

Kalsine Kil Katkılı Çimento Harçlarının Üretiminde Nano Silika Kullanımının Araştırılması

Investigation of the Use of Nano Silica in the Production of Calcined Clay Additive Cement Mortars

Hadaan Pehlivan* 

Dr. Öğr. Üyesi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü,
Kilis, Türkiye

* Corresponding author: hadaantaban@kilis.edu.tr

Geliş Tarihi / Received: 08.05.2023
Kabul Tarihi / Accepted: 13.07.2023

Araştırma Makalesi/Research Article
DOI: 10.5281/zenodo.8189315

ÖZET

Fillosilikatlar, kuvars ve karbonatlardan oluşan killerin yapı malzemesi olarak kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. Kalsine edilmiş ve puzolanik aktivite özelliği kazanmış killer ise önemli bir bağlayıcı malzeme grubunu oluşturmaktadır. Bu kapsamda 850 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş bentonit ve sepiyolit killeri ile üretilmiş çimento harçlarının çeşitli özellikleri nano silika kullanım miktarına bağlı olarak incelenmiştir. Çalışmada kullanılacak olan killer çimentoya göre ağırlıkça %0, %10, %20, nano silika ise %0, %0.5, %1.0 oranlarında azaltılıp ikame edilerek 40x40x160mm boyutunda üretilen çimento harç numunelerine 360 günlük eğilme ve basınç dayanım testleri yapılmıştır. Bu sonuçlara göre en yüksek çimento harç eğilme dayanımı %1.0 nano silika, %10 kalsine bentonit ve sepiyolit oranlarında sırasıyla; 9.75 MPa ve 9.47MPa; basınç dayanımı ise; 58.41 MPa ve 56.93 MPa elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dayanım, kalsine bentonit, kalsine sepiyolit, nano silika

ABSTRACT

The use of clays consisting of phyllosilicates, quartz and carbonates as building materials dates back to ancient times. Clays that have been calcined and have acquired pozzolanic activity form an important group of binder materials. In this context, various properties of cement mortars produced with bentonite and sepiolite clays calcined at 850 °C were investigated depending on the amount of nano silica usage. 360-day flexural and compressive strength tests were carried out on 40x40x160mm cement mortar samples produced by reducing and replacing the clays to be used in the study 0%, 10%, 20% by weight, and nano silica 0%, 0.5%, and 1.0% by weight. According to these results, the highest flexural strength of cement mortar was 1.0% nano silica, 10% calcined bentonite and sepiolite ratios, respectively; 9.75 MPa and 9.47MPa; compressive strength; 58.41 MPa and 56.93 MPa were obtained.

Keywords: Strength, calcined bentonite, calcined sepiolite, nano silica

1. GİRİŞ

Çimento üretimi kaynaklı karbondioksit salımları önemli çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bunun için alternatif hammaddelerin klinker üretimini sınırlamak üzere kullanılması zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Killer tarih öncesi dönemlerden günümüze kadar önemli bir yapı malzemesi

olmuştur. Kalsinasyonla puzolanik aktivite özelliği kazanabilen killerin çimento üretiminde kullanılabilmesi ekolojik kriterlere uygun olmaktadır. Bu kapsamda killerin yüksek puzolanik aktivite gösterebileceği en uygun kalsinasyon sıcaklıklarının ve süresinin belirlenmesi için araştırmaların yapılması gerekmektedir.

Killerin kalsinasyonunda mineral yapısındaki bileşik suyunun uzaklaştırılması yani dehidroksilasyon en önemli olaydır. Kil fillit minerallerini içeren OH gruplarından, kimyasal olarak bağlı su buharlaşmasından oluşur. 500 °C'nin üstündeki sıcaklık aralığında dehidroksilasyon, termal analiz eğrilerinde kil türüne göre değişen bir endotermik tepe noktası ve bir kütle kaybı ile sonuçlanır (Bennadji vd., 2008).

Killerin kalsinasyonu 600-850 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen kilin dehidroksilasyonu ile sonucu amorf bir faz oluşumuna yol açar. Bu fazdaki Si ve Al ortam sıcaklığında çimento hidrasyonu sırasında oluşan Ca(OH)_2 (portlandit) ile su varlığında kimyasal olarak reaksiyona girerek çimentomu özelliklere sahip bileşikler oluşturabilir (Hollanders vd., 2016).

Sepiyolit ve atapulgit, fillosilikatlar 2:1 zincirli silikatlar grubuna ait kil mineralleridir. Bu mineral grubunun tanımına uygun olarak (T_2O_5 (T=Si,Al,Be)) bileşimli, iki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka, buna karşılık diğer tabaka silikatlarından farklı olarak süreksiz oktahedral tabakalardan oluşurlar (Brindley & Pedro, 1972).

Sepiyolit ($\text{Mg}_8(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_2(\text{OH})_48\text{H}_2\text{O}$) bir magnezyum silikat kil mineralidir. Sepiyolitin çimentonun hidrasyonu ile üretilen Ca(OH)_2 ile reaksiyona girerek puzolanik aktivite gösterdiği bilinmektedir (Wu vd., 2021). Ancak sepiyolit puzolanik bir madde olarak oldukça inaktif olduğu ve çimentolu sistemlerin su ihtiyacını artırdığı için termal iyileştirme yapılması gerekmektedir (He vd., 1996).

