FARKLI TİP KLİNKER ÖĞÜTME KOLAYLAŞTIRICI KATKI KULLANIMININ ÇİMENTOLU SİSTEMLERİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Yahya KAYA

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI TİP KLİNKER ÖĞÜTME KOLAYLAŞTIRICI KATKI KULLANIMININ ÇİMENTOLU SİSTEMLERİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Yahya KAYA
501926048

Doç. Dr. Ali MARDANI AGHABAGLOU
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2022

TEZ ONAYI

Yahya KAYA tarafından hazırlanan "Farklı Tip Klinker Öğütme Kolaylaştırıcı Katkı Kullanımının Çimentolu Sistemlerin Özelliklerine Etkisi" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ali MARDANI AGHABAGLOU

Başkan : Doç. Dr. Ali MARDANI AGHABAGLOU İmza
0000-0003-0326-5015
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Adem DOĞANGÜN İmza
0000-0002-1867-7103
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Didem OKTAY İmza
0000-0002-0093-1994
Yıldız Teknik Üniversitesi,
İnşaat Fakültesi,
Yapı Malzemeleri Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü
19/1/22

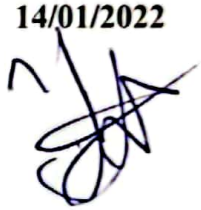
B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

Yahya KAYA

14/01/2022



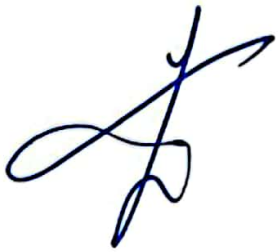
TEZ YAYINLANMA

FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığını ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**" kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Ali MARDANI AGHABAGLOU



Yahya KAYA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI TİP KLİNKER ÖĞÜTME KOLAYLAŞTIRICI KATKI KULLANIMININ ÇİMENTOLU SİSTEMLERİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Yahya KAYA

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali MARDANI AGHABAGLOU

Bu tez çalışmasında, endüstride yaygın olarak kullanılan amin ve glikol esaslı öğütme kolaylaştırıcı katkı (ÖKK) tipi ve kullanım oranının, klinker öğütme evresinde enerji verimliliğine, çimento partikül boyut dağılımına, çimentolu sistemlerin taze hal, reolojik ve bazı sertleşmiş hal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, çalışmanın bir diğer amacı, yaygın olarak kullanılan ÖKK'lardan olan trietanolaminin, esterifikasyon metodu ile geliştirilerek, öğütme verimliliğini ve çimentolu sistemlerdeki performansının arttırılmasıdır. Bu doğrultuda, ikisi trietanolaminin modifiye edilmişi olmak üzere toplamda 7 farklı ÖKK, klinker öğütme evresinde, klinker ve alçı taşının toplam ağırlığının %0,025, 0,05, 0,075 ve 0,1'i oranında kullanılmıştır. Böylece, ÖKK içermeyen kontrol çimentosuna ilaveten 28 adet ÖKK'lı CEM I 42.5R tipi çimento üretilmiştir. Tüm çimentolarda, 4100±100 cm^2/g hedef Blaine incelik değerine ulaşmak için geçen öğütme süresi ve tüketilen enerji miktarı ölçülmüştür. Hamur karışımlarının Marsh hunisi akış süresi, priz süresi ve reolojik parametreleri ölçülmüştür. Harç karışımlarında ise hedef yayılma değeri için su azaltıcı katkı gereksinimi, kıvam koruma performansı ve 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları kıyaslanmıştır. Öğütme verimliliği açısından, ÖKK sıralamasının triizopropanolamin > modifiye trietanolamin-2 > dietilenglikol > modifiye trietanolamin-1 > dietanoltriizopropanolamin > etilenglikol > trietanolamin şeklinde olduğu anlaşılmıştır. ÖKK tipinden bağımsız olarak, ÖKK kullanım oranının artışı ile reolojik parametrelerin olumsuz etkilendiği belirlenmiştir. ÖKK kullanımının karışımların priz bitiş süresini azalttığı görülmüştür. ÖKK ilavesi ile hedef yayılma değeri için katkı gereksinimi artarken, karışımların kıvam koruma performansı ve 28 günlük basınç dayanımının olumlu etkilendiği tespit edilmiştir. Tüm özellikler açısından, modifiye tritanolamin-2 katkısının en iyi performansı sergilediği anlaşılmıştır. Ayrıca, daha yüksek dozajlara kıyasla, %0,025 oranında ÖKK kullanımının öğütme verimliliği açısından daha düşük performans sergilemesine rağmen çimentolu sistemlerin özellikleri açısından daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Öğütme kolaylaştırıcı katkı, öğütme verimliliği, reolojik özellikler, modifikasyon, taze hal özellikleri, partikül boyut dağılımı
2022, ix + 108 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

THE EFFECT OF UTILIZATION OF DIFFERENT TYPES OF CLINKER GRINDING AIDS ON THE PROPERTIES OF CEMENT SYSTEMS

Yahya KAYA

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Civil Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali MARDANI AGHABAGLOU

In this thesis, the effects of the type and utilization ratio of amine and glycol-based grinding aids (GA), which are widely used in the industry, on energy efficiency, cement particle size distribution, fresh state, rheological, and some hardened state properties of cementitious systems were investigated. In addition, another aim of the study is to improve the grinding efficiency and performance of the commonly used triethanolamine in cementitious systems by developing the esterification method. Therefore, a total of 7 different GA, two of which are modified triethanolamine, were used in the clinker grinding stage at the rate of 0.025%, 0.05, 0.075, and 0.1 of the total weight of clinker and gypsum. Thus, in addition to the control cement containing that does not contain GA, the number of 28 CEM I 42.5R type cement with GA were produced. In all types of cement, grinding time and consumed energy were measured to obtain the target Blaine fineness value of 4100±100 cm^2/g. Marsh funnel flow time, setting time, and rheological parameters of paste mixtures were measured. In the mortar mixtures, the water reducing admixture requirement, consistency retention performance, and compressive strengths at the ages of 1, 3, 7, and 28 days were compared for the target slump-flow value. In terms of grinding efficiency, it was understood that the order of GA is triisopropanolamine > modified triethanolamine-2 > diethyleneglycol > modified triethanolamine-1 > diethanoltriisopropanolamine > ethyleneglycol > triethanolamine. Regardless of the type of GA, it was determined that rheological parameters were negatively affected by the increase in utilization ratio. It was observed that the GA utilization reduces the setting time of the mixtures. It was determined that the consistency retention performance and 28-day compressive strength of the mixtures were positively affected, while the admixture requirement for the target slump value increased with the addition of GA. In terms of all properties, it was found that the modified triethanolamine-2 GA performed the best. In addition, it was determined that the 0.025% utilization ratio gave better results in terms of properties of cementitious systems, although lower performance in terms of grinding efficiency compared to high utilization ratios.

Key words: Grinding aids, grinding efficiency, rheological properties, modification, fresh state properties, particle size distribution
2022, ix + 108 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konumun belirlenmesi, yürütülmesi ve tezin yazımı esnasında çalışmalarımı ilgi ile izleyip yön veren, değerli fikir ve katkılarıyla çalışmalarıma ışık tutan, bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, sayın Doç. Dr. Ali MARDANI AGHABAGLOU' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın büyük çoğunluğunu beraber yürüttüğümüz, bana motivasyon ve manevi yönden destek veren çalışma arkadaşım Yüksek İnşaat Mühendisi Veysel KOBYA'ya ve Yapı Malzemeleri Laboratuvar ekibine,

Tez kapsamında kullanılan çimentoların ve kimyasal katkıların teminini sağlayan başta Tolga KAPTI, Ayda ÜNLÜ ve Mahmut Ali ÖNCEL olmak üzere Polisan Kimya A.Ş çalışanlarına,

Tez kapsamında kullanılan klinkeri sağlayan Bursa Beton A.Ş.'ye,

HDP(MH)-2020/40no'lu proje ile tezimi destekleyen Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine,

Yüksek lisans eğitimim sırasında 219M425 nolu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı ve 2210-D Yurt İçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında aldığım burstan dolayı TUBİTAK'a,

Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, hayatım boyunca aldığım tüm kararlarda yanımda olan çok kıymetli anneme, babama, abilerime ve bu yoğun çalışma sürecinde her türlü desteğini ve sabrını benden esirgemeyen, varlığı ile hayatıma değer katan pek kıymetli eşim Tuğçe KAYA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Yahya KAYA
14/01/2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
ÇİZELGELER DİZİNİ ix
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 4
2.1. Çimento 4
2.2. Öğütme Kolaylaştırıcı Katkıların Tarihçesi ve Gelişim Süreci 7
2.3. Öğütme Kolaylaştırıcı Katkının Etki Mekanizması 9
2.4. ÖKK Türleri 15
2.5. PCE esaslı ÖKK 17
2.6. ÖKK'nın Öğütme Performansını Etkileyen Parametreler; 21
2.7. ÖKK'nın ürün özelliklerine ve çimentolu sistemler üzerine etkisi 27
2.8. ÖKK Kullanımının Çimentolu Sistemlerin Bazı Taze ve Sertleşmiş Hal Özelliklerine Etkisi 32
2.9. ÖKK Kullanımının Çimento-PCE Uyumuna Etkisi 40
2.10. ÖKK'lara Uygulanan Modifikasyon İşlemleri 40
3. MATERYAL ve YÖNTEM 43
3.1. Kullanılan Malzemeler 43
3.2. Yöntem 48
4.1. BULGULAR ve TARTIŞMA 58
4.2. Öğütme verimliliği, Partikül boyut dağılımı ve Zeta potansiyel değerleri 58
4.3. SEM Analizi Sonuçları 68
4.4. Marsh Hunisi Akış Süresi ve Mini Yayılma Sonuçları 69
4.5. Hamur Karışımlarının Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi 75
4.6. Priz Süresi 79
4.7. Yayılma ve Kıvam Koruma Performansı 81
4.8. Basınç Dayanımı 86
4.9. Tüm deneysel sonuçlara göre ÖKK tipi ve dozajının değerlendirilmesi 90
4. SONUÇLAR 94
ÖNERİLER 97
KAYNAKLAR 98
ÖZGEÇMİŞ 106

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
Al_2O_3	Alüminyum Oksit
C_2S	Dikalsiyum Silikat
C_3A	Trikalsiyum Alüminat
C_4AF	Tetrakalsiyum Alumino Ferrit
Ca^{+2}	Kalsiyum iyonu
CaO	Kalsiyum Oksit
CH_2	Metilen
CH_3	Metil
Cl^-	Klorür
CO_2	Karbondioksit
-COOR	Karboksil
Fe_2O_3	Demir III Oksit
K_2O	Potasyum Oksit
MgO	Magnezyum Oksit
Na_2O	Sodyum Oksit
$-NH_2$	Amin
-OH	Hidroksil
SiO_2	Silisyum Dioksit
SO_3	Kükürt Trioksit
μm	Mikrometre

Kısaltmalar	**Açıklama**
AFm	Al2O3-Fe2O3-mono
AFt	Al2O3-Fe2O3-tri
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	Blaine incelik değeri
CGA	ÖKK'nın katı madde oranı
CH	Portlandit
C-S-H	Kalsiyum silika hidrat
DEA	Dietanolamin
DEG	Dietilenglikol
DEIPA	Dietilen izopropanolamin
EG	Etilenglikol
EO	Etilen oksit
Et	Etanol
Gl	Gliserin
HepAc	Heptanoik asit
Hex	Hexanol
MDIPA	-metil-diizopropanolamin
MEA	Monoetanolamin
MGA	ÖKK'nın mol kütlesi
mGA	ÖKK'nın kütlesi
Mls	Melas
MPa	Metrik Sistemin Basınç Birimi

MPEG	Metil-Polietilenglikol
M-TEA-1	Modifiye Trietanolamin-1
M-TEA-2	Modifiye Trietanolamin-2
mV	Milivolt
N	molekl sayısı/Blaine incelik değeri
NA	Avagadro sayısı
ÖKK	Öğütme Kolaylaştırıcı Katkı
OleA	Oleik asit
PCE	Polikarboksilat eter esaslı katkı
PEG	Polietilenglikol
PG	Propilenglikol
PPG	Polipropilen glikol
PTEA	Polimer Trietanolamin
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEA	Trietanolamin
TG-DTA	Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz
TIPA	Triizopropanolamin
TS EN	Türk Standartları, EN: Avrupa Normu
UndecAc	Undenoik asit
XRD	X-Işını Kırınım analizi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. 2050 yılı çimento üretim öngörüsü 4
Şekil 2.2. Çimentonun üretim şeması 5
Şekil 2.3. Etilen glikol buharlarının çimento klinker partiküllerinin yapışma kuvveti üzerindeki etkisi 8
Şekil 2.4. Farklı tip ve dozajda ÖKK için partiküllerin (a) spesifik yüzey enerjisi ve aglomera boyutu; (b) spesifik yüzey enerjisi ve toz akışkanlığı ilişkisi 9
Şekil 2.5. Yastıklama etkisinin şematik görünümü 10
Şekil 2.6. Malzemenin akışkanlığı ile ilgili olarak öğütme ortamı arasında yakalanan partikülün şematik gösterimi 14
Şekil 2.7. Sentezlenen PCE'lerin genel moleküler yapısı 18
Şekil 2.8. Farklı anyonikliğe sahip PCE'ler (metakrilik asidin makromonomere molar oranı), ancak sabit yan zincir uzunluğu (n EO = 25) ile üretilen çimentonun 47 dakika öğütme işlemi sonundaki Blaine incelik değerleri 19
Şekil 2.9. Farklı yan zincir uzunluklarında (n EO = 25, 45 ve 114), ancak sabit anyoniklikte (metakrilik asidin makromonomere molar oranı = 10:1) MPEG-PCE'ler ile üretilen çimentonun 47 dakika öğütme işlemi sonucundaki Blaine incelik değerleri 20
Şekil 2.10. Katkı pH'ının ürün Blaine incelik değeri ve öğütme enerjisi üzerindeki etkisi 26
Şekil 2.11. Öğütme işlemi sonrası elde edilen çimentoların SEM görüntüleri. (a) Kontrol çimentosu (×200). (b) Kontrol çimentosu (×1000). (c) ÖKK'lı çimento (×200). (d) ÖKK'lı çimento (×1000) 31
Şekil 2.12. TEA'nın farklı dozajlarının çimento hidratasyon ısısına etkileri (A: %0,015, B: %0,075, C: %0,1, D: %0,15) 36
Şekil 2.13. Çimento basınç dayanımımın zamana ve çimento inceliğine bağlı değişimi 38
Şekil 2.14. TEA katkısı ve modifiye edilen TEA'nın moleküler yapısı 41
Şekil 3.1. **(a)** Esterifikasyon reaksiyonu genel gösterimi **(b)** Pilot Reaktör düzeneği. 44
Şekil 3.2. Kullanılan İnce Agrega Gradasyon Eğrisi ve ASTM C33 Standart Limitleri 47
Şekil 3.3. Öğütme işleminde kullanılan değirmen 49
Şekil 3.4. Marsh hunisi akış süresi deneyinin uygulanması 52
Şekil 3.5. Mini yayılma deneyinin uygulaması 52
Şekil 3.6. **(a)** Reometre cihazı, **(b)** Hamur karışımlarının reolojik parametrelerinin elde edilmesi için kullanılan yöntem 53
Şekil 3.7. **(a)** Çimento hamurunun kalıba yerleştirilmesi, **(b)** Çimento hamurunun vicat aletine yerleştirilmesi 55
Şekil 3.8. Harç karışımlarının yayılma deneyi 56
Şekil 4.1. Hedef Blaine incelik değeri için kontrol çimentosuna kıyasla ortalama öğütme verimliliği 62
Şekil 4.2. TEA ve Modifiye TEA katkılarının dozaja göre öğütme verimliliği 63
Şekil 4.3. Zeta potansiyeli ile öğütmede harcanan enerji ilişkisi 65
Şekil 4.4. Öğütme işlemi sonrası elde edilen çimentoların SEM görüntüleri. (a) Kontrol çimentosu (×600). (b) ÖKK'lı çimento (×600). (c) Kontrol çimentosu (×1000). (d) ÖKK'lı çimento (×1000). 68
Şekil 4.5. Kontrol ve %0,025 oranında ÖKK içeren karışımların Marsh hunisi akış

süreleri.....71
Şekil 4.6. Kontrol ve farklı dozajlarda TEA içeren karışımların Marsh hunisi akış süreleri 72
Şekil 4.7. Katkısız ve M-TEA-2 içeren çimentoların Marsh hunisi akış süreleri.....73
Şekil 4.8. Kontrol karışımının kayma gerilmesi / viskozite deformasyon hızı grafiği..76
Şekil 4.9. **a.** %0.025 **b.** %0.05 **c.** %0.075 **d.** %0.1 ÖKK içeren karışımların bağıl viskozite değerleri.....78
Şekil 4.10. Karışımların 60 dakikadaki yayılma kaybı.....85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Çimento üretimindeki giderler.....6
Çizelge 2.2. Literatürde yaygın olarak kullanılan ÖKK'ların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....16
Çizelge 2.3. Sentezlenen PCE'lerin molekül ağırlığı ve molar oranları.....19
Çizelge 2.4. 80 dakika öğütme işleminden sonra elde edilen Blaine incelik değeri ile kullanılan ÖKK molekül sayısını karakterize etmek için hesaplanan N indeksi değerleri.....25
Çizelge 3.1. Klinker ve Alçı taşının bazı kimyasal özellikleri.....43
Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında kullanılan ÖKK'ların isimlendirilmesi.....45
Çizelge 3.3. Çalışma kapsamında kullanılan ÖKK'ların bazı kimyasal özellikleri.....46
Çizelge 3.4. Kullanılan su azaltıcı katkının kimyasal içeriği.....47
Çizelge 4.1. Öğütme Süresi ve enerji verimliliği.....59
Çizelge 4.2. Bazı çimentoların Zeta potansiyel değeri.....64
Çizelge 4.3. Çimentoların partikül boyut dağılımı.....66
Çizelge 4.4. Hamur karışımlarının Marsh hunisi akış süresi.....69
Çizelge 4.5. Hamur karışımlarının Mini yayılma değerleri.....74
Çizelge 4.6. Karışımların reolojik parametreleri.....77
Çizelge 4.7. Hamur karışımlarının priz süresi.....80
Çizelge 4.8. Harç karışımlarının katkı gereksinimi ve sabit katkı ilavesiyle zamana bağlı yayılma değerleri.....82
Çizelge 4.9. Basınç dayanımı sonuçları.....86
Çizelge 4.10. Tüm deneysel sonuçlara göre her bir ÖKK'nın dozajının değerlendirilmesi.....93
Çizelge 4.11. Tüm deneysel sonuçlara göre karışımların performansının değerlendirilmesi.....92

1. GİRİŞ

Sera gazı salınımı, hava kirliliği ve iklim değişikliği gibi küresel sorunlara yol açan etkenlerin başında gelmektedir. Söz konusu sorunların çözüm sürecinde, üretimi esnasında CO_2 salınımına yol açan ürünlere alternatif geliştirme, yenilenebilir enerji kaynakları ve enerji verimliliği gibi konular önem kazanmıştır (Boesch ve Hellweg 2010, Zhang ve ark. 2015).

İklim değişikliği ve sera gazı salınımı üzerine yapılan araştırmalar, tüketimi hızla artan çimento üzerine yoğunlaşmaktadır (Gartner 2004, Boesch ve ark. 2009, Boesch ve Hellweg 2010). Çimento endüstrisi; enerji, hammadde tüketimi ve CO_2 salınımı açısından çevreye büyük zarar vermektedir. Çimento endüstrisinde harcanan elektrik miktarı, dünya çapında kullanılan elektriğin %2'sini, sanayide kullanılan elektriğin ise %5'ini oluşturmaktadır. Bununla birlikte, çimento üretiminde açığa çıkan CO_2, küresel bazdaki CO_2 salınımının %5-7 'sini oluşturmaktadır (Madlool ve ark. 2011). Bir ton çimento üretmek için yaklaşık 1.2 ton hammadde ve 130 kWh enerji harcanırken bunun sonucunda yaklaşık 1 ton CO_2 ortaya çıkmaktadır (ICS 2009, Mardani ve ark. 2016).

Çimento üretiminde, tüketilen enerjinin yaklaşık olarak %60'ını klinker öğütme evresi oluşturmaktadır. Bu evrenin maliyeti, toplam maliyetin %35'ine karşılık gelmektedir. Ayrıca öğütme aşamasında sarf edilen enerjinin önemli bir kısmı ısı, ses ve titreşime dönüşerek harcanmaktadır. Öğütme işlemi esnasında, dönen değirmen içindeki bilyalar, klinker parçacıklarına sürtünerek ve darbe uygulayarak boyutlarını küçültmektedir. Bunun sonucunda, ters polaritede elektrostatik yüzey yükleri meydana gelmektedir. Oluşan yükler sonucunda tanecikler, değirmen yüzeyine ve bilyalara kaplanarak enerji verimini düşürmektedir. Ayrıca, boyutu küçülen tanecikler bir araya gelerek darbeyi emen topaklar oluşturmaktadır (Katsioti ve ark. 2009). Hem enerji sarfiyatını ve maliyeti düşürmek hem de çevreye salınan CO_2 miktarını azaltmak için öğütme işlemi sırasında klinkere öğütme kolaylaştırıcı katkı (ÖKK) eklenmektedir (Eskin 1997; Deniz 2003). ÖKK'lar, taneciklerin yüzeyinde bulunan Ca-O, Si-O ve Al-O'nun arasındaki elektrokovalent bağların kırılmasıyla oluşan yeni yüzeylere adsorbe olmaktadır. Adsorbe olan ÖKK'lar, yüzeydeki elektriksel yükleri nötralize ederek klinkerde oluşan çatlakların kapanmasına, taneciklerin bir araya gelmesine ve değirmen yüzeyi ile bilyalara

kaplanmasına engel olmaktadır (Assaad, ve Issa 2014). Çimento üretiminde klinkere yaygın olarak trietanolamin (TEA), dietanolamin (DEA), monoetanolamin (MEA) ve triizopropanolamin (TIPA) gibi amin içerikli katkıların yanı sıra etilen glikol (EG), dietilen glikol (DEG) ve propilen glikol (PG) gibi glikol içerikli ÖKK'lar ilave edilmektedir (Jeknavorian ve ark. 1998, Jankovic ve ark. 2004, Jolicoeur ve ark. 2007, Assaad ve Issa 2014, Zhang ve ark. 2015, Sun ve ark. 2020).

Literatürde ÖKK kullanımıyla ilgili birçok bilimsel makale olmasına rağmen, ÖKK'lara ve özellikle etki mekanizmalarına ilişkin kapsamlı bir çıkarım yapılamamıştır. Günümüzde, temel etki mekanizmalarının bilinmesine karşın, ÖKK'ların (ya da öğütme yardımcılarının) kullanımı hala temel olarak ampirik bilgilere dayanmaktadır. Özellikle, seçim kriterlerinin karmaşık olmasından dolayı, performans açısından verimli öğütme yardımcısı seçimi neredeyse imkansızdır. Birçok araştırmacı, ÖKK kullanımını, sadece öğütme süresi veya harcanan enerji üzerinden yapılan verimlilik hesabıyla incelemiştir. Fakat, ÖKK'nın verimliliğini etkileyen ve ÖKK'nın etki ettiği parametrelerin bir arada incelendiği çalışmalar konusunda literatürde önemli bir boşluk yer almaktadır.

ÖKK ilavesiyle öğütülerek üretilen çimento taneciklerinin, ÖKK'sız üretilen taneciklere göre yüzey enerjileri, adsorbsiyon enerjisi ve tanecik boyut dağılımı gibi çeşitli özelliklerinin farklılık gösterdiği bilinmektedir. ÖKK kullanılarak üretilen çimento taneciklerinin yüzey enerjilerinin azalması, tanecik üzerine adsorbe olabilecek polilarboksilat eter esaslı akışkanlaştırıcı katkı (PCE) miktarını değiştirmektedir. Öte yandan, tanecik yüzeyinde adsorbe olmuş ÖKK bulunması, hidratasyon sırasında suyun taneciğe ulaşmasına engel olabilmektedir (Assaad ve ark. 2010, Assaad 2015). Böylece, ÖKK varlığında çimentolu sistemlerin, hedef işlenebilirlik için akışkanlaştırıcı katkı gereksinimi, erken basınç dayanımı, hidratasyon hızı ve buna bağlı olarak hidratasyon ısısı gibi özellikleri farklılık gösterebilmektedir (Aiad ve ark. 2003, Perez ve ark. 2003, Assaad ve ark. 2010, Assaad ve Asseily 2011). Ayrıca, teknolojik imkanların artmasıyla birlikte katkıların geliştirilmesi ve daha üstün performans sergilemesi mümkün olabilmektedir. Örneğin, ÖKK'ların hidroksil gruplarının çeşitli modifikasyon işlemleri ile güçlendirilerek öğütme performansının arttırıldığı, yapılan bazı çalışmalarda görülmektedir (Zhao ve ark. 2015).

Amaç ve Kapsam

Bu tez çalışmasında, endüstride yaygın olarak kullanılan amin ve glikol esaslı ÖKK'ların, tip ve dozajının (kullanım oranının) klinker öğütme evresinde enerji verimliliğine, çimento partikül boyut dağılıma, priz süresine ve çimentolu sistemlerin taze hal, reolojik ve bazı sertleşmiş hal özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

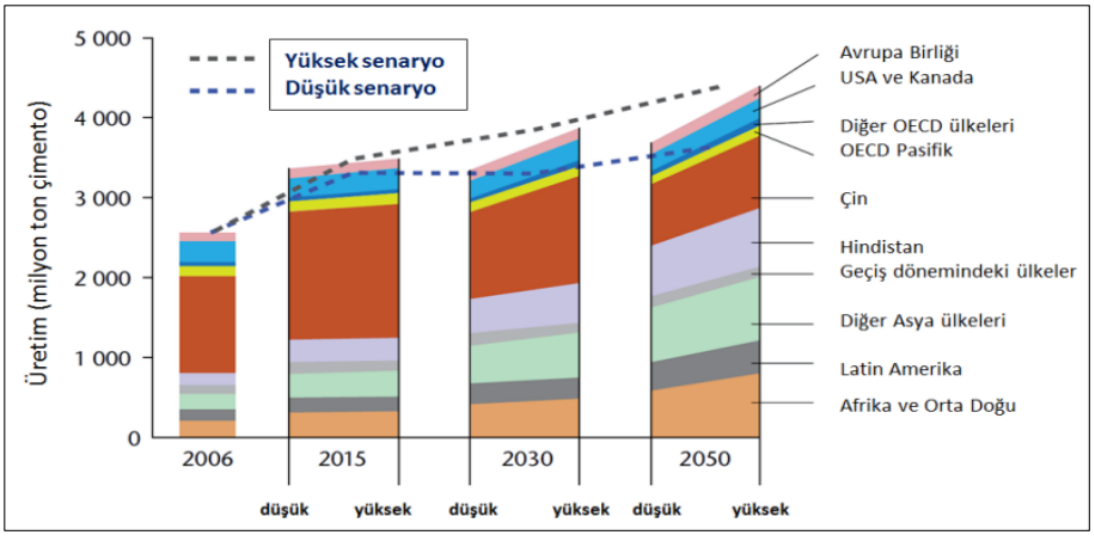
Çalışma kapsamında, ikisi amin esaslı katkının modifiye edilmiş hali olmak üzere toplamda 7 farklı ÖKK, klinker öğütme evresinde, klinker ve alçı taşının toplam ağırlığının %0,025-0,05-0,075-0,1'i olmak üzere dört farklı oranda ilave edilmiştir. Böylece, biri kontrol olmak üzere toplamda 29 adet TS EN 197-1 Standardına uygun CEM I 42.5R tipi çimento üretilmiştir.

Elde edilen çimentolar ile 29 adet hamur karışımı hazırlanarak Marsh hunisi akış süresi ve mini yayılma deneyi yapılmış, böylece, ÖKK varlığında elde edilen çimentoların su azaltıcı katkı doygunluk noktası belirlenmiştir. Hamur karışımlarında ÖKK'nın karışımların priz süresine etkisi incelenmiştir. ÖKK tip ve dozajının, çimentolu sistemlerin reolojik özelliklerine ve çimento-katkı uyumuna etkisi, hazırlanan 29 adet hamur karışımı üzerinde yapılan reoloji deneylerinden elde edilen dinamik Eşik Kayma Gerilmesi (EKG) ve Görünür Viskozite sonuçları ile değerlendirilmiştir. Üretilen çimentolar ile 29 adet harç karışımı hazırlanarak sabit miktarda PCE ilaveyle zamana bağlı yayılma deneyi yapılmış, ÖKK varlığında PCE'nin harç karışımlarının akışkanlığına ve adsorbe olmayan PCE miktarının zamana bağlı yayılma davranışına etkisi incelenmiştir. Ayrıca, hedef yayılma için (190±20 mm) katkı gereksinimi ile hazırlanan harç karışımlarının 1,3,7 ve 28 günlük basınç dayanımları elde edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

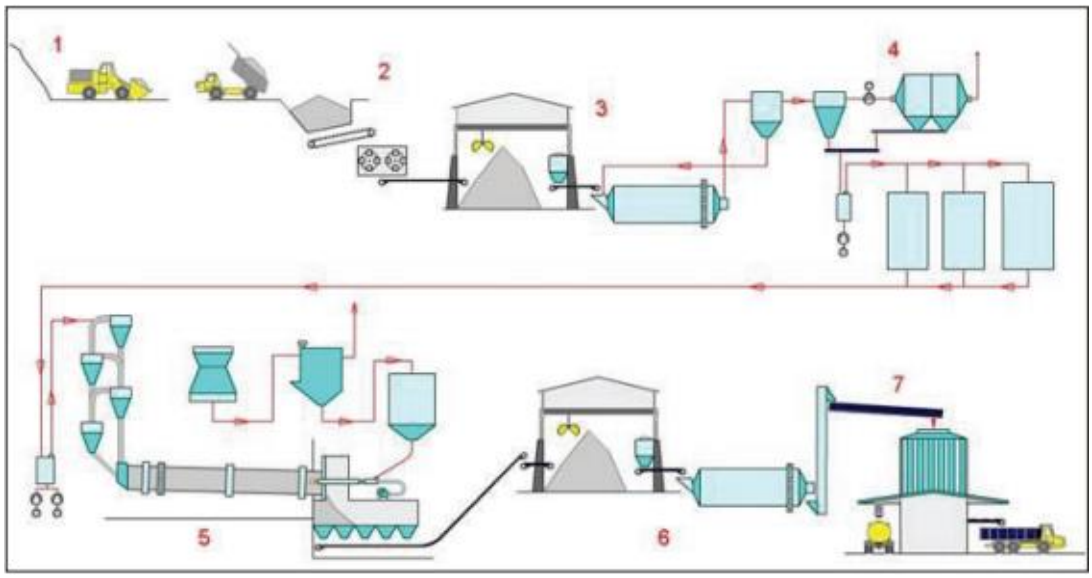
2.1. Çimento

İnşaat sektöründe kullanılan yapı malzemeleri dünya genelinde büyük bir pazar payına sahiptir. Yapı malzemelerinin temelini oluşturan çimento, yıllık üretim olarak milyar tonları aşmaktadır. Özellikle Çin ve Hindistan gibi uzak doğu ülkelerinde çimento talebi giderek artmaktadır (Engin ve ark. 2013). Şekil 2.1'de 2050 yılı çimento üretimi öngörüsü verilmiştir. Şekil 2.1'den görüldüğü gibi gün geçtikçe çimento üretimi hızla artmaktadır.



Şekil 2.1. 2050 yılı çimento üretim öngörüsü (Engin ve ark. 2013)

Çimento, doğal kalker ve kilin karıştırılarak yüksek sıcaklıkta pişirildikten sonra hızlıca soğutulmasıyla elde edilen klinkerin öğütülmesi sonucu üretilen hidrolik bir bağlayıcıdır (Yıldız 2015). Çimento, üretimi sırasında çeşitli aşamalardan geçmektedir. Şekil 2.2'de çimentonun üretim aşamaları verilmiştir.



Şekil 2.2. Çimentonun üretim şeması (Engin ve ark. 2013)

Şekil 2.2.'de verilen çimentonun üretim aşamaları aşağıda sıralanmıştır (Engin ve ark. 2013):

- 1.Aşamada ocaklardan patlatılarak çıkarılan hammaddeler araçlara yüklenerek kırılmak üzere konkasörlere taşınır.
- 2.Aşamada konkasörlerde kırılan hammaddeler depolanır.
- 3.Aşamada depodan alınan hammaddeler belirli oranda karıştırılarak farin değirmeninde öğütülür.
- 4.Aşamada öğütülen hammaddeler farin adını alır. Pişirilme öncesinde depolanır.
- 5.Aşamada ön ısıtma işleminden sonra döner fırına sevk edilen farin yaklaşık olarak 1400-1500 ºC sıcaklıkta pişirilir. Pişirme işleminden sonra elde edilen maddeye klinker adı verilmektedir.
- 6.Aşamada döner fırından klinker olarak çıkan yarı mamül, hızlı soğutularak klinker olarak depolanır. Alçıtaşı ve üretilecek olan çimento türüne göre değişen ilave maddeler ile değirmende öğütülerek çimento elde edilir.
- 7.Aşamada elde edilen çimento türlerine göre stoklanır ve torbalanır.

Enerji Bilgi Yönetimi (Energy Information Administration) tarafından yapılan araştırmalar neticesinde inşaat sektörü, en fazla sera gazı salınımı yapan sektörler arasındadır (Outlook 2008, Damineli ve ark. 2010). CO_2 emisyonundaki artış küresel

ısınma başta olmak üzere çevresel problemlere neden olabilmektedir. Cembureau tarafından 2008 yılında yapılan araştırma raporuna göre bir ton çimento üretimi sonucu yaklaşık 899 kg CO_2 açığa çıkmaktadır (Ekincioglu ve ark. 2008).

Çimento üretiminde çevreye salınan CO_2 miktarının büyük çoğunluğu kalsinasyon reaksiyonu ve ihtiyaç duyulan enerji için yenilenemeyen fosil yakıtların kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Fosil yakıt olarak genelde petrokok ve linyit kullanılmaktadır (Engin ve ark. 2013).

Çimento üretim sürecinde hammadde kullanımı ve enerji tüketimi oldukça yüksek seviyelerdedir. Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi enerji ve yakıt maliyeti toplam maliyet içerisinde en büyük kalemleri oluşturmaktadır.

Çizelge 2.1. Çimento üretimindeki giderler

Maliyet Kalemleri	Ortalama Maliyet (%)
Hammadde	9,6
Elektrik	21,1
Yakıt	38,0
İşçilik	9,4
Amortisman	7,0
Diğer giderler	14,9

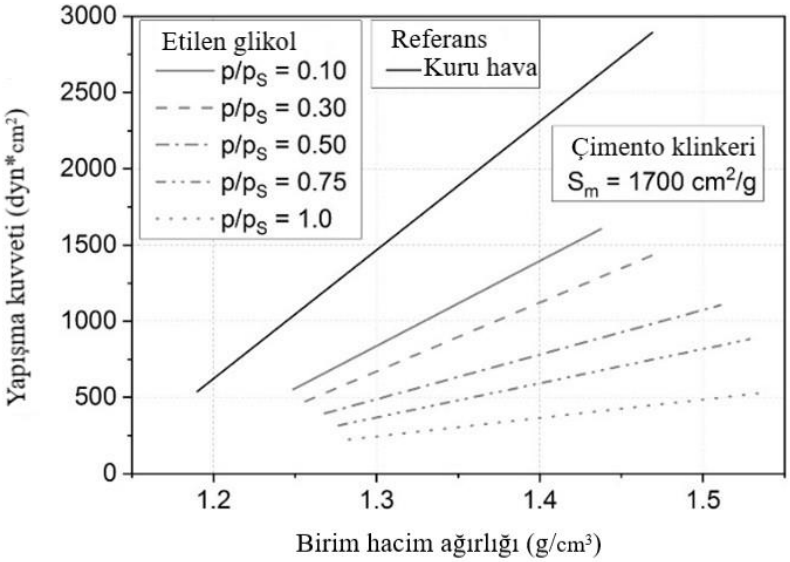
Çimento üretiminde salınan CO_2 miktarını düşürmeye yönelik uygulama alanları aşağıda sıralanmıştır.

1) Alternatif hammadde kullanımı
2) Alternatif yakıt kullanımı
3) Enerji verimliliği
4) Klinker kullanım oranının düşürülmesi

Çimento üretimi sırasında harcanan enerjinin büyük bir kısmı klinker öğütme evresinde harcanmaktadır. Klinker tanecik boyutunu küçültmek için kullanılan enerjinin büyük bir kısmı ısı, ses, titreşim vb. şekilde dönüşerek verimsiz şekilde harcanmaktadır. Verimsiz olarak kullanılan bu enerjiyi minimize etme amacıyla klinker öğütme aşamasında bazı kimyasal katkılar kullanılmaktadır.

