

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI NANOPARTİKÜLLERİN VE ENDÜSTRİYEL ATIKLARIN ÇİMENTO
HARCI ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

MERAL YILDIRIM ÖZEN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. EMEK MÖRÖYDOR DERUN**

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI NANOPARTİKÜLLERİN VE ENDÜSTRİYEL ATIKLARIN ÇİMENTO
HARCI ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

Meral YILDIRIM ÖZEN tarafından hazırlanan tez çalışması 08/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-07-01-DOP04 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim boyunca bilgi birikimi ve önerileri ile bana yol gösteren, çalışmamın her aşamasında desteğini yanımda hissettiğim sevgili tez danışmanım Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Doktora tezimin hazırlanma aşamasındaki desteklerinden, yönlendirmelerinden ve değerli yardımlarından dolayı kıymetli hocalarım Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN ve Prof.Dr. Gamze GÜÇLÜ'ye teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tezimin hazırlanması aşamasında benden fikirlerimi esirgemeyen Doç.Dr. Nurcan TUĞRUL'a, Doç.Dr. A. Seyhun KIPÇAK'a ve Doç.Dr. Müge SARI YILMAZ'a, Dr. Öğr. Üyesi Fatma Tuğçe ŞENBERBER'e teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca verdikleri destekleri, yardımları ve yol arkadaşlıkları için Dr. Nevin KARAMAHMUT MERMER'e, Kimya Yüksek Mühendisi Funda DEMİR'e, Kimya Yüksek Mühendisi Sıla KIZILTAŞ DEMİR'e ve Kimya Yüksek Mühendisi Gizem BALKAN'a çok teşekkür ederim. Ayrıca deneysel çalışmalarına desteklerinden dolayı Kimya Yüksek Mühendisi Fatma DUR ve Kimya Yüksek Mühendisi Kübra KUNT'a da teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda yaptığım test ve analizler aşamasında yardımcı olan başta Dr. Eyüp EREN, İnşaat Yüksek Mühendisi Cenk KILINÇ ve Fizik Mühendisi Arda IŞIK olmak üzere Türkiye Hazır Beton Birliği laboratuvarı çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

2228-B Yüksek Lisans Öğrencileri için Doktora Burs Programı kapsamında doktora eğitimime katkıda bulunan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca büyük bir özveri, sabır ve anlayışla beni destekleyen, her daim yanımda olduklarını bildiğim sevgili babam Yasin YILDIRIM, annem Fikriye YILDIRIM, kardeşlerim Semra YILDIRIM, Seda YILDIRIM ve Eda YILDIRIM'a sonsuz teşekkür ve sevgilerimi sunarım. Her zaman yanımda olup benden sabır ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim Mesut ÖZEN'e teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Bu tez çalışmamı çok sevdiğim, kıymetli aileme armağan ediyorum.

Mayıs, 2019

Meral YILDIRIM ÖZEN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT.....	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2	
ÇİMENTO KOMPOZİTLERİ	4
2.1 Beton.....	4
2.2 Çimento.....	5
2.2.1 Çimentonun hidratasyonu	5
2.2.2 Çimentonun prizi.....	8
2.3 Agregalar	8
2.4 Katkı Maddeleri	9
2.4.1 Kimyasal Katkılar	9
2.4.2 Mineral Katkılar	11
BÖLÜM 3	
YAPI MALZEMESİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN ENDÜSTRİYEL ATIKLAR	13
3.1 Endüstriyel Atıklar.....	13

3.1.1	Uçucu Küller	14
3.1.2	Bor Sanayii Atıkları	16
3.1.3	Altın Madeni Atıkları	17
BÖLÜM 4		
NANOTEKNOLOJİNİN YAPI MALZEMELERİNDE KULLANIMI.....		20
4.1	Nanopartiküllerin Çimento Kompozitlerinin Özelliklerine Etkileri	22
4.1.1	Çimento Kompozitlerinin Özellikleri Üzerine SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ve CuO Nanopartiküllerinin Etkisi	23
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		26
5.1	Hammaddeler	26
5.2	Hammaddelerin Temini ve Hazırlanması	26
5.2.1	Çimento ve Klinker	26
5.2.2	Endüstriyel Atıklar	27
5.2.3	Standart kum	27
5.2.4	Karışım Suyu	27
5.2.5	Süper akışkanlaştırıcı	28
5.2.6	Nanopartiküller	28
5.3	Hammaddelerin Karakterizasyonu	29
5.4	Harçların Hazırlanması	29
5.4.1	Referans Çimento Harçlarının Hazırlanması	30
5.4.2	Nanopartikül İçeren Çimento Harçlarının Hazırlanması	32
5.5	Harçların Priz Sürelerinin Belirlenmesi	37
5.6	Sertleşmiş Harçlara Uygulanan Deneyler	37
BÖLÜM 6		
DENEYSEL SONUÇLAR		43
6.1	Hammaddelere ait Karakterizasyon Sonuçları.....	43
6.2	Taze Harçların Priz Süresi Deneyi Sonuçları.....	51
6.3	Nanopartikül İçeren Harçların Basma Dayanımı Sonuçları.....	55
6.4	Nanopartikül İçeren Harçların Eğilme Dayanımı Sonuçları.....	66
6.5	Nanopartikül İçeren Harçlara ait XRD Sonuçları	74
6.6	Nanopartikül İçeren Harçlara ait FT-IR Sonuçları.....	76
6.7	Nanopartikül İçeren Harçlara ait DTA/TG Sonuçları	78
6.8	Nanopartikül İçeren Harçlara ait BET Sonuçları.....	86
6.9	Nanopartikül İçeren Harçlara ait Su Absorpsiyonu Testi Sonuçları	91
6.10	Nanopartikül İçeren Harçlara ait SEM Sonuçları.....	95
BÖLÜM 7		
SONUÇ VE ÖNERİLER		99
KAYNAKLAR.....		106

EK-A

XRD SONUÇLARI	113
A-1 Nano-CuO İçeren Harçlara ait XRD Paternleri.....	113
A-2 Nano-SiO ₂ İçeren Harçlara ait XRD Paternleri.....	115
A-3 Nano-Al ₂ O ₃ İçeren Harçlara ait XRD Paternleri	118

EK-B

FT-IR SONUÇLARI	121
B-1 Nano-CuO İçeren Harçlara ait FT-IR Spektrumları	121
B-2 Nano-SiO ₂ İçeren Harçlara ait FT-IR Spektrumları.....	123
B-3 Nano-Al ₂ O ₃ İçeren Harçlara ait FT-IR Spektrumları.....	125

EK-C

DTA SONUÇLARI	128
C-1 Nano-CuO İçeren Harçlara ait DTA Sonuçları	128
C-2 Nano-SiO ₂ İçeren Harçlara ait DTA Sonuçları	131
C-3 Nano-Al ₂ O ₃ İçeren Harçlara ait DTA Sonuçları	133

EK-D

SU ABSORPSİYONU SONUÇLARI	135
D-1 Nano-CuO İçeren Harçlara ait Su Absorpsiyonu Sonuçları	135
D-2 Nano-SiO ₂ İçeren Harçlara ait Su Absorpsiyonu Sonuçları	136
D-3 Nano-Al ₂ O ₃ İçeren Harçlara ait Su Absorpsiyonu Sonuçları.....	138
ÖZGEÇMİŞ	140

SİMGE LİSTESİ

%	Yüzde
>	Büyüktür
°C	Celsius derece
µm	Mikrometre
µV	Mikrovolt
Å	Angstrom
g	Gram
KBr	Potasyum bromür
kV	Kilovolt
M	Molarite
ml	Mililitre
mm	Milimetre
MPa	Mega Pascal
N/s	Newton/saniye
nm	Nanometre
Ø	Çap
β	2θ açısındaki 'Full width at half maximum' değeri
ΔG	Çekirdeklenme serbest enerjisi
Θ	Bragg açısı
λ	X-ışınlarının dalga boyu

KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	Amerikan standartları (American Society for Testing and Materials)
B	Altın madeni atığı
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJ	Borjips
BRX	Boraks atığı
BS	İngiliz standardı (British standard)
C ₂ S	Dikalsiyum silikat
C ₃ S	Trikalsiyum silikat
C-A-H	Kalsiyum alümina hidrat
CEM I	Portland çimentosu
CH	Kalsiyum hidroksit
C-S-H	Kalsiyum silikat hidrat
D	Debye- Scherrer eşitliğinde parçacık büyüklüğü
dak	dakika
DTA/TG	Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetri
EN	Avrupa standartları (Europeane Norm)
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
I	Çekirdeklenme hızı
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
ITZ	Çimento ve agrega ara yüzeyi (Interfacial Transition Zone)
K	Boltzmann faktörü
LS	Lignosülfonat türevleri
MW _{CH}	Kalsiyum hidroksitin molekül ağırlığı
MW _H	Suyun molekül ağırlığı
N _T	Çekirdeklenme yüzey alanı
P/P ₀	BET analizinde bağıl basınç değeri
PCE	Polikarboksilatlar, akrilik kopolimerler
pdf	Powder diffraction file number
PMS	Polimelamin sülfonatlar
PNS	Polinaftalin sülfonatlar
S _{BET}	BET yüzey alanı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
T	Sıcaklık

THBB	Türkiye Hazır Beton Birliği
TS	Türk standartları
UK	Uçucu kül
WL _{CH}	Kalsiyum hidroksit bozunmasından kaynaklı kütle kaybı
XRD	X-ışınları kırınımı (X-ray Diffraction)
XRF	X-ışını floresans spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Çimento hamurunda oluşan etrenjit	6
Şekil 2.2 Portland çimentosunun hidratasyonu sırasında ısı çıkış hızı	7
Şekil 2.3 Kimyasal katkıların partiküllerin dağılmasına etki mekanizması	10
Şekil 3.1 2017 ve 2018 yıllarında başlıca altın üreticisi ülkelerin altın	18
üretim miktarları	
Şekil 5.1 Çimento mikseri	31
Şekil 5.2 Sarsma tablası	31
Şekil 5.3 Nem kabini	32
Şekil 5.4 Kullanılan numune kalıpları	33
Şekil 5.5 Vikat cihazı ve vikat kalıbı	37
Şekil 5.6 Basma (a) ve eğilme (b) dayanımı testlerinde yükün durumu	38
Şekil 5.7 Üretilen çimento harçları	38
Şekil 5.8 Otomatik çimento basma ve eğilme deney presi	39
Şekil 5.9 FT-IR spektrometresi	40
Şekil 5.10 DTA/TG termal analiz cihazı	40
Şekil 5.11 Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizi cihazı	41
Şekil 5.12 Taramalı elektron mikroskobu	41
Şekil 6.1 Çimento ve klinkerin X-ışını difraktogramları	44
Şekil 6.2 Bor atıklarına ait XRD paternleri	45
Şekil 6.3 Uçucu kül ve altın madeni atığına ait XRD paternleri	45
Şekil 6.4 Çimentonun SEM görüntüsü	46
Şekil 6.5 Klinkerin SEM görüntüsü	46
Şekil 6.6 Borjipsin SEM görüntüsü	47
Şekil 6.7 Boraks atığına ait SEM görüntüsü (10000X büyütme)	47
Şekil 6.8 Uçucu küle ait SEM görüntüsü (10000X büyütme)	48
Şekil 6.9 Altın madeni atığına ait SEM görüntüsü (1000X büyütme)	48
Şekil 6.10 70°C'de 3 saatte üretilen nano-CuO'a ait XRD paterni	50
Şekil 6.11 Nano-CuO'a ait SEM görüntüsü	50
Şekil 6.12 Nano- SiO ₂ 'e ait SEM görüntüsü	51
Şekil 6.13 Nano- Al ₂ O ₃ 'e ait SEM görüntüsü	51
Şekil 6.14 Nano-CuO ve a) Borjips, b) Boraks atığı, c) Altın madeni atığı,	
d) Uçucu kül içeren harçlara ait priz süresi sonuçları	52

Şekil 6.15	Nano- SiO ₂ ve a) Borjips, b) Boraks atığı, c) Altın madeni atığı, d) Uçucu kül içeren harçlara ait priz süresi sonuçları	54
Şekil 6.16	Nano- Al ₂ O ₃ ve a) Borjips, b) Boraks atığı, c) Altın madeni atığı, d) Uçucu kül içeren harçlara ait priz süresi sonuçları	55
Şekil 6.17	Borjips ve nano-CuO içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları....	56
Şekil 6.18	Boraks atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları.....	57
Şekil 6.19	Altın madeni atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları.....	57
Şekil 6.20	Uçucu kül ve nano-CuO içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları.....	58
Şekil 6.21	Borjips ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları.....	59
Şekil 6.22	Boraks atığı ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları.....	60
Şekil 6.23	Altın madeni atığı ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları.....	61
Şekil 6.24	Uçucu kül ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları.....	62
Şekil 6.25	Borjips ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları.....	63
Şekil 6.26	Boraks atığı ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları.....	64
Şekil 6.27	Altın madeni atığı ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları.....	64
Şekil 6.28	Uçucu kül ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları.....	65
Şekil 6.29	Borjips ve nano-CuO içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları.....	66
Şekil 6.30	Boraks atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları.....	67
Şekil 6.31	Altın madeni atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları.....	68
Şekil 6.32	Uçucu kül ve nano-CuO içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları.....	68
Şekil 6.33	Borjips ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları.....	69
Şekil 6.34	Boraks atığı ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları.....	70
Şekil 6.35	Altın madeni atığı ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları.....	71
Şekil 6.36	Uçucu kül ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları.....	71
Şekil 6.37	Borjips ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları.....	72

Şekil 6.38	Boraks atığı ve nano- Al_2O_3 içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları	72
Şekil 6.39	Altın madeni atığı ve nano- Al_2O_3 içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları	73
Şekil 6.40	Uçucu kül ve nano- Al_2O_3 içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları	73
Şekil 6.41	Nano-CuO içeren optimum harçların XRD paternleri (P: Portlandit, Q: Kuvars, K: Kalsit, C: kalsiyum silikat hidrat, A: Kalsiyum alümina silikat)	74
Şekil 6.42	Nano- SiO_2 içeren optimum harçların XRD paternleri	75
Şekil 6.43	Nano- Al_2O_3 içeren optimum harçların XRD paternleri	75
Şekil 6.44	Nano-CuO içeren optimum harçların FT-IR spektrumları	77
Şekil 6.45	Nano- SiO_2 içeren optimum harçların FT-IR spektrumları	77
Şekil 6.46	Nano- Al_2O_3 içeren optimum harçların FT-IR spektrumları	78
Şekil 6.47	Nano-CuO içeren optimum harçlara ait DTA grafiği	80
Şekil 6.48	Nano- SiO_2 içeren optimum harçlara ait DTA grafiği	82
Şekil 6.49	Nano- Al_2O_3 içeren optimum harçlara ait DTA grafiği	85
Şekil 6.50	Borjips ve nanopartikül kullanılarak hazırlanan harçların su absorpsiyonu değerleri	91
Şekil 6.51	Boraks atığı ve nanopartikül kullanılarak hazırlanan harçların su absorpsiyonu değerleri	92
Şekil 6.52	Altın madeni atığı ve nanopartikül kullanılarak hazırlanan harçların su absorpsiyonu değerleri	93
Şekil 6.53	Uçucu kül ve nanopartikül kullanılarak hazırlanan harçların su absorpsiyonu değerleri	94
Şekil 6.54	Borjips ile hazırlanan optimum çimento harçlara ait SEM görüntüleri	96
Şekil 6.55	Boraks atığı ile hazırlanan optimum çimento harçlarına ait SEM görüntüleri	97
Şekil 6.57	Uçucu kül ile hazırlanan optimum çimento harçlara ait SEM görüntüleri ...	98
Şekil A-1.1	Borjips ve nano-CuO içeren harçların XRD paternleri	113
Şekil A-1.2	Boraks atığı ve nano-CuO içeren harçların XRD paternleri	114
Şekil A-1.3	Altın madeni atığı ve nano-CuO içeren harçların XRD paternleri	114
Şekil A-1.4	Uçucu kül ve nano-CuO içeren harçların XRD paternleri	115
Şekil A-2.1	Borjips ve nano- SiO_2 içeren harçların XRD paternleri	115
Şekil A-2.2	Boraks atığı ve nano- SiO_2 içeren harçların XRD paternleri	116
Şekil A-2.3	Altın madeni atığı ve nano- SiO_2 içeren harçların XRD paternleri	116
Şekil A-2.4	Uçucu kül ve nano- SiO_2 içeren harçların XRD paternleri	117
Şekil A-3.1	Borjips ve nano- Al_2O_3 içeren harçların XRD paternleri	118
Şekil A-3.2	Boraks atığı ve nano- Al_2O_3 içeren harçların XRD paternleri	119
Şekil A-3.3	Altın madeni atığı ve nano- Al_2O_3 içeren harçların XRD paternleri	119
Şekil A-3.4	Uçucu kül ve nano- Al_2O_3 içeren harçların XRD paternleri	120
Şekil B-1.1	Borjips ve nano-CuO içeren harçların FT-IR spektrumları	121
Şekil B-1.2	Boraks atığı ve nano-CuO içeren harçların FT-IR spektrumları	122
Şekil B-1.3	Altın madeni atığı ve nano-CuO içeren harçların FT-IR spektrumları	122
Şekil B-1.4	Uçucu kül ve nano-CuO içeren harçların FT-IR spektrumları	123
Şekil B-2.1	Borjips ve nano- SiO_2 içeren harçların FT-IR spektrumları	123

Şekil B-2.2 Boraks atığı ve nano-SiO ₂ içeren harçların FT-IR spektrumları	124
Şekil B-2.3 Altın madeni atığı ve nano-SiO ₂ içeren harçların FT-IR spektrumları	124
Şekil B-2.4 Uçucu kül ve nano-SiO ₂ içeren harçların FT-IR spektrumları	125
Şekil B-3.1 Borjips ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçların FT-IR spektrumları	125
Şekil B-3.2 Boraks atığı ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçların FT-IR spektrumları	126
Şekil B-3.3 Altın madeni atığı ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçların FT-IR spektrumları.....	126
Şekil B-3.4 Uçucu kül ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçların FT-IR spektrumları	127
Şekil C-1.1 Borjips ve nano-CuO içeren harçlara ait DTA sonuçları	128
Şekil C-1.2 Boraks atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait DTA sonuçları.....	129
Şekil C-1.3 Altın madeni atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait DTA sonuçları.....	129
Şekil C-1.4 Uçucu kül ve nano-CuO içeren harçlara ait DTA sonuçları.....	130
Şekil C-2.1 Borjips ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait DTA sonuçları	131
Şekil C-2.2 Boraks atığı ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait DTA sonuçları.....	131
Şekil C-2.3 Altın madeni atığı ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait DTA sonuçları	132
Şekil C-2.4 Uçucu kül ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait DTA sonuçları.....	132
Şekil C-3.1 Borjips ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçlara ait DTA sonuçları	133
Şekil C-3.2 Boraks atığı ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçlara ait DTA sonuçları.....	133
Şekil C-3.3 Altın madeni atığı ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçlara ait DTA sonuçları	134
Şekil C-3.4 Uçucu kül ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçlara ait DTA sonuçları.....	134
Şekil D-1.1 Borjips ve nano-CuO içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları	135
Şekil D-1.2 Boraks atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları..	135
Şekil D-1.3 Altın madeni atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait su absorpsiyonu	136
sonuçları.....	
Şekil D-1.4 Uçucu kül ve nano-CuO içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları.....	136
Şekil D-2.1 Borjips ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları	136
Şekil D-2.2 Boraks atığı ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları..	137
Şekil D-2.3 Altın madeni atığı ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait su absorpsiyonu	137
sonuçları.....	
Şekil D-2.4 Uçucu kül ve nano-SiO ₂ içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları.....	137
Şekil D-3.1 Borjips ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları	138
Şekil D-3.2 Boraks atığı ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçlara ait su absorpsiyonu	138
sonuçları.....	
Şekil D-3.3 Altın madeni atığı ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçlara ait	138
su absorpsiyonu sonuçları.....	
Şekil D-3.4 Uçucu kül ve nano-Al ₂ O ₃ içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları...	139

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 EN 197-1 ve ASTM C 618 standardına göre uçucu kül türleri.....	15
Çizelge 5.1 Süper akışkanlaştırıcıya ait teknik özellikler	28
Çizelge 5.2 Bor atığı ve nano-CuO içeren çimento harçlarına ait bileşim	34
Çizelge 5.3 Altın madeni atığı, uçucu kül ve nano-CuO içeren çimento harçlarına ait bileşim	34
Çizelge 5.4 Bor atığı ve nano-SiO ₂ içeren çimento harçlarına ait bileşim	35
Çizelge 5.5 Altın madeni atığı, uçucu kül ve nano-SiO ₂ içeren çimento harçlarına ait bileşim	35
Çizelge 5.6 Bor atığı ve nano-Al ₂ O ₃ içeren çimento harçlarına ait bileşim	36
Çizelge 5.7 Altın madeni atığı, uçucu kül ve nano-CuO içeren çimento harçlarına ait bileşim	36
Çizelge 6.1 Çimento ve klinkere ait özellikler.....	43
Çizelge 6.2 Endüstriyel atıklar ve kuma ait kimyasal özellikler	44
Çizelge 6.3 Üretilen CuO nanopartiküllerine ait XRD sonuçları	49
Çizelge 6.4 Nano-CuO içeren harçların Ca(OH) ₂ içeriği	81
Çizelge 6.5 Nano-SiO ₂ içeren harçların Ca(OH) ₂ içeriği	83
Çizelge 6.6 Nano-Al ₂ O ₃ içeren harçların Ca(OH) ₂ içeriği	85
Çizelge 6.7 Nano-CuO içeren çimento harçlarına ait BET spesifik alanı ve gözenek hacmi	87
Çizelge 6.8 Nano-SiO ₂ içeren çimento harçlarına ait BET spesifik alanı ve gözenek hacmi	89
Çizelge 6.9 Nano-Al ₂ O ₃ içeren çimento harçlarına ait BET spesifik alanı ve gözenek hacmi	90

FARKLI NANOPARTİKÜLLERİN VE ENDÜSTRİYEL ATIKLARIN ÇİMENTO HARCI ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Meral YILDIRIM ÖZEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Nanopartiküller yüksek yüzey alanları, harç içinde dolgu malzemesi görevi görebilmeleri ve ikincil hidratasyon reaksiyonlarında kullanılmaları sebebiyle çimento esaslı kompozitlerin mekanik, termal ve durabilite gibi özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında farklı oranlarda bor sanayi atıkları, altın madeni atığı ve uçucu kül kullanılarak referans çimento harçları hazırlanmıştır. Atık içerikli harçlar değişen oranlarda nano-CuO, nano-SiO₂ ve nano-Al₂O₃ ile katkılandırılarak harçların özellikleri üzerine bu nanopartiküllerin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla harçlara priz süresi, basma ve eğilme dayanımı ve su absorpsiyonu testleri ile XRD, BET, FT-IR ve SEM analizleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar optimum nanopartikül oranlarında harçlarının harçların mekanik dayanımının arttığını, su absorpsiyonunun düştüğünü, yapıdaki kalsiyum hidroksit miktarlarında azalma meydana geldiğini ve harçların mikroyapısının geliştirildiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Altın madeni atığı, bor atıkları, çimento harcı, nanopartikül, uçucu kül.

**EVALUATION OF DIFFERENT NANOPARTICLES AND INDUSTRIAL WASTES
IN CEMENT MORTAR PRODUCTION**

Meral YILDIRIM ÖZEN

Department of Chemical Engineering

PhD. Thesis

Adviser: Assoc.Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Nanoparticles are used in the composition of cement based composites to improve their mechanical, thermal and durability etc. properties due to their high surface areas, their nano-fillers effect and their consumption in the secondary hydration reactions.

In this thesis, reference cement mortars were prepared by using boron industry wastes, gold mine waste and fly ash in different ratios. The effects of nano-CuO, nano-SiO₂, and nano-Al₂O₃ on properties of mortars were investigated by the addition of these nanoparticles with different ratios. For this purpose, setting time, compressive and flexural strength and water absorption test was carried out and XRD, BET, FT-IR and SEM analyses were applied to the mortars. The results showed that the mechanical strength of mortar mortars increased, water absorption decreased, the amount of calcium hydroxide in the structure decreased and the internal structure of the mortars was improved by using optimum nanoparticle ratios.

Keywords: Boron wastes, gold mine tailings, fly ash, mortar, nanoparticles.

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Beton; ucuz olması, mekanik olarak yüksek dayanım göstermesi, dış etkilere dayanıklı olması ve ihtiyaca uygun olarak kolayca şekillendirilebilmesinden dolayı en fazla kullanılan yapı malzemesidir. Ancak betonun ana bağlayıcı bileşeni olarak çimento üretiminde doğal habitat ve fosil yakıtların tükenmesi, yüksek CO₂ ve diğer sera gazı emisyonları gibi bazı dezavantajlar söz konusudur. Bu nedenle, çimento yerine tamamlayıcı malzemeler veya alkali aktive edilmiş yeni bağlayıcılar geliştirmek gibi alternatif sistemlerin araştırılmasına olan ilgi artmıştır. Yapılan araştırmalar çeşitli endüstriyel atıkların çimento yerine kullanımının sürdürülebilirlik açısından önemli olmasının yanı sıra bazı durumlarda çimento kompozitinin özelliklerini Portland çimentosuna oranla geliştirdiğini göstermiştir [1].

Günümüzde birçok sanayi kolunda çeşitli özelliklere sahip atık veya yan ürün ortaya çıkmaktadır. Uçucu kül, pirinç kabuğu külü, cüruf, silis dumanı gibi endüstriyel atıklar çimento kompozitlerinin yapısında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu atıkların kullanımı çimento kullanımını azaltarak CO₂ emisyonunu düşürmekte ve böylece küresel ısınma ile mücadelede katkı sağlamaktadır [2].

Nano boyuttaki partiküller yüksek kimyasal reaktivite sağlayan yüksek yüzey/hacim oranına sahiptir. Nanopartiküller çimento fazlarının hidrasyon reaksiyonu için bir çekirdek görevi görerek hidrasyon reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleşmesini sağlar. Ayrıca nano-takviye/dolgu malzemesi olarak çimento kompozitlerinin mikroyapısının ve

çimento ve agrega ara yüzeyinin (Interfacial Transition Zone, ITZ) daha kompakt olmasını sağlayarak gözenekliliği düşürür [3, 4].

Nanomalzemelerin çimento kompozitlerinin yapısında kullanılması bu malzemelerin yapısal verimliliğinin, durabilitesinin ve dayanıklılığının geliştirilmesine katkı sağlayarak yapı malzemelerinin daha kaliteli ve uzun ömürlü olmasına yardımcı olmaktadır [1]. Bu sebeple son yıllarda nanomalzemelerin hem tek başına hem de çeşitli endüstriyel atıklarla beraber çimento kompozitlerinin yapısında kullanımına olan ilgi artmıştır. Ekonomik, çevresel ve üretilen kompozitlerin performansı gibi kıstaslar göz önünde bulundurulduğunda endüstriyel atık ve nanomalzeme içerikli çimento kompozitlerinin üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi önem arz etmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Yürütülen tez çalışmasının amacı ülkemizin sanayi üretimi sırasında açığa çıkan atıkların çimento harcı bileşiminde nano boyuttaki metal oksitlerle kullanılmasıyla çevreci, ekonomik, fiziksel/mekanik özellikleri geliştirilmiş çimento harçlarının üretilmesidir. Bu amaç doğrultusunda belirlenen miktarlardaki bor sanayi atıkları, uçucu kül ve altın madeni arıtma çamuru farklı oranlardaki SiO_2 , CuO ve Al_2O_3 nanopartikülleriyle beraber çimento harcının bileşiminde kullanılmıştır. Nanopartiküllerin taze ve sertleşmiş çimento harçlarının priz süresi, basma ve eğilme dayanımı, su absorpsiyonu gibi özellikleri test edilmiş ve çeşitli enstrümantal analiz yöntemleriyle nanopartiküllerin harçların kimyasal yapısında ve mikrogözenekliliğinde ne tür değişimlere yol açtığı incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Çevresel ve ekonomik kaygılar sebebiyle çimento kompozitlerinin daha ekonomik ve çevre dostu hale getirilmesine yönelik araştırmalar son yıllarda artış göstermiştir. Endüstriyel atıkların çimento kompozitlerinin bileşiminde kullanılması özellikle bu noktada önem kazanmaktadır. Ancak aynı zamanda atık içeren harçların dayanım ve durabilitelerinin de sürdürülebilir şekilde geliştirilmesi dikkate alınması gereken bir husustur. Bu noktada da son yıllarda nanoteknolojiden faydalanmaya gidilmiştir.

İncelenen literatür çalışmalarında yüksek oranda uçucu kül, yüksek fırın cürufu gibi endüstriyel atıklar ve çeşitli nanopartiküller bir arada kullanılarak çimento kompozitlerinin özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Bu tez çalışması kapsamında ise daha önce literatürde nanopartiküllerle beraber kullanılmayan çeşitli endüstriyel atıklar çimento harcı bileşiminde kullanılacaktır. Tez çalışmasında iki tür bor atığı (borjips ve boraks atığı), altın madeni atığı ve uçucu kül CuO , SiO_2 ve Al_2O_3 nanopartikülleriyle beraber kullanılarak çimento harçları hazırlanacaktır. Harç bileşiminde ön denemeler sonucunda belirlenen atık oranları sabit tutularak nanopartiküllerin oranları değiştirilerek hem nanopartikül türünün hem de nanopartikül miktarının harçların özellikleri üzerine etkisi incelenecektir. Nanopartiküllerin endüstriyel atıklarla hazırlanan harçların priz süresine, eğilme ve basma dayanımına, mikro yapısına, hidratasyon ürünlerine etkisi çeşitli test ve analizler kullanılarak belirlenecektir.

Bu çalışmada endüstriyel atıkların yapı sanayinde değerlendirilmesiyle atıkların depolanması, çevreye verdikleri zarar gibi ekonomik maliyetlerin önüne geçilmesi araştırılacaktır. Böylece çimento kompozitlerinin bileşiminde daha az çimento kullanılarak çimento üretimi sonucu açığa çıkan CO_2 emisyonunun azaltılması da hedeflenmektedir. Ayrıca nano boyuttaki çeşitli oksitlerin de harç bileşiminde kullanılmasıyla harçların mekanik, kimyasal ve fiziksel etkilere dayanımlarının arttırılması amaçlanmaktadır. Kullanılan atık ve nanopartikül kombinasyonları açısından yapılan çalışma daha önce yürütülen çalışmalardan farklılık arz etmesi nedeniyle özgün bir çalışmadır.

ÇİMENTO KOMPOZİTLERİ

2.1 Beton

Beton; su, bağlayıcı maddeler (çimento, puzolanlar), katkı maddeleri ve agrega parçacıklarının karıştırılması ile üretilen çimento esaslı kompozit bir maddedir. Bu bileşenlerin karıştırılmasıyla elde edilen ürün, sahip olabileceği özellikler ve kullanılabileceği uygulamalar açısından çok yönlüdür. Bu sebeple beton en çok kullanılan yapı malzemesidir. Betonun çelik gibi alternatif malzemelerle beraber temel yapı malzemesi olarak kullanılmasının birçok sebebi vardır. Betonu oluşturan bileşenlerin ekonomik açıdan temin edilmesi kolaydır ve dünyanın birçok yerinde bu bileşenler mevcuttur. Uygulaması az enerji gerektirir ve hem yapısal hem de çevresel etkilere karşı iyi dirençlidir. Beton kullanılarak üretilen farklı yapı elemanları kolayca farklı şekil ve ebatlarda kalıplanabilir [5].

Çok sayıda farklı bileşenleri olması sebebiyle çeşitli özelliklere sahip beton üretmek mümkündür. Betonun kıvamı kurudan akıcıya veya basınç dayanımı 0,5 MPa'dan 800 MPa'a kadar geniş bir yelpazede değiştirilebilir.

İyi bir beton üretebilmek için dikkat edilmesi gereken iki kistas vardır. Betonun bir yandan, taze iken karıştırma, nakliye ve dökme gerekliliklerini tatmin edici bir şekilde karşılaması ve diğer taraftan da sertleştğinde ondan beklenen özellikleri (mekanik dayanım, deforme olamama, dayanıklılık vb.) göstermesi gerekir [5].

2.2 Çimento

Çimento, uygun hidratasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi sonucunda sertleşerek maddelerin birbirine yapışmasını sağlayan hidrolik bir bağlayıcıdır. Çimentonun temel bileşeni, kireçtaşı ve kil gibi hammaddelerin öğütülüp homojen hale getirilip döner fırınlarda 1200-1500°C’de pişirilmesi ile elde edilen klinkerdir. Çimento öğütme değirmenlerine alınan klinker burada alçıtaşı ile beraber öğütülerek çimento elde edilir. Çimentonun yapısını oluşturan ana bileşenler dikalsiyum silikat ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$), trikalsiyum silikat ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$), trikalsiyum alüminat ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) ve tetrakalsiyum alüminoferrit ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$) [6].

2.2.1 Çimentonun hidratasyonu

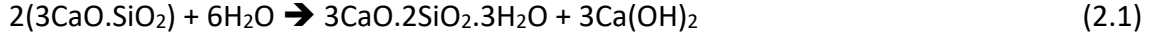
Çimentonun su ile temas etmesi sonucu meydana gelen hidratasyon reaksiyonları kompleks ve heterojen reaksiyonlardır. Çimentonun yapısında bulunan tüm bileşenler su ile aynı anda reaksiyon vermekte ve sıcaklık, basınç, konsantrasyon, çimentoyu oluşturan bileşenlerin inceliği, yüzey özellikleri gibi özellikler reaksiyon mekanizmasını etkilemektedir. Aşağıda verilen reaksiyon basamakları her bir hidratasyon reaksiyonunda görülebilir:

- Faz sınırlarında reaksiyonların meydana gelmesi
- Çekirdek oluşumu, çekirdeklenme
- Kütlenin substratlardan ürünlere taşınması; bu temelde difüzyon yoluyla meydana gelir.
- Hidrate olan kristallerin büyümesi, kristalizasyonu

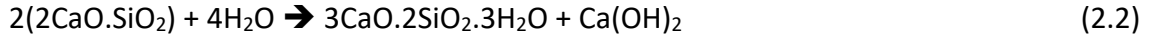
Çimento yapısındaki kalsiyum silikatların ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ve $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$) su ile reaksiyonları süresince kalsiyum silikat hidratlar ve kalsiyum hidroksit (CH) oluşur. Oluşan kalsiyum silikat hidratların yapısı hidratasyon süresince değişiklik gösterirken su/binder oranı ve sıcaklıktan etkilenir. Elde edilen reaksiyon ürünü C-S-H (kalsiyum silikat hidrat) olarak gösterilir [7].

Trikalsiyum silikat (C_3S) su ile reaksiyona girdiğinde hidratasyon reaksiyonları hızlı bir şekilde başlar ve yapıdaki silika miktarı hızla azalır. Kalsiyum hidroksit kristalleri ve amorf

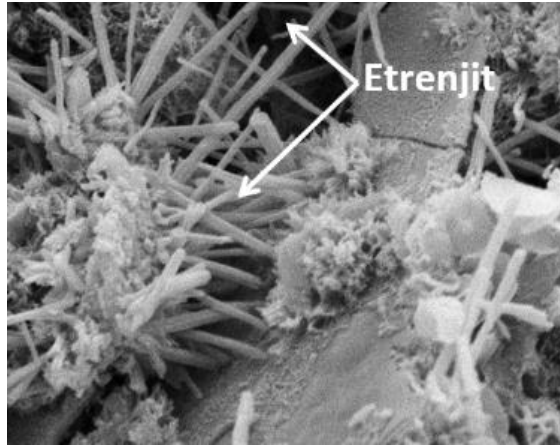
yapıdaki kalsiyum silikat hidratlar oluşur. Trikalsiyum silikatın (C_3S) su ile reaksiyonuna ait genel denklem 2.1’de verilmiştir.



Dikalsiyum silikatın (C_2S) su ile reaksiyonu C_3S ’a oranla daha yavaş gerçekleşir. Ancak C_2S ’in hidratasyonu yavaş olmasına rağmen çimento kompozitlerine sürekli dayanım kazandırır. Dikalsiyum silikatın (C_2S) su ile reaksiyonuna ait genel denklem 2.2’de verilmiştir.



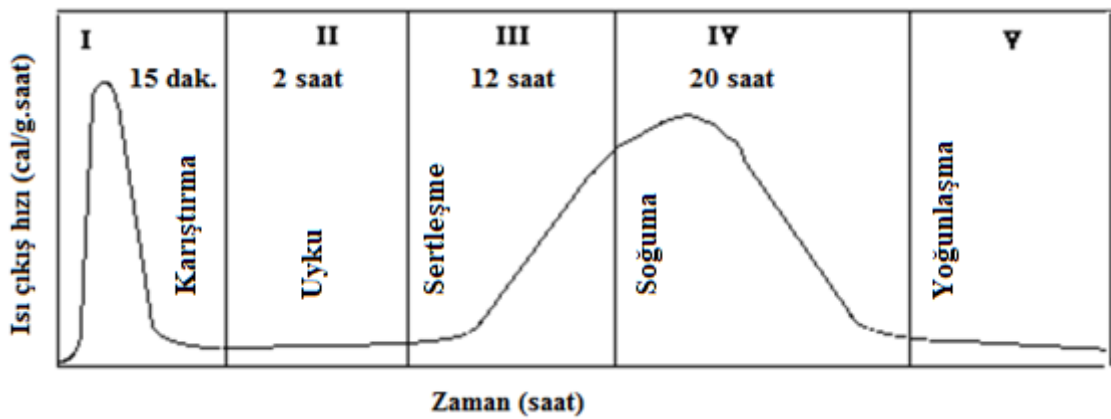
Çimento yapısındaki alüminatlar ilk olarak karışım suyunda çözünen sülfat bileşikleri (alçı taşının bileşiminden kaynaklı) ile reaksiyon vererek etrenjiti ($3CaO.2Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$) oluştururlar. İnce iğneler şeklindeki etrenjit (Şekil 2.1) alüminatların yüzeyini kaplar ve böylece alüminatların su ile temasını azaltarak çimentonun hızlı şekilde priz almasını (ani priz) önler [8]. Çimentoya alçı taşı katılmadığı durumlarda, yapıdaki alüminatlar su ile çok hızlı şekilde reaksiyon verir ve kalsiyum-alüminosülfat ürünlerinin oluşmasına neden olur. Ancak kalsiyum-alüminosülfatlar çimento hamurunun dayanımına katkı sağlamadıkları gibi dayanımı sağlayan ana bileşen olan C-S-H jellerinin oluşumunu da yavaşlatır.



Şekil 2.1 Çimento hamurunda oluşan etrenjit [9]

Çimentonun hidratasyonu ekzotermik bir reaksiyondur ve hidratasyon süresince açığa çıkan ısının hızı göz önünde tutulduğunda, hidratasyonun genel olarak beş adımda gerçekleştiği söylenebilir (Şekil 2.2):

- I. **Karıştırma Süreci:** Bu basamakta silikalara göre suda daha hızlı çözünen alüminatların ve alçının reaksiyon vermesi sonucunda yüksek ısı çıkışı meydana gelir. Ancak reaksiyon sonucunda oluşan jelimsi yapı alüminatların hızlı şekilde reaksiyon vermesini engelleyerek sıcaklığı düşürür. Böylece ani priz önlenmiş olur.
- II. **Uyku Süreci:** Dormant periyot da denilen bu basamakta ısı çıkışı hızı sabit kalır. Ancak çimento bileşenleri karışım suyunda çözünmeye devam eder. Uyku sürecinde beton plastik haldedir ve bu betonun taşınması, yerleştirilmesi ve işlenmesini kolaylaştırır.
- III. **Sertleşme Süreci:** Bu basamakta karışım suyuna geçen kalsiyum (Ca^{2+}) ve hidroksil iyonları (OH^{-1}) reaksiyon vererek kalsiyum silikat hidratların oluşmasını sağlar. Böylece priz başlar ve açığa çıkan hidratasyon ısının miktarı da artar. 4-8 saat içinde priz sonu görülür.
- IV. **Soğuma Süreci:** Prizin sonlanmasından sonra yapıdaki C_3S reaksiyon vermeye devam eder ve C-S-H ve CH birikimi başlar. Ortamda Silikat reaksiyonları yavaşlar. Çimento kompozitleri dayanım kazanmaya devam eder.
- V. **Yoğunlaşma süreci:** Bu basamakta C_2S 'nin hidratasyonu başlar. Ortamda su ve reaksiyona girmemiş silikatlar olduğu müddetçe C_2S 'nin hidratasyonu yıllarca devam edebilir. Bu basamağın uzunluğu dayanımı ve dayanıklılığı yüksek, geçirgenliği az çimento kompozitlerinin elde edilmesini sağlar [10, 11].



Şekil 2.2 Portland çimentosunun hidratasyonu sırasında ısı çıkış hızı [10]

2.2.2 Çimentonun prizi

Çimento harcının işlenebilirliği su ile karıştırıldıktan bir müddet sonra değişime uğramaz. Başlangıçta plastik halde olan çimento hamuru, zaman geçtikçe, hidrasyon reaksiyonları sebebiyle daha az plastik hale gelmekte ve katılaşmaya başlamaktadır. Çimentonun su ile karıştırıldığı andan plastik özelliklerinin kaybetmeye başladığı ana kadar geçen süre 'priz başlangıcı' olarak adlandırılırken çimentonun su ile karıştırıldığı andan katılaştığı ana kadar geçen süre 'priz sonu' olarak adlandırılır.

Çimento hamurunun priz süresi TS EN 196-3 standardına göre; çimento harçlarının ve betonun priz süresi ise TS EN 480-2 standardına uygun olarak tespit edilir. Priz süresinin belirlenmesi amacıyla Vikat cihazı kullanılır [13, 14].

2.3 Agregalar

Agregalar çimento kompozitlerinin hidrasyonuna etki etmeyen (bağlayıcılık özelliği göstermeyen) ancak dayanıklılığı yüksek beton üretmek için kullanılan granüler malzemelerdir. Agreganın kullanımı ile çimento hamurunun yapısında zamanla meydana gelebilecek değişimlere karşı betona dayanıklılık kazandırılmış olur. Agreganın ile çimento hamuru arasında aderans adı verilen fiziksel ve mekanik bir bağlantı vardır. Bu sebeple agregalar betonun bileşiminin büyük bir kısmını oluşturur.

Agregalar, tane boyutlarına göre iri (>4.75 mm) veya ince agrega (<4.75 mm) olarak sınıflandırılır. Ayrıca elde edilen kaynaklara göre agregalar doğal ve yapay agregalar olarak sınıflandırılır. Çakıl ve kum gibi nehir yatakları ve taş ocaklarından elde edilen ve sadece yıkama, kırma gibi işlemlerden geçen agregalar doğal agregalar olarak tanımlanır. Yapay agregalar ise yüksek fırın cürufu, uçucu kül, genleştirilmiş perlit gibi çeşitli termal işlemlerden geçen veya farklı bir endüstriyel uygulamada yan ürün olarak çıkan ve beton bileşiminde kullanılan malzemelerdir [5, 14].

2.4 Katkı Maddeleri

2.4.1 Kimyasal Katkılar

Betonun işlenebilirliği, mekanik performansı, priz süresi, fiziksel ve kimyasal etkilere dayanıklılığı gibi yapı özelliklerini iyileştirmek amacıyla çeşitli kimyasal katkı maddeleri kullanılmaktadır [15]. ASTM C 494'e göre kimyasal katkı

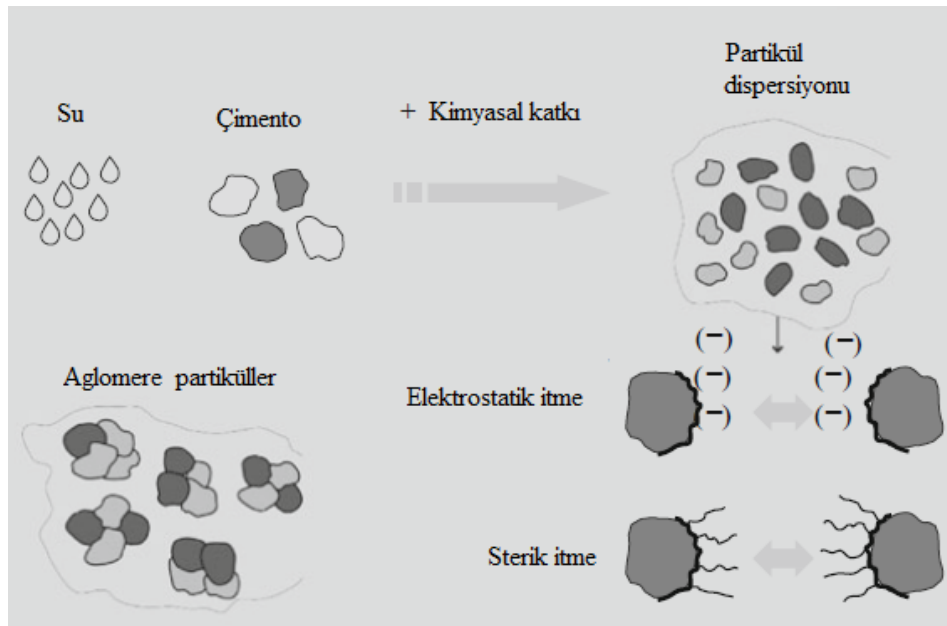
- Su azaltıcı / akışkanlaştırıcı katkılar
- Priz geciktirici
- Priz hızlandırıcı
- Su azaltıcı ve priz geciktirici
- Su azaltıcı ve priz hızlandırıcı
- Yüksek oranda su azaltıcı / süper akışkanlaştırıcı katkılar
- Yüksek oranda su azaltıcı ve priz geciktirici katkılar olarak sınıflandırılır [16].

Süper akışkanlaştırıcılar ve viskozite değiştirici katkılar taze harcın reolojik davranışını değiştirir. Priz geciktiriciler ve hızlandırıcılar çimento hidratasyonunu değiştirirken hava tutucu ve büzülme azaltıcı gibi kimyasal katkı maddeleri dayanıklılığı artırır. Ana etkilerinin yanı sıra pek çok kimyasal katkı ikincil etkilere sahiptir. Örneğin, su azaltıcı (süper akışkanlaştırıcılar) olarak kullanılan birçok bileşik, dozaj ve moleküler yapısına bağlı olarak çimento hidratasyonunu yavaşlatabilir. Pek çok kimyasal katkı maddesi düşük dozlarda etkilidir. Bunun sebebi katı-sıvı (süper akışkanlaştırıcı) veya sıvı-gaz (hava sürükleyici) ara yüzeylerine etki etmeleridir [17].

Süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar, fazla su eklemekten betonun akışkanlığını arttırmak için kullanılır. Bu moleküller, çimento parçacıkları arasındaki çekici kuvvetlerini sterik ve / veya elektrostatik kuvvetlerle fiziksel olarak ayırır (Şekil 2.3). Sonuç olarak, betonun yerleştirilmesi daha kolay olur ve böylece betonun taşınması, dökümü, pompalanması gibi birçok işlem süresince betonun işlenebilirliği sürdürülmüş olur. Bu sebeple süper akışkanlaştırıcılar modern betonların ana maddeleri haline gelmiştir. Beton dayanımı ve mukavemetini kontrol eden su-bağlayıcının oranını değiştirmeden betonun

işlenebilirliğini arttırmak için kullanılabilirler. Genel olarak 4 tip akışkanlaştırıcı bileşimi kullanılmaktadır:

- Lignosülfonat türevleri (LS): Sınırlı su azaltma kapasitesi (yaklaşık % 10) olan akışkanlaştırıcılardır. Hazır beton karışımlarının işlenebilirliğini arttırmak için kullanılır.
- Polinaftalin sülfonatlar (PNS): % 30'a kadar su azaltma kapasitesi varan sülfonatlanmış naftalin formaldehit kondensatları (PNS), kil mineralleri ile zayıf bir etkileşime sahiptir.
- Polimelamin sülfonat (PMS): Beton içerisindeki su içeriğini % 20-30 oranında düşürebilir.
- Polikarboksilatlar, akrilik kopolimerler (PCE): Bu sentetik polimerler, çok yönlü kimyasal yapılara sahiptir ve % 40'a kadar su azaltma sağlayabilir, ancak genellikle kil minerallerine karşı düşük bir toleransa sahiptirler.



Şekil 2.3 Kimyasal katkıların partiküllerin dağılmasına etki mekanizması [5]

Priz geciktirici kimyasal katkıları çimentonun hızlı şekilde sertleşmesinin istenmediği durumlarda (örneğin sıcak havalarda) kullanılır. Şeker, karbonhidratlar, suda çözünen çinko tuzları ve bor bileşikler priz geciktirme özelliği gösterir. Ayrıca su azaltıcı kimyasal katkıları da priz geciktirme özelliği göstermektedir. Priz geciktiricilerin etki mekanizması tam olarak

aydınlatılamasa da kristal büyümesi ve morfolojisi üzerinde etkin oldukları bilinmektedir [18].

Priz hızlandırıcılar, çimento kompozitlerinin priz süresini kısaltan ve erken dayanımı arttıran kimyasal katkılardır. Priz hızlandırıcı olarak genellikle kalsiyum klorür (CaCl_2) kullanılmaktadır. Bu katkı maddesi genellikle soğuk havalarda döküm yapıldığında kullanılmaktadır.

Hava sürükleyiciler betona donma-çözünme direncini arttırma, kılcal su emme oranını azaltma, işlenebilirliği arttırmak ve su geçirimsizliğini azaltmak amacıyla ilave edilen kimyasal katkı maddeleridir. Hava sürükleyicilerin bileşimi genel olarak ağaç reçinesi, sülfone lignin, petrol asitleri, sülfone hidrokarbon tuzları ve reçineli asit tuzlarından oluşmaktadır. Hava sürükleyici katkı maddeleri suyun yüzey gerilimini azaltıp harç matrisinde hava kabarcıklarının meydana gelmesini sağlamakta ve oluşan bu hava kabarcıklarının birleşme eğilimlerini engellemektedir [19, 20].

2.4.2 Mineral Katkılar

Mineral katkılar, çimento harcı ve betonun belirli mühendislik özelliklerini elde etmek için ilave edilen ince taneli mineral malzemeleri ifade eder [21]. EN 206'ya göre, mineral katkı maddeleri, betonun bazı özellikleri iyileştirmek veya betona özel özellikler kazandırmak için kullanılan inorganik bileşenlerdir. EN 206 standardına göre mineral katkılar, inert katkılar (tip 1) ve puzolanik (tip 2) olmak üzere iki tipte sınıflandırılır [22].

Tip 1 katkı maddeleri, özellikle kireç taşı dolgu maddesi, gözenekliliğin azaltılması ve daha az klinker ile mukavemetin muhafaza edilmesini mümkün kılarak bağlayıcının maliyetini düşürme rolüne sahiptir. Pigmentler de tip 1 mineral katkılardır ve betona renk vermek için ilave edilir.

Tip 2 katkı maddeleri doğal puzolanlar, uçucu kül, silis dumanı ve öğütülmüş yüksek fırın cürufudur. Doğal puzolanlar haricinde, bu katkı maddeleri çeşitli endüstriyel faaliyetlerin yan ürünleri veya atıkları olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle bu maddelerin beton bileşiminde kullanılması ekonomik ve çevresel nedenlerden dolayı avantajlıdır.

Mineral katkı maddelerinin beton yapısındaki etkinliği katkı maddelerinin yapısındaki reaktif silisin, kalsiyum hidroksit ile reaksiyona girerek kalsiyum silikat hidratları oluşturma kabiliyeti ile belirlenebilir. Bu puzolanik reaksiyonların beton üzerinde üç etkisi vardır:

1. Puzolanik reaksiyonlar yavaş olduğundan reaksiyon sırasında açığa çıkan ısı ve mukavemet artışı yavaştır.
2. Reaksiyon sırasında ortamdaki kalsiyum hidroksit kullanıldığından (özellikle asitli ortamlar) dayanıklılığın artmasına sebep olur.
3. Gözeneklilik azalır. Böylece malzemenin geçirimsizliği ve mukavemeti geliştirilir [5].

YAPI MALZEMESİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN ENDÜSTRİYEL ATIKLAR

3.1 Endüstriyel Atıklar

Sanayileşme ile birlikte dünya çapında giderek artan endüstriyel yan ürünlerin ve atıkların üretilmesi temel bir çevre kaygısı oluşturmaktadır. Depolama alanlarının azlığı ve gittikçe artan maliyeti nedeniyle, yan ürünlerin ve atıkların geri dönüşümü önemli bir alternatif haline gelmiştir [23].

Sürdürülebilir kalkınma, insanların potansiyellerini gerçekleştirmelerini ve yaşam kalitelerini geliştirirken eş zamanlı olarak Dünya'nın yaşam destek sistemlerinin korumasını ve geliştirilmesini de sağlayan bir süreçtir. Sürdürülebilir kalkınma için odaklanılan temel konulardan bazıları çevrenin korunması ve sera gazı emisyonlarının azaltılmasıdır. Kyoto Protokolü sebebiyle birçok ülke CO₂ emisyonlarını azaltmaya çalışmaktadır. Bu amaca ulaşmak için, beton endüstrisinde çimento üretimi sırasında açığa çıkan CO₂'nin azaltılması için önemli iyileştirmeler yapılması esastır. Çünkü dünya toplam CO₂ emisyonunun %5-8'i çimento üretimi sırasında açığa çıkmaktadır. CO₂ emisyonlarının azaltılması ve enerji tüketimini sınırlaması için çimento üretim hatları güncellenmekte ve yeni yanma süreçleri uygulanmaktadır. Ayrıca bu kapsamda çeşitli mineral katkıların veya endüstriyel atıklar kullanılarak tüketilen çimento miktarının azaltılması da söz konusudur [14].

Çeşitli endüstriyel yan ürünler ve atık maddeler çimento esaslı malzemelerin bileşiminde kullanılmakta ve bu malzemelerin özellikleri üzerinde belirli etkiler göstermektedir. Endüstriyel yan ürünlerin ve atık maddelerin çimento kompozitlerinin bileşiminde kullanımı hem ekonomik hem de çevresel anlamda önem taşımaktadır [23].

Uçucu kül, yüksek fırın cürufu, silis dumanı ve kalsine şeyl, kalsine kil veya metakaolin gibi doğal puzolanlar çimento ile birlikte kullanıldıklarında hidrolik veya puzolanik etkilerinden dolayı sertleştirilmiş betonun mekanik özelliklerini ve dayanıklılığını etkiler. Puzolanlar, su varlığında, çimentonun hidratasyonu sırasında açığa çıkan kalsiyum hidroksit ile tepkimeye girerek kalsiyum silikat hidrat ve diğer çimento bileşiklerinin oluşmasını sağlayan bir silikat veya alüminasilikat yapısındaki ince taneli malzemelerdir. Puzolanlar ve cüruflar genellikle ilave çimento esaslı malzemeler veya mineral katkıları olarak sınıflandırılır [24].

3.1.1 Uçucu Küller

Uçucu kül, elektrik enerjisi üreten tesislerde toz haline getirilmiş kömürün yanması sonucu oluşan bir yan üründür. Yanma sırasında kömürün yapısında bulunan mineral safsızlıklar (kil, feldispat, kuvars, şeyl vb.) süspansiyonda eritilir ve baca gazlarıyla yanma ortamından uzaklaştırılır. Bu süreçte, eriyik malzemeler soğur ve uçucu kül denilen küresel camsı parçacıklara katılır. Uçucu küller, baca gazlarından elektrostatik veya torba filtreler ile toplanır.

Uçucu kül, portland çimentosunu andıran ince taneli bir tozdur. Tüm uçucu küller puzolanik özellik gösterir. Bununla birlikte, bazı uçucu küller CH veya hidrolik çimento ilavesi olmaksızın değişik derecelerde çimentoya benzer özellikler sergiler. Beton içinde uçucu küller çimento ile aşağıdaki yollarla reaksiyon verir:

- Çimento hamurunda bulunan CH ve alkali hidroksitler uçucu külün bileşimindeki puzolanik partikülleri ile reaksiyon verir.
- Hidrolik çimento hidratasyonu sonucu oluşan ısı puzolanik reaksiyonu başlatmaya yardımcı olur ve reaksiyon hızına katkıda bulunur.

Uçucu külün kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri kömür türüne ve yakma işleminin yapıldığı koşullara bağlı olarak değişir ve uçucu külün puzolanik özellikleri külün

mineralojisi (mevcut camı fazların bileşimi ve miktarı) ve parçacık boyutuna bağlıdır. Günümüzde kömürle çalışan modern termik santrallerde, genellikle, düşük karbon ve yüksek camı madde içeriği olan ve partiküllerin %75'i 45 µm altı olan kaliteli uçucu kül üretilmektedir. Uçucu küllerin büyük kısmı katı ve içi boş (cenosfer) olmak üzere iki çeşit camı küreden oluşur.

Uçucu külleri ASTM C 618 standardı F ve C sınıfı, EN 197-1 standardı ise V ve W sınıfı olarak sınıflandırır (Çizelge 3.1). Bu sınıflar arasındaki temel fark, kalsiyum, silika, alümina ve demir içeriğinin gösterdiği farklılıktır. Genelde antrasit ve bitümlü kömürlerin yakılması ile F sınıfı ve linyit veya düşük bitümlü kömürün yakılması ile C sınıfı uçucu kül (UK) elde edilir.

Çizelge 3.1 EN 197-1 ve ASTM C 618 standardına göre uçucu kül türleri [25]

	Düşük Kalsiyumlu UK	Yüksek Kalsiyumlu UK
Kaynak	Antrasit ve bitümlü kömürler	Linyit ve düşük bitümlü
Reaksiyon karakteri	Puzolanik	Puzolanik ve hidrolik
EN 197-1 standardına göre	V Tipi (Silisli UK)	W Tipi (Kalkerli UK)
	$\leq \% 10$ reaktif CaO $\geq \% 25$ reaktif SiO ₂ $< \% 5$ kızdırma kaybı $< \% 1$ serbest kireç	$\geq \% 10$ reaktif CaO $\geq \% 25$ reaktif SiO ₂ (CaO %10-15 arasındayken) $< \% 5$ kızdırma kaybı
ASTM C 618 standardına göre	F sınıfı	C sınıfı
	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70 \%$ Nem, maksimum: %3 Kızdırma kaybı, maksimum: % 6 SO ₃ , maksimum: %5	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50 \%$ Nem, maksimum: %3 Kızdırma kaybı, maksimum: % 6 SO ₃ , maksimum: %5 CaO > %10

Her iki uçucu kül tür de puzolanik etki gösterse de F tipi uçucu kül reaksiyon vermek için çimentoya ihtiyaç duyar. Portland çimentosu su ile reaksiyona girdiğinde (hidrolik reaksiyon), C-S-H ve C-H oluşur. Puzolanik reaksiyon ise hidrolik reaksiyondan sonra başlar. Uçucu kül C-H ile reaksiyona girer ve aynı C-S-H türünü oluşturur. C-S-H dayanımı

sağlarken C-H yapıdaki boşlukları doldurur. Böyle hidrate olmuş çimento pastasının geçirimsizliği daha düşük ve dayanımı daha yüksek olur [25].

Depolama alanlarında tutulması hem ekonomik hem de çevreci olmayan uçucu küllerin yapı sanayinde değerlendirilmesi 20. yüzyılın başından beri uygulama bulmaktadır. Dünya’da yıllık 600 milyon tondan fazla üretimi olan uçucu külün sadece %10’u beton bileşiminde kullanılmaktadır.