Sepiyolit, geniş bir spesifik yüzey alanına sahip hafif, gözenekli ve iğne benzeri bir morfolojiye sahip bir kildir. Bu kilin yüksek yüzey alanı, gözenekliliği, olağandışı parçacık şekli, onu çok çeşitli uygulamalar için değerli bir malzeme haline getiren olağanüstü sorpsiyon kapasitesi ve fizikokimyasal özelliklerini açıklar (Murray, 2018).

Sepiyolit dünya üzerindeki kaynakları son derece az olan ve yataklarının tamamına yakınının Türkiye ve İspanya' da bulunduğu bir hammaddedir. Türkiye'de lületaşı olarak bilinen ve geleneksel bir ürün olarak ihraç edilen sepiyolit yataklarının araştırılmasına yönelik ilk çalışmalar 1988 yılında MTA Genel Müdürlüğü tarafından başlatılmıştır. Özellikle İç Anadolu Neojen Havzasının Yukarı Sakarya kesiminde ekonomik öneme sahip endüstriyel veya tabakalı tip sepiyolit yatakları, Eskişehir, Kütahya, Bursa, Isparta ve Çanakkale'de bulunmaktadır (İrkeç, 1996).

Kaolin, metakaolin ve montmorillonit gibi kil mineralleri, klinker kullanımını azaltma, hidrasyon reaksiyonlarını artırma ve CO_2 emisyonunu azaltma potansiyelleri nedeniyle genellikle çimento katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bentonit killeri 2:1 fillosilikatlar smektit grubu özellikle montmorillonit minerali içermektedir. Kimyasal formülü; $(\text{Na,Ca})(\text{Al,Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_6 n\text{H}_2\text{O}$ olan silis, alümina ve kalsiyum, sodyum, magnezyum ara tabaka katyonundan oluşur (Khandelwal & Rhee, 2022) Bentonit, sıklıkla volkanik külün alterasyonu sonucu oluşan üretilen plastik bir kildir. Smektit kristalitleri üç katmanlı kil mineralleridir. İki tetrahedral katman ve bir oktahedral katmandan oluşurlar (Allo & Murray, 2004).

Dünyada önemli bentonit yatakları Wyoming-ABD, Ponza; Sardunya-İtalya, Milos-Yunanistan, Bavyera-Almanya ve Almeria-İspanya; Türkiye'de Na-bentonit tip Tokat-Reşadiye, diğerleri ise Ca-bentonit tip ve ara tip olarak Ankara-Kalecik, Çankırı-Kurşunlu, Eldivan, Ilgaz ve Çerkeş, Çorum-Sungurlu, Balıkesir-Kepsut, Edirne-Enez, Ordu-Fatsa ve Ünye, Giresun ve Trabzon ile Konya'da bulunmaktadır (MTA, 2018).

10-200 nm boyutlu nano silika köşede paylaşan SiO₄ tetrahedral kısa mesafe amorf bir yapıda düzenlenmiş SiO₂ moleküllerinden oluşur (Bao vd., 2019). Oksijen iyonlarından daha küçük boyutlarına sahip olan Si iyonları amorf SiO₄ formundaki tüm tetrahedral boşlukları doldurur. Böylece, silika parçacığı temel birimi SiO₄ tetrahedraldir (Ritter, 1963). Nano silika yüksek puzolanik aktivite ve hidrasyon ürünleri için çekirdeklenme alanları sağlama yeteneğine sahip olduğu için betonun erken basınç dayanımını ve hidrasyon hızını artırır (Abhilash vd., 2021).

Çalışmada çimentolu sistemlerin en pahalı bileşeni olan çimento üretiminin maliyetini azaltmak ve çevre dostu olmasını sağlamak amacı ile kil ve nano katkıların birlikte kullanım olanakları araştırılmıştır. Bu çerçevede puzolan olarak; inaktif ve yaygın kullanılmayan sepiyolit ile daha aktif ve yaygın kullanılan bentonit killerin en uygun kalsinasyon koşullarında elde edilerek nano silika ile birlikte çimento harçlarının dayanım performanslarına etkisi incelenmiştir. Türkiye genelinde ve doğada oldukça yaygın olarak bulunan kil yataklarından sağlanabilecek bu hammaddelerin değerlendirilmesi çimento üretiminde karbondioksit emisyonlarını azaltmak için oldukça önemli olmaktadır.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

Çalışmada çimento harçlarını üretmek için kalsine bentonit (B), kalsine sepiyolit (S) ve nano silika (NS), standart kum ve çimento kullanılmıştır.

2.1.1. Çimento

Bu çalışmada kullanılan CEM I 42,5 R tipi Kilis Limak Çimento Fabrikasından temin edilen TS EN 197-1 standardına uygun Tablo 1'de kimyasal ve fiziksel özellikleri verilen Portland Çimentosu kullanılmıştır.