2.2. Öğütme Kolaylaştırıcı Katkıların Tarihçesi ve Gelişim Süreci

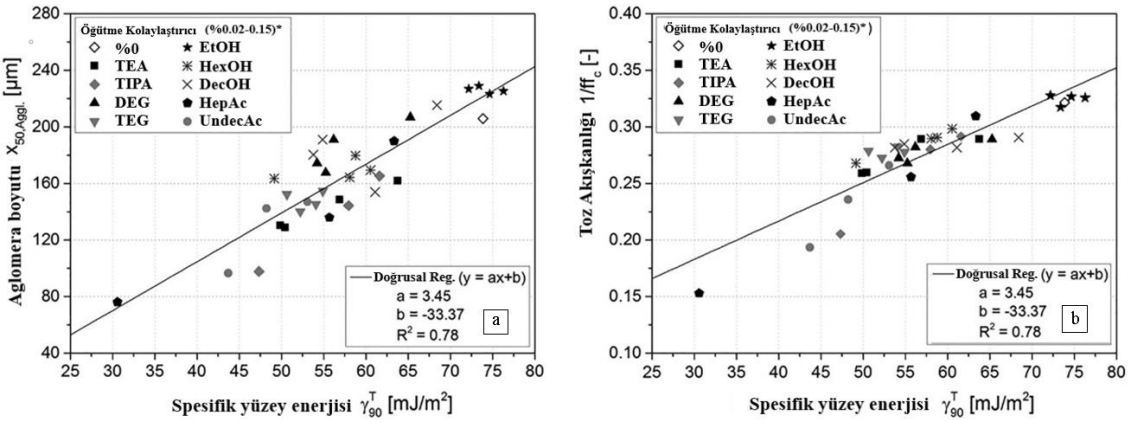
İlk olarak Rehbinder ve Kalinkovaskaya (1931, 1932) tarafından yüzey aktif maddelerin parçacıklara adsorbsiyonunu Sklerometre testleri ile araştırılmıştır. Tanecik yüzeyine adsorbe olan yüzey aktif maddelerin, farklı özelliklere sahip malzemelerin yüzey enerjisini düşürerek yüzey sertliğini düşürdüğü ifade edilmiştir. Yüzey aktif maddeleri inorganik tuzlar ve polar gruplu organik moleküller olmak üzere iki gruba ayırmışlardır. 1958 yılında Rose ve Sullivan ise yüzey aktif kimyasalları, dönen bilyalı değirmende ilk olarak kullanan ve Rehbinder'in ortaya koyduğu mekanizmayı destekleyen ilk kişiler olmuşlardır. Mardulier ve Wightman (1961) yüzey aktif kimyasalların polar olanlarının, polar olmayanlara göre daha verimli olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu durumu, moleküllerdeki polar grupların, daha yüksek enerji bölgelerine sahip olması ile açıklamışlardır. Mardulier ve Wightman (1961) da Rehbinder (1931) gibi yüzey aktif kimyasalların taneciklerin yüzey enerjisini azaltması ile öğütme verimliliğini arttırdığını savunmuştur. Fakat, Rehbinder'den farklı olarak, adsorbe olan katkının taneciklerin kırılma özelliklerini değiştirmesi fikrinin yerine, parçacıklar arası yapışma kuvvetinin azalması ile ilişkili olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca, parçalanan taneciklerin bilyalara yapışarak verimliliği düşürdüğünü ifade etmişledir. 1969 yılında Von Seebach, öğütme işlemi sırasında çimento taneciklerini etilen glikol buharına maruz bırakarak, yüzey aktif kimyasalların tanecikler arası yapışma kuvvetini azaltarak etkinlik gösterdiğini kanıtlamıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Etilen glikol buharlarının çimento klinker partiküllerinin yapışma kuvveti üzerindeki etkisi (Von Seebach 1969)

Aynı dönemde, Westtwood ve Goldheim (1970), yüzey aktif kimyasalların, partiküllerin kırılması için plastik deformasyonun önemli olduğunu ve yüzey aktif kimyasalların partikül mukavemetini azalttığını ifade etmişlerdir. Böylece, Rehbinder ve Kalinkovaskaya'nın (1932) fikrinin geçerliliğine kanıt ortaya koymuşlardır. Buna ilaveten, yüzey aktif maddelerin öğütme sırasında, taneciklerin yüzeyine adsorbe olarak plastisiteyi azalttığını ifade ettiler. Buna bağlı olarak, tanecikleri daha kırılgan hale getirerek öğütme verimliliği sağladığını ortaya koymuşlardır. Schonert tarafından 1972 yılında yapılan çalışmada, taneciklerin çatlak yayılma hızları ölçülmeye çalışılmıştır. Schonert, taneciklerin çatlak gelişiminin, moleküllerin tanecik yüzeyine yayılma hızından daha fazla olduğunu tespit etmiştir. Böylece, Rehbinder ve Weswood tarafından öne sürülen yüzey aktif kimyasalların çatlak içine adsorbe olması ve çatlağı ilerletmesi fikrinin yetersiz olduğunu ortaya koymuştur. Dombrowe ve arkadaşları (1982), öğütme kolaylaştırıcı katkıların, partiküller arasında aglomerasyon ve akış davranışını geliştirerek etkinlik gösterdiğini ortaya koymuştur. Schubert (1988) ise bu davranışa ek olarak, taneciklerin değirmen yüzeyine ve bilyalara yapışmasını önlendiğini dolayısıyla enerji verimliliğinin sağlandığını ifade etmiştir.

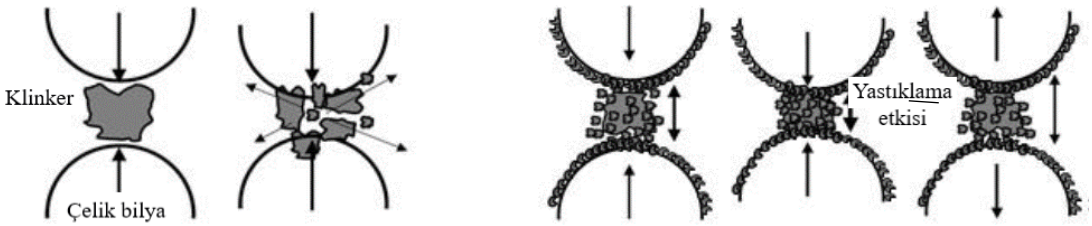
Son yıllarda yapılan çalışmalarda moleküler simülasyonlar aracılığıyla, ÖKK'nın çimento taneciklerine adsorbsiyonu ile topaklaşma enerjisinin önemli bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Bu şekilde, ÖKK'ların partiküllerin yüzey enerjilerini etkilediğini doğrulanmıştır. Ayrıca, moleküllerin polar kısımlarının taneciğe adsorbe olurken, polar olmayan moleküllerin taneciği koruduğunu doğrulanmıştır (Mishra ve ark. 2013, Mishra ve Zurich 2014). Przwara ve ark. (2018) ise ÖKK kullanımının çimento taneciklerinin yüzey ve topaklaşma enerjisini azalttığını ters gaz kromatografi ölçümleri ile kanıtlamışlardır. Buna ek olarak, söz konusu enerji değişiminin, ÖKK tip ve dozajına bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. Öte yandan, yüzey enerjisi ile topaklanma kuvvetleri arasında güçlü bir bağ olduğunu doğrulamışlardır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Farklı tip ve dozajda ÖKK için partiküllerin (a) spesifik yüzey enerjisi ve aglomera boyutu; (b) spesifik yüzey enerjisi ve toz akışkanlığı ilişkisi (Przwara ve ark. 2018)

2.3. Öğütme Kolaylaştırıcı Katkının Etki Mekanizması

Klinker, anizotropik malzeme olduğundan dolayı, öğütme işlemi, malzemenin kristal yapısında bulunan mikro çatlakları veya kusurları temsil eden zayıf noktalar ile ilişkilidir (Morgan ve Class 1965). Klinker tanelerine darbe uygulandığında, en yüksek gerilim, bu zayıf noktalarda oluşmaktadır. Söz konusu noktalarda, moleküler bağlar ve kristal yapı parçalanarak çatlakların oluşup ilerlemesine neden olur. Bu mekanik işlem sonucunda iyonik bağların kopmasıyla yeni oluşan yüzeylerde oldukça reaktif elektriksel yükler meydana gelir. Bahis konusu yüklerin oluşmasının dezavantajı, elektrostatik çekim nedeni ile partiküllerin topaklanması ve bilyalara kaplanarak yastıklama etkisiyle öğütme verimliliğini düşürmesidir (Şekil 2.5) (Assaad ve ark. 2009).



Şekil 2.5. Yastıklama etkisinin şematik görünümü (Assaad ve ark. 2009)

ÖKK'nın etki mekanizması konusunda kesin bir yargıya varılamamıştır. Ancak, ortaya konulan mekanizma temel olarak iki ilkeye dayanmaktadır. Bunlardan ilki, ÖKK'nın taneciklerin yüzey enerjisini azaltmasıyla parçacıklar üzerinde oluşturduğu fizikokimyasal etki, ikincisi ise parçacık düzeni ve malzeme akış özellikleri üzerindeki etkidir (Nair ve Paramasivam 1999, Choi ve ark. 2010, Prziwara ve ark. 2018, Chipakwe ve ark. 2020).

Jeknavorian ve ark. (1998) ve Assaad ve Issa (2014), ÖKK'ların yapılarındaki yüksek polariteye sahip fonksiyonel gruplar (-OH, $-NH_2$, -COOR, SO_3 vb.) yardımıyla, taneciklerin yüzeyinde bulunan Ca-O, Si-O ve Al-O'nun arasındaki elektrokovalent bağların kırılmasıyla oluşan yüzeylere adsorbe olduğunu ifade etmişlerdir. Buna göre negatif yüklü ÖKK molekülleri, pozitif yüklü Ca^{2+} iyonları ile elektrostatik etkileşim yoluyla çimento yüzeyine adsorbe olmaktadır (Yoshioka ve ark. 2002, Plank ve Hirsch 2007). Adsorpsiyon, çimentodaki Ca^{2+} miktarı, katkılardaki negatif yüklü fonksiyonel grup sayısı ve yük yoğunluğu ile ilişkilidir. Adsorbe olan ÖKK'lar, yüzeydeki elektriksel yükleri nötralize ederek klinkerde oluşan çatlakların kapanmasına, taneciklerin bir araya gelmesine ve taneciklerin değirmen yüzeyi ile bilyalara kaplanmasına engel olmaktadır. Böylelikle klinker öğütme evresinde hem öğütme süresinin kısalması hem de daha ince partiküllere sahip çimento elde edilmesi açısından önemli derecede katkı sağlamaktadır.

Mishra ve Zurich (2014), ÖKK'ların sahip olduğu fonksiyonel gruplarının (R-OH), yüzeydeki kutupsallığı azalttığını ifade ederken, hidrokarbon kısımlarının (CH, CH_2 ve CH_3) ise polar gruplara kalkan oluşturduğunu ifade etmişlerdir. Moleküllerin hidrokarbon kısımları büyüdükçe kapladıkları çimento tanesinin yüzey enerjisinin azaldığını ve öğütme kolaylaştırıcı etkisinin arttığını ortaya koymuşlardır.

2.3.ÖKK Molekülleri ve Tanecikler Arasındaki Etkileşimler

2.3.1. ÖKK Kullanımının Tanecik Yüzey Enerjisine Etkisi

Yüzey enerjisi, bir maddenin yeni yüzeyleri oluşturulurken moleküller arasındaki kimyasal bağları yok etmek için gereken enerji olarak tanımlanmaktadır. Katı fizik teorisinde, katı malzemelerin küçük parçalara ayrılması için gereken enerjiyi ölçmek amacıyla toplam yüzey enerjisi kullanılabilir. Yüzey enerjisi yüksek olan taneciklerin boyut küçültme işlemi sırasında yüzey enerjisi düşük olanlara kıyasla daha fazla enerji harcanmaktadır. Taneciklerin boyutu küçüldükçe, daha fazla boyut küçültme için harcanan enerji miktarı da artmaktadır (Plank ve ark. 2010, Sun ve ark. 2002).

Öğütme işlemi, tanecik üzerinde çatlağı oluşturmak veya ilerletmek amacı ile mekanik gerilmenin uygulanmasını içermektedir. Griffith'in kırılma mekaniği teorisine göre, elastik gerilme enerjisindeki kayıp, yüzey enerjisindeki artışı geçerse başarılı kırılma gerçekleşmektedir. Bu teori, Rehbinder'in (1931) yüzey enerjisindeki azalmanın, öğütme işlemi için gereken enerjinin azaltması ile ilişkili olan mekanizmasının temelini oluşturmaktadır. Westwood ve Goldheim (1970), Rehbinder'in mekanizmasını desteklemektedirler. Yapılan çalışmalar, ÖKK'nın çimento taneciğinin yüzey enerjisini düşürdüğünü kanıtlamaktadır (Katsioti ve ark. 2009). Bu etkileri sebebiyle, ÖKK'lar yeni yüzey oluşturmak için harcanan enerjiyi azaltmaktadırlar. Ayrıca, boyutu küçülen taneciklerin topaklanmasını azaltarak öğütmeyi daha verimli hale getirmektedirler.

Mishra ve ark. (2017), çimento tanelerinin yüzey enerjisi ile ÖKK olarak kullanılan kimyasalların yüzey geriliminin, tanecik üzerindeki ıslanma ve yayılma davranışı ile ilişkisini incelemişlerdir. Düşük yüzey gerilimine sahip kimyasalların, çimento taneleri gibi yüksek yüzey enerjisine sahip katı yüzeylere, kolayca yayıldığını tespit etmişlerdir. Fakat, sadece tanecik yüzeyine yayılmanın yeterli olmadığını, ÖKK'nın tanecik üzerine yeterli miktarda adsorbe olmasının gerektiğini ileri sürmüşlerdir. Örneğin, polar olmayan sıvıların, düşük yüzey gerilimi nedeniyle polar yüzeylere kolayca yayılabileceğini fakat adsorbe olamadığı için etkinlik gösteremediğini ifade etmişlerdir.

Scheibe (1978), optimum ÖKK dozajını tespit etmeye çalışmış, adsorpsiyon/ desorpsiyon deneyleri ile ÖKK'nın çimento taneciğine kaplanmasını incelemiştir. Çimento tanesine adsorbe olan katkı tabakasındaki molekül miktarının, katkı maddesinin molekül

ağırlığından ziyade hidroksil grubu sayısı ile yakından ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Bu durum, ÖKK'ların polar kısımları ile partikül yüzeyine adsorbe olduğunu gösterebilmektedir.

Mishra ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, ÖKK olarak triizopropanolamin (TIPA), trietanolamin (TEA), N -metil-diizopropanolamin (MDIPA) ve gliserin kullanılarak ÖKK'nın etki mekanizması incelemiştir. Kullanılan katkı moleküllerinin polar kısımlarının, taneciğin polar kısmına yöneldiği, polar olmayan kısımlarının ise çimento taneciğini koruduğu ifade edilmiştir. Katkının tanecik yüzeyindeki Ca^{+2} ile etkileşime girerek adsorbe olduğu ortaya koyulmuştur. Adsorpsiyon enerjisinin katkının ıslatma gücünden ziyade molekül-katı yüzey etkileşimi ile ilişkili olduğu ifade edilmiştir. Buna ilaveten, katkıların öğütme performansnı değerlendirmek için aglomerasyon enerjiinin adsorpsiyon enerjisinden daha önemli bir parametre olduğu ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon kuvvetinin gliserin> MDIPA> TEA ≈ TIPA sırasını izlediği belirlenmiştir. Bunun aksine simülasyon sonuçlarından hesaplanan aglomerasyon enerjisinin değişiminin MDIPA > TIPA > TEA > gliserin şeklinde olduğu ifade edilmiştir. Bir taraftan, yazarlar, adsorpsiyon kuvvetinin, kararlı bir adsorpsiyon tabakasının oluşumu ile ilgili önemli bir parametre olduğu sonucuna varmışlardır. Öte yandan, aglomerasyon enerjisinin aslında adsorpsiyon enerjisinden ziyade deneysel öğütme verimliliği ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon tabakasının kalınlığını içeren bağlanma geometrisinin, aminler ile gliserinin kıyasında daha iyi sonuçlar elde edilmesine yol açtığını varsaymışlardır.

Przıwara ve ark. (2018) yapmış oldukları çalışmada, ÖKK olarak TEA, TIPA, DEG, TEG, etanol, hegzanol, dekanol, heptanoik asit ve undenoik asiti %0,02-0,05-0,1-0,15 oranında kullanmışlardır. ÖKK'sız üretilen çimentoların yüzey enerjisinin 73.9 mJ/m^2 olduğunu, buna karşılık ÖKK olarak etanol hariç tüm ÖKK'ların yüzey enerjisini düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca ÖKK tipinden bağımsız olarak ÖKK dozaj artışının yüzey enerjisini düşürdüğü ortaya koymuşlardır. Kullanılan ÖKK'ların kontrol çimentosuna kıyasla ortalama olarak sırasıyla, %22, 26, 20, 24, 0, 21, 20, 29, 29 oranlarında yüzey enerjisini düşürdüğü tespit edilmiştir. Bu bağlamda yüzey enerjisindeki en büyük değişim asit esaslı ÖKK'larda görülürken sıralama amin, glikol

ve alkol esaslı ÖKK'lar şeklinde devam etmektedir. Yüzey enerjisi-öğütme verimliliği arasında doğrusal bir ilişki olduğu sonucuna varılmıştır.

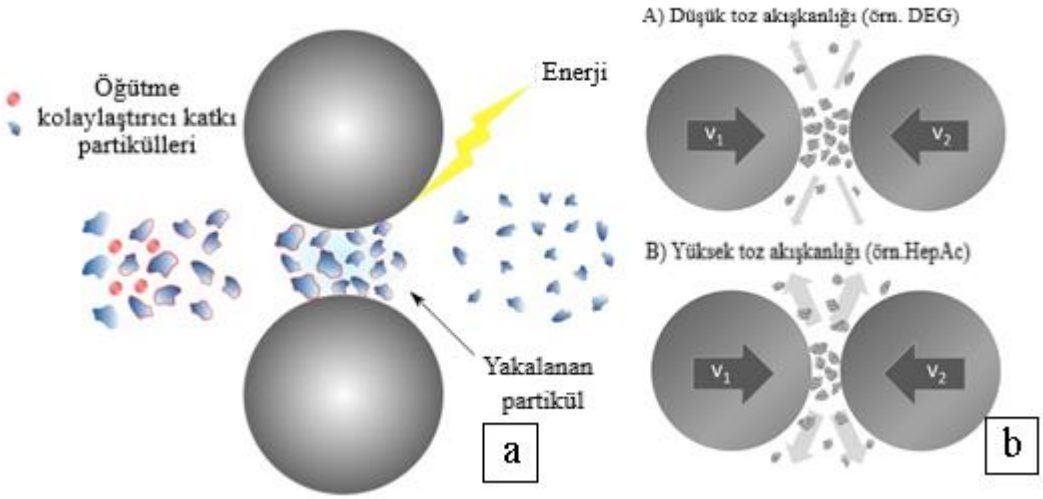
Priziwara ve arkadaşlarının (2019), ÖKK olarak kütlece %0,1 oranında TEA, dietilen glikol (DEG), hegzanol ve heptanoik asit kullandıkları çalışmada, yüzey enerjisinin, kontrol çimentosuna kıyasla sırasıyla, %38, 32, 18 ve 18 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Molekül yapısında daha fazla fonksiyonel gruba sahip olan katkıların tanecik yüzeyini daha düşük konsantrasyonlarda kaplayabileceğini ifade etmişlerdir. TEA ve DEG'in hegzanol ve heptanoik asite kıyasla yüzey enerjisini daha fazla düşürmesini bu durum ile ilişkilendirmişlerdir. Ayrıca, klinkerin homojen bir malzeme olmadığını, bu yüzden, taneciklerin her birinin aynı yüzey özelliklerde olamayacağından kesin şekilde sonuçlar sunulmasının doğru olmadığını ifade etmişlerdir.

2.3.2. ÖKK Kullanımının Parçacık Düzeni ve Malzeme Akış Özelliklerine Etkisi

Öğütme esnasında taneciklerin bilyalar arasına taşınması, malzeme akışkanlığı ile doğrudan ilişkilidir. Öğütme işlemi sırasında boyutu küçülen tanecikler bir araya gelerek topaklar oluşturmaktadır. Bu topaklanmanın önlenmesi, boyut küçültme işlemi kadar önem arz etmektedir. Aglomerasyon (topaklanma), farklı maddelerin temas halindeyken bitişik moleküllerinin ayrılması için gereken işi ifade etmektedir (Sun ve ark. 2002, Plank ve ark. 2010). Yapılan çalışmalar ÖKK kullanımının, malzemenin parçacık düzenini, topaklanmayı ve toz akış özelliklerini değiştirdiğini göstermektedir (Nair ve Paramasivam, 1999, Hasegawa ve ark. 2001, Ma ve ark. 2010, Altun ve ark. 2015, Shaofi ve Yanmei 2017). Mishra ve arkadaşları (2015), ÖKK'nın yüzey enerjisni azaltarak boyut küçültme işlemine faydası olduğu kadar, boyutu küçülen taneciklerin aglomerasyonunun önlenmesinin de önemli bir rolü olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, kullanılan ÖKK'ların aglomerasyonu azaltması ile öğütme verimliliğinin paralellik gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Taneciklerin aglomerasyonu, toz akışkanlığı ile doğrudan ilişkilidir. Düşük toz akışkanlığında, öğütme bölgesinde yani bilyalar arasında çok fazla malzeme tutulur. Bu durumda öğütme verimi düşer. Çok yüksek akış kabiliyetli tozlarda ise öğütme bölgesinde yakalanan malzeme çok düşük olur, bu sebepten dolayı da öğütme verimliliği düşük olur. Bu durumlar, optimum bir akış mekanizmasının var olduğunu ortaya

çıkarmaktadır (Prziwara ve Kwade 2020). Şekil 2.6'da malzemenin akışkanlığı ile ilgili olarak öğütme ortamı arasında yakalanan partikülün şematik bir gösterimi verilmiştir. Prziwara ve Kwade (2020), ÖKK olarak kullandıkları DEG ve Heptanoik asitin öğütme verimliliği farkının, taneciklerin aglomerasyon enerjileri değişimi ile ilişki olduğunu ifade etmişlerdir. Heptanoik asitin DEG'e kıyasla daha yüksek toz akışkanlığına neden olduğunu, bu nedenle bilyalar arasında DEG'e kıyasla daha az malzeme yakalandığını ifade etmişlerdir (Şekil 2.6.b).



Şekil 2.6. Malzemenin akışkanlığı ile ilgili olarak öğütme ortamı arasında yakalanan partikülün şematik gösterimi (a. Chipakwe ve ark. 2020) (b. Prziwara ve Kwade 2020)

Malzeme akışı, taneciklerin aglomerasyonu, partikül boyutu ve şekli ile ilişkilidir (Nan ve ark. 2017). ÖKK kullanılarak üretilen çimento tanecikleri, ÖKK'sız üretilenlere kıyasla daha pürüzsüz yapıda olduğundan, azalan sürtünme kuvveti nedeniyle toz akışkanlığı olumlu etkilenmektedir. Fakat, daha küçük partikül boyut dağılımı daha yüksek aglomerasyona neden olabilmektedir. Bu iki etki arasında, aglomerasyon toz akışkanlığı üzerinde daha baskın role sahiptir. Nair ve Paramasivam (1999) ÖKK'nın öğütme verimliliği üzerindeki etki mekanizmasını araştırdıkları çalışmalarında, artan malzeme akışkanlığının ve azalan aglomerasyonun ÖKK verimliliğine önemli etkisi olduğu ifade edilmiştir.

Öğütülen klinkerin kimyasal bileşim ve mikro yapısının da öğütme üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Tavares ve ark. 2009). Bilgisayar simülasyonları, ÖKK'ların öğütme

verimliliğinin, klinker mineralojisine bağlı olduğunu göstermektedir (ör. farklı fazların yüzdeleri). Farklı klinker fazlarının, aglomerasyon enerjilerinin farklılık gösterdiği ve bundan dolayı çimentonun yapısına bağlı olarak, ÖKK'nın her zaman aynı etkiyi göstermediği Tavares ve ark. (2009) tarafından ifade edilmiştir.

Mishra ve arkadaşları (2013) TIPA ile kaplanmış C_3A yüzeylerinin, TIPA ile kaplanmış C_3S yüzeylerinden daha yüksek aglomerasyon enerjisine sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca, C_3A'nın aglomerasyon enerjisinin, C_3S'in aglomerasyon enerjisine kıyasla neredeyse iki katı daha fazla olduğunu tespit edilmiştir. Bu nedenle, öğütme yardımcılarının C_3A üzerindeki olumlu etkisinin C_3S'inkinden önemli ölçüde daha belirgin olduğu görülmüştür. Engelsen (2008) de benzer sonuçlar bularak klinker içeriğinin öğütme performansında etkili olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca, klinker fazlarından en kolay öğütülenin C_3S, sonra C_3A ve C_2S olduğunu, en zor öğütülenin ise C_4AF fazı olduğunu ifade etmiştir. Buradan, ÖKK'ların, farklı öğütülebilirliğe ve bileşimlere sahip klinkerler üzerinde farklı öğütme performansları sergileyebileceği anlaşılmaktadır.

2.4. ÖKK Türleri

1960'lara kadar, ÖKK olarak aminler, amino asetatlar, fosfat, lignosülfonat, asetik asit, glikoller ve glukonatlar kullanılmıştır. 1970'lerde amin, glikol ve glikol bazlı öğütme kolaylaştırıcı katkıların daha verimli olduğu görülmüştür. Fakat yüksek maliyetler, sınırlı ulaşılabilirlik ve kalitedeki belirsizlik ÖKK'ların gelişimlerini kısıtlamıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, öğütülebilirliği ve hidratasyonu iyileştirmek için yeni ve daha verimli olan amin, glikol, alkol, karboksilik asit esaslı ÖKK'lar kullanılmaktadır (Mishra ve ark. 2017, Yang ve ark. 2019). Ayrıca, bu katkılara ilaveten, beton endüstrisinde yüksek oranda su azaltıcı olarak kullanılan polikarboksilat eter esaslı polimerlerin (PCE) ÖKK olarak kullanımı popüler hale gelmektedir (Schrabback 2009, Dressel ve Stark. 2010, Kong ve ark. 2012, Zhang ve ark. 2015). Ayrıca, PCE esaslı ÖKK'lar ile yaygın olarak kullanılan ticari ÖKK'ların fiziksel olarak karışımının, öğütme performansını arttırdığını ifade edilmiştir (Schrabback 2009; Heller ve ark. 2010). Literatürde yaygın olarak kullanılan ÖKK'ların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ve yapılan çalışmalar Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Literatürde yaygın olarak kullanılan ÖKK'ların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Katkı Tipi	Katkı Adı	Kısaltması	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g / mol)	Yoğunluk (g / mL)	pH	Kaynama Noktası (° C)	Fonksiyonel grup sayısı	Referans
Amin Esaslı	Trietanolamin	TEA	$C_6H_{15}NO_3$	148,19	1,124	10,5	335	3	Mishra ve ark. 2012, Sun ve ark. 2016, Assaad ve ark. 2009, Lu ve ark. 2020, Yang ve ark. 2019, Prziwara ve ark. 2019
	Triisopropanolamin	TIPA	$C_9H_{21}NO_3$	191,27	1,02	10,8	299	3	Mishra ve ark. 2012, Katsioti ve ark. 2009, Mishra ve ark. 2017, Altun ve ark. 2015, Assaad 2015
	Monoetanolamin	MEA	C_2H_7NO	61,084	1,011	12,1	170	1	Lin ve ark. 2012
	Dietanolamin	DEA	$C_4H_{11}NO_2$	105,137	1,097	11	271	2	Lin ve ark. 2012
Glikol Esaslı	Etilenglikol	EG	$C_2H_6O_2$	62,07	1,113	8,2	197	2	Teoreanu ve Guslcov 1999, Altun ve ark. 2015, Assaad 2015, Hashem ve ark. 2019
	Dietilenglikol	DEG	$C_4H_{10}O_3$	106,12	1,12		245	2	Assaad ve ark. 2009, Priziwara ve ark. 2019, Mishra ve ark. 2017, Assaad 2015
	Polietilenglikol	PEG-PEO	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	8500-11500		6,7		2	Sverak ve ark. 2013
	Propilenglikol	PG	$C_3H_8O_2$	76,09	1,04	7,4	188	2	Lu 2020, Teoreanu ve Guslcov 1999
	Polipropilenglikol	PPG						2	Teoreanu ve Guslcov 1999, Assaad 2015
Diğer	Gliserin	Gl	$C_3H_8O_3$	92,09	1,26		290	3	Mishra ve ark. 2012, Sun 2020, Mishra ve ark. 2017
	Melas	Mls			1,35	6,6		1	Gao ve ark. 2011
Alkol Esaslı	Etanol	Et	C_2H_5OH	46,07	0,789	7	78,37	1	Prziwara ve ark. 2019
	1-Hexanol	Hex	$C_6H_{14}O$	102,162	0,8	7	157	1	Prziwara ve ark. 2019
	Metanol	Met	CH_3OH	32,04	0.792	7	64,7	1	
Asit esaslı	Heptanoic acid	HepA	$C_7H_{14}O_2$	130,18	0,9	<7	223	1	Prziwara 2018
	Oleik Asit	OleA	$C_{18}H_{34}O_2$	282,47	0,89	<7	360	1	Sureshan 1992
	Undenoik Asit	UndecA	$C_{11}H_{20}O_2$	184,12	0,912	<7	275	1	Prziwara ve ark. 2019
Polimer esaslı	Polilarbksilateter esaslı	PCE	$C_{2x}H_{4x}O_x$	25000-50000			< 150	1	Mishra ve ark. 2012, Sun ve ark. 2016, Yang ve ark. 2019, Plank 2019, Zhang ve ark. 2015, Mishra ve ark. 2017, Assaad ve Asseily 2011

2.5.PCE esaslı ÖKK

Çoğu çimento tesisinde öğütme işlemi bilyalı değirmenler ile yapılmaktadır. Bilyalı değirmenlerin enerji verimliliği çok düşüktür ve enerjinin büyük bir kısmı ısıya dönüşmektedir. Bu nedenle değirmen içindeki sıcaklık 100^{o}C'ye kadar yükselebilirken, bilyaların çarpıştığı bölgesel noktalarda sıcaklıklar daha da yüksek olabilmektedir. Kullanılan ÖKK'ların kaynama noktaları ve bozulma sıcaklıkları bu açıdan önem arz etmektedir. Organik kimyasalların bozulması tersinir olmayan tepkimelerdir. Kaynama noktaları öğütme sıcaklığının çok üstünde ve çok altında olan bazı bileşiklerin ÖKK olarak kullanımı, Mishra ve Zurich (2014) tarafından test edilmiştir. Kullanılan bileşikleri çok azı 200^{o}C'nin üstünde bozulmadan kalabilmiştir. Bozulmadan kalan bileşikler genellikle uçucu ikincil bileşiklere ayrışmaktadır. Fakat bu bileşikler, havanın olduğu bir ortamda, ince moleküler katmanlar arasında ve inorganik maddelerin üzerinde, saatler veya günler içerisinde çok daha düşük bir sıcaklıkta (ör.100^{o}C) ayrışabilirler.

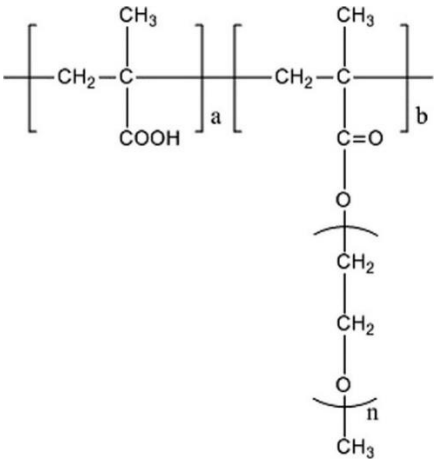
Su azaltıcı katkılar ile ÖKK'ların etki mekanizmalarının benzer oluşu, PCE'lerin ÖKK olarak kullanımını gündeme getirmiştir. PCE'lerin ÖKK olarak kullanımı ile hem benzer öğütme performansı hem de su azaltıcı etkisi görülebilmektedir. Fakat PCE'ler, öğütme sırasında ulaşılan sıcaklıklarda bozulmaları nedeniyle endüstriyel öğütme işlemlerinde kullanılamamaktadır.

Sun ve arkadaşları (2016), laboratuvar koşullarında PCE esaslı su azaltıcı katkının, ÖKK olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Bu amaçla, yaygın olarak kullanılan TEA ile PCE'nin öğütme performansını, çimentolu sistemlerde bazı taze ve sertleşmiş hal özelliklerine etkilerini kıyaslamışlardır. Sonuçlara göre, ÖKK olarak TEA ve PCE kullanımı, kontrol çimentosuna kıyasla sırasıyla %10 ve 7 oranında öğütme verimliliği sağlamıştır. Elde edilen çimentoların ÖKK tipinden bağımsız olarak kontrol çimentosuna kıyasla daha ince partiküllere sahip olduğu, katkılar arasında ise partikül boyut dağılımı açısından önemli bir farklılığın olmadığı tespit edilmiştir. Üretilen çimentoların su ihtiyacı, priz süresi ve akışkanlık performansı PCE>kontrol>TEA şeklinde iken, basınç dayanımı performansı TEA>kontrol>PCE olmuştur. Sonuç olarak, PCE'nin öğütme işlemi sırasında kullanılması, çimento hamurunun akışkanlığını önemli ölçüde artırırken, çimentonun diğer özelliklerine belirgin bir zarar vermemiştir. Bununla birlikte, PCE'lerin TEA'dan çok daha yüksek maliyeti göz önüne alındığında tercih edilmeyeceği ifade

edilmiştir. PCE'lerin tasarlanabilir ve farklı ihtiyaçları karşılayabilir oluşundan ötürü, ilerleyen zamanlarda, öğütme açısından daha verimli PCE'lerin sentezlenebileceği belirtilmiştir.

Assaad ve Asseily (2011), naftalin, lignosülfat ve PCE esaslı su azaltıcı katkıların, öğütme verimliliğini incelemişlerdir. Ayrıca, katkıların sıcaklık artışına bağlı olarak performanslarını koruma verimliliğini ölçmüşlerdir. Bu amaçla, katkılar, öğütme aşamasında kütlece %0,25, 0,6 ve 0,9 oranında ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, katkı tipinden bağımsız olarak dozaj artışının; öğütme performansını, su ihtiyacını ve basınç dayanımını olumlu etkilediği beyan edilmiştir. Katkıların öğütme performasının sırasıyla PCE>naftalin>lignosülfat şeklinde olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışının tüm katkıların öğütme performansını düşürdüğü tespit edilmiştir.

Yang ve arkadaşları (2019), farklı ana zincir ve yan zincir yoğunluğuna sahip PCE esaslı ÖKK'ların öğütme performansını incelemişlerdir. Bu amaçla molekül ağırlığı 16000 ile 40000 Dalton arasında değişen 7 farklı polimer, serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen PCE esaslı ÖKK'ların moleküler yapısı ve bazı özellikleri sırasıyla Şekil 2.7 ve Çizelge 2.3'te verilmiştir. Katkılar, kütlece %0,05-0,1-0,15-0,2 oranında ilave edilmiştir. Tüm öğütme işlemleri, 47 dakika boyunca devam etmiştir. Katkıların öğütme performansı, Blaine incelik değeri üzerinden karşılaştırılmıştır. Ayrıca yaygın olarak kullanılan TEA'nın kütlece %0,03 oranında kullanımı ile elde edilen Blaine inceliği ile de kıyas yapılmıştır.



Şekil 2.7. Sentezlenen PCE'lerin genel moleküler yapısı (a:b = 2–20:1, n = 25, 45 ve 114)

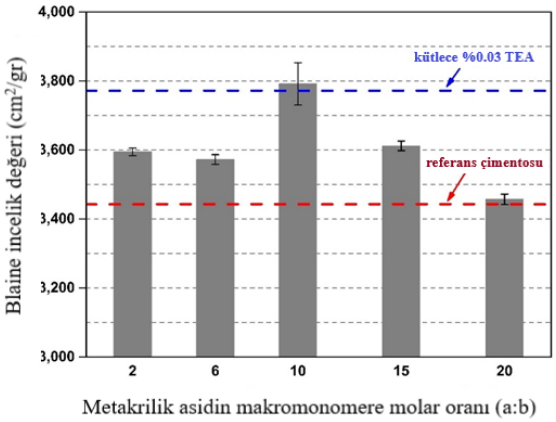
Çizelge 2.3. Sentezlenen PCE'lerin molekül ağırlığı ve molar oranları

Katkı isimlendirmesi	Molekül Ağırlığı (Da)	a:b*	n**
25MPEG2	27740	2	25
25MPEG6	18310	6	25
25 MPEG 10	16760	10	25
25 MPEG 15	16360	15	25
25 MPEG 20	15930	20	25
45 MPEG 10	19200	10	45
114 MPEG 10	40300	10	114

*a:b; Metakrilik asit ve makromonomer arasındaki molar oranı

**n; PCE yan zincirindeki etilen oksit (EO) birimlerinin sayısı

Elde edilen öğütme sonuçlarına göre optimum PCE dozajının kütlece %0,1 olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen PCE'lerin anyonik yapısının öğütme performansına etkisi Şekil 2.8'de verilmiştir.

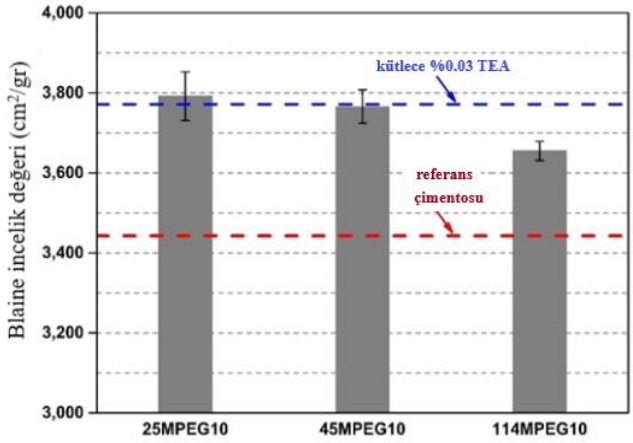


Şekil 2.8. Farklı anyonikliğe sahip PCE'ler (metakrilik asidin makromonomere molar oranı), ancak sabit yan zincir uzunluğu (n EO = 25) ile üretilen çimentonun 47 dakika öğütme işlemi sonundaki Blaine incelik değerleri

Şekil 2.8'den da görüldüğü gibi optimum metakrilik asit: makromonomer (a:b) oranı10'dur. Bu durumun taneciğin adsorbsiyon kapasitesi ile ilgili olduğu açıklanmıştır. Tek katman adsorbsiyonun en verimli öğütme performansına neden olduğunu ve bununda

a:b oranının 10 olduğunda sağlandığı ifade edilmiştir. Sonuçlar, literatürde yapılan diğer çalışmalar (Heller ve ark. 2011, Mishra ve ark. 2012) ile örtüşmektedir.

