

Makalenin Geliş Tarihi : 22.11.2010  
Makalenin Kabul Tarihi : 20.01.2011

## **İKAMELİ VE KATKILI ÇİMENTO PASTALARININ HİDRATASYON BİLEŞİKLERİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU KULLANILARAK BELİRLENMESİNE İLİŞKİN LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI**

Mehmet Serkan KIRGIZ<sup>1</sup>

**ÖZET** : SEM cihazlarının çimento pastası için etkin kullanımından önce çimento pastasının hidratasyonu, laboratuarda değişik oranlarda hazırlanan hidratasyon bileşikleri solüsyonun reaksiyonlarından anlaşılırdı. Fakat bu örnekler doğal çimento içermedikleri için sadece çimento özelliklerini taklit etmişlerdir. Bu nedenle hidrate çimento pastasının taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi cihazlarla analizi yakın dönemin güncel konularındandır. İkameli ve katkı çimento pastalarının hidratasyon bileşiklerinin taramalı elektron mikroskobu kullanılarak belirlenmesine ilişkin literatür araştırmalarını sunmak bu çalışmanın amacıdır. Bu derleme çalışmasında, taramalı elektron mikroskobu tanıtılmış ve taramalı elektron mikroskobuyla hidrate çimento pastasının analizi ve bulgularından bahsedilmiştir. Bu endüstriyel atıkların çimento gibi bir yapı malzemesinde ikame veya katkı olarak kullanılması için bu atıkların çimento hidratasyonuna etkilerinin taramalı elektron mikroskobuyla analiz edilmesi gerektiği gibi önemli bir sonucuna ulaşılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELELER** : Mineralojik ikameler, Mineralojik katkılar, Taramalı elektron mikroskobu, Çimento pastası, Hidratasyon.

### **THE LITERATURE RESEARCHES RELATING TO SUBSTITUTED AND BLENDED CEMENT PASTES' HYDRATION COMPOUNDS' DETERMINATION AS USING SCANNING ELECTRON MICROSCOPE**

**ABSTRACT** : The hydration of cement paste was taken in reactions of from which were prepared solution of hydration compounds in different ratios in laboratory before the effective using of SEM equipments for cement paste. But these samples were only imitation cement properties because of not containing soft cement. Thus hydrate cement pastes' analyze with such as SEM equipments is up-to-date topic in adjacent term. The purpose of this study is to represent the literature researches which are related to using scanning electron microscope for determination of hydration compounds of substituted and blended cement paste. Scanning electron microscope has been introduced and analyze of hydrate cement pastes and results done by scanning electron microscope have been pointed out in this review study. It has been gotten through to as a significant result that effects of these wastes on cement hydration are necessary analyzed with scanning electron microscope in order to using the industrial wastes as substitute or blend in a construction material like cement.

**KEYWORDS** : Mineralogical substitutes, Mineralogical additives, Scanning electron microscope, Cement Paste, Hydration.

---

<sup>1</sup> Hacettepe Üniversitesi, Polatlı Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Polatlı /ANKARA

## ***I. GİRİŞ***

1980’li yılların ikinci yarısında Türkiye’de başlayan konut seferberliği ile tuğla sanayisine verilen teşvikler, sektördeki mevcut kapasiteyi 1987 yılından sonra yaklaşık % 50 artırmıştır. Ülkemizde tuğla, kolay üretilen, ucuz ve kullanımı yaygın bir yapı malzemesidir. Türkiye’de tuğla sanayi; üretim yapısı itibariyle ülkenin dört bir yanına dağılmış, çok sayıda üretim merkezi olan bir sektördür. Üretim hammaddelerinin kolaylıkla temin edildiği bölgelerde küçük yoğunlaşmalar gösteren sektörde 520 civarında tuğla fabrikası vardır. Bu sayı göz önüne alındığında yıllık hammadde tüketiminin 30 milyon ton civarında olduğu hesaplanmaktadır [1].