Çizelge 1. Çimentonun kimyasal ve fiziksel özellikleri

Bileşenler (%)		TSEN197-1	Fiziksel özellikler	TSEN197-1
SiO ₂	18.18		Özgül ağırlık (g/cm ³)	3.14
Al ₂ O ₃	4.83		Özgül yüzey (cm ² /g)	3303
Fe ₂ O ₃	3.18		Hacim genleşmesi (mm)	1
CaO	64.28		Priz başlangıcı (dak)	137
MgO	1.94	Max 5.0	Priz sonu (dak)	194
Na ₂ O	0.37		Su ihtiyacı (%)	27.6
K ₂ O	0.64		0,45 mm elek üstü (%)	5.7
SO ₃	2.87	Max 3.5	0.032 mm elek üstü (%)	12.0
Ç.K.	0.08	Max 5.0	Basınç dayanımı (gün)	MPa
K.K.	3.05	Max 5.0	1	20.0
Serbest kireç	1.10		2	29.4
Na ₂ O+0.658K ₂ O	0.79		7	39.3
Cl	0.007	Max 0.1	28	48.3
				Min 42.5 Max 62.5

2.1.2. Kalsine killer

Çalışmada çimentolu sistemlerin üretiminde Eskişehir-Sivrihisar'dan temin edilen beyaz dolomitli sepiyolit (içerisinde yaklaşık %70 dolomit ve %20 sepiyolit bulunan) ve Tokat-Reşadiye'den temin edilen ara tip bentonit kullanılmıştır. Killer Şekil 1'de görüldüğü gibi kül fırınında en iyi puzolanik aktivite sıcaklığı olabilecek 850 °C 'de 1 saat kalsine edilmiştir. Wu vd. (2021) çalışmasında 400, 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C'de kalsinasyona tabi tutulmuş sepiyolit ile üretilen çimento hamurlarının amorf içeriğinin sırasıyla %52.6, %56.5, %57.9, %62.1, %63.0, %65.8 ve %49.8 olduğuna, kalsine sepiyolitün puzolanik aktivitesinin esas olarak aktif Si fazı içeriği tarafından belirlendiğine ve 800 °C'de en yüksek puzolanik aktiviteyi gösterdiğine işaret etmiştir. En yüksek amorf içerik değerinin 900°C'de görüldüğünü, 1000°C'de yeni kristal fazların (enstatit, diyopsit ve kristobalit) oluşumuna bağlı amorf içeriğin düştüğünü bildirmiştir.



Şekil 1. Ham ve kalsine killer

Ham ve kalsine killere ait XRF analizleri Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2 'den kalsine killerin (sepiyolit ve bentonit) yoğunluk ve özgül yüzey alanının, ham killere (sepiyolit ve bentonit) göre azaldığı görülmektedir. Ayrıca ham ve kalsine sepiyolitün yoğunluk ve özgül yüzey alanının bentonite göre daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir.

Çizelge 2. Kalsine killerin XRF analiz sonuçları

Özellik	Ham sepiyolit (%)	Kalsine sepiyolit (%)	Ham bentonit (%)	Kalsine bentonit(%)
SiO ₂	20.27	34.49	60.14	62.50
Al ₂ O ₃	0.60	1.02	16.70	19.32
Fe ₂ O ₃	0.25	0.42	5.44	6.15
CaO	16.79	21.85	3.41	4.02
MgO	25.40	34.32	1.81	1.70
K ₂ O	0.10	0.28	1.29	1.35
Na ₂ O	0.04	1.36	2.72	2.64
SO ₃	0.01	0.03	0.11	1.02
KK	35.78	7.16	7.54	2.59
Yoğunluk(g/cm ³)	2.68	2.54	2.45	2.37
Özgül yüzey (cm ² /g)	4610	2950	3420	1230

Bu durum kalsine killerin (bentonitin) toplanması ve özgül yüzey alanının azalması ile açıklanabilir (Güneyisi vd., 2012). Aynı şekilde 830°C kalsine edilmiş sepiyolit, basınç dayanımı üzerinde olumsuz etkiye sahip olan daha düşük kalsinasyon sıcaklıklarında (20, 370, 570 °C) elde edilen ürünlere göre daha iri taneli ve daha düşük yüzey alanına sahiptir. Ancak bir harcın basınç

dayanımını kontrol eden esas olarak alkalide çözünür Si ile gösterilen amorf bileşenin içeriğidir. Kristal su ve sepiyolit yapısal kanallarındaki su, serbest sudan farklı fiziksel özelliklere sahiptir ve beton kimyasında tam olarak etkili değildir. Sepiyolit 830°C'de dehidroksilasyonu ve yıkımı, puzolanik aktivitesini oldukça yüksek bir düzeye çıkarır. Çimento harçlarında su ihtiyacının azalması parçacık boyutu, yoğunluk, özgül yüzey alanı, kristal yapı çökmesi ve su ile katı parçacıklar arasındaki fiziksel ve kimyasal reaksiyondaki değişikliklerin birleşik bir etkisidir. (He vd., 1996).

Bentonitlerin kimyasal analiz sonuçlarına göre; $Na_2O+K_2O/CaO+MgO$ değeri 1 ve daha büyük olanlar Na-bentonit; 1'den küçük ve 1/3'e kadar olanlar ara bentonit, 1/3'den küçük olanlar ise Ca-bentonit olarak kabul edilmektedir. (Akbulut, 1996). Buna göre çalışmada kullanılan ham bentonitin; $Na_2O+K_2O/CaO+MgO$ oranı $4.01/5.22=0.768$ olduğu; ayrıca içeriğinde Mg, Ca ve Na bulunduğu için ara tip bentonit sınıfında yer almaktadır. Ayrıca SiO_2 oranı 60.14 (52-66 aralığında) olduğu için ortaç (nötr) karakterli bir kayaç olarak tanımlanmaktadır. Sepiyolit mineralojik analizine göre; yaklaşık içerisinde %70 dolomit ve %20 sepiyolit olduğu belirlenmiştir.