Çalışma kapsamındaki PCE'lerin yan zincir uzunluğunun öğütme performansına etkisi ise Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Farklı yan zincir uzunluklarında (n EO = 25, 45 ve 114), ancak sabit anyoniklikte (metakrilik asidin makromonomere molar oranı = 10:1) MPEG-PCE'ler ile üretilen çimentonun 47 dakika öğütme işlemi sonucundaki Blaine incelik değerleri

Şekil 2.9'dan görüldüğü gibi kısa veya orta yan zincirlere (25MPEG10 ve 45MPEG10) sahip olan PCE numunelerinin en iyi performansı gösterdiği, uzun bir yan zincire sahip olan katkının (114MPEG10) ise düşük performans gösterdiği yazarlar tarafından tespit edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, MPEG-PCE'ler için optimal bir anyonik yük yoğunluğunun, yani metakrilik asit: makromonomer için 10:1'lik bir molar oranın mevcut olduğu ve kısa ila orta uzun yan zincirlerin (n = 25-45) en yüksek öğütmeyi sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca, ÖKK olarak MPEG-PCE'ler kullanıldığında, su azaltıcı etkilerinin önemli bir kısmının korunduğu ve bunun daha yüksek akışkanlığa sahip bir çimento ile sonuçlanacağı tespit edilmiştir. TEA'nın ise çimento ile karıştırıldığında akışkanlığı azalttığı bulunmuştur. Ayrıca, priz süresini, TEA'ya kıyasla uzattığı bu nedenle erken yaş dayanımının daha düşük olduğu ifade edilmiştir. Fakat yazarlar, çalışma kapsamındaki deneyleri laboratuvar ortamında yani oda sıcaklığında test ettiği için, endüstriyel sıcaklıklarda benzer sonuçların alınamayacağını vurgulamışlardır. PCE'lerin endüstriyel ortamlarda ulaşılan sıcaklıklarda bu şekilde üstün performans gösteremediği ifade edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları da (2015) sentezlemiş oldukları PCE esaslı ÖKK'nın öğütme performansını incelemişlerdir. Bu amaçla radikal polimerizasyon metoduyla sentezlemiş oldukları katkıyı kütlece %0,02-0,04 ve 0,1 oranlarında kullanarak 25- 35- 45- 55- 65 ve 75 dakika öğütme işlemi gerçekleştirerek Blaine incelik değerlerini kıyaslamışlardır. Sonuçlara göre PCE dozajının artışı, öğütme performansını arttırmıştır. Söz konusu çalışmada, Yang ve arkadaşlarının (2019) elde ettiği sonuca benzer olarak en verimli dozajın kütlece %0,1 oranının olduğu tespit edilmiştir. ÖKK dozaj artışına göre kontrol çimentosuna kıyasla sırasıyla, %4, 9 ve 15 oranlarında daha yüksek Blaine inceliğinde çimento elde edilmiştir. Sentezlenen PCE'nin öğütme performansının TEA ile kıyaslandığında benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

2.6.ÖKK'nın Öğütme Performansını Etkileyen Parametreler;

2.6.1. ÖKK Dozajı

ÖKK'ların öğütme performansının, dozajdan ziyade moleküllerin tanecik yüzeyini kaplama derecesine bağlı olduğu bilinmektedir (Przwara ve ark. 2018). ÖKK'ların tanecik yüzeyine adsorbe olma derecesi yalnızca ÖKK dozajından değil, aynı zamanda taneciklerin yüzey özelliklerinden ve eklenen ÖKK moleküllerin yapısı gibi parametrelerden de etkilenmektedir. Örneğin daha ince partiküller aynı miktardaki daha iri taneli partiküllere göre daha fazla ÖKK'ya ihtiyaç duymaktadır. Buna ilaveten, klinkerde mevcut olan nem de öğütme işlemini olumsuz etkilemektedir. Ortamda su moleküllerinin varlığı, ÖKK'nın etkinliğini azaltmaktadır. Bu nedenle, akademik düzeyde yapılan araştırmalarda klinkerin kurutulması gerektiği savunulmaktadır (Przwara ve Kwade 2020).

Klinkerin kimyasal özellikleri gibi değişken parametreler ÖKK'nın adsorbsiyonunu ve verimliliğini etkilediği için optimum ÖKK dozajının tespitinde net ifadeler kullanmak mümkün olmayabilir. Genel olarak, ÖKK'nın tanecik yüzeyini kaplama seviyesi, yalnızca konsantrasyonundan değil, aynı zamanda ürün partiküllerinin spesifik yüzey alanından ve eklenen ÖKK'nın saflığı veya moleküler yapısı gibi parametrelerden de etkilenir.

Mishra ve Zurich (2014), katının yüzey enerjisinin yanında kullanılan ÖKK'nın yüzey geriliminin de önemli bir faktör olduğunu ifade etmiştir. Yüzey geriliminin katının yüzey

ıslatma ve yüzeye yayılma açısından önemli olduğunu ifade etmiştir. Düşük yüzey gerilimine sahip sıvıların, klinker gibi yüksek yüzey enerjisine sahip katılar üzerinde kolayca yayıldığını ifade etmişlerdir. Fakat, etkili öğütme performansı için katkının tanecik yüzeyine yeterli miktarda adsorbe olması gerektiğini ifade etmişlerdir. Yani, katkının düşük yüzey gerilimine sahip olması iyi öğütme performansı sergileyeceği anlamına gelmemektedir. Polar olmayan düşük yüzey gerilimine sahip katkıların tanecik yüzeyine iyi adsorbe olamamasından dolayı iyi öğütme performansı sergilemediğini vurgulamışlardır.

Laboratuvarda yapılan deneylerde, ÖKK'ların düşük dozajlarda (%0-0,1) kullanıldığında kullanım miktarları artırıldıkça, öğütme verimliliğinin de arttığı gözlemlenmiştir. Dozaj üst aralığında (%0,1-1), en verimli öğütme yapıldıktan sonra, daha da yüksek dozajlarda öğütme yardımcısının ilave edilmesi ile öğütme verimliliği katkısız koşuldan bile daha düşük olabilmektedir (Scheibe 1974). Literatüre göre, ÖKK tipine bağlı olarak eklenmesi gereken en uygun organik bileşik miktarı kütlece %0,01 ile %0,1 arasındadır. Bu dozajlar, bir çimento taneciğinin yüzeyinin tek katman olarak kaplanması için gereken miktarlara karşılık gelmektedir (Teoreanu ve Guslicov 1999). ÖKK'ların, aşırı dozlarda etkisinin azalması katı yüzeyinde oluşan çok katmanlı tabakaya bağlanmaktadır. Bu durum topaklanmayı tetikleyen kılcal güçlerin oluşmasına neden olabilmektedir. Ayrıca, malzeme akışkanlığının aşırı artması, aşınma ile ufalanmayı azaltmakta ve iri tanelerin de değirmende kalma süresini arttırmaktadır.

Kırılmış klinkerde, organik bileşiklerin birikebileceği pürüzler, girintiler ve küçük çatlaklar vardır. Buna bağlı olarak, özellikle iki taneciğin birbiri ile temas edeceği noktalara ÖKK molekülleri soğrulamamaktadır. Bu nedenle, uygulamalarda, klinker yüzeyinin kaplayacağı miktardan daha fazla organik bileşik ilave edilmelidir. Bu birbiri ile temas eden yüzeyler arasında tek katmanlı bir tabaka oluştuğundan emin olmanın tek yoludur (Mishra ve Zurcih 2014).

Öğütme yardımcısının etkili olmasında, kimyasalların yayılma hızlarının da bir rol oynaması muhtemeldir. Yüksek dozajlarda, öğütme yardımcısı daha hızlı yayılarak ve yeni oluşmuş klinker yüzeylerini kaplayarak daha az ve zayıf aglomerasyon oluşmasına neden olması sonucunda, öğütme verimliliğinin artacağı düşünülmektedir (Mishra ve Zurich, 2014).

2.6.2. Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli, taneler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür. Zeta potansiyel ölçümü, dispersiyon mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir ve elektrostatik etkinin kontrolünün anahtarıdır. Belirli bir yükteki tane, süspansiyon içerisindeki ters yükteki iyonları çeker, sonuç olarak, yüklü tanenin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur. Sonrasında yüklü tanenin yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey meydana gelir. Yayılmış bu yüzey içerisinde "kayma yüzeyi" diye adlandırılan bir sınır bulunur. Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım, tek bir parça olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel Zeta potansiyeli olarak isimlendirilir ve hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenir. Tanelerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü değil, Zeta potansiyel değerleri belirler (Ferrari ve ark. 2010).

Su azaltıcı ve öğütme kolaylaştırıcı özellik gösteren katkılar, çimento ve klinker içinde bulunan karma oksitlere adsorbe olarak etkileşim sağlamaktadırlar. Bu yüzden katkının oksitlere adsorbe olmasını etkileyen faktörler çeşitli çalışmalarca incelenmiştir. Bu çalışmalar neticesinde Zeta potansiyeli değerinin adsorbsiyona büyük etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Çimento taneleri içinde bulunan karma oksitlerin (C_3S, C_2S, C_3A ve C_4AF) Zeta potansiyelinin pozitif olması nedeni ile, kullanılacak katkının Zeta potansiyelinin negatif olması, istenen özellikler arasındadır. Bu şekilde zıt yüklerin bulunmasıyla katkı taneler üzerine adsorbe olarak tanelerin aynı yük ile yüklenmesine sebep olurlar. Bu şekilde elektrostatik itki oluşturarak çimento tanelerini iter ve tanelerin birbiri üzerinden kaymasına sebep olur. Sonuç olarak, topaklanma önlenerek akışkanlık sağlanmış olur (Plank ve Hirsch 2007).

2.6.3. Katkı Fonksiyonel Grubu Sayısı

Kullanılan ÖKK'nın optimum dozaj miktarı, bahsedilen diğer parametrelere ek olarak ÖKK molekülündeki fonksiyonel grupların sayısına da bağlıdır. Örneğin, hekzanol, dekanol ve undekanoik asit gibi düşük polar ve apolar atom oranına sahip kimyasallar kullanıldığında, yetersiz dozlama daha olasıdır. En iyi sonuca ulaşmak için partikül yüzeyinin belirli bir dereceye kadar fonksiyonel gruplarla kaplanması gerekmektedir. Bu nedenle, eşit olarak dağılmış polar atomlara sahip moleküller, daha eksiksiz ve koruyucu bir adsorpsiyon tabakasını oluşturabilir (Przıwara ve ark. 2018).

Dombrow ve arkadaşları (1982), ÖKK kimyasal yapısının, performansı etkileyen parametrelerden biri olduğunu beyan etmişlerdir. Katkının sahip olduğu fonksiyonel grup türünün, sayısının ve moleküler simetrisinin; performansı etkilediğini ifade etmişlerdir. Bunun yanında, yüksek bir fonksiyonel grup konsantrasyonunun, aynı zamanda yüksek bir yüzey kaplamasına yol açabilmesine rağmen, yüksek bir stabilizasyon başarısını garanti etmediğini vurgulamışlardır.

Prziwara ve arkadaşları (2018), polar moleküllerin, apolar olanlara kıyasla daha düşük dozajlarda katkı ihtiyacına ne olduklarını bildirmişlerdir. Yazarlar, polar grup sayısının fonksiyonel grup sayısıyla bağıntılı olduğunu dolayısıyla birden fazla fonksiyonel grubu olan katkıların daha düz bir adsorbsiyona neden olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu sebepten sabit sayıda eklenen molekülde fonksiyonel grubu fazla olan katkıların daha yüksek yüzey adsorpbsiyonunun gözlemlendiğini ileri sürmüşlerdir.

2.6.4. Molekül Ağırlığı

Kullanılan ÖKK'ların molekül ağırlıkları, katkı tipine göre farklılık göstermektedir. ÖKK'ların öğütme performansının kıyaslandığı çalışmalarda, ÖKK'lar genelde kütlece aynı miktarda kullanılmaktadır. Molekül ağırlığı farklı olan ÖKK'ların öğütme performansının karşılaştırılmasına Priziwara ve arkadaşları farklı bir boyut kazandırmıştır. ÖKK'ların molekül bazda çimento taneciğine adsorbe olduğu, dolayısıyla ÖKK'ların kütlece karşılaştırılmasının yerine molekül sayısı üzerinden karşılaştırma yapılmasının daha doğru olabileceği Prziwara ve arkadaşları (2018) tarafından ifade edilmiştir. 1 mol bileşiğin içinde Avagadro sayısınca ($6{,}02214199 \times 10^{23}$) molekül olduğu bilinmektedir. Molekül ağırlığı farklı olan katkılar, aynı miktarda ilave edildiğinde, öğütme işlemi, farklı sayıda molekül ile yapılmaktadır. Bu yüzden, Prziwara ve arkadaşları (2018) kullanılan katkının molekül ağırlığı, katı madde oranı ve kullanım dozajı ile bağıntılı olarak, kullanılan molekül sayısını Blaine inceliği ile oranlayarak karşılaştırmışlardır. Bu karşılaştırmayı Denklem 1'i kullanarak yapmışlardır. Elde ettikleri değerler Çizelge 2.4 'te gösterilmiştir.

$$\boldsymbol{N} = (((C_{GA} \times m_{GA})/M_{GA}) \times N_A)/B \qquad (2.1)$$

Burada; N (gr/cm^2) molekül sayısı/Blaine incelik değerini, C_{GA} kullanılan ÖKK'nın katı madde oranını, m_{GA} (gr) kullanılan ÖKK'nın kütlesini, M_{GA} (gr) ÖKK'nın mol kütlesini, NA avagadro sabitini ve B (cm^2/gr) Blaine incelik değerini temsil etmektedir.

Çizelge 2.4.80 dakika öğütme işleminden sonra elde edilen Blaine incelik değeri ile kullanılan ÖKK molekül sayısını karakterize etmek için hesaplanan N indeksi değerleri

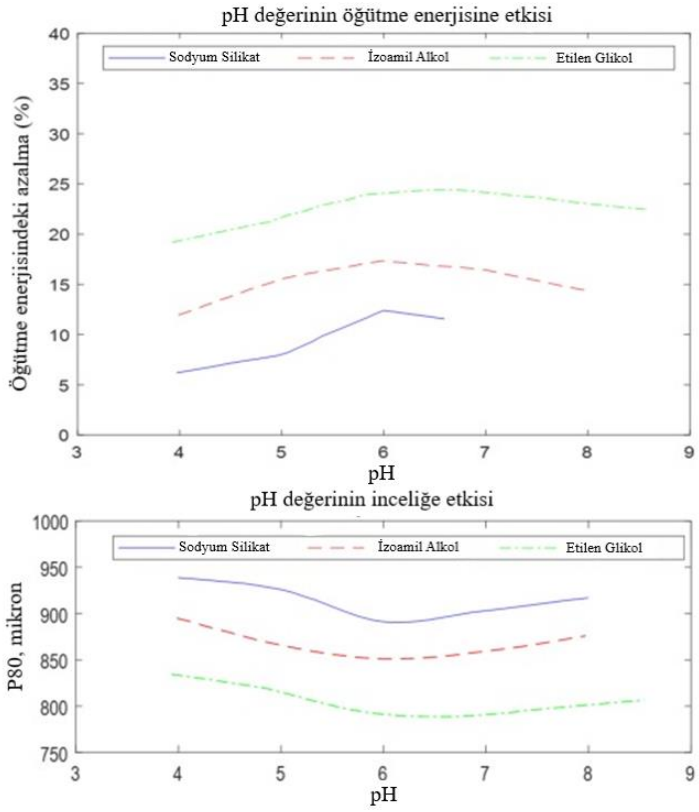
ÖKK tipi	Molekül sayısı / Blaine inceliği (1×10^{22} gr/cm^2)			
	%0,02 dozajında	%0,05 dozajında	%0,01 dozajında	%0,15 dozajında
TEA	0,43	0,65	1,65	1,8
TIPA	0,2	0,52	1,22	
DEG	0,5	1,13	2,6	3,88
TEG	0,34	0,73	1,76	2,67
Etanol	0,95	2,81	4,79	7,24
Hekzanol	0,63	1,49	2,35	3,77
Heptanoik asit	0,45	0,82	1,87	
Undenoik asit	0,26	0,51	1,2	

Çizelge 2.4'e göre %0,02 dozajında ÖKK kullanımında en düşük Blaine incelik değeri başına düşen molekül sayısı TIPA katkısında gözlemlenmiştir. Kullanılan ÖKK dozajının artışı katkı tipinden bağımsız olarak gereken molekül sayısını arttırmıştır. Tablo 2'den amin esaslı ÖKK'ların glikol esaslı ve alkol esaslı ÖKK'lara kıyasla daha az molekül sayısıyla daha az sayıda molekül ile öğütme verimliliği sağlandığı tespit edilmiştir.

Dombrow ve arkadaşları (1978) ise ÖKK'nın etkinliğinin, katkının molar kütlesinden yani molekül sayısından ziyade fonksiyonel grup sayısı ile ilişkili olduğunu ortaya koymuşlardır.

2.6.5. pH ve Sıcaklık

Öğütme performansının katkının pH'ından etkilendiği, bazı yazarlar tarafından ifade edilmiştir (Klimpel ve Manfroy 1978, El-Shall ve Somasundaran, 1984). Abelhaffez 'in (2017) yapmış olduğu çalışmada, katkı pH'ının öğütme verimliliği ve ürün inceliği üzerindeki etkisi Şekil 2.10'da ortaya koyulmuştur. Benzer şekilde Halasyamani ve arkadaşları (1968), Mallikarjunan ve arkadaşları (1965), katkı pH'ının 8'den 4'e düşürülmesiyle aynı öğütme süresinde daha yüksek Blaine incelik değerine neden olduğunu ortaya koymuşlardır. Vieira ve Peres (2013) ise öğütme verimliliğinin katkı pH'ının 7,3'den 10'a çıkarılmasıyla öğütme performansının arttığını ifade etmişlerdir. Temel olarak pH'ın nötr seviye olan 7'den uzaklaşması öğütme performansı artışına neden olduğu tespit edilmiştir (Fuerstenau 1995, Csoke ve ark. 2010). Fakat Klimpel ve Manfroy (1978), -O ve -OH fonksiyonel grubu içeren iyonik olmayan kimyasalların pH değişiminden daha az etkilendiğini ortaya koymuşlardır.



Şekil 2.10. Katkı pH'ının ürün Blaine incelik değeri ve öğütme enerjisi üzerindeki etkisi (Abelhaffez 2017)

Kullanılan ÖKK'ların buharlaşma sıcaklığının düşük olması, endüstriyel öğütme sırasında ulaşılan sıcaklıklarda ÖKK'nın buharlaşmasına ve öğütme ortamından dışarı çıkışı nedeniyle kayıp olmasına neden olabilmektedir. Bu yüzden, ÖKK olarak kaynama noktası daha yüksek olan kimyasallar tercih edilmektedir. Aynı zamanda Mishra ve Zurich (2014) sıcaklığın, ÖKK'nın partikül yüzeyine adsorbe olmasını etkileyen moleküller arası etkileşim ile ilişkili olduğunu vurgulamışlardır.

2.6.6. Nem

Öğütme ortamında su moleküllerinin varlığı, yalnızca ÖKK'nın etkilerini engelleyebilmektedir. Ne yazık ki, bilimsel çalışmaların çoğunda bu husus ihmal edilmektedir. Öğütme yardımcılarını test etmeden önce katı malzemenin kurutulması, akademik düzeyde bu sorunun üstesinden gelmek için iyi bir önlemdir. Ancak endüstriyel uygulamalardaki malzemeler nem içerdiğinden ve neme maruz kaldığından bu çalışmaların sonuçlarının dikkatli yorumlanması gerekmektedir.

Mishra ve Zurich (2014), su moleküllerinin polar olması sebebiyle taneciklerde yüzey enerjisi azalmasına neden olacağını ileri sürmüşlerdir. Yapmış oldukları çalışmada, yüzey kuru ve hidroksillenmiş C_3S' lerin yüzey enerjilerini simülasyon yardımıyla tespit etmişlerdir. Ve kuru yüzeylerin yüzey enerjilerini daha yüksek olduğunu, dolayısıyla ÖKK'nın daha etkili performans gösterebileceği sonucuna varmışlardır.

2.7.ÖKK'nın ürün özelliklerine ve çimentolu sistemler üzerine etkisi

2.7.1. Öğütme verimliliği

ÖKK'ların öğütme verimliliklerinin, taneciklerin yüzey enerjisini ve topaklanmayı azaltması ile ilişkili olduğu etki mekanizması bölümünde (3.Bölüm) ifade edilmiştir. Taneciklerin yüzey enerjisinin azalması, öğütme performansını arttırmasına karşın, yüksek oranda su azaltıcı katkılar gibi kimyasal katkıların çimento taneciğine adsorbsiyonuna olumsuz etkisi olabilmektedir (Sun ve ark. 2020).

Sun ve arkadaşları (2020) ÖKK olarak Gliserini kütlece %0,01-0,02-0,03 ve 0,04 oranlarında kullanarak, ÖKK'nın öğütme verimliliğini incelemişlerdir. Kontrol çimentosuna kıyasla, dozajın artmasıyla sırasıyla, %16, 25, 25 ve 33 oranında öğütme verimliliği elde etmişlerdir. Kontrol çimentosunun toplam yüzey enerjisinin 65 ila 130 $mJ.mm^{-2}$ arasında olduğunu, %0.04 GL dozajlı çimentonun yüzey enerjisinin ise 59 ila 98 $mJ.mm^{-2}$ arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Bu durum, Gliserin ilavesinin öğütme

verimliliğini açıklamaktadır. Partikül boyut dağılımına göre kıyasladıklarında dozajın %0,02 oranına kadar artışı ile ince tanecik miktarının arttığını, daha fazla oranda ÖKK kullanımı ile azaldığını tespit etmişlerdir. Gliserinin, partikül boyut dağılımı üzerinde, TEA katkısı kadar etkili olmadığını belirtmişlerdir. Ayrıca, partikül boyut dağılımındaki taneciklerin PCE'nin adsorbsiyonuna etkisini incelemişlerdir. Sonuçlara göre, PCE ilave edildiğinde ilk anda büyük taneciklere (60-160 μm) diğer tanecik boyutuna göre daha fazla PCE'nin adsorbe olduğunu, ilerleyen zamanda ise boyutu küçük olan taneciklere büyük taneciklere kıyasla daha fazala PCE adsorbe olmuştur. Bu durum, kontrol çimentosunun ÖKK içeren çimentolara kıyasla daha fazla iri tane içermesi ve daha fazla PCE adsorbsiyonunu açıklamaktadır.

Katsioti ve arkadaşları (2009) TEA ve TIPA'nın farklı oranlarda aktif kimyasal içerdiği 5 farklı ÖKK'nın öğütme performansına etkisini incelemişlerdir. Bu bağlamda %100 TEA, %90 TEA, %23 TEA-%77 TIPA, %85 TIPA ve %95 TIPA içeren ÖKK'ları %0,015 oranında kullanmışlardır. Kullanılan katkıların kontrol çimentosuna kıyasla, %14, 13, 20, 22, 26 oranında öğütme verimliliği sağladığını tespit etmişlerdir. ÖKK'nın verimliliğinin aktif kimyasal içeriği ile paralel olduğu bulunmuştur. Ayrıca TIPA'nın TEA'ya göre daha iyi öğütme performansı sergilediği yazarlar tarafından gözlemlenmiştir.

Altun ve arkadaşlarının (2007) yapmış oldukları çalışmada, %0,05-0,07-0,1 oranında TEA, TIPA ve DEG katkılarını kullanarak, katkıların öğütme performanslarını incelemişlerdir. Elde edilen verilere göre tüm katkıların %0,05 dozajı ile 0,07 dozajındaki öğütme performansının birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Katkı dozajının %0,1'e çıktığında ise öğütme verimliliği artmıştır. Katkılar ve tüm dozajlar arasında TIPA katkısının en verimli katkı olduğu ifade edilmiştir.

Assaad'ın (2015) yapmış olduğu çalışmada, DEG ve PG içeren glikol esaslı ÖKK, kütlece %0,028 ve %0,053 oranlarında kullanılmıştır. Kontrol çimentosuna kıyasla sırasıyla, %10 ve %18 oranlarında öğütme verimliliği elde edilmiştir. Elde edilen çimentoların 90 mikron elek üstünde kalan miktarına bakıldığında, kontrol çimentosunun %2,76, %0,028 dozajında ÖKK kullanıldığında %1,27 ve %0,056 dozajında ÖKK kullanıldığında ise %0,9'a düştüğü tespit edilmiştir. Bu durumda ÖKK dozajının artışı ince partikül miktarını arttırdığı sonucuna varılmıştır.

2.7.2. Partikül Boyut Dağılımı

ÖKK'ların enerji verimliliği testlerinde, endüstriyel değirmenlerde öğütme işleminin fazla maliyetli olması nedeniyle çimento araştırmacıları ve şirketler tarafından yaygın olarak laboratuvar değirmenleri kullanılmaktadır. Genel olarak laboratuvar tipi değirmenlerde harcanan enerji ve Blaine inceliği üzerinden öğütme verimliliği hesabı yapılmaktadır. Laboratuvar tipi değirmen ile endüstriyel değirmendeki elde edilen veriler birebir uyuşmamaktadır. Bunun sebebi ise, endüstriyel değirmenlerin iki bölmeli olması ve boyutu küçülen tanelerin diğer bölmeye aktarılarak daha düzgün partikül boyut dağılımı elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. Laboratuvar değirmenlerinde ise öğütme tamamlanana kadar tüm partiküller birlikte öğütülmektedir. Bu yüzden, ince tanecik miktarı endüstriyel değirmenlere göre daha fazla olmaktadır (Bohan 2004, Delagrammatikas ve Tsimas 2004). Farklı partikül boyut dağılım oranına sahip iki çimentonun aynı Blaine değerine sahip olabileceği göz önüne alındığında, Blaine ölçümünün tüm partikül boyut dağılımını etkili bir şekilde temsil edemeyeceği bilinmektedir (Ferraris ve ark. 2002, Delagrammatikas ve Tsimas 2004).

Termodinamiğin yasalarına göre boyutu küçülen taneciklerin yüzey enerjileri artmaktadır. Bundan dolayı, iki malzeme, aynı Blaine incelik değerinde olmasına rağmen partikül boyut dağılımı farklılık gösteren çimentoların toz akışkanlığı, su talebi, priz süresi, hidratasyon ısı eğrileri, adsorbsiyon özellikleri, yayılma performansı ve basınç dayanımı gibi önemli özellikleri farklılık gösterebilmektedir (Zhang ve Napier-Munn 1995, Bentz ve ark. 1999, Katsioti ve ark. 2009, Assaad ve ark. 2010). Fuerstenau (1995) kullanılan ÖKK'nın viskozitesi ne kadar yüksek olursa, ürün parçacık boyutu dağılımı o kadar dar olacağını beyan etmiştir.

Tsakalakis ve Stamboltzis (2008), süper ince parçacıkların yani 3 μm'den küçük olanların işlenebilirliği etkilediğini, ancak çimentonun basınç dayanımına çok az katkıda bulunduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca, 32 μm'den büyük çimento partiküllerinin hidratasyon esnasında tamamen hidrate olmak için çok büyük olduğunu açıklamışlardır. Böylece 3 ile 32 μm arasındaki boyut aralığındaki çimento partiküllerinin basınç dayanımı optimum olmuştur. Çok ince partiküllerin (3 μm) artışının, daha yüksek erken dayanımlara neden olabileceği, ancak aynı zamanda istenmeyen hacim değişikliklerine ve yayılma performansında olumsuz etkilere neden olabileceği ifade edilmiştir.

Zhang ve Napier-Munn (1995) tarafından eşit Blaine incelik değerine sahip çimentolar için yapılan deneylerde, partikül dağılımı dar olan çimentoların daha yüksek dayanım gösterdiği tespit edilmiştir. Yazarlar, basınç dayanımının 3–30 μm aralığındaki partikül boyutundan büyük ölçüde etkilendiğini bildirmişlerdir. 60 μm'den daha büyük partiküllerin ise sadece doldurma etkisine sahip olduğunu ve mukavemet gelişimine pratik olarak katkı sağlamadığını belirtilmiştir.

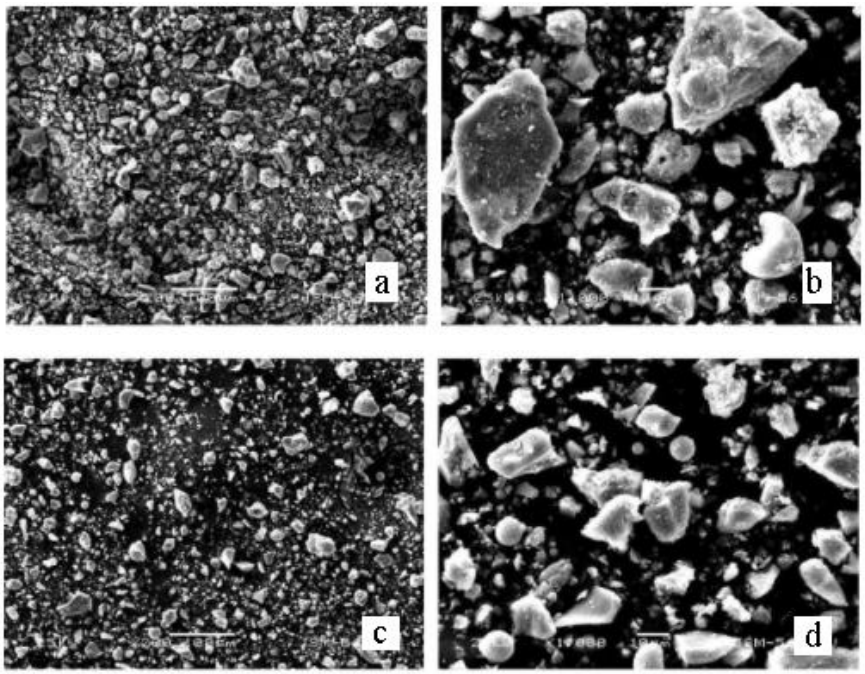
Aiqin (1999), aynı Blaine incelik değeri koşulu altında, partikül boyutu dağılımı ne kadar dar olursa, hidratasyon derecesinin o kadar yüksek olacağını ifade etmiştir. Aynı su / çimento ornaında dar partikül boyut dağılımının, geçirgenliği de azalttığı ifade edilmiştir.

Bentz ve arkadaşlarının (1999) yapmış oldukları çalışmada, çimento tanecik boyutu dağılımının hidratasyon ısı salımı, kılcal gözeneklilik, yayılma performansı ve ara yüzey geçiş bölgesi mikro yapısı özellikleri üzerindeki etkileri, bilgisayar simülasyonu ve deneysel çalışma ile araştırılmıştır. Deney sonuçlarına göre, dar partiküllere sahip olan çimentoların, ısı salınımının daha yüksek olduğu, kılcal gözenekliliğinin daha düşük olduğu, yayılma performansının olumsuz etkilendiği ve ara yüzey geçiş bölgesi mikro yapının olumlu etkilendiği tespit edilmiştir.

ÖKK kullanılarak üretilen çimentoların incelik değerinin farklı ölçüm cihazları ile hesaplanması, farklı çalışmaların kıyaslanmasını zorlaştırmaktadır. Ayrıca, çimento taneciklerine adsorbe olan ÖKK molekülleri, çimentonun geçirgenliğini değiştirebileceğinden partikül boyut dağılımı ve Blaine incelik değerinde şaşmalara neden olabilmektedir. Graichen (1977), ÖKK içeren çimento taneciklerinin ölçümden önce termal koşullandırma ile yeterince hazırlanmadığında nitrojen ile yapılan Blaine incelik ölçümlerinin hatalı olabileceğini ifade etmiştir. Bunun nedenini, ÖKK moleküllerinin, partiküller üzerindeki nitrojen adsorbsiyonunu değiştirmesi olarak açıklamıştır. Dombrow (1982) ise, ÖKK'nın taneciklerin ıslanma özelliklerini değiştirdiğini ve parçacık boyut ölçümlerini etkileyebileceğini ileri sürmüştür.

2.7.3. Ürün yüzey özellikleri

ÖKK kullanımı, elde edilen malzemenin yüzey pürüzlülüğü, yüzey alanı ve yüzey kusurları gibi önemli yüzey özelliklerini etkilemektedir (Bruckard ve ark., 2011; Liu ve ark., 2018). Yusupov ve Kirillova (2010) yapmış oldukları çalışmada, ÖKK kullanılarak öğütülen malzemelerin, ÖKK'sız üretilen malzemeye kıyasla daha az yüzey kusuru içerdiğini tespit etmişlerdir. Bu durumun, bilyalar arasına yakalanan malzeme miktarına bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Düşük miktarda yakalanan malzeme ve yüksek gerilme yoğunluğunun daha fazla yüzey kusuruna yol açacağını ifade etmişlerdir. Jaycock ve Parfitt de (1981) ÖKK kullanımının yüzey pürüzlülüğünü azalttığını vurgulamıştır. Gao ve arkadaşları (2011) yapmış oldukları çalışmada, ÖKK olmaksızın ve ÖKK'lı üretilen çimentoların taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerini incelemişlerdir. Elde edilen görüntüler Şekil 2.11'de gösterilmiştir. ÖKK'sız üretilen çimentoların daha pürüzlü, büyük tanelerden oluştuğunu, ÖKK ile üretilen çimentoların ise daha pürüzsüz ve küçük tanelerden oluştuğunu tespit etmişledir.



Şekil 2.11. Öğütme işlemi sonrası elde edilen çimentoların SEM görüntüleri. (a) Kontrol çimentosu (×200). (b) Kontrol çimentosu (×1000). (c) ÖKK'lı çimento (×200). (d) ÖKK'lı çimento (×1000) (Gao ve ark. 2011)

2.7.4. Toz Akışkanlığı

ÖKK kullanımının, elde edilen çimentonun toz akışkanlığına önemli derecede etki ettiği ifade edilmiştir. Bölüm 2.4.2' de malzeme akış özelliklerinin öğütme verimliliğini etkileyebileceği ifade edilmiştir. Malzeme akış özellikleri, katı içeriğinden, partikül boyut dağılımından ve topaklanma durumundan etkilenmektedir. Bunlara ilaveten, tanecik şekli, pürüzlülüğü, ortam sıcaklığı gibi parametrelerin de toz akışkanlığı üzerinde etkisi bulunmaktadır. Özetle, ÖKK varlığında üretilen çimentoların, partikül boyut dağılımının dar olması, yüzey özelliklerinin iyileşmesi malzeme akışını arttırmaktadır. Böylece, malzemenin değirmende tutulma süresi kısalarak öğütme verimliliği sağlamaktadır.

2.8. ÖKK Kullanımının Çimentolu Sistemlerin Bazı Taze ve Sertleşmiş Hal Özelliklerine Etkisi

2.8.1. Yayılma Performansı

ÖKK kullanılarak elde edilen çimentoların partikül boyut dağılımındaki ince tanecik miktarının fazla olduğu bilinmektedir. Aynı Blaine inceliğinde daha dar partikül boyut dağılımına sahip olan çimentoların yayılma performansı, ince taneciklerin su talebini arttırmasından ötürü olumsuz etkilenmektedir. Buna karşın, ÖKK kullanılarak elde edilen çimento taneciklerinin, kontrol çimentosunun taneciklerine göre daha pürüzsüz yapıda olması yağlayıcılık etkisini arttırarak yayılma performansına olumlu etki oluşturabilmektedir. Fakat, yukarıda açıklandığı gibi, ÖKK ile elde edilen çimentoların ince tane miktarının fazlalığından dolayı su talebindeki artış, bu olumlu etkiyi örtebilmektedir.

Sun ve arkadaşları (2020) ÖKK olarak kütlece %0,01-0,02-0,03 ve 0,04 oranlarında Gliserin kullandıklarında, karışımların yayılma performansının, %0,02 ÖKK dozajına kadar olumlu etkilendiği daha sonra olumsuz etkilendiğini ifade etmişlerdir. Yazarlar, daha büyük boyuttaki çimento taneciklerine, başlangıçta daha fazla PCE'nin adsorbe olduğunu ve bu yüzden daha büyük boyutta tanecik içeren çimentoların başlangıç yayılma değerinin daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir. ÖKK kullanılarak elde edilen çimentoların daha fazla ince tanecik içermesi, başlangıçta daha az PCE adsorbsiyonu ve dolayısıyla daha düşük yayılma performansına neden olabilmektedir. Buna ilaveten,

ÖKK içeren çimentoların yüzey enerjilerinin düşmesi nedeniyle de PCE adsorbsiyonunun olumsuz etkilendiği bilinmektedir.

Katsioti ve arkadaşları (2009), TEA ve TIPA'nın farklı oranlarda aktif kimyasal içerdiği 5 farklı ÖKK'nın, karışımların yayılma performansına etkisini incelemişlerdir. Bu bağlamda %100 TEA, %90 TEA, %23 TEA-%77 TIPA, %85 TIPA ve %95 TIPA içeren ÖKK'ları %0,015 oranında kullanmışlardır. Deney sonuçlarına göre, TEA içeren karışımların yayılma performansını yaklaşık %5 oranında düşürdüğü görülürken, TIPA'nın %8 oranında arttırdığı tespit edilmiştir. Bu durum, katkıların priz süresine etkisi ile doğru orantılı olarak ilişkilendirilmiştir.

Aiad ve arkadaşları (2003), Portland çimento ve sülfata dayanıklı çimento hamurlarının reolojik özelliklerini %0-2 dozaj aralığında, MEA, TEA ve PTEA (polimer) ilave ederek incelemişlerdir. Çalışma kapsamında, eşik kayma gerilmesi ve viskozitedeki değişiklikler karşılaştırılarak etanolaminlerin, dozaja bağlı olarak priz hızlandırıcı ve geciktirici etkilerinin değiştiği doğrulanmıştır. Katkı dozajlarının arttığı hemen her koşulda, eşik kayma gerilmesinin azalmakta olduğu ifade edilmiştir. Bu durumun, katkıların priz geciktirici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Eşik kayma gerilmesindeki azalma, sülfata dayanıklı çimento hamuru için daha da belirgindir. Etanolaminlerin sülfata dayanıklı çimentonun reolojik özelliklerine olumlu etkinin sırasıyla, TEA> PTEA> MEA şeklinde olduğu ifade edilmiştir.

