

Saf C₃S Fazının Zamana Bağlı Zeta Potansiyel (ZP) Değişimi ile Hidratasyon Davranışı (Prizlenme) Arasındaki İlişki

Bahri ERSOY¹, Taner KAVAS², Sedef DİKMEN³, Ersin AKBULUT⁴, Asım OLGUN⁵, F. Mine KAVAS⁶

¹Maden Müh. Böl., Müh. Fak., Afyon Kocatepe Ün., 03200, Afyonkarahisar, Türkiye

²Malzeme Bil. ve Müh. Böl., Müh. Fak., Afyon Kocatepe Ün., 03200, Afyonkarahisar, Türkiye

³Fizik Böl., Fen Fak., Anadolu Ün., 26470, Eskişehir, Türkiye

⁴K-Test Eğitim ve Danışmanlık, Konya, Türkiye

⁵Kimya Böl., Fen-Ed. Fak., Dumlupınar Ün., Kütahya, Türkiye.

⁶Afyon Çimento TAŞ., ÇİMSA, Afyonkarahisar, Türkiye

E mail: bersoy@aku.edu.tr, tkavas@aku.edu.tr

Geliş Tarihi:24.10.2013; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Bu çalışmada, gerçek şartlar altında (su/çimento(w/c) oranı: 0.5) normal portland çimentosunun (PÇ) saf C₃S(3CaO.2SiO₂) klinker fazının zamana bağlı zeta potansiyel (ZP) ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen ZP eğrileri, zamana bağlı olarak çimento pastasından çözeltiliye geçen Ca⁺² iyon konsantrasyonu, zamana pH değişimi, zamana bağlı iletkenlik ölçümleri, vicat testi ve mikrokaloremetre ile hidratasyon ısı verileri ışığında tartışılmıştır. Sonuç olarak, pratikte uygulanan w/c oranlarında çimentonun zamana bağlı zeta potansiyel (ZP) değişimi ile prizlenme davranışı arasında (özellikle priz başı süresi açısından) bir ilişki kurmak mümkün değildir. Çünkü belirli bir süreden sonra çimento pastasının katılaşması sebebiyle ZP ölçümü yapabilmek mümkün olmamıştır. Bununla beraber hidratasyon ısı verileriyle zamana bağlı ZP verileri arasında zayıf da olsa bir ilişki mevcuttur.

Anahtar kelimeler

Çimento, Alit,
Zeta potansiyel,
Hidratasyon ısı,
Prizlenme

Relationship Between The Time Dependent Zeta Potential Of Pure C₃S Phase and Its Setting Behavior

Özet

In this work, the zeta potential measurements (ZP) of pure clinker phase, C₃S (3CaO.2SiO₂), of ordinary portland cement (OPC) depending on time were carried out under the real conditions. That is, the used water/cement (w/c) ratio is 0.5 in this study and it is the same with the ratios used in the practical applications. The obtained ZP curves were discussed under the light of the time dependent calcium (Ca⁺²) concentration released into water from the solid phase, time dependent suspension pH, vicat test, and heat of hydration by Microcalorimeter test results. As a result, the relationship between the time dependent ZP of C₃S and its setting behavior, especially considering beginning and ending of setting times, is not possible under the real w/c ratios. This is because the ZP measurement of the C₃S particle is impossible after a certain time due to solidifying. However, there is weak relation between the heat of hydration and time-dependent ZP data.

Anahtar kelimeler

Cement, Alite,
Zeta potential,
Heat of hydration,
Setting

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

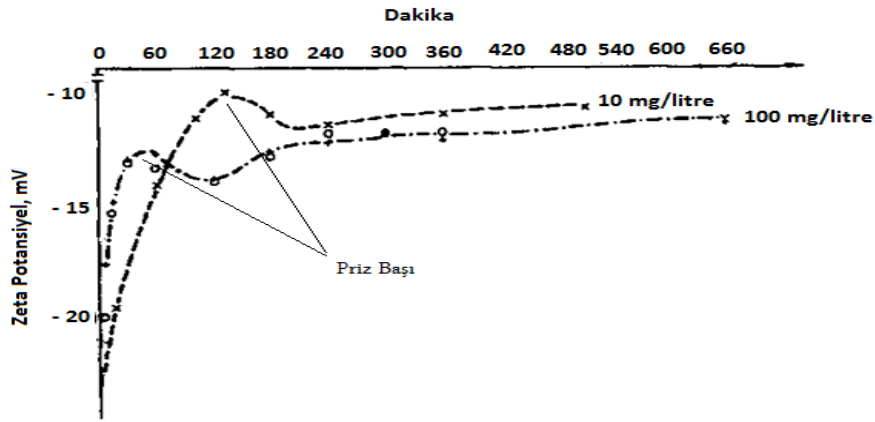
1. Giriş

“Zeta Potansiyel” kavramının çimento ile beraber anıldığı ve çimento literatüründe kullanıldığı ilk makale çalışması 1979 yılında M. Daimon ve D.M. Roy tarafından gerçekleştirilmiş olup [Daimon and Roy,1979], çimento pastasının stabilitesi ve viskozitesi ile çimentonun zeta potansiyeli arasındaki ilişki incelenmiştir. Zeta potansiyel

arttıkça stabilitenin arttığı ve viskozitenin azaldığı ve bunun da betonun işlenebilirliğini pozitif olarak etkilediği belirlenmiştir. Benzer çalışmalar 80’li, 90’lı ve 2000’li yıllarda da artarak devam etmiş ve çok sayıda makale yayınlanmıştır [Andersen et al., 1986; Andersen and Roy,1988; Uchikawa et al., 1996; Yoshioka et al., 2002; Li et al., 2005; Kong et al., 2006; Zhang et al., 2007; Zingg et al., 2008]. Çimentonun hidratasyonu (prizlenmesi) ve bunun