2.1.3. Nano silika

Çimentolu sistemin üretiminde kullanılan nano silikanın (NS) kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3' de verilmiştir.

Çizelge 3. Nano silikanın kimyasal ve fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Ortalama Parçacık Boyutu(nm)	45
Safılık(%)	99.9
Yüzey Alanı (cm ² /g)	8000
Renk	Beyaz
Kristal Yapısı	Polikristal
Özkütle(g/cm ³)	2.33

2.2. Yöntem

Bu çalışmada çimentolu sistemin üretimi; kalsine killer %0, %10 ve %20, nano silika ise %0, % 0.5 ve % 1.0 oranlarında çimentoya ikame edilerek Tablo 4'de verilen karışım tasarımına göre yapılmıştır. Çimento harçlarının ASTM C187-04 (2010)'e göre yayılma çapı 110 ± 5 sabit olarak üretimi yapılmıştır. Tablo 4'e göre çimento harçlarında en düşük ve en yüksek su ihtiyacı; kontrol numunesinde 210 g ve B30NS1.0 numunesinde 250 g olarak elde edilmiştir. Aynı oranlarda malzeme kombinasyonlarında; kalsine sepiyolit katkılı çimento harçlarının su içeriğinin, kalsine bentonit katkılı çimento harçlarına göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum kalsine sepiyolit düşük sodyum (Na) oranına sahip olması açıklanabilir. Tüm çimento harçlarının su ihtiyaçları; kalsine kil (sepiyolit ve bentonit) ve nano silikat ikame oranlarının artışına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Sepiyolit betonun işlenebilirliğini olumsuz yönde etkileyen yüksek su ihtiyacı nedeniyle, kimyasal katkılar eklenmeden çimentonun yerini alması için büyük miktarlarda tamamlayıcı çimentolu malzemeler olarak kullanımı uygun değildir. Bu nedenle, az miktarda çimento (ağırlıkça %10) sepiyolit yer değiştirilmesi önerilmektedir (He vd., 1996).

Çizelge 4. Çimento harçlarının karışım tasarımı

Numune adı	Çimento (g)	Kalsine kil (g)	Nano Silikat (g)	Kum (g)	Su (g)	s/b (%)
KONTROL	450.00	0.0	0.00	1350	210	0.47
S10NS0.0	405.00	45.0	0.00	1350	216	0.48
S10NS0.5	402.75	45.0	2.25	1350	220	0.49
S10NS1.0	400.50	45.0	4.50	1350	222	0.49
S20NS0.0	360.00	90.0	0.00	1350	228	0.51
S20NS0.5	357.75	90.0	2.25	1350	230	0.51
S20NS1.0	355.50	90.0	4.50	1350	235	0.52
S30NS0.0	315.00	135.0	0.00	1350	238	0.53
S30NS0.5	312.75	135.0	2.25	1350	240	0.53
S30NS1.0	310.50	135.0	4.50	1350	242	0.54
B10NS0.0	405.00	45.0	0.00	1350	223	0.50
B10NS0.5	402.75	45.0	2.25	1350	226	0.50
B10NS1.0	400.50	45.0	4.50	1350	228	0.51
B20NS0.0	360.00	90.0	0.00	1350	233	0.52
B20NS0.5	357.75	90.0	2.25	1350	237	0.53
B20NS1.0	355.50	90.0	4.50	1350	242	0.54
B30NS0.0	315.00	135.0	0.00	1350	246	0.55
B30NS0.5	312.75	135.0	2.25	1350	248	0.55
B30NS1.0	310.50	135.0	4.50	1350	250	0.56

Çimentolu harçlarının dayanımlarını belirlemek için 40x40x160 mm boyutlarında farklı oranlarda nano silikat, kalsine sepiyolit ve bentonit katkı numuneler Şekil 2'de görüldüğü gibi üretilmiştir.



Şekil 2. 360 günlük çimento harç numuneleri

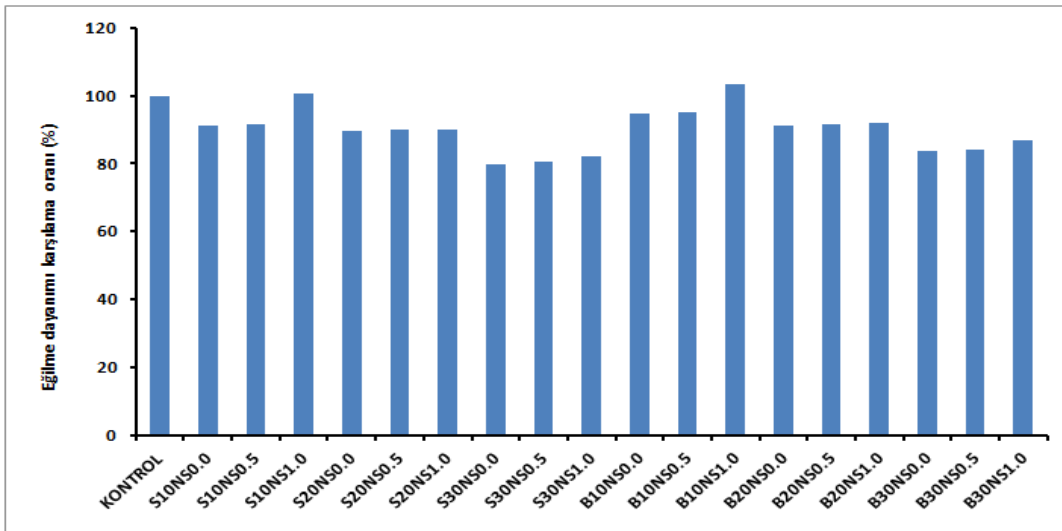
3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Farklı oranlarda nano silika ilave edilmiş kalsine sepiyolit ve bentonit katkı çimento harç numunelerinin 360 günlük eğilme ve basınç dayanım sonuçları Tablo 5'de verilmiştir.

