Çimentonun Yüzey Modifikasyonu ve Yapı Kimyasalları Endüstrisinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Atakan Yetik

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2026

Investigation on the Surface Modification of Cement and its use in the Construction Chemicals Industry

Atakan Yetik

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Mining Enginering

January 2026

Çimentonun Yüzey Modifikasyonu ve Yapı Kimyasalları Endüstrisinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Atakan Yetik

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Cevher Hazırlama Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Hasan Serkan Gökçen

Ocak 2026

ONAY

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Atakan Yetik'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Çimentonun Yüzey Modifikasyonu ve Yapı Kimyasalları Endüstrisinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Hasan Serkan Gökçen

İkinci Danışman :

Yüksek Lisans:

Üye: Doç. Dr. Hasan Serkan Gökçen

Üye:Prof. Dr. M. M. Volkan Bozkurt

Üye: Prof. Dr. Serkan Çayırlı

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ……..…….. tarih ve ……..……. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma Tümsek

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç .Dr. Hasan Serkan Gökçen danışmanlığında hazırlamış olduğum "Çimentonun Yüzey Modifikasyonu ve Yapı Kimyasalları Endüstrisinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması" başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 12/01/2026

Atakan Yetik

İmza

T.C.
ESKİŞEHİR OSMANGAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÜRETKEN YAPAY ZEKÂ KULLANIMI BEYAN FORMU

Bu tezi/projeyi hazırlarken aşağıdaki Üretken Yapay Zekâ (ÜYZ) araçlarından destek aldığımı beyan ederim:

Aşağıdaki ÜYZ araçlarını kullandım. (Birden fazla seçenek işaretlenebilir)

☐ Claude
■ ChatGPT
☐ DeepSeek
☐ Gemini
☐ Copilot
☐ Diğer (Belirtiniz):Google Notebook LM

ÜYZ araçlarını tezimin/projemin aşağıdaki aşamalarında ilgili amaçlar için kullandım. (Birden fazla seçenek işaretlenebilir**.**

☐ Metin oluşturma
☐ Literatür tarama
■ Çeviri
☐ Düzenleme/dil kontrolü
☐ Veri işleme ve analizi
☐ Veri görselleştirme
■ Görüntü üretme
☐ Kaynakça düzenleme
☐ Diğer (Belirtiniz): ……

Bu çalışmada ÜYZ kullanımı ***Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Faaliyetlerinde Üretken Yapay Zekâ Kullanımına Dair Etik Rehber***'e ve akademik dürüstlük ilkelerine uygun şekilde gerçekleştirilmiş olup ÜYZ araçlarından alınan destek etik kurallar ve kaynak gösterme esaslarına uygun biçimde belirtilmiştir.

ÜYZ araçlarının sağladığı bilgilerin doğruluğunu kontrol ettiğimi, yanlış veya eksik bilgi bulunması halinde tüm sorumluluğun tarafıma ait olduğunu; ayrıca çalışmamla ilgili bu beyana aykırı bir durumun herhangi bir zamanda tespit edilmesi durumunda ortaya çıkabilecek akademik ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi beyan ederim.

Atakan Yetik
20/02/2026

(İmza)

ÖZET

Bu çalışmada, çimentoya hidrofobik özellik kazandırmak amacıyla yüzey modifikasyonu incelenmiş ve gerçekleştirilen modifikasyon yapı kimyasalları ürünleri üzerindeki etkileri değerlendirilmektedir. Beyaz çimento klinkerinin laboratuvar ortamında öğütme işlemi yüzey modifikasyon ajanı olarak kullanılan silan-siloksan emülsiyon katkıları ile bir karıştırmalı bilyalı değirmende gerçekleştirilmiştir. Öğütme ortamının tipi ve boyutu, değirmen karıştırma hızı ve öğütme süresi gibi kritik proses parametreleri sistematik olarak değiştirilerek kapsamlı bir deneysel matris oluşturulmuştur. Öğütme performansının yüzey modifikasyonuna etkisi, aktive oranı ve tane boyut dağılım analizleri üzerinde detaylı değerlendirilmiştir.

Elde edilen deneysel veriler bütüncül olarak değerlendirildiğinde, en yüksek aktive oranına ve uygun tane boyut dağılımını sağlayan optimum koşullar belirlenmiştir. Optimize edilen hidrofobik yüzey modifiye çimento, çimento esaslı derz dolguda bağlayıcı olarak kullanılmış ve bu sistem; kontrol derz dolgusu ve hidrofobik ajanın karışım aşamasında sonradan ilave edildiği sistem ile mekanik deneyler ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalı sonuçlar, yüzey modifikasyonu yapılan çimentonun ürün içindeki su ile şartlandırılma yapılan testlerde önemli düzeyde verim sağladığı ve su itici özelliklerin belirgin arttığını göstermiştir.

Elde edilen bulgular, hidrofobik yüzey modifikasyonunun yapı kimyasalları formülasyonlarında güvenle kullanılabilirliğini, çimento esaslı malzemelerin mekanik dayanım ve dayanıklılık performansını iyileştiren etkili bir yaklaşım olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Çimento, yüzey modifikasyonu, hidrofobik ajan, derz dolgu, mekanik dayanım

SUMMARY

In this study, surface modification was investigated in order to impart hydrophobic properties to cement, and the effects of this modification on construction chemicals products were evaluated. For this purpose, white cement clinker was ground in a laboratory-scale stirred media mill in the presence of silane–siloxane emulsions used as surface modification agents. A comprehensive experimental matrix was established by systematically varying critical process parameters such as grinding media type and size, stirrer speed and grinding time. The influence of grinding performance on surface modification was evaluated in detail through activation ratio measurements and particle size distribution analyses.

When the experimental data were evaluated holistically, the optimum operating conditions providing the highest surface activation ratio together with a suitable particle size distribution were determined. The optimized hydrophobic surface-modified cement was then used as the binder in a cement-based tile grout system and compared, through mechanical testing, with a control grout and a grout in which the hydrophobic agent was added directly during mixing. The comparative results demonstrated that the use of surface-modified cement provided significant improvements particularly in tests involving water conditioning within the product, and that the hydrophobic performance was markedly enhanced.

Overall, the findings reveal that hydrophobic surface modification can be reliably employed in construction chemicals formulations and represents an effective approach for improving the mechanical strength and durability performance of cement-based materials.

Keywords: Cement, surface modification, hydrophobic agent, tile grout, mechanical strengths

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanması sürecinde, bilgi birikimi, yaklaşımı ve her aşamada yol gösterici desteğiyle çalışmama yön veren, katkı ve teşviklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Hasan Serkan Gökçen'e; çalışma hayatına başladığım günden bu yana ilham verici vizyonu ve yapıcı yönlendirmeleriyle kariyer gelişimime önemli katkılar sunan yöneticim Dr. Utku Çağlar'a; akademiye verdikleri destek ve sağladıkları elverişli çalışma ortamı ile bu araştırmanın yürütülmesine imkân tanıyan KYK Yapı Kimyasalları yönetimine ve tüm süreç boyunca sabır ve destekleriyle her zaman yanımda olan aileme içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vii
SUMMARY viii
TEŞEKKÜR ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xv
1. GİRİŞ ve AMAÇ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4
2.1. Klinker 4
2.2. Beyaz Çimento Klinkeri 5
2.3. Çimento 5
2.4. Beyaz Çimento 7
2.5. Çimento Esaslı Derz Dolgular 8
2.6. Çimento Esaslı Malzemelerde Hidrofobik (Su İtici) Ajanlar 9
2.7. Çimentolu Malzemelerde Hidrofobik Özellik Kazandırma Yöntemleri 10
2.7.1. Yüzey işlemleri yöntemleri 11
2.7.1.1. Kaplama metoduyla yüzey işlemleri 11
2.7.1.2. Emprenye metoduyla yüzey işlemleri 13
2.7.1.3. Gözenek tıkama metoduyla yüzey işlemleri 15
2.7.2. İntegral işlem yöntemleri 15
2.7.2.1. Kuru öğütme ile modifikasyon 16
2.7.2.2. Yaş Öğütme ile modifikasyon 17
2.7.2.3. Hidrofobik katkı ilavesi 18
3. MATERYAL VE YÖNTEM 20
3.1. Materyal 20
3.1.1. Beyaz çimento klinkeri 20
3.1.2. Yüzey modifikasyon ajanları 23
3.2. Yöntem 24
3.2.1. Laboratuvar tipi karıştırmalı bilyalı değirmen ve öğütme-yüzey modifikasyonu 25

İÇİNDEKİLER

Sayfa

3.2.2. Lazer difraksiyon tane boyut analiz cihazı 28
3.2.3. Aktive oranı 29
3.2.4. Mekanik performans testleri 31
3.2.4.1. Kuru depolamadan sonra eğilme dayanımı 32
3.2.4.2. Kuru depolamadan sonra basınç dayanımı 32
3.2.4.3. Donma-çözülme çevriminden sonra eğilme ve basınç dayanımı 32
3.2.4.4. Su emme tayini 33
3.2.4.5. Büzülme tayini 33
3.2.4.6. Aşınma direnci tayini 34
3.2.5. Hesaplamalar 34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 35
4.1. Karıştırmalı Bilyalı Değirmen Öğütme Sonuçları 35
4.1.1. Öğütme süresinin tane boyuta etkisi 35
4.1.2. Karıştırma hızının tane boyuta etkisi 38
4.2. Öğütme Koşullarının Aktive Oranı Üzerindeki Etkileri 42
4.3. Mekanik Performans Testleri İçin En Uygun Öğütme Koşullarının Belirlenmesi .. 45
4.4. En Uygun Öğütme Koşullarında Farklı Hidrofobik Ajanların Aktive Oranları 47
4.5. En Uygun Öğütme Koşullar Altında Hidrofobik Ajan Dozajının Belirlenmesi 48
4.6. Mekanik Testlerde Kullanılacak Kontrol Çimentosunun Eldesi 49
4.7. Mekanik Deney Sonuçları 51
4.7.1. Eğilme dayanımı sonuçları 52
4.7.2. Basınç dayanımı Sonuçları 53
4.7.3. Aşınma direnci tayini sonuçları 55
4.7.4. Büzülme tayini sonuçları 56
4.7.5. Su emme tayini sonuçları 57
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 59
KAYNAKLAR DİZİNİ 63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. (a) silan, (b) siloksan ve (c) polisiloksan 10
2.2. Hidrofobik yüzey işlemlerinin tipolojileri (a) kaplama, (b) gözenek tıkama, (c) emprenye (Di Mundo vd, 2020'den uyarlanmıştır) 11
2.3. Kaplama metodu 12
2.4. Emprenye metodu 13
2.5. Gözenek tıkama metodu 15
2.6. Kalsitin stearik asitle kuru yöntemle yüzey modifikasyonu 17
2.7. Islak öğütme ile modifikasyon 18
3.1. Beyaz çimento klinkeri 20
3.2. Laboratuvar tipi bilyalı değirmen 21
3.3. Laboratuvar tipi titreşimli elek 22
3.4. Kanallı numune bölücü (riffle) 22
3.5. (a) Hidrofobik Ajan-1 , (b) Hidrofobik Ajan-2 , (c) Hidrofobik Ajan-3 24
3.6. Laboratuvar tipi bilyalı değirmen 26
3.7. Yüzey modifikasyon deneylerinin şeması 27
3.8. Mastersizer 3000 tane boyut analiz cihazı 29
3.9. Aktive oranı belirleme testi 31
4.1. 308 rpm'deki öğütme süresine bağlı (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi 36
4.2. 525 rpm'deki öğütme süresine bağlı (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi 36
4.3. 720rpm'deki öğütme süresine bağlı (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi 37
4.4. 1 dakika öğütme sonrası (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi 39
4.5. 3 dakika öğütme sonrası (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi 39
4.6. 5 dakika öğütme sonrası (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi 40
4.7. 7 dakika öğütme sonrası (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi 40
4.8. 9 dakika öğütme sonrası (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi 41
4.9. Öğütme süresine bağlı aktive oranlarının bilya türü ve boyutuna göre değişimi: (a) Çelik-5 mm, (b) Çelik-3 mm, (c) Alümina-5 mm, (d) Alümina-3 mm, (e) Cam-5 mm, (f) Cam-3 mm 43
4.10. D_{90} tane boyutu ve spesifik yüzey alanının (SSA) aktive oranı ile ilişkisi 44
4.11. D_{90}/aktive oranına göre uygun deneylerin belirlenmesi 46
4.12. SSA/aktive oranına göre uygun deneylerin belirlenmesi 46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

4.13. Farklı hidrofobik ajanların (a) d_{90} / aktive oranı ve (b) SSA / aktive oranı ilişkisi.... 49
4.14. Eğilme dayanımı testleri sonuçları 53
4.15. Basınç dayanımı testleri sonuçları 54
4.16. Aşınma direnci testlerinin sonuçları 55
4.17. Büzülme tayini sonuçları 56
4.18. Su emme testleri sonuçları 57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Klinkerleşme sürecindeki reaksiyonlar 4
2.2. Çimento çeşitleri (Türk Çimento, 2021)..... 6
2.3. Beyaz Çimento Mekanik ve Fiziksel Özellikler..... 7
3.1. Beyaz çimento klinkerinin kimyasal bileşimi 20
3.2. Beslemede kullanılan klinkerin tane boyut analizi..... 23
3.3. Yüzey modifikasyon ajanlarının karakteristik özellikleri 23
3.4. Laboratuvar tipi bilyalı değirmenin teknik özellikleri..... 26
3.5. Karıştırmalı bilyalı değirmendeki deney seti 28
4.1. Endüstriyel beyaz çimentonun tane boyut analizi ve aktive oranı 45
4.2. 9 ve 10 dakikalık öğütmelerin karşılaştırılması..... 47
4.3. Hidrofobik ajanların tane boyut, yüzey alanı ve aktive oranları 48
4.4. Mekanik testlerde kullanılan çimentoların karakteristikleri..... 50
4.5. Mekanik deneyde kullanılan derz dolgu formülasyonları..... 52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
µm	Mikron metre
D_{90}	Malzemenin %90'ının geçtiği boyut
D_{50}	Malzemenin %50'sinin geçtiği boyut
D_{10}	Malzemenin %10'unun geçtiği boyut
D_{1}	Malzemenin %1'inin geçtiği boyut

Kısaltmalar	**Açıklama**
C3S	Alite
EN	Avrupa Normu
C2S	Belite
SSA	Spesifik Yüzey Alanı
C4AF	Tetrakalsiyum Alimino Ferrite
TS EN	Türk Standart Avrupa Normu
TSE	Türk Standartları Enstitüsü

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Çimento, yapı sektöründe en yaygın kullanılan malzemelerden biridir. Su ile karıştırıldığında kimyasal reaksiyona girerek zamanla sertleşmekte ve yapısal bütünlüğü sağlayan bir bağlayıcı görevi üstlenmektedir. Klinkerin ince faza öğütülmesiyle elde edilmekte ve kullanılan hammaddelerin niteliği yüzünden inorganik bir yapıya sahiptir.

En sık kullanılan çimento tipi olan Portland Çimentosunun dışında, belirli mühendislik gereksinimlerini sağlayabilmek için birçok özel çimento tipi bulunmaktadır. Bu özel çimentolar, farklı üretim süreçleri, ilave ya da alternatif hammaddeler içerdiği için geleneksel çimentolardan farklı performans özellikleri gösterebilmektedir. Genellikle klasik Portland çimentosunun talep edilen performans özelliği olarak yetersiz kaldığı uygulamalarda tercih edilmektedirler.

Örneğin, geleneksel Portland Çimentoları belirli bir suya dayanıma sahip olmakla birlikte, beton uygulamalarında kullanıldıklarında oluşabilecek gözenekli yapı dış kaynaklı suyun bu boşluklara nüfuz etmesine olanak tanımaktadır. Suyun fiziksel hâli, sıcaklığı ve basıncı ile taşıdığı iyon türü ve miktarı; malzemenin özelliklerine bağlı olarak nemlenme, ıslanma, çiçeklenme, küf oluşumu, çözünme ve çatlama gibi olgulara, metallerde ise korozyona neden olabilmektedir (Dağ, 2001)

Hidrofobik modifikasyon, çimento esaslı malzemeleri dış çevrenin etkilerinden koruyarak sülfat saldırısı, karbonatlaşma, donatı korozyonu ve donma-çözülme hasarı gibi olumsuz süreçlere karşı direnci arttırmaktadır. (Zhao, vd., 2022). Su geçirimsizliğini arttırmak adına, su/çimento oranının değiştirilmesi veya yüzey kaplama uygulamaları farklı önleyici yöntemler olarak kullanılmakla birlikte, bu yaklaşımlar betonun iç yapısında suyun hareketini tamamen engelleyememektedir. Ayrıca bu yöntemler çoğu zaman yüksek işçilik, maliyet artışı ve karmaşık uygulama süreleri gibi ilave güçlükler getirebilmektedir.

Bu noktada, çimento yapısına su itici özellik kazandırılarak üretilen hidrofobik çimentolar, su emilimini azaltma amacıyla tasarlanmış özel bir çimento sınıfı olarak ortaya çıkmaktadır. Su ile temas ettiğinde yüzey gerilimi etkisi oluşturarak suyun ve nemin

malzeme içerisine nüfuzundan kaynaklanan zarar riskini önemli ölçüde azaltmaktadırlar. Hidrofobik özellik, çimento üretimi sırasında belirli katkı maddelerinin kullanımıyla veya üretim sonrası yüzey işlemleri yoluyla kazandırılabilmektedir. Böylece su geçiriminden kaynaklanabilecek potansiyel yapısal zayıflıklar azaltılmakta, yapının hizmet ömrü uzamakta ve bakım-onarım maliyetleri düşmektedir.

Geleneksel çimentolardan farklı olarak hidrofobik çimentolar suyun malzemeye nüfuz etmesini engelleyerek mikro çatlak oluşumunu azaltmakta ve donma–çözülme döngülerine karşı direnci arttırmaktadır. Bu özellik, özellikle sürekli suya maruz kalan köprüler, tüneller ve su kanalları gibi yapılarda önemli avantajlar sağlamaktadır. Su itici yapıları sayesinde hidrofobik çimentolar, yapı kimyasalları alanında da yeni kullanım alanları bulmaktadır. Su geçirimsizliğinin kritik olduğu altyapı projelerinde, sürekli neme maruz kalan yapılarda ve beton yüzeylerin nemden korunması gereken iç ve dış mekân uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedirler.

Çimento esaslı yapı kimyasalları ürünlerinin performansı, çimentonun su ile etkileşimi ve çimento tanelerinin yüzey özellikleri ile yakından ilişkilidir. Hidrolik bir bağlayıcı olan çimento, hidratasyon sürecinde yüksek miktarda suya ihtiyaç duyar; ancak bu yüksek su ihtiyacı, su emilimini artırarak dayanıklılık, aderans ve uzun vadeli performansı olumsuz etkileyebilmektedir. Bu nedenle, silikonlar, stearatlar ve oleatlar gibi hidrofobik toz katkılar, genellikle çimento esaslı derz dolgu formülasyonlarına su iticilik kazandırmak ve ürün dayanımını arttırmak amacıyla eklenmektedir. Bununla birlikte, silan ve siloksan bazlı emülsiyonlar genellikle ürün karışımı sırasında veya ürün priz bitiminden sonra yüzeye uygulanan “sonradan ilave” yöntemiyle yüzey hidrofobikliğini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır.

Literatürde silan ve siloksan esaslı hidrofobik ajanların çimentolu sistemlerde kullanımı ağırlıklı olarak sertleşmiş beton yüzeylerinin kaplanması veya karışıma katkı olarak ilave edilmesi şeklinde ele alınmıştır. Bununla birlikte, çimento yüzeyine uygulanan farklı hidrofobik modifikasyon yöntemlerinin etkinliği ve bu modifikasyonların çimento esaslı yapı kimyasalları sistemlerinin performansını hangi düzeyde etkilediği literatürde kapsamlı şekilde araştırılmamıştır. Bu bağlamda, mevcut çalışma; karıştırmalı bilyalı değirmen yardımıyla çimento yüzeyinin modifikasyonunda silan-siloksan esaslı

emülsiyonların etkinliğini değerlendirmeyi ve çimento esaslı malzemelerin fiziksel ve mekanik performansına etkilerini karşılaştırmalı olarak incelemeyi amaçlamaktadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Klinker

Kil ve kalkerin döner fırınlarda kalsinasyon ve sinterleşme aşamaları sonrası pişirilmesi sonucu elde edilen, çimento üretim sürecinin ara ürünü olarak kabul edilen rijit malzemeye klinker adı verilmektedir.

Kalsiyum kaynağı olarak kullanılan kalkerin kalsinasyonu sonucu oluşan kalsiyum oksit (CaO), kil minerallerinde bulunan alümina (Al_2O_3), silika (SiO_2) ve demir oksitlerle (Fe_2O_3) reaksiyona girerek yeni bir faz oluşturmaktadır. Bu faz, çimentonun bağlayıcılık özelliklerini sağlayan hidratasyon ürünlerinin gelişmesinde büyük önem arz etmektedir.

Kullanılan hammaddelerden kaynaklı mineralojik ve kimyasal özellikler, klinkerin boyutu, üretimi esnasında fırının profili, sıcaklık ve soğutma süreçleri klinkerleşme sürecini direkt etkilemektedir.

Dünyada temel olarak gri ve beyaz olmak üzere iki farklı renkte klinker üretilmektedir. Döner fırında klinker oluşumuna kadar olan süreçte kimyasal reaksiyonlar Çizelge 2.1'de verilmiştir. (Yeğinobalı, 2003)

Çizelge 2.1. Klinkerleşme sürecindeki reaksiyonlar

650 – 1050 °C'de faz oluşumları	
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 5CaCO_3$	$\rightarrow CA + 2C_2S + 2H_2O + 5CO_2$
$Fe_2O_3 + 2CaCO_3$	$\rightarrow C_2F + 2CO_2$
$C + O_2$	$\rightarrow CO_2$
$SiO_2 + 2CaCO_3$	$\rightarrow 2C_2S + 2CO_2$
$CaCO_3$	$\rightarrow C + CO_2$
1250 – 1450 ° C'de faz oluşumları	
$C_2F + Ca + C$	$\rightarrow C_4AF$
$CA + 2C$	$\rightarrow C_3A$
$2C + S$	$\rightarrow C_2S$
$C_2S + C$	$\rightarrow C_3S$

2.2. Beyaz Çimento Klinkeri

Beyaz çimento klinkeri, genel anlamda benzer mineralojik yapıya sahip olsa da üretiminde seçilen kil ve kalker kaynaklarının gri klinkere göre düşük derecede demir, mangan gibi renk faktörünü değiştirebilecek hammaddelerden üretilir. Beyaz klinkerde özellikle demir oksit (Fe_2O_3) miktarının önemli ölçüde az olması, üretilen klinkerin rengini açık ve beyazımsı bir renge sahip olmasını sağlar.