zamana bağlı ZP ile ilişkisi hakkında ilk ve en detaylı çalışmalar ise 1985-1990 yılları arasında Nagele ve ekibince gerçekleştirilmiştir [Nagele, 1986, Nagele and Schneider, 1989 a]. Nagele ve arkadaşlarının genel anlamda çimentonun zeta potansiyeli konusundaki diğer çalışmaları ise şunlardır; çimentonun elektriksel çift tabaka yapısı [Nagele, 1985; Nagele, 1987; Nagele,1989], çimentonun ZP'i üzerine pH'nın [Nagele, 1986; Nagele and Schneider, 1989 b], çeşitli metal tuzlarının [Nagele and Schneider, 1987] etkisi ve çimentonun zamana bağlı zeta potansiyeli ile mekanik özellikleri arasındaki korelasyonu [Nagele, 1991]. Nagele (1986)'nin yaptığı çalışmadan çıkan sonuç şudur; çimentonun -20 ila -30 mV civarında olan zeta potansiyeli zamana bağlı olarak azalmakta ve azalmanın maximum olduğu süreden sonra meydana gelen artış prizlenmenin başladığını göstermekte (**Şekil 1**) olup, vicat testiyle elde edilen priz başı süresine uygundur. Burada şunu belirtmekte fayda var; Nagele (1986)'nin yaptığı çalışmada w/c (su/çimento) oranı çok çok düşük (10 veya 100 mg çimento + 100 mL su) olup,

pratikte kullanılan değerlerden çok farklıdır ve ayrıca tüm bu zamana bağlı ZP ölçümleri sadece PÇ ile gerçekleştirilmiş olup, klinker ve fazlarla ilgili olarak bu şekilde ZP ve priz başı sürelerinin korelasyonunun yapıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak literatürde müstakilen portland çimentosunun(PÇ) zamana bağlı ZP ölçümleri ile ilgili bir [Hodne and Saasen, 2000] ve fazların zamana bağlı ZP ölçümleri ile ilgili yine bir çalışma yapılmıştır [Yoshioka et al., 2002]. Hodne ve Saasen (2000) yüksek katı oranında (hacimce % 41.5) çimento içeren süspansiyon içerisinde ve iki farklı sıcaklıkta (20 ve 50 °C) Acoustosizer yöntemiyle PÇ'nin zamana bağlı ZP ölçümlerini yapmışlar ve başlangıçta ≈ -4 mV olan ZP, ilk 100 dk'da azalarak ≈ -2 mV'a ve daha sonra daha yavaş bir azalış seyri izleyerek ≈ 350 . dk'da sıfır ZP değerinden geçerek 380. dk sonunda $+0.2$ mV'a çıktığını belirlemişlerdir. Sıcaklığın artması ilk 100 dakikalık sürede ZP'i biraz daha negatif (≈ -5 mV) yapmaktadır ki bu durum, ortamın kinetik enerjisinin artmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanmaktadır.



Şekil 1. Farklı katı oranlarında (1 litre su içerisinde 10 veya 100 mg çimento) Portland Çimentosunun zamana bağlı ZP değişimi (Nagele, 1986'dan alınmıştır).

Zamane bağlı olarak ZP'deki (mutlak değer olarak) azalış ise, çimentodan solüsyona geçen Ca^{+2} iyonlarının konsantrasyonunun zamane bağlı olarak artması (ve C3S ve C2S içeriğinden dolayı) negatif yüke sahip çimento partikülleri üzerine adsorplanmasıyla izah edilmektedir. Yoshioka ve ark (2002) ise çok düşük katı oranında (rakam verilmiyor) doğal halde ve çeşitli süper akışkanlaştırıcılar varlığında C3S, C2S, C3A ve C4AF fazlarının 0-100 dk. aralığında zamane bağlı ZP

ölçümlerini yapmışlar ve elde edilen sonuçlara göre C3S ve C2S negatif ZP gösterirken C3A ve C4AF pozitif ZP değerleri göstermişler (i), C3S'in zeta potansiyeli (ZP'i) başlangıçta -5 mV iken yavaş bir artışla 100 dk sonunda -3 mV'a, C2S'in ZP'i ise 0-100 dakika aralığında ≈ -9 mV civarında hemen hemen sabit bir seyir izlemiş (ii), C3A fazının ZP'i başlangıçta +12 mV iken az bir azalmayla 100 dk sonunda ≈ 10 mV'a ve C4AF fazının ZP'i ise başta +5 mV iken çok küçük bir azalmayla 100 dk sonunda

+3 mV'a gerilemiştir. Fakat bu çalışmada yukarıda da belirtildiği gibi esasen süper akışkanlaştırıcıların (SA) çimentonun dispersiyonu üzerine etkisi incelendiğinden, doğal halde yapılan ZP ölçümleri için bir yorum yapılmamış ancak SA olmaksızın kalsiyum silikat fazlarının (C3S ve C2S) negatif, buna mukabil kalsiyum alüminat fazlarının (C3A ve C4AF) ise pozitif yükte olmasının koagülasyonu hızlandıracağı beyan edilmiştir.

Bilindiği üzere bir çimento klinkeri tanesinde dört faz (C3s, C2S, C3A ve C4AF) birarada bulunmaktadır. Bu klinker tanesinin yüzey özellikleri (zeta potansiyeli, hidrofilik/hidrofobik karakteri, elektriksel çift tabaka yapısı vb.) kendisini meydana getiren bu fazların yüzey özelliklerinin bileşkesidir. Yani her bir fazın katkısı bulunmaktadır. C3S ise klinker içerisinde en yüksek oranda bulunan faz olup çimentonun hidratasyonu ağırlıklı olarak bu fazın hidratasyon mekanizmasıyla kontrol edilmektedir. Bu nedenle bu çalışmamızda, vicat testi, verileri ışığı altında, laboratürde üretilmiş olan C3S fazının zamana bağlı ZP değişimi ile prizlenme davranışı irdelenmiştir. Diğer yandan yapılan literatür incelemesinde zamana bağlı ZP verileri ile zamana bağlı hidratasyon ısılarının birlikte mukayese edildiği bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Dolayısıyla bu çalışmanın bir diğer amacı da Mikrokalorimetre ile C3S fazının zamana bağlı hidratasyon ısısını ölçerek hangi sürelerde ne tür faz dönüşümleri meydana geliyor bunu görmek ve zeta potansiyel verilerinin bu dönüşüm noktalarında (sürelerinde) bir değişiklik gösterip göstermediğini incelemektir. Kısaca ZP verilerinin hidratasyon mekanizmalarının incelenmesinde bir gösterge olup olamayacağını belirlemektir.