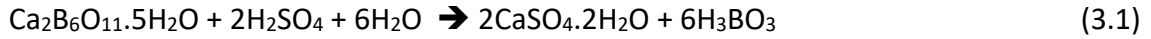
3.1.2 Bor Sanayii Atıkları

Bor birçok sanayi kolunda kullanılabilen ve doğadaki 230’dan fazla bileşiğin yapısında bulunan bir yarı metaldir. Doğada elementel halde bulunmayan bor, genellikle sodyum ve kalsiyum boratlar halinde bulunur. Ticari olarak önem taşıyan bor bileşikler kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ve borakstır ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Bu mineraller kullanılarak daha spesifik özellikler gösteren borik asit (H_3BO_3), bor oksit (B_2O_3), susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum perborat ($\text{NaBO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) gibi saf kimyasal bileşikler elde edilebilir [26].

Dünya’nın en büyük bor rezervleri Türkiye, Amerika Birleşik Devletleri ve Rusya’da yer almaktadır. Yaklaşık 956 milyon ton B_2O_3 rezervi ile Türkiye, Dünya bor rezervlerinin % 73,6’sına sahiptir [27]. Ülkemizde bor madenlerinin üretilmesi, işletilmesi ve pazarlanması 2840 sayılı kanun kapsamında Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafında yürütülmektedir. Kırka (Eskişehir), Emet (Kütahya), Bandırma (Balıkesir), Kestelek (Bursa) ve Bigadiç’te (Balıkesir) bulunan işletmelerde her yıl artan tonajlarda bor minerali çıkarılmaktadır. Bunun temel sebebi cam, tarım, metalürji vb. birçok alanda bor bileşiklerinin kullanılmasıdır.

Yıllık 2 milyon ton B_2O_3 olan Dünya bor üretiminin yaklaşık %50’si Türkiye’de gerçekleşmektedir [28]. Ancak bor rezervlerinin işlenmesinin ivme kazanması işleme prosesi sonucu ortaya çıkan endüstriyel atıkların depolanması ile ilgili problemleri de beraberinde getirmiştir. Bor ürünlerinin üretim prosesleri sırasında farklı türde atıklar çıkmaktadır. Borik asit üretimi sırasında borjips adı verilen bir atık oluşmaktadır. Kolemanit ile sülfürik asidin (H_2SO_4) reaksiyonu sonucu H_3BO_3 ve jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

oluşmaktadır (3.1). Ancak bu proses sonucunda oluşan borik asidin tamamı reaksiyon ortamından ayırlamadığı için oluşan yan ürün 'borjips' olarak adlandırılır.



Boraks üretimi sırasında da tinkal minerallerini içeren çözelti yoğunlaştırıcılardan geçirilirken filtre keki şeklinde boraks üretim atığı oluşur. Bu atıklar %3–14 arasında B_2O_3 içerirler.

Eti Maden'e bağlı işletmelerde borik asit üretimi sırasında 700-800 ton/gün, boraks üretimi sırasında ise 500-700 ton/gün filtre atığı çıkmaktadır. Açığa çıkan bu atıklar, atık havuzlarında depolanmaktadır. Ancak sızıntı, yer altı sularının kirlenmesi gibi kaygılar, artan atık miktarının getirdiği depolama alanı problemleri hem çevresel hem de ekonomik sorunlar oluşturmaktadır [29, 30]. Bu nedenle bu atıkların farklı endüstriyel uygulamalarda girdi olarak kullanılması ile bu sorunların bertaraf edilmesi ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır. Bu amaçla bor atıklarının, fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle yapı sanayinde kullanılarak hem bu atıkların değerlendirilmesi hem de üretilen malzemeye yeni özellikler kazandırılmasına yönelik çalışmalar yürütülmektedir.

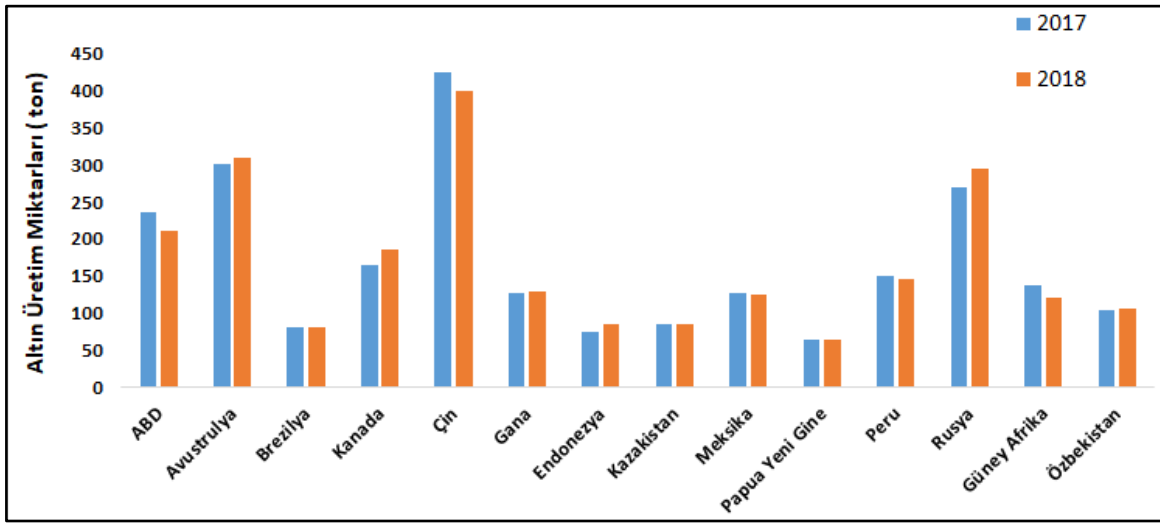
3.1.3 Altın Madeni Atıkları

Altın, antik zamanlardan günümüze insanlar tarafından değer verilen ve dekoratif amaçla veya mücevher olarak kullanılan değerli bir metaldir. Soy metal olduğu için kolayca korozyona uğramaması, kolayca işlenebilmesi sebebiyle değerli olan altının rezervinin 125000 ton olduğu tahmin edilmektedir.

Günümüzde altın madenciliği ya büyük firmaların sahip olduğu büyük operasyonlar ya da altın yataklarına yakın yerlerde kurulan küçük işletmeler tarafından yürütülmektedir. Altın yatakları; altın cevherinin minerolojik yapısı, oluşum sıcaklığı, yatağın içinde bulunduğu kayalar gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak farklı şekilde sınıflandırılırlar. Türkiye'de epitermal altın-gümüş yatakları, volkanik masif sülfür (VMS) yatakları, porfiri bakır-altın yatakları, skarn ve plaster altın yatakları bulunmaktadır.

Altın madenlerinden altının zenginleştirilmesi gravite ile zenginleştirme, flotasyon, amalgasyon ve liç yöntemi ile yapılmaktadır. Liç yönteminde uygun bir çözücü kullanılarak altının seçimli olarak çözeltiye geçmesi sağlanır. Özellikle düşük tenörlü altın yataklarında

bulunan altının kazanılması için uygulanır. Liç yöntemleri genel olarak yerinde liç, yığın liç, süzülme liç ve tank liç olarak sınıflandırılır. Liç işlemi için sodyum siyanür kullanılmaktadır. Liç edilen altının kazanılması için Merrill Crowne (çinko ile çöktürme) prosesi veya aktif karbon üzerine adsorpsiyon işlemleri uygulanır. Türkiye’de Bergama ve Mastra’da yer alan altın madenlerinde tank liç uygulanarak altın üretimi gerçekleştirilmektedir. Dünya altın üretiminin yaklaşık %1’i Türkiye’de yapılmaktadır [31]. Şekil 3.1’de 2017 ve 2018 yıllarında başlıca altın üreticisi ülkelerin altın üretim miktarları verilmiştir.



Şekil 3.1 2017 ve 2018 yıllarında başlıca altın üreticisi ülkelerin altın üretim miktarları [32]

Yapılan madencilik işlemleri sebebiyle ağırlıklı olarak katı atık şeklinde önemli miktarda maden atığı açığa çıkmaktadır. Madencilik işlemleri sonrasında yılda 5-14 milyar ton oranda katı atık üretildiği bilinmektedir. Bu atıkların bileşimini, madenin çıkarılma işlemi sırasında açığa çıkan ve kompozisyonları bölgeden bölgeye değişen kayaçlar ile çeşitli oksitler ve sülfat bileşikler oluşturur. Sadece Bergama’da bulunan altın madeninde yıllık yaklaşık 280 000 ton atık çıkmaktadır. Bu atıkların depolanması için 15 hektarlık alan ayrılmıştır.

Maden atıklarının maden sahalarında ve çevresinde depolanması uzun vadeli bir mühendislik tasarımı ve çevresel etmenlerin göz önünde bulundurulmasını gerektirir. Ancak maden atıkları geri dönüştürülebilir ve tekrar kullanılabilir. Örneğin manganez bakımından zengin atıklar; ormancılıkta, inşaat ve yapı malzemelerinin, kaplamaların, cam ve seramiklerin üretiminde kullanılabilir. Günümüzde, maden atıklarının miktarını azaltmak amacıyla bu atıkların dolgu malzemesi olarak kullanılmasına odaklanılmıştır. Bu

atıkların su ve çimento veya başka bir puzolanik bağlayıcı madde ile karıştırılması ile hazırlanan dolgu malzemesi, pirit ve pirotin oksidasyonunu ve ağır metallerin kısa vadede liçini azaltır. Diğer taraftan madencilik endüstrisinde üretilen maden atıklarının miktarı çok büyüktür ve üretilen tüm atıklar dolgu malzemesi olarak kullanılamaz. Bu durum, maden atıklarının değerlendirilmesi için yapı malzemelerinin üretimi gibi yeni yöntemler bulmayı zorunlu kılmıştır [33-37].

NANOTEKNOLOJİNİN YAPI MALZEMELERİNDE KULLANIMI

Nanoteknoloji, fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerin birkaç nanometreden mikron altı boyutlara kadar ölçekler halinde üretilmesi ve uygulanması ile sonuçta elde edilen nanoyapıların daha büyük sistemlere entegrasyonu ile ilgilenen bir bilim dalıdır [38]. Nano ölçekteki malzemelerin (<100 nm) özellikleri kuantum mekaniğine göre belirlenir. Nanomalzemeler, daha büyük boyuttaki aynı malzemelere göre daha üstün veya beklenenin dışında mekanik, elektriksel, fiziksel veya kimyasal özellikler gösterebilmektedir [39, 40].

Nanoteknolojik yaklaşım; yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı yöntemi olmak üzere iki temel uygulamayı kapsamaktadır. Yukarıdan aşağı yönteminde, daha büyük yapılar dışarıdan mekanik ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda nano ölçeğe indirgenirken atomik seviyedeki kontrol olmadan orijinal özelliklerini korur. Aşağıdan yukarı yönteminde ise atom ve moleküllerin bir araya getirilmesi ile organik ve inorganik yapıların oluşturulması ve oluşturulan bu yapıların yığın özelliklerinin kontrol edilmesi amaçlanır [39-43].

En yaygın kullanılan yapı malzemesi olan beton, bileşiminde amorf fazlar ve nano veya mikro boyutta kristal yapılar ile bünye suyu barındırır. Betonun sahip olduğu özellikler veya bozulma mekanizması yapısındaki bileşenlerin boyutlarından etkilenir. Çimento esaslı sistemlerde mukavemet ve diğer özelliklerden sorumlu birincil bileşen olan kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) fazının boyutu, nanometrik ölçülerdedir.

2000'li yılların başından itibaren nanoteknolojik ürünlerin çimento kompozitlerinin üretiminde kullanımına başlanmıştır. Ancak nanoteknolojinin inşaat ve inşaat malzemeleri alanlarındaki uygulamaları sınırlıdır ve pazarlanabilir, ticari ürünlere başarıyla dönüştürülen çok fazla uygulama yoktur. Günümüzde yürütülen çalışmalar genel olarak nanomalzemelerin çimento esaslı kompozitlerin yapısını ve temel davranışlarını (ana hidrat fazlarının yapısı ve mekanik özellikleri, çimento hidratasyonu, betonlarda ara yüzeyler ve bozunma mekanizmaları) nasıl etkilediğini açıklamayı amaçlamaktadır.

Çimento esaslı malzemelerin nano boyuttaki yapısının karakterizasyonunun yapılabilmesi bu malzemelerin yapısını daha iyi anlamayı ve bu yapıya ait özellikleri değiştirerek çimento esaslı kompozitlerin performansını ve dayanıklılığını artırmayı sağlar. C-S-H yapısının ve diğer çimento fazlarının yapısının önemli bir kısmının nanometre ölçeğinde olması sebebiyle bu malzemelerin nano ölçülerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal olayların özelliklerinin bilinmesi, elde edilen kompozitin karakterinin ve performansının tahmin edilmesi veya kontrol edilmesi açısından önemlidir. Ayrıca çeşitli nanomalzemelerin ilavesi ile çimento kompozitlerine ait fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler modifiye edilebilir. Nanoteknoloji, mekanik performans, dayanıklılık ve sürdürülebilirliği önemli ölçüde iyileştirmek için gereken malzeme davranışının ve performansın optimizasyonu yoluyla yapı malzemelerinin üstün özelliklere sahip olmasını sağlayabilir [39-43].

Çimento kompozitlerinin üretiminde kullanan nanomalzemelerin büyük yüzey alanına ve güçlü elektrostatik kuvvete sahip olmaları sebebiyle çimento hidratasyonunu hızlandırıcı yönde etki göstermeleri beklenir. Çünkü katı fazdaki kimyasal reaksiyonlar genellikle reaktanların yüzeyinde gerçekleşir ve artan yüzey alanı çimentonun hidratasyon kinetiğini doğrudan etkiler [44].

Çimento esaslı malzemelerin nano modifikasyonu, hidratasyon, performans ve deformasyon süreci de dâhil olmak üzere, malzemenin bazı özelliklerini geliştirmek ve kontrol etmek için karıştırma prosedürüne nano boyutlu çimento katkı maddeleri ilave edilmesi anlamına gelir. İstenilen nihai özelliklere bağlı olarak, katkı maddeleri nanopartiküller, süper akışkanlaştırıcılar veya nano boyuttaki çeşitli ilave maddeleri olabilir.

4.1 Nanopartiküllerin Çimento Kompozitlerinin Özelliklerine Etkileri

Yapı malzemelerinin mekanik özelliklerini geliştirmek için nanopartiküllerin çimento kompozitlerinin matrikse dâhil edilmesi, nano ölçekli parçacıkların yüksek bir yüzey alanı/hacim oranı ile karakterize edilmesi ve çoğu nanopartikülün reaktif olması sebebiyle önemli iyileştirmeler sağlayabilir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar genellikle çimento kompozitlerinin yapısına hâlihazırda çimento bileşiminde bulunan oksitler olan SiO_2 , Al_2O_3 ilavesini kapsamaktadır. Bu oksitler dışında Fe_2O_3 , TiO_2 , CuO gibi nanomalzemelerin de çimento kompozitlerinin yapısına etkileri incelenmiştir [39].

Çimento kompoziti matrisi içinde homojen olarak dağıtılmış küçük miktarlardaki nanopartiküller çimentonun hidratasyonunu hızlandırıcı etki yapar. Hidratasyon ürünleri yüksek yüzey enerjileri sebebiyle nanopartiküller üzerinde çekirdeklenmeye başlar ve her bir nanopartikül yüzeyi bir çekirdeklenme bölgesi oluşturur ve bu da çimento hidratasyonunu hızlandırır. Özellikle nano- SiO_2 ilavesi çimento yapısında bulunan C_3S bileşiğinin daha hızlı reaksiyon vermesine ve çimento kompozitlerine dayanım kazandıran C-S-H yapısının daha hızlı oluşmasına yol açar. Nanopartiküllerin çimento kompozitlerinin bileşiminde kullanılması başlangıçtaki hidratasyon hızının artması, pozolanik reaksiyonlar sonucu elde edilen C-S-H miktarının artması, gözenekliliğin azalması ile daha kompakt bir yapının eldesini, mekanik dayanımın ve aşınma direncinin artmasını sağlar. Metal oksit nanopartiküller hidratasyon reaksiyonlarında çekirdeklenme merkezi olmak dışında hidratasyon reaksiyonları sonucu oluşan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile de reaksiyon vererek daha fazla C-S-H oluşmasında etkilidir [39, 41].

Hem nanopartiküller hem de agregalar çimento kompozitlerine katılan dış bileşenler olmasına rağmen nanopartiküllerin daha güçlü kompozitler oluşturabilmesinin nedeni, nanopartiküllerin çekirdeklenme serbest enerjisidir. Çekirdeklenme malzemede yeni bir fazın oluşmasını sağlayan bir süreçtir. Çekirdeklenme için itici güç çekirdek (C-S-H jeli) ile çekirdeklenme bölgesi (nanopartikül veya agregalar) arasındaki ara yüzey serbest enerjisinin azaltılmasıdır. Bu iki yaklaşık küresel parçacık (nanoparçacık ve agregalar) karşılaştırıldığında, nanopartiküllerin yüzey alanı/hacmi oranı agregalarından çok daha büyüktür. Bu nedenle, nanopartiküllerin C-S-H jeli oluşturma yeteneği agregalarından daha fazladır. Ayrıca C-S-H jeli-nanopartikül ara yüzeyi koherent ya da yarı-koreherenttir.

Bunun nedeni, nanopartikül çevresinde oluşan C-S-H jelinin, hem nanopartikülün hem de C-S-H jelinin nano boyutlarda olması sebebiyle, koherent özelliğini kaybetmemesidir. Fakat agregata etrafında oluşan C-S-H jel agregayla tamamen tutarsız bir ara yüzeye sahiptir. Çünkü kum taneciği, nano boyuttaki C-S-H jel ile bağını koruyamayacak kadar büyüktür. Bunun dışında, agregaların yakınında, muhtemel boşluk oluşumu, reaksiyona girmemiş çimento ve diğer agregaların sebep olduğu zayıf bölgelerin oluşması olasılığı nanopartikül ile kıyaslandığında daha fazladır. Nanopartikül boyutu ne kadar küçük olursa, C-S-H'nin heterojen çekirdeklenmesi için olan alan o kadar fazla olur. Çekirdeklenme hızının (I) çekirdeklenme yüzey alanı (N_T), sıcaklık (T) ve çekirdeklenme serbest enerjisine (ΔG) bağlı olarak veren eşitlik (4.1) göz önünde tutulduğunda sıcaklığın sabit olduğu durumda nanopartiküller vasıtasıyla çekirdeklenme için gereken yüzey alanı artacak ve böylece C-S-H jelinin oluşum hızı artacaktır [45]. Eşitlikte A bir sabit iken K Boltzmann faktörüdür.

$$I = AN_T \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{KT}\right) \quad (4.1)$$

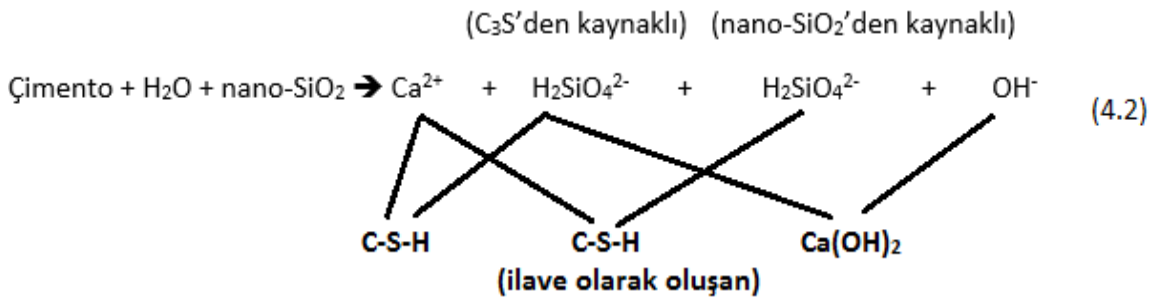
Nanoteknolojinin kullanmasıyla, yapı malzemelerinin temel yapısı değiştirilerek yığinsal özelliklerini geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar son yıllarda önem kazanmıştır. Ancak nanopartiküllerin çimento harçlarının yapısında kullanımı ile dikkat edilmesi gereken temel nokta bu maddelerin yapı içerisinde homojen olarak disperse edilmesidir. Çünkü nanopartiküller arasında kuvvetli Van der Waals ve elektrostatik kuvvetler bulunur [46]. Çimento kompozitlerinin matrisinde düzgün şekilde dağıtılamayan nanoparçacıklar boşluk ve zayıf bölgeler oluşmasına neden olabilir. Bu da yapı malzemesinin dayanım ve dayanıklılık gibi özelliklerini arttırmak yerine azaltıcı yönde etki yapar.

4.1.1 Çimento Kompozitlerinin Özellikleri Üzerine SiO_2 , Al_2O_3 ve CuO Nanopartiküllerinin Etkisi

Nanopartiküllerin çimento kompozitlerinin taze ve sertleşmiş özelliklerine etkisinin incelendiği birçok çalışma SiO_2 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mikro ve nano ölçekli SiO_2 , çimento taneleri arasındaki boşlukları doldurarak dolgu etkisi gösterir. Uygun miktardaki SiO_2 ilavesi, karışım suyu ihtiyacını ve kılcak gözenekliliği azaltması sebebiyle mukavemetin artmasına katkıda bulunur. Bu fiziksel etkilerin yanı sıra nanosilika yüksek bir puzolanik

reaktiviteye sahiptir. Bu nedenle, ultra yüksek performanslı çimento kompozitlerinin geliştirilmesinde hem kimyasal hem de fiziksel olarak etki gösterir [47-54].

Nano-SiO₂ varlığında çimentonun hidratasyonu sırasında olası iki reaksiyon mekanizması gözlenebilir. Çimento hidratasyonu nanosilika eklenerek hızlandırılabilir. Çimentoya nanosilika eklendiğinde, H₂SiO₄²⁻ oluşur ve ortamda mevcut Ca²⁺ ile reaksiyona girer ve ilave bir C-S-H oluşmasını sağlar. Oluşan bu C-S-H parçacıkları çimento partikülleri arasındaki suya yayılır ve daha kompakt C-S-H fazının oluşumu için bir çekirdek görevi görür. Çok sayıda kristal çekirdeği oluşumu, erken çimento hidratasyonunun hızlanmasına neden olur. Çimentoya ilave edilen nano boyuttaki SiO₂'nin çimento harcı içinde verdiği reaksiyon 4.2 numaralı denklikte verilmiştir [4].



Ayrıca nanosilikanın çimentonun hidratasyonu sırasında oluşan Ca(OH)₂ ile puzolanik reaksiyonu, sertleştirilmiş çimento sisteminde mukavemet ve yoğunluk için ana bileşik olan ilave C-S-H üretir. Böylece mukavemete pek katkıda bulunmayan Ca(OH)₂ tüketilir. Nano-SiO₂ eklenen çimento kompozitlerinde yüksek çekirdeklenme yüzey alanı ve dolayısıyla yüksek reaksiyon hızı nedeniyle reaksiyon başlangıcındaki hidratasyon ısı da yüksektir. Yapılan çalışmalar, nano-SiO₂ katkısının priz sürecini hızlandırdığı ve hidratasyonda dormant periyodun ve yoğunlaşma periyodunun süresini kısalttığını ayrıca yapıda daha az Ca(OH)₂ kristalleri olması sebebiyle daha yoğun ve kompakt mikro yapının elde edildiği ortaya konmuştur. Alümina (Al₂O₃) nanopartikülleri kalsiyum silikatların hidratasyonundan elde edilen kalsiyum hidroksit ile puzolanik reaksiyona girer. Puzolanik

reaksiyonun hızı, reaksiyon için mevcut yüzey alanı miktarıyla orantılıdır [55, 56]. Bu sayede çimento kompozitlerinin mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Puzolanik etkisinin yanı sıra nano- Al_2O_3 süper ince agrega gibi davrandığı için çimento kompozitlerinin elastik modülünü arttırmaktadır [57]. Nano- Al_2O_3 nano-dolgu olarak çimento hamuru ile agregalar arasında bulunan ara yüzeyin (ITZ) daha yoğun olmasını sağlar. Böylece hem mekanik dayanımın artmasını hem de mikro yapıyı değiştirerek daha geçirimsiz bir yapı malzemesi elde edilmesini sağlar.

Literatürde CuO nanopartiküllerinin çimento kompozitlerinin bileşiminde kullanımına dair çok fazla çalışma yoktur. Ancak yapılan çalışmalar nano-CuO kullanımının yapı malzemelerinin mikro ve mezo gözenek yapısını geliştirdiğini göstermiştir. Diğer nanopartiküllerde olduğu gibi büyük yüzey alanına sahip olması sebebiyle nano-CuO hidratasyon reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleşmesini sağlar. Ayrıca nano-CuO çimento kompozitlerinin termal özelliklerini geliştirir ve gözenek miktarını azalttığı için su absorpsiyonu miktarını azaltır [58-60].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Hammaddeler

5.2 Hammaddelerin Temini ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalar kapsamında çimento/klinker, endüstriyel atıklar, nanopartiküller, standart kum kullanılmıştır. Bu bileşenlere ait özellikler aşağıda verilmiştir.

5.2.1 Çimento ve Klinker

Tez çalışması kapsamında hazırlanan borjips içeren harçlarda bağlayıcı olarak klinker kullanılmıştır. Kullanılan klinker Akçansa Çimento Sanayi ve Ticaret A.Ş (İstanbul, Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Klinkerin Le-Chatelier yöntemi ile bulunan özgül yüzey alanı (Blaine) $3040,56 \text{ cm}^2/\text{g}'\text{dir}$. Gaz yağı yöntemi kullanılarak bulunan tane yoğunluğu ise $3,18 \text{ g/ml}'\text{dir}$. Deneysel çalışmalar sırasında klinker herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Akçansa Çimento Sanayi ve Ticaret A.Ş firmasında temin edilen çimento, Standart CEM I 42,5 Portland Çimentosu olup, Le-Chatelier yöntemi ile hesaplanan özgül yüzey alanı (Blaine) $3666,26 \text{ cm}^2/\text{g}'\text{dir}$. Çimentoya ait tane yoğunluğu $3,12 \text{ g/ml}'\text{dir}$. Deneysel çalışmalar sırasında çimentoya herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır.

5.2.2 Endüstriyel Atıklar

Tez çalışması kapsamında hazırlanan çimento harçlarının bileşiminde endüstriyel atık olarak bor atıkları (borjips, boraks atığı), uçucu kül ve altın madeni atığı kullanılmıştır.

Bor atıkları (borjips ve boraks atığı) Eti Maden Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğünden (Balıkesir, Türkiye) temin edilmiştir. Filtre keki şeklinde temin edilen atıklar, neminin giderilmesi amacıyla 105°C'lik etüvde 2 saat tutulmuştur. Nemi giderilen atıklar Retsch marka agat havan kullanılarak öğütülmüştür. Kullanıma hazırlanan borjipsin tane yoğunluğu 2,41 g/ml olarak tespit edilirken boraks atığının tane yoğunluğu 2,45 g/ml'dir.

Çatalağzı Termik Santralinden (Zonguldak, Türkiye) temin edilen uçucu kül 105°C'deki etüvde 2 saat süre ile nem giderme işlemine tabi tutulmuştur. Nemi giderilen uçucu külün gaz yağı yöntemi ile tespit edilen tane yoğunluğu 1,98 g/ml olarak bulunmuştur.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan bir diğer atık olan altın madeni atığı ise Bergama-Ovacık'ta (İzmir, Türkiye) yer alan altın madeninden temin edilmiştir. Arıtma çamuru olarak temin edilen altın madeni atığının içerdiği suyun uzaklaştırması amacıyla atık 24 saat boyunca 105°C'deki etüvde tutulmuştur. Nemi giderilen arıtma çamuru öğütülerek harç bileşiminde kullanmak için hazırlanmıştır. Altın madeni atığının tane yoğunluğu 2,59 g/ml'dir. Ayrıca altın madeni atığının siyanür içermediği TS 12271 nolu "Atıklar- Standard Deney Metodları ile Siyanür Tespiti" yöntemine göre tespit edilmiştir [37, 61].

5.2.3 Standart kum

Hazırlanan çimento harçlarının bileşiminde ince agrega olarak standart kum kullanılmıştır. Standart kum TS EN 196-1 standardına uygun olarak Limak Trakya Çimento (Kırklareli, Türkiye) fabrikasından alınmıştır. Kuma ait tane yoğunluğu 3,24 g/ml olarak bulunmuştur. Temin edilen standart kuma herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır [62].

5.2.4 Karışım Suyu

Harçların hazırlanması aşamasında TS EN 1008 standardına uygun özelliklere sahip distile su kullanılmıştır [63].

5.2.5 Süper akışkanlaştırıcı

Hazırlanan çimento harçlarının matrisinde nanopartiküllerin iyi disperse edilebilmesi amacıyla BASF Yapı Kimyasallarından temin edilen polikarboksilik eter esaslı süper akışkanlaştırıcı (MasterGlenium®51) kullanılmıştır. Süper akışkanlaştırıcıya ait özellikler Çizelge 5.1’de verilmiştir.

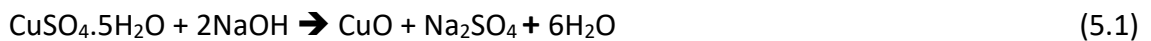
Çizelge 5.1 Süper akışkanlaştırıcıya ait teknik özellikler

Bileşim	Renk	Yoğunluk (kg/L)	Alkali içeriği (%) (EN 480-12)	Klor içeriği (%) (EN 480-10)
Polikarboksilik eter	Kahverengi	1,082-1,142	< 3	< 0,1

5.2.6 Nanopartiküller

Tez çalışması kapsamında CuO, SiO₂, Al₂O₃ nanopartikülleri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan nano-CuO laboratuvar ortamında sentezlenirken nano-SiO₂ ve nano-Al₂O₃ satın alınmıştır.

Nano-CuO sentezlemek amacıyla manyetik veya ultrasonik karıştırmanın yapıldığı hidrotermal sentez yöntemi kullanılmıştır. Ultrasonik (Bandelin Sonopuls HD 2070 ultrasonik prob kullanılarak) ve manyetik karıştırmanın kullanılmasıyla değişen reaksiyon süreleri ve sıcaklıkları göz önünde tutularak optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Çalışmada bakır kaynağı olarak bakır sülfat pentahidrat (CuSO₄.5H₂O, Tekkim Kimyasalları, %98,00 saflıkta) kullanılırken indirgen madde olarak NaOH (Merck Kimyasalları, %99,00 saflıkta) kullanılmıştır. Manyetik karıştırma yönteminde reaksiyon süreleri 180 ve 240 dakika olarak belirlenirken ultrasonik karıştırma yönteminde 60 ve 90 dakika sonunda reaksiyonlar tamamlanmıştır. Reaksiyon sıcaklıkları manyetik karıştırma için 70-90 °C arasında değiştirilirken ultrasonik karıştırmada 60-90 °C aralığı kullanılmıştır. Belirlenen miktardaki CuSO₄.5H₂O’a 0,4 M NaOH çözeltisi damla damla ilave edilirken pH=11’e ayarlanmıştır. Reaksiyon sonunda reaksiyona girmeyen hammaddeler ve yan ürünün (Na₂SO₄ (Denklem 5.1)) uzaklaştırılması amacıyla saf su ile yıkama yapılmıştır. Yıkanan ürünler 80°C’deki etüvde (Ecocell LSIS-B2V/EC55) 16 saat kurutulduktan sonra 400 °C’de 2 saat kalsine edilmiştir.



Sentezlerin tamamlanmasının ardından ürünlerin karakterizasyon işlemleri PANalytical X-ışınları Kırınımı (XRD) ve Micromeritics ASAP 2020 Brunauer, Emmet ve Teller (BET) yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu analiz cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. BET analizi için 400 °C’de 180 dakika degaz işlemi yapıldıktan sonra çok noktalı analiz yapılmıştır. XRD analizleri $2\theta=20-90^\circ$ aralığında 45 kV ve 40 mA parametrelerinde Cu-K α tüpünde elde edilen X-ışınları ile yapılmıştır. Ayrıca Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak üretilen nanopartiküllerin kristal büyüklükleri hesaplanmıştır (5.2). Debye-Scherrer eşitliğine göre D parçacık büyüklüğü iken λ kullanılan X-ışınının dalga boyu (1.5406 Å), θ Bragg açısı, β ise 2θ açısındaki ‘Full-Width at Half Maxima (FWHM)’ değeridir [64].

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.2)$$

Nano-SiO₂ Aldrich (St. Louis, ABD) firmasından temin edilmiştir. %99,5 saflıkta olan nano-SiO₂’nin partikül büyüklüğü (BET) 10-20 nm arasındadır. Merck Kimyasallarında temin edilen nano-Al₂O₃’in BET yüzey alanı 120-190 m²/g, saflığı ise %99,5’tir.

5.3 Hammaddelerin Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin kristal fazlarının ve kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla XRD ve PANalytical Minipal 4 X-ışını Floresans Spektrometresinde (XRF) cihazları kullanılmıştır. XRD analizleri $2\theta=10-90^\circ$ aralığında gerçekleştirilirken XRF analizleri silikon detektör ile 4-30 kV arasında yapılmıştır. Hammaddelerin XRF ölçümleri üç defa yapılarak sonuçların ortalaması alınmıştır. Ayrıca endüstriyel atıkların yüzey morfolojileri CamScan Apollo 300 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Analizler Geri Saçılmalı Elektron (Back Scattering Electron-BEI) dedektör kullanılarak 15 kV’de gerçekleştirilmiştir.

5.4 Harçların Hazırlanması

Farklı türdeki nanopartiküllerin endüstriyel atık içeren çimento harçlarının fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla ön denemeler sonucunda belirlenen atık oranları kullanılarak her bir nanopartikül için 3 deneysel set belirlenmiştir. Her deney setinde değişen oranlarda nanopartikül kullanılarak optimum

nanopartikül oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca nanopartiküllerin harçlar üzerindeki etkisinin kıyaslanabilmesi için içerisinde endüstriyel atıkların kullanıldığı referans harçlar hazırlanmıştır.

5.4.1 Referans Çimento Harçlarının Hazırlanması

Endüstriyel atıkların kullanılmasıyla hazırlanan referans harçlar için optimum atık oranının belirlenmesi için çeşitli ön denemeler yapılmıştır. Yapılan ön denemelerde bor atığı içeren harçlarda literatür çalışmaları göz önünde bulundurularak %1-%7 arasındaki oranlar kullanılmıştır. Borjipsin alçıtaşına benzer yapısından dolayı borjips binderin kütlece %1-%7 oranında olacak şekilde klinkere ilave edilerek kullanılmıştır. Aynı oranlardaki boraks atığı ise çimento yerine kullanılarak boraks atığı içeren harçlar için optimum atık oranı belirlenmiştir. Uçucu kül ile hazırlanan harçlar içinse %10-%50 arasındaki oranlarda uçucu külün çimento yerine ikame edilmesiyle harçlar hazırlanmıştır. Altın madeni atığı içeren harçlar için optimum belirlenmesi amacıyla harç bileşimindeki atık oranı %5 ile %25 arasında değiştirilmiştir.

Harç matrisinde homojen bir dağılım elde edilmesi amacıyla karıştırıcıya konulmadan önce binderi oluşturan hammaddeler (çimento/klinker + atıklar) karıştırılmıştır. Bu homojen karışımlar daha sonra standarda uygun şekilde karıştırıcıya eklenerek harçlar elde edilmiştir. Hazırlanan numunelerde kum (1350 g) ve su miktarları (su/binder=0,50) sabit tutulmuştur.

TS EN 196-1 standardına göre harcı oluşturan malzemeler UTEST marka çimento mikseri (Şekil 5.1) kullanılarak mekanik olarak karıştırılmıştır. Mikser kabına öncelikle gerekli miktardaki su ilave edilmiş ardından da binderi oluşturan malzemeler ilave edilmiştir. Mikser derhal düşük hızda çalıştırılmış ve 30 saniye sonra kum, 30 saniye boyunca sürekli olarak ilave edilmiştir. Kumun eklenmesi ile mikser yüksek hıza ayarlanarak, 30 saniye daha karıştırmaya devam edilmiştir. Mikser 1 dakika 30 saniye sonra durdurulmuş ve 15 saniye sıyrıcı ile kabın çeperlerine ve tabanına yapışan harç sıyrılarak kabın ortasına toplanmıştır. Daha sonra karıştırmaya yüksek hızda 60 saniye daha devam edilmiştir [62].



Şekil 5.1 Çimento mikseri

Karıştırma işlemi bittikten sonra harçlar, basma ve eğilme dayanımı deneyleri için ebatları 40×40×160 mm olan prizmatik kalıplara doldurulmuştur. Her örnek karışım için 3, 7 ve 28 günlük kür süreleri için numuneler kalıplanmıştır. Kalıplar, harç ile doldurulmadan önce numunelerin kalıba yapışmasının engellemesi amacıyla kalıp yağı ile yağlanmıştır. Kalıba doldurma işlemi, harcın içinde hava kabarcığı kalmaması ve harcın kalıba tam oturması için UTEST marka sarsma tablası (Şekil 5.2) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Harç ile kalıbının yarısı doldurulmuştur, bu kısım ilk tabakadır. Harç tabakası, büyük yayıcı ile kenarlarından dik pozisyonda tutularak ve kalıp başlığıyla temas halinde olmak üzere, kalıbın her bölmesinde bir kez olmak üzere ileri geri hareket ettirilerek düzgün şekilde yayılmıştır. Sonra bu ilk tabaka 60 sarsma ile sıkıştırılmıştır. Daha sonra ikinci tabaka harç kalıbına doldurularak küçük yayıcı ile düzeltilmiş ve yine 60 sarsma ile sıkıştırılmıştır.



Şekil 5.2 Sarsma tablası

Kalıp, sarsma tablasından kaldırılmış ve kalıp başlığı çıkarılmıştır. Harcın fazlası metal bir masterla sıyrılmış ve her yöne doğru olacak şekilde yavaş yavaş hareket ettirilmiştir. Prizmaların yüzeyi, tekrardan masterla düzleştirilmiştir. Döküm işlemi tamamlandıktan

sonra kalıpların üzeri cam levhalar ile kapatılarak, kalıplar 20-25 °C sıcaklıkta ve bağıl nemi %90'dan az olmayan Nüve marka test kabinine (Şekil 5.3) konulmuş ve 24 saat boyunca burada bekletilmiştir. Bu şekilde hidratasyon sırasında açığa çıkan ısı, harç içerisindeki suyu buharlaştırması engellenmiştir. 24 saat sonunda, kalıplardan çıkarılan numuneler 20 ± 1 °C sıcaklıkta olan kür havuzuna konmuştur. Basma ve eğilme dayanım deneyleri uygulanana (3, 7, 28. gün) kadar bu havuzda tutulmuşlardır.



Şekil 5.3 Nem kabini

Yapılan ön denemeler sonucunda bor atıkları için en uygun ikame oranının %3, altın madeni atığı ve uçucu kül için %10 olduğu görülmüştür. Bu oranlar göz önünde bulundurularak nanopartikül içeren harçların hazırlanmasına geçilmiştir.

5.4.2 Nanopartikül İçeren Çimento Harçlarının Hazırlanması

Harçlar hazırlanırken su/binder oranı borjips içeren örnekleri için 0,35 boraks atığı içeren örnekleri içinse 0,45 olarak belirlenmiştir. Altın madeni atığının kullanıldığı harçlarda su/binder oranı 0,40 iken uçucu kül ile hazırlanan harçlarda bu değer 0,45'tir.

Nano-CuO içeren harçlar hazırlanırken farklı oranlardaki (%0,5-3,0) nano-CuO endüstriyel atık içeren bindere ilave edilmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde genel olarak %3'ün üzerindeki nano-CuO ilavesinin çimento harçlarının özelliklerinin geliştirilmesinde etkin bir rolü olmadığını göstermiştir [59, 60, 65]. Endüstriyel atıklar ve nano-CuO içeren

harçların bileşimi Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te gösterilmiştir. Atıkların tek başına kullanıldığı deneysel çalışmalarda harçlar EN 196-1 standardına göre hazırlanırken nanopartikül ilavesi ile deneysel prosedürde değişikliğe gidilmiştir. Nanopartiküller geniş yüzey alanına sahip olmaları sebebiyle su ile temas ettiklerinde aglomere olma eğilimine sahiptir. Bu durum harç içinde nanopartiküllerin homojen dağılmasını engelleyeceğinden, aglomerasyona sebep olan çekim kuvvetlerini azaltmak için süper akışkanlaştırıcı kullanılmıştır. Nanopartiküllerin çimento kompozitlerinin yapısında kullanımı nispeten yeni bir yaklaşım olduğundan harçların hazırlanması için genel kabul gören bir yöntem yoktur. Ancak tez çalışması kapsamında daha önce yapılan çalışmalar ve EN 196-1 standardı göz önünde bulundurularak bir deneysel prosedür belirlenmiştir. Belirlenen yöntemle göre, öncelikle kullanılacak suyun yarısı süper akışkanlaştırıcı ile karıştırılıp üzerine nano-CuO ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı kullanılarak 500 rpm hızda 5 dakika karıştırılarak nanopartiküllerin homojen şekilde dağılması amaçlanmıştır. Bu işlemi takiben bor atıkları ile çimento veya klinker ve suyun kalan kısmı da harç bileşimine eklenerek 30 saniye düşük hızda karıştırmaya devam edilmiştir. Daha sonra kum ilavesi ile toplamda 4 dakika karıştırma devam etmiştir. Hazırlanan harçlar 40x40x160 mm'lik üç gözlü kalıplara (Şekil 5.4) alınmıştır. Hidratasyon sebebiyle su kaybının önlenmesi için kalıpların üzeri cam plaka ile kapatılmış ve 20 ± 2 °C 'deki 90% bağıl nem sahip nem kabininde 24 saat tutulmuştur. Nem kabininden çıkarılan harçlar test edilecekleri zamana kadar 20 ± 2 °C'deki kür havuzuna alınmıştır.



Şekil 5.4 Kullanılan numune kalıpları

Çizelge 5.2 Bor atığı ve nano-CuO içeren çimento harçlarına ait bileşim

Karışım	Klinker (%)	Çimento (%)	BJ* (%)	BRX* (%)	CuO (%)	Kum (g)	Su/Binder
BJ-C-0**	97,0	-	3	-	0,0	1350	0,35
BJ-C-1	96,5	-	3	-	0,5	1350	0,35
BJ-C-2	96,0	-	3	-	1,0	1350	0,35
BJ-C-3	95,5	-	3	-	1,5	1350	0,35
BJ-C-4	95,0	-	3	-	2,0	1350	0,35
BJ-C-5	94,5	-	3	-	2,5	1350	0,35
BJ-C-6	94,0	-	3	-	3,0	1350	0,35
BRX-C-0	-	97,0	-	3	0,0	1350	0,45
BRX-C-1	-	96,5	-	3	0,5	1350	0,45
BRX-C-2	-	96,0	-	3	1,0	1350	0,45
BRX-C-3	-	95,5	-	3	1,5	1350	0,45
BRX-C-4	-	95,0	-	3	2,0	1350	0,45
BRX-C-5	-	94,5	-	3	2,5	1350	0,45
BRX-C-6	-	94,0	-	3	3,0	1350	0,45

* BJ: Borjips, BRX: Boraks atığı

**Harçlar kodlanırken nano-CuO "C", nano-SiO₂ "S" ve nano-Al₂O₃ "A" ile sembolize edilmiştir.

Çizelge 5.3 Altın madeni atığı, uçucu kül ve nano-CuO içeren çimento harçlarına ait bileşim

Karışım	Çimento (%)	UK* (%)	B* (%)	CuO (%)	Kum (g)	Su/Binder
UK-C-0	90,0	10	-	0,0	1350	0,45
UK-C-1	89,5	10	-	0,5	1350	0,45
UK-C-2	89,0	10	-	1,0	1350	0,45
UK-C-3	88,5	10	-	1,5	1350	0,45
UK-C-4	88,0	10	-	2,0	1350	0,45
UK-C-5	87,5	10	-	2,5	1350	0,45
UK-C-6	87,0	10	-	3,0	1350	0,45
B-C-0	90,0	-	10	0,0	1350	0,40
B-C-1	89,5	-	10	0,5	1350	0,40
B-C-2	89,0	-	10	1,0	1350	0,40
B-C-3	88,5	-	10	1,5	1350	0,40
B-C-4	88,0	-	10	2,0	1350	0,40
B-C-5	87,5	-	10	2,5	1350	0,40
B-C-6	87,0	-	10	3,0	1350	0,40

*UK: Uçucu kül, B: Altın madeni atığı

Nano-SiO₂ kullanılarak hazırlanan harçlar için de aynı karıştırma yöntemi kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen ön denemeler sonucunda yüksek miktarlarda (> %2) nano-SiO₂

kullanımının bu nanopartikülün dispersiyonunu büyük oranda zorlaştırdığını göstermiştir. Bu nedenle Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5'te gösterildiği gibi nano-SiO₂ ile hazırlanan harçlarda nanopartikül oranı %0,2 ile %1,2 arasında değiştirilmiştir.

Çizelge 5.4 Bor atığı ve nano-SiO₂ içeren çimento harçlarına ait bileşim

Karışım	Klinker (%)	Çimento (%)	BJ (%)	BRX (%)	SiO ₂ (%)	Kum (g)	Su/Binder
BJ-S-0	97,0	-	3	-	0,0	1350	0,35
BJ-S-1	96,5	-	3	-	0,2	1350	0,35
BJ-S-2	96,0	-	3	-	0,4	1350	0,35
BJ-S-3	95,5	-	3	-	0,6	1350	0,35
BJ-S-4	95,0	-	3	-	0,8	1350	0,35
BJ-S-5	94,5	-	3	-	1,0	1350	0,35
BJ-S-6	94,0	-	3	-	1,2	1350	0,35
BRX-S-0	-	97,0	-	3	0,0	1350	0,45
BRX-S-1	-	96,5	-	3	0,2	1350	0,45
BRX-S-2	-	96,0	-	3	0,4	1350	0,45
BRX-S-3	-	95,5	-	3	0,6	1350	0,45
BRX-S-4	-	95,0	-	3	0,8	1350	0,45
BRX-S-5	-	94,5	-	3	1,0	1350	0,45
BRX-S-6	-	94,0	-	3	1,2	1350	0,45

Çizelge 5.5 Altın madeni atığı, uçucu kül ve nano-SiO₂ içeren çimento harçlarına ait bileşim

Karışım	Çimento (%)	UK (%)	B (%)	SiO ₂ (%)	Kum (g)	Su/Binder
UK-S-0	90,0	10	-	0,0	1350	0,45
UK-S-1	89,5	10	-	0,2	1350	0,45
UK-S-2	89,0	10	-	0,4	1350	0,45
UK-S-3	88,5	10	-	0,6	1350	0,45
UK-S-4	88,0	10	-	0,8	1350	0,45
UK-S-5	87,5	10	-	1,0	1350	0,45
UK-S-6	87,0	10	-	1,2	1350	0,45
B-S-0	90,0	-	10	0,0	1350	0,40
B-S-1	89,5	-	10	0,2	1350	0,40
B-S-2	89,0	-	10	0,4	1350	0,40
B-S-3	88,5	-	10	0,6	1350	0,40
B-S-4	88,0	-	10	0,8	1350	0,40
B-S-5	87,5	-	10	1,0	1350	0,40
B-S-6	87,0	-	10	1,2	1350	0,40

Nano- Al_2O_3 ile hazırlanan harçlara ait bileşim Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Harçlarda %0,5 ve %3,0 arasında değişen oranlarda nano- Al_2O_3 kullanılmıştır.

Çizelge 5.6 Bor atığı ve nano- Al_2O_3 içeren çimento harçlarına ait bileşim

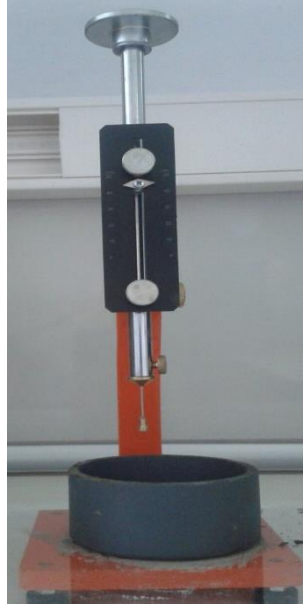
Karışım	Klinker (%)	Çimento (%)	BJ* (%)	BRX* (%)	Al_2O_3 (%)	Kum (g)	Su/Binder
BJ-A-0	97,0	-	3	-	0,0	1350	0.35
BJ-A-1	96,5	-	3	-	0,5	1350	0,35
BJ-A-2	96,0	-	3	-	1,0	1350	0,35
BJ-A-3	95,5	-	3	-	1,5	1350	0,35
BJ-A-4	95,0	-	3	-	2,0	1350	0,35
BJ-A-5	94,5	-	3	-	2,5	1350	0,35
BJ-A-6	94,0	-	3	-	3,0	1350	0,35
BRX-A-0	-	97,0	-	3	0,0	1350	0,45
BRX-A-1	-	96,5	-	3	0,5	1350	0,45
BRX-A-2	-	96,0	-	3	1,0	1350	0,45
BRX-A-3	-	95,5	-	3	1,5	1350	0,45
BRX-A-4	-	95,0	-	3	2,0	1350	0,45
BRX-A-5	-	94,5	-	3	2,5	1350	0,45
BRX-A-6	-	94,0	-	3	3,0	1350	0,45

Çizelge 5.7 Altın madeni atığı, uçucu kül ve nano-CuO içeren çimento harçlarına ait bileşim

Karışım	Çimento (%)	UK* (%)	B* (%)	CuO (%)	Kum (g)	Su/Binder
UK-A-0	90,0	10	-	0,0	1350	0,45
UK-A-1	89,5	10	-	0,5	1350	0,45
UK-A-2	89,0	10	-	1,0	1350	0,45
UK-A-3	88,5	10	-	1,5	1350	0,45
UK-A-4	88,0	10	-	2,0	1350	0,45
UK-A-5	87,5	10	-	2,5	1350	0,45
UK-A-6	87,0	10	-	3,0	1350	0,45
B-A-0	90,0	-	10	0,0	1350	0,40
B-A-1	89,5	-	10	0,5	1350	0,40
B-A-2	89,0	-	10	1,0	1350	0,40
B-A-3	88,5	-	10	1,5	1350	0,40
B-A-4	88,0	-	10	2,0	1350	0,40
B-A-5	87,5	-	10	2,5	1350	0,40
B-A-6	87,0	-	10	3,0	1350	0,40

5.5 Harçların Priz Sürelerinin Belirlenmesi

Nanopartiküllerin çimento harçlarının hidrasyonuna etkilerini incelemek amacıyla referans ve nanopartikül içeren harçların priz süreleri Jeotest marka vikat cihazı (Şekil 5.5) kullanılarak tayin edilmiştir. TS EN 480-2 Standardı'na uygun olarak yürütülen deneylerde vikat kalıplarına alınan harçlar 20 ± 1 °C sıcaklıktaki kür havuzuna alınmıştır. Harçların hazırlanmaya başladığı zaman sıfır noktası olarak kaydedilmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla (10 dk) alınan ölçümler sonucunda iğne ile taban plakası arasındaki mesafe 4 ± 1 mm oluncaya kadar geçen süre “priz başlangıç süresi” olarak kabul edilmiştir. Vikat iğnesinin numune yüzeyinin 2,5 mm derinliğine battığı an ile sıfır noktası arasında geçen süre ise “priz sonu süresi” olarak kabul edilmiştir.



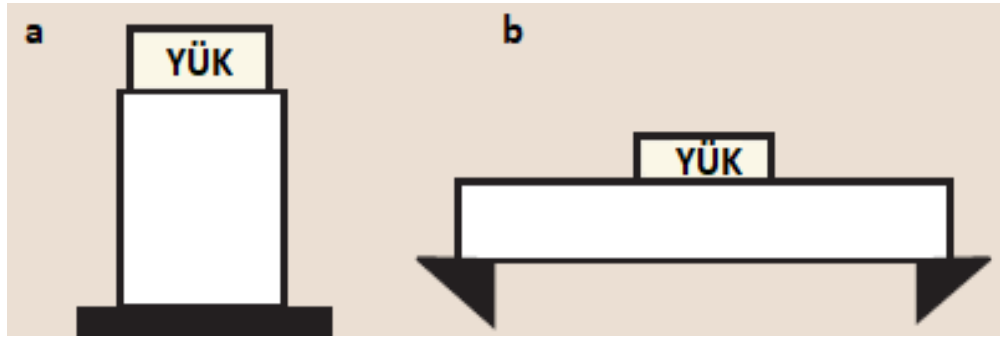
Şekil 5.5 Vikat cihazı ve vikat kalıbı

5.6 Sertleşmiş Harçlara Uygulanan Deneyler

Çalışma kapsamında çeşitli endüstriyel atıkların ve nanopartiküllerin sertleşmiş çimento kompozitlerinin mekanik, kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerine etkilerinin incelenebilmesi amacıyla çeşitli testler ve analizler yapılmıştır.

Çimento kompozitlerinin 3, 7 ve 28 günlük basma ve eğilme dayanımlarının belirlenmesi (Şekil 5.6) amacıyla belirtilen test günlerine kadar kür havuzunda tutulan örneklerle (Şekil 5.7) UTEST marka otomatik çimento basma ve eğilme deney presi (Şekil 5.8) kullanılarak dayanım testleri uygulanmıştır. EN 196-1 standardına uygun olarak yapılan deneylerde

öncelikle eğilme dayanımı deneyi yapılmış ve bu deney sonucu elde edilen iki parça numune basma dayanımı testi için kullanılmıştır. Eğilme dayanımı testi için cihaza yerleştirilen prizma şeklindeki numunenin merkezine tek noktadan numune kırılıncaya kadar sürekli olarak 50 N/s hızında yük uygulanmıştır. Eğilme dayanımı sonucu ortadan ikiye ayrılan numuneler basma dayanımı testine tabi tutulmuştur. Cihazın plakaları arasına konan numunelere 2400 N/s hızda olmak üzere düzgün şekilde artan yük uygulanmıştır. Her iki deney için de prizmaların kırıldığı değerler kaydedilmiştir.



Şekil 5.6 Basma (a) ve eğilme (b) dayanımı testlerinde yükün durumu [66]

Numunelere uygulan mekanik testler Türkiye Hazır Beton Birliği'nin (THBB) laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.7 Üretilen çimento harçları



Şekil 5.8 Otomatik çimento basma ve eğilme deney presi

Harç numunelerinin kristal faz analizleri XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD analizi yapılarak nanopartiküllerin hidrasyon sonucu oluşan ürünlerin (C-S-H, C-H, C-A-H vb.) miktarında ne gibi değişikliklere sebep olduğunu gözlemlemek amaçlanmıştır. XRD analizleri 28 gün kürlenmiş örnekler üzerine uygulanmıştır. Numuneler analizlere geçilmeden önce 105°C'deki etüvde 24 saat tutulmuştur. Nemi giderilen numuneler agat havanda öğütülmüş ve 75 µm altına geçen toz haldeki numunelerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler $2\theta=5^{\circ}$ - 90° arasında $0,06^{\circ}/s$ tarama hızında yapılmıştır.

Çimento harçlarının bileşiminde bulunan hidrasyon ürünlerinden kaynaklı bağ titreşimlerinin tespit edilmesi amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır. FT-IR spektrumu hidrasyon reaksiyonları sonucunda silikat, sülfat, hidroksit ve karbonat fazlarındaki değişiklikler hakkında bilgi sağlamıştır. Bu amaçla Perkin Elmer marka FT-IR spektrometresi (Şekil 5.9) ile $4000-450\text{ cm}^{-1}$ aralığında analizler yapılmıştır. 28 günlük örnekler nem giderme, öğütme ve eleme ($<75\text{ }\mu\text{m}$) işlemlerinden sonra 1:100 oranında potasyum bromür (KBr) ile karıştırılmıştır. Bu karışım Manfredi OL 57 marka hidrolik pres kullanılarak 1 dakika boyunca 200 bar basınç uygulanarak pelletlenmiştir. Numunelerin FT-IR analizleri bu pelletler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.9 FT-IR spektrometresi

28 günlük harç numunelerinin termal özellikleri Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG termal analiz cihazı (Şekil 5.10) kullanılarak incelenmiştir. DTA/TG analiz yöntemi çimento kompozitlerinin hidrasyonu sonucu oluşan ürünlerin miktarlarının belirlenmesi açısından etkin bir yöntemdir. Harç yapısında bulunan C-H'nin dehidroksilasyonundan yola çıkarak pozolanik reaksiyonun kapsamı hakkında fikir verebilir. Bu doğrultuda, 28 günlük örnekler 10 °C/dak ısıtma hızıyla 40 °C-800 °C sıcaklık aralığında, 200 ml/dak'lık azot akış altında platin kroze kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 5.10 DTA/TG termal analiz cihazı

Nanopartiküllerin çimento harçlarının mikro yapısı, gözenekliliği gibi özellikleri üzerine etkisi Micromeritics ASAP 2020 Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizi cihazı (Şekil 5.11) ve ZEISS EVO LS 10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Şekil 5.12) ile incelenmiştir.

Numunelerin spesifik yüzey alanları ve gözeneklilikleri azot adsorpsiyonu tekniği ile 77 K'deki sıvı azot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin Brunauer-Emmett-Teller

(BET) yüzey alanları (S_{BET} , m^2/g) bağıl basınç aralığının $0,02 < P/P_0 < 0,25$ olduğu adsorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

Analizler için dayanım testleri sonucunda kırılan 28 günlük örnekler kullanılmıştır. Harçların merkezinden alınan ve boyutları yaklaşık $\varnothing 10 \times 10$ mm olan numuneler $105^\circ C$ 'de degaz işlemine tabi tutulduktan sonra analize başlanmıştır.



Şekil 5.11 Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizi cihazı



Şekil 5.12 Taramalı elektron mikroskobu

Çimento harçlarının su absorpsiyonu deneyleri BS 1881-122:2011 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Standarda uygun olarak hazırlanan harçlar 28 gün kür havuzunda

tutulduktan sonra 72 saat 105 °C'deki etüvde bekletilmiştir. Etüvden alınan numuneler 24 saat boyunca desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan harçların tartımları alındıktan sonra harçlar, 20 °C'deki şebeke suyuna numunenin üstünde 25 mm $\pm$ 5 mm su bulunacak şekilde batırılmıştır. Su absorpsiyon hızının belirlenebilmesi için örnekler 10, 30, 60, 120 dakika kümülatif daldırma sürelerinde suda tutulmuştur. Her ölçüm için tanktan alınan örneklerin yüzeyindeki serbest suyun uzaklaştırması için örnekler bir bezle kurutulmuştur. Kurutulan örneklerin tartımı alındıktan sonra tanka geri konulmuştur [67].