Beyaz çimentoda Fe_2O_3 içeriği genellikle %0,35–0,5 aralığındadır ve bu sınırın aşılması durumunda demir oksitler, klinkerin yeşilimsi bir renk tonuna sahip olmasına neden olur ve bu durum özellikle mimari uygulamalar için istenmeyen bir görünüm oluşturabilir. (Moresová & Škvára, 2001)

Hammadde seçimi genellikle demir içeriği düşük kalker ve kaolin kilidir. Pişirilmesi esnasında fırında oksitleyici atmosfer korunmaya çalışılır, yakıt olarak külü nedeniyle rengi bozabilecek kömür veya türevleri yerine doğalgaz kullanılır. Bu farklar gri çimento ve beyaz çimento için ihtiyaç duyulan gri ve beyaz klinkerler arasındaki temel farklar olarak sayılabilir. Gri klinkerler kömürümsü, agregaya benzer bir görüntüye sahipken, beyaz klinkerler sinterleşmeden kaynaklı farklılık nedeniyle daha ince bir yapıya sahip olabilir.

2.3. Çimento

Klinkerin, yaklaşık %3-5 oranında kalsiyum sülfat kaynağı (alçı, hemihidrat, anhidrit) ilave edilerek (bilyalı değirmen, dik değirmen, kombine devreler) ile öğütülmesiyle elde edilen nihai ürüne çimento denir. Su ile temas anında hidratasyon başlar, içeriğinde kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ve kalsiyum hidroksit (CaOH) gibi hidratasyon ürünleri oluşturur ve zamana bağlı dayanım kazanan bir hidrolik bağlayıcı görevini üstlenir.

TSE EN 197-1'e göre çimento katkı tipleri, miktarları ve dayanımlarına göre sınıflara ayrılmaktadır. Çimento çeşitlerine ait sınıflandırma Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Çimento çeşitleri (Türk Çimento, 2021)

Ana Tipler	Genel Çimento Tipleri		Ana Bileşenler (kütlece % olarak)										
			Klinker	Yüksek Fırın Cürufu	Silis Dumanı	Puzolan Doğal		Uçucu Kül		Pişmiş Şist	Kalker		Minör Bileşen
						Doğal	Doğal Kalsine Edilmiş	Uçucu Kül Silisli	Uçucu Kül Kalsersi		Kalker		
			K	S	D	P	Q	V	W	T	L	LL	
CEM I	Portland Çimentosu	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Portland Cüruflu Çimento	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Silis Dumanlı Çimento	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Puzolanik Çimento	CEM II/A-P	80-94	-		6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-		6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Uçucu Küllü Çimento	CEM II/A-V	80-94	-	-	-		6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-		6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Portland Pişmiş Şistli Çimento	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-		6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Portland Kalkerli Çimento	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-		6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-		6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Portland Kompoze Çimento	CEM II/A-M	80-88	12-20									0-5
		CEM II/B-M	65-79	21-35									0-5
CEM III	Yüksek Fırın Cürufu	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Puzolanik Çimento	CEM IV/A	65-89	-	-	11-35				-	-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	-	36-55				-	-	-	0-5
CEM V	Kompoze Çimento	CEM V/A	40-64	18-30	-		18-30		-	-	-	-	0-5
		CEM V/B	20-38	31-49	-	-	31-49		-	-	-	-	0-5

Farklı tip çimentolar, farklı kullanım amacına uygun olarak tasarlanmıştır. CEM I tip çimentolar en yüksek klinker içeriğine sahip ve katkısız olduğu için, yüksek dayanımlı tüm yapılarda kullanılır. CEM II tip çimentolar, içerdiği katkı miktarı nedeniyle CEM I 'e göre daha çevreci ve işlenebilir olabilir. CEM III tip çimentolar içerdiği yüksek fırın cürufu nedeniyle ısı gelişimi düşüktür ve kimyasal dayanım sunabilir. CEM IV çimentolar puzolan katkılar nedeniyle, düşük permeabilite sunabilir ve genelde su yapılarında (barajlar,

kanaletler) kullanılır. CEM V tipi çimentolar ise düşük klinker içeriği ve yüksek katkı sebebiyle yine yüksek kimyasal dayanım ve zorlu çevre şartlarına uygunluğu ile bilinir.

2.4. Beyaz Çimento

Beyaz çimento klinkerinin bir miktar alçı ile öğütülesi ile elde edilen çimento türüne beyaz portland çimento denir. Beyazlığına ve dayanım sınıfına ve içeriğine göre sınıflandırılabilmektedir. Klinker aşamasında kullanılan hammaddelerin beyaz renk veya beyaz renge yakın seçilmesi nedeniyle diğer çimentolardan farklılaşmıştır. Beyaz çimento düşük C_4AF içeriği (% 1,5'dan az) ve yüksek C_2S ve C_3S içerikleri ile karakterize olur. Yüksek C_3S kalsiyum silikat içeriği ve yüksek incelik (400-500 m^2 /kg), gerek erken dayanımların gerekse de nihai dayanımların yüksek gerçekleşmesini sağlamaktadır. (Uysal vd,. 2011) TS 21'e göre, beyaz çimento için üç standart dayanım sınıfı belirlenmiştir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Beyaz Çimento Mekanik ve Fiziksel Özellikler

Dayanım sınıfı	Beyazlık %	Basınç dayanımı (MPa)				Priz başlangıç süresi (dak)	Genleşme (mm)
		Erken dayanım		Standard dayanım			
		2 günlük	7 günlük	28 günlük			
32,5 N	70	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
	85						
32,5 R	70	≥ 10,0	-				
	85						
42, N	70	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
	85						
42,5 R	70	≥ 20,0	-				
	85						
52,5 N	70	≥ 20,0	-	≥ 52,5	-	≥ 45	
	85						
52,5 R	70	≥ 30,0	-				
	85						

Beyaz çimento genel anlamda estetik kaygı taşıyan yapı ve yapılar için kullanılır. Mimari betonlar, dekoratif yüzey ve kaplamalar, prekastlar gibi uygulamalarda kullanılabilir. Dekoratif sıvalar, derz dolguları, seramik yapıştırıcıları, su yalıtım uygulamaları gibi yapı kimyasalları alanları için oldukça uygundur. Rengi sayesinde

pigmentler gibi çeşitli renklendiriciler ile renklendirilmeye müsait olduğundan çimento esaslı derz dolgu malzemelerinde sıkça kullanılır.

2.5. Çimento Esaslı Derz Dolgular

Çimento esaslı derz dolgular, porselen, seramik, granit, mozaik ve doğal taş gibi kaplama malzemelerinin duvar veya zemine döşenmesi sonucu ortaya çıkan, iki malzeme arasında kalan boşlukları doldurmaya yarayan yapı kimyasalları ürünleridir.

Ofis, konut, ticari alan, mutfak, banyo gibi iç mekân alanlarında, teras, balkon veya cephe kaplamaları gibi dış mutfak, banyo alanlarında uygulanabilmektedir. Kullanım alanlarına bağlı olarak farklı çevresel ya da mekanik etkilere maruz kalabilmektedirler. İç mekanlarda nem ve sıcaklık değişimi, su ile doğrudan veya dolaylı temas, özellikle mutfak ya da banyo gibi alanlarda temizlik kimyasallarına maruziyet gibi çeşitli etkilere uyum sağlamaları beklenmektedirler. Dış mekanlarda ise donma çözünme, yağış, güneş ışığı maruziyeti ve geniş sıcaklık aralıklarına maruz kalabilmekte ve bu etkilere karşı dayanıklı olması beklenmektedirler.

Çimento esaslı derz dolgular genellikle toz halde sunulmaktadırlar. Yapı kimyasalları üreticileri tarafından belirlenen su oranları ile karıştırılarak işlenebilir kıvama getirilip, derz malası adı verilen ekipmanlarla uygulanmaktadırlar.

Bu ürünlerin tasarımında bağlayıcı olarak gri ya da beyaz çimento kullanılabilmektedir. Farklı renkteki kaplamaların arasında uygulanmak istenmesi gibi estetik kaygılar sebebiyle farklı renklerde üretilebilmektedir. Bu sebeple renklendirmek için pigmentler kullanılmaktadır. Pigmentlerle renklendirmeye daha müsait olması sebebiyle genellikle derz dolgu formülasyonları tasarımında beyaz çimentolar tercih edilebilmektedir. Tasarımda çimentonun yanı sıra, mineral dolgu malzemeleri, toz polimerler ve kıvam ayarlayıcılar, priz hızlandırıcılar, plastikleştiriciler hidrofobik katkılar gibi fonksiyonel katkılar kullanılabilmektedir.

2.6. Çimento Esaslı Malzemelerde Hidrofobik (Su İtici) Ajanlar

Çimento, gözenekli yapısı nedeniyle kapiler olarak su emmeye müsait bir malzemedir. Suyun yapının içine kontrol dışı dahil olması, dayanımı ve durabiliteyi ilgilendiren birçok probleme yol açmaktadır. Bu sebeple, çimento esaslı malzemelerde, su iticilik sağlamak, su geçirimsizliği arttırmak amacıyla farklı hidrofobik ajanlar kullanılmaktadır. Ana görevleri, çimento esaslı harcın gözeneklerinde ince bir film tabakası oluşturmak ve yüzey gerilimini değiştirerek, su itici hale getirmesidir.

Çimento su ile karıştırıldığında hidratasyon başlar. Su ile birleştikten sonra priz almaya başlayan çimento zamanla priz süresini tamamlar. Sertleşmiş çimento hacminin içinde poroz yapılar oluşur. Bu poroz yapılar, hidratasyon ürünlerinde var olan içsel jel boşlukları, agrega (dolgu malzemesi) granülometrisi, kimyasal büzülme ve yerleşme etkileri, su ile karışımında dışarıdan havanın hapsolması gibi sebeplerle oluşabilmektedir. Tekin vd., (2011) porozitedeki artışın çimentolu sistemlerde geçirimliliği artırdığını, bunun da zararlı iyon penetrasyonu yoluyla malzemenin uzun vadeli fiziksel direncini azalttığını belirtmiştir.

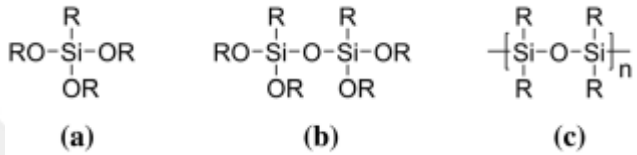
Çimento esaslı tüm ürünlerde suya karşı direnç konusu önemli bir noktada yer almaktadır. Suya karşı direncin arttırılması için hidrofobik ajanlar sıkça kullanılmaktadır. Bu ajanların kullanım amacı genel olarak kapiller su geçişini ve su emmeyi azaltmak, donma-çözünme gibi dayanımlarını iyileştirmek, ürünün stabilitesine zarar vermeden uzun vadeli performans ve bakım maliyetlerini düşürmek olabilmektedir.

Silikon bazlı bileşikler, silanlar, siloksanlar,silan-siloksan emülsiyonlar, bitkisel bazlı yağlar, yağ asitleri, parafin, balmumu, metal steratlar, stearik asit, oleik asit gibi birçok hammadde bu amaçla kullanılır. Bunların yanında talk gibi doğal olarak hidrofobik davranış gösterebilen mineraller ya da kaplı kalsit gibi sonradan hidrofobik özellik kazandırılmış mineraller de kullanılabilmektedir. Bu mineraller diğer hidrofobik katkılar ile beraber ya da tek başına da kullanılabilmektedirler.

Bu malzemeler, genel olarak ürüne toz karışım aşamasında ilave edilmektedir. Likit formda olanlar ise sertleşmiş harcın üzerine ya da taze harç karışımı aşamasında uygulanabilmektedir.

Bu çalışmada ele alınan hidrofobik yüzey modifikasyonu yaklaşımı, çimento esaslı sistemlerde hidrofobik etkinin yalnızca fiziksel bir kaplama ile değil, aynı zamanda kimyasal bağlanma mekanizması ile sağlanmasına dayanmaktadır.

Polimerik bir bileşik olan silan-siloksan esaslı ajanlar, mineral esaslı yüzeylerde su iticiliği sağlamaktadırlar. Şekil 2.1'de silan ve siloksan malzemelerin moleküler yapısını gösterilmektedir (Zheng vd., 2024).



Şekil 2.1. (a) silan, (b) siloksan ve (c) polisiloksan

Bu emülsiyonlar, uygulandıkları yüzeye penetre olmakta ve bu sayede kapiler su emilimini azaltmaktadırlar. Su ile temasa girdiğinde, silanol grupları çimento matrisi içindeki hidroksil gruplarıyla tepkimeye girerek Si-O-Si bağları oluşturabilmektedirler. Bu bağlar sayesinde çimento yüzeyinde kalıcı bir film oluşturmaktadırlar.

Yapı kimyasalları endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılan silan-siloksan emülsiyonları, su yalıtım ve kaplama gruplarında tercih edilebilmektedir.

2.7. Çimentolu Malzemelerde Hidrofobik Özellik Kazandırma Yöntemleri

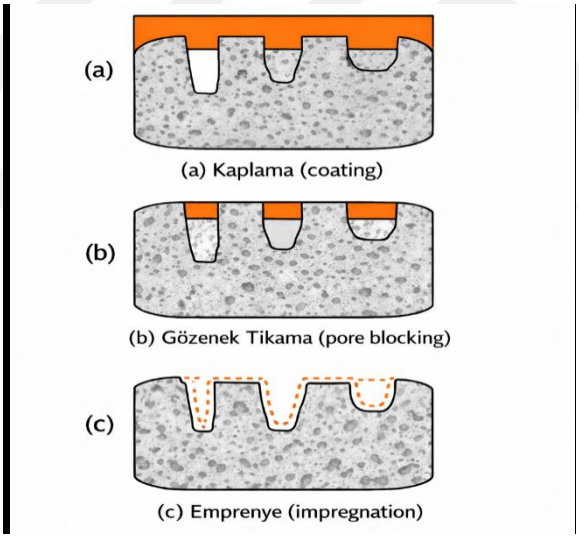
Literatürde çimentolu sistemlerde yüzey hidrofobiklik iki temel yöntemle sağlanmaktadır: yüzey işlemleri ve integral (hacimsel) modifikasyon. Yüzey işlemleri sertleşmiş malzeme kaplama veya emprenye ile hidrofobik hâle getirilmekte ancak bu yaklaşım sınırlı hizmet ömrü ve yüksek bakım gereksinimi taşımaktadır. Buna karşılık integral işlemler, hidrofobik katkıların karışım aşamasında sisteme dâhil edilmesiyle daha uzun süreli dayanım sunmaktadır. Bununla birlikte, hidrofobik toz ve katkıların karışım içinde yeterince dağılmaması mekanik özelliklerde düşüş yaratabilmektedir (Cheng, vd., 2024).

2.7.1. Yüzey işlemleri yöntemleri

Yüzey işlemleri yöntemlerinin temel niteliği, çimento uygulandıktan sonra çimentoya hidrofobiklik kazandırılmasıdır. Yani çimento üreticisi tarafından çimento üretilmiş, çimento esaslı ürün uygulanmış ve daha sonra çimentonun yüzeyi değiştirilmiştir.

Burada temel ve ayırıcı nokta, uygulanan malzemenin suya karşı direnç/iticilik göstermesi istenen dış ortama temas eden bölgesine hidrofobik nitelik kazandırmaktır.

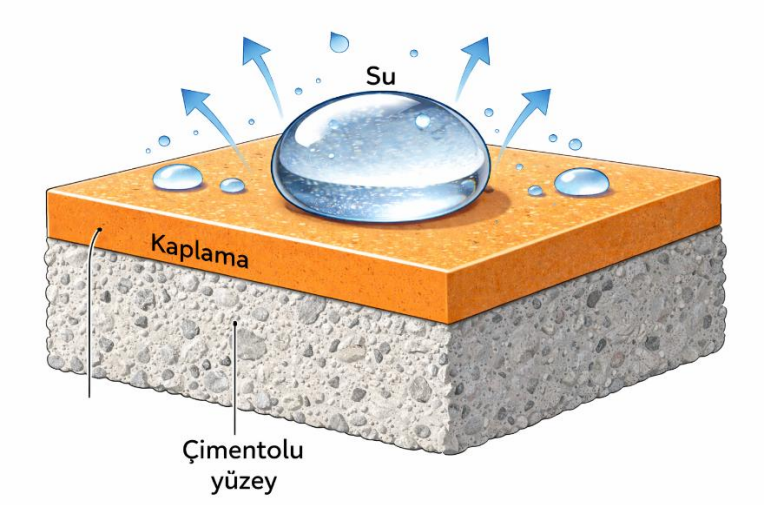
Bu yöntem, uygulama şekli ve ilgili ajanın çalışma mekanizmasına göre kaplama, emprenye ve gözenek tıkama olarak üç grupta incelenebilmektedir. Şekil 2.2'de hidrofobik yüzey işlemlerinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.2. Hidrofobik yüzey işlemlerinin tipolojileri (a) kaplama, (b) gözenek tıkama, (c) emprenye (Di Mundo vd, 2020'den uyarlanmıştır)

2.7.1.1. Kaplama metoduyla yüzey işlemleri

Bu metot, çimento esaslı yüzeyde sürekli bir film tabakası oluşturmak ve suyun yüzeye temasını fiziksel olarak engellemeyi amaçlamaktadır. Bu metotta yüzeyde sürekli, kalın ve dışarıdan görülebilen bir film tabakası yer almaktadır. Fırça, rulo, sprey gibi materyaller desteğiyle kullanılabilir. Akrilik, poliüretan, epoksiler gibi çeşitli malzemeler kullanılabilir. Şekil 2.3'te kaplama metoduna ait şematik gösterim verilmiştir.



Şekil 2.3. Kaplama metodu

Almusallam vd., (2003) beton dayanıklılığını değerlendirmek amacıyla beş genel tip yüzey kaplamasını incelemişlerdir: akrilik, polimer emülsiyon, epoksi reçine poliüretan ve klorlu kauçuk. Kaplamalar fırça ile uygulamış ve su emme, klor geçirgenliği ve kimyasal direnç açısından değerlendirme yapılmıştır. Poliüretan ve epoksi kaplamaların diğerlerine göre daha iyi performans sergilediğini göstermiştir.

Flores-Vivian vd., (2013) beton yüzeyine süperhidrofobik özellik elde etmek ve beton dayanımını korumak, su emilimini ve çevresel bozulmayı azaltacak bir yüzey kaplama çalışması yapmıştır. Hidrofobik ajan olarak PMHS (polimetilhidrosiloksan) tercih etmiştir. Siloksan ve mineral parçacık kombinasyonuyla betonun su emilimini ciddi şekilde azaltarak dayanıklılığı arttırdığını belirtmiştir.

Chen vd., (2020) yüzeye emdirilen hidrofobik emülsiyon ile kaplama yapmış ve temas açısı, su emme, aşınma dayanımı ve çiçeklenme testleri ile değerlendirmiştir. PDSM (polidimetilsiloksan) ve PMHS esaslı hidrofobik ajanlar kullanmıştır. Hidrofobik kaplamanın, nemin harç içine girmesini önleyerek kalsiyum iyonlarının migrasyonunu azalttığı ve çiçeklenmeye karşı direnci önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir.

Sprey Kaplama;

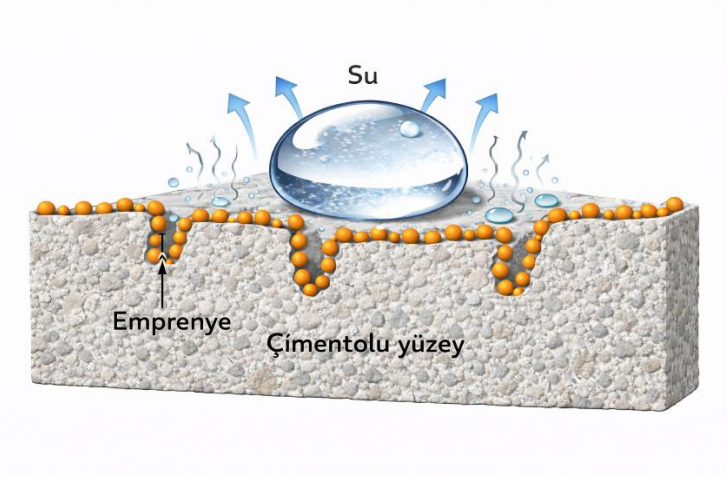
Bu metodun temel amacı, kaplanacak malzemenin üstüne bir sprey yardımıyla hidrofobik materyalin püskürtülmesini esas alır. Bu yüzden hidrofobik malzemenin

spreylenebilir viskozitede olması oldukça önemlidir. Bu yöntem ıslak ya da kuru öğütmede hidrofobik materyalin öğütme ortamında beslenmesini aşamasını da içerebilir. Çimentonun yüzey işlemiyle modifiye edilmesinde spreyleme sıkça kullanılırken, integral metotla sprey kaplama literatürde rastlanmamaktadır. Fakat farklı tip materyaller bu metot ile hidrofobik hale getirilmektedir.

Goralczyk vd., (2022), büyük alanlara uygulanabilir, maliyet etkin ve alt tabaka kısıtlaması olmayan süperhidrofobik kaplamalar üretmeyi hedeflemiştir. Bu amaçla, yüksek oranda florlanmış bir monomer ve gözenek oluşturucular içeren, Fluoropor adı verilen mikro/nano gözenekli polimer köpük çözeltisini hazırlamışlardır. Kaplama, metaller, cam, beton ve mikrofiber dokular dahil olmak üzere çeşitli alt tabakalara, basit, hızlı ve ucuz bir yöntem olan sprey kaplama tekniğiyle uygulanmıştır.

2.7.1.2. Emprenye metoduyla yüzey işlemleri

Emprenye metodunun temel farkı, çimento esaslı yüzeyin gözeneklerini tıkamadan uygulamanın tamamlanabilmesidir. Bu sayede çimento esaslı ürün nefes alırken, su emme engellenebilir. Sprey, rulo, fırça kullanılabilir. Silan, siloksan, silan-siloksan emülsiyonlar gibi düşük viskoziteye sahip ajanlar tercih edilir. Film oluşumu istenmez. Kullanılan hidrofobik ajanlar, çimento esaslı yüzeydeki gözeneklerin içine difüze olur ve –OH gruplarıyla kimyasal bağ yapabilir. Şekil 2.4'te emprenye metodunun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.4. Emprenye metodu

Medeiros ve Helene (2007), takviyeli beton yapılarda su ve klorür iyon penetrasyonunda hidrofobik ajanların etkinliğini, kılcal emme ve geçirgenlik testler ile incelemiştir. Solvent içinde dağılmış silan/siloksan'ın daha düşük viskoziteye sahip olması sayesinde suda dağılmış olana göre daha yüksek verimlilik gösterdiğini bildirmiştir.