Assaad ve Issa (2015) yapmış oldukları çalışmada, amin ve glikol esaslı ÖKK'lar ile üretilen çimentoların reolojik parametrelere etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, kontrol çimentosuna ilaveten, kütlece %0,03 ve 0,14 aralığında ÖKK kullanılarak 3400 ±100 cm^2/g Blaine inceliğinde çimentolar elde edilmiştir. Reolojik ölçümler rotasyonel viskozimetre kullanılarak yapılmıştır. S/ç oranı 0,42 ve 0,48 olan hamur karışımları hazırlanarak, 0.dk, 30.dk ve 60. dk'da statik eşik kayma gerilmesi ve viskozite değeri ölçümleri alınmıştır. Tüm karışımlarda s/ç oranı arttıkça reolojik parametreler iyileşmiştir. Sonuçlara göre, ÖKK kullanım oranının artmasıyla statik eşik kayma gerilmesi ve viskozite değerinin azaldığı beyan edilmiştir. Fakat, amin esaslı ÖKK kullanımıyla zamana bağlı reolojik veriler, kontrol çimentosuna kıyasla daha olumsuz etkilendiği ifade edilmiştir. Glikol esaslı ÖKK'da ise bu durum amin esaslı olanlara benzer olsa da, glikol esaslı ÖKK'lar amin esaslı ÖKK'lara kıyasla zamana bağlı daha iyi

performans gösterdiği tespit edilmiştir. Amin esaslı ÖKK'ların bu davranışının, TIPA'nın C_4AF ile sonradan reaksiyona girmesi nedeniyle olabileceği ifade edilmiştir.

2.8.2. Hidratasyon ve Hidratasyon Isısına Etkisi

Çimentonun su ile temasında, tanenin yüzeyinde, su açısından zengin, sülfo-alüminat hidrat temelli bir jel oluştuğu belirtilmiştir. Bu jel, tanenin iç kısmı ile gözenek suyunun arasındaki kütle akışını sınırlayan bir bariyer oluşturarak, silikat fazların hidratasyonunu kontrol etmektedir (Anna ve ark. 2001). Söz konusu jel zamanla gelişerek, çimento tanelerini birbirine bağlayan bir kristal yapı haline gelmektedir. Çimento hamurunun plastik faz evresini etkileyerek, nitelik ve nicelik açısından çimentonun yapısını değiştiren tüm katkılar, jel ile etkileşerek bu yapının bir parçası haline gelmektedirler. Çimentonun geç priz alması da bununla açıklanmaktadır (Anna ve ark. 2001). ÖKK olarak kullanılan katkılar, bahis konusu jel ile etkileşime geçerek prizi süresini değiştirirler. Ayrıca, ÖKK kullanımı hidratasyonu önemli derecede etkileyen partikül boyut dağılımını değiştirmektedir. Tüm bu etkiler, ÖKK kullanımı ile elde edilen çimentoların hidratasyon ısısı akış eğrilerinde değişikliklere neden olmaktadır.

Sun ve arkadaşları (2020) ÖKK olarak %0,01-0,02-0,03 ve 0,04 oranlarında gliserin kullandıklarında, dozaj artışı ile paralel olarak priz başlangıç süresinin arttığını tespit etmişledir. Buna bağlı olarak, gliserin içeren çimentoların hidratasyon ısılarının daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumun, gliserinin, çimento taneciklerine adsorbe olarak bir tabaka oluşturmasından ve suyun taneciğe ulaşmasını zorlaştırarak prizi geciktirmesinden, ayrıca,hidratasyon ısısını düşürmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. Zhang ve arkadaşları (2016) da gliserini ÖKK olarak kullandıklarında benzer sonuçlar elde ederek nedenini yine benzer şekilde açıklamışlardır.

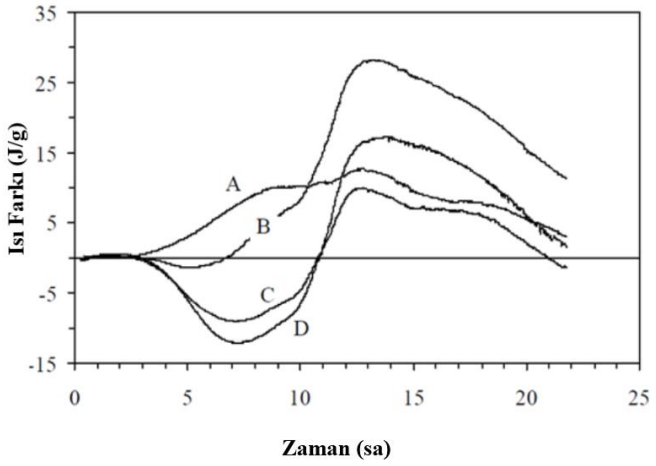
Katsioti ve arkadaşları (2009), TEA ve TIPA'nın farklı oranlarda aktif kimyasal içerdiği 5 ÖKK'nın priz süresine etkisini incelemişlerdir. Bu bağlamda %100 TEA, %90 TEA, %23 TEA-%77 TIPA, %85 TIPA ve %95 TIPA içeren ÖKK'ları %0,015 oranında kullanmışlardır. Deney sonuçlarına göre, TEA içeren katkıların priz başlangıç ve bitiş süresini azalttığı tespit etmişlerdir. TIPA içeren karışımların aktif kimyasal içeriği ile paralel olarak uzattığı yazarlar tarafından tespit edilmiştir. TEA'nın prizi hızlandırmasını çimentonun kimyasal ve mineralojik bileşimine ve TEA miktarına bağlı olarak, C_3A'nın altıgen alüminat hidrata hidratasyonunu ve kübik alüminat hidrata

dönüşümünü hızlandırması ile ilişkilendirmişlerdir. Ramachandran (1973) da TEA'nın benzer sebepten dolayı prizi hızlandırdığını ifade etmiştir.

Assaad'ın (2015) yapmış olduğu çalışmada, DEG ve PG içeren glikol esaslı ÖKK, kütlece %0,028 ve %0,053 oranlarında kullanarak elde ettikleri çimentoların priz sürelerini incelemişlerdir. Kontrol çimentosunun priz süresinin 220 dakika olduğu görülürken ÖKK dozaj artışına bağlı olarak sırasıyla 252 ve 266 dakikaya artmıştır. Bu durumun sebebi, ÖKK moleküllerinin tanecik yüzeylerine adsorbe olarak suyun temasını azaltıp hidratasyonu geciktirmesi şeklinde açıklanmıştır.

Heren ve Olmez (1996), etanolamin oligomerlerinin %0,1 ile %1 dozajları arasında karışım suyuna eklenmesi ile hidratasyona etkilerini incelemişlerdir. Bütün dozajlarda (%0,1-1) etanolaminlerin geciktirici etkilerinin TEA> DEA> MEA sırasıyla olduğunu tespit etmişlerdir.

Jolicour ve arkadaşları (2007), ÖKK olarak TEA'yı kütlece %0,015- 0,075- 0,1- 0,15 oranında kullanmışlardır. Elde ettikleri çimentoların hidratasyon ısı akış eğrilerini incelemişlerdir. Yazarlar, TEA'nın kuvvetli bir alkalin ve karbon aktif olduğunu ve çimento hidratasyonunu etkilediğini belirtmişlerdir. TEA, kullanıldığı dozaja bağlı olarak, hidratasyon sırasında hızlandırıcı veya geciktirici olarak görev yapabilmektedir. Şekil 2.12'de farklı TEA dozajlarında öğütülmüş çimentonun kontrol çimentosuna kıyasla hidratasyon ısı akış eğrileri görülmektedir. Yazarlar, TEA'nın tepkimelerin başlama süresini etkilemediğini, ancak hem C_3S hem de alüminat fazlarının hidratasyonunu etkilediğini ifade etmişlerdir. Düşük dozajlarda (%0,015) TEA kullanıldığında hidratasyon hızı artarken, yüksek dozajlarda kullanıldığında hidratasyon yavaşlamaktadır (Jolicoeur ve ark. 2007).



Şekil 2.12. TEA'nın farklı dozajlarının çimento hidratasyon ısısına etkileri (A: %0,015, B: %0,075, C: %0,1, D: %0,15) (Jolicoeur vd. 2007)

TEA katkısının polar ve asimetrik yapısından dolayı, pozitif ve negatif yüklerin ayrı merkezleri vardır. Rosskopf ve arkadaşları (1975), TEA'nın seçimli olarak C-S-H'ın çekirdeklenme alanı gibi yüzey merkezlere soğrulduğunu ve bu nedenle C_3S hidratasyonunu yavaşlattığını ileri sürmüşlerdir.

Anna ve arkadaşları (2001), TEA'nın, klinker ve alçıtaşı karışımının hidratasyonuna etkisini kalorimetre deneyleri ile incelemişlerdir. Sonuçlar, TEA'nın C_3S'in hidratasyonunu hızlandırdığını ve bu nedenle çimentonun erken dayanımının arttığını göstermektedir. Alkanolaminlerin, hidratasyonun ilk aşamalarında, klinker tanesini kaplayan jeldeki morfolojik değişimleri de içeren kalsiyum alüminat hidratları ile etkileşime girdikleri gözlemlenmiştir.

Fraser (2003), TIPA ve TEA'nın, CaO ve $Al_2(SO_4)_3.16H_2O$ sulu karışımına ilave edilmesi oluşan etrenjitlerin morfolojisini incelemiştir. İki farklı etrenjit morfolojisi, SEM ile karşılaştırılmıştır. TEA ilavesinde, etrenjit daha geniş kümeler halinde, iri ve kartopu görünümünde olsa da benzer etrenjit yapısında ürünler oluşturduğu görülmüştür. TIPA ve TEA eklenmesiyle, oluşan etrenjit miktarının değişmediği, sadece morfolojisinin etkilendiği ifade edilmiştir.

Gartner ve Myers (1993), TEA ve TIPA'nın çimento harcının hidratasyonu üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada, TIPA'nın bütün sülfatlar reaksiyona girdikten sonra bile çözeltide kaldığını ve demir iyonlarının taşınmasını arttıracak demir kompleksleri oluşturduğunu ifade etmişlerdir. TEA ise TIPA'nın aksine yüzeylere

adsorbe olarak C_3A ile etkileşime girmiştir. Bazı durumlarda, C_4AF'nin hidratasyonunun hızlanmasına bağlı olarak, TIPA ilave edilen çimento harçlarının 1 günlük dayanımlarının arttığını gözlemlemişlerdir. Ichikawa ve arkadaşları (1997), C_4AF'nin hidratasyonunun TIPA ile hızlandığını doğrulamışlardır. Ayrıca C_3S miktarının önemine de vurgu yapmışlardır. C_3S'in öğütülebilirliği C_2S'e göre daha yüksektir. Ayrıca, aynı çalışmada TIPA'nın karboalüminat oluşumunda kireçtaşının tepkimesini hızlandırdığı belirtilmiştir.

Gartner ve Myers (1993), üçüncül alkanolaminlerin çimento hamurunun yüksek pH'larda demir iyonları için "difüzyon kolaylaştırıcı" olarak etki ettiğini savunmuşlardır. TIPA gibi üçüncül alkanolaminlerin avantajı, çimento hidratları tarafından önemli miktarda soğrulmamaları ve dolayısıyla demir hidratasyonuna neden olan çözünme ve taşınma tepkimelerinin devam edebilmesi olarak belirtilmiştir. Gartner ve Myers (1993) mekanizmayı şöyle tarif etmektedirler: "Alkanolaminler olmadığında sulu demir konsantrasyonu, her zaman düşük kalmaktadır. Bu durum, demir iyonunun çözelti içinden difüzyonunun, muhtemelen hidratasyon hızını sınırladığını göstermektedir. Bu nedenle demirin AF_m (Al_2O_3-Fe_2O_3-mono) veya AF_t (Al_2O_3-Fe_2O_3-tri) fazlarının, büyüyen bölgelerine ulaşması zordur ve AF_m ve AF_t'nin amorf bir jel halinde kendi orijinal konumunda kalma eğilimindedir. Ancak, TIPA ilavesi, aluminyum ile aynı aralık içinde bir büyüklük sırasına göre demir çözünürlüğünü artırabilen demir kompleksleri oluşturmaktadır. Böylece, demir taşınmak için fırsat bulur ve AF_t ve AF_m fazlarının büyüyen kısımlarında alüminat iyonları ile beraber çökelir".

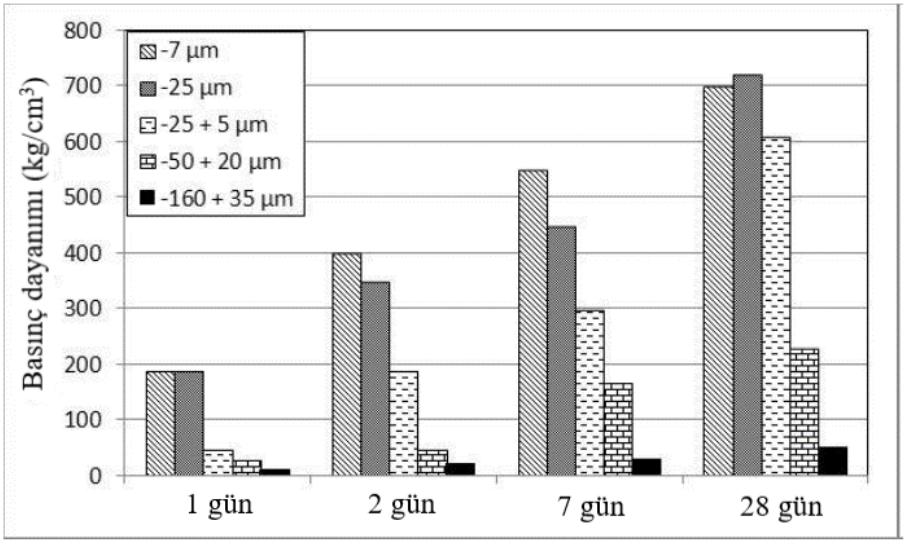
Önemli miktarda C_4AF içeren çimentonun, TIPA ile dayanımının arttırılmasını sülfatın tükenmesinden sonra da hidratasyon derecesinin artmasından kaynaklandığı vurgulanmıştır (Gartner ve Myers 1993).

2.8.3. Basınç Dayanımına Etkisi

ÖKK'ların kimyasal yapısı ve elde edilen ürün özelliklerini değiştirmesi nedeniyle hidratasyonda önemli etkileri bulunmaktadır. Çimento tanecikleri, su ile temas ettiklerinde tanecik yüzeyden merkezine doğru hidrate olmaktadır. Hidratasyon kalınlığı yaklaşık olarak 5-6 μm civarındadır. ÖKK'lar özellikle partikül boyut dağılımındaki ince tanecik miktarını arttırmaları ile hidrate olan çimento miktarını arttırmaktadır.

Çimento taneciklerinden 7μm'den daha küçük taneciklerin erken dayanım üzerinde etkili olduğu Sottili ve Padovani (2001) tarafından ifade edilmiştir. Şekil 2.13'te basınç

dayanımımın zamana ve çimento Blaine inceliğine bağlı değişimi verilmiştir. Hidrolik olarak aktif olan en önemli çimento fraksiyonunun 40µm' un altındaki fraksiyon olduğu bilinmektedir. İri çimento taneleri su ile çok yavaş reaksiyona girdikleri için çimentonun hidratasyonunda çok önemli bir rol oynamamaktadırlar. Fakat aynı hammaddeden yapılmış ve dolayısıyla aynı mineralojik yapıya sahip çimentolar, aynı Blaine inceliğinde olmalarına rağmen farklı dayanımlar sergileyebilmektedirler.



Şekil 2.13. Çimento basınç dayanımımın zamana ve çimento inceliğine bağlı değişimi (Sottili ve Padovani 2001)

Sun ve arkadaşları (2020) ÖKK olarak kütlece %0,01-0,02-0,03 ve 0,04 oranında Gliserin kullandıklarında %0,01 oranı dışında tüm dozajların kontrol çimentosuna göre 3 ve 28 günlük basınç dayanımı açısından daha kötü performans gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bu durumun, %0,01 oranında gliserin kullanıldığında 30 mikron altı taneciklerin en fazla olduğu ve bundan dolayı hidrate olmayan kısmın azalması ile ilişki olabileceğini düşünmektedirler.

Katsioti ve arkadaşları (2009), TEA ve TIPA'nın farklı oranlarda aktif kimyasal içerdiği 6 ÖKK'nın basınç dayanımına etkisini incelemişlerdir. Bu bağlamda %100 TEA, %90 TEA, %99 TEA, %23 TEA-%77 TIPA, %85 TIPA ve %95 TIPA içeren ÖKK'ları %0,015 oranında kullanmışlardır. Deney sonuçlarına göre, TEA içeren karışımların basınç dayanımını önemli derecede etkilemediği yazarlar tarafından tespit edilmiştir. Fakat, TIPA içeren karışımların aktif kimyasal içeriğinin artışı ile belirgin şekilde basınç

dayanımının arttığı tespit edilmiştir. %95 oranında aktif TIPA içeren karışımın ortalama %15 oranında basınç dayanımı artışı sağlamıştır. TIPA'nın basınç dayanımını olumlu etkilemesinin alit ve ferrit fazlarının hidratasyon artışına atfetmişlerdir. Ichikawa ve arkadaşları (1997) yapmış oldukları benzer çalışmada, Katsioti ve arkadaşlarının (2009) ifade ettiği gibi TIPA'nın alit ve ferrit fazlarının hidratasyonunu arttırdığından dolayı basınç dayanımını geliştirdiğini vurgulamıştır. TEA'nın, hidratasyonun ilk saatlerinde çimento tarafından adsorbe edilmiştir. TEA'nın esas olarak silikat fazı hidratasyonu sırasında Portlandit yüzeyinde adsorbe olurken, TIPA'nın bu evrede adsorbe edilmemiştir. TIPA'nın ise çözeltide kaldığını ve C_4AF'yi katalize ettiğini ortay koymuşlardır. TEA ve TIPA arasındaki basınç dayanımının bu sebeplerden olduğunu düşünmektedirler. Bu farklılığı, Perez ve arkdaşları (2003), Gartner ve Myers (1993) 'de aynı şekilde açıklamaktadır.

Altun ve arkadaşlarının (2007) yapmış oldukları çalışmada, %0,05-0,07-0,1 oranında TEA, TIPA ve DEG katkıları ÖKK olarak kullanılmıştır. 28 günlük basınç dayanımı verilerine göre TIPA'nın kontrol çimentosuna göre ortalama %18'lik dayanım artışı sağladığı ve kullanılan katkılar açısından en verimli ÖKK olduğu tespit edilmiştir.

Assaad ve Issa'nın (2015) yapmış oldukları çalışmada, DEG ve PG içeren glikol esaslı ÖKK, kütlece %0,028 ve %0,053 oranında kullanılmıştır. Basınç dayanımı sonuçlarına bakıldığında, 1 günlük basınç dayanımı değerinin, kontrol çimentosunda 14,46 MPa, ÖKK içeren çimento kullanılarak hazırlananlarda 12,73 ve 12,26 MPa olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, ÖKK'nın tek tabaka şeklinde çimento taneleri üzerine adsorpsiyonu, su azaltıcıların kullanımında olduğu gibi hidratasyon reaksiyonlarını kısmen bloke etmesinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. 28 günlük basınç dayanımı sonuçlarında ise, kontrol çimentosu için 52,13 MPa olduğu, bu değerin ÖKK ilaveleri ile ise 56,43'e yükseldiği tespit edilmiştir. Bu mukavemet artışının, yaklaşık 5 ila 25µm arasında değişen artan fraksiyon taneciklerine sahip, geliştirilmiş çimento patikül boyut dağılımı ile ilgili olabileceğini ifade edilmiştir (Zhang ve Napier-Munn 1995, Bentz ve ark. 1999, Assaad ve Issa 2014).

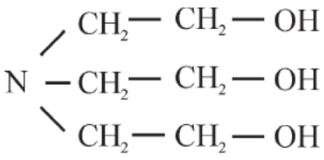
2.9.ÖKK Kullanımının Çimento-PCE Uyumuna Etkisi

Klinker öğütme işlemi sırasında ÖKK ilave edilmesi, çimento endüstrisinin enerji verimliliğini önemli seviyede azaltmasına rağmen çimento ile çeşitli kimyasalların uyumunu etkilemektedir (Sun ve ark. 2016, Sun ve ark. 2020). Çimento ve katkı üreticileri açısından çimento-PCE arasındaki uyumsuzluk önemli bir parametredir (Kong ve ark. 2012). ÖKK kullanılarak üretilen çimentoların ÖKK'sız çimentolara kıyasla partikül boyut dağılımlarının ve yüzey özelliklerinin önemli derecede farklı olduğu bilinmektedir (Sun ve ark. 2016). Bu farklılık, çimentonun hidratasyon sürecini ve PCE'nin adsorbsiyonu etkilemektedir (Sun ve ark. 2016, Sun ve ark. 2020).

ÖKK'lar ile PCE'ler çimento taneciğine adsorbe olması açısından benzer bir mekanizmaya sahiptir (Plank ve ark. 2010). Dolayısıyla, ÖKK ile PCE uyumu yakından incelenmesi gereken bir konudur. Sun ve arkadaşları (2020) yapmış oldukları çalışmada, %0,01-0,02-0,03-0,04 oranında Gliserin kullanılarak üretilen çimentoların PCE ile uyumunu incelemişlerdir. Gliserin kullanılarak üretilen çimento taneciklerinin farklı dozajlarda PCE ile uyumunun dozaja göre değiştiği tespit edilmiştir. Verilere göre, Gliserin kullanım miktarı %0,02 den az olan dozajlarda GL'nin PCE ile iyi uyumluluk gösterirken, öğütme işlemi sırasında kullanılan Gliserin dozajının%0,02 den fazla olduğu miktarlarda PCE ile zayıf uyum gösterdiği açıklanmıştır. Bu durum, Gliserin ile öğütülen çimento tanecikleri üzerine adsorbe olan PCE miktarı ile açıklanmıştır. Adsorbsiyon verilerine göre, öğütme işleminde Gliserin dozajı %0,02'den fazla olduğunda adsorbe olan PCE miktarında azalma olduğu tespit edilmiştir.

2.10. ÖKK'lara Uygulanan Modifikasyon İşlemleri

Zhao ve arkadaşları (2015), TEA katkısının alkol gruplarından birini organik karboksilik asit ile esterleşme reaksiyonuyla modifiye ederek yeni bir katkı sentezlemişlerdir. Elde ettikleri yeni katkının, TEA ile öğütme verimliliği, öğütülen çimentoların fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi karşılaştırılmıştır. Ayrıca, modifiye katkı ile TEA'nın farkını anlayabilmek için Zeta potansiyeli, SEM, XRD ve TG-DTA gibi mikroskobik test yöntemleri yapılmıştır. Çalışma kapsamında her iki katkıyı da kütlece %0.01, 0,015, 0,04 ve 0,04 oranında kullanmışlardır. Karboksilik asit ile modifiye edilen TEA katkısının moleküler yapısı Şekil 2.14'te gösterilmiştir.



Trietanolaminin moleküler yapısı

Trietanolaminin karboksilik asit monoesterinin moleküler yapısı

Şekil 2.14. TEA katkısı ve modifiye edilen TEA'nın moleküler yapısı (Zhao ve ark. 2015)

Yapılan öğütme işleminde modifiye TEA katkısının, TEA katkısına kıyasla ortalama %2 oranında daha fazla öğütme verimliliği sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen çimentoların partikül boyut dağılımlarında, modifiye TEA katkısı içeren çimentoların daha ince tanecikler içerdiği görülmüştür. Yapılan Zeta potansiyeli analiz sonuçlarına göre ise, kontrol çimentosunun Zeta potansiyeli değeri -10,34 mV iken TEA ve modifiye TEA ile elde edilen çimentoların sırasıyla -6,02 ve -2,62 mV olmuştur. Yazarlar, çok polar bir alkol amin bileşiği olan TEA'nın hem amino hem de hidroksil gruplarının, toz yüzeyinde kolayca adsorbe edildiğini ve iyi bir dispersiyon etkisi gösterdiğini ifade etmişlerdir. Amin grubundaki azot atomunun yalnız bir çift elektronu paylaşmadığını ve güçlü elektronegatiflik sergilediğini vurgulamışlardır. Modifiye TEA katkısının ise sadece TEA işlevine sahip olmakla kalmayıp, aynı zamanda modifiye TEA molekülerindeki ester, karbonil ve karboksil fonksiyonel grupları nedeniyle, yüzey adsorpsiyonunu ve kalkan değerlik bağını destekleyen çimento parçacıklarının metal iyonlarıyla kolayca birleşebileceğini, böylece taneler arasındaki bağlanma kuvveti ortadan kaldırılarak katının sertliği azaltacağını ve taneciklerin yeniden birleşmesinin engellendiğini bildirmişlerdir. Modifiye TEA'nın ve TEA katkısından daha iyi bir öğütme performansı sergilemesini bu şekilde açıklamışlardır.

Ayrıca, çalışmada TEA katkısı ile üretilen çimentoların kontrol çimentosuna kıyasla priz süresinde belirgin bir değişiklik oluşturmadığı görülürken, modifiye TEA katkısıyla üretilen çimentoların priz başlangıç ve bitiş süresini kısalttığı bildirilmiştir. TEA katkısı ile üretilen çimentoların 28 günlük basınç dayanımları, kontrol çimentosuna kıyasla %8 oranında fazla olurken, modifiye TEA ile üretilen çimentoların dayanımında %13 oranında artış görülmüştür. Yazarlar, yapılan SEM, XRD ve TG-DTA analizlerine göre, modifiye TEA katkısının, klinker minerallerinin hidratasyon reaksiyon derecesini arttırdığını beyan etmişlerdir. Ayrıca, modifiye TEA'nın hidratasyon ürününün yapısını ve morfolojisini iyileştirirken, hidratasyon ürünlerinin kompaktlığı da arttırdığını ifade etmişlerdir. Sonuç olarak, modifikasyon işleminin TEA katkısının performansını arttırdığı tespit edilmiştir. Bu şekilde katkıların benzer modifikasyon işlemleri ile performanslarının daha da arttırabileceğini kanıtlamışlardır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan malzemeler ve uygulanan deneysel yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu bölümde, deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri ile hamur ve harç karışım oranları verilmiştir.

3.1.1. Klinker ve Alçı Taşı

Tüm öğütme işlemlerinde %96 klinker ve %4 alçı taşı kullanılmıştır. Kullanılan klinker ve alçı taşının bazı kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Klinker ve Alçı taşının bazı kimyasal özellikleri

Bileşen	Kimyasal içerik	
	Klinker	**Alçı taşı**
SiO_2	21,52	4,98
Al_2O_3	5,43	1,21
Fe_2O_3	3,31	0,83
CaO	65,38	28,94
MgO	1,04	0,83
SO_3^*	0,38	39,67
Na_2O	0,48	0,25
K_2O	0,54	0,19
Cl^*	0,01	
C_3S	56,51	
C_2S	19,06	
C_3A	8,79	
C_4AF	10,07	
Kızdırma Kaybı	0,52	

*TS EN 197-1'e göre, $SO_3 \leq$ %3,5 ve $Cl^- \leq 0.01$ olmalıdır.

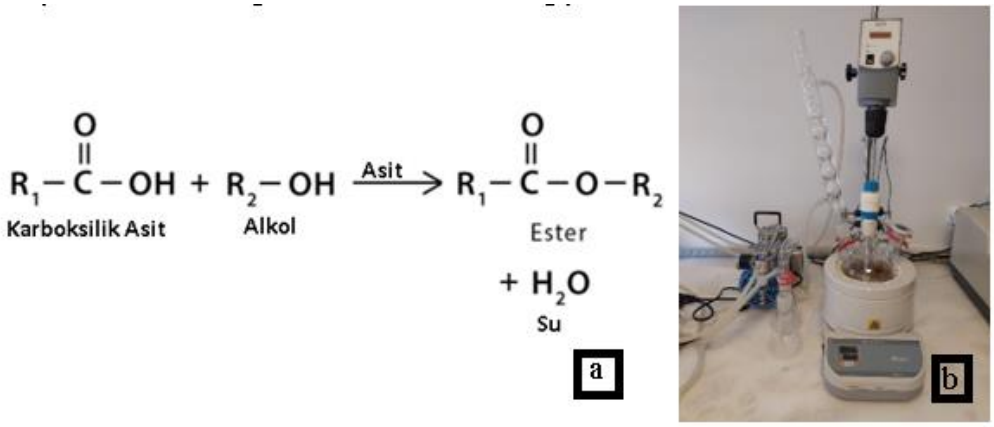
3.1.2. Öğütme Kolaylaştırıcı Katkı

Endüstride yaygın olarak kullanılan 5 farklı ÖKK'ya ilaveten TEA katkısının esterleşme reaksiyonu ile modifikasyonu sonucunda elde edilen 2 adet modifiye ÖKK ile toplamda 7 adet ÖKK kullanılmıştır. Kullanılan ÖKK'lar klinker öğütme evresinde klinker ve alçı

taşının toplam ağırlığının %0,025-0,05-0,075-0,1'i olmak üzere dört farklı oranda kullanılmıştır. ÖKK'ların dozajına ve türüne göre isimlendirilmesi Çizelge 3.2'de, üretici firma tarafından verilen bazı kimyasal özellikleri Çizelge 3.3'de verilmiştir. TEA katkısı üzerinde yapılan modifikasyon işlemi aşağıda ifade edilmiştir.

ÖKK modifikasyon işlemi

TEA'nın hidroksil gruplarına, daha yüksek polaritede karbonil grubu ilave edilerek dispersiyon etkisinin arttırılması hedeflenmiştir. Sentez çalışması Şekil 3.1.a'da gösterilen esterifikasyon metodu uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan TEA katkısının yapısına uygun organik asit ve katalizör seçilmiştir. Seçilen malzemeler ve TEA'nın önceden belirlenen miktarlarda tartımı yapılmıştır. Tüm kimyasallar, Şekil 3.1.b'de gösterilen reaktöre belirli oranlarda eklenerek karıştırılmıştır. Reaksiyon, önceden belirlenmiş sıcaklıkta ve sürede gerçekleştirilmiştir. TEA'nın organik asite oranı 2:1 – 3:1 aralığında tutulmuştur. Katalizör miktarı, TEA ve organik asit miktarının toplamının %0,5-5 arası olarak belirlenmiştir. Organik asit olarak karboksilik asit içeren farklı asitler veya anhidritler kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı TEA ve organik asit yapısına göre 60-150°C arası olabilmektedir ve reaksiyon süresi buna bağlı olarak 1-5 saat arası değişebilmektedir.

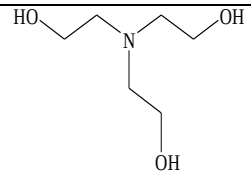
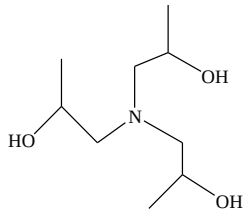
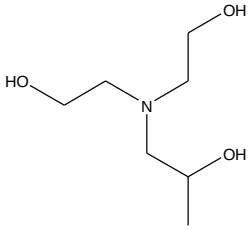
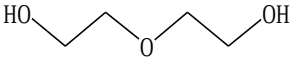
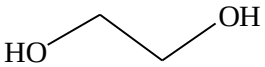
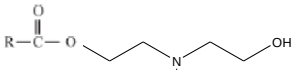
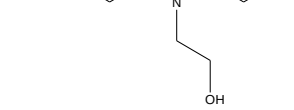


Şekil 3.1. (a) Esterifikasyon reaksiyonu genel gösterimi **(b)** Pilot Reaktör düzeneği

Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında kullanılan ÖKK'ların isimlendirilmesi

Katkı	Kısaltması	Dozajı (g/ton)	Çalışma Kapsamında İsimlendirilmesi
Trietanolamin	**TEA**	250	0,025 TEA
		500	0,05 TEA
		750	0,075 TEA
		1000	0,1 TEA
Triizopropanolamin	**TIPA**	250	0,025 TIPA
		500	0,05 TIPA
		750	0,075 TIPA
		1000	0,1 TIPA
Dietilenglikol	**DEG**	250	0,025 DEG
		500	0,05 DEG
		750	0,075 DEG
		1000	0,1 DEG
Dietilen tiriizopropanolamin	**DEIPA**	250	0,025 DEIPA
		500	0,05 DEIPA
		750	0,075 DEIPA
		1000	0,1 DEIPA
Etilen glikol	**EG**	250	0,025 EG
		500	0,05 EG
		750	0,075 EG
		1000	0,1 EG
Modifiye trietanolamin-1	**M-TEA1**	250	0,025 M-TEA1
		500	0,05 M-TEA
		750	0,075 M-TEA1
		1000	0,1 M-TEA1
Modifiye trietanolamin-2	**M-TEA2**	250	0,025 M-TEA2
		500	0,05 M-TEA2
		750	0,075 M-TEA2
		1000	0,1 M-TEA2

Çizelge 3.3. Çalışma kapsamında kullanılan ÖKK'ların bazı kimyasal özellikleri

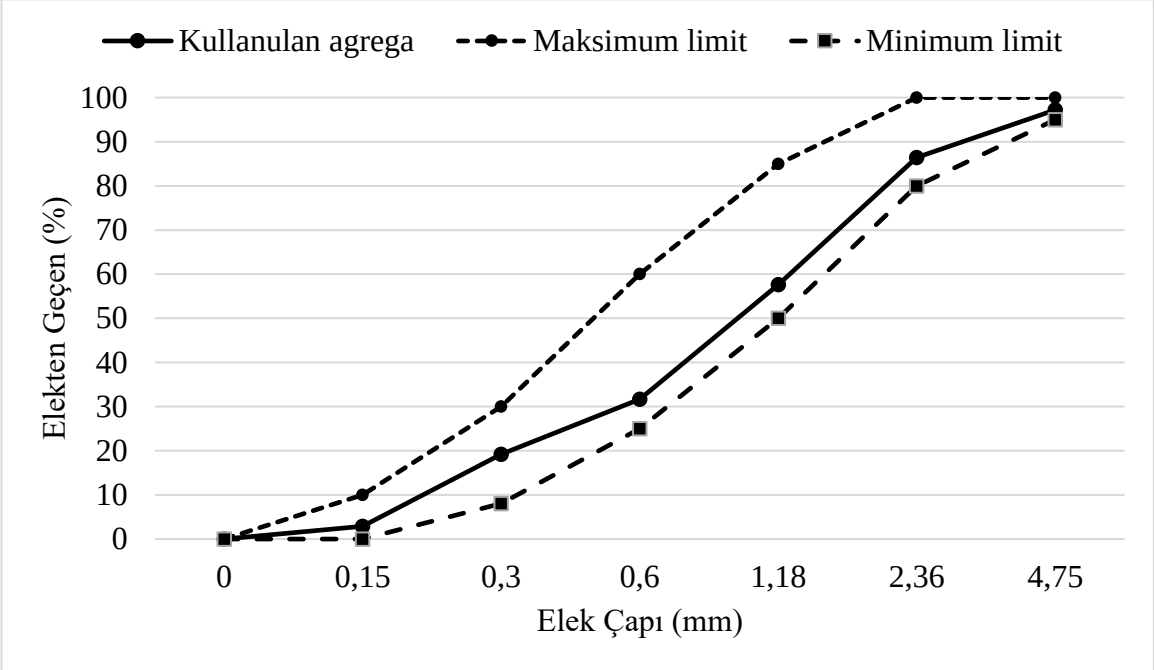
Katkı Adı	Katkıların Moleküler Gösterimi	Alkali içeriği (%) (Na_2O)	Yoğunluk (g / cm^3)	Katı içerik (%)	Klorür içeriği (%)	pH, 25 ° C	Fonksiyonel Grup Sayısı
TEA		<10	1,095	50,0	<0,1	10,5	3
TIPA		<10	1,124	50,0	<0,1	10,8	3
DEIPA		<10	1,079	50,0	<0,1	9,7	3
DEG		<10	1,118	50,0	<0,1	7,2	2
EG		<10	1,26	50,0	<0,1	8,2	2
M-TEA1		<10	1,206	50,0	<0,1	5,6	2
M-TEA2		<10	1,166	50,0	<0,1	2,63	2

3.1.3. Çimento

Çalışma kapsamında, biri ÖKK katkısı ilave edilmeden üretilen kontrol çimentosu olmak üzere 7 farklı ÖKK'nın 4 farklı dozajda kullanılarak öğütme işlemi sonucunda toplamda 29 farklı çimento elde edilmiştir. Söz konusu çimentolar, klinker ve alçı taşının hedef Blaine inceliğine (4100±100 cm^2/g) ulaşana kadar öğütülmesi ile elde edilmiştir. Elde edilen çimentolar, TS EN 197-1 Standardına uygun CEM I 42.5R tipi çimentolardır.

3.1.4. Agrega

Harç karışımlarının üretiminde, TS EN 196-1 Standardına uygun, 0-4 mm tane çapına sahip kırma kireç taşı agregası kullanılmıştır. Kullanılan agreganın gradasyon eğrisi ASTM C33 Standardına uygun şekilde Şekil 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.2'den de anlaşıldığı gibi, kullanılan agreganın gradasyon eğrisi ilgili standart limitleri arasında olmuştur. Agreganın TS EN 1097-6 Standardına göre doygun yüzey kuru özgül ağırlığı 2,64 ve su emme kapasitesi %1,2 olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.2. Kullanılan İnce Agrega Gradasyon Eğrisi ve ASTM C33 Standart Limitleri

3.1.5. Su Azaltıcı Katkı

Hedef yayılma miktarını sağlamak için tek tip polikarboksilat eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Kullanılan su azaltıcı katkının üretici firma tarafından temin edilen bazı özellikleri Çizelge 3.4'te gösterilmektedir .

Çizelge 3.4. Kullanılan su azaltıcı katkının kimyasal içeriği

Tür	Alkali içeriği (%) (Na_2O)	Yoğunluk (g / cm^3)	Katı içerik (%)	Klorür içeriği (%)	pH, 25 ° C	Çalışma kullanılan miktar (%)
PCE	<10	1,097	36,35	<0,1	3,82	0,01-2,25

3.1.6. Su

Karışımlarının üretiminde ve şebeke suyu kullanılmıştır.