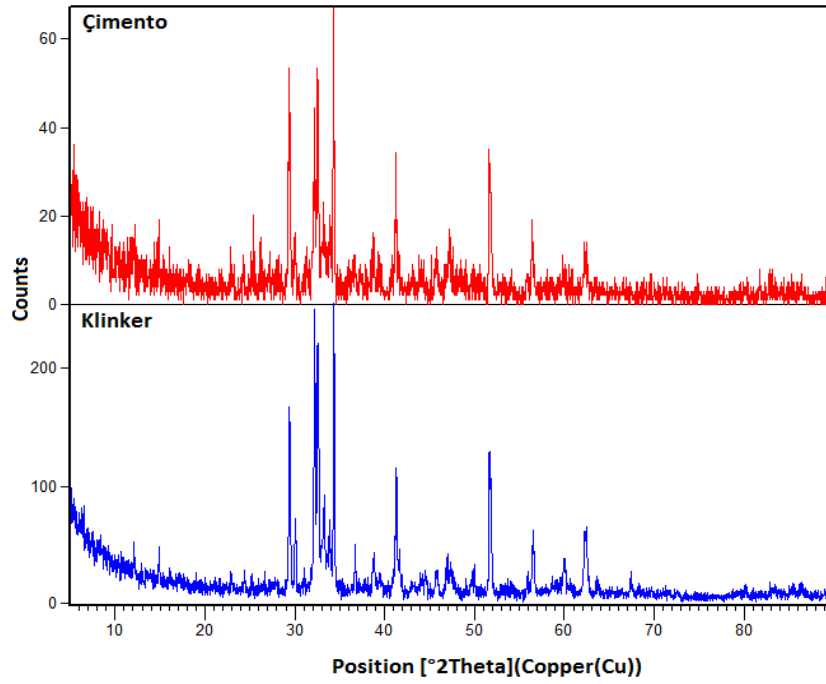
DENEYSEL SONUÇLAR**6.1 Hammaddelere ait Karakterizasyon Sonuçları**

Çimento ve klinkere ait özellikler XRF analizi sonuçları ve kızdırma kaybı değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Şekil 6.1’de çimento ve klinkerin X-ışını difraktogramları verilmiştir.

Çizelge 6.1 Çimento ve klinkere ait özellikler

Bileşim (%)	Klinker	Çimento
SiO ₂	14,00	13,00
Al ₂ O ₃	3,00	2,00
Fe ₂ O ₃	4,70	4,70
CaO	76,50	71,80
SO ₃	-	2,90
MgO	-	4,00
K ₂ O	1,30	1,20
Kızdırma kaybı	2,40	2,20

DeneySEL çalışmalarında kullanılan endüstriyel atıklar ve kuma ait kimyasal özellikler Çizelge 6.2’de verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda farklı prosesler sonucu açığa çıkmaları sebebiyle bor atıklarının kimyasal bileşiminin farklılık gösterdiği görülmüştür. Çatalağzı termik santralinden temin edilen uçucu külün CaO yüzdesinin %10’un altında olması sebebiyle ASTM C618-12a standardına göre F tipi uçucu kül olduğu tespit edilmiştir [68]. Altın madeni atığının ise majör faz olarak SiO₂ içerdiği görülmüştür.

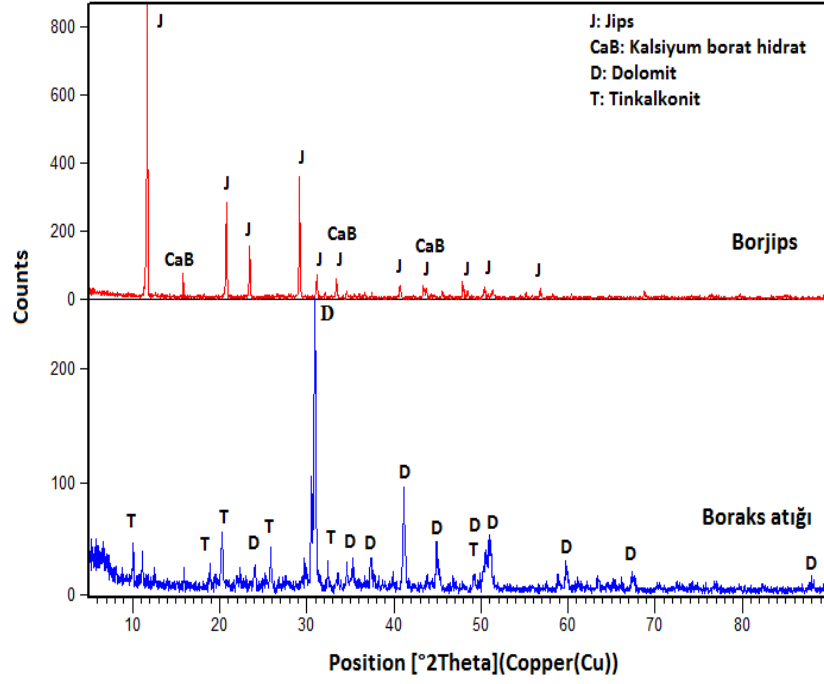


Şekil 6.1 Çimento ve klinkerin X-ışını difraktogramları

Çizelge 6.2 Endüstriyel atıklar ve kuma ait kimyasal özellikler

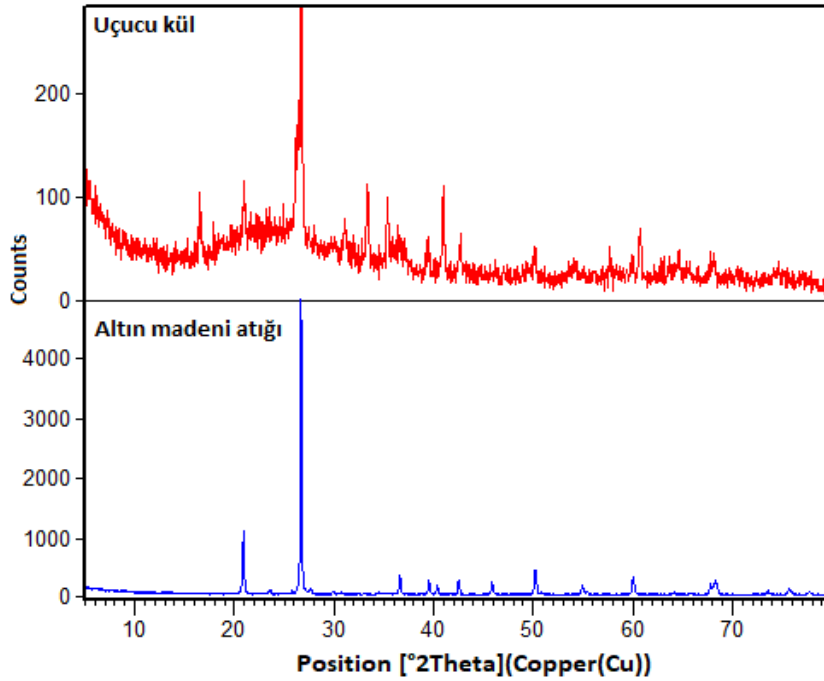
Bileşim (%)	Borjips	Boraks atığı	Uçucu kül	Altın madeni atığı	Kum
SiO ₂	4,10	20,00	54,60	89,25	90,80
Al ₂ O ₃	-	-	25,00	6,13	5,70
Fe ₂ O ₃	0,99	-	10,90	0,84	0,86
CaO	45,10	57,30	3,20	-	0,41
SO ₃	48,70	-	-	0,09	-
MgO	-	-	-	0,29	-
K ₂ O	-	0,95	6,30	1,24	1,30
B ₂ O ₃	1,10	1,30	-	-	-
Kızdırma kaybı	14,50	34,00	0,99	2,53	2,50

Bor atıklarına ait XRD paternleri Şekil 6.2’de verilmiştir. Borjipse ait XRD paterni incelendiğinde atığın 00-006-0046 pdf (powder diffraction file) kodlu “Jips (CaSO₄·2H₂O)” ve 00-022-0146 pdf kodlu “Kalsiyum borat hidrat (Ca₂B₁₀O₁₇·5H₂O)”ın karışımı olduğu tespit edilmiştir. Boraks atığı ise 01-0073-2361 pdf kodlu “Dolomit (CaMg(CO₃)₂)” ve 00-007-0277 pdf kodlu “Tinkalkonit (Na₂B₄O₇·5H₂O)” içermektedir.



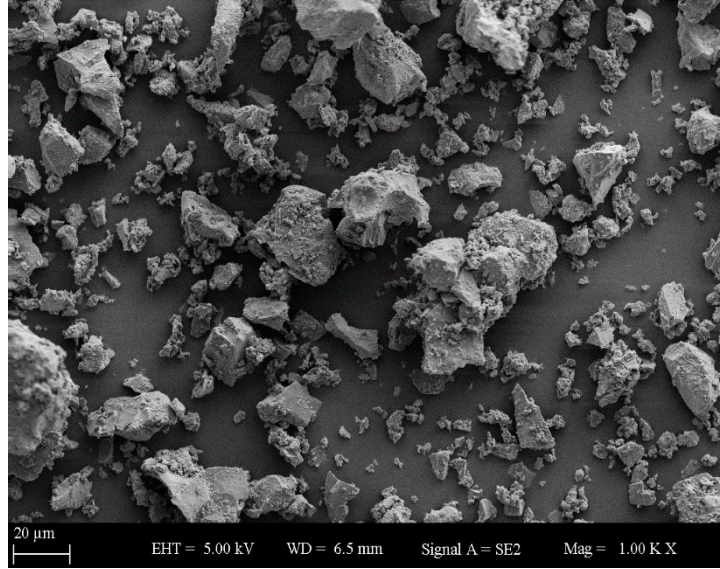
Şekil 6.2 Bor atıklarına ait XRD paternleri

Yapılan XRD analizleri sonucu Çatalağzı termik santralinden temin edilen uçucu külün 01-079-1906 pdf kodlu “Kuarz (SiO_2)”, 00-002-1160 pdf kodlu “Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)” ve 01-071-0757 pdf kodlu Ferrobustamit ($(\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{SiO}_3$) karışımı olduğu görülmüştür. Altın madeni atığının bileşimi ise 01-089-1961 pdf kodlu “Kuars (SiO_2)” olarak tanımlanmıştır. Uçucu kül ve altın madeni atığına ait XRD parternleri Şekil 6.3’te verilmiştir.

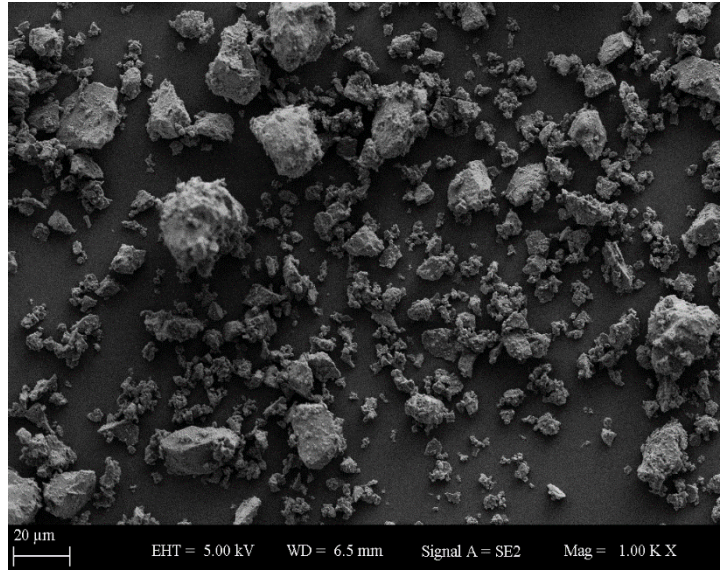


Şekil 6.3 Uçucu kül ve altın madeni atığına ait XRD paternleri

Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Çimento ve klinkere ait SEM görüntüleri Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te verilmiştir.

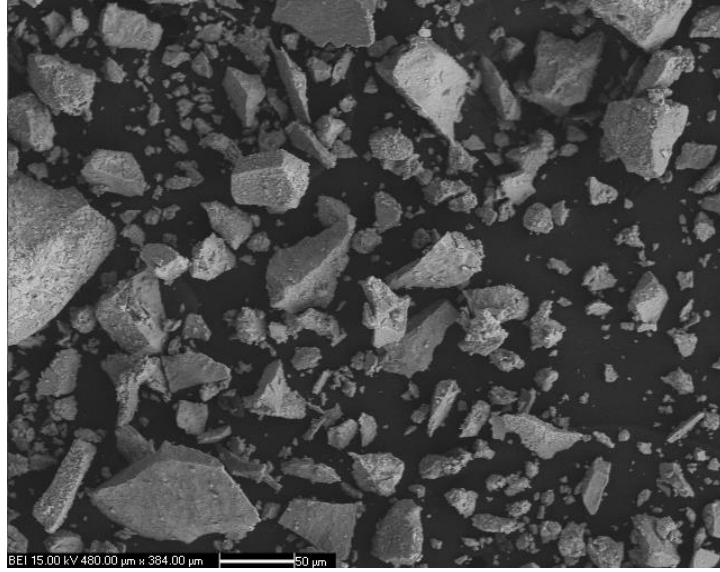


Şekil 6.4 Çimentonun SEM görüntüsü



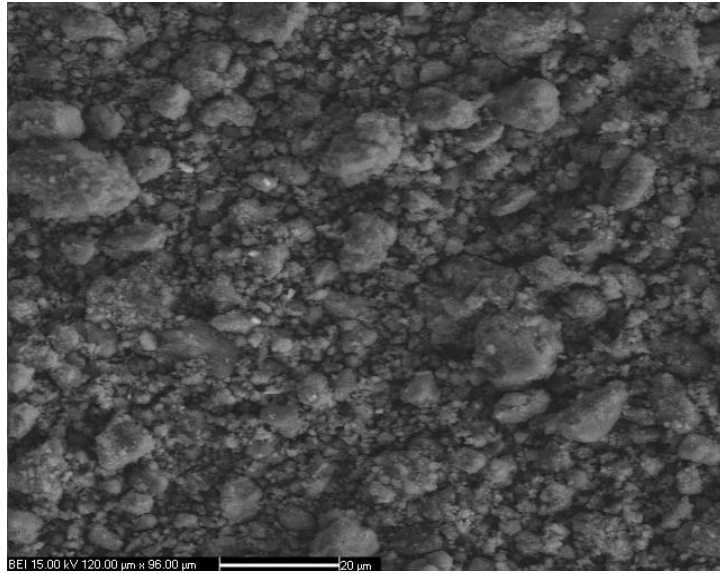
Şekil 6.5 Klinkerin SEM görüntüsü

Borjipse ait SEM görüntüsü Şekil 6.6'da verilmiştir. SEM görüntüsüne göre borjipsin tane boyutu 7,5 µm ile 54,52 µm arasında değişmektedir.



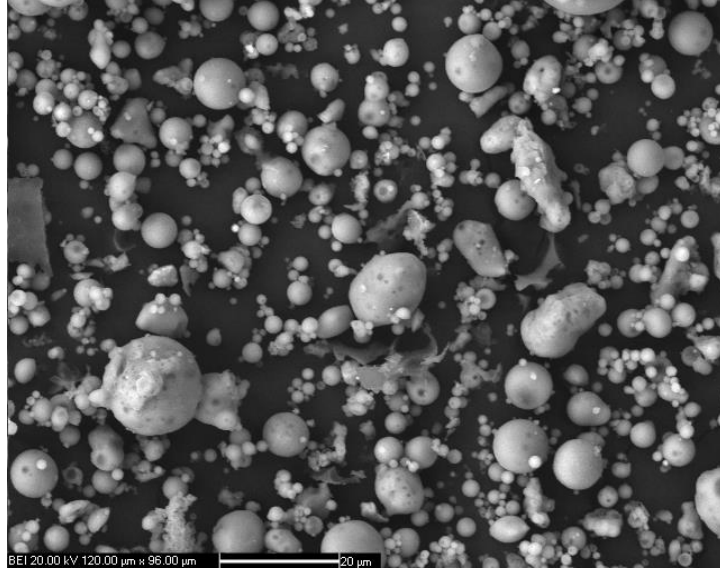
Şekil 6.6 Borjipsin SEM görüntüsü

Şekil 6.7’de boraks atığının SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde atığın tane boyutunun 4.46 μm ile 19.69 μm arasında değiştiği görülmüştür.



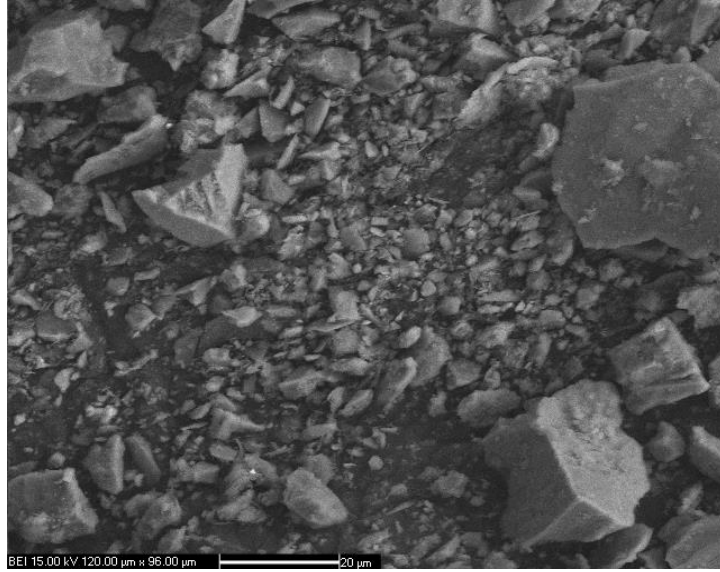
Şekil 6.7 Boraks atığına ait SEM görüntüsü (10000X büyütme)

Çatalağzı uçucu külüne ait SEM görüntüsü Şekil 6.8’de verilmiştir. Sub-mikro ve mikro boyuttaki boşluklu küresel yapılardan oluşan uçucu külün tane boyutu 937,50 nm – 8,47 μm arasında değişmektedir.



Şekil 6.8 Uçucu küle ait SEM görüntüsü (10000X büyütme)

Şekil 6.9’da altın madeni atığına ait SEM görüntüsü verilmiştir. Heterojen tane boyutu dağılımı ve şekli gösteren atığın tane boyutunun 3,20 µm ile 19,71 µm arasında değiştiği görülmüştür.



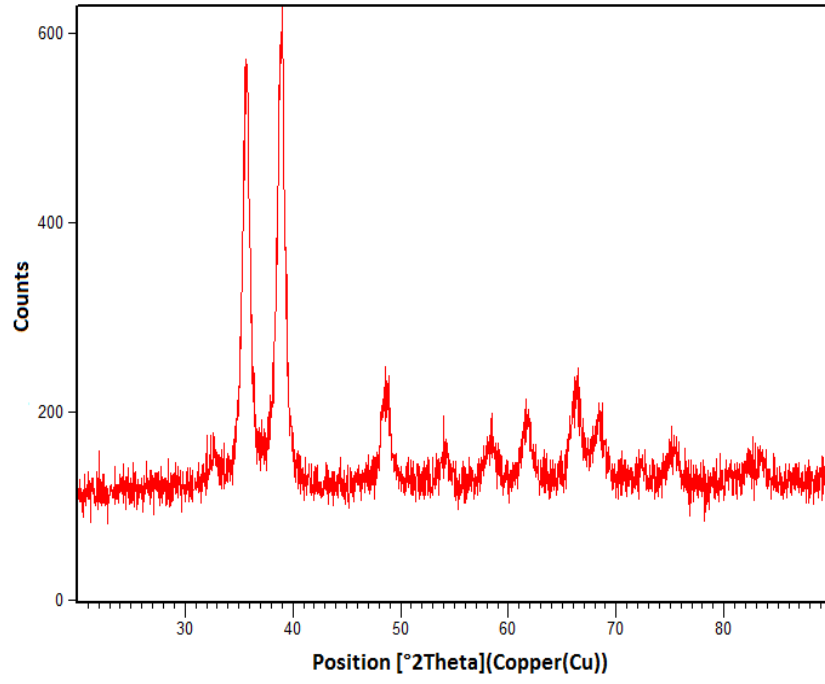
Şekil 6.9 Altın madeni atığına ait SEM görüntüsü (1000X büyütme)

Deneyisel çalışmalarda kullanılmış olan nano-CuO’ın sentezi sonucunda optimum üretim koşullarının belirlenmesi amacıyla yürütülen çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlere XRD analizi uygulanmıştır. XRD verilerinden yola çıkılarak numunelerin kristal büyüklükleri hesaplanmıştır. Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalarda minimum kristal büyüklüğüne sahip nano-CuO sentezinin gerçekleştirildiği koşullar kullanılmıştır. Çizelge 6.3’te sentezlenen CuO’te ait XRD sonuçları verilmiştir. XRD analizi sonucunda deneylerde

00-045-0937 pdf kodlu monoklinik yapıdaki “Tenorite (CuO)” üretildiği görülmüştür. Sentezlenen CuO nanopartiküllerinin Debye-Scherrer formülüne göre hesaplanan kristal büyüklükleri incelendiğinde en iyi sonuçların manyetik karıştırma kullanılarak 70°C’de 4 saatte gerçekleştirilen numunelere ait olduğu tespit edilmiştir. Nanopartiküllerin etkinliğinin yüksek olmasındaki en önemli faktörün geniş yüzey alanı olduğu düşünüldüğü için numunelerin ayrıca BET yüzey alanları da incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda en yüksek yüzey alanına (45 m²/g) sahip numunenin 70°C’de 3 saatte üretilen ürün olduğu görülmüştür. Daha kısa süren reaksiyon süresinde daha yüksek yüzey alanı sağladığı için harç karışımlarında kullanılan nano-CuO için sentez koşulları 70 °C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saat süresi olarak belirlenmiştir. 70°C’de 3 saatte üretilen nano-CuO’a ait XRD paterni Şekil 6.10’da verilmiştir.

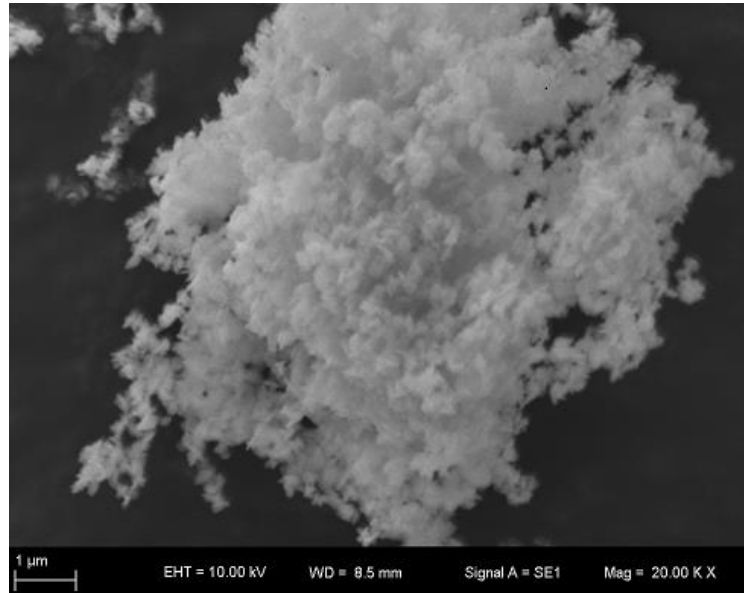
Çizelge 6.3 Üretilen CuO nanopartiküllerine ait XRD sonuçları

Reaksiyon parametreleri	Mineral adı	Pdf kodu	Kristal büyüklüğü (nm)
Manyetik- 70 °C- 3 saat	Tenorite, CuO	00-045-0937	16,49
Manyetik- 80 °C- 3 saat	Tenorite, CuO	00-045-0937	19,89
Manyetik- 70 °C- 4 saat	Tenorite, CuO	00-045-0937	13,52
Manyetik- 80 °C- 4 saat	Tenorite, CuO	00-045-0937	16,50
Manyetik- 90 °C- 4 saat	Tenorite, CuO	00-045-0937	29,72
Ultrasonik- 60 °C- 60 dk	Tenorite, CuO	00-045-0937	22,95
Ultrasonik- 70 °C- 60 dk	Tenorite, CuO	00-045-0937	19,86
Ultrasonik- 80 °C- 60 dk	Tenorite, CuO	00-045-0937	25,46
Ultrasonik- 90 °C- 60 dk	Tenorite, CuO	00-045-0937	22,96
Ultrasonik- 60 °C- 90 dk	Tenorite, CuO	00-045-0937	25,46
Ultrasonik- 70 °C- 90 dk	Tenorite, CuO	00-045-0937	21,19
Ultrasonik- 80 °C- 90 dk	Tenorite, CuO	00-045-0937	19,89
Ultrasonik- 90 °C- 90 dk	Tenorite, CuO	00-045-0937	28,89



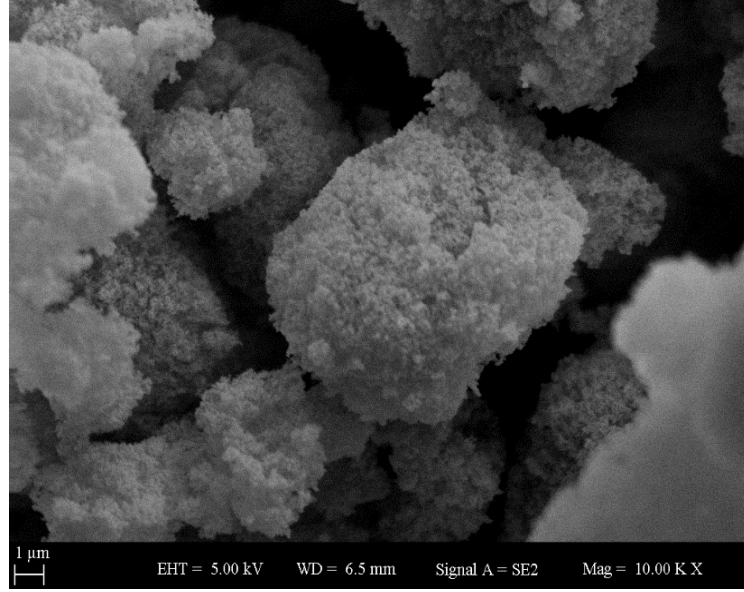
Şekil 6.10 70°C'de 3 saatte üretilen nano-CuO'a ait XRD paterni

Şekil 6.11'de CuO nanopartiküllerine ait SEM görüntüsü verilmiştir.

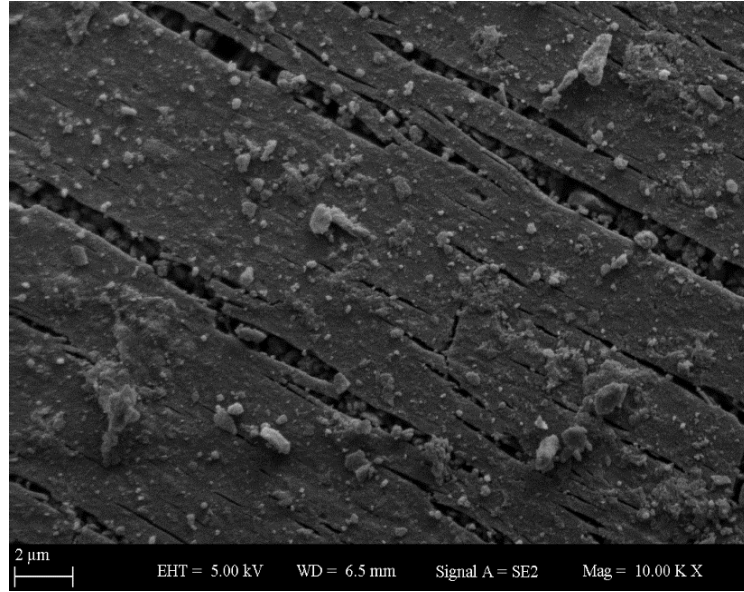


Şekil 6.11 Nano-CuO'a ait SEM görüntüsü

SiO₂ ve Al₂O₃ nanopartiküllerine ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'te verilmiştir.



Şekil 6.12 Nano- SiO_2 'e ait SEM görüntüsü



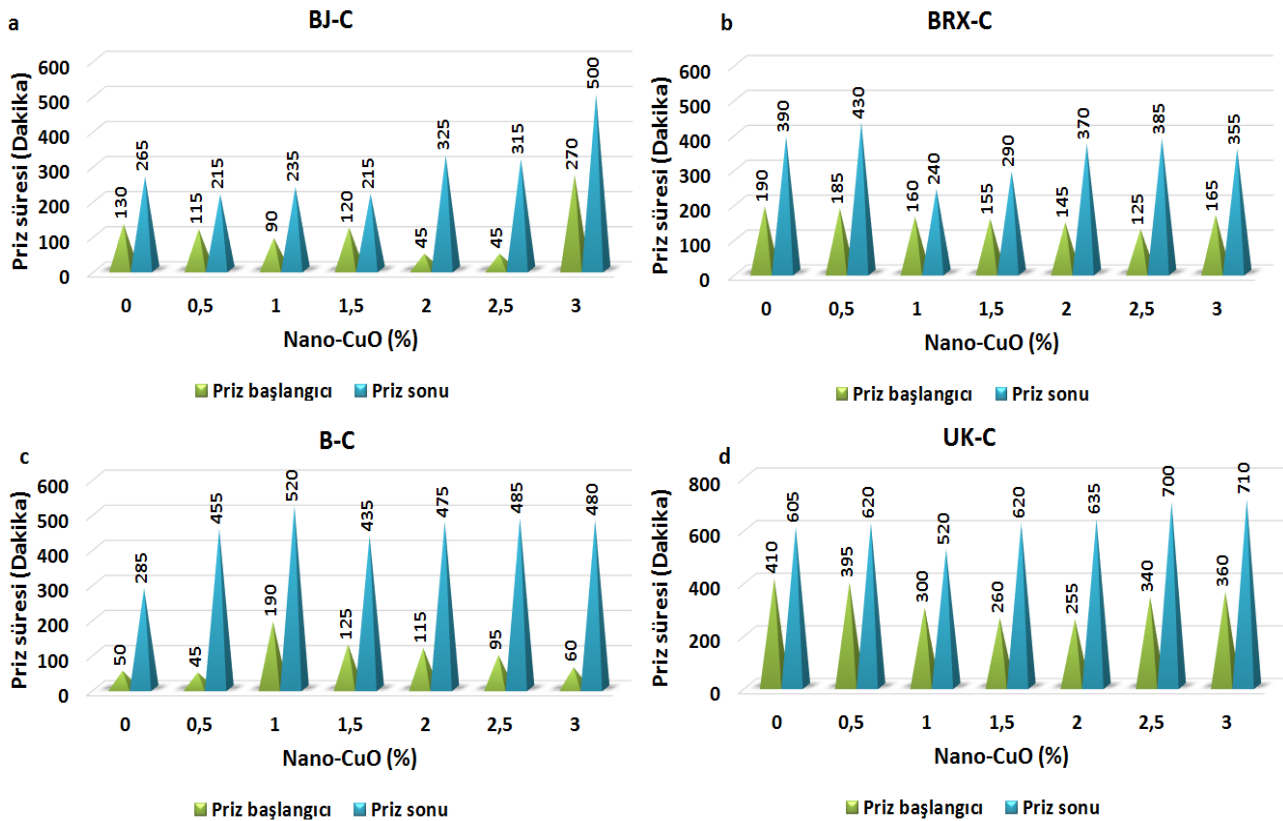
Şekil 6.13 Nano- Al_2O_3 'e ait SEM görüntüsü

6.2 Taze Harçların Priz Süresi Deneyi Sonuçları

Nano-CuO içeren harçlara ait priz süresi deneyi sonuçları Şekil 6.14'te gösterilmiştir. Borjips içeren referans harcın priz başlama süresi 130 dakika iken borjips ve CuO nanopartiküllerinin beraber kullanılmasının genel olarak priz başlangıcını hızlandırdığı görülmüştür (Şekil 6.14a). Ancak %3,0 nano-CuO ilavesinin priz başlangıcını önemli ölçüde yavaşlattığı gözlemlenmiştir. Ayrıca borjips içeren harçların priz sonunun düşük nano-CuO

ilavesi ile referansa oranla daha kısa zamanda görüldüğü tespit edilmiştir. %1,5'e kadar nano-CuO ile katkılandırılan harçların yaklaşık %18,87 daha hızlı priz aldığı görülmüştür.

Boraks atığı içeren referans harçların priz başlangıcı 190 dakikada, priz sonu ise 390 dakikada görülmüştür. %0,5 dışındaki tüm oranlarda nano-CuO ilavesinin boraks atığı içeren harçlarda harcın priz almasını hızlandırdığı tespit edilmiştir. %2,5 oranındaki ilavesiyle priz başlangıcı süresinin %32,21 oranında kısaldığı ancak priz sonu süresinin referans harçla benzerlik gösterdiği görülmüştür. Diğer taraftan %1 oranındaki nano-CuO'nun harç bileşimine katılmasıyla harcın priz sonu süresi referans harcın %38,46'sına kadar kısalmıştır (Şekil 6.14b). Altın madeni atığı ve nano-CuO kullanılarak hazırlanan harçların priz süreleri incelendiğinde nano-CuO ilavesinin harçların priz alma süresini uzattığı görülmüştür (Şekil 6.14c). Uçucu kül içeren harçlarda nano-CuO katkısının harçların priz almaya başlama süresini tüm oranlar için hızlandırdığı gözlemlenmiştir. %2 oranında nano-CuO kullanılmasının priz başlama süresini %37,81 oranında kısalttığı görülmüştür. Ancak genel olarak nano-CuO ilavesinin priz bitiş süresini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür (Şekil 6.14d).



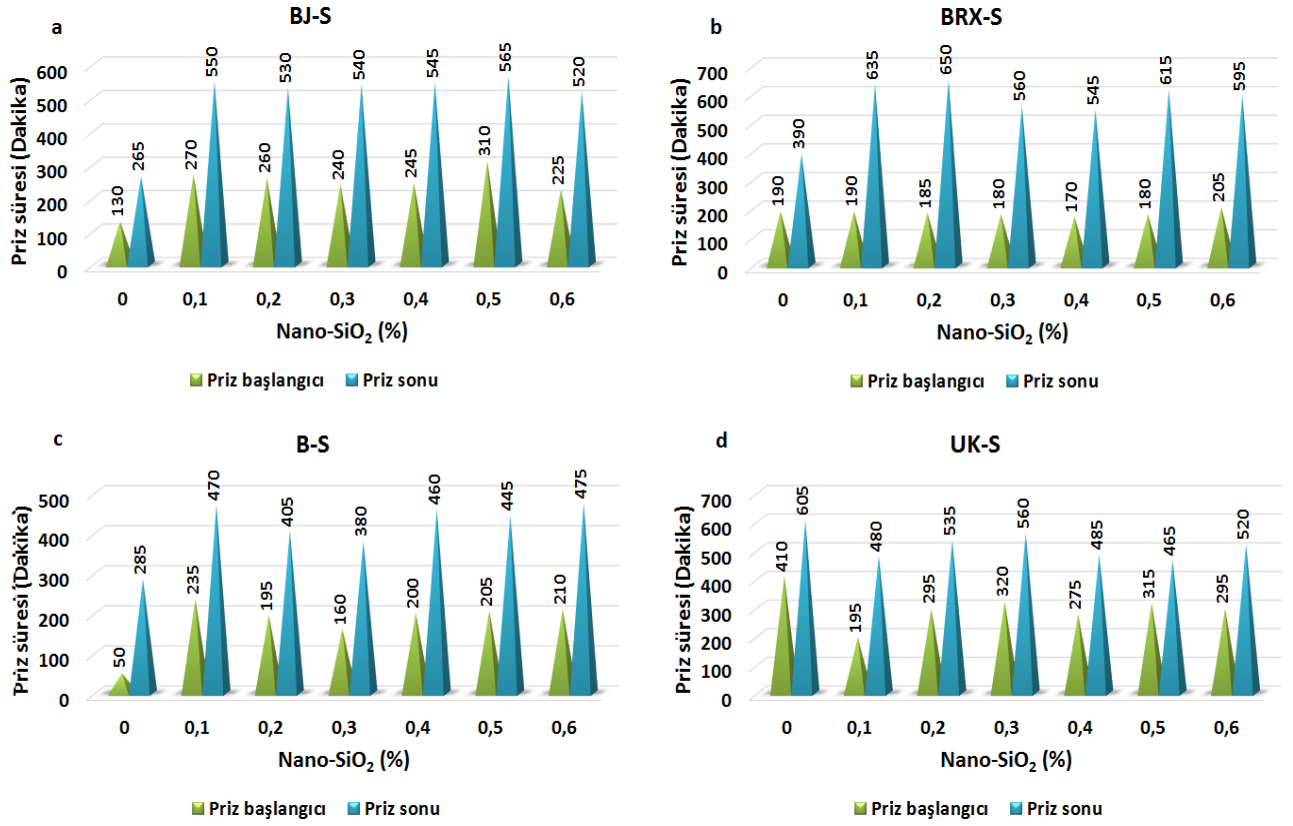
Şekil 6.14 Nano-CuO ve a) Borjips, b) Boraks atığı, c) Altın madeni atığı, d) Uçucu kül içeren harçlara ait priz süresi sonuçları

Şekil 6.15 nano-SiO₂ içeren harçların priz süresi deneyi sonuçlarını göstermektedir. Borjips ve nano-SiO₂'nin beraber kullanılmasının tüm nano-SiO₂ ilavesi oranları için priz başlangıcı ve priz sonu sürelerini uzattığı görülmüştür. Benzer şekilde nano-SiO₂ kullanılması boraks atığı ve altın madeni atığı içeren harçların priz sürelerini uzatıcı yönde etki göstermiştir. Diğer yandan uçucu kül ile beraber harç bileşimine katılması durumunda nano-SiO₂'in harçların priz alma süresini kısalttığı tespit edilmiştir. % 0,1 oranında nano-SiO₂'in çimento yerine kullanımı ile elde edilen harcın priz başlama süresi %52,44, priz bitiş süresi ise %20,66 oranında kısalmıştır (Şekil 6.15d).

Literatür çalışmaları her ne kadar çimento yerine kullanılan nano-SiO₂'in priz başlangıcı ve bitiş sürelerini gösterse de tez çalışması kapsamında yapılan deney çalışmalarda borjips, boraks atığı ve altın madeni atığının nano-SiO₂ ile beraber kullanımı sonucunda bunun tersi bir durum açığa çıkmıştır [40]. Ancak literatürde nano-SiO₂'in yukarıda belirtilen atıklarla beraber kullanımına dair çalışma bulunmaması bu atık-nanopartikül kombinasyonlarının erken dönem çimento hidratasyonu üzerinde nasıl etki gösterdiği noktasında eksiklerin olmasına yol açmıştır. Diğer taraftan uçucu kül ile yapılan deneyler sonucunda literatürle uyumlu olarak nano-SiO₂'in çimento hidratasyonunu hızlandırarak priz süresini kısalttığı söylenebilir [69].

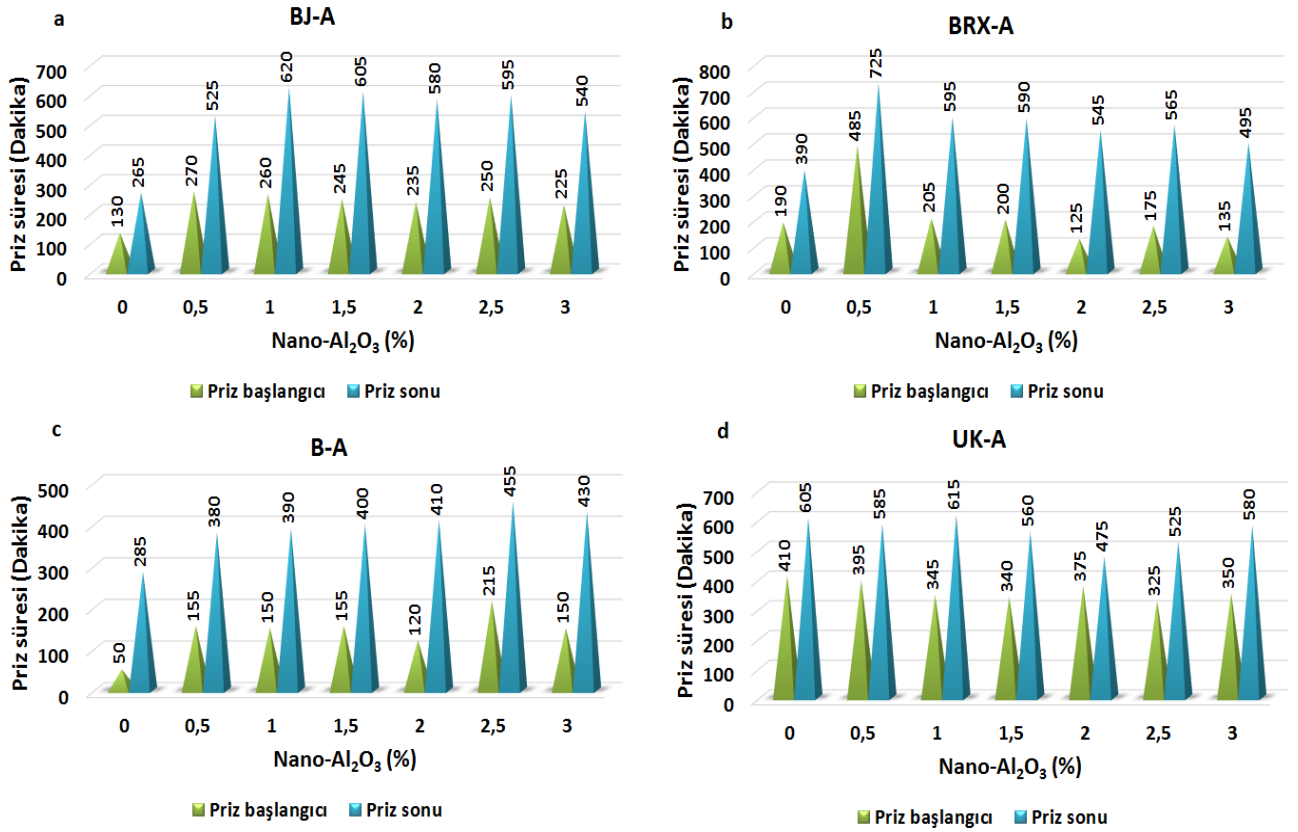
Nano-Al₂O₃ ve endüstriyel atıklar kullanılarak hazırlanan harçlara ait priz süresi deneyine ait sonuçlar Şekil 6.16'da verilmiştir. Deneysel çalışmalar Al₂O₃ nanopartiküllerinin borjips ile beraber kullanımının harçların ilk andaki hidratasyonunu geciktirdiğini göstermiştir. Boraks atığı içeren harçlarda nano-Al₂O₃'in çimento yerine kullanımıyla artan nanopartikül oranlarıyla prize başlama süresinde kısalma görülmüştür. Ancak Al₂O₃ nanopartiküllerinin kullanımı priz başlangıcı ve bitiş arasındaki zamanın artmasına yol açmıştır. Al₂O₃ nanopartiküllerinin altın madeni atığı ile birlikte kullanımı diğer nanopartiküllerle benzer olarak harcın priz alma süresini uzattığı görülmüştür. Nano- Al₂O₃ oranı arttıkça genel olarak priz bitiş süresi de artmıştır.

Uçucu kül ve Al₂O₃ nanopartiküllerinin harç bileşimine katılması ile harçların priz sürelerinde düzenli bir değişim görülmemiştir. %1 nano-Al₂O₃ ilavesi dışındaki oranlarda priz bitiş süresinin referans harca göre daha kısa olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca tüm harçlar referans harca oranla daha hızlı priz almaya başlamıştır.



Şekil 6.15 Nano- SiO₂ ve a) Borjips, b) Boraks atığı, c) Altın madeni atığı, d) Uçucu kül içeren harçlara ait priz süresi sonuçları

Literatürde nano-Al₂O₃ kullanılarak yapılan bazı çalışmalarda da benzer şekilde nano-Al₂O₃'ün priz geciktirici etkisi olduğu görülmüştür. Nano-Al₂O₃'nin priz geciktirme özelliğine sebep olarak erken hidratasyon ürünlerinin stabilizasyonunun veya çekirdeklenme reaksiyonlarının inhibe olmasıyla C₃S etrafında koruyucu bir tabakanın oluşması gösterilebilir. C₃S hidratasyonun gecikirken artan nanopartikül miktarı ile sülfat tipi kalsiyum alüminatların oluşumunun erken dönemlere kayar. Başka bir deyişle farklı dozajdaki nanopartiküller sülfat içeren hidratasyon ürünlerinin dengesini etkileyerek priz süresini etkiler. Bunun bu nanopartiküllerin reaktiviteleri veya özelliklerinden çok iyon adsorpsiyonuna sebep olan yüzey yükleri ile ilgili olduğu ortaya konmuştur [55, 70].

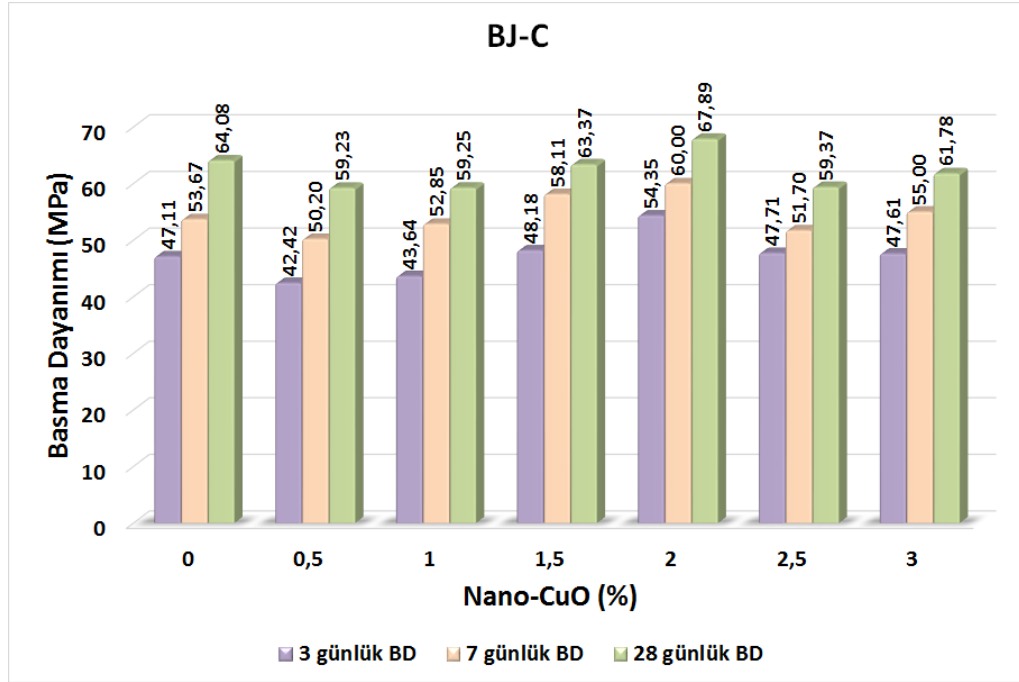


Şekil 6.16 Nano- Al₂O₃ ve a) Borjips, b) Boraks atığı, c) Altın madeni atığı, d) Uçucu kül içeren harçlara ait priz süresi sonuçları

6.3 Nanopartikül İçeren Harçların Basma Dayanımı Sonuçları

Borjips ve nano-CuO içeren harçlara uygulanan basma dayanımı deneyi sonuçları Şekil 6.17’de verilmiştir. 3, 7 ve 28 günlük örneklerle uygulanan analizler sonucunda devam eden hidratasyon reaksiyonlarının sonucu olarak her örneğin basma dayanımı zamanla artmıştır. Borjips ile hazırlanan referans örneğin 3, 7, 28 günlük basma dayanımları sırasıyla 47,11 MPa, 53,67 MPa ve 64,08 MPa olarak bulunmuştur. Nano-CuO oranının %2’ye çıkarılması 3 günlük basma dayanımını %15,37; 7 günlük basma dayanımını %11,79 ve 28 günlük basma dayanımını %5,95 oranında arttırmıştır. Nano-CuO oranının artışıyla genel olarak erken dayanımın (3 günlük) referansa göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum CuO nanopartiküllerin hidratasyonun ilk dönemlerinde C-S-H, jellerinin oluşumu için nispeten daha geniş bir yüzey alanı oluşturması ile açıklanabilir. Ancak nanopartikül oranının değişimi ile basma dayanımı sonuçları lineer bir değişim göstermemiştir. Basma dayanımı değerlerindeki dalgalanma nanopartiküllerin harç içinde

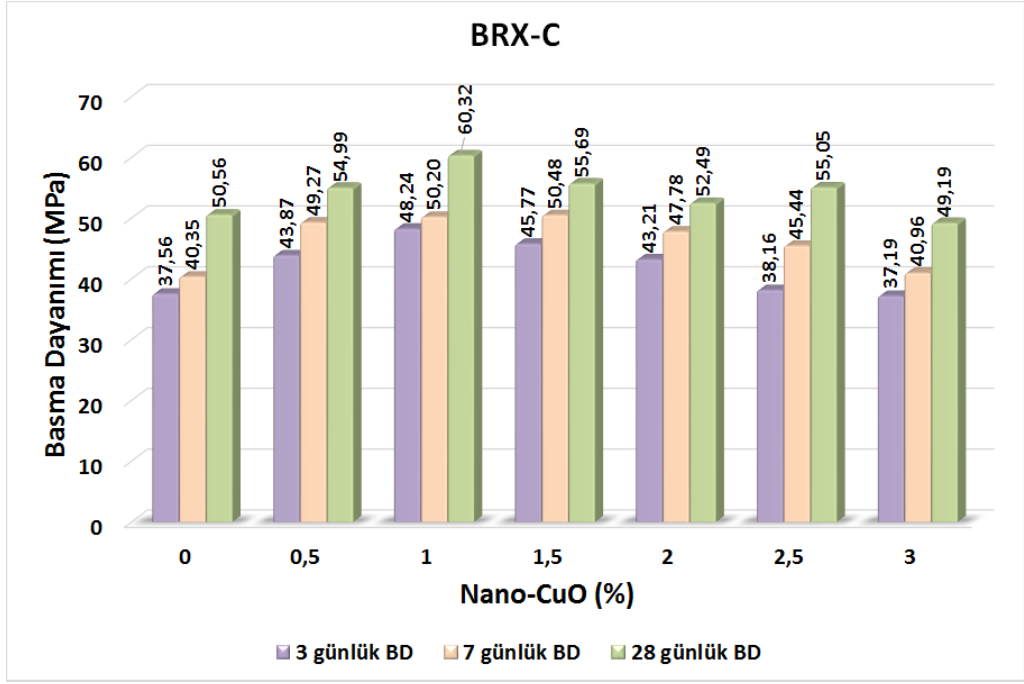
homojen olarak dağıtılamamış olması ve bu yüzden istenen düzeyde çekirdeklenme yüzey alanının arttırılamamış olmasından kaynakladığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.17 Borjips ve nano-CuO içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları

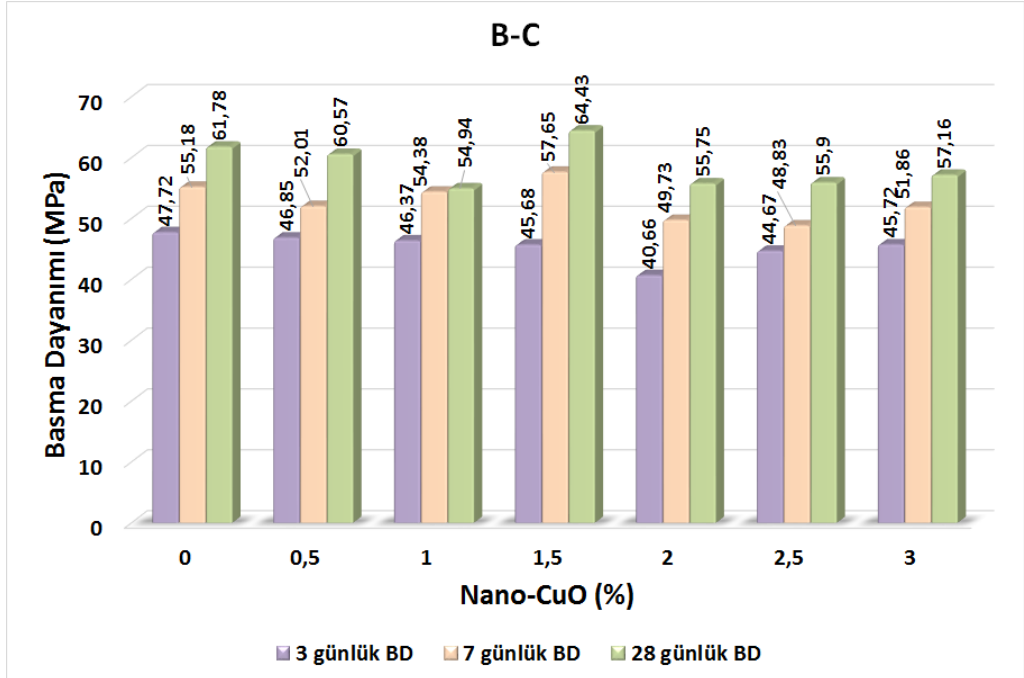
Boraks atığı ve CuO nanopartikülü içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları Şekil 6.18’de verilmiştir. Basma dayanımı sonuçları CuO nanopartiküllerinin boraks atığı içeren harçların dayanımını arttırdığını göstermiştir. %3 dışındaki tüm oranlarda referans harçtan daha yüksek basma dayanımı sonuçları elde edilmiştir. Özellikle %1 oranındaki nano-CuO ilavesi 28 günlük basma dayanımında %19,30 oranında bir artışa yol açmıştır. Ayrıca nano-CuO’ın harçların 3 ve 7 günlük basma dayanımı değerlerinin yükselttiği görülmüştür.

Puzolanik bir etkiye sahip olmamasına rağmen CuO nanopartiküllerinin basma dayanımını arttırması bu nanopartiküllerin hem nano-dolgu gibi davranması hem de çekirdeklenme yüzey alanını arttırmasından kaynaklanmaktadır [71]. Literatür çalışmaları incelendiğinde bor atıklarının kullanılmasıyla hazırlanan harçlarda genel olarak 28 günlük basma dayanımının 50 MPa altında kaldığı görülmüştür. Ancak tez çalışması kapsamında hazırlanan referans ve nano-CuO katkılı harçlarda %3 boraks atığı ve %3 nano-CuO içeren harç dışındaki harçların daha önce yapılan çalışmalara oranla daha mukavim olduğu tespit edilmiştir [72-75].



Şekil 6.18 Boraks atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları

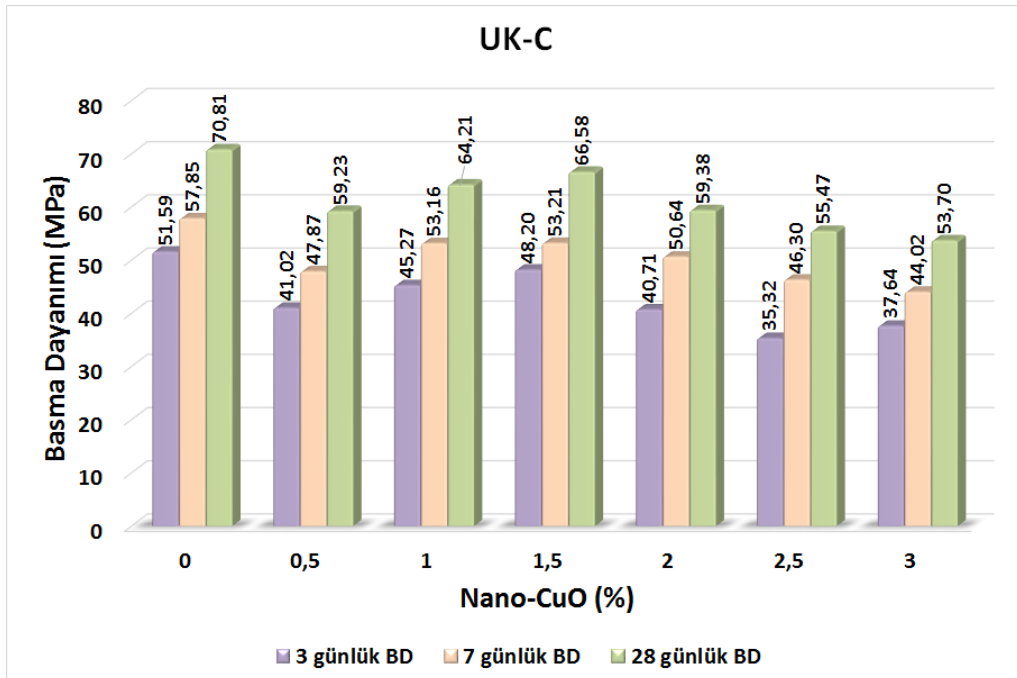
Altın madeni atığı ve CuO nanopartikülü içeren çimento harçlarına ait basma dayanımı testi sonuçları Şekil 6.19’da verilmiştir.



Şekil 6.19 Altın madeni atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları

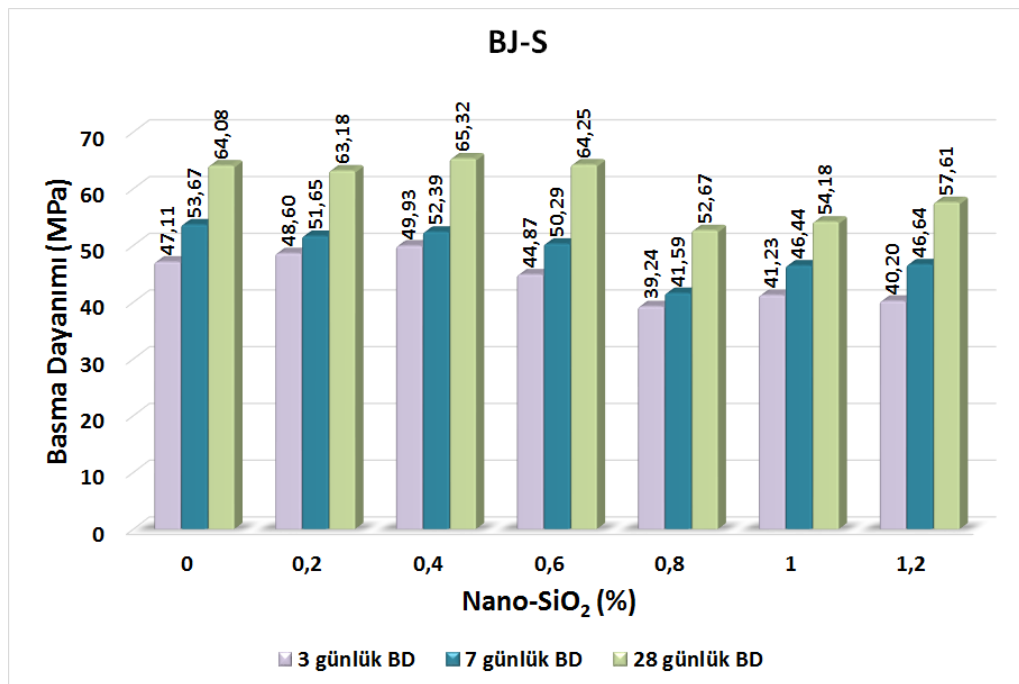
Harçlara ait 3 günlük basma dayanımı testi sonuçları incelendiğinde nano-CuO içeren harçların basma dayanımının referans harca oranla daha düşük olduğu görülmüştür. Aynı şekilde nano-CuO içeren numunelerin 7 ve 28 günlük basma dayanımı sonuçları da (B-C-3 dışında) referans numuneye göre daha düşüktür. Ancak %1,5 nano-CuO kullanılması durumunda 28 günlük basma dayanımında %4,29 oranında bir artış sağlanmıştır. %1,5 oranı dışındaki nano-CuO ilavelerinde basma dayanımında artış olmaması nano-CuO ve altın madeni bir arada kullanılmasının çimento harcının mekanik özelliklerini geliştirmeye yönelik olumlu bir etki sağlayamadı görülmüştür.

Uçucu kül ve farklı oranlarda nano-CuO kullanılarak hazırlanan harçlara ait basma dayanımı sonuçları Şekil 6.20’de verilmiştir. Basma dayanımı sonuçları harç bileşimindeki çimentonun farklı oranlarda nano-CuO ile yer değiştirilmesinin tüm kür süreleri için basma dayanımını düşürdüğünü göstermiştir. Bunun temel sebebi yapıdaki bağlayıcı oranının azalmasıdır. Khotbehsara ve arkadaşlarının F tipi uçucu kül ve nano-CuO kullanarak hazırladıkları çimento harçlarında da düşük oranlarda uçucu külün çimento yerine ikame edilmesi durumunda uçucu kül ve nano-CuO karışımının çimento harçlarının basınç dayanımını arttırmada yetersiz kaldığı görülmüştür [60].