Selander (2010),, alkilalkoksisilanlar ile beton üzerinde hidrofobik emprenyenin etkilerini, nem taşınımı, klorür girişi ve dayanıklılık açısından incelemiştir. Emprenye ajanlarının penetrasyon derinliği ve konsantrasyonu üzerinde en etkili üç faktörün süre, gözeneklilik ve doygunluk derecesi olduğunu belirtmiştir. Yüzeydeki hidrofobik etki kısa sürede kaybolsa da yeterli derinliğe ulaşan derinlik etkisinin uzun ömürlü olduğunu vurgulamıştır.

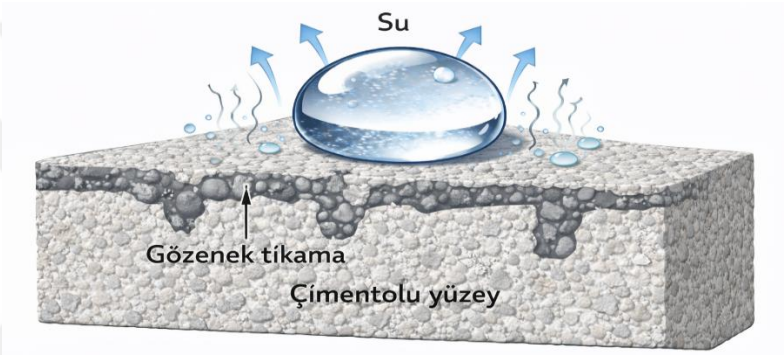
Christodoulou vd., (2013) üzerinden 20 yıl geçmiş silan ile yüzey emprenyesi yapılan tam ölçekli takviye beton köprü kirişlerinden alınan karotlar üzerine kılcal su emme testleri yaparak uzun vadeli performansını incelemiş ve 20 yıllık hizmet ömründen sonra bile suya karşı kalıcı bir koruyucu etkinin var olduğunu bildirmiştir.

Pan vd., (2017), tarafından yapılan çalışmada, doğrudan yüzey kaplama ve emprenye yöntem ile çimento hidrofobik hale getirilmiştir. Burada silan ve siloksan malzemeleri çimento malzemelerinin yüzeyindeki su veya su buharı ile temas ettiğinde hidrolize olur ve yoğuşarak polisiloksan oluşturur. Bu polisiloksandaki silanol grupları, çimento alt tabakadaki hidroksil gruplarıyla bağlar oluşturarak Si-O yapısını sıkıca bağlar. Çalışma sonucunda yüzeylerde su emiliminde %90'ı aşan tutarlı bir azalma bildirilmiştir. Silan siloksanla işlenmiş çimentolu malzeme, klorür direnci ve donma-çözülme konularında belirgin iyileşmeler göstermiştir.

Chen, vd., (2019) oktedekan karboksilik (OCA) çözeltisiyle hidrofobik empenye çalışmış, harçlarda su ve iyon penetrasyonunu engelleme mekanizmasını incelemek için deneysel testler yapmıştır. OCA ile yapılan emprenyenin kılcal emmeyi önemli ölçüde azalttığı ve emprenye miktarı arttıkça su yalıtım etkisinin arttığın bildirmiştir.

2.7.1.3. Gözenek tıkama metoduyla yüzey işlemleri

Bu metotta, yüzey üzerindeki gözeneklerin doldurulması veya daraltılması esası yer alımaktadır. Genellikle kaplama metodundaki gibi belirgin bir yüzey filmi oluşturulmaz. Eğer hidrofobik bir materyal desteği olmaz ise, bu metotta hidrofobik yüzey oluşturmaktan ziyade mekanik bir yüzey tıkama etkisi istenir. Kristalize su yalıtım ürünleri, mikro/nano dolgulu penetran sistemler ve mikro mineral esaslı malzemeler ile gözenekler doldurulur. Sodyum silikat, lityum silikat ve florosilikatlar kullanılabilir. Gözenek tıkama metoduna ait şematik gösterim Şekil 2.5.'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Gözenek tıkama metodu

Medeiros vd., (2012) korozyonu kontrol etmek amacıyla sodyum silikat ile yüzey işlemi yapmış ve su ve klorür penetrasyonundaki azaltmadaki katkılarını incelemişlerdir. Sodyum silikatın daldırma emilimini az etkilemekle birlikte, kılcal su emilimini büyük ölçüde azalttığını göstermiştir.

2.7.2. İntegral işlem yöntemleri

İntegral (hacimsel) modifikasyon, çimentolu sistemlerde hidrofobik ajanın, çimentonun su ile karışımından önce ya da karışım aşamasında sisteme dahil edildiği yaklaşımdır. Yani integral işlemlerde, yüzey işlemlerinden farklı olarak hidrofobik malzeme üretiminden önce ya da üretimi esnasında modifikasyon gerçekleşir. Yöntemde hidrofobik kazanım yalnızca yüzeyde değil, tüm hacimde etkilidir. Bu sebeple, işlem görmüş tüm kütle suyun etkilerine karşı belirli bir direnç kazanmaktadır.

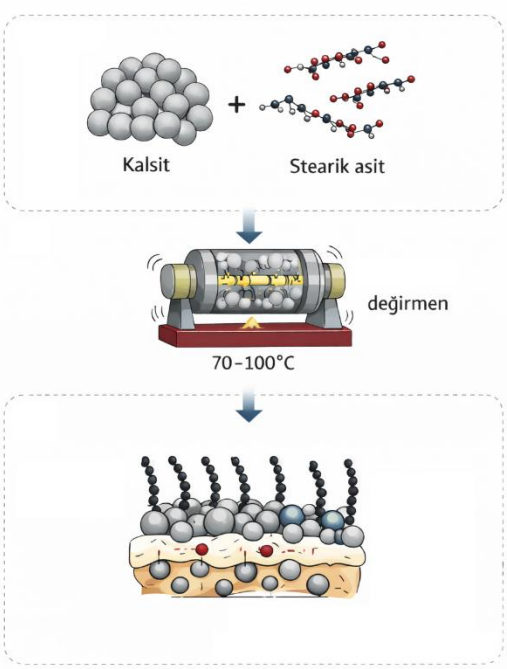
2.7.2.1. Kuru öğütme ile modifikasyon

Kuru öğütme ile modifikasyon, mineral veya çimento taneciklerinin öğütme sırasında, hidrofobik ajanlarla beraber temas ettirilerek yüzey özelliklerinin değişmesini amaçlayan bir yöntemdir.

Endüstriyel anlamda en yaygın yöntem bu konu içinde yer almaktadır. Çimento üreticileri gerekli hidrofobik katkı maddelerini, öğütme devresinde çimento ile karıştırır. Bu ajanlar, tane yüzeyine kimyasal ve fiziksel olarak tutunarak yüzey enerjisini düşürür ve hidrofobik bir tabaka oluşturur. Vavrenyuk vd. (2019), klinker ve organosilikon polimerlerin birlikte öğütülmesi (co-milling) esnasında gerçekleşen bu mekanokimyasal modifikasyon sayesinde, polimerlerin çimento taneciklerinin yüzeyine hem fiziksel hem de kimyasal olarak güçlü bir şekilde bağlandığını (chemical grafting) ifade etmektedir. Stearik asit ve oleik asit gibi yağ asitleri uygun maliyetlerinden dolayı sıkça kullanılır. Üreticinin formülasyon tercihine bağlı olarak değişmekle beraber genelde çimentonun ağırlıkça %0,1-%1 seviyelerinde ilave edilmektedir. Claesson vd., (2024)'e göre kuru yöntemle yüzey modifikasyonunda, sisteme ilave edilen yüzey aktif maddenin tamamı ürün içerisinde kaldığından, kullanılan dozaj kritik bir parametre olarak değerlendirilmektedir. Sadece çimento değil uygun mineraller bu metot ile hidrofobik hale getirebilmektedir. Şekil 2.6'da kalsitin stearik asitle kuru yöntem kullanılarak yüzey modifikasyonu eldesinin şematik gösterimi verilmiştir.

Çayırlı vd., (2020) kuru yöntem ile kalsitin stearik asit ile yüzey modifikasyonunu üzerine çalışmıştır., Bu çalışmada laboratuvar tipi karıştırmalı bilyalı değirmende hem öğütme hem de kaplama işlemlerinin tek bir ünitede gerçekleştirilmesine odaklanmaktadır. Sonuçlar, stearik asitin tane yüzeylerine adsorbe olduğunu ve topaklanmayı azalttığını belirtmiştir.

Ünal vd., (2025) kuru öğütme modifikasyonu ile üretilen hidrofobik perlit agregasının harç sistemlerine dahil edilmesinin birim hacim ağırlığı, su emme ve basınç dayanımı üzerindeki etkilerini değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, hidrofobik perlit ilavesinin harçların su emme oranlarını belirgin şekilde azalttığını, basınç dayanımı etkisinin çok az olduğunu belirtmiştir.



Şekil 2.6. Kalsitin stearik asitle kuru yöntemle yüzey modifikasyonu

Liu vd., (2018) oleik asit kullanarak modifiye edilen uçucu kül içeren Portland çimentosunun hazırlanmasını ve özelliklerinin incelenmesini amaçlamıştır. Uçucu kül ve oleik asit kuru öğütme yöntemiyle modifiye edilmiştir. En iyi genel performansı %12 modifiye uçucu kül içeren numunede tespit etmiştir.

2.7.2.2. Yaş Öğütme ile modifikasyon

Bu yöntemin kuru yöntemden farkı, öğütme işleminin sıvı ortamda yapılmasıdır. Sıvı ortamda öğütme gerçekleşirken hidrofobik ajanlar ilave edilir. Bu ajanlar da genelde likit formda olan emülsiyon, çözelti veya dispersiyonlardır. Bu yöntemde taneler arası aglomerasyon riski azaltılabilmektedir. Ortam olarak genellikle alkol bazlı çözücüler, organik solventler kullanılır. Bunun temel amacı hem hidrofobik ajanı sıvı ortamda disperse edebilmek hem de potansiyel hidratasyon başlangıcının önüne geçebilmektir. Şekil 2.7'de hidrofobik ajanın ıslak öğütme ortamında kullanımın şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.7. Islak öğütme ile modifikasyon

Li ve Guo, (2024) çalışmalarında, stearik asit ile modifiye edilmiş hidrofobik silika fümenin harç sistemlerine dahil edilmesinin basma dayanımı, su direnci ve korozyon önleyici performans üzerindeki etkilerini değerlendirmiştir. Burada stearik asitin etanol içinde çözülmesinden sonra silika fümenin ortama dahil edilip, planet tipi bilyalı değirmende öğütülmüştür. Daha sonra elde ettiği hidrofobik silika fümeyi çimento harcı karışımına ilavede ederek, modifiye silika fümenin puzolanik ve hidrofobik etkisini, mekanik dayanım ve su direncini incelemiştir.

Acar ve Acisli (2018) çalışmalarında, ıslak karıştırmalı bilyalı değirmen kullanarak doğal hidrofilik kalsitin sodyum oleat ile mekano-kimyasal yüzey modifikasyonunu incelemiş ve kalsit yüzeyini hidrofobik hale getirmek amacıyla optimum modifiye edici dozajını (5,0 ve 7,5 kg/ton), süresini (11,5 dakika) ve doğal pH değerlerini (yaklaşık 9) yüzdürme testleri ve temas açısı ölçümleri ile belirlemiştir

2.7.2.3. Hidrofobik katkı ilavesi

Bu metotta halihazırda hidrofobik özellik gösteren ya da daha önceden modifiye edilerek hidrofobik hale getirilen bir serbest akışlı bir toz ya da sıvı katkı, kütle içine karışım öncesi ya da karışım esnasında dahil edilir. Toz formda bulunan stereatlar, yağ asitleri ve fonksiyonel silokon bazlı bileşikler, sıvı formda ise silan, siloksan, silan-siloksan emülsiyonları ve sıvı silikonlar tercih edilebilmektedirler.

Shahbazi vd. (2020), petrol arıtma atığından elde edilen amorf karbon tozunun (ACP) çimentolu kompozitlerde bütünleşik hidrofobik katkı maddesi olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. ACP'nin yüksek hidrofobik karakteristiği (141,7° temas açısı) sayesinde, %15 ACP eklenmesi çimento hamurunun su emilimini %23 ve kılcal su emilimini (sorptivite) %86 oranında azaltmıştır. Bu malzeme, gözenekleri rafine ederek ve hidrofobik özelliklerini değiştirerek kompozitlerin ıslanabilirliğini düşürmüş, böylece su taşıma özelliklerini iyileştirmiştir.

Sharma ve Sharma (2021)'e ait çalışmada, hidrofobik ajanların çimento ve betonda su penetrasyonunu azaltarak dayanıklılığı artırma etkilerini özetlemektedir. Bu hidrofobik ajanlar, su ile beton yüzeyi arasındaki temas açısını yükselten ve kılcal su emilimini baskılayan, yağ asitleri, mum emülsiyonları, silanlar veya kalsiyum stearat gibi polar olmayan, lipofilik maddelerdir. Bu ajanların entegre edilmesi, su kaynaklı klorür ve sülfat gibi agresif maddelerin gözeneklere girişini kısıtlayarak zararlı reaksiyonları ve sonuçta beton hasarını önler. Hidrofobik katkıların betonun su geçirimsizlik performansını ve dayanıklılığını iyileştirdiği, basınç dayanımının ise dozaja ve kür yaşına bağlı olarak genellikle arttığı rapor edilmiştir

Jahandari vd., (2021) hem ticari hem de laboratuvarda geliştirilen entegre hidrofobik katkı maddelerinin beton özelliklerine etkilerini incelemiş ve ticari ürünlerin etkinliğinin orta düzeyde olduğunu tespit etmiştir. Laboratuvarda hazırlanan katkılar arasında kalsiyum stearat en etkili ajan olarak öne çıkmış, %4 kalsiyum stearat içeren betonun su emilim oranı 56 günde %1'e kadar düşürülerek suya dayanıklı beton standartlarını karşıladığı gösterilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Beyaz çimento klinkeri

Bu çalışmada, TS EN 197-1 standardına uygun beyaz çimento tiplerinin üretiminde kullanılan klinker kullanılmıştır. Klinkerin kimyasal bileşimi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Seramik Araştırma Merkezi laboratuvarlarında X-ışını floresans (XRF) analizi kullanılarak incelenmiştir. Çizelge 3.1'de deneylerde kullanılan beyaz çimento klinkerinin kimyasal bileşimi verilmiştir.

Çizelge 3.1. Beyaz çimento klinkerinin kimyasal bileşimi

Bileşen	MgO	Al_2O_3	SiO2	CaO	SO_3	Fe_2O_3	A.Z.
%	0,7	4,0	22,3	68,9	1,6	0,3	1,5

Deneylerde kullanılan beyaz çimento klinkerinin herhangi bir işleme tabi tutulmadan önceki hâline ait görsel Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Beyaz çimento klinkeri

Hazırlanan klinker numunesi, karıştırmalı bilyalı değirmen deneylerinde uygun ve tekrarlanabilir bir besleme boyutu elde etmek amacıyla, laboratuvar ölçekli alümina bilyalı değirmende boyut küçültme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem, kesikli öğütme koşullarında gerçekleştirilmiş; klinker kademeli olarak öğütülmüştür. Öğütme işleminin gerçekleştiği laboratuvar tipi bilyalı değirmene ait görsel Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Laboratuvar tipi bilyalı değirmen

Labaortuvar bilyalı değirmende öğütülen malzeme, her öğütme adımının ardından 425 µm açıklığa sahip elekten elenerek tüm malzemenin −425 µm boyutuna indirilmesi sağlanmıştır. Laboratuvar tipi titreşimli eleğe ait görsel Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Laboratuvar tipi titreşimli elek

Deneysel çalışmalarda kullanılacak besleme numunesi, kanallı numune bölücü (riffle) kullanılarak alt numunelere ayrılmıştır. Şekil 3.4.'te kanallı numune bölücüye ait görsel verilmiştir.



Şekil 3.4. Kanallı numune bölücü (riffle)

Kanallı numune bölücü işlemiyle homojen dağılım sağlanan besleme numunelerine ait lazer difraksiyon yöntemiyle belirlenen ortalama tane boyutu Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Beslemede kullanılan klinkerin tane boyut analizi

D_1 (µm)	D_{10} (µm)	D_{50} (µm)	D_{90} (µm)	SSA
10,4	81,2	312	550	44,14

Numune hazırlama sürecinin son aşamasında, besleme numuneleri nem içeriğinin sabitlenmesi ve öğütme davranışı üzerindeki nem etkilerinin minimize edilmesi amacıyla 105 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur.

3.1.2. Yüzey modifikasyon ajanları

Çalışmada, beyaz çimento klinkerin su ile etkileşimini azaltarak hidrofobik özellik kazandırmak amacıyla farklı yüzey modifikasyon ajanları kullanılmıştır. Hidrofobik ajanların, klinker yüzeyinde etkinlik göstererek su iticiliğin arttırılması hedeflenmektedir.

Bu kapsamda, üç farklı yüzey modifikasyon ajanı kullanılmıştır. İlgili yüzey modifikasyon ajanlarının karakteristik özellikleri Çizelge 3.3'te ve Şekil 3.5'te kullanılan ajanlar verilmiştir.

Çizelge 3.3. Yüzey modifikasyon ajanlarının karakteristik özellikleri

	Hidrofobik Ajan-1	**Hidrofobik Ajan-2**	**Hidrofobik Ajan-3**
Kimyasal bileşen	Alkoksi silan + siloksan	Alkoksi silan + siloksan	İzobütiltrietoksisilan
Yoğunluk (g/cm^3)	1	0,90	0,89
Aktif madde içeriği	Yaklaşık %65	Yaklaşık %50	%100
pH	8,4	8,35	4,5
Görünüm	Beyaz	Beyaz	Renksiz



(a) (b) (c)

Şekil 3.5. (a) Hidrofobik Ajan-1 , (b) Hidrofobik Ajan-2 , (c) Hidrofobik Ajan-3

3.2. Yöntem

Bu çalışmanın temel amacı, beyaz çimento klinkerine hidrofobik karakter kazandırmak üzere karıştırmalı bilyalı değirmende uygun proses koşulları altında yüzeyi modifiye edilmiş çimento üretmek ve bu modifikasyon yaklaşımının etkinliğini değerlendirmektir. Bu kapsamda, silan–siloksan esaslı hidrofobik bir emülsiyon olan ve referans olarak seçilen "Hidrofobik Ajan-1", öğütme işlemi sırasında sisteme beslenmiş; böylece öğütme ve yüzey modifikasyonu işlemleri eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen öğütme deneyleri sonuçları değerlendirilerek, endüstriyel beyaz çimentonun tane boyutu dağılımına en yakın değerleri sağlayan deney koşulları belirlenmiştir. Bu koşullar arasından, en yüksek aktive oranının elde edildiği deney parametreleri optimum öğütme koşulu olarak tanımlanmıştır.

Belirlenen optimum öğütme koşulları altında, üç farklı hidrofobik ajanın aktive oranı karşılaştırmalı olarak ölçülmüş; aktive oranı en yüksek olan hidrofobik ajan seçimi yapılmıştır.

Seçilen hidrofobik ajanın çimentoya ağırlıkça ilave oranını belirlemek amacıyla dozaj çalışmaları gerçekleştirilmiş; tane boyutu koşullarının korunduğu ve aktive oranının en yüksek olduğu dozaj belirlenmiştir.

Endüstriyel beyaz çimentoya ait tane boyutu kriterlerinin sağlandığı ve hidrofobik ajanın tipi ve dozajının belirlendiği öğütme koşulları altında yüzeyi modifiye edilmiş

çimento elde edilmiştir. Elde edilen bu çimento kullanılarak, mekanik testler için çimento esaslı derz dolgu numuneleri hazırlanmıştır.

Yüzeyi modifiye edilen çimentonun mekanik performansının daha sağlıklı biçimde değerlendirilebilmesi amacıyla karşılaştırma grupları oluşturulmuştur. Bu doğrultuda, hidrofobik katkının yalnızca taze karışım aşamasında su ile sonradan ilave edildiği yöntemle hazırlanan numuneler ile katkısız referans numuneler, çimento esaslı derz dolgu mekanik testleri kapsamına dahil edilmiştir. Böylece, karıştırmalı bilyalı değirmende gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu yöntemi ile taze sistemde uygulanan sonradan ilave yöntemi ve kontrol çimentosunun davranışları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Tüm numuneler, karışım oranları ve kür koşulları TS EN 13888-2:2022 standardına uygun olarak sabit tutulmuş; elde edilen veriler mekanik ve fiziksel performans kriterleri üzerinden karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Böylelikle, karıştırmalı bilyalı değirmende gerçekleştirilen yüzey modifikasyonunun nihai ürün performansına olan katkısının bilimsel olarak ortaya konulması hedeflenmiştir.

3.2.1. Laboratuvar tipi karıştırmalı bilyalı değirmen ve öğütme-yüzey modifikasyonu

Bu çalışmada kullanılan laboratuvar tipi karıştırmalı bilyalı değirmen (attritör), yüksek kesme ve darbe etkileri altında ince öğütme işlemlerinin gerçekleştirilebildiği bir öğütme ekipmanıdır. Değirmen, dikey eksenli bir karıştırıcı mil ve bu mile bağlı karıştırıcı kollardan oluşmakta olup, öğütme işlemi kapalı bir tank içerisinde gerçekleştirilmektedir.

Laboratuvar tipi karıştırmalı bilyalı değirmen Şekil 3.6’da, değirmene ait teknik özellikler ise Çizelge 3.4’te verilmiştir.