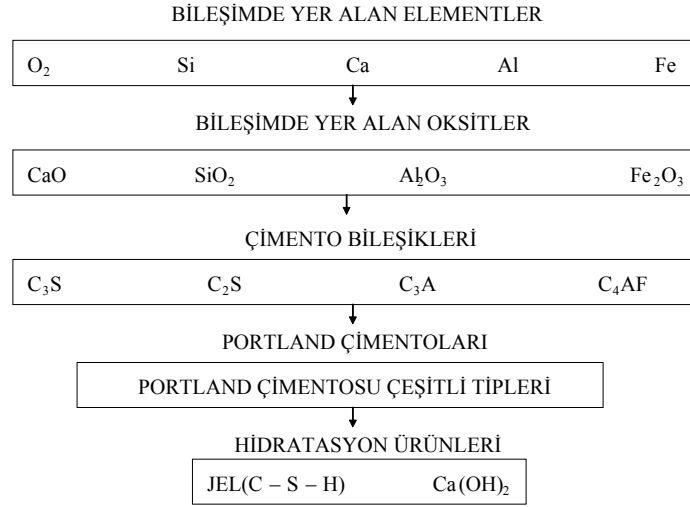
İnşaat yapımında yaygın olarak kullanılan diğer bir yapı malzemesi de mermerdir. Türkiye zengin mermer rezervlerine sahiptir. 1998 yılı istatistiklerine göre, Dünya mermer üretiminin 51 000 000 ton’ olduğu bilinmektedir. 1986 yılında 21 700 000 ton dolayında olan Dünya mermer üretiminin hızla artmasında Türkiye, Hindistan, İspanya ve Çin’in payı büyük olmuştur. Mermer, yapının iç-dış cephe ve döşeme kaplamasında, merdiven basamağında, denizlikte, küpeşte, taşıyıcı kolon ve mutfak tezgâhında en çok kullanılan yapı malzemesidir [2].

İnşaat sektörünün en önemli yapı malzemesi olan çimentoda ise, Türkiye teknolojik alt yapısı ile 39’u entegre, 18’i öğütme ve paketleme olmak üzere toplam 57 tesisle Avrupa’da ilk, Dünya’da ilk 10 üreticiden biri konumundadır. Çimento sektöründe faaliyet gösteren 57 fabrikanın 2002 yılı çimento üretimi 32,8 milyon ton, çimento ve klinker ihracatı toplamı ise 10 milyon ton’ dur. 32,8 milyon ton çimento üretimi için yaklaşık 55 milyon ton hammadde kullanılmıştır [3].

Çimento üretiminde ortaya çıkan endüstriyel mineralojik atıklar, mermer ve tuğla üretiminde çıkan endüstriyel mineralojik atıklardan daha azdır. Kırgız (2007) doktora çalışmasında yaptığı hesaplamada, Türkiye’ de mermer üretiminden yaklaşık 2 592 000 (t/yıl) ve tuğla üretiminden yaklaşık 3 800 000 (t/yıl) mineralojik atık ortaya çıktığını belirtmektedir [4]. Endüstriyel katı atıkların bir kısmı evsel katı atıklardan farklılık göstermektedir. Katı atık arıtma sistemleri de, tuğla ve mermer üretiminde oluşan toz haldeki endüstriyel mineralojik atıklar üzerinde etkili olmadığından bu endüstriyel mineralojik atıklar, ekonomik olarak sektörleri olumsuz etkilediği gibi, tarım topraklarını da bozmaktadır [5].

Endüstriyel atıklardan kimyasal, puzolanik ve mineralojik özellikleri uygun olanların tarım toprakları üzerinde depolanarak çevreye zarar vermesi yerine çimento gibi bir yapı malzemesinin hammaddesi olarak kullanımı araştırılmalıdır. Böyle bir katma değer oluşturulabilmesi için mineralojik katkı olarak kullanılacak endüstriyel atıkların kimyasal, fiziksel, mineralojik ve modül özelliklerinin belirlenmesinin yanı sıra bu atıkların çimento hidratasyonundaki rolü de belirlenmelidir. Çimento yerine ikame edilen veya çimentoya katılan uygun mineralojik katkı malzemeleri çimento özelliklerini iki yönde geliştirmektedir. Bunlar, çimento hidratasyonuna katılmak ve hidrate olmuş çimentonun fiziksel özelliklerini geliştirmek olarak özetlenebilir. Gelişen çimento fiziksel özelliklerinden en iyi bilinenler, basınç dayanımı, dayanıklılık ve hidratasyon ısıdır. Çimento üretiminde mineralojik katkı kullanımının diğer yararları, doğal kaynakların ve enerjinin tükenmesini engellemektir. Çimento hidratasyonu henüz tam olarak anlaşılmamıştır. Mineralojik katkılı çimentoların hidratasyonu üzerine çalışmalar ise oldukça azdır. Mineralojik ikameli veya katkılı çimento hidratasyonu alanındaki bilgiyi artırmak için SEM gibi teknolojik cihazlarla çimento pastasının mikro yapısını araştırmak gerekir [6].