2. Deneysel Çalışmalar

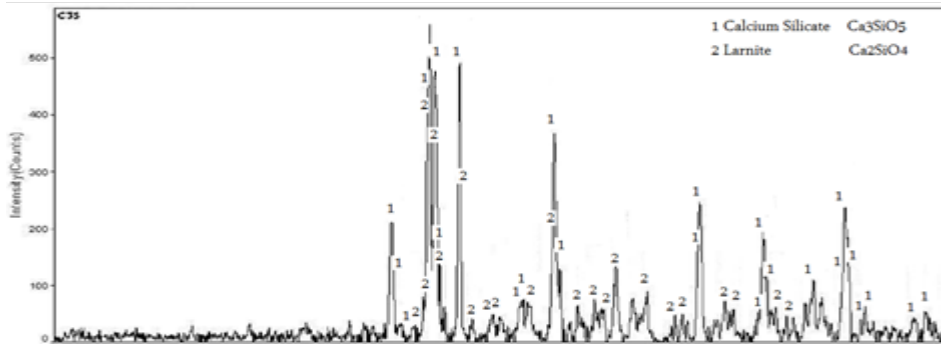
2.1 Malzeme

C₃S (Alit) üretimi

Merck kalite CaCO₃ ve SiO₂ tozları, ağırlıkça 3 mol kalsit ve 1 mol silika olacak şekilde homojen bir şekilde karıştırılmış ve %5 nemlendirilerek peletlenmiştir. Peletlenen numuneler etüvde 100±5 °C' de 1 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kurutma sonrasında proje literatür bilgilerine bağlı kalınarak numuneler kamara fırında 1500 °C' de 2 saat süreyle bekletilerek sinterlenmiştir. İlk sinterleme sonrasında serbest CaO içeriğinin yüksek olabileceği düşünülerek pişirme işlemi aynı şartlar ve aynı numune ile yeniden peletleme yapılarak tekrarlanmıştır. İlk pişirme sonrasında elde edilemeyen reaksiyon gelişimi ve kısmi eriyik yapı (Literatür ve daha önceki yaptığımız çalışmalarda bu fazın sıvı-sıvı ve sıvı-katı reaksiyonlar arasında olduğu bilinmektedir) ikinci pişirimlerde sağlanmıştır (**Şekil 2**). Elde edilen numuneler havanda 90 µm altına öğütülmüş ve sonra xrd analizi gerçekleştirilmiştir (**Şekil 3**).



Şekil 2. Üretilen C₃S fazının görünüm



Şekil 3. C₃S Fazının xrd analizi

2.2 Yöntem

Zeta Potansiyel Ölçümü

C₃S (3CaO.SiO₂) fazının zamana bağlı olarak Zeta Potansiyel (ZP) ölçümleri MALVERN marka Zetasizer ZS90 model Zetametre ile yapılmıştır. Yapılan ön karıştırma testleri sonrasında santrifüj sonrası katı-sıvı ayırımı yapılarak C3S pastasından yeteri kadar suyun çekilebildiği süre **200** dakika olarak belirlenmiş ve daha sonra ZP ölçümlerine geçilmiştir. 50 ml'lik silindir şeklinde polipropilen kapaklı santrifüj tüpleri içerisine 4 ml deiyonize su ve içerisine toz halinde 8 g numune (C3S) ilave edilerek hazırlanan süspansiyon manyetik karıştırıcıda 1200 devir/dak'da karıştırılmış ve sonra 15 dakika süre ile 4000 devir/dak.'da 23⁰C'de santrifüj (EPPENDORF marka 5804 R) edilerek katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Sonrasında berrak kısımdan yeteri kadar (yaklaşık olarak 0.75 ml) çözelti (alikit) bir enjektör yardımıyla çekilerek zeta potansiyel hücrelerine (DTS 1060 Folded capillary cells) konmuş ve plastik kabın dip kısmına çöken katı numuneden ise çok az bir miktar alınarak bu çözelti içerisine ilave edilmiş ve çalkalanarak cihazdaki yerine konmuştur. Tüm ZP ölçümleri 23⁰C'de gerçekleştirilmiş olup, ölçümler boyunca genelde 50 ile 100 V aralığında değişen potansiyel farkı (ya da voltaj) uygulanmıştır.

Priz Başı/Priz Sonu Süresinin Tesbiti (Vicat Testi)

C3S pastasının priz başlama ve bitiş sürelerini belirlemek için su/katı oranı 0.5 olacak şekilde saf su ile hazırlanan süspansiyon 3 dak. düşük devirde otomatik karıştırıcı ile karıştırılarak çimento pastası oluşturuldu. Daha sonra bu pasta Vicat testi için kalıplara dökülerek yuvarlak bakır bir kaba konduktan sonra üzeri ortamda kullanılan sıvı ile doldurulup cihaz (Matest marka Otomatik Vicat Aleti) çalıştırıldı ve böylece pastanın priz başı ve priz sonu süreleri tespit edildi.

Çözeltiye Geçen Ca⁺² İyonlarının Analizi ve PH Ölçümleri

Zamana bağlı olarak C3S fazından çözeltiye geçen Ca⁺² iyonlarının analizi Perkin Elmer marka ve ICP OES 4300 model cihazda yapıldı. 5 g C3S numunesi alındı ve su/çimento oranı 0.5 olması için 2.5 ml su

ilave edildi. Sonra bu karışım 15 dk. orbital karıştırıcıda 400 devir/dk.'da çalkalandı ve daha sonra 15 dk. süreyle santrifüj cihazında 4000 devir/dk'da santrifüj edilerek katı sıvı ayırımı yapıldı. Santrifüj cihazından alınan numunelerin sıvı kısımları otomatik pipet yardımı ile kodlanmış kaplara alındı ve daha sonra siyah bant filtre kağıdında süzüldü. Bu süzüntüden otomatik pipetle 0.5'er ml çekilerek 50 ml'lik balon jöjelere dolduruldu ve üzerleri saf su ile 50 ml'ye tamamlandı ve yeniden çalkalandı. En son aşamada bu karışımdan 10 ml çekilip ICP cihazı haznesine konuldu ve analizler gerçekleştirildi. Farklı su/çimento oranında hazırlanan C3S süspansiyonlarının zamana bağlı PH ölçümleri ise \pm 0.01 hassasiyetle çalışan Mettler Toledo marka Seven Easy model pH-Metre ve cam elektrod ile gerçekleştirildi.