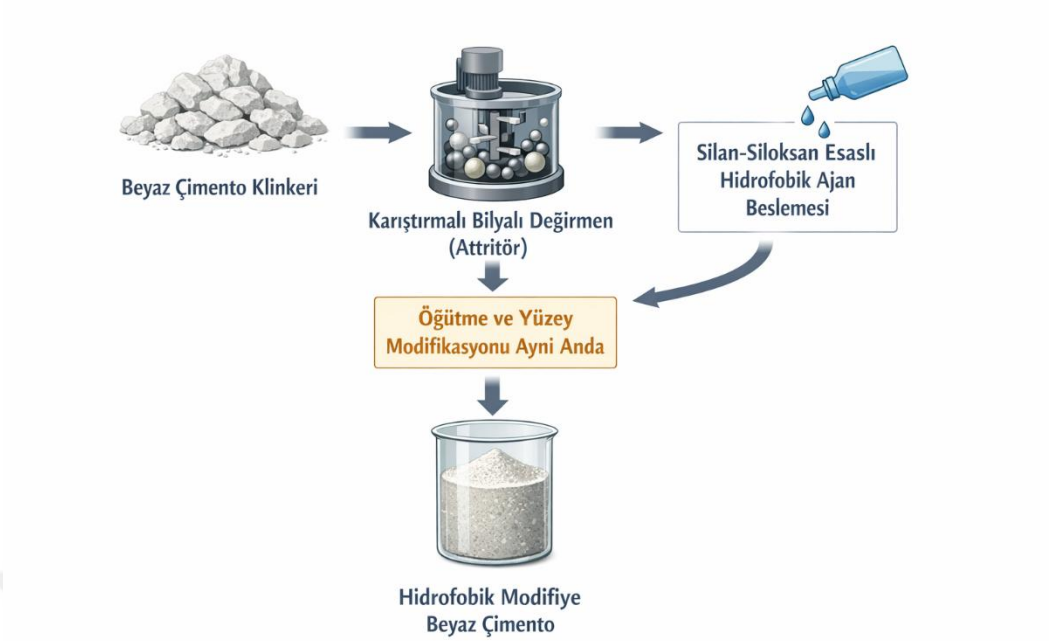


Şekil 3.6. Laboratuvar tipi bilyalı değirmen

Çizelge 3.4. Laboratuvar tipi bilyalı değirmenin teknik özellikleri

Özellikler	**Değerler**
Tank kapasitesi	750 cc
Güç	½ HP
Şaft ve kollar	Plastik kaplı paslanmaz çelik şaft ; zirkonyum oksit kaplı kollar
Karıştırıcı kol sayısı	8 adet
Karıştırıcı kol uzunluğu	57,1 mm

Homojen şekilde bölünmüş beyaz çimento klinkeri, laboratuvar ölçekli bir karıştırmalı bilyalı değirmen (attritör) kullanılarak öğütülmüştür. Öğütme işlemi sırasında, çimento tanelerine hidrofobik özellik kazandırmak amacıyla silan–siloksan esaslı bir emülsiyon hidrofobik ajan değirmene eş zamanlı olarak beslenmiştir. Bu yaklaşım ile, öğütme ve yüzey modifikasyonu işlemlerinin tek bir proses adımında gerçekleştirilmesi ve böylece tane yüzeylerinin mekanik aktivasyonla birlikte etkin bir şekilde modifiye edilmesi hedeflenmiştir. İşlemlere ait akım şeması Şekil 3.7‘daki gibidir:



Şekil 3.7. Yüzey modifikasyon deneylerinin şeması

Karıştırmalı bilyalı değirmende yapılan deneylerde bilya doluluk oranı, malzeme yükü ve boşluk doldurma oranı Eşitlik (3.2) -(3.4) yardımıyla hesaplanmıştır. Öğütme tankına, hesaplanan bilya doluluk oranı (J=0,79; U=0,32) sağlayacak şekilde bilyalar yüklenmiştir.

Her deney için kullanılmak üzere homojen olarak bölünmüş 100 gram beyaz çimento klinkerinin üstüne mikropipet yardımıyla silan-siloksan esaslı “Hidrofobik Ajan-1 ilave edilmiştir. Hidrofobik Ajan-1,proses parametrelerin optimizasyonunda referans ajan olarak seçilmiş ve klinkerin ağırlıkça %0,5’i oranında kullanılmıştır.

Hazırlanan klinker numuneleri, deney setinde belirlenen farklı karıştırma hızı ve sürelerde ayrı ayrı öğütülmüştür. Bu işlem farklı boyut ve farklı yoğunluğa sahip altı adet bilya türü için tekrarlanmıştır. Bu sayede, beş farklı süre, üç farklı karıştırma hızı, üç farklı bilya yoğunluğu ve her bilya yoğunluğu için iki boyut olmak üzere seviyelendirilmiş. Deney planında kullanılan proses parametreleri ve seviyelere ilişkin detaylar Çizelge 3.5’te verilmektedir.

Çizelge 3.5. Karıştırmalı bilyalı değirmendeki deney seti

Parametreler	Seviye sayısı	Seviyeler
Öğütme süreleri (dakika)	5	1
		3
		5
		7
		9
Karıştırma hızı (rpm)	3	308
		525
		720
Bilya yoğunluğu	3	Çelik
		Alümina
		Cam
Bilya boyutu (mm)	2	3
		5

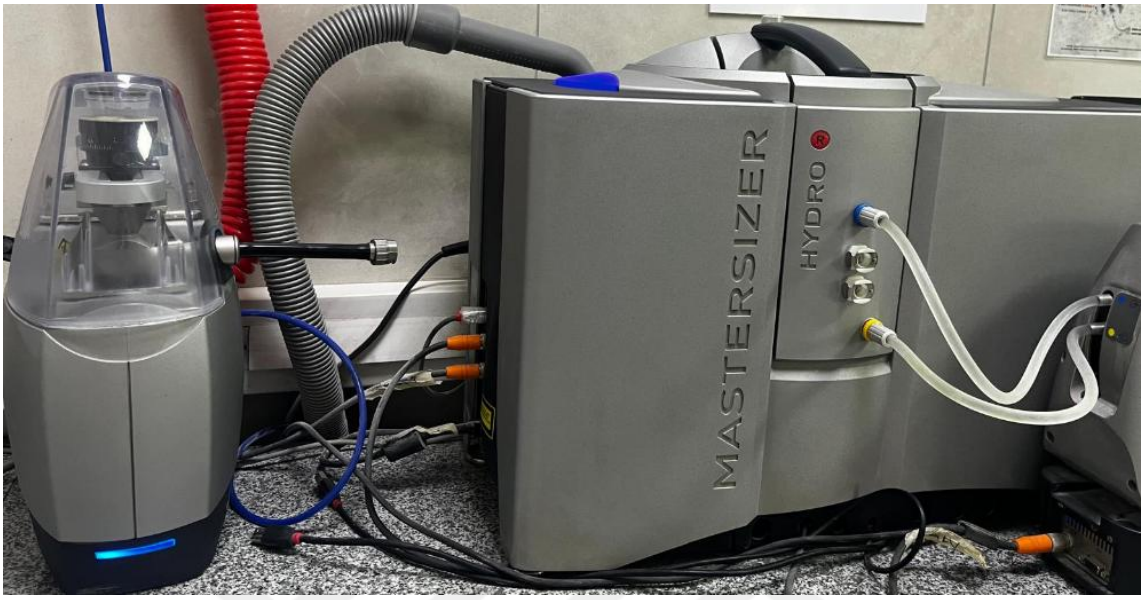
Gerçekleşen öğütme deneyleri sonunda en uygun öğütme koşulu sabit tutulmuş, bu koşullar altında en uygun hidrofobik ajan ve en uygun hidrofobik ajan dozajına yönelik karşılaştırmalı deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Lazer difraksiyon tane boyut analiz cihazı

Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin tane boyut dağılımlarının nicel olarak belirlenmesi amacıyla, lazer difraksiyon prensibine dayalı bir tane boyutu analiz cihazı olan Malvern Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical, Birleşik Krallık) kullanılmıştır. Ölçümler, tanelerin aglomerasyon etkilerinden arındırılarak serbest halde analiz edilebilmesini sağlamak üzere kuru dispersiyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen lazer difraksiyon verilerinin değerlendirilmesinde, özellikle ince taneli mineral sistemler için yaygın olarak kullanılan Fraunhofer difraksiyon modeli esas alınmış ve bu model doğrultusunda tane boyut dağılımı parametreleri hesaplanmıştır. Analizler sonucunda elde edilen tane boyut dağılımı eğrileri ve karakteristik tane boyutu değerleri (D_{10}, D_{50} ve D_{90} ve SSA gibi) kullanılarak numunelerin öğütme performansı ve homojenliği değerlendirilmiştir.

Deneylerde kullanılan lazer difraksiyon esaslı tane boyutu analiz cihazının genel görünümü Şekil 3.8'de sunulmaktadır.



Şekil 3.8. Mastersizer 3000 tane boyut analiz cihazı

3.2.3. Aktive oranı

Bu çalışmada, Çayırlı vd., (2021) tarafından önerilen aktive oran belirleme yöntemine benzer şekilde kinetik esaslı bir deneysel yaklaşım benimsenmiştir. Ancak, karıştırma hızı ve karıştırma süresi gibi test parametreleri, bu çalışmanın özgül deneysel hedefleri doğrultusunda yeniden düzenlenmiştir. Literatürde aktif oran, tane yüzeyleri üzerindeki hidrofobik ajan kaplanma derecesini nicel olarak tanımlayan bir parametre olarak kabul edilmektedir.

Bu çalışmada uygulanan deneysel protokol ardışık adımlardan oluşmaktadır. Hassas şekilde tartılan bir numune, belirli miktarda saf su içeren bir behere ilave edilmekte ve süspansiyon, önceden belirlenmiş bir karıştırma hızında çalışan manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli olarak karıştırılmaktadır. Hidrofobik olarak modifiye edilmiş taneler, yüzdürme etkisi nedeniyle hava–su ara yüzeyinde birikirken, aktive olmamış veya yetersiz şekilde aktive olmuş taneler hidrofilik karakterleri ön plana çıkması sebebiyle suyun dip tarafına doğru batmaktadır. Burada yüzen ve batan kısmın tam olarak ayrıştırılabilmesi için bir dengelenme süresine ihtiyaç duyulmaktadır. Belirlenen dengelenme süresinin ardından,

yüzeyde biriken hidrofobik davranış gösteren fraksiyon dikkatli bir filtrasyon işlemiyle sistematik olarak toplanmakta, kontrollü koşullar altında kurutulmakta ve gravimetrik olarak miktarları belirlenmektedir. Benzer şekilde numunenin hidrofilik özellik gösteren batan kısmı dekantasyon işlemiyle alınarak kurutulmakta ve gravimetrik olarak miktarı belirlenmektedir. Bu sayede yüzen ve batan fraksiyonların kütleleri toplam besleme miktarıyla karşılaştırılarak kütle denkliği sağlanmış, böylece deney sırasında oluşabilecek kütle kayıpları izlenmiş ve her iki fraksiyon için çift taraflı doğrulama yapılmıştır. Aktive oranı, yüzen fraksiyonun kütlesinin başlangıç numune kütlesine oranının yüzdesi olarak hesaplanmakta olup, kaplama işlemiyle elde edilen yüzey modifikasyonunun etkinliğini nicel ve tekrarlanabilir şekilde değerlendirmeye olanak sağlamaktadır.

Bu yöntemde deneysel uygulama şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Öncelikle, boş ve temiz bir beher tartılarak kütlesi kaydedilmiştir. Daha sonra, 1,5 g yüzeyi hidrofobik olarak modifiye edilmiş çimento manyetik karıştırıcı kullanılarak 200 mL deiyonize su içeren behere ilave edilmiştir. Numunenin su içine ilavesi esnasında oluşabilecek aglomerasyonların su içine doğrudan çökmesini engellemek amacıyla elek üzerinden aktarım sağlanmıştır. Hidrofobik tanelerin yüzey gerilimi etkisiyle su yüzeye taşınmasını sağlayacak türbülansı sağlamak, aşırı vorteks ve yeniden dağılmayı önlemek için manyetik karıştırma çubuğu yardımıyla ön denemelerde belirlenen 1500 rpm karıştırma hızında 1 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından 1 saat dengeleme süresi su yüzeyinde biriken yüzen taneler filtre kâğıdı kullanılarak toplanmıştır. Çöken malzemeyi içeren beherler, 100 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuş ve ardından yeniden tartılmıştır. Her bir deney beş tekrar sayısında gerçekleşmiştir. Tekrarlar arasında standart sapma değerleri %5'in altında bulunduğu için sonuçların aritmetik ortalamaları kullanılmıştır. Yüzen fraksiyon oranı, başlangıçta suya ilave edilen toplam çimento miktarı esas alınarak hesaplanmıştır.

Aktive oranı (%) aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenmiştir:

$$\text{Aktive oranı (\%)} = \frac{M_p}{M_p + M_t} \times 100 \tag{3.1}$$

Burada;

M_p: Yüzen çimento miktarı (g)

M_t: Çöken çimento miktarı (g) olarak tanımlanmaktadır.

Bu yöntemde yüzeyde biriken fraksiyonun hidrofobik karakter kazanmış, çöken fraksiyonun ise modifikasyon derecesi düşük tanelerin temsil ettiği kabul edilmektedir. Aktive oranının belirlenmesi aşamasında manyetik karıştırıcı üzerindeki beherin görüntüsü Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Aktive oranı belirleme testi

3.2.4. Mekanik performans testleri

Elde edilen malzemelerin ürün formülasyonu içerisindeki performanslarının belirlenmesi ve karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi amacıyla, ilgili ürün standardı TS EN 13888 standardına uygunluk kapsamında yetkinlik ve akreditasyona sahip KYK Yapı Kimyasalları laboratuvarlarında bir dizi standart deney gerçekleştirilmiştir. İlgili deneysel prosedürler aşağıda ayrıntılı olarak sunulmaktadır.

3.2.4.1. Kuru depolamadan sonra eğilme dayanımı

Standart koşullarda eğilme dayanımı deneyi, TS EN 13888-2:2022 standardına ve ilgili atıf standardı olan EN 196-1:2016 hükümlerine uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla hazırlanan prizmatik numuneler (40 × 40 × 160 mm), kür işleminin tamamlanmasının ardından eğilme dayanımı test cihazının destek makaraları üzerine, boyuna eksenleri desteklere dik olacak şekilde yerleştirilmiştir.

Yükleme işlemi, EN 196-1:2016 standardının 9.1 maddesinde tanımlanan prosedüre uygun olarak, düşey doğrultuda ve sürekli artan yükleme hızıyla uygulanmıştır. Numuneler, kırılma meydana gelinceye kadar yük altında tutulmuş ve kırılma anındaki maksimum yük esas alınarak eğilme dayanımı hesaplanmıştır. Eğilme deneyi sırasında elde edilen prizmanın iki yarısı, daha sonra basınç dayanımı deneyinde kullanılmak üzere standart koşullarda muhafaza edilmiştir.

3.2.4.2. Kuru depolamadan sonra basınç dayanımı

Basınç dayanımı deneyi, TS EN 13888-2:2022 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Basınç dayanımı deneyi, 40 × 40 × 160 mm boyutlarında eğilme dayanımı için hazırlanan numunelerin 40x40 yüzeyleri üstünde gerçekleşmiştir. Kalıptan çıkarılan numuneler, kürlenmenin sağlanması amacıyla (23 ± 2) °C sıcaklık ve (%50 ± 5) bağıl nem koşullarında 28 gün süreyle muhafaza edilmiştir. Kür süresinin tamamlanmasının ardından numuneler basınç dayanımı test cihazına yerleştirilmiş ve yük, kırılma meydana gelene kadar üniform olarak uygulanmıştır.

3.2.4.3. Donma-çözülme çevriminden sonra eğilme ve basınç dayanımı

Donma–çözülme çevrimi sonrası eğilme ve basınç dayanımı deneyleri, TS EN 13888-2:2022 standartı esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda hazırlanan prizmatik 40 × 40 × 160 mm numuneler, öncelikle (23 ± 2) °C sıcaklık ve (%50 ± 5) bağıl nem koşullarında 6 gün süreyle standart kür altında bekletilmiş, ardından 21 gün boyunca (20 ± 3) °C sıcaklıktaki su içerisinde şartlandırılmıştır. Şartlandırma sürecinin tamamlanmasının ardından numuneler, toplam 25 donma–çözünme çevrimine tabi tutulmuştur. Her bir

çevrimde numuneler sudan çıkarıldıktan sonra sıcaklık 2 saat ± 20 dakika içerisinde (-15 ± 3) °C'ye düşürülmüş ve bu sıcaklıkta 2 saat ± 20 dakika süreyle bekletilmiştir. Daha sonra numuneler (20 ± 3) °C sıcaklıktaki su içerisine yerleştirilmiş ve su sıcaklığının en az 2 saat ± 20 dakika içerisinde (15 ± 3) °C'ye yükselmesi sağlanmıştır. Yirmi beş çevrimlik işlemler tamamlandıktan sonra numunelerin yüzeylerindeki serbest su uzaklaştırılmış ve numuneler önce eğilme dayanımı deneyine tabi tutulmuştur. Eğilme dayanımı sonrasında elde edilen yarım prizma parçalar üzerinde basınç dayanımı deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen mekanik dayanım sonuçları, standart kür koşullarında test edilen referans numunelerle karşılaştırılmış ve donma–çözünme çevrimlerinin malzeme performansı üzerindeki etkisi bu karşılaştırma doğrultusunda değerlendirilmiştir.

3.2.4.4. Su emme tayini

Su emme deneyi, TS EN 13888-2:2022 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler, (23 ± 2) °C sıcaklık ve (%50 ± 5) bağıl nem koşullarında 28 gün süreyle kürlenmiştir. Kür süresinin ardından kurutulmuş numuneler, (23 ± 2) °C sıcaklıktaki su içerisinde 30 dakika ve 240 dakika süreyle bekletilmiştir. Daldırma sonrası kütle artışı ölçülmüş ve su emme değeri, kuru kütleye göre ağırlık artışının yüzdesi olarak hesaplanmıştır.

3.2.4.5. Büzülme tayini

Büzülme (rötre) tayini, TS EN 13888-2:2022 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Derz harcı numuneleri, standardın öngördüğü boyut ve geometrilere sahip kalıplar kullanılarak hazırlanmıştır. Numuneler kalıptan çıkarıldıktan sonra, kürlenmenin sağlanması amacıyla (23 ± 2) °C sıcaklık ve (%50 ± 5) bağıl nem koşullarında 28 gün süreyle muhafaza edilmiştir.

Kür süresinin tamamlanmasının ardından numunelerin başlangıç boyları hassas ölçüm ekipmanları kullanılarak belirlenmiş ve kayıt altına alınmıştır. Daha sonra numuneler, standartta tanımlanan koşullar altında depolanmaya devam edilmiş ve belirli süre sonunda nihai boy ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerde meydana gelen boy değişimi esas alınarak doğrusal büzülme değerleri hesaplanmıştır.

Elde edilen büzülme değerleri, derz dolgu malzemelerinin hacimsel kararlılığının değerlendirilmesinde ve farklı formülasyonların rötre davranışlarının karşılaştırılmasında kullanılmıştır.

3.2.4.6. Aşınma direnci tayini

Aşınma direnci deneyi, TS EN 13888-2:2022 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Derz harcı numuneleri, standartta tanımlanan boyut ve geometriye sahip kalıplar kullanılarak hazırlanmıştır. Kalıptan çıkarılan numuneler, kürlenmenin sağlanması amacıyla (23 ± 2) °C sıcaklık ve (%50 ± 5) bağıl nem koşullarında 28 gün süreyle muhafaza edilmiştir.

Kür süresinin tamamlanmasının ardından numuneler, standardın öngördüğü aşındırıcı sistem kullanılarak kontrollü aşınma işlemine tabi tutulmuştur. Belirli sayıda çevrim ve yük altında gerçekleştirilen aşınma işlemi sonrasında, numunelerde meydana gelen kütle kaybı veya aşınma derinliği ölçülmüştür. Elde edilen aşınma değerleri, derz dolgu malzemelerinin mekanik etkilere karşı dayanımının değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

3.2.5. Hesaplamalar

Karıştırmalı değirmen için ihtiyaç duyulan, bilya doluluk oranı (J), malzeme yükü (fc) ve boşluk doldurma oranları aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır:

$$fc = \frac{\text{Malzeme Miktarı /Malzeme Yoğunluğu}}{\text{Değirmen Hacmi}} \times \frac{1}{0,6} \tag{3.2}$$

$$J = \frac{\text{Bilya miktarı /Bilya Yoğunluğu}}{\text{Değirmen Hacmi}} \times \frac{1}{0,6} \tag{3.3}$$

$$U = \frac{fc}{0,4 \text{ x } J} \tag{3.4}$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Karıştırmalı Bilyalı Değirmen Öğütme Sonuçları

Beyaz çimento klinkerine hidrofobik özellik kazandırmak amacıyla silan–siloksan esaslı bir emülsiyon kullanılarak gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu süreci kapsamlı ve sistematik bir deneysel program çerçevesinde incelenmiştir. Yüzey modifikasyonu işlemi, laboratuvar ölçekli bir karıştırmalı bilyalı değirmende (attritör) gerçekleştirilmiş; öğütme süresi ve değirmen karıştırma hızı gibi kritik proses parametreleri sistematik olarak incelenmiştir.

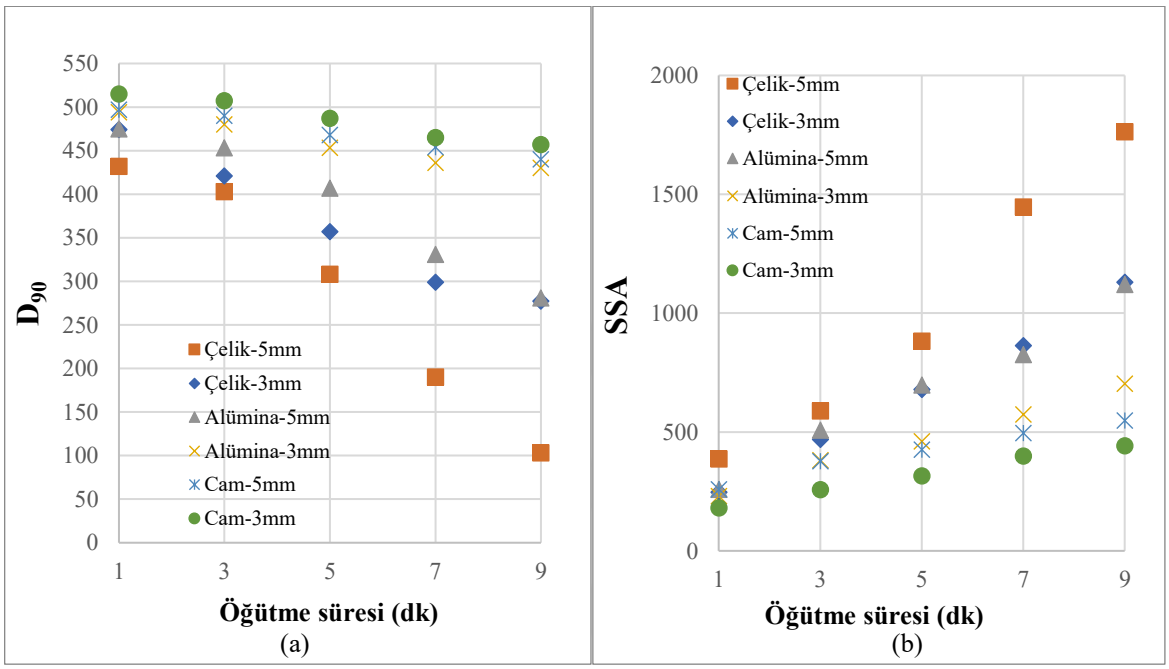
Farklı öğütme koşulları altında elde edilen numunelerin tane boyutu dağılımı, özgül yüzey alanı ve hidrofobik etkinlikleri detaylı olarak değerlendirilmiş; böylece öğütme rejiminin yüzey modifikasyonu verimliliği üzerindeki etkileri ortaya konulmuştur. İlgili deneysel sonuçlar, aşağıdaki bölümlerde zamana bağlı öğütme davranışını yansıtacak şekilde sunulmaktadır.

