İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİŞMİŞ KİLLERİN PUZOLANİK ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mimar Adem DAŞTAN

Anabilim Dalı : MİMARLIK

Programı : ÇEVRE KONTROLÜ ve YAPI TEKNOLOJİLERİ

MAYIS 2005

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİŞMİŞ KİLLERİN PUZOLANİK ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mimar Adem DAŞTAN
(502011120)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 09 Mayıs 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 02 Haziran 2005

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Erol GÜRDAL
Diğer Jüri Üyeleri Doç.Dr. Leyla TANAÇAN (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Nihal ARIOĞLU (İ.T.Ü.)

MAYIS 2005

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın şekillenmesinden son halini almasına kadar geçen süre içinde gösterdiği yakın ilgi ve katkıları için hocam Prof. Dr. Erol GÜRDAL'a;

Diferansiyel Termal Analizlerin ve kimyasal analizlerin Esan ECZACIBAŞI'nda yapılmasını sağlayan Ali TÜRKİSTANLI'ya;

Rilem Cerembeau Standart kumunun temini ve Blaine aletiyle özgül ağırlık tayininin yapılmasında emeği geçen Set Çimento Sanayi'nden Bora YAĞLI, Ahmet PÜRSELİM ve deneyleri yapan Cemal BOZBEL'e;

İ.T.Ü Mimarlık fakültesi Yapı Malzemesi laboratuarında bütün deneylerimde yardımcı olan İbrahim ÖZTÜRK'e;

Öncelikle her fırsatta beni destekleyen annem ve babama; dedeme ve aileme,

Teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Mayıs 2005 Adem DAŞTAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR v
TABLO LİSTESİ vı
ŞEKİL LİSTESİ vıı
SEMBOL LİSTESİ vıı
ÖZET ıx
SUMMARY x

1. GİRİŞ 1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Yöntemi 2
1.2 Çalışmanın Kapsamı 2
1.3 . Çalışmanın Sonuçları 3

2. PUZOLANLAR 4
2.1. Puzolanın Tarihçesi 5
2.2. Puzolanların Sınıflandırılması 7
2.2.1. Doğal Puzolanlar ve Özellikleri 8
2.2.1.1. Killer ve Tortul Şistler 9
2.2.1.2 Opal ve Benzeri Malzeme 10
2.2.1.3 Volkanik Tüfler ve Sünger Taşları 10
2.2.2. Yapay Puzolanlar 13
2.2.2..1 Pişmiş Kil 14
2.2.2.2 Yüksek Fırın Cürufu 14
2.2.2.3 Uçucu Küller 14
2.2.2..4 Silis Dumanı 15
2.2.2.5 Pirinç Kabuğu Külü 15
2.3. Silis Kaynakları ve Silisli Maddeler Hakkında Kısa Bilgi 15
2.4. Kireç Hakkında Genel Bilgi 21
2.3.1. Deneyde Kullanılacak Sönmüş Kirecin Özellikleri 23
2.5. Killer Hakkında Genel Bilgi 23
2.5.1. Kaolinit Grubu Killerin Strüktür Yapısı 27
2.5.2. Killerin Sınıflandırılması 28
2.5.2.1 Plastiklik 29
2.5.2.2 Kohezyon 30
2.5.2.3. Rötre 31

2.5.2.4 Tiksotropi 32
2.5.2.5 Renk 33
2.5.3. Kullanılan Killerin Kimyasal Analizi 34
2.5.4 Kullanılan Killerin Diferansiyel Termal Analizi 34
2.6. Kireç Puzolan Reaksiyonu 35
2.6.1 Kireç Puzolan Reaksiyonunun Mekaniği 38

3. PUZOLANİK AKTİVİTEYE ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ 42
3.1. Deney Hazırlıkları 42
3.1.1. Deney İlkeleri 42
3.1.1.1. Numunelerin Kodlanması 43
3.1.1.2 Eğilmede Çekme Mukavemeti Deneyi 43
3.1.1.3 Basınç Mukavemeti Deneyi 44
3.1.1.4. Deney Numune Üretimleri 44
3.1.1.5. Özgül Yüzeyin Tespiti 44
3.1.1.6. Killerin Pişirilmesi 46
3.1.1.7. Özgül Ağırlık Tayini 46
3.2 Öndeneyler 46
3.2.1. Kullanılacak kirecin Öndeneyleri 46
3.2.2. Kil Malzemesinin Özgül Yüzeyleri 47
3.2.3 Kil Malzemesinin Özgül Ağırlıkları 47
3.2.4. Deneyde Kullanılacak Malzeme Miktarlarının Tespiti 50
3.2.5 Deney Numune Dökümleri 50
3.3 Mekanik Mukavemet Deneyleri 51

4. SONUÇLAR 53

KAYNAKLAR 55

EKLER 57

ÖZGEÇMİŞ 68

KISALTMALAR

CSH	: Kalsiyum Silikat Hidrate
C_2S	: Dikalsiyum Silikat
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TS	: Türk Standartları

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	Puzolanların Aktif Maddeleri ve Petrografik Sınıflandırılması	8
Tablo 2.2.	Bazı Puzolanların Kimyasl Özellikleri	9
Tablo 2.3.	Doğal Puzolanlar	9
Tablo 2.4.	Kullanılan Kirecin Kimyasal Analiz	23
Tablo 2.5.	Kullanılan Killerin Kimyasal Analizleri	34
Tablo 3.1.	Özgül Yüzey Deneyleri	47
Tablo 3.2.	Deney Malzemelerinin Özgül Ağırlıkları	48

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	**:** Puzolanların Sınıflandırılması	7
Şekil 2.2	**:** Silikat Tetrahedral Görünüşü	16
Şekil 2.3	**:** Kuvars kristalinin şekilleri	18
Şekil 2.4	**:** SiO2'nin belirli kararlılık alanları	20
Şekil 2.5	**:** Kafes Yapıları	20
Şekil 2.6	**:** Ankara kirecinin DTA grafiği	23
Şekil 2.7	**:** Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	28
Şekil 2.8	**:** Killerin Diferansiyel Termal Analizleri	35
Şekil 2.9	**:** Puzolanik Aktivite ve Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	37
Şekil 2.10	**:** Bazı Alkali Tuzların ve Kirecin Çözünürlülükleri	39
Şekil 2.11	**:** Hidroksil İyonlarının Etkisi ile Silisin Çözünme Mekanizması	40
Şekil 2.12	**:** Silis Çözünürlüğüne pH'ın Etkisi	40
Şekil 2.13	**:** 0,1 M NaOH Çözeltisindeki pH OH- Tüketimi ve Çözünen Silis	40
Şekil 2.14	**:** Kristal ve Camsı Yapı	41
Şekil 3.1	**:** 1 saat pişmiş killerin yoğunluk (özgül ağırlık) değişim grafikleri	49
Şekil 3.2	**:** 2 saat pişmiş killerin yoğunluk (özgül ağırlık) değişim grafikleri	49
Şekil 3.3	**:** TS 25'e göre Puzolanik Aktivite Deneyi için Karışım Miktarı	50
Şekil 3.4	**:** 1 saat pişmiş malzeme Eğilmede Çekme Mukavemeti sonuç diyagramı	51
Şekil 3.5	**:**2 saat pişmiş malzeme Eğilmede Çekme Mukavemeti sonuçdiyagramı	51
Şekil 3.6	1 saat pişmiş malzemede Basınç Mukavemeti sonuç diyagramı	52
Şekil 3.7	**:** 2 saat pişmiş malzemede Basınç Mukavemeti sonuç diyagramı	52
Şekil B.1	**:** Kalıba Dökülmüş Deney Numunesi	58
Şekil B.2	**:** Etüvden Çıkmış Deney Numunesi	58
Şekil B.3	**:** Eğilmede Çekme Mukavemeti Deneyinin Yapılması	59
Şekil B.4	**:** Basınç Mukavemeti Deneyinin Yapılması	59
Şekil B.5	**:** Mukavemet Deneyleri sonrası Deney Numuneleri	60
Şekil B.6	**:** Mukavemet Deneyleri sonrası Deney Numuneleri	60
Şekil B.7	**:** Eğilmede Çekme ve Basınç Mukavemeti Ölçme Aleti	61
Şekil B.8	**:** Havan	61
Şekil B.9	**:** Tartı	62
Şekil B.10	**:** Fırın	62
Şekil B.11	**:** Blaine Aleti	63
Şekil B.12	**:** Eskişehir Kili Eğilmede Çekme ve Basınç Mukavemeti Değ.	64
Şekil B.13	**:** Keşan Kili Eğilmede Çekme ve Basınç Mukavemeti Değ.	65
Şekil B.14	**:** Bursa Kili Eğilmede Çekme ve Basınç Mukavemeti Değ.	66
Şekil B.15	**:** Taşkışla Kili Eğilmede Çekme ve Basınç Mukavemeti Değ.	67

SEMBOL LİSTESİ

d **:** yoğunluk
K : Blaine Aleti Sabiti
T : ölçülen akış süresi
e **:** Hücre içine yerleştirilen Malzeme Gözenekliliği
m **:** kütle
P **:** Prizmanın ortasına uygulanmış olan kuvvet
p **:** Tekil yük
η **:** Deney sıcaklığında hava viskozitesi
V **:** hacim
S **:**Ayar numunesi Özgül yüzeyi
σ_R **:** Eğilmede Çekme Mukavemeti

PİŞMİŞ KİLLERİN PUZOLANİK ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Kil, yapı malzemelerini önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Yapı sektörünün bu malzemelere olan ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır. Teknolojinin gelişmesini yapı sektörü de yakından takip etmektedir. Çoğu ülkeler ise geleneksel yapı malzemelerini geliştirerek ve yeni malzemeler üreterek pazar paylarını artırmaktadırlar.

Ülkemiz hızlı bir gelişmenin getirmiş olduğu malzeme sıkıntısı çekmektedir. Ülkemizde üretilen pişmiş toprak yapı malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmesi gerekmektedir. Tarihi verilere sahip olan Türkiye, bugünkü teknolojisiyle aşamalar kaydetmesi gerekir.

Eski eserlerin doğru olarak onarılması için orijinal malzemelere uygun malzemeler kullanılması gerekir. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bilinmesi ve buna uygun çözümler üretilmesi gerekmektedir.

Çalışmamızın ilk bölümünde çalıma amacımız; puzolanik aktiviteyi etkileyen, kilin pişme süresi ve sıcaklık anlatılmıştır. İkinci bölümünde puzolanın tarihçesi, bileşimi, killer, kireç ve puzolanın mekaniği hakkında bilgi verilmiştir. Üçüncü bölümde deney stratejimiz belirtilmiştir. Dördüncü bölümde deney sonuçları açıklanmıştır. Son bölümde ise amacımıza yönelik sonuçlar açıklanmıştır.

Sonuçta, kil pişirilerek bir takım yan etkileri giderilebilir, kuvvetli bir bağlayıcı olduğu gibi çimento sanayinde trass yerine de kullanılabilir.

POZZOLANIC PROPERTIES OF BAKED CLAY MATERIALS

SUMMARY

Clay material, is forming the most important part of building materials. Building sector's requirement for this material is getting more day by day. Building sector is following the development in technology. Most countries, increase their marketplace by improving traditional building materails and get new forms.

Our country have troubles in building materials resulting from fast development. The produced baked sand materials in our country have to improve their physical and chemical properties. Turkey who has a lot of historical information on building area , has to make progress.

For a true restoration in historical monuments, you have to use convenient materials to original materials. The physical and chemical properties about the monuments must be well known, and produce convenient solutions for the object.

In the first part of our study, we explain our aim and period of clay baking and heat which effects the pozzolanic activity of clay materials. In the second chapter, we describe the history of pozzolans, clays, lime and the mechanics of pozzolans. In chapter three, we determine our experiment strategy. In chapter four, we explain our experiment results. In the last chapter, we say results devoted to our aim.

At the end, clay materials can be used as a strong mortar and trass in cement industry, removed some unwanted some types by baking the clay materials.

GİRİŞ

Ana bileşenleri alümina silikat olan kaolen, kil, bentonit ve tuğla kiremit toprakları gibi hammaddelere olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Buna paralel olarak da bu hammaddelerin aranması ve değerlendirilme çalışmaları çok önem kazanmaktadır. Teknolojinin gelişmesi, yapı sektörüne de etki etmiş ve daha dayanıklı malzemeler üretilmesi hedeflenmiştir. Çimento sanayisindeki gelişmeye paralel olarak, çimentonun kusurlarını ortadan kaldırmak için başta Amerika ve Japonya olmak üzere çeşitli ülkeler kendi yerel malzemelerini geliştirmek ve bunlardan iyi şekilde yararlanma yollarına gitmiştir.

Türkiye; tarihi birikimi, bulunduğu bölge itibari ile yerel yapı malzemelerinin geliştirilmesi için sayısız veriye sahip olmasına rağmen bunların değerlendirilmesinde istenen düzeye ulaşamamıştır. Kil malzemesinin, çimento kimyasında potansiyel puzolan maddesi olduğu bilinmektedir. Kilin; yüksek miktarda suya ihtiyaç duyması ve düşük yoğunlukta bulunması, kararlı kristal yapısı, puzolanik aktivitesini olumsuz yönde etkileyecek bir takım teknolojik kusurları olsa da, kalsine edilmiş kil malzemesi puzolanik çimentoların karışımında kullanılmıştır. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki, puzolanların kireçli harçlara veya portland çimentosu harcına katılması mukavemet açısından fevkalade olumlu neticeler vermektedir. Killerin içinde bulunan aktif alumina silikat yapılar kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) ve su ile karıştırıldığı zaman, puzolan malzemeler daha dayanıksız bir yapı olan kalsiyum hidroksit ile birleşip daha kararlı bileşikler oluşturur, Seçilen puzolanın özelliğine bağlı olarak yüksek mukavemette harçlar elde edilmektedir.

Harç ve sıvalar, bina yapı aşaması ve sonraki işlevleriyle günümüz yapılarında olduğu gibi, tarihi yapılarında da en önemli elemanlarıdır. Tarihi anıtların restorasyon ve koruma çalışmaları bu malzemelerin kendilerine has problemleri nedeniyle oldukça büyük bir önem gerektirir.

Tarihi yapıların onarılması sırasında mevcut orijinal malzemelere uygun malzemenin, yani harç ve sıvaların kullanılması gerekmektedir Tarihi yapıların harç ve sıvaları, bulundukları döneme tanıklık eden belgelerdir.

Günümüzde, tarihi yapıların restorasyonunda kullanılan harç ve sıvalarda genelde bağlayıcı olarak yüksek oranda portland çimentosu kullanılmaktadır. Portland çimentosunun kimyasal yapısı, orijinal malzemenin özelliklerine zararlar vermektedir.

Orijinal malzemeye benzeyen yeni harç ve sıvalar üretebilmek için, bunların dolgu ve katkı maddelerini, uygulama teknolojilerini, zamana bağlı değişimlerini ve mekanizmalarını iyi bilmek gerekmektedir.

1.1 Çalışmanın Amacı ve Yöntemi

Tarihi yapıların sağlıklı olarak onarılması ve yaşayabilmesi amacıyla kullanılmak üzere; kireç, puzolan su karışımından oluşmuş, kimyasal bileşimi iyileştirilmiş bir harç üretilmesi hedeflenmiştir.

Pişmiş kil, bu sistemde puzolan'dır. Pişmiş kilin puzolanik aktiviteye etkisi ise pişme sıcaklığı ve pişme süresi değiştirilerek araştırılmıştır.

1.2 Çalışmanın Kapsamı

Pişmiş kil malzemesi üretiminde; pişme sıcaklığının 600 –700 - 800^{o}C, pişme süresinin 1 – 2 saat olarak belirlenmiştir.

Kireç, puzolan kimyası mekanik deneyler yapılarak incelenmiştir. Fiziksel deneyler (su emme, ultrason, boyutsal değişim, yoğunluk) yapılmamıştır. Sadece TS 25' göre puzolanik aktivite deneyi ile sınırlı tutulmuştur.

Birinci bölümde; bu çalışmamızın nedenleri, çalışmanın amacı, yöntemi ve konusu ele alınmaktadır.

İkinci bölümde; puzolanın tarifi, tarihçesi, puzolanik akivitenin etmenleri olan puzolanın (bu çalışmada pişmiş kil), kirecin özellikleri ve geçmişten bugüne kadar

olan tarihsel seyri üzerinde durulmuştur. Killerin genel özellikleri, deneyde kullanılan kireç ve killerin kimyasal analizlerinin incelenmesi ve kireç puzolan kimyasının tanımlanmasıdır.

Üçüncü bölümde ise; kil ve kirecin bir takım ön deneylerle incelenip, buradan çıkan sonuçların değerlendirilmesiyle deneydeki fonksiyonlarının ortaya konulmuştur. Deneyde izlenilecek olan yöntem ve standartlar belirtilmiştir, yapılan deneysel çalışmayı ortaya konmuştur. Bu bölümde deney numunelerinin üzerinde yapılan mekanik deneylerinin sonuçları verilmektedir.

1.3 Çalışmanın Sonuçları

Çalışmanın son bölümünde; üretilen malzemelerin gerekli puzolanik aktivite özelliklerine ulaşıp ulaşmadığını ve bu sonuçlara bağlı olarak bir takım öneriler içermektedir.

1. PUZOLANLAR

Puzolanlar, silisli ve alümina-silisli volkanik bir tüf olup, yalnız başlarına bulunduğu zaman hidrolik özellik göstermediği halde çok ince öğütüldüğünde sulu ortamda ve kalsiyum hidroksitle birlikte normal sıcaklıkta kimyasal reaksiyona girerek hidrolik bağlayıcılı özelliği gösteren doğal bir malzemedir[1][3].

Doğal puzolan, silis yönünden zengin magmanın yüksek miktardaki yer altı suları ile karşılaşması sonucu ortaya çıkan bir formdur. Yüksek sıcaklık ve basınç altında, su buharı magmada bulunan çözünmüş haldeki karbon dioksit ve sülfür gazları ile birleşir. Magmanın kraterden çıkıp yeryüzüne ulaşmasıyla, magmanın içindeki gazlar ani basınç düşmesiyle beraber serbest kalırlar. Patlamış mısır taneleri gibi dağılan magmalar toprağa düşüp küçük kayacıklar halini alırlar [4] .

Puzolanların kimyası üzerindeki çalışmalar hala devam etmektedir. Mesela bazı silisli maddelerin bazıları iyi puzolanik özellik gösterirken bazıları bu özelliği göstermemektedir. Bazı maddeler ise, yüksek sıcaklıkta pişirme sonucu daha yüksek puzolanik özellik kazanmaktadır. Genel olarak amorf silisini daha çabuk ve kuvvetli reaksiyon yaptığı söylenmektedir[5, s.7].

Puzolanlar içeriklerinde, killerde olduğu gibi silis, alümin ihtiva ederler. Romalılar zamanından beri bilinen volkanik puzolanların ihtiva ettikleri silis, ince toz halinde su ve kireçle reaksiyona girip, yüksek mukavemete sahip silikat-monokalsik (SiO_2, CAO) oluştururlar [6, s.190-191].

Puzolanların kireçle kimyasal ilgileri fazladır. Puzolanlar cinslerine göre az veya çok miktarda kireçle reaksiyona girerler. Fazla kireç alıp birleşen puzolanlar en iyileridir. İtalya'da Vezüv yanardağı, Yunanistan'daki Santorini adası, Fransa Ardennes, Hollanda'da Andernach doğal puzolanların bulundukları yerlerdir. Doğal halde çıkarılan bu malzemenin toprağı pek aktif değildir ve kuvvetsizdir. Fakat hafifçe kavrulursa rengi pembeye döner ve derhal aktivitesi çoğalmakla beraber en iyi puzolan cinslerini teşkil ederler. Umumi inşaatlarda bu tip puzolanların oldukça

yüksek mukavemet verdikleri için makul ise de daha ziyade deniz suyuna karşı kimyevi mukavemetleri olduğu için, bu özellikleri ile aranmaktadırlar [6, s.190-191].

Puzolanlar kendi başlarına bağlayıcı özellik göstermezler. Ancak normal koşullarda kireç veya çimento ile karıştırıldığında, su ile yaptığı reaksiyon sonunda çözünmeyen, kararlı, bağlayıcı madde özelliği kazanırlar [7, s.3].

2.1 Puzolanın Tarihçesi

Bilinen ilk yapının, şu an Sırbistan Karadağ sınırları içinde olan Tuna nehri yakınlarındaki Lepenski Vir'de MÖ 5600 yıllarından kalma bir döşemeye ait olduğu sanılıyordu. Bu döşeme kum, kireç, çakıl ve sudan oluşmuştur [2].

Son yapılan araştırmalar neticesinde ise, ilk betona MÖ 7000 yılına ait, Güney İsrail yakınlarındaki Galile bölgesinde Yiftah El'de bir döşemede rastlanmıştır. Oldukça sert ve düzgün bir yapıya sahip olan bu döşeme; kireç (CaO), taş, kil ve kum'dan hasıl olmuştur. İlk alçı($CaSO_4.1/2\ H_2O$ yarım hidrat) bazlı bağlayıcıların kullanılmasına ise, bundan 9000 sene evvel, bugün Çatal Höyük'te dekoratif amaçlı fresklerde rastlanmaktadır [2].

Mısır Tebes'te bulunan MÖ 1950 yılından ait bir duvar resminde; erken dönem kireç bazlı harç ve betonların farklı üretim aşamalarına ait bilgiler vardır. Nil kilini sıcak olan iklimlerinden faydalanıp kuruttular ve bu pişmemiş, dayanıksız malzemeden yıllar boyunca faydalandılar. Daha sonraları kuyu yapımında ve Piramitlerde alçı ($CaSO_4.2H_2O$) kullandılar. Jips taşını 120°C üzerinde ısıtıp $CaSO_4.1/2\ H_2O$ (yarım hidrat)'ı elde ettiler. Yukarıda da bahsedildiği gibi bu tersinir bir reaksiyondu. Çevrelerinde fazla miktarda kirecin ham maddesi olan kalker (kalsiyum karbonat - $CaCO_3$) olduğu halde, düşük sıcaklık, dolayısıyla daha az yakıt sarfiyatı olduğu için kireç yerine alçıyı tercih etmişlerdir [2].