Çimento hidratasyonu araştırmalarında hidrate çimento pastasının taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi cihazlarla analizi yakın dönemin güncel konularındandır. SEM cihazlarının çimento hidratasyonu için etkin kullanımından önce çimento hidratasyonu, laboratuarda değişik oranlarda solüsyon halde bir araya getirilen hidratasyon bileşiklerinin reaksiyonlarından anlaşılma çalışılmaktaydı. Çimento hidratasyonu sırasında, her ana bileşen su ile reaksiyona girmekte ve hidratasyon sonunda her ana bileşen tarafından değişik hidratasyon bileşikleri oluşmaktadır. Bu reaksiyonların etkisiyle çimento pastası katılıp prizini tamamlamakta ve sertleşerek dayanım kazanmaktadır. Çimento pastasının özellikleri, kimyasal reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkan değişik hidratasyon bileşiklerinin çimento pastasının içerisinde ne oranda yer almış olduğuyla belirlenmektedir. Neville (1993) tarafından önerilen Portland çimentosu hidratasyonun şeması Şekil 1’ de görülmektedir [7, 8].



**Şekil 1.** Portland çimentosu hidrasyonun şeması [8].

Çimento içerisine katılan veya çimento yerine ikame edilen mineralojik katkıların çimento hidrasyonundaki davranışlarının analizi için SEM cihazlarının kullanılmasıyla ilk günlerdeki hidrasyon bileşikleri ile dayanım kazandıktan sonraki hidrasyon bileşiklerinin arasında mukayese yapmak mümkün olmaktadır. Bu nedenle 2005 yılında başladığımız “Mermer ve tuğla endüstrisi atıklarının çimentoda mineralojik katkı olarak kullanılması” adlı TÜBİTAK projesi 2006 yılında MAG-HD-15 (105M086) numarası ile tamamlamıştır. Proje içerisinde mermer ve tuğla tozu ikameli ve katkılı çimento pastalarının 7, 28 ve 90. gün kür sürelerinde SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Çimento dayanımı ile hidrate çimento pastasının bileşenleri arasında mukayesenin araştırmacı tarafından yapılabilmesi, literatürdeki hidrasyon çalışmaları sonucunda çıkan makalelerden araştırmacının edindiği bilgi ve laboratuvarında yaptığı deneylerden elde ettiği deneyime bağlıdır. Bu makalede ikameli ve katkılı çimento pastalarının hidrasyon bileşiklerinin taramalı elektron mikroskobu kullanılarak belirlenmesini içeren literatür araştırmalarını sunmak amaçlanmıştır.

## **II. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI VE BULGULAR**

### **II.1. Optik Mikroskop**

Optik mikroskop yapı malzemelerinin özelliklerini çıplak gözle görülenden daha iyi ortaya çıkaran bir araçtır. Optik mikroskopun gelişimi cihazla yapılan bilimsel incelemelerle yeni başlamıştır. Çalışmanın kalitesi mikroskopun görüntü sağlama yeteneğine ve performansına bağlıdır. 1920'deki iki buluş elektron mikroskopların gelişimini hızlandırmıştır. Bu buluşlar,

- 1- Broglie, "Parçacığın (molekülün) dalga yapısı aralıksız sürer."
- 2- Busch, "Manyetik bir alanda elektronlar odaklanabilir."

Optik mikroskoba göre, elektron ışınının çok küçük dalga boyuna sahip olmasından dolayı elektron mikroskopuyla daha yüksek çözünürlüklü görüntü elde etmek mümkündür [9].

### **II.2. Taramalı Elektron Mikroskop**

Elektron ışınını katı bir cisme gönderen ve katı cisimden yansıyan elektronlarla cismin içyapısını gösteren cihaza taramalı elektron mikroskop denir. Elektronlar katı cisme çarptığında, bu elektronlar yansır veya yutulur. Yansıyan elektronlar çeşitli sinyaller üretmektedir. Yansıyan elektronların sinyalleri, ikincil (SE), geri yansıyan (BSE), Auger (AE) ve diğer yansıyan elektron sinyalleri olarak adlandırılır. Temel elektronların (PE) enerji düzeyi yaklaşık 50 (eV)'dan daha yüksektir. Bu nedenle yansıyan elektronlardan ayrı bir de geri dönen elektronlar oluşmaktadır. Yüksek enerji geri dönen elektronların (BSE) en belirleyici özelliğidir. Yutulan elektronlar katı hacim içerisinde armut şeklinde dağılmaktadır. Yutulan bu elektronlar sayesinde yapı malzemesinin mikro analizi yapılabilmektedir. Yapı malzemesinin SEM ile mikro analizinde, enerji dağıtan X ışınları (EDS) ve dalga dağıtıcı (WDS) ışın metotlarından yararlanır. Bu analizlerde en çok kullanılan metotlar, ikincil ve geri yansıyan elektronların yakalanmasını kapsar. Tüm bu yansımalar yapı malzemesinin yüzeyindedir. İkincil elektronlar (SE), yapı malzemesinin yüzeyine ilişkin veriler sunar, geri yansıyan elektronlar (BSE) ise daha

çok yapı malzemesi taneciklerinin biçimlerini belirler. Yansıyan elektronların şiddeti yapı malzemesinin özgül ağırlığı ve atom numarasıyla orantılıdır [10, 11].