4.1.1. Öğütme süresinin tane boyuta etkisi

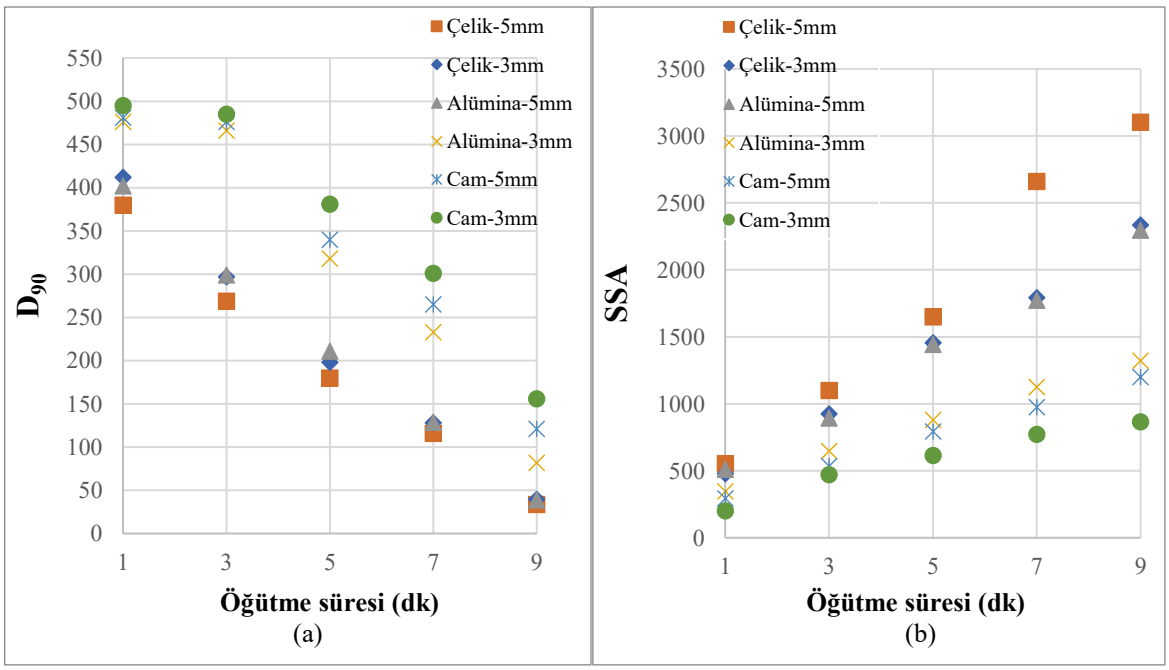
Karıştırmalı bilyalı değirmende gerçekleştirilen öğütme deneylerinde, öğütme süresi proses parametrelerinden biri olarak seçilmiştir. Öğütme süresi parametreleri sistematik bir değerlendirme yapabilmesi amacıyla, beş farklı süre seviyesinde incelenmiştir.

Bu kapsamda, üç farklı yoğunluk grubuna ait (çelik, alümina ve cam) ve her bir yoğunluk grubu için iki farklı çap boyutuna sahip (5mm ve 3 mm) bilyalar kullanılarak öğütme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Öğütme süresi boyunca beyaz çimento klinkerinin tane boyutu (D_{90}) ve spesifik yüzey alanında meydana gelen değişimler izlenmiş ve deney planında tanımlanan üç farklı karıştırma hızı (308, 525 ve 720 rpm) bazında sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

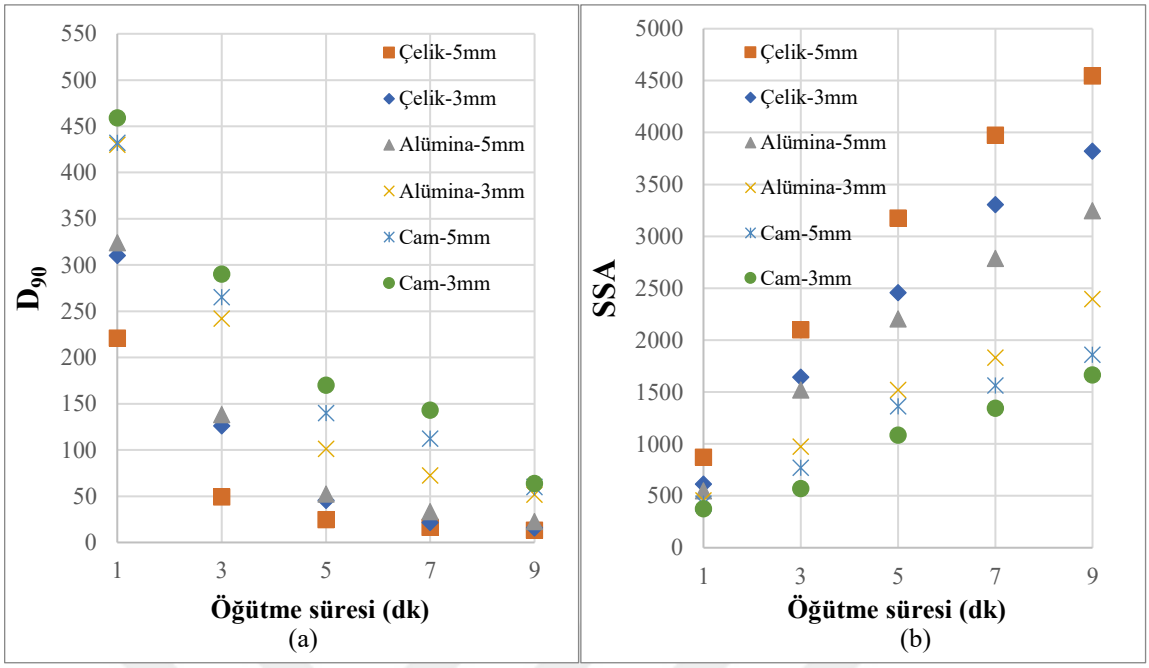
Farklı karıştırma hızlarında gerçekleşen deneylere ait D_{90} ve özgül yüzey alanı (SSA) değerleri bir arada verilmiştir. 308 rpm karıştırma hızında öğütme gerçekleşen deneylere ait ölçümler, Şekil 4.1'de, 525 rpm karıştırma hızında gerçekleşen değerler Şekil 4.2'de, 720 rpm karıştırma hızında gerçekleşen değerler Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.1. 308 rpm'deki öğütme süresine bağlı (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi



Şekil 4.2. 525 rpm'deki öğütme süresine bağlı (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi



Şekil 4.3. 720rpm'deki öğütme süresine bağlı (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi

Tüm karıştırma hızlarına ait ölçüm sonuçları incelendiğinde, öğütme süresinin artmasıyla beraber D_{90} değerlerinde belirgin bir azalış, buna bağlı spesifik yüzey alanında (SSA) artış olduğu gözlemlenmektedir.

308 rpm değirmen karıştırma hızında gerçekleşen deneylerde süreye bağlı D_{90} değerlerinde azalmaların sınırlı, spesifik yüzey alanındaki artışların ise kısıtlı düzeyde olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, deney setinde yer alan en düşük karıştırma hızı olan 308 rpm'de uygulanan kesme ve darbe kuvvetlerinin parçacık kırılmasını sınırlı düzeyde gerçekleştirdiğini ifade edebilir.

525 rpm karıştırma hızında gerçekleşen deneylerde, 308 rpm karıştırma hızındaki deneylere göre süreye D_{90} değerlerinde daha keskin bir azalma eğilimi, spesifik yüzey alanında ise daha hızlı bir artış görülmektedir.

720 rpm karıştırma hızında gerçekleşen deneylerde ise diğer karıştırma hızlarına göre en düşük D_{90} ve en yüksek spesifik yüzey alanı değerleri elde edilmiştir. Bu durum yüksek karıştırma hızlarında, öğütme süresi arttıkça bilya parçacık ve parçacık-parçacık çarpışma frekansının en yüksek seviyeye çıktığını, bununla beraber kırılma mekanizmasının baskın hale geldiğini ifade etmektedir. Bununla birlikte, öğütme süresinin artışıyla tane

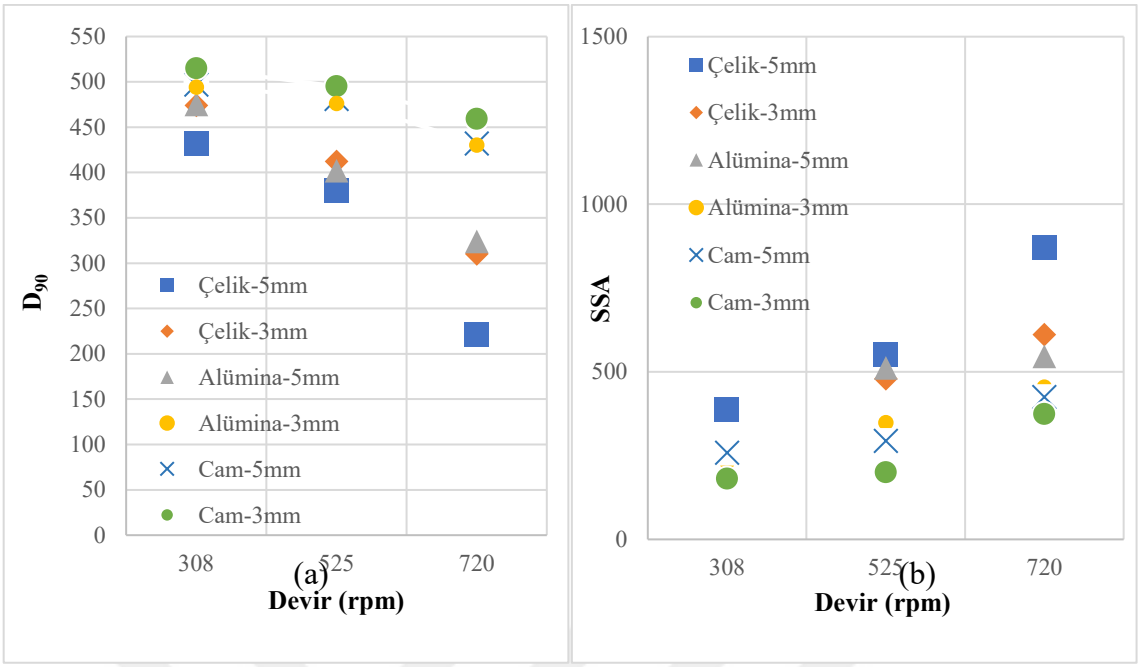
boyutundaki azalış hızının belirli bir süreden sonra doğrusal davranıştan saparak yavaşlama eğilimi gösterdiği literatürde de rapor edilmiştir. Karıştırmalı değirmenlerde gerçekleştirilen benzer çalışmalarda, öğütme süresi uzadıkça oluşan ince tanelerin yastıklama etkisi oluşturarak iri tanelerin kırılmasını sınırlandırdığı ve buna bağlı olarak kırılma hızının azaldığı belirtilmektedir (Kara vd.,2019)

4.1.2. Karıştırma hızının tane boyuta etkisi

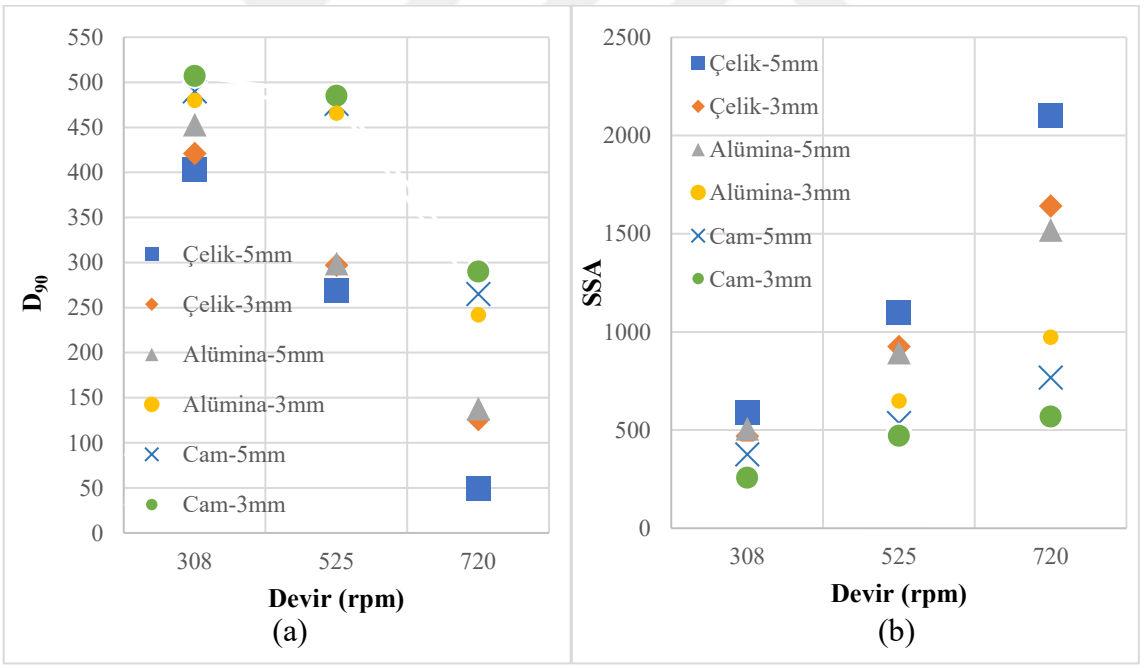
Karıştırmalı bilyalı değirmende gerçekleştirilen öğütme deneylerinde, değirmen karıştırma hızı parametrelerden biri olarak seçilmiştir. Değirmen karıştırma hızı parametreleri üç farklı hız değerinde seviyelendirilmiştir.

Bu kapsamda üç farklı bilya yoğunluğuna ait (çelik, alümina, cam) , her bir yoğunluk grubu için iki farklı bilya çapına sahip (5mm ve 3 mm) öğütme ortamında deneyler yürütülmüştür. Deney süresi boyunca beyaz çimento klinkerinin tane boyutu (D_{90}) ve spesifik yüzey alanında (SSA) değişimler incelenmiş ve tanımlanan beş farklı öğütme süresi (1 ,3 ,5, 7 ve 9 dakika) bazında sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

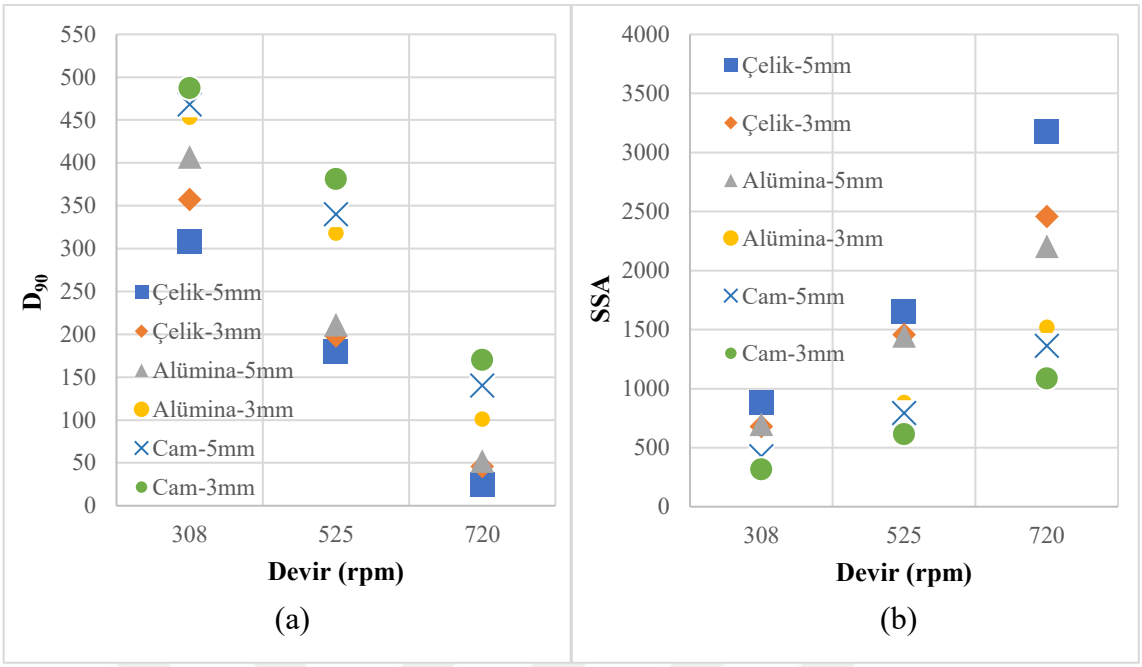
1 dakikalık süre altında değirmen karıştırma hızına bağlı deney sonuçları Şekil 4.4'te, 3 dakikalık süre altında değirmen karıştırma hızına bağlı deney sonuçları Şekil 4.5'te, 5 dakikalık süre altında değirmen karıştırma hızına bağlı deney sonuçları Şekil 4.6'da 7 dakikalık süre altında değirmen karıştırma hızına bağlı deney sonuçları Şekil 4.7'de, 9 dakikalık süre altında değirmen karıştırma hızına bağlı deney sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir.



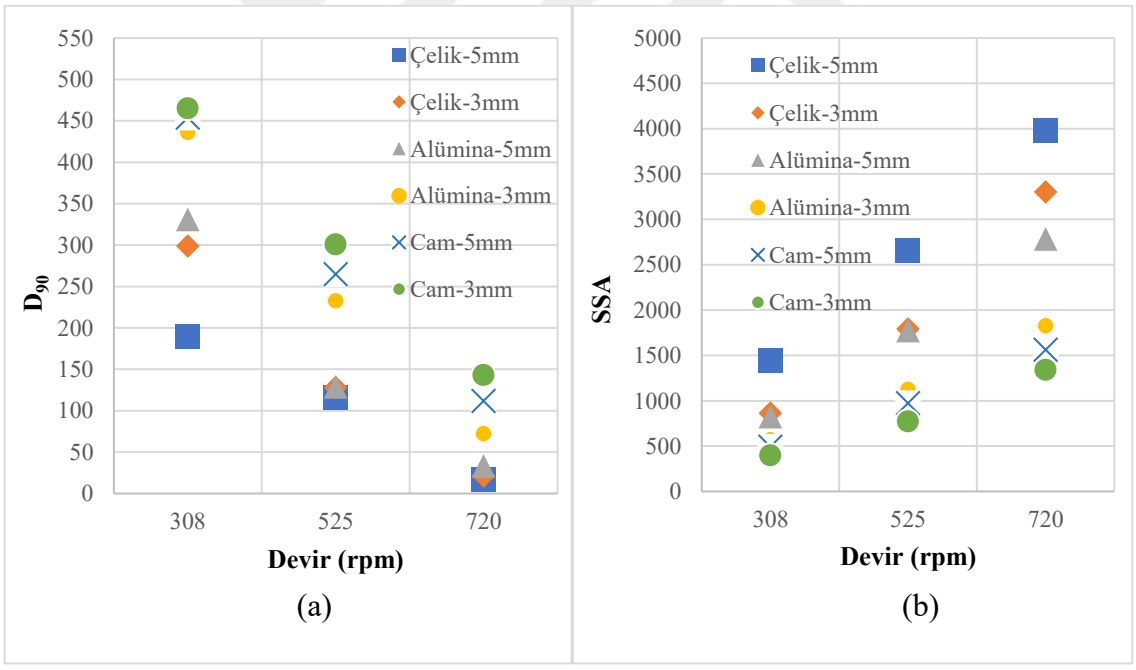
Şekil 4.4. 1 dakika öğütme sonrası (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi



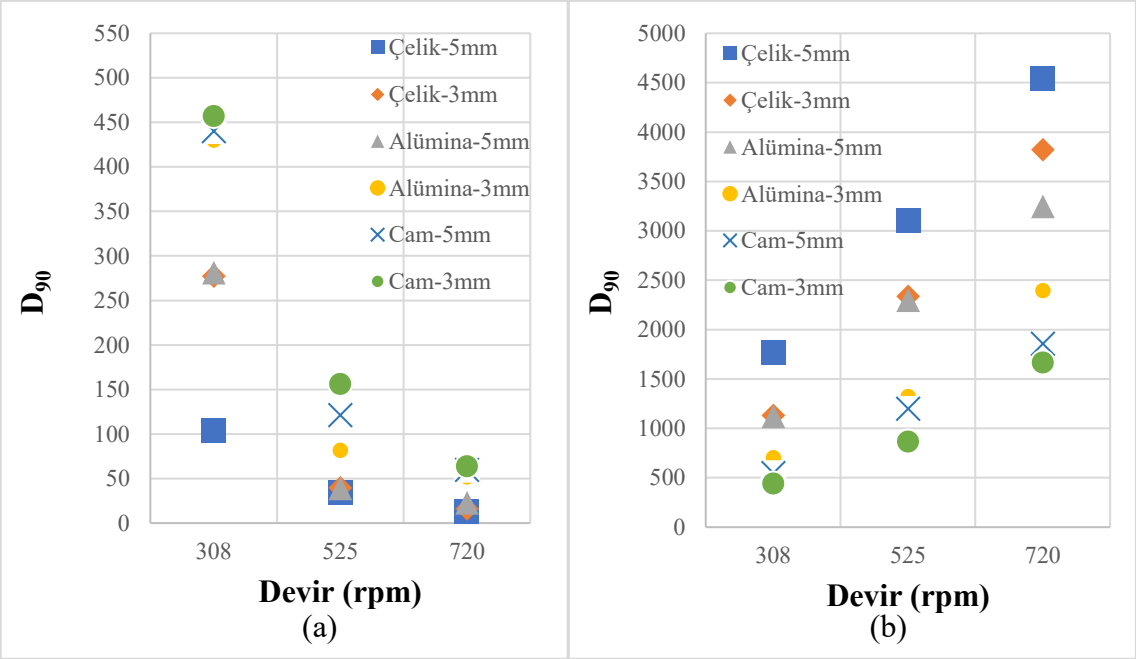
Şekil 4.5. 3 dakika öğütme sonrası (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi



Şekil 4.6. 5 dakika öğütme sonrası (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi



Şekil 4.7. 7 dakika öğütme sonrası (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi



Şekil 4.8. 9 dakika öğütme sonrası (a) D_{90} ve (b) SSA ilişkisi

Elde edilen bulgular bütünsel olarak değerlendirildiğinde hem değirmen karıştırma hızının artması hem de öğütme süresinin artması klinker tane boyutunda belirgin bir azalmaya, spesifik yüzey alanında ise artışa neden olduğu gözlemlenmektedir. Karıştırmalı bilyalı değirmenlerde gerçekleştirilen çalışmalarda, değirmen karıştırma hızının artmasının bilya–parçacık çarpışma enerjisini artırarak kırılma oranı ve ürün inceliği üzerinde belirleyici olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, bilya doluluk oranı ve bilya boyutu gibi öğütme ortamı parametrelerinin de karıştırma hızı ile birlikte değerlendirilmesi gerektiği; özellikle yüksek karıştırma hızlarında ve uygun öğütme ortamı kombinasyonlarında en yüksek kırılma verimlerinin elde edildiği belirtilmektedir (Katırcıoğlu Bayel, 2020).Öğütme süreleri bazında incelendiğinde, 1 dakikada değirmen karıştırma hızının artmasına rağmen kırılmalar başlangıç seviyesinde kaldığı, 720 rpm'de bile dramatik bir küçülme olmadığı görülmektedir. Öğütme süresinin 3. dakikada olduğu hızları incelendiğinde özellikle karıştırma hızı arttığında boyut küçültme etkinliğinin başladığı, 5.dakika seviyelerinde talep edilen beyaz çimento boyutları aralığına girmeye başlayan ürünler görülmüştür, buna takiben 7. ve 9. dakikada gerçekleşen öğütme sürelerinde ise sistemde ince fraksiyon malzemelerin varlığı ve değirmende ince tane üretiminin stabil hale geldiği görülmektedir.