MÖ 800 yıllarında Yunan Medeniyeti kireçtaşı (kalker) türevli bağlayıcılar kullanmaya başladılar. Bunları takip eden dönemlerde, MÖ 300'lerde Romalılar kalkeri 900°C üzerinde ısıtarak CaO (sönmemiş kireç)'yu elde ettiler. Bu malzeme suyla reaksiyona girmeye çok istekliydi. Suyla birleşince kalsiyum hidroksit oluşuyordu. Yapıda kullanıldığı zamanda havada bulunan karbon dioksitle birleşerek

sertleşip kalkeri oluşturuyordu [2]. Romalılar ve Yunanlılar etraflarında saf olmayan, kum ve kireçle karışık bulunan volkanik atıkların farkındaydılar. Daha ziyade Napoli körfezi yakınlarındaki kırmızı ve mor volkanik tüfleri kullanarak saf ve tuzlu sulara karşı dirençli malzemeler elde ettiler. En iyi tüfler Pozzuoli kasabası yakınlarından çıkanlardı [2]. Puzolanlar isimlerini de buradan almaktadırlar [2][6, s. 188].

İtalya'daki Pozzuoli kasabası yakınlarındaki volkanik taşlar SiO_2, Al_2O_3'den oluşur. İçinde az miktarda Fe_2O_3, CaO, MgO bulunur. Bunlar trakit, lösitit veya fenolit bileşimli tüflerdir. Almanya'da bu özelliklere sahip taşlar ilk kez Ren Nehri vadisinde bulunmuştur ve tras adı ile anılmıştır [7, s.3].

Puzolanik malzemeler yeterli olmadıkları zaman kırık seramik parçalarını ince bir şekilde öğütüp kullandılar. Ünlü mimar ve mühendis Vitrivius'un yazıtlarında bunlara yer vermektedir. Bu şekilde yapılan yapılara örnek olarak Pantheon'u örnek gösterir. MÖ 127'de yapılan Pantheon tapınağı 43 m'yi geçen kubbesi ile 20 yy'a kadar en büyük kubbeli yapı olma özelliğini korumuştur [2].

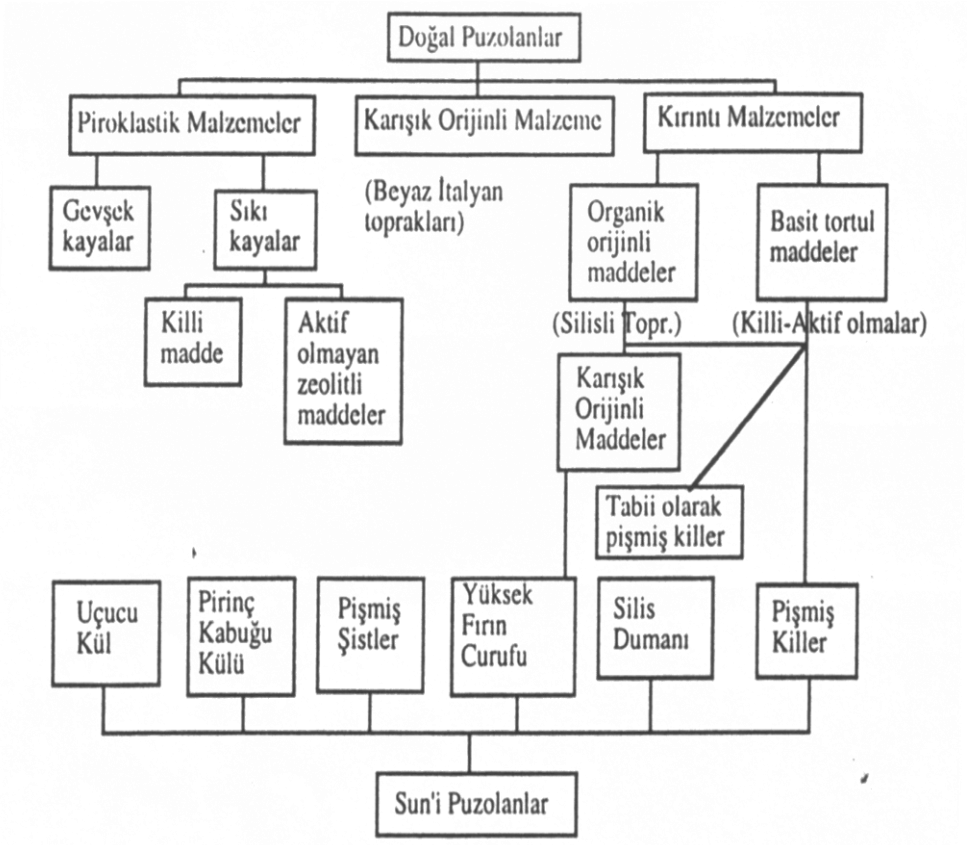
Orta çağlarda Avrupa'da, her şeyde olduğu gibi bu konuda da bir gerileme olmuş, 9 ila 11 yüzyıllara ait yapıların incelenmesi, çok kötü işçilik, iyi pişmemiş kireç ve puzolanik maddelerin yoğunluğunu göstermektedir. 12 ve 13. yüzyıllarda kalite yeniden düzelmiş, puzolanik maddeler de yeniden yerlerini almışlardır. 15 ve 16. asırlarda puzolan kullanılmasına doğru aşamalı bir gelişme vardır. Anadolu'da; Selçuklular han, hamam, köprü camii ve medreselerde doğal ve yapay puzolanlar kullanmışlardır [5, s.9]. 1756 yılında J. Smeaton Plymouth yakınlarında bir fener yapılması istendiği zaman sönmüş kireç, tras, bakır cürufu kullanarak dayanıklı bir puzolanik bağlayıcı elde etti.18. yüzyıl sonlarında çimento türlerinin gelişmesinde aşamalar kaydedildi. J.Parker adında Northfleet bölge papazı kazara bir çimento buldu. Kumsaldan bulduğu çakıl taşını ateşe attı ve kalsine etti. Birkaç deneyden sonra, eski çağlardaki çimentoyu bulduğuna inanarak bu çimentoya Roma çimentosu adını verdi [2][10 s.2-9].

Bunu 1800'lü yıllarda Fransa ve Amerika'da doğal çimentonun bulunması takip etti. Fransa'da Vicat, kireçtaşı ve kil karışımın kalsine ederek Portland çimentosunun bulunmasına bir heberci oldu. Portland çimentosunun asıl bulunmasına ise J. Aspdin adlı bir İngiliz duvarcı vesile oldu. Kil ve kalkeri karıştırıp 1250^0C'de pişirerek

klinker adı verilen hidrolik kalsiyum silikat ve kalsiyum alümina bileşik formlarını elde etti. 19. yüzyılda Le Chatelier (Fransa), kimyasal analiz yöntemiyle Portland çimentosunun minerolojik yapısını inceledi [2][10 s.2-9].

2.2 Puzolanların Sınıflandırılması

Puzolanların sınıflandırılmasına ait şema Şekil 2.1'de verilmiştir. Kaynakları ne olursa olsun puzolanın esası, farklı miktarlarda da olsa her zaman var olan silistir. Doyurucu özelliklere sahip puzolanlar %40'dan %90'a kadar SiO_2 içerebilir [7, s.3].



Şekil 2.1: Puzolanların Sınıflandırılması [5, s.10]

Puzolanlar oluşum şekillerine göre doğal ve yapay puzolanlar olmak üzere ikiye ayrılır [7, s.3]. Puzolanın aktif maddeleri ve petrografik sınıflandırılması Tablo 2.1'deki gibidir [5].

2.2.1 Doğal Puzolanlar ve Özellikleri

Doğal puzolanlar, doğada eski volkanik kültelerin bulunduğu yerlerde görülür [11][7,s.3]. Puzolanın kimyasal yapısı, aktivitesi bulunduğu bölgeye göre değişiktir. [7, s.3-4]

Tablo 2.1: Puzolanların Aktif Maddeleri ve Petrografik Sınıflandırılması[5, s.11]

Aktif Maddeler	Puzolanların Petrografik Sınıflandırılması
Volkanik Cam	Riyolit, Dasit, Obsidyen, Altere Volkanik Tüfler, Sünger Taşı
Opal ve Benzeri	Diyatomit, Diyatome Toprağı, Opal, Çört, Şeyl'ler
Kaolenit Tipi kil	Kaolin içeren kil mineralleri
İllit tipi kil	Hidromika killeri ve şeyleri
Montmorillonit tipi kil	Bentonitik killer ve Şeyler, Fuller Toprağı
Karışık Killer ve Altere Vermikülit	Buzul Killeri ve Siltleri
Zeolit	Zeolitli Tüfler, Volkan Külleri ve İgnimbritleri
Yapay Cam	Uçucu Kül, Yanmış Metal artıkları, Toprak tuğlası ve Cüruflar

Muhtelif puzolanların kimyasal özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir. Doğal puzolanların, özgül ağırlıkları 2000 ile 2200 kg/m3 arasındadır [7, s. 4].

Doğal puzolanların inceliği ne kadar artarsa puzolanik aktifliğide o kadar artar. Normal olarak puzolanın inceliği 3000 cm^2/g ile 7200 cm^2/g arasında uygun görülmektedir. TS 25' e göre puzolan özgül yüzeyi en az 3000 cm^2/g olacak şekilde öğütülmelidir [5, s11].

Doğal puzolanlara örnek olarak volkanik tüfler, tras, diyatome toprağı (kieselgur), bims(pomza taşı=sünger taşı), sayılabilir. Doğal puzolanlar kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Böylece kalisnasyon sonunda varsa yapıdaki karbonatlar oksitli bileşiklere dönüşür[10][7, s. 4].

Doğal puzolanlar üçe ayrılır.

- Killer ve Tortul Şistler [7, s. 4],
- Opal ve benzeri Malzemeler [7, s. 4],
- Volkanik Tüf – Sünger Taşları [7, s. 4]

Tablo 2.2: Bazı puzolanların Kimyasal Özellikleri [12, s. 37]

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	Mgo	SO_3	Diğer maddeler
Ren Trası	54,6	3,8	16,4	3,8	1,9	0,4	9,0
Santorin Puz.	63,2	4,9	13,2	4,0	2,1	0,7	7,0
Roma Puz.	44,1	10,7	17,3	12,0	2,0	-	4,3
Napoli	55,7	4,6	19,0	5,0	1,3	4,8	9,6

Tablo 2.3: Doğal Puzolanlar [5, s.13]

A. KİLLER VE ŞEYL'LER	B. OPAL ve BENZERİ MALZEME	VOLKANİK TÜF-SÜNGER TAŞI
a-Montmorillonit tip	a- Opal ve benzeri şeyl'ler	a- Riyolitik tip
b- Kaolenit tip	b- Diyatome toprağı	b- Andezit tip
c- İllit tip	c- Çörtler	c- Fonolit tip
		d- Bazalt tip

2.2.1.1 Killer ve Tortul Şistler

Kalsinasyonla aktif puzolan elde etmek mümkündür. Bu gruba giren killer Montmorillonit, Kaolinit, illit'dir. İleriki bölümlerde bu killer daha detaylı olarak incelenecektir. Montmorillonit ($Al_{1.67}Na_{0.33}MgO_{0.33}$) $Si_4O_{10}(OH)_2$) şeklindedir. Volkanik kültelerin, ve tüflerin ayrışması ve bozuşması ile oluşan montmorillonitlerin oluşturduğu kaya tipine bentonit denir [7, s. 4].

Kaolinit: $(OH_4)Al_2Si_2O_5$ bileşimindedir. Feldspatlardaki $KALSi_3O_8 + H_2O$) alümina silikatların bozuşması veya düşük sıcaklıklardaki hidrotermal etmenlerle ayrışması ile oluşurlar[7, s. 4].

İllit:$Al_{4a-b}M_aFe_cK_2Si_{8-y}Al_yO_{20}(OH)_4$) bileşiminde, yapı bakımından montmorillonit'e benzer[7, s. 4].

2.2.1.2 Opal ve Benzeri Malzeme

Opallerin görünümleri yuvarlak (botrioidal) kabuklar veya amorf parçalar halindedir. Mum veya reçine parlaklığında, beyaz, sarı, kırmızı gibi açık renklerde bulunabilir. Su miktarı genelde % 4-9 kadardır. Ayrıca az miktarda Al, Fe, Ca, Mg ve alkaliler bulunabilir [13, s. 146-147].

Opal silisli kayaçların bozunması ve ayrışması ile oluşur ve çatlaklar içinde yataklaşır, veya çatlak çeperlerinde oluşur. Bazen fosillerin yerine geçer. Kıymetli taşlar grubuna da girerler. Güzel renkli olanlar mücevher taşı olarak ta kullanılır. Diyatomit tipinde olanlar ise süzücü, yalıtkan madde, hafif dolgu maddesi ve orta sertlikte aşındırıcı olarak kullanılır [13, s. 146-147].

Bu tip puzolanlarda aktiflik kalsinasyonla sağlanabilir veya kalsinasyon gerekmeyebilir. Opaller, camsı yani amorf silis içerir. Opalli şeyller, diyatomeli topraklar, çörtler olarak üç gruba ayrılır [7, s 4-5].

Opalli Şeyller: Kil ve şiltler sıkışma ile taşlaşarak ince tabakalara ayrılır ve şeyller oluşur. Diyatome ve silisli sünger gibi organik kalıntılar eriyip çökelirse opalli şeyller oluşur [7, s 4-5].

Diyatomeler: Diyatome denen silisli alglerin kalıntılarının birikmesiyle oluşur. Yoğunlukları çok düşüktür, boşlukludur, düzensiz parçacıklardan, hücrelerden oluşur. Bileşiminde % 65.2 $Si0_2$ vardır [7, s 4-5].

Çörtler: Organik ve kimyasal kökenli çok küçük kristalli silikatlardır. Organik tipleri silisli, kavkılı mikroorganizmaların birikimi ile, kimyasal çörtler ise göl ve denizlerdeki kolloidal silisin buharlaşma sonunda çökelmesiyle oluşur[7, s 4-5].

2.2.1.3 Volkanik Tüflr ve Sünger Taşları

Lapili ve volkanik küllerin birikiminden oluşmuş kayaçlara tüf denir. Bileşimlerinde hakim olan proklastik elemanın cinsine göre 3 tip tüf ayırt edilir.

- Camsı tüfler
- Kristalli tüfler
- Kayaç tanelerinden oluşan tüfler

Camsal Tüfler: Esas olarak volkanik cam parçalarından meydana gelmiştir. Çoğu riyolit bileşimdedir [5, s.13 -15].

Kristalli Tüfler: Esas olarak kristal parçalarından oluşmuş tüflerdir. Genellikle kırılmış, aşınmış ve köşeli taneler halinde görülürler [5, s.13 -15].

Riyolit bileşimli kristalli tüflerde kuvars, sanidin, biyotit, hornblent parçaları bulunur[5, s.13 -15].

Riyolitikler: Kuvars ve alkali feldspatlardan oluşan kayalardır. Kuvarslar iri tanelidir. %75-60 SiO_2 içerir [5, s.13 -15].

Riyolitler, potasik ve sodik olmak üzere iki grup altında toplanırlar. Potasik riyolitlerden sanidin temel feldspatı oluşturur. Bunun yanı sıra plajiyoklaz nadir olarak matriksi oluşturan elemanlar arasındadır. Mafik mineraller arasında koyu kahve renkli, demirce zengin biyotit en yaygın mineraldir [5, s.13 -15].

Dasit bileşimli olanlarda hornblent, piroksen, sodyumlu plajiyoklaz ve kuvars parçaları vardır. Dasitik veya riyolitik magmanın hızlı soğuması sonucu tamamen camdan oluşan kaya, obsidyen veya yoğun gaz boşluklu ise pumis (pomza = bims) adını alır. Genelde obsidyen % l den daha az H_2O içerir. Fakat daha sonra suyun absorbe edilmesiyle hidratlaşır [5, s.13 -15].

Doğal puzolanların elverişli olarak kullanılabilmesi için çok ince öğütülmesi gerekir. Burada kendiliğinden doğal olarak çok ince parçacıklara ayrılmış sünger taşlarının bir istisna teşkil ettiğini belirtmek gerekir. Doğal puzolanların gösterdikleri puzolanik aktivite özelliklerini bir veya beş çeşit maddelerin kombinasyonuna borçludur [5, s.13 -15].

Bu maddeler Volkanik cam, Opal, Kil mineralleri, Zeolitler, ve Alüminyum hidroksitleridir [5, s.13 -15].

Volkanik tüfleri ve volkanik malzemeleri oluşturan "lav"lar; İtalyanca La-vare (Yıkamak) kelimesinden alınmıştır. Lav bugün kullanıldığı gibi bir volkandan çıkan sıvı materyal yada kayaca verilen bir isimdir [5, s.13 -15].

Lavların kimyasal bileşiminde en önemli faktör SiO_2 değeridir. Lavlar bir çok oksidin bir karışımıdır. Ancak, SiO_2 bu karışımda diğerlerinden daha fazla oranda yer tutar. Bütün lav tiplerinde bulunan elemanlar birbirinin aynıdır, fakat ihtiva ettikleri benzer oksitlerin oranları farklıdır [5, s.13 -15].

Volkanik kayaçlarda SiO_2'nin miktarı %35 den %75 e kadar değişir. Lavların üç bölüm halinde sınıflandırılmasında esas, ihtiva ettikleri SiO_2 oranı olmuştur. Şayet bir volkanik kayaç içindeki SiO_2 miktarı %66 oranında ya da daha fazla ise, silikat bileşiklerini teşkil etmek üzere mevcut oksitlerle birleşen SiO_2 bir asit gibi etki yaptığından, bunlara "asit lav" adı verilir. İçerisinde SiO_2 oranı %66-%52 arasında olanlara "nötr lav" %52'den daha az SiO_2'li volkanik kayaçlara da "bazik lav" adı verilir. SiO_2 oranı % 45'den düşük ise ultrabazik kayaç adını alır [5, s.13 -15].

Genellikle asit lavlar, volkandan; sert, yapışkan kıvamda ve daha yüksek sıcaklıklarda çıkarlar. Bu nedenle gazların güçlükle kaçmasına neden olurlar ve patlamalı bir erüpsiyon tipi oluştururlar. Genellikle açık renkli gri, pembe renkli olan riyolitler bu tip lavlara örnektir. Bazik lavlar ise koyu renkli ve akıcıdırlar, gazların kolaylıkla kaçmasına imkan verirler. Asit lavlar ile bazikler arasındaki en dikkati çeken fark şüphesiz SiO_2 oranıdır [5, s.13 -15].

Diğer dikkati çeken farklı elemanlar ise asit lavlarda alkalilerin fazla yer tutmasıdır, buna karşılık demir, magnezyum ve kalsiyum bazik lavlardakilerden daha az oranda bulunmaktadır. Bütün lavlar ihtiva ettikleri elemanların oranı farklı da olsa terkip bakımından birbirlerine benzemelerine rağmen, aynı kompozisyonda lav çıkaran iki volkan bulunmadığı gibi aynı volkanda dahi değişik zamanlarda çıkan lavların terkibi değişebilir [5, s.13 -15].

Gaz bakımından zengin magma etkisiyle püsküren parçacıklar ani soğumayla büyük ölçüde kabarcıklı cama dönüşürler. Volkanik camların termodinamik kararsızlığı puzolanların hem kirece karşı reaksiyon kapasitelerini ve zeolizasyonuna yol açan, içten gelen hareketlerden zarar görme derecelerini, hem de giderek kile dönüşmelerini açıklar. Bu iki dönüşüm farklı etkilere yol açarlar; çünkü camın

zeolitasyonuna yol açan kimyasal değişiklik bunu iyileştirirken, değişik yazarlara göre, killi minerallerin oluşumu puzolanik aktiviteyi azaltır [5, s.13 -15].

Doğal puzolan olarak kullanılan malzemeler volkanik çöküntülerden, gevşek çöküntülerden, sıkı kayalardan ve volkanik kaynaklı olmayan çöküntülerden oluşurlar Silisli topraklar kirece karşı reaksiyon kapasiteleri çok yüksektir, fakat mikrosellülar yapısı itibariyle önemli miktarda su emer. Bu onları hidrolik bağlayıcılar hazırlamak için elverişsiz kılar [5, s.13 -15].

Silisli toprakların esas bileşeni % 10'a kadar su içeren hidrate olmuş silisin şekilsiz türü olan opal'dir. Silisli topraklar, bazen kalsine edilince maddeyi büyük ölçüde iyileştiren önemli oranlarda kil içerirler [5, s.13 -15].

2.2.2 Yapay Puzolanlar

Yapay puzolanlar, sanayi üretim atıklarıdır. Yapılarında doğal puzolanlardaki (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO ve MgO) olduğundan dolayı yapay sıfatı verilerek yapay puzolan adını almıştır[7, s. 5-6].

Yapay puzolanlar beş gruba ayrılır. Bunlar; pişmiş kil (baked clay), yüksek fırın cürufu (Blast Furnace Slag), uçucu kül (fly ash), silis dumanı (Silica Fume), pirinç kabuğu külü (Rice Husk Ash) olmak üzere gruplanır[5, s. 20].

Bir karşılaştırma vermek gerekirse; çeşitli bağlayıcı bileşiklerin yaklaşık yüzey alanları aşağıdaki gibidir.

Silis dumanı: 17.000-30.000 m^2/kg [17]

Uçucu kül: 400 - 700 m^2/kg [17]

Yüksek fırın cürufu: 360 m^2/kg [16]

Portland Çimentosu: 300 m^2/kg [16]

2.2.2.1 Pişmiş Kil

Kalsine edilmiş killerin puzolanik özelikleri olduğu bilindikten sonra, doğal puzolanlann yokluğunda bunların yerine sistematik şekilde toprak yada kiremitler öğütülerek ve ufalanarak kullanılmıştır.