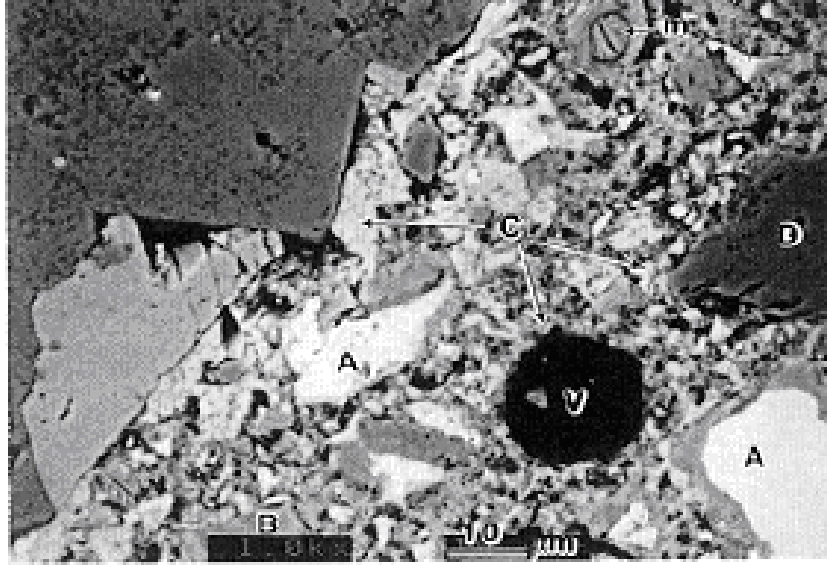
Yapı malzemelerinin bileşiminin görüntülenmesi sırasında SEM' de 0,2(kV)–30(kV) arasında voltaj seçmek mümkün olmaktadır. Çimento ve beton örnekleri ile çalışılırken 15 – 20 (kV) arasında voltaj seçilmelidir. Fakat yüksek hacimli mineralojik ikame veya katkı (Uçucu kül, mermer tozu v.b.) içeren örneklerde uygun voltaj 15 (kV) dur. Polimerler gibi elektron ışını altında daha çok zarar görebilen yapı malzemeleri için yaklaşık 5 (kV) voltaj seçilmesi yeterlidir [9].

### **II.2.1. Odak Derinliği**

Optik mikroskoplara göre, SEM' de elektron ışını geçtiği küçük deliklerden büyük bir odak derinliğine ulaşmaktadır. Örneğin pürüzlü bir yüzeyde SEM ile genellikle bir alanda veya odakta çalışılabilirken yüksek büyütmelerde odak derinliği azalmaktadır. Yüzey bozuklukları ikincil elektron (SE) yansımaları ve sinyal toplamayı olumsuz etkilemektedir. Eğimli alanlarda sinyal verimi daha güçlüyken düz alanlarda sinyal verimi zayıflamaktadır [9].

### **II.2.2. Geri Yansıyan Elektron Görüntüsü**

Yapı malzemesinin atom yoğunluğu yüksek olduğunda temel elektronun (PE) geri yansıması oldukça şiddetli olmaktadır. Bu durum için en iyi örnek çimentodur. Geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsünde C-S-H jeli koyuyken, hidrate olmamış çimento tanecikleri ve alüminyum veya demirden dolayı tetra kalsiyum alümina ferrit ( $C_4AF$ ) bileşiği, tri kalsiyum alüminat ( $C_3A$ )' dan daha parlak gözükmektedir. Çimento pastasından geri yansıyan elektron görüntüsü Şekil 2' de görülmektedir [9].



*Şekil 2. Çimento pastasından geri yansıyan elektron görüntüsü [9].*

Çimento ve dolomit agrega ara yüzeyinden geri yansıyan elektron görüntüsü olan Şekil 2 üzerindeki A: kısmen hidrate çimento taneciklerini, B: C – S – H jellerini, C: agrega ve hava boşluğunu, D: süreksiz kalsiyum hidroksit (CH) katmanını ve m: kalsiyum mono sülfatı göstermektedir (Şekil 2). Geri yansıyan (BSE) elektron görüntüsünde, engebeli yüzeylerin üreteceği parazitleri azaltmak için örnek yüzeyi düz olmalıdır. İkincil elektron (SE) görüntüsüne göre, geri yansıyan elektron görüntüsü (BSE) çok büyük enerjiye sahip olması nedeniyle iç katmanlarda mikroskobik resimler çok detaylı gözükmez sadece toplayıcı görünümleri belirlenmektedir [9].