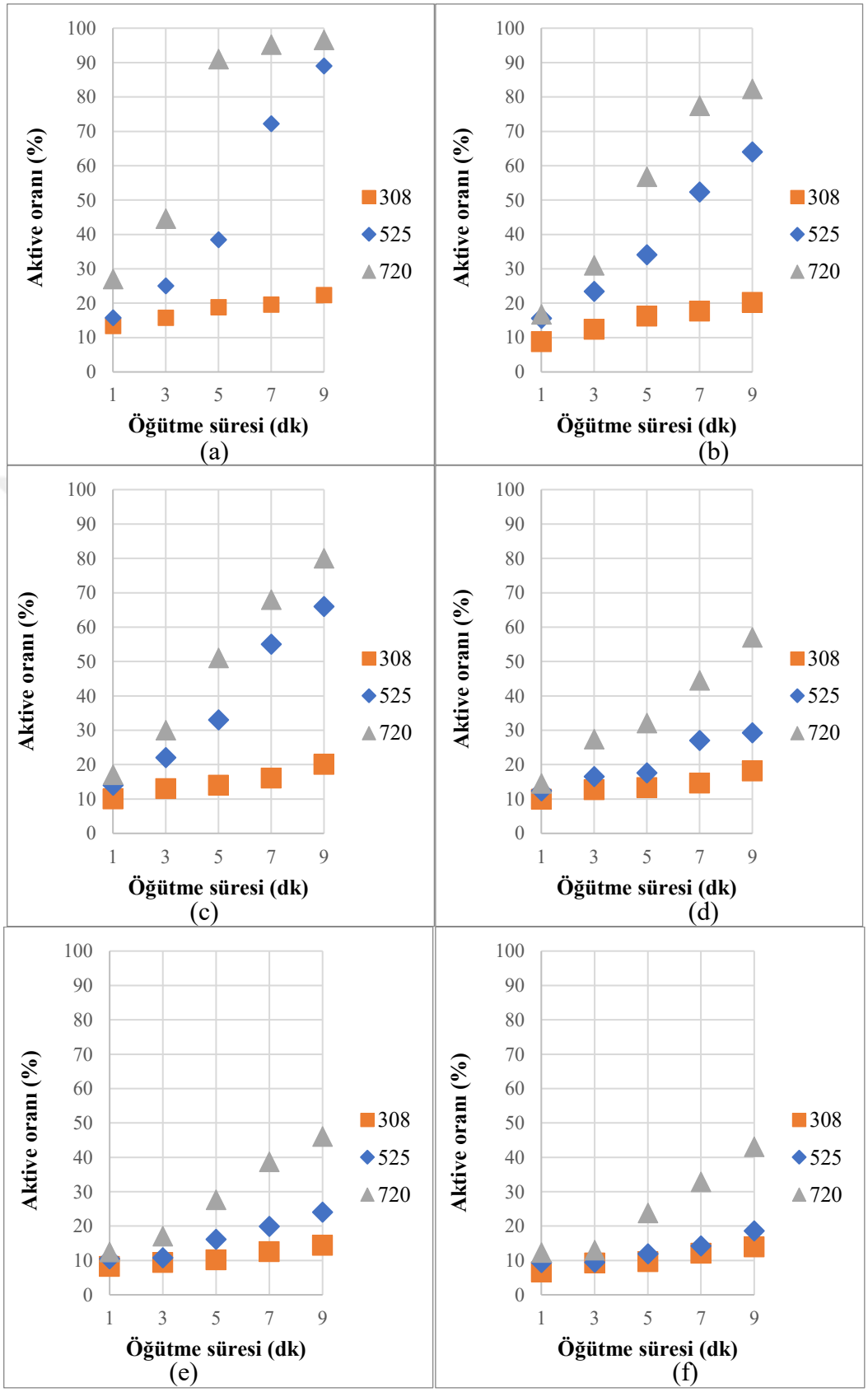
4.2. Öğütme Koşullarının Aktive Oranı Üzerindeki Etkileri

Karıştırmalı bilyalı değirmende yapılan öğütme sırasında kullanılan bilyaların yoğunluk ve boyut farkları aktive oranı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çelik, alümina ve cam bilyalar; her biri 5mm ve 3 mm çaplı olacak şekilde iki farklı boyutta kullanılmış ve farklı karıştırma hızları ve öğütme sürelerine bağlı olarak karşılaştırmalı bir şekilde incelenmiştir. Böylece bilya yoğunluğunun çarpma enerjisi, bilya çapının ise temas sıklığı üzerindeki etkileri aktive oranı bağlamında bütüncül olarak konulmuştur. Şekil 4.9'da farklı bilya yoğunluğu ve boyutları için öğütme süresine bağlı aktive oranları verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, aktive oranının karıştırma hızı ve öğütme süresine bağlı olarak bilya özellikleri ile güçlü bir ilişkisi olduğu görülmektedir. Genel eğilim olarak öğütme süresi ve karıştırma hızındaki artış, aktive oranını belirgin şekilde yükseltmektedir. Ancak bu artışın düzeyi, kullanılan bilya yoğunluğu ve boyutuna bağlı olarak farklılaşabilmektedir.

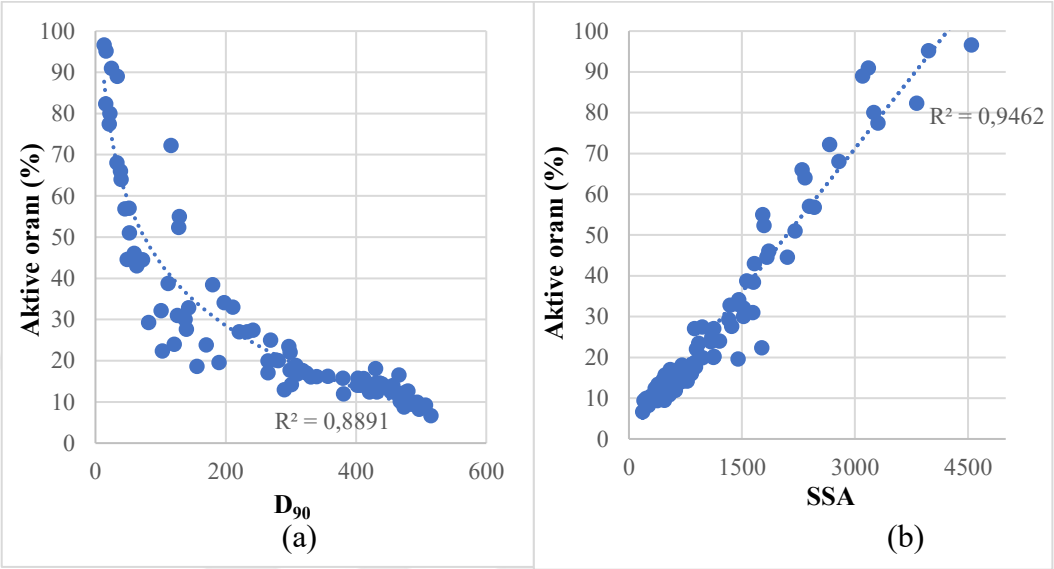
Aktive oranları bilya yoğunluğu üzerinden incelendiğinde, en yüksek aktive oranına sahip öğütmeler çelik bilyalar üzerinde olduğu görülmektedir. Çelik bilyaları, sırasıyla alümina ve cam bilyalar takip etmektedir. Bilya yoğunluğunun artması, öğütme sırasında tanecikler üzerinde daha yüksek darbe enerjisi yaratarak mekano-kimyasal aktivasyonu arttırmakta olduğu gözlemlenmiştir.

Aktive oranları bilya boyutu açısından değerlendirildiğinde, her üç farklı bilya yoğunluğunda gerçekleşen öğütmelerde, 5mm bilyaların, 3mm bilyalara göre daha yüksek aktive oranları sağladığı görülmektedir. Bilya çapının artmasıyla tanecikler üzerinde oluşan darbe ve sıkışma enerjisinin yükselmesi, tanelerin yüzey yenilenmesini ve hidrofobik ajanın etkileşimini arttırmakta olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. Öğütme süresine bağlı aktive oranlarının bilya türü ve boyutuna göre değişimi: (a) Çelik-5 mm, (b) Çelik-3 mm, (c) Alümina-5 mm, (d) Alümina-3 mm, (e) Cam-5 mm, (f) Cam-3 mm

Öğütme sonrasında elde edilen klinker numunelerinin D90 tane boyutu ve spesifik yüzey alanı (SSA) ile yüzey aktive oranı arasındaki ilişkileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.10'da gösterilmektedir.



Şekil 4.10. D_{90} tane boyutu ve spesifik yüzey alanının (SSA) aktive oranı ile ilişkisi

Ding vd. (2007), tarafından öğütme ile birlikte tane boyutunun azalması ve özgül yüzey alanının artmasının yüzey modifikasyonu üzerinde etkili olduğu; özgül yüzey alanının arttırılmasının modifikasyon ajanının etkileşimini güçlendirerek maksimum aktive oranına ulaşmasını sağladığı bildirilmiştir.

Tane boyutu (D_{90}) ile özgül yüzey alanı (SSA) arasındaki eğilim farklılıkları, bu iki parametrenin öğütme sürecini farklı açılardan temsil etmesinden kaynaklanmaktadır. Öğütme sürecinde tane boyutundaki azalma, özellikle ince fraksiyonlara yaklaşıldıkça yastıklama etkisi ve enerji verimliliğindeki düşüş nedeniyle doğrusal olmayan (logaritmik) bir eğilim sergilemektedir. Buna karşılık, özgül yüzey alanı, öğütme süresi boyunca oluşan yeni yüzeylerin kümülatif etkisini yansıttığından, inceltilen tane boyutu aralığında daha doğrusal bir artış göstermektedir.

4.3. Mekanik Performans Testleri İçin En Uygun Öğütme Koşullarının Belirlenmesi

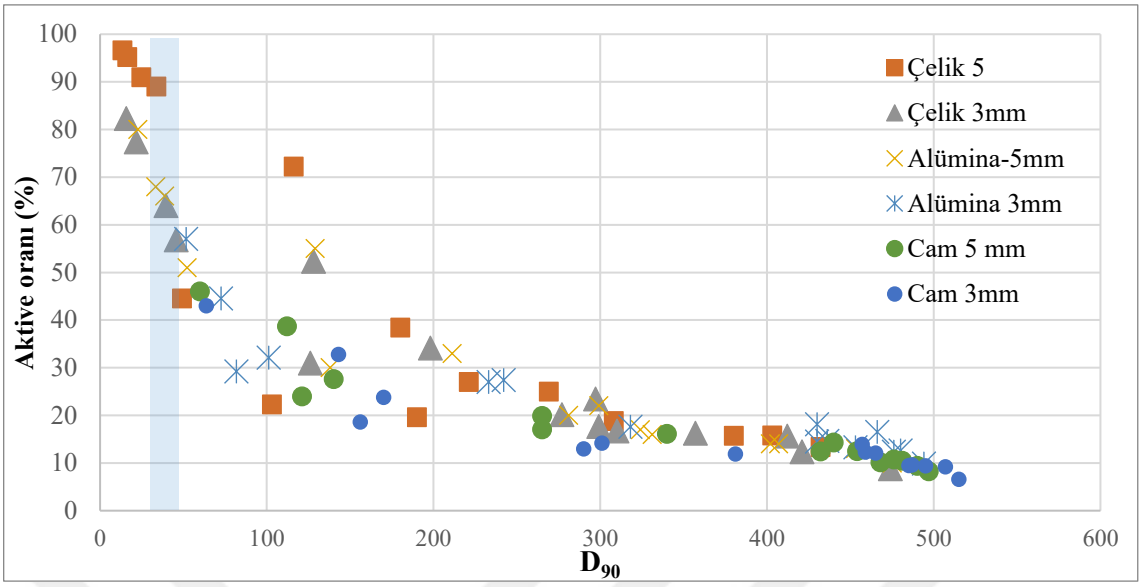
Mekanik performans testlerinde kullanılacak yüzey modifiye edilmiş çimentonun seçimi için tane boyut, yüzey alanı ve aktive oranı parametreleri bütünsel olarak değerlendirilmiştir.

En uygun koşullar belirlenirken, endüstriyel üretim çimento boyut ve spesifik yüzey alanına en yakın olanı tercih edilmiş, bu şartları sağlayan en yüksek aktive oranına sahip koşullar, mekanik testler için kullanılacak en uygun yüzey modifikasyonuna sahip çimento olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.1.'de endüstriyel beyaz çimentonun tane boyut analizi ve aktive oranı bilgileri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Endüstriyel beyaz çimentonun tane boyut analizi ve aktive oranı

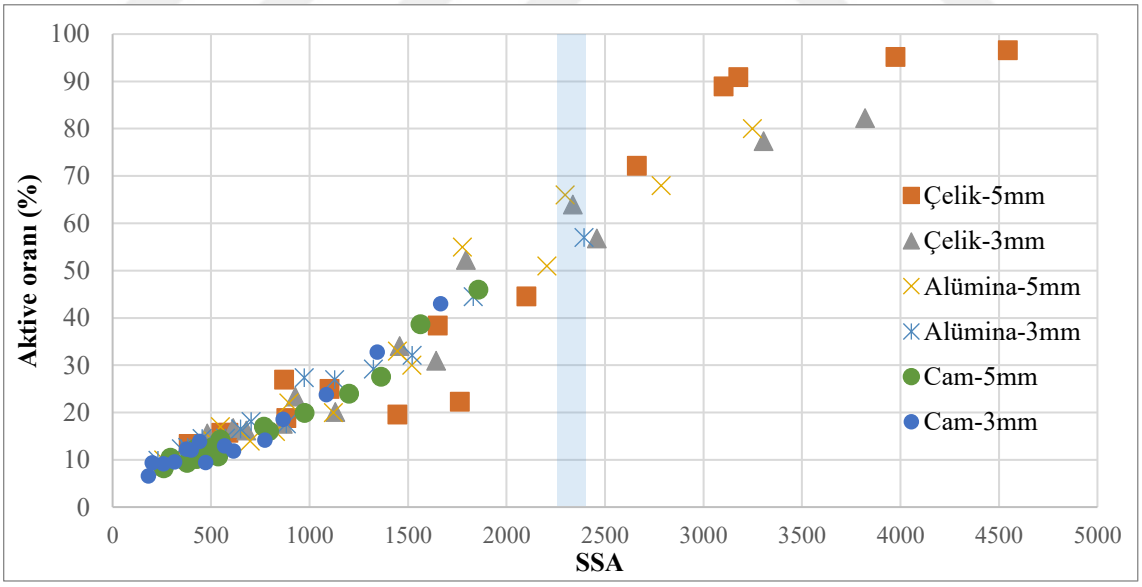
	D1	**D50**	**D90**	**Spesifik yüzey alanı (m^2/kg)**	**Aktive oranı (%)**
Endüstriyel Beyaz Portland Çimento CEM I 52,5 R (referans)	0.23	13,01	36,9	2339	0

Endüstriyel beyaz çimentonun tane dağılımı incelendiğinde D_{90} boyutunun Mastersizer 3000 cihazı tarafından 36,9 olarak ölçüldüğü görülmüştür. Şekil 4.11'de tüm deneylere ait D_{90} ve aktive oranı ilişkisi görselleştirilmiştir. Şekilde belirlenen alan, D_{90} cinsinden endüstriyel çimento boyutunu sağlayan alan olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.11. D_{90}/aktive oranına göre uygun deneylerin belirlenmesi

Şekil 4.12'de ise spesifik yüzey alanı (SSA) ve aktive oranı ilişkisi görselleştirilmiştir. Spesifik yüzey alanı cinsinden endüstriyel çimento yüzey alanını sağlayan bölge işaretlenmiştir.



Şekil 4.12. SSA/aktive oranına göre uygun deneylerin belirlenmesi

Bu bulgular ışığında, D_{90} ve SSA değerlerinde, endüstriyel çimento boyutuna göre (D_{90} = 36,9 µm, SSA = 2339 m²/kg) tane boyutu özellikleri referans alınarak ±%5 tolerans

bandı tanımlanmıştır. Buna göre D_{90} değeri 35,0–38,7 μm, spesifik yüzey alanı ise 2220–2460 m^2/kg aralığında kalan numuneler endüstriyel referans ile uyumlu kabul edilmiştir.

İlk değerlendirmede, alümina bilya (5 mm), 525 rpm ve 9 dakikalık öğütme koşulunun hem D_{90} hem de spesifik yüzey alanı bakımından tanımlanan ±%2,5 tolerans bandı içerisinde kaldığı ve bu bandı sağlayan koşullar arasında en yüksek aktive oranını verdiği belirlenmiştir. Bu nedenle söz konusu parametreler başlangıçta optimum koşul olarak seçilmiştir. Bununla birlikte, söz konusu koşulda elde edilen spesifik yüzey alanı değerinin, tolerans bandının üst sınırına tam olarak ulaşmadığı ve sistemde kontrollü bir şekilde ilave yüzey alanı artışı sağlanabileceği görülmüştür. Spesifik yüzey alanındaki artış ile aktive oranının pozitif yönlü korelasyonu bulgusundan hareketle, sadece öğütme süresi 1 dakika arttırılmıştır. Öğütme süresinin 10 dakikaya yükseltilmesi ile, D_{90} değeri referans çimento için tanımlanan ±%2,5 tolerans bandı içerisinde kalmaya devam etmiş; buna karşılık spesifik yüzey alanında kontrollü bir artış gerçekleşmiş ve yüzey aktive oranı anlamlı ölçüde yükselmiştir. Bu nedenle, alümina bilya (5 mm), 525 rpm ve 10 dakikalık öğütme süresi, hem endüstriyel referans çimento ile tane boyutu açısından uyumlu kalması hem de maksimum modifikasyon verimini sağlaması nedeniyle nihai optimum öğütme koşulu olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.2'de ek 1 dakikalık öğütme sonrası tane boyut ve aktive oranındaki değişim verilmiştir.

Çizelge 4.2. 9 ve 10 dakikalık öğütmelerin karşılaştırılması

Deney paremetreleri	Hidrofobik katkı	D_{90}	SSA	Aktive oranı %
Alümina 5 mm- 525 rpm- 9 dakika	0,50%	38,7	2297	66
Alümina 5 mm- 525 rpm- 10 dakika	0,50%	37,6	2322	68

Karıştırmalı bilyalı değirmende en uygun öğütme deney parametreleri "Alümina 5 mm- 525 rpm- 10 dakika" olarak belirlenmiştir.

4.4. En Uygun Öğütme Koşullarında Farklı Hidrofobik Ajanların Aktive Oranları

Burada incelenen konu, farklı katı madde içeriğine sahip silan-siloksan karışımı ve tek başına silan içerikli sıvıların, klinkeri yüzeyindeki değişiminin etkisini incelemektir.

Deneyde kullanılan Hidrofobik Ajan-1 kodlu emülsiyon ile yine benzer özelliğe sahip aktif madde içeriği yaklaşık %50 olan diğer emülsiyon (Hidrofobik Ajan-2) ile "Hidrofobik Ajan-3" malzemesi mekanik test deneyleri öncesi, deneyler için belirlenen en uygun öğütme koşullarında aktive oranı ve tane boyut açısından incelenmiştir. İlgili ajanların boyut, yüzey alanı ve aktive oranları karşılaştırması Çizelge 4.3'te verilmiştir.

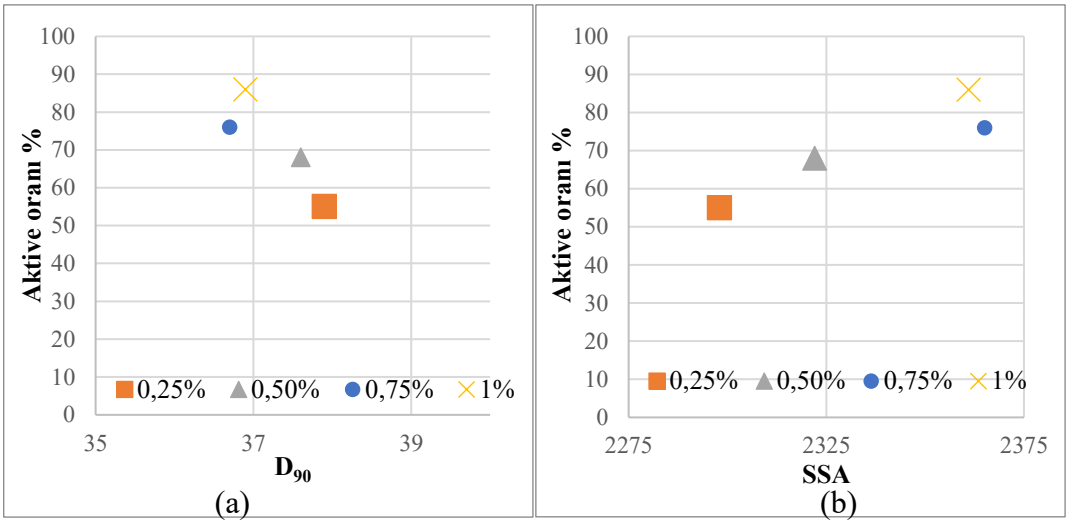
Çizelge 4.3. Hidrofobik ajanların tane boyut, yüzey alanı ve aktive oranları

Yüzey modifikasyonunda kullanılan ajan	**D_{90}**	**SSA**	**Aktive oranı (%)**
Hidrofobik Ajan-1	37,6	2322	68
Hidrofobik Ajan-2	35,9	2390	61
Hidrofobik Ajan-3	39,4	2304	57

Bu değerlendirme kapsamında Hidrofobik Ajan-1'in karşılaştırılan ajanlar arasında en yüksek aktive oranına sahip yüzey modifikasyon ajanı olduğu belirlenmiş ve mekanik deneylerde kullanılacak yüzey modifiye çimentoda kullanılmıştır.

