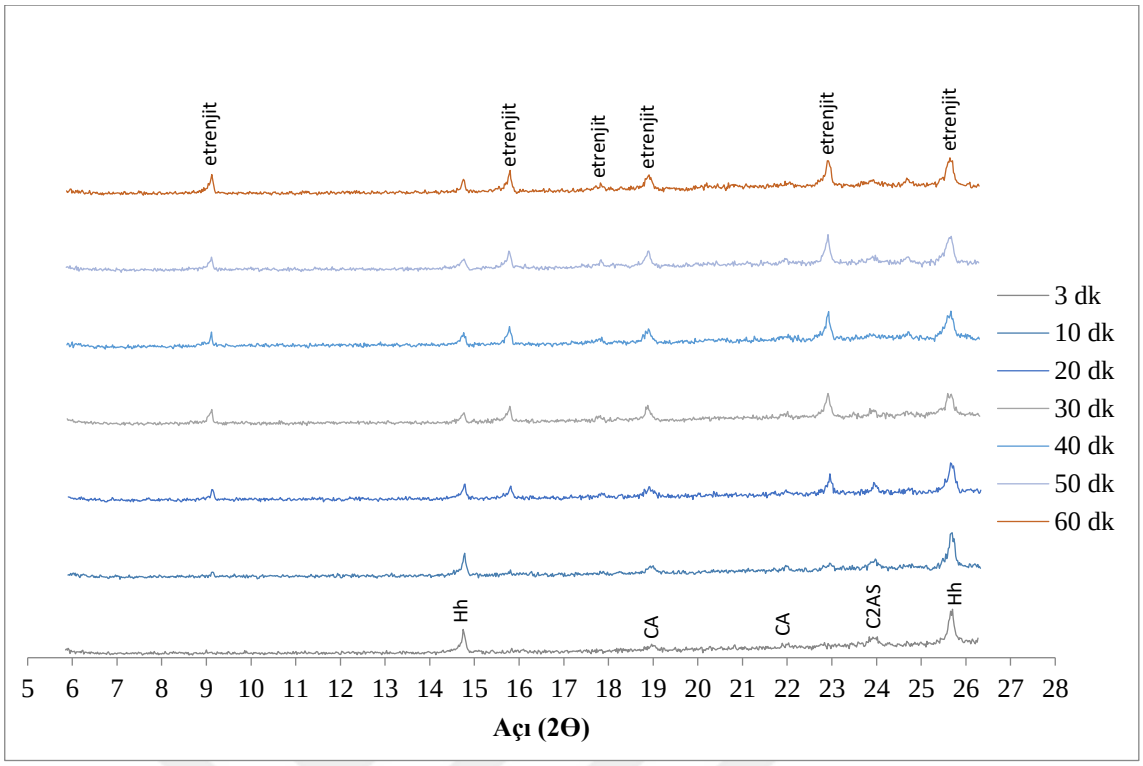


(a)

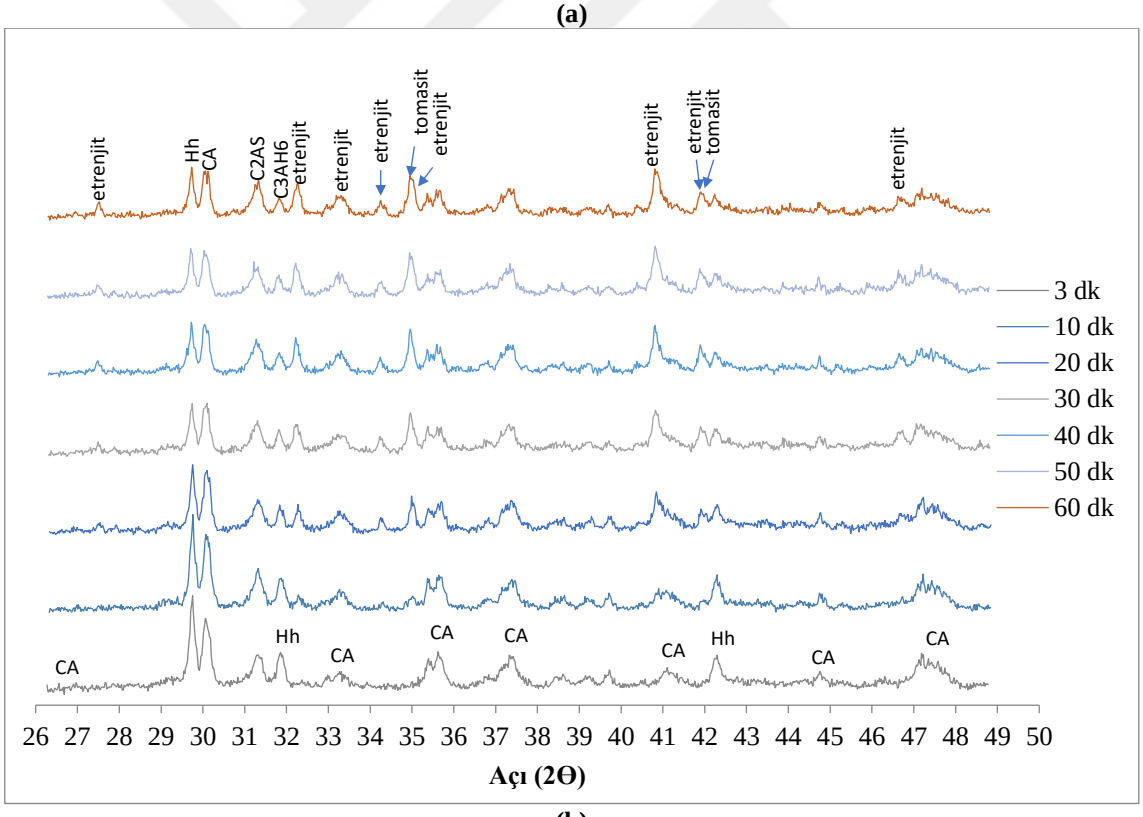


(b)

Şekil 4.42. S60f30Hh10 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

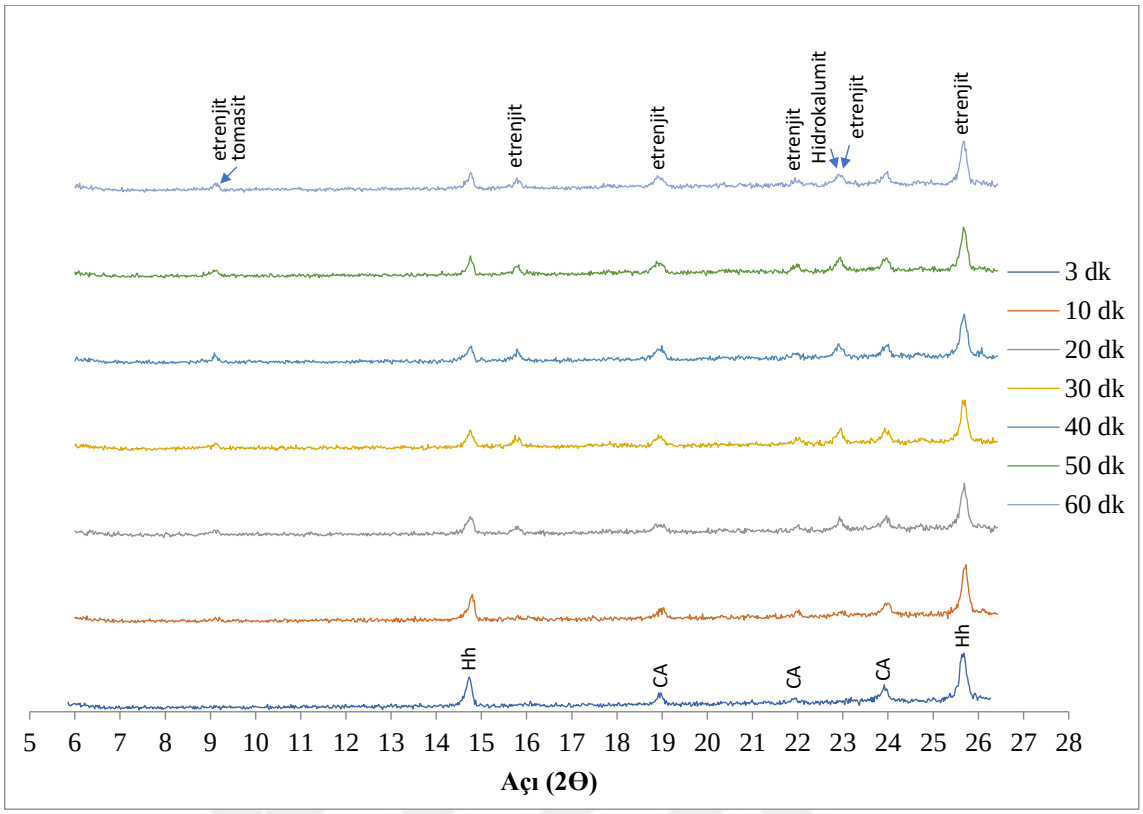


(a)

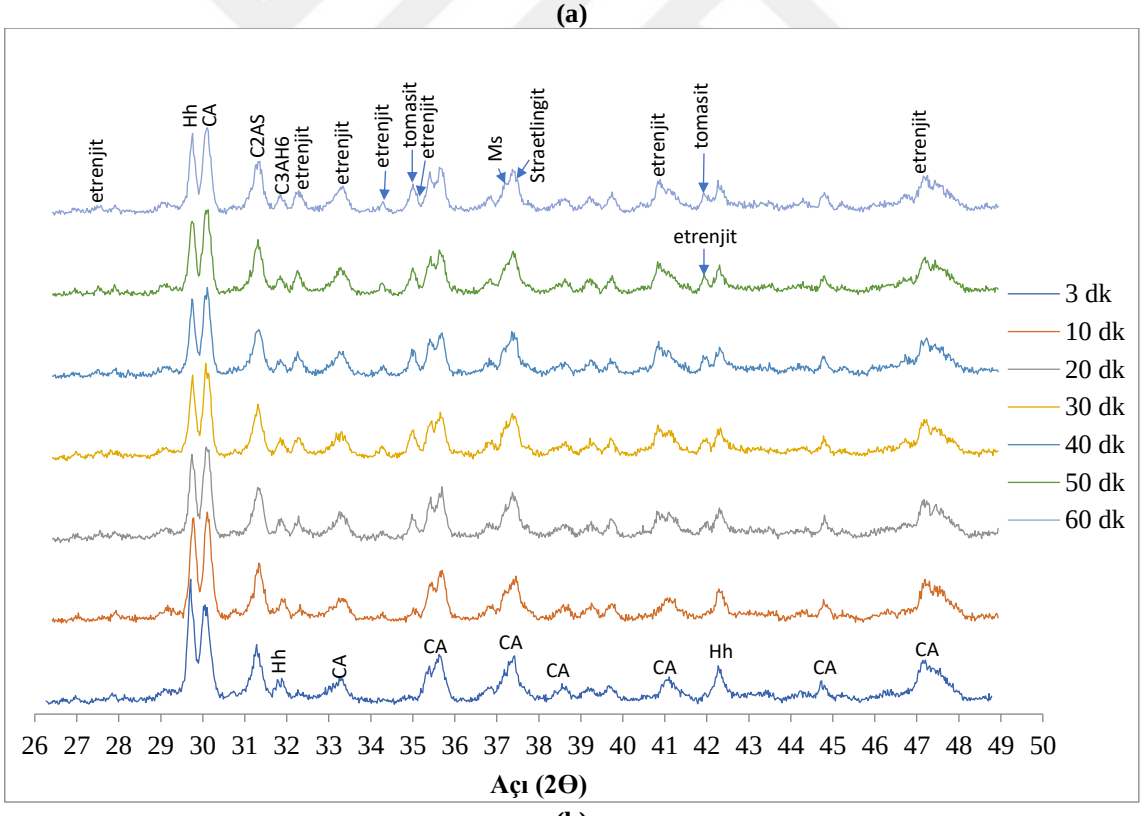


(b)

Şekil 4.43. S60f10Hh30 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

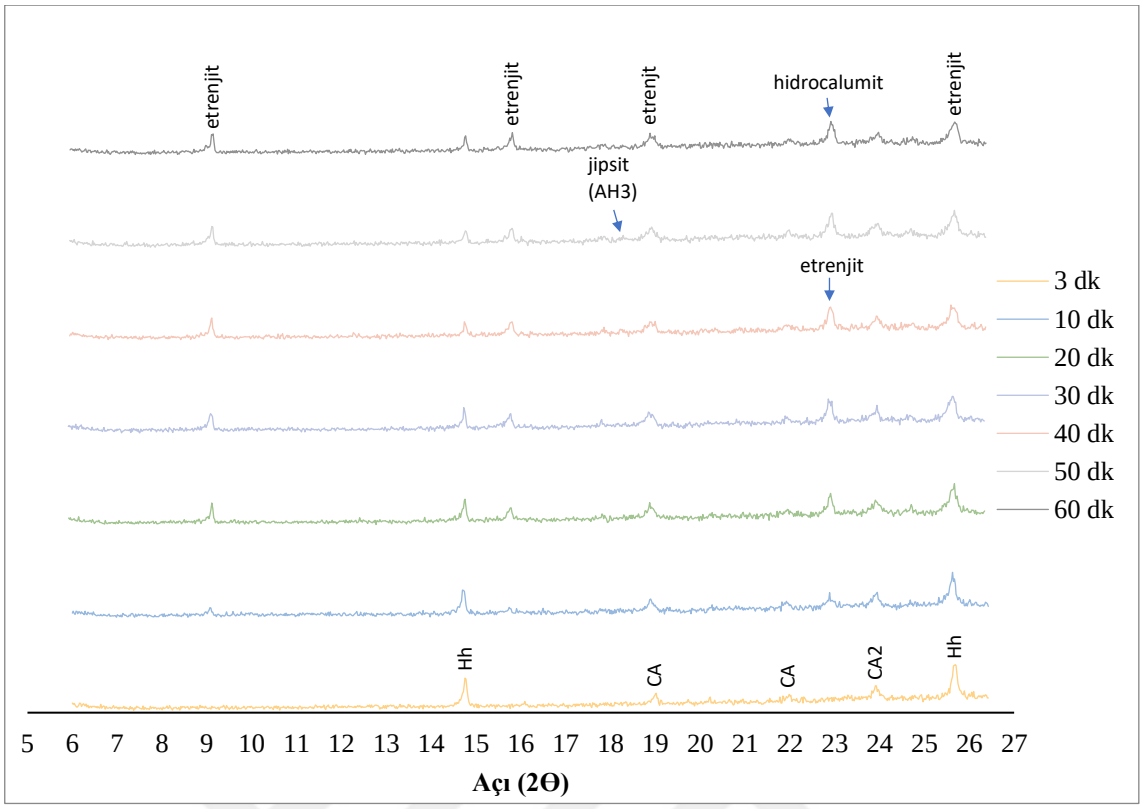


(a)

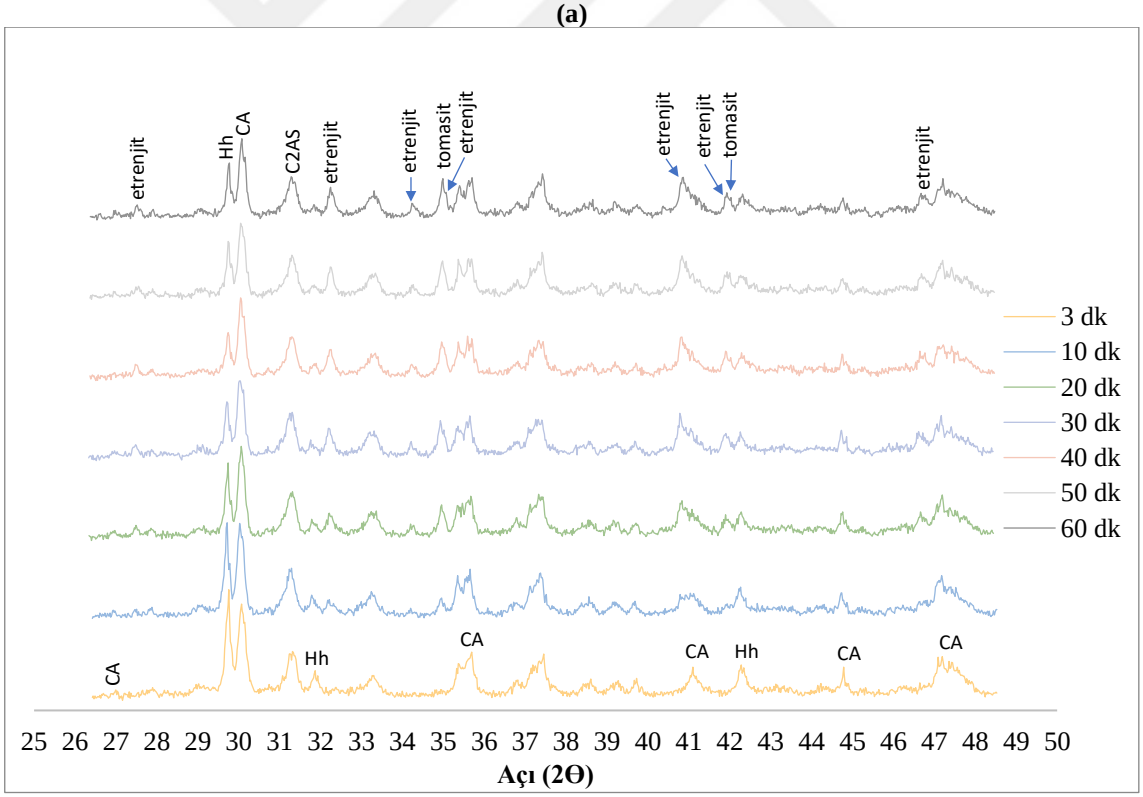


(b)

Şekil 4.44. S70f10Hh20 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

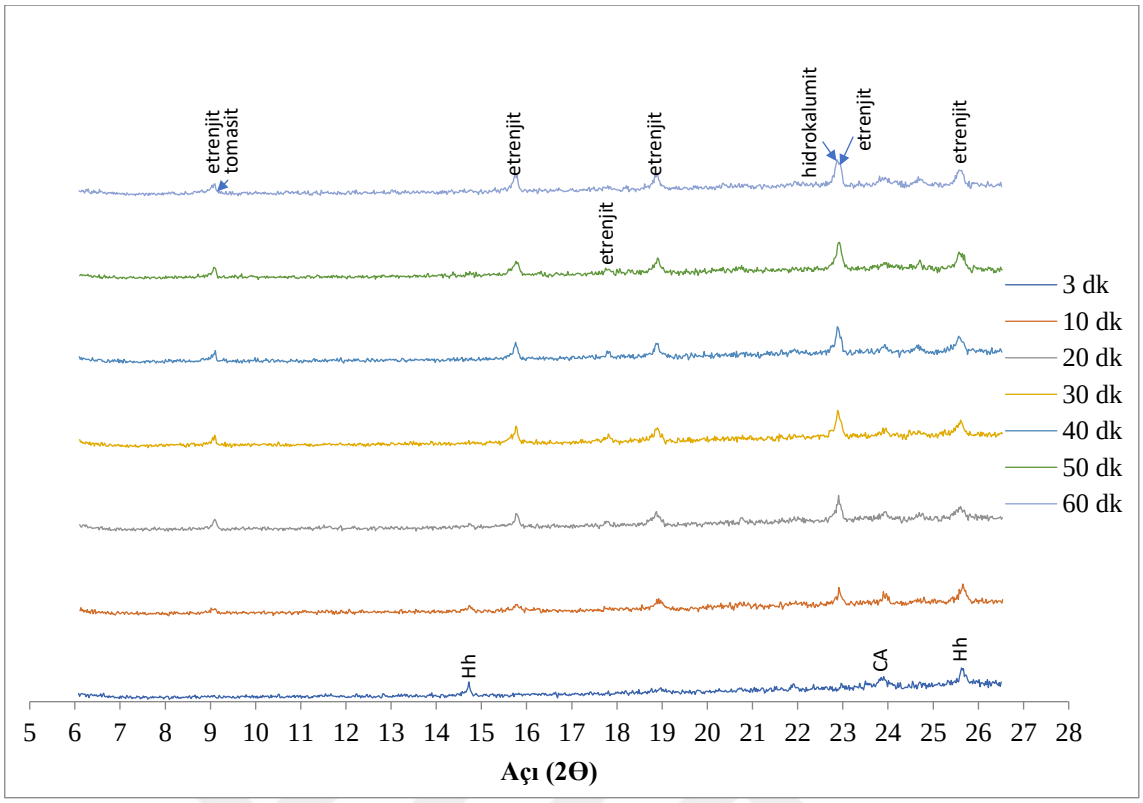


(a)

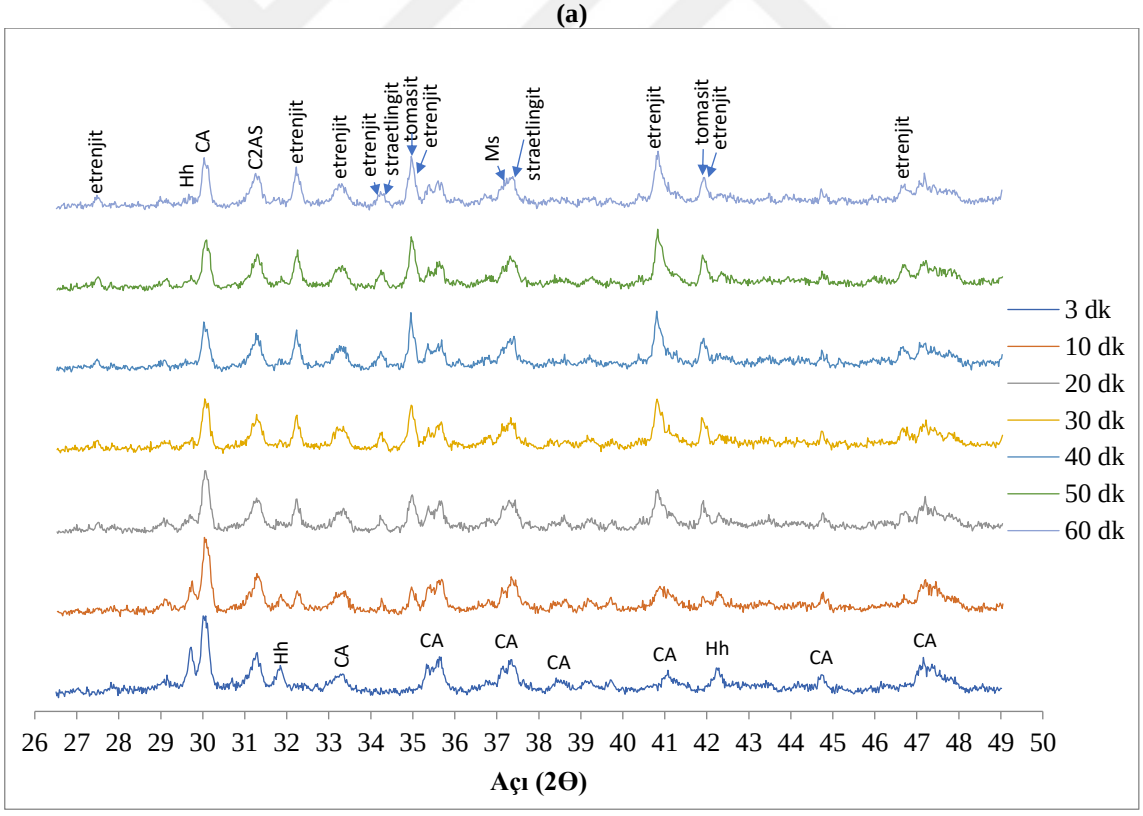


(b)

Şekil 4.45. S70f9Hh20 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

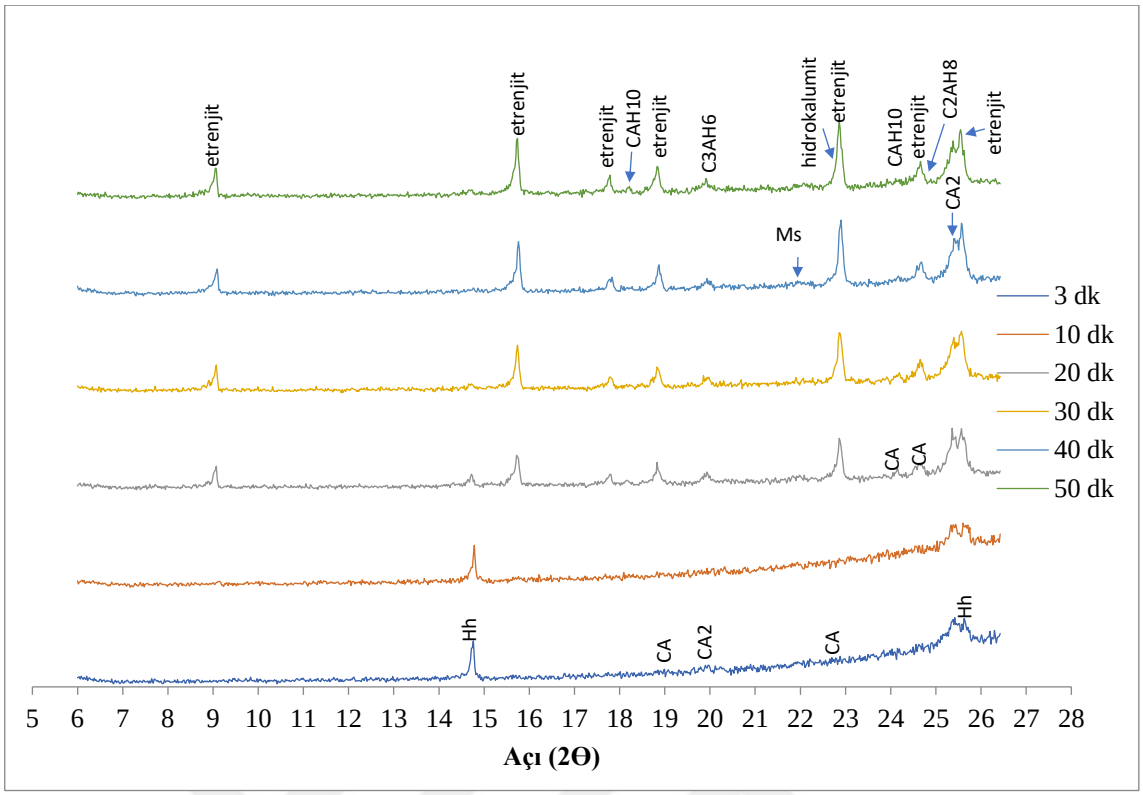


(a)

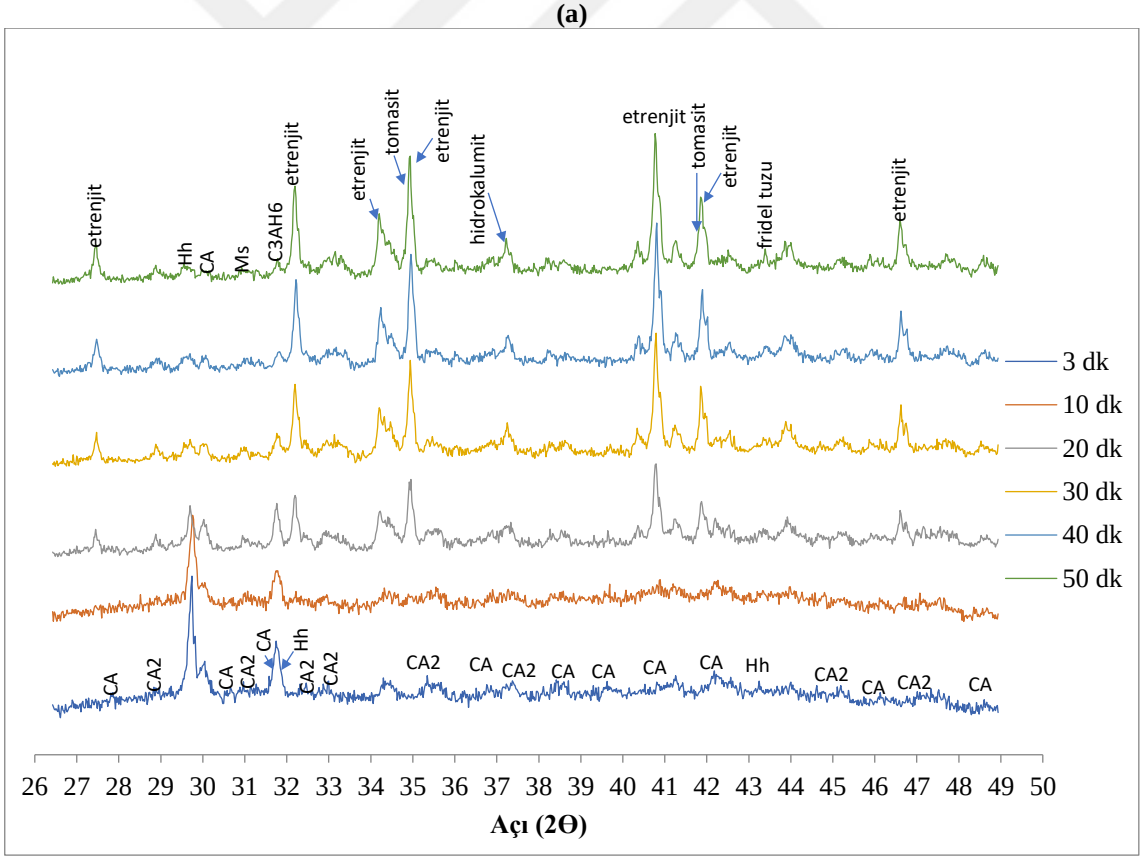


(b)

Şekil 4.46. S70f10Hh19 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

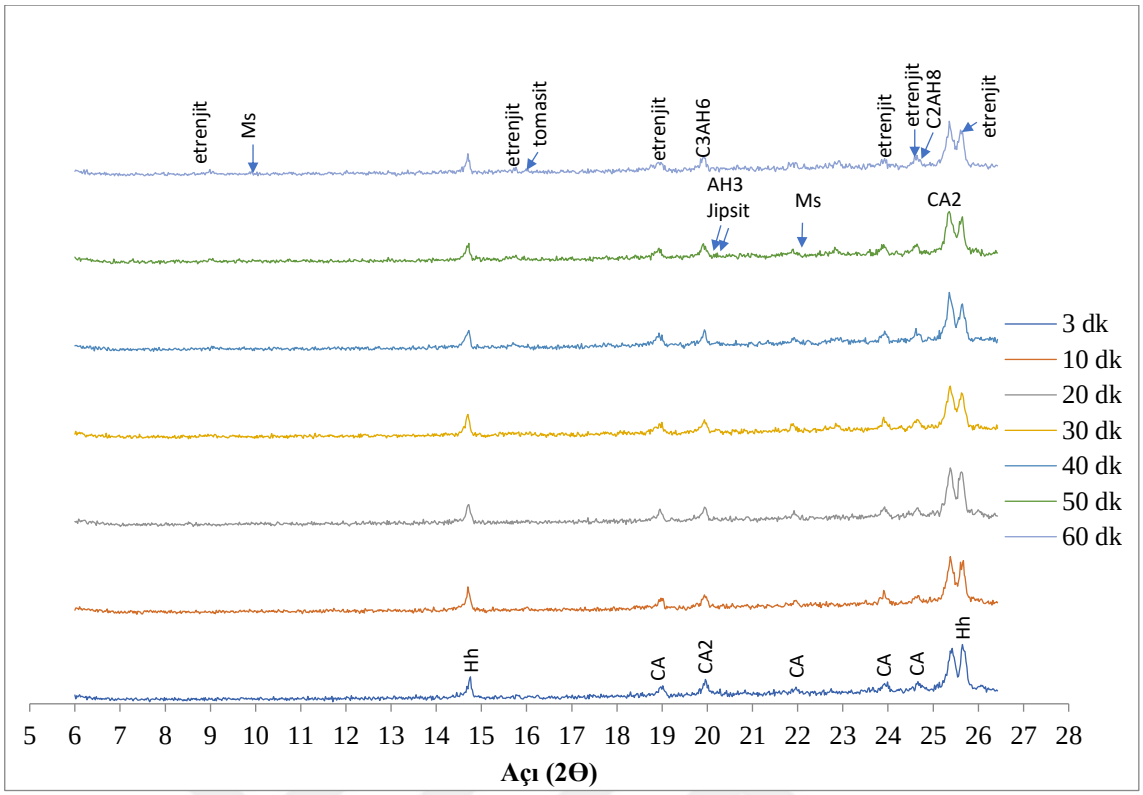


(a)

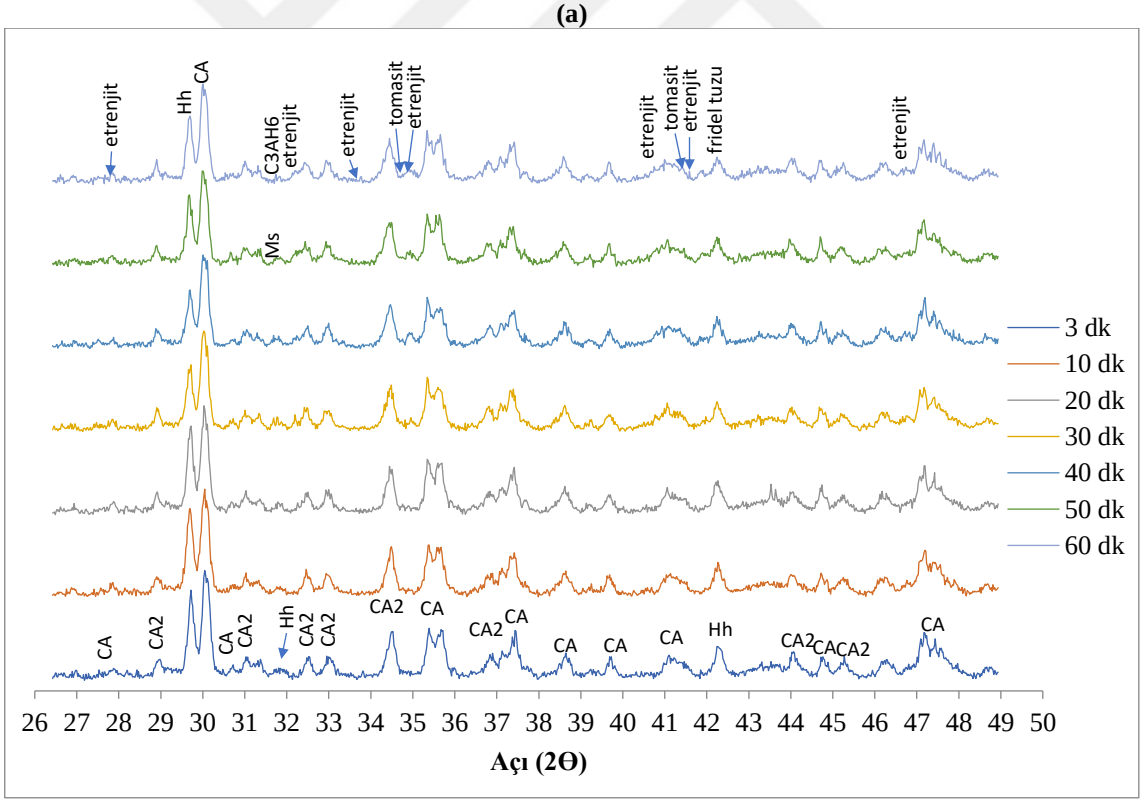


(b)