Şekil 6.20 Uçucu kül ve nano-CuO içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları

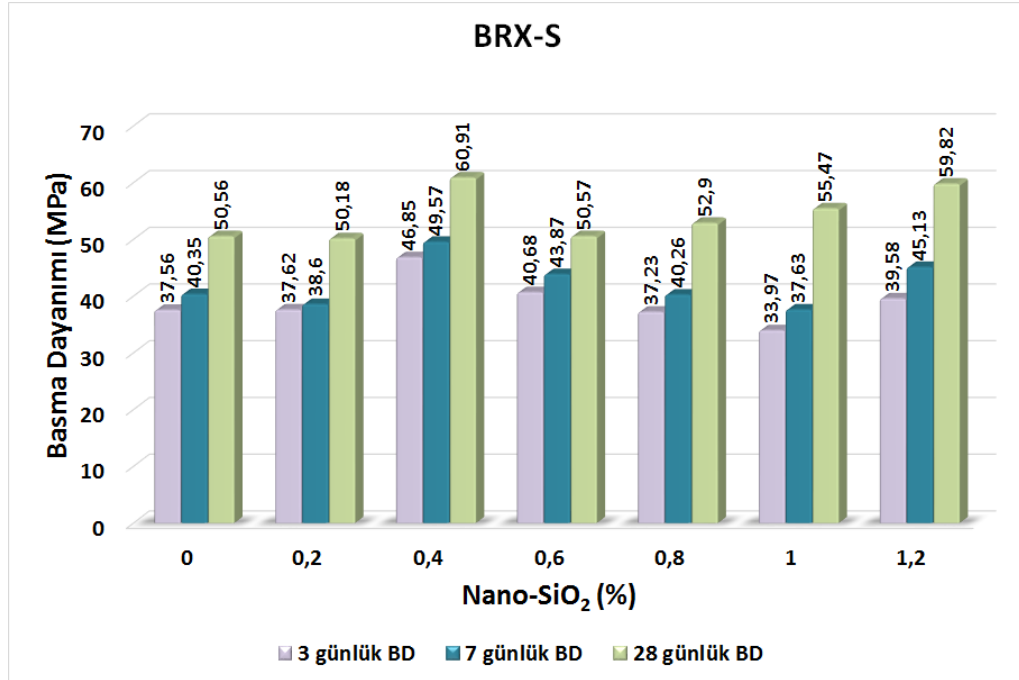
Borjips ve nano-SiO₂ kullanılmasıyla hazırlanan harçlara ait basma dayanımı sonuçları Şekil 6.21’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar borjipsin özellikle %0,6’dan daha fazla SiO₂ ile birlikte kullanılması sonucunda erken dayanımı düşürdüğünü göstermiştir. Düşük nano-SiO₂ oranlarında nispeten referans harca benzer basma dayanımı özelliğine sahip harçlar üretilirken, artan oranlarda nano-SiO₂’nin tüm kür süreleri için basma dayanımını azalttığı gözlemlenmiştir. Yüksek yüzey alanı sebebiyle artan miktardaki nano-SiO₂’nin harç içinde homojen dağıtılamaması numunelerde gözenek yapısının zayıflığına yol açar. Dolayısıyla, alan kısıtlamaları nedeniyle Ca(OH)₂ kristallerinin oluşumu ve büyümesi engellenir ve bu nedenle mukavemet düşme eğilimi gösterir.



Şekil 6.21 Borjips ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları

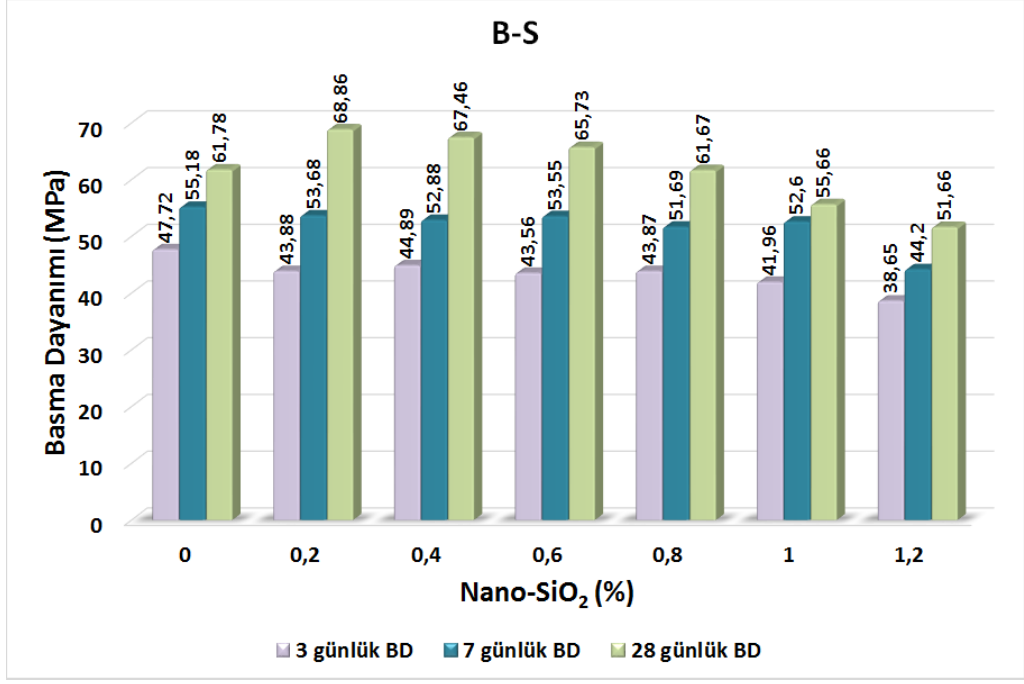
Boraks atığı ve nano-SiO₂ kullanılarak hazırlanan çimento harçlarına ait basma dayanımı sonuçları Şekil 6.22’de verilmiştir. Hem referans hem de nano-SiO₂ içeren numunelerin 3 ve 7 günlük basma dayanımları incelendiğinde, numunelerin erken dönemde dayanım gelişiminin sınırlı kaldığı görülmüştür. Borjips kullanılarak hazırlanan örneklerin aksine nano-SiO₂’nin boraks atığı kullanımı referans örneğe oranla basınç dayanımı daha yüksek örneklerin elde edilmesini sağlamıştır. Ancak nano-SiO₂ miktarının artması ile basınç dayanımı artışı arasında bir korelasyon görülmemiştir. %0,4 SiO₂ nanopartikülünün

çimento harcı içinde kullanımı basma dayanımını %20,47 oranında arttırırken %1,2 SiO₂ kullanımı basma dayanımını %18,32 oranında geliştirmiştir.



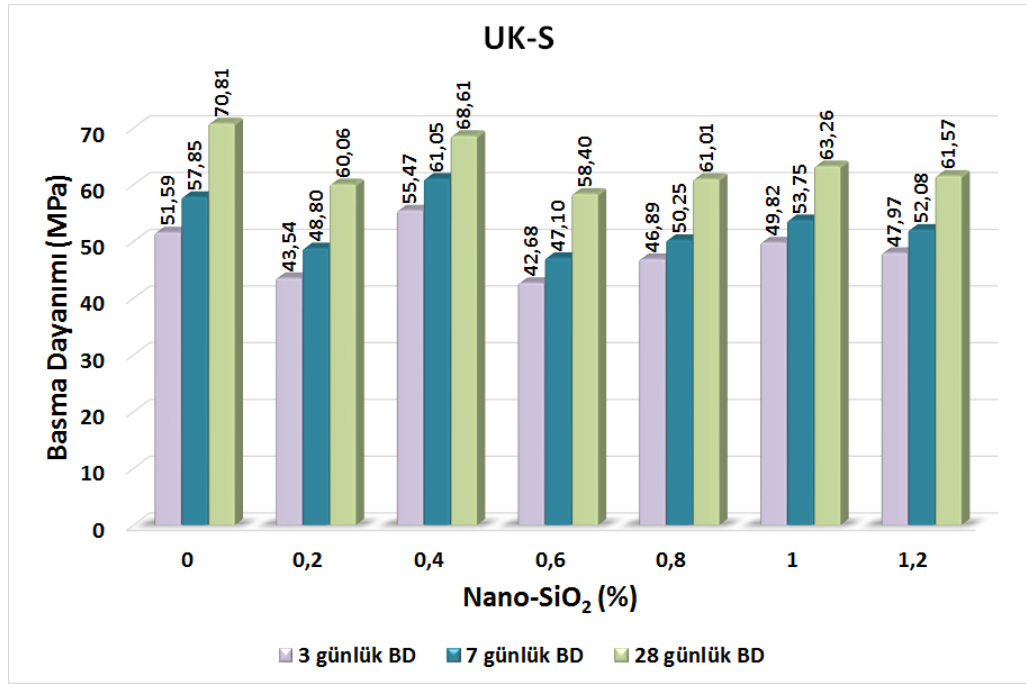
Şekil 6.22 Boraks atığı ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları

Şekil 6.23 altın madeni atığı ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait 3, 7 ve 28 günlük basma dayanımı testi sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 3 ve 7 günlük nano-SiO₂ içeren örneklerin basma dayanımı değerlerinin referans harca oranla daha düşük olduğu görülmüştür. Ancak ilerleyen kür süresinde %0,6'ya kadar nano-SiO₂ ikamesinin referansa oranla basınca daha dayanıklı harçların elde edilmesinin sağladığı tespit edilmiştir. Özellikle %0,2 nano-SiO₂ kullanılmasıyla basma dayanımı %11,46 oranında arttırılmıştır. Hidratasyon reaksiyonlarının ilerleyen safhalarında nano-SiO₂'nin daha etkin olmasının sebebi olarak nano-SiO₂'nin puzolanik aktivitesi gösterilebilir. Hidratasyon yan ürünü olarak ortaya çıkan portlanditle nano-SiO₂'nin reaksiyon vermesi sonucunda çimento kompozitelerinin dayanımını arttıran ikincil C-S-H jelleri oluşur. Ancak %0,6'nın üzerindeki SiO₂ ilavesinin muhtemel bir aglomerasyon sebebiyle basma dayanımını azalttığı görülmüştür.



Şekil 6.23 Altın madeni atığı ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları

Farklı oranlardaki nano-SiO₂ ve uçucu külün bir arada kullanıldığı harçlara ait basma dayanımı sonuçları Şekil 6.24'te verilmiştir. Tüm kür süreleri için nano-SiO₂ ilavesinin harçların basma dayanımını referans harca göre düşürdüğü görülmüştür. Nano-SiO₂ içeren harçlar içinde en yüksek basınç dayanımı %0,4 nanopartikül içeren harç için elde edilmiştir. UK-S-2 numunesinin 3, 7 ve 28 günlük basma dayanımı değerleri sırasıyla 55,47; 61,05 ve 68,61 MPa'dır. Hua ve arkadaşlarının uçucu kül ve koloidal nanosilika ile yaptıkları çalışmada da benzer şekilde artan nanosilika ile beraber basma dayanımında azalma görülmüştür. Hidratasyonun ilk zamanlarında hızla artan C-S-H jelinin, çimento içerikli malzemelerin (uçucu kül gibi) sonraki yaşlardaki hidratasyonunu olumsuz etkileyebileceği ortaya konmuştur. Bunun sebebi olarak da nanosilikanın ve hidratasyon ürünlerinin reaksiyona girmeyen uçucu kül üzerinde bir kaplama yarattığını ve bu kaplamanın hidratasyon reaksiyonları için gerekli olan suyun uçucu küle ulaşmasını engellemesinden kaynaklandığı savunulmuştur [76].

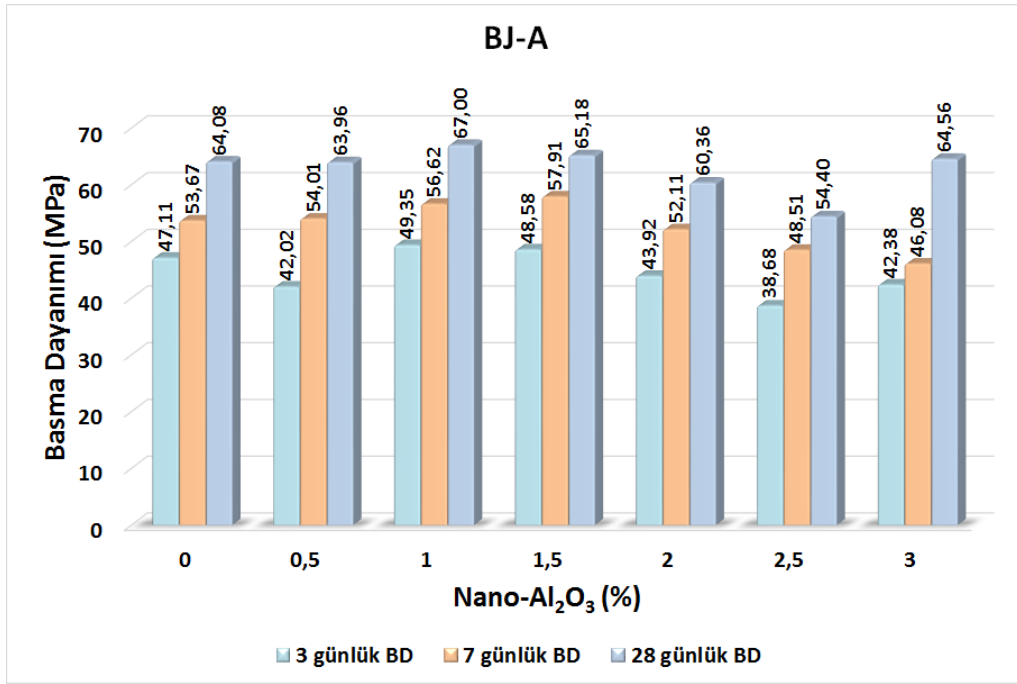


Şekil 6.24 Uçucu kül ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları

Borjips ve Al₂O₃ nanopartiküllerinin beraber kullanılmasıyla hazırlanan çimento harçlarına ait 3, 7 ve 28 günlük basma dayanımı testi sonuçları Şekil 6.25'te verilmiştir. Basma dayanımı sonuçları incelendiğinde harç bileşimine %0,5 gibi düşük oranlarda ve %2'nin üzerindeki oranlarda nano-Al₂O₃ ilave edilmesinin basma dayanımının artırılmasına katkı sağlamadığı görülmüştür. Ancak %1 ve %1,5 oranında nano-Al₂O₃ kullanılması tüm kür süreleri için referans harca oranla basınca daha dayanıklı çimento kompozitlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Optimum oranlardaki nano-Al₂O₃'ün çimento matrisi içinde homojen olarak dağıtılması hem erken dönemlerde C-S-H jelleri için uygun çekirdeklenme yüzey alanı sağlamış hem de nano-Al₂O₃'in pozolanik etkisi sebebiyle ortamda bulunan hidratasyon yan ürünü olan portlanditle reaksiyon vererek dayanımın artmasını sağlamıştır. Ancak elde edilen sonuçlar nano-Al₂O₃'nin basma dayanımını çok fazla arttırmadığını göstermiştir. %1 oranında nano-Al₂O₃ kullanılması 28 günlük basma dayanımını %4,56 oranında artırırken %1,5 nano-Al₂O₃'in çimento yerine kullanılmasını basma dayanımını yalnızca %0,15 arttırmıştır.

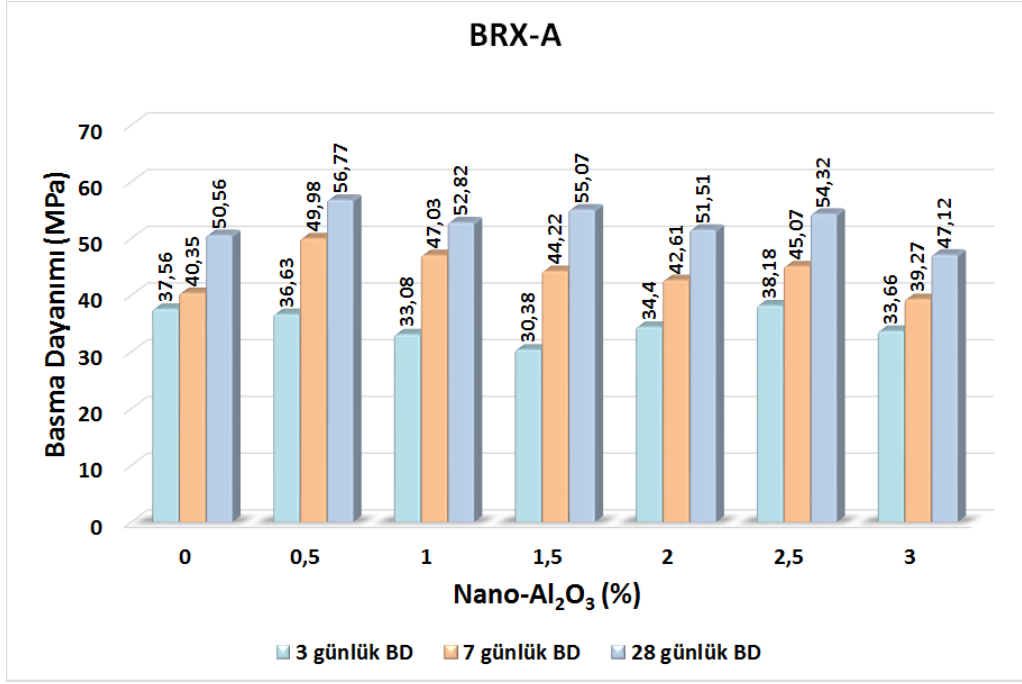
Literatürde incelenen bazı çalışmalarda nano-alüminanın basma dayanımını arttırdığı bazı çalışmalarda da nano-alümina ilavesinin basma dayanımı üzerinde etkili olmadığı tespit edilmiştir. Li ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada nano-alüminanın harçlara dâhil

edilmesinin harcın basınç dayanımını önemli ölçüde etkilemediği ve bunun deneyin yapıldığı koşullar altında çimento matrisinin gözenekliliğinin azaltılamamasından kaynaklandığı ortaya konmuştur. Diğer yandan yapılan çalışma, nano-alüminanın çimento ve kum arasındaki geçiş bölgesini (ITZ) ve kompozit matrisindeki bazı boşlukları doldurması sebebiyle harcın elastik modülünü önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir [77].



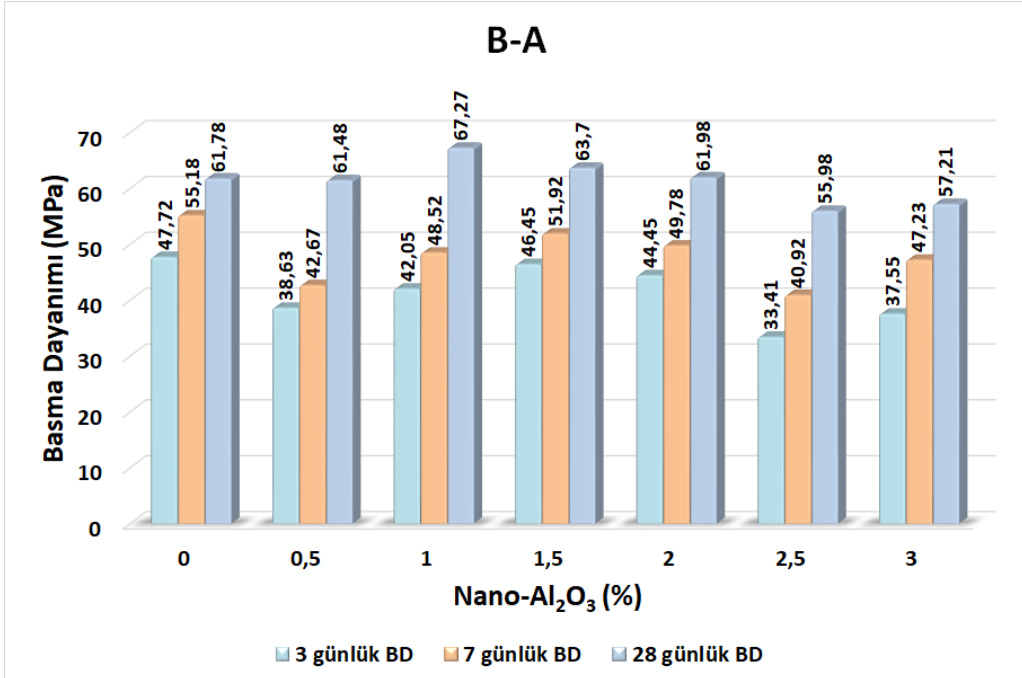
Şekil 6.25 Borjips ve nano-Al₂O₃ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları

Boraks atığı ve nano-Al₂O₃ kullanılarak hazırlanan harçların 3, 7, 28 günlük basma dayanımlarına ait deneysel sonuçlar Şekil 6.26'da verilmiştir. Diğer atık içeren harçlarla kıyaslandığında genel olarak boraks atığı içeren harçların erken dayanımlarının tüm nano-Al₂O₃ ilavesi oranları için genel olarak daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca %3 nano-Al₂O₃ dışındaki oranlarda referans harca oranla basma dayanımı daha yüksek harçlar elde edilmiştir. Ancak nanopartikül ilavesi ve basma dayanımı artışı arasında lineer bir değişim meydana gelmemiştir. %0,5 nano-Al₂O₃ ikamesi harcın 28 günlük basma dayanımını %12,28 oranında arttırırken; %1,5 oranında nano-Al₂O₃ kullanımı harca, referans harca göre %8,92 daha fazla basma dayanımı kazandırmıştır.



Şekil 6.26 Boraks atığı ve nano-Al₂O₃ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları

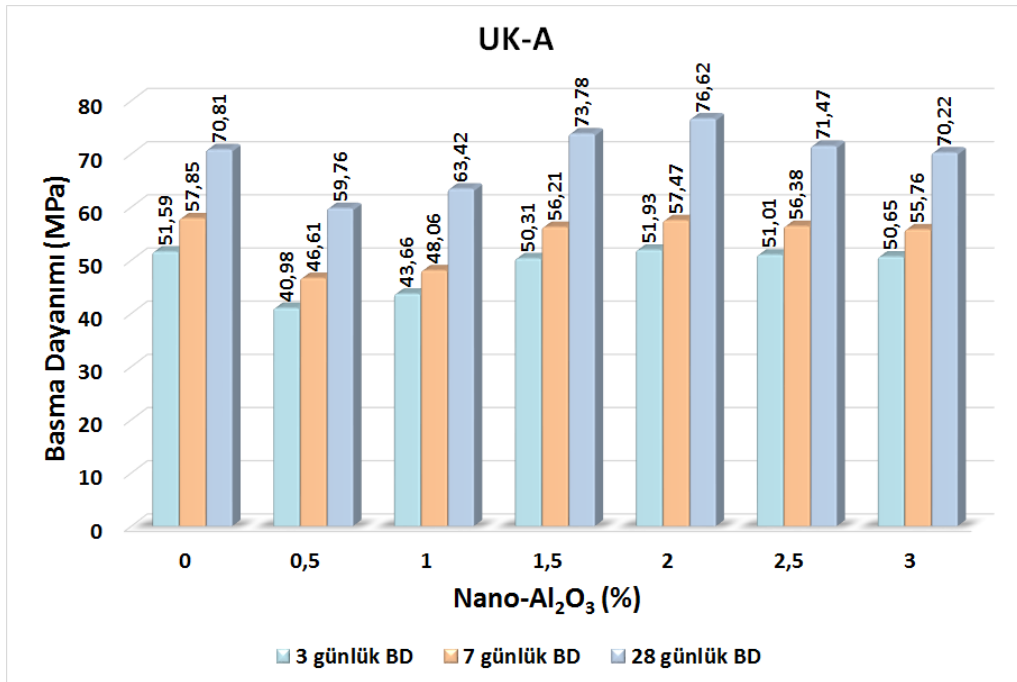
Şekil 6.27’de altın madeni atığı ve nano-Al₂O₃ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 6.27 Altın madeni atığı ve nano-Al₂O₃ içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları

Altın madeni atığı ve diğer nanopartiküllerle hazırlanan harçlarla benzer olarak nano- Al_2O_3 kullanımının 3 ve 7 günlük basma dayanımının arttırılması üzerinde olumlu bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Nano- Al_2O_3 'ün bağlayıcı yerine kullanılmasıyla erken kür sürelerinde hidrasyon reaksiyonlarına girecek bağlayıcı miktarının azalması bu duruma yol açmış olabilir. Ancak 28 günlük harçların basma dayanımları incelendiğinde; düşük Al_2O_3 ilavesi oranları için elde edilen basma dayanımı değerleri referans harca yakın veya referanstan daha büyük olduğu görülmüştür. Bu durum nano- Al_2O_3 'in ilerleyen kür süresince ortamda yer alan hidrasyon ürünleri ile reaksiyon vermesinden kaynaklanmaktadır. Özellikle %1 nano- Al_2O_3 kullanılarak hazırlanan numunenin referansa oranla %8,89 daha dayanıklı olduğu görülmüştür.

Uçucu kül ve nano- Al_2O_3 içeren harçlara ait basma dayanımı sonuçları Şekil 6.28'de gösterilmiştir. Tez çalışmasında hazırlanan harçlar içinde en yüksek basma dayanımı değerleri uçucu kül ve nano- Al_2O_3 kombinasyonu ile hazırlanan harçlarda elde edilmiştir.



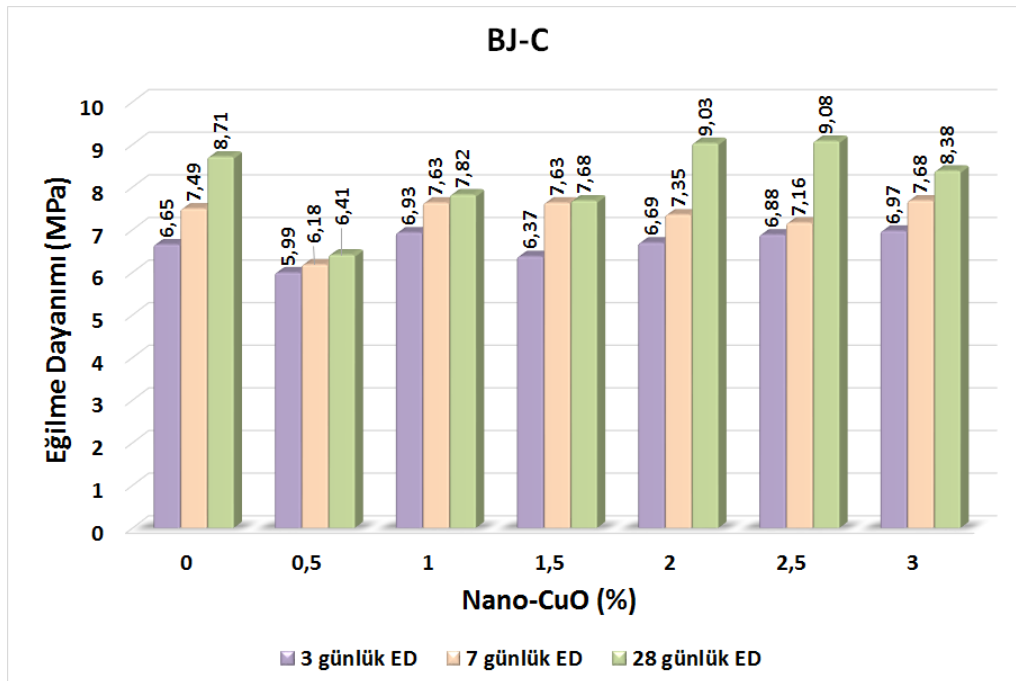
Şekil 6.28 Uçucu kül ve nano- Al_2O_3 içeren harçlara ait basma dayanımı testi sonuçları

Ancak diğer harçların aksine düşük nano- Al_2O_3 oranlarında referansa oranla basma dayanımı daha düşük harçlar elde edilirken artan nano- Al_2O_3 miktarı basma dayanımının da artmasına yol açmıştır. Bu değişim her ne kadar düzenli olmasa da %2 nano- Al_2O_3

içeren harçların 28 günlük basma dayanımı değeri referans numuneye göre %8,21 daha fazladır. Ancak erken yaşlarda nano-Al₂O₃ ilavesi basma dayanımının geliştirilmesini sağlayamamıştır.

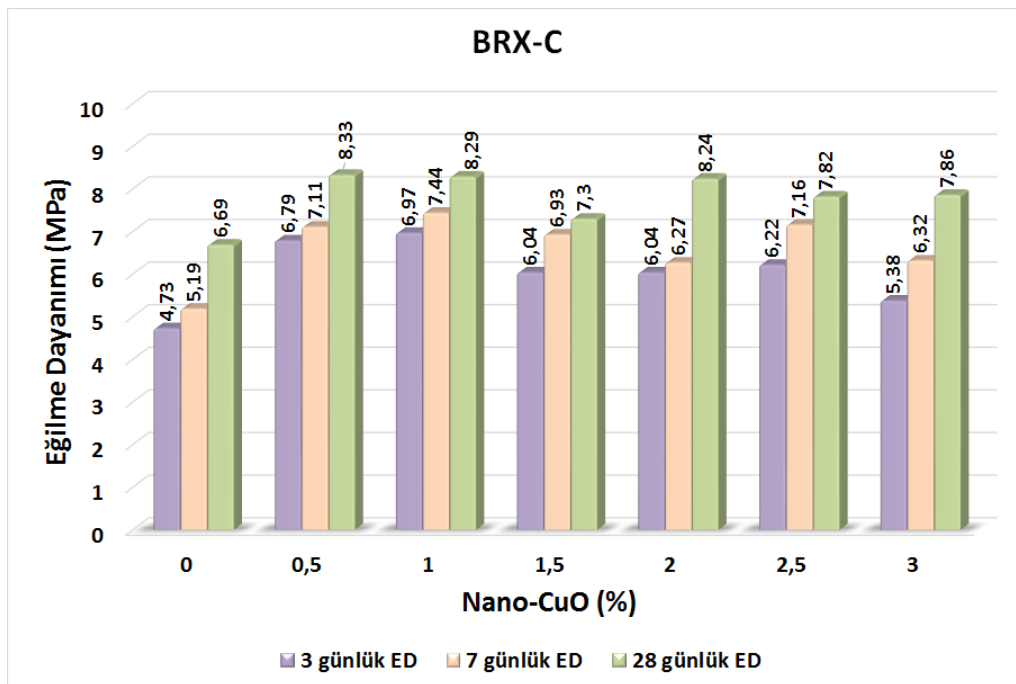
6.4 Nanopartikül İçeren Harçların Eğilme Dayanımı Sonuçları

Borjips ve nano-CuO kullanılarak hazırlanan harçlara ait 3, 7, 28 günlük eğilme dayanımı testi sonuçları Şekil 6.29’da verilmiştir. Basma dayanımı sonuçlarına benzer olarak %2 ve %2,5 oranında nano-CuO ilavesi harç numunelerinin eğilme dayanımının artmasını sağlamıştır. %2,5 nano-CuO kullanılarak hazırlanan harcın 28 günlük eğilme dayanımı referans numuneye göre %4,25 arttırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde BJ-C-1, BJ-C-2 ve BJ-C-3 numunelerinin eğilme dayanımı değerlerinin değişen kür süreleri için çok fazla değişmediği görülmüştür. Buna sebep olarak erken kür döneminde oluşan hidratasyon büyük oranda tamamlandığı söylenebilir. Ancak artan nano-CuO oranı ile nano-dolgu özelliği gösteren bu nanopartikülün çimento harcı matrisindeki boşlukların doldurulmasını sağlaması ve heterojen çekirdeklenme için daha fazla yüzey alanı oluşturması sebebiyle bükülmeye daha dayanıklı harçlar elde edilmiştir.



Şekil 6.29 Borjips ve nano-CuO içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları

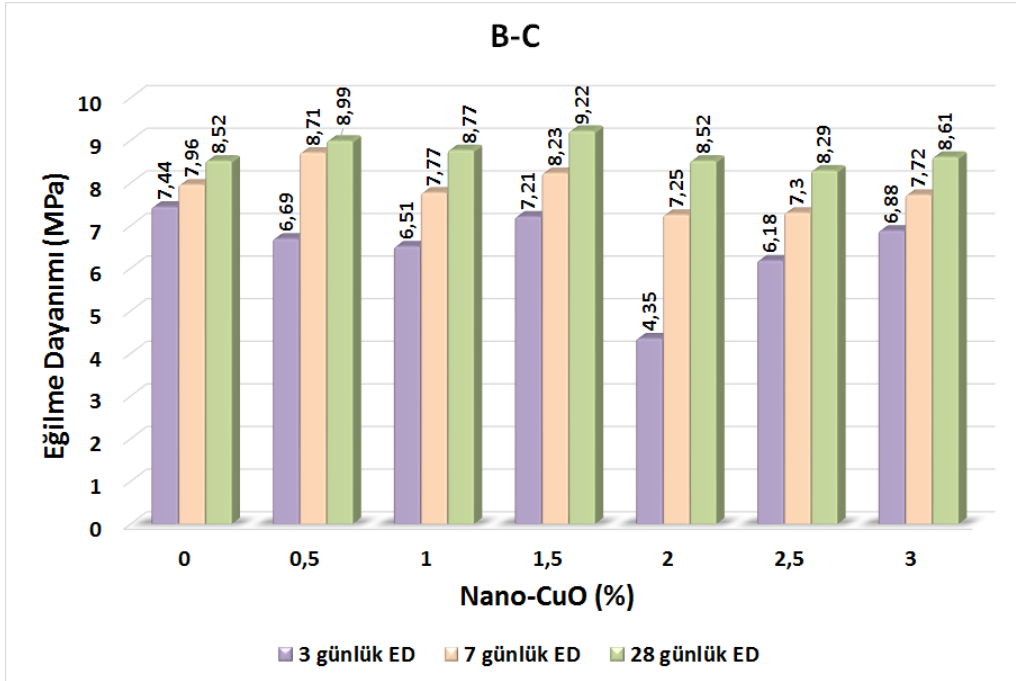
Boraks atığı ve nano-CuO içeren harçların 3, 7 ve 28 günlük eğilme dayanımı sonuçları Şekil 6.30'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar farklı oranlardaki nano-CuO ilavesinin tüm kür süreleri için referans harca göre eğilmeye daha dirençli harçların üretildiğini göstermiştir. Harç bileşimine nano-CuO ilavesi yapılarak 28 günlük eğilme dayanımı sadece boraks içeren harca göre BRX-C-1 numunesinde %24,51, BRX-C-2 numunesinde %23,92 ve BRX-C-4 numunesinde ise %23,17 oranında bir artış sağlanmıştır. Çimento harcının mikro yapısının eğilme davranışlarını etkilediği göz önünde bulundurduğunda boraks atığı ve nano-CuO'nun bir arada kullanılmasının daha rijid bir kompozit yapının oluşmasına yol açtığı söylenebilir.



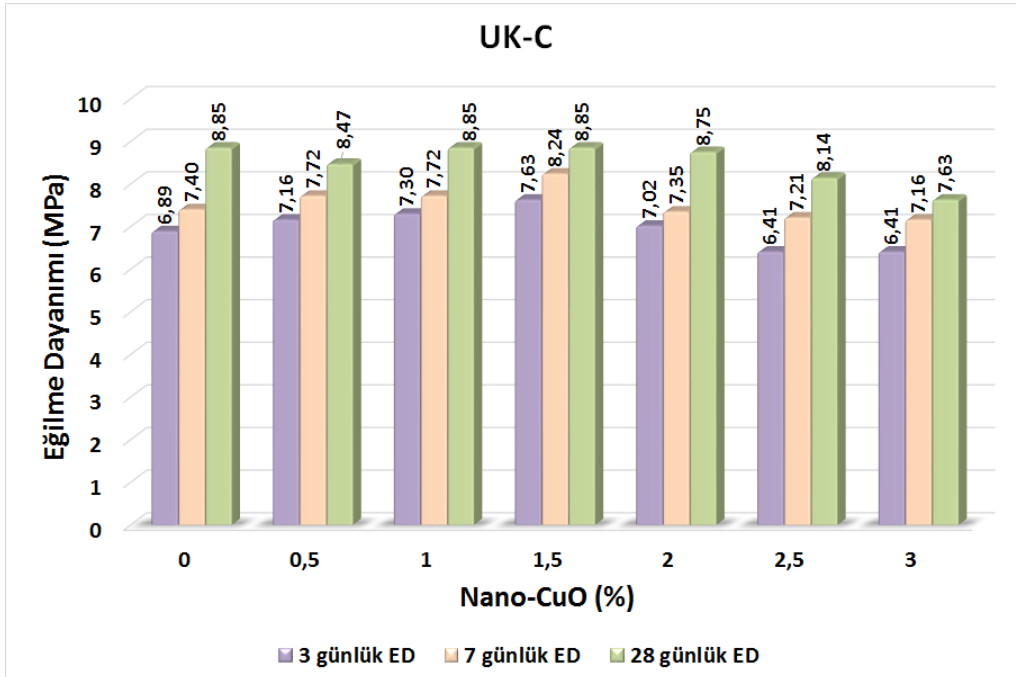
Şekil 6.30 Boraks atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları

Altın madeni ve nano-CuO kullanılarak hazırlanan harçlara ait eğilme dayanımı sonuçları Şekil 6.31'de verilmiştir. Deneysel sonuçlar 3 günlük eğilme dayanımları üzerinde nano-CuO'nun olumlu etki sağlayamadığını göstermiştir. Ancak 7 günlük eğilme dayanımlarına bakıldığında %0,5 ve %1,5 oranında nano-CuO kullanılması referansa göre eğilme dayanımı daha yüksek numunelerin elde edilmesini sağlamıştır. B-C-1 numunesinin referansa oranla %9,42 daha yüksek eğilme dayanımına sahip olduğu tespit edilmiştir. 28 günlük eğilme dayanımları, B-C-5 numunesi dışında, nano-CuO katılmasının harçların eğilme dayanımını geliştirdiğini veya referansa benzer özellikte örneklerin elde edilmesini

sağladığı göstermektedir. %1,5 nano-CuO'ın çimento yerine kullanılması ile hazırlanan harcın eğilme dayanımının referans harca göre %8,22 oranında artmış olmasına sebep olarak nano-CuO kullanımının daha kompakt bir harç yapısı oluşturması gösterilebilir.



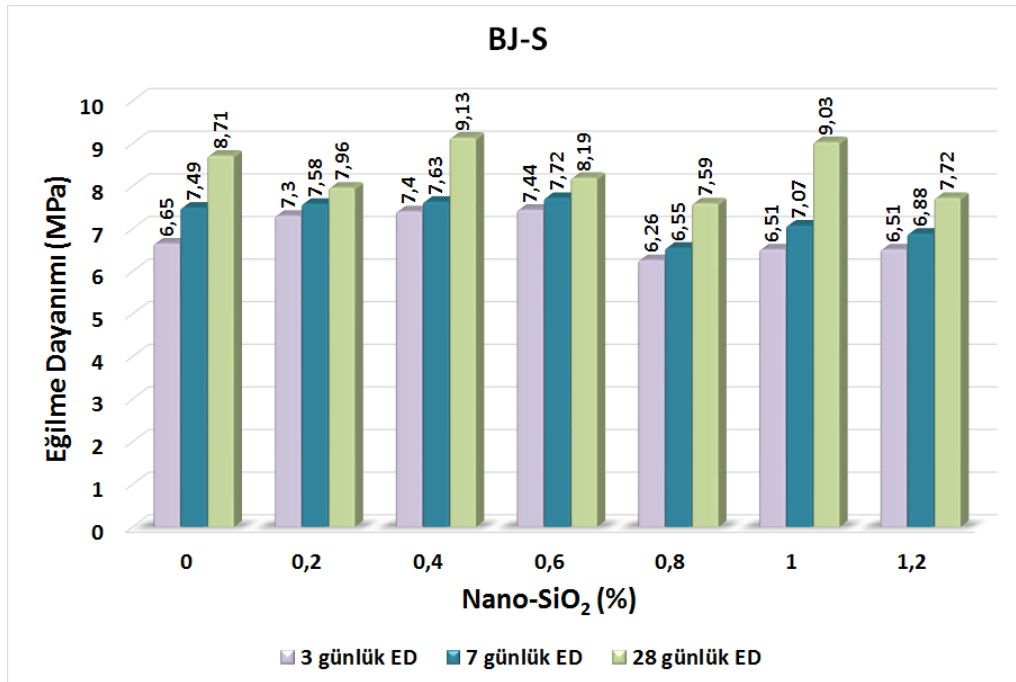
Şekil 6.31 Altın madeni atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları



Şekil 6.32 Uçucu kül ve nano-CuO içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları

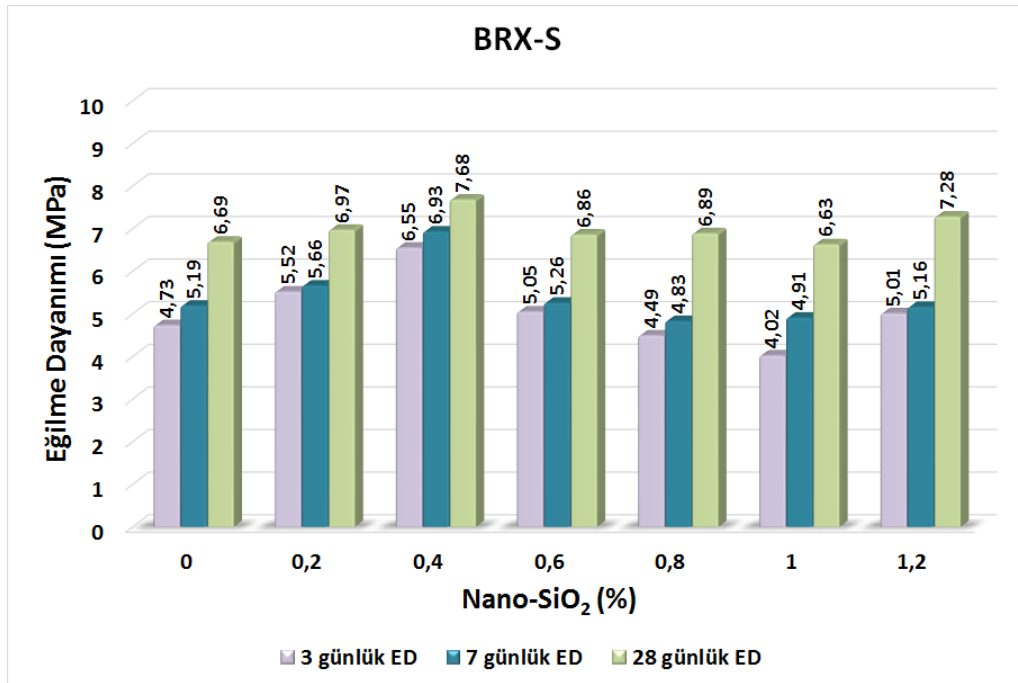
Uçucu kül ve nano-CuO kullanılarak hazırlanan harçlara ait eğilme dayanımı sonuçları Şekil 6.32’de gösterilmektedir. Yapılan eğilme dayanımı sonuçları farklı oranlarda nano-CuO’ın uçucu küle beraber kullanılmasının erken kür sürelerinde referans harca oranla daha yüksek eğilme dayanımlarının elde edilmesini sağlasa da uzun dönemde eğilme dayanımının geliştirilmesine istenen oranda katkı sağlamadığını göstermiştir. 28 günlük numunelerde %2’ye kadar nano-CuO ilavesi ile kontrol harcına benzer eğilme dayanımı özelliğine sahip numuneler elde edilmiştir.

Borjips ve nano-SiO₂’nin bir arada kullanılmasıyla hazırlanan çimento harçlarına ait 3, 7 ve 28 günlük eğilme dayanımı sonuçları Şekil 6.33’te verilmiştir. Eğilme testi sonuçları %0,6’ya kadar nanopartikül ilavesinin referans harca oranla 3 ve 7 günlük eğilme dayanımı daha yüksek harçların elde edilmesini sağladığını göstermiştir. Ayrıca nanopartikül kullanılan harçların 3 ve 7 günlük eğilme dayanımı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bunun sebebi birincil hidratasyonun nanopartikül varlığında hızlı olması olabilir. Devam eden kür süresinde birincil hidratasyon ürünleri ile nano-SiO₂’nin reaksiyonu sebebiyle 28 günlük eğilme dayanımlarında erken dayanıma oranla önemli bir artış görülmüştür. %0,4 oranında nano-SiO₂ ilavesiyle referansa oranla %4,82 daha dayanıklı çimento harcı elde edilmiştir.

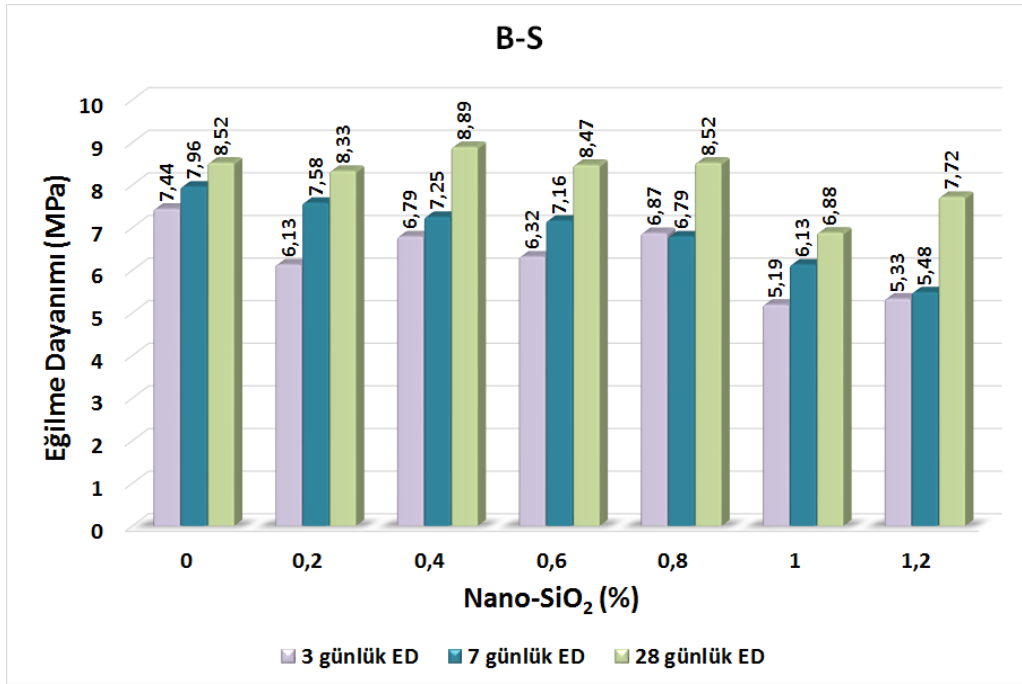


Şekil 6.33 Borjips ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları

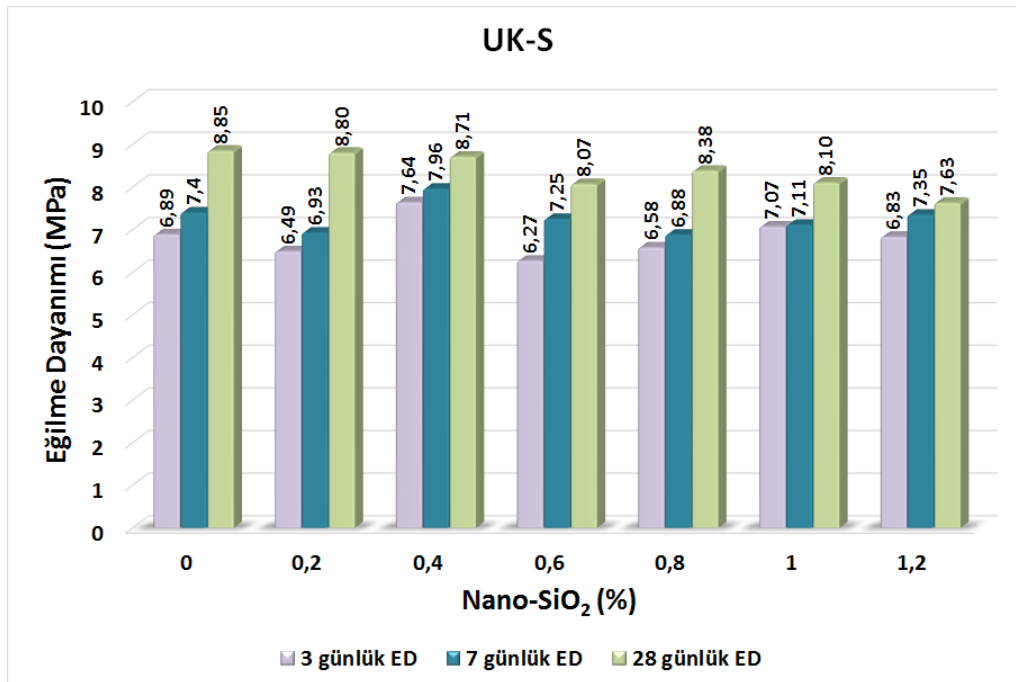
Boraks atığı ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait eğilme dayanımı sonuçları Şekil 6.34'te sunulmuştur. Sonuçlar genel olarak nano-SiO₂ ilavesinin kontrol harcına oranla daha dayanıklı harçlar elde edilmesini sağladığını göstermiştir. %0,4'ten büyük nano-SiO₂ ilave oranlarında erken dayanımın nispeten daha düşük olduğu görülmüştür. 28 günlük test sonuçlarına göre %0,4 nano-SiO₂ ikamesiyle referans harca göre %14,80 eğilme dayanımı daha yüksek harç elde edilmiştir. Şekil 6.35'te altın madeni atığı ve nano-SiO₂'nin bir arada kullanılmasıyla hazırlanan çimento harçlarına ait eğilme dayanımı sonuçları verilmiştir. Bor atıkları–nano-SiO₂ kombinasyonlarında olduğu gibi belli bir değerden sonra artan nanopartikül oranları eğilme dayanımının düşmesine sebep olmuştur. Altın madeni atığı için en yüksek eğilme dayanımı için optimum nano-SiO₂ oranının %0,4 olduğu tespit edilmiştir. Bu orandaki nano-SiO₂ ilavesi harcın 28 günlük eğilme dayanımını %4,34 oranında arttırmıştır. Uçucu kül ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait eğilme dayanımı sonuçları Şekil 6.36'da gösterilmiştir. Diğer atıkların aksine uçucu külün nano-SiO₂ ile beraber kullanımı tüm nanopartikül oranları için referansa göre daha düşük eğilme dayanımı elde edilmesine sebep olmuştur.



Şekil 6.34 Boraks atığı ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları

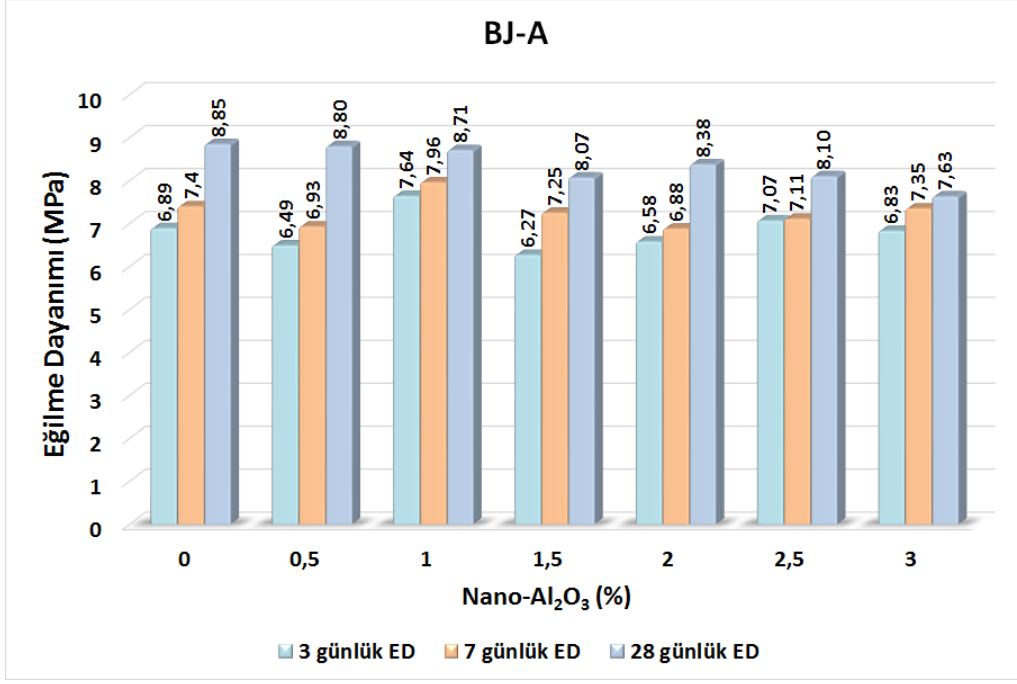


Şekil 6.35 Altın madeni atığı ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları



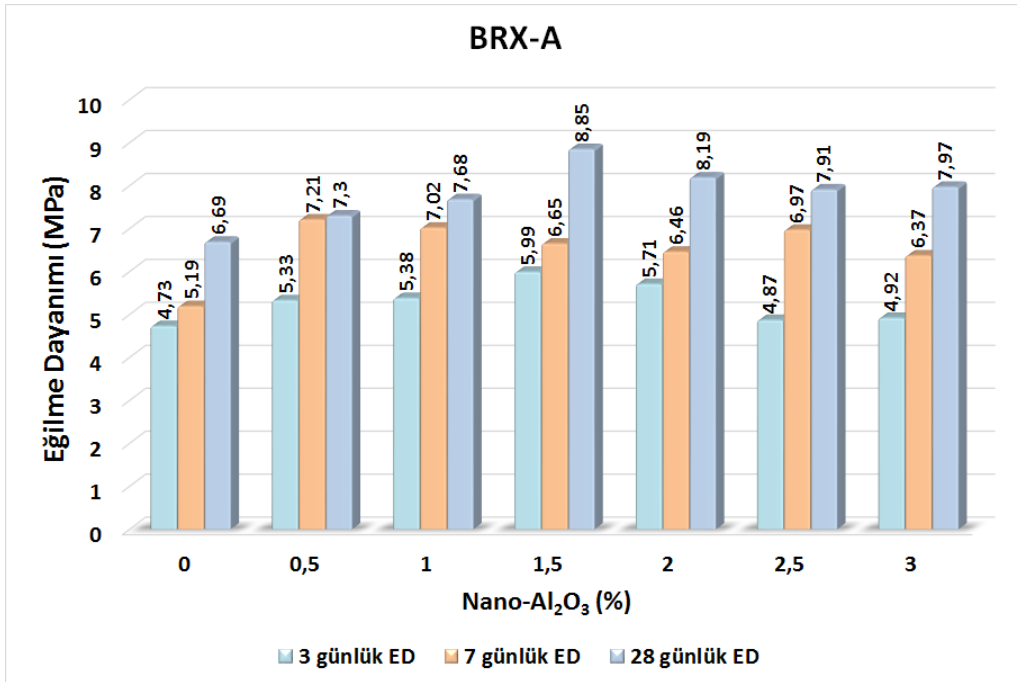
Şekil 6.36 Uçucu kül ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları

Borjips ve farklı oranlarda nano-Al₂O₃ içeren harçların eğilme dayanımı sonuçları Şekil 6.37’de verilmiştir. Eğilme dayanımı sonuçları nano-Al₂O₃ ilavesinin çimento harcının eğilme dayanımını geliştirici yönde etki etmediğini göstermiştir.



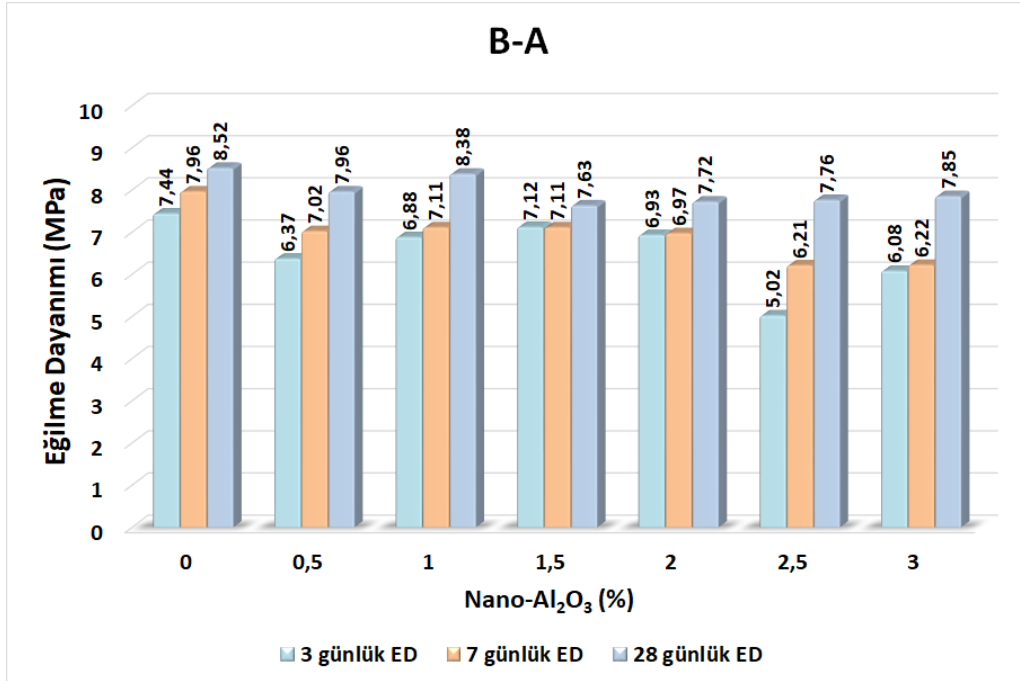
Şekil 6.37 Borjips ve nano-Al₂O₃ içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları

Nano-Al₂O₃'ün boraks atığıyla bir arada kullanılmasıyla elde edilen çimento harçlarının eğilme dayanımı sonuçları Şekil 6.38'de verilmiştir. Analiz sonuçları tüm nano-Al₂O₃ oranlarında boraks atığı içeren harçların eğilmeye karşı daha mukavim olduğunu göstermiştir. Özellikle %1,5 nanopartikül ilavesi kontrol numunesine göre eğilme dayanımının %32,29 artmasını sağlamıştır.