3.2. Yöntem
3.2.1. Klinker Öğütme Evresi

Klinker öğütme aşaması 1,5 kW motor gücüne sahip, 35 devir/dk dönüş hızında, 19 cm eninde, 48 cm çapında 5 kg kapasiteli laboratuvar tipi değirmen kullanılarak yapılmıştır. Öğütme işlemi gerçekleştirilen değirmen Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Her öğütme işlemi sırasında 4,8 kg klinker 0,2 kg alçı taşı (öğütülen toplam kütlenin %4'ü oranında alçı taşı) kullanılmıştır. Öğütme verimliliğini incelemek amacı ile öğütme işlemi iki farklı yaklaşım ile gerçekleştirilmiştir. Birinci yaklaşımda, 25 ve 50 dk öğütme işlemi uygulandıktan sonra çimentoların Blaine incelik değerleri ölçülmüştür. İkinci yaklaşımda ise 4100±100 cm^2/g Blaine incelik değeri elde edilene kadar çimentolar öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Her bir çimento için söz konusu hedef Blaine değerinin elde edildiği öğütme süresi kaydedilmiştir. Öğütme evresinde harcanan enerji üzerinden enerji verimliliği değerlendirilmiştir. Çimentoların öğütme verimliliği Denklem 1'e göre hesaplanmıştır. elektrik ölçümlerinden hesaplanan kWh/ton cinsinden Eg (Öğütme enerjisi)'nin formülü verilmiştir.

$$E_g = (T_g \times 1000) / (m \times T_g) \quad (3.1)$$

Burada, Eg; Öğütme enerjisini (kWh/ton), Tg; elektrik sayacından ölçülen elektrik miktarını (kWh), m; öğütülen malzemenin kütlesini (kg) ve Tg; değirmen faktörünü (öğütme değirmeni üreticisinden 3 olarak sabit alınmıştır) göstermektedir. ÖKK kullanımının çimentolu sistemlerin özelliklerine etkisini değerlendirmek için üretilen tüm çimentoların partikül boyut dağılımı (PBD) elde edilmiştir.

Şekil 3.3. Öğütme işleminde kullanılan değirmen

3.2.2. Karışımların Hazırlanmasıı

Çimento hamuru karışımlarının hazırlanması

Marsh-hunisi akış süresi deneyi Aïtcin (2004)' in önerdiği 0,35-0,40 aralığındaki s/ç oranları göz önünde bulundurarak 0,35 seçilmiştir. Tüm karışımlarda çimento ve su miktarı sabit tutulmuştur. Karışımlar yüksek hızlı mikserde hazırlanmıştır. Karışımlarda su azaltıcı katkı, çimento ağırlığınca %0,75 ile %2,25 arasında değişen 7 farklı oranda kullanılmıştır. Hamur karışımların hazırlanması aşağıda açıklanmıştır.

1. İlk olarak, su azaltıcı katkı, su ile 30 saniye, 62 devir/dakika (yavaş) hızda karıştırılmıştır.
2. Mikser durdurulup, karışıma çimento ilave edildikten sonra 30 saniye boyunca 62 devir/dakika (yavaş) hızda karıştırılmıştır.
3. Mikser durdurulup, mikser kabının cidarına yapışan kısımlar ince spatula ile sıyrılıp karışıma katılmıştır.
4. Sıyırma işlemi sonrasında karışım, 2 dakika 125 devir/dakika (hızlı) hızla karıştırışmış ve deneye hazır hale getirilmiştir.

Marsh-hunisi akış süresi deneyi için hazırlanan hamur karışımı, mini yayılma deneyinde de kullanılmıştır

Çalışma kapsamında reolojik parametrelerin incelenmesinde, literatürdeki çalışmalar (Mardani ve ark. 2013, Mardani 2016, Mardani ve ark. 2017) göz önüne alınarak s/ç oranı 0,32 olarak seçilmiştir. . Herbir karışım için, 1000 gr çimento, 320 gr su ve çimento

ağırlığının %0, %0,1 ve %0,15 oranında polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Reolojik ölçümler için karışımların hazırlanması aşağıda özetlenmiştir.

1. İlk olarak su ve çimento 30 saniye 62 devir/dakika (yavaş) hızda karıştırılmıştır.
2. Mikser durdurulup, mikser kabının kenarına yapışarak karışıma katılmayan çimento taneleri kaşık ile sıyrılmıştır.
3. Sıyırma işlemi sonucunda karışım, 2 dakika 125 devir/dakika (hızlı) hızla karıştırışmış ve deneye hazır hale gelmiştir.
4. Ölçüm yapıldıktan sonra, deney kasesindeki malzeme miksere dökülüp üzerine PCE katkısı ilave edildikten sonra 120 saniye 125 devir/dakika (hızlı) hızda karıştırılmış ve ölçüme hazır hale getirilmiştir.

ÖKK kullanımının çimentolu sistemlerin priz süresine etkisi EN 196-3 Standardına uygun olarak incelenmiştir. Bu amaçla, s/ç oranı 0,35 seçilerek her bir karışım için sabit çimento ve su kullanılmıştır. Priz süresi tayini için çimento hamur karışımının hazırlanışı aşağıda açıklanmıştır.

1. Mikser kabına konulan suyun üzerine çimento ilave edilerek 90 sn 62,5 devir/dakika (yavaş) hızda karıştırılır. Su ve çimentonun karıştırışma anı yani hidratasyonun başlangıç zamanı (sıfır süresi) not alışmıştır.
2. Mikser 15 saniye durdurulur ve bu süre içinde kabın kenarlarına bulaşan çimento hamuru kabın içinde toplanmıştır.
3. Mikser tekrar 90 saniye 62,6 devir/dakika hızda karıştırılmıştır.
4. Karıştırma işlemi biter bitmez çimento pastası, daha önce yağlanmış taban plakası üzerine yerleştirilmiş vicat kalıbına hiçbir sıkıştırma ve vibrasyon yapmadan yerleştirilmiştir.

Harç karışımlarının hazırlanması

Çalışma kapsamında harç karışımları ASTM C109 Standardına uygun olarak üretilmiştir. Tüm karışımlar hobart mikserinde hazırlanmıştır. Karışımların su/bağlayıcı oranı, kum/bağlayıcı oranı, katkı ihtiyacının belirlenmesi için hedef yayılma değeri ve zamana bağlı yayılma deneyi için ilave edilen su azaltıcı katkı miktarı sırasıyla, 0.485, 2,75, 190 $\pm$20 mm ve 1,8 gr (%0,36) olacak şekilde sabit tutulmuştur. İstenilen yayılma değerini sağlamak için tek tip polikarboksilat eter esaslı su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Karışımların hazırlanması aşağıda özetlenmiştir.

1. İlk olarak su ve çimento 30 saniye 62,5 devir/dakika (yavaş) hızda karıştırılmıştır.
2. Üzerine kum ilave edilerek 30 saniye daha 62,5 devir/dakika (yavaş) hızda karıştırılır.Daha sonra hız 125 devir/dakika'ya çıkarılarak 30 saniye daha karıştırılmıştır.
3. Mikser 90 saniye durdurulur ve bu süre içinde kabın kenarlarına bulaşan çimento hamuru kabın içinde toplanır ve su azaltıcı katkı ilave edilmiştir.
4. 60 saniye daha 125 devir/dakika hızda karıştırılarak deneye hazır hale getirilmiştir.

3.2.3. Çalışma Kapsamında Uygulanan Deneyler

Tez çalışmasında uygulanan deneyler ve ilgili standartlar bu bölümde kısaca anlatılmıştır.

Hamur karışımları deneyleri

Marsh hunisi akış süresi ve mini yayılma

Marsh hunisi deneyi, hamur karışımlarının akış süresinin belirlenmesi ilkesine dayanmaktadır. Bu deney yönteminde katkı dozajı ve akış süresi arasındaki ilişki incelenerek katkının doygunluk noktası belirlenmektedir. Çimento hamurunda akışkanlaştırıcı katkı dozajı arttıkça akış süresi azalmaktadır. Ancak, belirli bir sınırdan sonra katkı dozajının artmasıyla akış süresinde kayda değer değişim görülmemektedir. O dozaj, katkı-çimento ikilisinde kullanılan akışkanlaştırıcı katkının doygunluk noktası olarak tanımlanmaktadır. Yaklaşık 1,2 litre hacme sahip homojen hamur karışımın hazırlanmasından hemen sonra Marsh-hunisi içine doldurulup huniden 700 mL hamur boşalana kadar geçen süre ölçülmüştür. Elde edilen süre o karışımın Marsh hunisi akış süresi olarak belirlenmiştir. Deneyin yapılışı Şekil 3.4'te görülmektedir.

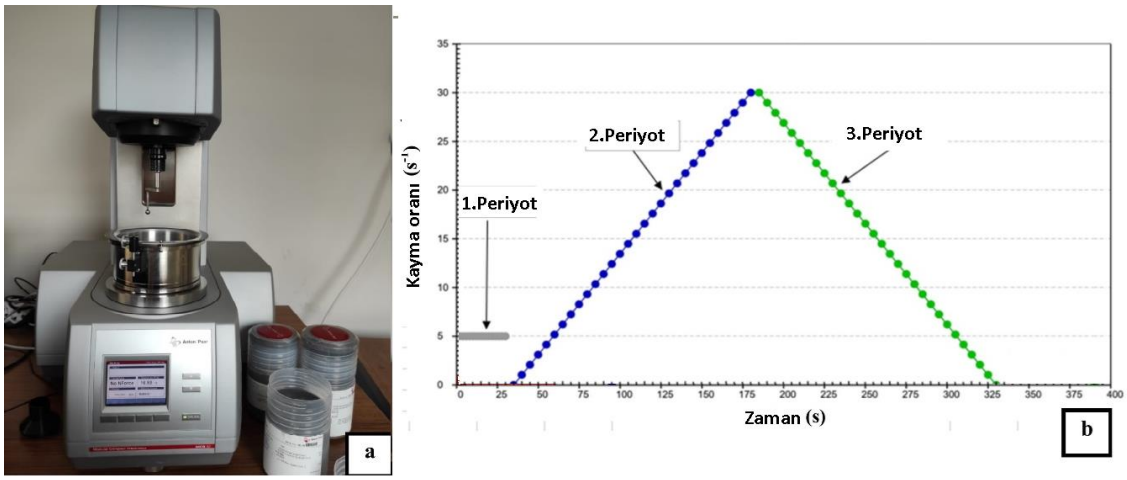
Şekil 3.4. Marsh hunisi akış süresi deneyinin uygulanması

Marsh hunisi akış süresi tayini için hazırlanan hamur karışımı, düzgün bir yüzeyin merkezine konulan, alt iç çapı 38.1 mm, üst iç çapı 19 mm ve yüksekliği 57,2 mm olan kesik koni biçimli bir kalıbın içine doldurulur. Yayılma kalıbı düşey olarak yavaşça kaldırılır ve yayılmanın tamamlanması için bir süre (10-20 sn) beklenir. Daha sonra kumpas yardımıyla birbirine dik iki doğrultuda yayılma çapı ölçülerek ortalaması alınır ve kaydedilir (Kantro 1980). Bu şekilde karışımın mini çökme değeri elde edilir. Mini çökme deneyinin uygulanması Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

Şekil 3.5. Mini yayılma deneyinin uygulaması

Reoloji

ÖKK kullanımının çimentolu sistemlerin reolojik özelliklerine etkisi, bilyeli ölçüm sistemine sahip (Ball measuring system–BMS) reometre kullanılarak araştırılmıştır (Şekil 3.6.a) (Schatzmann ve ark. 2003, Schatzmann ve ark. 2004). Kullanılan reometrenin maksimum kayma oranı, ölçülebilecek maksimum moment ve maksimum kayma gerilme değerleri sırasıyla, 35 s^{-1}, 200 mNm ve 4560 Pa'dır. Karışımların reolojik ölçümlerinde Şekil 3.6.b'de gösterilen 3 periyotlu bir proses uygulanmıştır (Mardani ve ark. 2013, Mardani 2016, Mardani ve ark. 2017). Bu yöntemler neticesinde dinamik eşik kayma gerilmeleri (EKG) ve görünür viskozite gibi reolojik parametreler incelenmiştir.



Şekil 3.6. (a) Reometre cihazı, **(b)** Hamur karışımlarının reolojik parametrelerinin elde edilmesi için kullanılan yöntem (Mardani ve ark. 2013, Mardani 2016, Mardani ve ark. 2017)

1.Periyot: Bu periyot, mikserde karıştırma esnasındaki geçmiş kayma gerilmesini (shear history) ortadan kaldırmak için uygulanmıştır. 5 s^{-1} sabit bir deformasyon hızı ile bilye karışım içinde 30 saniye boyunca döndürülmüştür. Her 2 saniye bir toplam 15 defa moment ölçümü alınmıştır.

2.Periyot: Bu periyot akma eğrisinin çıkış kısmının oluşturulması için yapılmıştır. Deformasyon hızı 0'dan 30 s^{-1}'e kadar arttırılmıştır. 5 saniyede bir olmak üzere toplam 150 saniye boyunca ölçüm alınmıştır.

3.Periyot: Bu periyot akma eğrisinin iniş kısmının oluşturulması için yapılmıştır. Deformasyon hızı 30'dan 0 s^{-1}'e kadar azaltılmıştır. 5 saniyede bir olmak üzere toplam 150 saniye boyunca ölçüm alınmıştır.

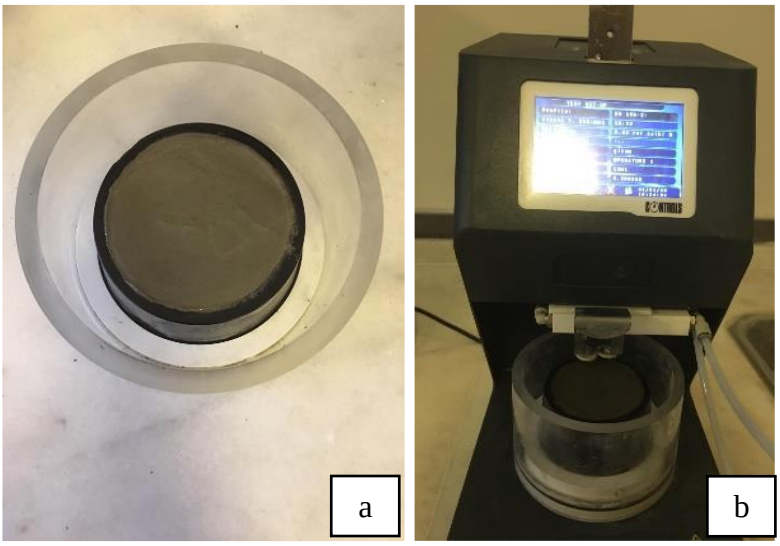
Bu sistemde ham veriler dönme hızı (Ω) ve moment (T) olarak ölçülmüştür. Rheoplus programında ampirik katsayılar yardımı ile dönme hızı (Ω), deformasyon hızına (γ), moment (T) ise kayma gerilmesine (τ) dönüştürülmüştür (Schatzmann ve ark. 2004).

Dinamik EKG değerlerinin belirlenmesi için reometreden elde edilen 3. periyottaki ham veriler dikkate alınarak her karışım için akma eğrisi çizilmiştir. Akma eğrisi verilerinin Herschel-Bulkley modeli yardımıyla analiz sonucunda, dinamik eşik kayma gerilmesi ve görünür viskozite değerleri her karışım için hesaplanmıştır. EKG değeri olarak modelden elde edilen değerler alınmıştır. Her eğrinin y-eksenini kestiği nokta "dinamik eşik kayma gerilmesi" olarak tanımlanmıştır.

Priz süresi tayini

ÖKK kullanımının çimentolu sistemlerin priz süresine etkisi EN 196-3 Standardına uygunolarak incelenmiştir. Deneyin yapıldığı otomatik vikaz cihazı Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

1. Otomatik vicat cihazına sıfır süresi ve gerekli bilgiler girildikten sonra ölçüm almaya başlatılır. Cihaz vuruş yaptıktan itibaren 30 sn sonra çimento hamuruna kaç mm battığı ekrandan okunmuştur.
2. Priz başlangıcı iğnenin çimento hamuruna 36±1 mm battığı süre ile sıfır süresi arasındaki zaman olarak kaydedilmiştir.
3. Priz bitiş süresi ise iğnenin çimento hamuruna 0,5 mm battığı süre ile sıfır süresi arasındaki zaman olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.7. (a) Çimento hamurunun kalıba yerleştirilmesi, **(b)** Çimento hamurunun vicat aletine yerleştirilmesi

Harç karışımları deneyleri

Taze Hal Deneyleri

Yayılma Deneyi ve Zamana Bağlı Yayılma

Harç karışımlarında yayılma deneyi ASTM C1437 Standardına uygun olarak yapılmıştır. Ayrıca, harç karışımların zamana bağlı kıvam kaybını incelemek için sabit su azaltıcı katkı ilavesiyle hazırlanan karışımlarda döküm sonrası 15., 30., 45. ve 60. Dakikalarda yayılma deneyleri tekrarlanmıştır. Karışımlara ilave edilen su azaltıcı katkı miktarı zamana bağlı kıvam kaybını etkilediği için herbir karışıma çimento ağırlığınca %0,36 oranında (1,8 gr) su azaltıcı katkı ilave edilmiştir.

ASTM C1437 Standardına göre hazırlanan karışım, kuru ve temiz yayılma tablasının merkezine yerleştirilen çökme aparatına 2 aşamada doldurulmuş ve her aşama bir tokmak yardımıyla 20 defa sıkıştırılmıştır. Yaklaşık 1 dakika bekledikten sonra çökme aparatı Düşeyde yavaşça kaldırılarak yayılma tablasına 15 saniyede 25 defa çevrim uygulanmıştır. Daha sonra cetvel yardımıyla birbirine dik iki doğrultuda yayılma çapı ölçülerek ortalaması alınıp yayılma değerikaydedilmiştir. Zamana bağlı yayılma deneyinde, ölçüm alındıktan sonra tabladaki harç karışımı miksere konulmuş ve deneyin tekrarlanma zamanı geldiğinde 30 saniye 125 devir/dakika hızda karıştırılarak tekrar

çökme aparatına yerleştirilmiştir. Harç karışımlarının yayılma deneyi uygulaması Şekil 3.8' de gösterilmiştir.

Şekil 3.8. Harç karışımlarının yayılma deneyi

Sertleşmiş Hal Deneyleri

Basınç dayanımı

Karışımların 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları 50 mm'lik küp numuneler üzerinde ASTM C109 Standardına uygun olarak belirlenmiştir. Bu kapsamda herbir karışım için, s/ç oranı, kum/bağlayıcı, hedef yayılma değeri sırasıyla, 0,485, 2,75 ve 190±20 mm oalrak saabit tutulmuştur. Hedef yayılma değeri için ihtiyaç duyulan su azaltıcı miktarına göre su azaltıcı katkı ilavesi yapılmıştır. Her bir seri karışım için 3 adet küp numune üretilmiştir. Deneyin yapılışı aşağıda anlatılmıştır.

Standarda göre karışım, kuru ve temiz kalıplara 2 aşamada doldurulmuştur ve her aşama bir tokmak yardımıyla 20 defa sıkıştırılmıştır. Daha sonra kalıp üzerinde fazla kalan malzeme spatula yardımı ile temizlenmiştir. gg

3.2.4. Çalışma Kapsamında Yapılan Analizler

Zeta Potansiyeli Analizi

Öğütme işlemi sonucunda elde edilen bazı çimentoların Zeta potansiyel (ZP) ölçümleri MALVERN marka Zetasizer ZS90 model Zetametre ile yapılmıştır. 50 ml'lik silindir şeklinde polipropilen kapaklı santrifüj tüpleri içerisine 4 ml deiyonize su ve içerisine toz halinde 8 g numune ilave edilerek hazırlanan süspansiyon manyetik karıştırıcıda 1200 devir/dk'da karıştırılmış ve sonra 15 dakika süre ile 4000 devir/dak.'da 23ºC'de santrifüj

edilerek katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Sonrasında berrak kısımdan yeteri kadar (yaklaşık olarak 0.75 ml) çözelti bir enjektör yardımıyla çekilerek zeta potansiyel hücresine konmuş ve plastik kabın dip kısmına çöken katı numuneden ise çok az bir miktar alınarak bu çözelti içerisine ilave edilmiş ve çalkalanarak cihazdaki yerine konmuştur. Tüm ZP ölçümleri 23ºC'de gerçekleştirilmiş olup, ölçümler boyunca genelde 50 ile 100 V aralığında değişen potansiyel farkı (voltaj) uygulanmıştır.

SEM analizi

ÖKK kullanılarak ve ÖKK'sız üretilen bazı çimentolar üzerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntü analizi gerçekleştirilmiştir. Çimentoların mikroyapıları ZEISS EVO 40 markalı taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gözlemlenmiş ve fotoğraflanmıştır. ÖKK'sız üretilen çimento ile ÖKK kullanılarak üretilen çimentonun partiküllerinin boyut ve yüzey özellikleri açısından farkı oraya koymak hedeflenmiştir. Bu amaçla 600 ve 1000x yaklaştırma yapılarak görüntü alınmıştır.

4.1. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.2. Öğütme verimliliği, Partikül boyut dağılımı ve Zeta potansiyel değerleri

Daha önce de vurgulandığı gibi, ÖKK kullanımının öğütme verimliliğine etkisini daha net bir şekilde tartışmak amacı ile söz konusu deney iki farklı yaklaşım ile gerçekleştirilmiştir. Birinci yaklaşımda, aynı sürelerde öğütme işlemine tabi tutulan çimentoların incelik değerleri kıyaslanmıştır. İkinci aşamada ise çimentoların hedef Blaine incelik değerine (4100±100 cm^2/g) ulaşmak için öğütme süreleri ölçülmüştür. 25 ve 50. dk öğütme işlemine tabi tutulan farklı tip ÖKK içeren çimentoların Blaine incelik değerleri, çimentoların 4100±100 cm^2/g hedef Blaine incelik değerine ulaşmak için gereken öğütme süreleri ve öğütme işleminde harcanan enerji miktarı Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Elde edilen bazı çimentoların Zeta potansiyel değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Blaine incelik değerleri 4100±100 cm^2/g olan çimentoların partikül boyut dağılımı Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.1. Öğütme Süresi ve enerji verimliliği

Çimento	25. dk* Blaine inceliği (cm^2/gr)	25. dk Bağıl incelik artışı (%)	50. dk* Blaine inceliği (cm^2/gr)	50. dk Bağıl incelik artışı (%)	Hedef Blaine inceliği (cm^2/g)	Hedef Blaine inceliğine ulaşma süresi (dk)	Harcanan enerji (kWsa/ton)	Bağıl enerji verimliliği artışı (%)
Kontrol	1910	-	2830	-	4100	84	45,33	-
0,025 TEA	2210	15,71	3300	16,61	4110	70	39,804	12,20
0,05 TEA	2200	15,18	3180	12,37	4115	74	41,727	7,96
0,075 TEA	2180	14,14	3130	10,60	4100	75	42,528	6,19
0,1 TEA	2150	12,57	3100	9,54	4090	76	43,008	5,13
0,025 TIPA	2040	6,81	3350	18,37	4100	71	38,30	15,52
0,05 TIPA	2170	13,61	3430	21,20	4180	69	37,40	17,49
0,075 TIPA	2070	8,38	3550	25,44	4200	67	36,14	20,28
0,1 TIPA	2100	9,95	3580	26,50	4140	66	35,84	20,95
0,025 DEIPA	2040	9,42	3060	8,13	4080	78	41,93	7,52
0,05 DEIPA	2180	14,14	3160	11,66	4090	75	40,60	10,44
0,075 DEIPA	2130	11,52	3170	12,01	4100	75	40,47	10,73
0,1 DEIPA	2060	9,62	3150	11,31	4020	75	40,73	10,16
0,025 DEG	2250	17,80	3190	12,72	4110	75	40,22	11,29
0,05 DEG	2220	16,23	3240	14,49	4140	73	39,60	12,65
0,075 DEG	2260	18,32	3290	16,25	4190	72	38,99	13,98
0,1 DEG	2220	16,23	3230	14,13	4150	74	39,72	12,38

Çizelge 4.1. Öğütme Süresi ve enerji verimliliği (devamı)

Çimento	25. dk* Blaine inceliği (cm^2/gr)	25. dk Bağıl incelik artışı (%)	50. dk* Blaine inceliği (cm^2/gr)	50. dk Bağıl incelik artışı (%)	Hedef Blaine inceliği (cm^2/g)	Hedef Blaine inceliğine ulaşma süresi (dk)	Harcanan enerji (kWsa/ton)	Bağıl enerji verimliliği artışı (%)
0,025 EG	2210	15,71	3050	7,77	4160	78	42,06	7,21
0,05 EG	2310	20,94	3090	9,19	4190	77	41,52	8,41
0,075 EG	2250	17,80	3120	10,25	4180	76	41,12	9,29
0,1 EG	2320	21,47	3080	8,83	4160	77	41,65	8,12
0,025 M-TEA-1	2190	14,66	3340	18,02	4120	66	37,562	17,14
0,05 M-TEA-1	2160	13,09	3230	14,13	4070	69	39,324	13,26
0,075 M-TEA-1	2190	14,66	3200	13,07	4100	70	39,804	12,20
0,1 M-TEA-1	2160	13,09	3140	10,95	4050	75	42,367	6,54
0,025 M-TEA-2	2220	16,23	3390	19,79	4080	63	36,120	20,32
0,05 M-TEA-2	2180	14,14	3370	19,08	4080	64	36,761	18,91
0,075 M-TEA-2	2190	14,66	3350	18,37	4060	66	37,402	17,50
0,1 M-TEA-2	2210	15,71	3300	16,61	4050	67	38,203	15,73

*25 dakikalık öğütme işleminden sonra çimentoların Blaine incelik değeri

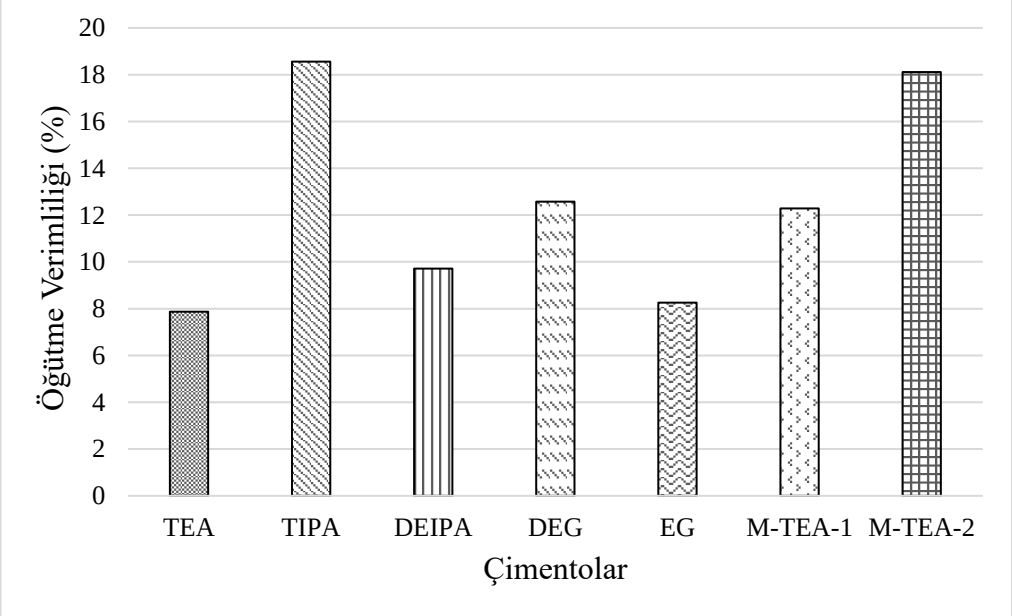
** 50 dakikalık öğütme işleminden sonra çimentoların Blaine incelik değeri

Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi ÖKK kullanımından bağımsız olarak, öğütme süresinin 25 dakikadan 50 dakikaya artışı ile çimentoların incelik değeri beklenildiği gibi artmıştır. 25 dk. öğütme işlemine tabi tutulan çimentolar incelendiğinde, en düşük Blaine incelik değerinin, ÖKK içermeyen kontrol çimentosuna ait olduğu görülmüştür. Kontrol çimentosuna kıyasla, TEA, TIPA, DEIPA, DEG, EG, M-TEA-1 ve M-TEA-2 tipi ÖKK içeren çimentoların 25 dk. öğütme sonrası ortalama Blaine incelik değerlerinin sırasıyla, %14,9-11-17-19-14 ve 16 oranlarında daha fazla olduğu tespit edilmiştir. 25 dk. öğütme işlemine tabi tutulan ÖKK'lı çimentolarda, öğütme performansı açısından, glikol esaslı EG ve amin esaslı TIPA katkıların sırasıyla, en iyi ve en kötü performans sergilediği gözlemlenmiştir. Benzer sonuçlar Assaad ve ark. (2009) tarafından da bildirilmiştir. Yazarlar, kısa süreli öğütme işleminde glikol esaslı ÖKK'nın daha iyi performans gösterdiğini ifade etmişlerdir. ÖKK tipinden bağımsız olarak, ÖKK kullanım oranının (dozajının) artışıyla, öğütme verimliliği açısından ciddi bir artış olmadığı anlaşılmıştır. Ancak, amin esaslı TEA, TIPA, DEIPA, M-TEA-1 ve M-TEA-2 katkıların en yüksek incelik değerlerini %0,025-0,05 oranlarında kullanıldığı durumlarda elde edildiği tespit edilmiştir. En yüksek Blaine incelik değerine, glikol esaslı DEG ve EG katkılarında sırasıyla, %0,075 ve %0,1 kullanım oranlarında ulaşılmıştır. 25 dakikalık kısa süreli öğütme sonrasında amin esaslı katkıların, glikol esaslı katkılara kıyasla, kullanılan dört dozaj arasında daha düşük miktarda katkı kullanımı ile optimum öğütme performansı sergilediği tespit edilmiştir.

50 dk. öğütme işlemine tabi tutulan çimentolar incelendiğinde, ÖKK içermeyen kontrol çimentosunun en düşük Blaine inceliği değerine sahip olduğu anlaşılmıştır. TEA, TIPA, DEIPA, DEG, EG, M-TEA-1 ve M-TEA-2 kullanımı ile çimentoların ortalama Blaine incelik değerlerinde sırasıyla, %14-22-10-14-9-14 ve 18 oranlarında artış olduğu tespit edilmiştir. 25 dk. öğütmeye tabi tutulan çimentolarda, öğütme performansı açısından en verimli olan EG'nin, 50 dk.'lık öğütme durumunda en verimsiz katkı olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumda, öğütme verimliliği açısından TIPA'nın en başarılı ÖKK olduğu anlaşılmıştır. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında, TIPA'nın hidroksil gruplarının yardımıyla yüzey enerjisini diğer katkılara kıyasla daha fazla düşürmesi sebebiyle en verimli katkı olduğu vurgulanmıştır (Mishra ve ark. 2017). TIPA tipi ÖKK'nın kullanım oranının artışıyla öğütme verimliliğinin arttığı tespit edilmiştir. Ancak, DEIPA, DEG ve EG için öğütme verimliliği açısından %0,075 kullanım oranının

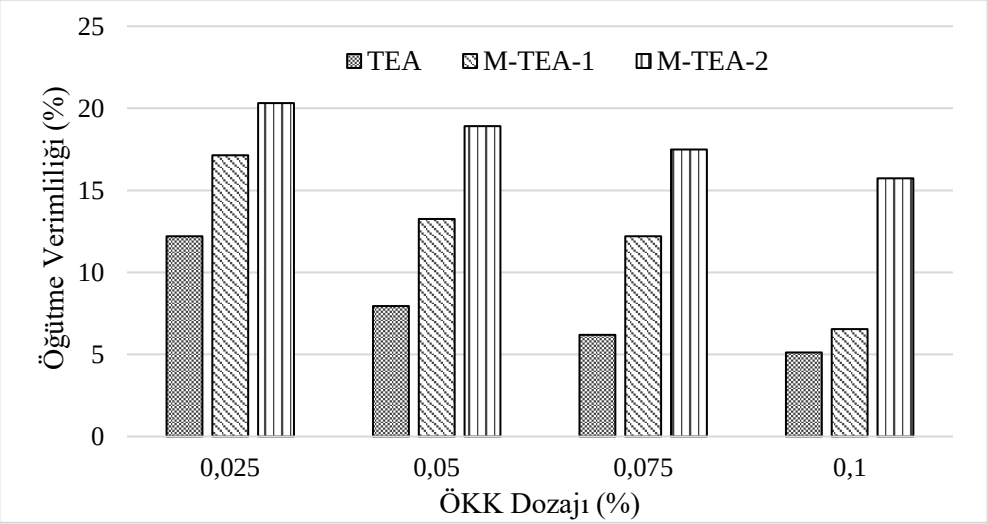
optimum değer olduğu anlaşılmıştır. TEA, M-TEA-1 ve M-TEA-2 katkılarının kullanım dozajı arttığında ise öğütme verimliliği azalmıştır.

Kontrol çimentosunda 4100±100 cm^2/g hedef Blaine inceliğinin sağlanması için 45.33 kWh/ton enerji harcanırken TEA, TIPA, DEIPA, DEG, EG, M-TEA-1 ve M-TEA-2 içeren çimentolarda harcanan ortalama enerjinin, sırasıyla, 41,77-36,92-40,93-39,63-41,58-39,76 ve 37,12 kWh/ton olduğu tespit edilmiştir. TIPA kullanımıyla kontrol çimentosuna kıyasla yaklaşık %18.56'lık enerji verimliliği sağlanmıştır. EG katkısında ise bu oranın %8,25 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.1). TIPA kullanım oranının artışı ile hedef Blaine değerini sağlamak için harcanan enerji miktarı azalmıştır. Bu katkının kullanım oranının %0,025'ten %0,1'e artması sonucu harcanan enerji miktarında %6,42'lik bir azalma sağlanmıştır. TEA, M-TEA-1 ve M-TEA-2 katkılarının kullanım dozajı artmasıyla hedef Blaine incelik değerine ulaşma esnasında harcanan enerji artmaktadır. DEIPA, DEG ve EG katkılarında ise, kullanım oranının %0,075'e kadar artmasıyla harcanan enerji azalmakta, kullanım oranı %0,1'e çıkarıldığında artmaktadır. Literatürde, ÖKK dozajını bir noktadan sonra verimliliği azalttığına dair çalışmalar mevcuttur (Altun ve ark. 2015, Mishra ve ark. 2017, Shaofei ve Yanmei 2017).



Şekil 4.1. Hedef Blaine incelik değeri için kontrol çimentosuna kıyasla ortalama öğütme verimliliği

Sonuçlara göre kısa süreli öğütme işleminde EG katkısı en verimliyken, hedef Blaine inceliğine ulaşma süresi açısından TIPA'nın en verimli olduğu anlaşılmıştır. Bu bağlamda, EG katkısı en düşük performansı sergileyen ÖKK tipi olmuştur (Şekil 4.1). Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir (Altun ve ark. 2015, Assaad ve ark. 2015). Assaad ve arkadaşlarına (2015) göre, ÖKK dozajının artışı ile öğütme performansı artmıştır. Ancak, Sun ve ark. (2020), ÖKK dozajının, öğütme performansı açısından bir optimum noktasının olduğunu, bu dozajdan sonra verimliliğin azaldığını ortaya koymuşlardır. Şekil 4.2'den anlaşıldığı gibi TEA katkısına modifiye işlemi ile elde edilen her iki katkının da TEA katkısına kıyasla öğütme performansı artmıştır. M-TEA-1 katkısı TEA katkısına kıyasla yaklaşık %50 oranında daha fazla öğütme verimliliği sağlarken, M-TEA-2 katkısı yaklaşık olarak iki kat daha fazla öğütme verimliliği sağlamıştır.



Şekil 4.2. TEA ve Modifiye TEA katkılarının dozaja göre öğütme verimliliği

Şekil 4.2'den görüldüğü gibi kullanım dozajından bağımsız olarak, Modifiye edilen her iki katkı da TEA katkısından daha yüksek öğütme verimliliği sağlamıştır. Katkıların, öğütme verimliliği performansları sırasıyla M-TEA-2> M-TEA-1> TEA şeklinde olmuştur. Ayrıca, tüm katkıların öğütme performansı, kullanım oranının artışı ile azalmıştır. Öğütme verimliliğinin azalan Zeta potansiyel değeri ile ve tanecik akış özellikleri ile ilişkili olduğu daha önceki bölümlerde ifade edilmiştir. TEA ve modifiye TEA katkılarının dozajının artmasıyla Zeta potansiyel değerleri Çizelge 4.2 'de

görüldüğü gibi azalmaktadır. Aynı zamanda, parçacıkların akış özellikleri de artmaktadır. Dozajın artışıyla öğütme verimliliğinin düşmesinin, artan toz akışkanlığı nedeniyle bilyalar arasına daha az malzeme yakalanmasıyla ilişki olabileceği düşünülmektedir.