Mikrokalorimetre Analizi

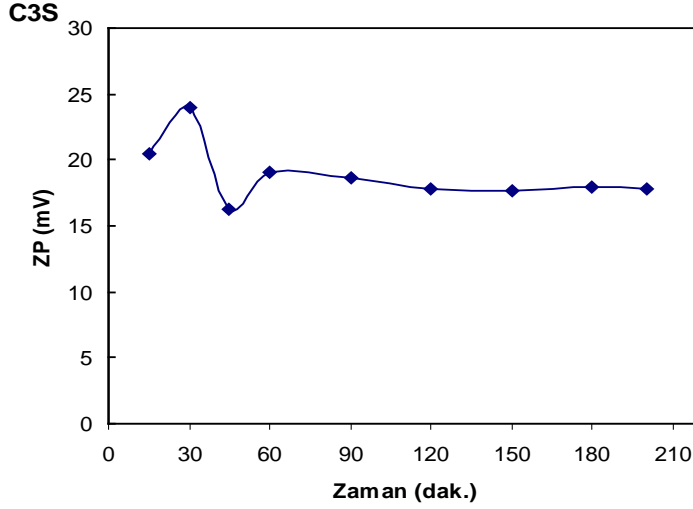
Mikrokalorimetre ölçümleri Ankara DSİ Teknik Araştırma ve Kalite Kontrol Dairesi Başkanlığı Beton-Malzeme Laboratuvarlarında bulunan TAM Air Thermometric marka cihaz ile yapılmıştır. Mikrokalorimetre analizleri öncesinde üretilen saf C3S fazı porselen havanda 5 dk. Öğütüldükten sonra hava ile temasını engellemek için vakumlu numune poşetlerine yerleştirilmiştir. Mikrokalorimetre analizleri için 5 gram alit numunesi alınarak ve su/çimento oranı 0.5 olacak şekilde 2.5 ml su ile cam tüpler içinde karıştırılarak cihazın haznesine yerleştirilmiş ve su ile temas sağlanır sağlanmaz meydana gelen hidratasyon ısısı cihaz tarafından otomatik olarak kaydedilmiş ve 7 gün boyunca hidratasyon ısısı verileri [Toplam yani kümülatif hidratasyon ısısı (Cal/g) ve hidratasyon ısısı oranı (mW/g) şeklinde] kaydedilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

C3S fazının zamana bağlı zeta potansiyel (ZP) ölçümleri ve Vicat testine göre elde edilen priz başı ve priz sonu süreleri Şekil 4'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere 15.dakikada 21 mV olan ZP, 30 dk sonra artarak 24 mV'a çıkmakta ve sonra yeniden azalarak 16 mV'a düşmekte ve sürenin artmasıyla yeniden bir miktar artışla 18 mV'a

çıkmakta ve bu süreden sonra ise hemen hemen sabit bir seyir izlemektedir. Vicat test sonuçlarına göre ise priz başı 200. dak ve priz sonu 350. dakika olup, ZP ölçüm sürelerinden daha ileriki sürelerdedir. Burada şunu belirtmek gerekir ki "Uygulanan Yöntem" kısmında da belirtildiği gibi ZP ölçümleri sırasında, gerçek şartlardaki w/c oranında

(0.5) çimento pastası hazırlanmış ve santrifüj sonrası çözelti alınabilecek en uzun süreler göre ölçümler yapılmış olup, bu sürelerden daha ötede katı-sıvı ayırımıyla çözelti almak mümkün olmamıştır. Yani ZP ölçümü yapılamamıştır. Dolayısıyla ZP verileriyle vicat test sonuçlarını kıyaslamak da teknik olarak mümkün olmamıştır.

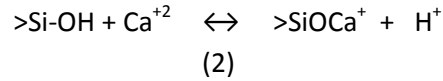


Vicat Testi	
Priz Başı	200 dk
Priz Sonu	350 dk

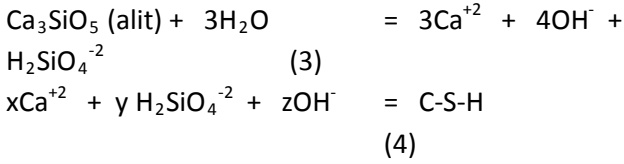
Şekil 4. C₃S Fazının Zamana Bağlı Zeta Potansiyeli ve Vicat Testine Göre Priz Başı ve Priz Sonu Süreleri.

Ancak vicat verilerinden bağımsız olarak C3S fazının zamana bağlı ZP verileri ile ilgili olarak aşağıdaki değerlendirmeler yapılmıştır. Gerek C3S (ve benzer şekilde C2S) fazının ve gerekse hidratasyon reaksiyonu sonrasında C3S fazlarının yüzeyinde oluşan hidrate CSH fazlarının yüzey yükü, her hangi bir anda bu fazların (partiküllerin) yüzeyindeki negatif (>SiO⁻) ve pozitif (>SiOCa⁺) yüklerin toplamıdır [Elakneswaran et al., 2009]. Başka bir ifadeyle C3S ve CSH fazlarının yüzey yükünü belirleyen temel reaksiyonlar (i) bu fazların yüzeyindeki silanol (Si-OH) gruplarının ortam pH'sına bağlı iyonizasyonu (Reaksiyon 1) ve C3S fazından çözünerek solüsyona geçen Ca⁺² iyonlarının silanol grupları üzerine adsorpsiyonudur. (Reaksiyon 2). Buna göre CSH fazının (ve dolayısıyla C3S fazının) yüzey yükünün (zeta potansiyelinin) ortamda bulunan Ca⁺² iyon miktarına ve ortam PH'sına bağlı olduğu söylenebilir ki literatürdeki bir çok çalışma da bunu desteklemektedir [Nachbaur et al., 1998; Viallis-Terrisse et al., 2001; Pointeau et al., 2006; Labbez et al., 2007; Elakneswaran et al., 2009]. Yine literatürden edinilen bilgilere göre Ca⁺² iyon

konsantrasyonu CSH fazının yüzey yükünün oluşumunda çok daha etkin rol oynamakta ve düşük konsantrasyonda yüzeyin negatif ve yüksek konsantrasyonda ise pozitif olmasını sağlamaktadır [Viallis-Terrisse et al., 2001; Labbez et al., 2007]. Bir başka ifadeyle Ca⁺² iyonları C3S ve CSH için potansiyel tayin eden iyonlardır [Zingg ve ark, 2008].