Çizelge 5. Çimento harçlarının mekanik özellikleri

Numune adı	Eğilme Dayanımı (Mpa)	Basınç Dayanımı (Mpa)
KONTROL	9.43	55.35
S10NS0.0	8.61	51.04
S10NS0.5	8.65	53.19
S10NS1.0	9.47	56.93
S20NS0.0	8.44	43.90
S20NS0.5	8.47	45.26
S20NS1.0	8.50	48.30
S30NS0.0	7.52	33.55
S30NS0.5	7.58	34.94
S30NS1.0	7.75	38.50
B10NS0.0	8.92	51.99
B10NS0.5	8.96	52.92
B10NS1.0	9.75	58.41
B20NS0.0	8.60	45.60
B20NS0.5	8.62	47.23
B20NS1.0	8.67	49.14
B30NS0.0	7.89	37.40
B30NS0.5	7.93	38.61
B30NS1.0	8.20	40.29

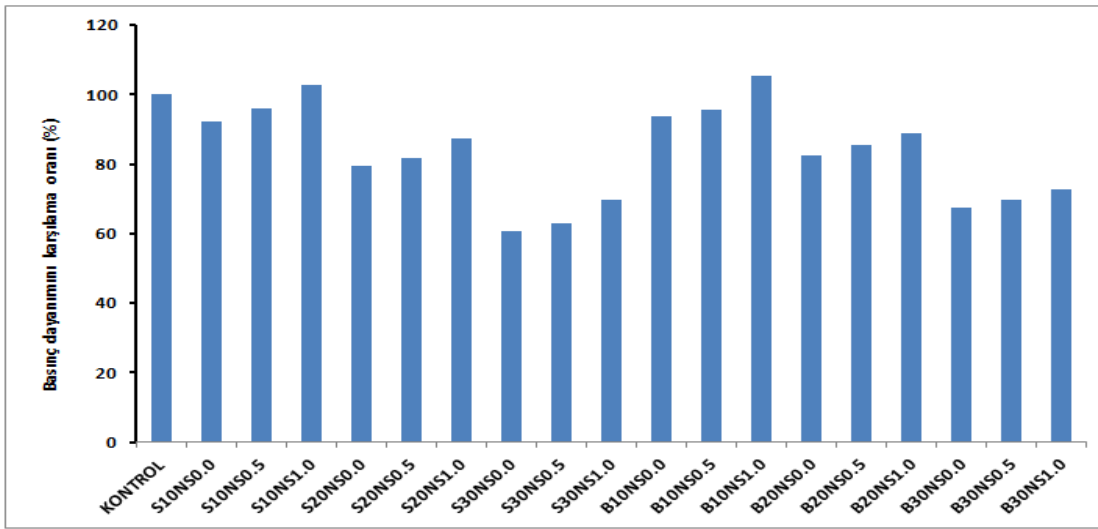
Katkılı çimento harçlarının, kontrol numunesine göre eğilme dayanımını karşılama oranları Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde, çimento harçlarında eğilme dayanımının en yüksek ve en düşük değerleri sırasıyla; B10NS1.0 ve S30NS0.0 numunesinde görülmektedir. S10NS0.0, S10NS0.5, S10NS1.0, S20NS0.0, S20NS0.5, S20NS1.0, S30NS0.0, S30NS0.5 ve S30NS1.0 kodlu çimento harçları, kontrol harçlarının eğilme dayanımının sırasıyla; %91.30, %91.73, %100.42, %89.50, %89.82, %90.14, %79.75, %80.38 ve %82.18 'ine ulaşmıştır. B10NS0.0, B10NS0.5, B10NS1.0, B20NS0.0, B20NS0.5, B20NS1.0, B30NS0.0, B30NS0.5 ve B30NS1.0 kodlu çimento harç numuneleri, kontrol harçlarının eğilme dayanımının sırasıyla; %94.59, %95.02, %103.39, %91.20, %91.41, %91.94, %83.67, %84.09 ve %86.96 'sına ulaşmıştır.



Şekil 3. 360 günlük çimento harç numunelerinin kontrol numunesine göre eğilme dayanımı karşılama oranları

Bentonit harçtaki serbest suyu emerek şişer, karışım yoğunlaşır ve böylece harcın gözenekliliği azalır. Bentonit ve kalsiyum hidroksit arasındaki puzolanik reaksiyon yoluyla daha fazla kalsiyum silikat hidrat (CSH) oluşumu da harcın geçirimsizliğini iyileştirmek için faydalıdır (Raúl vd., 1996; Wei & Gençtürk, 2019). Bu nedenle %10 bentonit ve %1.0 nano silika katkılı harçların eğilme dayanımlarında artış görülmektedir.