Şekil 4.47. Ś60Hh40 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

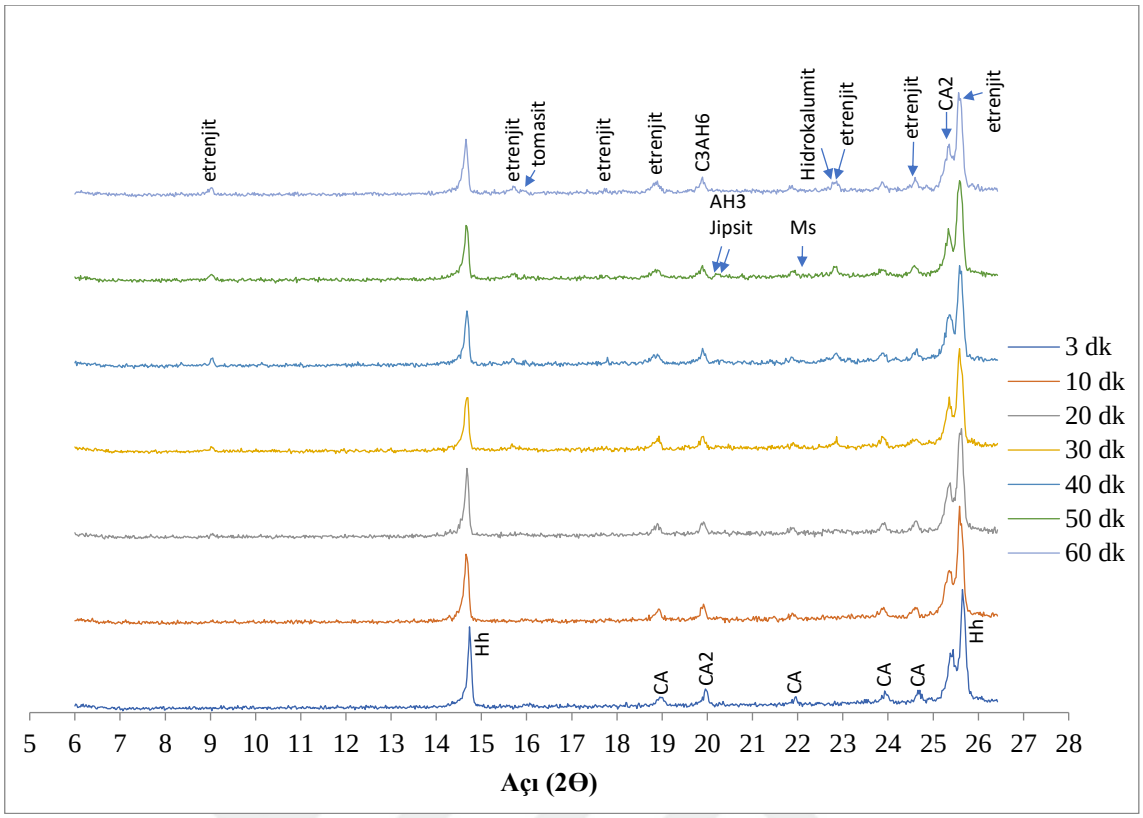


(a)

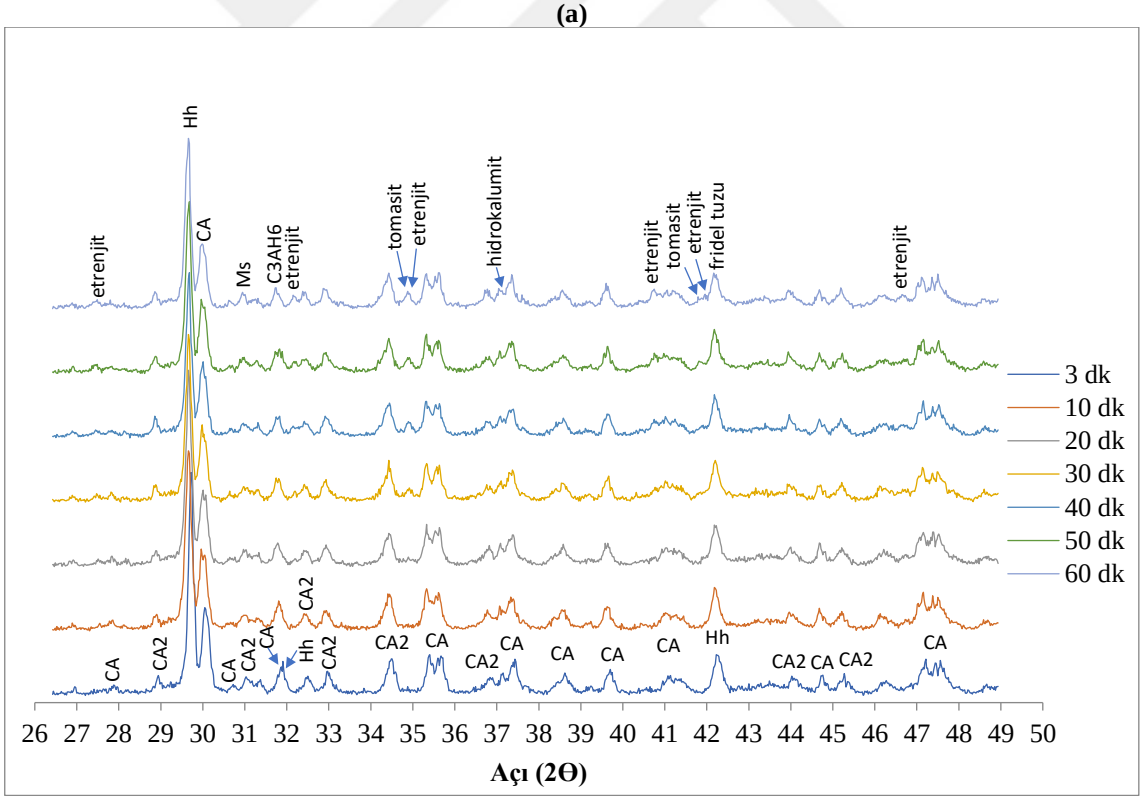


(b)

Şekil 4.48. Ś60f30Hh10 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

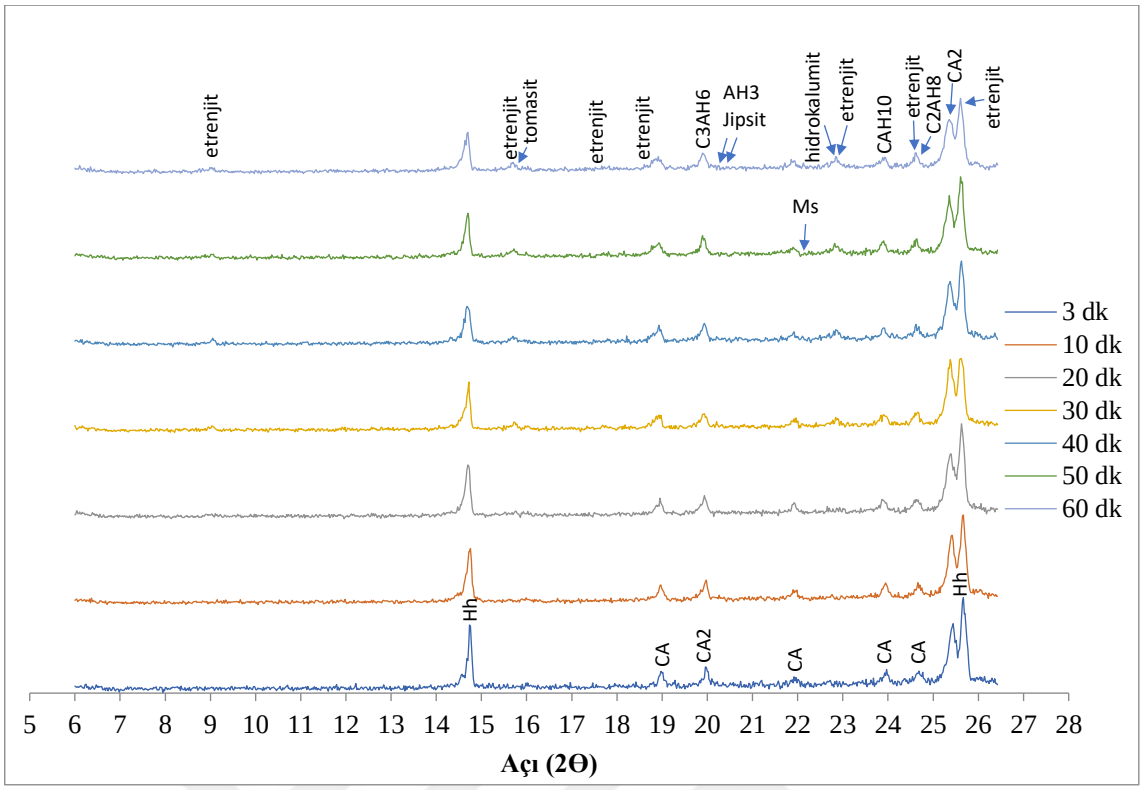


(a)

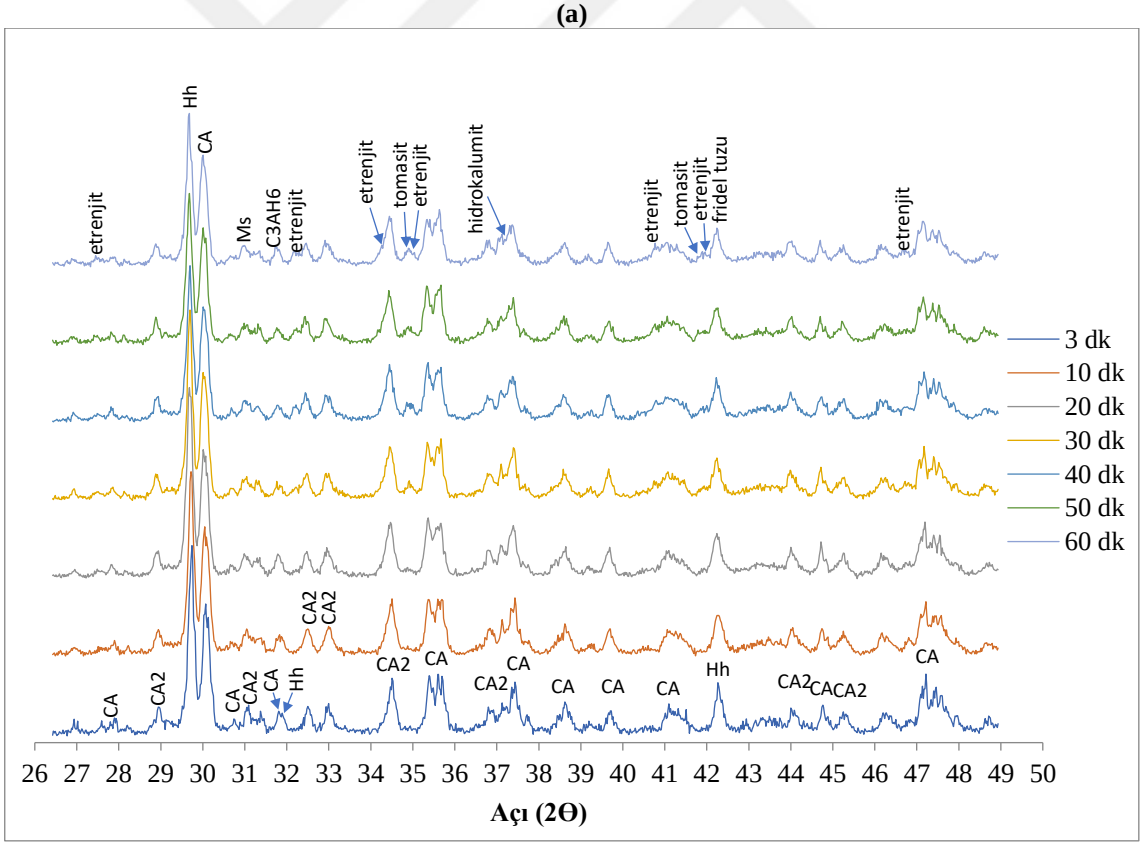


(b)

Şekil 4.49. Ś60f10Hh30 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

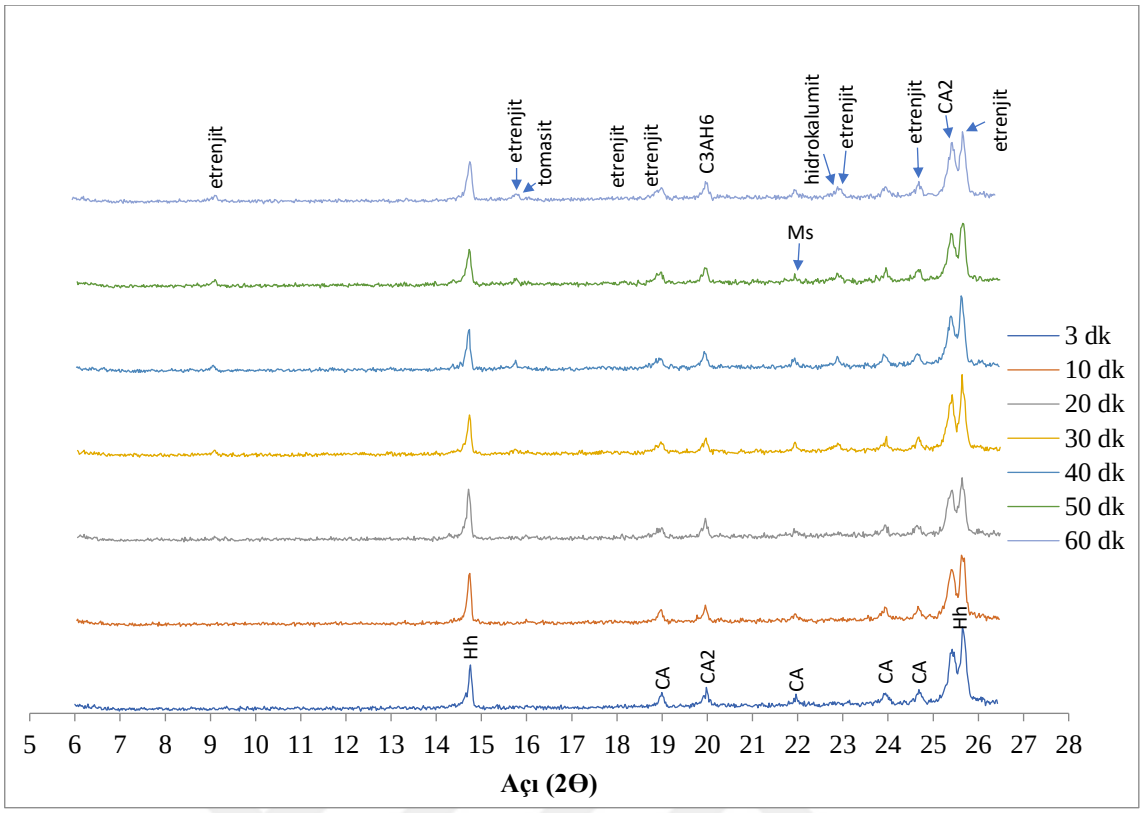


(a)

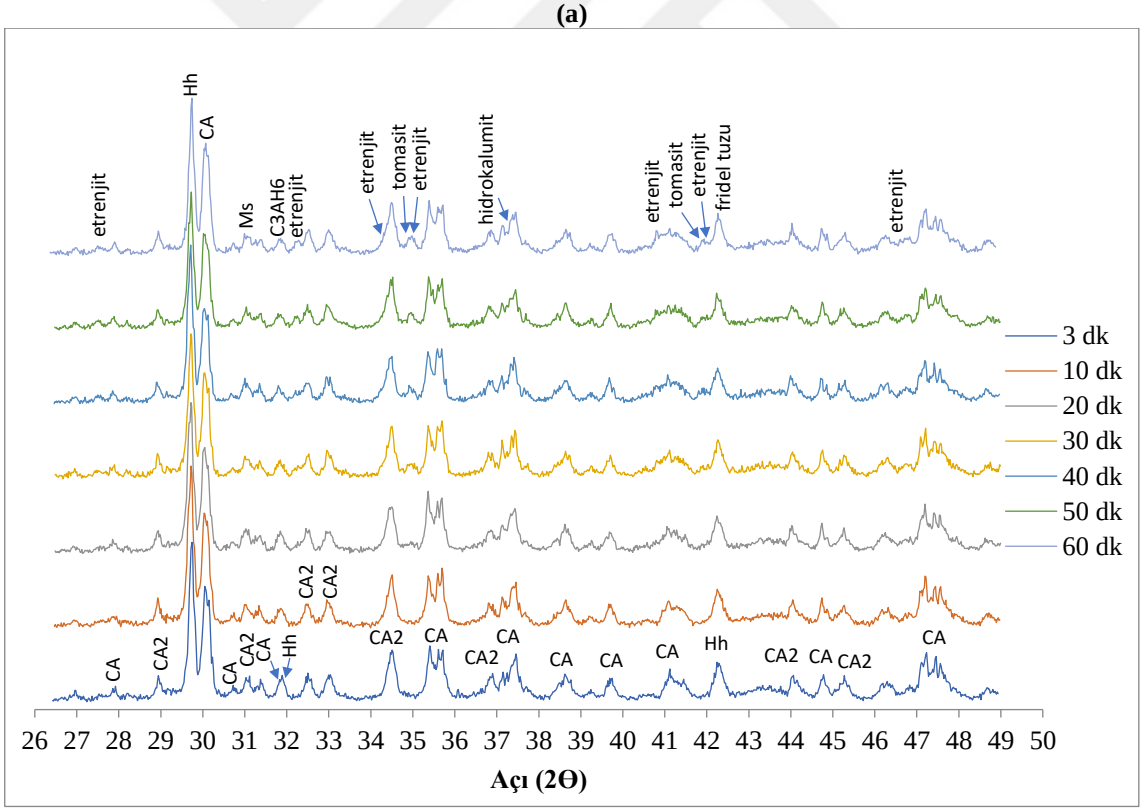


(b)

Şekil 4.50. Ś70f10Hh20 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

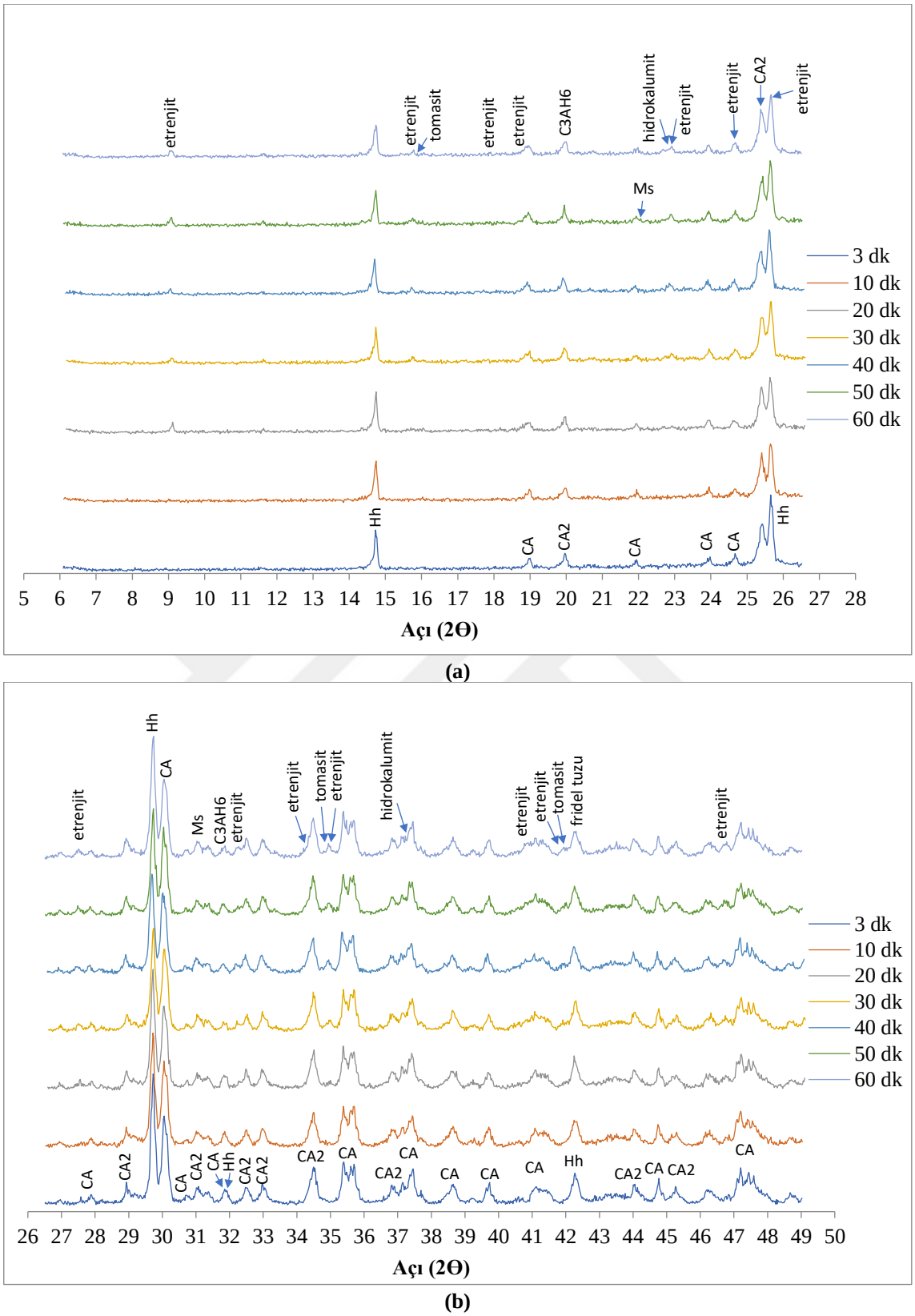


(a)



(b)

Şekil 4.51. Ś70f9Hh20 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)



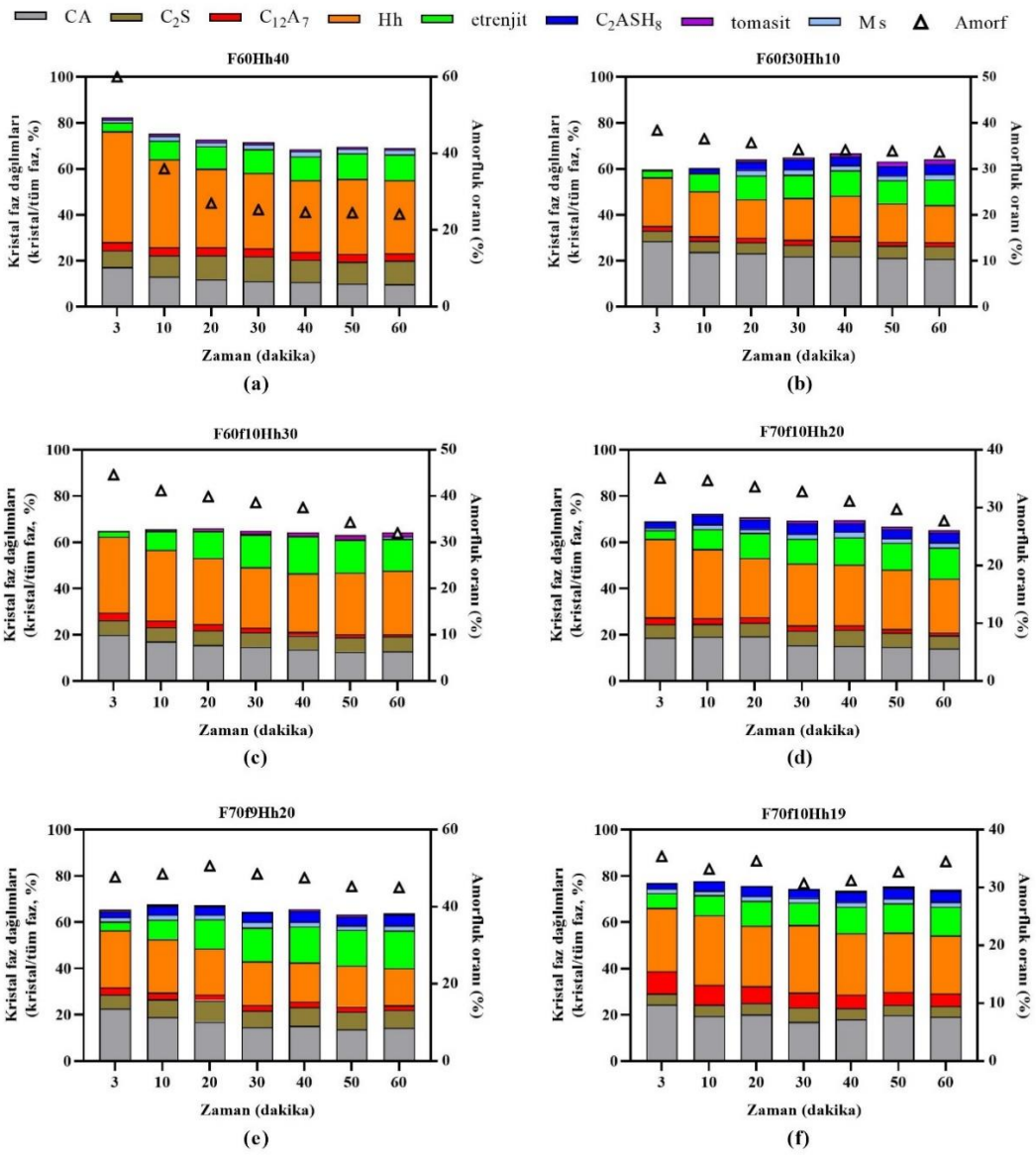
Şekil 4.52. Ś70f10Hh19 numunesinin **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni (2Θ°-Cu)

Yukarıdaki XRD desenlerinden de görüleceği üzere, hazırlanan tüm ikili ve üçlü sistem numunelerde görülen ve hidratasyonun ilk dakikalarından itibaren oluşmaya başlayan ana faz etrenjittir. XRD desenlerine bakıldığında da oluşan etrenjitin çok hızlı bir şekilde çekirdeklenmeye başladığı ve iyi bir şekilde kristallenebildiği de görülmektedir. $C_{12}A_7$ veya CA yüksek KAÇ'lar ile hazırlanan ikili ve üçlü sistemlerde etrenjit oluşumu 10. dk'dan itibaren başlamış ve 60 dk'lık analiz süresi boyunca sürekli artmaya devam etmiştir. CA_2 yüksek KAÇ ile hazırlanan karışımlarda ise etrenjit oluşumunu gösteren pikler hidratasyonun başlamasından 20. dk sonra oluşmaya başlamıştır. Bu süreler Bölüm 4.1.1'de verilen numunelerin priz alma süreleri ile karşılaştırıldığında, Xu ve ark. (2012a)'un çalışmalarında belirttiğinin aksine, etrenjit oluşumunun priz alma sürelerini belirlediğini açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

Etrenjit oluşumunun dışında, karışımlarda görülen diğer önemli fazlar ise monosülfoaluminat (Ms), hidrokalumit, tomasit gibi AFm fazlarıdır. Bu yapıların, Hh'ın az kullanıldığı numunelerde daha fazla miktarda oluştuğunu söylemek mümkündür. Ancak karışımlarda seçilen düşük su/bağlayıcı oranı sebebiyle (0.3), hidratasyon reaksiyonu çok erken yavaşladığından dolayı, birçok sistemde Hh ve CA'ın tam olarak tükenmediği de göze çarpmaktadır. Başka bir deyişle sistemlerdeki hidratasyonu sınırlayan en önemli parametre su/bağlayıcı oranı olmuştur. Sistemlerde oluşması beklenen ve etrenjite göre daha kararlı bir yapı olan straetlingit ise özellikle yüksek miktarda SD içeren numunelerde daha fazla olmak üzere tüm numunelerde oluşmuştur. Ancak baskın etrenjit çökelmesinin yanında diğer fazların oluşumu oldukça kısıtlı olarak kalmıştır (Şekil 4.53-Şekil 4.55).

Bu fazlar dışında hazırlanan ikili ve üçlü sistemlerde KAÇ'ların hidratasyonu sonucu oluşması beklenen CAH_{10}, C_2AH_8, AH_3 ve C_3AH_6 gibi fazlar görülmemiştir. Diğer taraftan bu fazlar, zayıf kristal yapılara sahip olmalarından veya kolay çözünebilmeleri sonucu deneysel olarak kolaylıkla tespit edilebilen yapılar değildir. Bu fazlardan CAH_{10} çekirdeklenmesi oldukça zor olan bir fazdır (Capmas ve ark., 1990; Parr ve ark., 2005). Ayrıca analizin yapıldığı 20 °C sıcaklıkta CAH_{10} fazının çözünürlüğü oldukça yüksektir (Lothenbach ve ark., 2012). Diğer taraftan CAH_{10} ve C_2AH_8 gibi fazların, hidratasyonun erken aşamalarında zayıf kristalli yapılara sahip olmaları sebebiyle XRD ile tespit edilmeleri oldukça zordur (Ukrainczyk ve ark., 2007). AH_3 ise mikrokristalin ve amorf yapıda olmakla birlikte ancak yüksek sıcaklıkların sonunda jipsit gibi kristal yapılara dönüşebilir (Lothenbach ve ark., 2012). C_3AH_6 ise hidratasyonun ilk aşamalarında çok az miktarda oluşabilen, daha çok yüksek sıcaklık ve bağıl nem altında

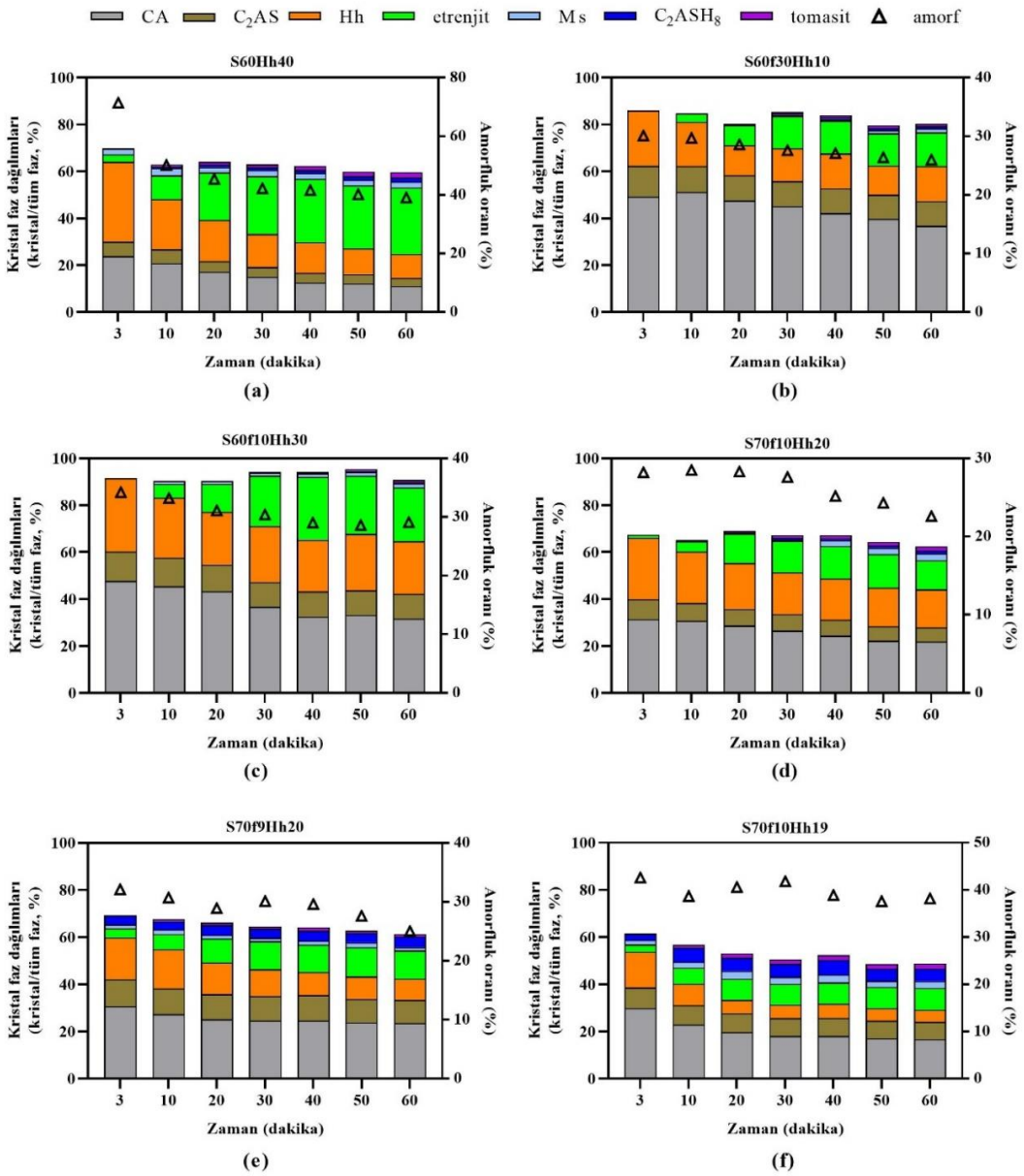
daha uzun sürelerde diğer yarı kararlı fazlardan dönüşmek suretiyle oluşabilen bir yapıdır. Bu sebeple numunelerin XRD analizleri sırasında bu yapıların görülebilmesinin mümkün olmadığı düşünülmektedir. Çalışma kapsamında hazırlanan ikili ve üçlü sistemlerde oluşan bu amorf yapılar Bölüm 4.2.3'de verilen termogravimetrik analizler ile incelenmiştir.