Literatürden [Nachbaur et al., 1998; Odler, 1998] alınan bilgilere göre C3S fazının su ile temasından sonra meydana gelen ilk reaksiyon çözünme reaksiyonudur (Reaksiyon 3). Daha sonra kalsiyum ve hidrosilikat iyonları reaksiyona girerek C3S fazının yüzeyinde CSH fazı şeklinde çökellerler (ki bu faz aynı zamanda çimentonun priz almasını sağlayan fazdır) ve bu iyonların konsantrasyonları C-S-H çökeleğinin çözünürlük dengesine bağlıdır (Reaksiyon 4).



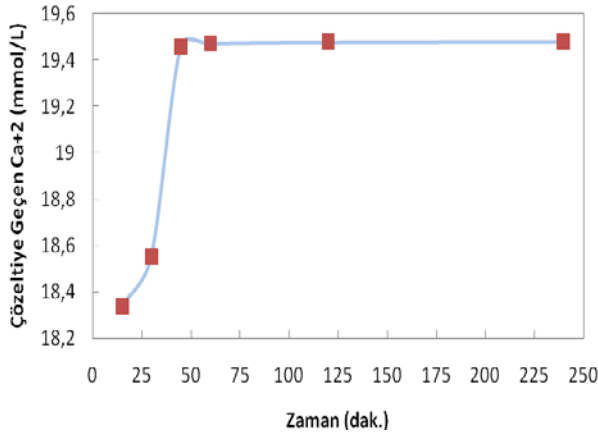
Yukarıdaki reaksiyonlardan da görüleceği üzere 1 mol C3S(alit)'in çözünmesiyle ortama 3 mol Ca^{+2} ve 1 mol $\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$ geçmekte ve ortamda 2 mol (veya daha az) Ca^{+2} ve 1 mol $\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$ iyonu bulunduğu C-S-H çökeleği oluşmaya başlamaktadır [Nachbaur et al., 1998]. Böylece C3S'in hidratasyonu süresince, çimento çözeltisi içerisindeki Ca^{+2} ve OH^- iyon konsantrasyonu artacak ve bu artış $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Portlandit) çökeleği oluşuncaya kadar devam edecektir. Portlandit çökeleğinin oluşabilmesi için ortamdaki Ca^{+2} iyon konsantrasyonunun yaklaşık 22 mmol/L'ye ulaşması gerekmektedir [Viallis-Terrisse et al., 2001].

Bu çalışmada C3S fazı için 15-200 dakika aralığında ölçülen tüm ZP değerleri pozitif olup ilk 60 dakika hariç ZP'de önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (**Şekil 4**). Bu durumu izah için ICP cihazıyla çözeltiliye geçen Ca^{+2} iyon miktarının zamana bağlı değişimi (**Şekil 5**) ve yine çimento pastasının zamana bağlı pH değişimleri (**Şekil 6**) incelenmiştir. 15.dakikada 18.3 mmol/L olan çözeltideki Ca^{+2} konsantrasyonu hızla artarak 45. dakikada ≈ 19.5 mmol/L'ye yükselmiş ve bundan sonra sabit kalmıştır (**Şekil 5**). Literatüre göre CSH fazlarının sıfır yük noktası yaklaşık 2 mmol/L Ca^{+2} konsantrasyonuna tekabül etmekte olup, bu konsantrasyonun altında CSH yüzey yükü (ZP'i) negatif, üstünde ise pozitifdir [Viallis-Terrisse et al., 2001; Labbez et al., 2007]. Buna göre kıyaslandığında 15.dakikada yapılan ilk ZP ölçümünde CSH'nin (dolayısıyla C3S'in) pozitif ZP göstermesi beklenen bir durumdur. Daha açık ifadeyle ortamda yeterince Ca^{+2} iyonu bulunduğu bunlar negatif yük merkezlerine veya silanol gruplarına adsorplanarak yüzeyi pozitifte çevirmektedirler (bkz Reaksiyon 2). Hem **Şekil 4**'deki ZP'in ve hem de **Şekil 5**'deki Ca^{+2} konsantrasyonunun zamana bağlı değişim eğrileri birlikte incelendiğinde yaklaşık 1 saat sonunda her ikisinin de sabit bir seyir izlemesi C3S ve CSH