Puzolanik aktiviteye sahip olmayan killer 500°Cden 800°C'a değişen sıcaklıklarda yandıktan sonra aktif hale gelirler. Bu amaçla kil, saf ise; 600, 700°C'ye kadar, marn ihtiva ediyorsa 800°C'ye kadar ısıtılır.

Malzemelerde orijinal kristal yapının tamamen bozulması istendiği zaman, yanma sıcaklığı kullanılan maddeye göre dikkatle seçilmelidir, fakat aynı zamanda, silisin ve alüminyum oksitlerinin birbirleriyle reaksiyona girip termodinamik olarak daha kararlı bileşikler (tridimit-müllit) oluşturmaları ve dolayısıyla kirece karşı çok az, yada hiç reaksiyon göstermez hale gelmeleri engellenmelidir [5, s. 20].

2.2.2.2 Yüksek Fırın Cürufu

Demir ve Çelik endüstrisinde bir yan ürün veya artık olarak ortaya çıkan yüksek fırın cürufları da serbest kireçle birleşince bağlayıcı özellikler gösterdiklerinden yapay bir puzolan olarak sınıflandırılabilirler. [15[[5, s. 20].

Demirli metallerin üretiminde, demir cevherindeki yabancı maddeleri ayırıp erimiş kütlenin üstüne yüzdürmek ve akıtıp ayırmak için demir filizine fırında kalker taşı ilave edilir. Fırındaki yabancı maddeler kireçle birleşerek cüruf meydana getirirler.Hafif olan bu cüruf erimiş kütlenin üstüne çıkar ve akıtılarak ayrılır. Amorf bir yapı elde etmek için bir çukura boşaltılır ve üzerine bol su dökülerek ani olarak soğutulur. Bağlayıcı olabilmesi için bileşimin; CaO, MgO Al_2O_3 toplamının oranının SiO_2 oranından büyük veya eşit olması gerekir. Bağlayıcı madde elde edilebilmesi için kum iriliğindeki bu letiye ince bir şekilde öğütülmelidir [14, s. 120].

2.2.2.3 Uçucu Küller

Toz haline getirilmiş fosil yakıtlar (ziftli kömürler, linyit kömürleri) termal güç santrallerinde yakıldıklarında ulaşılan yüksek sıcaklıklar nedeniyle eriyen çok ince küller elde edilir. Kimyasal bileşimleri elverirse yakılmayı izleyen soğutma işlemi,

bu erimiş maddenin ince parçacıklarını, aşağı yukarı küresel şeklinde camsı parçacıklara dönüştürür [17].

Yanma gazlarıyla kolayca çekildiklerinden uçucu kül de denilen bu küllerin yüzey alanları, 2000 den 5000 cm^2/g (Blaine'in permeabilimeter metodu) kadar değişmektedir. Bol miktarda kalsiyum sülfat içerdikleri zaman, jips esaslı bağlayıcılar olarak ta kullanılabilirler[5, s. 20]. Uçucu küllerin SiO_2 oranı % 35 ile % 48 arasında değişir[17].

2.2.2.4 Silis Dumanı

Silis dumanları, metal silislerin veya değişik demir silis alaşımlarının elektrik ark fırınlarında üretimi sırasında ortaya çıkarlar[15]. Elektrik ark sıcaklığında havada oksitlenen SiO_2 mikro külleri şeklinde çökelen SiO_2 dumanları oluşur. Yüksek puzolanik aktiviteye sahiptirler[5, s.21]. Amorf yapıdadırlar. Silis oranları çok fazladır. SiO_2 oranı % 85'ten fazladır. Özgül ağırlıları ortalama 2.2 gr/cm^3'tür [17].

2.2.2.5 Pirinç Kabuğu Külü

Pirinç kabuğu gibi bazı bitkilerin işlendikten sonra meydana gelen artıkları, yüksek silis içeriğine sahiptirler. Bu artıklar, yüksek sıcaklıkta fırınlandıklarında şekilsiz silis oluşur. Bu şekilsiz silis yeterince ince öğütülürse kirece karşı hayli reaktif duruma gelir ve buna bağlı olarak bir puzolan gibi davranır [5, s. 20].

Pirinç kabuğunun yapısındaki SiO_2, hızlı bir şekilde soğursa amorf SiO_2, yavaş soğursa kristal SiO_2 şeklinde oluşur [7, s. 8].

2.3 Silis Kaynakları ve Silisli Maddeler Hakkında Kısa Bilgi

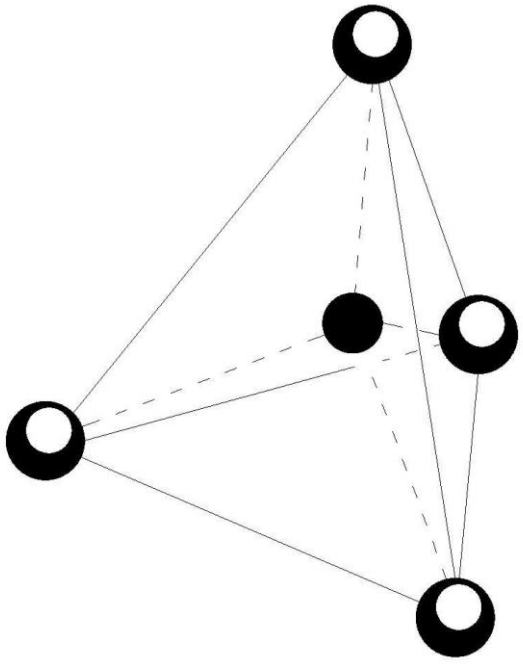
Silis grubu; Silise (SiO_2) doğada 6 şekilde rastlanır.

- Kuvars (quartz) (Kristal Sistemleri Hekzagonal, romboedrik),
- Tridimit (tridymite) (Triklinal),
- Kristobalit (cristobalite),

- Kalsedon (Kalseduan), amorf
- Opal, amorf
- Silis camı (filgurite-Amorf Silis).

Bunlar arasında en yaygın olanı kuvarstır ve asit bileşimli bütün magmasal kayaçlarda bulunur. Tridimit ve kristobalite sadece volkanik kayaçlarda rastlanır [5, s.13 -15].

Silikat mineralleri doğada bulunan bütün minerallerin üçte birini, yer kabuğunun bileşiminin ise % 90'ını teşkil eder. Silikatların esas elementi silisyumdur. Silisyum doğada her zaman oksijenle birleşmiş olarak bulunur. Sadece demirli gök taşlarında moissanit, SiC, minerali bir istisnadır. Silikat yapılarında silisyum (iyonik yarıçapı: 0.39 Angstrom) dört oksijen tarafından dörtyüzlüsel olarak çevrelenir. Si – O arasındaki bağlar % 40 iyonik, % 60 ise kovalent bağdır.



Şekil 2.2: Silikat Tetrahedral görünüşü [8, s.234]

Silisyum – oksijen dörtyüzlüsünün oluşturduğu yapı şekillerine göre silikatlar 6 sınıfa ayrılır [13,s.1-9].

- Ada Silikatları: SiO_4 dörtyüzlüleri birbirleri ile değil metalik katyonlarla bağlanırlar. Her oksijen yükünün yarısı silisyum diğer yarısı ise metalik katyonlarla dengelenir. Örnek: Olivin, fayalit [13,s.1-9].

- Çiftli silikatlar: İki SiO_4 dörtyüzlüsü bir oksijen paylaşarak birleşirler ve $(Si_2O_7)^{-6}$ dörtyüzlüleri bileşiminde bir topluluk oluştururlar. Paylaşılan oksijen elektrostatik olarak asaldır. Diğer oksijenler bir silisyuma bağlandıkları için -1 yüklüdürler, grubun aktif noktalarını oluştururlar ve katyonlar onlara bağlanır. Örnek: Hemimofrit [13,s.1-9].

- Halka Silikatları: Üç, dört, altı veya on iki Si_2O_4 dörtyüzlüsü iki köşelerini paylaşarak kapalı halkalar yaparlar.Örnek: Benitoit, aksinit, milarit [13,s.1-9].

- Zincir Silikatları: SiO_4 dörtyüzlüleri birer oksijen paylaşarak sonsuz bir diz yaparlar. Bir, iki, üç, dört, beş diziden oluşan zincirler vardır. En fazla rastlanan tek ve çift zincirli yapılardır.Örnek: Piroksenler (tek zincir yapısına sahiptirler) [13,s.1-9].

- Tabaka Silikatları: Her SiO_4 dörtyüzlüsü üç oksijenini komşu dörtyüzlülerle paylaşarak iki boyutta sonsuz altıgen şekilli bir ağ oluştururlar. Dörtyüzlülerin üç oksijeni paylaşılmakta dördüncüsü ise serbest kalmaktadır. Örnek: Mikalar, kloritler, talk [13,s.1-9].

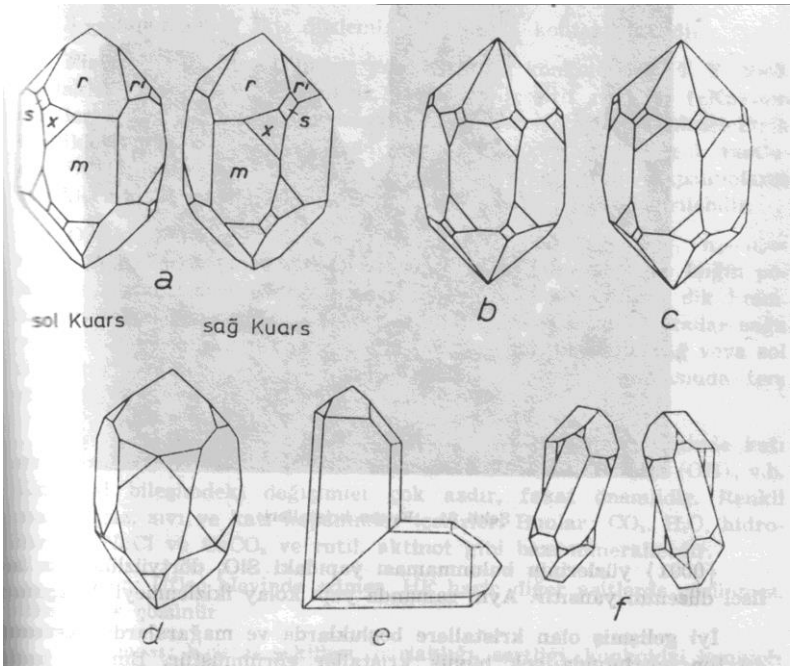
- Çerçeve Silikatları: SiO_4 dörtyüzlüleri bütün oksijenlerini diğer dörtyüzlülerle paylaşarak üç boyutlu bir çerçeve oluştururlar. Her oksijen atomu iki silisyum atomu ile birleşir, böylece iki dörtyüzlüyü bağlar. Yapıda aktif oksijen yoktur. Elektrostatik olarak nötrdür. Örnek: Kuvars [13,s.1-9].

Silikat minerallerinin çoğu serttir ve asitte çözünme testleri ise çok sınırlıdır. Buna karşın genelde saydamdırlar ve optik özellikleri tanınmalarında büyük önem taşır[13,s.1-9].

Silis, Hidroflorik asit dışında asitlerde çözünmez. Kuvarstaki SiO_2 serbest kimyasal yapıdadır. Sileks, cam, obsidyende ise amorf (yani kristal(olmayan SiO_2 şeklindedir[7, s .9].

Kuvars, genellikle romboedr yüzleri ile biten prizma yüzlerinden oluşur. (Şekil 2.3) İyi gelişmiş kristallere boşluklarda ve mağaralarda rastlanır. 40 ton ağırlığında çok büyük kristaller görülmüştür. Magmatik , tortul ve başkalaşım kayaçların pek çoğunun esas bileşenidir. Dayanıklı bir mineral olduğu için kolaylıkla taşınabilir ve tortul kayaçlardan, özellikle kumtaşları ve kırıntı yatakları içinde önemli miktarda bulunur.

Kuvars çözünmez bir mineral olmasına rağmen yer kabuğu içinde hareketlidir. Kumtaşları içinde tekrar kristalleşerek kırıntı tanelerini çimentolar. Tortulların derinlerinde veya tortulların deformasyonlarında, kuvars filoncuklar halinde ayrılır ve başkalaşma başlangıcının ilk görünümlerinden birisi olur[13, s.136-140].



Şekil 2.3: Kuvars kristalinin şekilleri a) sol ve sağ kuvars, b- c) sağ ve sol Dauphine' ikizleri, d) Brezilya ikizi, e) Japon ikizi, f) sol ve sağ dönmüş kuvars kristalleri [13, s.137]

Normal koşullardaki basınç ve sıcaklık altında kararlı olan SiO_2 poliformu kuvars (α kuvars) dır. (Şekil 2.3). 573 ^{o} C de kuvars (β kuvars) a dönüşür. β kuvars bir atmosfer basınç altında 573-870 ^{o} C arasında kararlıdır. Dönüşüm sıcaklığı yapıya yabancı atomların girmesiyle değişir. Si yerine Al geçmesiyle meydana gelen yükün dengelenmesi için yapıdaki boşluklara alkaliler girebilir. Bu da dönüşüm sıcaklığını düşürür. β kuvarsın yapısı daha açıktır. α kuvarsa göre daha fazla yabancı atom

içerir. 870 - 1470^{o} C arasında 1 atmosfer basınç altındaki kararlı polimorf tridimit (yüksek –tridimit)'dir.

Yüksek kuvarstan tridimite dönüşüm 870^{o} C yapının tamamen değişmesi ile olur. Yüksek kuvars 870^{o} C'nin üzerinde ısıtıldığı zaman şayet mineralleşen reaktifler veya katkı maddesi yok ise metastabl olarak kalabilir. Ancak erime noktası tam olarak bilinmemektedir.

Yüksek kuvarsın erimesi ile oluşan sıvı 1720^{o} C kristobalit halinde kristalleşir. Tridimit 870^{o} C'nin altında çabuk soğutulduğu zaman 163^{o} C'de orta-tridimit, 117^{o} C'de ise düşük-tridimit dönüşümlerinden geçerek normal sıcaklıklara kadar, metastabl olarak dayanabilir. Aslında kararlı bir faz değildir. (Şekil 2.4)

Doğal tridimitin kimyasal bileşimi saf SiO_2 olmayıp içinde katı çözelti halinde Al, alkaliler, Ca ve Mg bulunur.

Sıvı haldeki SiO_2, 1720^{o} C'nin altında soğutulduğu zaman büyük bir zorlukla kristalleşir, hızla soğuyarak cama dönüşür. Bu cama kuvars camı, silis camı veya löşatöliyerit denir[5][13, s. 46].

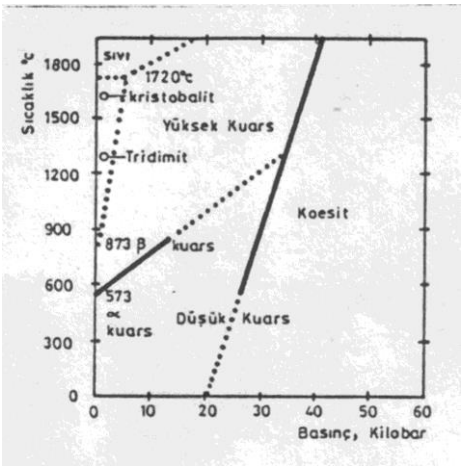
Kristobalit; andezit, trakit ve riyolit gibi magmatik taşlar içinde bulunur. Buradaki oluşum başlangıçta, yüksek kristobalit şeklindedir. Ayrıca asit lavlar içinde mikro kristaller şekillerde veya kürecik halinde rastlanır[13, s 146].

Yukarıdaki bilgiler ışığında; kuvarsın bir eriticinin karşısında uzun süre ısıtılması sonucu önce tridimit'e bu da kristobalit'e dönüşüm yapar. Bu malzemelerin erimesi ile de amorf silis elde edilir. Bu değişimleri, kısaca aşağıdaki denklemlerde göstermek mümkündür;

Kuvars → tridimit → kristobalit → erime(amorf-sıvı silis)

870°C 1470°C 1710°C

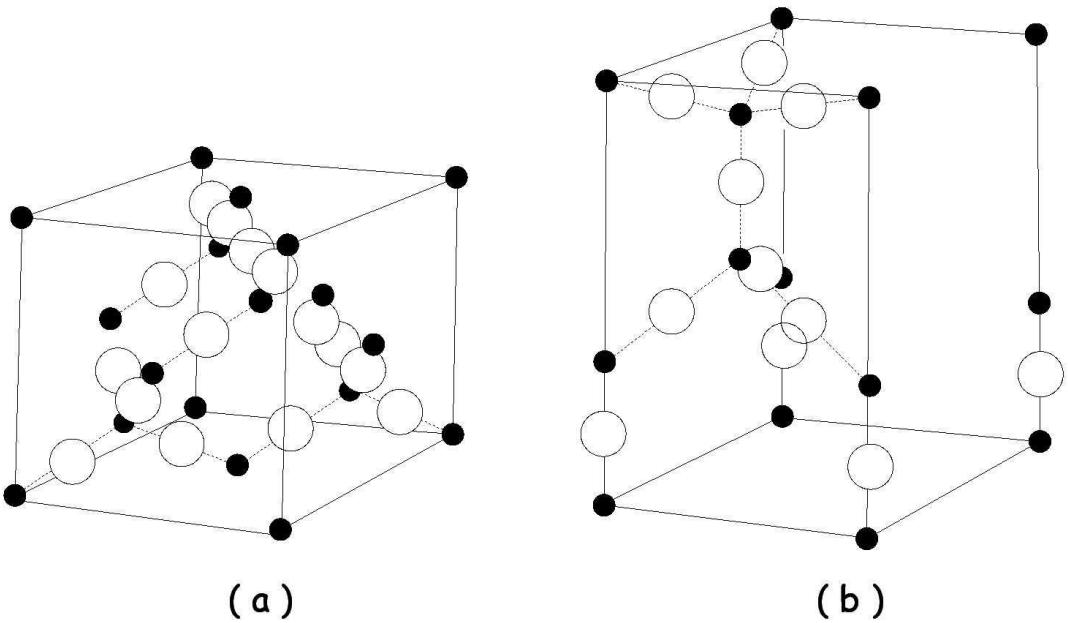
Bu değişiklikler küçük bir hızla yavaş bir şekilde vuku bulur ve belli sıcaklıklarda birbirine dönüşür.



Şekil 2.4: SiO_2'nin belirli kararlılık alanları [5, s. 19]

Amorf silis, silisin 1750°C sıcaklığa getirilmesi ve sonra soğumaya terk edilmesiyle elde edilir. Tabiatta bu cins silis kuvarslı kumların muhtelif jeolojik zamanlar sonunda teşekkül etmiştir. Silisin en önemli cinsi olan kuvars'ın Mohs sertliği (7) ye eşittir.

Amorf Silis = (=Çözünen silis) kalitatif olarak X-Işını Difraktometresinde, kantitatif olarak da kimyasal gravimetrik yöntemlerle bulunur.



Şekil 2.5: Kafes yapıları (a) kristobalit, (b) tridimit [8, s. 19]

Silisin normal sıcaklıkta başka maddelerle birleşme özelliği yoktur. Buna rağmen yüksek sıcaklıkta asit oksit halini alarak başka elemanlarla birleşme özelliğini kuvvetli bir şekilde kazanır. Bu özelliği sayesindedir ki kireçle birleşerek silikatları meydana getirir. Bundan başka yine silis basınç altında ısıtılırsa su ortamında kireçle birleşme kabiliyeti ve silikatları meydana getirme özelliğine sahiptir[5, s. 18].

Her ne kadar silisyum, periyodik cetvelde karbonun bir altında bulunuyorsa da bu iki elementin oksijen ile yaptıkları bileşiklerden karbondioksit (CO_2), bir gaz olduğu halde, kendisine çok yakın olan silis (SiO_2) 1400°C da eriyen katı bir maddedir. Bunun sebebi CO_2'nin her bir molekülü iki oksijen atomunun birer çifte bağı ile bir karbon atomuna bağlayan moleküllerden meydana gelişidir.

O = C = O (CO$_2$)

Burada simetrik çift bağlardan dolayı meydana gelen moleküllerin aralarında birbirlerini çekme kuvveti çok az olduğundan, bileşik gaz halindedir. Buna karşılık silisyum hiçbir zaman çifte bağ yapmaz. Kuvars kristallerinde silisyum atomuna dört ayrı oksijen atomu birer tek bağ ile bağlamış olup, her bir oksijen atomu da iki ayrı silisyum atomuna bağlanmıştır[7, s. 9].

2.4 Kireç Hakkında Genel Bilgi

Kireç; saf kalkerin ($CaCO_3$) yüksek sıcaklıkta kızdırılması ile elde edilen bir malzemedir [9].

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

900°C

Bu işlem ile sönmemiş kireç (CaO) elde edilir. Yukarıdaki reaksiyonda verim % 56 gibidir (% 44 CO_2). Sönmemiş kireç beyaz ve esmer renkli gevşek parçalar halinde olan bir malzemedir. $MgCO_3$ 'lı kireçlere dolomitik kalker denir. CaO suya çok isteklidir. Su ile hemen reaksiyona girer. Buna kirecin söndürülmesi de denir. Kireç ağırlığının üçte biri kadar suya ihtiyaç duyar. Bu reaksiyon sırasında 300°C - 400°C arasında ısı açığa çıkar [9].

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 +$ ısı

Kireç, havuzda 15 gün kadar kalmalıdır. Yeterli süre beklemeyen kireç tam sönmediğinde yapıda hacimce genleşerek patlamalara neden olur [9].