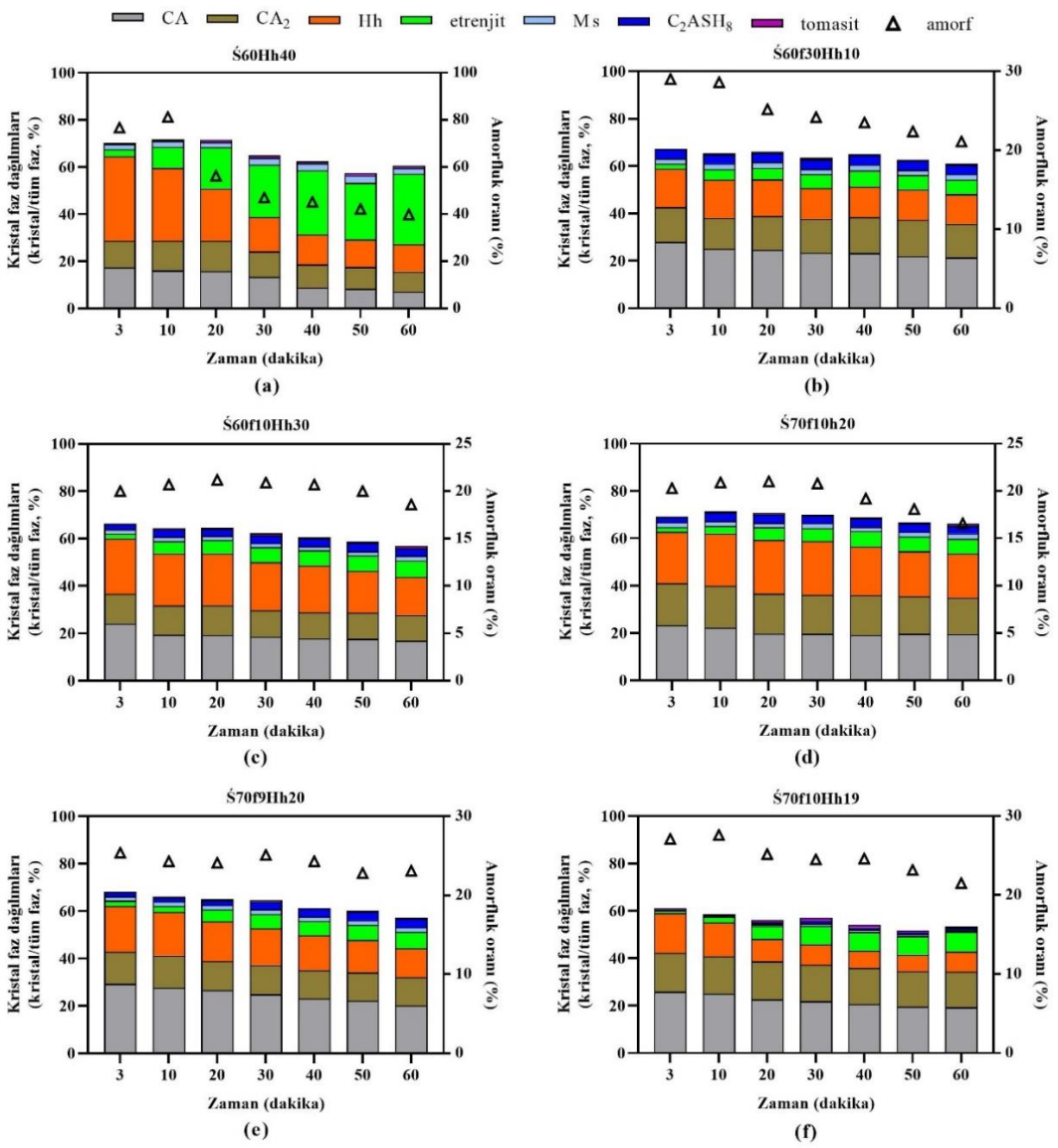
Şekil 4.53. $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin hidratasyonu sonucu oluşan ürünler ve çimento kristal fazlarının dağılımları (in-situ analiz sonucu), **a)**F60Hh40, **b)**F60f30Hh10, **c)**F60f10Hh30, **d)**F70f10Hh20, **e)**F70f9Hh20, **f)**F70f10Hh19

Yukarıda değinilen ve daha çok kalitatif olan incelemelerin ardından sistemlerin kantitatif olarak karşılaştırılması Şekil 4.53-Şekil 4.55'de verilmiştir. Bu grafiklere bakıldığında, hazırlanan numunelerin karıştırma işlemlerinin hemen ardından yapılan 3 dk.'daki XRD sonuçlarındaki yüksek amorfluk seviyelerinden, $LiSO_4$'ın da etkisiyle çok hızlı bir şekilde iyonlaştığı ve bu yüzden amorfluk seviyelerinin hidratasyonun ilk

aşamalarında yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte zaman içerisinde etrenjitin hızlıca kristallenmesinin sonucu olarak, sistemlerin amorfluk yüzdeleri de azalma eğilimi göstermiştir. Bir yandan etrenjit kristallenmesi olmasına rağmen, diğer taraftan CA gibi kristal yapıların azalması sebebiyle, sistemler içerisindeki toplam kristal yapıların miktarı da bu sebeple değişmektedir. Grafiklere bakıldığında, kristal yapılardaki artışın, azalmadan daha düşük olduğu, böylece sistem içerisindeki kristal yapıların, toplam sistem içerisindeki oranlarının azaldığı görülmektedir. Bu aynı zamanda, hidratasyonun ilk dakikalarından itibaren AH_3 gibi amorf yapıların oluşmaya başladığını da kanıtlamaktadır.



Şekil 4.54. CA yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin hidratasyonu sonucu oluşan ürünler ve çimento kristal fazlarının dağılımları(in-situ analiz sonucu), **a)**S60Hh40, **b)**S60f30Hh10, **c)**S60f10Hh30, **d)**S70f10Hh20, **e)**S70f9Hh20, **f)**S70f10Hh19



Şekil 4.55. CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen taze numunelerin hidratasyonu sonucu oluşan ürünler ve çimento kristal fazlarının dağılımları (in-situ analiz sonucu), **a)**Ś60Hh40, **b)** Ś60f30Hh10, **c)** Ś60f10Hh30, **d)**Ś70f10Hh20, **e)** Ś70f9Hh20, **f)**Ś70f10Hh19

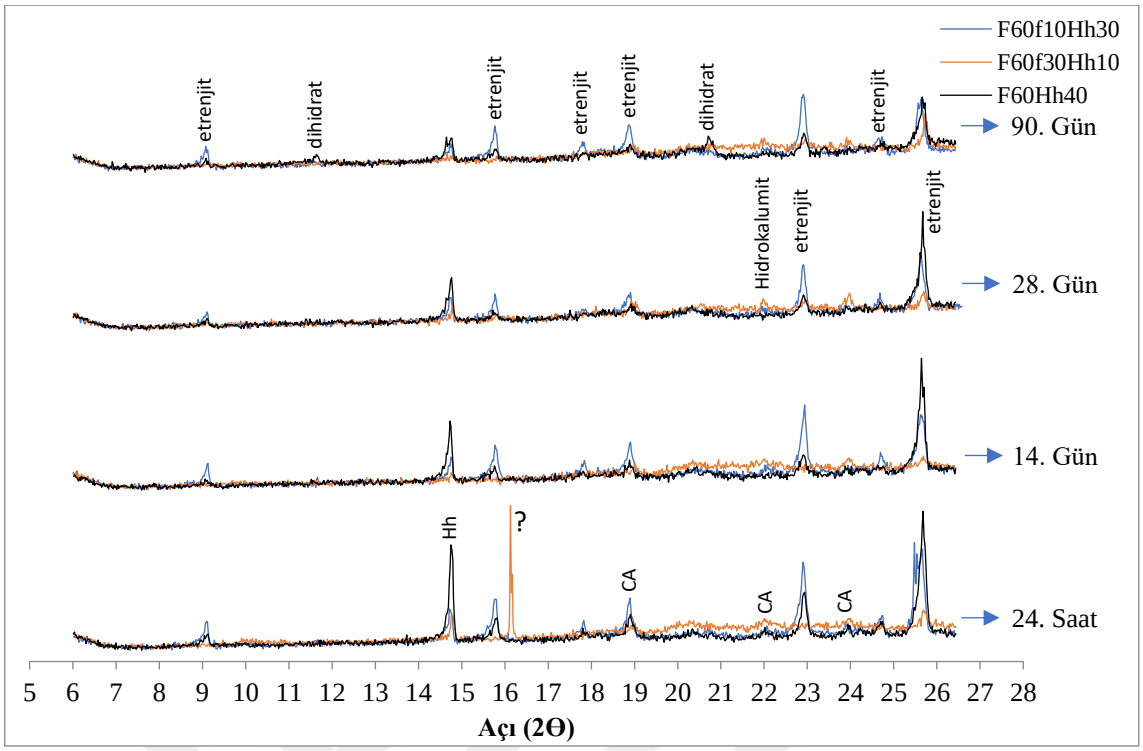
4.2.2.2. Numunelerin ileri yaş kristal yapısı

In-situ XRD analizleri yapılan üçlü sistemlerle aynı oranlarda oluşturulan ve Bölüm 3.2.2.3'de belirtildiği gibi prizmatik silikon kalıplara dökülüp, %99 bağıl nem altında muhafaza edilen sertleşmiş numunelerden, hidratasyonun durdurulması ile hazırlanmış numuneler, 24. saat ile 90. gün arasında çeşitli zamanlarda vakumlu poşetlerinden çıkarılıp toz haline getirildikten sonra XRD analizler gerçekleştirilmiştir. Numunelerin XRD desenleri, aynı oranda çimento içerenler aynı grafik üzerinde olacak şekilde, kıyaslamalı olarak Şekil 4.56 - Şekil 4.61 arasında verilmiştir. Analiz yapılan tüm

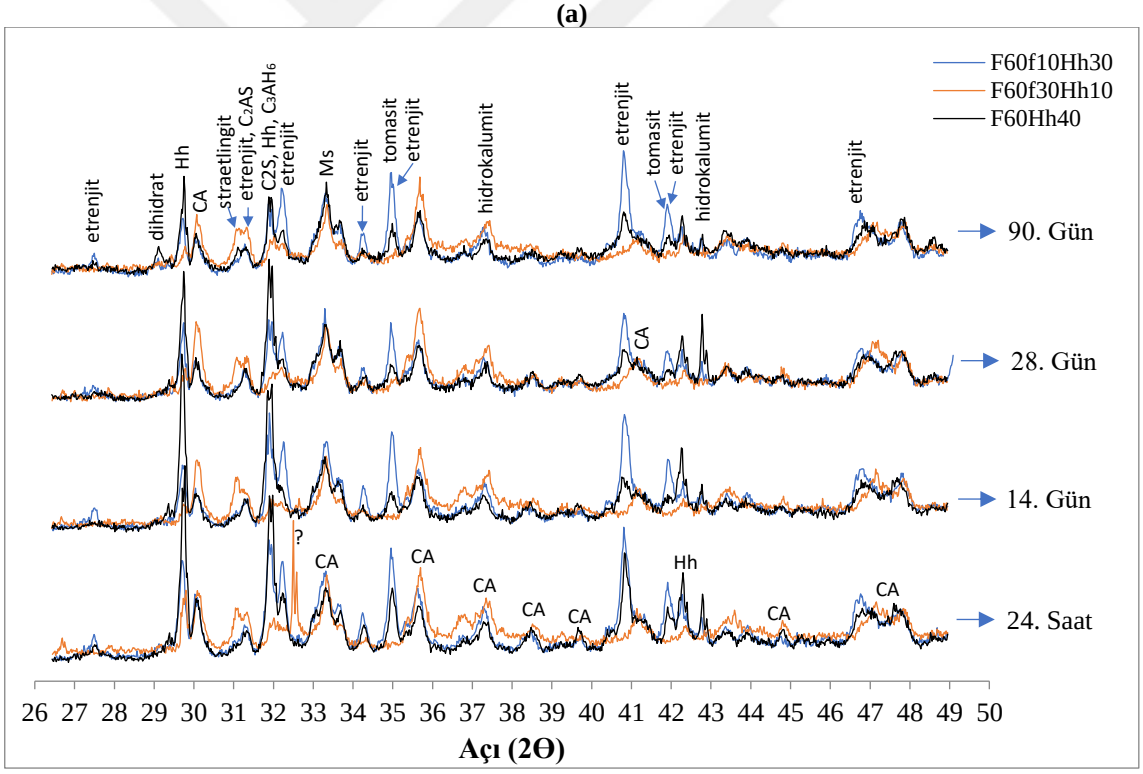
numunelerde hidratasyon durdurma yönteminin, Bölüm 3.2.2.3'de de anlatıldığı üzere, aynı yöntemle ve aynı şartlar altında uygulanmasının bir sonucu olarak farklı yaşlardaki ve farklı içeriklerdeki bu numunelerin birbiriyle kıyaslanabilmesinin uygun olduğu değerlendirilmiştir. Ancak literatürde görüldüğü üzere, özellikle yüksek vakum ortamında etrenjitin miktarında değişiklikler olabileceği göz önüne alınmalıdır.

Şekil 4.56-Şekil 4.58 arasındaki grafiklerde %60 KAÇ ile birbirine zıt oranlarda SD ve Hh içeren üçlü sistemlerin XRD desenleri verilmektedir. Grafiklere bakıldığında ilk göze çarpan, tüm numunelerdeki ana hidratasyon fazının, in-situ analizlerde de görüldüğü gibi etrenjit olduğudur. Ayrıca numunelerdeki etrenjit miktarları, 24. saatten sonra 28. güne kadar bir miktar azalmasına rağmen, 90. günde ayrıca bir artış göstermiştir. (Şekil 4.62 ve Şekil 4.63). Diğer taraftan %40 Hh içeren ikili sistemlere %10 SD ikame etmenin, özellikle erken yaşlarda oluşan etrenjit miktarını artırdığı da oldukça açıktır. $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen %10 SD katkılı üçlü sistemlerde bu fark çok daha bariz bir şekilde görülmektedir. CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen numunelerde ise, hidratasyon 24. saatte diğer iki KAÇ türüne göre daha yavaş ilerlemiştir. Ancak CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin, $C_{12}A_7$ veya CA yüksek KAÇ ile üretilenlerden farklı olarak, %40 Hh katkılı ikili sistemleri, %10 SD ikame edilmiş üçlü sistemlerinden 24. saatte daha fazla etrenjit üretebilmiştir (Şekil 4.64). Şekil 4.31'de verilen ısı akışlarından da görülebileceği üzere SD ikamesi, diğer iki KAÇ türünde reaksiyon hızlarını artırırken, CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen numunelerde özellikle erken yaşlarda reaksiyon hızlarını düşürmüştür. Buna karşın, Şekil 4.16'da verilen basınç dayanımı grafiklerinden de görüleceği üzere, SD'nin erken yaşlardaki dayanımı CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen numunelerde de ikili sistemlere göre artırdığı görülmektedir. Bu durum, SD'nin erken yaşlarda bir hidratasyon ürünü oluşturmaktan daha çok, karışımlarda dolgu etkisi gösterdiğini ve bunun da basınç dayanımını artırdığını açıkça ortaya koymaktadır. Diğer bir bakış açısıyla bakıldığında ise, düşük oranda SD ilavesinin (%10), $C_{12}A_7$ veya CA yüksek KAÇ türlerinde hidratasyon reaksiyonunu hızlandırırken, CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen karışımlarda yavaşlatması, yüksek oranda alümina içeren çimentolarda Hh miktarının reaksiyon kinetikleri açısından oldukça önemli olduğunu göstermektedir.

XRD analizleri yapılan ikili sistemde, 90. günde numune içerisinde dihidrat ($CaSO_4.2H_2O$) oluşumu görülmüştür. Numunelerin diğer yaşlardaki analizleri ile düşük veya yüksek oranda SD katkılı numunelerde ise böyle bir oluşuma rastlanılmamıştır.

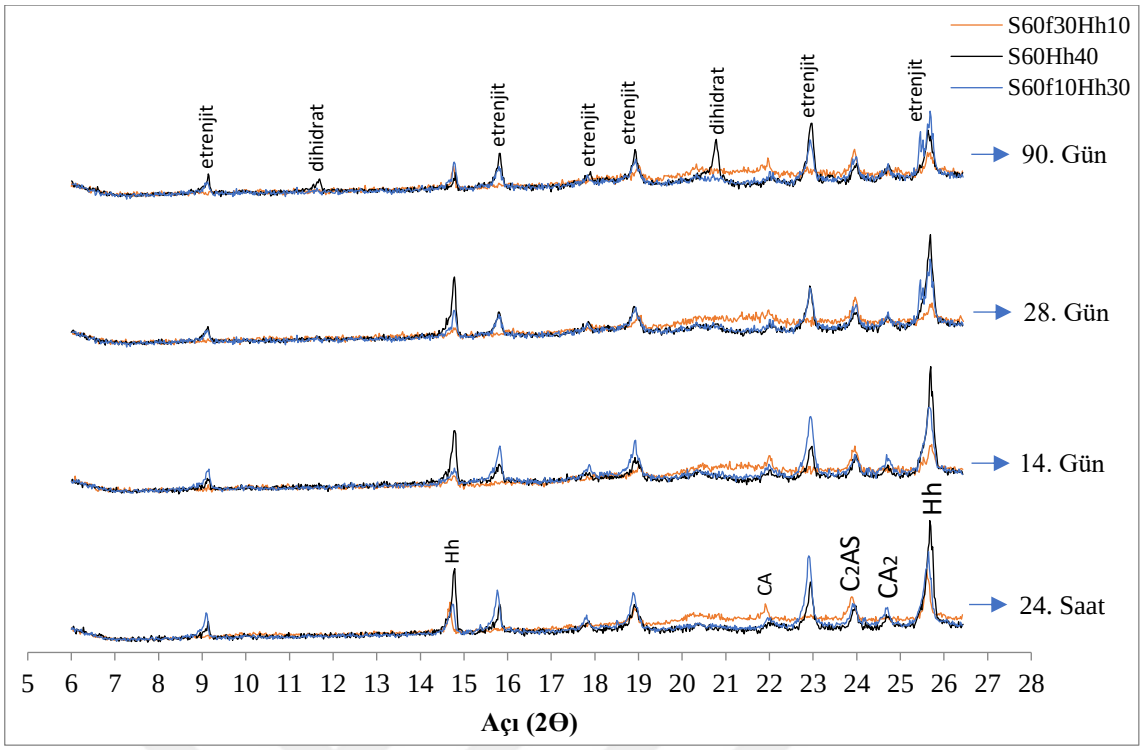


(a)

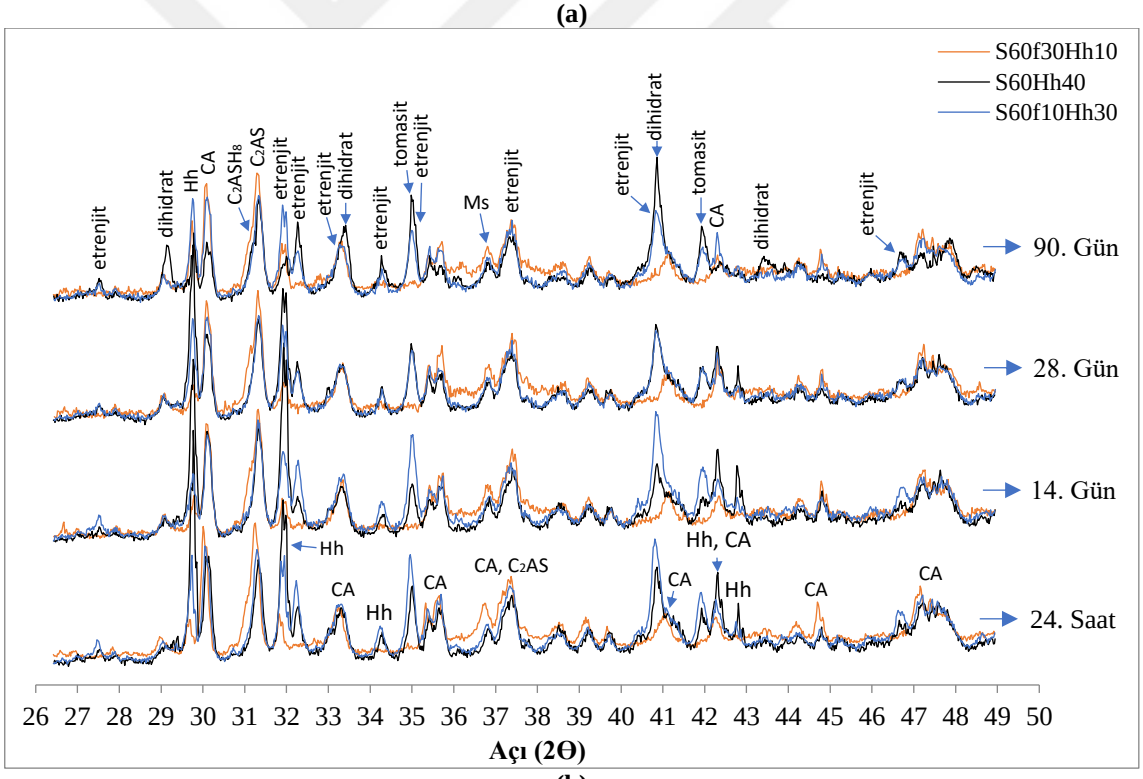


(b)

Şekil 4.56. %60 oranında $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin XRD desenlerinin birbiriyle kıyaslanması **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni **(2Θ°-Cu)**

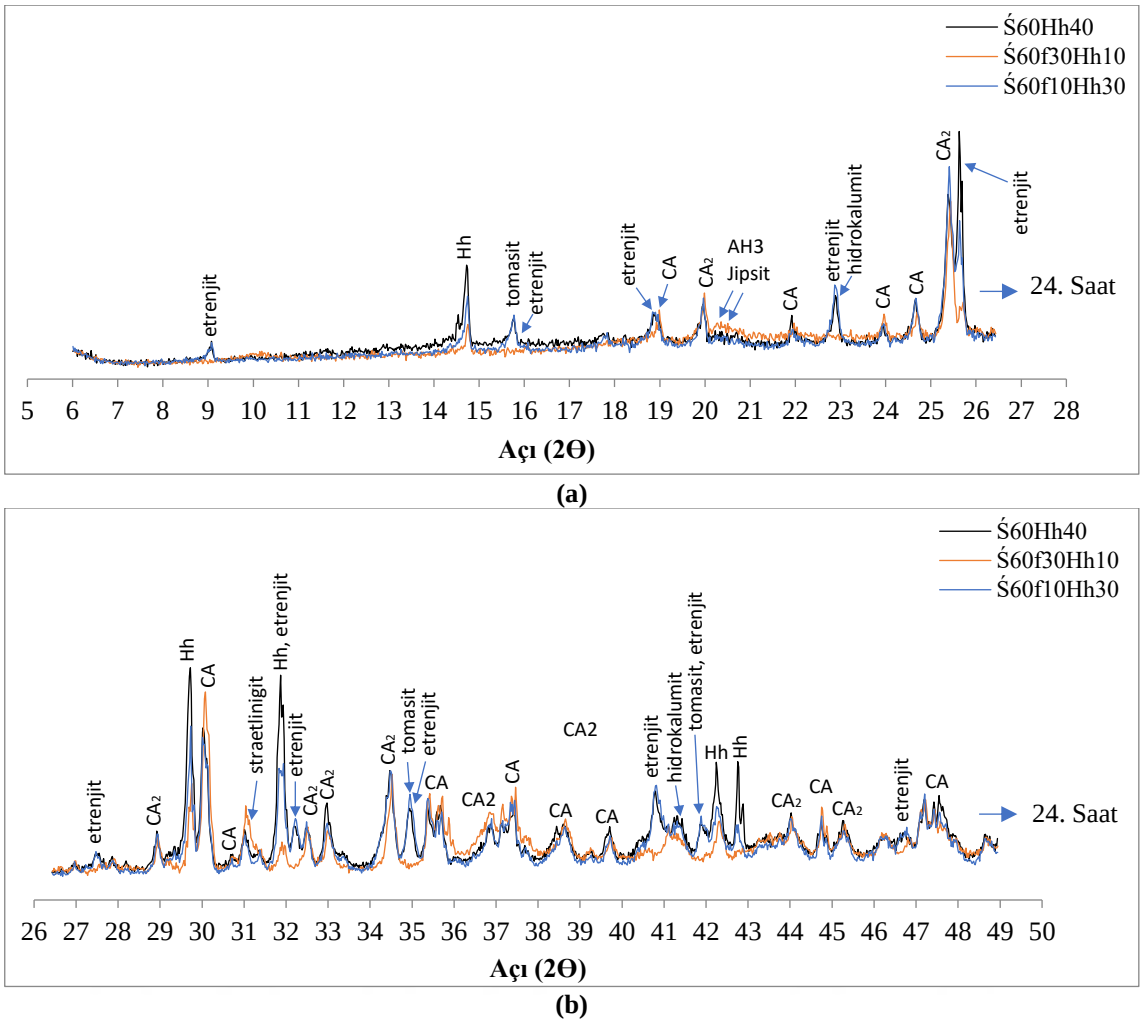


(a)



(b)

Şekil 4.57. %60 oranında CA yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin XRD desenlerinin birbiriyle kıyaslanması **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni **(2Θ°-Cu)**



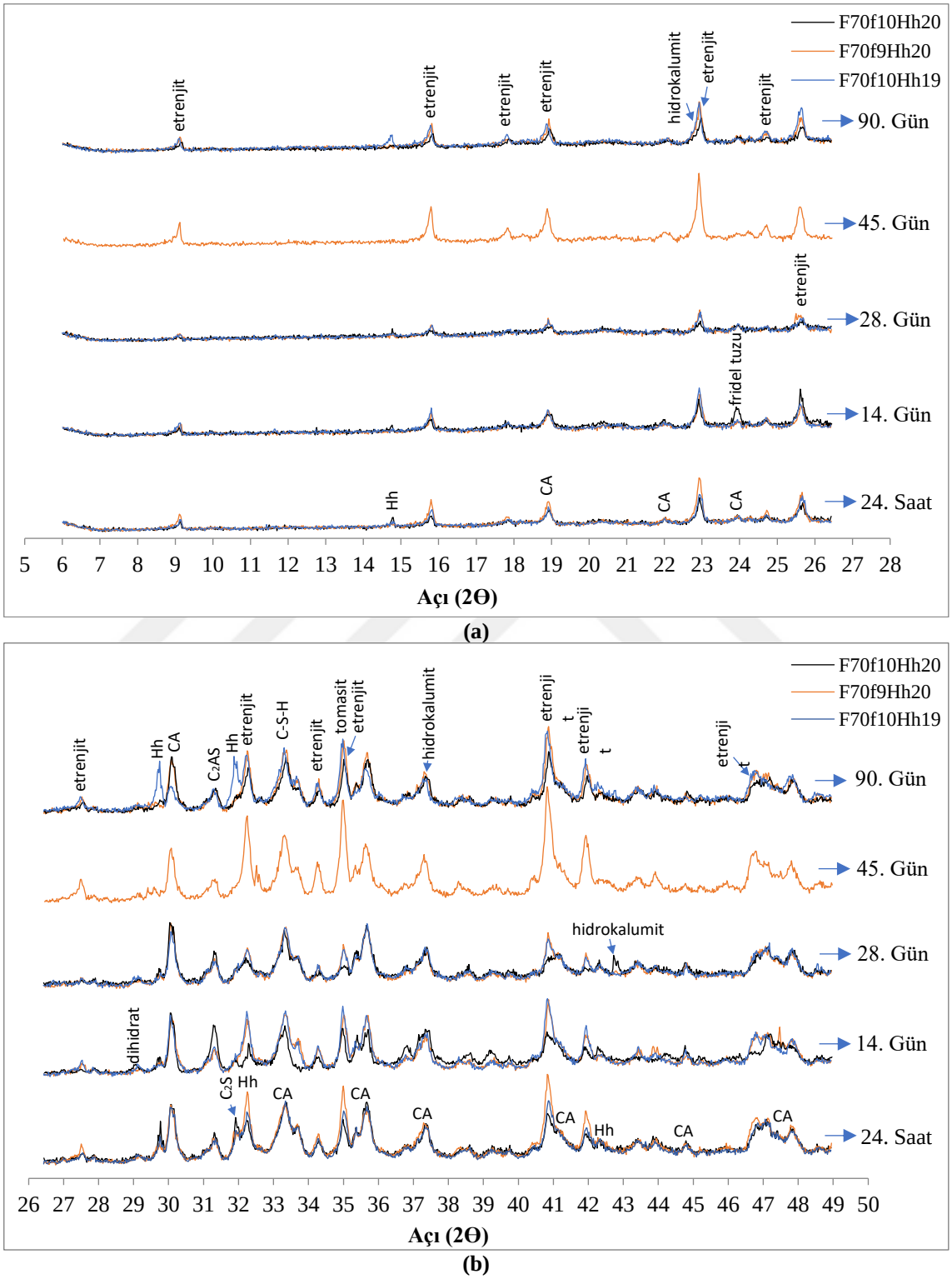
Şekil 4.58. %60 oranında CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin XRD desenlerinin birbiriyle kıyaslanması **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni **(2Θ°-Cu)**

Yüksek ve düşük oranlarda SD katkılı üçlü sistemler ile eşit oranda çimento içeren ikili sistemlerin bir arada gösterildiği yukarıdaki grafiklerde göze çarpan bir diğer önemli fark ise sistemlerde oluşan straetlingit miktarlarıdır. Hem Şekil 4.56, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de 31° civarında kalitatif olarak, hem de Şekil 4.62, Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'de kantitatif olarak görülebileceği üzere SD miktarındaki artış, straetlingit oluşumunu önemli ölçüde desteklemiştir. Straetlingitin, her ne kadar sodyum iyonları gibi bazı iyonların etkisiyle daha iyi kristallenebildiği bilinse de (Jian Ding ve ark., 1995), çoğu durumda zayıf kristalli bir yapıdadır (Gastaldi ve ark., 2016; Pelletier ve ark., 2010). Ayrıca literatürde straetlingitin 28. günden sonra kırınım desenlerinde görünebileceği belirtilmiş olsa da (Wolf ve ark., 2020), bu tez çalışması kapsamında hazırlanan özellikle yüksek oranda SD katkılı numunelerin kırınım desenlerinde 24. saatten itibaren bu pikler zayıf da olsa gözlemlenebilmiştir. Aşağıdaki karşılaştırmalı XRD desenlerinde de bu fark

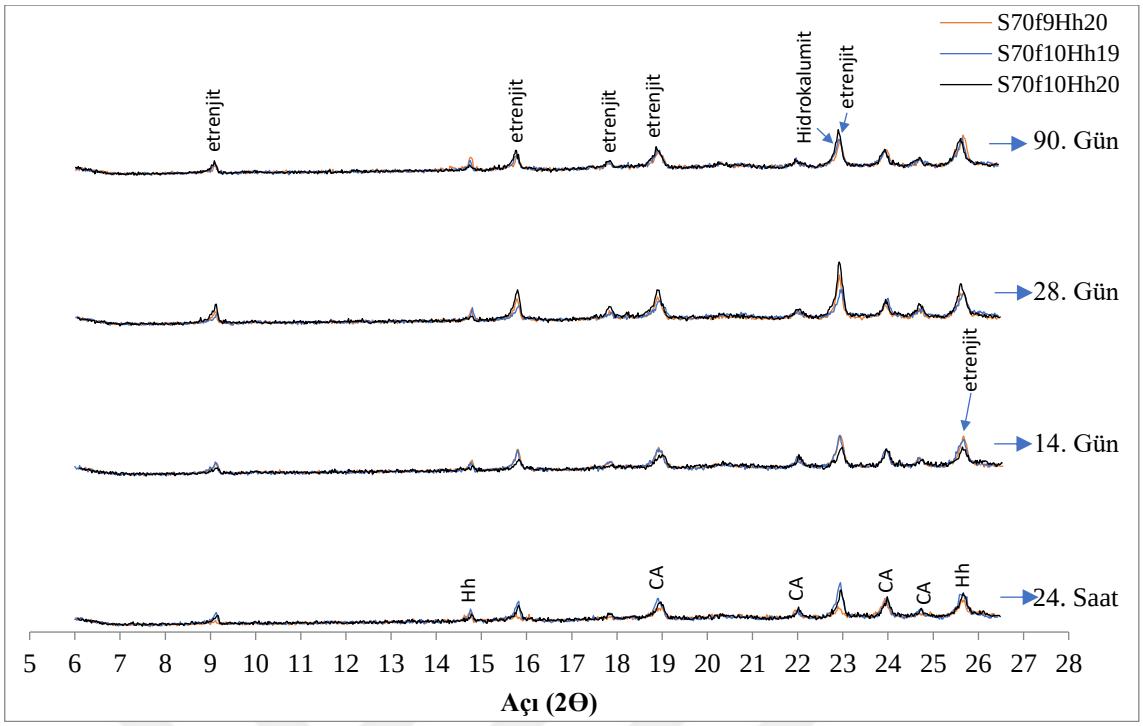
bariz bir şekilde belli olmaktadır. Özellikle $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerde bu pikler çok daha net bir şekilde görülebilir (Şekil 4.56). Diğer KAÇ'lar ile hazırlanan, özellikle yüksek SD içeren numunelerde de $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile hazırlananlara benzer olarak daha yüksek straetlingit oluşumu kantitatif faz analizleriyle (Şekil 4.62-Şekil 4.64) belirlenmiş olmasına rağmen, bu üçlü sistemlerin XRD desenlerinde straetlingit pikleri daha zor ayırt edilebilmiştir. Bu durum straetlingitin zayıf kristallenmesinin yanında, CA veya CA_2 yüksek KAÇ'larda gözlenebilen, sırasıyla C_2AS ve CA_2'nin referans piklerinin straetlingitin pikiyle çakışması sonucu oluştuğu söylenebilir. Straetlingitdeki bu durum sebebiyle, TGA analizlerinde straetlingitin varlığı daha detaylı olarak incelenmiştir (Şekil 4.62, Şekil 4.63 ve Şekil 4.64).