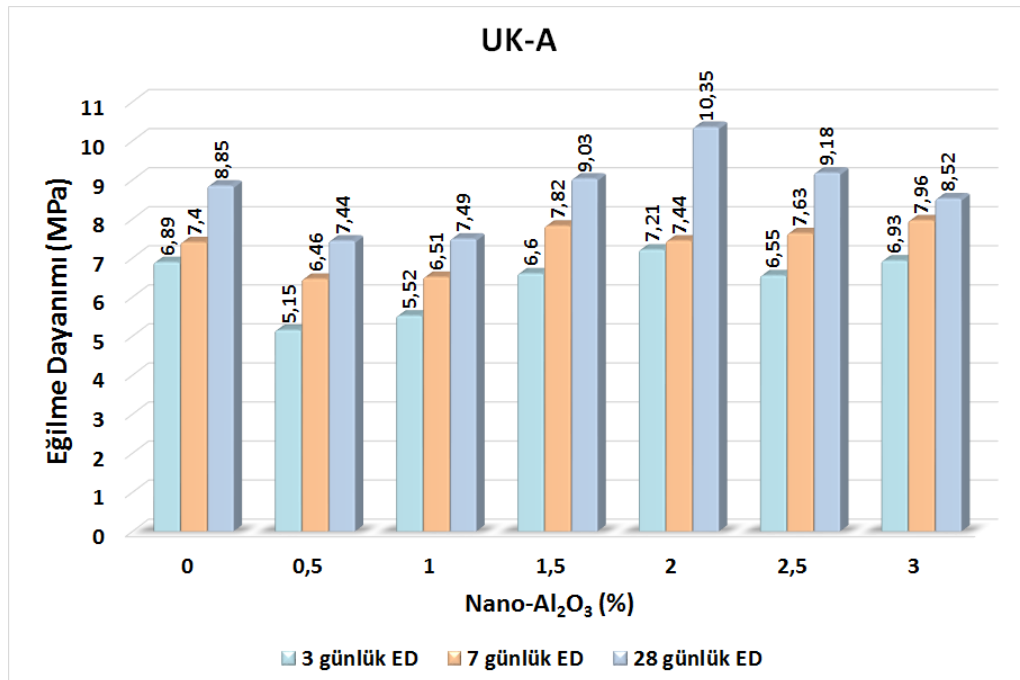


Şekil 6.38 Boraks atığı ve nano-Al₂O₃ içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları

Şekil 6.39’da altın madeni atığı ve nano- Al_2O_3 kullanılarak hazırlanan harçlara ait eğilme dayanımı sonuçları gösterilmiştir. Borjipsle benzer olarak bileşimde nano- Al_2O_3 bulunan harçların referansa oranla daha düşük eğilme dayanımına sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.39 Altın madeni atığı ve nano- Al_2O_3 içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları

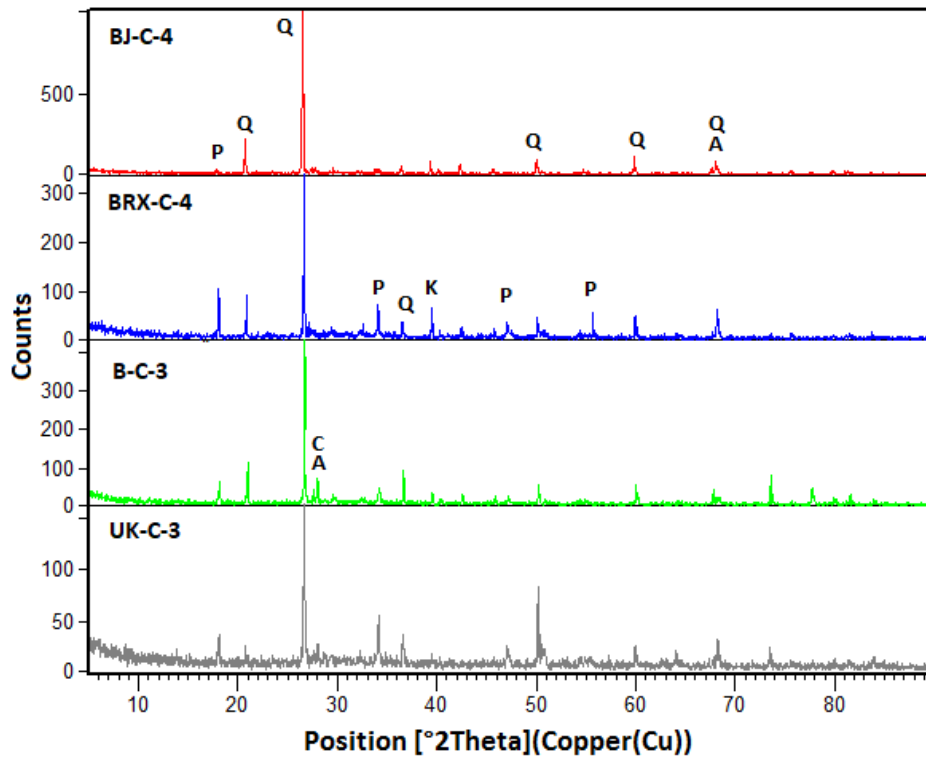


Şekil 6.40 Uçucu kül ve nano- Al_2O_3 içeren harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları

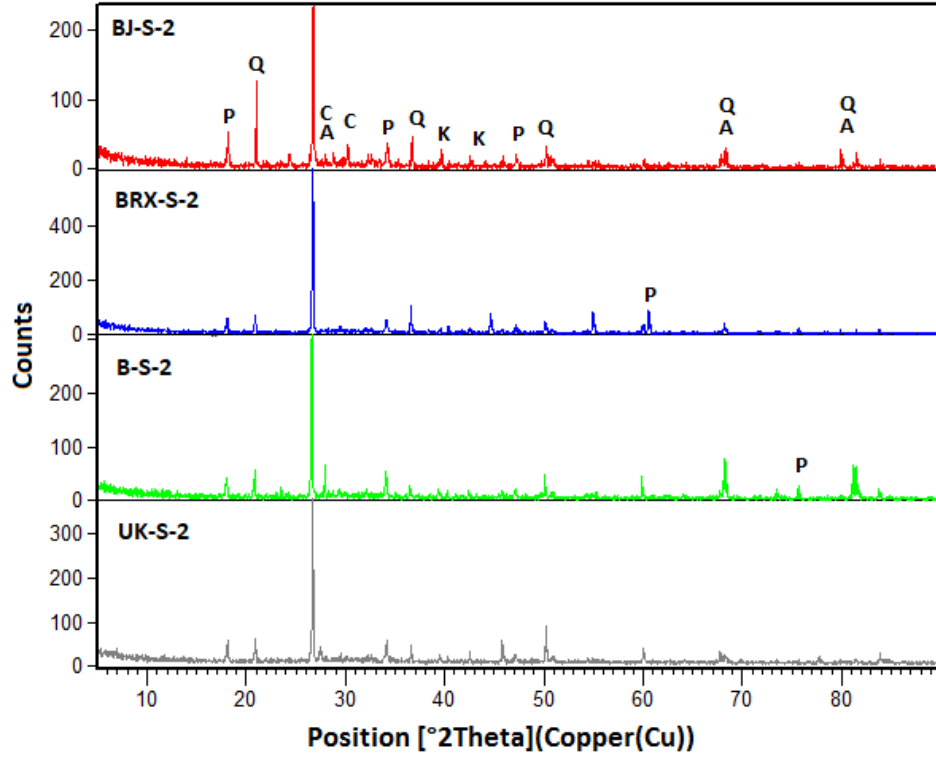
Uçucu kül ile nano- Al_2O_3 'in bir arada kullanılmasıyla hazırlanan harçlara ait eğilme dayanımı testi sonuçları Şekil 6.40'ta sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar düşük oranlarda nano- Al_2O_3 kullanılmasının referansa oranla eğilme dayanımı daha düşük harçların elde edilmesine yol açtığını göstermiştir. Ancak nano- Al_2O_3 oranı %2'ye çıkarıldığında eğilme dayanımı referansa göre %16,95 oranında arttırılmıştır. Ayrıca %2 nano- Al_2O_3 ve uçucu külün beraber kullanılmasıyla hazırlanan harç örneği tez kapsamında hazırlanan harçlar için en yüksek eğilme dayanımına sahiptir.

6.5 Nanopartikül İçeren Harçlara ait XRD Sonuçları

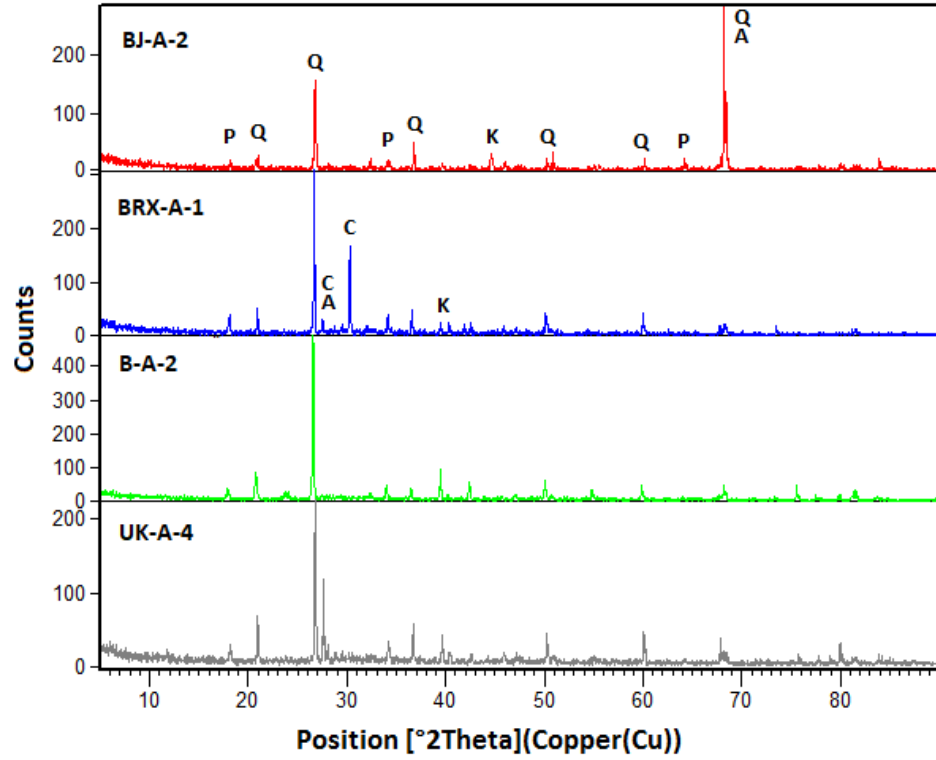
28 gün kürlenmiş çimento harçların bileşimde bulunan ve kristal fazda olan komponentlerin tanımlanması amacıyla "İnorganik Kristal Yapı Veritabanı (Inorganic Crystal Structure Database, ICSD)" kullanılmıştır. Nano-CuO, nano- SiO_2 ve nano- Al_2O_3 içeren optimum harçlara ait XRD sonuçları sırasıyla Şekil 6.41, Şekil 6.42 ve Şekil 6.43'te verilmiştir.



Şekil 6.41 Nano-CuO içeren optimum harçların XRD paternleri (P: Portlandit, Q: Kuvars, K: Kalsit, C: kalsiyum silikat hidrat, A: Kalsiyum alümina silikat)



Şekil 6.42 Nano-SiO₂ içeren optimum harçların XRD paternleri



Şekil 6.43 Nano-Al₂O₃ içeren optimum harçların XRD paternleri

Optimum harçlar belirlenirken basma ve eğilme dayanımları göz önünde bulundurulmuştur.

Ayrıca nanopartikül miktarına bağlı olarak 28 günlük ürünlerin XRD paternlerinde meydana gelen değişimleri EK A'da gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre hazırlanan tüm harçlar genel olarak pdf (powder diffraction file) kodu 00-046-1045 olan kuvars (SiO_2), 00-044-1481 pdf kodlu portlandit (Ca(OH)_2), 00-020-0452 pdf kodlu kalsiyum alümina silikat ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve pdf kodu 00-033-0306 olan kalsiyum silikat hidrattan ($\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) oluşmaktadır. Ancak XRD sonuçları incelendiğinde paternlerde majör piklerin ince agrega olarak kullanılan kumdan kaynaklı olarak kuvarsa ait olduğu görülmüştür. Bunun temel sebebi olarak hidrasyon ürünlerinin genel olarak amorf özelliğe sahip olmaları gösterilebilir.

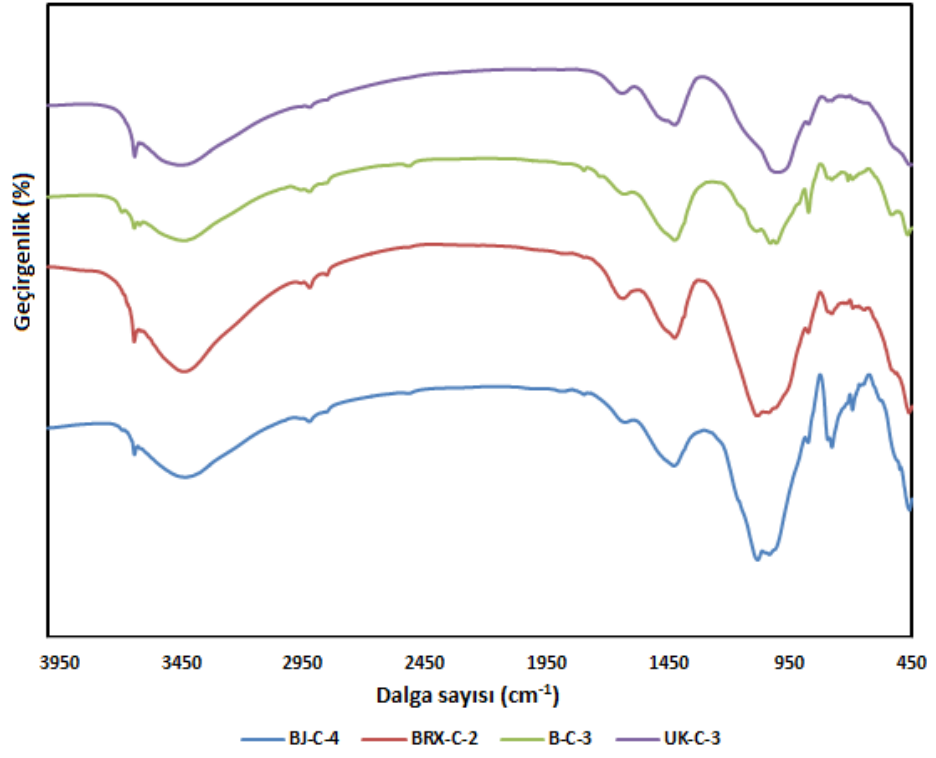
6.6 Nanopartikül İçeren Harçlara ait FT-IR Sonuçları

Çimento harcının hidrasyonu sonucu açığa çıkan C-S-H jeli ağı karmaşık bir yapıdadır. FT-IR spektroskopisi, silikat grupları içeren malzemeleri tanımlamak için güçlü bir tekniktir. Ayrıca FT-IR kristal fazların yanı sıra amorf fazlarında tanımlanmasını sağlayabildiği için sertleşmiş çimento esaslı malzemelerin incelenmesi için yararlı bir analiz yöntemidir [78].

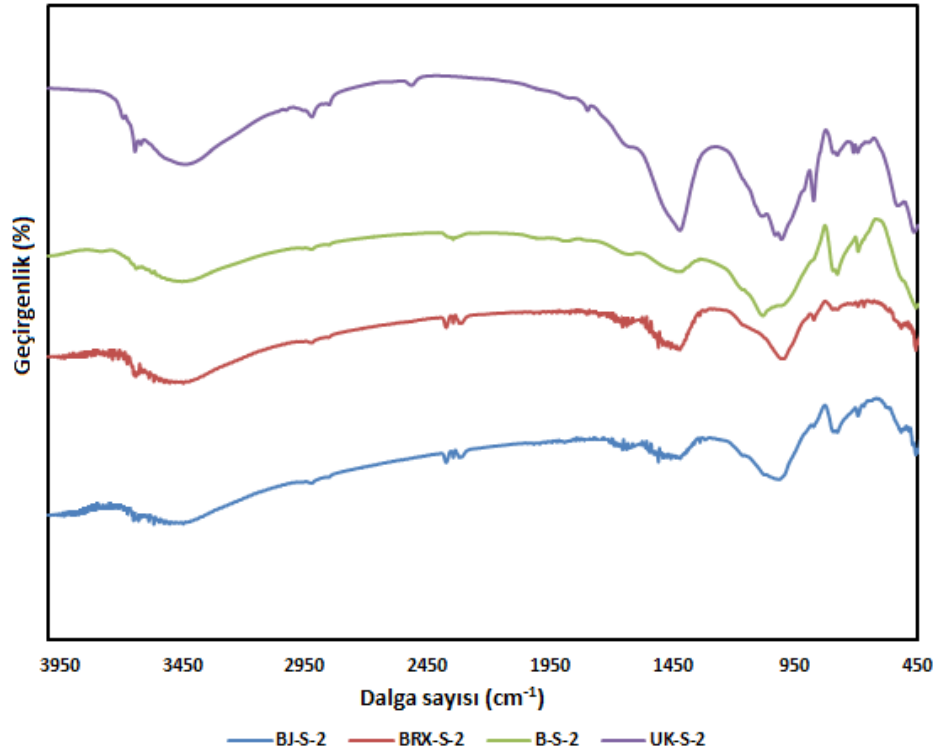
Değişen nanopartikül türünün, miktarının ve farklı nanopartikül-endüstriyel atık kombinasyonlarının elde edilen harcın bileşimi üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla 28 günlük numunelere uygulanan FT-IR analizi sonucunda harçların benzer FT-IR spektrumlarına sahip olduğu görülmüştür. FT-IR spektrumları incelendiğinde orta-kızılötesi bölgede; su/hidroksil gruplarına, C-S-H ağında bulunan silika gruplarına, C-S-H jeline bulunan serbest silanol gruplarına, alümina silikat bağlarına, karbonat ve sülfat bağlarına ait titreşimler gözlemlenmiştir.

Nano-CuO, nano-SiO₂ ve nano-Al₂O₃ içeren optimum harçlara ait FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 6.44, Şekil 6.45 ve Şekil 6.46'da verilmiştir. Nanopartikül türü ve oranının değiştirilmesiyle elde edilen tüm harçların FT-IR spektrumları EK-B'de verilmiştir.

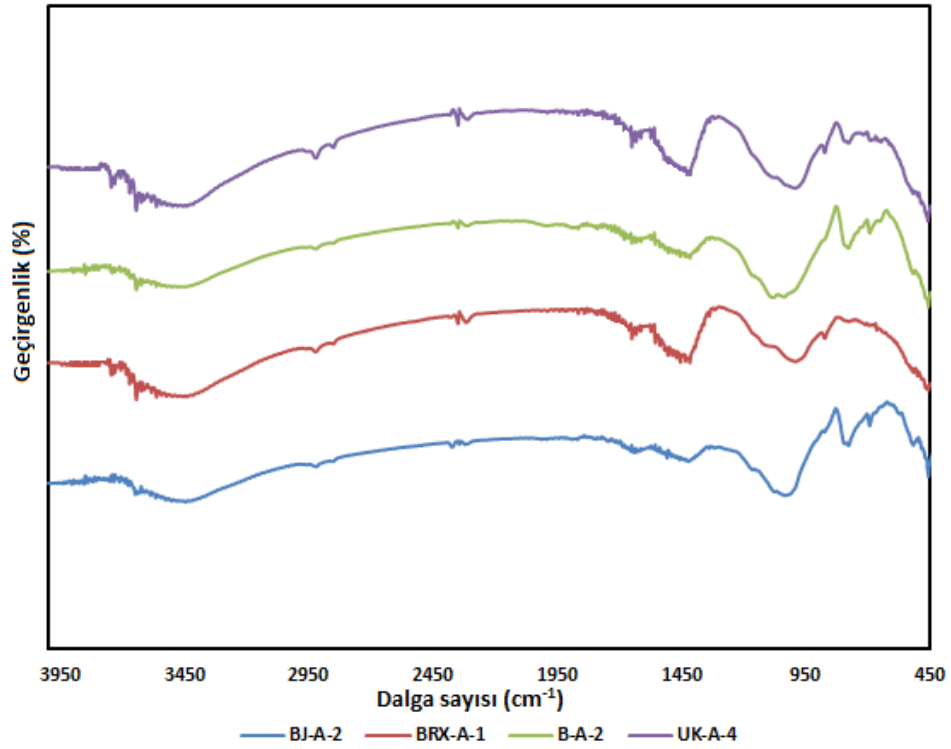
Portlandit yapısında bulunan O-H gerilmesine ait pikler 3630 cm⁻¹ ve 3640 cm⁻¹ bant aralığında gözlemlenmiştir. 2910 cm⁻¹ ve 3430 cm⁻¹ arasındaki pikler kapiler sudan kaynaklı O-H gerilmesi, 1630 cm⁻¹ civarında gelen pikler ise harç içindeki suyun yapısındaki O-H bağının bükülmesinden kaynaklanmaktadır. 1426 cm⁻¹ ve 870 cm⁻¹ arasındaki pikler portlanditin karbonatlaşması sebebiyle görülmektedir.



Şekil 6.44 Nano-CuO içeren optimum harçların FT-IR spektrumları



Şekil 6.45 Nano-SiO₂ içeren optimum harçların FT-IR spektrumları



Şekil 6.46 Nano- Al_2O_3 içeren optimum harçların FT-IR spektrumları

C-S-H jelinin oluşması sebebiyle gerçekleşen SiO_4^{4-} 'ün polimerizasyonuna ait pikler 1000 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} dalga sayıları arasında gelmektedir. 690 cm^{-1} civarında pikler Si-O-Si'nin simetrik bükülmesinden kaynaklanırken düzlemsel olmayan Si-O bükülmesi 550 cm^{-1} ve 510 cm^{-1} arasındaki piklere sebep olmuştur. Kalsiyum alümina silikatların oluşması sonucu 780 cm^{-1} civarında tetrahedral AlO_4^{5-} ünitelerine ait pikler görülmüştür [78-82].

6.7 Nanopartikül İçeren Harçlara ait DTA/TG Sonuçları

Termal işleme tabi tutulan bir madde boyut, manyetik duyarlılık, ağırlık, kristalin geçiş, mekanik özellik, akustik özellik, ısı etkileri, vb. gibi fiziksel veya kimyasal değişimlere uğrayabilir. Termal analizde, bu değişiklikler sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izlenir.

Portland çimentosunun hidrasyonu sonucu oluşan birçok ürün DTA ve TG metotları uygulanarak tespit edilebilir. $140\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$ arasında yer alan endotermik pikler reaksiyona girmeyen jipsin, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki pikler C-S-H jelinin, $120\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki pikler etrenjit yapısının, $450\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ arasında yer alan pikler portlanditin (kalsiyum hidroksit) ve $750\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki pikler kalsiyum karbonatın tanımlanmasında kullanılabilir. Ancak

kurutma prosesi ve malzemenin durumu sebebiyle düşük sıcaklıklarda piklerde bazı girişimler görülebilir. Bazı durumlarda, kalsiyum hidroksitin bozunma endoterminin başlangıcından önce küçük bir ek endotermik pik ortaya çıkar ve bu, kalsiyum hidroksit üzerindeki kimyasal olarak çözülmüş suyun uzaklaşması veya ince taneli kalsiyum hidroksitin bozunmasının etkisine atfedilebilir.

Kalsiyum hidroksitin çimento temelli malzemelerin vazgeçilmez bir hidratasyon ürünü olduğu iyi bilinmektedir. Kalsiyum hidroksit miktarı çimentonun hidratasyon derecesini yansıtabilir ve aynı zamanda uçucu kül gibi puzolanik özellik gösteren katkıların puzolanik reaksiyonunu da gösterebilir. Literatür çalışmalarında da kanıtlandığı uçucu kül, cüruf gibi ek katkılara sahip çimento macunundaki daha az miktarda kalsiyum hidroksit daha yüksek hidratasyon derecesine işaret etmektedir [83, 84].

Bu sebeple kullanılan endüstriyel atıkların ve nanopartiküllerin çimento harcının hidratasyonu üzerine etkilerini incelenmek için belli bir zaman sonunda harç yapısında bulunan kalsiyum hidroksit miktarının tespit edilmesi önemlidir. Oluşan kalsiyum hidroksit miktarı, kalsiyum hidroksitin bozunmasına ait pik noktasının endotermal alanı veya ağırlık kaybının belirlenmesi ile tahmin edilebilir. DTA/TG analizinde tespit edilen kireç miktarı, çimentonun hidratasyon derecesiyle orantılıdır ve bu sebeple hidratasyon reaksiyonlarının takibinde kullanılabilir [83].

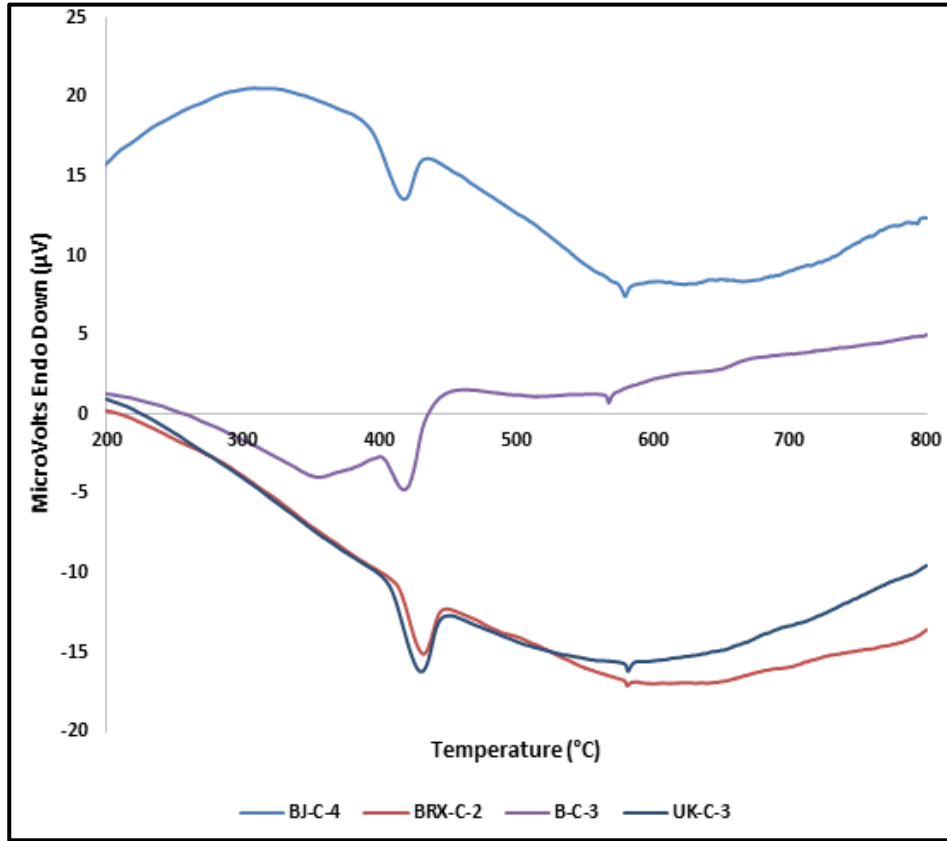
Tez çalışmasında 28 günlük örneklerle uygulanan DTA/TG analizleri ile her bir örnek için hidratasyon reaksiyonu sonucu oluşan C-H yüzdesi bulunmuştur. Ayrıca DTA grafiğinden yola çıkılarak C-H dehidratasyonu sonucu açığa çıkan ısı enerjisi de tespit edilmiştir. Açığa ısı enerjisi dehidratasyona uğrayan C-H miktarıyla orantılıdır. TG analizi kullanılarak kalsiyum hidroksitin dehidratasyonun olduğu sıcaklık aralıkları dikkate alınarak kalsiyum hidroksit yüzdesi hesaplanmıştır (Eşitlik 6.1).

$$CH (\%) = WL_{CH} (\%) \times \frac{MW_{CH}}{MW_H} \quad (6.1)$$

Eşitlik 6.1’de WL_{CH} kalsiyum hidroksit bozunmasından kaynaklı ağırlık kaybı, MW_{CH} ve MW_H ise sırasıyla kalsiyum hidroksit ve suyun molekül ağırlığıdır [81].

Şekil 6.47’de nano-CuO içeren optimum harçlara ait DTA grafiği yer almaktadır. Nano-CuO içeren diğer harç numunelerine ait termal analiz sonuçları EK-C’de verilmiştir. Şekil

6.47’de görüldüğü üzere numunelerin termal analizi sonucu 200-800 °C arasında 2 adet endotermik pik gözlemlenmiştir. 400-450 °C arasında gelen pik kalsiyum hidroksitin dehidroksilasyonunu göstermektedir. 550 °C üzerindeki sıcaklıklarda görülen pikler ise CaCO_3 ’ün bozunmasıyla ilişkilidir [84-86].



Şekil 6.47 Nano-CuO içeren optimum harçlara ait DTA grafiği

Ayrıca Çizelge 6.4’te DTA ve TG analizlerinden yola çıkılarak nano-CuO içeren harçlar için hesaplanan kalsiyum hidroksit miktarları verilmiştir. Borjips ve nano-CuO kullanılarak hazırlanan harçlara ait sonuçlar incelendiğinde CuO nanopartikül katkılı harçların içerdiği kalsiyum hidroksit miktarlarının kontrol harcına oranla daha düşük olduğu görülmüştür. BJ-C-0 numunesinin içerdiği kalsiyum hidroksit yüzdesi %4,49 iken nano-CuO ilavesiyle hazırlanan harçlarda bu değer %2,50 ile %4,16 arasında değişmektedir. Boraks atığı içeren harçlarda da benzer bir eğilim söz konusudur. Boraks ve nano-CuO katkılı harçlarda kontrol harcına göre kalsiyum hidroksit miktarında ciddi bir düşüş görülmüştür. Kalsiyum hidroksit yüzdesi BRX-C-0 numunesinde %8,03 iken nano-CuO ve boraks atığının beraber kullanıldığı harçlarda %3,86 ile %7,73 arasında değişmektedir. Bor atıklarıyla hazırlanan

harçların DTA/TG analizlerinden elde edilen sonuçlar basma ve eğilme dayanımlarıyla da büyük ölçüde paralellik göstermektedir.

Çizelge 6.4 Nano-CuO içeren harçların Ca(OH)₂ içeriği

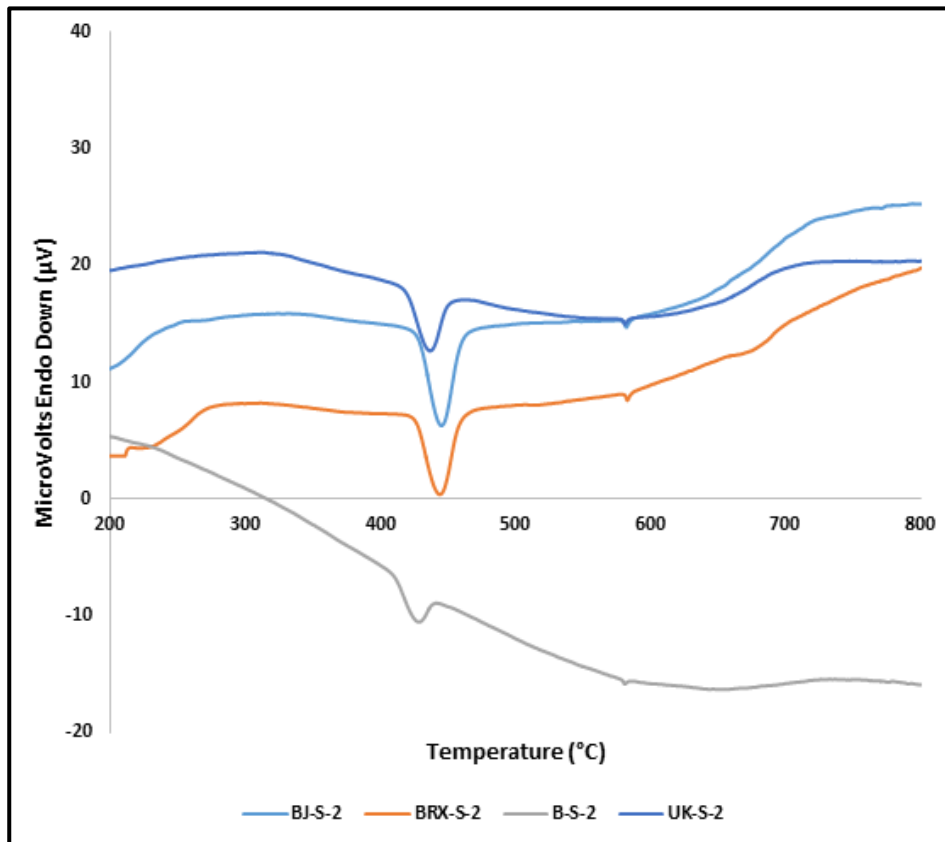
Numune	Başlangıç sıcaklığı (°C)	Bitiş sıcaklığı (°C)	C-H içeriği (%)
BJ-C-0	370,78	436,79	4,49
BJ-C-1	379,09	458,04	3,42
BJ-C-2	379,46	450,72	3,91
BJ-C-3	400,50	481,14	2,51
BJ-C-4	375,96	446,62	3,50
BJ-C-5	401,55	469,92	4,03
BJ-C-6	402,40	485,00	4,16
BRX-C-0	394,78	466,60	8,03
BRX-C-1	395,51	461,50	5,60
BRX-C-2	395,27	460,99	6,71
BRX-C-3	400,89	468,63	3,83
BRX-C-4	391,40	456,24	7,37
BRX-C-5	387,14	455,28	6,75
BRX-C-6	401,31	454,52	6,63
B-C-0	408,26	452,63	7,41
B-C-1	403,63	447,86	6,87
B-C-2	385,99	436,54	4,03
B-C-3	401,33	458,96	4,24
B-C-4	399,65	450,50	4,49
B-C-5	400,52	451,49	6,92
B-C-6	403,42	451,03	6,13
UK-C-0	388,42	456,96	7,37
UK-C-1	402,51	452,45	8,48
UK-C-2	398,84	456,10	8,11
UK-C-3	387,09	451,91	8,23
UK-C-4	392,32	455,23	7,00
UK-C-5	400,01	458,87	9,14
UK-C-6	404,45	449,99	6,22

Altın madeni atığına katılan nano-CuO içerikli harçlarında da dayanım testi sonuçlarıyla genel olarak uyum gösteren termal analiz sonuçları elde edilmiştir. B-C-0 numunesinin içerdiği kalsiyum hidroksit miktarı %7,41 iken CuO katkılanmış numunelerde bu miktar

%4,03 ile %6,92 arasındadır. Bor atıkları ve altın madeni atığı ile hazırlanan harçlarda kalsiyum hidroksit oranının kontrol numunesine göre daha düşük çıkması nano-CuO ilavesi ile ortamda yer alan kalsiyum hidroksitin ikincil hidratasyon reaksiyonları sonucunda tüketildiği şeklinde yorumlanabilir.

Uçucu kül ve nano-CuO ile hazırlanan harçlarda ise diğer endüstriyel atıkların aksine farklı oranlarda nano-CuO ilavesi ile elde edilen harçların genel olarak kontrol numunesine oranla daha fazla kalsiyum hidroksit içerdiği görülmüştür. Bu durum basma dayanımı sonuçları ile beraber incelendiğinde; kontrol numunesinin basma ve eğilme dayanımının da nano-CuO içeren numunelere oranla daha yüksek olduğu görülmüştür. Nano-CuO kullanılmasıyla puzolanik özellik göstermesi beklenen uçucu külün bu özelliğinin engellendiği düşünülmektedir.

Şekil 6.48’de nano-SiO₂ ilavesiyle hazırlanan optimum harçlara ait DTA grafiği verilmiştir. Nano-CuO içeren harçlara benzer olarak; 400-450 °C arasında ve 550-600 °C arasında sırasıyla kalsiyum hidroksit dehidroksilasyonu ve kalsiyum karbonat dekompozisyonuna ait endotermik pikler görülmektedir.



Şekil 6.48 Nano-SiO₂ içeren optimum harçlara ait DTA grafiği

Çizelge 6.5'te nano-SiO₂ içeren harçlar için hesaplanan kalsiyum hidroksit miktarları ve kalsiyum hidroksitin dehidroksilasyonunun başlama ve bitiş sıcaklıkları verilmiştir.

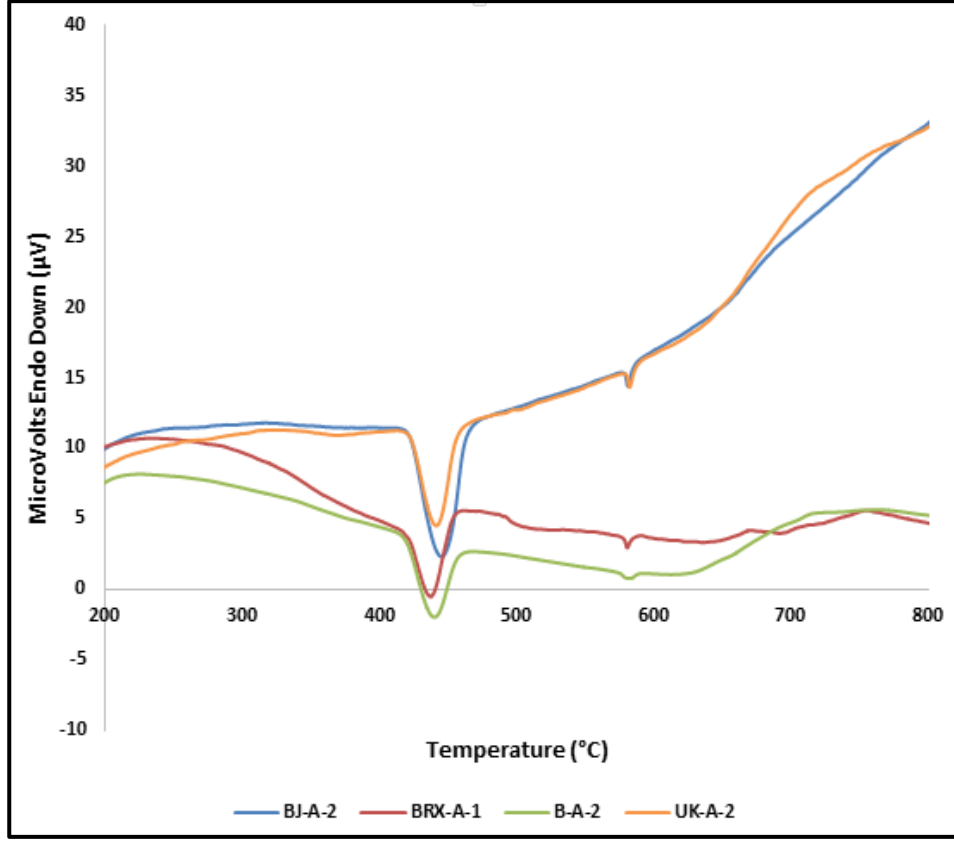
Çizelge 6.5 Nano-SiO₂ içeren harçların Ca(OH)₂ içeriği

Numune	Başlangıç sıcaklığı (°C)	Bitiş sıcaklığı (°C)	C-H içeriği (%)
BJ-S-0	370,78	436,79	4,49
BJ-S-1	415,92	467,30	8,81
BJ-S-2	421,46	464,50	8,65
BJ-S-3	414,88	460,62	6,55
BJ-S-4	415,14	462,18	6,59
BJ-S-5	405,02	456,92	6,67
BJ-S-6	409,07	451,71	6,59
BRX-S-0	394,78	466,60	8,03
BRX-S-1	417,45	461,77	5,48
BRX-S-2	420,50	463,54	8,77
BRX-S-3	416,49	458,88	5,10
BRX-S-4	417,51	463,64	6,63
BRX-S-5	413,01	467,15	7,82
BRX-S-6	409,98	455,89	4,12
B-S-0	408,26	452,63	7,41
B-S-1	397,11	445,92	5,27
B-S-2	407,49	442,50	5,93
B-S-3	427,55	461,31	4,32
B-S-4	400,31	441,54	7,12
B-S-5	415,72	462,59	7,74
B-S-6	416,67	457,81	6,22
UK-S-0	388,42	456,96	7,37
UK-S-1	407,90	460,76	5,97
UK-S-2	399,74	466,28	7,62
UK-S-3	414,25	473,93	5,64
UK-S-4	402,17	467,77	6,46
UK-S-5	403,59	457,89	5,27
UK-S-6	406,94	455,96	7,20

Borjips ve nano-SiO₂ ile hazırlanan harçların DTA/TG analizi sonuçları incelendiğinde kontrol numunesinin içerdiği kalsiyum hidroksit oranının nanopartikül içeren harçlara oranla daha düşük olduğu görülmüştür. Kontrol numunesindeki kalsiyum hidroksit oranı

%4,49 iken nano-SiO₂ ilavesiyle hazırlanan harçlarda bu oran %6,55 ile %8,81 arasında değişiklik göstermiştir. Termal analiz ve dayanım testi sonuçları birbirleriyle karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların birbirleriyle uyum içinde olmadığı görülmüştür. Boraks atığı ile hazırlanan numunelerin termal analiz sonuçları da borjips içeren numunelerin sonuçlarıyla benzerlik göstermiştir. Basma dayanımı sonuçları ile kalsiyum hidroksit oranları uyumlu çıkmamıştır. BRX-S-0 numunesinin basma dayanımı 50,56 MPa ve kalsiyum hidroksit oranı %8,03 iken BRX-S-2 numunesine ait basma dayanımı 60,91 MPa ve kalsiyum hidroksit miktarı %8,77'dir. Bu durum birincil hidratasyon reaksiyonları sonucu oluşan kalsiyum hidroksitin beklenildiğinin aksine boraks içeren numunelerde ikincil hidratasyon reaksiyonlarında tüketilmediğini göstermektedir. Altın madeni atığı ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait termal analiz sonuçlarına göre kontrol harcının kalsiyum hidroksit oranı %7,41 iken nanopartikül içeren harçların kalsiyum hidroksit içerikleri %4,32 ile %7,74 arasında değişmektedir. Uçucu kül içeren harçlarda da dayanım testi sonuçları ile paralellik göstermeyen kalsiyum hidroksit miktarları tespit edilmiştir. UK-S-0 harcının kalsiyum hidroksit içeriği %7,37 iken basınç dayanımları referanstan daha düşük olan nanopartikül katkılı harçların basma dayanımı %5,64 ile %7,62 arasında değişmiştir.

Nano-Al₂O₃ içeren optimum harçlara ait DTA termogramları Şekil 6.49'da verilmiştir. Termogram üzerinde kalsiyum hidroksit dehidroksilasyonu ve kalsiyum karbonat bozunmasına ait endotermik pikler görülmektedir. Çizelge 6.6'da nano-Al₂O₃ ile katkılanmış harçlar için kalsiyum hidroksitin dehidroksilasyonunun başlama ve bitiş sıcaklıkları ve kalsiyum hidroksit miktarları yer almaktadır. Termal analiz sonucunda tespit edilen kalsiyum hidroksit oranları mukavemet sonuçları ile kıyaslandığında nano-SiO₂ içeren harçlarla benzer olarak dayanım testi sonuçları ve kalsiyum hidroksit miktarları uyumluluk göstermemiştir. Bu durumun çoğu harçta sadece birincil hidratasyon reaksiyonunun gerçekleşmesinden dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Borjips ve nano-Al₂O₃ ile hazırlanan harçlarda kalsiyum hidroksit oranı %4,08 ile %8,48 arasında değişirken; boraks atığı kullanılan harçların kalsiyum hidroksit içerikleri %6,13 ile %8,23 arasındadır. Altın madeni ve nano-Al₂O₃ ikamesiyle hazırlanan harçlarda ise genel olarak birbirine yakın kalsiyum hidroksit yüzdeleri tespit edilmiştir ve bu değerler %5,56 ile %9,76 arasındadır.



Şekil 6.49 Nano- Al_2O_3 içeren optimum harçlara ait DTA grafiği

Uçucu kül ve nano- Al_2O_3 kullanılarak hazırlanan harçlar kontrol numunesine oranla daha düşük oranda kalsiyum hidroksit içermektedir. Ancak diğer yandan nano- Al_2O_3 içeren harçların basma dayanımı ile kalsiyum hidroksit oranlarının değişimi paralellik göstermemektedir. Uçucu kül ve nano- Al_2O_3 'ün beraber kullanıldığı harçlarda kalsiyum hidroksit miktarı %4,98 ile %6,87 arasında değişmiştir.

Çizelge 6.6 Nano- Al_2O_3 içeren harçların $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeriği

Numune	Başlangıç sıcaklığı (°C)	Bitiş sıcaklığı (°C)	C-H içeriği (%)
BJ-A-0	370,78	436,79	4,49
BJ-A-1	403,74	479,16	6,63
BJ-A-2	419,27	467,67	7,08
BJ-A-3	407,22	456,49	6,26
BJ-A-4	408,51	490,33	8,03
BJ-A-5	403,28	464,47	4,08
BJ-A-6	404,76	458,26	8,48
BRX-A-0	394,78	466,60	8,03

Çizelge 6.6 Nano-Al₂O₃ içeren harçların Ca(OH)₂ içeriği (devamı)

Numune	Başlangıç sıcaklığı (°C)	Bitiş sıcaklığı (°C)	C-H içeriği (%)
BRX-A-1	393,44	470,36	7,86
BRX-A-2	410,88	468,26	7,29
BRX-A-3	414,90	477,99	6,13
BRX-A-4	422,03	480,15	8,19
BRX-A-5	419,48	478,12	8,23
BRX-A-6	401,08	459,84	7,16
B-A-0	408,26	452,63	7,41
B-A-1	390,65	469,15	7,99
B-A-2	395,06	476,16	8,40
B-A-3	403,69	478,40	7,20
B-A-4	405,08	461,21	5,56
B-A-5	395,58	480,76	9,76
B-A-6	408,06	474,07	7,25
UK-A-0	388,42	456,96	7,37
UK-A-1	395,03	472,36	5,19
UK-A-2	397,23	476,14	5,02
UK-A-3	414,46	456,58	4,98
UK-A-4	409,95	449,32	5,23
UK-A-5	416,33	449,98	6,87
UK-A-6	405,37	451,33	5,27

6.8 Nanopartikül İçeren Harçlara ait BET Sonuçları

Farklı oranlarda nano-CuO içeren çimento harçlarının gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı Çizelge 6.7'de verilmiştir. BET analizinde azot adsorpsiyonu ile çimento kompozitlerinin mekanik ve kimyasal dayanımını etkileyen parametreler olan BET yüzey alanı ve gözenek hacminin özellikleri incelenmiştir. BET analizinde elde edilen daha büyük spesifik yüzey alanı, daha kompakt matris ve daha küçük gözenek boyutunu gösterir [7].

Borjips ve nano-CuO içeren harçlarda, tüm numunelerin kontrol numunesine kıyasla daha büyük spesifik yüzey alanı vardır ve bu durum sonucunda bu numunelerin daha yüksek toplam gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. Ancak nano-CuO oranı arttıkça, bu nano dolgu malzemesinin homojen dağıtılamaması sebebiyle hem spesifik yüzey alanı hem de toplam gözenek hacminde bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum nano-CuO'ın nano-dolgu olarak davrandığını göstermektedir.

Boraks atığı içeren harçlarda, spesifik yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi değerlerinde borjipsli harçlara kıyasla belirgin bir fark görülmüştür. Artan spesifik yüzey alanı göz önüne alındığında, bu deney setinde daha kompakt harç matrisi elde edildiği söylenebilir. Dayanım testlerinin sonuçlarına paralel olarak %1 oranında nano-CuO içeren BRX-C-2'in en yüksek BET spesifik yüzey alanına (7.6775 m²/g) sahip olduğu görülmüştür. Borjips içeren harçlar daha yüksek basınç ve bükülme mukavemetine sahipken, boraks atığı içeren harçlar daha yoğun yapıydı.

Çizelge 6.7 Nano-CuO içeren çimento harçlarına ait BET spesifik alanı ve gözenek hacmi

Numune	S _{BET} (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
BJ-C-0	1,1739	0,008533
BJ-C-1	4,5244	0,016379
BJ-C-2	4,6515	0,014364
BJ-C-3	3,0636	0,010302
BJ-C-4	3,8215	0,011939
BJ-C-5	2,2284	0,009201
BJ-C-6	1,8825	0,009098
BRX-C-0	3,7321	0,011914
BRX -C-1	4,7800	0,013069
BRX -C-2	7,6775	0,014358
BRX -C-3	6,8768	0,018347
BRX -C-4	6,0937	0,015007
BRX -C-5	3,3164	0,013952
BRX -C-6	3,6724	0,013733
B-C-0	4,7228	0,015724
B-C-1	4,4617	0,015534
B-C-2	1,9223	0,009089
B-C-3	5,4574	0,017805
B-C-4	3,4262	0,013561
B-C-5	3,0543	0,014977
B-C-6	2,9221	0,013892
UK-C-0	2,5711	0,011934
UK-C-1	5,4115	0,020105
UK-C-2	4,7437	0,018965
UK-C-3	4,2284	0,017256
UK-C-4	5,3093	0,020268
UK-C-5	5,6264	0,021277
UK-C-6	4,9825	0,017999

Altın madeni atığı kullanılarak hazırlanan harçlarda, numunelerin spesifik yüzey alanları genelde kontrol numunesine göre daha düşüktür. Ancak B-C-3 numunesinde elde edilen BET yüzey alanı daha yüksek bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç mukavemet testleri ile de paralellik göstermektedir. En yüksek basma dayanımının görüldüğü B-C-3 numunesinin daha nanopartikül ilavesiyle kompakt bir yapıya sahip olmasının dayanım özelliklerini de geliştirdiği söylenebilir.

Uçucu kül içeren harçlar incelendiğinde ise hazırlanan tüm harçların spesifik yüzey alanlarının referans numuneden daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak artan nanopartikül oranıyla beraber lineer bir değişim görülmemiştir. Bunun sebebi nanopartiküllerin harç bileşiminde homojen olarak dağıtılamamış olması olabilir. Ayrıca en iyi basma dayanımının elde edildiği UK-C-3 numunesine bakıldığında spesifik yüzey alanı diğer numunelerden düşük olsa da gözenek hacminin diğer örneklerle kıyasla daha küçük olduğu görülmüştür. Bu durum yapıda gözenekliliğin azaltılmış olduğunu göstermektedir.

Nano-SiO₂ kullanarak hazırlanan çimento harçlarına ait BET spesifik alanları ve toplam gözenek hacimleri Çizelge 6.8’de verilmiştir. Borjips içeren harçlarda, tüm harç numuneleri referans numuneye oranla daha büyük yüzey alanına sahiptir. Ayrıca nano-SiO₂’nin dolgu özelliği göstermesi sebebiyle genel olarak artan nanopartikül miktarıyla (BJ-S-4 dışında) yüzey alanının arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek BET yüzey alanı BJ-S-6 numunesinde elde edilmiştir.

Boraks atığı içeren harçlarda borjips içeren harçların tersine referans harca oranla daha düşük spesifik yüzey alanları tespit edilmiştir. Her ne kadar boraks atığı ile hazırlanan harçlara ait spesifik yüzey alanı referans numuneden daha düşük olsa da özellikle referansa oranla daha yüksek dayanım veren BRX-S-2 numunesinin toplam gözenek hacminin referanstan daha yüksek olduğu görülmüştür.

BET sonuçları dayanım sonuçlarıyla beraber incelendiğinde daha yüksek dayanım özelliği gösteren borjipsli harçların spesifik yüzey alanlarının da boraks atığı içeren harçlardan daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.8 Nano-SiO₂ içeren çimento harçlarına ait BET spesifik alanı ve gözenek hacmi

Numune	S _{BET} (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
BJ-S-0	1,1739	0,008533
BJ-S-1	1,9089	0,008568
BJ-S-2	3,2464	0,013539
BJ-S-3	3,8543	0,014667
BJ-S-4	3,5187	0,012835
BJ-S-5	3,9842	0,016548
BJ-S-6	4,5163	0,018607
BRX-S-0	3,7321	0,011914
BRX-S-1	2,6694	0,012610
BRX-S-2	2,6909	0,014271
BRX-S-3	2,5824	0,008233
BRX-S-4	3,3111	0,010357
BRX-S-5	1,1461	0,004722
BRX-S-6	2,9898	0,010851
B-S-0	4,7228	0,015724
B-S-1	4,2294	0,015983
B-S-2	4,2824	0,015397
B-S-3	4,7549	0,016826
B-S-4	4,8311	0,016076
B-S-5	2,6753	0,016119
B-S-6	2,7483	0,017001
UK-S-0	2,5711	0,011934
UK-S-1	4,2129	0,017703
UK-S-2	3,6408	0,015381
UK-S-3	4,7892	0,019032
UK-S-4	4,0189	0,015562
UK-S-5	4,2212	0,015212
UK-S-6	4,5065	0,017728

Altın madeni atığı kullanılarak %0,8'e kadar nano-SiO₂ ilavesiyle referans harçla benzer gözenek özelliklere sahip harçlar elde edilmiştir. Ancak bu oranın üzerine çıkıldığında numunelerin spesifik yüzey alanlarında ciddi bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum dayanım testi sonuçlarıyla da benzerlik göstermektedir. Özellikle %0,8'in üzerindeki nano-SiO₂ ilavesi sonucunda basma dayanımının kontrol harcına oranla %16,38'e kadar, eğilme dayanımının ise %19,25 azaldığı görülmüştür. Uçucu kül ve nano-SiO₂ ikamesiyle hazırlanan tüm numuneler referans harca göre daha yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir. Ancak bu durum diğer harçlarda olduğu gibi özellikle basma dayanımı sonuçlarıyla paralellik göstermemektedir.

Nano- Al_2O_3 kullanarak hazırlanan çimento harçlarına ait BET spesifik alanları ve toplam gözenek hacimleri Çizelge 6.9'da verilmiştir. Borjips ve nano- Al_2O_3 kullanılarak hazırlanan harçlar incelendiğinde tüm harç örneklerinin referans harca oranla daha yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu ancak nano- Al_2O_3 oranının arttırılmasıyla yüzey alanında ve gözenek çapında meydana gelen değişimin bu artışla orantılı olmadığı görülmüştür. BET analizi sonuçları dayanım testi sonuçları ile beraber incelendiğinde sonuçların birbirleriyle doğrudan örtüşmediği ancak özellikle yüksek eğilme dayanımına sahip numunelerin daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 6.9 Nano- Al_2O_3 içeren çimento harçlarına ait BET spesifik alanı ve gözenek hacmi

Numune	S_{BET} (m^2/g)	Gözenek hacmi (cm^3/g)
BJ-A-0	1,1739	0,008533
BJ-A-1	2,1251	0,008948
BJ-A-2	2,4169	0,009775
BJ-A-3	1,9678	0,008557
BJ-A-4	2,8730	0,011116
BJ-A-5	1,7259	0,006371
BJ-A-6	3,2665	0,012310
BRX-A-0	3,7847	0,011914
BRX-A-1	2,9180	0,012750
BRX-A-2	3,1286	0,014993
BRX-A-3	3,0277	0,013575
BRX-A-4	3,7844	0,018526
BRX-A-5	2,8484	0,012446
BRX-A-6	3,8801	0,017507
B-A-0	4,7228	0,015724
B-A-1	3,0020	0,016362
B-A-2	4,0595	0,014780
B-A-3	3,2364	0,012978
B-A-4	4,5290	0,016195
B-A-5	2,9950	0,012889
B-A-6	2,8565	0,014534
UK-A-0	2,5711	0,011934
UK-A-1	2,9326	0,012935
UK-A-2	2,2672	0,007210
UK-A-3	2,8912	0,012883
UK-A-4	3,9716	0,016228
UK-A-5	4,0516	0,014051
UK-A-6	4,4000	0,014404

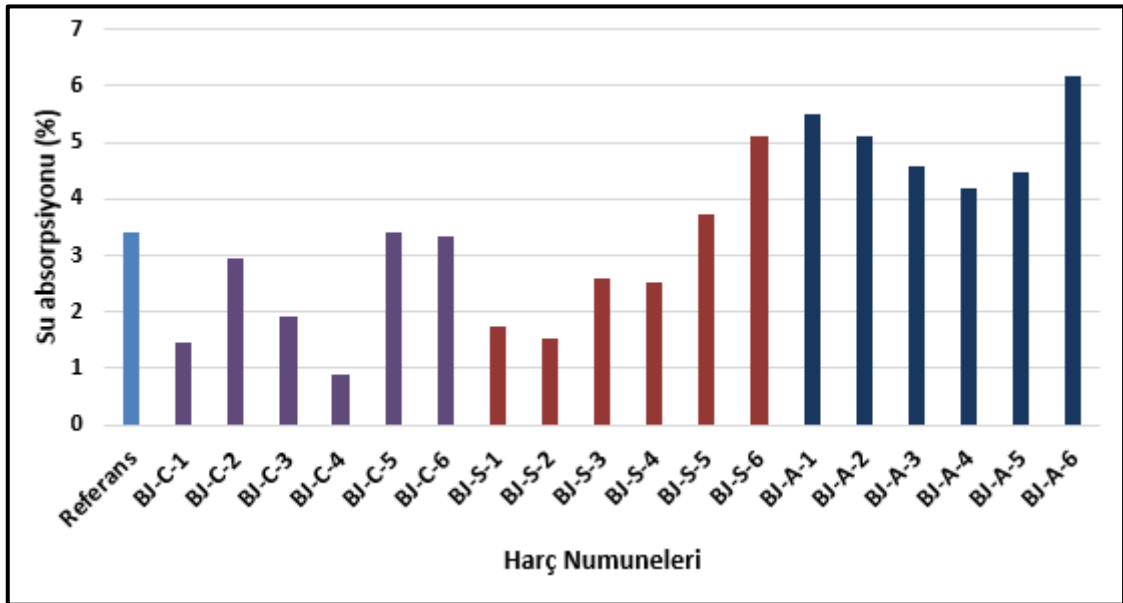
Boraks atığı ve altın madeni ile hazırlanan harçlarda yüzey alanı değerlerinin genel olarak referans numunelerden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum basma dayanımı testi sonuçlarıyla paralellik göstermemektedir. Buna sebep olarak analizi yapılan numunelerin heterojen yapısı gösterilebilir. Ancak altın madeni atığı ile hazırlanan harçların eğilme dayanımları incelendiğinde referans harcın daha yüksek eğilme dayanımı gösterdiği ve aynı zamanda daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür.

Uçucu kül kullanılarak hazırlanan çimento harçlarının yüzey alanları kontrol harcına göre daha yüksek çıkmıştır. Bu set için en yüksek basma ve eğilme dayanımını veren numune olan UK-A-4, referans harca oranla %54,47 daha yüksek yüzey alanına sahiptir.

6.9 Nanopartikül İçeren Harçlara ait Su Absorpsiyonu Testi Sonuçları

Çimento kompozitlerinin su absorpsiyonu özellikleri bu kompozitlerin durabilitelerini etkileyen bir özelliktir. Su absorpsiyonundaki itici güç çimento kompozitlerinin yapısında bulunan gözenek boşluklarının kılcal su emme özellikleridir [87].

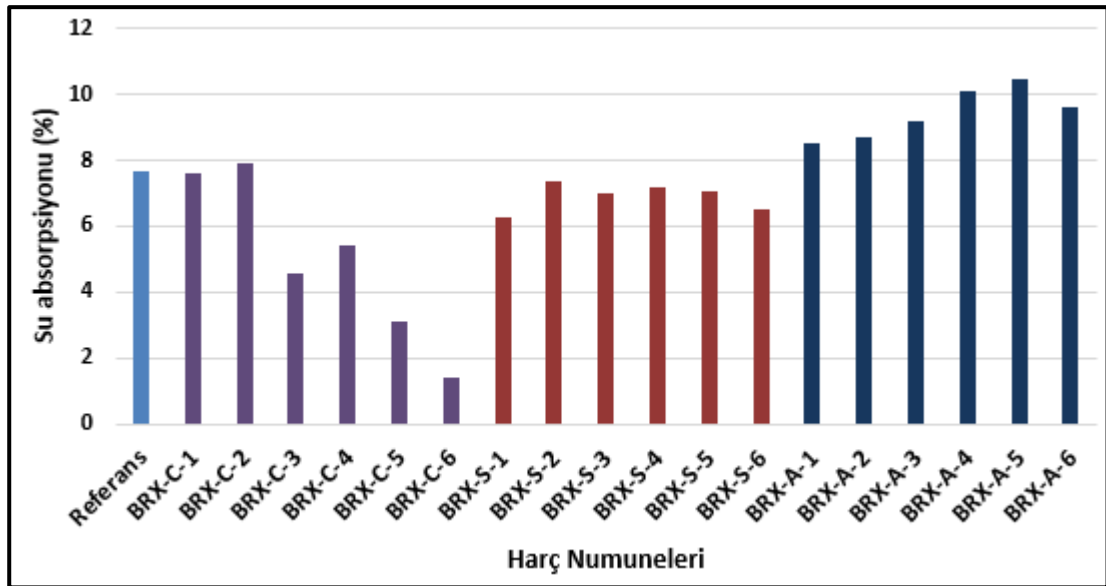
Borjips ve farklı türdeki nanopartiküllerin bir arada kullanılmasıyla hazırlanan harçların su absorpsiyonu yüzdeleri Şekil 6.50’de verilmiştir.