$Ca(OH)_2 + CO_2$ (ortamdan alınır) $\rightarrow CaCO_3 + H_2O$

Reaksiyonu sonunda hacim artışı olur. Bu nedenle kireç uygun miktarda kumla karıştırılarak kullanılırsa hacim artışı sınırlandırılmış olur.Bu şekilde üretilen kireç taşı granüller halinde olduğu için tek başına bağlayıcılık özelliği çok zayıftır [9].

Gereği miktarda su kullanılarak söndürülürse, ince toz halindeki kirecin özgül ağırlığı 2 – 2.25 gr/cm^3'tür.Tek başına kireç kullanılması durumunda; yağlı kireçte fazla kalınlıkta harç üretilmemelidir. Aksi takdirde CO_2 'nin harcın içine fazla miktarda girememesi sonucu orta kısımlar plastik kalır [9].

1 lt suda 1.3 gr kireç çözülür. Su ile temas eden yerlerde kireç kullanılmamalıdır. Mekanik mukavemeti zayıf olduğu için taşıyıcı yapı malzemelerinde kullanılmaz. Yağlı kireç kullanılarak plastik harç elde edilme imkanı vardır. Yağlı kireç sıvaların deformasyon yapma kabiliyetinin fazla olması sebebi ile, sıva üretiminde kullanılması iyi sonuçlar verir. Çimento sıvalar az deformasyon yaptığı için çatlamalar sebep olabilir. Taş ve tuğla gibi malzemelerle iyi yapışma özelliği vardır [9].

Su kireci ise; içinde %10 -25 oranında kil ihtiva eden kalkerin pişirilmesi ile elde edilir. Pişirme sonrası elde edilen malzeme

($2CaOSiO_2$) su kireci + CaO oluşur [9].

Dikalsiyum silikat (C_2S)su ile reaksiyona girerek hidratlaşır ve su ile ayrışmayan maddeler oluştururlar. Daha önce puzolanın tarihçesinde bahsedildiği gibi, bu duruma çimentonun ilkel hali denilebilir. Su kirecinde CaO +MgO karışımı kirecin % 45-60 'ını meydana getirmelidir. Su ile reaksiyonda hidratlaştığından ve su ile çözülmediğinden dolayı suyla ilgili yapılarda kullanılabilir. Mekanik dayanımı yağlı kireçten fazladır. Yağlı kirecin dayanımı 30 kg/cm^2 iken su kireci 60 kg/cm^2 'dir.Özgül ağırlığı 2,7-2,8 g/cm^3'tür. Rötre yapmaması ve plastiklik özellikleri yağlı kireçle aynı olması dolayısıyla yapılarda kullanılması faydalıdır [9].

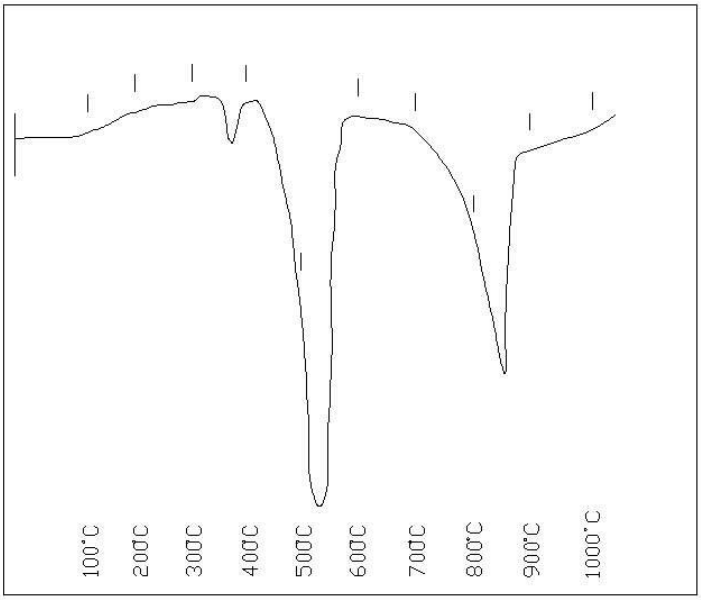
2.4.1 Deneyde Kullanılacak Sönmüş Kirecin Özellikleri

Bu tezde yapılan deneylerde kullanılacak kireç Ankara iline aittir. Aşağıdaki tabloda kimyasal analiz sonuçları verilmiştir. (Tablo 2.4) DTA analizi de Şekil 2.6'te verilmiş olan bu kireç Huntit[24, s.42] tipi bir kireçtir. İçinde MgO ve CaO ihtiva ettiği DTA analizlerinden ve kimyasal analizlerden anlaşılmaktadır. 550°C dolaylarında MgO piki görülmektedir. 850°C civarında ise CaO piki gözükmektedir. İçerisindeki MgO miktarı da % 2,5'i geçmemektedir.

Tablo 2.4: Kullanılan Kirecin Kimyasal analizi

	CaO	MgO	AZ
Sönmüş kireç	71,61	2,25	25,75

Piknometre ile yapılan ölçümlere göre özgül ağırlığı 2,12 g/cm^3 olarak karşımıza çıkmıştır.



Şekil 2.6 : Ankara kirecinin DTA grafiği

2.5 Killer Hakkında Genel Bilgi

Kil esas itibari ile Al, Fe, Mg hidrosilikattır[18]. Mineralojik ve kimyasal özellikler yönünden kaolinlerden farkı olmayan kil, sedimanter olarak oluşur, yani suların etkisi ile taşınır ve bir yerde çökelir. Dolayısı ile rezidüel kaolinler kadar saf olmayıp bir takım saf olmayan maddeleri beraberinde taşır[19].

Dolayısıyla kil yatakları, kaolinlerin killi şist, grovak ve feldspatça zengin kayaçların alterasyon örtüsünün aşınma ve taşınma sonucu tatlı su havzalarında çökelmesinden hasıl olurlar. Kaolin ve kil teşekkülü tektonik ve epirojenetik hareketlerin yavaşladığı iklimin yağışlı ve sıcak olduğu devirlerde yaygındır. Aşınma ve taşınma hızı kaolinleşmeyi hazırlayan kimyasal olayların sona ermesine imkan vermezse, oluşan kil ve kaolin yataklarının kalitesi tane inceliği, plastisite, ateşe dayanıklılık ve homojenite yönünden düşük olur[20, s. 20].

Düşük sıcaklık ve basınç altında ve asidik ortamda (pH 4,-5) Kaolinit tipi mineral oluşmakta, halbuki alkali iyon potasyum mevcutsa ve bunun konsantrasyonu muayyen bir miktar üzerinde ise montmorillonit veya mika teşekkül etmektedir. Mg varlığı montmorillonit varlığına yol açar. 350 °C'nin üstündeki sıcaklıkta ve orta dereceli basınçta profillit teşekkül eder. Al_2O_3 oranı artarsa Bohmit oluşur. Kaolin tipi mineraller, umumiyetle montmorillonit, illit ve klorit tipi minerallerden SiO_2/Al_2O_3 oranıyla ayrılırlar. Bu oran kaolin ve kaolinit killerinde 2/1 olup, diğerlerinde 3/1'dir. Montmorillonit meydana gelmesi için pH 8-9 arasında olmalıdır. Kaolin grubu mineraller, sulu alüminyum silikatlarıdır. Yaklaşık olarak $2H_2O$. Al_2O_3 SiO_2 'dir. Halloysit Al_2O_3 2 SiO_2 4 H_2O 'dir. Montmorillonit Al_2O_3 2 SiO_2 4 H_2On H_2O. Sepiolit ise sulu magnezyum silikattır[18][20, s. 2].

İyonize çözeltilerden kimyasal olarak kristalleşen kaolinit grubu minerallerinin çökelmesi ile kil yatakları, montmorillonit grubu minerallerin taşınıp çökelmesi sonucu bentonit yarakları, alüminyum hidroksit bakımından zenginleşmiş minerallerin yataklanması ile de boksit ve lateritler oluşur.

Killerin ateşe dayanıklılığını düşüren oksitlerin özellikle hümüs asidi tarafından uzaklaştırılması sonucu refrakter killer, bunların ileri derecede diyajenezi ile şiferton yatakları ortaya çıkar. Kil ve boksit minerallerinin metamorfizması halinde ise diyaspor, korindon, sillimanit ve muhtelif alüminyum silikatlar ve zımpara yatakları meydana gelir. Kaolin ve kil mineralleri genellikle kristal yapı gösterirler[20, s. 2].

Kaolin ismi, beyaz Çin kilinin bulunduğu bir yere istinaden yüksek resif manasına gelen Çince Kao-Ling kelimesinden gelmektedir[21, s. 9].

Kaolin ana kayacının başlıca minerali olan ortoklaz % 64.63 oranında SiO_2 , %18.49 oranında $A1_2O_3$ ve % 16,88 oranında potas ihtiva eder. Yeraltı ve yerüstü sularının

veya asit bünyeli termal çözeltilerin etkisi ile feldspatlar ihtiva ettikleri potasın tamamını ve $Si0_2$ 'nin bir kısmını kaybedip bunların yerine bünyelerine bir miktar H_2O alarak bileşimi % 39.56$A1_2O_3$, % 46.50 SiO_2ve %13.94 H_2O olan kaolinit mineraline dönüşürler.Buna göre kaolinleşme alüminyum-alkali-silikatlardan alüminyum-hidro-silikatların meydana gelmesi demektir[20, s. 2-4].

Kaolinit'in karbonasyon yoluyla oluşması şu şekilde olur.

$$2KAlSi_3O_8 + 2H_2O + CO_2 \rightarrow H_4Al_2SiO_2O_9 + K_2CO_3 + 4\ SiO_2$$

(Feldspat ortoz) (Kaolinit)

Feldspat ortoz'un kaolinit'e dönüşmesi hidroliz yolu ile gerçekleşebilir. Bu olayda H+ ve OH- iyonlarını içeren nötr sudaki H iyonlarının K, Mg, Na, Ca gibi katyonların yerine geçmesi ile feldspat ortoz'dan kaolinit oluşur:

$$2KAlSi_3O_8 + 3H_3O \rightarrow H_4Al_2SiO_2O_9 + KOH + 4\ SiO_2$$

Sıcaklığın yüksek olduğu yerde hidroliz olayı daha hızlı bir şekilde gerçekleşir. Hidroliz sonucunda toprakta kil kompleksleri oluşur[22, s .6].

Kaolinleşme olayına feldspat ile beraber bulunan kuvars, mika ve demirce zengin minerallerin değişik biçimlerde katılacakları normaldir. Kuvarsın bazı hidrotermal kaolin filonlarında feldspatın yapısından atılan fazla silisle birlikte opal damarları meydana getirdikleri görülür. Fakat yerinde bir kimyasal alterasyon sonucu meydana gelen kaolinlerin içindeki kuvars mineralleri ancak suni yıkama yolu ile ayrılmaktadır. Çok ince taneli kuvars ihtiva eden tüflerde, ancak çok az miktarda eriyen ve hareket edebilen silisin kaolini çimentolayıp sertleştiği görülmektedir [20, s. 2-4].

Gerek serbest kuvars, gerekse bağlayıcı silisi az olan kaolinler genellikle az asidik ve nötr volkanit ve magmatitlerden meydana gelmişlerdir. Çünkü silisin asit ortamda az erimesine rağmen, kaolini meydana getiren iyonların kuvarstan fazlaca uzaklaşabilmeleri mümkün değildir. Bu bakımdan ana kayaç eğer kuvarsça zengin ise kaolin de zengindir [20, s. 2-4].

Feldspatla birlikte bulunan mikalar, hidromuskovit ve hidrobiyotit halinde kaolin içinde yer aldıkları gibi, demir ve alkali-oksitlerin iyonlar halinde yıkandıkları ve uzaklaştıkları bazı hallerde de yeni oluşumlu kil mikalarının ortaya çıktığı

görülür.Ortoklaz ve muskovitten gelen K+ iyonları ile plajiyoklazlardan gelen Ca++ ve Na++ iyonları kaolinin kimyasal bileşiminde büyük bir değişiklik yapmazlar, fakat Fe oksitçe zengin olan minerallerin varlığı kaolinin kalitesini düşüren nedenlerin başında gelirler [20, s. 2-4].

Kaolin yataklarım eksojen ve endojen yataklar olmak üzere iki kısma ayırmak mümkündür. Eksojen yataklar; feldspat ihtiva eden kayaçlardan dış alterasyon yoluyla elde edilir. Eksojen yatakların oluşumunda karbonik asitli sular büyük rol oynarlar Bu sular $CO^{2'}$ nin uçması veya civarda karbonatlı kayaçların bulunması sonucu nötr veya bazik hale gelerek silisin ortamdan uzaklaşması ve kuvars ihtiva etmeyen yumuşak kaolinlerin meydana gelmesine sebep olabilirler. Fakat bu olay sırasında kaolinlerin boksitleşmesi ve laterit oluşumu dolayısıyla kirlenmesi mümkündür. Laterit ve boksit genellikle suyun az, kaolinit ise suyun bol olduğu ortamda oluşur [20, s. 2-4].

Endojen yataklarda; volkanik ve magmatit oluşumlu kaolin yataklarının kalitesi ve jeolojik yapı özellikleri magmanın katılaştığı derinliğe ve onun kimyasal bileşimine bağlıdır. Lavların ve magmanın bazik, nötr ve asit özellikte oluşu, volkanik, subvolkanik veya plutonik derinliklerde katılaşması değişik tip kaolin yataklarının oluşumuna sebep olmaktadır[20, s. 5].

Montmorillonit grubu minerallerinin diğer minerallerle karışımına ve bunların kalitelerini pek fazla bozmadan yer değiştirmiş olanlarına bentonit, çok defa yatak değiştirerek başka yabancı unsurlarla birlikte bir havzada tabakalar halinde çökelmiş olanlarına da bentonitik kil denir [20, s. 14-15].

Feldspatların asit eriyiklerde kaolinleşmesi sırasında devamlı olarak alkali iyonlarının açığa çıkması, bu eriyiklerin zamanla bazik özellik kazanmasına, neticede kaolinitin yanında montmorillonitlerin oluşmasına yol açmaktadır. Kaolin ve killerin genellikle bir miktar montmorillonit ihtiva etmelerinin sebebi budur. Yüksek pH'lı bazik eriyiklerin ve buna bağlı olarak montmorillonit ve bentonit oluşumunun başka sebepleri ve imkanları da mevcuttur[20, s. 14-15].

Kimyasal analizlerde killerin genellikle $A1_2O_3$, Fe_2O_3, SiO_2, CaO, MgO, K_2O ve Na_2O yüzdeleri tespit edilir. $A1_2O_3$ değeri % 20-40 arasında değişir. Bu tenor ince seramik killerinde düşük, refrakter killerde yüksektir. % 20 den daha düşük değerler

fazla kumlu killerde, % 40 tan daha yüksek değerler ise boksitleşmeye başlayan kil ve kaolinlerde görülür [20, s. 26].

Fe_2O_3 oranı ince seramik killerinde % l in, diğer killerde ise % 3 ün altında olmalıdır, aksi halde killerin pişme rengi ve ateşe dayanıklılığı bundan zarar görebilir. Bu konuda en mühim husus Fe_2O_3 tenorundan ziyade, bunun homojen bir halde bütün kilin bünyesine dağılmış olmasıdır. Fe_2O_3 tenoru son derece düşük olan beyaz kaolinitik killer, içlerine dağılmış olan az miktarda pirit kristalleri yüzünden kullanılmaz hale gelebilirler [20, s. 26].

SiO_2 tenorunun çok yüksek olması, kilde serbest kuvars bulunduğunu gösterir. Bu takdirde kuvarsın ince veya iri taneli oluşu önemlidir. SiO_2 tenoru refrakter killerde ve boksitleşme gösteren kaolin ve kaolinitik killerde çok düşüktür. Toprak alkali-oksitlerin oranı % l in altında olmalıdır. Fazlası kalker, dolomit, anortit ve montmorillonit grupu kil minerali bulunduğuna işaret eder [20, s. 26].

Alkali-oksitlerin oranı da % l in altında olmalıdır. Fazlası killerde mika, feldspat, alkali tuz bulunduğunu gösterir. Bu da ateşe dayanıklılığı azaltır ve killerin filtreli preslerde süzme işlemini güçleştirebilir. Fakat kil mikalarının plastisiteyi artırmak gibi faydalı tarafları da vardır[20, s. 26].

2.5.1 Kaolinit grubu killerin strüktür yapısı

Kil mineralleri içinde en basit kimyasal yapıya sahip olan kaolinit grubu minerallerin yapısal formülü Gruner tarafından $Al_4Si_4O_{10}$ $(OH)_8$ ($A1_2O_3$,$2SiO_2$.$2H_2O$) olarak önerilmiştir. Oksitlerle ifade edilen teorik bileşimi; %46.54 $Si0_2$, % 39.50 Al_20_3 ve % 13.96 H_2O'dur. Levha yapılı silikatlar grubuna giren kaolinit mineralinde iki kat vardır [23, s.21].

Bir kat SiO_2 tetrahedr'i ile bir kat $Al(OH_2$) oktahedr'i bir levha yapacak şekilde üst üste oturtulmuştur [23, s.21].

Her bir levha beş atomsal düzlemden oluşmuştur ve her bir düzlemdeki atom veya iyonların düzeni hekzagonal olup birbirine göre farklı boyutlardadır[23, s.21].

Sınıf ve Strüktür	Tabaka	Grup	Çeşit
Yaprak Yapısındaki killer	2 Tabakalı	Kaolinik	Kaolinit Dikrit Nakrit
			Refrakter killer
			Anoksit Allofan
		Halloisitik	Halloisit Metahallosit
	3 Tabakalı	Montmorillonitik	Montmorillonit (Bentonit)
			Nontronit
			Bedellit
		İllitik veya bravezitik	İllit
İplik Yapısındaki killer	Lifli	Sepiolitik	Sepiolit
		Paligorskit	Paligorskit

Şekil 2.7 : Kil Minerallerinin Sınıflandırılması [23, s 20]

2.5.2 Killerin Sınıflandırılması

Killerin günümüzdeki sınıflandırılması ise, ancak x ışınları, elektron mikroskobu ve kesin analiz metotlarının kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Grunner tarafından önerilen ve halen geçerli olan kurumsal sınıflandırmaya göre killer Şekil 2.7'teki gibi sıralanır[23, s. 21].

Kil minerallerini oluşturan hidrate alüminyum silikatlar, killere sahip oldukları temel özelikleri vermektedirler. Ancak bu arada kil olmayan diğer mineraller yada diğer bazı faktörler (doku, değiştirilebilir katyonlar, eriyebilir tuzlar vs.) bünyede etkin miktarda mevcutsa bu özelikleri etkileyebilmektedir. Kil minerallerinin sahip oluğu en belirgin özelikler;

- Belirli miktarda su ile karıştırıldıklarında plastiklik kazanmaları,
- Partiküllerinin oldukça küçük kolloidal boyutlarda olması (genel olarak kabul edilen değer 2 mikrondan daha küçüktür).
- Kristal yapılı minerallerinin oldukça küçük levha yapılı partiküllerden oluşması,
- Nötr elektrik yüklü alümina-silikat tabakalarından oluşmuş yapısı nedeniyle yumuşaklık, sabunsu kayganlık, ve kolay klivaj gibi fiziksel özeliklere sahip olması

şeklinde gruplandırılabilmektedir [23, s.22].

Seramik malzeme üretimi açısından killerin önde gelen özellikleri ise; Plastiklik, Kohezyon, Rötre, Tiksotropi ve Renk'dir[23, s.22].

2.5.2.1 Plastiklik

Plastiklik, killerin uygun oranlarda su ile karıştırıldıktan sonra kohezif bir kütle haline gelerek herhangi bir kuvvet altında istenilen şekle sokulabilmesi, bu kuvvet kalktığında mevcut şeklini koruyabilmesi özeliğidir. Böylece akma değerini aşan bir gerilme altında kırılma olmadan sabit ve sürekli bir deformasyon meydana gelmektedir. Plastiklik özeliği, kil partiküllerinin birbirleri ve su ile aralarındaki fiziko-kimyasal ilişkiler ile ilgilidir ve aşağıdaki faktörlerden etkilenmektedir [23, s.22-25].

- Kilin kimyasal ve minerolojik bileşimi,
- Partikül boyutu, partikül-boyut dağılımı ve partikül şekli,
- Katyon değiştirme kapasitesi , katyonlar ve pH ,
- Suyun yüzey gerilimi.

Tüm bu özelikler kil partiküllerinin etrafını saran su tabakasının kalınlığından doğmaktadır. Yani, kütlenin kırılması için gerekli olan kuvveti, suyun kil yüzeyine olan bağlılık derecesi belirlemektedir. Plastik bir kütlede, kil partikülleri normal olarak negatif yüklüdür ve çevrelerini elektrostatik kuvvetlerle bağlı emilmiş su moleküllerinden oluşmuş bir film tabakası sarmaktadır. Mevcut olan bu su iki türlüdür; (a) film tabakasında bulunan "bağlı su" (b) film tabakasının dışında kalan "serbest su". Su filminin kalınlığı (bağlı su miktarı) yani plastiklik, partikül boyutunun küçülmesi (örn.kolloidal boyutlar), şeklinin kübik veya küresel yerine ince düzlemsel veya elyaf yapılı olması, yüzey yük yoğunluğu ve katyon değiştirme kapasitesine bağlıdır [23, s.22-25].

Plastik bir kütlede genel olarak partiküller arası itme ve çekme kuvvetlerinin dengede olduğu (flokule sistemlerdeki gibi) kabul edilmektedir. Su filmleri kaydırıcı etki yaparak, partikülleri, kayma etkisi altında birbirleri üzerinden kaymaya

zorlayabilmektedir. Bu durumda kohezyon, kısa mesafe Van der Waal's kuvvetleri ve suyun yüzey gerilimi ile sağlanmaktadır. Plastik davranış gösteren flokule sistemlerde ise, kuvvetlerin dengesi ile, daha fazla suyu bünyesinde tutabilen bir iç yapı ağı kurulmaktadır [23, s.22-25].