Şekil 4.59-Şekil 4.61 arasında verilen grafiklerde ise %70 KAÇ %10 SD, %20 Hh ve nano katkılar kullanılarak hazırlanan üçlü sistemlerin XRD desenleri, birbiriyle kıyaslamalı olarak verilmiştir. Numunelerin XRD desenlerinden nano katkılı ve katkısız numuneler arasında, hidratasyon sonucu oluşabilecek kristal fazlar açısından önemli bir fark görülmemiştir. Bu durum Şekil 4.62-Şekil 4.64 arasında verilen kantitatif faz analizleriyle de doğrulanmıştır. Tüm bu grafiklere bakıldığında, nano katkıların, hidratasyon sonucu oluşabilecek etrenjit miktarını bir miktar artırabildiği söylenebilirse de, hidratasyon sonucu oluşabilecek fazların türlerinde veya kristal yapılarında bir değişikliğe sebep olmadığı görülmektedir. Özellikle NS'nın ilavesiyle kendisinden beklenen, straetlingit miktarını artırması gibi bir fayda gözlemlenmemiştir. Bu sonuç, Son ve ark. (2018) KAÇ'larda NS kullanarak yaptıkları çalışmalarında, karışımlarda NS miktarının artmasıyla oluşacak straetlingitin de arttığı tezi ile zıtlık oluşturmaktadır. Ancak yine aynı çalışmaya bakıldığında kurgulanan sistemlerin KAÇ ve NS ile oluşturulduğu düşünülürse, bu tez çalışması kapsamında oluşturulan üçlü sistemlerde kullanılan Hh, SD ve $LiSO_4$'ın, sistemlerin hidratasyon kinetiklerini oldukça değiştirmiş olabileceği, bunun sonucu olarak ise NS'nin etkinliğini düşürmüş olabileceği varsayımı da çıkarılabilir. Ancak Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'dan, nano katkıların sistemlerin hidratasyon hızlarını önemli ölçüde artırdığı göz önüne alındığında, hem amorf yapıda olan hem de çok küçük tane boyutuna sahip olan SiO_2'in straetlingit oluşumu üzerinde sanıldığından daha az bir etkiye sahip olduğunu söylemekte mümkündür. Başka bir deyişle, sistemlerdeki amorf silis miktarının, amorf silisin tane boyutlarından, straetlingit oluşturma kapasitesi bakımından çok daha önemli olduğu sonucunu çıkarmakta mümkündür. Çıkarılan bu sonuçlarla birlikte, straetlingitin zayıf kristallenmiş olabileceği

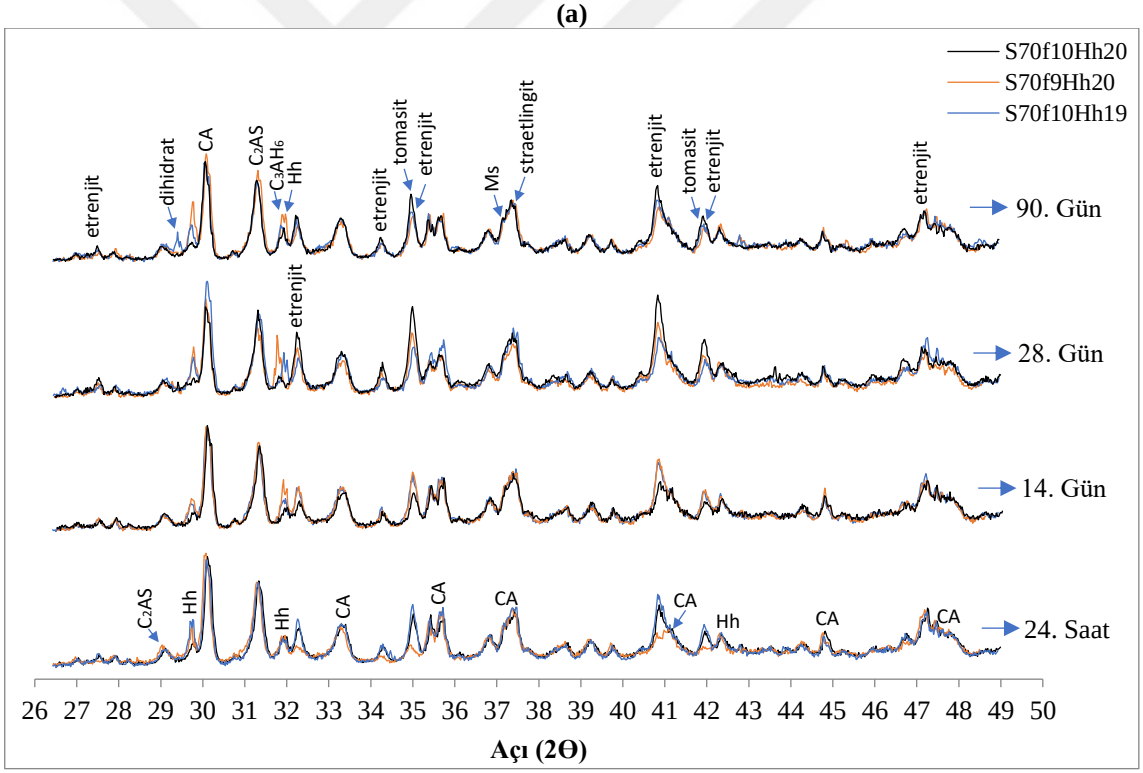
de göz önünde bulundurulduğundan, nano katkılı numunelerdeki straetlingit oluşumu Bölüm 4.2.3'de sonuçları verilen TGA analizi ile de incelenmiştir.



Şekil 4.59. %70 oranında $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin XRD desenlerinin birbiriyle kıyaslanması **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni **(2Θ°-Cu)**

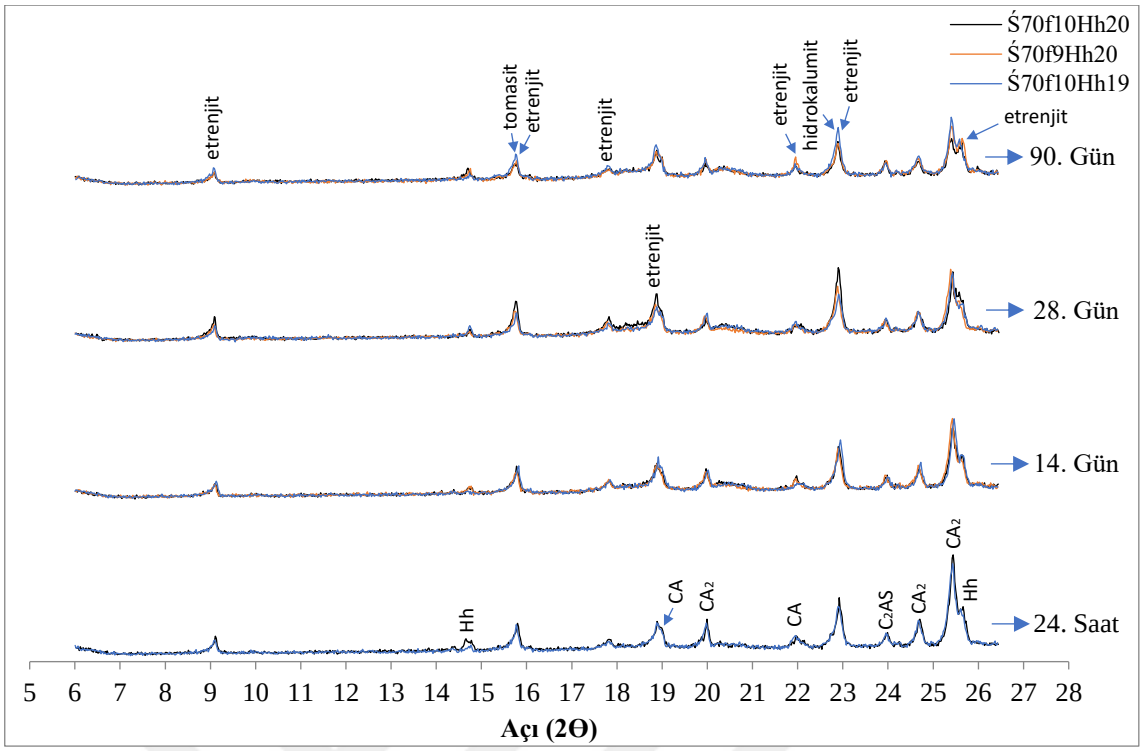


(a)

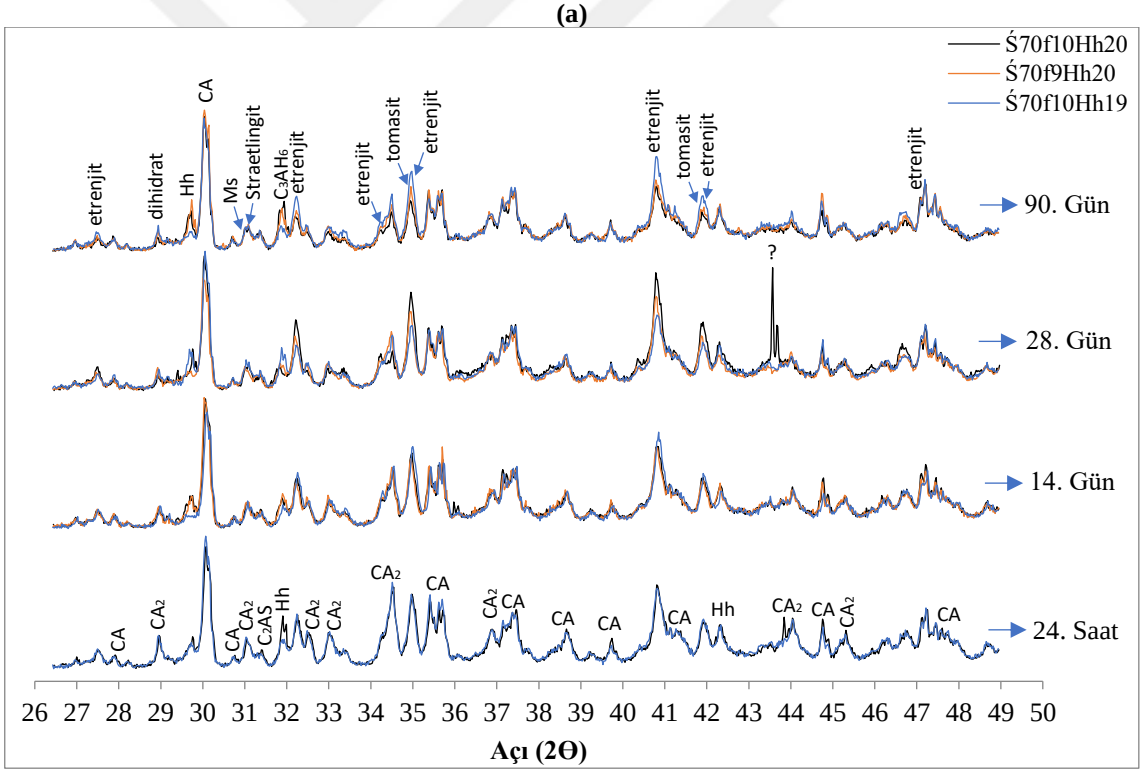


(b)

Şekil 4.60. %70 oranında CA yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin XRD desenlerinin birbiriyle kıyaslanması **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni **(2Θ°-Cu)**



(a)



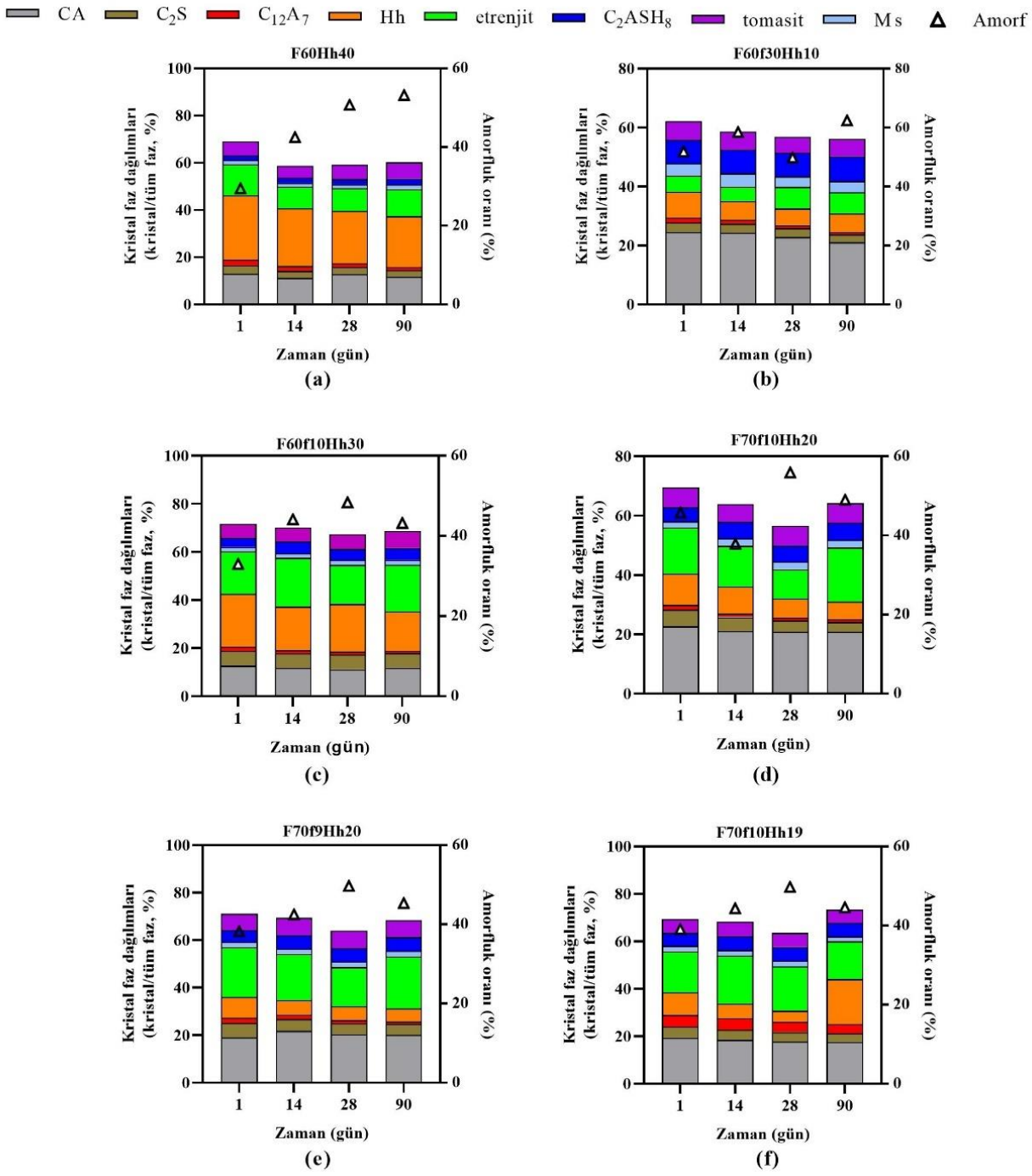
(b)

Şekil 4.61. %70 oranında CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin XRD desenlerinin birbiriyle kıyaslanması **a)** 6-28° arası XRD deseni, **b)** 26-50° arası XRD deseni **(2Θ°-Cu)**

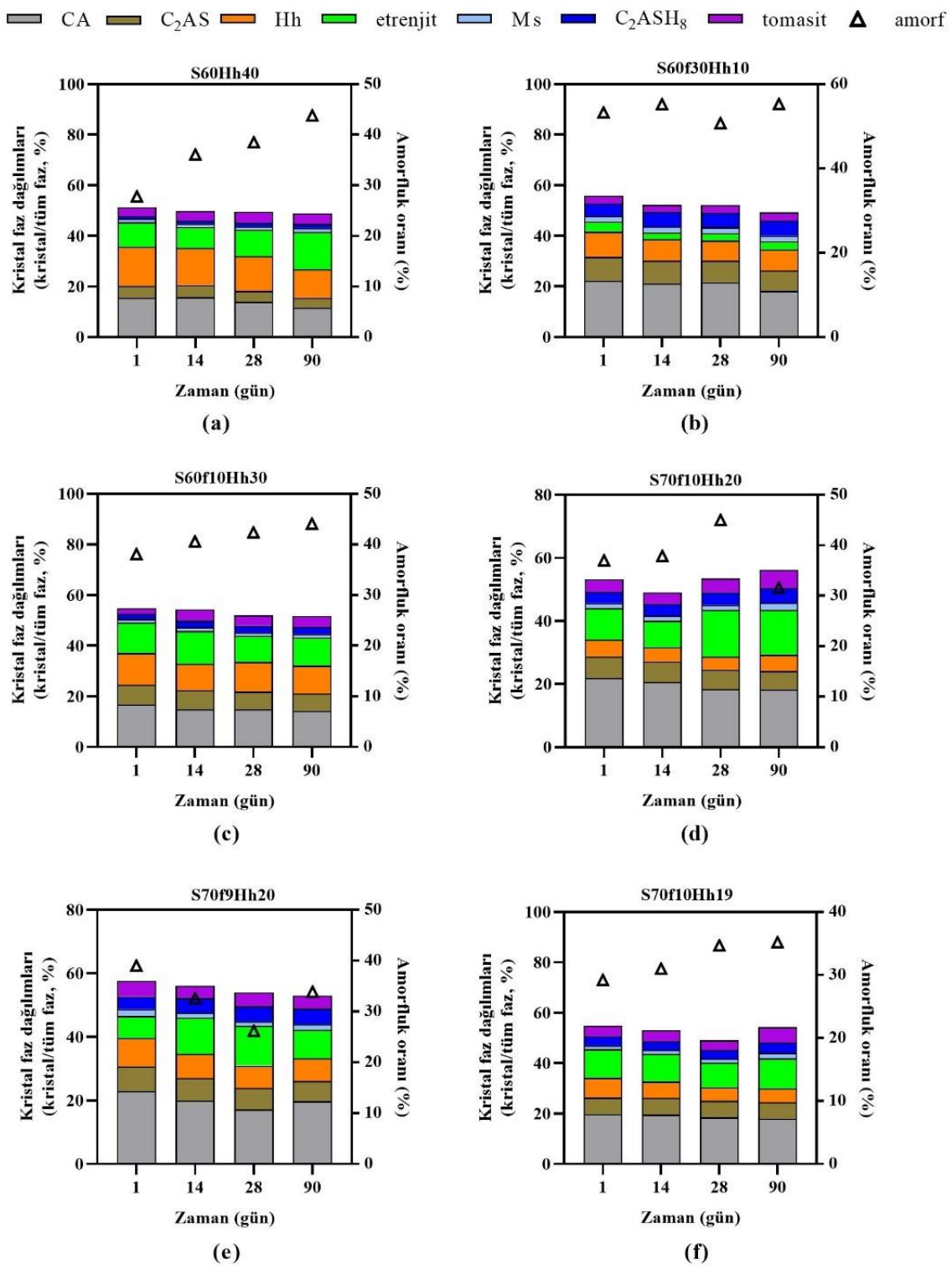
Hem in-situ hem de sertleşmiş numuneler üzerinde yapılan XRD analizlerine bakıldığında ortaya çıkan en önemli hususlardan birisi de kalsiyum alümina hidratlı yapıların durumudur. Daha önce de bahsedildiği üzere KAÇ'larda dönüşüm reaksiyonları sonucu dayanım düşüşlerine sebep olan en önemli hidrate yapılar da bunlardır. Bu çalışma kapsamında üretilen numunelerin in-situ olarak ve sertleşmiş numuneler üzerinde gerçekleştirilen analizlerinde yarı kararlı yapılardan CAH_{10} ve C_2AH_8'e rastlanılmamıştır. Stabil bir yapı olan C_3AH_6'ya ise 32°'deki bazı piklerde rastlanılmasına rağmen özellikle bu pik Hh piki ile iç içe geçtiğinden dolayı C_3AH_6 fazının varlığıyla ilgili net bir çıkarımsama yapılamamıştır. Ancak bu haliyle dahi, yarı kararlı fazların özellikle daha iyi kristallenebildiğinden daha iyi bir şekilde görülebildiği ileri yaşlardaki sertleşmiş numuneler üzerinde yapılan XRD analizlerde de yarı kararlı fazlar görülmemiştir. Literatüre bakıldığında düşük oranlarda KAÇ ve yüksek oranda alçı kullanımının bir sonucu olarak ortaya çıkan bu durum (Bizzozero, 2014; Fernández-Carrasco ve Vázquez, 2009), bu tez çalışması kapsamında incelenen 1/6 veya 1/3.5 gibi yüksek Hh/KAÇ oranlarında üretilen numunelerde de ortaya çıkmıştır. Bu haliyle tez çalışması, benzer oranlarda KAÇ içeren ve 20 °C sıcaklıklarda kürlenen ikili ve üçlü sistemlerle yapılan bazı çalışmalarla da farklılık göstermektedir (Goergens ve ark., 2020; Son ve ark., 2019). Bu durumun Gosselin (2009)'in çalışmasında çıkarmış olduğu yüksek $LiSO_4$ miktarlarında CAH_{10} ve C_2AH_8 fazlarının oldukça azaldığı sonucuyla da açıklanabilir. Kalsiyum aluminatlı fazların bu durumu numuneler üzerinde yapılan TGA analizleriyle de ayrıca irdelenmiştir.

Şekil 4.62-Şekil 4.64'de verilen grafiklerde incelenen bir başka durum ise, oluşan tüm hidrate yapılar içerisindeki amorf/tüm (amorf + kristal) faz oranlarının belirlenmesidir. Grafiklerden de görüleceği üzere, hemen hemen tüm numunelerde 1. gün ila 28. gün arasında bu oran artmıştır. Özellikle CA veya CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen çoğu numunede ise hidrate olmuş bileşiklerdeki bu oran, 90 gün boyunca artarak devam etmiştir. In-situ XRD analizlerinde, iyonlaşmanın faz oluşumuna dönüşmesiyle ve etrenjit gibi kristal yapıların hidratasyonun ilk saatinde hızlıca oluşmasıyla azalarak devam eden bu oran, sertleşmiş numunelerde ise tam zıt bir şekilde numune yaşı ilerledikçe sistemler içerisindeki amorf yapıların artmasıyla birlikte bir artış göstermektedir. Diğer taraftan bakılınca ise grafiklerden görüleceği üzere bazı numunelerin amorfluk oranlarında zaman içerisinde meydana gelen artış ve azalışlar da, numuneler içerisinde kristal yapı oluşumlarının ve/veya kristal yapı-amorf yapı dönüşümlerinin (AFt-AFm dönüşümleri gibi) artan hidratasyon yaşlarıyla birlikte devam ettiğinin de bir göstergesidir. Bu

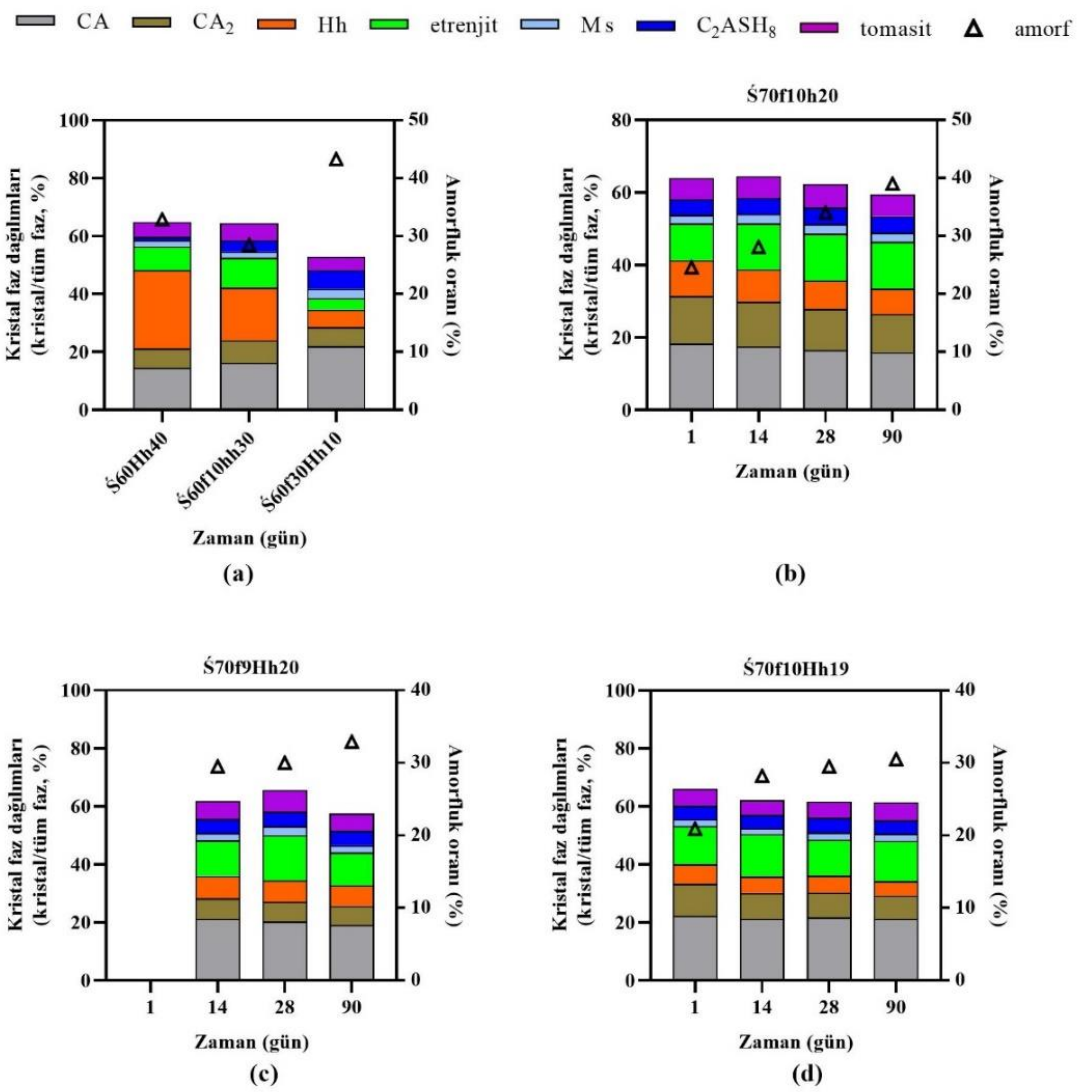
dönüşümlerinin bir sonucu olarak da çalışma kapsamında üretilen harç numunelerin dayanım gelişimlerinde görülen ve Bölüm 4.1.2'de verilen artış ve azalışlara veya Bölüm 4.1.3'de verilen boyutsal stabilite sonuçlarındaki kısalma veya uzamalara sebep olduğunu açık bir şekilde ortaya koymaktadır.



Şekil 4.62. $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin hidratasyonu sonucu oluşan ürünler ve çimento kristal fazlarının dağılımları (sertleşmiş numuneler), **a)**F60Hh40, **b)**F60f30Hh10, **c)**F60f10Hh30, **d)**F70f10Hh20, **e)**F70f9Hh20, **f)**F70f10Hh19



Şekil 4.63. CA yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin hidratasyonu sonucu oluşan ürünler ve çimento kristal fazlarının dağılımları (sertleşmiş numuneler), **a)**S60Hh40, **b)**S60f30Hh10, **c)**S60f10Hh30, **d)**S70f10Hh20, **e)**S70f9Hh20, **f)**S70f10Hh19



Şekil 4.64. CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin hidratasyonu sonucu oluşan ürünler ve çimento kristal fazlarının dağılımları (sertleşmiş numuneler), **a)**Ś60Hh40, **b)** Ś60f30Hh10, **c)** Ś60f10Hh30, **d)** Ś70f10Hh20

4.2.3. Hidratasyon sonucu oluşan amorf yapılar

XRD analizleri sonucu tespit edilen kristal yapılardaki değişkenlik ve XRD desenlerinde görülen arkaplan haleleri, ikili ve üçlü sistemlerde amorf yapıların hidratasyonun ilk dakikalarından itibaren gelişmeye başladığını ve ileri yaşlarda da artarak devam ettiğini göstermektedir. Amorf yapıların XRD analizi ile tespiti mümkün olmadığından, TGA analizi ile bu yapılar tespit edilmiş ve aşağıdaki grafiklerde farklı KAÇ'lar birbirleriyle karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Buna göre farklı KAÇ'lar ile hazırlanan numunelerin TGA analizleri Şekil 4.65, Şekil 4.67 ve Şekil 4.69'de, TGA analizleri sonucu tespit edilen amorf AH_3 ve bağlı su miktarları ise Şekil 4.66, Şekil 4.68 ve Şekil 4.70'de verilmiştir.

XRD analizleri sonuçlarına paralel olacak şekilde, TGA analizi ile de ikili ve üçlü sistemlerde tespit edilen ana hidratasyon ürünü etrenjittir. Ayrıca üretilen tüm numunelerin TGA analizlerinde, etrenjitin yanında, dihidrat ve monokarboaluminat (hidrokalumit, tomasit vb.) fazları ile AH_3 de tespit edilmiştir. Straetlingit (C_2ASH_8) varlığını gösteren pik ise, SD içermeyen ikili sistemlerde görülmemiş, ancak SD içeren diğer tüm sistemlerde gözlenmiştir. Ayrıca üretilen sistemlerde SD miktarındaki artışın, daha yüksek oranda straetlingit oluşmasını sağladığı da %30 SD ile %10 SD içeren numunelerin kıyaslanmasından rahatlıkla anlaşılmaktadır.

Yine numunelerin TGA sonuçlarında da XRD'ye benzer bir şekilde herhangi bir kalsiyum alümina hidratlı yapı (CAH_{10}, C_2AH_8, C_3AH_6) tespit edilmemiştir. Bu da hem erken hem de daha ileri yaşlarda amorf veya zayıf kristallenmiş yapıda dahi olsa, KAÇ'ların ana hidratasyon ürünleri olan yarı kararlı ve kararlı fazların bu tarz üçlü ve ikili sistemlerde oluşmadığını net bir şekilde ortaya koymaktadır.

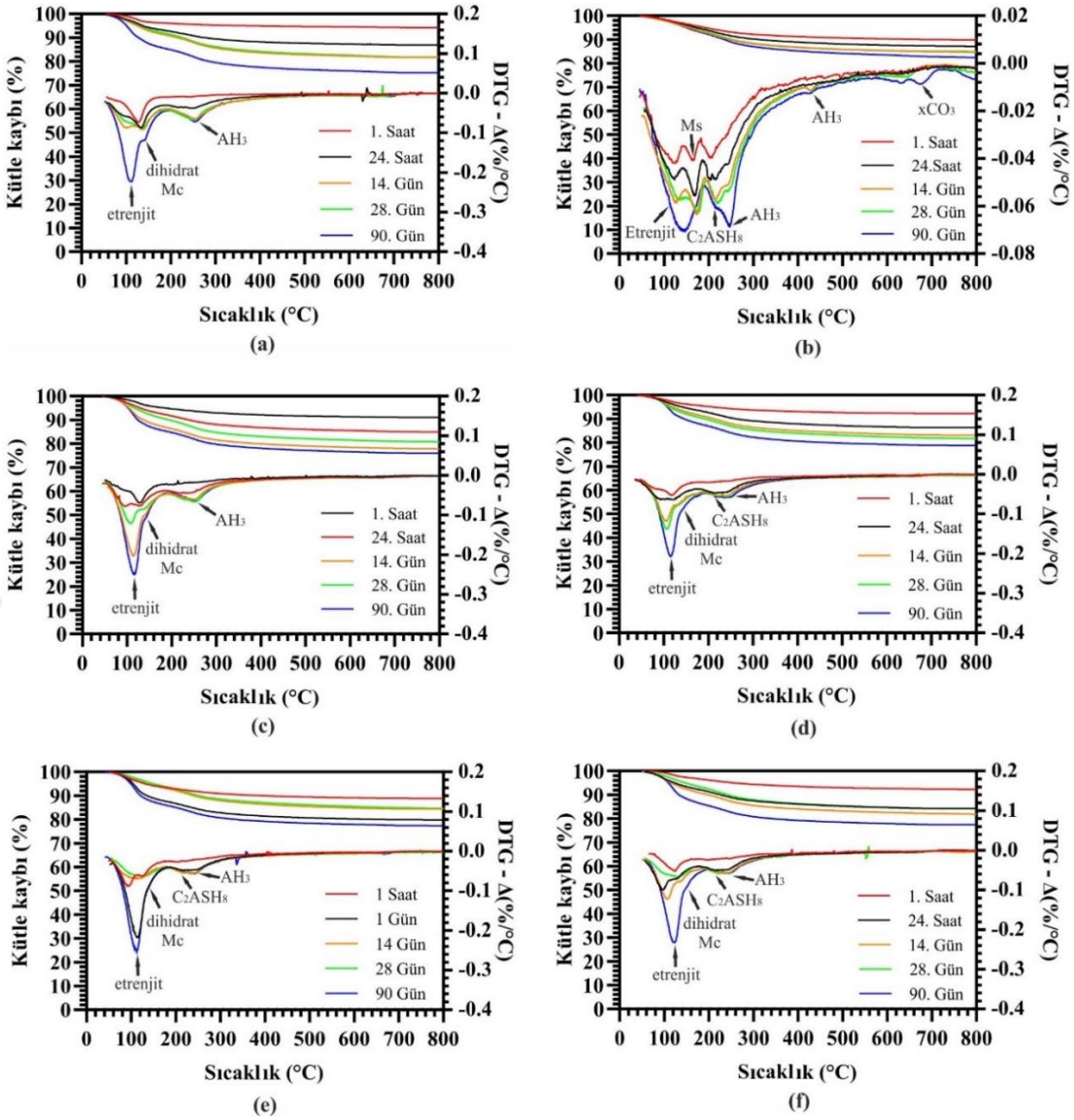
Hazırlanan üçlü sistemlerden özellikle sertleşmiş numunelerin XRD analizlerinde görülen amorfluk oranlarındaki artış Şekil 4.62, Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'de daha önce de bahsedilmişti. Hazırlanan tüm numunelerin TGA analizlerinde ise numune yaşı ilerledikçe, numunelerde AH_3 miktarının arttığı görülmektedir. XRD analizi ile tespit edilemeyen bu artış, oluşan alümina hidratın, jipsit formunda olmayıp mikro kristalin veya amorf yapıda olduğunu ortaya koymaktadır. Böylece hazırlanan üçlü sistemlerin amorfluk oranlarındaki bu artışın çok büyük oranda AH_3 oluşumundan kaynaklı olduğunu görülmektedir.

TGA analizleri yapılan ve aynı oranda (%70) KAÇ içeren numunelerden 90. gün sonunda bünyesinde en fazla CA_2 içeren KAÇ ile üretilen numuneler su bağlayabilmiştir (Şekil 4.70). CA veya $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ'lar ile üretilen numunelerde ise aynı süre sonundaki su bağlama miktarları birbirine çok yakın çıkmıştır (Şekil 4.66, Şekil 4.68). Basınç dayanımları yönünden bakıldığında da, su bağlama oranına benzer olarak aynı süre sonunda en yüksek ortalama basınç dayanımı sonucu da CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen numunelerden elde edilmiştir. Diğer taraftan su bağlama oranları birbirine çok yakın olan CA veya $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin ortalama basınç dayanımlarına bakıldığında ise, ana oksitlerdeki CA miktarındaki fazlalığın $C_{12}A_7$'ye göre bariz bir şekilde daha yüksek basınç dayanımına sebep olduğu görülmektedir. Bu durum, en az analizleri yapılan numunelerin bünyesindeki hidrate yapıların miktarı kadar, daha fazla bu yapıların türünün de basınç dayanımları üzerinde etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Bu kapsamda incelendiğinde, XRD analizlerinden $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile

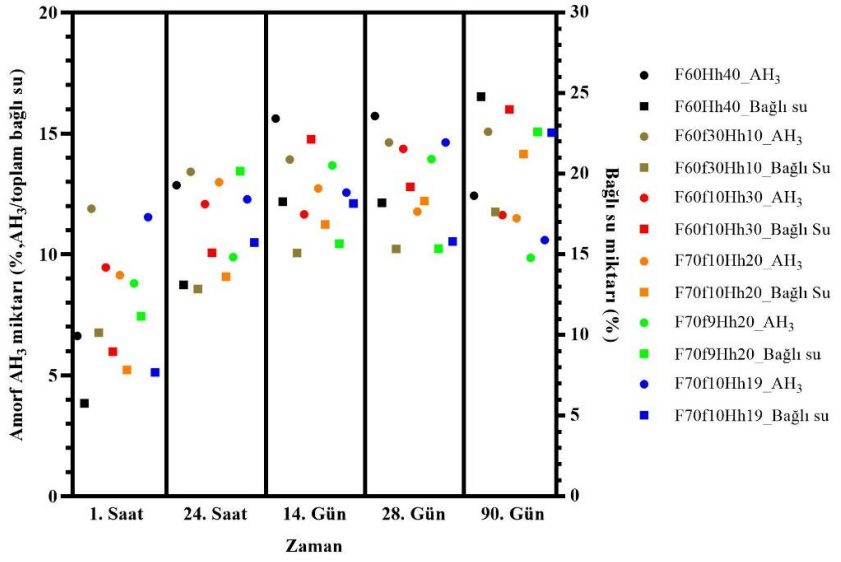
üretilen numuneler, tüm numuneler içerisinde en çok etrenjitin görüldüğü numunelerdir. CA_2 veya CA yüksek KAÇ'lar ile üretilen numuneler ise, özellikle geç yaşlarda straetlingit ve AH_3 miktarının sırasıyla en fazla oluştuğu numunelerdir. Tüm bu sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde, straetlingit ve AH_3'ün numunelerin basınç dayanımları üzerinde doğrudan ve olumlu bir etkiye sahip olduğunu söylemek mümkündür.