Şekil 6.50 Borjips ve nanopartikül kullanılarak hazırlanan harçların su absorpsiyonu değerleri

Nano-CuO ilave edilen harçlar incelendiğinde genel olarak nano-CuO ilavesinin harçların su emme oranını azalttığı görülmüştür. Özellikle %2 nano-CuO kullanılan çimento harcının su emme oranı referans harca oranla %73,93 daha azdır. Nano-SiO₂ ve borjips katkı harçlarda ise %1 nano-SiO₂ ilavesi ile hazırlanan harçlarda en düşük su absorpsiyon oranı elde edilmiştir. BJ-S-2 numunesi referans harca oranla %55,21 daha düşük su geçirgenliği göstermiştir. Çeşitli oranlarda nano-CuO ve nano-SiO₂ ilave edilen çimento harçlarında görülen su absorpsiyonundaki azalma nano-Al₂O₃ kullanılmasıyla sağlanamamıştır. Nano-Al₂O₃ kullanılarak hazırlanan borjipsli tüm harçların su absorpsiyonu değerlerinde ciddi artışlar meydana gelmiştir. Bu harçlara ait su absorpsiyonu testi sonuçları SEM analizleriyle beraber incelendiğinde yapının gözenekli olduğu ve yapıda etrenjit oluşumunun diğer harçlara oranla daha yoğun olduğu görülmüştür.

Nanopartiküller ve boraks atığının bir arada kullanılmasıyla hazırlanan harçların su absorpsiyonu testi sonuçları Şekil 6.51’de verilmiştir.

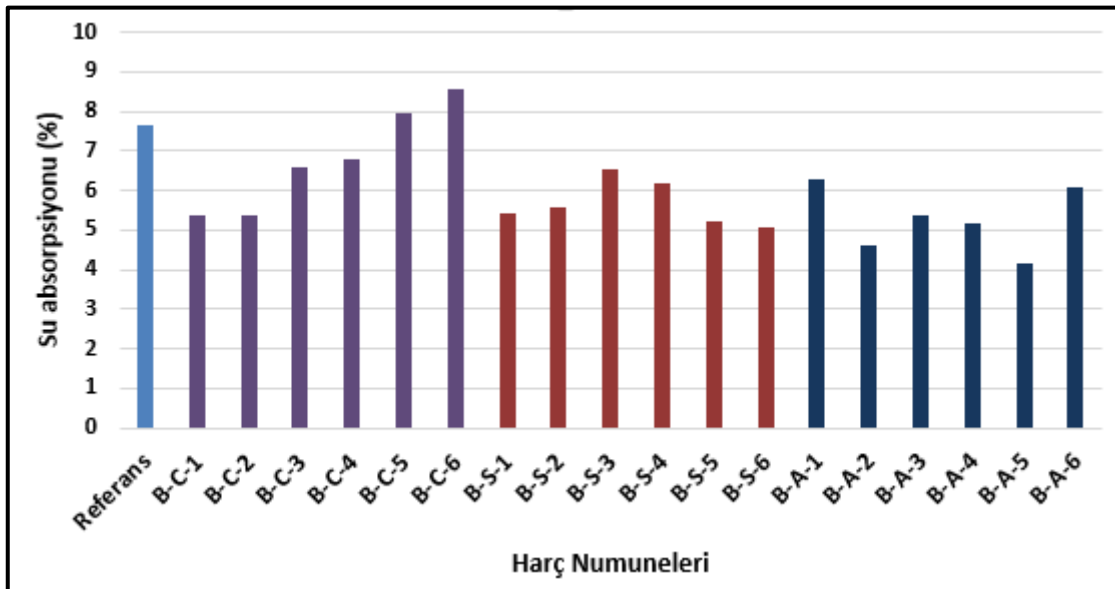


Şekil 6.51 Boraks atığı ve nanopartikül kullanılarak hazırlanan harçların su absorpsiyonu değerleri

Sonuçlar incelendiğinde özellikle nano-CuO’nun yüksek oranlarda kullanıldığı harçlarda çimento harçlarının su emme yüzdelerinde ciddi azalma görülmüştür. Referans harcın kümülatif su absorpsiyonu yüzdesi %7,68 iken %3 nano-CuO kullanılmasıyla hazırlanan BRX-C-6 numunesinin su absorpsiyonu %81,63 oranında azalarak %1,41 olmuştur. Nano-SiO₂ ilave edilen boraks içerikli harçlarda da tüm nano-SiO₂ oranları için harçların su

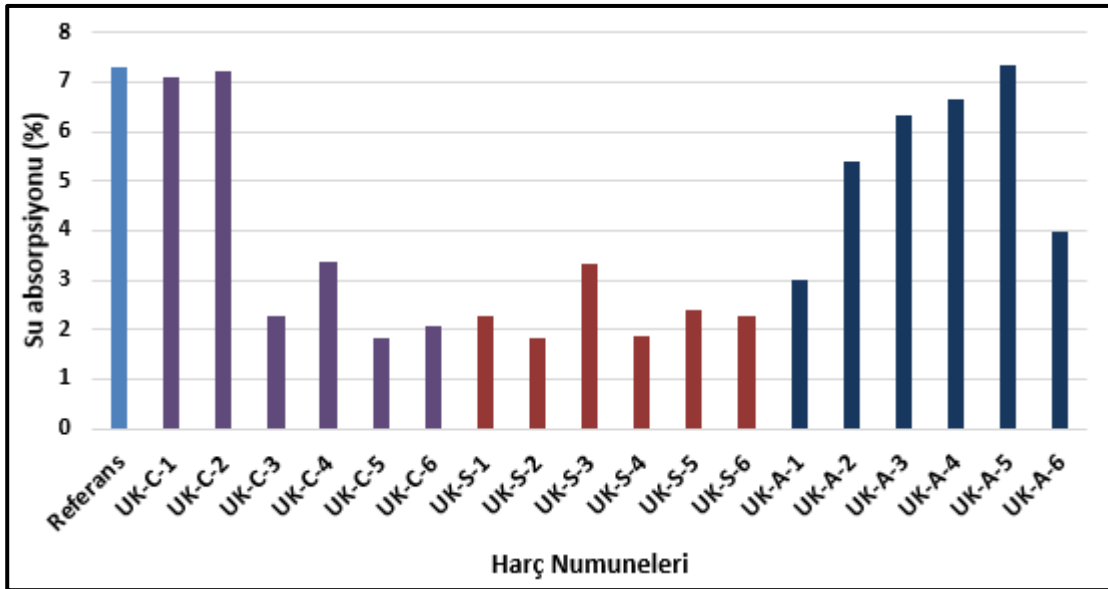
emmeye dirençleri referansa oranla daha yüksektir. BRX-S-1 numunesinin su absorpsiyonu referans harca göre %18,74 daha azdır. Ancak borjips ile hazırlanan harçlara benzer olarak nano- Al_2O_3 kullanılarak çimento harcı hazırlanması durumunda tüm harçlar, referansa göre daha yüksek miktarda su absorplamıştır.

Altın madeni atığı ile hazırlanan harçların su absorpsiyonu sonuçları Şekil 6.52’de gösterilmiştir. Bu deney setindeki referans harcın su absorpsiyonu yüzdesi %7,63 olarak tespit edilmiştir. Bor atıklarıyla hazırlanan harçlardan farklı olarak B-C-5 ve B-C-6 dışındaki tüm numunelerin su absorpsiyonu değerleri referanstan daha düşüktür. Nano-CuO’in %1 oranında harca konması sonucunda harcın su absorpsiyonu %29,86 oranında azalmıştır. Ancak artan CuO miktarlarında aynı etkinin görülmemesinin sebebi harç içinde nanopartikülün iyi disperse edilememesi olabilir. Diğer nanopartikül türleri ve oranlarında ise nanopartiküllerden beklenen nano-dolgu özelliği sebebiyle referansa göre daha kompakt yapılar elde edilmiştir. Nano- SiO_2 içeren harçların su absorplama kapasiteleri %14,07 ve %33,39 arasında değişen oranlarda azalmıştır. Çimento yerine farklı miktarlarda nano- Al_2O_3 kullanılması durumunda ise harçların su absorpsiyon değerlerinin %4,18 ile %6,31 arasında olduğu görülmüştür. %2,5 nano- Al_2O_3 kullanılmasıyla altın madeni içeren çimento harçlarının su emme dirençleri %45,23 arttırılmıştır.



Şekil 6.52 Altın madeni atığı ve nanopartikül kullanılarak hazırlanan harçların su absorpsiyonu değerleri

Uçucu kül ve nanopartikül kullanılarak hazırlanan çimento harçlarının su absorpsiyonu değerleri Şekil 6.53'te verilmiştir. Şekil 6.53 incelendiğinde %2,5 nano- Al_2O_3 içeren harç (UK-A-5) dışında tüm harçların referansa benzer ya da referanstan daha düşük su absorplama trendleri gösterdiği görülmüştür. Bu durum uçucu kül ile nanopartiküllerin beraber kullanılmasıyla daha kompakt bir yapının elde edildiğini ortaya koymaktadır. Özellikle nano- SiO_2 kullanımı -tüm oranlar için- harçların su absorpsiyon kapasiteleri ciddi oranda düşürmüştür. Referans harcın su absorplama yüzdesi %7,28 iken nano- SiO_2 kullanılarak hazırlanan harçlarda bu oran %1,81 ile %3,32 arasında değişmektedir. Bunun dışında %2,5 CuO ' in çimento yerine ikame edilmesi sonucunda da çimento harcının su absorpsiyon direnci %74,88 oranında arttırılmıştır. Nano- Al_2O_3 ile hazırlanan harçlarda ise en düşük su emme oranı %0,5 Al_2O_3 kullanılmasıyla %3,02 olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.53 Uçucu kül ve nanopartikül kullanılarak hazırlanan harçların su absorpsiyonu değerleri

Nanopartiküllerin endüstriyel atıklar içeren çimento harçlarının su absorpsiyonu üzerindeki etkileri genel olarak incelendiğinde en efektif sonucun tüm atıklar için nano- SiO_2 ile elde edildiği tespit edilmiştir. İncelenen literatür çalışmalarında ise nano- SiO_2 kullanımı harçların su absorpsiyonu üzerinde farklı etkiler de göstermiştir. Li ve arkadaşları mikro ve nano boyutlarda SiO_2 kullanımının çimento harcının su absorpsiyonuna etkisini karşılaştırdıkları çalışmalarında mikro boyuttaki SiO_2 'nin su geçişine daha dirençli harçların hazırlanmasına yol açtığını göstermiştir. Nano- SiO_2 'nin mikro boyuttaki SiO_2 ile beraber kullanılmasının yapıdaki boşlukları doldurarak daha yoğun bir mikro yapı elde edilmesine

yardımcı olacağı ortaya konmuştur [88]. Ancak Du ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada %0,3 nano-SiO₂'nin kullanımının suyun beton örnekleri içindeki penetrasyon derinliğini önemli ölçüde değiştirdiğini gösterilmiştir [89].

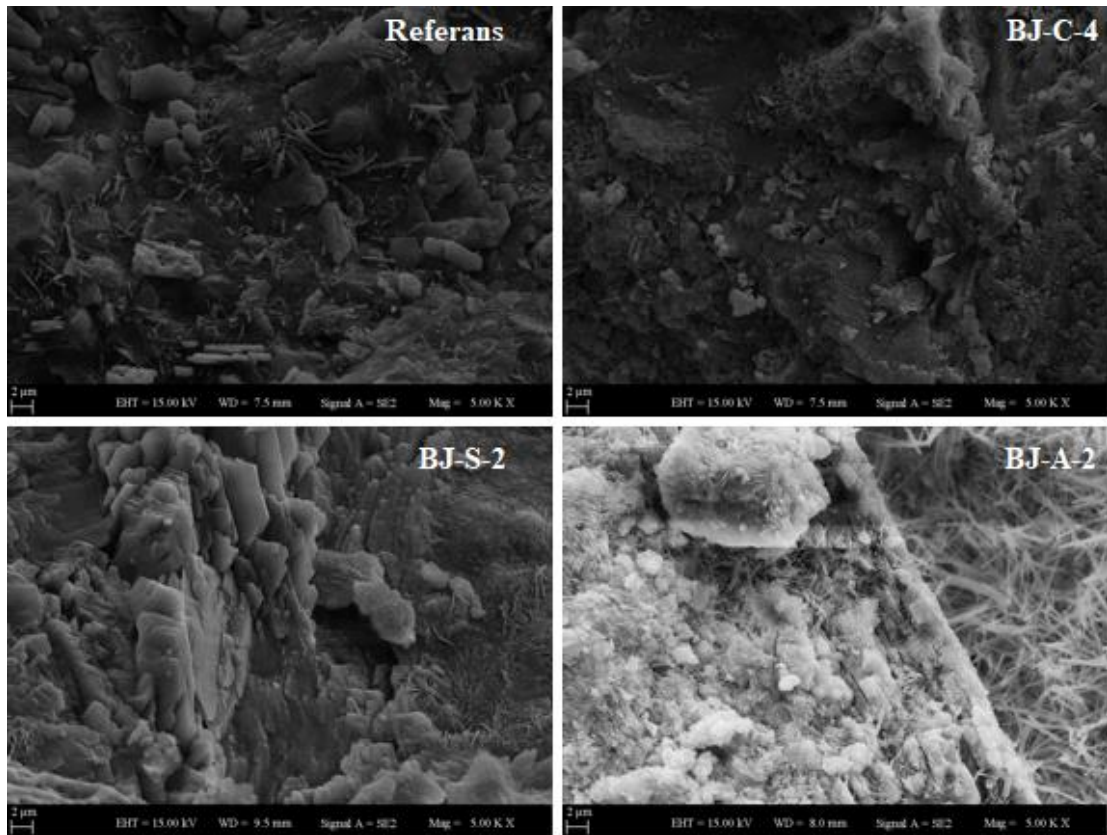
Literatürde nano-CuO kullanılarak hazırlanan harçlarda da tez çalışmasında da olduğu gibi iyi dispersiyonun sağlandığı nanopartikül oranlarında su absorpsiyonunda ciddi azalmalar tespit edilmiştir [58, 60, 65]. Khotbehsara vd. uçucu kül ve nano-CuO'nun bir arada kullanılmasıyla hazırladıkları harçlarda %1-4 arasında nano-CuO kullanılmasının harçların su absorpsiyonunu azalttığını göstermiştir. Çalışmada nano-CuO'nun dolgu malzemesi gibi davranarak mikro yapının ve ara yüzey geçiş bölgesinin daha yoğun hale gelmesini sağladığı tespit edilmiştir [60]. Nazari vd. de benzer şekilde yüksek fırın cürufu ve %4'e kadar nano-CuO'nun bir arada kullanılmasının kendiliğinden yerleşen betonun su emme direncini arttırdığını ortaya koymuştur [65]. Miyandehi ve arkadaşlarının pirinç kabuğu külü ve nano-CuO kullanarak hazırladıkları harçlarda ise düşük su absorpsiyonu için nano-CuO kullanımının maksimum %3 olması gerektiğini tespit edilmiştir [58].

Harçların su absorpsiyonuna nano-Al₂O₃ ilavesinin etkisinin incelendiği çalışmalarda ise Nazari ve Riahi %3'e kadar nano-Al₂O₃ kullanılmasının yüksek fırın cürufu kullanılan betonların geçirgen boşluklarının azalmasına sebep olduğunu ve böylece su absorpsiyonu oranını azalttığını göstermiştir [90]. Gowda vd. %3 üzerindeki nano-Al₂O₃ kullanımlarında nanopartikül harç içinde iyi dağıtılamadığında nano-Al₂O₃ oranı arttıkça su absorpsiyonunun da arttığını tespit etmiştir [91].

6.10 Nanopartikül İçeren Harçlara ait SEM Sonuçları

Borjips kullanılarak hazırlanan optimum çimento harçlarına ait SEM görüntüleri Şekil 6. 54'te verilmiştir. Referans harçta görülen iğne benzeri yapılar etrenjit oluşumunu, hegzagonal prizma morfolojisine sahip yapılar portlandit varlığını gösterir. Nano-CuO kullanılan harçlarda çimento harcının gözenekliliğinin önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Nano-CuO'nun nano-dolgu özelliği göstermesi sebebiyle harçlarda daha yoğun ve daha kompakt bir mikro yapının elde edildiği görülmüştür. Ayrıca BJ-C-4 harcında referansa oranla daha az etrenjit ve portlandit olduğu gözlemlenmiştir. Nano-SiO₂ kullanılması durumunda ise yapıda portlandit oluşumunun arttığı görülmüştür. Bu durum borjipsle nano-SiO₂'nin bir arada kullanılmasının birincil hidratasyon reaksiyonlarını

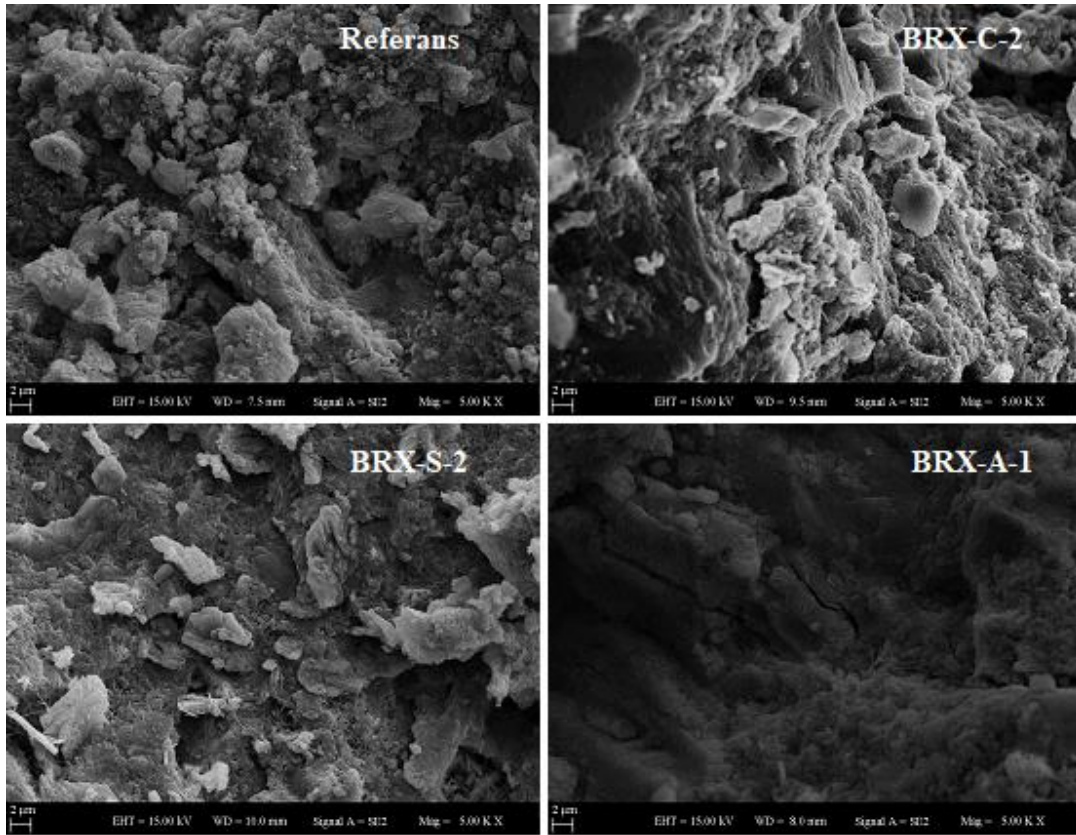
arttırdığı ancak ikincil hidratasyon reaksiyonlarının (nano-SiO_2 ile Ca(OH)_2 arasında meydana gelen reaksiyonlar) aynı etkinlikte gerçekleşmemesinden kaynaklanabilir. Nano- Al_2O_3 kullanılarak hazırlanan BJ-A-2 harcında ise hem yoğun miktarda kalsiyum silikat hidrat hem de etrenjit ve portlandit yapıları görülmektedir. Ayrıca BJ-A-2 harcı referansa göre daha boşluklu bir yapıya sahiptir. Bu durum su absorpsiyonu değerleriyle de örtüşmektedir. Borjips ile nano-CuO ve nano- SiO_2 'nin bir arada kullanılmasıyla elde edilen optimum harçların su absorpsiyon referansa göre sırasıyla %73,93 ve %55,12 daha az iken nano- Al_2O_3 kullanılan optimum harçta su absorpsiyonu %50,02 oranında artış göstermiştir.



Şekil 6.54 Borjips ile hazırlanan optimum çimento harçlara ait SEM görüntüleri

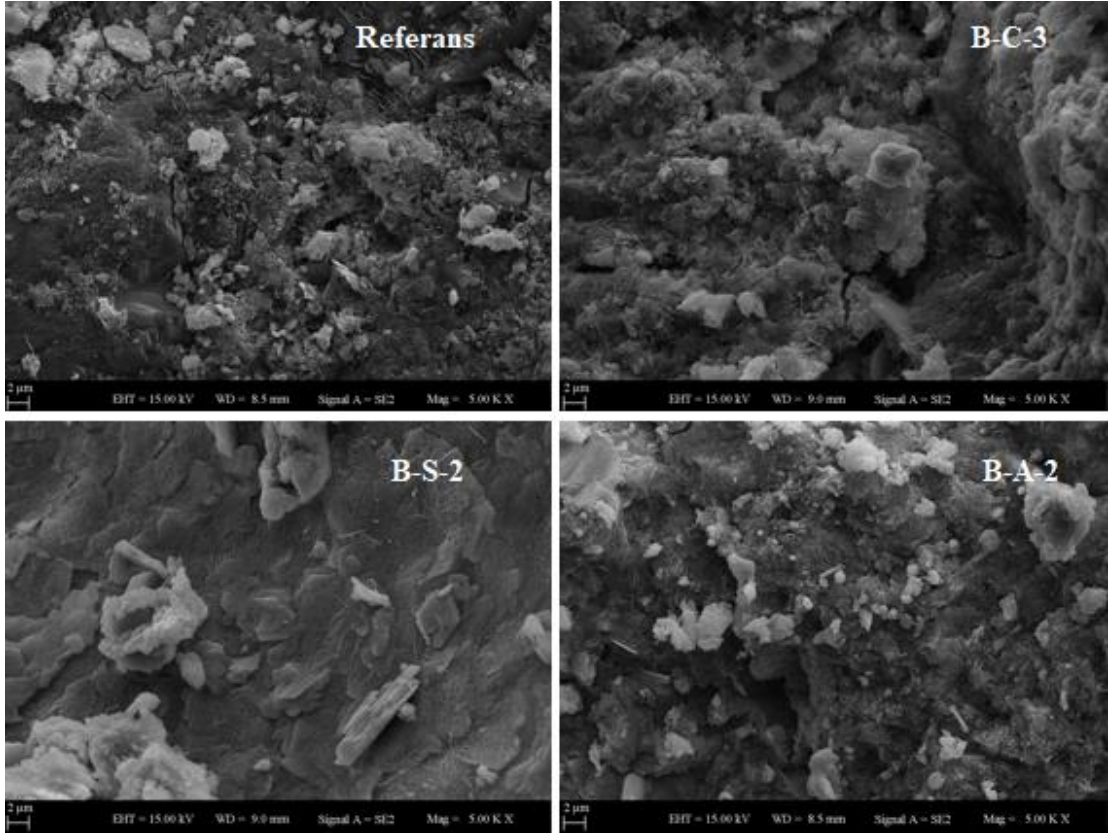
Şekil 6. 55'te boraks atığı kullanılarak hazırlanan optimum çimento harçlarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Tüm harçlarda az miktarda etrenjit oluşumu gözlenmiştir. Harçlara ait SEM görüntüleri nano- Al_2O_3 numunesinin diğer nanopartikül içeren harçlara oranla daha kompakt bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ancak elde edilen sonuçlar su absorpsiyonu değerleriyle kıyaslandığında referans harcın basma dayanımlarına göre optimum olarak belirlenen harçlardan daha gözeneksiz bir yapıda olduğu görülmektedir.

Bu iki sonuç arasındaki uyumsuzluk harcın homojen bir yapı göstermemesi ve SEM analizini için kullanılan bölge seçimlerinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

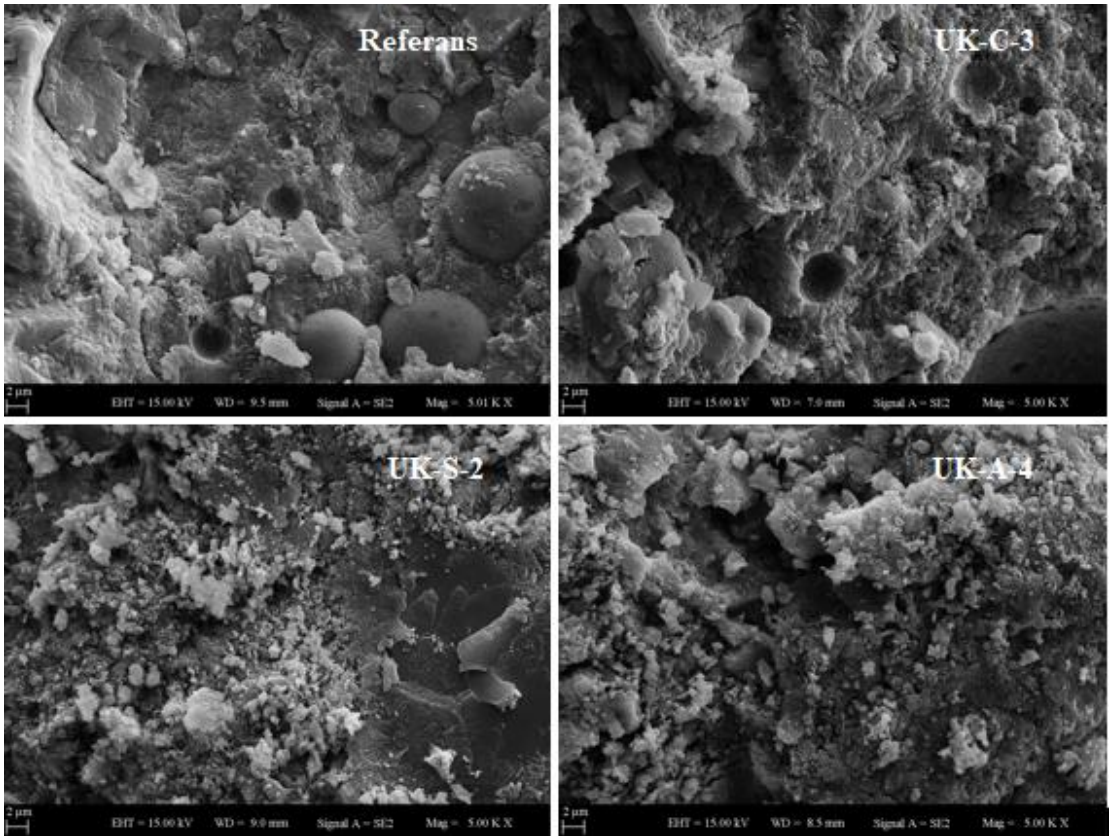


Şekil 6.55 Boraks atığı ile hazırlanan optimum çimento harçlarına ait SEM görüntüleri

Şekil 6.56'de altın madeni atığı ile hazırlanan optimum harç numunelerinin SEM görüntüleri yer almaktadır. Elde edilen harçlar incelendiğinde genel olarak nanopartikül ilavesiyle daha kompakt bir yapı elde edildiği görülmüştür. Uçucu kül ile hazırlanan optimum harçların SEM görüntüleri Şekil 6.57'de gösterilmiştir. Referans harç incelendiğinde harç içinde reaksiyona girmemiş küresel yapıdaki uçucu külün mevcut olduğu tespit edilmiştir. Ancak nanopartikül kullanımıyla ortamdaki uçucu kül oranında azalma meydana gelmiştir. Buna sebep olarak uçucu kül ve nanopartikül kombinasyonu ile hazırlanan harçlarda hem birincil hem de ikincil hidratasyon reaksiyonlarının daha etkin şekilde gerçekleşmesi gösterilebilir. Özellikle nano-SiO₂ kullanımıyla çimento harcının daha yoğun bir morfoloji elde edilmiştir.



Şekil 6.56 Altın madeni atığı ile hazırlanan optimum çimento harçlara ait SEM görüntüleri



Şekil 6.57 Uçucu kül ile hazırlanan optimum çimento harçlara ait SEM görüntüleri

SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında çeşitli nanopartiküllerin farklı endüstriyel atıklarla bir arada kullanılmasıyla elde edilen çimento harçlarının taze ve sertleşmiş haldeki özellikleri incelenerek bu harç bileşenlerinin harçların özellikleri üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. Deneysel çalışmalarda nanopartikül olarak CuO , SiO_2 ve Al_2O_3 kullanılırken endüstriyel atık olarak ise bor atıkları (borjips ve boraks atığı), altın madeni atığı ve uçucu kül kullanılmıştır. Üretilen harçlara priz süresi, basma ve eğilme dayanımı, su absorpsiyonu testleri uygulanmıştır. Ayrıca harçların çeşitli özelliklerinin tespiti amacıyla harçlara XRD, FT-IR, DTA/TG ve BET analizleri de yapılmıştır. Uygulanan test ve analiz sonuçları ışığında aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır:

- Harç bileşiminde kullanılan endüstriyel atıkların XRD sonuçları borjipsin jips ve kalsiyum borat hidrat; boraks atığının dolomit ve tinkalkonit; altın madeni atığının ana faz olarak kuvars; uçucu külün ise mullit, kuvars ve ferobustamit içerdiğini göstermiştir.
- Deneylerde kullanılan Al_2O_3 ve SiO_2 nanopartikülleri hazır alınırken nano-CuO laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Bu amaçla farklı sentez koşullarında yapılan üretimler sonucunda en yüksek yüzey alanına sahip olan nano-CuO'nun 70°C 'de 3 saat süren reaksiyonla elde edildiği görülmüştür.
- Borjips ve farklı oranlarda nano-CuO'nun beraber kullanılmasıyla hazırlanan harçların priz alma sürelerinin referans harca oranla daha hızlı olduğu tespit edilmiştir. %1,5'e

kadar nano-CuO kullanılan harçlarda priz sonuna nano-CuO içermeyen harca göre %18,87 daha hızlı ulaşıldığı görülmüştür.

- %1 nano-CuO'nun boraks atığı içeren harçlara ilave edilmesiyle priz sonu süresinin referans harca göre %38,46 oranında kısaldığı tespit edilmiştir.
- Nano-CuO'nun altın madeni atığı içeren harçların priz süresi üzerinde hızlandırıcı bir etki göstermediği görülmüştür. Nano-CuO ile hazırlanan harçların hem priz başlangıcı hem de priz sonu referans harçtan daha uzun sürede görülmüştür.
- Nano-CuO ile katkılandırılan uçucu kül içerikli harçlarda nano-CuO'nun priz almaya başlama süresini tüm katkı oranları için kısalttığı ancak priz sonu değerleri üzerinde olumlu bir etki göstermediği tespit edilmiştir. Diğer yandan sadece %1 nano-CuO ile hazırlanan harçta priz sonu referansın %14,05'i kadar kısaltmıştır.
- Nano-SiO₂'nin bor atıkları ve altın madeni atığı ile bir arada kullanılmasının harçların priz alma sürelerini uzattığı ancak nano-SiO₂'nin uçucu kül ile hazırlanan harçların priz alma süresini önemli ölçüde kısalttığı tespit edilmiştir. %0,1 nano-SiO₂ kullanılması uçucu kül içeren harcı priz sonu süresini %20,66 oranında kısaltmıştır.
- Nano-Al₂O₃ ilave edilen bor ve altın madeni atıkları içeren harçların priz alma süresine nano-Al₂O₃'ün olumlu yönde etki etmediği görülmüştür. Ancak nano-Al₂O₃ ve uçucu külün bir arada kullanılmasıyla hazırlana harçlarda genel olarak referans harca göre daha kısa sürede priz başlangıcı ve priz sonu görülmüştür.
- %2 oranında borjips ve nano-CuO'nun bir arada kullanılmasıyla elde edilen çimento harçlarında 28 günlük basma dayanımının referans harca göre %5,95 oranında geliştirmiştir. Borjips ve nano-CuO kullanılan harçların eğilme dayanımı sonuçlarına bakıldığında basma dayanımına benzer olarak harçlara %2 ve %2,5 oranlarında nanopartikül katılması eğilme dayanımının geliştirilmesine katkı sağladığı görülmüştür. %2,5 nano-CuO kullanılarak eğilme dayanımında %4,25 oranında bir artış sağlanmıştır.
- Boraks atığı ve %1 nano-CuO kullanılan harçlarda 28 günlük basma dayanımı referans harçtan %19,30 daha fazladır. Bu durum bor atıklarının hem nano-dolgu hem de hidratasyon ürünlerinin çekirdeklenmesi için yüzey alanı arttırıcı etki gösterdiğini

ortaya koymaktadır. Basma dayanımında elde edilen sonuçlara paralel olarak boraks atığı ve nano-CuO'nun beraber kullanımı eğilme dayanımı da önemli oranda arttırmıştır. Farklı oranlardaki nano-CuO'nun boraks atığı içeren harçlara katılmasıyla eğilme dayanımı %16,89 ile %24,51 arasında değişen oranlarda geliştirilmiştir.

- Altın madeni atığı içeren harçlara eklenen nano-CuO'nun harçların mekanik dayanımının geliştirilmesine genel olarak katkıda bulunmadığı ancak %1,5 nano-CuO kullanılmasıyla harcın basma ve eğilme dayanımlarında sırasıyla %4,29 ve %7,59'luk artışlar görülmüştür.
- Nano-CuO, uçucu kül içeren harçların basma ve eğilme dayanımlarını geliştirmede yetersiz kalmıştır.
- Borjips ve nano-SiO₂'nin beraber kullanılmasıyla harçların basma dayanımının geliştirilemediği ancak %0,6 nano-SiO₂ kullanılan harçlarda eğilme dayanımının %4,82 oranında arttığı tespit edilmiştir.
- Boraks atığı ve %0,4 nano-SiO₂'nin bir arada harç bileşimine katılmasıyla harcın basma dayanımı %20,47 oranında artarken eğilme dayanımında %14,80 oranında gelişim görülmüştür.
- %0,2 nano-SiO₂'nin altın madeni atığı içeren harca ilave edilmesi sonucunda harcın basma dayanımında %11,46'lık bir artış görülürken eğilme dayanımında %0,4 oranında nano-SiO₂ ilavesiyle en yüksek değer olan 8,89 MPa'a ulaşılmıştır.
- Uçucu kül ve nano-SiO₂ içeren harçların hem basma hem de eğilme dayanımlarının referans harçtan daha düşük olduğu tespit edilmiştir.
- %1 nano-Al₂O₃'ün ilave edildiği borjips içerikli çimento harcının basma dayanım referansa göre %4,56 artarken farklı oranlardaki nano-Al₂O₃ ilavesiyle harçların eğilme dayanımlarında herhangi bir iyileşme görülmemiştir.
- %0,5 nano-Al₂O₃ eklenmesi boraks atığı içeren harcın basma dayanımını %12,28 oranında geliştirirken %1,5 nano-Al₂O₃ kullanılmasıyla harçların eğilme dayanımı %32,29 oranında arttırılmıştır.

- Altın madeni atığı ile %1 nano- Al_2O_3 kullanılarak hazırlanan harçlarda basma dayanımı %8,89 oranında geliştirilirken aynı etki eğilme dayanımlarında görülmemiştir. Altın madeni atığı ve nano- Al_2O_3 ile hazırlanan harçların eğilme dayanımları referans harçtan daha düşük çıkmıştır.
- Uçucu kül ve %2 oranında nano- Al_2O_3 ile hazırlanan harcın basma dayanımı referans harçtan %8,21 daha fazla iken eğilme dayanımı ise %16,95 oranında geliştirilmiştir.
- Optimum numunelerin XRD sonuçları harç yapısında majör kristal fazın kuvars (SiO_2) olduğu bunun dışında yapıdaki diğer fazların portlandit (Ca(OH)_2), kalsiyum alümina silikat ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve kalsiyum silikat hidrat ($\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) olduğunu göstermiştir.
- 28 günlük harçların FT-IR spektrumları harç yapısında su/hidroksil gruplarına, C-S-H ağında bulunan silika gruplarına, C-S-H jelinde bulunan serbest silanol gruplarına, alümina silikat bağlarına, karbonat ve sülfat bağlarına ait titreşimlerin varlığını göstermiştir.
- Borjips ve nano-CuO ile hazırlanan harçların DTA/TG analizi sonucunda 28 günlük harç bileşimindeki Ca(OH)_2 yüzdesinin %2,50 ile %4,16 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Referans harçta ise bu oran %4,49'dur.
- Sadece boraks atığı ile hazırlanan harçta Ca(OH)_2 yüzdesi %8,03 iken nano-CuO'nun harç bileşimine katılmasıyla Ca(OH)_2 miktarı %3,86 ile %7,73 arasında değişmiştir.
- Altın madeni atığı içeren harçlara nano-CuO ilavesiyle harç numunelerinin Ca(OH)_2 içeriği %4,03 ile %6,92 arasında değişiklik gösterirken B-C-0 numunesinde bu değer %7,41'dir.
- Uçucu kül ve nano-CuO içeren harçların Ca(OH)_2 içerikleri referans harçtan daha yüksek çıkmıştır.
- Borjips ve boraks atığı içeren harçlara nano- SiO_2 ilave edilmesiyle hazırlanan numunelerde Ca(OH)_2 yüzdesi referans harca oranla daha yüksektir.
- Altın madeni atığı ve nano- SiO_2 kullanılan harçlarda Ca(OH)_2 içeriği %4,32 ile %7,74 arasında değişim gösterirken referans harcın Ca(OH)_2 yüzdesi %7,41'dir.

- UK-S-0 numunesinin Ca(OH)_2 oranı %7,37 iken uçucu kül içeren harçlarda nano- SiO_2 kullanılmasıyla bu oran %5,64 ile 7,62 arasında değişmiştir.
- Borjips ve nano- Al_2O_3 içeren harçlarda Ca(OH)_2 yüzdesi %4,08 ile %8,48 arasındayken referans harcın Ca(OH)_2 yüzdesi %4,49'dur.
- Boraks atığı ve nano- Al_2O_3 kombinasyonu ile hazırlanan harçlarda Ca(OH)_2 miktarı %6,13 ile %8,23 arasında değişirken referans numunedeki Ca(OH)_2 miktarı %8,03 olarak tespit edilmiştir.
- Altın madeni atığı içeren harçlara nano- Al_2O_3 ilave edildiğinde harçların Ca(OH)_2 yüzdesi %5,56 ile %9,76 arasında değişim göstermiştir.
- Nano- Al_2O_3 'ün uçucu kül içeren harçlara ilave edilmesiyle referansa oranla daha az Ca(OH)_2 ihtiva eden harçlar elde edilmiştir. UK-A harç serisinde Ca(OH)_2 oranı %4,98 ile %6,87 arasında değişmiştir.
- Borjips ve nano- CuO 'nun beraber kullanılmasıyla referansa kıyasla daha büyük spesifik yüzey alanı ve daha yüksek toplam gözenek hacmine sahip numuneler elde edilmiştir.
- BET analiz sonuçlarına göre boraks atığı ve nano- CuO 'nun bir arada kullanıldığı harçlarda %2'ye kadar nano- CuO kullanılması harçların referansa oranla daha yüksek yüzey alanına sahip olmasını sağlamıştır.
- Altın madeni atığı ve nano- CuO içeren harçlar genel olarak referansa oranla daha düşük yüzey alanına sahiptir.
- Nano- CuO 'nun uçucu kül içeren harçlara eklenmesiyle elde edilen harçların yüzey alanları arttırılmıştır.
- Borjips ve nano- SiO_2 'nin beraber kullanıldığı harçlarda yüzey alanı referanstan daha yüksekken nano- SiO_2 'nin boraks atığı içeren harçlara eklenmesi bu harçlarda tersine bir etki göstermiştir. Bu durum basma dayanımı sonuçlarıyla da paralellik göstermektedir.

- Nano-SiO₂'nin altın madeni atığı içeren harçlara ilave edilmesi harçların yüzey alanını arttırmada yeterli olamamıştır. Ancak uçucu kül içeren harçlara nano-SiO₂ katılmasıyla elde edilen harçların yüzey alanları referanstan daha büyüktür.
- Nano-Al₂O₃'ün bor atıklarını içeren harçlara ilave edilmesi sonucunda bu nanopartikül borjips içerikli harçların yüzey alanını artırırken boraks atığı içeren harçlarda daha düşük yüzey alanları elde edilmiştir.
- Altın madeni atığı içeren harçlarda diğer nanopartiküllerle benzer olarak nano- Al₂O₃ harçların yüzey alanlarını arttırıcı etki gösterememiştir.
- Uçucu kül ve nano- Al₂O₃'ün bir arada kullanıldığı harçlarda özellikle UK-A-4 numunesi harcın yüzey alanını referansa oranla %54,47 arttırmıştır.
- Borjips içeren harçlara nano-CuO ilavesi harçların su emme oranını %73,93'e kadar düşürürken, nano-SiO₂'de bu oran %55,21'dir. Ancak nano-CuO ve SiO₂'de görülen bu etki nano- Al₂O₃ ilavesiyle sağlanamamıştır.
- Boraks atığı ve %1'den yüksek oranlarda nano-CuO'nun beraber kullanıldığı harçlarda harçların su absorpsiyonu değerleri %81,63'e kadar azalmıştır. Nano-SiO₂ kullanılarak hazırlanan harçların da su emme oranları %18,74'e kadar düşürülmüştür. Fakat nano-Al₂O₃ ve boraks atığı ile hazırlanan tüm harçlarda su emme oranı referanstan daha yüksektir.
- Altın madeni atığı ile hazırlanan harçlara %2'ye kadar nano-CuO eklenmesi harçların su emme yüzdesini referansa göre %29,86 oranında düşürürken harç bileşiminde nano-SiO₂ kullanılmasıyla daha kompakt bir yapı elde edilmiş ve su emme miktarları %14,07 ile %33,39 arasındaki oranlarda azalmıştır. Nano-Al₂O₃ kullanılarak altın madeni atığı içeren harçların su emme oranları %45,23'e kadar azaltılmıştır.
- Uçucu kül içeren harçlarda nano-CuO'nun %1'den yüksek oranlarda kullanılmasıyla harçların su absorplama dirençleri %74,88'e kadar arttırılmıştır. Nano-SiO₂ kullanımı harçların su absorplama kapasitelerini %54,40 ile %75,14 arasında değişen oranlarda azaltmıştır. Nano-Al₂O₃ kullanılan harçlarda %2,5 oranı dışında tüm oranlarda harçların su absorplama kapasiteleri düşürülmüştür.

- Nano-CuO ve borjips içeren optimum harcın SEM görüntüsü yapıda referansa göre daha az etrenjit olduğunu ve yapının daha kompakt olduğunu göstermiştir. Nano-SiO₂ kullanılan borjipsli harçlarda ise yapıdaki portlandit oranı artmıştır. Nano-Al₂O₃ ile hazırlanan harcın yapısında C-S-H, etrenjit ve portlandite varlığı tespit edilmiştir.
- Boraks atığı ve nanopartiküller ile hazırlanan optimum harçların SEM görüntüleri en kompakt yapının nano-Al₂O₃ kullanılmasıyla elde edildiğini göstermiştir.
- Nanopartiküllerin altın madeni atığı içeren harçların bileşiminde kullanılmasıyla referansa göre genel olarak yoğun bir yapının elde edildiği görülmüştür.
- Uçucu kül içeren harçların SEM görüntüleri incelendiğinde referans harç yapısında reaksiyona girmeyen uçucu kül olduğu görülürken özellikle nano-SiO₂ kullanılmasıyla harç morfolojisinin yoğunlaştığı tespit edilmiştir.

Yukarıda verilen sonuçlar ışığında endüstriyel atık içeren harçların bileşimlerinde uygun oranlarda nanopartikül kullanılmasıyla harçların mekanik özelliklerinin geliştirilebildiği, su absorplama kapasitelerinin düşürülebildiği, morfolojik olarak daha kompakt yapıların elde edilebildiği görülmüştür. Nanopartiküller hem hidrasyon reaksiyonlarında çekirdek görevi görerek hem de harç yapısındaki boşluklar için dolgu maddesi işlevi göstererek harçların iç yapısının geliştirilmesine katkı sağlamıştır. Bu açıdan yapılan deneysel çalışmalar hem farklı endüstriyel atıkların yapı sanayinde tekrar bir girdi olarak kullanılabileceğini hem de nano-metal oksitler varlığında elde edilen ürünlerin özelliklerinin geliştirildiğini göstermiştir. Öte yandan bundan sonra yapılacak çalışmalarda nanopartikül etkisinin daha efektif gözlenebilmesi için nanopartiküllerin harç bileşiminde daha üniform dağılımının yolları araştırılması gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Lazaro, A. Yu, Q.L. ve Brouwers, H.J.H., (2016). Nanotechnologies for Sustainable Construction, Second Edition, Woodhead Publishing Books-Elsevier, Cambridge.
- [2] Vishwakarma V. ve Ramachandran D., (2018). "Green Concrete Mix Using Solid Waste and Nanoparticles as Alternatives – A review", Construction and Building Materials, 162: 96-103.
- [3] Sanchez, F. ve Sobolev, K., (2010). "Nanotechnology in Concrete – A review", Construction and Building Materials, 24: 2060–2071.
- [4] Singh, L.P., Karade, S.R., Bhattacharyya, S.K., Yousuf M.M. ve Ahalawat S., (2013). "Beneficial Role of Nanosilica in Cement Based Materials – A review", Construction and Building Materials, 47: 1069-1077.
- [5] Goncalves M. C. ve Margarido F. (2015). Materials for Construction and Civil Engineering, First Edition, Springer International Publishing, Switzerland.
- [6] Kurdowski, W. (2014). Cement and Concrete Chemistry, Springer Netherlands, Netherlands.
- [7] Lea, F.M. (1970). The Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold Publishers, Surrey.
- [8] Czernin, W. (1980). Cement Chemistry and Physics for Civil Engineers, Foreign Publications, New York.
- [9] <http://www.betonvecimento.com/cimento/cimento>, 28 Nisan 2017.
- [10] <http://matse1.matse.illinois.edu/concrete/prin.html>, 28 Nisan 2017.
- [11] http://www.akcansa.com.tr/docs/20120216160047_teknik-notlar-3.pdf, 30 Nisan 2017.
- [12] TS EN 196-3, (2017). Çimento Deney Yöntemleri - Bölüm 3: Priz Süreleri ve Genleşme Tayini, TSE, Ankara.

- [13] TS EN 480-2, (2008). Kimyasal Katkılar-Beton, Harç ve Şerbet için-Deney Metotları-Bölüm 2: Priz Süresi Tayini, TSE, Ankara.
- [14] Sonebi M., Ammar Y. ve Diederich P. (2016). Sustainability of Cement, Concrete and Cement Replacement Materials in Construction, Second Edition, Woodhead Publishing Books-Elsevier, Cambridge.
- [15] Plank, J., Sakai, E., Miao, C.W., Yu, C. ve Yung, J. X. (2015). "Chemical admixtures — Chemistry, Applications and Their Impact on Concrete Microstructure and Durability", Cement and Concrete Research, 78: 81-99.
- [16] ASTM C494, (2017). Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete, ASTM, Philadelphia.
- [17] Gelardi, G., Mantellato, S., Marchon, D., Palacios, M., Eberhardt A.B. ve Flatt, R.J. (2016). Science and Technology of Concrete Admixtures, First Edition, Woodhead Publishing Books-Elsevier, Cambridge.
- [18] Neville, A.M. (2011). Properties of concrete, Fifth Edition, Pearson Education Limited, Essex.
- [19] Erdoğan, Ş. ve Kurbetçi, Ş. (2003). "Betonun Performansına Sağladıkları Etkinlik Açısından Kimyasal ve Mineral Katkı Maddeleri", Türkiye Mühendislik Haberleri, 426: 115-120.
- [20] Pekmezci, B.Y. ve Atahan H.N. (2014). "Kimyasal ve Nano Katkılar: Betonda Kullanımı ve Beton Performansına Etkileri", Hazır Beton, 123: 69-82.
- [21] Ramachandran, V.S. (1996). Concrete Admixtures Handbook, Second Edition, William Andrew Inc. Ontario
- [22] TS EN 2006:2013+A1, (2017). Beton- Özellik, Performans, İmalat ve Uygunluk, TSE, Ankara.
- [23] Siddique, R. ve Kunal (2016). Nonconventional and Vernacular Construction Materials: Characterisation, Properties and Applications, First Edition, Woodhead Publishing Books-Elsevier, Cambridge.
- [24] Kosmatka, S.H., Kerkhoff, B., ve Panarese W.C. (2002). Design and Control of Concrete Mixtures, Fourteenth Edition, Portland Cement Association, , Illinois.
- [25] Bremseth, S.K., (2009). Fly Ash in Concrete: A Literature Study of the Advantages and Disadvantages, SINTEF Building and Infrastructure, Oslo.
- [26] Sevim, U.K. ve Tümen, Y. (2013). "Strength and Fresh Properties of Borogypsum Concrete", Construction and Building Materials, 48: 342-347.
- [27] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, (2018). 2017 Eti Maden Faaliyet Raporu, Ankara.
- [28] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, (2017). 2016 Bor Sektör Raporu, Ankara.

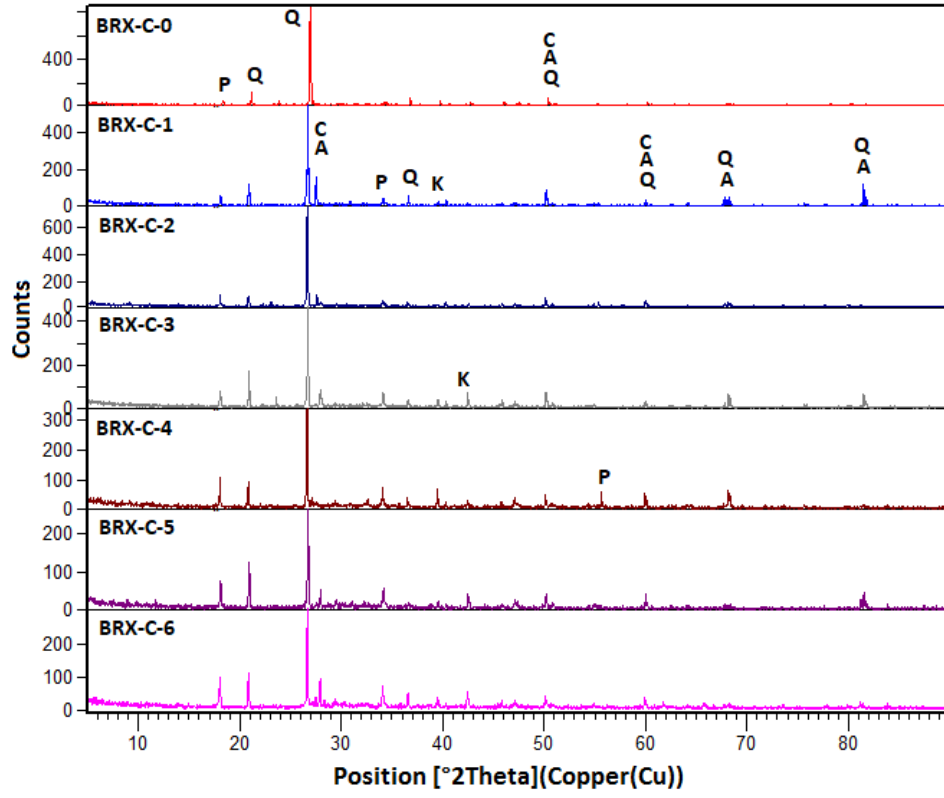
- [29] Christogerou, A., Kavas, T., Pontikes, Y., Koyas, S., Tabak, Y. ve Angelopoulos, G.N. (2009). "Use of Boron Wastes in the Production of Heavy Clay Ceramics", *Ceramics International*, 35: 447–452.
- [30] Chandra, S. (1996). *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing (Building Materials Science Series)*, First Edition, William Andrew, Göteborg.
- [31] Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, (2016). *Türkiye ve Dünyada Altın*, Ankara.
- [32] U.S. Geological Survey, (2019). *Mineral Commodity Summaries 2019*, Virginia.
- [33] Schoenberger, E. (2016). "Environmentally Sustainable Mining: The Case of Tailings Storage Facilities", *Resources Policy*, 49: 119–128.
- [34] Falagán, C., Grail, B.M. ve Johnson, D.B. (2017). "New Approaches for Extracting and Recovering Metals from Mine Tailings", *Minerals Engineering*, 106: 71-78.
- [35] Kiventerä, J., Golek, L., Yliniemi, J., Ferreira, V., Deja, J. ve Illikainen, M. (2016). "Utilization of Sulphidic Tailings from Gold Mine as a Raw Material in Geopolymerization", *International Journal of Mineral Processing*, 149: 104–110.
- [36] Dur, F. (2016). *Altın Madeni Atıklarının Çimento Harcında Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [37] Sarı Yılmaz, M. (2013). *Farklı Silika Kaynaklarından SBA-15 Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanının İncelenmesi*, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [38] Sobolev, K., Flores, I., Hermosillo, R. ve Torres-Martínez, L.M. (2006). "Nanomaterials and Nanotechnology for High-Performance Cement Composites", *Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives*, 7th November 2006, Denver.
- [39] Hanus, M.J. ve Harris, A.T. (2013). "Nanotechnology Innovations for the Construction Industry", *Progress in Materials Science*, 58: 1056-1102.
- [40] Rashad, A.M. (2014). "A Comprehensive Overview about the Effect of Nano-SiO₂ on Some Properties of Traditional Cementitious Materials and Alkali-Activated Fly Ash", *Construction and Building Materials*, 52: 437-464.
- [41] Sanchez, F. ve Sobolev, K. (2010). "Nanotechnology in Concrete - A Review", *Construction and Building Materials*, 24: 2060-2071.
- [42] Birgisson, B., Mukhopadhyay, A.K., Geary, G., Khan, M. ve Sobolev, K. (2012). *Nanotechnology in Concrete Materials- A synopsis*, Transportation Research Board, Washington.

- [43] Flores-Vivian, I., Pradoto, R.G.K., Moini, M. ve Sobolev, K. (2013). "The Use of Nanoparticles to Improve the Performance of Concrete", NANOCON-2013, 16-18 October 2013, Brno.
- [44] Oltulu, M. (2011). Mineral Katkılı Çimento Harçlarının Fiziko-Mekanik Özellikleri ve Mikroyapısı Üzerine Nano-SiO₂, Nano-Al₂O₃ ve Nano-Fe₂O₃ Tozlarının Tekli ve Bileşik Etkisi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [45] Nazari, A. ve Riahi, S. (2011). "Effects of CuO Nanoparticles on Microstructure, Physical, Mechanical and Thermal Properties of Self-Compacting Cementitious Composites", Journal of Materials Science & Technology, 27: 81-92.
- [46] Liu, J., Li, Q. ve Xu, S. (2015). "Influence of Nanoparticles on Fluidity and Mechanical Properties of Cement Mortar", Construction and Building Materials, 101: 892-901.
- [47] Heikal, M., El Aleem, S.A. ve Morsi W.M. (2013). "Characteristics of Blended Cements Containing Nano-silica", HBRC Journal, 9: 243-255.
- [48] Shih, J.Y., Chang, T.P. ve Hsiao, T.C. (2006). "Effect of Nanosilica on Characterization of Portland Cement Composite", Materials Science and Engineering A, 424: 266-274.
- [49] 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: 2487-2491.
- [50] Yu, R., Spiesz, P. ve Brouwers, H.J.H. (2014). "Effect of Nano-silica on the Hydration and Microstructure Development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a Low Binder Amount", Construction and Building Materials, 65: 140-150.
- [51] Maida, P.D., Sciancalepore, C., Radi, E. ve Bondioli, F. (2018). "Effects of Nano-silica Treatment on the Flexural Post Cracking Behaviour of Polypropylene Macro-synthetic Fibre Reinforced Concrete", Mechanics Research Communications, 88: 12-18.
- [52] Ardalan, R.B, Jamshidi, N., Arabameri, H., Joshaghani, A., Mehrinejad, M. ve Sharafi, P. (2017). "Enhancing the Permeability and Abrasion Resistance of Concrete Using Colloidal Nano-SiO₂ Oxide and Spraying Nanosilicon Practices", Construction and Building Materials, 146: 128-135.
- [53] Güneyisi, E., Gesoglu, M., Al-Goody, A. ve Ipek, S. (2015). "Fresh and Rheological Behavior of Nano-silica and Fly Ash Blended Self-compacting Concrete", Construction and Building Materials, 95: 29-44.
- [54] Khaloo, A., Mobini, M.H. ve Hosseini, P. (2016). "Influence of Different types of Nano-SiO₂ Particles on Properties of High-Performance Concrete", Construction and Building Materials, 113: 188-201.
- [55] Land, G. ve Stephan, D. (2015). "Controlling Cement Hydration with Nanoparticles", Cement & Concrete Composites, 57: 64-67.