Katkılı çimento harçlarının, kontrol numunesine göre basınç dayanımlarını karşılama oranları Şekil 4'de verilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde, çimento harçlarında basınç dayanımının en yüksek ve en düşük değerleri sırasıyla; B10NS1.0 ve S30NS0.0 numunesinde görülmektedir. S10NS0.0, S10NS0.5, S10NS1.0, S20NS0.0, S20NS0.5, S20NS1.0, S30NS0.0, S30NS0.5 ve S30NS1.0 kodlu çimento harç numuneleri, kontrol harçlarının basınç dayanımının sırasıyla; %92.21, %96.10, %102.85, %79.31, %81.77, %87.26, %60.61, %63.13 ve %69.56'sına ulaşmıştır. B10NS0.0, B10NS0.5, B10NS1.0, B20NS0.0, B20NS0.5, B20NS1.0, B30NS0.0, B30NS0.5 ve B30NS1.0 kodlu çimento harçları, kontrol harçlarının basınç dayanımının sırasıyla; %93.93, %95.61, %105.53, %82.38, %85.33, %88.78, %67.57, %69.76 ve %72.79'ına ulaşmıştır.



Şekil 4. 360 günlük çimento harç numunelerinin kontrol numunesine göre basınç dayanımı karşılama oranları

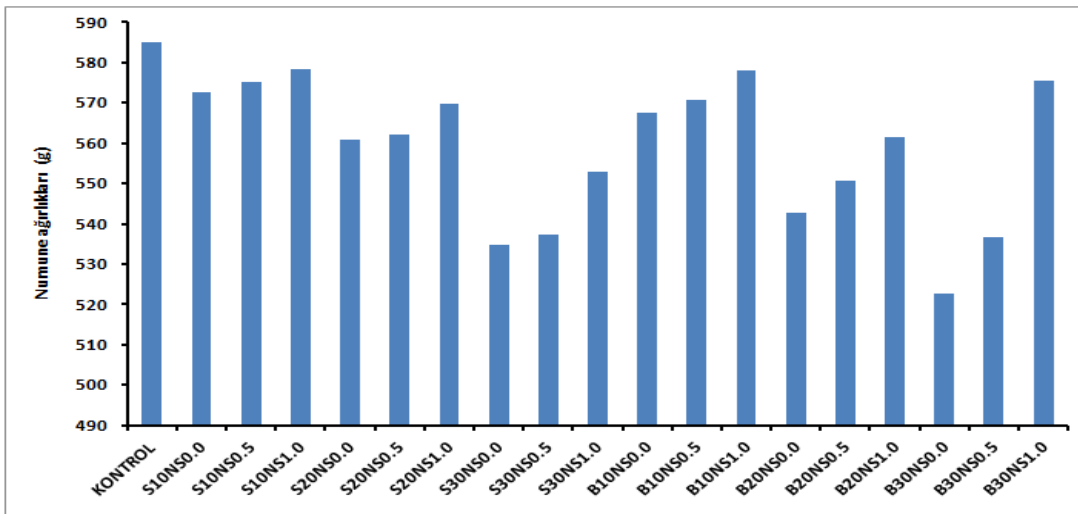
Changling vd. (1996) çalışmasında optimum sıcaklıklarda ısıtılmış Ca-Montmorillonite, Na-Montmorillonite, karışık tabaka (mika/simektit), illit ve sepiyolit killeri çimento harçlarında %30 oranında çimento ikamesi olarak kullanmıştır. İllit ve sepiyolit katkılı çimento harçlarının 28 günlük basınç dayanımlarının referans harç dayanımlarının; sadece %79-% 84'üne ulaştığını, diğer killerin referans harç dayanımlarının %113-%125 'ine ulaştığını ifade etmiştir. Kaya vd. (2015) kalsine bentoniti çimentoya % 0, % 5, % 10, % 15, % 20 ve % 25 oranlarında ikame ederek harç numuneleri üretmiştir %10 kalsine bentonit katkılı harçların 56-90 günlük eğilme ve basınç dayanımlarının referans numunesinin sırasıyla; %95.47 ve % 99'una ulaştığını bildirmiştir. Savaş vd. (2014) kuvarsit yerine % 5, % 10, % 15, % 20 ve % 25 oranlarında sepiyolit ile otoklav kürü ile üretilen gazbeton numunelerin basınç dayanımlarının; SK0 numunesinde 2.47 MPa, SK10 numunesinde ise 2.45MPa olduğunu, sepiyolit miktarı arttıkça dayanımda azalma olduğunu bildirmiştir. Bu sonuçlara göre çimentolu sistemin en iyi mekanik performansı; mikro katkı olarak %10 kalsine bentonit ve sepiyolit, nano katkı olarak %1.0 nano silika ilave edilmesi ile elde edilmiştir. Ayrıca %10 bentonit katkılı harçların, %10 sepiyolit katkılı harçlara göre daha iyi performans göstermesi literatürle örtüşmektedir.