4.5. En Uygun Öğütme Koşullar Altında Hidrofobik Ajan Dozajının Belirlenmesi

Mekanik deneyler öncesi, eş koşullar altında en yüksek aktive oranına sahip olan Hidrofobik Ajan-1 kodlu yüzey modifikasyon ajanının farklı dozajlar altında etkinliği incelenmiştir. Karıştırmalı bilyalı değirmen sonuçlarında belirlenen en uygun koşullar altında yüzey modifikasyon ajan miktarının değişmesiyle D_{90} ve özgül yüzey alanı ile aktive oranı ilişkisi Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı hidrofobik ajanların (a) d_{90} / aktive oranı ve (b) SSA / aktive oranı ilişkisi

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde Hidrofobik Ajan-1 kodlu yüzey modifikasyon ajanının artmasıyla aktive oranının arttığı görülmüştür. Ancak D_{90} ve özgül yüzey alanları incelendiğinde %0,75 dozaj seviyesinde optimum tane boyutu ve özgül yüzey alanı değerlerine ulaşılmıştır. %1 dozaj seviyesinde ise hidrofobik katkının artmasıyla birlikte sistemde kısmi kekleşmeler gözlenmiş ve öğütme veriminin sınırlandığı değerlendirilmiştir. Bu durum, öğütme yardımcılarının değirmen içerisindeki gerilme şiddeti ve gerilme olaylarının sıklığını değiştirmesiyle ilişkilendirilebilir. Literatürde, yüksek akışkanlık değerlerinin her zaman daha yüksek öğütme verimi sağlamadığı, bazı koşullarda gerilme olaylarının azalmasına bağlı olarak öğütmenin sınırlanabildiği belirtilmektedir (Prziwara ve Kwade,2020)

Bu değerlendirmeler ışığında mekanik deneylerde kullanılacak beyaz çimentoya optimum öğütme koşulları altında (Alümina-5 mm – 525 rpm-11 dakika) %0,75 oranında Hidrofobik Ajan-1 ilave edilmesi D_{90} ve özgül yüzey alanı açısından endüstriyel çimento limitlerini hala sağlamakla beraber daha yüksek aktive oranına sahip olması nedeniyle tercih edilmiştir.

4.6. Mekanik Testlerde Kullanılacak Kontrol Çimentosunun Eldesi

Bu çalışmada, yüzeyi modifiye edilen çimentonun performansının güvenilir biçimde değerlendirilebilmesi amacıyla, aynı ekipmanda ve benzer proses yaklaşımıyla öğütülmüş

ancak herhangi bir yüzey modifikasyonuna tabi tutulmamış bir kontrol çimentosu da hazırlanmıştır. Böyle bir karşılaştırma grubunun oluşturulması, sistemde gözlenen performans farklılıklarının yalnızca hidrofobik modifikasyon etkisinden değil, öğütme sürecinde oluşabilecek diğer değişkenlerden de etkilenebileceği gerçeğini dikkate alarak tasarlanmıştır. Bu sayede, ilerleyen bölümlerde boyut ve dağılım açısından karşılaştırılabilir koşullar altında sunulan sonuçlar üzerinden, yüzey modifikasyonunun katkısı öğütme kaynaklı fiziksel değişimlerden mümkün olduğunca bağımsız şekilde değerlendirilebilmiştir.

Laboratuvar tipi karıştırmalı değirmende, yüzeyi modifiye edilen ve edilmeyen numuneler aynı proses parametreleri altında öğütülmüştür. Ancak silan–siloksan varlığında öğütmenin daha etkin gerçekleştiği ve tane boyutunun daha fazla inceldiği belirlenmiştir. Bu durum, bir silan-siloksan emülsiyon olan Hidrofobik Ajan-1 adlı katkının yüzeye absorplanarak, aglomerasyonu azalttığı ve öğütme etkinliğini arttırmasıyla öğütme yardımcısı katkıların etkisiyle benzer bir davranış sergilemiştir. Bu nedenle, karşılaştırılabilir tane boyutu koşullarının sağlanabilmesi amacıyla, kontrol çimentosuna ek olarak 1 dakikalık ilave öğütme uygulanmış ve böylece her iki numune başa baş boyut seviyesine getirilmiştir. Numunelere ait boyut, yüzey alanı ve aktive oranları Çizelge 4.4 ‘te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Mekanik testlerde kullanılan çimentoların karakteristikleri

Numune	**Üretim yeri**	**Öğütme koşulları**	**Hidrofobik Ajan %**	**D_1**	**D_{50}**	**D_{90}**	**Özgül yüzey alanı (m^2/kg)**	**Aktive oranı(%)**
Kontrol çimento	Karıştırmalı bilyalı değirmen	Alümina 5 mm- 525 rpm- 11 dakika	-	0,226	12,9	37,1	2310	0
Yüzey modifiye çimento	Karıştırmalı bilyalı değirmen	Alümina 5 mm- 525 rpm- 10 dakika	0,75%	0,23	13,1	36,9	2365	77

4.7. Mekanik Deney Sonuçları

Elde edilen yüzeyi modifiye edilmiş beyaz çimentonun nihai ürün içerisindeki fonksiyonel davranışı, uygulama performansı etkileri mekanik deneyler aracılığıyla değerlendirilmiştir. Bu amaçla, endüstriyel beyaz çimento boyutuna uygun ve en yüksek aktive oranına sahip modifiye çimento, karıştırmalı bilyalı değirmen kullanarak optimum koşullarda üretilmiş ve derz dolgu formülasyonuna bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

Karıştırmalı bilyalı değirmen deneylerinde tek seferde 100 gram modifiye beyaz çimento elde edilebilmektedir. Mekanik testlerin daha yüksek miktarda numune kullanılması gerektiğinden aynı proses parametreleri korunarak çoklu parti üretim gerçekleşmiştir. Partiler arası sürekliliğin sağlanması amacıyla her üretim sonrası elde edilen ürünlere tane boyut ve aktive oranı analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen değerlerinin uyumlu aralıkta olduğu gözlemlenmiştir. Böylece mekanik performans sonuçlarının üretim kaynaklı değişkenliklerden bağımsız olarak yorumlanabilmesi hedeflenmiştir.

Yüzey modifiye çimentonun nihai ürün içerisindeki davranışın değerlendirilmesi için üç farklı formülasyon hazırlanmıştır. Birinci reçetede karıştırmalı bilyalı değirmende üretilen kontrol çimentosu bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Böylece sistemin hidrofobik ajan içermeyen referans davranışı incelenmiştir. İkinci reçetede, karıştırmalı bilyalı değirmende Hidrofobik Ajan-1 ile yüzey modifiye edilmiş çimento bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Bu aşamada ise yüzey modifikasyon yoluyla elde edilen çimentonun nihai ürün üzerindeki etkileri ortaya konmak istenmiştir. Üçüncü reçetede ise kontrol çimentosu bağlayıcı olarak kullanılmış, fakat Hidrofobik Ajan-1 formülasyona karışım esnasında ilave edilerek kullanılmıştır. Böylece yüzey modifikasyonu yöntemiyle, sonradan ilave yönteminin çimento esaslı ürünler üzerindeki performans etkileri araştırılmıştır.

Hazırlanan çimento esaslı derz dolgu formülasyonlarında; kıvam düzenleyiciler, priz hızlandırıcılar ve polimer katkılar gibi tüm fonksiyonel katkı türleri sabit parametreler olarak belirlenmiş ve tüm deneyler boyunca değiştirilmemiştir.

Yüzeyi modifiye edilmiş çimento ve kontrol çimentosu ile hazırlanan numuneler, TS EN 13888 standartlarında belirlenen numune hazırlama prosedürlerine uygun şekilde

hazırlanmış ve mekanik testler gerçekleşmiştir. Her bir deney koşulu için en az üç numune hazırlanmış ve sonuçlar ortalama değerler üzerinden karşılaştırılmıştır.

Mekanik deneylerde kullanılan çimento esaslı derz dolgu malzemelerinin formülasyon bilgileri Çizelge 4.5'te ki gibidir.

Çizelge 4.5. Mekanik deneyde kullanılan derz dolgu formülasyonları

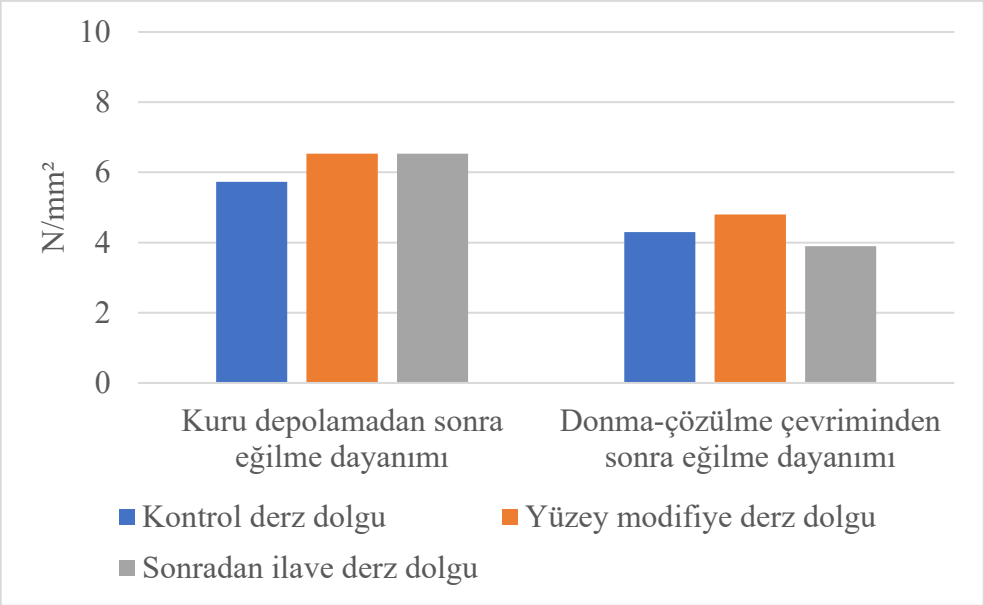
Reçete tanım	**Kontrol derz dolgu**	**Yüzey modifiye derz dolgu**	**Sonradan ilave derz dolgu**
Dolgu malzemesi	100 mikron altı kalsit	100 mikron altı kalsit	100 mikron altı kalsit
Bağlayıcı seçimi	Kontrol çimentosu	Yüzey modifiye edilmiş çimento	Kontrol çimentosu
Hidrofobik yöntem	Yok	Hidrofobik Ajan-1 karıştırmalı bilyalı değirmen sırasında yüzeyi modifiye edilmiş çimento	Hidrofobik Ajan-1 karışım esnasında ilave
Diğer fonksiyonel katkılar	Aynı	Aynı	Aynı

Tüm testler, 23 ± 2 °C sıcaklık ve %50 ± 5 bağıl nem koşullarının sağlandığı kontrollü laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler referans formülasyon ile karşılaştırılarak, yüzey modifikasyonunun mekanik performans üzerindeki etkisi nicel olarak ortaya konmuştur.

4.7.1. Eğilme dayanımı sonuçları

Şekil 4.14'te üç farklı derz dolgu formülasyonuyla hazırlanmış numunelerin 28. gün standart koşullarda eğilme dayanımları ve donma çözülme çevriminden sonra eğilme dayanımları sonuçları gösterilmektedir.

Kuru depolamadan sonrası elde edilen basınç dayanımı sonuçlar Hidrofobik Ajan-1 katkısının hem yüzey modifikasyonu yöntemiyle hem de sonradan karışıma ilave yöntemiyle kontrol derz dolgudan yaklaşık %14 daha yüksek eğilme dayanımı sergilediğini göstermektedir



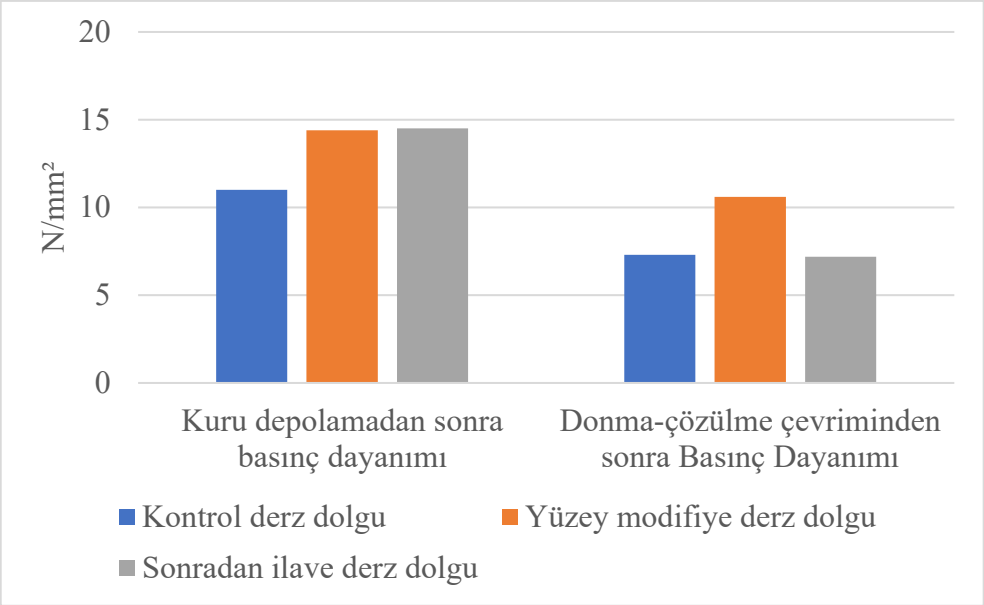
Şekil 4.14. Eğilme dayanımı testleri sonuçları

Donma–çözülme çevrimi sonrasında yapılan eğilme dayanımı testlerinde ise, yüzey modifiye çimento ile hazırlanan derz dolgu numunesinin eğilme dayanımının kontrol numunesine göre yaklaşık %11,6 daha yüksek olduğu görülmüştür. Buna karşılık, hidrofobik ajanın sonradan karışıma ilave edilmesiyle hazırlanan derz dolgu numunesinin eğilme dayanımı, kontrol numunesine kıyasla yaklaşık %9,3 daha düşük seviyede kalmıştır.

Donma–çözülme çevriminin neden olduğu eğilme dayanımı kayıpları incelendiğinde, kontrol derz dolgu numunesinde ve yüzey modifiye numunesinde yaklaşık %25'lik kayıp olduğu görülmektedir. Buna karşılık, hidrofobik ajanın sonradan karışıma ilave edilmesiyle hazırlanan derz dolgu numunesinde eğilme dayanımı kaybının yaklaşık %40 seviyesine ulaştığı tespit edilmiştir.

4.7.2. Basınç dayanımı Sonuçları

Şekil 4.15'te üç farklı derz dolgu formülasyonuyla hazırlanmış numunelerin 28. gün standart koşullarda basınç dayanımları ve donma çözülme çevriminden sonra basınç dayanımları sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 4.15. Basınç dayanımı testleri sonuçları

Elde edilen sonuçlar, kuru depolamadan sonra ölçülen basınç dayanımı açısından, Hidrofobik Ajan-1 katkısının hem yüzey modifiye sistemde hem de karışıma serbest halde sonradan ilave yönteminde birbirine yakın performans göstermiştir. Ayrıca her iki sistemde, kontrol derz dolgudan ise yaklaşık %30 daha yüksek sonuç elde edildiği görülmektedir.

Buna karşın, donma-çözülme çevrimlerinden sonra basınç dayanımı sonuçları incelendiğinde ise, yüzey modifiye çimento ile hazırlanan derz dolgu sistemi kontrol derz dolgu sistemine göre %45, katkının sonradan ilave edildiği sisteme kıyasla ise %47 daha yüksek dayanım sonucuna sahip olduğu belirlenmiştir.

Donma–çözülme çevriminin neden olduğu basınç dayanımı kayıpları incelendiğinde, kontrol derz dolgu sisteminin %33, sonradan ilave yöntemiyle hazırlanan sistemin ise %50'lik basınç dayanımı kaybı olduğu görülmüştür. Buna karşılık yüzey modifiye sistemde diğer iki sisteme göre kayıp yaklaşık %25 ile daha sınırlı kalmıştır.

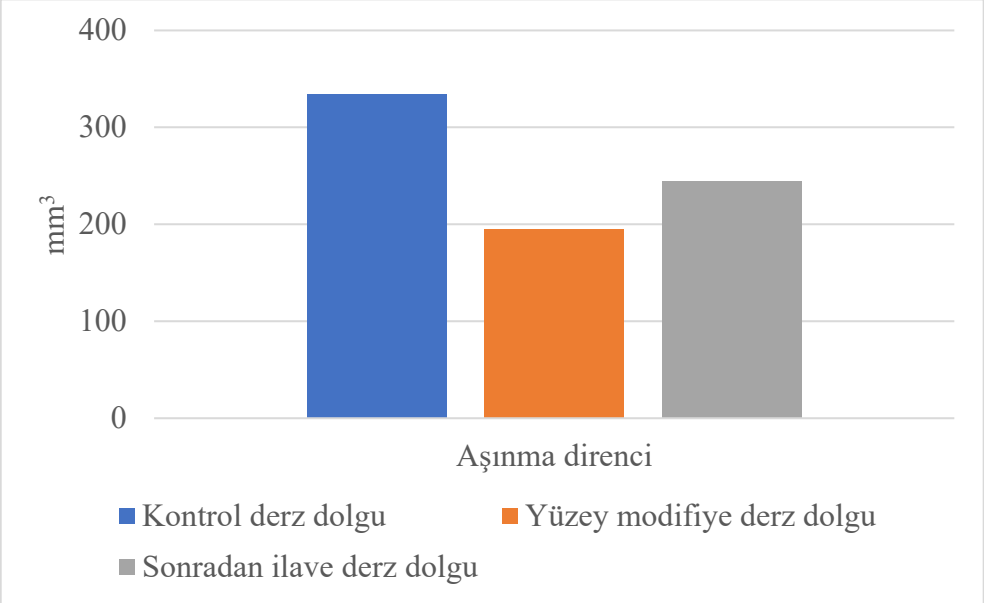
Eğilme dayanımı testleri için hazırlanan numunelerin basınç dayanımı testleri için kullanıldığından hareketle, mekanik açıdan basınç ve eğilme dayanımı testlerinin her iki şartlandırma altında birbiriyle tutarlı sonuçlar gösterdiği belirlenmiştir. Kuru depolamadan sonra basınç ve eğilme dayanımlarında kontrol derz dolgudan daha yüksek sonuçlar elde edilmesi, Hidrofobik Ajan-1'in sisteme yüzey modifikasyonu ve sonradan ilave ile

verilmesi, çimento matrisinde belirli bir bağlanma etkisi yaratarak dayanımları arttırdığı fikrini düşündürmektedir.

Donma- çözülme çevrimleri sonrası yapılan eğilme ve basınç dayanımı deneylerinde ise numunelerin gözeneklerine serbest suyun nüfuz ettiği, bu durumun genleşme ve mikro çatlaklara sebep olduğu bilinmektedir. Burada kritik parametrelerden biri, çimentolu harç matrisinin içine ne kadar su girebildiği ile ilgili olduğudur. Yüzey modifiye çimento ile hazırlanmış derz dolgu numunesinin, öğütme esnasında tane yüzeyine doğrudan bağlandığı, tane etrafında sürekli bir hidrofobik film oluşturduğu ve kapiler su taşınımı mikro ölçekte sonradan ilave yöntemine göre daha iyi engellediği düşünülmektedir.

4.7.3. Aşınma direnci tayini sonuçları

Üç farklı derz dolgu formülasyonuyla hazırlanan numunelerin aşınma direnci tayini sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.16'da verilmektedir.



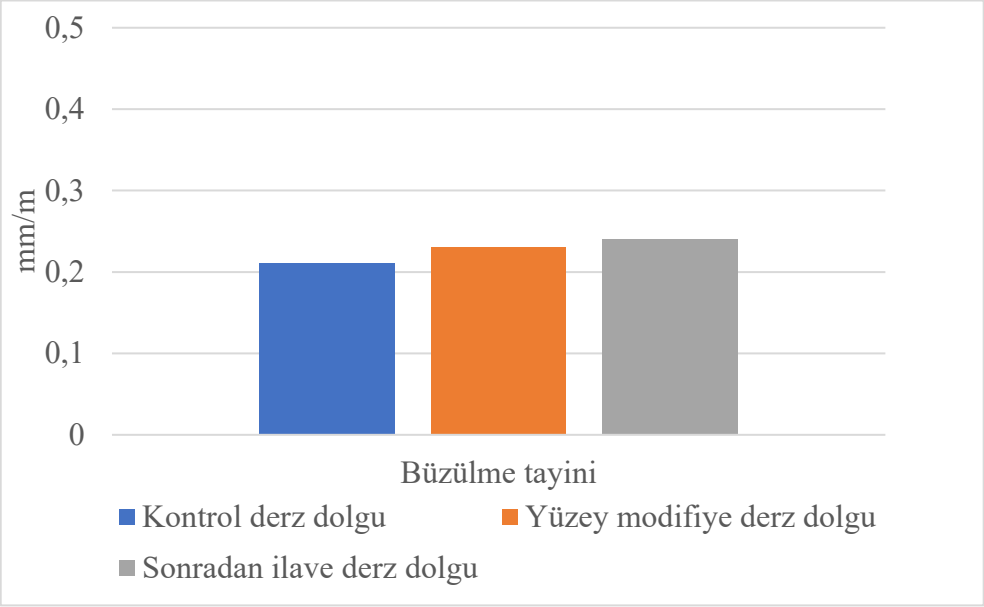
Şekil 4.16. Aşınma direnci testlerinin sonuçları

Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek aşınma kaybının kontrol derz dolguda meydana geldiği görülmektedir. Buna karşın, Hidrofobik Ajan-1 ile yüzey modifiye çimento ile hazırlanan derz dolgu sisteminde en düşük aşınma kaybı ölçülmüş, katkının sonradan ilave yöntemiyle karışıma dahil edildiği sistemde sonuçlar bu iki sistemin arasında kalmıştır.

Bu bulgular, Hidrofobik Ajan-1 ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonunun, çimento matrisinde daha kompakt bir yapı oluşturduğunu desteklemektedir. Daha yoğun bir matris yapısına sahip olması, aşındırıcı yükler altında tane kopmasını ve mikro çatlak ilerlemesini sınırlayarak aşınma direncini önemi ölçüde azaltmaktadır. Buna karşın, katkının sonradan ilave edildiği sistemde, Hidrofobik Ajan-1 çimentolu matris içinde heterojen dağılması nedeniyle bu etkinin daha sınırlı kaldığı söylenebilir.

4.7.4. Büzülme tayini sonuçları

Üç farklı derz dolgu formülasyonu ile hazırlanan numunelerin 28. gün büzülme tayini sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.17'de verilmektedir.