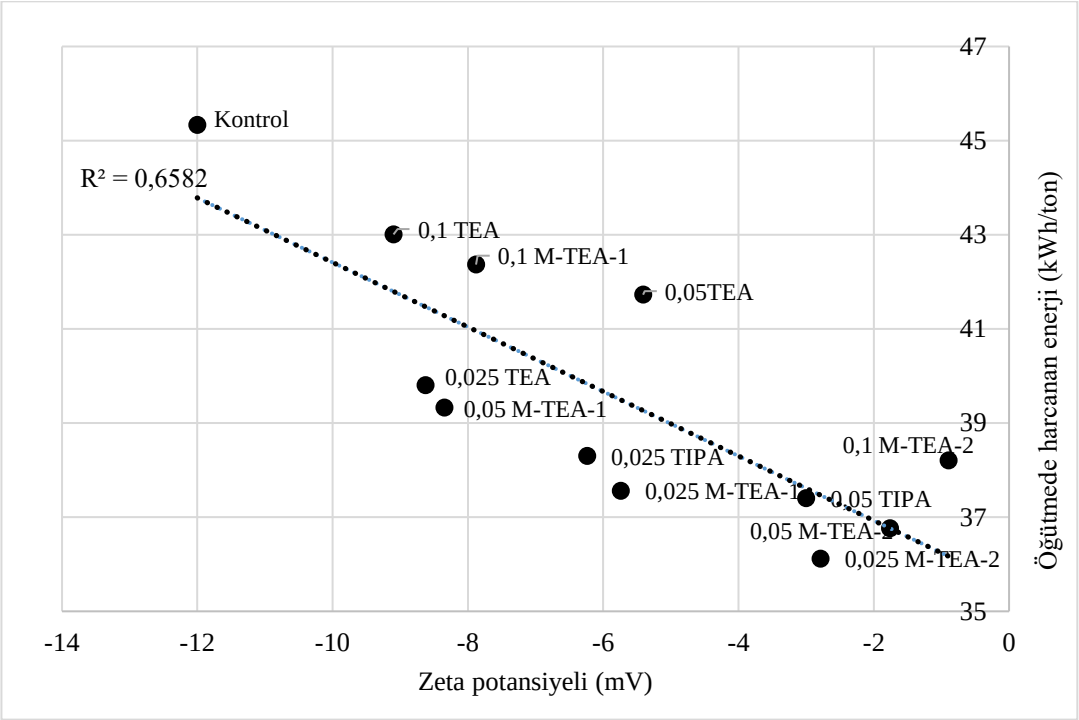
ÖKK'lar taneciklerin yüzeyine adsorbe olarak öğütme sırasında sürtünmeden dolayı oluşan elektriksel yükleri ve tanelerin boyutunun küçülmesiyle artan yüzey enerjilerini düşürmektedir (Klimpel ve Manfroy 1978). Tanecik yüzeyine adsorbe olan ÖKK'ların dispersiyon etkisinin, taneciklerin değişen yüzey enerjisi, Zeta potansiyeli, topaklanma enerjisi gibi yüzey özellikleri ile ilişkili olduğu araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır (Zheng ve ark. 1996, Nair ve Paramasiyam 1999, Prziwara ve ark. 2018). Bu amaçla elde edilen çimentoların bazılarının Zeta potansiyeli değerleri yapılan analiz ile tespit edilmiştir. Elde edilen bazı çimentoların Zeta potansiyel analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Ayrıca, Çimentoların Zeta potansiyel değeri ve öğütme evresinde harcanan enerji arasındaki ilişkinin grafiği Şekil 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.2. Bazı çimentoların Zeta potansiyel değeri

Çimento	Zeta Potansiyeli Değeri (mV)	Bağıl Zeta Potansiyeli (%)
Kontrol	-12,0	100,0
0,025 TEA	-8,63	71,9
0,05 TEA	-5,41	45,1
0,1 TEA	-9,1	75,8
0,025 TIPA	-6,24	52,0
0,05 TIPA	-3,0	25,0
0,025 M-TEA-1	-5,74	47,8
0,05 M-TEA-1	-8,35	69,6
0,1 M-TEA-1	-7,88	65,7
0,025 M-TEA-2	-2,79	23,3
0,05 M-TEA-2	-1,76	14,7
0,1 M-TEA-2	-0,897	7,5

Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi katkı tip ve dozajından bağımsız olarak, öğütme evresinde ÖKK kullanımı çimentonun Zeta potansiyeli değerini düşürmüştür. Zeta potansiyelinin düşük olması taneciklerin birbirine olan çekim kuvvetinin de düşük olduğu anlamına gelmektedir. ÖKK kullanımının sağlamış olduğu enerji verimliliği, Zeta potansiyeli

analiz sonuçları ile doğrulanmıştır. Ayrıca katkı tipinden bağımsız olarak ÖKK dozajının artışı Zeta potansiyeli değerini azaltmıştır.



Şekil 4.3. Zeta potansiyeli ile öğütmede harcanan enerji ilişkisi

Şekil 4.3'ten görüldüğü gibi Zeta potansiyeli ile öğütme verimliliği arasında doğrusal bir ilişki mevcuttur. Zeta potansiyeli değerine göre genel olarak düşük Zeta potansiyeline sahip çimentoların öğütme evresinde daha az enerji harcanmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Fakat, öğütme verimliliği, toz akışkanlığı, aglomerasyon enerjisi gibi başka birçok parametreye de bağlı olduğu için tam bir paralellik görülmemektedir. Çok düşük Zeta potansiyeli değerinde diğer çimentolara kıyasla daha fazla enerji harcanmasının, düşük toz akışkanlığı nedeniyle bilyalar arasına daha az malzeme yakalanmasıyla enerji verimliliğinin düşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum, literatürde Przwara ve Kwade (2020) tarafından da tespit edilmiştir. Yazarlar, çok düşük ve yüksek toz akışkanlığının öğütme performansını olumsuz etkilediğini ifade etmişlerdir.

ÖKK'lar tanecikler üzerine hidroksil grupları (-OH) yardımıyla adsorbe olduğundan, sahip oldukları hidroksil grup sayısı da performanslarını etkilemektedir (Jeknavorian ve ark. 1998). Ayrıca, ÖKK olarak kullanılan katkıların molekül ağırlıklarının öğütme performansı üzerinde etkili olduğu ifade edilmiştir (Lartigges ve Somasundaran 1993, Ma

ve ark. 2010). Przıwara ve ark. (2018) yapmış oldukları çalışmada, molekül ağırlıkları sırasıyla 130,18-149,19-102,18 ve 106,12 g/mol olan heptanoik asit, trietanolamin, heksanol ve dietilenglikolün öğütme performansının molekül ağırlığı ile paralel olduğunu ifade etmişlerdir. Benzer sonuçlar, Ma ve ark. (2010) ve Zheng ve ark. (1997) tarafından da bildirilmiştir. TIPA ve EG'ün -OH grubu sayısı ve yoğunluğu dikkate alındığında (Çizelge 3.3) sonuçların, yukarıda açıklandığı gibi literatürü desteklediği görülmektedir.

Ayrıca, Vieira ve Peres (2013) yapmış oldukları çalışmada, kullanılan katkı pH'ının öğütme performansı üzerinde etkili olabileceğini ortaya koymuşlardır. Yapılan çalışmada, pH'ın artışı ile öğütme verimliliğinin arttığı görülmüştür. Bu durum, TIPA katkısının en verimli olmasının pH değeri en yüksek katkı (Çizelge 3.3) olması ile de ilişkili olabileceğini göstermektedir.

Çimentoların partikül boyut dağılımı değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Çimentoların partikül boyut dağılımı

Çimento	Öğütme İşlemi Sonunda Blaine İnceliği (cm^2/gr)	32 µm Elek Üstünde Kalan (%)	45 µm Elek Üstünde Kalan (%)	60 µm Elek Üstünde Kalan (%)
Kontrol	4100	31,9	10,4	1,2
0,025 TEA	4110	26,5	7,6	0,8
0,05 TEA	4115	18	4,7	0,7
0,075 TEA	4100	16,6	4	0,5
0,1 TEA	4090	14	3,1	0,3
0,025 TIPA	4100	24,9	8,2	0,9
0,05 TIPA	4180	19,0	4,9	0,8
0,075 TIPA	4200	11,7	2,9	0,5
0,1 TIPA	4140	9,6	2,1	0,2
0,025 DEIPA	4080	25,8	9,5	0,8
0,05 DEIPA	4090	21,0	5,8	0,7
0,075 DEIPA	4100	15,2	3,2	0,5
0,1 DEIPA	4020	13,2	3,0	0,4

Çizelge 4.3. Çimentoların partikül boyut dağılımı (devamı)

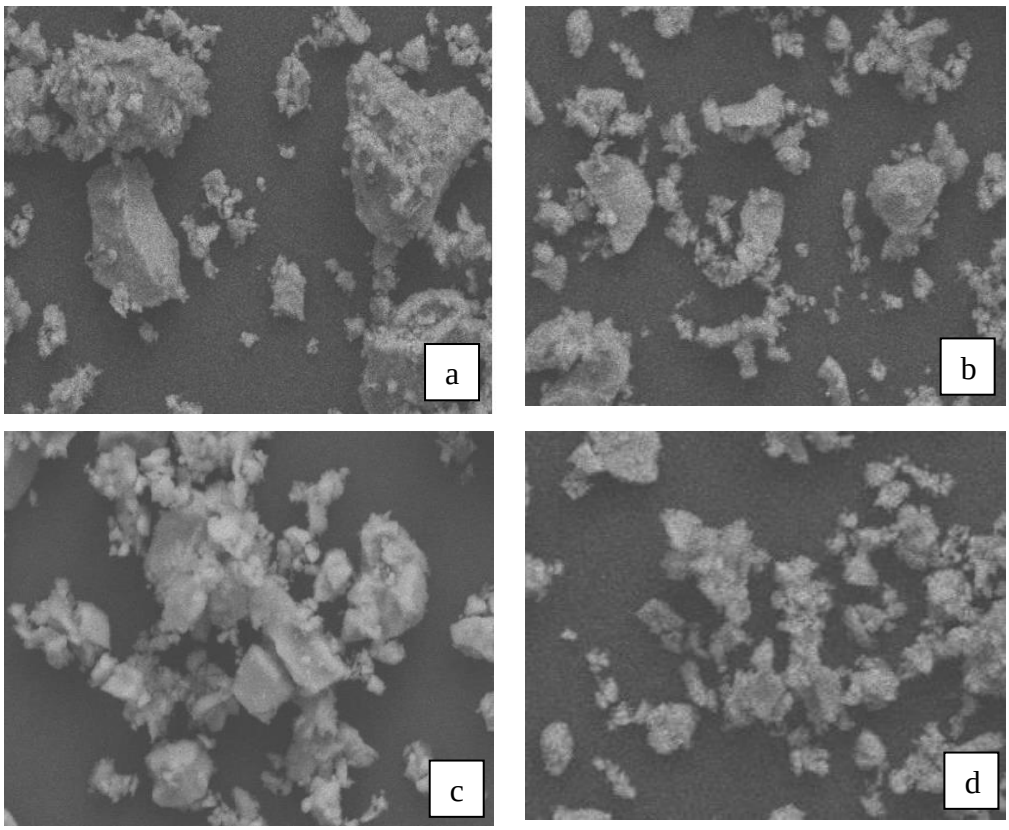
Çimento	Öğütme İşlemi Sonunda Blaine İnceliği (cm^2/gr)	32 µm Elek Üstünde Kalan (%)	45 µm Elek Üstünde Kalan (%)	60 µm Elek Üstünde Kalan (%)
0,025 DEG	4110	23,8	8,2	0,9
0,05 DEG	4140	16,7	6,0	0,7
0,075 DEG	4190	12,5	4,8	0,6
0,1 DEG	4150	9,5	3,1	0,4
0,025 EG	4160	25,4	9,3	0,9
0,05 EG	4190	25,8	8,1	0,9
0,075 EG	4180	22,3	6,2	0,9
0,1 EG	4160	17,3	4,3	0,7
0,025 M-TEA-1	4120	24,6	9	0,9
0,05 M-TEA-1	4070	21	6,9	0,6
0,075 M-TEA-1	4100	14,8	3,5	0,4
0,1 M-TEA-1	4050	14,5	3,4	0,3
0,025 M-TEA-2	4080	28,2	11,2	1,1
0,05 M-TEA-2	4080	26,2	10,2	1
0,075 M-TEA-2	4060	24,4	9	0,9
0,1 M-TEA-2	4050	23,5	9	0,8

Aynı blaine inceliği değerine sahip çimentoların partikül boyut dağılımı farklılık gösterebildiğinden, Blaine inceliğinin kesin bir incelik kriteri olarak yeterli olmadığı bilinmektedir (Altun ve ark. 2015). Bu sebeple, ÖKK kullanımının tane boyut dağılımına etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.3'ten de anlaşıldığı gibi, ÖKK tipinden bağımsız olarak, ÖKK kullanımı ve kullanım oranının artışı ile çimentoların partikül boyut dağılımının daraldığı ve daha ince boyut aralığı elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu etki, TIPA içeren çimentolarda daha bariz bir şekilde ortaya çıkmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda (Moothedath ve Ahluwalia 1992, Yusupov ve Kirillova 2010, Assaad ve Issa 2015, Altun ve ark. 2015, Zhao ve ark. 2015), ÖKK kullanılarak elde edilen çimentoların ÖKK'sız elde edilen çimentolara kıyasla daha dar partikül boyut dağılımına ve daha pürüzsüz tanecikli ürün oluşumuna neden olduğu açıklanmıştır. Buna bağlı olarak ince partikül

oranının arttığı vurgulanmıştır. Ayrıca, katkı tipinden bağımsız olarak, katkı dozajının artışı ile ince malzeme miktarı artmıştır. ÖKK içermeyen öğütme işlemlerinde, çimento taneciklerinin topaklanması ve bilyalara kaplanması boyut küçültme işlemini zorlaştırmaktadır. Bilyalar arasında topaklanan tanelerin öğütülmesiyle daha büyük partiküller içeren çimentolar elde edilmektedir. Bu sebepten taneciklere adsorbe olarak topaklanmayı engelleyen katkılar, daha dar partikül boyut dağılımına sebep olmaktadır. TIPA katkısının en ince tanecikli çimento elde etmesinin bu sebepten olduğu düşünülmektedir. TEA katkısını modifiye ederek elde edilen katkıların TEA katkısına kıyasla daha iri taneli partikül içeren çimentolara yol açtığı tespit edilmiştir.

4.3. SEM Analizi Sonuçları

ÖKK ilavesinin elde edilen çimentoların partikül boyut ve şekline etkisini ortaya koyabilmek için ÖKK'sız kontrol çimentosunun ve TEA ile üretilen çimentonun SEM görüntüleri elde edilmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Öğütme işlemi sonrası elde edilen çimentoların SEM görüntüleri. (a) Kontrol çimentosu (×600). (b) ÖKK'lı çimento (×600). (c) Kontrol çimentosu (×1000). (d) ÖKK'lı çimento (×1000)

Şekil 4.4'ten görüldüğü gibi, ÖKK olmaksızın üretilen kontrol çimentosunun ÖKK ile üretilen çimentoya kıyasla daha iri tanelerden oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca, kontrol çimentosunun daha köşeli taneler içerdiği görülmektedir. Yusupov ve Kirillova (2010) yapmış oldukları çalışmalarında, ÖKK ile üretilen çimentoların ÖKK'sız üretilen çimentoya kıyasla daha az yüzey kusuru içerdiği, daha düzgün ve küçük partiküllerden oluştuğunu ifade etmişlerdir. Gao ve arkadaşları (2011) da benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Öğütme sırasında, klinkerler tanelerinin boyutları çelik bilyalar arasında sıkışarak küçülmektedir. Öğütme evresinde ÖKK kullanılmadığında tanecikler, yüksek yüzey enerjileri sebebiyle bilyalara kaplanmaktadır. Bu durum, yastıklama etkisi oluşturarak harcanan enerjinin büyük kısmını israf etmektedir. Ayrıca, ÖKK olmadan üretilen çimentolar, ÖKK'lı çimentolara kıyasla daha yüksek aglomerasyon enerjisine sahiptir. Şekil 4.4'te de görüldüğü gibi, boyutu küçülen tanecikler bir araya gelme eğilimindedir.

4.4. Marsh Hunisi Akış Süresi ve Mini Yayılma Sonuçları

Üretilen çimentolarla hazırlanan hamur karışımlarının Marsh hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri sırasıyla Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Hamur karışımlarının Marsh hunisi akış süresi (sn)

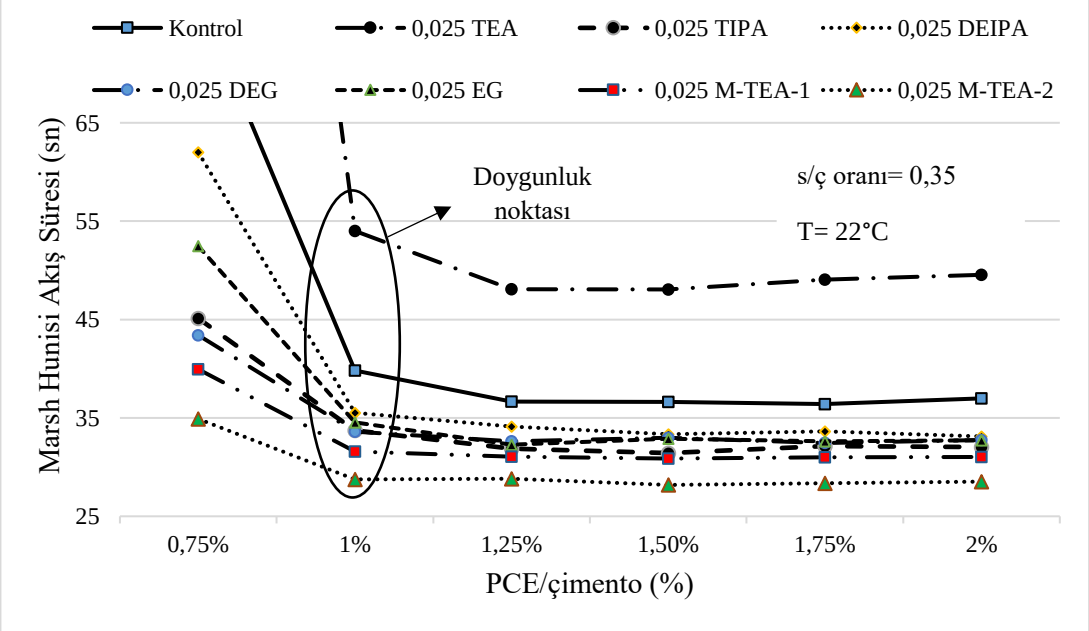
	PCE / çimento oranı					
Karışımlar	**%0,75**	**%1**	**%1,25**	**%1,50**	**%1,75**	**%2**
Kontrol	77,79	**39,82**	36,66	36,62	36,41	36,98
0,025 TEA	175,24	**54,00**	48,09	48,06	49,06	49,53
0,05 TEA	162,36	**49,12**	44,25	42,41	43,37	43,91
0,075 TEA	160,61	**48,22**	43,13	41,75	42,72	42,68
0,1 TEA	166,25	**50,45**	45,22	43,47	44,53	44,21
0,025 TIPA	45,12	**33,72**	31,88	31,43	32,13	32,03
0,05 TIPA	56,50	**37,66**	36,62	35,96	37,01	36,67
0,075 TIPA	74,07	**42,03**	41,41	40,03	40,28	40,78
0,1 TIPA	76,22	**42,56**	39,76	40,46	40,28	40,95

Çizelge 4.4. Hamur karışımlarının Marsh hunisi akış süresi (sn) (devamı)

	PCE / çimento oranı					
Karışımlar	**%0,75**	**%1**	**%1,25**	**%1,50**	**%1,75**	**%2**
0,025 DEIPA	62,00	**35,53**	34,13	33,34	33,62	33,12
0,05 DEIPA	67,21	**36,21**	33,95	34,12	34,45	34,23
0,075 DEIPA	69,61	**38,10**	34,51	34,14	34,57	34,85
0,1 DEIPA	73,40	**37,41**	34,83	34,19	34,60	35,31
0,025 DEG	43,41	**33,6**	32,62	32,97	32,45	32,75
0,05 DEG	45,75	**35,97**	33,72	34,02	33,92	34,09
0,075 DEG	55,37	**38,93**	36,41	36,62	36,34	36,73
0,1 DEG	73,65	**42,49**	39,12	38,41	38,82	38,95
0,025 EG	52,47	**34,53**	32,28	32,88	32,62	32,73
0,05 EG	58,19	**35,85**	34,75	34,56	34,20	34,80
0,075 EG	60,91	**37,57**	35,86	35,5	35,85	35,63
0,1 EG	73,71	**40,53**	39,18	38,84	39,01	38,72
0,025 M-TEA-1	39,95	**31,59**	31,06	30,87	30,99	31,02
0,05 M-TEA-1	51,68	**36,00**	35,06	34,06	34,64	34,35
0,075 M-TEA-1	127,11	**50,61**	46,76	45,31	45,81	46,02
0,1 M-TEA-1	142,45	**43,56**	40,94	40,53	40,06	40,41
0,025 M-TEA-2	34,9	**28,75**	28,81	28,19	28,37	28,53
0,05 M-TEA-2	37,8	**29,56**	29,44	29,21	29,56	29,63
0,075 M-TEA-2	41,3	**30,81**	30,63	30,43	30,21	30,72
0,1 M-TEA-2	48,7	**34,41**	32,35	32,63	32,42	32,78

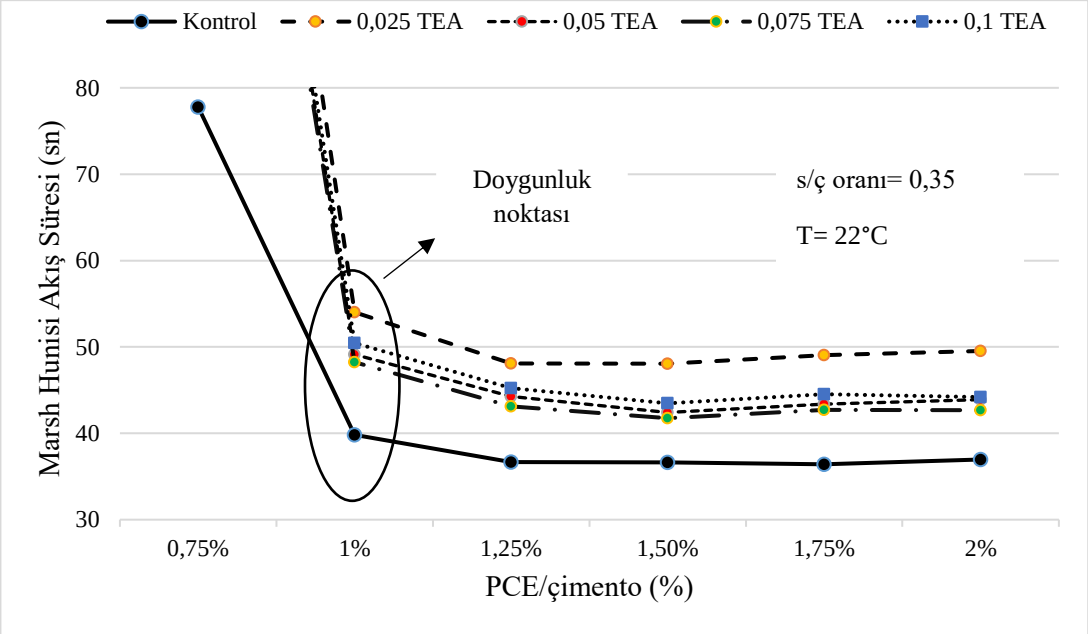
Çizelge 4.4'ten görüldüğü gibi ÖKK kullanımından bağımsız olarak PCE kullanım miktarının artışı ile karışımların Marsh-hunisi akış süresi değerleri azalmıştır. Belli bir

dozajın üstünde, PCE kullanım miktarının artmasına rağmen hamur karışımlarının akış süresi değerlerinde ciddi bir değişiklik olmadığı anlaşılmıştır. Bu dozaj, PCE'nin doygunluk noktasını ifade etmektedir (Aitcin 1998, Mardani ve ark. 2017). Tüm karışımlarda, PCE doygunluk noktası, PCE/çimento oranının %1 olduğu durumda tespit edilmiştir. ÖKK kullanımı ile PCE doygunluk noktası değişmemiştir. Ancak, karışımların doygunluk noktasındaki akış süreleri değeri dikkate alındığında, TEA katkısı hariç tüm katkılarda ÖKK kullanım oranının artışı ile karışımların Marsh-hunisi akış süreleri değerlerinde artış gözlemlenmiştir. ÖKK dozajının artışı, çimentolardaki ince tanecik miktarını arttırarak yayılma performansının olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır. Öte yandan, PCE'nin ince taneciklere daha fazla adsorbe olarak akışkanlığı arttırması ön görülürken, tanecikler yüzeyinde ÖKK moleküllerinin varlığı, Çizelge 4.3'ten de görüldüğü gibi yüzey enerjisini düşürerek PCE adsorbsiyonunun azalmasına neden olmaktadır. Bu iki durumun, ÖKK kullanım oranının artmasıyla Marsh hunisi akış süresinin de artışına sebep olduğu düşünülmektedir. Bu amaçla, ÖKK'ların en iyi akış performansı sergilediği düşük dozajların akış eğrileri Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Katkı dozajından bağımsız olarak TEA içeren tüm karışımların Marsh hunisi akış süresinin kontrol karışımına kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. Kontrol ve %0,025 oranında ÖKK içeren karışımların Marsh hunisi akış süreleri

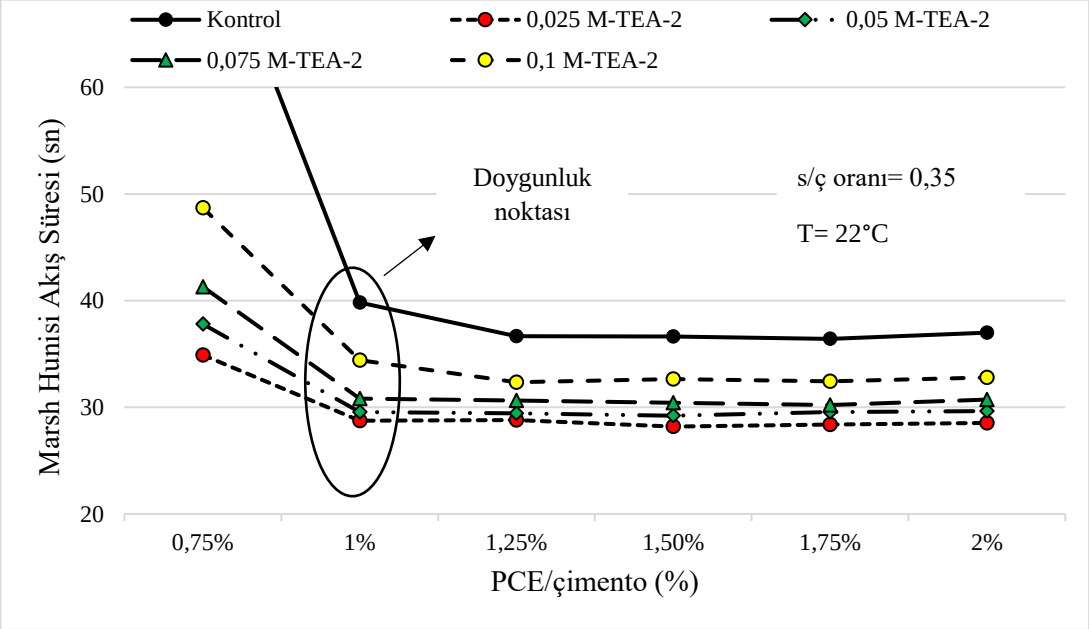
Şekil 4.5'ten görüldüğü gibi, %0,025 oranında TEA içeren karışım doygunluk noktası akış süresi bakımından, kontrol karışımından yaklaşık %35 daha uzun akma süresiyle en düşük performansı sergilemiştir. 0,025-M-TEA-2 karışımı ise kontrol karışımına kıyasla yaklaşık %28 oranında daha kısa akma süresiyle en iyi performansı sergilemiştir. TEA dışındaki ÖKK'ların daha düşük kullanım dozajında daha yüksek akış performansı sergilemesi, çimento tanelerinin kontrol çimentosuna göre daha pürüzsüz yapıda olması ve ÖKK'nın topaklaşmayı önlemesinden kaynaklanmış olabilmektedir. Daha yüksek kullanım dozajlarında, karışımın akış performansının olumsuz etkilenmesi ise PBD'nın artışı ile katkı ihtiyacının artışından ve bu kullanım oranlarında ÖKK varlığında PCE'nin çimentoya adsorbsiyonunun azalmasından kaynaklanmıştır (Sun ve ark. 2020). Sonuçlardan anlaşıldığı gibi ÖKK'nın düşük kullanım oranında akışkanlığa olumlu etkileri baskınken kullanım artışı ile birlikte olumsuz etkileri baskın hale gelmiştir. Şekil 4.6'da ÖKK içermeyen kontrol ve farklı dozajlarda TEA içeren hamur karışımların Marsh hunisi akış süresi grafiği verilmiştir.



Şekil 4.6. Kontrol ve farklı dozajlarda TEA içeren karışımların Marsh hunisi akış süreleri

Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi, TEA dozajından bağımsız olarak, TEA içeren tüm çimentoların Marsh hunisi akış süresi kontrol çimentosuna kıyasla yüksek olmuştur. TEA katkısının dozaj artışı ile Marsh hunisi akış süresi 0,075 oranına kadar azalırken 0,1

oranında artmıştır. TEA'nın diğer ÖKK'lara kıyasla Marsh hunisi akış performansının düşük olmasının, TEA'nın C_3A ile etkileşime girerek hidratasyonu hızlandırması ve akış performansını olumsuz etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. TEA katkısına uygulanan modifikasyon işlemi ile Marsh hunisi akış süresi performansı önemli derece artmıştır. M-TEA-2 katkısı, M-TEA-1 katkısına kıyasla daha iyi akış performansı göstermiştir. M-TEA-2 katkısı ile üretilen çimentoların Marsh hunisi akış süresi Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Katkısız ve M-TEA-2 içeren çimentoların Marsh hunisi akış süreleri

Şekil 4.7'den görüldüğü gibi, katkı dozajından bağımsız olarak öğütme evresinde M-TEA-2 kullanımı ile üretilen tüm çimentoların Marsh hunisi akış süresi, kontrol çimentosundan düşük oluştur. En düşük Marsh hunisi akış süresi %0,025 dozajında tespit edilirken, dozaj artışı ile Marsh hunisi akış süresi artmıştır. Dozaj artışı ile Zeta potansiyel değeri düşmesine rağmen, Marsh hunisi akış süresinin artmasının, diğer katkılarda olduğu gibi ince partikül miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.5. Hamur karışımlarının Mini yayılma değerleri

Karışımlar	PCE / çimento oranı					
	0,75%	**1%**	**1,25%**	**1,50%**	**1,75%**	**2%**
C	12,5	22,2	21,5	23,25	23,0	23,0
0,025 TEA	11,6	19,5	20,0	20,5	21,0	22,0
0,05 TEA	12,3	19,5	21,0	21,5	21,5	21,5
0,075 TEA	12,4	20,0	22,3	22,4	22,7	23,3
0,1 TEA	12,0	20,0	22,0	22,5	21,7	22,3
0,025 TIPA	16,8	21,0	21,3	21,1	21,6	21,2
0,05 TIPA	17,0	21,4	21,4	20,6	19,9	20,2
0,075 TIPA	16,6	19,5	20,6	20,6	21,0	21,2
0,1 TIPA	16,0	20,9	21,6	21,0	21,0	21,2
0,025 DEIPA	13,0	21,0	22,0	22,1	22,2	22,0
0,05 DEIPA	12,5	19,4	21,3	22,0	22,1	22,1
0,075 DEIPA	12,0	19,6	20,4	21,1	22,0	21,8
0,1 DEIPA	11,0	19,8	20,8	21,4	21,9	22,0
0,025 DEG	17,9	20,5	21,5	21,5	21,2	21,6
0,05 DEG	18,0	21,5	21,8	22,0	21,9	22,0
0,075 DEG	17,8	20,8	22,0	21,8	21,8	21,9
0,1 DEG	16,5	19,5	21,0	22,0	21,8	21,9
0,025 EG	14,7	18,7	19,0	21,0	21,0	21,2
0,05 EG	14,8	20,0	21,5	21,5	21,7	22,0
0,075 EG	14,0	19,0	21,0	21,7	22,0	22,1
0,1 EG	13,7	18,7	21,0	21,2	21,7	21,4

Çizelge 4.5. Hamur karışımlarının Mini yayılma değerleri (devamı)

	PCE / Çimento oranı					
Karışımlar	**0,75%**	**1%**	**1,25%**	**1,50%**	**1,75%**	**2%**
0,025 M-TEA-1	18,0	21,5	21,7	21,0	21,2	21,0
0,05 M-TEA-1	17,25	21,3	21,5	22,0	21,7	21,7
0,075 M-TEA-1	12,0	20,5	21,7	21,7	21,0	21,2
0,1 M-TEA-1	11,2	21,0	21,5	22,0	21,5	21,5
0,025 M-TEA-2	18,0	21,5	22,0	23,0	22,5	22,2
0,05 M-TEA-2	18,0	20,0	22,5	21,0	21,3	21,0
0,075 M-TEA-2	19,5	22,1	21,5	21,3	21,7	21,2
0,1 M-TEA-2	17,0	21,0	21,5	21,3	21,7	21,5

Çizelge 4.5'ten de görüldüğü gibi tüm karışımlarda, doygunluk noktasına gelinceye kadar karışımların mini yayılma değerleri PCE miktarının artması ile artmıştır. Ancak, karışımların mini yayılma değerlerinin PCE doygunluk sonrasında sabitlendiği (±2 cm) görülmüştür. Doygunluk noktası ve sonrasındaki mini yayılma değerlerinde ÖKK tip ve dozajı dikkate değer bir farklılık yaratmamıştır. Mini yayılma değeri açısından en iyi performansı ÖKK'sız kontrol çimentosu gösterirken, en kötü performansı EG içeren çimentolar sergilemiştir. Mini yayılma değeri açısından ÖKK'lar arasında kıyas yapıldığında en iyi performanstan, en düşük performansa sırasıyla, M-TEA-2, M-TEA-1, TIPA, DEG, DEIPA, TEA ve EG şeklinde olduğu tespit edilmiştir. ÖKK tipinden bağımsız olarak, ÖKK dozajının artışı mini yayılma değerleri üzerinde belirgin bir değişime neden olmamıştır.

4.5. Hamur Karışımlarının Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

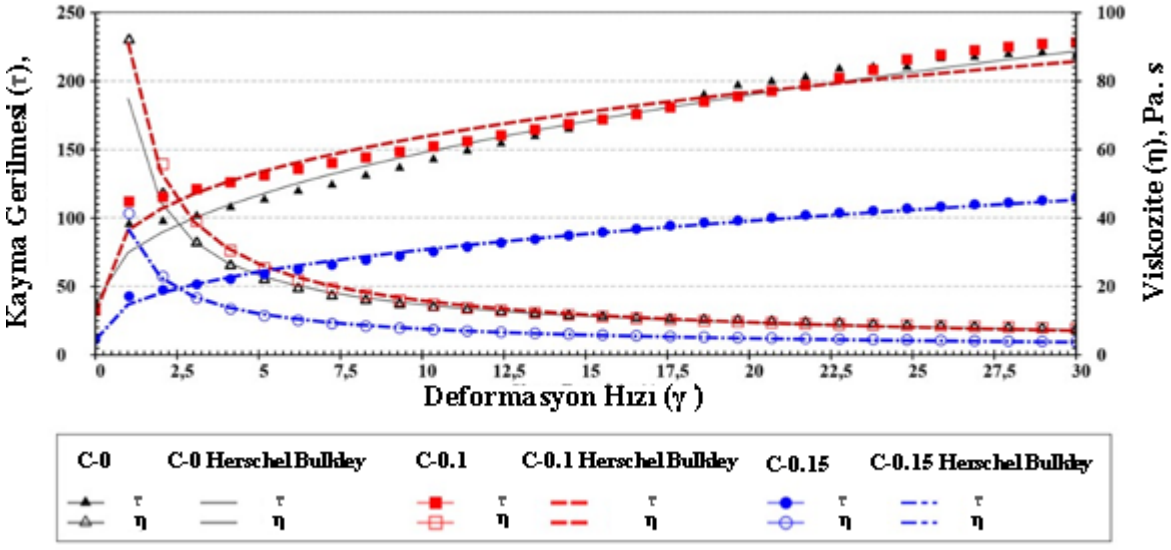
Karışımların reolojik özelliklerini belirlemek için, kayma gerilmesi, viskozite, deformasyon hızı grafikleri çizilmiştir. ÖKK içermeyen kontrol karışımına ait kayma gerilmesi/viskozite-deformasyon hızı grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekilde, kontrol karışımı, kullanılan PCE oranına göre C0 (katkısız), C0.1 (çimento ağırlığının %0,1'i

kadar PCE içeren) ve C0.15 (çimento ağırlığının %0,15'i kadar PCE içeren) olarak isimlendirilmiştir. Herschel Bulkley modeline göre, çizilen grafikte, kayma gerilmesi eğrisinin -y eksenini kestiği nokta eşik kayma gerilmesi olarak tanımlanmıştır. Deformasyon hızının artışı ile viskozite değerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Belli bir deformasyon hızı sonrası viskozite-deformasyon grafiğinde viskozite eğrisi yataylaşmıştır (Şekil 4.8). Deformasyon hızının artışına rağmen değişmeyen viskozite değeri karışımın görünen viskozitesini ifade etmektedir (Mardani 2016, Mardani ve ark. 2017, Altun ve ark. 2021, Mardani ve ark. 2021). Benzer işlemler diğer karışımlar için de tekrarlanmıştır. Grafiklerden elde edilen tüm karışımların eşik kayma gerilmesi, görünen viskozite ve Herschel Bulkley indeksi değerleri Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Şekil 4'ten de görüldüğü gibi, hamur karışımlarının reolojik davranışları Hersley Buckley modeli ile uyum göstermiştir. Hersley Buckley modeli Denklem 4.1'de gösterilmektedir.

$$\tau = \tau_o + b \cdot \gamma^p \qquad (4.1)$$

Burada b, kıvam katsayısını (consistency coefficient) ve p Hersley Buckley indeksini temsil etmektedir. Tabloda verilen p değerleinin 1' den düşük olması karışımların psidoplastik davranış sergilediğini göstermektedir (Koehler ve Fowler 2004, Mardani ve ark. 2017).