Kilin plastiklik kazanabilmesinde kesinlikle, kuvvetlice emilmiş kararlı bir su filmi gereklidir. Ancak diğer polar sıvılar da (örneğin gliserin ve etilen glikol gibi), plastiklik sağlayıcı yada plastik davranışı suyun donma noktasının altında çekecek katkılar olarak kullanılabilmektedir [23, s.22-25].

Polar sıvıların, aynı zamanda mutlaka hidrojen bağları sağlayan hidroksil (OH^-) grupları içermeleri gerekmektedir. Kil, polar olmayan sıvılar ile plastiklik kazanmamaktadır [23, s.22-25].

Kilin plastikliği çok çeşitli değişkenlere bağlı olduğu için tamamıyla anlaşılamamıştır. Örneğin, iki farklı kil tipi farklı nem içeriklerinde aynı plastikliğe sahip olabilmektedirBu nedenle en önemli değişken, kilin su içeriği olup, kilin plastik olduğu su içeriğini belirleyen "plastiklik indisi" değeri tespit edilmeye çalışılmıştır. Plastikliği belirlemek üzere farklı araştırmacılarca yapılan çeşitli yaklaşımlar beş grupta toplana-bilmektedir [23, s.22-25].

- ampirik metotlar (Atterberg, Preffercorn)
- ekstrüsyon deneyleri (Worrall and Khan, Vaucquelin ve diğerleri),
- basınç ve gerilme teknikleri (Macey, Moore ve Astbury),
- reolojik çalışmalar,
- torsiyonel metotlar (Baudran and Deplus, Detaille, Astbury ve diğerleri Whittaker, Norton)[23, s.22-25].

2.5.2.2 Kohezyon

Kohezyon özelliği, kil kuruduğu zaman , kile kendisine verilen şekli muhafaza etme niteliği verir. Bu özellik, aynı zamanda, kilin pudra haline gelmesini engeller ve kile işlenebilme niteliği kazandırır[22, s.12].

2.5.2.3 Rötre

Plastik bir kil kururken hacmi dolayısıyla boyutları küçülerek rötre meydana gelmektedir. Eğer kuruma çok hızlı ve düzenli değilse, oluşan rötre, çatlaklara neden olmaktadır. Plastik bir kilde kuruma Bourry'ye göre şu etaplardan oluşmaktadır

Yaş Bünye, Kritik Nokta, Kuru Bünye

- Kilin dış yüzeyinden suyun buharlaşması ile kil partikülleri yüzey gerilim kuvvetleri ile birbirlerine doğru yaklaşmaktadır. Bu fazda, buharlaşan su ile orantılı olarak hacim küçülmektedir. Kurumanın bu ilk fazına kolloidal kuruma, bu fazda kaybedilen suya kolloidal su denmektedir. Önemli sorunlar yaratmayan bir rötre fazıdır [23, s.26-28].

- Bu fazda kil partikülleri serbestçe bir araya gelerek birbirlerine temas etmektedirler. Yani partiküller arasında yer alan su, partiküllerin hareketine olanak vermeyecek derecede azalmıştır. Rötre, bir önceki faza göre çok daha düşük oranda devam etmektedir. Çünkü partiküller arasında boşluklar oluşmaya başlamıştır. Bu aşamada bünyedeki su içeriğine "kritik nem içeriği" denmektedir. Gerilme ve çatlakların oluşabildiği tehlikeli rötre fazıdır [23, s.26-28].

- Kurumanın bu son fazında hacim küçülmesi sona erer. Birbirleri ile temas halinde olan kil partikülleri tarafından emilmiş su, kilin boşluklarından, kapilarite ile yüzeye doğru çekilmektedir. Sonuçta boşluklardaki suyun yerini havanın almasıyla kuru, poroz bir bünye elde edilmektedir. Rötre ve dolayısıyla sorunların olmadığı fazdır [23, s.26-28].

"Sabit hız periyodu" denilen kurumanın ilk aşamasında su miktarındaki azalma kil hacmi ile lineer olarak azalmaktadır ki bu doğru, yüzey alanı küçüldükçe lineer olmayabilmektedir. Kuruma ile oluşan, rotrenin büyük bir kısmı bu aşamada tamamlanmaktadır. Kilin yüzeyindeki kesiksiz su filmi nedeniyle kuruma, sadece yüzeyden oluşan buharlaşma ile meydana gelmekte, dolayısıyla kuruma hızı, yüzey miktarına, sıcaklığa, çevrenin nemine, ve yüzey üzerindeki havanın hareketine bağlı olarak değişmektedir. Kuruma sırasında, yüzeydeki su buharlaştığı anda yerine yüzeye en yakın iç kısımdaki su geçmektedir. İçten dışa doğru olan rutubet akımının hızı, kil yüzeyinde buharlaşan su miktarına eşit olmalıdır. Böylece homojen bir

kuruma sağlanarak hamurda çatlama ve yarıkların önüne geçilmiş olmaktadır. Kuru hava, yüksek hava hızı ve yüksek sıcaklık kuruma hızını arttırmaktadır [23, s.26-28].

Kil partiküllerinin birbirlerine temas ettikleri andaki su içeriğinde (kritik nem içeriği) yüzeydeki su filmi kaybolmakta, kuruma hızı aniden düşmektedir. Bu aşama rötrenin sonu ve düşen kuruma hızı periyodunun başlangıcıdır [23, s.26-28].

"Düşen hız periyodu" olarak kabul edilen kurumanın son aşamasında kuruma hızını, kilin gözeneklerinden yüzeye doğru akan suyun difüzyon hızı belirlemektedir. Suyun içeride buharlaşması ve bu buharın yüzeye difüzyonu da hızın düşmesinde etkin olabilmektedir. Kilin bünyesinde hasar meydana gelmeden nemin kolaylıkla bünyeden uzaklaşabilmesi için bünyenin gözeneklerinin açık olması gerekmektedir. Dolayısıyla kile belirli oranlarda flokulasyon sağlayıcı katkılar yada kuvars gibi dokuyu açan kil olmayan maddeler katılabilmektedir. Bu durumda söz konusu katkılar ile ikinci reaksiyonlar oluşabilmekte kuvars ile de kilin plastikliği azalmaktadır. Kile şekillendirme sırasında katılan su miktarı, dolayısıyla partiküller arasındaki su miktarı arttıkça rötre miktarı artmaktadır. Bu nedenle katılan su miktarının ve partikül boyutunun kontrol edilmesi gerekmektedir. İri taneli malzemeler rötreyi azaltmak için bünyeye katılabilmektedir. Ancak bu durumda da yine rötre azalırken plastiklik ve şekillendirme kolaylığı azalmaktadır [23, s.26-28].

Kilin kuruması ile meydana gelen rötre kilin yeniden ıslatılması ile tersinir bir nitelik gösterir ve kil şişer. Bu durumda kurutma sıcaklığının 200-232^{o} C'yi geçmemesi gerekmektedir. Kurutulmuş kil harcının piştiği takdirde kurutmada olduğu gibi yine hacmi küçülür. Kilin gerek kuruma ve gerekse pişme sırasında yapmış olduğu rötreye "toplam rötre" denmektedir[23, s.26-28].

2.5.2.4 Tiksotropi

Katı parçacık ağı ile araları dolduran sıvı fazdan oluşan jeller genellikle katı bir cisim davranışı sergilerler. Eğer bu katı parçacık ağı sıcaklık ve mekanik etkilerle bozulur, bu etkiler kalktıktan sonra eski haline dönerse, buna tiksotropik jel, dönüşme olayına da tiksotropi denmektedir [23, s. 29].

Bu durum kilde ise şöyle açıklanmaktadır; Birçok kil süspansiyonları, karıştırılmadan bir süre bırakıldıklarında daha viskoz, jelatinimsi bir kitle haline

gelirler. Burada taneciklerin Brovmian (ayrı cinselektrik yüklü taneciklerin yaptığı zikzak hareketi) hareketi durmakta, düzlem ve çubuk şekilli kil partikülleri üç boyutlu bir ağ şeklinde birbirleri ile bağlanmakta ve tüm süspansiyona yayılmaktadır. Bu jel yapılı ağ zayıf olup kuvvetli bir karıştırma ile akıcı hale gelmekte, karıştırma durunca tekrar katılaşmaktadır. Yani tiksotropi özeliği tersinir olup zamana ve kayma etkisine bağımlıdır. Tiksotropik süspansiyonların kayma etkisi altında bozulduktan sonra yeniden yapılanmaları için belirli bir zamana gereksinimleri vardır. Non-Newtonian olan bu davranış biçimi, kolloidal kil partiküllerinin yüzey özeliklerinden kaynaklandığı için, parçacık tesirlerini değiştiren elektrolitlerin suda bulunmasından ister istemez etkilenmektedir. Tiksotropi, kısmen deflokule olmuş kaolinit süspansiyonlarında, özellikle deflokulan olarak sodyum karbonat kullanılmışsa, oldukça belirgin olarak ortaya çık maktadır[23, s. 29].

2.5.2.5 Renk

Killer, oluşumu sırasında karışmış olan metal oksitlerle ve organik maddelerle doğal olarak renklendirilmiş şekilde bulunurlar. Kilin, saf olması halinde (kaolinit) rengi beyaz olur. Bunun dışında içerdiği gayri saflıklara bağlı olarak sarı, pembe, kırmızımsı, kestane, mavimsi, yeşil, siyahımsı, vb,, renklerde olabilmektedirler, örneğin kilde bulunan;

limonit-esmer

demir peroksit-kırmızı

manganez bioksit veya lignit-siyah

pirit, glukoni veya stronsiyum tuzları-açık yeşil

organik maddeler-menekşe

rengine neden olmaktadır. Ancak bu renkler killerin piştikten sonra alacağı renk hakkında genellikle bir fikir vermemektedir [23, s.29-30].

Piştikten sonraki renk, kilin bileşimi, sıcaklık, fırın atmosferi gibi şartlarla değişebilmektedir. Ayrıca içerdiği demir, CaO ve manganez oksit miktarları da pişme sonrası alacağı rengi etkilemektedir. Ham maddede bulunabilen, temel bir

renk verici oksit olan titanyum ise renksiz olmasına rağmen demirin renklendirici etkisini arttırmaktadır [23, s.29-30].

Normal pişme sıcaklıklarında sarıdan kırmızıya, açık griden koyu gri veya siyaha kadar değişen renkler elde edilebilmektedir. Modern seramik ürünlerindeki geniş renk paleti, özellikle sırlar ise, orijinal hammaddelerin özel tekniklerle işlenmesi ile elde edilen kimyasallarla elde edilmektedir [23, s.29-30].

İnorganik karakterde olan bu pigment sağlayıcı kimyasallar, çoğunlukla çeşitli metallerin saf oksitleri, hatta bazen çeşitli çözünürlüklerdeki tuzlar, nadiren kükürtler veya saf elementlerden meydana gelmektedir. Bunların dışında spinel sistemi olarak anılan birtakım süreçlerle renklendirici (stain) adı verilen boya maddeleri de elde edilebilmektedir[23, s.29-30].

2.5.3 Kullanılan Killerin Kimyasal Analizleri

Deneysel çalışmada kullanılacak killerin kimyasal analizi Tablo 2.5'de verilmiştir. TS 25'te SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 tenorları toplamının %70 olmasını bütün kil numunelerimizin sağladığı açıkça görülmektedir.

Tablo 2.5: Kullanılan killerin kimyasal Analizleri (Esan Eczacıbaşı Laboratuarı)

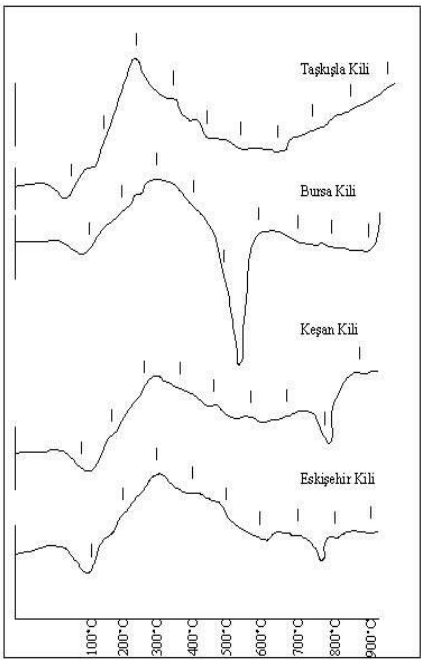
Kilin Yeri	AZ	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
1 Eskişehir	8,55	45,15	16,05	11,61	2,00	7,98	6,08	1,35	1,13
2 Keşan	8,55	57,05	15,25	5,23	0,66	6,16	3,13	1,42	2,35
3 Bursa	11,10	51,00	30,45	2,24	1,35	0,25	0,50	1,45	1,56
4 Taşkışla	7,25	62,50	15,40	6,44	1,16	1,89	1,79	1,99	1,35

Bursa kilinin alüminyum tenoru yüksek olması itibari ile refrakter malzeme olma ihtimali kuvvetle muhtemeldir. Diğer killere nazaran az miktarda CaO , MgO Fe_2O_3 içermektedir.

2.5.4 Kullanılan Killerin Diferansiyel Termal Analizleri

DTA analizlerinin incelenmesi bu killer hakkında bize bir takım bilgiler verecektir. Şekil 2.8'deki DTA eğrilerine göz atacak olursak; Eskişehir, Keşan ve Taşkışla killerinin illit ve montmorillonit[24, s.260] killerinin karışımı olduğunu görmekteyiz. Bursa kili ise; DTA analizinden kaolinitik kil olduğu anlaşılmıştır.

Killerin içinde bulunan organik maddeler nedeni ile, 300°C dolaylarında bir endotermik reaksiyon gözlenmektedir. Dolayısıyla burada bir yanma mevcuttur. Eskişehir kilinin 600°C'de ise kristal suyunu kaybettiği görülmektedir. 600°C'de kuvars pikini görebiliyoruz. Bursa kili kristal suyunu 550°C dolaylarında kaybederken 950-1000°C'de müllit oluştuğunu Şekil 2.6'da gözükmektedir.



Şekil 2.8 : Killerin Diferansiyel Termal Analizleri

Sonuç olarak Eskişehir, Bursa ve Keşan killerinin her ne kadar SiO_2 oranları Taşkışla kiline nazaran düşükse de DTA'yı incelediğimizde Taşkışla kilinin ayrışmadığını ve bununda puzolanik aktivite indeksine olumsuz etki yapacağı kanaatine ulaşmaktayız

Bursa kili DTA eğrisinin daha düzgün olduğunu, Eskişehir ve Keşan killerinin ise içerdikleri birtakım organik maddeler nedeni ile DTA eğrilerinin kararlı olmadığını fakat ayrışmanın gözlenmiş olduğunu bununda puzolanik aktiviteye olumlu katkı sağlayacağını söyleyebiliriz.

2.6 Kireç Puzolan Reaksiyonu

Puzolanik özelliğe sahip volkanik tüfler, SiO_2, $A1_2O_3$, Fe_2O_3, içerikleri yüksek fakat kristalin yapıları genellikle bozuk olan silikatlı malzemelerdir. Kristal yapısı bozuk silikatlar pH'ı yüksek; alkali ortamda OH^- iyonlarının etkisi ile çözülebilir. Kristal yapının bozukluk derecesinin artması ile doğru orantılı olarak çözünürlük de artar.

Çözülme işlemi kirecin su ile tepkimesi sonucu ortaya çıkan OH^- iyonlarının ortamdaki puzolanik malzemelerin yüzeyine soğurulması ile başlar. Bunun sonucu olarak silikatın yüzeyindeki silisyum atomunun koordinasyon sayısı yükselir, alttaki oksijen atomu ile olan bağı zayıflar ve yüzeyinde silisik asit oluşmaya başlar[5, s.50].

$S\dot{I}O_2 + 2H_2O \rightarrow Si(OH)_4$,

$Si(OH)_4 + OH^- \rightarrow Si(OH)^-_5$,

$Si(OH)^-_5 + OH^- \rightarrow Si(OH)^-_6$

Doygun $Ca(OH)_2$ çözeltisinin pH'ı 12.6'dır. pH'ı 11 'den yüksek olan çözelti ortamında daha çok $Si(OH)^-_6$ bulunur. Yüzeydeki silis atomunun bağlarının zayıflaması ile oluşan $Si(OH)^-_5$ ve $Si(OH)^-_6$ ların negatif yüklerini Ca^{++}, K^+ ve Na^+ iyonları nötralize edilebilir. Ca^{++} iyonu diğerlerinden daha büyük bir kuvvetle yüze soğurulduğu için önce Ca^{++}; oluşan negatif yükleri nötrleştirir. Negatif yüklerin birkısmı da diğer alkali iyonlar (Na^+, K^+) tarafından nötrleştirilebilir. Ca^{++} bir H^+ ile yer değiştirerek kalsiyum silikatlar oluşur [5, s.50-52].

$Si(OH)^-_5 + Ca^{++} = CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + H^+$

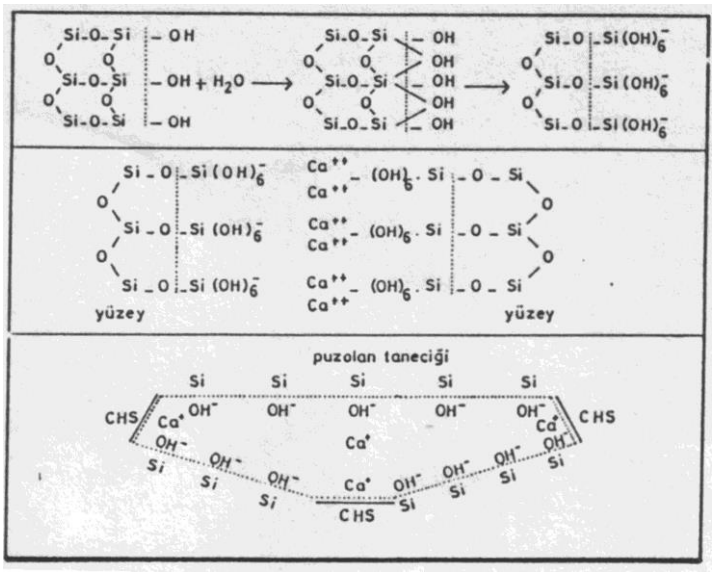
$Si(OH)^-_6 + 2Ca^{++} = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + 2H^+$ (Şekil 2.9)

Bu tepkimeler sürerken çözeltideki silis konsantrasyonu doygunluğa erişinceye kadar, silikat çözünmeye devam etmek isteyecektir. Ancak puzolanın yüzeyinde oluşan CSH (kalsiyum silikat hidrat), OH^- (hidroksil) iyonlarının geçişini engelleyerek çözülmeyi yavaşlatacak ve durduracaktır. Bu nedenle, bir kireç çözeltisinde, Ca^{++} konsantrasyonu yükseldikçe çözeltideki çözünmüş silis konsantrasyonunda azalma görülür. Eğer, silikat çözülmesi sürecinde ortamda yeterli miktarda Ca^{++} bulunmaz ise veya silikatın çözünme hızı CSH kristalleşme hızından yüksek olur ise, ki bu da ortamda alkali iyon konsantrasyonunun yüksek olmasını gerektirir, o zaman silikat çözeltide doygunluğa ulaşıncaya kadar çözünecek ve negatif yüklerin büyük kısmının alkali iyonlarca nötrleştirilmesi sonucunda tepkime ürününü alkali silikat bir jel olduğu alkali silika tepkime oluşacaktır [5, s.50-52].

Puzolanik tepkimeler, sanıldığı gibi, silikatlı malzemelerin tamamen çözünüp $Ca(OH)_2$ ile tepkimesi sonucu yeni ürünlerin oluşmasından öte, puzolanik malzeme

taneciklerinin, yüzeysel çözünmeleri sonucunda, çözünen kısmın Ca $(OH)_2$ ile tepkimesi sonucu yüzeylerinde oluşan CSH ile bağlanmasından ibarettir [5, s.50-52].

Kristalin silikatların öğütülmeleri esnasında yüzeylerindeki moleküllerin yapılarının bozulması ile puzolanik özellik kazanmaları da bu tepkimelerin malzemelerin yüzeylerinde geliştiğinin bir işaretidir [5, s.50-52].



Şekil 2.9 : Puzolanik aktivite ve Reaksiyonunun Şematik gösterimi [5, s 51].

Puzolan ve kireç-puzolan karışımlarında, oda sıcaklığında saklanmış örneklerde yapılan incelemelerde;

- CSH (I) olarak nitelenen jel yapıda tobermoritik kalsiyum silikat

- CSH (II) olarak nitelenen kristalin yapıda kalsiyum silikat

- C_4AH_{13} ve C_3AH_6 olarak nitelenen kalsiyum - alüminyum hidratlar saptanmıştır.

Özel koşullarda genlenit (C_2SH_8) veya monosülfo alüminatlar da gözlenebilir. Sıcak ortam daha fazla alüminatlı hidrat oluşumuna olanak sağlamaktadır [5, s.50-52].

Puzolanik tepkime ürünlerini inceleyen çok sayıda araştırmaların hiç birinde kalsiyum ferrit, kalsiyum alümine ferrit türü, yani demir içerikli bir hidratasyon ürünü saptanamamıştır. Çimento hidratasyon ürünleri ile puzolanik hidratasyon ürünleri arasında en önemli fark budur [5, s.50-52].

Yapılan son deneyler, puzolanlardaki kimyasal bileşimlerin rolünü ve önemini belirlemeyi olası kılmıştır. Zeolitler ve zeolitik tüf, sulandırılmış kalsiyum hidroksit çözeltileri ile temasa geçirildiğinde aşağı yukarı kaybolan alkali iyonlarına eşit olan kalsiyum iyonlarını emme ve değiştirme miktarı ortaya çıkar. Bunun yerine temasa geçirildikleri çözelti CaO'de doymuş olursa, zeolitik yapı bozulur ve silis, alüminyum oksidi, hidratı karışım içerisinde bulunan hidratlı bileşimlerin aynılarını vermek üzere, kirece, hidroksite karşı reaktif olur ve kimyasal reaksiyon başlar [5, s.50].