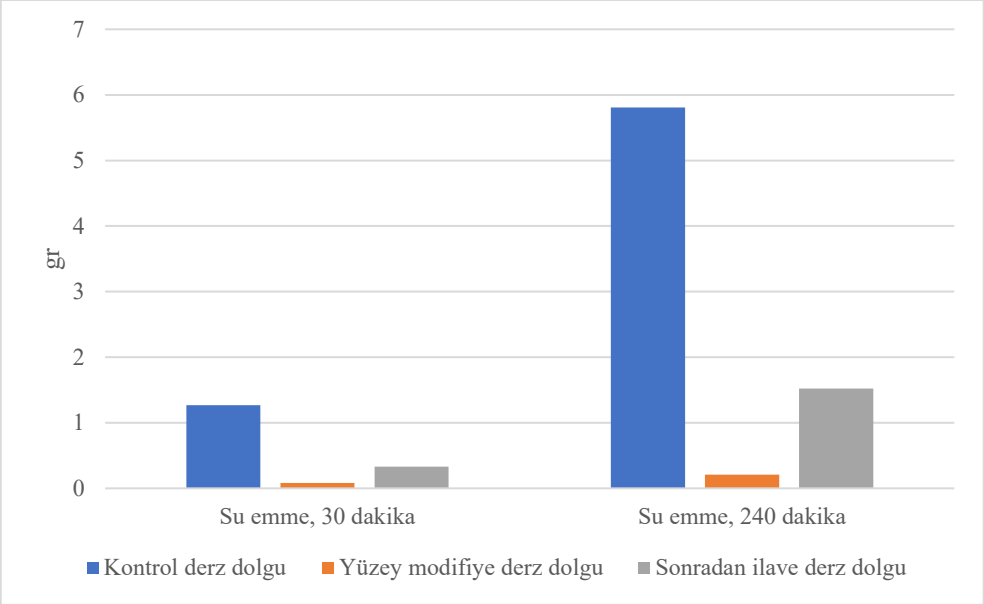
Şekil 4.17. Büzülme tayini sonuçları

Sonuçlar incelendiğinde, üç sistem arasında büzülme davranışı açısından sınırlı farklar olduğu görülmektedir. Kontrol derz dolgunun, diğer iki sisteme göre daha düşük büzülme gösterdiği söylenebilirken, bu farkın ölçüm hassasiyeti ve deneysel değişkenlik sınırları içerisinde kaldığı söylenebilir.

Bu bulgular, Hidrofobik Ajan-1 katkısının hem yüzey modifikasyon yöntemiyle hem de sonradan ilave yöntemiyle hacim stabilitesi açısından belirleyici bir etki oluşturmadığı, büzülme açısından ortak bir davranış sergilediğini ortaya koymaktadır.

4.7.5. Su emme tayini sonuçları

Şekil 4.18'de üç farklı derz dolgu formülasyonu ile hazırlanan numunelerin 30 ve 240 dakika sonundaki su emme tayini sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 4.18. Su emme testleri sonuçları

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, kontrol derz dolgunun hem 30 dakika sonunda hem de 240 dakika sonunda en yüksek su emme değerine sahip olduğu ve zamanla sistem içerisine su alımının belirgin düzeyde arttığı görülmektedir. Kontrol numunesinde su emme miktarı, 30 dakikadan 240 dakikaya kadar geçen sürede yaklaşık %350'nin üzerinde bir artış göstermiştir. Buna karşılık, yüzey modifiye çimento ile hazırlanan derz dolgu sisteminde su emme davranışının her iki ölçüm anında da oldukça sınırlı kaldığı belirlenmiştir. Yüzey modifiye sistemde, su emme miktarı 30 dakika sonunda kontrol numunesine kıyasla yaklaşık %94 oranında, 240 dakika sonunda ise yaklaşık %96 oranında daha düşük gerçekleşmiştir. Ayrıca, zamanla su emme artışı yüzey modifiye sistemde sınırlı düzeyde kalarak, uzun süreli su temasına karşı etkin bir bariyer oluşturulduğunu göstermektedir. Hidrofobik Ajan-1 katkısının sonradan ilave yöntemiyle karışıma katıldığı sistemde ise, kontrol numunesine göre daha düşük sonuçlar verdiği fakat yüzey modifiye sisteme göre daha yüksek su emme değerleri verdiği görülmektedir. Bu sistemde, su emme miktarı kontrol numunesine göre hem 30 dakika hem de 240 dakika sonunda yaklaşık %70–75 aralığında daha düşük ölçülmüştür. Buna karşın, aynı sistemin su emme performansı yüzey modifiye sisteme

kıyasla erken yaşta yaklaşık 4 kat, uzun süreli su temasında ise yaklaşık 7 kat daha yüksek seviyededir.

Bu bulgular, Hidrofobik Ajan-1 katkısının öğütme sırasında çimento yüzeyine bağlamasıyla, kapiler su taşınımı önemli ölçüde sınırlayan hidrofobik film oluşumuna imkan verdiğini göstermektedir. Bu sayede, sisteme su alımı hem erken dönemlerde hem de uzun süreli temaslarda belirgin şekilde azalmaktadır. Buna karşılık Hidrofobik Ajan-1 katkısının karışıma sonradan ilave edilmesi durumunda matris içinde heterojen ve süreksiz dağılması sebebiyle bu etkinin daha sınırlı kaldığı değerlendirilmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, silan-siloksan esaslı hidrofobik ajanın çimento yüzeyine öğütme sırasında bağlanmasıyla gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu yaklaşımının, çimento esaslı derz dolgu malzemeleri üzerindeki performans etkileri araştırılmıştır. Karıştırmalı bilyalı değirmende yürütülen öğütme deneylerinde, bilya yoğunluğu, boyutu, değirmen karıştırma hızı ve öğütme süresi gibi temel proses parametreleri sistematik olarak değiştirilmiş, yüzey modifikasyon derecesi "aktive oranı" yöntemiyle belirlenmiş ve tane boyut ve özgül yüze alanı ölçümleriyle birlikte değerlendirilmiştir.

Karıştırmalı bilyalı değirmende gerçekleştirilen öğütme deneyleri bütünsel olarak değerlendirildiğinde, değirmen karıştırma hızının ve öğütme süresinin artması klinker tane boyutunda belirgin bir azalmaya ve buna bağlı özgül yüzey alanında artışa yol açtığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, öğütme performansının yalnızca karıştırma hızı ve öğütme süresi değil, aynı zamanda kullanılan bilya yoğunluğu ve bilya boyutunu da güçlü bir biçimde bağlı olduğunu ortaya koyabilmektedir. Bilya yoğunluğu arttıkça, tane boyutun etkin şekilde küçüldüğü görülmektedir. Bununla beraber, 5 mm bilyaların 3 mm bilyalara kıyasla daha etkin bir boyut küçültme sağladığı da belirlenmiştir.

Karıştırmalı bilyalı değirmende gerçekleştirilen öğütme–modifikasyon işleminin, yalnızca tane boyutunu küçültmekle kalmayıp, aynı zamanda mekano-kimyasal aktivasyon yoluyla hidrofobik ajanların çimento tane yüzeyine etkin biçimde bağlanmasını sağladığı aktive oranı sonuçlarıyla ortaya konmuştur. Öğütme süresi, karıştırma hızı ve bilya tipi/boyutu gibi proses parametrelerinin hem tane boyutu dağılımı hem de aktive oranı üzerinde belirleyici olduğu görülmüş; endüstriyel beyaz çimentoya yakın tane boyut dağılımı ile yüksek aktive oranını birlikte sağlayan optimum öğütme koşulları tanımlanmıştır.

Belirlenen optimum koşullar altında elde edilen yüzey modifiye çimento kullanılarak hazırlanan derz dolgu sistemlerinin mekanik performansı, katkısız kontrol derz dolgusu ve hidrofobik ajanın karışım aşamasında sonradan ilave edildiği sistemlerle karşılaştırılmıştır.

Değerlendirme, mutlak dayanım değerlerinden ziyade sistemler arasındaki yüzdesel farklar üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Donma–çözülme çevrimleri sonrasında gerçekleştirilen eğilme dayanımı testlerinde ise sistemler arasındaki fark daha belirgin hale gelmiştir. Yüzey modifiye çimento ile hazırlanan derz dolgu numunesinin eğilme dayanımının, kontrol numunesine kıyasla yaklaşık %11,6 daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Buna karşılık, hidrofobik ajanın karışıma sonradan ilave edildiği sistemde eğilme dayanımı, kontrol numunesine göre yaklaşık %9,3 daha düşük seviyede gerçekleşmiştir. Bu sonuç, yüzey modifikasyonu yaklaşımının donma–çözülme gibi zorlu çevresel koşullar altında mekanik dayanımı daha etkin şekilde koruduğunu ortaya koymaktadır.

Su emme testleri sonuçları, hidrofobik yüzey modifikasyonunun mekanik performansla doğrudan ilişkili dayanıklılık etkisini açık biçimde ortaya koymuştur. Kontrol derz dolgu sisteminde su emme miktarının, 30 dakikadan 240 dakikaya kadar geçen sürede %350'nin üzerinde artış gösterdiği belirlenmiştir. Buna karşılık, yüzey modifiye çimento kullanılan sistemde su emme miktarı, kontrol numunesine kıyasla 30 dakika sonunda yaklaşık %94, 240 dakika sonunda ise yaklaşık %96 oranında daha düşük ölçülmüştür.

Hidrofobik ajanın karışıma sonradan ilave edildiği sistemde ise su emme miktarının, kontrol numunesine göre hem 30 dakika hem de 240 dakika sonunda yaklaşık %70–75 aralığında daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ancak bu sistemde su emme değerlerinin, yüzey modifiye sisteme kıyasla erken yaşta yaklaşık 4 kat, uzun süreli su temasında ise yaklaşık 7 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, sonradan ilave yönteminde hidrofobik etkinin daha sınırlı ve zamana bağlı olarak daha az kararlı olduğunu göstermektedir.

Aşınma direnci testleri sonuçları, hidrofobik katkı ilavesinin her iki yöntemde de kontrol sisteme kıyasla daha iyi performans sağladığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte, yüzey modifiye çimento kullanılan derz dolgu sisteminin hem kontrol sisteme hem de hidrofobik ajanın karışıma sonradan ilave edildiği sisteme kıyasla daha yüksek aşınma direnci sergilediği belirlenmiştir. Bu durum, hidrofobik yüzey modifikasyonunun yalnızca

su geçirimsizliği sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda çimento matrisinin yoğunluğu ve mikro yapı sürekliliği üzerinde de olumlu bir etki oluşturduğunu göstermektedir.

Büzülme testleri sonuçları değerlendirildiğinde hem yüzey modifiye hem de sonradan ilave edilen hidrofobik ajan kullanılan sistemlerin, kontrol sistemine kıyasla benzer hacimsel davranış sergilediği ve hidrofobik ajanın büzülme üzerinde belirleyici bir etki oluşturmadığı görülmüştür.

Bu çalışma ile silan-siloksan esaslı hidrofobik ajanın yalnızca su itici bir katkı olarak değil, aynı zamanda öğütme sırasında çimento yüzeyi ile etkileşime girerek "öğütme katkısı benzeri" bir etki gösterebildiği ortaya konmuştur.

Bu tez kapsamında elde edilen bulgular doğrultusunda, ileride yapılabilecek akademik çalışmalar ve endüstriyel uygulamalara yönelik çeşitli öneriler sunulabilir. Mevcut çalışma beyaz çimento klinkeri ile sınırlandırılmıştır. Benzer yüzey modifikasyonu yaklaşımının gri çimento klinkeri, katkılı çimentolar (CEM II, CEM IV vb.) ve alternatif bağlayıcı sistemler (geopolimerler, düşük klinkerli ve düşük karbonlu bağlayıcılar) üzerinde uygulanması, yöntemin farklı bağlayıcı sistemler için genellenebilirliğini ortaya koyacaktır. Özellikle düşük klinker oranına sahip sistemlerde hidrofobik yüzey modifikasyonunun su geçirimsizliği ve dayanıklılık üzerindeki etkilerinin incelenmesi, karbon ayak izi azaltımına yönelik bağlayıcı tasarımlar açısından önem arz etmektedir.

Yüzey modifikasyonunun kimyasal doğasının daha ayrıntılı biçimde anlaşılabilmesi amacıyla, ileride yapılacak çalışmalarda FT-IR, XPS ve temas açısı ölçümleri gibi ileri yüzey karakterizasyon tekniklerinin kullanılması önerilmektedir. Bu tür analizler, silan–siloksan esaslı hidrofobik ajanların çimento yüzeyiyle etkileşim mekanizmasının doğrudan ortaya konulmasını sağlayarak, modifikasyonun kalıcılığı ve etkinliği hakkında daha derinlemesine bilgi sunacaktır.

Bu çalışmada yüzey modifiye çimentonun performansı çimento esaslı derz dolgu ürünleri üzerinden değerlendirilmiştir. Benzer yaklaşımın seramik yapıştırıcılar, su yalıtım harçları, tamir harçları ve sıvalar gibi farklı yapı kimyasalları ürün gruplarında uygulanması, yöntemin ürün bazlı performans etkilerinin karşılaştırmalı olarak ortaya konulmasına olanak

sağlayacaktır. Bu kapsamda özellikle suya maruziyetin kritik olduğu ürün gruplarında elde edilecek sonuçların, endüstriyel uygulamalar açısından yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

Uzun vadeli dayanıklılık performansının değerlendirilmesi amacıyla, karbonatlaşma, sülfat direnci, klor iyonu geçirgenliği ve yapay yaşlandırma testleri gibi zaman bağımlı performans deneylerinin gerçekleştirilmesi önerilmektedir. Bu tür çalışmalar, yüzey modifikasyonunun yalnızca kısa vadeli mekanik performans üzerindeki değil, aynı zamanda servis ömrü ve bakım gereksinimleri üzerindeki etkilerinin de ortaya konulmasını sağlayacaktır.

Endüstriyel ölçekli uygulamalar açısından, karıştırmalı bilyalı değirmen yerine dik değirmen veya bilyalı değirmen–separatör devrelerinde benzer bir yüzey modifikasyonunun uygulanabilirliği araştırılmalıdır. Bu bağlamda, hidrofobik ajan ilavesinin enerji tüketimi, öğütme verimi ve ürün performansı ile olan ilişkisi değerlendirilerek enerji–performans dengesi analiz edilmelidir. Özellikle ek bir proses adımı gerektirmeyen bu yaklaşımın, üretim süreçlerinde ilave enerji tüketimi oluşturmadan uygulanabilmesi, toplam karbon ayak izi açısından önemli bir avantaj sunabilir.

Ayrıca hidrofobik ajanların çevresel etkileri, iş sağlığı ve güvenliği boyutu ve sürdürülebilirlik kriterleri kapsamında değerlendirilmesi; düşük uçucu organik bileşik (VOC) içeriğine sahip ve biyobazlı hidrofobik ajan alternatifleriyle benzer çalışmaların yürütülmesi önerilmektedir. Bu tür yaklaşımlar hem çevresel etkilerin azaltılması hem de sürdürülebilir yapı kimyasalları geliştirilmesi açısından önem taşımaktadır.

Sonuç olarak, bu tez çalışması; çimento yüzeyinin öğütme sırasında modifiye edilmesine dayalı hidrofobik yaklaşımın, yapı kimyasalları endüstrisinde performans artırıcı, katma değerli ve çevresel sürdürülebilirlik hedefleriyle uyumlu yenilikçi bir çözüm sunduğunu göstermekte olup hem akademik hem de endüstriyel araştırmalar için güçlü bir temel oluşturabilmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Acar, I., & Acisli, O. (2018). Mechano-chemical surface modification of calcite by wet-stirred ball milling. *Applied Surface Science, 457*, 208-213. doi:10.1016/j.apsusc.2018.06.079

Almusallam, A. A., Khan, F. M., Dulaijan, S. U., & Al-Amoudi, O. S. B. (2003). Effectiveness of surface coatings in improving concrete durability. Cement and concrete composites, 25(4-5), 473-481. doi:https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00087-2

Chen, J., Zhang, Y., Hou, D., Yu, J., Zhao, T., & Yin, B. (2019). Experiment and molecular dynamics study on the mechanism for hydrophobic impregnation in cement-based materials: A case of octadecane carboxylic acid. Construction and Building Materials, 229, 116871. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.116871

Chen, Y., Wang, R., Wang, H., Hu, F., & Jin, P. (2020). Study on PVA-siloxane mixed emulsion coatings for hydrophobic cement mortar. Progress in Organic Coatings, 147, 105775. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117334

Cheng, Y., Qin, C., & Huang, Q. (2024). Hydrophobic cement: Concept, preparation and application. doi:10.1016/j.conbuildmat.2024.138444

Christodoulou, C., Goodier, C. I., Austin, S. A., Webb, J., & Glass, G. K. (2013). Long-term performance of surface impregnation of reinforced concrete structures with silane. Construction and Building Materials, 48, 708-716. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.023

Claesson, P. M., Wojas, N. A., Corkery, R., Dedinaite, A., Schoelkopf, J., & Tyrode, E. (2024). The dynamic nature of natural and fatty acid modified calcite surfaces. Physical Chemistry Chemical Physics, 26(4), 2780-2805.

Çayırlı, S., Gökçen, H. S., & Çakmak, Ş. (2021). Aktive oranı testi kullanılarak kalsit yüzey modifikasyonunun belirlenmesinde karıştırma hızı ve süresinin etkisi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 29*(3), 277-285. doi:10.31796/ogummf.877618

Çayırlı, S., Gökçen, H. S., & Dağcı, E. (2020). Kuru yöntem kullanilarak kalsitin stearik asit ile yüzey modifikasyonu. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9(2), 1054-1064.

Dağ, F. E. (2001). *Suyun yapıdaki etkileri ve yapıların suya karşı yalıtımı.* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Di Mundo, R., Labianca, C., Carbone, G., & Notarnicola, M. (2020). Recent advances in hydrophobic and icephobic surface treatments of concrete. *Coatings, 10*(5). doi:10.3390/coatings10050417

KAYNAKLAR DİZİNİ

Ding, H., Lu, S., Deng, Y., & Du, C. (2007). Mechano-activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *17*, 1100–1104.

Flores-Vivian, I., Hejazi, V., Kozhukhova, M. I., Nosonovsky, M., & Sobolev, K. (2013). Self-assembling particle-siloxane coatings for superhydrophobic concrete. ACS applied materials & interfaces, 5(24), 13284-13294. doi:10.1021/am404272v

Goralczyk, A., Savicheva, S., Montazeri, R., Fine, S., Mayoussi, F., Zhu, P., Steffen, K., Kotz-Helmer, F., Helmer, D. and Rapp, B.E. (2023), Spray-Coating of Superhydrophobic Coatings for Advanced Applications. Adv. Eng. Mater., 25: 2201314. https://doi.org/10.1002/adem.202201314

Jahandari, S., Tao, Z., & Alim, M. A. (2021). Effects of different integral hydrophobic admixtures on the properties of concrete. *Proceedings of the 30th Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia.* Perth, Australia, : Concrete Institute of Australia.

Katırcıoğlu Bayel, D. (2020). Karıştırmalı bilyalı değirmende kuru öğütmede bazı öğütme parametrelerinin modellenmesi ve optimizasyonu. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *9*(2), 1026–1038.

Kara, E., Cuhadaroğlu, A. D., & Toroğlu, İ. (2019). Laboratuvar ölçekli karıştırmalı değirmende seramik atıklarının kırılma davranışı. *Teknik Bilimler Dergisi*, 9(1), 17–25.

Li, H., & Guo, X. (2024). Fabricating hydrophobic silica fume to improve mechanical strength and anti-corrosion of integral hydrophobic cement mortar and its carbon emission assessment. *Journal of Cleaner Production*. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140857

Liu, P., Feng, C., Wang, F., Gao, Y., Yang, J., Zhang, W., & Yang, L. (2018). Hydrophobic and water-resisting behavior of Portland cement incorporated by oleic acid modified fly ash. *Materials and Structures*. doi:10.1617/s11527-018-1156-9

Medeiros, M. H., Castro-Borges, P., Aleixo, D. M., Quarcioni, V. A., Marcondes, C. G., & Helene, P. (2012). Reducing water and chloride penetration through silicate treatments for concrete as a mean to control corrosion kinetics. *International Journal of Electrochemical Science*. doi:10.1016/S1452-3981(23)16229-8

Medeiros, M., & Helene, P. (2007). Efficacy of surface hydrophobic agents in reducing water and chloride ion penetration in concrete. *Materials and Structures*. doi:10.1617/s11527-007-9224-3

KAYNAKLAR DİZİNİ

Moresová, K., & Škvára, F. (2001). White cement – Properties, manufacture, prospects. *Ceramics-Silikáty, 143*.

Pan, X., Shi, Z., Shi, C., Ling, T.-C., & Li, N. (2017). A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms. *Construction and Building Materials*. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.12.025

Prziwara, P., & Kwade, A. (2020). Grinding aids for dry fine grinding processes – Part I: Mechanism of action and lab-scale grinding. *Powder Technology, 375*, s. 146–160. doi:10.1016/j.powtec.2020.07.038

Selander, A. (2010). *Hydrophobic Impregnation of Concrete Structures – Effects on Concrete Properties.* Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm.

Shahbazi, R., Korayem, A. H., Razmjou, A., Duan, W. H., Wang, C. M., & Justnes, H. (2020). Integrally hydrophobic cementitious composites made with waste amorphous carbon powder. *Construction and Building Materials, 233*, s. 1-12. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117238

Sharma, N., & Sharma, P. (2021). Effect of hydrophobic agent in cement and concrete: A review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1116*. doi:10.1088/1757-899X/1116/1/012175

Tekin, İ., Bolat, H., Çullu, M., & Subaşı, S. (2011). Çimentolu sistemlerde porozite analizi. *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi, 7*(2).

Türk Çimento. (2021). *Çimento ve Mineral Katkı Standartları.* Türk Çimento.

Uysal, M., Mercan, N., & Yılmaz, K. (2011). Farklı dozlarda üretilen beyaz betonların basınç dayanımına farklı kür şartlarının etkisi. *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi, 15. Cilt, 2. Sayı,*, (s. 139-145).

Ünal, S., Gökçen, H. S., & Canbaz, M. (2025). Physical and Mechanical Properties of Different Types of Mortars Produced with Hydrophobic Perlite. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 12(2), 621-629. https://doi.org/10.35193/bseufbd.1553666.

Vavrenyuk, S. V., Krasitskaya, S. G., & Vavrenyuk, V. G. (2019). *Solid-phase modification of cement systems by organosilicon polymers*. Materials Science Forum, 945, 263–268. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.945.263

Yeğinobalı, A. (2003). *Çimento- Yeni Bir Çağın Malzemesi.* Ankara: Türkiye Çimento Mühtahsilleri Birliği.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Zhao, J., Gao, X., Chen, S., Lin, H., Li, Z., & Lin, X. (2022). Hydrophobic or superhydrophobic modification of cement-based materials: A systematic review. *Construction and Building Materials, 349*. doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.128718

Zheng, M., Zhang, L., & Feng, Y. (2024). A review on silane and siloxane materials: Enhancing durability of cementitious materials through surface treatments. *Journal of Materials Science*. doi:10.1007/s10853-024-09771-6