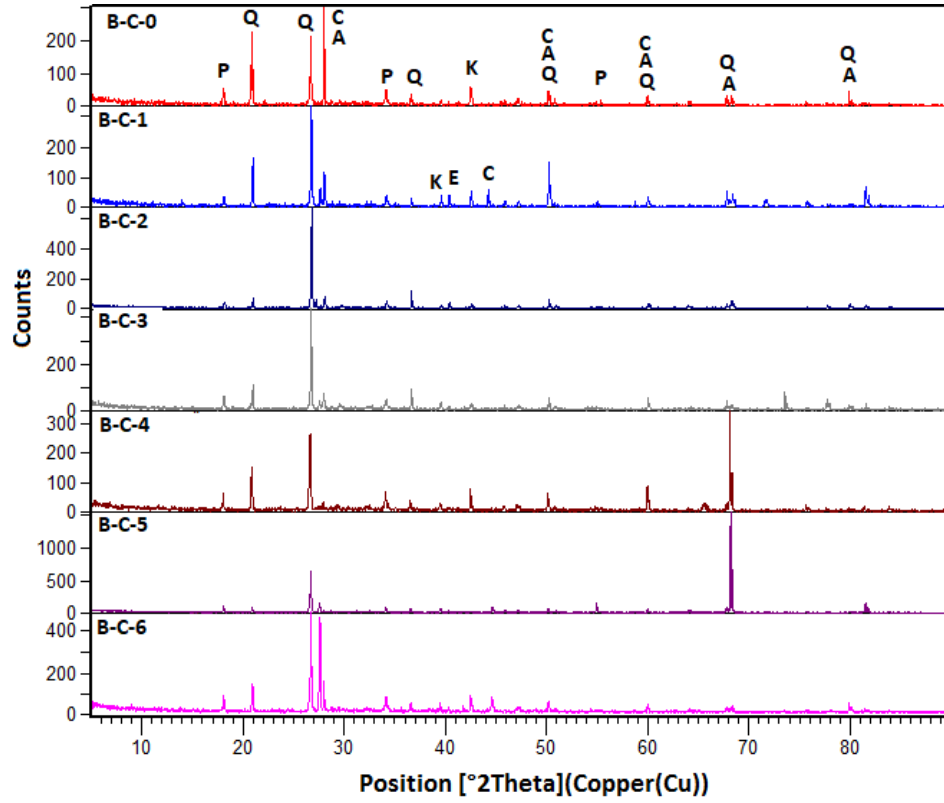
- [56] Zhou, J., Zheng, K., Liu, Z. ve He, F. (2019). "Chemical Effect of Nano-Alumina on Early-Age Hydration of Portland Cement", *Cement and Concrete Research*, 116: 159–167.
- [57] Farzadnia, N., Ali, A.A.A. ve Demirboga, R. (2013). "Characterization of High Strength Mortars with Nano Alumina at Elevated Temperatures", *Cement and Concrete Research*, 54: 43-54.
- [58] Miyandehi, M.B., Feizbakhsh, A., Yazdi, M.A., Liu, Q., Yang, J. ve Alipour, P. (2016). "Performance and Properties of Mortar Mixed with Nano-CuO and Rice Husk Ash", *Cement and Concrete Composites*, 74: 225-235.
- [59] Nazari, A., Rafieipour, M.H. ve Riahi, S. (2011). "The Effects of CuO Nanoparticles on Properties of Self Compacting Concrete with GGBFS as Binder", *Materials Research*, 14(3): 307-316.
- [60] Khotbehsara, M.M., Mohseni, E., Yazdi M.A., Sarker, P. ve Ranjbar, M.M. (2015). "Effect of Nano-CuO and Fly Ash on the Properties of Self-Compacting Mortar", *Construction and Building Materials*, 94: 758–766.
- [61] Sarı Yılmaz, M. ve Pişkin, S. (2015). "Evaluation of Novel Synthesis of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica From Gold Mine Tailings Slurry by Experimental Design", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 46: 176-182.
- [62] TS EN 196-1, (2016). Çimento Deney Metotları - Bölüm 1: Dayanım Tayini, TSE, Ankara.
- [63] TS EN 1008, (2003). Beton-Karma Suyu-Numune Alma, Deneyler ve Beton Endüstrisindeki İşlemlerden Geri Kazanılan Su Dahil, Suyun, Beton Karma Suyu Olarak Uygunluğunun Tayini Kuralları, TSE, Ankara.
- [64] Yildirim, M. ve Derun, E.M. (2018). "The influence of CuO Nanoparticles and Boron Wastes on the Properties of Cement Mortar", *Materiales de Construcción*, 68(331):161.
- [65] Nazari, A. ve Riahi, S. (2011). "Effects of CuO Nanoparticles on Compressive Strength of Self-Compacting Concrete", *Sadhana*, 36: 371–391.
- [66] Neville, G. B. (2015). *Concrete Manual*, International Code Council, Washington.
- [67] BS 1881-122:2011, (2011). *Testing Concrete. Method for Determination of Water Absorption*, BSI, London.
- [68] ASTM C618-12a, (2012). *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*, ASTM, Philadelphia.
- [69] Zhang, M.H. ve Islam, J. (2012). "Use of Nano-Silica to Reduce Setting Time and Increase Early Strength of Concretes with High Volumes of Fly Ash or Slag", *Construction and Building Materials*, 29: 573-580

- [70] Heikal, M., Ismai, M.N. ve Ibrahim, N.S. (2015). "Physico-mechanical, Microstructure Characteristics and Fire Resistance of Cement Pastes Containing Al₂O₃ Nano-Particles", *Construction and Building Materials*, 91: 232–242.
- [71] Naseri, F., Jafari, F., Mohseni, E., Tang, W., Feizbakhsh, A. ve Khatibinia, M. (2017). "Experimental Observations and SVM-Based Prediction of Properties of Polypropylene Fibres Reinforced Self-Compacting Composites Incorporating Nano-CuO", *Construction and Building Materials*, 143: 589–598.
- [72] Kula, I., Olgun, A., Erdogan, Y. ve Sevinc V. (2001). "Effects of Colemanite Waste, Cool Bottom Ash, and Fly Ash on the Properties of Cement", *Cement and Concrete Research*, 31: 491-494.
- [73] Abali, Y., Bayca, S.U. ve Targana, S. (2006). "Evaluation of Blends Tincal Waste, Volcanic Tuff, Bentonite and Fly Ash for Use as a Cement Admixture", *Journal of Hazardous Materials*, B131: 126–130.
- [74] Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, M.T., Kocakerim, M.M. ve Tosunoğlu V. (2002). "Utilization of Trommel Sieve Waste as an Additive in Portland Cement Production", *Cement and Concrete Research*, 32: 35–39.
- [75] Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, M.T., Kocakerim, M.M. ve Tosunoğlu V. (2002). "Utilization of Borogypsum as Set Retarder in Portland Cement Production", *Cement and Concrete Research*, 32: 471–475.
- [76] Zhu, J., Feng, C., Yin, H., Zhang, Z. ve Shah, S.P. (2015). "Effects of Colloidal Nanoboehmite and NanoSiO₂ on Fly Ash Cement Hydration", *Construction and Building Materials*, 101: 246–251.
- [77] Li, Z., Wang, H., He, S., Lu, Y. ve Wang, M. (2006). "Investigations on the Preparation and Mechanical Properties of the Nano-Alumina Reinforced Cement Composite", *Materials Letters*, 60: 356-359.
- [78] Holley, J.C., Paine, K. ve Papatzani, S. (2015). "Effects of Nanosilica on the Calcium Silicate Hydrates in Portland Cement–Fly Ash Systems", *Advances in Cement Research*, 27: 187-200.
- [79] Barbhuiya, S., Mukherjee, S. ve Nikraz H. (2014). "Effects of Nano-Al₂O₃ on Early-age Microstructural Properties of Cement Paste", *Construction and Building Materials*, 52: 189–193.
- [80] Choudhary, H.K., Anupama, A.V., Kumar, R., Panzi, M.E., Matteppanavar, S., Sherikar, B.N. ve Sahoo, B. (2015). "Observation of Phase Transformations in Cement during Hydration", *Construction and Building Materials*, 101: 122–129.
- [81] Singh, L.P., Agarwal, S.K., Bhattacharyya, S.K., Sharma, U. ve Ahalawat, S. (2011). "Preparation of Silica Nanoparticles and Its Beneficial Role in Cementitious Materials", *Nanomaterials and Nanotechnology*, 1: 44-51.

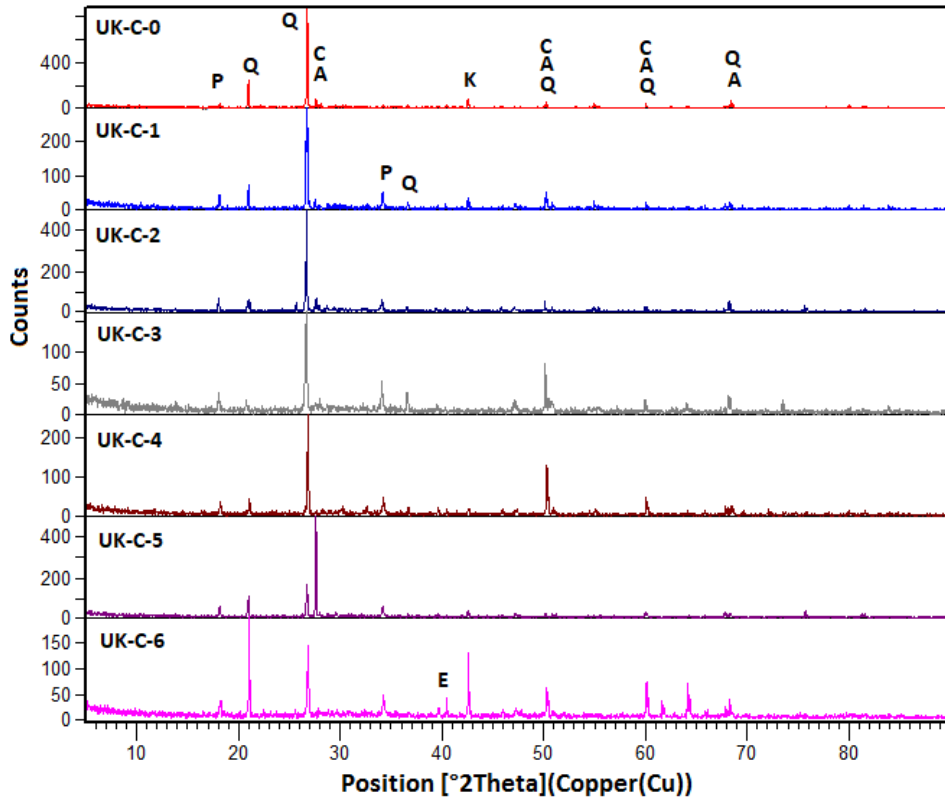
- [82] Ghosh, S.N. (2002). Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, First Edition, William Andrew Publishing, New York.
- [83] Ramachandran V.S., Paroli R.M., Beaudoin J.J. ve Delgado A.H. (2002). Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials, First Edition, Noyes Publications, New York.
- [84] Mei, J., Tan, H., Li, H., Ma, B., Liu, X., Jiang, W., Zhang, T. ve L, X. (2018). "Effect of Sodium Sulfate and Nano-SiO₂ on Hydration and Microstructure of Cementitious Materials Containing High Volume Fly Ash under Steam Curing", Construction and Building Materials, 163: 812–825.
- [85] Alarcon-Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E. ve Ehrlicher, A. (2005). "The Use of Thermal Analysis in Assessing the Effect of Temperature on a Cement Paste", Cement and Concrete Research, 35: 609-613.
- [86] Collier, N.C. (2016). "Transition and Decomposition Temperatures of Cement Phases – A Collection of Thermal Analysis Data", Ceramics-Silikáty, 60(4):338-343.
- [87] Zhang, S.P. ve Zong, L. (2014). "Evaluation of Relationship between Water Absorption and Durability of Concrete Materials", Advances in Materials Science and Engineering, Article ID 650373.
- [88] Li, L.G., Zhu, J., Huang, Z.H., Kwan, A.K.H. ve Li, L.J. (2017). "Combined Effects of Micro-silica and Nano-silica on Durability of Mortar", Construction and Building Materials, 157: 337–347.
- [89] Du, H., Du, S. ve Liu, X. (2014). "Durability Performances of Concrete with Nano-silica", Construction and Building Materials, 73: 705-712.
- [90] Nazari, A. ve Riahi, S. (2011). "Effects of Al₂O₃ Nanoparticles on Properties of Self Compacting Concrete with Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBFS) as Binder", Science China Technological Sciences, 9: 2327-2338.
- [91] Gowda, R., Narendra, H., Nagabushan, B.M., Rangappa, D. ve Prabhakara, R. (2017). "Investigation of Nano-Alumina on the Effect of Durability and Micro-Structural Properties of the Cement Mortar", Materials Today: Proceedings, 4: 12191-12197.



Şekil A-1.2 Boraks atığı ve nano-CuO içeren harçların XRD paternleri

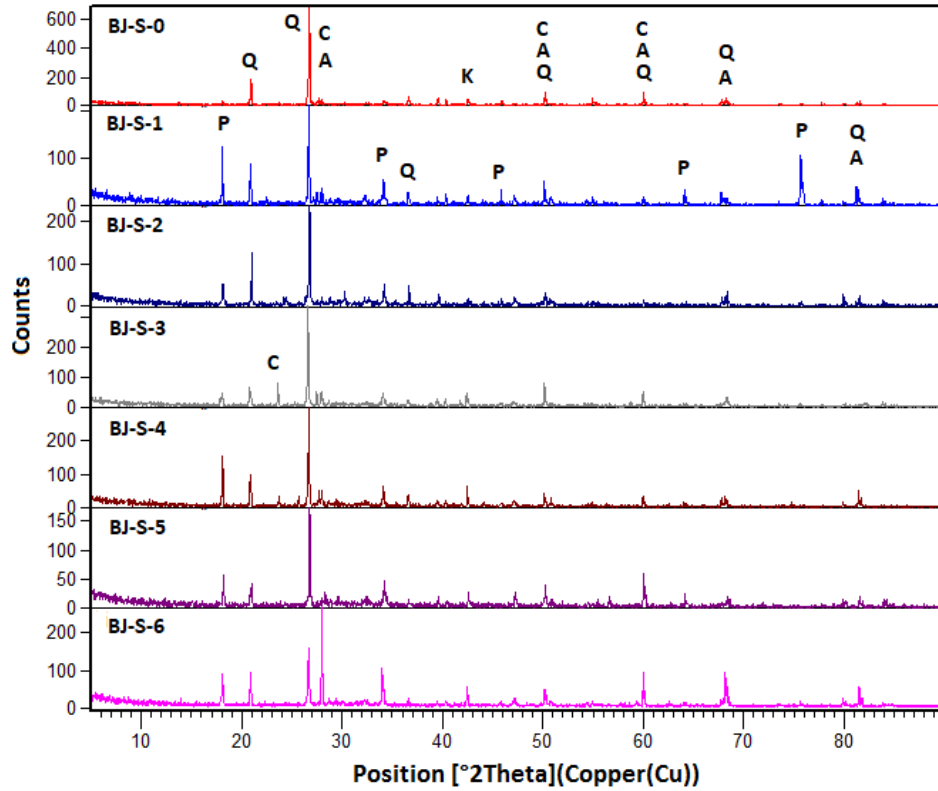


Şekil A-1.3 Altın madeni atığı ve nano-CuO içeren harçların XRD paternleri

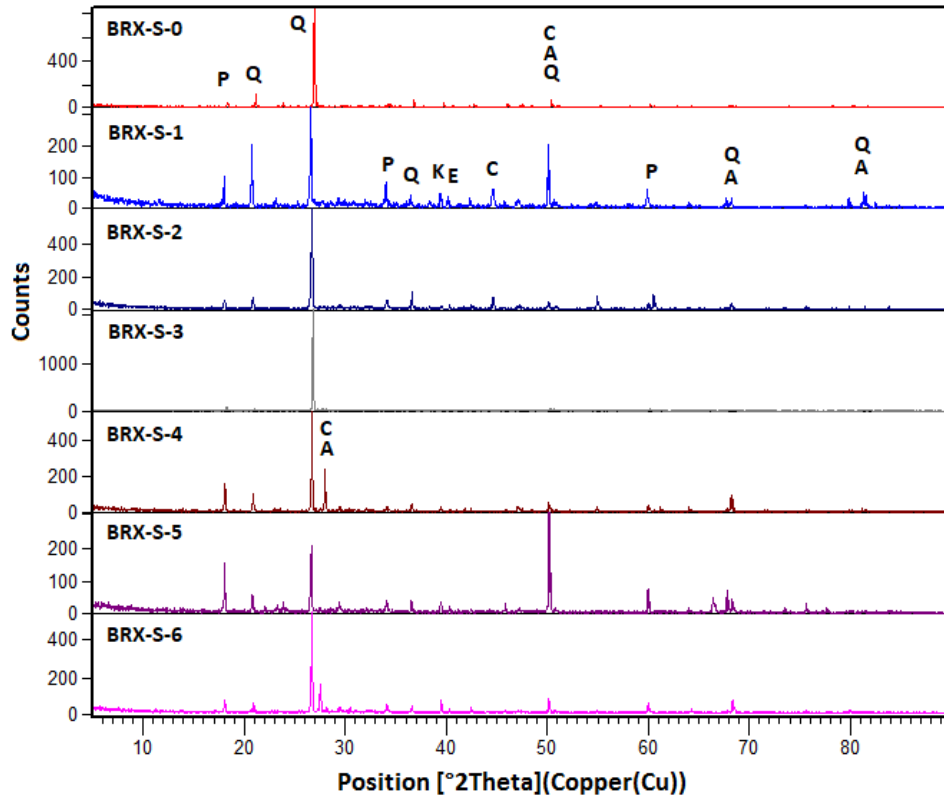


Şekil A-1.4 Uçucu kül ve nano-CuO içeren harçların XRD paternleri

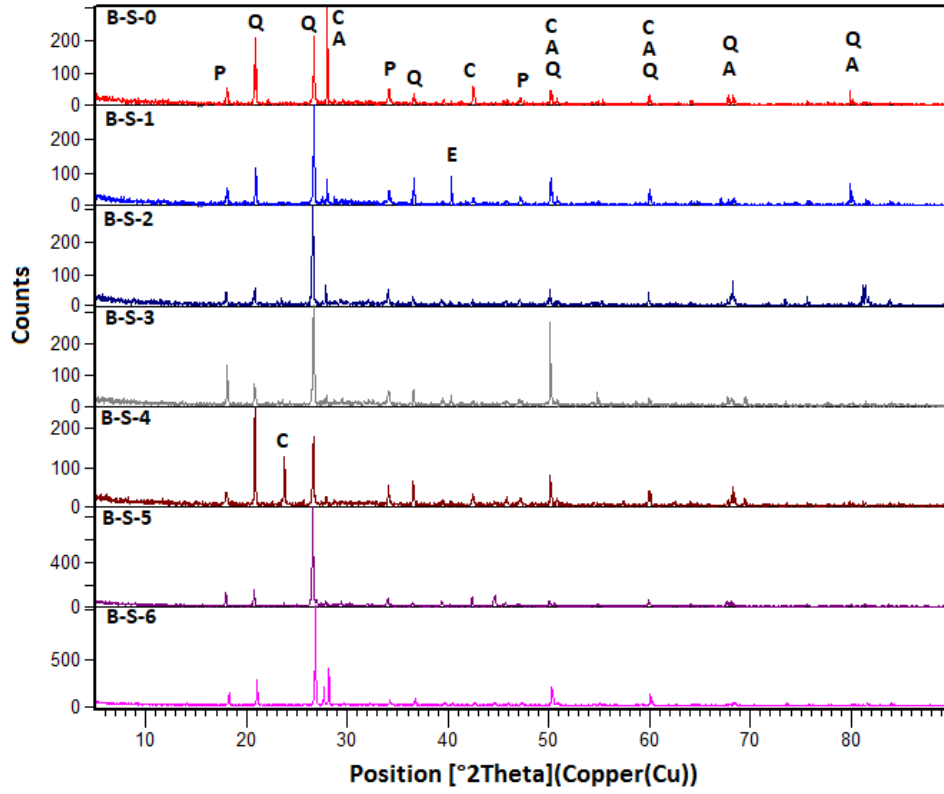
A-2 Nano-SiO₂ İçeren Harçlara ait XRD Paternleri



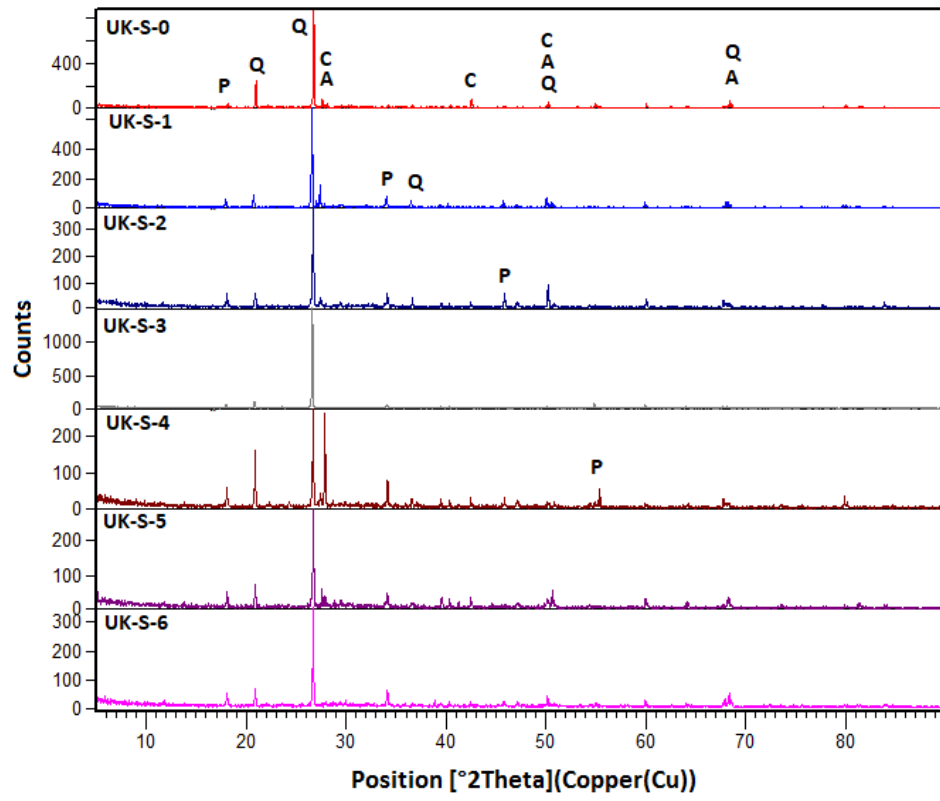
Şekil A-2.1 Borjips ve nano-SiO₂ içeren harçların XRD paternleri



Şekil A-2.2 Boraks atığı ve nano-SiO₂ içeren harçların XRD paternleri

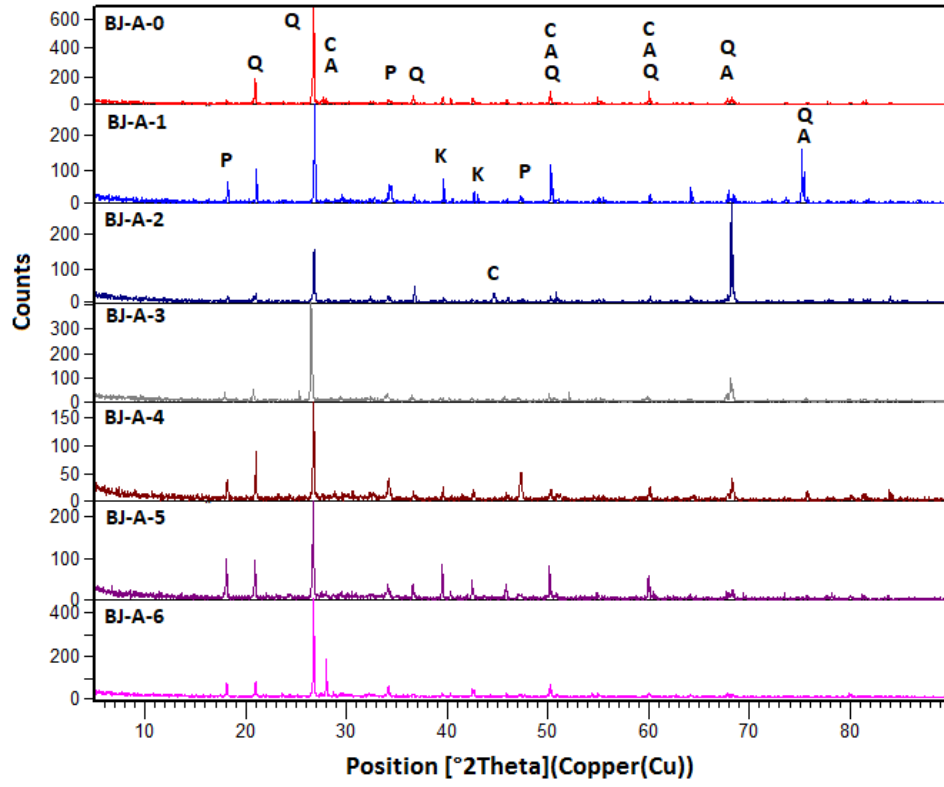


Şekil A-2.3 Altın madeni atığı ve nano-SiO₂ içeren harçların XRD paternleri

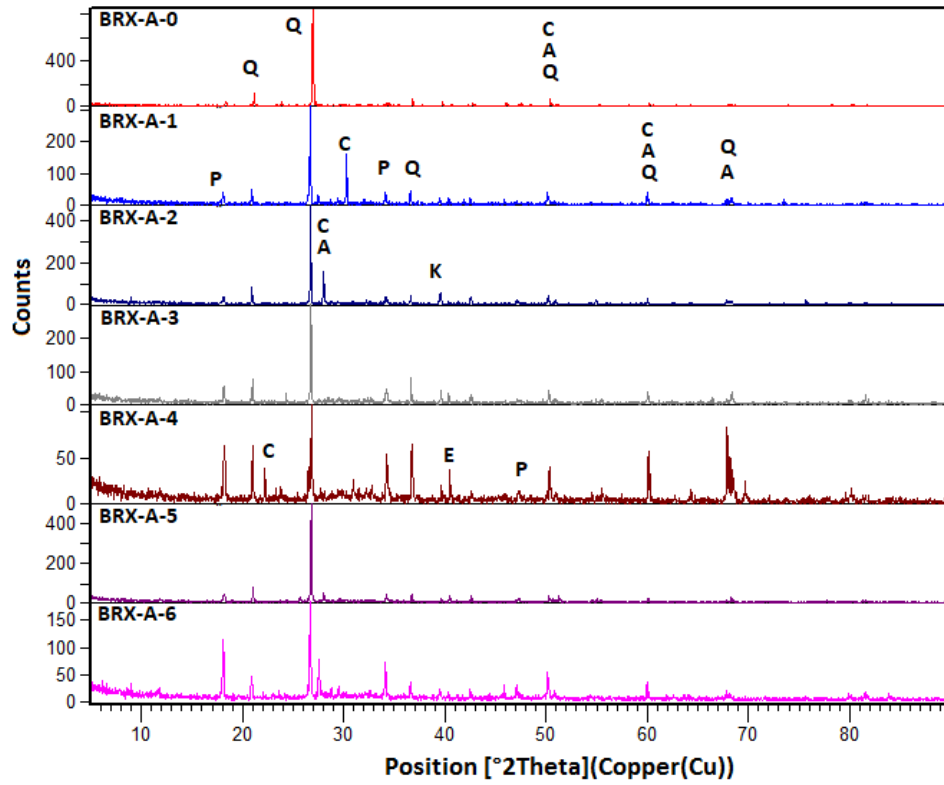


Şekil A-2.4 Uçucu kül ve nano-SiO₂ içeren harçların XRD paternleri

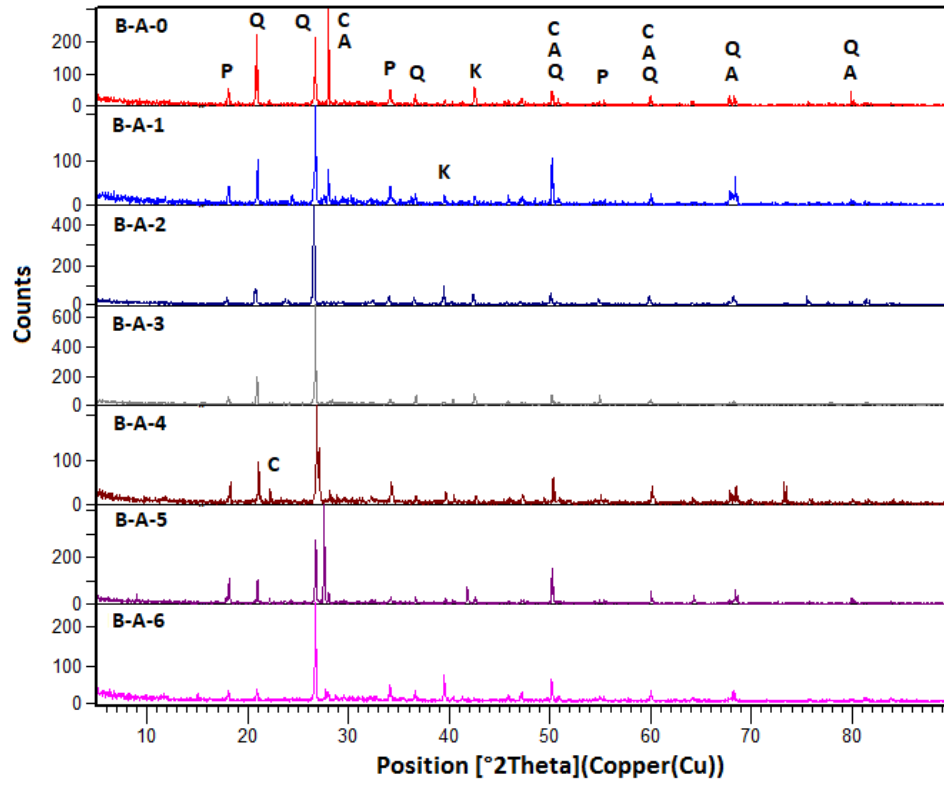
A-3 Nano- Al_2O_3 İçeren Harçlara ait XRD Paternleri



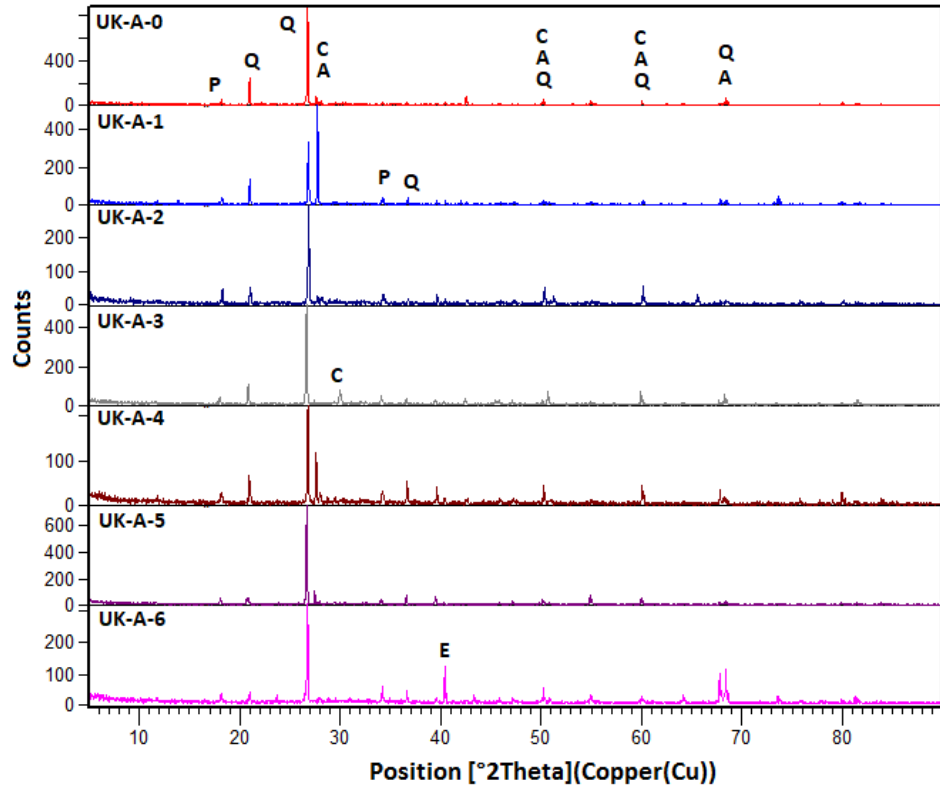
Şekil A-3.1 Borjips ve nano- Al_2O_3 içeren harçların XRD paternleri



Şekil A-3.2 Boraks atığı ve nano- Al_2O_3 içeren harçların XRD paternleri



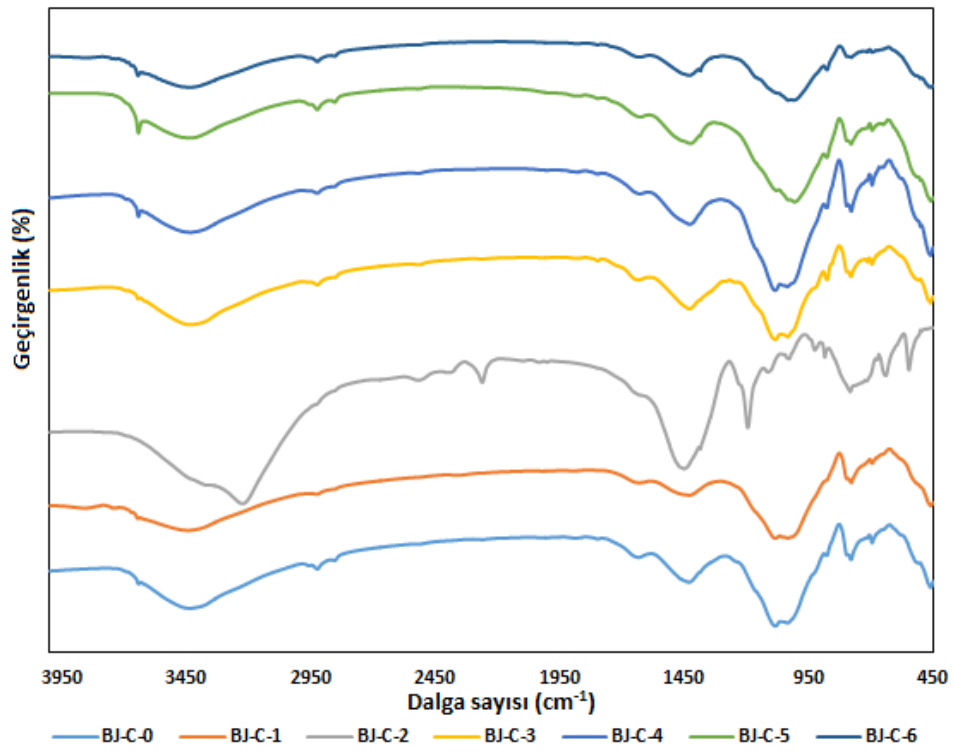
Şekil A-3.3 Altın madeni atığı ve nano- Al_2O_3 içeren harçların XRD paternleri



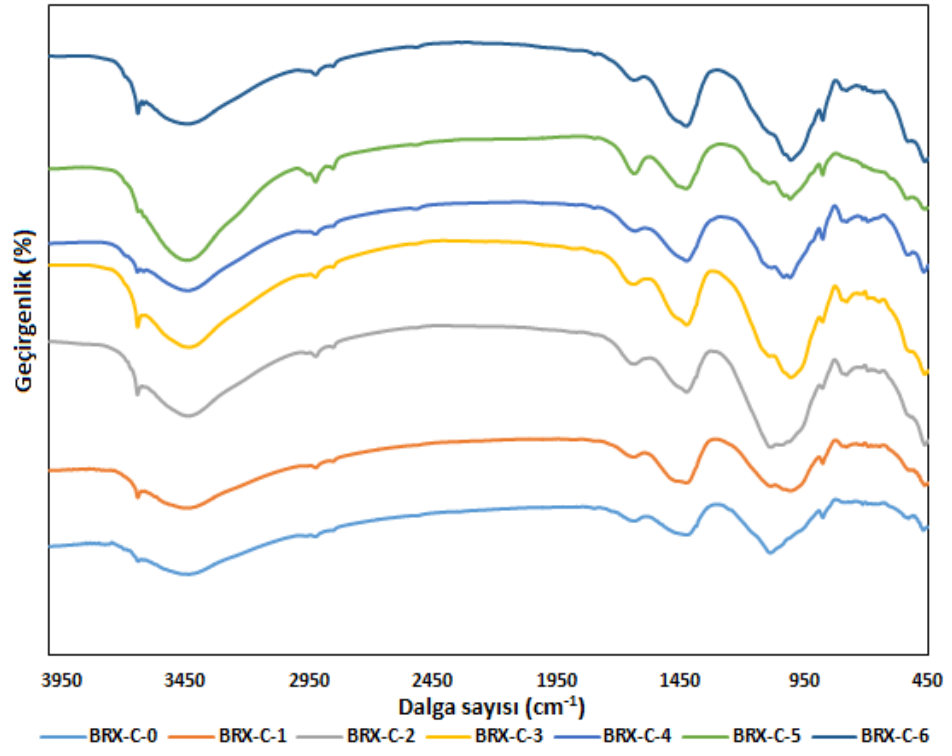
Şekil A-3.4 Uçucu kül ve nano- Al_2O_3 içeren harçların XRD paternleri

FT-IR SONUÇLARI

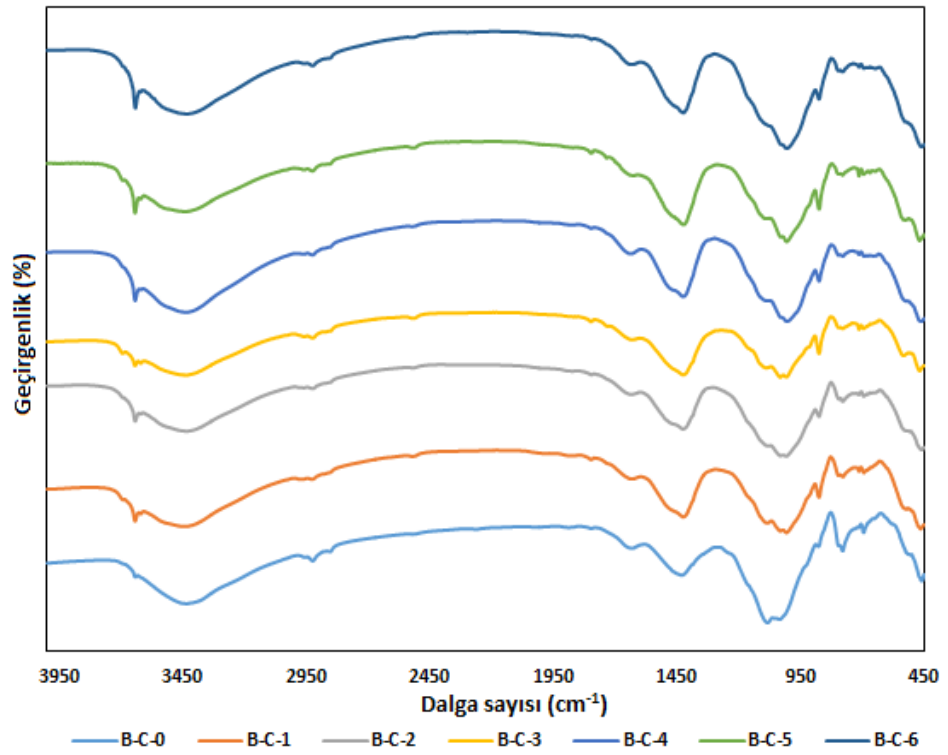
B-1 Nano-CuO İçeren Harçlara ait FT-IR Spektrumları



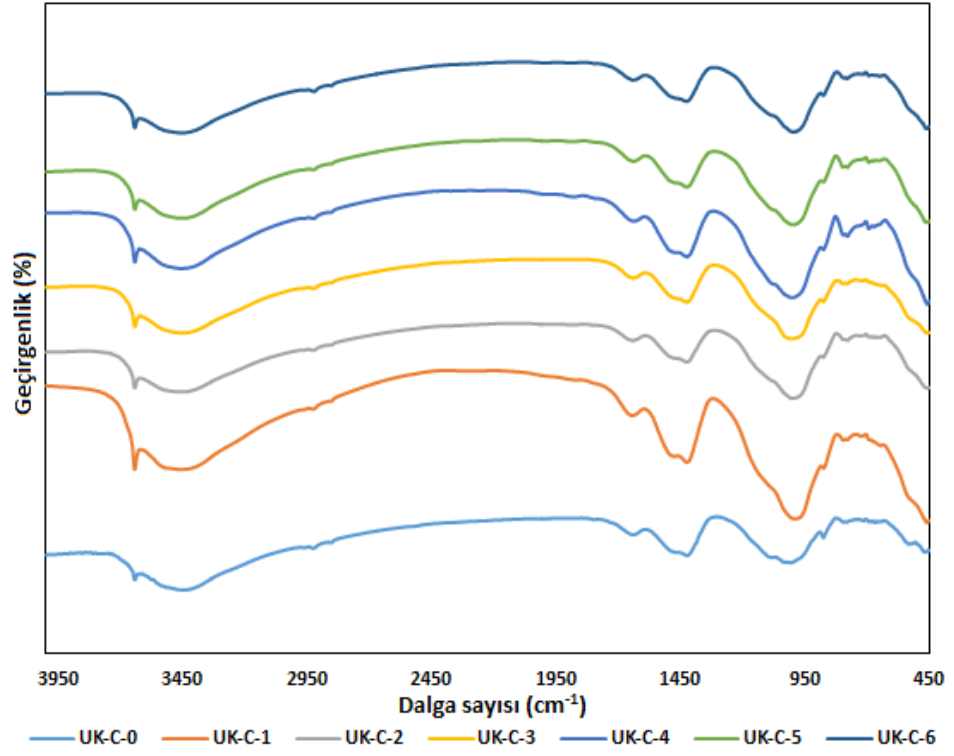
Şekil B-1.1 Borjips ve nano-CuO içeren harçların FT-IR spektrumları



Şekil B-1.2 Boraks atığı ve nano-CuO içeren harçların FT-IR spektrumları

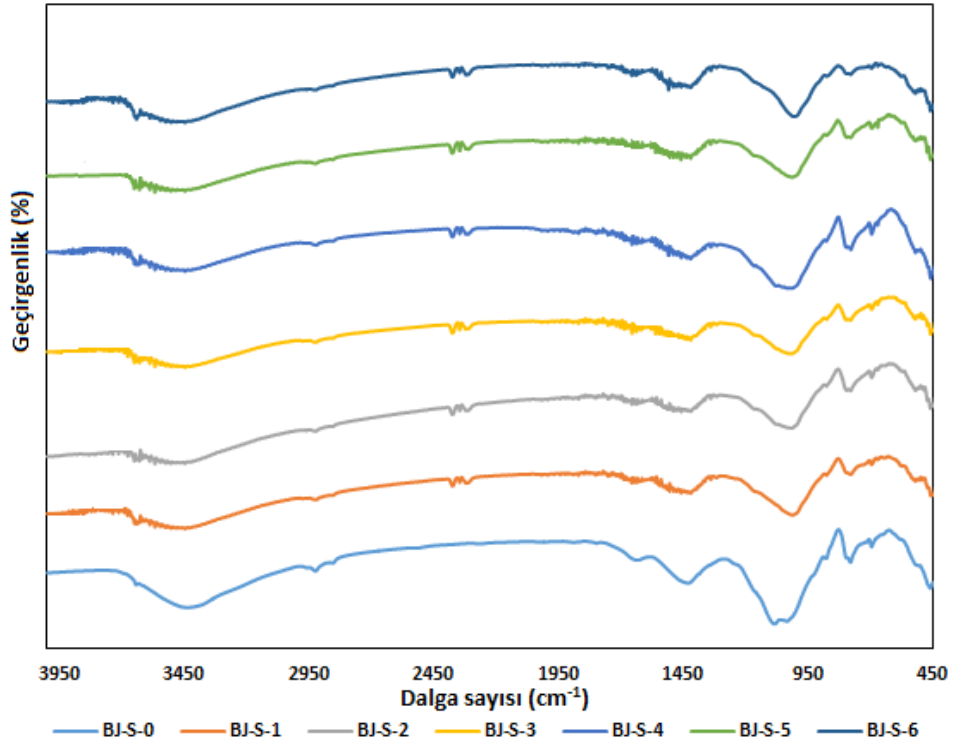


Şekil B-1.3 Altın madeni atığı ve nano-CuO içeren harçların FT-IR spektrumları

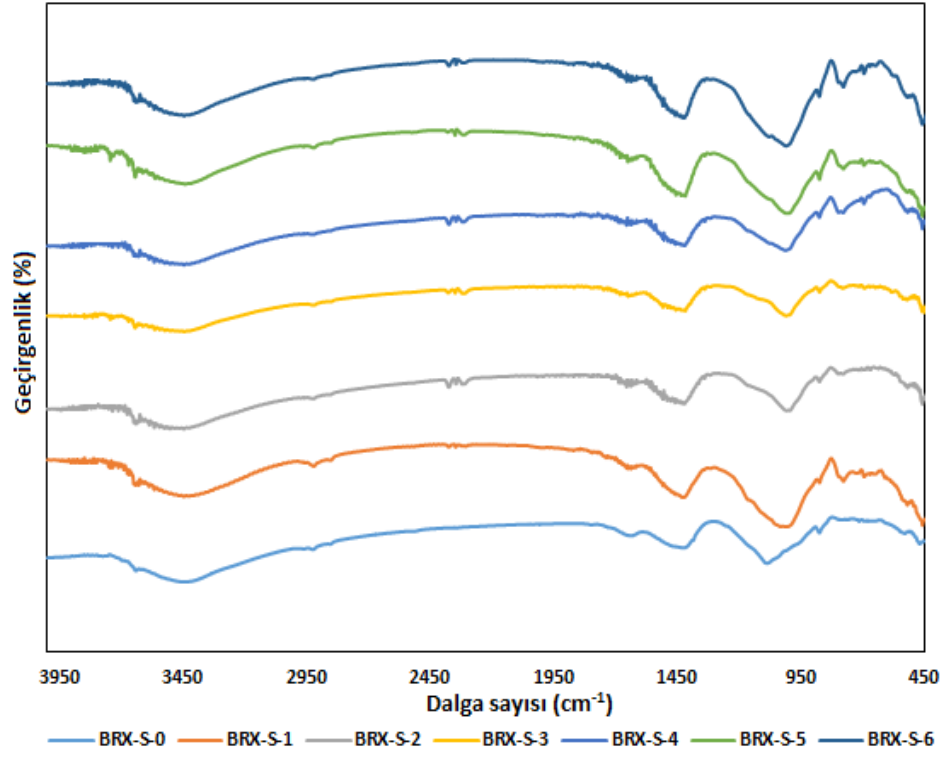


Şekil B-1.4 Uçucu kül ve nano-CuO içeren harçların FT-IR spektrumları

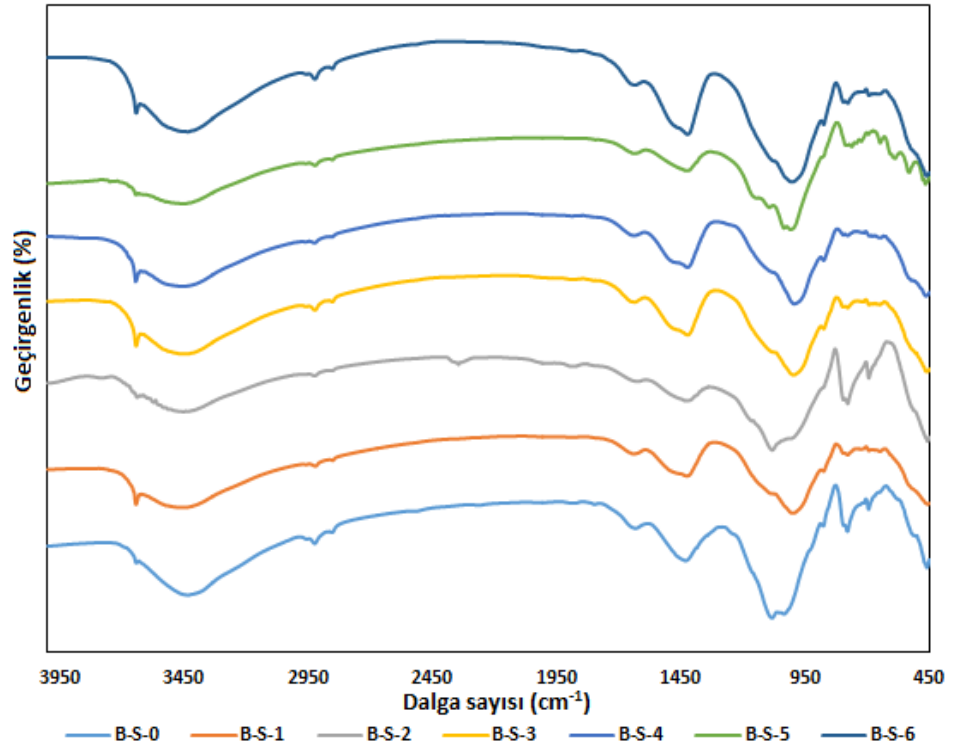
B-2 Nano-SiO₂ İçeren Harçlara ait FT-IR Spektrumları



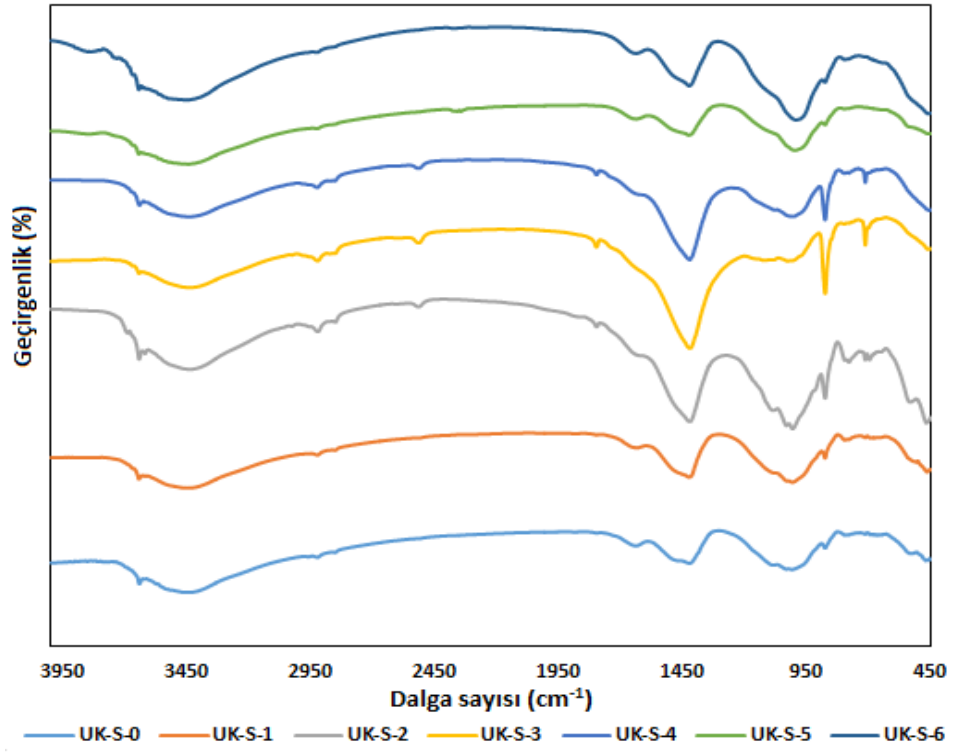
Şekil B-2.1 Borjips ve nano-SiO₂ içeren harçların FT-IR spektrumları



Şekil B-2.2 Boraks atığı ve nano-SiO₂ içeren harçların FT-IR spektrumları

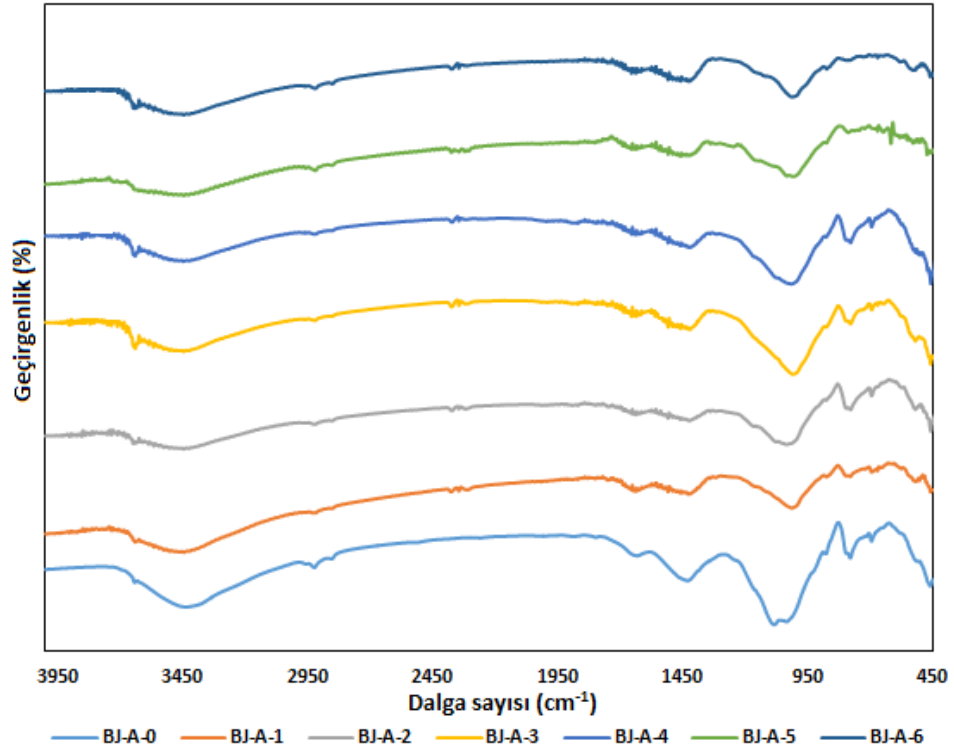


Şekil B-2.3 Altın madeni atığı ve nano-SiO₂ içeren harçların FT-IR spektrumları

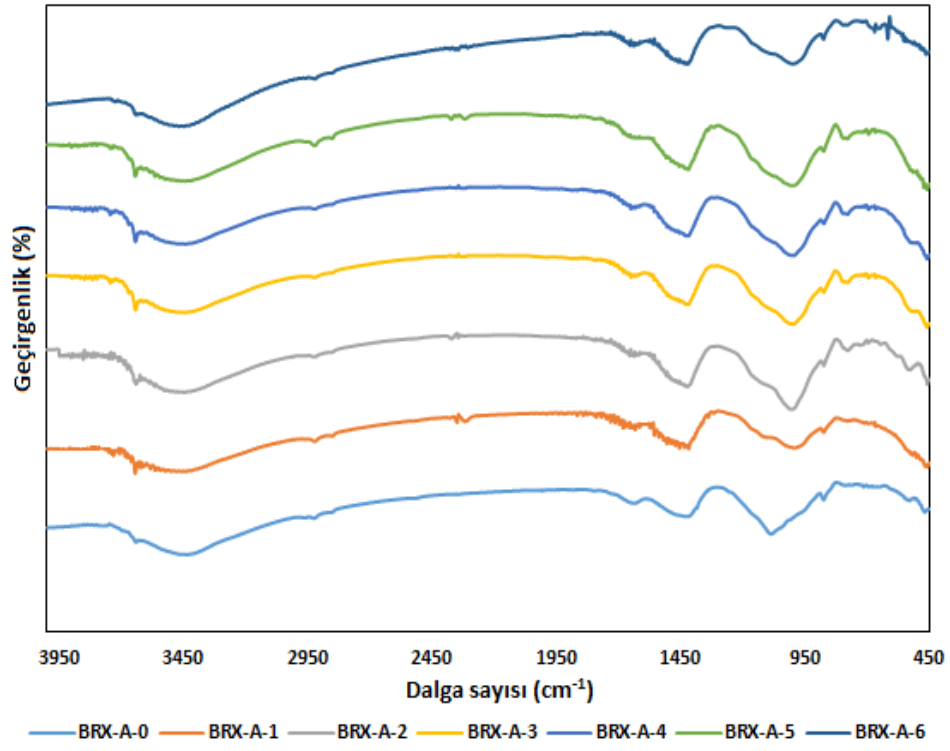


Şekil B-2.4 Uçucu kül ve nano-SiO₂ içeren harçların FT-IR spektrumları

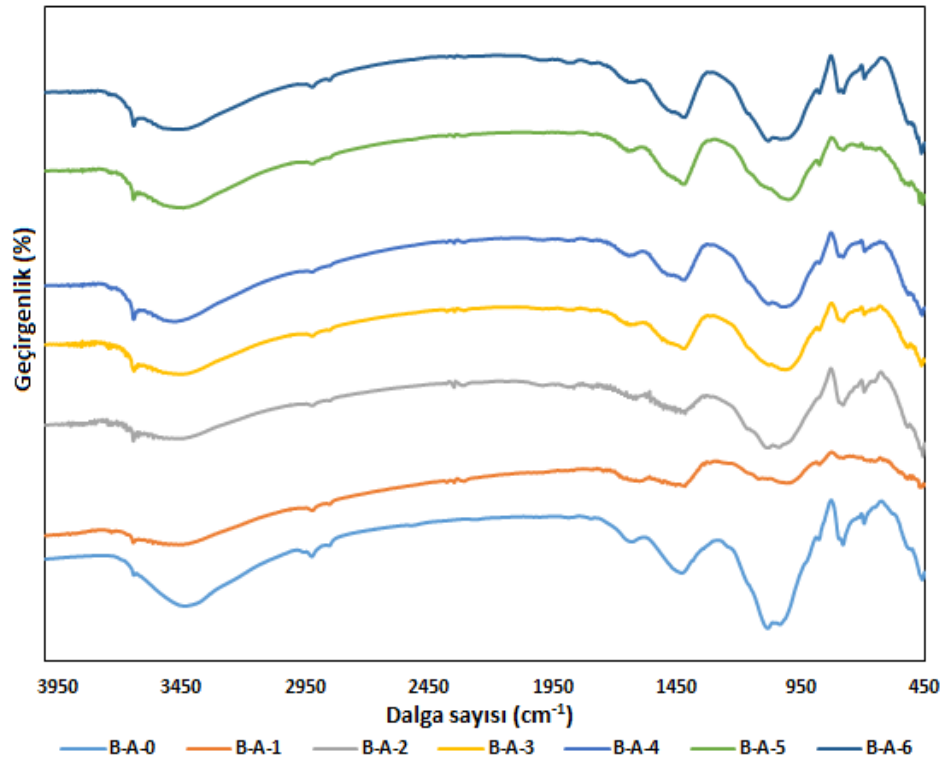
B-3 Nano-Al₂O₃ İçeren Harçlara ait FT-IR Spektrumları



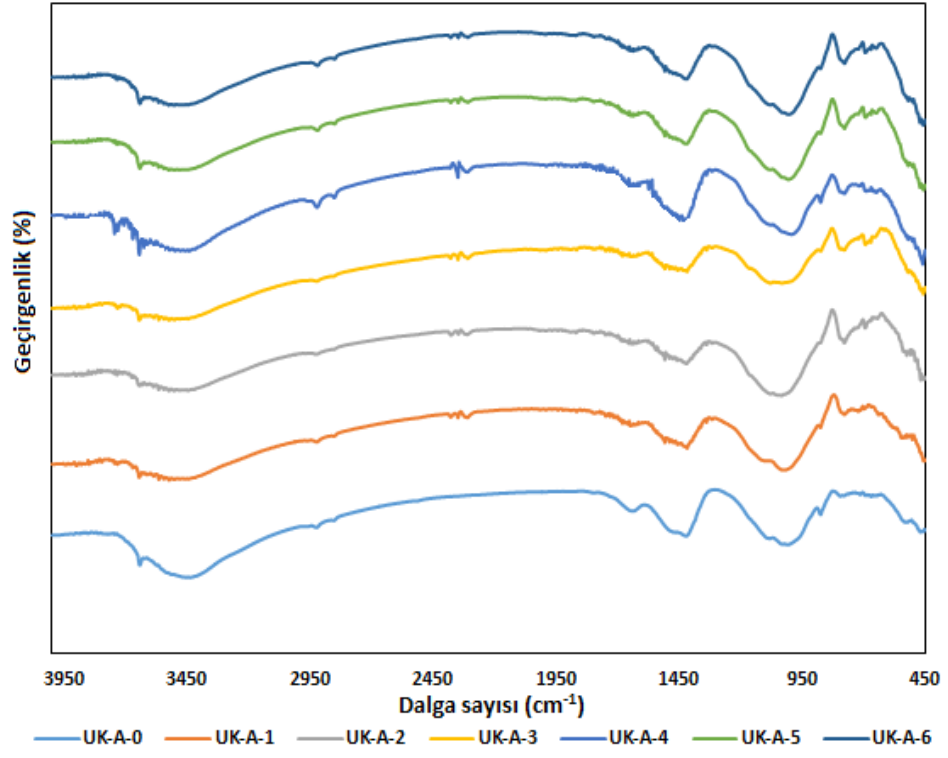
Şekil B-3.1 Borjips ve nano-Al₂O₃ içeren harçların FT-IR spektrumları