Ayrıca TGA sonucu ortaya çıkan numunelerin farklı yaşlarında, bünyesinde oluşan yapılardaki ve/veya bünyesine bağlı su miktarlarındaki artış ve azalışlar, sertleşmiş XRD analizlerinde etrenjit miktarlarında görülen artış ve azalışlarla benzeşmektedir. Özellikle etrenjit miktarlarında bu değişiklikler, Aft-AFm faz dönüşümlerine işaret etmektedir. Ayrıca hem numunelerin basınç dayanımı sonuçlarında hem de boy değişimlerinde benzer dalgalanmalar olduğu da göz önüne alındığında, tez çalışması kapsamında hazırlanan numunelerin bünyelerinde meydana gelen Aft-AFm dönüşümlerinin, basınç dayanımları üzerinde oldukça etkili olduğu söylenebilir.

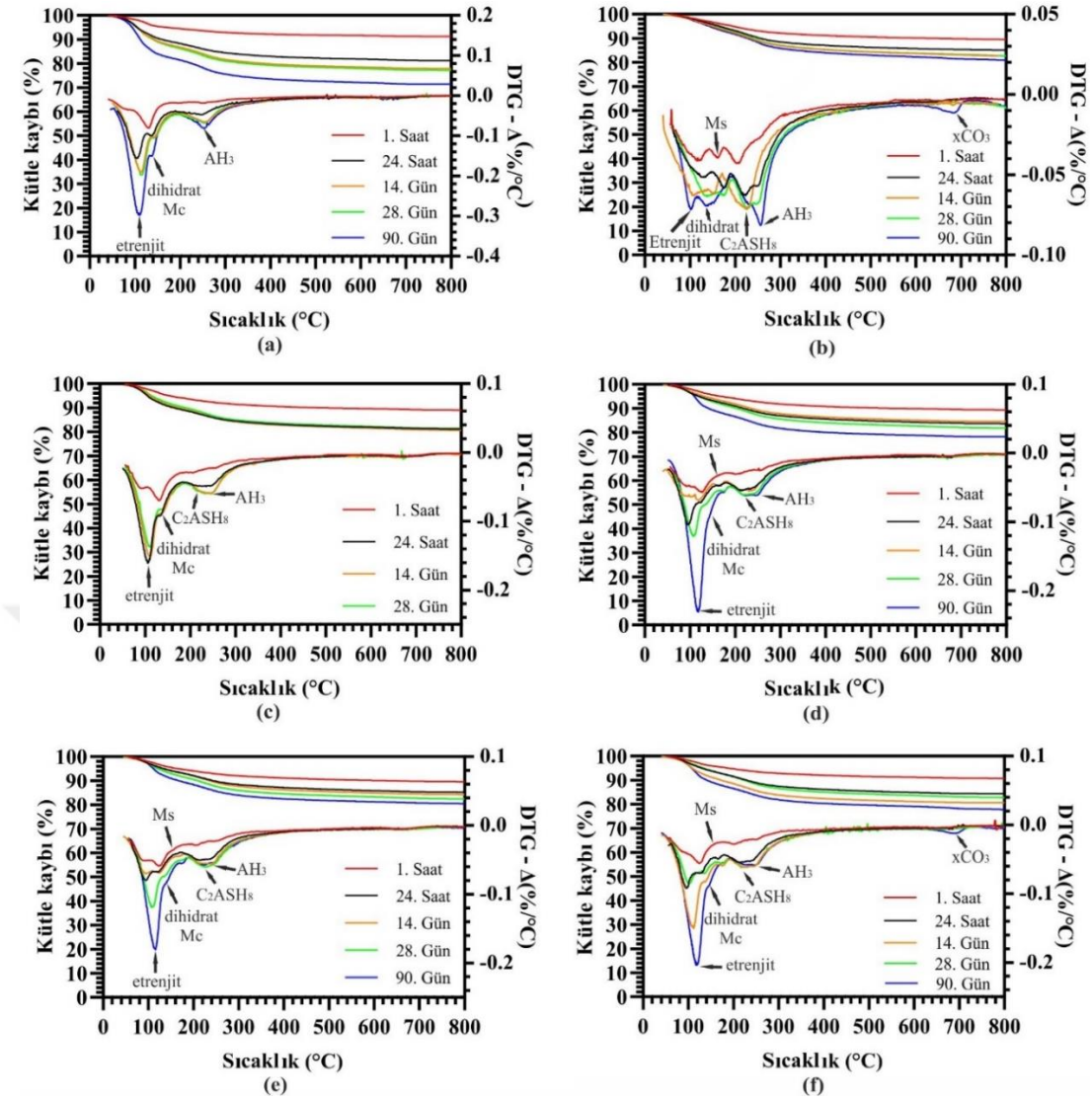
TGA analizlerinden görülen diğer bir husus ise, bazı numunelerde 1.saatin sonunda oluşan yapıların aynı numunelerin XRD sonuçlarına göre bir miktar farklılık arz etmesidir. Örneğin, $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen numunelerde in-situ XRD analizleri ile 1. saatin sonunda en yüksek oranda oluşan yapının etrenjit olduğu gözlenirken, TGA analizlerinde ise 1. saatin sonunda etrenjitden daha çok, aynı zamanda bir AFm fazı da olan, tomasit, hidrokalumit gibi karboaluminatlı yapıların oluştuğu görülmektedir. Bu durum aynı zamanda, XRD desenleri üzerinde de gösterildiği gibi etrenjit piklerine çok yakın pikler içeren tomasit ve hidrokalumit gibi yapıların, hidratasyonun ilk saatlerinde etrenjitle birlikte hızlıca gelişmiş olabileceğine işaret edebilir. Diğer taraftan da, numunelerin boy değişimlerinde görülen ve XRD analizlerinde 1 saat boyunca meydana gelen etrenjit oluşumuna rağmen, çoğu numunede meydana gelen boy kısalmaları da bu durumla paralellik arz etmektedir. TGA sonuçlarından, numunelerde 24. saatin sonundan itibaren etrenjit miktarının diğer AFm yapıların miktarını aştığı tüm numunelerde boy artışları oluşmaya başladığı da ayrıca değinilmesi gereken önemli bir hususdur. Ancak numunelerin ilk saatlerdeki TGA ve XRD analizleri ile, boy değişimleri arasındaki bu ilişkiler değerlendirilirken numunelerin aynı şartlarda analize hazırlanmadıkları da mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır.



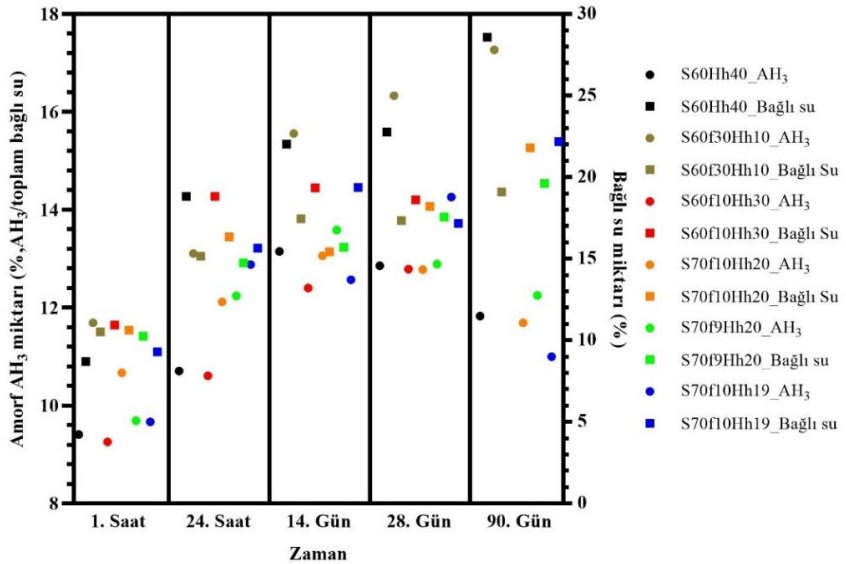
Şekil 4.65. $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile hazırlanan karışımların DTG eğrileri ve ağırlık kayıpları (d%/dT) **a)**F60Hh40,**b)**F60f30Hh10, **c)**F60f10Hh30, **d)**F70f10Hh20, **e)**F70f9Hh20, **f)**F70f10Hh19



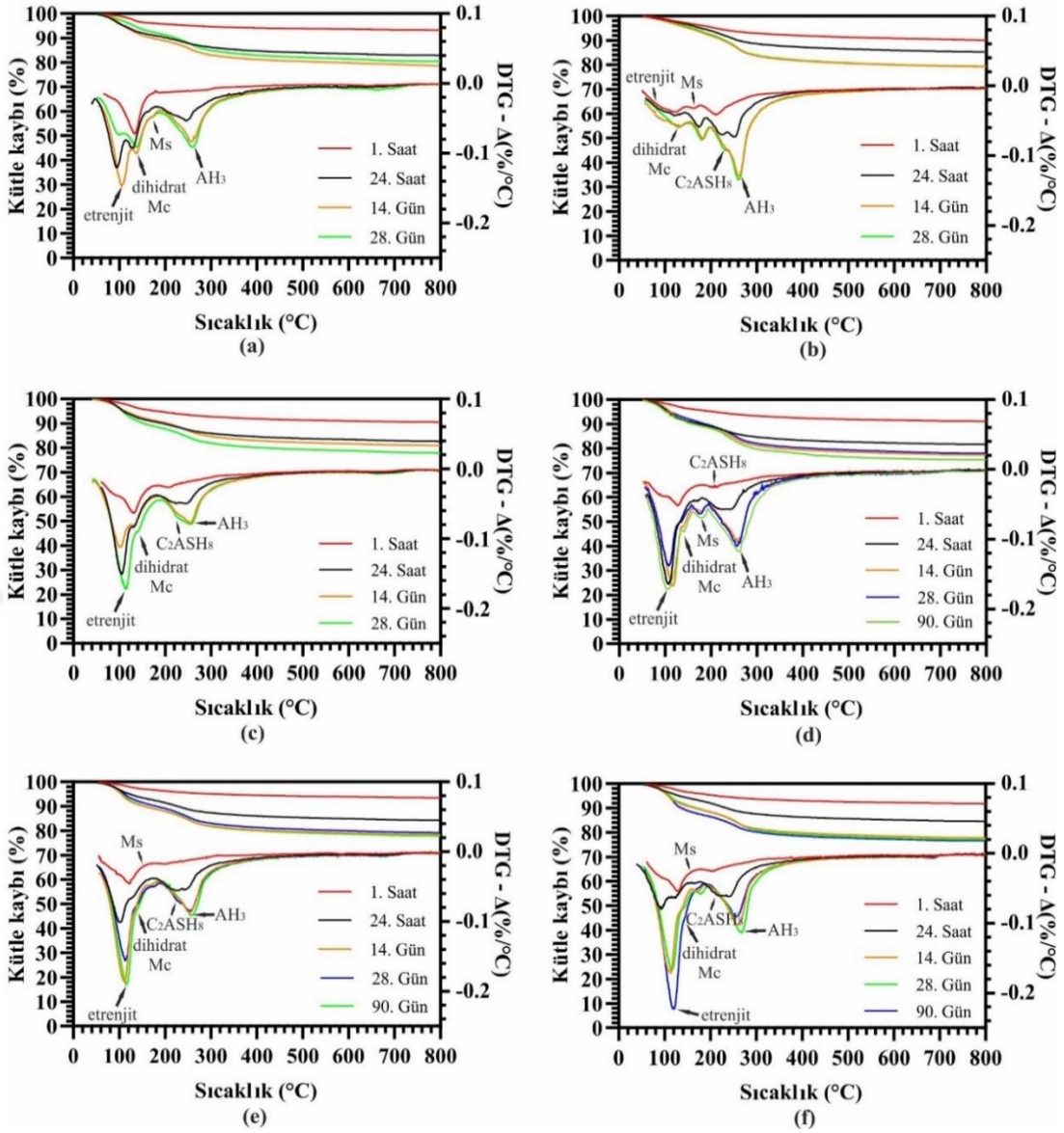
Şekil 4.66. $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerin bağlı bünye suyu ve buna bağlı amorf AH_3 miktarları



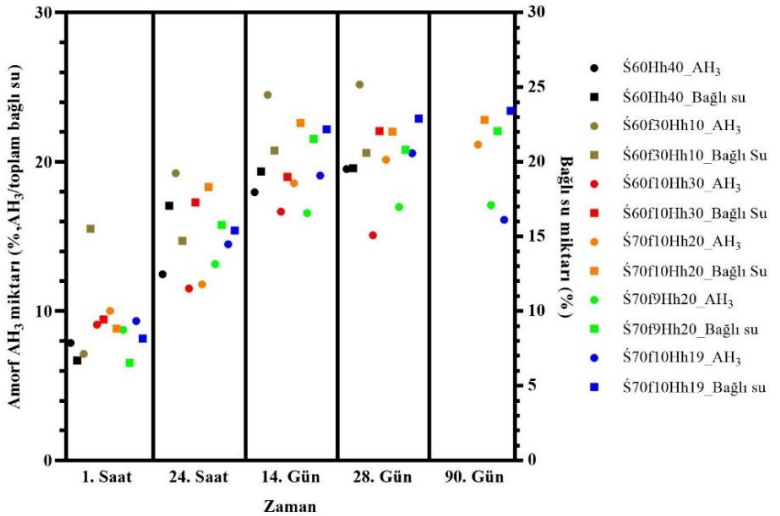
Şekil 4.67. CA yüksek KAÇ ile hazırlanan karışımların DTG eğrileri ve ağırlık kayıpları (d%/dT), **a)**S60Hh40, **b)**S60f30Hh10, **c)**S60f10Hh30, **d)**S70f10Hh20, **e)**S70f9Hh20, **f)**S70f10Hh19



Şekil 4.68. CA yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerin bağlı bünye suyu ve buna bağlı amorf AH_3 miktarları



Şekil 4.69. CA_2 yüksek KAÇ ile hazırlanan karışımların DTG eğrileri ve ağırlık kayıpları (d%/dT). **a)**Ś60Hh40, **b)**Ś60f30Hh10, **c)** Ś60f10Hh30, **d)** Ś70f10Hh20, **e)** Ś70f9Hh20, **f)** Ś70f10Hh19



Şekil 4.70. CA_2 yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerin bağlı bünye suyu ve buna bağlı amorf AH_3 miktarları

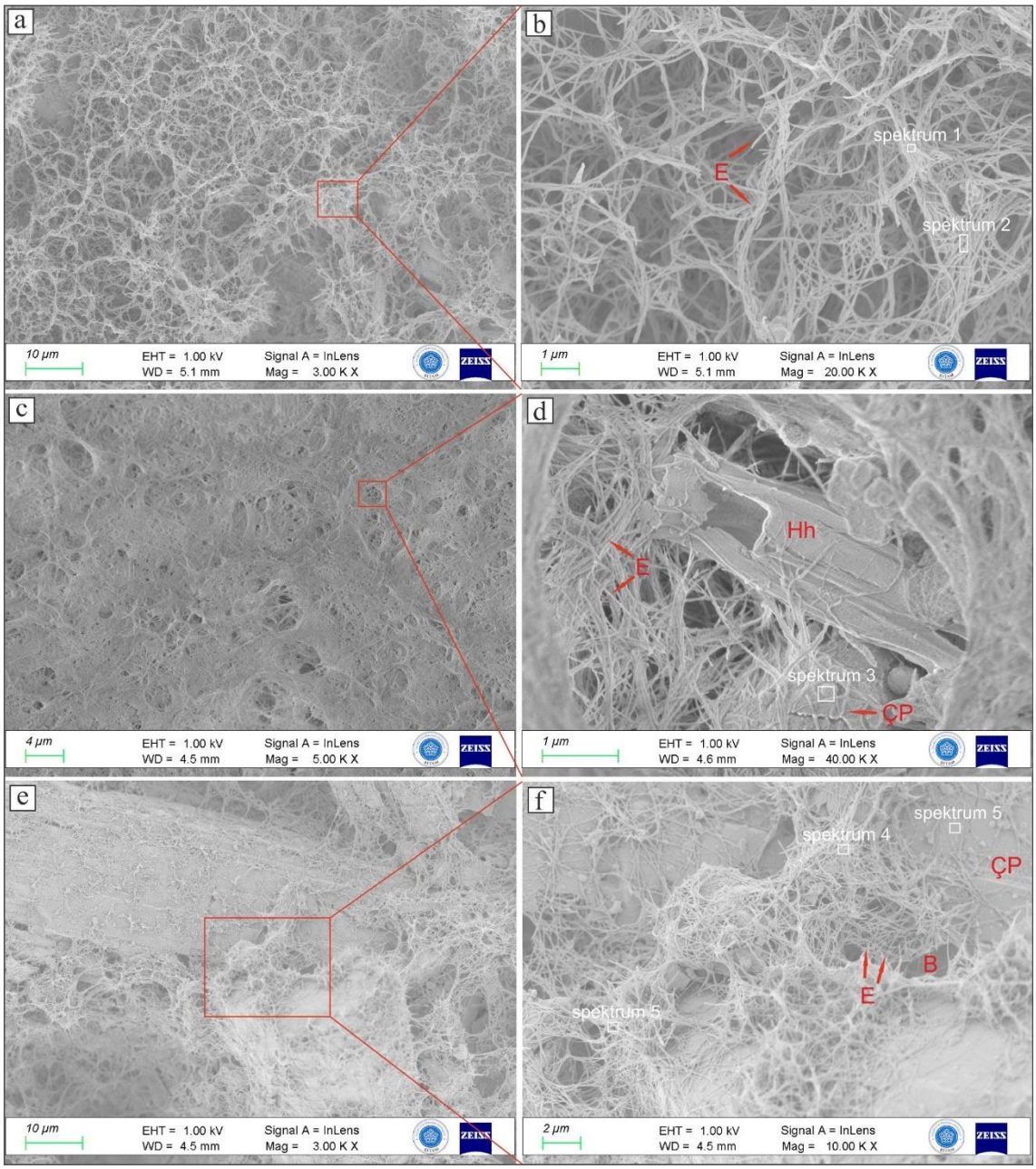
4.2.4. İç Yapının Görüntülenmesi

Numunelerin iç yapısı ve morfolojisi hidratasyonu durdurulmuş numuneler üzerinde FE-SEM görüntüleme ve XRD analizi ile incelenmiştir.

4.2.4.1. İkili sistemlerin iç yapı morfolojisi

Tez çalışması kapsamında üretilen ikili sistemlerin iç yapısı Şekil 4.71'de, bu görüntüler üzerinde belirlenen noktalara yapılan noktasal elementel analiz sonuçları ise Şekil 4.72'de verilmiştir.

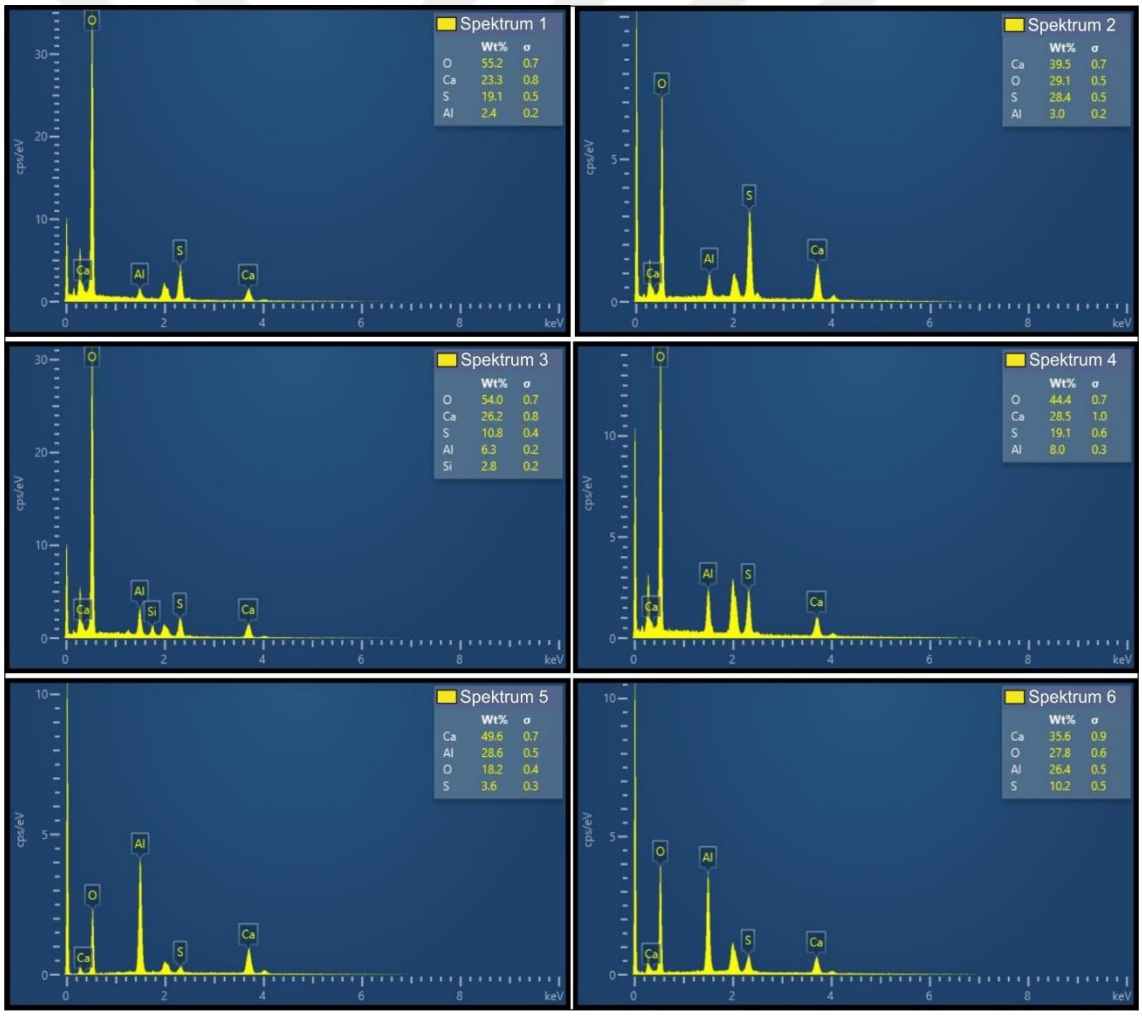
Şekil 4.71'den görülebileceği üzere, üç farklı KAÇ türü ile hazırlanan ikili sistemlerin iç yapıları birbirine oldukça benzemektedir. Tüm görüntülerde ağsı kristal yapı göze çarpmaktadır. Şekil 4.72'den görüleceği üzere Al ve S varlığına bakılırsa, bu yapı temel olarak etrenjitdir. Ancak etrenjit, genel olarak daha büyük çaplı iğnemsi düzgün taneciklerden oluşurken (Poupelloz ve ark., 2020; Shimada ve Young, 2004), bu çalışma kapsamında görülen etrenjit daha uzun fibril ve birbirinin içine geçmiş ağsı yapılardan oluşmaktadır. Bilindiği üzere çimentolu malzemelerde hidratasyon ürünlerinin morfolojisi s/ç oranı, sıcaklık, kullanılan katkılar ve kurutma yöntemleri gibi bir çok etkene bağlıdır (Z. Zhang ve ark., 2018). Özellikle kurutma yöntemlerinin etrenjit vb. bünyesinde büyük miktarda su bağlayan kristallerin morfolojisini değiştirebileceği bilinmektedir (Pratt ve Ghosh, 1983). Zhang ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada, bu çalışmadaki morfolojiye benzer etrenjit yapıları, aniden nitrojenle kurutulan numunelerde tespit etmişler ve bu ani kurutma yönteminin bu ağsı morfolojiye sebep olduğunu belirtmişlerdir. Ancak bu tez çalışmasında, liyofilizatör yerine iç yapıya daha az zarar verdiği bilinen izopropanol kullanıldığı halde, uzun ve ağsı etrenjit yapının görülmesi, etrenjitin morfolojik olarak kurutma yönteminden başka etmenlere de bağlı olabileceğini göstermektedir. Bu etmenlerden biri olarak, hidratasyonun çok erken yaşlarda durdurulması olduğu düşünülmektedir (Lange ve ark., 1991).



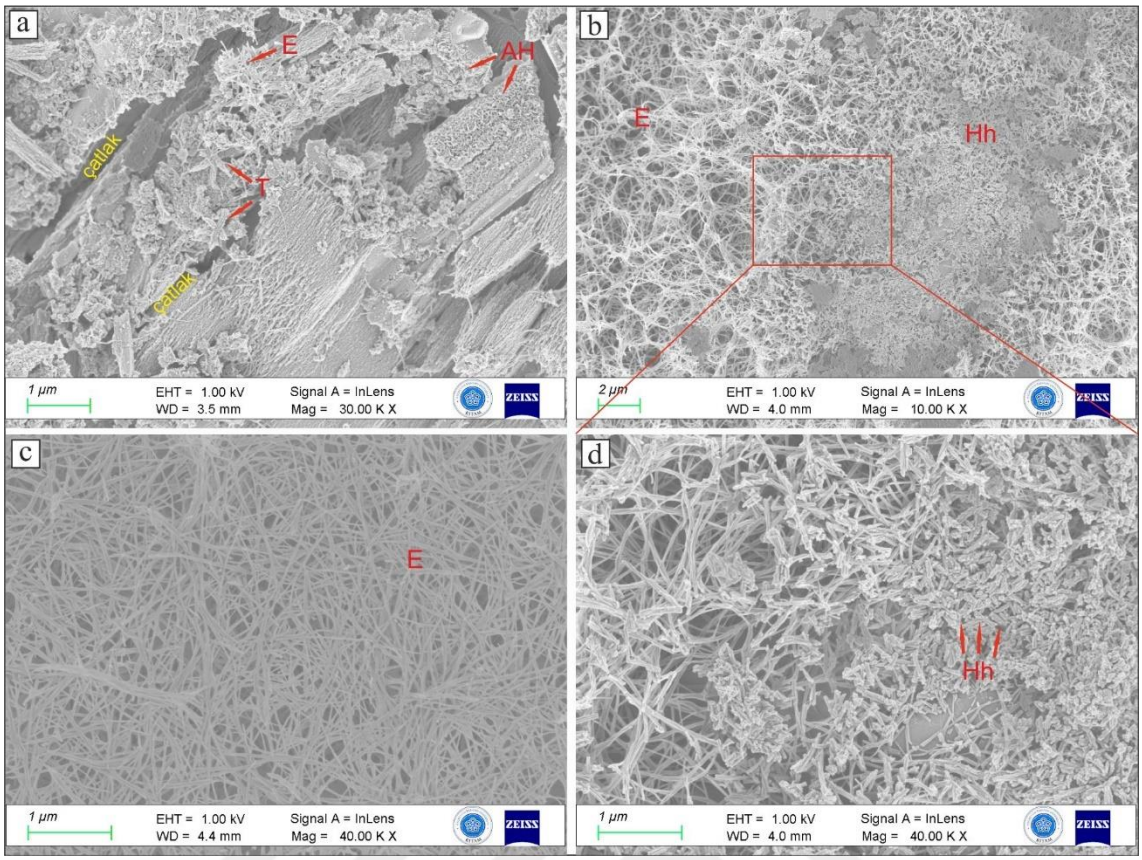
Şekil 4.71. 1.saatte hidratasyonu durdurulmuş, farklı KAÇ'lar ile üretilen ikili sistemlerin iç yapıları **a,b)** F60Hh40, **c,d)** S6Hh40, **e,f)** Ś60Hh40 (Görüntülerin ölçekleri birbirinden farklıdır) (E: Etrenjit, Hh: $CaSO_4.1/2H_2O$, ÇP: Çimento partikülü, B: Boşluk)

Çalışma kapsamında XRD ve TGA analizleri ile de tespit edilen ve sistemlerin ana hidratasyon ürünü olan etrenjit, yukarıda da bahsedildiği gibi tüm numunelerde baskındır. Ancak numunelere bakıldığında, oluşan ağsı yapının yoğunluğunun, farklı KAÇ'lar ile üretilen numunelerde farklılık arz ettiği söylemek mümkündür. Bu kapsamda, en yoğun iç yapı CA içeriği yüksek KAÇ ile üretilen numunelerde oluşmuştur. $C_{12}A_7$ yüksek KAÇ ile üretilen numunelerde de, daha az yoğun olmakla birlikte ağsı yapının numunenin incelenen tüm kesitine yayılmış olduğu görülmektedir. Ayrıca her iki

KAÇ türü ile hazırlanan örnekler için ağsı yapının neredeyse homojen bir şekilde dağıldığı da söylenebilir. CA_2 oranı yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerde ise, 1. saatte etrenjitin oluşmaya başladığı, ancak diğer iki çimento türünün aksine tüm yüzeye henüz yayılamadığını söylemek mümkündür. Bu durum, özellikle Ś60Hh40 numunesinin priz alma sürelerinin daha uzun ve basınç dayanımlarının da diğer numunelerden daha düşük olmasıyla da bir bütünlük arz etmektedir. Bunun dışında, CA_2 yüksek KAÇ ile üretilen numunelerin 1. saatteki FE-SEM görüntüleri, etrenjit oluşumunun nasıl başladığı ve sürdüğüyle ilgili olarak çeşitli ipuçları barındırmaktadır. Buna göre, etrenjit kristalleri ilk olarak alümina içeren çimento tanecikleri üzerinde çekirdeklenmeye başlar. Ardından bu tanecikler boşluklarda büyüyerek birbirine bağlanır. Böylece tüm etrenjit yapı, numune içine yayılarak boşlukları kapatır ve tanecikleri birbirine bağlamış olur.



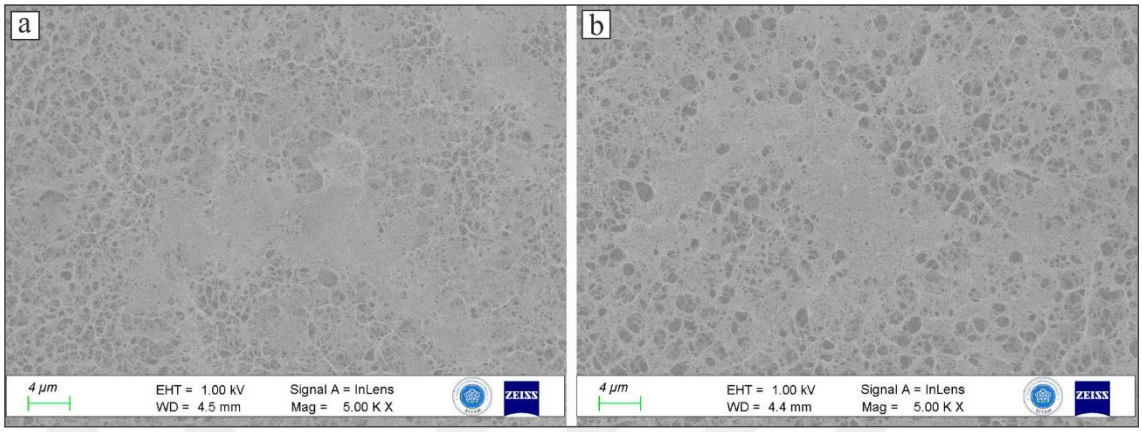
Şekil 4.72. Şekil 4.71'de gösterilen noktaların elementer analizleri (7kV, In-lens)



Şekil 4.73. S60Hh40 numunesinin farklı yaşlarda hidratasyonu durdurulmuş örnekleriyle çekilen iç yapı görüntüleri **a)** 24. saat, **b, d)** 28. gün, **c)** 90.gün (Görüntülerin ölçekleri birbirinden farklıdır) (E:etrenjit, AH: alüminyum hidroksit, Ms: Monosülfat, T:Tomasit)

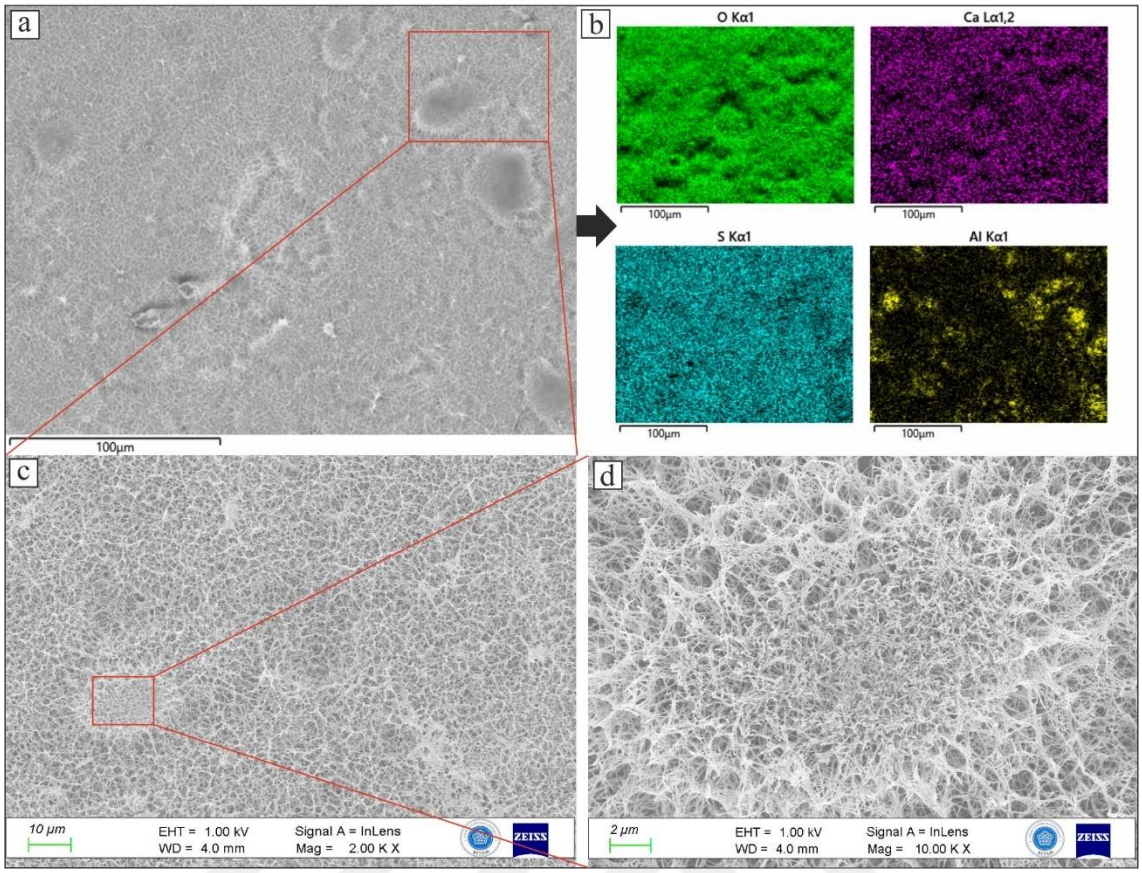
Şekil 4.73'de verilen S60Hh40 numunesinin 1. gün ila 90.gün arasındaki iç yapısının gelişimi de, kristal etrenjit iç yapının 90 gün boyunca geliştiğini ortaya koymaktadır. Görüntülere bakıldığında, 24.saatte iç yapının yine yoğunlukla etrenjitten oluştuğu gözlense de, çimento partiküllerinin üzerinde oluşan AH_3, tomasit gibi yapılar da bulunmaktadır. 28. günde ise $CaSO_4$'üın yanında, etrenjit lifleri görülmektedir. Burada oluşan $CaSO_4$'ın türü tam olarak belirlenememekle birlikte, parçacıkların birbirlerine çok benzer yapılara sahip olmasından dolayı, bağlayıcı sistemi suyla karıştırıldığında Hh'ın hidrate olmasıyla oluşan dihidrat olduğu düşünülmektedir. 90. günde ise etrenjit yapı kesiti neredeyse homojen bir şekilde tamamen kaplamıştır. Burada göze çarpan önemli hususlardan birisi de numune yaşının ilerlemesiyle ağsı etrenjit yapı liflerinin incelmesi ve uzamasıdır. Şekil 4.74'de de görüldüğü üzere bu uzama ve incelmelerden dolayı, numunelerin ileri yaşlarında mikroyapı, daha fazla sayıda ve daha da önemlisi daha büyük boyutlu boşluklara sahip hale gelmiştir. Bu durumun, özellikle yüksek oranda Hh içeren numunelerin birçoğunun basınç dayanımlarında görülen dalgalanmaların sebeplerinden biri olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, %20 ve daha fazla oranda Hh içeren

numunelerin XRD sonuçlarında elde edilen etrenjit içeriğinin 28 ve 90 günlük numuneler arasında çok fazla artışa sebep olmadığı düşünüldüğünde, numunelerde görülen genleşmeler etrenjit yapının liflerinin incelip uzaması sonucu gerçekleşmiş olabilir.