360 günlük çimento harç numunelerinin ağırlıkları Tablo 6'da verilmiştir. Tablo 6 incelendiğinde kontrol, S10NS0.0, S10NS0.5, S10NS1.0, S20NS0.0, S20NS0.5, S20NS1.0, S30NS0.0, S30NS0.5 ve S30NS1.0 kodlu çimento harçlarının ağırlıklarının sırasıyla; 585.01, 572.49, 575.02, 578.34, 560.90, 562.26, 569.73, 534.89, 537.39, ve 552.97 olduğu; kontrol, B10NS0.0, B10NS0.5, B10NS1.0, B20NS0.0, B20NS0.5, B20NS1.0, B30NS0.0, B30NS0.5 ve B30NS1.0 kodlu çimento harç numunelerinin ağırlıklarının 585.01, 567.39, 570.71, 578.08, 542.70, 550.58, 561.48, 522.60, 536.53 ve 575.41 olduğu görülmektedir.

Çizelge 6. Çimento harçlarının ağırlıkları

Numune adı	Ağırlık (g)
KONTROL	585.01
S10NS0.0	572.49
S10NS0.5	575.02
S10NS1.0	578.34
S20NS0.0	560.90
S20NS0.5	562.26
S20NS1.0	569.73
S30NS0.0	534.89
S30NS0.5	537.39
S30NS1.0	552.97
B10NS0.0	567.39
B10NS0.5	570.71
B10NS1.0	578.08
B20NS0.0	542.70
B20NS0.5	550.58
B20NS1.0	561.48
B30NS0.0	522.60
B30NS0.5	536.53
B30NS1.0	575.41

360 günlük çimento harç numunelerinin ağırlıkları Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 5'e göre 360 günlük çimento harçlarının en düşük ve en yüksek ağırlıklarının sırasıyla; B30NS0.0 numunesinde 522.60 g ve kontrol numunesinde 585.01 g olduğu görülmektedir.



Şekil 5. 360 günlük çimento harç numunelerinin ağırlıkları

Demir (2016) Eskişehir sepiyolitini çimentoya ağırlıkça % 0, %10, %20 ve %30 oranlarında ikame ederek üretilen harç numunelerinin 7, 28 ve 56 günlük fiziksel ve mekanik özelliklerini incelediğinde; %10 sepiyolit katkılı numunelerde %0 serisine yakın sonuçlar verdiğini, hafif beton olarak kullanılabilceğini bildirmiştir. Bu çalışmada çimento harçlarının üretiminde kullanılan malzemelerin özgül ağırlıkları büyükten küçüğe göre çimento (3.14 g/cm^3), kalsine sepiyolit (2.54 g/cm^3), kalsine bentonit (2.37 g/cm^3) ve nano silikat (2.33 g/cm^3) olarak sıralanabilir. Kalsine sepiyolit ve bentonitin özgül ağırlığı çimentodan düşük olduğu için, tüm katkılı çimento harçlarının ağırlıklarının, kontrol numunelerine göre düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle kalsine kil katkılı çimentolu karışımların, hafifliğin ve yalıtım özelliklerinin tercih edileceği yerlerde kullanılması önerilebilir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada çimentolu sistemlerin üretiminde kullanılacak killerin (sepiyolit ve bentonit), en iyi puzolanik aktivite göstermesi için gerekli optimum kalsinasyon sıcaklığı, literatür ayrıntılı incelenerek dehidroksilasyonun yüksek düzeyi esas alınarak $850 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak tercih edilmiştir.

Çalışmada kullanılan Tokat-Reşadiye ham bentonitinin; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}+\text{MgO}$ oranı $4.01/5.22=0.768$ olduğu; ayrıca içeriğinde Mg, Ca ve Na bulunduğu için ara tip bentonit sınıfında yer aldığı tespit edilmiştir. Ayrıca SiO_2 oranı 60.14 olduğu için ortaç (nötr) karakterli bir kayaç olarak tanımlanmıştır. Eskişehir-Sivrihisar beyaz dolomitli sepiyolitinin mineralojik analizine göre; içerisinde yaklaşık %70 dolomit ve %20 sepiyolit olduğu belirlenmiştir.

Çimento harçlarında en düşük ve en yüksek su ihtiyacı; kontrol numunesinde 210 g ve B30NS1.0 numunesinde 250 g olarak elde edilmiştir. Aynı oranlarda malzeme kombinasyonlarında çimento harçlarının su içeriğinin; kalsine sepiyolit (düşük sodyum oranına sahip) katkılı numunelerde, kalsine bentonit katkılı numunelere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Tüm çimento harçlarının su ihtiyaçlarının; kalsine kil (sepiyolit ve bentonit) ve nano silikat ikame oranlarının artışına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Kalsine killerin yüksek su ihtiyacının çimentolu sistemin işlenebilirliğini olumsuz yönde etkilememesi için, kimyasal katkıları eklenmeden çimentonun yerini alması için en fazla %10 oranında kullanımının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Çimento harçlarının 360 günlük eğilme ve basınç dayanımının en yüksek ve en düşük değerleri sırasıyla; B10NS1.0 ve S30NS0.0 numunesinde görülmektedir. B10NS1.0 ve S10NS1.0 kodlu çimento harçları, kontrol harçlarının eğilme dayanımının sırasıyla; %103.39 ve % 100.42'sine ulaşmıştır. B10NS1.0 ve S10NS1.0 kodlu çimento harçları, kontrol harçlarının basınç dayanımının sırasıyla; %105.53 ve % 102.85'ine ulaşmıştır.