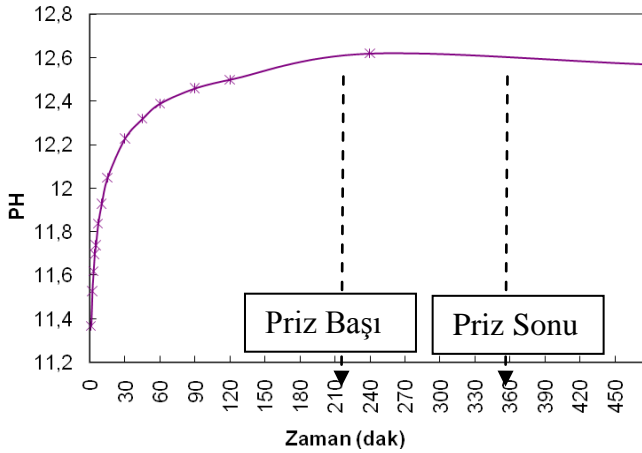
fazlarının ZP değişiminde kalsiyum iyonlarının belirgin rol oynadığının bir işareti olarak görülebilir. C3S için bu çalışmada elde edilen pozitif değerlerin aksine daha önce literatür araştırması kısmında da ifade edildiği gibi Yoshioka ve ark (2002) hem C3S ve hem de C2S fazlarının 0-100 dakika aralığında ZP değerlerini negatif ölçmüşlerdir. Bu farklılık muhtemelen ZP ölçümlerinde kullanılan w/c oranının birbirinden çok farklı olmasından daha doğrusu bizim yaptığımız çalışmaya göre çok çok daha düşük katı oranında çalışılmasından kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü katı oranının azalması aynı zamanda ortama geçen Ca^{+2} iyonlarının da azalması demektir ve bu sebeple kalsiyum silikat fazlarının yüzeyini pozitifte çevirebilecek yeterince Ca^{+2} iyonu ortamda olmayacaktır. Literatürden de iyi bilindiği üzere w/c oranının değişmesi ortaya çıkan iyon miktarları ve dolayısıyla ZP üzerinde önemli etkisi vardır [Nagele E. and Schneider, 1989 a].

Bir katı/su süspansiyonun pH'sının zamana bağlı olarak değişmesi (artması veya azalması), o süspansiyonu meydana getiren katı ile su arasında meydana gelen çözünme, çökeltme, adsorpsiyon, dissosiasyon gibi bir veya birden fazla bir dizi kimyasal reaksiyonların bir göstergesidir [Çelik and Ersoy, 2004]. Bu reaksiyonların bir neticesi olarak katı tanelerin yüzey yükü ve dolayısıyla zeta potansiyeli de değişebilmektedir. **Şekil 6**'ya göre C3S'in su ile temasının hemen ardından 3 no'lu reaksiyona uygun ortam PH'sının hızla arttığı ve ilk 60 dakika içerisinde pH 11.4'den 12.4'e yükseldiği görülmekte ve bundan sonraki artışlar daha yavaş olup, 240 dk sonunda 12.6'ya yükselmekte ve bundan sonra sabitleşmektedir. Priz başı ve sonu süreleri göz önüne alındığında ise süspansiyon pH'sının sabitlendiği yerin priz başı süresi (200 dk) ile hemen hemen aynı olduğu dikkat çekmektedir. Bu korelasyonu yaparken pH süspansiyonunun katı oranının çok düşük seviyede ($\approx 5\%$; w/c = 20) olduğunu da unutmamak gerekir. PH eğrisi ile ZP eğrisi birlikte mukayese edildiğinde ise yukarıda ifade edilenin aksine özellikle ilk 30 dk içerisinde ortam pH'sının C3S taneleri üzerinde bir etkisi görülmemektedir. Şöyleki, ZP 15. dk'da 20 mV iken, 30. dk'da ≈ 24 mV'a yükselmiş bundan

sonra tekrar azalmıştır. Halbuki, pH değeri ilk andan itibaren 30.dk'ya kadar hızlı bir artışla 11.4'den 12.1'e çıkmıştır. Dolayısıyla ortamın bazikliğinin artmasının C3S yüzeyindeki negatif yük sayısını artması (ZP'yi mutlak değer olarak azaltması) beklenirdi. Ancak böyle olmamış ve ZP artmıştır. Bu durum C3S'in yüzey yükünün oluşmasında ortamda bol miktarda bulunan Ca^{+2} iyonlarının (her ne kadar yüzey pozitif de olsa) C3S partikülleri ile daha iyi etkileştiğinin ve C3S yüzey yükünün oluşmasında belirleyici bir rol oynadığının bir işaretidir. Ancak 30 dk'dan sonra ortam pH'sının etkinliğinin arttığı ve C3S'in zeta potansiyelini bir miktar düşürdüğü görülmektedir.

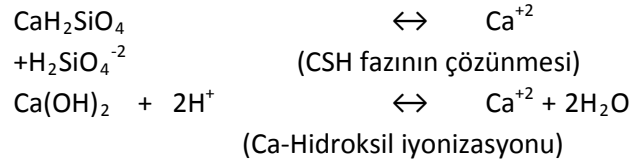
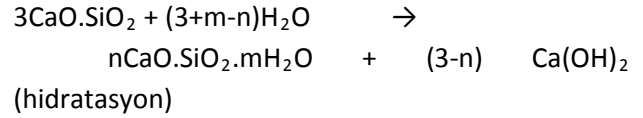


Şekil 5. Zamana bağlı olarak C3S-Su pastasından (w/c=0.5) çözeltiliye geçen Ca^{+2} iyon miktarı.



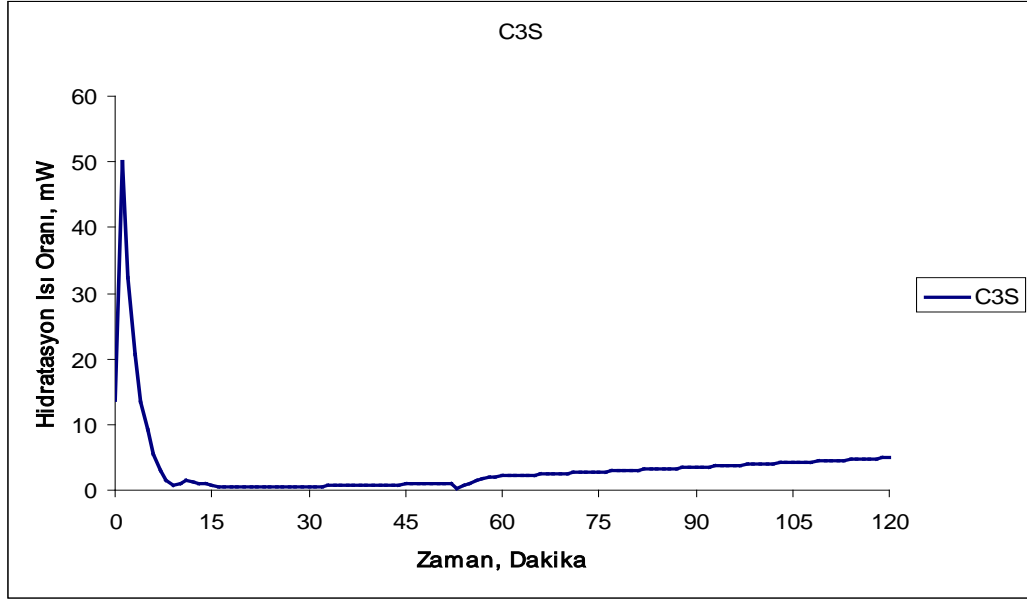
Şekil 6. C3S-Su süspansiyonunun (5 g C3S + 100 mL saf su) zamana bağlı PH değişimi.