Şekil 4.74. F60Hh40 numunesinin iç yapısının boşluklu hale gelmesi **a)** 28. gün, **b)** 90.gün

Diğer taraftan, Şekil 4.75'de etrenjit yapının 28. günde bile iç yapıyı neredeyse tamamen homojen bir şekilde kapladığı görülmektedir. Yine aynı görüntüden, etrenjit liflerinin çimento partiküllerinin üzerinden başlayarak boşluklara doğru yayıldığı da, d seçeneğindeki etrenjit liflerinin çimento partikülünden dışarıya doğru uzadığını görüntüye bakılarak rahatlıkla söylenebilir.



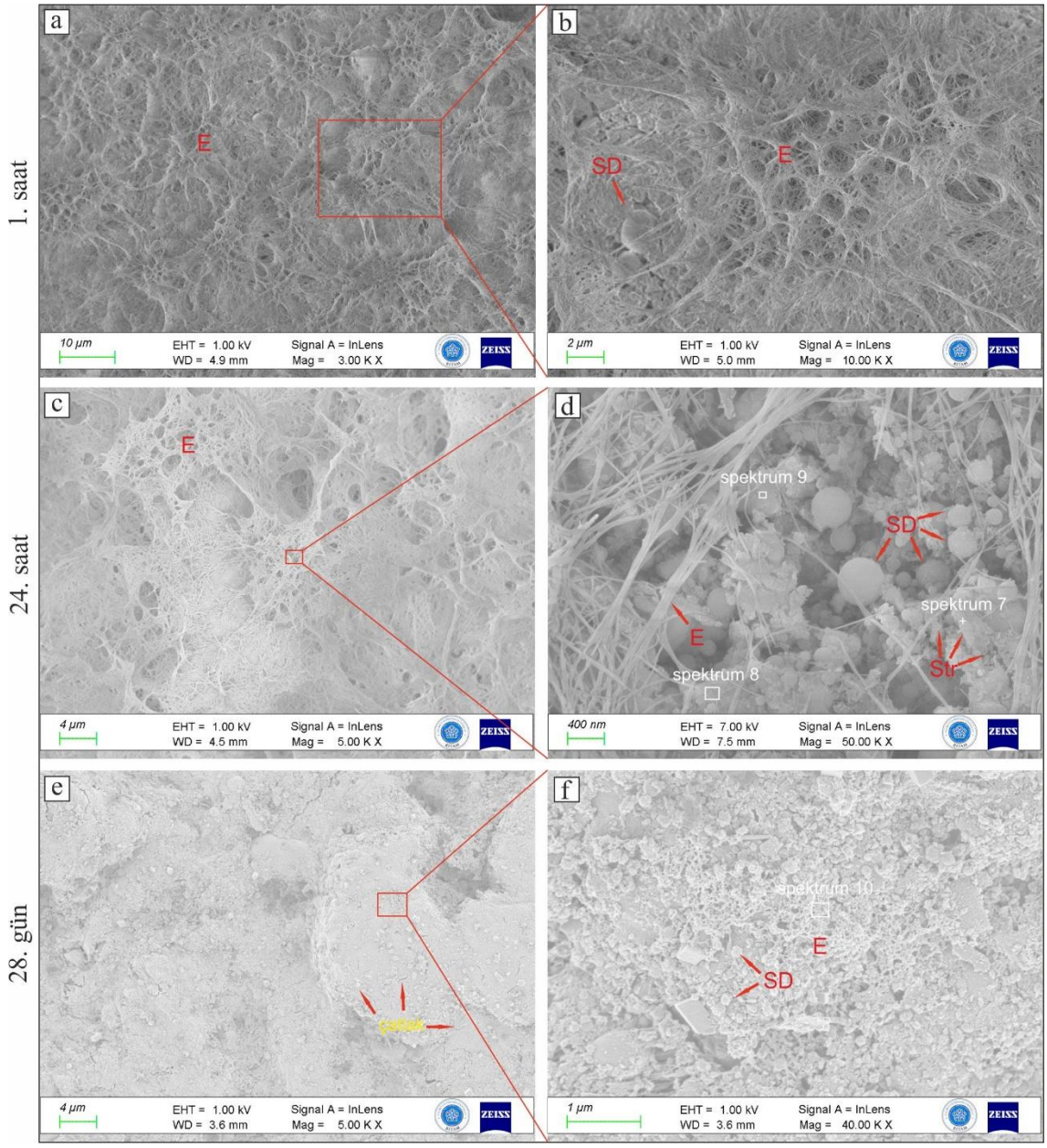
Şekil 4.75. S60Hh40 numunesinin 28 gün görüntüsünün **a,b)** EDX haritalaması **c,d)** FE-SEM görüntülemesi (Görüntülerin ölçekleri birbirinden farklıdır)

4.2.4.2. Üçlü sistemlerin iç yapı morfolojisi

Tez çalışması kapsamında üretilen üçlü sistemlerin iç yapı görüntülemesi iki farklı aktiviteyi tespit etmek üzere farklı numuneler üzerinde yapılmıştır. İlk olarak XRD ve TGA analizlerinden de tespit edildiği üzere straetlingit oluşumunu destekleyen ve basınç dayanımlarındaki düşüşleri engelleyen %30 SD ve %10 Hh ikameli KAÇ'lar ile üretilen numunelerin iç yapıları incelenmiştir. İkinci olarak ise nano katkıların numunelerin iç yapısı üzerine etkilerini görebilmek amacıyla NS katkılı numunelerin iç yapı görüntüleri ayrıca incelenmiştir.

Aşağıda verilen ve %30 SD ve %10 Hh içeren tüm numunelerin mikroyapı görüntülerine ilk bakışta, ikili sistemlere göre çok daha yoğun ve dolu bir iç yapıya sahip oldukları görülmektedir. İkili sistemlerde etrenjitin ağsı yapısının kendi içerisinde barındırmış olduğu boşluklar, yüksek oranda SD içeren sistemlerde bulunmamaktadır. Bunun en önemli sebebi doğal olarak, daha az etrenjit oluşmasıdır. Ayrıca tüm numunelerde kullanılan SD'nin, numunelerin her tarafına oldukça homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Bu kapsamda bakıldığında, tüm bu iç yapı görüntüleri

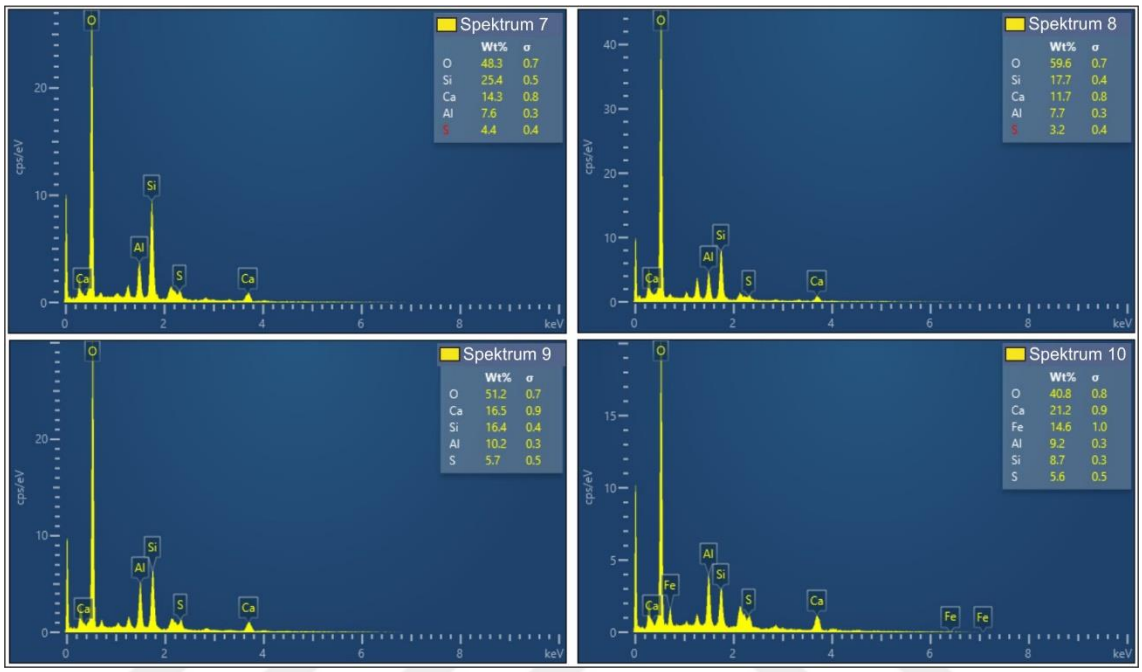
hidratasyon kinetiklerinde ve numunelerin basınç dayanımlarında da görülen SD'nin dolgu etkisini ispatlamaktadır.



Şekil 4.76. F60f30Hh10 numunesinin farklı hidratasyon yaşlarındaki iç yapı görüntüleri **a,b)** 1.saat, **c,d)** 24. saat, **e,f)** 28. gün (Görüntülerin ölçekleri birbirinden farklıdır) (E: etrenjit, SD: Silis dumanı, Str: Straetlingit)

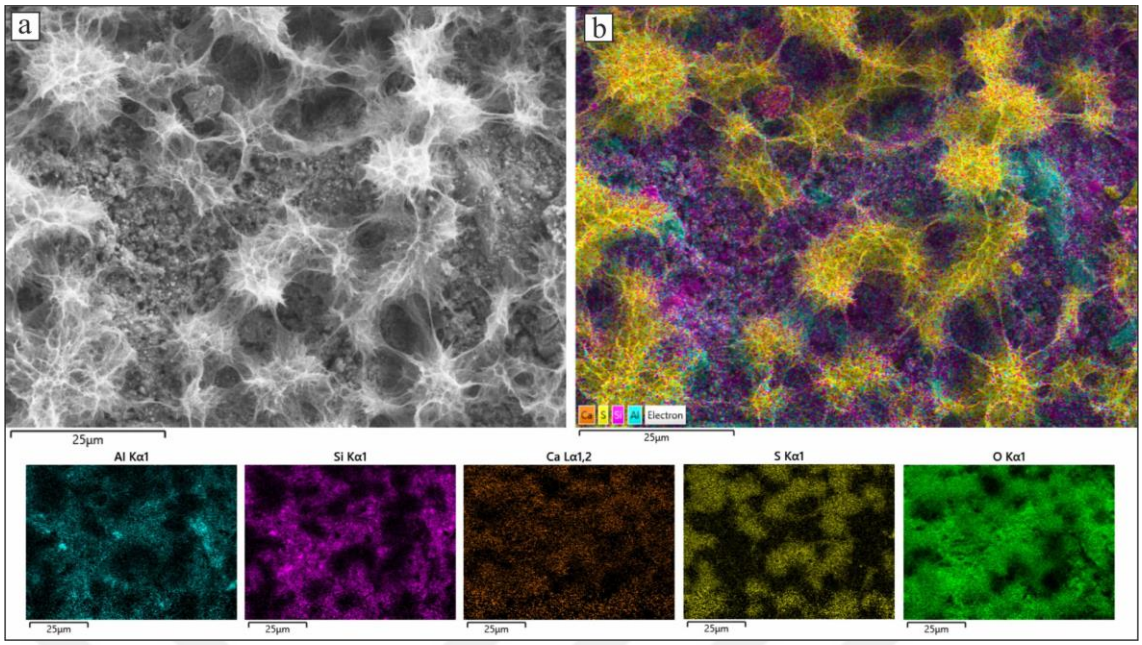
Şekil 4.76'da $C_{12}A_7$ oranı yüksek KAÇ ile üretilen ve %30 SD ile %10 Hh içeren numunelerin iç yapıları, hidratasyon yaşlarına göre sırasıyla verilmiştir. Numunelerin iç yapısına bakıldığında, 1. saatten itibaren ağsı etrenjit yapının oluştuğu görülmektedir. Ancak ikili sistemden farklı olarak, etrenjit yapı tüm yüzeyi kaplayamamıştır. Bu kapsamda bakıldığında, alçının etrenjit baskın sistemlerdeki önemi de açıkça

anlaşılmaktadır. Numunelerin 24. saatinde de etrenjit yapı gelişmeye devam etmiştir. Ancak 28. günde etrenjitin, miktarları çok fazla etkilenmese de, hamur fazının üzerine çöktüğü görülmektedir. Şekil 4.76e'de, hamur yapının üzerine çöken bu etrenjit yapılarda, numunelerin kurutulması işlemi sebebiyle oluşan çatlaklar da görülmektedir.



Şekil 4.77. Şekil 4.76'da verilen nokta ve bölgelerin elementer analizleri

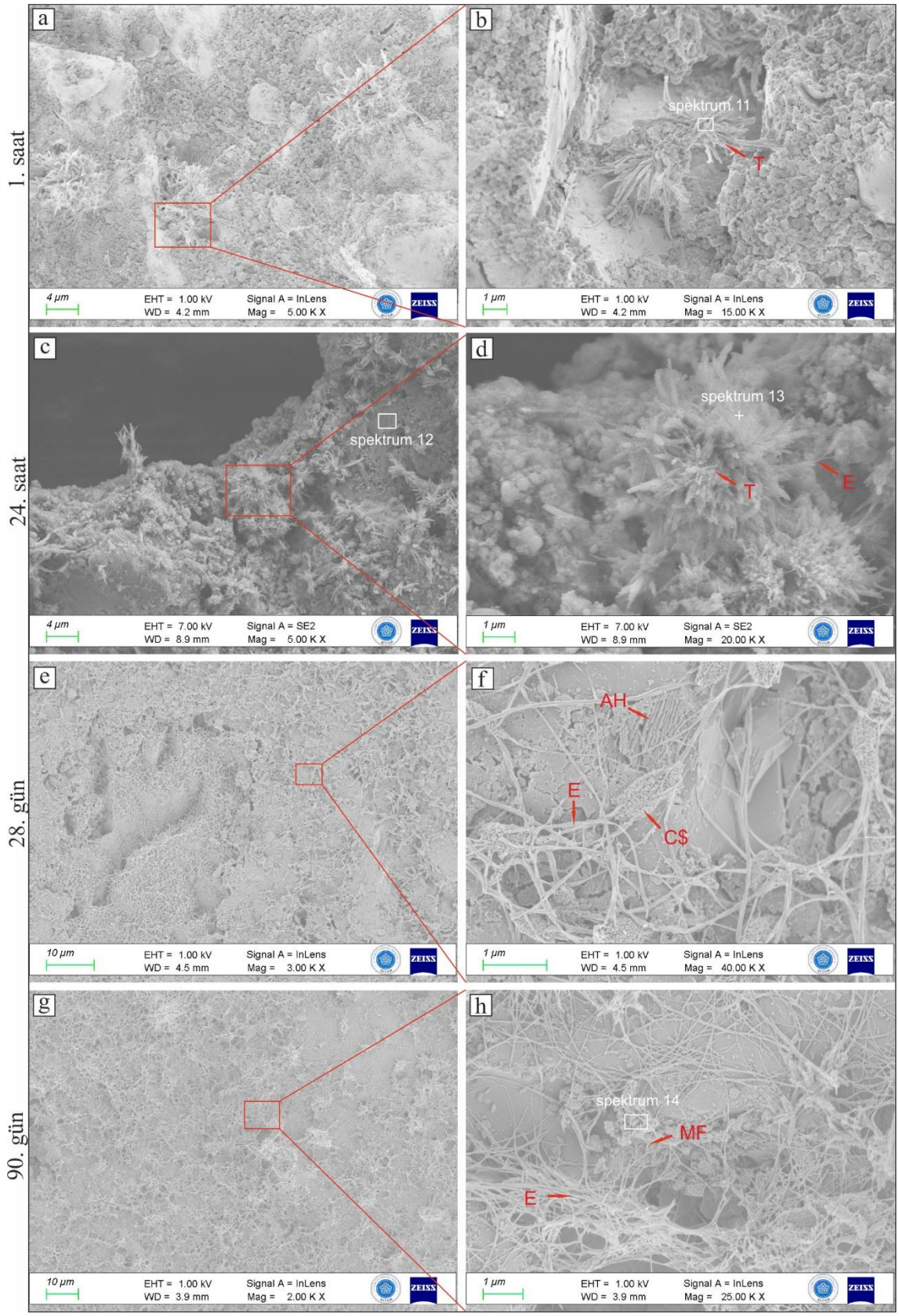
Şekil 4.77'da ise Şekil 4.76'de verilen noktaların ve alanların spektral olarak yapılan EDX analizleri verilmiştir. EDX analizleri ile, özellikle zayıf kristalli straetlingit ve AH_3 gibi yapılar tespit edilebilmiştir. Şekil 4.78'de ise 1. saatin sonunda hidratasyonu durdurulan F60f30Hh10 numunesi üzerinde elementer haritalama yapılmıştır. Haritalamayla birlikte, sistemde oluşan etrenjit yapılar rahatlıkla görülmektedir. Sarı renklerle görülen bu yapılardaki S/Al oranı oldukça yüksektir. Bu yapıların dışında kalan hamura bakıldığında ise yoğun bir şekilde SD'den ve AH_3'den oluşmuş olduğu da rahatlıkla görülebilir.



Şekil 4.78. 1. saat hidratasyon yaşındaki F60f30Hh10 numunesinin elementer olarak haritalanması

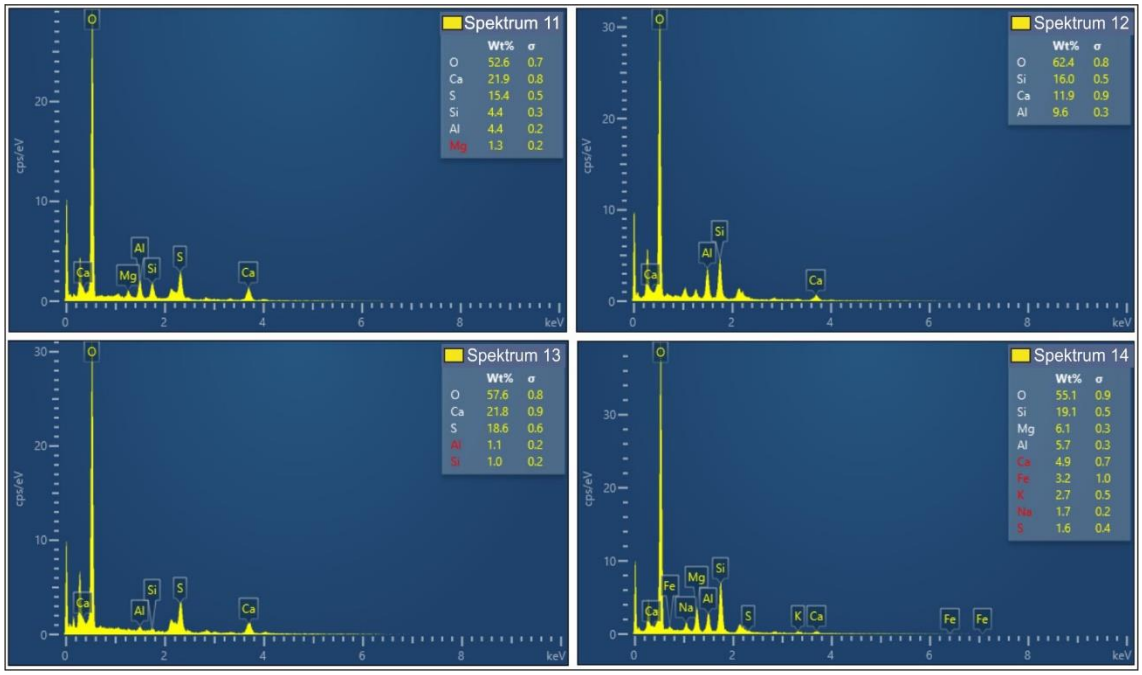
Şekil 4.79'da S60f30Hh10 numunesinin iç yapı görüntüleri verilmiştir. CA oranı yüksek KAÇ ile üretilen bu numunelerde de $C_{12}A_7$ oranı yüksek KAÇ ile üretilen numunelere benzer olarak 1. saatten itibaren etrenjit oluşumları gözlenmiştir. Diğer taraftan bakıldığında, çimento oksitlerinin oranlarındaki farklılık, oluşan etrenjitlerin yapılarını da etkilemiştir. Bu numunelerde etrenjit, EDX analizine göre tomasite benzeyen yapıların uç bölgelerinde oluşmaya başlamıştır. Şekil 4.79b'de, numune henüz hidratasyonun 1. saatindeyken görülen tomasit yapısı, Şekil 4.79d'de görüldüğü üzere etrenjit liflerıyle birlikte büyümüştür. 28. gün ve 90. günlerde ise etrenjit yapının hamurun üzerinde ağsı yapı şeklinde uzun lifler halinde sarılmış olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.79f ve h'de görülen ve etrenjit liflerinin arasında yer yer $CaSO_4$ parçacıklarından, etrenjitin $CaSO_4$ üzerinde de çekirdeklendiği görülmektedir.

F60f30Hh10 ile kıyaslandığında, S60f30Hh10'da özellikle etrenjit oluşumunun daha yavaş bir şekilde başladığı ve devam ettiğini söylemek mümkündür. Bunun en önemli sebebi KAÇ'larda bulunan $C_{12}A_7$ fazının miktarlarındaki farklılıktır. Bu çok aktif faz, ilk yaşlardan itibaren etrenjit oluşumunu desteklemiş ve hızlandırmıştır. Her iki KAÇ arasındaki bu hız farkı numunelerin priz sürelerinde de ortaya çıkmıştır. Ancak her iki numunede de etrenjit oluşumu aşırı olmadığından ve hidratasyon devam ettikçe artan AH_3 ve straetlingit miktarları sebebiyle herhangi bir dayanım düşüşü gerçekleşmemiş, aksine dayanımlar artarak devam etmiştir.



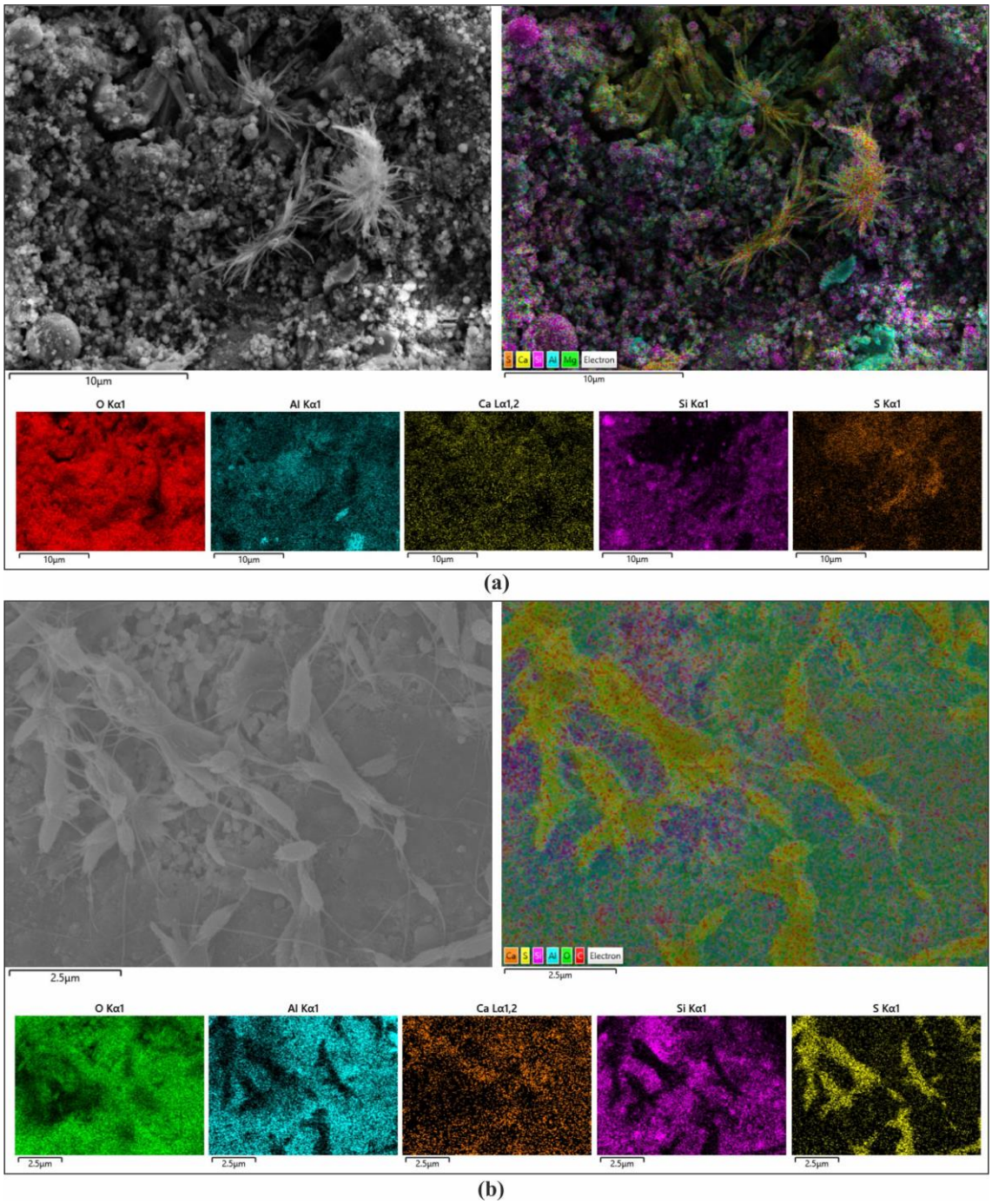
Şekil 4.79. S60f30Hh10 numunesinin farklı hidratasyon yaşlarındaki iç yapı görüntüleri. **a,b)** 1. saat, **c,d)** 24. saat, **e,f)** 28. gün, **g,h)** 90. gün (Görüntülerin ölçekleri birbirinden farklıdır) (E: etrenjit, T: tomasit, AH: alüminyum hidrat, C$: $CaSO_4$, MF: minör fazlar)

Şekil 4.80'da, Şekil 4.79'de işaretlenen noktaların spektral elementer analizi verilmiştir. Bu analiz sonuçlarına bakıldığında, yüksek oranda SD içeren numunelerdeki temelde tomasitten oluşan çiçeksi yapıların içeriğindeki silis miktarları göze çarpmaktadır. Yine EDX analizi sonuçlarından, materyal kısmında da incelendiği gibi, SD'nin bünyesinde barındırdığı Mg, N, K vb. safsızlıklar bulunmaktadır.



Şekil 4.80. Şekil 4.79'de verilen nokta ve bölgelerin elementer analizi

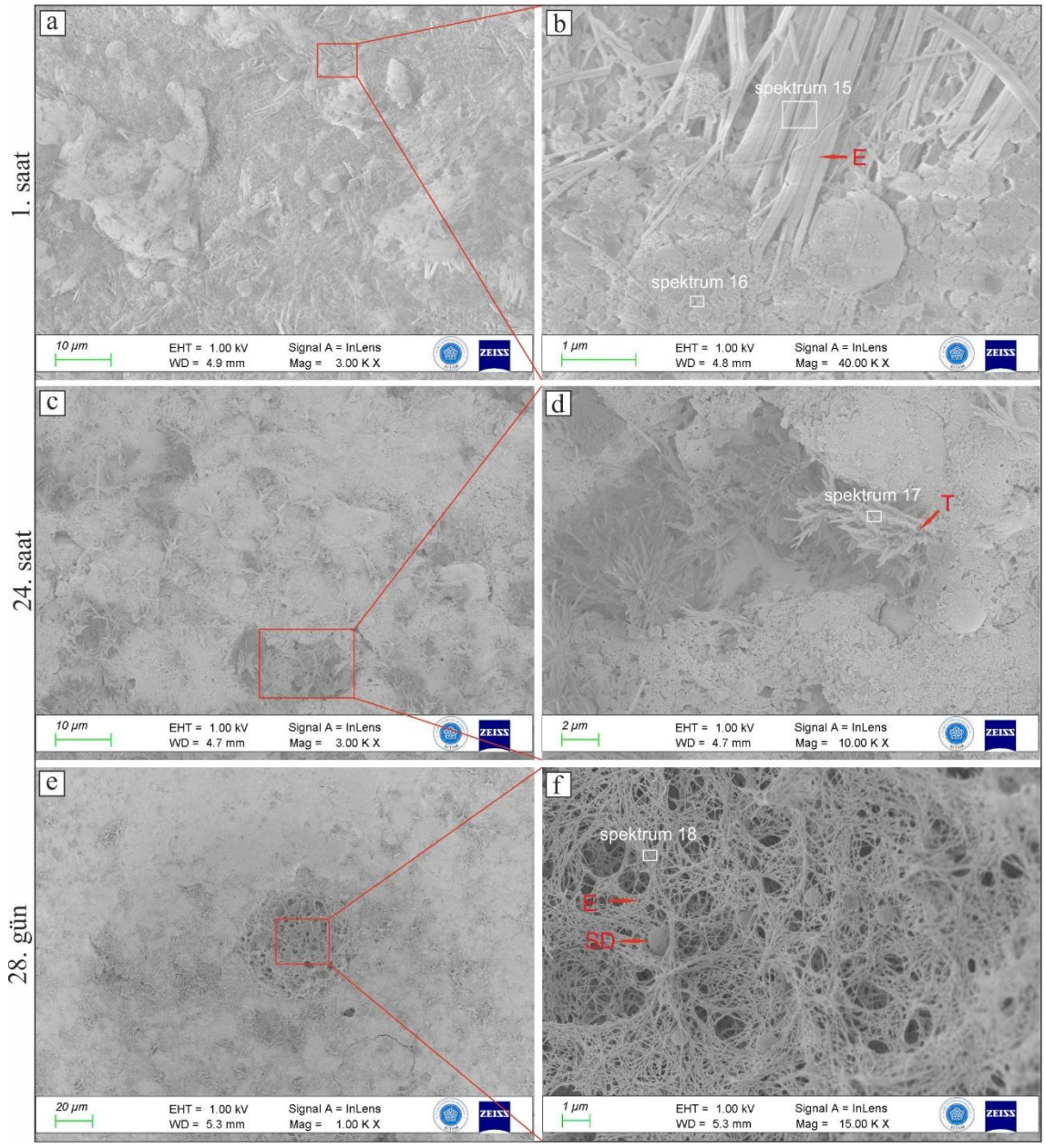
Farklı hidratasyon yaşlarında S60f30Hh10 numunesi üzerinde gerçekleştirilen elementer haritalama da Şekil 4.81'de verilmektedir. Numunelerin elementer olarak haritalanmasında da, Ca ve S'nin hakim olduğu çiçeksi yapılar ile, hidratasyona girmemiş SD ile AH_3 ve straetlingitin hakim olduğu arka plan göze çarpmaktadır.Şekil 4.81b'de görülen yapıların haritalanması ile bünyelerinde oldukça az miktarda alüminyum içerdikleri görüldüğünden ve şekillerinden dolayı, bu yapıların $CaSO_4$ olabileceği değerlendirilmiş olsa da, ikili sistemlerde de görüldüğü gibi bu yapılar, S/Al oranı çok yüksek etrenjit molekülleri de olabilir. En fazla miktarda 28 günlük hidratasyon sonucu oluşan bu yapılar, 90. günde azaldığından ve buna rağmen XRD analizlerinde herhangi bir farklılık görülmediğinden dolayı bu yapıların sonradan kristallenmiş dihidrat olma ihtimalleri daha yüksektir.