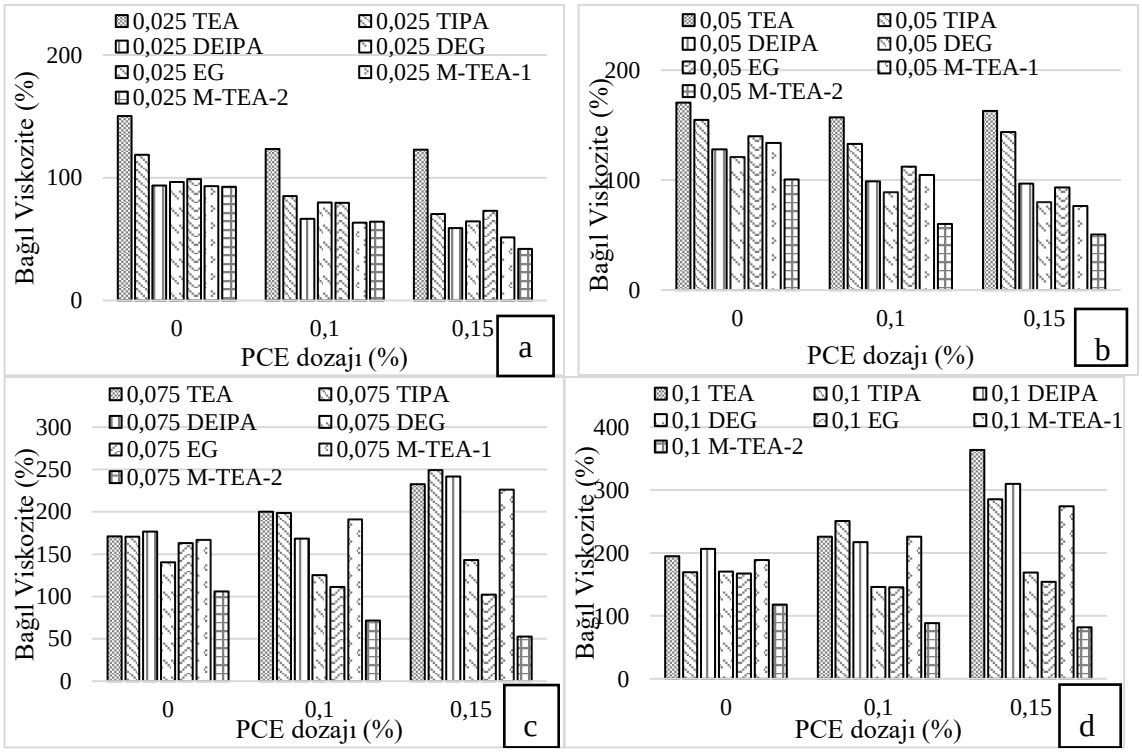


Şekil 4.8. Kontrol karışımının kayma gerilmesi / viskozite deformasyon hızı grafiği

Çizelge 4.6. Karışımların reolojik parametreleri

	DEKG (Pa)			GV (Pa.s)			Hershel Buckley İndex		
	PCE oranı (çimento ağırlığınca)								
	0%	**%0,1**	**%0,15**	**0%**	**%0,1**	**%0,15**	**0%**	**%0,1**	**%0,15**
C	38,28	30,01	10,93	7,39	7,04	3,77	0,47	0,32	0,4
0,025 TEA	53,5	25,86	10,16	11,1	8,69	4,63	0,51	0,38	0,45
0,05 TEA	83,76	31,19	14,35	12,6	11,06	6,14	0,46	0,46	0,41
0,075 TEA	90,61	46,99	22,65	12,64	14,09	8,77	0,45	0,42	0,41
0,1 TEA	117,81	96,93	54,34	14,42	15,91	13,72	0,41	0,41	0,4
0,025 TIPA	33,91	15,69	5,31	8,78	5,98	2,66	0,48	0,4	0,5
0,05 TIPA	59,39	28,4	12,25	11,44	9,35	5,42	0,55	0,43	0,46
0,075 TIPA	105,09	68,51	32,31	12,61	13,99	9,4	0,55	0,46	0,39
0,1 TIPA	81,4	106,5	34,5	12,52	17,67	10,77	0,35	0,49	0,43
0,025 DEIPA	27,66	11,89	4,32	6,93	4,69	2,22	0,48	0,41	0,55
0,05 DEIPA	34,01	15,88	6,72	9,45	6,97	3,65	0,53	0,41	0,76
0,075 DEIPA	76,25	44,96	21,47	13,06	11,86	9,11	0,46	0,31	0,44
0,1 DEIPA	86,12	62,94	41,63	15,28	15,28	11,68	0,42	0,43	0,37
0,025 DEG	30,08	15,82	5,13	7,14	5,62	2,43	0,53	0,39	0,49
0,05 DEG	36,38	17,48	4,82	8,95	6,27	3,01	0,42	0,54	0,38
0,075 DEG	55,36	29,59	13,58	10,37	8,81	5,39	0,45	0,36	0,42
0,1 DEG	68,73	33,58	15,2	12,6	10,28	6,36	0,46	0,48	0,45
0,025 EG	24,95	14,34	5,45	7,3	5,6	2,75	0,5	0,41	0,52
0,05 EG	43,82	23,32	7,35	10,33	7,91	3,52	0,52	0,39	0,49
0,075 EG	41,29	23,8	8,36	12,05	7,83	3,85	0,49	0,38	0,46
0,1 EG	52,94	30,55	12,24	12,37	10,26	5,82	0,46	0,4	0,42
0,025 M-TEA-1	29,92	10,6	3,66	6,99	4,47	1,94	0,33	0,42	0,56
0,05 M-TEA-1	33,4	15,87	4,09	9,89	7,36	2,88	0,54	0,38	0,51
0,075 M-TEA-1	68,84	42,47	19,78	12,33	13,45	8,53	0,37	0,46	0,36
0,1 M-TEA-1	105	63,17	26,44	13,97	15,89	10,35	0,38	0,43	0,4
0,025 M-TEA-2	34,56	10,72	7,32	7,95	4,52	1,58	0,27	0,42	0,76
0,05 M-TEA-2	41,53	10,55	3,35	8,83	4,23	1,91	0,3	0,4	0,51
0,075 M-TEA-2	29,47	12,04	3,7	6,68	5,03	1,99	0,38	0,41	0,53
0,1 M-TEA-2	33,85	14,81	5,87	7,71	6,22	3,09	0,44	0,36	0,59

Beklenildiği gibi, kontrol karışımında PCE miktarının artması ile eşik kayma gerilmesi ve görünür viskozite değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Bezer davranış, 0,075 TIPA, 0,1 TIPA, 0,075 M-TEA-1 ve 0,1 M-TEA-1 karışımları hariç diğer tüm ÖKK'lı karışımlarda da gözlemlenmiştir. Ancak, 0,075 ve 0,1 M-TEA-2 karışımları hariç diğer tüm karışımlarda, ÖKK dozajının artması ile karışımların eşik kayma gerilme ve görünür viskozite değerlerinde ciddi mertebede artış tespit edilmiştir. Bu durumun daha iyi değerlendirilmesi amacıyla her PCE dozajı için, ÖKK'lı karışımların kontrol karışımına göre bağıl viskozite değerleri Şekil 4.9.' da verilmiştir.



Şekil 4.9. a. %0.025 **b.** %0.05 **c.** %0.075 **d.** %0.1 ÖKK içeren karışımların bağıl viskozite değerleri

Şekil 4.9'dan da görüldüğü gibi, %0,025 ve %0,05 ÖKK içeren karışımlarda TEA karışımı reolojik özellikler açısından en düşük performansı sergilemiştir (en yüksek DEKG ve görünen viskozite değerlerini vermiştir). %0,075 ve %0,1 ÖKK dozajlı karışımlarda ise DEIPA karışımı en düşük performans sergilemiştir. Tüm dozajlarda en iyi performansı ise M-TEA-2 katkısı sergilemiştir. 0,025 ÖKK içeren karışımlarda TEA ve TIPA hariç tüm karışımların görünür viskozite değerleri kontrol karışımına kıyasla daha düşük olmuştur. Diğer dozajlarda tüm karışımların görünür viskozite değerleri kontrol karışımından daha yüksektir. ÖKK'lar çimento tanesine adsorbe olduğundan topaklaşmayı azaltarak akışkanlığı sağlamaktadır (Zhang ve Kong 2015, Sun ve ark. 2020). Düşük dozajda ÖKK kullanımı durumunda, söz konusu mekanizmaya bağlı olarak hamur karışımlarının reolojik değerlerinde azalmalar gözlemlenmiştir. Ancak, yüksek oranda ÖKK kullanıldığı durumda, çimento tanelerinin yüzeyi ÖKK tarafından sarıldığından PCE'nin tane yüzeyine adsorpsiyonunun azaldığı düşünülmektedir. ÖKK kullanım oranının artması ile karışımların reolojik özelliklerinin olumsuz etkilendiğinin bu durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

ÖKK katkı dozajının artması PCE'nin etkinliğinin azalmasına sebebiyet vermiştir. ÖKK'lı karışımların PBD'ye bakıldığında, aynı Blaine incelik değerine sahip çimentolarda, ÖKK dozajı arttıkça ince tane oranının arttığı görülmüştür. ÖKK varlığında ince taneciklerin yüzey enerjisindeki azalmaya bağlı olarak PCE adsorbsiyonu düşmüş ve bu durum, reolojik parametrelerin (dinamik EKG ve viskozite) olumsuz etkilenmesine neden olmuştur (Çizelge 4.3). Bu durumun, PCE ihtiyacını arttırarak reolojik özelliklerinin olumsuz etkilenmesine sebep olabileceği düşünülmektedir. TIPA karışımında dozaj artışı ile PBD'deki değişim bariz şekilde görülmektedir. ÖKK'lı karışımların reolojik özellikleri değerlendirilirken ÖKK varlığında PCE adsorbsiyonunun azalması ve daha dar taneciklerin oluşması sebebiyle katkı ihtiyacının artmasının, performans düşüşüne sebebiyet verdiği düşünülmektedir. PCE'nin çimento taneciğine adsorbsiyonu arttıkça, katkının dispersiyon yeteneği de artabilmektedir (Karakuzu ve ark. 2021). Öte yandan, ÖKK varlığında daha pürüzsüz yapıda taneciklerin oluşması reolojik özellikleri olumlu etkileyebilmektedir. Sonuçlardan da anlaşıldığı gibi düşük dozajda (0,025) ÖKK kullanımı ile ÖKK'nın bahsedilen olumlu etkileri baskınken dozaj arttıkça olumsuz etkileri ön plana çıkmıştır.

TEA içeren karışımların en kötü performans sergilemesinin, TEA'nın C_3A ile etkileşime girerek prizi hızlandırması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. TEA'nın Marsh hunisi akış süresi açısından da en kötü performans sergilemesi, söz konusu katkının çimentolu sistemlerin taze hal özelliklerini olumsuz etkilediği sonucunu ortaya koymaktadır.

4.6. Priz Süresi

Karışımların priz süreleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi, ÖKK tipinden bağımsız olarak ÖKK kullanımıyla karışımların priz bitiş süresi kısalmıştır. ÖKK kullanımının çimentolu sistemlerin priz süresine etkisinin üç farklı parametreye bağlı olarak değiştiği düşünülmektedir . Bunlardan ilki ÖKK içeren çimentolarda ince taneciklerin artması ile çimentonun daha reaktif hale gelmesidir. İkincisi, ÖKK'nın topaklanmayı önleme etkisi ile oluşan dispersiyondan ötürü suyun taneciklere daha kolay temas edebilmesidir. Bu iki etki prizi hızlandıran etkilerdir. Üçüncü etki ise ÖKK'nın tanecik yüzeyine adsorbe olması ile suyun çimento taneleri ile temasını engellemesidir

(Albayrak ve ark. 2005, Yaphary ve ark. 2017). Sonuçlardan, ÖKK kullanımı ile yukarıda bahsedilen ilk iki etkinin daha baskın olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.7. Hamur karışımlarının priz süresi

Karışımlar	Priz Başlangıç süresi (dk.)	Bağıl Priz Başlangıç süresi (%)	Priz Bitiş süresi (dk.)	Bağıl Priz Bitiş süresi (%)
Kontrol	226	100	402	100
0,025 TEA	196	86,7	316	78,6
0,05 TEA	205	90.7	285	70,9
0,075 TEA	195	86,3	255	63,4
0,1 TEA	185	81,9	235	58,5
0,025 TIPA	266	117,7	396	98,5
0,05 TIPA	255	112,8	325	80,8
0,075 TIPA	217	96,0	347	86,3
0,1 TIPA	185	81,9	235	58,5
0,025 DEIPA	175	77,4	325	80,8
0,05 DEIPA	195	86,3	310	77,1
0,075 DEIPA	185	81,9	235	58,5
0,1 DEIPA	173	76,5	283	70,4
0,025 DEG	195	86,3	335	83,3
0,05 DEG	225	99,6	315	78,4
0,075 DEG	215	95,1	345	85,8
0,1 DEG	156	69,0	296	73,6
0,025 EG	246	108,8	392	97,5
0,05 EG	231	102,2	331	82,3
0,075 EG	232	102,7	386	96,0
0,1 EG	231	102,2	351	87,3
0,025 M-TEA-1	157	69,5	247	61,4
0,05 M-TEA-1	165	73,0	365	90,8
0,075 M-TEA-1	196	86,7	236	58,7
0,1 M-TEA-1	196	86,7	316	78,6
0,025 M-TEA-2	165	73,0	325	80,8
0,05 M-TEA-2	186	82,3	316	78,6
0,075 M-TEA-2	227	100,4	307	76,4
0,1 M-TEA-2	236	104,4	320	79,6

Çizelge 4.7'den görüldüğü gibi, EG, priz başlangıç süresini kontrol karışımına kıyasla uzatırken ve M-TEA-1, priz başlangıç süresini en çok kısaltan katkıdır. Bu bağlamda, EG, priz başlangıç süresini ortalama %5 oranında arttırırken, M-TEA-1 katkısı ortalama %22 oranında kısaltmıştır. Priz bitiş süresine bakıldığında ise katkı tip ve dozajından bağımsız olarak ÖKK kullanımı priz süresini kısaltmıştır. Tüm karışımlar arasında TEA

içeren karışımlar priz bitiş süresini ortalama %32 oranında kısaltırken, TIPA, DEIPA, DEG, EG, M-TEA-1 ve M-TEA-2 karışımı sırasıyla %19-29-20-10-28 ve 22 oranında kısaltmıştır.

Katsioti ve arkadaşları (2009), TEA içeren katkıların, priz başlangıç ve bitiş süresini azalttığını tespit etmişlerdir. TIPA içeren karışımların ise aktif kimyasal içeriği ile paralel olarak prizi uzattığı vurgulanmıştır. TEA'nın prizi hızlandırmasını, çimentonun kimyasal ve mineralojik bileşimine ve TEA miktarına bağlı olarak, C_3A'nın altıgen alüminat hidrata hidratasyonunu ve kübik alüminat hidrata dönüşümünü hızlandırması ile ilişkilendirmişlerdir. Ramachandran (1973) da TEA'nın benzer sebepten dolayı prizi hızlandırdığını ifade etmiştir.

Anna ve arkadaşları (2001) ise, TEA'nın C_3S'in hidratasyonunu hızlandırdığını ve bu nedenle çimentonun erken dayanımının arttığını göstermektedir. Yazarlar tarafından, alkanolaminlerin, hidratasyonun ilk aşamalarında, klinker tanesini kaplayan jeldeki morfolojik değişimleri de içeren kalsiyum alüminat hidratları ile etkileşime girdikleri gözlemlenmiştir.

Gartner ve Myers (1993), TIPA'nın bütün sülfatlar reaksiyona girdikten sonra bile çözeltide kaldığını ve demir iyonlarının taşınmasını arttıracak demir kompleksleri oluşturduğunu ifade etmişlerdir. TEA ise TIPA'nın aksine yüzeylere soğrularak C_3A ile etkileşime girmektedir.

Tez kapsamında kullanılan TEA katkısının prizi hızlandırması, literatürdeki veriler ile uyumluluk göstermektedir. TEA katkısının modifiye edilmesiyle elde edilen katkılarda TEA ile benzer performans görülmemesinin sebebinin, TEA'nın hidroksil gruplarının birisiyle karboksil grubunun değiştirilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.7. Yayılma ve Kıvam Koruma Performansı

Harç karışımlarında 190±20 mm hedef yayılma değerini sağlamak için katkı gereksinimi vesabit katkı miktarında (%0,36) zamana bağlı yayılma değişimi Çizelge 4.8'de verilişitir. Ayrıca, karışımların 60 dk sonunda yayılma kaybı oranı Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Harç karışımlarının katkı gereksinimi ve sabit katkı ilavesiyle zamana bağlı yayılma değerleri

	Hedef yayılma değeri için katkı ihtiyacı		Sabit miktarda (%0,36) su azaltıcı katkı için zamana bağlı yayılma değerleri				
Karışımlar	**PCE miktarı (%)***	**Hedef yayılma değeri (cm)**	**0.dk (cm)**	**15.dk (cm)**	**30.dk (cm)**	**45.dk (cm)**	**60.dk (cm)**
Kontrol	0,340	19,3	20,7	18,25	17,5	17,0	16,25
0,025 TEA	0,360	19,0	19,0	17,75	17,0	16,5	16,0
0,05 TEA	0,365	18,8	18,5	16,75	16,0	15,25	14,8
0,075 TEA	0,370	18,7	18,0	16,65	15,9	14,9	14,4
0,1 TEA	0,380	18,8	17,0	15,5	15,0	14,8	14,0
0,025 TIPA	0,350	19,2	20,2	18,6	18,0	17,2	16,6
0,05 TIPA	0,360	18,6	18,6	17,2	16,4	15,9	15,1
0,075 TIPA	0,372	18,3	17,0	16,6	15,8	15,5	15,0
0,1 TIPA	0,368	18,2	17,5	16,2	15,8	15,6	15,3
0,025 DEIPA	0,350	19,1	20,3	19,2	18,5	17,7	16,7
0,05 DEIPA	0,356	19,4	19,8	18,2	17,4	17,0	16,2
0,075 DEIPA	0,362	18,6	18,3	17,2	16,2	15,8	15,0
0,1 DEIPA	0,368	18,2	17,6	16,0	15,6	15,0	14,2
0,025 DEG	0,350	19,2	20,3	19,0	18,0	17,5	16,5
0,05 DEG	0,352	19,2	20,1	18,8	18,0	17,1	16,6
0,075 DEG	0,352	19,1	20,1	18,3	17,5	16,7	16,4
0,1 DEG	0,360	19,0	19,0	17,5	16,3	16,0	15,3
0,025 EG	0,362	18,7	18,4	16,9	15,8	15,5	14,9
0,05 EG	0,366	18,5	17,9	16,6	15,9	15,4	14,5
0,075 EG	0,368	18,4	17,4	16,1	15,7	15,1	14,2
0,1 EG	0,372	18,1	17,0	15,8	15,2	14,7	14,0

Çizelge 4.8. Harç karışımlarının katkı gereksinimi ve sabit katkı ilavesiyle zamana bağlı yayılma değerleri (devamı)

	Hedef yayılma değeri için katkı ihtiyacı		Sabit miktarda (%0,36) su azaltıcı katkı için zamana bağlı yayılma değerleri				
Karışımlar	**PCE miktarı (%)***	**Hedef yayılma değeri (cm)**	**0.dk (cm)**	**15.dk (cm)**	**30.dk (cm)**	**45.dk (cm)**	**60.dk (cm)**
0,025 M-TEA-1	0,345	19,1	20,0	18,0	17,2	16,2	15,9
0,05 M-TEA-1	0,360	19,1	19,1	17,6	16,8	15,5	15,2
0,075 M-TEA-1	0,365	19,2	18,0	16,8	15,2	14,9	14,6
0,1 M-TEA-1	0,370	18,7	17,7	16,4	15,0	14,7	14,4
0,025 M-TEA-2	0,335	19,0	21,2	19,5	18,6	18,0	17,2
0,05 M-TEA-2	0,340	19,1	20,6	19,0	18,4	17,2	16,6
0,075 M-TEA-2	0,335	19,2	21,0	18,6	18,0	17,3	16,6
0,1 M-TEA-2	0,340	18,9	20,5	19,0	18,3	17,2	16,4

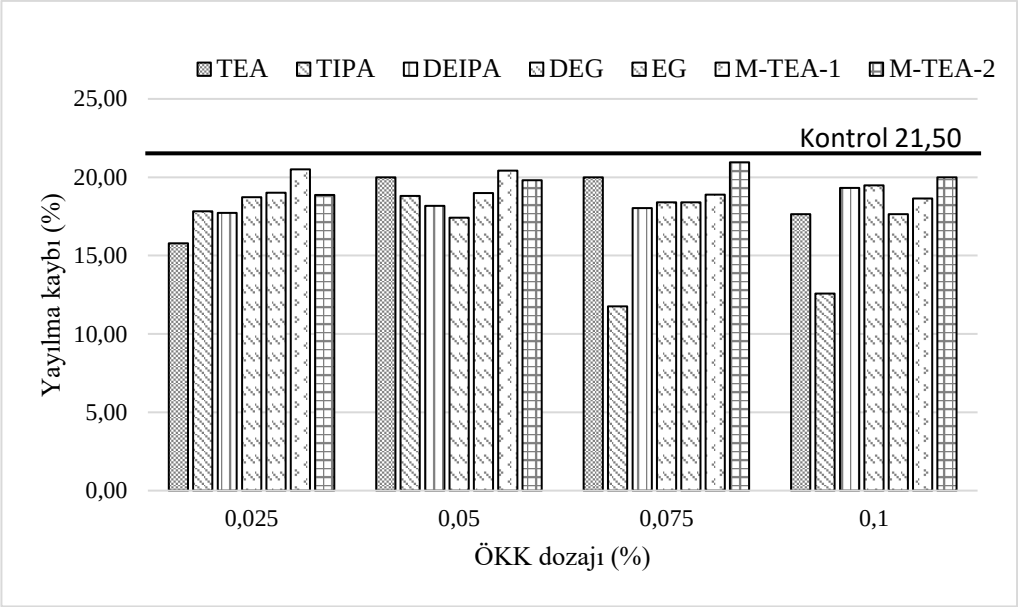
***Kütlece çimento miktarına oranı

Hedef yayılma değerini sağlamak için en düşük katkı gereksiniminin kontrol karışımında olduğu Tablo 8'den de anlaşılmıştır. ÖKK kullanımı ile istenilen yayılma değerini sağlamak için PCE gereksinimi artmıştır. ÖKK ilavesiyle elde edilen çimentoların ince tane miktarının artmasıyla katkı ihiyacı da artmıştır. Ayrıca, ÖKK'nın tanecik yüzey enerjisini düşürerek PCE adsorbsiyonunu olumsuz etkilemesinden dolayı, ÖKK içeren çimentoların yayılma performansı, kontrol çimentosuna kıyasla daha düşük olmuştur. Bu bağlamda, ÖKK içeren karışımlarda, en düşük ve en yüksek katkı gereksinimin sırasıyla, M-TEA-2 ve EG içeren karışımlarda olmuştur. Çimentolu sistemlerde, çimento tanesine adsorbe olan PCE, başlangıç yayılma performansını etkilerken, zamana bağlı yayılma davranışını çimento tanesine adsorbe olmayan, çözeltide serbet kalan PCE miktarı etkilemektedir (Zhang ve Kong 2015, Lange ve Plank 2016, Özen ve ark. 2020, Altun ve ark. 2020, Sha ve ark. 2020, Karakuzu ve ark. 2021). ÖKK çimento tanesine adsorbe olarak tane yüzeyini kapattığı için PCE'nin çimento tanesi yüzeyine adsorbe olmasını

engellemektedir. Böylece, çözeltide serbest PCE miktarı artmaktadır. Bu durumun karışımların kıvam koruma performansının artışına sebep olduğu düşünülmektedir.

Karışımların zamana bağlı yayılma performansını eşit şartlarda kıyaslayabilmek için aynı miktarda (%0,36) PCE kullanılarak harç karışımları hazırlanmıştır. Bu durumda, kontrol karışımının diğer karışımlara kıyasla en yüksek yaılma değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. ÖKK tipinden bağımsız olarak ÖKK dozajının artması ile yayılma performansı olumsuz etkilenmiştir. Sun vd(2020), daha büyük boyuttaki taneciklere, başlangıçta daha fazla PCE'nin adsorbe olduğunu ve bu yüzden daha büyük boyutta tanecik içeren çimentoların başlangıç yayılma değerinin daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir. Öte yandan, aynı Blaine inceliğinde daha dar partikül boyut dağılımına sahip olan çimentoların, ince taneciklerin su talebini arttırmasından dolayı, daha kohezif bir karışım elde edilmesine ve yayılma performansının olumsuz etkilenmesine neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, ÖKK içeren çimentoların yüzey enerjilerinin azalması sbebi ile PCE adsorbsiyonunun olumsuz etkilendiği bilinmektedir. Çizelge 4.3'ten ÖKK içeren çimentoların kontrol çimentosuna kıyasla Zeta potansiyel değerinin sıfıra yakın olması bu durumu açıklamaktadır. Bu durumlar, Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi kontrol çimentosunun, aynı oranda PCE ilavesiyle en iyi yayılma performansı göstermesini açıklamaktadır.

ÖKK kullanılarak elde edilen çimento taneciklerinin, kontrol çimentosuna göre daha pürüzsüz yapıda olması taneler arası sürtünmenin azalmasına sebep olmaktadır. Bu durum, karışımların yayılma performansını olumlu etkileyebilmektedir. Ancak, daha önce de açıklandığı gibi, ÖKK ile elde edilen çimentoların ince tane miktarının fazlalığından dolayı PCE ihtiyacındaki artış, bu olumlu etkiyi bastırmaktadır.



Şekil 4.10. Karışımların 60 dakikadaki yayılma kaybı

Şekil 4.10'dan görüldüğü gibi, ÖKK tip ve dozajından bağımsız olarak, ÖKK içeren karışımların kıvam koruma performansı, kontrol karışımına kıyasla daha yüksektir. Partikül boyut dağılımındaki ince taneciklerin zamana bağlı olarak PCE adsorbsiyonunu arttırdığı Sun vd. (2020) tarafından açıklanmıştır. ÖKK içeren çimentoların, kontrol çimentosuna kıyasla kıvam koruma performansının daha iyi olması hem ilk anda daha az miktarda PCE adsorbsiyonu (daha fazla miktarda adsorbe olmayan PCE miktarı) hem de daha ince taneciklerin zamana bağlı adsorbsiyonu olumlu etkilemesiyle açıklanabilir. Kıvam koruma açısından en iyi performansı, kontrol karışımına kıyasla %6 daha yüksek olan TIPA katkısı sergilerken, en düşük performansı kontrol karışımına kıyasla %2 daha yüksek olan M-TEA-2 katkısı sergilemiştir.

TIPA dozajının %0.075 ve üzeri kullanımında, ince taneciklerin fazlalığı, kıvam korumada en iyi performansı göstermesi üzerinde etkili olmuştur. Benzer sebepten, M-TEA-2 içeren çimentoların zamana bağlı yayılma performansının diğer çimentolara kıyasla daha düşük olduğu düşünülmektedir.

4.8. Basınç Dayanımı

Harç karışımlarının 1,3,7 ve 28 günlük basınç dayanımı sonuçları Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Basınç dayanımı sonuçları

Karışımlar	Basınç Dayanımı (MPa)				Bağıl Basınç Dayanımı (%)			
	1 Gün	3 Gün	7 Gün	28 Gün	1 Gün	3 Gün	7 Gün	28 Gün
Kontrol	16,53	38,91	46,73	49,66	100,00	100,00	100,00	100,00
0,025 TEA	16,17	38,42	45,92	54,46	97,82	98,74	98,27	109,67
0,05 TEA	18,16	36,49	45,24	49,05	109,86	93,78	96,81	98,77
0,075 TEA	18,46	39,60	46,06	46,94	111,68	101,77	98,57	94,52
0,1 TEA	19,75	40,94	52,18	59,21	119,48	105,22	111,66	119,23
0,025 TIPA	16,45	40,77	52,46	58,57	99,52	104,78	112,26	117,93
0,05 TIPA	17,96	40,78	57,04	62,09	108,67	104,81	122,07	125,02
0,075 TIPA	16,35	41,86	56,48	61,14	98,89	107,58	120,87	123,11
0,1 TIPA	17,39	39,14	55,88	59,95	105,22	100,59	119,58	120,71
0,025 DEIPA	13,98	39,35	46,90	59,20	84,56	101,12	100,37	119,20
0,05 DEIPA	14,56	38,69	44,80	61,24	88,08	99,44	95,88	123,31
0,075 DEIPA	14,85	38,22	40,64	60,86	89,84	98,23	86,97	122,55
0,1 DEIPA	14,71	38,01	43,46	58,19	88,97	97,69	93,01	117,16
0,025 DEG	16,40	36,31	43,24	55,26	99,21	93,33	92,53	111,27
0,05 DEG	15,99	37,75	44,68	55,18	96,75	97,01	95,61	111,11
0,075 DEG	16,22	37,88	43,31	54,46	98,14	97,35	92,69	109,66
0,1 DEG	15,06	37,25	43,60	54,37	91,13	95,73	93,29	109,48
0,025 EG	19,08	39,10	45,40	57,62	115,41	100,49	97,15	116,02
0,05 EG	17,03	35,52	49,19	59,00	103,04	91,28	105,27	118,80
0,075 EG	17,27	40,54	42,90	58,86	104,50	104,19	91,80	118,52
0,1 EG	18,90	39,18	43,72	57,42	114,34	100,69	93,57	115,61

Çizelge 4.9. Basınç dayanımı sonuçları (devamı)

Karışımlar	Basınç Dayanımı (MPa)				Bağıl Basınç Dayanımı (%)			
	1 Gün	3 Gün	7 Gün	28 Gün	1 Gün	3 Gün	7 Gün	28 Gün
0,025 M-TEA-1	18,38	36,88	48,92	57,90	111,19	94,78	104,69	116,59
0,05 M-TEA-1	17,16	38,31	50,11	62,51	103,81	98,46	107,23	125,88
0,075 M-TEA-1	16,52	37,41	47,74	56,69	99,94	96,14	102,16	114,16
0,1 M-TEA-1	15,97	34,87	51,71	61,26	96,61	89,62	110,66	123,36
0,025 M-TEA-2	15,67	38,63	50,49	60,60	94,80	99,28	108,05	122,03
0,05 M-TEA-2	14,77	39,84	52,18	58,18	89,35	102,39	111,66	117,16
0,075 M-TEA-2	14,00	42,05	50,93	64,85	84,69	108,07	108,99	130,59
0,1 M-TEA-2	13,17	37,86	47,02	59,12	79,67	97,30	100,62	119,05

Çizelge 4.9'dan anlaşıldığı üzere, TEA, TIPA, EG ve M-TEA-1 içeren karışımların 1 günlük ortalama basınç dayanımı, kontrol karışımına kıyasla sırasıyla, %10-3-9 ve 3 oranında daha fazla olmuştur. DEIPA, DEG ve M-TEA-2 içeren karışımların 1 günlük basınç dayanımı ise sırasıyla, %12, 4 ve 13 oranında daha düşük olmuştur. 1 günlük basınç dayanımı üzerinde priz süresinin ve partikül boyut dağılımının önemli derecede etkili olduğu bilinmektedir. TEA, erken yaş dayanımında en iyi performans gösterirken, M-TEA-2 katkısı en kötü performans sergileyen katkı olmuştur. TEA'nın priz başlangıç ve bitiş süresini önemli derecede kısalttığı önceki bölümlerde vurgulanmıştır. TEA'nın prizi hızlandırmasının hidratasyonun ilk saatlerinde çimento tarafından adsorbe edilmesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. TEA'nın esas olarak silikat fazı hidratasyonu sırasında Portlandit yüzeyinde adsorbe olurken, TIPA'nın bu evrede adsorbe edilmediği Katsioti ve arkadaşları (2009) tarafından beyan edilmiştir. Yazarlar, TIPA'nın ise çözeltide kaldığını ve C_4AF'yi katalize ettiğini ortaya koymuşlardır. TEA ve TIPA arasındaki basınç dayanımı farkının bu sebeplerden olduğunu düşünmektedirler. Bu durum üzerine benzer açıklamalar başka çalışmalarda da yapılmıştır (Gartner ve Myers 1993, Perez ve ark. 2003). TEA katkısının kullanım oranı artmasıyla, 1 günlük basınç dayanımı azalmaktadır. Diğer katkılarda ise dozaj değişiminin 1 günlük basınç dayanımı üzerinde TEA'da olduğu gibi doğrusal bir etkinin olmadığı tespit edilmiştir. Örneğin, M-TEA-1 katkısı %0,05 dozajına kadar 1 günlük basınç dayanımını kontrol karışımına kıyasla arttırırken, %0,05 dozajından daha fazla kullanıldığında düşürmektedir.

Diğer katkılara kıyasla 7 günlük basınç dayanımı açısından en iyi performansı TIPA sergilerken, en kötü performansı ise DEG sergilemiştir. Bu bağlamda, TIPA içeren karışımların 3 ve 7 günlük basınç dayanımı sonuçlarının kontrol karışımına kıyasla sırasıyla, %1-8 ve %12-22 arasında daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. DEG katkısının ise 3 ve 7 günlük basınç dayanımı sonuçlarının kontrol karışımına kıyasla sırasıyla, %3-7 ve %5-8 oranında daha düşüktür. TIPA'nın erken yaş dayanımı arttırdığı literatürde de bildirilmiştir (Katsioti ve ark. 2009). Ayrıca, literatürde amin esaslı katkıların, glikol esaslı katkılara kıyasla basınç dayanımı üzerinde daha olumlu etki oluşturduğu ifade edilmiştir (Assaad ve ark. 2010). Elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. TEA katkısının modifikasyonu sonucu elde edilen her iki katkı da 3 ve 7 günlük basınç dayanımı sonuçlarında TEA katkısına kıyasla daha iyi performans sergilemiştir.

ÖKK tip ve dozajından bağımsız olarak ÖKK içeren tüm karışımların 28 günlük basınç dayanımı, kontrol karışımının basınç dayanımından yüksek olmuştur. 28 gün basınç dayanımı performansı açısından ÖKK'lar sırasıyla, M-TEA-2> TIPA> DEIPA> EG> M-TEA-1> DEG> TEA şeklinde sıralanmaktadır. Bu bağlamda, M-TEA-2 katkısı kontrol karışımına kıyasla ortalama %22 oranında, TEA katkısı ise ortalama %8 oranında basınç dayanımı artışı sağlamıştır.

28 günlük dayanımlarda amin esaslı katkılar, glikol esaslılara göre daha yüksek performans sergilemiştir. TIPA'nın hidratasyon reaksiyonlarını değiştirdiği ve özellikle çimento mukavemetlerini arttırdığı Assaad ve arkadaşları (2015) tarafından ifade edilmiştir.. Bazı çalışmalarda, ÖKK varlığında çimento hamuru ile agrega parçacıkları arasındaki arayüzey geçiş bölgesinin (ITZ) yoğunlaştığına vurgu yapılmıştır (Ichikawa ve ark. 1997, Perez ve ark. 2003). Ancak, Sandberg ve Doncaster (2004), TIPA içeren Portland çimentosu hamurunda ortalama %10 ve harçta %9'luk artış tespit etmişlerdir. Bu sonuç ise mukavemet artışının ITZ mekanizmasına bağlı olmayabileceğini göstermektedir. TIPA'nın çimento harçlarının mekanik özelliklerini iyileştirmesi, alit ve ferrit klinker fazlarının hidratasyonunun artışına bağlı olabilmektedir (Ichikawa ve ark. 1997, Katsioti ve ark. 2009). TIPA yeterli bir süre çözelti içinde kalarak serbest alçı tümüyle tükendiğinde C_4AF'nin hidratasyonunu katalize etmektedir (Gartner ve Myers 1993).

ÖKK'ların kimyasal yapısı ve elde edilen ürün özelliklerini değiştirmesi nedeniyle hidratasyona önemli etkileri bulunmaktadır. Çimento tanecikleri, su ile temas ettiklerinde tanecik yüzeyden merkezine doğru hidrate olmaktadır. Hidratasyon kalınlığı yaklaşık olarak 5-6 μm civarındadır. ÖKK'lar, özellikle partikül boyut dağılımındaki ince tanecik miktarını arttırmaları ile hidrate olan çimento miktarını arttırmaktadır. ÖKK kullanımı ile aynı Blaine inceliğinde olmasına rağmen kontrol çimentosuna kıyasla çok daha ince partiküller içeren çimentolar elde edilmektedir. ÖKK tip ve dozajından bağımsız olarak, ÖKK kullanımının 28 günlük basınç dayanımı artışı sağlamasının, kontrol çimentosuna kıyasla ince partiküllere sahip olarak daha fazla çimento hacminin hidrate olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu etki, öğütme evresi sonucunda en dar partikül boyut dağılımı oluşturan TIPA katkısında bariz şekilde ortaya çıkmaktadır. Literatürde birçok yazar, ÖKK kullanımının sağladığı basınç dayanımı artışının, yaklaşık 5 ila 25μm arasında değişen artan fraksiyon taneciklerine sahip, geliştirilmiş çimento patikül boyut dağılımı ile ilgili olabileceğini ifade etmiştir (Zhang ve Napier-Munn 1995, Bentz ve ark. 1999, Assaad ve Issa 2014).

Ayrıca, TEA katkısının modifikasyonu ile elde edilen her iki katkının da TEA katkısına kıyasla önemli derecede basınç dayanımı artışı sağladığı tespit edilmiştir.

Zhao ve arkadaşları (2015), TEA katkısı üzerinde farklı bir modifikasyon işlemi uygulamışlardır. Yapılan SEM, XRD ve TG-DTA analizlerine göre, modifiye TEA katkısının, klinker minerallerinin hidratasyon reaksiyon derecesini arttırdığını beyan etmişlerdir. Ayrıca, modifiye TEA'nın hidratasyon ürününün yapısını ve morfolojisini iyileştirirken, hidratasyon ürünlerinin kompaktlığı da arttırdığını ifade etmişlerdir. Sonuç olarak, modifikasyon işleminin TEA katkısının performansını arttırdığı vurgulanmıştır. Bu şekilde katkıların benzer modifikasyon işlemleri ile performanslarının daha da arttırabileceğini gösterilmiştir. Tez kapsamında, TEA katkısı üzerindeki modifikasyon işlemi, basınç dayanımı performansı açısından da önceki çalışmalara benzer sonuçlar kazandırmıştır.

4.9. Tüm deneysel sonuçlara göre ÖKK tipi ve dozajının değerlendirilmesi

Her bir katkının kendi aralarında; klinker öğütme verimliliği, partikül boyut dağılımı, , Marsh-hunisi akış süresi, görünür viskozite değerleri, priz süresi ve basınç dayanımı açısından en iyi ve en kötü performansı sergileyen ÖKK dozajı (kullanım oranı) belirlenmiştir (Çizelge 4.10). Ayrıca, katkılar arasında verimliliği daha net şekilde ortaya koyabilmek için bahsedilen parametreler açısından en iyi ve en kötü performansı sergileyen karışımlar belirlenerek Çizelge 4.11'de bir araya getirilmiştir. Böylece, ÖKK tipi ve dozajının bütünsel bir değerlendirmesi sunulmuştur.