çimento pastasının katılaşması ve sertleşmesini (hidratasyonunu) büyük oranda kontrol etmektedir (Odler,, 1998) . Bu fazın hidratasyonu oldukça karmaşıktır ve günümüze kadar tam olarak anlaşılammıştır. Ortam sıcaklığına ve zamana bağlı olarak oluşan hidratasyon ürünlerinin [(Kalsiyum Silikat Hidrat (CSH) ve Kalsiyum Hidroksit (CH)] miktar ve kristal yapıları açısından oldukça değişken olduğu görülmektedir (Odler, 1998). Bu nedenle bu fazın hidratasyon davranışlarını sadece hidratasyon ısıları ile açıklamak ya da ZP, XRD ve ICP gibi diğer veriler ile birebir eşleştirmek tam olarak arzulanan sonucu vermemekle birlikte yorumlanabilir bazı çıktılara ulaşmak mümkün olabilmektedir. C3S fazının zamana bağlı hidratasyon ısıları Şekil 7'de ve buna bağlı olarak toplam hidratasyon ısıları Şekil 8'de verilmiştir. Alit fazının su ile temasından sonra ilk 15 dakikada ortaya çıkan ısı bu fazın aşağıda verilen hidratasyon, çözünme ve iyonizasyon reaksiyon ısılarının toplamından ileri geldiği söylenebilir (Odler,1998).

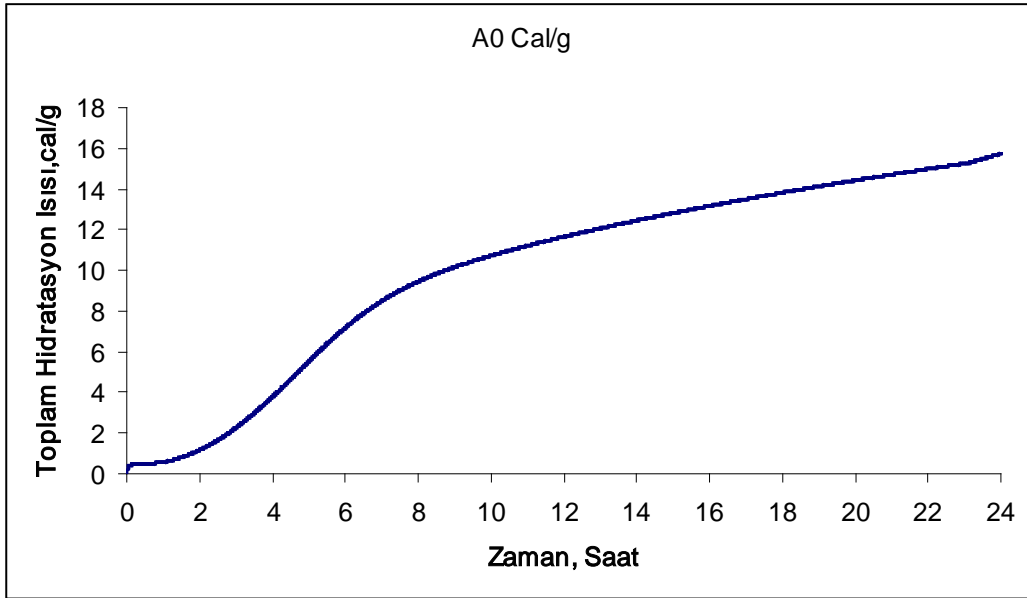


Şekil 7 ve 8'e göre 15-50. dakikalar arasında ısı çıkışı görülmemekte olup, 50. dakikadan başlayan bir bir ısı çıkışı yine sistem içerisinde yeniden yukarıda verilene benzer şekilde bir hidratasyon reaksiyonunu işaret etmektedir (Odler, 1998). ZP ölçümü 15. dakikadan sonra başlatıldığı için bu dakikadan sonraki kalorimetre eğrisiyle (Şekil 7) kıyas edilebilir ve her iki eğriye bakıldığında bu 50. dakikada meydana gelen hidratasyon reaksiyonuna karşılık ZP eğrisinde (Şekil 4) de bir değişim (artış) görülmekte olup zayıf da olsa her iki eğri arasında bir korelasyon olduğu söylenebilir.

PC'nin ana ve en önemli bileşeni olan alit (C3S) fazı



Şekil 7. C₃S'in Zamana Bağlı Hidratasyon Isısı Oranı



Şekil 8. C₃S'in Zamana Bağlı Toplam Hidratasyon Isısı

4. Sonuçlar

Bu çalışmalardan elde edilen sonuçları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1) Pratikte uygulanan W/C (bu çalışmada bu oran 0.5'dir) oranlarında çimentonun zamana bağlı zeta potansiyel (ZP) değişimi ile prizlenme davranışı (bir anlamda hidratasyon mekanizması) arasında (özellikle priz başı süresi açısından) bir ilişki kurmak ZP ölçümü bakımından pratik olarak mümkün değildir. Ancak literatürde [Nagele, 1986] verildiği gibi çok düşük katı oranlarında istenilen uzun

sürelere kadar ZP ölçümü yapılabileceğinden böylesi bir ilişkinin irdelenmesi mümkün olmuştur, fakat bu W/C oranları gerçek şartları yansıtmadığından dolayı böylesi bir ilişkiyi genellemek mümkün değildir.

2) C3S fazı, ölçülen tüm zaman aralığında pozitif ZP göstermiştir.