Eldeki kireç miktarı arttıkça, mukavemet eğrileri farklılaşır ve puzolanın kireçle birleşme kapasitesi de değişir [5, s.50-52].

Puzolanik aktiviteyi belirleyen ya da buna önemli ölçüde katkıda bulunan faktörler arasında en önemlileri şu şekilde özetlenebilir [5, s.50-52].

Kimyasal bileşimi, Özgül yüzeyi, Nem oranı, Ortamın sıcaklığı [5, s.50-52].

2.6.1 Kireç Puzolan Reaksiyonunun Mekaniği

Kireç, Puzolan reaksiyonunun mekaniğini açıklamak için, iki varsayımda bulunulur. İlki, doğal puzolanlarda alkali bakımından zengin zeolit bileşimleri bulunduğu gerçeğinden hareketle yumuşatma suyundaki Ca^{++} iyonları ile zeolitlerdeki alkali iyonlarının değişimi puzolansı bir aktivite kabul etmektedir [5, s.53].

Ne var ki, bu varsayımın açıklayamadığı bir takım gerçekler vardır. İlk olarak puzolanın kireç miktarında artış, alkalilerde ise kayıp görülmesine karşın sabitleşen kireç miktarı kaybolan alkalilerin miktarından çok daha fazladır [5, s.53].

Buna ek olarak, yer değiştirme sadece belli miktarlarda olduğundan zeolitlerin tipik özelliği olan değişimde kristal kafesi herhangi bir değişime uğramazken puzolanlardan başlangıçta var olan fazların derin bir dönüşüme uğradığı görülür.

İkinci varsayımda, ilkinin tersine, puzolan kireç ve su arasında orijinal bileşimlerin yok olması ve yenilerin oluşmasıyla, gerçek bir kimyasal reaksiyon olduğu kabul edilir [5, s.53].

Bu varsayım çok sayıda deney ve her şeyden önce, puzolan kireç reaksiyonunda ortaya çıkan ürünler ile portland çimentosunun hidratasyonunda ortaya çıkanların aynı olmaları gerçeği ile desteklenir [5, s.53].

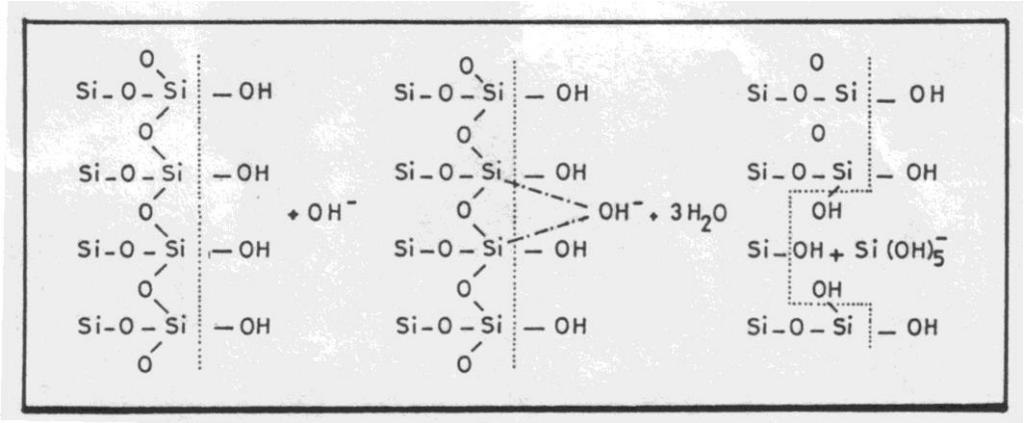
Puzolanik ve alkali reaksiyonlar silisin alkali ortamda çözünme mekanizması ve çözünme kinetiği ile yakından ilgilidir. Puzolanlar ince öğütüldükleri zaman kireç ve su ile temasa geçtiği andan itibaren katı ve sıvılar arasında bir iyon değişimi başlar. İlk önce çözünürlükleri yüksek olan alkali sülfatlar çözeltiye geçer. (Şekil 2. 10)

Çözünürlük (g/100 g H_2O)		
	25° C	75° C
Na_2SO_4	29.7	43.4
K_2SO_4	12.0	20.8
$CaSO_4$	0.63	20.8
$NaCO_3$	29.4	45.4
K_2CO_3	112.1	136.4
CaO	0.13	-

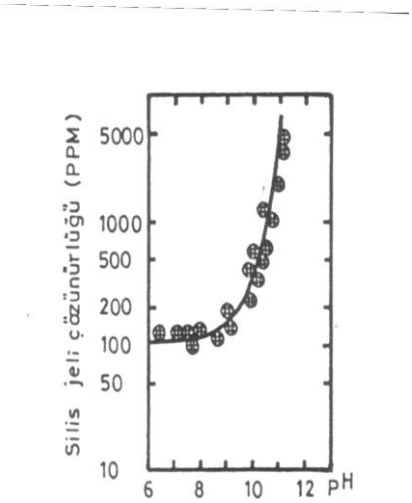
Şekil 2.10 : Bazı Alkali Tuzların ve Kirecin Çözünürlülükleri [5, s 53].

Çözünen alkali sülfatlarla ortaya çıkan OH^- iyonları silis yüzeyinde soğurulmaya başlar. Yüzeydeki silisyum atomunun koordinasyon sayısı yükselir ve alttaki oksijen atomu ile olan bağıntısı zayıflar. Sonuçta Si-O bağı koparak silis çözeltiye geçer. (Şekil 2.11)

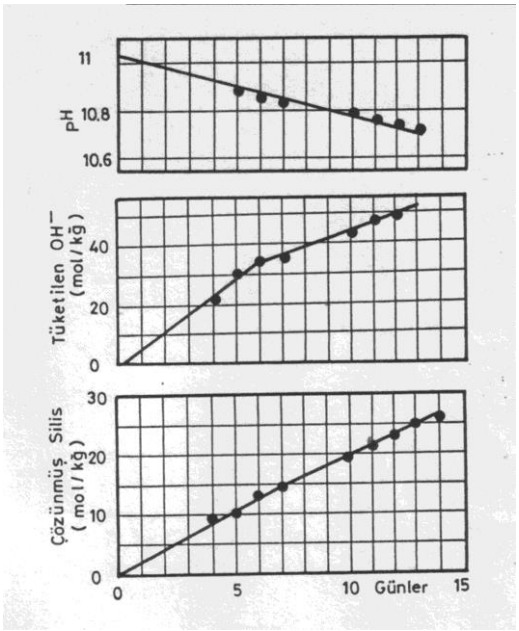
$SiO_2 + 2H_2O = Si(OH)_4$, Yani silisin çözünürlüğü doğrudan pH'a bağlıdır. (Şekil 2.12) Eğer çözeltinin pH'ı yüksek ise silisin değişik iyonize şekillen oluşacağından çözeltideki silis denge konsantrasyonu da artacaktır [5, s.53].



Şekil 2.11 : Hidroksil İyonlarının etkisi ile Silisin Çözünme Mekanizması [5, s53].



Şekil 2.12 : Silis Çözünülürlülüğüne pH'ın Etkisi [5, s54]



Şekil 2.13 : 0,1 M NaOH Çözeltisindeki pH, OH^- Tüketimi ve Çözünen Silis Miktarlarının Zamana Göre değişimi [5 ,s 54]

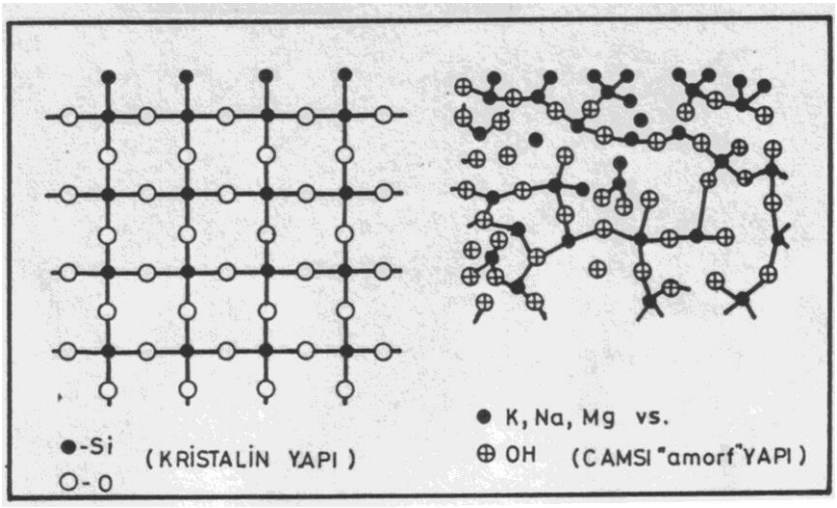
$Si(OH)_4 + OH^- \rightarrow Si(OH)^-_5$

$Si(OH)_5 + OH^- \rightarrow Si(OH)^-_6$

pH'ı, 11'den yüksek olan çözeltilerde daha çok Si $(OH)^-_6$ bulunmaktadır ve OH^- iyonları yüze soğurulup silis çözeltiye geçince çözeltideki OH^- kaybından dolayı pH'ta azalma gözlenir (şekil 2.13) [5].

Silis taneciklerinin kristal yapısı da çözünürlükte etken bir faktördür. Kristalin yapıda atom örgüleri düzgün ve sık olduğundan çözünmeleri güçtür. Buna karşın camsı yapıda atom örgüleri hem daha aralıklı hem daha bozuktur. (Şekil 2.12) Kristalin silisin yoğunluğu 2.65 dolaylarında iken camsı siliste bu değer 2.0'a kadar düşebilir. Dolayısı ile camsı yapıdaki silisin çözülmesi daha kolaydır [5].

Sonuç olarak; Silis yüksek alkali ortamda (pH > 11) OH^- iyonlarının yüze soğurulup yüzeydeki silis atomunun koordinasyon sayısını yükseltmesi ile Si-O bağlarını koparması sonucunda çözeltiye geçer. pH'ın yanında karışımdaki orijinal silisin alkalilere oranı, silis taneciklerinin tane boyu, kristal yapısı, ortamın sıcaklığı ve ortamda Ca^{++} iyonlarının bulunması da çözünürlüğe etki eden faktörlerdir[5].



Şekil 2.14 : Kristal ve Camsı Yapı [5, s 55]

3. PUZOLANİK AKTİVİTEYE ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Bu çalışmanın başlangıcında, TS 25'e göre pişmiş killerin puzolanik özelliklerinin incelenmesinde etkileri olan; pişme sıcaklığı, pişme süresinin nasıl olduğunu deneysel olarak incelenileceğine değinilmişti.

Bu bölüm, deneysel çalışmaya yönelik ilk çalışmaların yapılmasını, bu çalışmaların sonuçlarını irdelenmesini içermektedir. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda, süreç tanımlanmış ve uygulamaya yönelik somut sonuçlar elde edilmiş ve buna göre de, bir üretim yöntemi belirlenmiştir.

Bölümün sonunda deneyin sonuçları grafik olarak sunulmuştur. Sayısal ifadeler ise Ekler bölümünde verilmiştir. Basınç mukavemeti deneyi sonuç grafiğinde, farklı pişme sıcaklığı ve pişme süreleri için 6 adet numunenin ortalama sonucu verilmiştir. Eğilmede çekme mukavemeti deneyi sonuç grafiğinde ise, 3 adet numunenin ortalama sonucu verilmiştir.

3.1 Deney Hazırlıkları

Yapılacak deneylerde TS 25 baz alınacağı için, deneyde kullanılacak malzemelerin temini, özellikleri ve karışıma girecek miktarlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Yapılacak bütün deneylerde, şartların her deney numuneleri için aynı olmasına dikkat edilmiştir. Kil, Rilem Cerembeau Standart kumu, kireç ve su TS 25'te deneye girecek malzemeler olarak tanımlanmıştır.

3.1.1 Deney İlkeleri

Üretilecek numuneler TS 25'e göre 4/4/16 cm boyutlarındaki kalıplarda numuneler üretilecektir. TS 25'in ilgili diğer bir standardı TS 24'te tanımlanan eğilmede çekme ve basınç mukavemet deneyleri uygulanacaktır. Bu değerler N/mm^2 olarak verilecektir. Her bir numune için 3 prizma kırılacaktır.

Bu çalışmalarda, pişmiş kil üzerinde pişme sıcaklığının ve pişme süresinin etkileri irdelenmektedir. Her malzeme için, pişme sıcaklığı sınırlarımız 600, 700 ve 800^{o}C olarak belirlenmiştir. Buna mukabil, pişme süresinin etkilerini görebilmek için; her malzeme 1 ve 2 saat yukarıda belirtilen sıcaklıklarda pişme sürelerine tabii tutulmuşlardır.

Kullanılan tartı aleti Shinko Vibra(gramın yüzde biri hassasiyetinde)'dır. Kil pişirmede kullandığımız fırın Heraeus, özgül yüzey Blaine aleti Toni technik marka, killeri öğütmede Retch marka havan, 1200^{o}C'li Conrad Naber marka fırın, Form+Test Seidner marka eğilmede çekme ve basınç aleti, özgül ağırlık için piknometreler kullanılmıştır. Etüv olarak; Heraeus marka etüv kullanılmıştır. Bu aletlere ait fotoğraflar ekler bölümünde verilmiştir.

3.1.1.1 Numunelerin Kodlanması

Bu numunelerin karıştırılmaması için kodlama sistemi yapılmıştır. Kodlamada ilk rakam kil numunelerinin geldikleri yerleri göstermektedir.

1 no'lu kil Eskişehir

2 no'lu kil Keşan

3 no'lu kil Bursa

4 no'lu kil Taşkışla killerini temsil edeceklerdir.

Kodlama sistemini basitçe şöyle tarif edebiliriz. 3 + 1 haneli rakamlarla killer kodlanmıştır. Örneğin; abc-d no'lu kil'in a hanesi hangi bölgeye ait olduğunu, b hanesi kaç derecede piştiğini, c hanesi pişme süresini, d hanesi ise 3 numuneden hangisi olduğunu ifade etmektedir. Dolayısıyla 161-3 no'lu kil bize, 600^{o}C'de 1 saat pişen 3 no'lu Eskişehir bölgesi kilini ifade etmektedir. Pişirme işlemine tabi tutulmayan killer ise sadece a-b kodları ile ifade edilecektir. Örneğin; 1-3 kili pişmemiş 3 no'lu Eskişehir kilini temsil etmektedir

3.1.1.2 Eğilmede Çekme Mukavemeti Deneyi

Eğilmede çekme aletinin yükleme düzeni 100 mm uzaklıkta olan 10 mm çaplı iki destek silindirden ibarettir. (Şekil -) Bu iki silindirin tam orta yerinde aynı çapta

üçüncü bir yükleme silindiri vardır. nde çekme mukavemeti aşağıdaki bağıntı ile tam sayıya yuvarlatılarak hesaplanır.

$$\sigma_R = 1{,}5\frac{PL}{bh^2} \quad (3.1)$$

Burada;

b= Prizmanın kesitinin kenar uzunluğu,(mm),

h= Prizmanın kesitinin kenar yüksekliğini, (mm),

P=Prizmanın ortasına uygulanmış olan kuvvet, (kgf), (N)

L= Destek silindirlerin eksenleri arasındaki uzaklık (mm), (100 mm)

$\sigma_R =$ Eğilmede çekme mukavemeti, (N/mm^2)

3.1.1.3 Basınç Mukavemeti Deneyi

Eğilmede çekme tayini deneyinde iki parçaya bölünmüş olan yarım prizmalar, basınç mukavemeti deneyinin akabinde, her yarım prizma 40 mm x 40 mm'lik kırma başlığı ile yan yüzler üzerinde kırma presinde kırılacaktır.

3.1.1.4 Deney Numune Üretimleri

Deney numunelerinde standart kum ve suyun özellikleri belli olduğu için, kireç ve kil üzerinde ön deneyler yapılmıştır. 4 adet pişmemiş kil numunesi kullanılacaktır. Her bir numuneden 3 adet olmak üzere pişmiş 24 adet, pişmemiş 12 adet numune ortaya çıkacaktır.

3.1.1.5 Özgül Yüzeyin Tespiti

Özgül yüzey tespiti için kalibrasyonu 6 ayda bir yapılan, K sabiti belli, numune hücresi, manometre sıvı göstergesi ve otomatik kronometreden oluşmuş Blaine aleti ile yapılmıştır. Blaine aletinin bulunduğu laboratuarın sıcaklığı 20^oC'de sabit tutulmaktadır. Yoğunluğu ve hacmi belli olan kil malzemesi, numune hücresine konduktan sonra kronometrede okunan değer ile hesaplanmıştır. Aleti kalibre etmek için gerekli ayar numunesi kütlesi aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$m = d\ V\ (1 - e) \quad (3.2)$$

Burada;

m = Alınacak numune kütlesi, (g),

d = Numunenin yoğunluğu, (g/cm^3),

V = Numune hücresinin hacim sabiti, (65,28 cm^3),

e = Hücre içine yerleştirilen numunenin gözenekliliği

Elde edilen e (gözeneklilik) değeri aşağıdaki denklem içinde yerine konularak özgül yüzey deneyi yapılmış olur.

Numune hücresine konulan ağırlığı belli kil, pistona benzeyen numune kapağının kili hücreye iyice sıkıştırılmasından sonra Blaine aleti çalıştırılır ve bu sırada manometredeki sıvı harekete geçerken otomatik kronometrede saymaya başlar. Böylece akış süresi bulunur. Bu işlem 3 defa tekrarlanmıştır. Üç işlemin ortalaması akış süresi (t) ortalama olarak bulunmuştur. Aşağıdaki bağıntı ile Özgül yüzey hesaplanır;

$$S = \frac{K\sqrt{e^3}\sqrt{t}}{d(1-e)\sqrt{\eta}} \qquad (3.3)$$

Burada;

K = Alet sabiti, (20,89),

S = Ayar numunesi özgül yüzeyi, (cm^2/g),

d = Ayar numunesi yoğunluğu, (g/cm^3),

e = Hücre içine yerleştirilen malzeme gözenekliliği,

η = Deney sıcaklığında hava viskozitesi, (poise), (20 ^oC için=0,0001808) (TS 24)

t = Ölçülen akış süresi, (sn)

3.1.1.6 Killerin pişirilmesi

Pişme işlemi için maksimum 1200^{o}C'lik, pişirme hızı, pişirme sıcaklığı ayarlanabilen ve sabit tutulabilen ve daha öncede bahsedilen bir fırın kullanılmıştır.

Bütün numuneler sadece bu fırında ve hepsi aynı hararette pişirilmiştir.

3.1.1.7 Özgül ağırlık tayini

Özgül ağırlık deneylerinde, daha önceden boş ağırlığı ve hacmi hesap edilen cam kavanozlara malzemeler ve konmuş, sonra taşırdıkları suyun hacmi bulunmuştur. Bulunan sonuç, konulan malzemenin ağırlığına bölünerek özgül ağırlık gr/cm^3 cinsinden elde edilmiştir.

$$d = \frac{m}{v} \tag{3.4}$$

3.2 Öndeneyler

Değişik pişme sıcaklıklarında pişirilen killerin özgül ağırlıkları daha önce bahsedildiği gib pişirme işlemini takiben yapılmıştır. Yukarıda bulunan bu değerler TS 25'e göre, karışıma girecek malzeme miktarının belirlenmesinde rol oynayacaklardır.

3.2.1 Kullanılacak kirecin Öndeneyleri

Deneylerde sönmemiş Ankara kireci kullanılmıştır. İlk etapta kireç söndürülmüştür. Daha sonra kireçteki su oranının bulunması işlemine geçilmiştir. Sönmüş kireçten 100 gr alınarak 105^{o}C'lik etüvde 24 saat bekletilmiş, daha sonra bu tekrar tartılmış ve yüzde kaç oranında su ihtiva ettiği belirlenmiştir. Piknometre ile yapılan kurutulmuş kirecin deneyinde, kirecin özgül ağırlığı 2,12089 gr/cm^3 olarak bulunmuştur.

Kirecin ağırlıkça su miktarı = %47,94

Kirecin özgül ağırlığı = 2,12 gr/cm^3

3.2.2 Kil Malzemesinin Özgül Yüzeyleri

Blaine aleti ile elde edilen değerlerin daha önce değinilen formüle işlenmesi ile elde edilen neticeler aşağıdadır. Hava Viskozitesinin değerleri TS 24'teki çizelgeler yardımıyla bulunur.

Aşağıdaki sonuçları incelediğimizde Eskişehir ve Bursa killerinin çimentonun özgül yüzeyine (3000~ 3600) [14, s.124] yakın değerler verdiğini tespit etmekteyiz.

Tablo 3.1: Özgül yüzey değerleri

	Numune miktarı g	Özgül Ağırlık g/cm3	Akış Süresi sn	Numune Hücresi Hacim Sbt.	Alet K Sbt.	Gözeneklilik e=1- [m/(dxV)]	Özgül yüzey cm^2
Eskişehir Kili	68,18	2,61	24,1	65,28	20,89	0,6	3396
Keşan Kili	64,83	2,60	16,7	65,28	20,89	0,6	2841
Bursa Kili	64,79	2,48	21,5	65,28	20,89	0,6	3375
Taşkışla Kili	63,69	2,44	7,6	65,28	20,89	0,6	2040

Bu yönde yapılacak çalışmalar için gelecek vaat etmektedir. Bulunan değerlerde 1 ve 3 no'lu killerin özgül yüzeylerinin büyük olması itibari ile yoğrulma suyuna ek su katılabileceği tablodan anlaşılmaktadır..

3.2.3 Kil Malzemesinin Özgül Ağırlıkları

Yukarıda da bahsedildiği üzere, bütün numunelerde aynı yöntem kullanılarak, piknometre ile malzemelerin özgül ağırlıkları bulunmuştur. Bu aradaki renk değişimleri ve özgül ağırlıkları Tablo 3.2 'de verilmiştir.