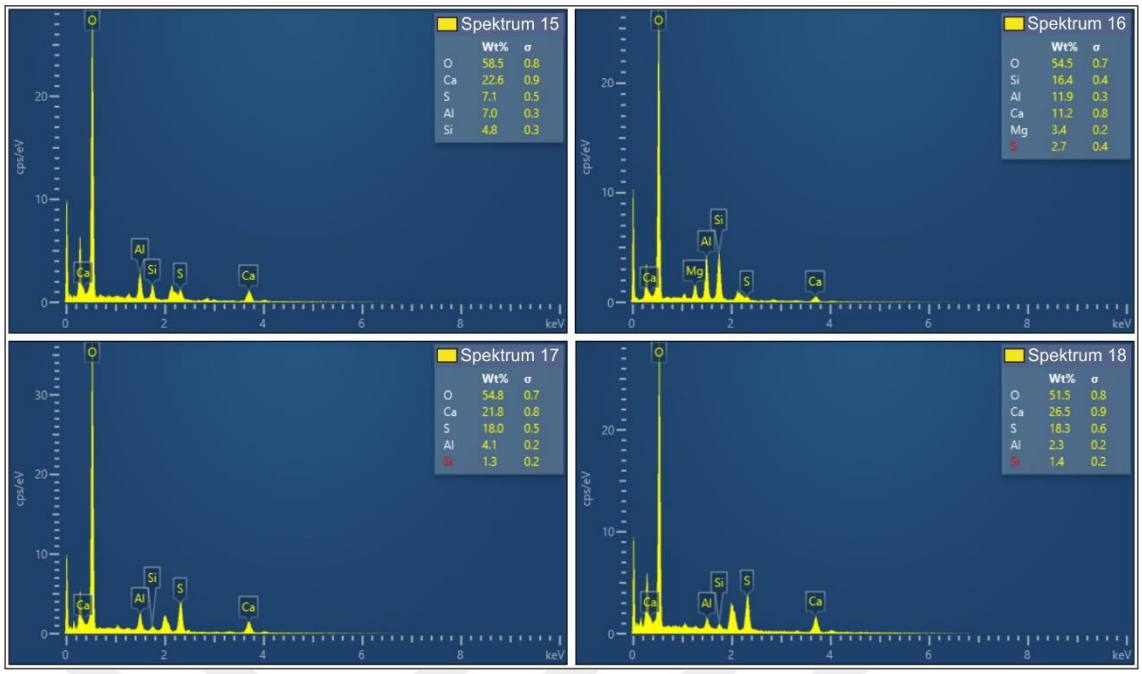
Şekil 4.81. S60f30Hh10 numunesine ait farklı hidratasyon yaşlarındaki görüntülerin elementer haritalanması. **a)** 1. saat, **b)** 28. gün

CA_2 oranı yüksek KAÇ ile üretilen farklı hidratasyon yaşlarındaki Ś60f30Hh10 numunesinin iç yapı görüntüleri Şekil 4.82'de verilmektedir. Numunenin hidratasyonun 1. saatindeki iç yapısına bakıldığında diğer iki KAÇ türünden farklı olarak, hidratasyonu en yavaş numune olduğu söyleyebilmek mümkündür. Hidratasyonun ilk saatinde numune içerisindeki çimento ve SD partikülleri rahatlıkla seçilebilmektedir (Şekil 4.82a). Bununla birlikte, yine hidratasyonun ilk saatinde oluşan etrenjit lifleri, diğer iki KAÇ'da oluşan ağsı etrenjit yapısının aksine daha büyük çaplı ve düzgün partiküllerdir (Şekil

4.82b). Ayrıca, bu etrenjit yapısının sahip olduğu S/Al oranı da diğerlerinden farklı olarak 1'e yakındır. Numunelerin, hidratasyonun 24. saatinde ve 28. günlerindeki iç yapı görüntülerinden ise, etrenjit miktarının bir miktar artmasıyla birlikte, yapılarının S60f30Hh10 numunesinde görülen etrenjit yapılara benzediği görülmüştür. Ayrıca numune içerisinde oluşan etrenjit yapıların, Şekil 4.82c ve d'de görüldüğü gibi daha çok boşluklar içerisinde geliştiği görülmektedir.



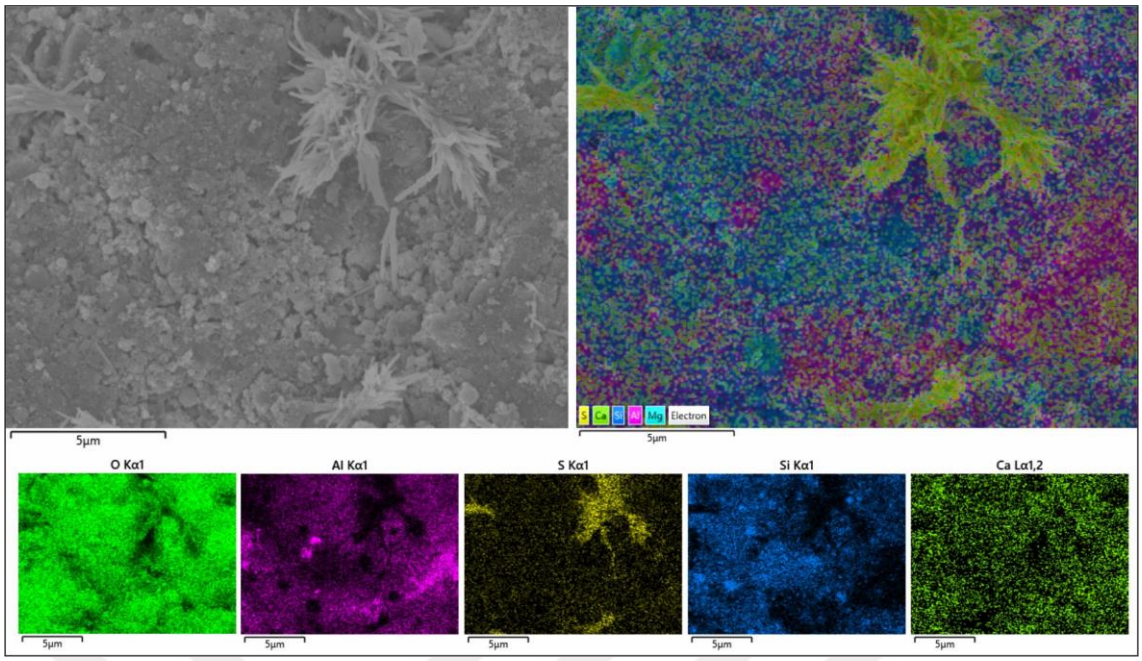
Şekil 4.82. Ś60f30Hh10 numunesinin farklı hidratasyon yaşlarındaki iç yapı görüntüleri. **a,b)** 1. saat, **c,d)** 24. saat, **e,f)** 28. gün. (Görüntülerin ölçekleri birbirinden farklıdır) (E: etrenjit, T: tomasit, SD: silika dumanı)



Şekil 4.83. Şekil 4.82'de gösterilen noktaların elementer analizi

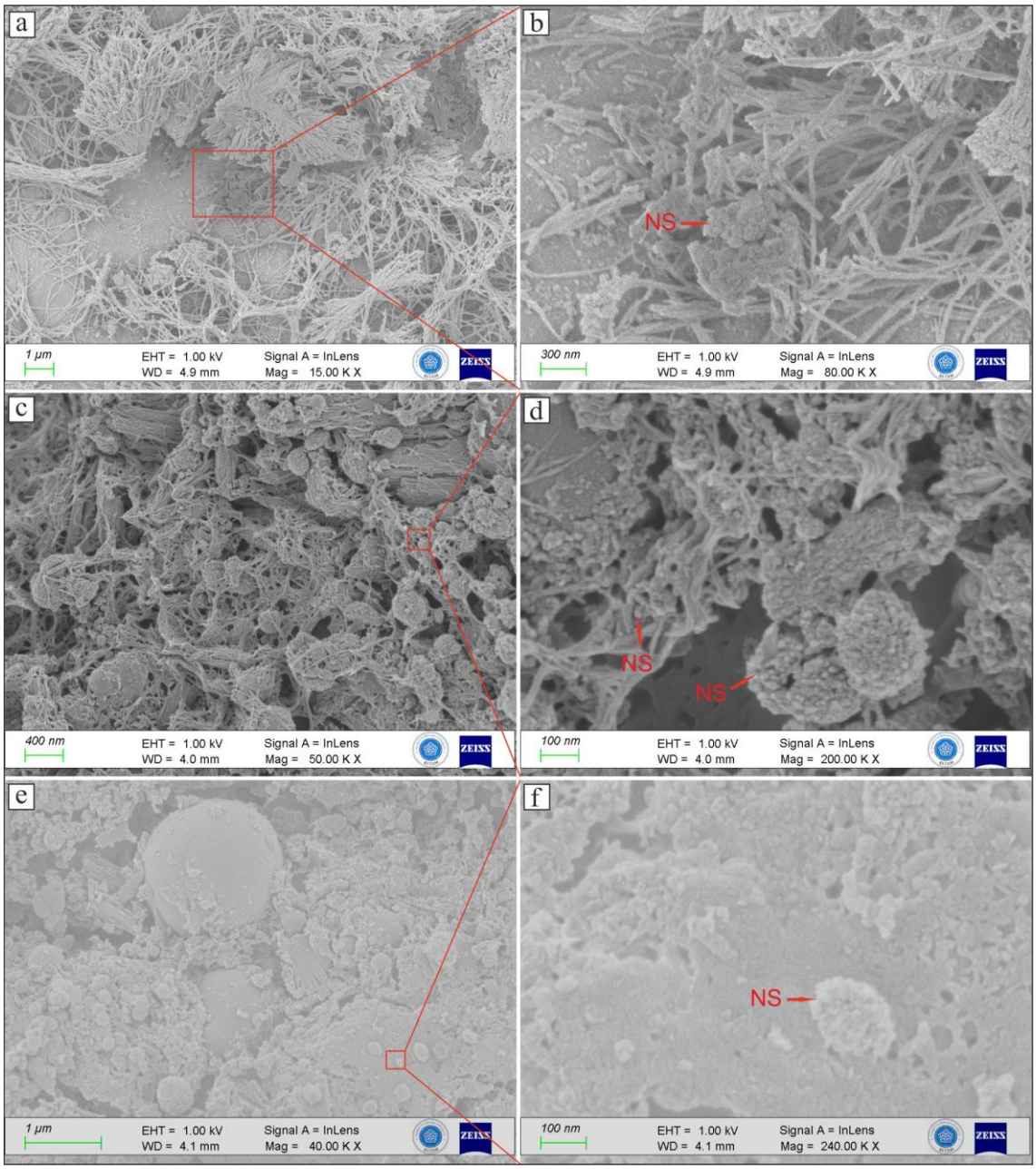
Şekil 4.83'de Ś60f30Hh10 numunesinin üzerindeki bazı noktalarda ve alanlarda yapılan,

Şekil 4.84'de ise kesit üzerinde haritalama suretiyle yapılan EDX analizleri verilmiştir. Sonuçlardan da görüleceği üzere, diğer iki KAÇ ile üretilen numunelere benzer bir şekilde, AH_3 ve straetlingit yapılarının oluştuğu görülmektedir. Bunun dışında tomasit ve etrenjitten oluşan çiçeksi yapılar da haritalamada sarı ve yeşil renklerle göze çarpmaktadır.



Şekil 4.84. 24. saat hidratasyon yaşındaki Ś60f30Hh10 numunesinin elementer haritalanması

Bu çalışma kapsamında üretilen nano katkılı bazı üçlü sistemlerin de mikroyapısal görüntülemesi yapılmış ve Şekil 4.85'de verilmiştir. Şekillere bakıldığında aynı numunelerin XRD ve TGA analizlerine de benzer bir şekilde, farklı bir ürün veya kristal yapı tespit edilmemiştir. Bunun yanında çalışmada kullanılan iki nano katkıdan biri olan NS tanecikleri, bazı etrenjit ve $CaSO_4$ liflerinin arasında görüldüğü gibi (Şekil 4.85b,d), hamur fazının üzerinde veya yine etrenjit liflerinin arasında nano flakslar şeklinde topaklaştığı da görülmüştür (Şekil 4.85c,e).



Şekil 4.85. Farklı KAÇ'lar ile hazırlanan %1 NS katkılı üçlü sistemlerin SEM görüntüleri **a,b)** F70f9Hh20 (28.gün), **c,d)** S70f9Hh20 (1. saat)**, e,f)** S70f9Hh20 (24. saat) (Görüntülerin ölçekleri birbirlerinden farklıdır) (NS: nano silika)

Karışımlarda kullanılan diğer nano katkı olan N$\overline{S}$'nin ise, hem çözünmüş olabileceğinden hem de çalışmalarda kullanılan Hh'a yapısal ve kimyasal olarak da benzerliğinden dolayı görüntüleme ile tespit edilebilmesi mümkün olmamıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında ilk aşamada erken dayanımı oldukça yüksek, hacim sabitliği yönünden kararlı KAÇ tabanlı üçlü sistemler oluşturabilmek amacıyla, farklı oranlarda alümina içeren KAÇ'lar ile deneme karışımları yapılmıştır. Üçlü sistem olarak hazırlanan bu karışımlarda Hemihidrat alçı kullanılarak etrenjit yapının oluşumunu sağlamak ve gelişimini desteklemek, silis dumanı kullanılarak da, stabil bir yapı olan straetlingit oluşumu desteklenmeye çalışılmıştır. Hazırlanan karışımlar üzerinde daha sonra 90. güne kadar devam ettirilen basınç dayanımları ve boyutsal stabilite testleri ile harçların dayanımsal ve boyutsal gelişimleri de ayrıca incelenmiştir. Son olarak ise gerekli kriterleri sağlayan harç numunelerin karışım oranlarında hamur briket numuneler hazırlanarak, bu numuneler üzerinde hem taze halde priz süresi tayini, izotermal kalorimetre analizi ve in-situ XRD analiz ile erken yaş hidratasyon kinetikleri ve hidratasyon ürünlerinin incelenmesi, hem de ileri yaşlarda hidratasyonu durdurulmuş numuneler üzerinde XRD, TGA ve FE-SEM gibi tekniklerle hidratasyonun ve ürünlerinin mikroyapısal incelemeleri yapılarak, sistemlerin mekanik davranışlarının temelinde yatan mikroyapısal özellikler de ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Çalışmadan elde edilen araştırma bulgularından çalışmayla ilgili aşağıdaki değerlendirmelere ulaşılmıştır;

- İkili ve üçlü tüm hidratasyon ürünlerinin hem erken yaş hem de ileri yaş analizlerinde oluşan ana hidratasyon ürünü etrenjittir. Etrenjit dışında, numunelerde dayanım ve porozite değişimlerine sebebiyet veren yarı kararlı ve/veya kararlı kalsiyum alümina hidratlı yapılara rastlanılmamıştır.
- Hidratasyonun ilk dakikalarına bakıldığında, in-situ XRD sonuçlarından etrenjit oluşumunu gösteren piklerin varlığı görülmektedir. Ancak, 1 saat hidratasyon sonrası hidratasyonu durdurulmuş numunelerin hem TGA hem de FE-SEM analizleri, silis içeren monokarbolaluminatlı bir yapı olan tomasit ve bir AFm fazı da olan hidrokalumit oluşumunun da oldukça fazla olduğuna işaret etmektedir. Bu iki farklı sonucun farklı nedenlerden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir; İlk olarak, etrenjit ve tomasit ile hidrokalumitin XRD referans piklerinin birbirlerine çok yakın

olmasından dolayı, hem in-situ hem de sertleşmiş numuneler üzerindeki XRD analizlerindeki iç içe geçmiş piklerin birbirinden ayırt edilmesi oldukça zordur. İkinci olarak ise, TGA analize tabi tutulan numuneler, in-situ XRD örneklerinden farklı olarak hidratasyonu durdurulan ve kurutulan numuneler olduğundan, TGA analizinde etrenjit miktarının daha az çıkmasının sebebi, bu kurutma sebebi ile AFt – Afm faz dönüşümlerinden kaynaklı olabilir. Bu sebeplerle hidratasyonun ilk aşamalarında özellikle XRD ve FE-SEM analizlerinden etrenjit yapının daha fazla oranda oluşmasının yanında, bu yapıların tümünün oluşmaya başladığı söylenebilir. Ancak bu yapıların toplam faz içerisindeki miktarlarını niceliksel olarak birbirinden tamamiyle ayırmak oldukça zordur.

- Özellikle numunelerin basınç dayanımı sonuçlarına bakıldığında, alçının yüksek oranlarda kullanıldığı sistemlerde, etrenjitin hızlı gelişmesi sonucu yüksek bir erken dayanım görülmektedir. Ancak bunun yanında etrenjitin oluşmaya devam etmesinin sonucu olarak, sistemlerdeki genleşmeler de artmaya devam etmiştir. SD yüksek olarak hazırlanan sistemlerde ise, FE-SEM görüntülemesinden anlaşıldığı üzere daha yoğun bir iç yapı meydana gelmiştir.
- Karışımlarda kullanılan SD, karışımların içerisinden hem dolgu etkisi göstermesi, hem de hidratasyon ürünlerinin çekirdeklenmesi için ekstra alan oluşturması sebebiyle karışımların erken yaş dayanımlarını oldukça yükseltmiştir. SD'nin göstermiş olduğu bu çekirdeklenme etkisi, SD içeren üçlü sistemlerin izotermal kalorimetre ile belirlenen kümülatif ısı enerjilerinin ikili sistemlere kıyasla daha yüksek olmasından anlaşılmaktadır. SD içeren karışımların iç yapı görüntülerinin yoğunluğundan ise, karışımlardaki dolgu etkisi rahatlıkla görülebilir.
- SD'nin yukarıda açıklanan çekirdeklenme ve dolgu etkisi dışında, karışımların hidratasyon ürünleri üzerinde özellikle erken yaşlardaki basınç dayanımını önemli ölçüde etkileyecek şekilde büyük bir değişiklik yapmadığı da in-situ XRD analizlerinden anlaşılmaktadır. Bu durum SD ile üretilen sistemlerdeki özellikle erken yaşlardaki dayanım yüksekliğinin dolgu etkisi ve hidratasyon hızındaki artış sebebiyle gerçekleşmiş olduğu sonucunu desteklemektedir.

- SD kullanılan karışımlarda numunelerin ilk yaşlardaki priz süreleri kısalmış, basınç dayanımları artmış, ayrıca oluşan straetlingit gibi daha stabil fazlar sayesinde 90 günlük dayanım gelişimleri içerisindeki düşüşler engellenmiştir.
- Yüksek oranda SD kullanılan karışımlarda, hem XRD hem de TGA analizleriyle çok net bir şekilde ortaya konulan straetlingit oluşumunun bir başka sonucu da, bu şekilde hazırlanan harçların hacim sabitliği yönünden de daha kararlı davranmasıdır. Straetlingit, etrenjitten farklı olarak çok daha stabil bir yapı olduğundan, yüksek oranda SD içeren numunelerdeki rölatif boy değişimleri de diğer numunelerden daha az olmuştur. Böylece harçların boy değişimi ile straetlingit oluşumu arasında doğrudan bir ilişki olduğu söylenebilir (Baquerizo ve ark., 2015).
- Ana oksitlerine bakıldığında CA oranı yüksek KAÇ'lar ve CA_2 oranı yüksek KAÇ'lar ile hazırlanan, %60 KAÇ, %30 SD ve %10 Hh ile %60 KAÇ, %10 SD, %30 Hh içeren numunelerin priz sürelerinde ters bir orantı mevcuttur. SD'nin daha yüksek oranda kullanıldığı ve CA oranı yüksek olan KAÇ ile üretilen üçlü sistemlerin, priz süreleri daha kısa, basınç dayanımları ise daha yüksekken, içeriğinde CA_2 miktarı fazla olan KAÇ ile üretilen üçlü sistemlerde SD oranı yüksek olan numunelerin priz süreleri daha kısa ve basınç dayanımları daha düşüktür. Bu durum özellikle SD'nin, KAÇ'larda hidratasyonun ilk aşamalarından itibaren çekirdeklenmeyi kolaylaştırarak priz sürelerini kısalttığı sonucunu desteklemekle birlikte, hidratasyon hızını belirlemede ana unsurun çimento ana oksitlerinin türleri ve miktarları olduğunu da ortaya koymaktadır.
- SD'nin, üçlü sistemlerde kullanım oranının artırılması durumunda, ileri yaşlardaki dayanımı düşürdüğü açıktır. Çözünme hızı Hh'a göre oldukça düşük olan SD'nin, yüksek oranda alümina barındıran ancak CA_2 gibi reaksiyon hızı daha düşük fazların da yüksek oranda bulunduğu KAÇ'larla hazırlanan karışımlarda, çözeltideki iyon derişiminin daha uzun sürede etrenjit çekirdeklenmesine imkan verebilecek seviyeye gelmesi sebebiyle, CA ve/veya $C_{12}A_7$ gibi aktif faz oranı yüksek KAÇ'lara kıyasla hidratasyon hızını daha az artırdığı söylenebilir. Diğer bir deyişle,

hidratasyon hızı için toplam çekirdeklenme alanının fazlalığı oldukça önemli iken, çözelti içerisindeki iyon derişiminin de, hidratasyon kinetiklerini belirlediği açıkça söylenebilir. Öte yandan numunelerin priz başlangıç ve bitiş sürelerinden de hidratasyonun devamının yine çözeltideki iyon derişimine bağlı olarak sürebileceği açıktır. Yani SD, hidratasyonu hızlandıracak bir katalizör vazifesi görürken, hidratasyonu belirleyen en önemli etmen çözeltideki iyon derişimleridir. $C_{12}A_7$ oranı yüksek KAÇ'larla üretilen numunelerde ise bu aktif faz sebebiyle zaten çok hızlı yükselen çözelti derişimi, karışımlardaki SD oranının da artmasıyla, diğer KAÇ'lardan çok daha hızlı bir şekilde etrenjitin çekirdeklenmesi sebep olmuştur.

- Diğer taraftan, karışımlardaki hidratasyonun süresini belirleyen en önemli faktörlerden birisi de karışımlarda kullanılan su/bağlayıcı miktarıdır. Bu tez çalışması kapsamında tüm karışımlarda kullanılan 0.3 su/bağlayıcı oranı sebebiyle hidratasyon, XRD sonuçlarından da görülebileceği üzere, karışımların içerisinde bulunan çimentonun ana oksitleri ve Hh tükenmese de devam edememiştir. Bu kapsamda bakıldığında, numunelerin %99 bağıl nem ortamında kürlenmesi dahi birçok numunede oksit fazların çözünmesi ve yeni reaksiyonlara girmeleri için yeterli olamamıştır.
- Karışımlardaki CA_2 miktarı ile eş zamanlı Hh miktarının artması durumunda, numunelerdeki hidratasyon hızlarının değişmesi ve oluşan hidratasyon ürünlerinin miktarının artmasının diğer CA_2 oranı düşük KAÇ'larla üretilen numunelerden farklılık arz ettiği göz önüne alınırsa, $CaSO_4$'ün CA_2 fazının hidratasyonu üzerinde oldukça etkili olduğu rahatlıkla söylenebilir.
- İn-Situ XRD analizlerinden de görüleceği üzere CA ve $C_{12}A_7$ içeriği yüksek KAÇ'larla üretilen numunelerde 10. dk'dan itibaren, CA_2 içeriği yüksek KAÇ ile hazırlanan numunelerde ise 20. dk'dan itibaren etrenjit oluşumu başlamıştır. Bu sürelere bakıldığında, etrenjit oluşum süreleri ile numunelerin priz alma süreleri birbirleriyle paralellik arz etmektedir.
- Nano katkılar, özellikle NS, üçlü sistemlerde hidratasyonun hızını artırmakta etkili olmuştur. Bu durum özellikle hidratasyonun ilk dakikalarında hidrate olmuş bileşiklerinin miktarının artmasına sebep

olduğundan dolayı numunelerin erken yaş dayanımlarında bir miktar artışa da sebep olmuştur. Ancak, Son ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmanın aksine, bu tez çalışması kapsamında yapılan XRD ve TGA analizleri, nano taneciklerin numunelerin erken ve ileri yaş kristal veya amorf yapıları ve hidrate bileşiklerin türü üzerinde olumlu veya olumsuz herhangi bir etkiye sahip olmadıklarını göstermektedir.

- Numunelerin iç yapı görüntüleri incelendiğinde, etrenjit yapının hidratasyon yaşı ilerledikçe, liflerinin inceldiği ve uzadığı, ayrıca fazla miktarda etrenjit oluşan numunelerde hamur yapıyı kaplayan ağsı etrenjit yapının yine ileri hidratasyon yaşlarında daha fazla boşluk içerdiği görülmüştür. Bu durum ileri yaşlarda çok yüksek genleşmeler gösteren, yüksek oranda alçı içeren sistemlerde çok daha net bir şekilde oluşmuştur. Bu durum, bu tarz ana hidratasyon ürünü etrenjit olan sistemlerin zamanla artan genleşme mekanizmalarına yeni bir bakış açısı getirmektedir.

5.2. Öneriler

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlardan, bundan sonra yapılabilecek proje gibi bilimsel çalışmalarda aşağıdaki şu hususların da incelenmesi faydalı olabilecektir;

- Çalışmada kullanılmak üzere seçilen KAÇ, dünyada kabul görmüş bilimsel çalışmalarda da kullanılan bir çimento olduğu için Lafarge firmasına ait KAÇ'dır. Bu sebeple hem ithal bir ürün olduğundan hem de üretiminde kullanılan boksit sebebiyle pahalı bir çimentodur. Özellikle ülkemizin dışa bağımlılığını azaltabilmek açısından, ülkemizdeki tek KAÇ üreticisi olan ÇİMSA firmasına ait KAÇ'lar ile benzer çalışmalar yapılarak yerli KAÇ'ın kullanım alanının artırılmasına katkı sağlamak ve bu anlamda dışa bağımlılığı da azaltan bir yapı malzemesi ortaya koymak faydalı olacaktır.

- Sonuçlardan da görülebileceği üzere, SD ile oluşturulan üçlü sistemler, özellikle SD'nin dolgu etkisi göstermesi sebebiyle, daha yüksek erken dayanım elde edilmesini sağlamıştır. Bu sebeple pahalı bir ürün olan KAÇ'ın, daha yüksek oranlarda SD ve/veya bu dolgu etkisini sağlayabilecek zeolit gibi farklı mineral katkılar kullanılarak ikame edilmesinin, çimentodan dolayı yüksek olan bu maliyeti azaltabileceği düşünülmektedir.

- Çalışmada hazırlanan karışımlardan, erken yaşta yüksek dayanım beklendiği için tüm karışımların hidratasyonu $LiSO_4$ kullanılarak hızlandırılmıştır. Bu sebeple karışımlardan özellikle bazılarının priz süreleri oldukça kısa olmuştur. Bu yüksek dayanımlı harçların, daha fazla kullanılabilir olması için, priz başlangıç sürelerinin artırılması gerektiği açıktır. Bu sebeple daha yüksek oranda mineral katkı kullanarak ve/veya priz hızlandırıcı katkı ile ilk dakikalardaki çözünme hızlarını düşüren katkıları bir arada kullanarak priz başlangıç süresini artırıp priz bitiş süresini de azaltan harçlar üzerinde çalışmalar yapmak, üretilen sistemlere çok önemli bir özellik kazandırılmasına katkı sağlayabilecektir.

- Tez kapsamında üretilen sistemlerin basınç dayanımları ile özellikle yüksek oranda CA_2 içeren KAÇ'ların hidratasyonu sonucu oluşan AH_3 arasında bir ilişki olabileceği değerlendirilmektedir. Ancak bunun tespiti ve AH_3'ün basınç dayanımına etkisini incelemek için, CA_2 yüksek KAÇ'ların mikroyapı özellikleri ile ilgili daha ileri çalışmalar yapılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abolhasani, A., Nazarpour, H. ve Dehestani, M. (2020). The fracture behavior and microstructure of calcium aluminate cement concrete with various water-cement ratios. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, *109*, 102690. doi:10.1016/j.tafmec.2020.102690

Aligizaki, K. K. (2005). *Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements*. Crc Press.

Amathieu, L., Bier, T. A. ve Scrivener, K. L. (2001). Mechanisms of set acceleration of Portland cement through CAC addition. *CAC: calcium aluminate cements 2001 (Edinburgh, 16-19 July 2001)* içinde (ss. 303–317).

Anonymous. (2010). History of Ciment Fondu. *Our History*. https://www.imerysaluminates.com/content/en/About-us/Our-history/ adresinden erişildi.

Arel, H. Ş. (2017). The effect of lignosulfonates on concretes produced with cements of variable fineness and calcium aluminate content. *Construction and Building Materials*, *131*, 347–360. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.11.089

ASTM C109 / C109M-20b. (2020). *Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50 mm] Cube Specimens)*. West Conshohocken, PA. http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C109C109M adresinden erişildi.

Baquerizo, L. G., Matschei, T. ve Scrivener, K. L. (2016). Impact of water activity on the stability of ettringite. *Cement and Concrete Research*, *79*, 31–44. doi:10.1016/j.cemconres.2015.07.008

Baquerizo, L. G., Matschei, T., Scrivener, K. L., Saeidpour, M. ve Wadsö, L. (2015). Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research*, *73*, 143–157. doi:10.1016/j.cemconres.2015.02.011

Barret, P. P., Ménétrier, D. ve Bertrandie, D. (1974). Contribution to the study of the kinetic mechanism of aluminous cement setting I - Latent periods in heterogeneous and homogeneous milieus and the absence of heterogeneous nucleation. *Cement and Concrete Research*, *4*(4), 545–556. doi:10.1016/0008-8846(74)90005-2

Beaudoin, J. J. ve Tamtsia, B. T. (2004). Effect of Drying Methods on Microstructural Changes in Hardened Cement Paste: an A. C. Impedance Spectroscopy Evaluation. *Journal of Advanced Concrete Technology*, *2*(1), 113–120. doi:10.3151/jact.2.113

Bensted, J. (1994). A discussion of the paper:“Lithium salts as set accelerators for high alumina cements” by T. Matusinović and D. Čurlin. *Cement and Concrete Research*, *24*(2), 385–386.

Bernal, J. D., Jeffery, J. W. ve Taylor, H. F. W. (1952). Crystallographic research on the hydration of Portland cement. A first report on investigations in progress. *Magazine of Concrete Research*, *4*(11), 49–54. doi:10.1680/macr.1952.4.11.49

Bertrandie, D. (1977). Contribution à l'étude cinétique de la formation des hydrates dans les solutions aqueuses obtenues à partir du ciment alumineux.

Bied, J. (1909). Aluminous Cement, British Patent, 8193. United Kingdom.

Bizzozero, J. (2014). *Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems*. École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Blezard, R. G. (2003). The History of Calcareous Cements. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* içinde (ss. 1–23). Elsevier Ltd. doi:10.1016/B978-075066256-7/50013-8

Breysse, D. (2010). Deterioration processes in reinforced concrete: An overview. *Non-Destructive Evaluation of Reinforced Concrete Structures: Deterioration Processes and Standard Test Methods* içinde (ss. 28–56). Elsevier Inc. doi:10.1533/9781845699536.1.28

Brooks, S. ve Sharp, J. H. (1990). Ettringite-Based Cements. R. J. Mangabhai (Ed.), *Proceedings of the International Symposium Held at Queen Mary and Westfield College, University of London, 9-11 July 1990, and dedicated to the late Dr H. G. Midgley* içinde (ss. 255–270). London: E.& F.N. SPON.

Brown, P. W. ve Bothe Jr, J. V. (1993). The stability of ettringite. *Advances in Cement Research*, *5*(18), 47–63.

Bulut, G., Chimeddorj, M., Esenli, F. ve Çelik, M. S. (2009). Production of desiccants from Turkish bentonites. *Applied Clay Science*, *46*(2), 141–147. doi:10.1016/j.clay.2009.07.013

Bushnell-Watson, S. M. ve Sharp, J. H. (1990). Further studies of the effect of temperature upon the setting behaviour of refractory calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research*, *20*(4), 623–635. doi:10.1016/0008-8846(90)90105-7

Bussell, M. N. (1996). THE DEVELOPMENT OF REINFORCED CONCRETE: DESIGN THEORY AND PRACTICE. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Structures and Buildings*, *116*(3), 317–334. doi:10.1680/istbu.1996.28745

Capmas, A., Menetrier-Sorrentino, D. ve Damidot, D. (1990). Effect of temperature on setting time of calcium aluminate cements. *Calcium aluminate cements*, 65–80.

Cecilie, E. ve Hansen, S. (2001). Expansive properties of ettringite in a mixture of calcium aluminate cement, Portland cement and b-calcium sulfate hemihydrate. *Cement Concrete Res*, *31*, 157–261.

Chattopadhyay, B. (2019). Genetically-enriched microbe-facilitated self-healing nano-concrete. *Smart Nanoconcretes and Cement-Based Materials: Properties, Modelling and Applications* içinde (ss. 461–483). Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-817854-6.00020-9

Christensen, A. N., Jensen, T. R. ve Hanson, J. C. (2004). Formation of ettringite,

Ca(6)Al(2)(SO4) 3(OH)(12)·26H2O, AFt, and monosulfate, Ca(4)Al(2)O(6)(SO4)·14H 2O, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide - Calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, *177*(6), 1944–1951. doi:10.1016/j.jssc.2003.12.030

Chung, F. H. (1975). Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. *Journal of Applied Crystallography*, *8*(1), 17–19. doi:10.1107/S0021889875009454

Collepardi, M., Monosi, S. ve Piccioli, P. (1995). The influence of pozzolanic materials on the mechanical stability of aluminous cement. *Cement and Concrete Research*, *25*(5), 961–968. doi:10.1016/0008-8846(95)00091-P

Collier, N. C., Sharp, J. H., Milestone, N. B., Hill, J. ve Godfrey, I. H. (2008). The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, *38*(6), 737–744. doi:10.1016/j.cemconres.2008.02.012

Colombo, A., Geiker, M., Justnes, H., Lauten, R. A. ve De Weerdt, K. (2018). The effect of calcium lignosulfonate on ettringite formation in cement paste. *Cement and Concrete Research*, *107*, 188–205. doi:10.1016/j.cemconres.2018.02.021

Currie, R. J. ve Crammond, N. J. (1994). ASSESSMENT OF EXISTING HIGH ALUMINA CEMENT CONSTRUCTION IN THE UK. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Structures and Buildings*, *104*(1), 83–92. doi:10.1680/istbu.1994.25682

Dalas, F., Pourchet, S., Rinaldi, D., Nonat, A., Sabio, S. ve Mosquet, M. (2015). Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C3A-CaSO4 hydration. *Cement and Concrete Research*, *69*, 105–113. doi:10.1016/j.cemconres.2014.12.007

Damidot, D., Lothenbach, B., Herfort, D. ve Glasser, F. P. (2011, 1 Temmuz). Thermodynamics and cement science. *Cement and Concrete Research*. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.018

Damidot, D., Rettel, A. ve Capmas, A. (1996). Action of admixtures on Fondu cement: Part 1. Lithium and sodium salts compared. *Advances in Cement Research*, *8*(31), 111–119. doi:10.1680/adcr.1996.8.31.111

Deng, G., He, Y., Lu, L. ve Hu, S. (2020). Evolution of aluminate hydrate phases in fly ash-cement system under the sulfate conditions. *Construction and Building Materials*, *252*, 119045. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119045

Ding, J, Fu, Y. ve Beaudoin, J. J. (1995). Strätlingite formation in high-alumina cement — zeolite systems. *Advances in Cement Research*, *7*(28), 171–178. doi:10.1680/adcr.1995.7.28.171

Ding, Jian, Fu, Y. ve Beaudoin, J. J. (1995). Strätlingite formation in high alumina cement - silica fume systems: Significance of sodium ions. *Cement and Concrete Research*, *25*(6), 1311–1319. doi:10.1016/0008-8846(95)00124-U

Ding, Jian, Fu, Y. ve Beaudoin, J. J. (1996). Study of hydration mechanisms in the high alumina cement - Sodium silicate system. *Cement and Concrete Research*, *26*(5), 799–804. doi:10.1016/S0008-8846(96)85017-4

Dong, W., Li, W., Shen, L., Zhang, S. ve Vessalas, K. (2021). Integrated self-sensing and self-healing cementitious composite with microencapsulation of nano-carbon black and slaked lime. *Materials Letters*, *282*, 128834. doi:10.1016/j.matlet.2020.128834

dos Santos, T., Pereira, C. I., Gonçalves, R., Salvini, V. R., Zetterström, C., Wöhrmeyer, C., Parr, C. ve Pandolfelli, V. C. (2019). Gluconate action in the hydration of calcium aluminate cements: Theoretical study, processing of aqueous suspensions and hydration reactivation. *Journal of the European Ceramic Society*, *39*(8), 2748–2759. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.007

Duran, A., Sirera, R., Pérez-Nicolás, M., Navarro-Blasco, I., Fernández, J. M. ve Alvarez, J. I. (2016). Study of the early hydration of calcium aluminates in the presence of different metallic salts. *Cement and Concrete Research*, *81*, 1–15. doi:10.1016/j.cemconres.2015.11.013

Edmonds, R. N. ve Majumdar, A. J. (1988). The hydration of monocalcium aluminate at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, *18*(2), 311–320. doi:10.1016/0008-8846(88)90015-4

Engbert, A., Gruber, S. ve Plank, J. (2020). The effect of alginates on the hydration of calcium aluminate cement. *Carbohydrate Polymers*, *236*, 116038. doi:10.1016/j.carbpol.2020.116038

Enstitüsü, T. S. (2009). TS EN 196-1.