Şekil B-3.2 Boraks atığı ve nano- Al_2O_3 içeren harçların FT-IR spektrumları



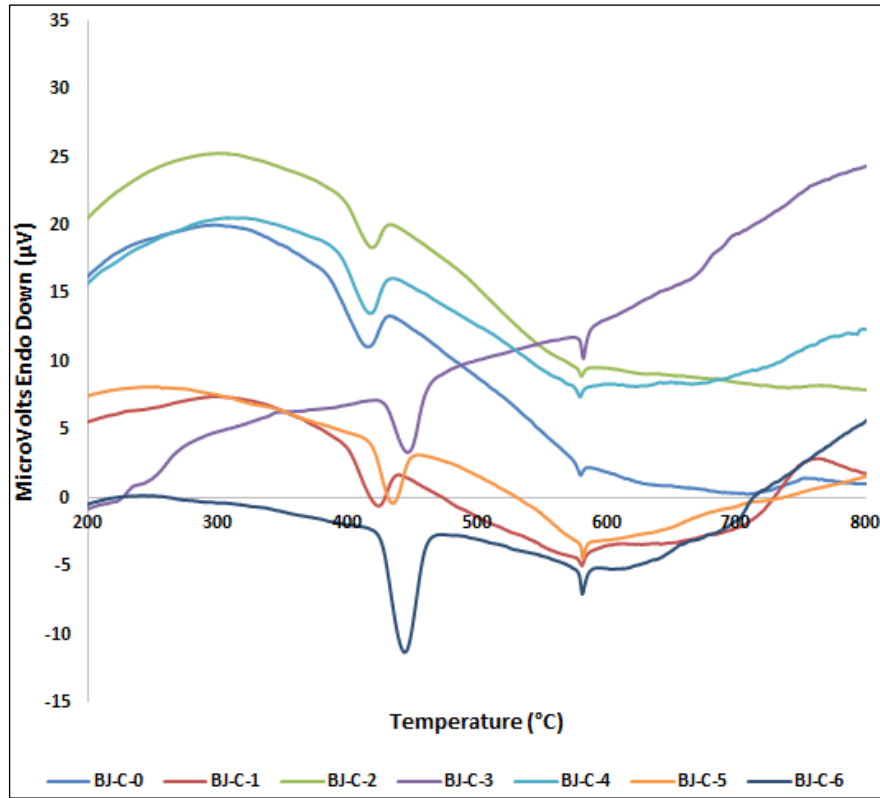
Şekil B-3.3 Altın madeni atığı ve nano- Al_2O_3 içeren harçların FT-IR spektrumları



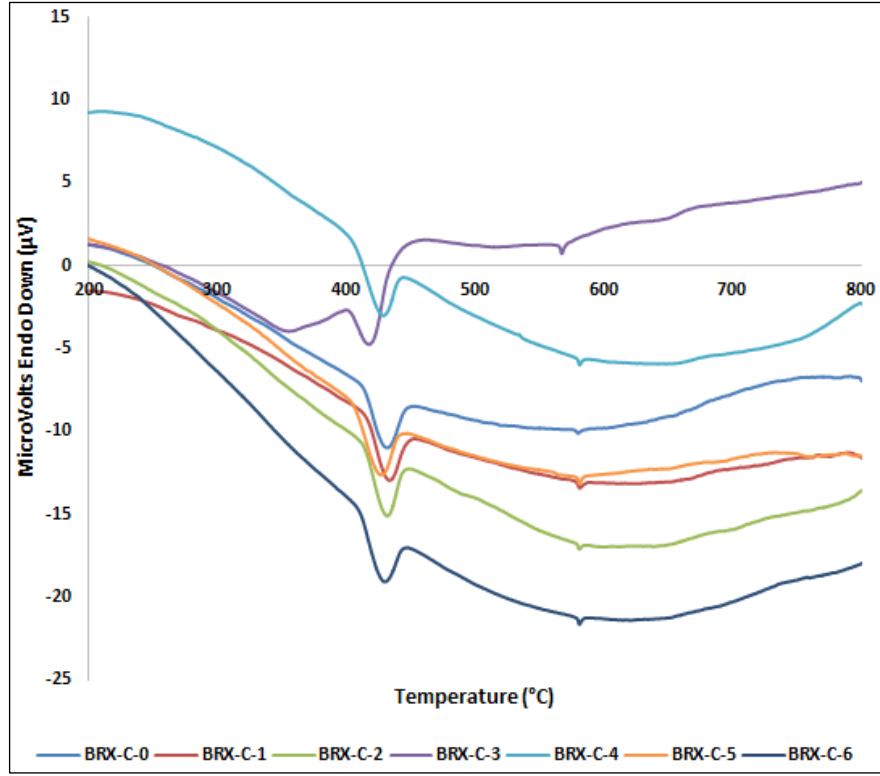
Şekil B-3.4 Uçucu kül ve nano-Al₂O₃ içeren harçların FT-IR spektrumları

DTA SONUÇLARI

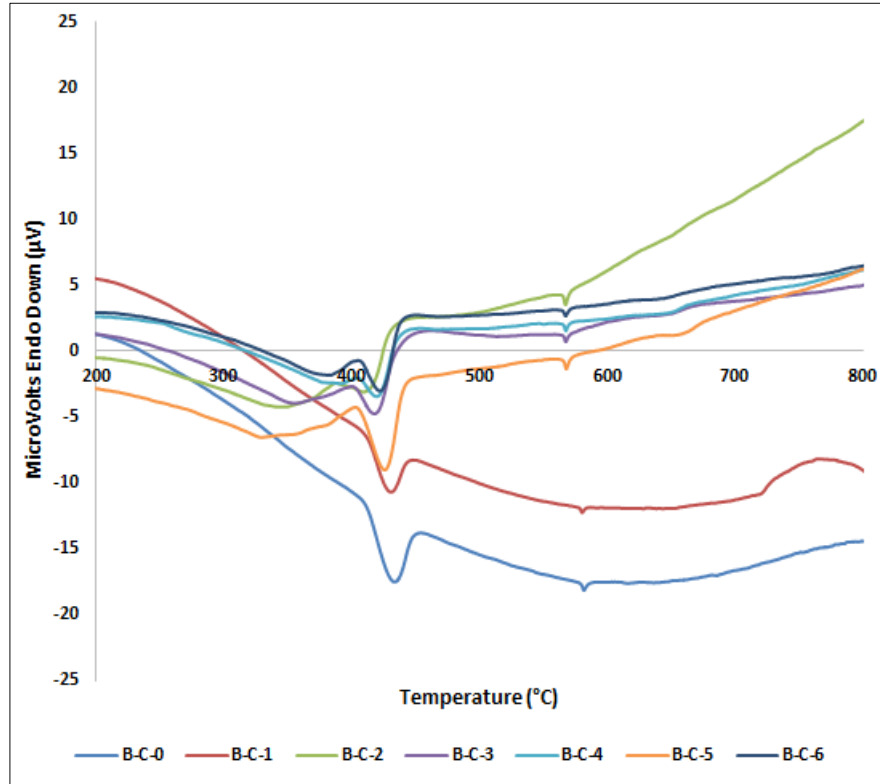
C-1 Nano-CuO İçeren Harçlara ait DTA Sonuçları



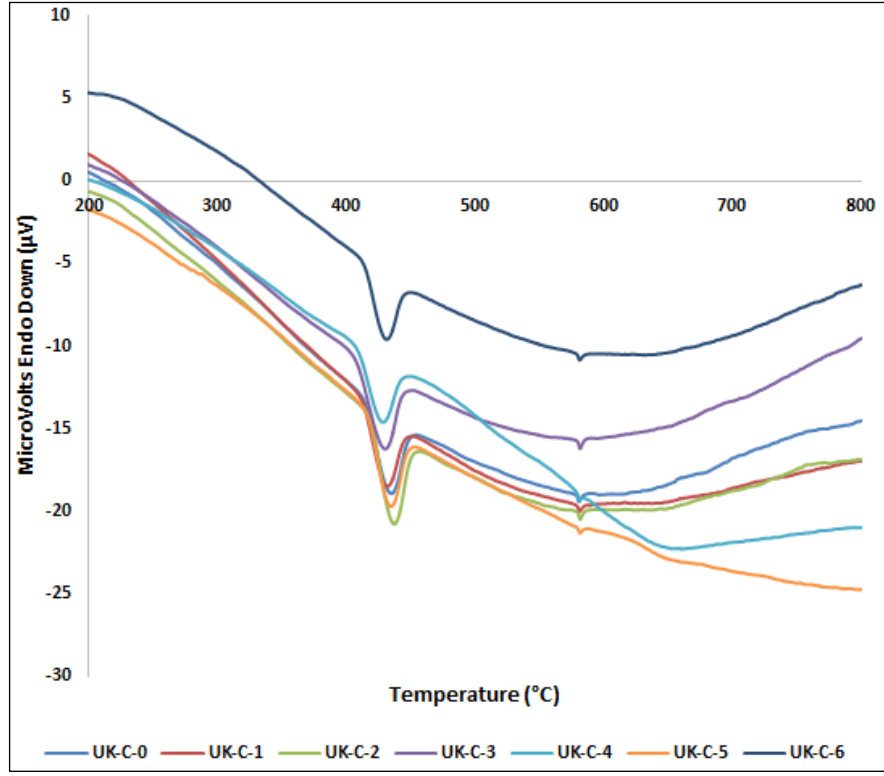
Şekil C-1.1 Borjips ve nano-CuO içeren harçlara ait DTA sonuçları



Şekil C-1.2 Boraks atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait DTA sonuçları

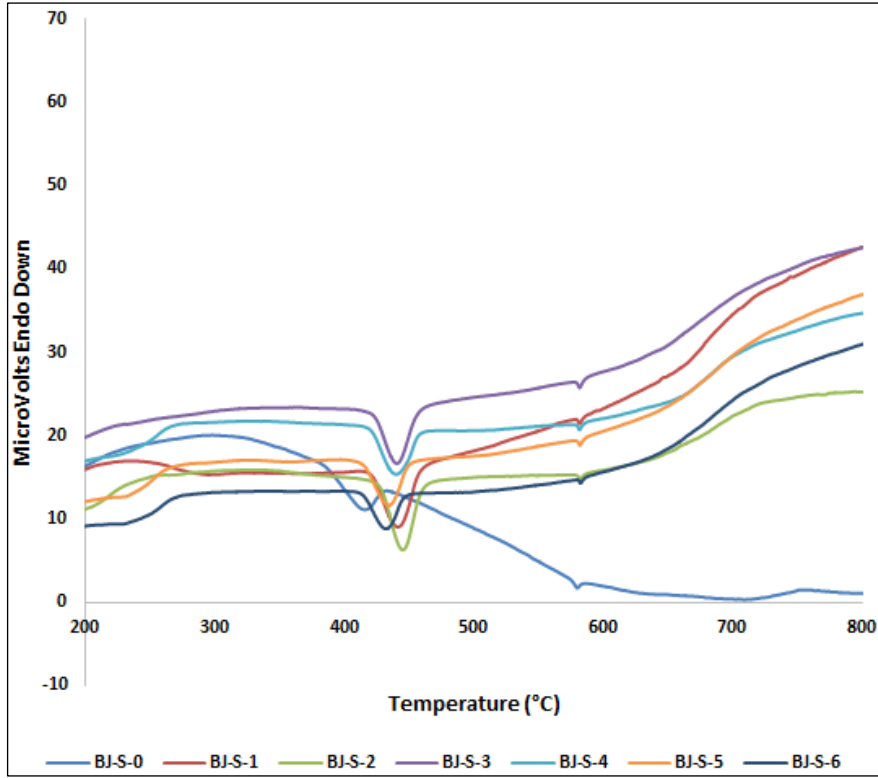


Şekil C-1.3 Altın madeni atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait DTA sonuçları

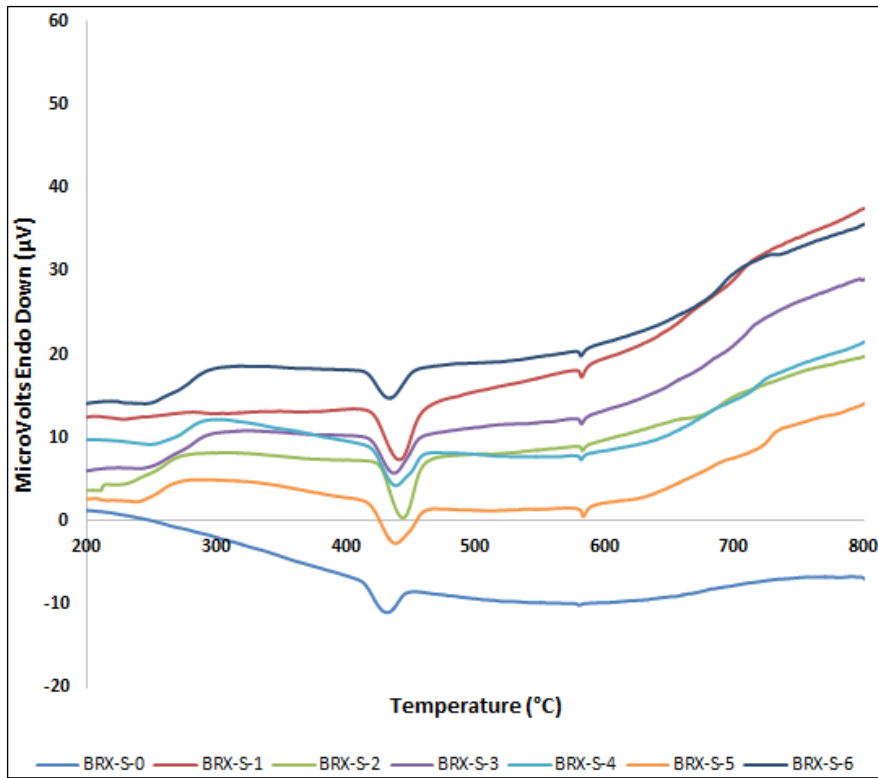


Şekil C-1.4 Uçucu kül ve nano-CuO içeren harçlara ait DTA sonuçları

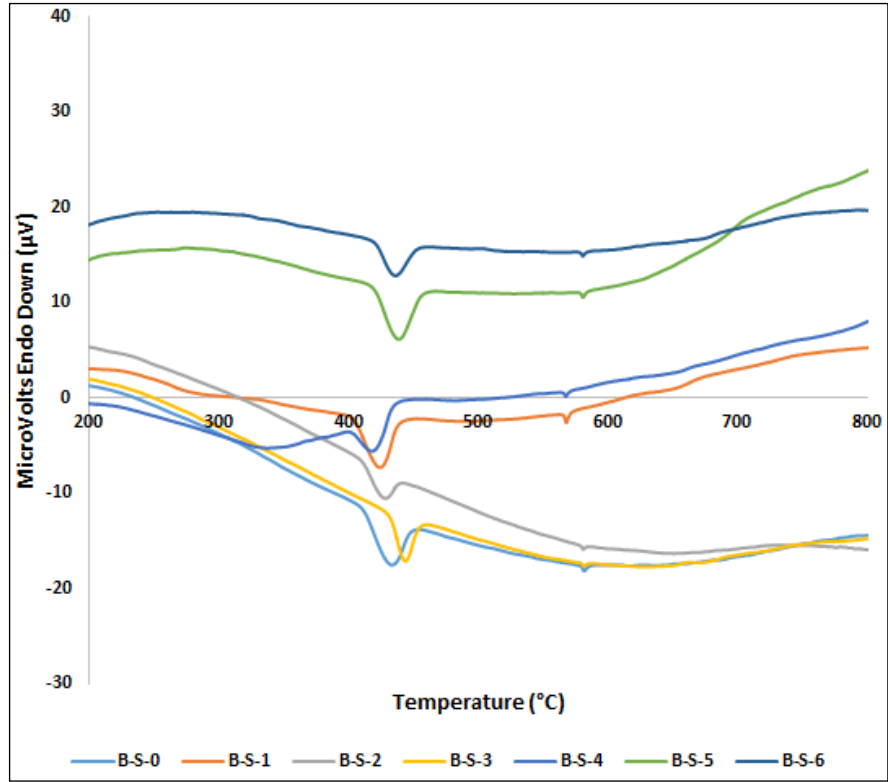
C-2 Nano-SiO₂ İçeren Harçlara ait DTA Sonuçları



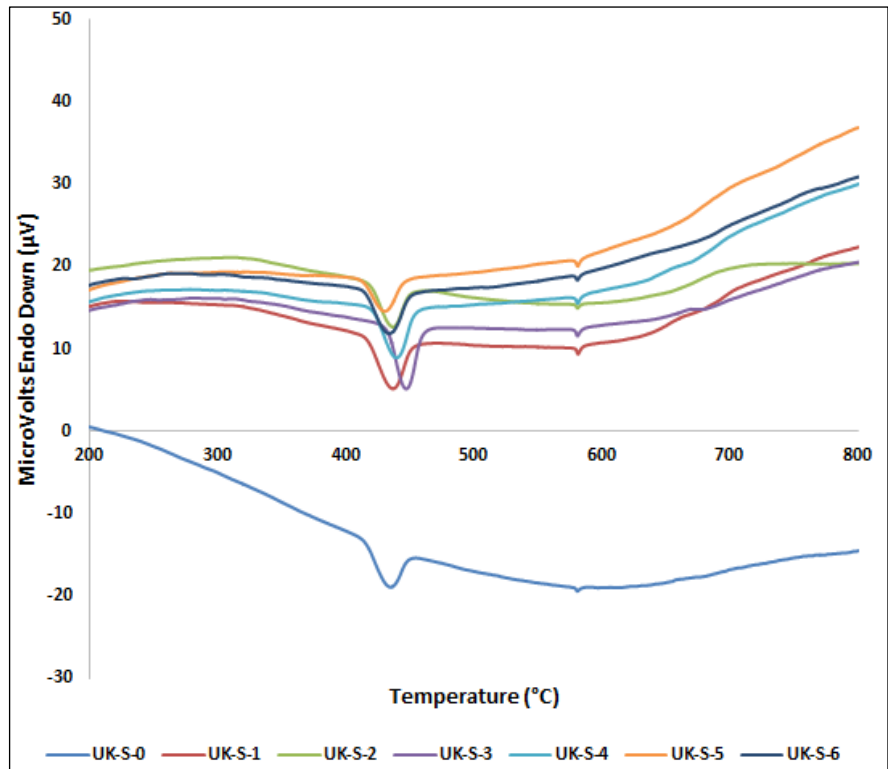
Şekil C-2.1 Borjips ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait DTA sonuçları



Şekil C-2.2 Boraks atığı ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait DTA sonuçları

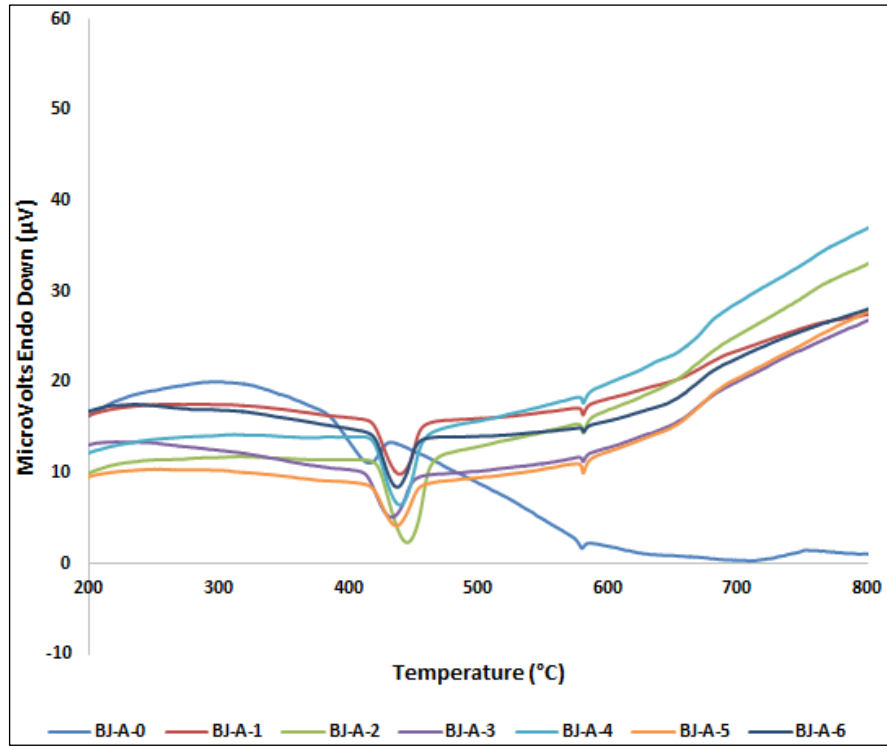


Şekil C-2.3 Altın madeni atığı ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait DTA sonuçları

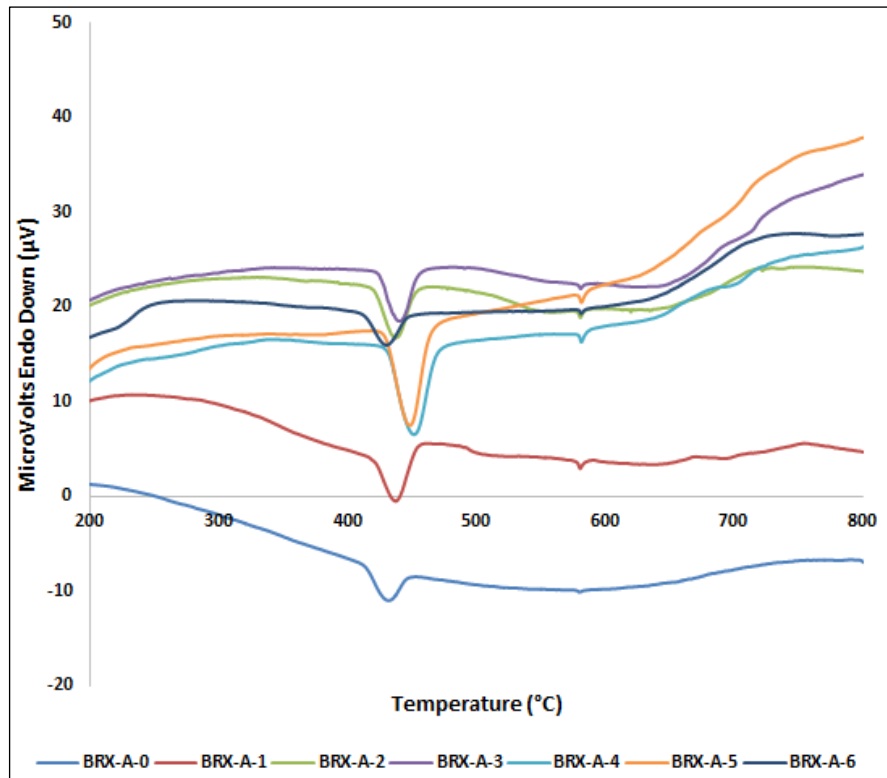


Şekil C-2.4 Uçucu kül ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait DTA sonuçları

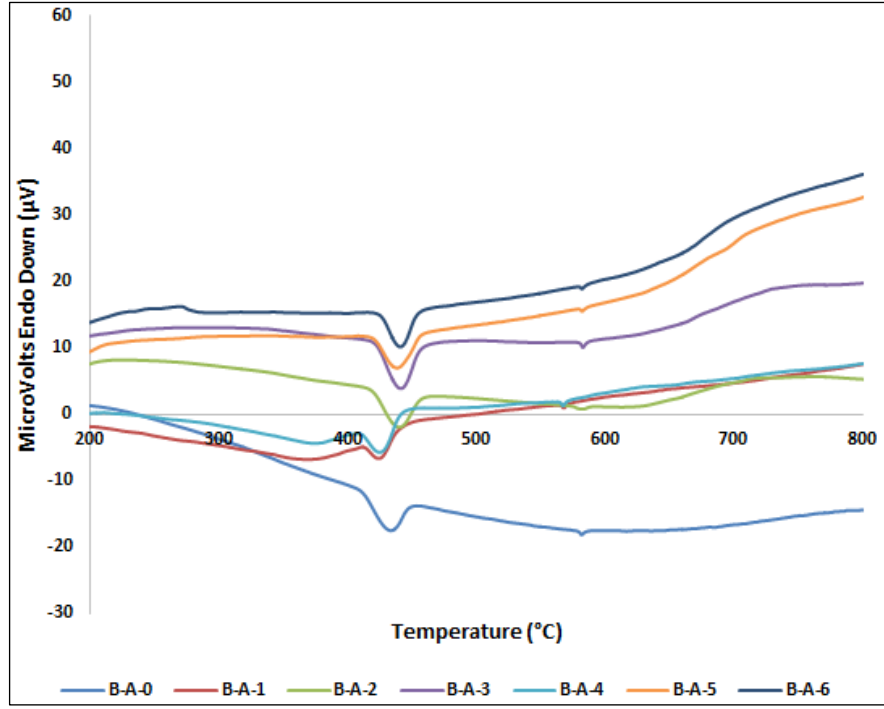
C-3 Nano- Al_2O_3 İçeren Harçlara ait DTA Sonuçları



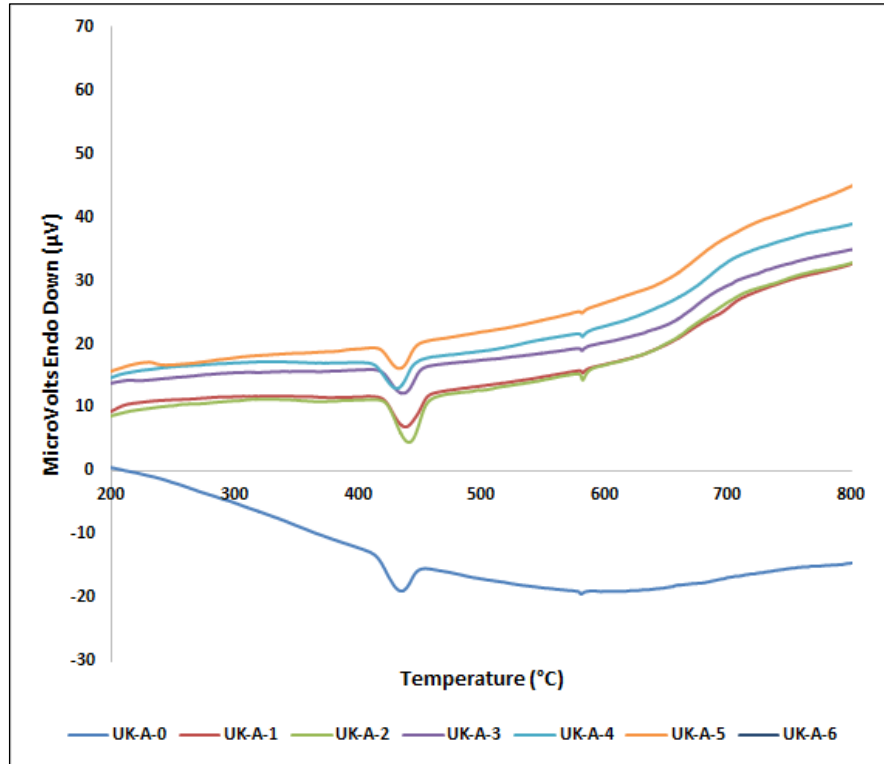
Şekil C-3.1 Borjips ve nano- Al_2O_3 içeren harçlara ait DTA sonuçları



Şekil C-3.2 Boraks atığı ve nano- Al_2O_3 içeren harçlara ait DTA sonuçları



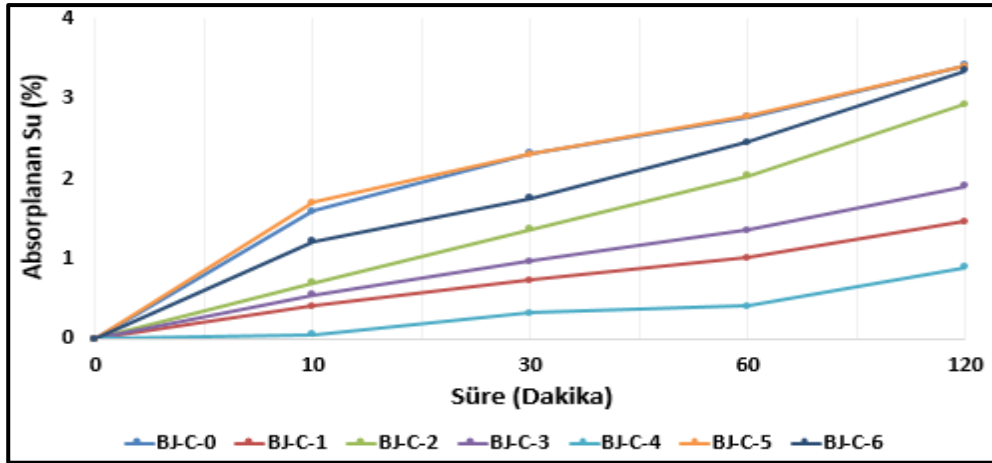
Şekil C-3.3 Altın madeni atığı ve nano-Al₂O₃ içeren harçlara ait DTA sonuçları



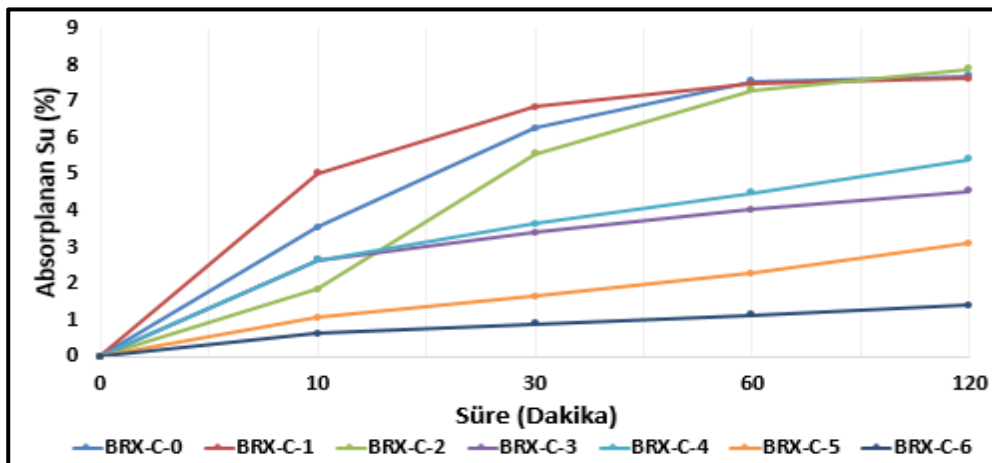
Şekil C-3.4 Uçucu kül ve nano-Al₂O₃ içeren harçlara ait DTA sonuçları

SU ABSORPSİYONU SONUÇLARI

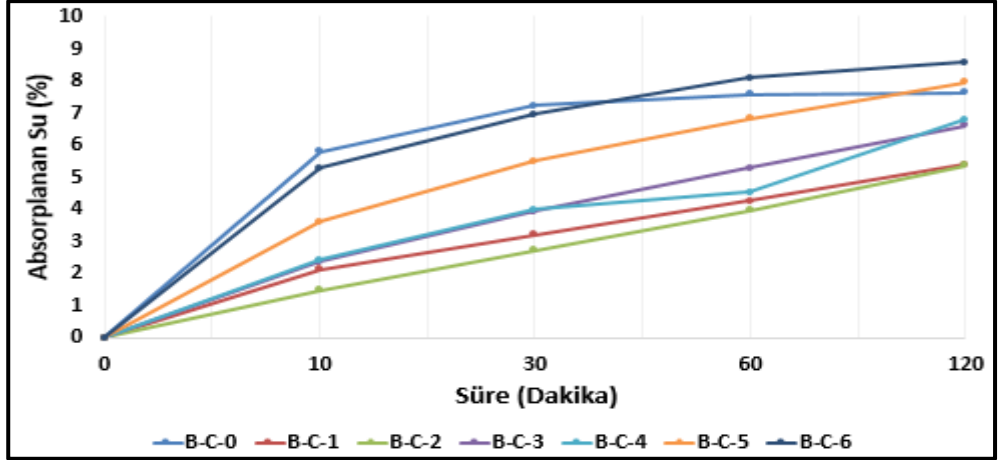
D-1 Nano-CuO İçeren Harçlara ait Su Absorpsiyonu Sonuçları



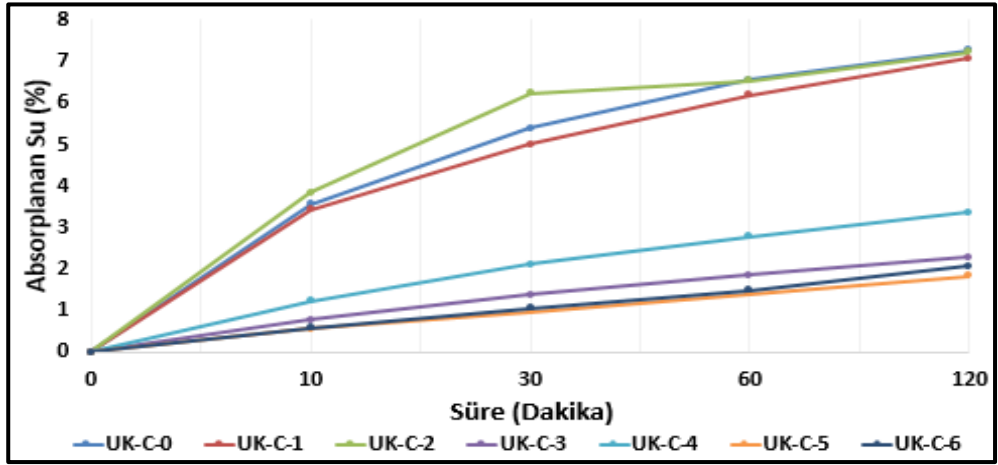
Şekil D-1.1 Borjips ve nano-CuO içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları



Şekil D-1.2 Boraks atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları

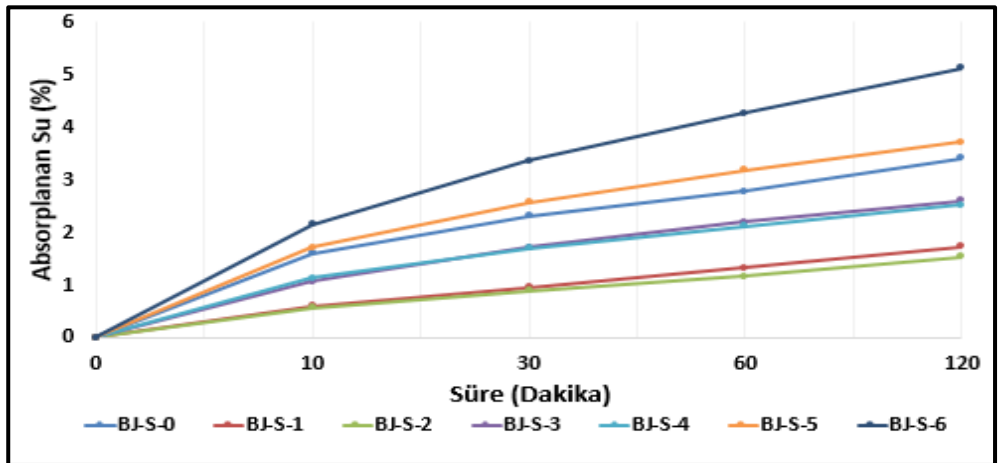


Şekil D-1.3 Altın madeni atığı ve nano-CuO içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları

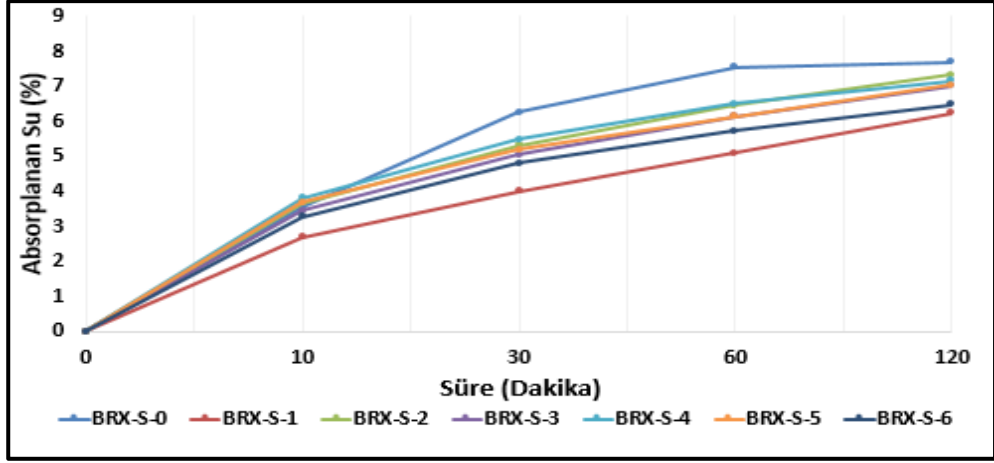


Şekil D-1.4 Uçucu kül ve nano-CuO içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları

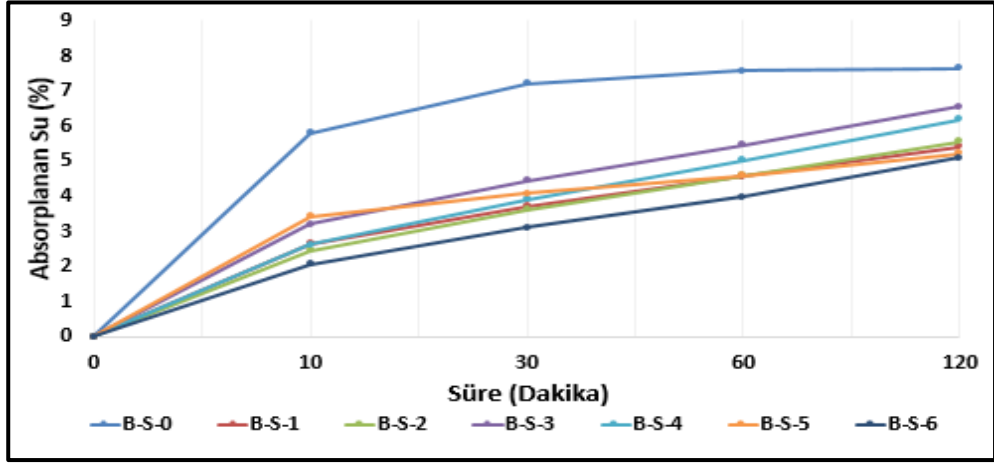
D-2 Nano-SiO₂ İçeren Harçlara ait Su Absorpsiyonu Sonuçları



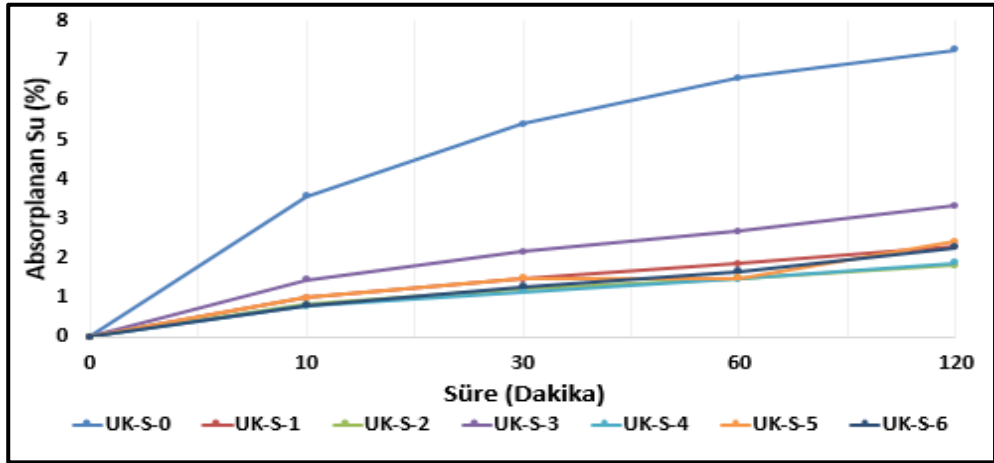
Şekil D-2.1 Borjips ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları



Şekil D-2.2 Boraks atığı ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları

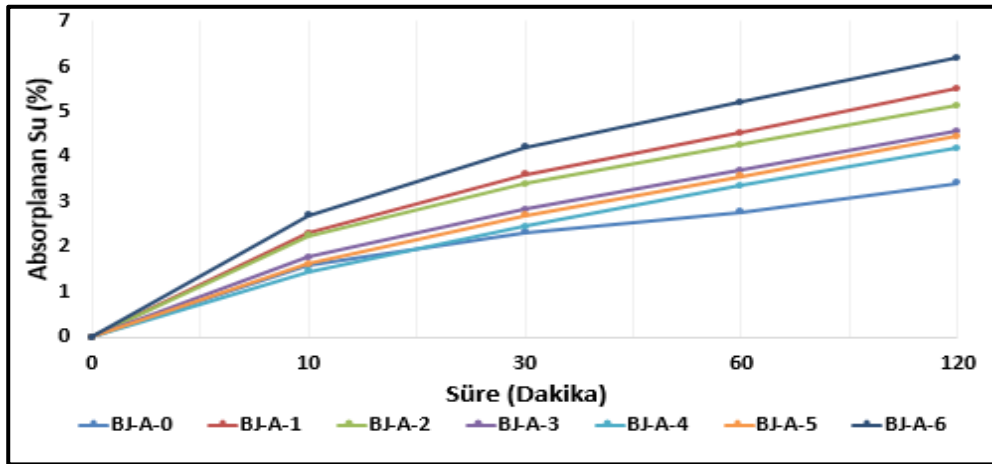


Şekil D-2.3 Altın madeni atığı ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları

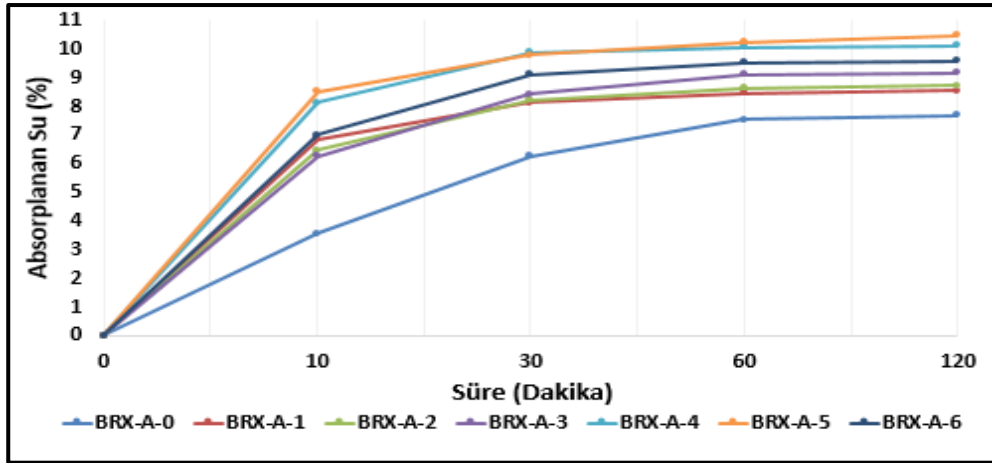


Şekil D-2.4 Uçucu kül ve nano-SiO₂ içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları

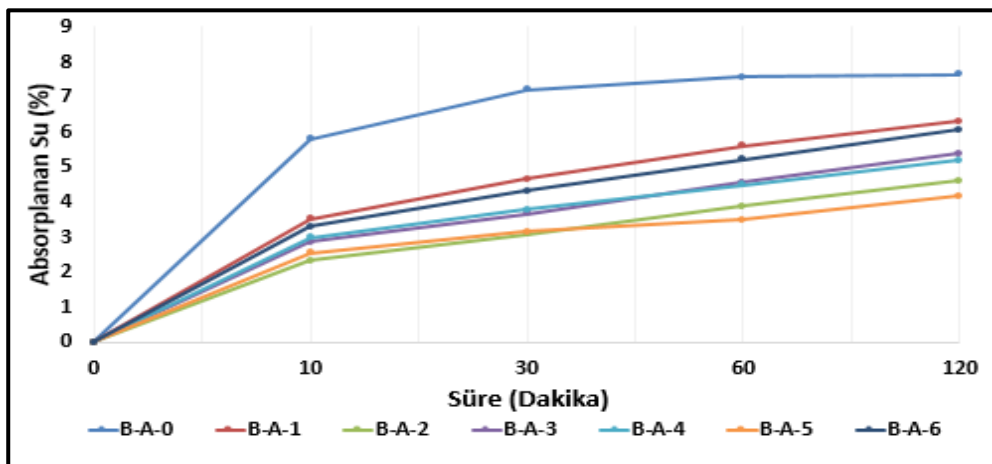
D-3 Nano- Al_2O_3 İçeren Harçlara ait Su Absorpsiyonu Sonuçları



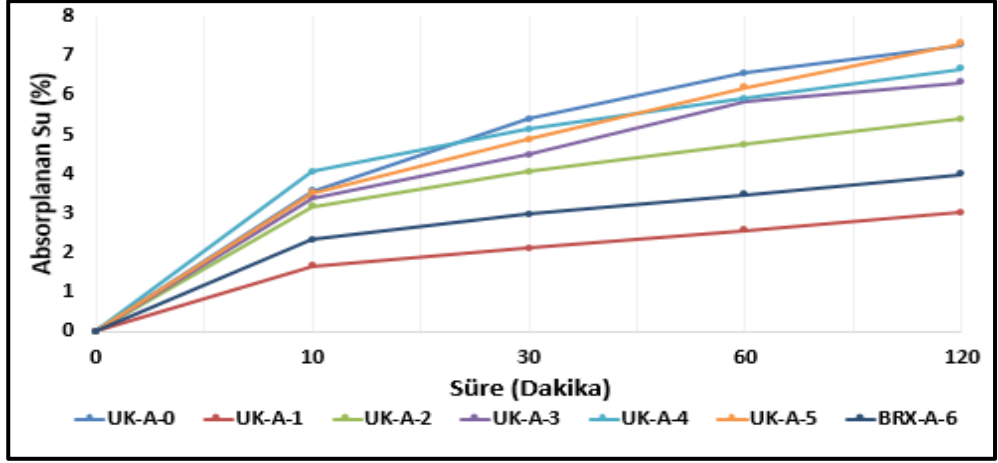
Şekil D-3.1 Borjips ve nano- Al_2O_3 içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları



Şekil D-3.2 Boraks atığı ve nano- Al_2O_3 içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları



Şekil D-3.3 Altın madeni atığı ve nano- Al_2O_3 içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları



Şekil D-3.4 Uçucu kül ve nano- Al_2O_3 içeren harçlara ait su absorpsiyonu sonuçları

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Meral YILDIRIM ÖZEN
Doğum Tarihi ve Yeri : Diyarbakır, 01.11.1989
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : meralyildirim21@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lise	Fen Bilimleri	Adile Mermerci Anadolu Lisesi	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014-Devam	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

- SCI/SCI-exp

1. **Yildirim, M.**, Derun, E. M. (2019). A comparative study: Effects of different nanoparticles on the properties of gold mine tailings containing cement mortars. *Construction and Building Materials*, 202, 396-405.
2. **Yildirim, M.**, Derun, E. M. (2018). The influence of CuO nanoparticles and boron wastes on the properties of cement mortar. *Materiales de Construcción*, 68(331), 1-15.
3. Kunt, K., Dur, F., **Yildirim, M.**, Derun, E. M. (2017). Effect of chemical admixtures on borogypsum containing cement mortar. *Main Group Chemistry*. 16(4), 227-239.
4. Şenberber, F. T., **Yildirim, M.**, Karamahmut Mermer, N., & Derun, E. (2017). Adsorption of Cr(III) from aqueous solution using borax sludge. *Acta Chimica Slovenica*, 64, 654–660.
5. Sari, S., Şenberber, F. T., **Yildirim, M.**, Kipcak, A. S., & Derun, E. (2017). Lanthanum Borate Synthesis via the solid-state method from a La₂O₃ precursor: Electrical and optical properties, *Materials Chemistry and Physics*. 200, 196-203. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.07.056
6. Senberber, F. T., **Yildirim, M.**, Ozdogan, I. N., Kipcak, A. S. & Derun, E. M. (2017). Dehydration behavior and kinetics of kurnakovite under microwave irradiation. *Turkish Journal of Chemistry*, 41, 399-409
7. **Yildirim, M.**, Kipcak, A. S. & Derun, E. M. (2017). Sonochemical-assisted magnesium borate synthesis from different boron sources. *Polish Journal of Chemical Technology*, 19 (1) 81-88.
8. Ersan, A. C., **Yildirim, M.**, Kipcak, A. S., & Tugrul, N. (2016). A novel synthesis of zinc borates from a zinc oxide precursor via ultrasonic irradiation. *Acta Chimica Slovenica*, 63, 881-890.
9. Kipcak, A. S., Acarali, N., Senberber, F. T., **Yildirim, M.**, Turkmen Koc, S. N., Yuksel, S. A., Piskin, M. B., Derun, E. M., & Tugrul, N. (2016). Synthesis of Dehydrated Zinc Borates using the Solid-State Method and Characterization and Investigation of the

- Physical Properties. Main Group Chemistry 15, 301–313. DOI 10.3233/MGC-160210.
10. Asensio, M. O., **Yildirim, M.**, Senberber, F. T., Kipcak, A. S. & Derun, E. M. (2016 May). Thermal dehydration kinetics and characterization of synthesized potassium borates. Research on Chemical Intermediates, 42(5): 4859-4878. DOI: 10.1007/s11164-015-2326-5. WOS: 000373617700059.
 11. Kipcak, A. S., Senberber, F. T., **Yildirim, M.**, Yuksel, S. A., Derun, E. M., & Tugrul, N. (2016 April). The characterization and physical properties of hydrated zinc borates synthesized from sodium borates. Main Group Metal Chemistry, 39(1-2), 59-66. DOI: 10.1515/mgmc-2016-0002. WOS: 000375745300007.
 12. Gurses, P., **Yildirim, M.**, Kipcak, A. S., Yuksel, S. A., Derun, E. M., & Piskin, S. (2015 August). The characterisation of mcallisterite synthesised from bischofite via the hydrothermal method. Main Group Chemistry, 14, 199-213. DOI: 10.3233/MGC-150163. WOS: 000359307100004.
 13. Kipcak, A. S., **Yildirim, M.**, Yuksel, S. A., Derun, E. M., & Piskin, S. (2014 August). The synthesis and physical properties of magnesium borate mineral of admontite synthesized from sodium borates. Advances in Materials Science and Engineering. DOI: 10.1155/2014/819745, WOS: 000340749800001.

- **A2. Diğer Index**

1. Rona E.B., **Yildirim, M.** & Derun, E. (2018). Removal of Cu (II) from wastewater of metal coating process by borax sludge, Environmental Research and Technology, 1(4): 1-5.
2. Ersan, A., Kipcak, A. S., **Yildirim, M.**, Erayvaz, A.M., Derun, E.M., Tugrul, N., Piskin, S. (2015, December). Determination of the Zinc Oxide and Boric Acid Optimum Molar Ratio on the Ultrasonic Synthesis of Zinc Borates. International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, 9(12): 1327-1330.
3. **Yildirim, M.**, Kipcak, A. S., Senberber, F. T., Asensio, M. O., Derun, E. M., & Piskin, S. (2015, May). The Determination of the Potassium Nitrate, Sodium Hydroxide and Boric Acid Molar Ratio in the Synthesis of Potassium Borates via Hydrothermal

Method. International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, 9(5): 551-554.

4. **Yildirim, M.**, Gurses, P., Kipcak, A. S., Derun, E. M., & Piskin, S. (2015, February). The Investigation of the Molar Ratio Change of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO and H_3BO_3 on the Production of Magnesium Borates via Microwave Method. Academic Journal of Science, 3(2): 409-415.
5. Kipcak, A. S., **Yildirim, M.**, Derun, E. M., & Piskin, S. (2015, February). The Microwave Synthesis of Magnesium Borates from Magnesium Chloride and Tincalconite. Academic Journal of Science, 3(2): 401-408.
6. Derun, E. M., Gurses, P., **Yildirim, M.**, Kipcak, A. S., Ibroska, T., & Piskin, S. (2014 June). The Effect of the Reaction Time on the Microwave Synthesis of Magnesium Borates from $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO and H_3BO_3 . International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering, 8(6), 476-480.

- **Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler (ULAKBİM TR-DİZİN)**

1. Kipcak, A. S., Günal, M., İla, S., **Yildirim, M.**, Piskin, M. B., & Derun, E. M. (2015, October). Determination Optimum B_2O_3 , KCl and NaOH Molar Ratios in the Synthesis of Potassium Borates. Celal Bayar University Journal of Science, 11(3): 409-412.
2. Kunt K., **Yildirim, M.**, Dur, F., Derun, E. M., & Piskin, S. (2015, October). Utilization of Bergama Gold Tailings as an Additive in the Mortar. Celal Bayar University Journal of Science, 11(3): 365-371.
3. Kunt, K., Dur, F., Ertinmaz, B., **Yildirim, M.**, Derun, E. M., & Piskin, S. (2015, October). Utilization of Boron Waste as an Additive for Cement Production. Celal Bayar University Journal of Science, 11(3): 383-389.

Bildiri

- **Tam Metin**

1. Derun, E., **Yildirim, M.**, Karamahmut Mermer, N., & Şenberber, F. T. (2018, April). Comparison of different treatment methods for Cr (III) adsorption onto borax

- sludge, International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018), April 26-27, 2018 Ankara, Turkey.
2. Karbuz, P., **Yildirim, M.**, Kipcak, A. S., Derun, E., Tugrul, N. (2018, April). Microwave- and ultrasound-assisted extraction of pectin from mandarin peel, International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018), April 26-27, 2018 Ankara, Turkey.
 3. **Yildirim, M.** & Derun, E. M. (2017, December). Properties of cement mortar incorporating nano-CuO and industrial wastes, 3rd Conference on Advances in Mechanical Engineering (ICAME2017), Istanbul Turkey.
 4. **Yildirim, M.**, Karamahmut Mermer N., Demir, F. & Derun, E. M. (2017, March). Removal of As (V) by Using Bottom Ash as Adsorbent, CBU International Conference Innovations in Science and Education, Prague, Czech Republic.
 5. Demir, F., **Yildirim, M.**, Karamahmut Mermer N. & Derun, E. M. (2017, March). Determination of Some Element Concentrations of First Infant Milk Formula and Health Risk Assessment, CBU International Conference Innovations in Science and Education, Prague, Czech Republic.
 6. Senberber, F. T., **Yildirim, M.**, Karamahmut Mermer N. & Derun, E. M. (2016, November). Dissolution Behavior of Tincal in Asetic Acid Solutions, 1st International Academic Research Congress, Antalya, Turkey.
 7. **Yildirim, M.**, Yuce, M., Yildiz, S. & Derun, E. M. (2016, November). Effects of Curing Mediums on Fly-Ash Containing Cement Mortars, 1st International Academic Research Congress, Antalya, Turkey.
 8. Demir, F., **Yildirim, M.**, & Derun, E. M. (2016, November). Synthesis Alumina Silicate Structured Materials from Gold Mine Tailings and Comparison of Preparation Methods, 1st International Academic Research Congress, Antalya, Turkey.
 9. Senberber, F. T., **Yildirim, M.**, Kipcak, A. S., Piskin, M. B., & Derun, E. M. (2016, May). Low Temperature Solid-State Synthesis of Copper Borates. Conference on Advances in Mechanical Engineering. İstanbul, Turkey.

10. İla, S., **Yildirim, M.**, Senberber, F. T., Kipcak, A. S., Derun, E. M. & Piskin S. (2016, May). Ultrasonic Synthesis of Potassium Borates from Potassium Carbonate at 90°C. Conference on Advances in Mechanical Engineering. İstanbul, Turkey.
11. Sari, S., Kipcak, A. S., Senberber, F. T., **Yildirim, M.**, & Derun, E. M. (2016, April). Solid-State Synthesis of lanthanum borates at a reaction temperature of 800°C. International Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC'16). Nevsehir, Turkey.
12. Dur, F., **Yildirim, M.**, Kipcak, A. S., Derun, E. M., & Piskin, S. (2014, October). Characterization of the Bergama gold mine waste. CHEMTECH'14: Chemical Technologies and Chemical Engineering Conference. Istanbul, Turkey.
13. **Yildirim, M.**, Ibroska, T., Gurel, S. E., Kipcak, A. S., Derun, E. M., & Piskin, S. (2014, April). The Investigation of Boron Source Change on the Chlorine Containing Magnesium Borates Synthesis by Solid-State Method at 800°C. The International Journal of Arts & Sciences' (IJAS) International Conference for Academic Disciplines. Wien, Austria.
14. **Yildirim, M.**, Kipcak, A. S., Derun, E. M., & Piskin, S. (2013, June). Characterization of the Magnesium Borates Hydrothermally Synthesized from $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 and H_3BO_3 at the Boiling Point. First International Symposium on Innovative Technologies for Engineering and Science. Sakarya, Turkey.

- **Özet / Poster**

1. **Yildirim, M.** & Derun, E. M. (2017, December). Effects of nano-CuO on the microstructural properties of industrial waste containing mortars, 3rd Conference on Advances in Mechanical Engineering (ICAME2017), Istanbul Turkey.
2. Demir, F., **Yildirim, M.** & Derun, E. M. (2017, December). Different alkaline solutions' effects on the geopolymerization of gold mine tailings, 3rd Conference on Advances in Mechanical Engineering (ICAME2017), Istanbul Turkey.
3. Piskin, M. B., Kipcak, A. S., **Yildirim, M.**, Senberber, F. T., Tugrul, N., & Derun, E. M. (2015, March). Zinc chloride, sodium hydroxide and boric acid molar ratio

determination for the production of zinc borates. TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition. 15-19 March, Orlando, Florida, USA.

4. Piskin, S., Kipcak, A. S., Senberber, F. T., **Yildirim, M.**, Tugrul, N., & Derun, E. M. (2015, March). Parametric investigation of the recycling boric acid from boron-gypsum. TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition. 15-19 March, Orlando, Florida, USA.
5. **Yildirim, M.**, Kipcak, A. S., Derun, E. M., & Piskin, S. (2013, September). Characterization of Nano-Scale Magnesium Borates Hydrothermally Synthesized From $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and H_3BO_3 at 80°C. Advanced Materials World Congress. Cesme, Izmir, Turkey.

Proje

- **Devam eden**

1. Endüstriyel Atıklardan Alüminosilikat Yapılı Adsorbanların Üretimi ve Sulardan Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanılması, YTÜ- BAPK-NAP, FBA-2017-3053, 2017-devam ediyor, Araştırmacı.
2. Endüstriyel Atıkların Yapı Sanayiinde Değerlendirilmesi, YTÜ-BAPK-DOP, 2015-07-01-DOP04, 2015-devam ediyor, Araştırmacı.

- **Biten**

3. Çimento ve Beton Üretiminde Sanayi Atıklarının Değerlendirilmesi, YTÜ- BAPK-KAP, 2014-07-01-KAP04, 2014-2017, Araştırmacı.
4. Hidrofobik Karakterli Gaz Beton Üretimi, 2015-07-01-KAP02, YTÜ-BAPK-KAP02, 2015-2016, Araştırmacı.
5. Farklı Sodyum Borat Minerallerinden Çeşitli Yöntemler ile Magnezyum Borat Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Sentez Parametrelerinin İncelenmesi, YTÜ-BAPK, 2013-07-01-GEP04, 2013-2015, Araştırmacı.
6. Türkiye’de Bulunan Çeşitli Çay ve Kahvelerin, Kafein ve Element İçeriklerinin Farklı Yöntemler ile Belirlenmesi ve İnsan Sağlığına Olan Etkilerinin Araştırılması, YTÜ-BAPK, 2013-07-01-KAP03, 2013-2016, Araştırmacı.

7. Farklı Magnezyum ve Bor Kaynaklarından Magnezyum Boratların Üretimi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, YTÜ-BAPK, 2012-07-01-KAP03, 2012-2013, Araştırmacı.