3) C3S fazının zeta potansiyelinde belirleyici rol oynayan temel faktör ortam pH'sından ziyade +2 valanslı Ca⁺² iyonları olup, birim zamanda katı fazdan çözeltilmeye ve çözeltiden katı faza geçen Ca⁺²

iyon miktarları arasındaki denge veya dengesizlik bu yüzey yüklerinin oluşmasını sağlamaktadır. Bunun yanında elbette ortam pH'sının da bir miktar etkisi vardır.

4) C3S fazı ile hazırlanan süspansiyonların zamana bağlı PH profilleri ile prizlenme davranışı arasında şöyle bir ilişki ortaya çıkartılmıştır: Özellikle priz başı süresine kadar PH hızla artmakta ve bu süreden sonra yavaşlamakta priz sonu süresinden sonra da hemen hemen sabit bir seyir izlemektedir. C3S pastası aşırı bazik bir ortam meydana getirmekte olup, 15. dk sonundaki PH değeri 12.05 olarak ölçülmüştür.

5) Mikrokaleorimetre ölçümlerinden elde edilen hidratasyon ısı verileri ile zamana bağlı ZP verileri arasında zayıf da olsa bir ilişkinin olduğunu söylemek mümkündür. Bununla birlikte C3S fazının hidratasyon ısı ve zamana bağlı ZP ilişkisinin çok daha detaylı olarak üzerinde çalışılması gereken bir konu olduğu açıktır.

Teşekkür

Bu çalışma "Bor İçerikli Atıkların Çimentonun Hidratasyonuna Etkisi ve Çimentoda Kullanılabilirliği" adlı ve 107M087 kodlu Tübitak projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Maddi katkılarından dolayı Tübitak'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Andersen P. J., And Roy D.M., 1988, "The effect of superplasticizer molecular weight on its adsorption on, and dispersion of, cement" *Cement And Concrete Research*. Vol. 18, pp. 980-986.
- Andersen,P.J., Kumar,A. Roy, D.M., Wolfe-Confer D. "The effect of calcium sulphate concentration on the adsorption of a superplasticizer on a cement: Methods, zeta potential and adsorption Studies", *Cement and Concrete Research*, Volume 16, Issue 2, Pages 255-259 March1986.
- Çelik, M.S., Ersoy, B., 2004. "Mineral Nanoparticles: Electrokinetics" In: *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Daimon M. ve Roy D.M. "Rheological properties of cement mixes: II. Zeta potential and preliminary viscosity studies" *Cement and Concrete Research*, Volume 9, Issue 1; January,) 1979, Pages 103-109.

- Elakneswaran, Y., Nawa, T., Kurumisawa, K., "Zeta potential study of paste blends with slag" *Cement and Concrete Composites*, 31(2009)72-76.
- Hodne, H, Saasen, A. "The effect of the cement zeta potential and slurry conductivity on the consistency of oilwell cement slurries" *Cement and Concrete Research*. 30(2000) 1767-1772.
- Kong H.-J., Bike Stacy G., Li Victor C., 2006, " Electrosteric stabilization of concentrated cement suspensions imparted by a strong anionic polyelectrolyte and a non-ionic polymer" *Cement And Concrete Research*.36 842-850.
- Labbez, C., Nonat, A., Pochard, I., Jönsson, B., "Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate" *J.Coll. Inter. Sci.*, 309 (2007) 303-307.
- Li, CZ., Feng, NQ., Li, YD, Chen, RJ."Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducer" *Cement and Concrete Research* 35(2005) 867-873.
- M.C. Fuerstenau, *Oxide and Silicate Flotation in: K.A. Matis (Edt), Flotation Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, (1995) pp. 558.
- Nachbaur, L., Nkinamubanzi, PC., Nonat, A., Mutin, JC. "Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration" *J.Coll. Inter. Sci.*, 202 (1998) 261-268.
- Nagele E. "The transient zeta potential of hydrating cement" *Chemical Engineering Science*, Vol. 44 No. 8, pp.1637-1645, 1989.
- Nagele E. "The zeta potential of cement, Part II:Effect of PH Value" *Cement And Concrete Research*. Vol. 16, pp.853-863, 1986.
- Nagele E. "The zeta potential of cement" *Cement And Concrete Research*. Vol. 15, pp.453-462, 1985.
- Nagele E. and Schneider U. "From cement to hardened paste-an electrokinetic study" *Cement and Concrete Research*. Vol. 19, pp.978-986, 1989 a.
- Nagele E., "The zeta potential of cement Part III: The non-equilibrium double layer on cement" *Cement And Concrete Research*. Vol. 17, pp.573-580,1987.
- Nagele E., 1991, "Correlation between zeta potential and mechanical properties for cementitious materials" *Cement And Concrete Research*. Vol. 21, pp.478-483.
- Nagele E., And Schneider U., "The zeta potential of blast furnace slag and fly ash" *Cement And Concrete Research*. Vol. 19, pp.811-820, 1989 b.
- Nagele E., and Schneider U., 1987, "The zeta potential of cement Part IV: Effect of simple salts" *Cement and*

Concrete Research. Vol. 17, pp.977-982.

Odler I. "Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement" in Lea's Chemistry of Cement and Concrete, ed:Peter C. Hewlett, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1998.

Pointeau, I., Reiller P., Mace, N., Landesman, C., Coreau, N. "Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation" J.Coll. Inter. Sci., 300 (2006) 33-44.

Uchikawa H., Hanehara S., And Sawaki D., 1996, "The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture" Cement And Concrete Research. Vol. 27, No:1, pp.37-50.

Viallis-Terrisse H., Nonat A. and Petit J., " Zeta Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations" Journal of Colloid and Interface Science. 244, 58-65, 2001.

Yoshioka Kazuhiro, Tazawa Ei-ichi, Kawai Kenji, Enohata Tomoyuki " Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals" Cement And Concrete Research.32 (2002) 1507-1513.

Zhang D.F., Ju B.Z., Zhang, S.F., He, L., Yang J.Z. "The study on the dispersing mechanism of sulfonate as a water-reducing agent for cement" Cement And Concrete Research.70 (2007) 363-368.

Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., Gauckler, L., "Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrates phases", J.Coll. Inter. Sci., 323 (2008) 301-312.