Sıcaklığa ve pişme sürelerine bağlı grafikler (Şekil 3.2 – Şekil 3.3) verilmiştir. 1 saat pişen killerin tümünde 800 ^{o} Cdeki yoğunluk ilk yoğunlukların daima üstündedir.
Ara sıcaklıklarda zikzaklar çizmektedir. 2 saat pişen killerde, Keşan kili hariç bu özellikler görülmektedir. Keşan kilinde; 600 ^{o} C'den sonra yoğunlukta düzgün bir azalma gözükmektedir.

Tablo 3.2: Deney Malzemelerinin Özgül ağırlıkları

Kilin Kodu	Renk	Özgül ağırlık (gr/ cm3)
1 (Eskişehir)	Yeşilimsi	2,61
2 (Keşan)	Gri –yeşil	2,60
3 (Bursa)	Açık gri	2,48
4 (Taşkışla)	Sarı tonlarda kahverengi	2,44
161	Açık kızıl tonda kahve	2,65
162	Açık kızıl tonda kahve	2,63
171	Koyu kızıl tonda kahve	2,60
172	Koyu kızıl tonda kahve	2,62
181	Kızıl tonda kahve	2,68
182	Kızıl tonda kahve	2,69
261	Sarı tonda kahve	2,54
262	Sarı tonda kahve	2,65
271	Açık kahve	2,51
272	Açık kahve	2,58
281	Pembe tonda kahve	2,65
282	Pembe tonda kahve	2,53
361	Koyu kırık beyaz	2,45
362	Koyu kırık beyaz	2,52
371	Açık pembe tonda krem	2,59
372	Koyu pembe tonda krem	2,50
381	Koyu pembe tonda krem	2,58
382	Açık pembe tonda krem	2,61
461	Koyu kahve	2,64
462	Hafif pembemsi kahve	2,59
471	Pembe tonda kahve	2,62
472	Koyu pembe tonda kahve	2,64
481	Açık kızıl tonda kahve	2,60
482	Koyu kızıl tonda kahve	2,58

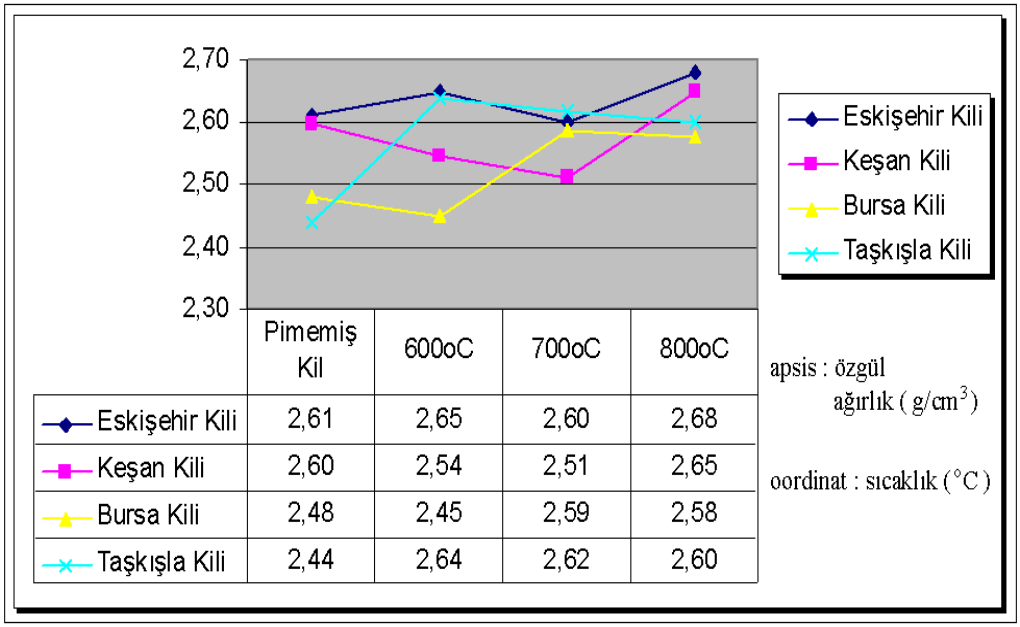
- 1 saat pişme süresine bağlı yoğunluk

Eskişehir kili; 600 ^{o} C 1 saat pişme süresi sonunda ilk önce yoğunluk artışı olurken, 700 ^{o} C'de bir düşme söz konusudur. 800 ^{o} C'de ise tekrar yoğunluk artışı görülmüştür.

Keşan kilinde sıcaklıkla beraber yoğunlukta bir düşme gözlemlenmekte. 800 ^{o} C'de ise yoğunlukta bir artış söz konusudur.

Bursa kili ise; 700 ^{o} C'de yoğunluğunda yükselme gözükmektedir. 800 ^{o} C'de orijinal halinin üstünde bir yoğunluğa ulaşmaktadır.

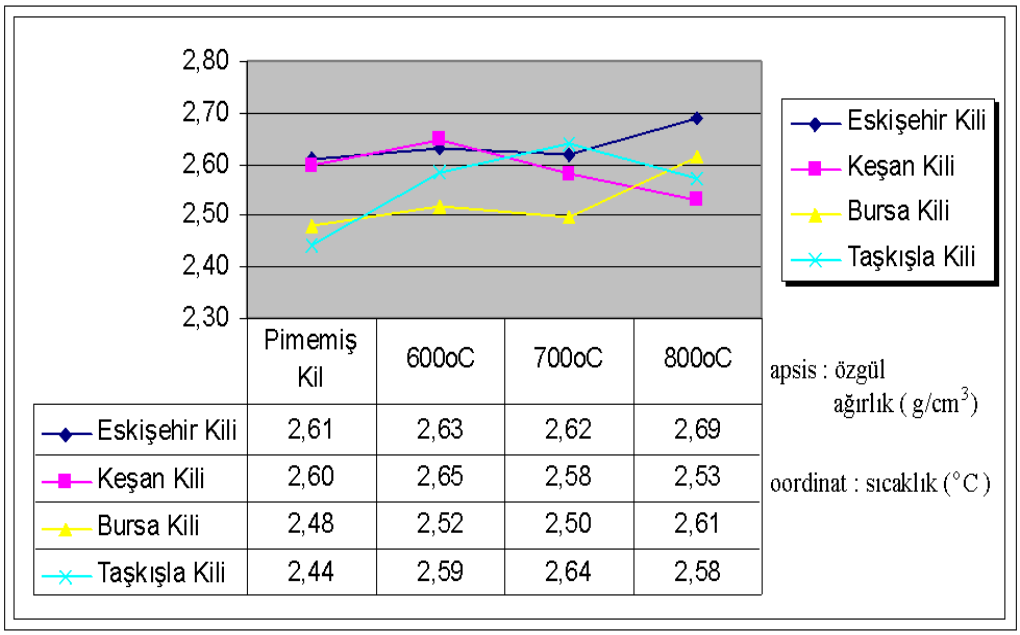
Taşkışla kili; önce muayyen bir yükseliş olup 700 ^{o} C'den sonra düşme eğilimi göstermektedir.



	Pimemiş Kil	600oC	700oC	800oC
Eskişehir Kili	2,61	2,65	2,60	2,68
Keşan Kili	2,60	2,54	2,51	2,65
Bursa Kili	2,48	2,45	2,59	2,58
Taşkışla Kili	2,44	2,64	2,62	2,60

Şekil 3.1 : 1saat pişmiş killerin yoğunluk(özgül ağırlık) değişim grafikleri

- 2 saat pişme süresine bağlı yoğunluk



	Pimemiş Kil	600oC	700oC	800oC
Eskişehir Kili	2,61	2,63	2,62	2,69
Keşan Kili	2,60	2,65	2,58	2,53
Bursa Kili	2,48	2,52	2,50	2,61
Taşkışla Kili	2,44	2,59	2,64	2,58

Şekil 3.2 : 2saat pişmiş killerin yoğunluk(özgül ağırlık) değişim grafikleri

Eskişehir, Bursa ve Taşkışla killerinde 600 -700 ^{o} C aralarında bir düşüş sdaha sonra orijinal kil malzeme yoğunluğunun üstünde bir değerle karşılaşıyoruz. Keşan kili; 600 ^{o} C'den sonra kademeli bir şekilde düşmektedir. 800 ^{o} C'deki yoğunluk değerine

baktığımız zaman orijinal kil yoğunluk değerinin de altında bir değere sahip olduğunu görmekteyiz.

3.2.4 Deneyde Kullanılacak Malzeme Miktarlarının Tespiti

Aşağıdaki tabloda Puzolanik aktivite deneyi için karışım miktarı hesaplama Şekil 3.3'de verilmiştir.

Malzeme Cinsi	Alınacak miktar, g
Sönmüş kireç $Ca(OH)_2$	150
Puzolan	$2 \times 150 \times \frac{\text{Puzolan Özgül Kültesi}}{\text{Sönmüş Kir. Özgül Kütlesi}}$
Standart Kum (TS.819)	1350
Su (H_2O)	0.5 x (150 + Puzolan)

Şekil 3.3 : TS 25'e göre Puzolanik Aktivite Deneyi için Karışım Miktarı [1]

Burada dikkat edilmesi gereken husus; daha öncede belirttiğimiz gibi kullanmış olduğumuz kirecin ağırlıkça su miktarıdır.

100 g sönmüş kirecin %47,94 g'ı kireç, geri kalan kısım ise sudur. 312,89 g sönmüş kireçten 150 g kireç elde etmiş oluruz. Dolayısıyla 162,89 g'da su eklemiş oluruz. Bu suyu da tabloda alınacak miktar su karışım suyundan düşülmesi gerekir.

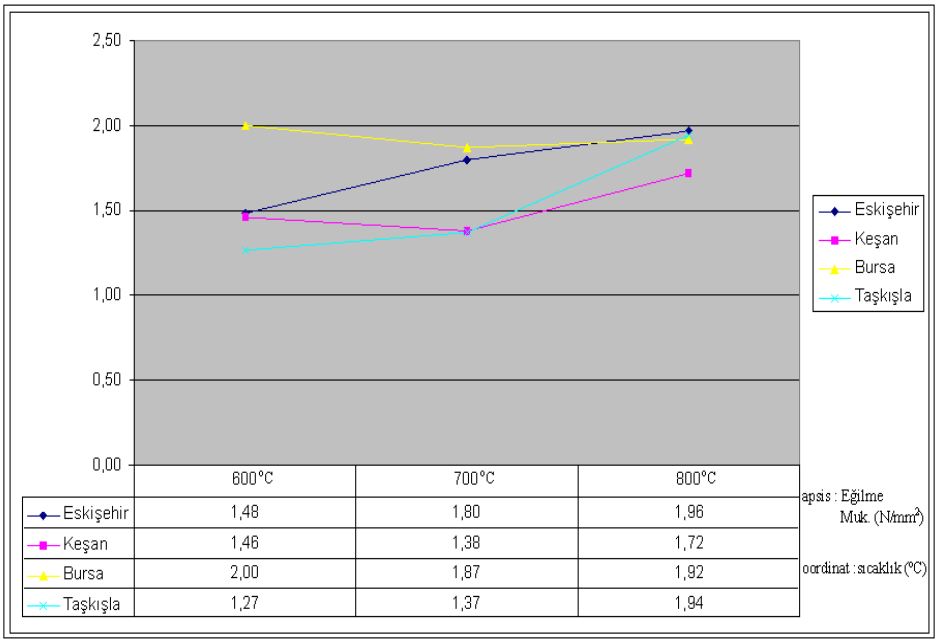
3.2.5 Deney Numune Dökümleri

Karışımları ayarlanan numuneler kalıplara dökülme işlemi gerçekleştikten sonra, numuneler kalıpta bir gün boyunca ortam şartlarında bekletildiler.

Bir gün sonunda kalıptan çıkmaya hazır olanlar çıkarılıp 55 ^{o}C'lik etüvlerde 6 gün boyunca bekletilmiştir. Bu süre sonunda çıkarılan numuneler 7 gün ortam sıcaklığında bekletilmiş ve toplamda 14 gün sonunda, mekanik mukavemetlerinin ölçülmesi deneylerine başlanmıştır.

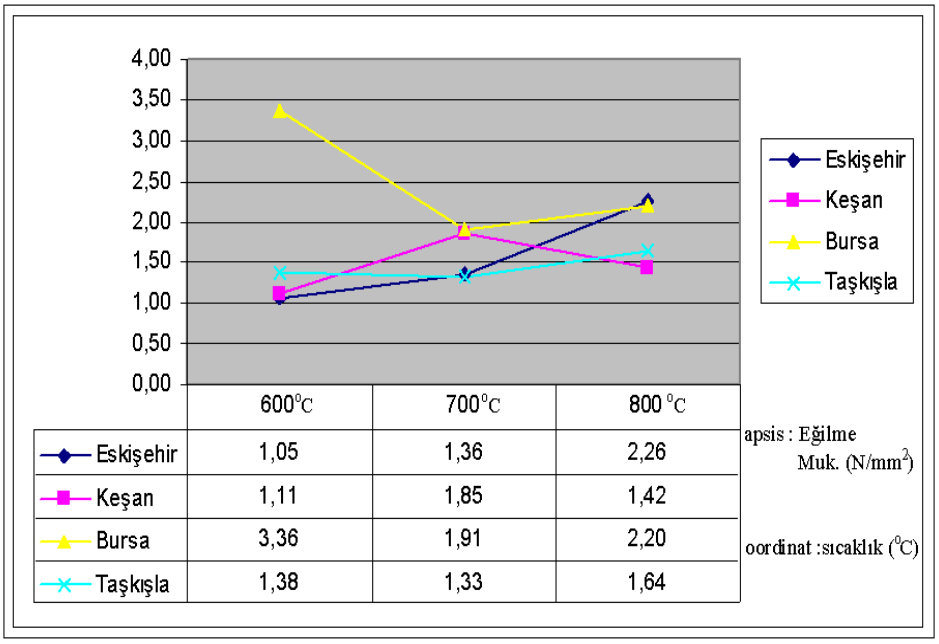
3.3 Mekanik Mukavemet Deneyleri

Üretilen deney numuneleri, deney ilkelerinde belirtilen normlar üzerine TS 24'e uygun olarak eğilmede çekme ve basınç deneyleri numuneleri uygulanmıştır.



	600°C	700°C	800°C
Eskişehir	1,48	1,80	1,96
Keşan	1,46	1,38	1,72
Bursa	2,00	1,87	1,92
Taşkışla	1,27	1,37	1,94

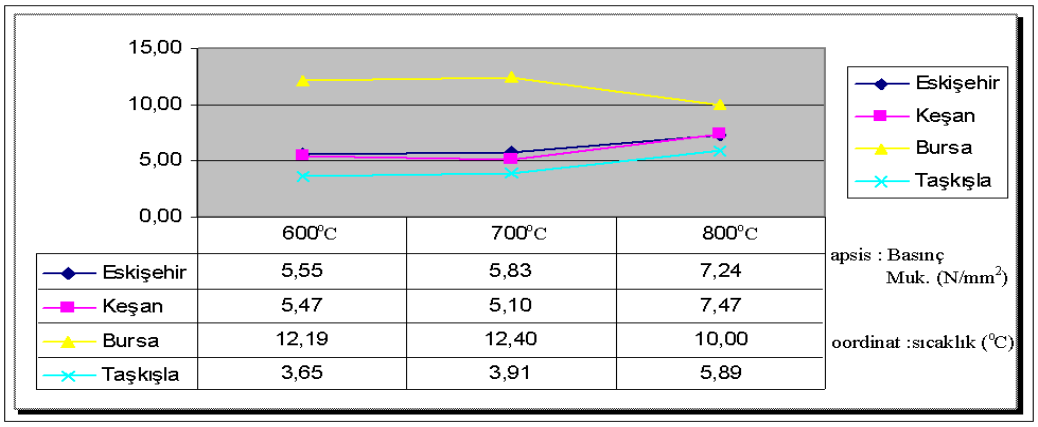
Şekil 3.4 : 1 saat pişmiş malzeme Eğilmede Çekme Mukavemeti Sonuç Diyagramı



	600°C	700°C	800 °C
Eskişehir	1,05	1,36	2,26
Keşan	1,11	1,85	1,42
Bursa	3,36	1,91	2,20
Taşkışla	1,38	1,33	1,64

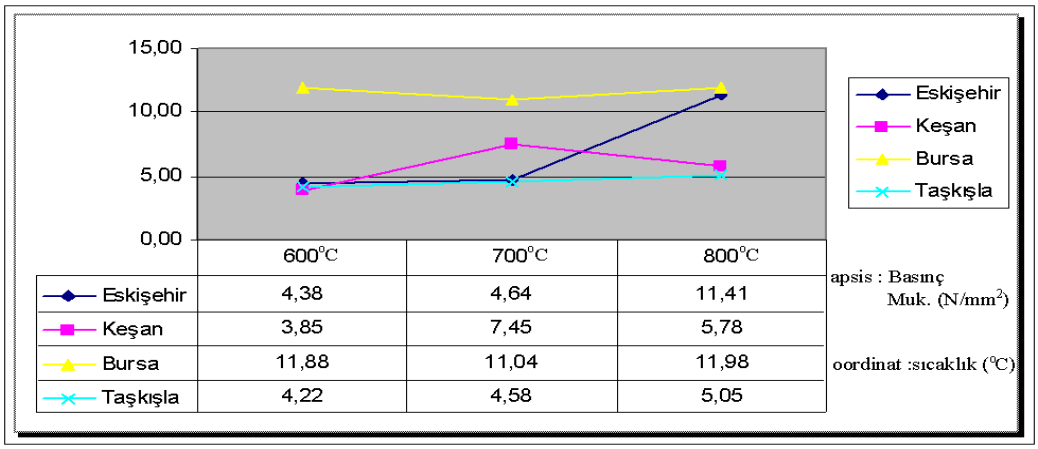
.

Şekil 3.5 : 2 saat pişmiş malzeme Eğilmede Çekme Mukavemeti Sonuç Diyagramı



	600°C	700°C	800°C
Eskişehir	5,55	5,83	7,24
Keşan	5,47	5,10	7,47
Bursa	12,19	12,40	10,00
Taşkışla	3,65	3,91	5,89

Şekil 3.6 : 1 saat pişmiş malzeme Basınç Mukavemeti Sonuç Diyagramı



	600°C	700°C	800°C
Eskişehir	4,38	4,64	11,41
Keşan	3,85	7,45	5,78
Bursa	11,88	11,04	11,98
Taşkışla	4,22	4,58	5,05

Şekil 3.7 : 2 saat pişmiş malzeme Basınç Mukavemeti Sonuç Diyagramı

Eğilmede çekme ve basınç mukavemeti değerleri N/mm^2 olarak verilmiştir. Her bir numune için 3 prizma kırılmıştır. Eğilmede çekme mukavemetinden sonra iki parçaya ayrılan yarım prizmalar, hemen basınç mukavemeti deneyine sokulmuşlardır. Prizmalar presin alt ve üst tabakaları arasına yerleştirilen kırma başlığı ile kırılmıştır. Pişmiş kil örneklerinin çekme ve basınç mukavemeti, 3 eğilmede çekme ve 6 basınç deneyinde elde edilen değerlerin ayrı ayrı ortalaması alınarak bulunmuştur. Ortalama değerler arasında % 10'dan fazla bir değer farkı çıkmamıştır. Ekler Şekil B.12-B15'te matematiksel sonuçlar verilmiştir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışma sonunda, üretilen numunelerin özelliklerinin, yapı malzemeleri arasındaki yerinin olup olamayacağı ve bu sonuçların nasıl değerlendirilebileceği açıklanmıştır.

Elimizdeki killerin değerlendirilebilmesi için puzolanik aktivite deneyinden faydalanılmıştır. Killerin kimyasal analizleri incelendiği zaman, TS 25'te belirtilen tenorlar ($SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$) toplamı istenen değerin üzerinde çıkmıştır. İçindeki SiO_2 değerleri incelendiği zaman; Taşkışla kilinin yüksek değer taşımasına rağmen ayrışma yapmadığı DTA eğrilerinden anlaşılmaktadır. İçinde saf olmayan malzemelerin tesiri bunda etkendir. Sıcaklığın yükseltilmesi kuvvetle muhtemeldir ki, Taşkışla kilinin özelliklerinin iyileşmesine sabep olacaktır.

TS 25'te göre puzolanik aktivite deneyinde 7 günlük eğilmede çekme 1N/mm^2olması istenirken, elde ettiğimiz her deney numunesinin bunu sağladığı yönündedir. En düşük değerimiz 1,05 N/mm^2 , en yüksek değerimiz ise 3,36 N/mm^2 olmuştur. Keza, puzolanik maddeler karışımda geçen süreleri arttıkça dayanımlarının da arttığı göz önünde bulundurulmalıdır.

Basınç dayanım numunelerimizde aynı sonuçları vermektedir. TS 25'e göre basınç dayanım mukavemetinin 4 N/mm^2 olması istenirken elde ettiğimiz deney sonuçlarına göre en az basınç dayanım deneyi sonucumuz 3,65 N/mm^2 'dir. DTA ve Blaine sonuçlarıyla da bu desteklenmektedir. Fakat sıcaklık ve sürenin artırılmasıyla görülmüştür ki, bu kilin özellikleri belirli bir aşama kaydetmiştir. Elde ettiğimiz en büyük değer ise 12,40 N/mm^2 değeridir ki, istenen değerin 3 katına yakın olduğu görülmektedir.

Elde ettiğimiz veriler neticesinde farklı renkte ve farklı basınç dayanımlarına sahip , tarihi yapı onarımlarında Horasan harcı olarak kullanılmaya değer yerel malzemelerimiz olduğudur. Çimento sanayinde de kullanılma imkanları yüksektir.