Çizelge 4.10. Tüm deneysel sonuçlara göre her bir ÖKK'nın dozajının değerlendirilmesi

Deneysel Faktörler		TEA		TIPA		DEIPA		DEG		EG		M-TEA-1		M-TEA-2	
		EİP*	EKP**	EİP	EKP	EİP	EKP	EİP	EKP	EİP	EKP	EİP	EKP	EİP	EKP
Öğütme Verimliliği		0,025	0,1	0,1	0,025	0,075	0,025	0,075	0,025	0,075	0,025	0,025	0,1	0,025	0,1
Zeta Potansiyel Değeri		0,05	0,1	0,05	0,025							0,025	0,05	0,1	0,025
Partikül Boyut Dağılımı		0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025
Priz Bitiş Süresi		0,1	0,025	0,1	0,025	0,075	0,025	0,1	0,075	0,05	0,1	0,075	0,05	0,075	0,025
Marsh hunisi Akış süresi (Doygunluk Noktası)		0,075	0,025	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,075	0,025	0,1
Görünür Viskozite	**0% PCE**	0,025	0,1	0,025	0,075	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,075	0,05
	0.1% PCE	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,05	0,1
	0.15% PCE	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1
Su Azaltıcı Katkı Gereksinimi		0,025	0,1	0,025	0,075	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1
Kıvam Koruma Performansı		0,05	0,025	0,05	0,075	0,1	0,025	0,1	0,05	0,025	0,1	0,025	0,1	0,075	0,025
28 Günlük Basınç Dayanımı		0,1	0,075	0,05	0,025	0,05	0,1	0,025	0,1	0,05	0,1	0,05	0,075	0,075	0,05
Toplam Performans		0,025	0,1	0,025	0,025	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1

*En iyi performans

**En kötü performans

Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi, tüm parametreler göz önüne alındığında ÖKK tipinden bağımsız olarak en verimli dozajın %0,025 olduğu tespit edilmiştir. Katkı dozajları arasında en verimsiz olan dozajın ise, TIPA katkısı hariç tüm katkılar için %0,1 olduğu görülürken TIPA katkısı için %0,025 olduğu tespit edilmiştir. ÖKK'ların performansı sadece öğütme verimliliği olarak değerlendirilecek olsaydı en verimli olan dozaj seçiminde yanılma söz konusu olabilirdi. Bu açıdan ÖKK'ların genel performansları incelendiğinde, deney sonuçları, ÖKK tipi ve dozaj seçiminde sadece klinker öğütme verimi ve basınç dayanımının değil, çimentolu sistemlerin diğer özelliklerinin de dikkate alınması gerektiğini göstermektedir. Sonuç olarak, %0,025 ÖKK kullanımı yüksek dozajlara göre daha az öğütme verimi sağlamasına rağmen bu oranın seçilmesinin çimentolu sistemlerin özellikleri açısından daha iyi sonuçlara yol açabileceği görülmektedir. Öte yandan, söz konusu dozajın çimentolu sistemlerde sağladığı üstün performansın yanında, öğütme performansında da diğer dozajların fazlaca gerisinde kalmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.11. Tüm deneysel sonuçlara göre karışımların performansının değerlendirilmesi

Deneysel Faktörler		En İyi Performans Sergileyen ÖKK Tipi	En Düşük Performans Sergileyen ÖKK Tipi
Öğütme Verimliliği		TIPA	Kontrol
Zeta Potansiyel Değeri		M-TEA-2	Kontrol
Partikül Boyut Dağılımı		TIPA	Kontrol
Priz Bitiş Süresi		TEA	Kontrol
Marsh hunisi Akış süresi (Doygunluk Noktası)		M-TEA-2	TEA
Görünür Viskozite	**0% PCE**	Kontrol	TEA
	0.1% PCE	M-TEA-2	TEA
	0.15% PCE	M-TEA-2	TEA
Su Azaltıcı Katkı Gereksinimi		Kontrol	EG
Kıvam Koruma Performansı		TIPA	Kontrol
28 Günlük Basınç Dayanımı		M-TEA-2	Kontrol

Çizelge 4.11 incelendiğinde, katkı tipleri arasında TEA katkısının modifikasyonu ile elde edilen M-TEA-2 katkısı ile hazırlanan karışımın tüm parametreler açısından en iyi performans sergilediği tespit edilmiştir. Kontrol karışımının ise tüm parametreler göz önüne alındığında en kötü performans sergileyen katkı olduğu sonucuna varılmıştır. Katkı tipi ve dozajı değerlendirildiğinde, M-TEA-2 katkısının %0,025 dozajının en verimli olduğu ortaya konmuştur.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, amin ve glikol esaslı öğütme kolaylaştırıcı katkı (ÖKK) türü ve kullanım oranının, öğütme verimliliğine, karışımların priz süresine, hedef yayılmayı sağlamak için su azaltıcı katkı gereksinimine, karışımların kıvam koruma performansına, reolojik özelliklerine ve basınç dayanımına etkisi incelenmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan malzemeler ve uygulanan deneyler doğrultusunda aşağıda özetlenen sonuçlar elde edilmiştir:

- Öğütme işlemi iki farklı yaklaşım ile gerçekleştirilmiştir. Birinci yaklaşımda, 25 ve 50 dk öğütme işlemi uygulandıktan sonra çimentoların Blaine incelik değerleri ölçülmüştür. İkinci yaklaşımda ise çimentolarda 4100±100 cm^2/g Blaine incelik değerinin sağlandığı öğütme süresi ölçülmüştür. Öğütme verimliliği açısından, ÖKK sıralamasının triizopropanolamin > modifiye trietanolamin-2 > dietilenglikol > modifiye trietanolamin-1 > dietanoltriizopropanolamin > etilenglikol > trietanolamin şeklinde olduğu anlaşılmıştır. Ancak, 25 dakika öğütme sonrası, etilenglikol içerikli çimentoların, Blaine incelik değerinin triisopropanolamin içerikliye kıyasla daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun, çimentonun tane boyutu dağılımından kaynaklanabileceği vurgulanmıştır. Tane boyutunun daralması ile triisopropanolamiin katkısının etkisi daha da belirgin hale gelmiştir.
- Öğütme verimliliği açısından, trietanolaminin modifikasyonu ile elde edilen her iki ÖKK'nın da trietanolamine kıyasla daha üstün performans sergilediği gözlemlenmiştir. Bu durum, trietanolaminin hidroksil grubunun karboksil grubu ile değişiminden kaynaklanabilmektedir.
- Öğütme verimliliği ile Zeta potansiyel değeri arasında önemli bir ilişkinin var olduğu tespit edilmiştir.
- ÖKK kullanımıyla çimentoların, ince tane oranının arttığı görülmüştür. Öğütme verimliliği en yüksek olan triisopropanolamin kullanıldığı durumda, en dar tane boyutu dağılımına sahip çimentolar üretilmiştir.
- Mikroskobik analize göre, ÖKK kullanımı ile elde edilen çimentolar, ÖKK içermeyen kontrol çimentosuna kıyasla daha küçük ve düzgün şekilli tanelerden oluşmuştur.

- ÖKK kullanımının hamur karışımlarının su azaltıcı katkı doygunluk noktası değerine ciddi mertebede etkisi olmadığı anlaşılmıştır. Tüm karışımlarda su azaltıcı katkı doygunluk noktası, katkı/çimento oranının %1 olduğu durumlarda gerçekleşmiştir. Marsh hunisi akış süresi performansı açısından modifiye trietanolamin-2 katkısı içeren karışımlar en iyi, trietanolamin katkısı içeren karışımlar en düşük performansı sergilemiştir. ÖKK kullanım oranının artışı ile karışımların Marsh hunisi akış süresi performansının genel olarak olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir. Bu durumun, ÖKK dozajnın artışı ile üretilen çimentoların tane dağılımındaki ince malzeme miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- ÖKK tipinden bağımsız olarak, ÖKK kullanım oranının artışı ile reolojik parametrelerin olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir. En iyi performans (en düşük dinamik eşik kayma gerilmesi ve görünür viskozite değerleri) tüm katkı tipleri için %0,025 oranında ÖKK kullanıldığında elde edilmiştir. Sistemde su azaltıcı katkının var olmadığı durumlarda, ÖKK içermeyen kontrol ve trietanolamin içerikli karışımlarının sırasıyla, en iyi ve en düşük reolojik performansı sergileyen karışımlar olduğu gözlemlenmiştir. ÖKK tipleri arasında reolojik ölçümlerde en iyi performans gösteren katkı modifiye trietanolamin-2 katkısı olmuştur.
- ÖKK tipi ve kullanım oranından bağımsız olarak;
  ÖKK kullanımı ile,
    - Karışımların priz bitiş süresinin azaldığı anlaşılmıştır. Bu durumun, ÖKK varlığı ile sistemde ince partikül miktarının artışından ve disperse olan çimento taneciklerine suyun daha kolay ulaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. ÖKK tipleri arasında priz süresini en fazla kısaltan katkı trietanolamin katkısı olmuştur.
    - Hedef yayılma değeri için su azaltıcı katkı gereksinimi artmıştır. Karışımların kıvam koruma performansı olumlu etkilenmiştir.
    - Karışımların 28 günlük basınç dayanımında artış gözlemlenmiştir. 28 gün basınç dayanımı performansı açısından ÖKK sıralamasının, modifiye trietanolamin-2> triizopropanolamin> dietanoltriizopropanolamin> etilenglikol> modifiye trietanolamin-1> dietilenglikol> trietanolamin şeklinde olduğu anlaşılmıştır. Söz konusu özellik açısından amin esaslı

katkıların glikol esaslılara göre daha yüksek performans sergilediği tespit edilmiştir.

- Tüm parametreler tek çatı altında incelendiğinde, ÖKK tipi ve kullanım oranının seçiminde sadece klinker öğütme verimliliği ve basınç dayanımı performansları değil, çimentolu sistemlerin diğer özelliklerinin de dikkate alınması gerektiği tespit edilmiştir. Bu doğrultuda, modifiye trietanolamin-2 katkısının en iyi performans gösteren katkı olduğu görülmüştür. Ayrıca, %0.025 ÖKK kullanımı yüksek dozajlara göre daha az öğütme verimi sağlamasına rağmen bu oranın seçilmesinin çimentolu sistemlerin özellikleri açısından daha iyi sonuçlara yol açabileceği gözlemlenmiştir. Söz konusu dozajda öğütme performansı açısından sergilenen düşük performansın çok yüksek mertebede olmadığı da gözlemlenmiştir.
- Sonuçlardan anlaşıldığı gibi, ÖKK'ların hidroksil gruplarının esterifikasyon metodu ile daha yüksek polaritedeki karboksil grupları ile değiştirilmesi (modifiye işlemi) katkıların performansında önemli derecede artış sağlamıştır. Böylelikle, hem klinker öğütme aşamasında, hem de çimentolu sistemlerin özellikleri konusunda olumlu sonuç veren bir öğütme kolaylaştırıcı katkı sentezi gerçekleştirilmiştir.

ÖNERİLER

ÖKK'nın verimliliğinin incelendiği çalışmalarda, ÖKK'nın etkilediği tüm parametrelerin tek çatı altında incelenmesi konusunda eksiklik tespit edilmiştir. ÖKK'nın sadece öğütme performansını arttırması, katkının verimli olduğunu anlamına gelmemektedir. ÖKK'lar tüm hidratasyon sürecini ve çimento-katkı uyumunu etkilemektedir. Bu yüzden çimentolu sistemlerin taze ve sertleşmiş hal özellikleri de dikkate alınarak verimlilik analizinin yapılması gerekmektedir. Gelecekte konu hakkında yapılabilecek çalışma önerileri aşağıda sunulmuştur:

- Yapılan tez çalışması sonucunda hidroksil gruplarının esterleşme reaksiyonu ile karboksilik asit grupları ile değiştirilmesi ile performanslarının arttırılabildiği görülmüştür. Bu şekilde yapılabilecek farklı ÖKK modifikasyonları ile PCE esaslı ÖKK'ların geliştirilip öğütme verimliliği ve çimentolu sistemlerin özelliklerine etkisi incelenebilir.
- ÖKK dozajının, öğütme verimliliği ve çimentolu sistemlerin özelliklerine etkisi maliyet hesabı yapılarak uygulamaya yönelik araştırma yapılabilir.ÖKK'ların, büzülme engelleyici katkı, hava sürükleyici katkı gibi farklı katkı türleri ile etkileşimi üzerine bir çalışma gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

Abelhaffez, G. S. (2017). Rationalization of energy consumption in the grinding of some ores by using additives. Materials Testing, 59(4), 395-401.

Aiad, I., Mohammed, A. A., & Abo-El-Enein, S. A. (2003). Rheological properties of cement pastes admixed with some alkanolamines. Cement and concrete research, 33(1), 9-13.

Aiqin, W., Chengzhi, Z., & Ningsheng, Z. (1999). The theoretic analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement. Cement and Concrete research, 29(11), 1721-1726.

Aïtcin, P. C. (1998). High performance concrete. CRC press.

Albayrak, A. T., Yasar, M., Gurkaynak, M. A., & Gurgey, I. (2005). Investigation of the effects of fatty acids on the compressive strength of the concrete and the grindability of the cement. Cement and Concrete Research, 35(2), 400-404.

Altun, O., Benzer, H., Toprak, A., & Enderle, U. (2015). Utilization of grinding aids in dry horizontal stirred milling. Powder Technology, 286, 610-615.

Altun, O. (2007). Havalı Sınıflandırıcıların Modellenmesinde Performans Eğrisine Dayalı Farklı Model Yaklaşımlarının Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Anna, B., Tiziano, C., Mariagrazia, G., & Matteo, M. (2001). Grinding aids: a study on their mechanism of action. Mapei SpA, Milan, Italy2015.

Assaad, J. J. (2015). Assessment of rheology variations of cement pastes containing clinker grinding aids compliant with ASTM C465. Advances in Civil Engineering Materials, 4(1), 94-114.

Assaad, J. J., & Asseily, S. E. (2011). Use of water reducers to improve grindability and performance of Portland cement clinker. ACI Materials Journal, 108(6), 619.

Assaad, J. J., & Asseily, S. E. (2015). Effect of Clinker Grinding Aids on Static Yield Stress of Cement Pastes. Special Publication, 302, 11-24.

Assaad, J. J., & Issa, C. A. (2014). Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials. Cement and Concrete Research, 63, 1-11.

Assaad, J. J., & Issa, C. A. (2015). Rheological properties of cement pastes containing amine-and glycol-based grinding aids. Advances in Cement Research, 27(1), 28-41.

Assaad, J. J., Asseily, S. E., & Harb, J. (2009). Effect of specific energy consumption on fineness of portland cement incorporating amine or glycol-based grinding aids. Materials and structures, 42(8), 1077-1087.

Assaad, J. J., Asseily, S. E., & Harb, J. (2010). Use of cement grinding aids to optimise clinker factor. Advances in cement research, 22(1), 29-36.

Assaad, J., Asseily, S., & Harb, J. (2010). Effect of grinding aids on the clinker factor and energy consumption of portland cement. ACI Mater J.

Austin L.G., Klimpel R.R., Luckie P.T. (1984). Process Engineering of Size Reduction Ball Milling. New York: Society of Mining Engineers, AIME.

Bentz, D. P., Garboczi, E. J., Haecker, C. J., & Jensen, O. M. (1999). Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials. Cement and concrete research, 29(10), 1663-1671.

Boesch, M. E., and Hellweg, S. (2010). Identifying Improvement Potentials in Cement Production with Life Cycle Assessment, Environmental Science and Technology, Vol. 44, No.23, 9143-9149.

Boesch, M. E., Koehler, A., and Hellweg, S. (2009). Model for Cradle-to-Gate Life Cycle Assessment of Clinker Production, Environmental Science and Technology", Vol.43, No.19, 7578-7583.

Bohan, R. (2004). Innovations in Portland cement manufacturing (Vol. 2004). J. I. Bhatty, F. M. Miller, & S. H. Kosmatka (Eds.). Washington^ eDC DC: Portland Cement Association.

Bruckard, W. J., Sparrow, G. J., & Woodcock, J. T. (2011). A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides. International Journal of Mineral Processing, 100(1-2), 1-13.

Chipakwe, V., Semsari, P., Karlkvist, T., Rosenkranz, J., & Chelgani, S. C. (2020). A critical review on the mechanisms of chemical additives used in grinding and their effects on the downstream processes. Journal of Materials Research and Technology, 9(4), 8148-8162.

Choi, H., Lee, W., Kim, D. U., Kumar, S., Kim, S. S., Chung, H. S., ... & Ahn, Y. C. (2010). Effect of grinding aids on the grinding energy consumed during grinding of calcite in a stirred ball mill. Minerals Engineering, 23(1), 54-57.

Csoke, B., Racz, A., & Mucsi, G. (2010). Grinding and flowing investigation on dry stirred ball milling in order to determine the influence of grinding aids. In XXV International Mineral Processing Congress, Proceedings Brisbane, QLD (pp. 629-36).

Damineli, B. L., Kemeid, F. M., Aguiar, P. S., & John, V. M. (2010). Measuring the eco-efficiency of cement use. Cement and Concrete Composites, 32(8), 555-562.

Delagrammatikas, G., & Tsimas, S. (2004). Grinding process simulation based on Rosin-Rammler equation. Chemical Engineering Communications, 191(10), 1362-1378.

Deniz, V. (2003). A Study on the Specific Rate of Breakage of Cement Materials in a Laboratory Ball Mill, Cement and Concrete Research., 33, 439445.

Dombrowe, H. (1982). Ueber Wırkungsweıse Und Eınsatzmoeglıchkeıten Von Mahbhılfsmıtteln.

Dressel, D., & Stark, J. (2010). Modern grinding aids and their influence on the hydraulic properties of GBFS. ZKG international, 63(2), 43-54.

Ekincioglu, O., Gurgun, A. P., Engin, Y., Tarhan, M., & Kumbaracibasi, S. (2013). Approaches for sustainable cement production–A case study from Turkey. Energy and Buildings, 66, 136-142.

El-Shall, H., & Somasundaran, P. (1984). Physico-chemical aspects of grinding: a review of use of additives. Powder technology, 38(3), 275-293.

Engelsen, C. J. (2009). Quality improvers in cement making–State of the art: COIN Project P1 Advanced cementing materials: SP 1.1 F Reduced CO2 missions.

Engin, Y., Tarhan, M., & Kumbaracıbaşı, S. (2013). Çimento endüstrisinde sürdürülebilir Üretim. Hazır Beton Kongresi, İstanbul.

Eskin, C. (1997). Çimentoların katkı maddeleri ile birlikte veya ayrı öğütülmesinin beton dayanımı üzerindeki etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ferrari, L., Kaufmann, J., Winnefeld, F., & Plank, J. (2010). Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements. Journal of colloid and interface science, 347(1), 15-24.

Ferraris, C. F., Hackley, V. A., Avilés, A. I., & Buchanan, C. E. (2002). Analysis of the ASTM Round-Robin test on particle size distribution of portland cement: phase I. National Institute of Standards and Technology Report, 6883.

Fraser, K. J. (2003). Influence of grinding aids on cement hydration (Doctoral dissertation, University of Aberdeen).

Fuerstenau, D. W. (1995). Grinding aids. KONA Powder and Particle Journal, 13, 5-18.

Gao, X., Yang, Y., & Deng, H. (2011). Utilization of beet molasses as a grinding aid in blended cements. Construction and Building Materials, 25(9), 3782-3789.

Gartner, E. (2004). Industrially interesting approaches to "low-CO2" cements, Cement and Concrete Research, Vol.34, No.9, 1489-1498

Gartner, E., & Myers, D. (1993). Influence of tertiary alkanolamines on Portland cement hydration. Journal of the American Ceramic Society, 76(6), 1521-1530.

Graichen, K. (1977). Beıtrag Zur Aufklaerung Der Wırkungsweıse Von Mahlhılfsomıtteln.

Halasyamani, P., Venkatachalam, S., & Mallikarjunan, R. (1968). Influence of pH on Kinetics of Comminution of Quartz. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 7(1), 79-83.

Hasegawa, M., Kimata, M., Shimane, M., Shoji, T., & Tsuruta, M. (2001). The effect of liquid additives on dry ultrafine grinding of quartz. Powder Technology, 114(1-3), 145-151.

Hashem, F. S., Hekal, E. E., & Wahab, M. A. (2019). El The influence of Triethanol amine and ethylene glycol on the grindability, setting and hydration characteristics of Portland cement. Int. J. Petrochem. Sci. Eng, 4, 81-88.

Heller, T., Müller, T., & Honert, D. (2011). Cement additives based on PCE. ZKG international, 64(2), 40-48.

Heren, Z., & Ölmez, H. (1996). The influence of ethanolamines on the hydration and mechanical properties of Portland cement. Cement and Concrete Research, 26(5), 701-705.

Ichikawa, M., Kanaya, M., & Sano, S. (1997). Effect of triisopropanolamine on hydration and strength development of cements with different character. In Proceedings 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg (Edited by H Justnes), Sweden.

ICS. (2009). Cement Technology Roadmap 2009 Carbon emission reduction up to 2050, Conches-Geneva, Switzerland: World Business Council for Sustainable Development.

Jankovic, A., Valery, W., and Davis, E. (2004). Cement grinding optimisation.

Jaycock MJ, Parfitt GD. (1981). The study of liquid interfaces. ChemInterfaces:38–132.

Jeknavorian, A. A., Barry, E. F., & Serafin, F. (1998). Determination of grinding aids in Portland cement by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. Cement and concrete research, 28(9), 1335-1345.

Jolicoeur, J., Morasse, S., Sharman, J., Tagnit-Hamou, A., Slim, F., & Page, M. (2007). Polyol-type compounds as clinker grinding aids: Influence of powder fluidity and on cement hydration. In 12th International Congress on the Chemistry of Cement (pp. 1-6).

Karakuzu, K., Kobya, V., Mardani-Aghabaglou, A., Felekoğlu, B., & Ramyar, K. (2021). Adsorption properties of polycarboxylate ether-based high range water reducing admixture on cementitious systems: A review. Construction and Building Materials, 312, 125366.

Katsioti, M., Tsakiridis, P. E., Giannatos, P., Tsibouki, Z., & Marinos, J. (2009). Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance. Construction and Building Materials, 23(5), 1954-1959.

Klimpel, R. R., & Manfroy, W. (1978). Chemical grinding aids for increasing throughput in the wet grinding of ores. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 17(4), 518-523.

Koehler, E. P., & Fowler, D. W. (2004). Development of a portable rheometer for fresh portland cement concrete.

Kong, X., Lu, Z., Shı, J., Wang, D., Hou, S., & Lıu, H. (2012). Impacts of phosphoric acid and phosphates on hydration kinetics of Portland cement. Journal of the Chinese Ceramic Society, 40(11), 1553-1558.

Lange, A., and J. Plank. (2016). Contribution of non-adsorbing polymers to cement dispersion. Cem. Concr. Res. 79 (Jan): 131–136. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.09.003.

Lartiges, B., & Somasundaran, P. (1992). Ultrafine grinding of yttria stabilized zirconia in polyacrylic acid solution, Sep. In Symp. Proc. Comminution–Theory and Practice, Phoenix, AZ, USA, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, CO (Vol. 43, pp. 585-598).

Lin, H. Y., Yang, Y. F., & Wang, Y. J. (2012). Study on Grinding Aids of Different Organic Group. In Advanced Materials Research (Vol. 476, pp. 1702-1708). Trans Tech Publications Ltd.

Liu, J., Long, H., Corin, K. C., & O'Connor, C. T. (2018). A study of the effect of grinding environment on the flotation of two copper sulphide ores. Minerals Engineering, 122, 339-345.

Lu, Z., Kong, X., Jansen, D., Zhang, C., Wang, J., Pang, X., & Yin, J. (2020). Towards a further understanding of cement hydration in the presence of triethanolamine. Cement and Concrete Research, 132, 106041.

Ma, S., Yang, J., Mo, W., Wang, G., Su, X., & Yuan, C. (2010). The effect of grinding aids on laboratory grinding of a cassiterite-polymetallic sulfide ore. In XXV International Mineral Processing Congress (pp. 1001-1008).

Madlool, N. A., Saidur, R., Hossain, M. S., & Rahim, N. A. (2011). A critical review on energy use and savings in the cement industries. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(4), 2042-2060. https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.01.005

Mallikarjunan, R., Pai, K. M., & Halasyamani, P. (1965). The effect of some surface active reagents on the comminution of quartz and calcite. Transactions. IIM, 18, 79-82.

Mardani-Aghabaglou, A., Tuyan, M., Yılmaz, G., Arıöz, Ö., & Ramyar, K. (2013). Effect of different types of superplasticizer on fresh, rheological and strength properties of self-consolidating concrete. Construction and Building Materials, 47, 1020-1025, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.105.

Mardani-Aghabaglou, A., Boyacı, O. C., Hosseinnezhad, H., Felekoğlu, B., & Ramyar, K. (2016.) Effect of gypsum type on properties of cementitious materials containing high range water reducing admixture. Cement and Concrete Composites, 68, 15-26.

Mardani-Aghabaglou, A. (2016). Portland çimentosu ve süperakışkanlaştırıcı katkı uyumunun incelenmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.

Mardani-Aghabaglou, A., Felekoğlu, B., & Ramyar, K. (2017). Effect of Cement C3A Content on Properties of Cementitious Systems Containing High-Range Water-Reducing Admixture. Journal of Materials in Civil Engineering.

Mardulier, F. J., & Wightman, D. L. (1961). The mechanism of grinding aids. In Proceedings of the American Society for Testing and Materials (Vol. 61, pp. 1078-1093).

Mishra, R. K., & Zurich, E. (2014). Comprehensive understanding of grinding aids. ZKG international, 6, 28-39.

Mishra, R. K., Flatt, R. J., & Heinz, H. (2013). Force field for tricalcium silicate and insight into nanoscale properties: cleavage, initial hydration, and adsorption of organic molecules. The Journal of Physical Chemistry C, 117(20), 10417-10432.

Mishra, R. K., Geissbuhler, D., Carmona, H. A., Wittel, F. K., Sawley, M. L., Weibel, M., ... & Flatt, R. J. (2015). En route to multi-model scheme for clinker comminution with chemical grinding aids. Advances in Applied Ceramics, 114(7), 393-401.

Mishra, R. K., Heinz, H., Zimmermann, J., Müller, T., & Flatt, R. J. (2012). Understanding the effectiveness of polycarboxylates as grinding aids. Special Publication, 288, 1-15.

Mishra, R. K., Weibel, M., Müller, T., Heinz, H., & Flatt, R. J. (2017). Energy-effective grinding of inorganic solids using organic additives. CHIMIA International Journal for Chemistry, 71(7-8), 451-460.

Moothedath, S. K., & Ahluwalia, S. C. (1992). Mechanism of action of grinding aids in comminution. Powder technology, 71(3), 229-237.

Morgan, E. D., & Class, J. F. (1965). Griffith's Theory of Rupture. Bureau Of Reclamatıon Denver Co.

Nair, P. R., & Paramasivam, R. (1999). Effect of grinding aids on the time-flow characteristics of the ground product from a batch ball mill. Powder technology, 101(1), 31-42.

Nan, W., Ghadiri, M., & Wang, Y. (2017). Analysis of powder rheometry of FT4: Effect of particle shape. Chemical Engineering Science, 173, 374-383.

Outlook, A. E. (2008). Energy Information Administration, US Department of Energy. Report No. DOE/EIA-0383, 2008.

Perez, J. P., Nonat, A., Garrault, S., Pourchet, S., & Mosquet, M. (2003). Influence of triisopropanolamine on the physico-chemical and mechanical properties of pure cement pastes and mortars. In Annales de chimie (Paris. 1914) (Vol. 28, pp. S35-S42).

Plank, J., & Hirsch, C. (2007). Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. Cement and concrete research, 37(4), 537-542.

Plank, J., Sachsenhauser, B., & De Reese, J. (2010). Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers. Cement and Concrete Research, 40(5), 699-709.

Prziwara, P., & Kwade, A. (2020). Grinding aids for dry fine grinding processes–Part I: Mechanism of action and lab-scale grinding. Powder Technology, 375, 146-160.

Prziwara, P., Breitung-Faes, S., & Kwade, A. (2018). Impact of the powder flow behavior on continuous fine grinding in dry operated stirred media mills. Minerals Engineering, 128, 215-223.

Prziwara, P., Breitung-Faes, S., & Kwade, A. (2019). Comparative study of the grinding aid effects for dry fine grinding of different materials. Minerals Engineering, 144, 106030.

Ramachandran, V. S. (1973). Action of triethanolamine on the hydration of tricalcium aluminate. Cement and Concrete Research, 3(1), 41-54.

Ramachandran, V. S., & Beaudoin, J. J. (2000). Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications. Elsevier.

Rehbinder, P. (1931). Verminderung der Ritzhärte bei Adsorption grenzflächenaktiver Stoffe. Zeitschrift für Physik, 72(3), 191-205.

Rehbinder, P. A., & Kalinkovskaya, N. (1932). Decrease in the surface energy of solid bodies and the work of dispersion during formation of an adsorption layer. Journal of Physics, 726-755.

Rose, H. E., & Sullivan, R. M. E. (1958). A treatise on the internal mechanics of ball, tube, and rod mills. Constable.

Rosskopf, P. A., Linton, F. J., & Peppler, R. B. (1975). Effect of various accelerating chemical admixtures on setting and strength development of concrete. Journal of Testing and Evaluation, 3(4), 322-330.

Scheibe, W. (1978). Der Eınsatz Von Mahlhılfsmıtteln Als Eıne Moeglıchkeıt Zur Verbessung Von Trockenen Feınmahlprozessen.

Schonert, K. (1972). Role of fracture physics in understanding comminution phenomena. Trans. AIME, 252, 21-26.

Schrabback, J. M. (2009). Polycarboxylate polymer-powered grinding efficiency. Global Cement Magazine, 14-16.

Schubert, H. (1988). Effects of fluid and additives on grinding processes. Aufbereitungstechnik, 8, 115-120.

Sha, S., Wang, M., Shi, C., & Xiao, Y. (2020). Influence of the structures of polycarboxylate superplasticizer on its performance in cement-based materials-A review. Construction and Building Materials, 233, 117257.

Shaofei, S., & Yanmei, G. (2017). The effect on the performance of cement grinding aid components. Journal of Materials, Processing and Design, 1(1), 29-39.

Sottili, L.; Padovani, D. (2011). Effect of grinding aids in the cement industry. ZKG International, 54, 3, 146-151.

Sun, Z. P., Jiang, Z. W., & Wang, Y. J. (2002). Compatibility between concrete admixtures and cement. J. Build. Mater, 5(1), 26-31.

Sun, Z., Liu, H., Ji, Y., & Pang, M. (2020). Influence of glycerin grinding aid on the compatibility between cement and polycarboxylate superplasticizer and its mechanism. Construction and Building Materials, 233, 117104.

Sun, Z., Yang, H., Shui, L., Liu, Y., Yang, X., Ji, Y., ... & Luo, Q. (2016). Preparation of polycarboxylate-based grinding aid and its influence on cement properties under laboratory condition. Construction and Building Materials, 127, 363-368.

Sverak, T. S., Baker, C. G. J., & Kozdas, O. (2013). Efficiency of grinding stabilizers in cement clinker processing. Minerals Engineering, 43, 52-57.

Tavares, L. M., Cromwell Cerqueıra, M., & Iess, J. J. (2009). Analysis of the grinding behaviour of various Portland cement clinkers. ZKG international, 62(4), 95-104.

Teoreanu, I., & Guslicov, G. (1999). Mechanisms and effects of additives from the dihydroxy-compound class on Portland cement grinding. Cement and Concrete Research, 29(1), 9-15.

Tsakalakis, K. G., & Stamboltzis, G. A. (2008). Correlation of the Blaine value and the d80 size of the cement particle size distribution. ZKG international, 61(3), 60.

Vieira, M. G., & Peres, A. E. C. (2013). Effect of rheology and dispersion degree on the regrinding of an iron ore concentrate. Journal of Materials Research and Technology, 2(4), 332-339.

Von Seebach, H. M. (1969). Die Wirkung von Dämpfen organischer Flüssigkeiten bei der Zerkleinerung von Zementklinker in Trommelmühlen. Beton-Verlag.

Westwood, A. R. C., and D. L. Goldheim. (1970). Mechanism for environmental control of drilling in MgO and CaF2 monocrystals. Journal of the American Ceramic Society 53.3: 142-147.

Yang, H., Plank, J., & Sun, Z. (2019). Investigation on the optimal chemical structure of methacrylate ester based polycarboxylate superplasticizers to be used as cement grinding aid under laboratory conditions: Effect of anionicity, side chain length and dosage on grinding efficiency, mortar workability and strength development. Construction and Building Materials, 224, 1018-1025.

Yaphary, Y. L., Yu, Z., Lam, R. H., & Lau, D. (2017). Effect of triethanolamine on cement hydration toward initial setting time. Construction and Building Materials, 141, 94-103.

Yıldız, N. (2015). Klinker Üretimi. Madencilik Türkiye Dergisi.

Yoshioka, K., Tazawa, E. I., Kawai, K., & Enohata, T. (2002). Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. Cement and concrete research, 32(10), 1507-1513.

Yusupov, T. S., & Kirillova, E. A. (2010). Surfactants in fine ore grinding. Journal of mining science, 46(5), 582-586.

Zhang, T., Gao, J., & Hu, J. (2015). Preparation of polymer-based cement grinding aid and their performance on grindability. Construction and Building Materials, 75, 163-168.

Zhang, Y. M., & Napier-Munn, T. J. (1995). Effects of particle size distribution, surface area and chemical composition on Portland cement strength. Powder Technology, 83(3), 245-252.

Zhang, Y., and X. Kong. (2015). Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes. Cem. Concr. Res. 69 (Mar): 1–9.

Zhang, Y., Fei, A., & Li, D. (2016). Utilization of waste glycerin, industry lignin and cane molasses as grinding aids in blended cement. Construction and Building Materials, 123, 785-791.

Zhao, J., Wang, D., Wang, X., & Liao, S. (2015). Characteristics and mechanism of modified triethanolamine as cement grinding aids. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 30(1), 134-141.

Zheng J.J, C.C. Harris, P. Somasundaran. (1996). Role of chemical additives in stirred media Mill grinding 5th World Congress of Chemical Engineering - American Institute of Chemical Engineers.

Zheng, J., Harris, C. C., & Somasundaran, P. (1997). The effect of additives on stirred media milling of limestone. Powder Technology, 91(3), 173-179.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yahya KAYA
Doğum Yeri ve Tarihi : Osmangazi/Bursa, 14.12.1994
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Açık Öğretim Lisesi
Lisans : Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans :

Çalıştığı Kurum/Kurumlar :

İletişim (e-posta) : yahyakaya00@gmail.com

Yayınları

- Kobya, V., Kaya, Y., & Mardani-Aghabaglou, A. (2021). Effect of amine and glycol-based grinding aids utilization rate on grinding efficiency and rheological properties of cementitious systems. Journal of Building Engineering, 103917.
- Kaya Y., Kobya V. & Mardanı Aghabaglou A. Assessment of Fresh, Rheological Properties, and Compressive Strength Performance of Cementitious System with Grinding Aids (İncelemede).
- Kaya Y. & Mardanı Aghabaglou A. Parameters Affecting Grinding Efficiency, Mechanism of Action and Effect of Grinding Aids on Some Fresh and Hardened State Properties of Cementitious Systems; A state-of-the-art review (İncelemede).
- Kaya Y., Biricik Ö., Bayqra S.H. & Mardanı Aghabaglou A. "Investigation of Rheological Properties and Thixotropic Behavior of Cementitious Systems Containing Different Types of Fibers (İncelemede).
- Biricik Ö., Bayqra S.H., Kaya Y. & Mardanı Aghabaglou A. Assessment of Mechanical Properties of Fiber Reinforced Cementitious System exposed to High Temperature (İncelemede).

Bildiriler

- Biricik Ö., Kaya Y., Bayqra S.H. & Mardanı Aghabaglou A. (2021). Effect Of Fıber Type And Utılızatıon Rate On Permeabılıty Propertıes And Freeze-Thaw Resıstance Of Mortar Mıxtures, Tam Metin Bildiri, Ejons 12th Internatıonal Congress On Mathematıc, Engıneerıng And Natural Scıences, 09 Temmuz 2021, 11 Temmuz 2021, 144 – 154
- Kaya Y., Bayqra S. H, Biricik Ö. & Mardanı Aghabaglou A. (2021). Effect Of Fıber Type And Content On Some Hardened State Propertıes Of Cementıtıous Systems Exposed To Hıgh Temperature, Özet Bildiri, Mıddle East Internatıonal

Conference On Contemporary Scıentıfıc Studıes-V, 27 Mart 2021, 28 Mart 2021, 230 - 232.

- Biricik Ö., Bayqra S. H., Kaya Y. & Mardanı Aghabaglou A. (2021). Effect Of Fiber Type And Content On Fresh And Some Hardened State Properties Of Cementitious Systems, Özet Bildiri, 34th World Conference On Applied Science, Engineering & Technology, 23 Mart 2021, 23 Mart 2021.
- Karakuzu K., Kaya Y. & Mardanı Aghabaglou A. (2020). Investigation Of Pozzolanic Activities Of New Type Pozzolanes, Özet Bildiri, 4. International Conference On Engineering Technology And Innovation (Icetı), 04 Kasım 2020, 08 Kasım 2020.
- Mardanı Aghabaglou A., Kaya Y. & Kobya V. (2020) Öğütme Kolaylaştırıcı Katkıların Enerji Verimliliğine Ve Harç Karışımlarının Yayılma Performansına Etkisi, Tam Metin Bildiri, 4. Internatıonal Academıc Studıes Conference, 28 Eylül 2020, 30 Eylül 2020, 330 - 337.
- Kaya Y., Kobya V.& Mardanı Aghabaglou A. (2021). Farklı Tipte Öğütme Kolaylaştırıcı Katkıların Öğütme Verimliliği Ve Hamur Karışımlarının Bazı Taze Hal Özelliklerine Etkisi, Özet Bildiri, 2nd Internatıonal Congress On Constructıon Materıals Engıneerıng And Archıtecture May 24, 2021 / Ankara – Turkey.

Projeler

- HDP(MH)-2020/40 nolu Bursa Uludağ Üniversitesi BAP Hızlı Destek Projesi, Amin Esaslı Trietanolamin Öğütme Kolaylaştırıcı Katkıların Esterleşme Reaksiyonu Yöntemi ile Geliştirilmesi, 2020-2021.
- 219M425, Polikarboksilat Esaslı Yüksek Oranda Su Azaltıcı Katkı Özelliklerinin Çimento-Katkı Uyumuna Etkisi, 1001 – Araştırma Projesi, Bursi ARDEB, MAG - Mühendislik Araştırma Destek Grubu, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 31.08.2020 - 31.07.2021, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 01.07.2020 - 01.01.2023.