360 günlük çimento harçlarının en düşük ve en yüksek ağırlıklarının sırasıyla; B30NS0.0 numunesinde 522.60 g ve kontrol numunesinde 585.01 g olduğu görülmektedir. Kalsine sepiyolit ve bentonit katkılı tüm çimento harçlarının ağırlıklarının, kontrol numunelerine göre düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle kalsine kil katkılı çimentolu karışımların hafiflik ve yalıtım sorunlarına karşı uygun olabileceği düşünülmektedir.

Bu sonuçlara göre çimentolu sistemin en iyi mekanik performansı; mikro katkı olarak %10 kalsine bentonit ve sepiyolit, nano katkı olarak %1.0 nano silika ilavesi ile elde edilmiştir. Çimentolu karışımların en pahalı bileşeni çimento olduğu için, çimento üretiminde klinker elde edilmesi ve öğütülmesi sırasında yüksek enerji tüketimi sorunlarına karşı kil ve kil atıkları ile birlikte nano katkıların değerlendirilmesi etkili çözümler sunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Allo, W.A. & Murray, H.H., (2004). Mineralogy, chemistry and potential applications of a white bentonite in San Juan province. *Applied Clay Science*, 25, 237-243.
- Abhilash, P.P., Nayak, D.K., Sangoju, B., Kumar, R. & Kumar, V., (2021). Effect of nano-silica in concrete; a review. *Construction Building Materials*, 278, 122347.
- Akbulut, A., (1996). Bentonit. *MTA Eğitim Serisi*, 32, 78, Ankara.
- ASTM C187-04, (2010). Standard Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement. American Society for Testing and Materials. USA.
- Bao, X., Tian, Y., Yuan, L., Cui, H., Tang, W., Fung, W.H. & Qi, H., (2019). Development of high performance PCM cement composites for passive solar buildings. *Energy Building*, 194, 33-45.
- Bennadji, F.G., Beneu, B., Laval, J.P. & Blanchart, P., (2008). Structural transformations of Muscovite at high temperature by X-ray and neutron diffraction. *Applied Clay Science*, 38259, 267.
- Brindley, G.W. & Pedro, G., (1972). Report of the AIPEA Nomenclature Committee. *AIPEA Newsletter*, No:7, 8-1.
- Changling, H., Emil, M. & Bjarne, O., (1996). The treatment and pozzolanic activity of sepiolite. *Applied Clay Science*, 10, 337-349.
- Demir A., (2016). Sepiyolitli harçların mekanik ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi. *Electronic Journal of Vocational Colleges, International Multidisciplinary Congress of Euroasia*.
- Güneyisi, E., Gesoğlu, M., Özturan, T. & Mermerdaş, K., (2012). Microstructural properties and pozzolanic activity of calcined kaolins as supplementary cementing materials. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 39, 1274-1284.
- He, C., Makovicky, E. & Osbaeck, B., (1996). Thermal treatment and pozzolanic activity of sepiolite. *Applied Clay Science*, 10, 337-349.
- Hollanders, S., Adriaens, R., Skibsted, J., Cizer, Ö. & Elsen, J., (2016). Pozzolanic reactivity of pure calcined clays, *Applied Clay Science*, 132-133, 552-560.
- İrkeç, T., (1996). Lületaş, tabakalı sepiyolit, atapulgit (paligorskit). DPT VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, 1, DPT 2421-ÖİK: 480, Ankara, 5-35.
- Kavas T., Sabah E. & Çelik M.S., (2004). Structural properties of sepiolite-reinforced cement composite. *Cement and Concrete Research*, 34, 2135-2139.
- Kaya, T., Karakurt, C. & Bayazıt, Y., (2015). Kalsine edilmiş bentonitin çimento harçlarında puzolanik katkı maddesi olarak kullanılabilirliği. 2nd International Sustainable Building Symposium, Ankara.
- Khandelwal, S. & Rhee, K.Y., (2022). Evaluation of pozzolanic activity, heterogeneous nucleation, and microstructure of cement composites with modified bentonite clays. *Construction and Building Materials*, Volume 323, 126617.
- Murray, H.H., (2018). Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, 34, 39-49.
- MTA, (2018). *Dünyada ve Türkiy e'de bentonit*. Ankara.
- Raúl, F., Ruiz, A.I. & Cuevas, J., (2018). Formation of C-A-S-H phases from the interaction between concrete or cement and bentonite. *Clay Minerals*, 51, 2, 223-235.

- Ritter, D.M., (1963). Inorganic reactions and structure. By Edwin S. Gould, *Inorg. Chem.*, 2, 3, 664.
- Savaş, M., Demir, İ., Güzelküçük, S., Şengül Ç. G. & Yaprak, H., (2014). Sepiyolit ikame edilmiş gazbetonun ısı ve basınç dayanım özellikleri. *Politeknik Dergisi*, 17, 1 (Özel Sayı), 43-47.
- Wei, J. & Genctürk, B., (2019). Hydration of ternary Portland cement blends containing metakaolin and sodium bentonite. *Cement Concrete Research*, 123, 105772.
- Wu, C-R., Hong, Z-Q., Zhan, B-J., Cui, S-C. & Kou, S-C., (2021). Pozzolanic activity of calcinated low-grade natural sepiolite and its influence on the hydration of cement. *Construction and Building Materials*, 309, 125076.