Eriksson, G. ve Pelton, A. D. (1992). Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO-AI2Oa, AI203-SiO2, and CaO-AI203-SiO2 Systems. *Metallurgical Transactions B*, *24B*, 807–816.

Evangelia, T. ve Maria, S. (2020). Effect of nano-SiO2 and nano-CaO in autogenous Self-healing efficiency. *Materials Today: Proceedings*, *37*, 4071–4077. doi:10.1016/j.matpr.2020.09.253

Feldman, R. F. ve Beaudoin, J. J. (1991). Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements. *Cement and Concrete Research*, *21*(2–3), 297–308. doi:10.1016/0008-8846(91)90011-6

Fernández-Carrasco, L. ve Vázquez, E. (2009, 1 Eylül). Reactions of fly ash with calcium aluminate cement and calcium sulphate. *Fuel*. Elsevier. doi:10.1016/j.fuel.2009.02.018

Francis, A. J. (1978). *The cement industry,1796-1914*. (N. Abbot, Ed.) (First.). David and Charles.

Fremy, E. (1865). *Comptes Rendus Hebdomadaire des Seances de l'academic des Sciences* (60. bs.). Paris.

Gallé, C. (2001). Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified

by mercury intrusion porosimetry - A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, *31*(10), 1467–1477. doi:10.1016/S0008-8846(01)00594-4

Gastaldi, D., Paul, G., Marchese, L., Irico, S., Boccaleri, E., Mutke, S., Buzzi, L. ve Canonico, F. (2016). Hydration products in sulfoaluminate cements: Evaluation of amorphous phases by XRD/solid-state NMR. *Cement and Concrete Research*, *90*, 162–173. doi:10.1016/j.cemconres.2016.05.014

George, C. M. (1983). Industrial aluminous cements. *Structure and performance of cements* içinde (ss. 415–470). Applied Science Publishers London.

Girgin, S. (2006). *Crystallization of Alpha-Calcium Sulphate Hemihydrate by Aqueous Reaction of Calcium Chloride with Sulphuric Acid*. McGill University.

Goergens, J., Manninger, T. ve Goetz-Neunhoeffer, F. (2020). In-situ XRD study of the temperature-dependent early hydration of calcium aluminate cement in a mix with calcite. *Cement and Concrete Research*, *136*, 106160. doi:10.1016/j.cemconres.2020.106160

Goetz-Neunhoeffer, F. (2007). Hydration Kinetics of Calcium Aluminate Cement with Calcium Sulfate Hemihydrate in Presence of Li+ and Tartaric Acid. *12th International Congress on the Chemistry of Cement* içinde . Montreal.

Goetz-Neunhoeffer, F. (2008). Hydration kinetics of calcium aluminate cement in the presence of Li2CO3. *Proceedings of the Centenary Conference, Avignon* içinde (C. 30).

Goldschmidt, A. (1986). Hydration mechanism of the C3S with the application of the slow evaporation technique in its liquid phase. *Cement and Concrete Research*, *16*(4), 472–480.

Gosselin, C. (2009). *Microstructural Development of Calcium Aluminate Cement Based Systems with and without Supplementary Cementitious Materials*. École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Gosselin, C., Gallucci, E. ve Scrivener, K. (2010). Influence of self heating and Li2SO4 addition on the microstructural development of calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research*, *40*(10), 1555–1570. doi:10.1016/j.cemconres.2010.06.012

Gu, P., Beaudoin, J. J., Quinn, E. G. ve Myers, R. E. (1997). Early strength development and hydration of ordinary portland cement/calcium aluminate cement pastes. *Advanced Cement Based Materials*, *6*(2), 53–58. doi:10.1016/S1065-7355(97)00008-4

Gu, P., Fu, Y. ve Beaudoin, J. J. (1994). A study of the hydration and setting behaviour of OPC-HAC pastes. *Cement and Concrete Research*, *24*(4), 682–694. doi:10.1016/0008-8846(94)90192-9

Hall, C., Barnes, P., Billimore, A. D., Jupe, A. C. ve Turrillas, X. (1996). Thermal decomposition of ettringite Ca6 [Al(OH)6]2(SO4)3·26H 2O. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, *92*(12), 2125–2129.

doi:10.1039/FT9969202125

Heikal, M., Radwan, M. M. ve Morsy, M. S. (2004). Influence of curing temperature on the physicomechanical, characteristics of calcium aluminate cement with air-cooled slag or water-cooled slag. *Ceramics - Silikaty*, *48*(4), 185–196.

Hentschel, G. ve Kuzel, H. J. (1976). Straetlingit, 2CAO. AL2O3. SiO2. 8H2O, Ein Neues Mineral.

Hidalgo, A., García, J. L., Alonso, M. C., Fernández, L. ve Andrade, C. (2009). Microstructure development in mixes of calcium aluminate cement with silica fume or fly ash. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *96*(2), 335–345. doi:10.1007/s10973-007-8439-3

Hou, D. ve Li, T. (2018). Influence of aluminates on the structure and dynamics of water and ions in the nanometer channel of calcium silicate hydrate (C–S–H) gel. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *20*(4), 2373–2387. doi:10.1039/C7CP06985E

Hou, D., Li, T. ve Wang, P. (2018). Molecular Dynamics Study on the Structure and Dynamics of NaCl Solution Transport in the Nanometer Channel of CASH Gel. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *6*(7), 9498–9509. doi:10.1021/acssuschemeng.8b02126

Hubbard, C. R. ve Snyder, R. L. (1988). RIR - Measurement and Use in Quantitative XRD. *Powder Diffraction*, *3*(2), 74–77. doi:10.1017/S0885715600013257

Hughes, D. C. (1988). The use of solvent exchange to monitor diffusion characteristics of cement pastes containing silica fume. *Cement and Concrete Research*, *18*(2), 321–324. doi:10.1016/0008-8846(88)90016-6

Ideker, J. H., Scrivener, K. L., Fryda, H. ve Touzo, B. (2019). Calcium aluminate cements. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* içinde (ss. 537–584). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-08-100773-0.00012-5

Imerys. (2017). *Ciment Fondu Product Data Sheet*. Puteaux. https://www.fondu-technology.com/en/products/ciment-fondu-en/ adresinden erişildi.

Imerys Alüminat. (2019). Product Data Sheet for Peramin AXL 80. https://peramin.com/wp-content/uploads/PDS-Peramin-AXL_80-EN.pdf adresinden erişildi.

Kelley, K. K., Southard, J. C. ve Anderson, C. T. (1941). *Thermodynamic properties of gypsum and its dehydration products* (C. 625). US Government Printing Office.

Kerneos. (2016). Secar 51 and Secar 71 Calcium Aluminate Cements Product Data Sheets. *Kerneos Inc.* http://www.kerneosinc.com/ adresinden erişildi.

Kibblewhite, E. J. (Ed.). (1880). *No Title*. *The Building news and engineering journal* (C. 38). London: Building News.

Kim, C. B., Kim, B. K. ve Choi, S. C. (2007). Characteristics of calcium trisulphoaluminate hydrates for rapid hardening of cement composites. *Materials*

science forum içinde (C. 544, ss. 669–672). Trans Tech Publ.

Kirca, Ö., Özgür Yaman, I. ve Tokyay, M. (2013). Compressive strength development of calcium aluminate cement-GGBFS blends. *Cement and Concrete Composites*, *35*(1), 163–170. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.08.016

Konecny, L. ve Naqvi, S. J. (1993). The effect of different drying techniques on the pore size distribution of blended cement mortars. *Cement and Concrete Research*, *23*(5), 1223–1228. doi:10.1016/0008-8846(93)90183-A

Kong, D., Du, X., Wei, S., Zhang, H., Yang, Y. ve Shah, S. P. (2012). Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials. *Construction and Building Materials*, *37*, 707–715. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.08.006

Kong, D., Huang, S., Corr, D., Yang, Y. ve Shah, S. P. (2017). Whether do nano-particles act as nucleation sites for C-S-H gel growth during cement hydration? doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.12.007

Korpa, A. ve Trettin, R. (2006). The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods. *Cement and Concrete Research*, *36*(4), 634–649. doi:10.1016/j.cemconres.2005.11.021

Lafarge Co. (1923). British Patent 222426 and 222427. United Kingdom.

Lange, D. A., Sujata, K. ve Jennings, H. M. (1991). Observations of wet cement using electron microscopy. *Ultramicroscopy*, *37*(1–4), 234–238. doi:10.1016/0304-3991(91)90021-W

Le Chatelier, H. (1905). *Experimental Researches of the Constitution of Hydraulic Mortars*. Charleston: Wentworth Press.

Li, G., Zhang, A., Zhang, G. ve Tian, T. (2016). Study on a high strength ternary binder cured under different conditions. *Construction and Building Materials*, *107*, 385–393. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.01.022

Li, H., Xu, C., Li, L., Chen, Q., Yang, X., Wang, W. ve Liu, R. (2020). Insight into the influences of β-hemihydrate and dihydrate gypsum on the properties and phase conversion of white calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*, *263*, 120106. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.120106

Linglin, X. U., Wang, P., De Schutter, G. ve Wu, G. (2014). Funded by the National Key Technology R&D Programs in the 12th Five-year Plan of China. doi:10.1007/s11595-014-0991-7

Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L. ve Winnefeld, F. (2012). Stability in the system CaO-Al2O3-H2O. *Cement and Concrete Research*, *42*(12), 1621–1634. doi:10.1016/j.cemconres.2012.09.002

Love, S. (2013). An Archaeology of Mudbrick Houses from Çatalhöyük. *Substantive Technologies at Çatalhöyük: Reports from the 2000-08 Seasons* içinde (ss. 81–96).

Maach, N., Georgin, J. F., Berger, S. ve Pommay, J. (2021). Chemical mechanisms and kinetic modeling of calcium aluminate cements hydration in diluted systems: Role of aluminium hydroxide formation. *Cement and Concrete Research*, *143*, 106380. doi:10.1016/j.cemconres.2021.106380

Majumdar, A. J., Edmonds, R. N. ve Singh, B. (1990). Hydration of Secar 71 aluminous cement in presence of granulated blast furnace slag. *Cement and Concrete Research*, *20*(1), 7–14. doi:10.1016/0008-8846(90)90111-A

Majumdar, A. J. ve Singh, B. (1991). Cement compositions. *UK Patent GB, 2211 182B.*

Majumdar, A. J., Singh, B. ve Edmonds, R. N. (1990). Hydration of mixtures of "Ciment Fondu" aluminous cement and granulated blast furnace slag. *Cement and Concrete Research*, *20*(2), 197–208. doi:10.1016/0008-8846(90)90072-6

Mangabhai, R. J. (Ed.). (1990). *Calcium Aluminate Cements: Proceedings of a Symposium dedicated to HG Midgley, London, July 1990* (First Edition.). New York: Taylor&Francis.

Matschei, T., Lothenbach, B. ve Glasser, F. P. (2007). Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al2O3-SiO2-CaSO4-CaCO3-H2O. *Cement and Concrete Research*, *37*(10), 1379–1410. doi:10.1016/j.cemconres.2007.06.002

Matusinovic, T., Vrbos, N. ve Curlin, D. (1994). Lithium Salts in Rapid Setting High-Alumina Cement Materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *33*(11), 2795–2800. doi:10.1021/ie00035a032

Mehta, P. K. ve Monteiro, P. J. M. (2014). *Concrete: microstructure, properties, and materials*. McGraw-Hill Education.

Midgley, H. G. ve Bhaskara Rao, P. (1978). Formation of stratlingite, 2CaO.SiO2.Al2O3.8H2O, in relation to the hydration of high alumina cement. *Cement and Concrete Research*, *8*(2), 169–172. doi:10.1016/0008-8846(78)90005-4

Migal', V. P., Skurikhin, V. V, Gershkovich, S. I., Fedorova, O. S., Rusakova, G. V ve Alekseev, P. E. (2012). *Production nnd Equipment High-Alumina Cembor Cements For Low-Cement Refractory Concretes*.

Mirkin, L. I. (1961). *Handbook of X-ray structural analysis of polycrystals*. *Fizmatizdat, Moscow*.

National Center for Biotechnology Information. (2021a). *PubChem Compound Summary for CID 159415, Calcium aluminate.* https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-aluminate. adresinden erişildi.

National Center for Biotechnology Information. (2021b). *PubChem Compound Summary for CID 702, Ethanol*. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol adresinden erişildi.

National Center for Biotechnology Information. (2021c). *PubChem Compound Summary for CID 180, Acetone*. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetone adresinden erişildi.

Neville, A. M., Masterman, O. J., Mitchell, J. P., Kay, J. T., Shirman, D., Bobrowski, J., Sykes, J. K., Robson, T. D., Tetlow, E. A., Akroyd, T. N. W., Crosthwaite, C. D., Zoldners, N. G., Malhotra, V. M. ve Sadran, G. H. (1964). Discussion a Study of Deterioration of Structural Concrete Made with High-Alumina Cement. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers*, *28*(1), 57–84. doi:10.1680/iicep.1964.10122

Niziurska, M., Małolepszy, J. ve Malata, G. (2015). The influence of lithium carbonate on phase composition of calcium aluminate cement paste. *Procedia Engineering* içinde (C. 108, ss. 363–370). Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.proeng.2015.06.159

Nurse, R. W. (1965). The 12CaO. 7Al2O3 Phase in the CaO-Al2O3 System. *Transaction British Ceramic Society*, *64*, 323–340.

Okoronkwo, M. U. ve Glasser, F. P. (2016a). Stability of strätlingite in the CASH system. *Materials and Structures*, *49*(10), 4305–4318. doi:10.1617/s11527-015-0789-x

Okoronkwo, M. U. ve Glasser, F. P. (2016b). Strätlingite: compatibility with sulfate and carbonate cement phases. *Materials and Structures*, *49*(9), 3569–3577. doi:10.1617/s11527-015-0740-1

Osborne, G. J. (1994). BRECEM: A Rapid Hardening Cement Based On High Alumina Cement. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Structures and Buildings*, *104*(1), 93–100. doi:10.1680/istbu.1994.25683

Osborne, G. J. ve Singh, B. (1995). The Durability of Concretes Made with BRECEM Cement Comprised of Blends of CAC and GGBFS. *Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete* içinde (ss. 885–909).

Pacewska, B., Wilińska, I. ve Nowacka, M. (2011). Studies on the influence of different fly ashes and Portland cement on early hydration of calcium aluminate cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *106*(3), 859–868. doi:10.1007/s10973-011-1570-1

Parr, C., Simonin, F., Touzo, B., Wohrmeyer, C., Valdelièvre, B. ve Namba, A. (2005). The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables. *Journal of Technical Association of Refractories Japan*, *25*(2), 78–88.

Passaglia, E. ve Turconi, B. (1982). Silicati ed altri minerali di Montalto di Castro (Viterbo). *Rivista Mineralogica Italiana*, *4*, 97–110.

Pelletier, L., Winnefeld, F. ve Lothenbach, B. (2010). The ternary system Portland cement-calcium sulphoaluminate clinker-anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties. *Cement and Concrete Composites*, *32*(7), 497–507. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.03.010

Poupelloz, E., Gauffinet, S. ve Nonat, A. (2020). Study of nucleation and growth

processes of ettringite in diluted conditions. *Cement and Concrete Research*, *127*, 105915. doi:10.1016/j.cemconres.2019.105915

Prasittisopin, L. ve Sereewatthanawut, I. (2019). Dissolution, nucleation, and crystal growth mechanism of calcium aluminate cement. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, *8*(3), 180–197. doi:10.1080/21650373.2018.1558132

Pratt, P. L. ve Ghosh, A. (1983). Electron microscope studies of Portland cement microstructures during setting and hardening. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, *310*(1511), 93–103.

Prince, W., Espagne, M. ve Aitcin, P. C. (2003). Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility. *Cement and Concrete Research*, *33*(5), 635–641. doi:10.1016/S0008-8846(02)01042-6

Quillin, K., Osborne, G., Majumdar, A. ve Singh, B. (2001). Effects of w/c ratio and curing conditions on strength development in BRECEM concretes. *Cement and Concrete Research*, *31*(4), 627–632. doi:10.1016/S0008-8846(00)00494-4

Qureshi, T., Kanellopoulos, A. ve Al-Tabbaa, A. (2019). Autogenous self-healing of cement with expansive minerals-II: Impact of age and the role of optimised expansive minerals in healing performance. *Construction and Building Materials*, *194*, 266–275. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.11.027

Rajasegar, M. ve Manoj Kumaar, C. (2020). Hybrid effect of poly vinyl alcohol, expansive minerals, nano-silica and rice husk ash on the self-healing ability of concrete. *Materials Today: Proceedings*. doi:10.1016/j.matpr.2020.09.148

Ramachandran, V. S. ve Feldman, R. F. (1972). Effect of calcium lignosulfonate on tricalcium aluminate and its hydration products. *Matériaux et Construction*, *5*(2), 67–76. doi:10.1007/BF02478435

Rankin, D. W. H. (2009a). Crystallography Reviews CRC handbook of chemistry and physics, 89th edition, edited by David R. Lide. doi:10.1080/08893110902764125

Rankin, D. W. H. (2009b). CRC handbook of chemistry and physics, 89th edition, edited by David R. Lide. *Crystallography Reviews*, *15*(3), 223–224. doi:10.1080/08893110902764125

Rashid, S., Barnes, P., Bensted, J. ve Turrillas, X. (1994). Conversion of calcium aluminate cement hydrates re-examined with synchrotron energy-dispersive diffraction. *Journal of Materials Science Letters*, *13*(17), 1232–1234. doi:10.1007/BF00270944

Rayment, D. L. ve Majumdar, A. J. (1994). Microanalysis of high-alumina cement clinker and hydrated HAC/SLAG mixtures. *Cement and Concrete Research*, *24*(2), 335–342. doi:10.1016/0008-8846(94)90060-4

Regourd, M. (1983). Microanalytical studies (X-ray photoelectron spectrometry) of surface hydration reactions of cement compounds. *Phil. Trans. R. Soc. Lond, A(310), 85-92.*

Renaudin, G., Filinchuk, Y., Neubauer, J. ve Goetz-Neunhoeffer, F. (2010). A comparative structural study of wet and dried ettringite. *Cement and Concrete Research*, *40*(3), 370–375.

Ricci, J. L., Weiner, M. J., Mamidwar, S. ve Alexander, H. (2008). 14 - Calcium sulfate. T. B. T.-B. and their C. A. Kokubo (Ed.), *Woodhead Publishing Series in Biomaterials* içinde (ss. 302–325). Woodhead Publishing. doi:https://doi.org/10.1533/9781845694227.2.302

Rodger, S. A. ve Double, D. D. (1984). The chemistry of hydration of high alumina cement in the presence of accelerating and retarding admixtures. *Cement and Concrete Research*, *14*(1), 73–82. doi:10.1016/0008-8846(84)90082-6

Rolnick, L. S. (1954). *The Stability of Gypsum and Anhydrate*. Massachusetts Institute of Technology.

Santacruz, I., Torre, Á. G. D. la, Álvarez-Pinazo, G., Cabeza, A., Cuesta, A., Sanz, J. ve Aranda, M. A. G. (2016). Structure of stratlingite and effect of hydration methodology on microstructure. *Advances in Cement Research*, *28*(1), 13–22. doi:10.1680/adcr.14.00104

Sarkar, R. (2018). Binders for Refractory Castables: An Overview. *International Ceramic Review*, *67*, 22–31. www.interceram-review.info adresinden erişildi.

Schmitt, A. K., Danišík, M., Aydar, E., En, S. ¸, Ulusoy, N. ve Lovera, O. M. (2014). Identifying the Volcanic Eruption Depicted in a Neolithic Painting at C ¸ atalhö yü k, Central Anatolia, Turkey. doi:10.1371/journal.pone.0084711

Scrivener, K. (2003). Calcium aluminate cements. *Advanced Concrete Technology* içinde (ss. 1–31). Elsevier Ltd. doi:10.1016/B978-075065686-3/50278-0

Scrivener, K. L., Cabiron, J. L. ve Letourneux, R. (1999). High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research*, *29*(8), 1215–1223. doi:10.1016/S0008-8846(99)00103-9

Scrivener, K. L. ve Capmas, A. (2003). Calcium Aluminate Cements. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* içinde (ss. 713–782). Elsevier Ltd. doi:10.1016/B978-075066256-7/50025-4

Senff, L., Labrincha, J. A., Ferreira, V. M., Hotza, D. ve Repette, W. L. (2009). Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials*, *23*(7), 2487–2491. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.02.005

Shimada, Y. ve Young, J. F. (2004). Thermal stability of ettringite in alkaline solutions at 80°C. *Cement and Concrete Research*, *34*(12), 2261–2268. doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.008

Singh, B., Majumdar, A. J. ve Quillin, K. (1999). Properties of BRECEM ten-year results. *Cement and Concrete Research*, *29*(3), 429–433. doi:10.1016/S0008-8846(98)00227-0

Singh, V. K. ve Glasser, F. P. (1988). High-temperature reversible moisture uptake in calcium aluminate, Ca12Al14O33-x(OH)2x. *Ceramics International*, *14*(1), 59–62. doi:10.1016/0272-8842(88)90019-3

Snelus, G. J., Gibb, T., Swann, J. C., Smith, H. ve Whamond, W. (1888). British Patent 10312. United Kingdom.

Son, H. M., Park, S., Kim, H. Y., Seo, J. H. ve Lee, H. K. (2019). Effect of CaSO4 on hydration and phase conversion of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*, *224*, 40–47. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.07.004

Son, H. M., Park, S. M., Jang, J. G. ve Lee, H. K. (2018). Effect of nano-silica on hydration and conversion of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*, *169*, 819–825. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.03.011

Swamy, R. N. ve Anand, K. L. (1974). Behaviour of High Alumina Cement Concrete under Sustained Loading. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers*, *57*(4), 651–671. doi:10.1680/iicep.1974.3899

Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry* (2nd editio.). Thomas Telford Publishing. doi:10.1680/cc.25929

Taylor, H. F. W. ve Turner, A. B. (1987). Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids. *Cement and Concrete Research*, *17*(4), 613–623. doi:10.1016/0008-8846(87)90134-7

Torréns-Martín, D. ve Fernández-Carrasco, L. (2013). Effect of sulfate content on cement mixtures. *Construction and Building Materials*, *48*, 144–150. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.106

Torréns-Martín, David, Fernández-Carrasco, L. ve Blanco-Varela, M. T. (2013). Conduction calorimetric studies of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *114*(2), 799–807. doi:10.1007/s10973-013-3003-9

Touche, M. (1926). *Le Ciment* (31. bs.). Paris.

Touzo, B., Gloter, A. ve Scrivener, K. L. (2001). Mineralogical composition of fondu revisited. R. J. Mangabhai ve F. P. Glasser (Ed.), *Proceedings of the International conference On Calcium Aluminate Cements (CAC) Held at Heriot-Watt University Edinburgh, Scotland, UK, 16 – 19 July 2001* içinde (ss. 55–65).

TS EN 196-3. (2017). *Çimento deney yöntemleri - Bölüm 3: Priz süreleri ve genleşme tayini*. Ankara.

Tzouvalas, G., Dermatas, N. ve Tsimas, S. (2004). Alternative calcium sulfate-bearing materials as cement retarders: Part I. Anhydrite. *Cement and Concrete Research*, *34*(11), 2113–2118. doi:10.1016/j.cemconres.2004.03.020

U.S. Geological Survey. (2020). *Mineral Commodity Summaries*. Virginia. doi:https://doi.org/10.3133/ mcs2020

Ukrainczyk, N., Matusinovic, T., Kurajica, S., Zimmermann, B. ve Sipusic, J. (2007). Dehydration of a layered double hydroxide-C2AH8. *Thermochimica Acta*, *464*(1–2), 7–15. doi:10.1016/j.tca.2007.07.022

Van Breugel, K. (1993). Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials.

Vicat, L. J. (1857). Recherches sur les causes chimiques de la destruction des composés hydrauliques par l'eau de mer, et sur les moyens d'apprécier leur résistance à cette action. V. Dalmont (Ed.), *Composes Hydrauliques* içinde (ss. 1–16).

Vitruvius ve Rowland, I. D. (1999). *Vitruvius: 'Ten Books on Architecture'*. (T. N. Howe, Ed.). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511840951

Wang, X., Gong, C., Lei, J., Dai, J., Lu, L. ve Cheng, X. (2021). Effect of silica fume and nano-silica on hydration behavior and mechanism of high sulfate resistance Portland cement. *Construction and Building Materials*, *279*, 122481. doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.122481

Wei, C. K., Davis, H. T., Davis, E. A. ve Gordon, J. (1985). Heat and mass transfer in water-laden sandstone: Microwave heating. *AIChE Journal*, *31*(5), 842–848. doi:10.1002/aic.690310521

Wells, L. S., Clarke, W. F. ve McMurdie, H. F. (1943). Study of the system CaO–Al2O3–H2O at temperatures of 21 and 90 C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, *30*(5), 367.

Winnefeld, F., Schöler, A. ve Lothenbach, B. (2016). *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. (K. Scrivener, R. Snellings ve B. Lothenbach, Ed.). Boca Raton: CRC Press.

Wolf, J. J., Jansen, D., Goetz-Neunhoeffer, F. ve Neubauer, J. (2020). Impact of varying Li2CO3 additions on the hydration of ternary CSA-OPC-anhydrite mixes. *Cement and Concrete Research*, *131*, 106015. doi:10.1016/j.cemconres.2020.106015

Xiaowei, Z., Chunxia, L. ve Junyi, S. (2016). Influence of tartaric acid on early hydration and mortar performance of Portland cement-calcium aluminate cement-anhydrite binder. *Construction and Building Materials*, *112*, 877–884. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.214

Xu, L., Wang, P. ve Zhang, G. (2012a). Calorimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of Portland cement–calcium aluminate cement mixtures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *110*(2), 725–731. doi:10.1007/s10973-011-1920-z

Xu, L., Wang, P. ve Zhang, G. (2012b). Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperatures. *Construction and Building Materials*, *31*, 347–352. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.078

Yahia, A. ve Tanimura, M. (2015). Rheology of belite-cement - Effect of w/c and high-range water-reducer type. *Construction and Building Materials*, *88*, 169–174.

doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.029

Zhang, J. ve Scherer, G. W. (2011). Comparison of methods for arresting hydration of cement. *Cement and Concrete Research*, *41*(10), 1024–1036. doi:10.1016/j.cemconres.2011.06.003

Zhang, L. ve Glasser, F. P. (2000). Critical examination of drying damage to cement pastes. *Advances in Cement Research*, *12*(2), 79–88. doi:10.1680/adcr.2000.12.2.79

Zhang, S., Xu, X., Memon, S. A., Dong, Z., Li, D. ve Cui, H. (2018). Effect of calcium sulfate type and dosage on properties of calcium aluminate cement-based self-leveling mortar. *Construction and Building Materials*, *167*, 253–262. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.01.146

Zhang, X., Yang, Y. ve Ong, C. K. (1997). Study of early hydration of OPC-HAC blends by microwave and calorimetry technique. *Cement and Concrete Research*, *27*(9), 1419–1428. doi:10.1016/S0008-8846(97)00124-5

Zhang, Z., Scherer, G. W. ve Bauer, A. (2018). Morphology of cementitious material during early hydration. *Cement and Concrete Research*, *107*, 85–100. doi:10.1016/j.cemconres.2018.02.004

Zhen, G., Lu, X., Cheng, X., Chen, H., Yan, X. ve Zhao, Y. (2012). Hydration process of the aluminate 12CaO7Al 2O 3-assisted Portland cement-based solidification/stabilization of sewage sludge. *Construction and Building Materials*, *30*, 675–681. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.049

Zhou, Q. ve Glasser, F. P. (2001). Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C. *Cement and Concrete Research*, *31*(9), 1333–1339. doi:10.1016/S0008-8846(01)00558-0

Zhou, Q., Lachowski, E. E. ve Glasser, F. P. (2004). Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cement and Concrete Research*, *34*(4), 703–710. doi:10.1016/j.cemconres.2003.10.027

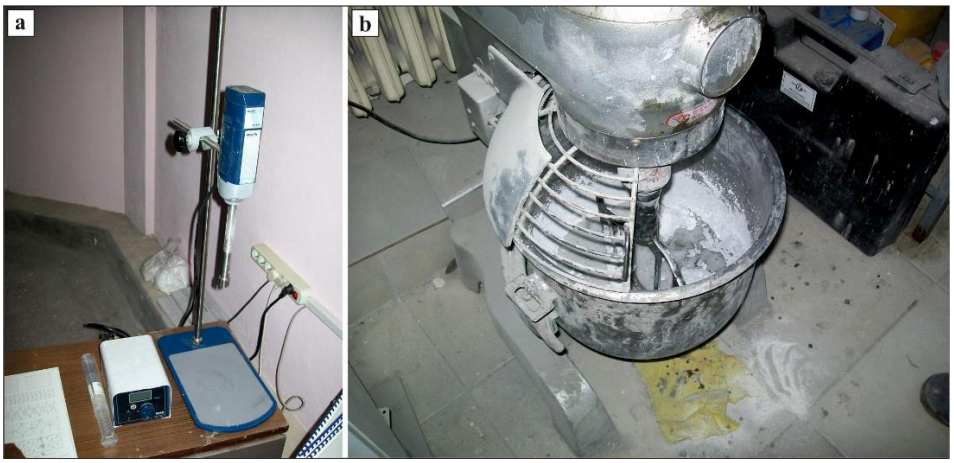
EKLER

EK-1. Priz hızlandırıcı ve akışkanlaştırıcının sistemlere eklenme yönteminin belirlenmesi

Çalışma kapsamında hazırlanan ikili ve üçlü sistemlerde kullanılan priz hızlandırıcı $LiSO_4$ ile akışkanlaştırıcı katkının karışımlara eklenme yöntemleri aşağıda açıklanan iki farklı yöntemle harç karışımlar hazırlanması ve bu karışımların 1. saat ile 1. gündeki dayanımlarını karşılaştırılması suretiyle incelenmiştir. Sistemlerde kullanılan $LiSO_4$'ün toz formda, akışkanlaştırıcının ise sıvı formda olması sebebiyle bu katkıların normal harç mikseri ile karıştırılarak homojen bir şekilde dağıtılamayacağı öngörülmüş, özellikle hızlı bir karıştırıcı yardımıyla ilk önce su içerisinde dağıtılması, daha sonra hazırlanan üçlü toz karışımlara katılması düşünülmüştür. Bu karşılaştırmanın yapılmasındaki bir diğer motivasyon ise, hazırlanan sistemlerden özellikle erken yaşta yüksek bir dayanım elde edilmesi ve bunun etkin bir şekilde yapılmak istenmesidir.

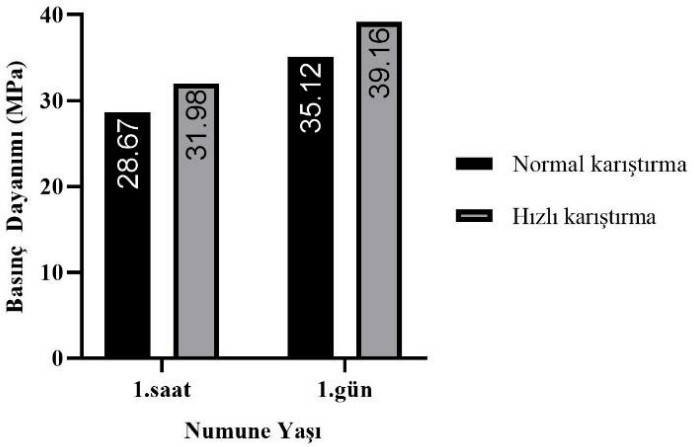
Bu kapsamda iki farklı karıştırma yöntemi aşağıdaki çizelgede verilen şekillerde uygulanmıştır.

Hızlı Karıştırma Yöntemi	Normal Karıştırma Yöntemi
1. $LiSO_4$ ve akışkanlaştırıcı, önce akışkanlaştırıcı sonra da $LiSO_4$ olacak şekilde karışım suyuna eklenmiştir. 2. Karışım suyu Şekil 1a'de görülen hızlı karıştırıcı ile 10000 rpm hızında 3 dk süre ile karıştırılmıştır 3. Hazırlanan çözelti önceden harç mikserinde kuru karıştırılan üçlü sisteme eklenmiş ve taze harç 3 dk boyunca karıştırılmıştır.	1. $LiSO_4$, üçlü sistemlerde kullanılan diğer toz malzemelerle birlikte Şekil 1b'deki harç mikserinde kuru olarak karıştırılmıştır. 2. Karışım suyu ve akışkanlaştırıcı birlikte önceden karıştırılmış toz karışıma ilave edilmiştir. 3. Üçlü taze harç sistemi 3 dk boyunca karıştırılmıştır.
• Hazırlanan harç 50×50×50 mm boyutlarındaki kalıplara dökülmüştür. • Dayanım testleri, 50×50×50 mm boyutlarındaki numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir.	



Şekil 1. Karıştırma yöntemlerinin belirlenmesinde kullanılacak yöntemler **a)** Hızlı karıştırıcı, **b)** Harç mikseri

Yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan küp numunelerden elde edilen 1 saatlik ve 1 günlük basınç dayamı sonuçları Şekil 2'deki grafikte verilmiştir. Grafikten de görülebileceği üzere, hızlı karıştırma yöntemi ile hazırlanan numunelerin basınç dayanımı, normal karıştırma yöntemiyle hazırlanan numunelerden ortalama 3-4 Mpa daha yüksek olmuştur. Karıştırma yöntemlerindeki bu bariz fark neticesinde, harç ve hamur tüm numunelerin karıştırılmasında, katkıların önceden su ile karıştırılıp çözelti haline getirildiği "hızlı karıştırma yöntemi" uygulanmıştır.



Şekil 2. İki farklı karıştırma yöntemiyle hazırlanan numunelerin basınç dayanımları

Ayrıca bu yöntem, nano katkılı karışımlar hazırlanırken sistemlere nano katkıların eklenmesi sırasında da aynı şekilde uygulanmıştır.