Tabii burada dikkat edilmesi gerek hususlar; kullanılacak killerin ince öğütülmesi gerekmektedir. Burada kullanılan killerin hepsi; pişme işleminden sonra havanda dövülüp 0,211 mikron elek altından geçirilmiştir. Blaine sonuçlarına göre çimentoya yakın değerdeki kil örnekleri; özgül yüzeyleri yüksek olduğu için kireçle reaksiyonunun artmasına neden olmaktadırlar.

Numune parçalarından gözlemlenen başka bir olgu ise; 1-2 deney numunesi dışında hemen hemen tüm yapı homojen bir karışıma sahiptir. Birkaç numunede kireç parçaları tespit edilmiş olup, bunun sonucu da mukavemete olumsuz yönde tesir etmiştir.

Kullanılan kireç söndürüldükten sonra ince gözenekli elekten sulu ortamda elenmiş ve içindeki istenmeyen maddelerin giderilmesi sağlanmıştır. Yoğunluğunun düşük olmasına rağmen, MgO oranı da istenen değerler içindedir.

En yüksek basınç mukavemetine Bursa kilinde rastlamaktayız. İstenen mukavemet değerinin 3 katı bir değer ortaya çıkmaktadır. Bursa kilinin alümina tenorunun yüksek olması refrakter kil olarak kullanılmasını sağlamaktadır. İstenirse bu malzeme yapı sektöründe ateş tuğlası yapımında kullanılabilir. Keşan ve Eskişehir killerinin mukavemetleri de olumlu sonuçlar vermektedir. 161,162, 171 ve 172 nolu killerin daha öncede belirttiğimiz gibi; kırılan parçalar içerisinde kireç taneciklerine rastlanmıştır. Fakat 181 ve 182 nolu numunelerde bunlara rastlanmamaktadır. Dolayısıyla karışımın homojen olması durumunda Eskişehir kilinin bütün numunelerinin olumlu sonuç verdiğini söyleyebiliriz. Keşan kilinin ise, üzerinde incelemeler yapılabilecek kalitede bir kil olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz. Taşkışla kilinin ise daha yüksek sıcaklılarda pişmesi, mekanik özelliklerinde düzelmeler yapabilir.

Bu sonuçlar neticesinde; puzolanik aktiviteye girecek hammaddelerin; bileşimleri ve oranları, özgül yüzeyleri, nem oranları, ortamın sıcaklığı, ortamın pH'ı, aktif silis miktarları puzolanik aktiviteye tesir etmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **TS. 25,** 1975, Trass *Türk Standartları Enstitüsü,* Ankara.

[2] **http://www.rsc.org/lap/educatio/eic/2004/sept04/EC0040500126.htm,** 2005 Mayıs.

[3] **http://www.we-energies.com/environment/ccp_handbook_ch4-1.pdf,** 2005 Mayıs

[4] **http://www.chamorro.com/nongtang/**, 2005 Mayıs.

[5] **Koçu, N.**, 1997. Konya Çevresindeki Volkanik Tüflerin Yapı Malzemesi Olarak değerlendirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine bir araştırma, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[6] **Algan, N.M.,** 1935. Çimento Kimyası. İstanbul Yüksek Mühendis Mektebi Matbaası, İstanbul

[7] **Mazlum, F**., 1989. Pirinç Kabuğu Puzolanik Özellikleri ve Külün Çimneto Harcının Dayanıklılığına Etkisi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi,İstanbul.

[8] **Vlack, L.H.V**., 1998. Malzeme Bilimine Giriş, İstanbul.

[9] **Gürdal, E**., 2002, Gelneksel Yapı Malzemesi Ders Notları (Yayınlanmamış)

[10] **Lea, F.M.**, 1991. The Chemistry of Cement and Concrete, Buttler& Taner Ltd, London

[11] **http://www.buildingconservation.com/articles/pozzo/pozzo.htm ,** 2005 Mayıs

[12] **KPostacıoğlu, B., Çakıroğlu, N., Ortabaşı, N.,**, 1960. Kayseri Puzolanları, İ.T.Ü Mimarlık Fakültesi, Yapı Araştırma Kurumu, Seri C, Sayı 1, İstanbul

[13] **Kumbasar, I**., 1977. Silikat Mineralleri, İ.T.Ü Maden Fakültesi. Maçka, İstanbul

[14] **Yılmaz, K.,** 1998,Yapı Malzemesi ve Beton Teknolojisi, İ.T.Ü Sakarya Müh. Fak. Matbaası, Sayı 67/3, Sakarya

[15] **http://fire.nist.gov/bfrlpubs/build02/PDF/b02026.pdf** , 2005 Mayıs

[16] **http://www.holcim.com/Upload/ZA/Publications/csf_overview.pdf** , 2005 Mayıs.

[17] **http://www.silicafume.org/media/sfa_ch1.ppt**, 2005 Mayıs.

[18] **Sönmez, Ş.,** 1978. Seramik Yapı Malzemesi Derlemesi(Yayınlanmamıştır), İstanbul.

[19] **Pekenç, E.,** 1978. Sağlık Gereçleri Üretiminde Kullanılan Seramik Hammadelerin Değerlendirme Yöntemleri (Yayınlanmamıştır), İstanbul.

[20] **Seyhan, İ.,** 1972. Kaolin, Bentonit, Kil ve Tuğla-Kiremit Toprakları Jeolojisi, MTA Yayınları, Ankara.

[21] **Şerafettin, s.,** 1978. Plastik Hammaddeler(Yayınlanmamıştır), İstanbul.

[22] **Toydemir, N.,** 1978. Pişmiş Toprak Yapı Malzemesinin Rasyonel Üretim Olanaklarının Araştırlması, İ.T.Ü Matbaası, İstanbul.

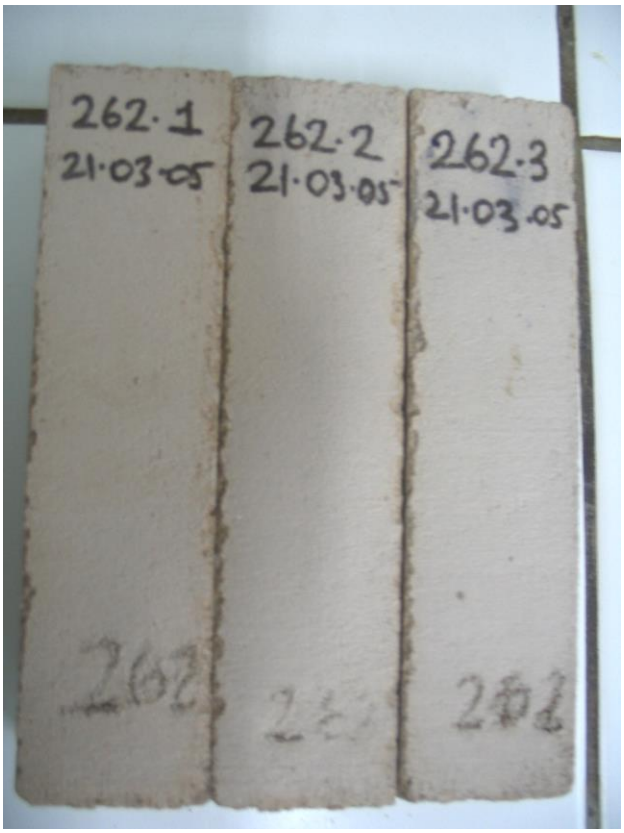
[23] **Tanaçan, L.,** 1993. Hafif Duvar Tuğlası Üretiminde Perlit ve Bazı Katkı Etkilerinin Araştırılması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[24] **Mackenzie, C, R.,** 1957. The Differantial Thermal İnvestigation of Clays, London.

EKLER



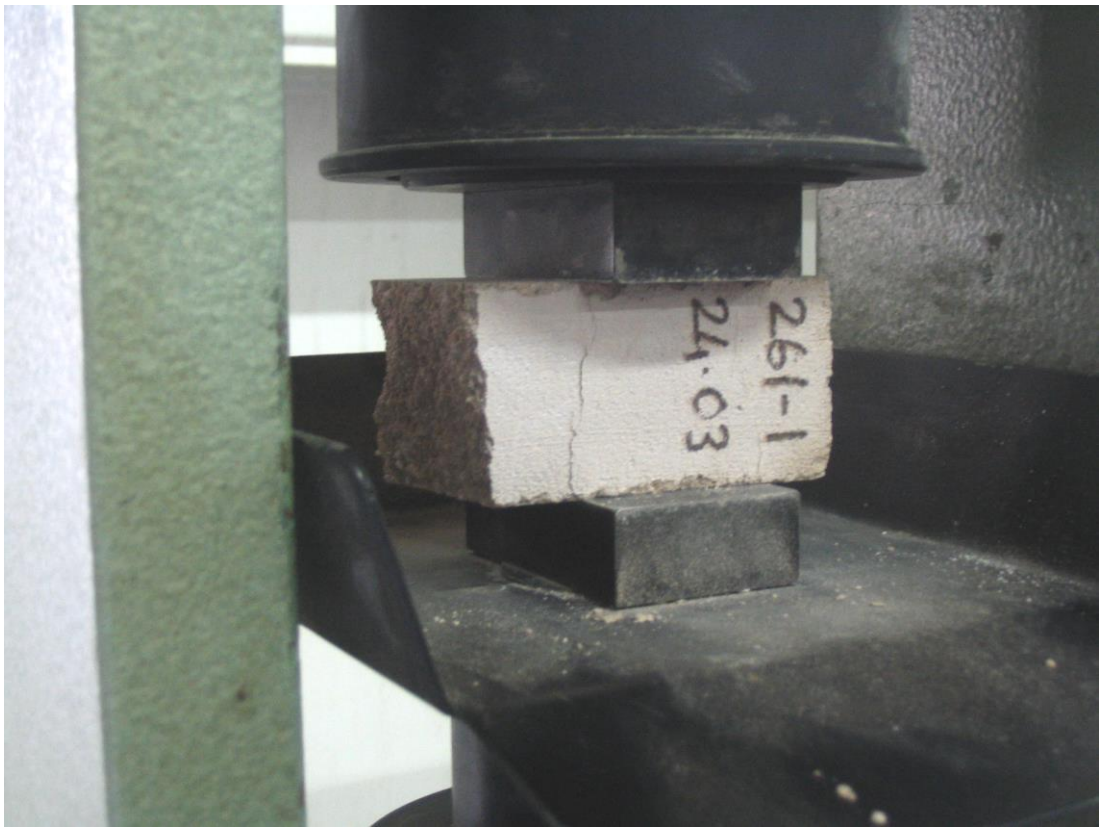
Şekil B.1 : Kalıba Dökülmüş Deney Numunesi



Şekil B.2 : Etüvden Çıkmış Deney Numunesi



Şekil B.3 : Eğilmede Çekme Mukavemeti Deneyinin Yapılması



Şekil B.4 : Basınç Mukavemeti Deneyinin Yapılması



Şekil B.5 : Mukavemet Deneyleri sonrası deney numuneleri



Şekil B.6 : Mukavemet Deneyleri sonrası deney numuneleri



Şekil B.7 : Eğilmede Çekme ve Basınç Mukavemeti Ölçme Aleti



Şekil B.8 : Havan



Şekil B.9 : Tartı



Şekil B.10 : Fırın



Şekil B.11 : Blaine Aleti

						Eğilme			Basınç		
Kilin Kodu	h mm	b mm	l mm	Taban Alanı	Eğilme(bxhxh)	N	N/mm2	Ort	Basınç1	Basınç2	N/mm2	Ort
161-1	40,64	39,77	158	1616,2528	65684,51379	600	1,37		8500	9000	5,46875	
161-2	40,63	39,85	158	1619,1055	65784,25647	700	1,60	1,48	9000	9000	5,625	5,55
161-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
171-1	40,86	39,66	159	1620,5076	66213,94054	800	1,81		10000	9500	6,09	
171-2	40,96	39,94	159	1635,9424	67008,2007	700	1,57	1,80	9000	9000	5,63	5,83
171-3	41,08	39,78	159	1634,1624	67131,39139	900	2,01		9000	9500	5,78	
181-1	40,86	40,07	159	1637,2602	66898,45177	850	1,91		12500	12000	7,66	
181-2	40,82	39,87	159	1627,4934	66434,28059	875	1,98	1,96	11000	10500	6,72	7,24
181-3	40,94	40,02	159	1638,4188	67076,86567	900	2,01		11500	12000	7,34	
162-1	39,74	39,87	160	1584,4338	62965,39921	400	0,95		7500	7000	4,53	
162-2	41,12	39,9	160	1640,688	67465,09056	500	1,11	1,05	7000	6500	4,22	4,38
162-3	41,38	39,91	160	1651,4758	68338,0686	500	1,10		7000	7000	4,38	
172-1	39,87	40,35	160	1608,7545	64141,04192	700	1,64		8000	7500	4,84	
172-2	39,89	40,36	160	1609,9604	64221,32036	550	1,28	1,36	8000	7000	4,69	4,64
172-3	39,92	40,21	160	1605,1832	64078,91334	500	1,17		7500	6500	4,38	
182-1	40,94	39,86	159	1631,8684	66808,6923	1100	2,47		17000	18000	10,94	
182-2	42,44	40,01	159	1698,0244	72064,15554	1050	2,19	2,26	19000	19000	11,88	11,41
182-3	40,96	39,8	159	1630,208	66773,31968	950	2,13		18500	18000	11,41	

Şekil B.12 : Eskişehir Kili Eğilmede Çekme ve Basınç Mukavemeti Değerleri

					Eğilme			Basınç			
Kilin Kodu	h mm	b mm	l mm	Taban Alanı	Eğilme(bxhxh)	N	N/mm2	Ort	Basınç1	Basınç2	N/mm2	Ort
2-1	40,43	39,59	158	1600,6237	64713,21619	100	0,23		3000	3500	2,03	
2-2	40,7	39,81	158	1620,267	65944,8669	100	0,23	0,23	3000	3000	1,88	1,93
2-3	40,15	39,85	158	1599,9775	64239,09663	100	0,23		3000	3000	1,88	
261-1	40,33	40,56	159	1635,7848	65971,20098	625	1,42		9000	8000	5,31	
261-2	40,73	40,24	159	1638,9752	66755,4599	625	1,40	1,46	8500	9000	5,47	5,47
261-3	40,88	40,13	159	1640,5144	67064,22867	700	1,57		9000	9000	5,63	
271-1	41,96	40,26	159	1689,3096	70883,43082	650	1,38		8000	8000	5,00	
271-2	42,03	40,08	159	1684,5624	70802,15767	650	1,38	1,38	8500	8500	5,31	5,10
271-3	41,96	39,88	159	1673,3648	70214,38701	650	1,39		8000	8000	5,00	
281-1	41,29	40,18	159	1659,0322	68501,43954	850	1,86		12000	12000	7,50	
281-2	41,59	40,09	159	1667,3431	69344,79953	850	1,84	1,72	12000	12000	7,50	7,47
281-3	40,82	40,25	159	1643,005	67067,4641	650	1,45		12000	11750	7,42	
262-1	41,24	40,11	159	1654,1364	68216,58514	400	0,88		5000	5500	3,28	
262-2	41,55	39,82	159	1654,521	68745,34755	550	1,20	1,11	6000	7000	4,06	3,85
262-3	40,83	39,83	159	1626,2589	66400,15089	550	1,24		7000	6500	4,22	
272-1	42,01	40,56	159	1703,9256	71581,91446	875	1,83		12000	12000	7,50	
272-2	42,44	40,08	159	1700,9952	72190,23629	850	1,77	1,85	12000	12000	7,50	7,45
272-3	41,73	39,7	159	1656,681	69133,29813	900	1,95		11500	12000	7,34	
282-1	42,09	40,08	159	1686,9672	71004,44945	700	1,48		10000	9500	6,09	
282-2	42,04	40,19	159	1689,5876	71030,2627	650	1,37	1,42	9000	9000	5,63	5,78
282-3	42,22	39,93	159	1685,8446	71176,35901	675	1,42		9000	9000	5,63	

Şekil B.13 : Keşan Kili Eğilmede Çekme ve Basınç Mukavemeti Değerleri

						Eğilme			Basınç			
Kilin Kodu	h mm	b mm	l mm	Taban Alanı	Eğilme(bxhxh)	N	N/mm2	Ort	Basınç1	Basınç2	N/mm2	Ort
3-1	39,97	39,5	157	1578,815	63105,23555	250	0,59		2000	2000	1,25	
3-2	40,29	39,63	157	1596,6927	64330,74668	150	0,35	0,47	2000	2000	1,25	1,25
3-3	40,33	40,66	157	1639,8178	66133,85187	200	0,45		2000	2000	1,25	
361-1	41,39	41,15	159	1703,1985	70495,36592	950	2,02		19000	19500	12,03	
361-2	41,54	40,13	159	1667,0002	69247,16831	1025	2,22	2,00	19500	19000	12,03	12,19
361-3	40,99	40,48	159	1659,2752	68013,69045	800	1,76		20000	20000	12,50	
371-1	42,92	39,93	159	1713,7956	73556,10715	800	1,63		21000	21500	13,28	
371-2	42,39	40,53	159	1718,0667	72828,847741	950	1,96	1,87	20000	20000	12,50	12,40
371-3	41,91	40,02	159	1677,2382	70293,052296	950	2,03		18000	18500	11,41	
381-1	41,83	40,18	159	1680,7294	70304,9108	800	1,71		16000	16000	10,00	
381-2	42,63	40,87	159	1742,2881	74273,7417	1150	2,32	1,92	16000	16000	10,00	10,00
381-3	42,78	40,55	159	1734,729	74211,70662	850	1,72		16000	16000	10,00	
362-1	42,29	40,67	159	1719,9343	72736,021555	1550	3,20		18000	19000	11,56	
362-2	42,04	40,36	159	1696,7344	71330,71418	1600	3,36	3,36	19000	19000	11,88	11,88
362-3	41,98	40,07	159	1682,1386	70616,17843	1650	3,50		20000	19000	12,19	
372-1	42,8	40,24	159	1722,272	73713,24216	750	1,53		18000	18000	11,25	
372-2	42,06	40,67	159	1710,5802	71947,003321	1100	2,29	1,91	17000	17000	10,63	11,04
372-3	41,31	40,39	159	1668,5109	68926,18528	875	1,90		18000	18000	11,25	
382-1	41,28	40,51	160	1672,2528	69030,599558	800	1,74		20000	19000	12,19	
382-2	42,23	40,29	160	1701,4467	71852,09414	1250	2,61	2,20	19000	19000	11,88	11,98
382-3	40,22	40,22	160	1617,6484	65061,81865	975	2,25		19000	19000	11,88	

Şekil B.14 : Bursa Kili Eğilmede Çekme ve Basınç Mukavemeti Değerleri

						Eğilme			Basınç			
Kilin Kodu	h mm	b mm	l mm	Taban Alanı	Eğilme(bxhxh)	N	N/mm2	Ort	Basınç1	Basınç2	N/mm2	Ort
4-1	41,07	39,71	160	1630,8897	66980,63998	100	0,22		1000	1000	0,63	
4-2	41,93	39,78	159	1667,9754	69938,20852	100	0,21	0,22	1000	1000	0,63	0,63
4-3	42,56	39,88	159	1697,2928	72236,78157	100	0,21		1000	1000	0,63	
461-1	41,35	39,79	159	1645,3165	68033,83728	600	1,32		6500	6000	3,91	
461-2	40,87	39,84	159	1628,2608	66547,0189	550	1,24	1,27	5500	5000	3,28	3,65
461-3	40,9	39,95	159	1633,955	66828,7595	550	1,23		6000	6000	3,75	
471-1	41,58	39,89	159	1658,6262	68965,6774	600	1,30		6000	6000	3,75	
471-2	41,05	39,87	159	1636,6635	67185,03668	600	1,34	1,37	6000	6000	3,75	3,91
471-3	40,95	39,72	159	1626,534	66606,5673	650	1,46		6500	7000	4,22	
481-1	40,8	39,93	159	1629,144	66469,0752	800	1,81		9500	9500	5,94	
481-2	41,29	39,83	159	1644,5807	67904,7371	900	1,99	1,94	10000	9500	6,09	5,89
481-3	40,85	39,93	159	1631,1405	66632,08943	900	2,03		9000	9000	5,63	
462-1	40,99	40,07	159	1642,4693	67324,81661	750	1,67		8000	7500	4,84	
462-2	42,27	40,2	159	1699,254	71827,46658	550	1,15	1,38	5000	7000	3,75	4,22
462-3	41,02	40,3	159	1653,106	67810,40812	600	1,33		6000	7000	4,06	
472-1	41,15	39,9	160	1641,885	67563,56775	600	1,33		7500	7500	4,69	
472-2	41,17	39,86	160	1641,0362	67561,46035	600	1,33	1,33	7000	8000	4,69	4,58
472-3	41,19	39,84	160	1641,0096	67593,18542	600	1,33		7000	7000	4,38	
482-1	40,85	39,97	160	1632,7745	66698,83833	800	1,80		8000	8000	5,00	
482-2	41,03	39,9	160	1637,097	67170,08991	700	1,56	1,64	8000	8000	5,00	5,05
482-3	40,88	40,04	160	1636,8352	66913,82298	700	1,57		8500	8000	5,16	

Şekil B.15 : Taşkışla Kili Eğilmede Çekme ve Basınç Mukavemeti Değerleri

ÖZGEÇMİŞ

1978 Bayburt doğumlu Adem DAŞTAN, ilköğrenimini Bayburt'ta orta ve lise öğrenimini İstanbul Nişantaşı Anadolu Lisesinde tamamladı. 1996 yılında İ.T.Ü Mimarlık Fakültesi Mimarlık Bölümünü kazandı. 2001 yılında İ.T.Ü Mimarlık Fakültesi Mimarlık Bölümü Malzeme Kürsüsü'nde yüksek lisans yapmaktadır. 2001 yılından beri çeşitli mimari bürolarda çalışmıştır. Halen bir iç mimarlık şirketinde çalışmaya devam etmektedir.