### **II.2.3. X Işını Mikro Analizleri (EDS)**

Yüksek enerjili elektronlar, bir yapı malzemesine çarptığında X ışınları üretmektedir. Bu X ışınları, beyaz radyasyon adı verilen sürekli bir enerji spektrumuyla birlikte yapı malzemesindeki elementlerin karakteristik enerji seviyelerindeki keskin tepelerden oluşmaktadır. Karakteristik enerji seviyelerini belirleyip X ışınları numaralarını ölçerek yapı malzemesinin nitel (kalitatif) ve miktarsal (kantitatif) analizleri yapılabilir. Ayrıca katot ışınları

tüpü (CRT) üzerindeki elektron görüntüsü, X ışınları sayma derecesine göre düzeltilerek X ışınları görüntüsü de elde edilmektedir [9, 10].

SEM ve EDS' in aynı anda kullanımıyla yapı malzemesinin elemental analizi yapılabilir. X ışını mikro analiziyle yapılabilecekler aşağıda sıralanmıştır.

Nokta mod ile: Yapı malzemesinin morfolojisinde küçük bir noktanın element sayımı için kullanılmaktadır.

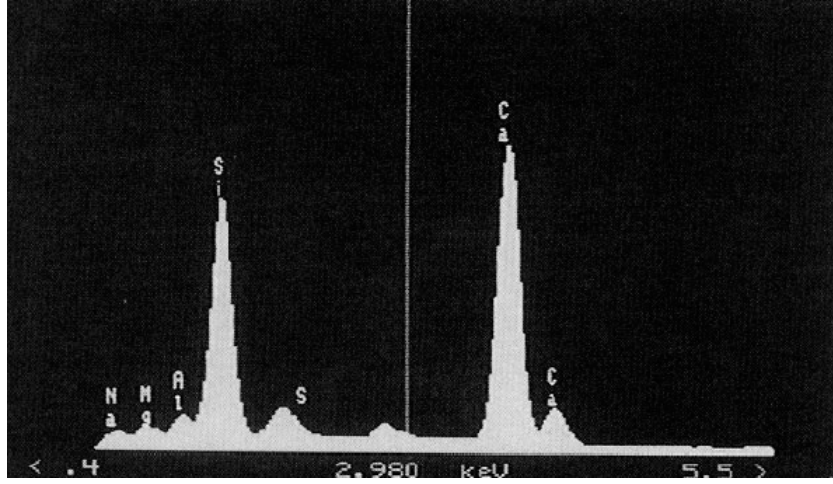
Alan mod ile: Yapı malzemesinde bir alanın kütle bileşimi incelenmektedir.

Nokta haritalama mod ile: Yapı malzemesinde bir alanın bir parçası taranarak element haritası, bölgesel veya bileşenlerin parçacıklarında farklı elementlerin dağılma yoğunluğu incelenmektedir.

Doğrusal travers mod ile: Bir veya birçok elementin bir çizgi boyunca yoğunlaşmasını belirlemek için kullanılmaktadır.

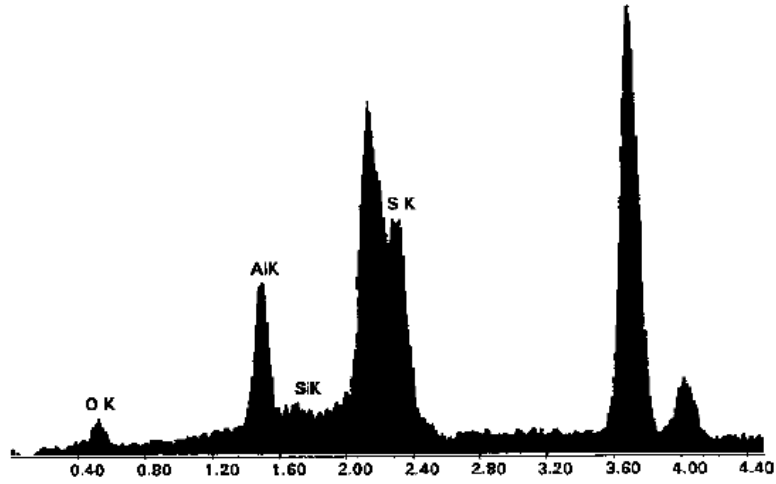
Her element karakteristik bir emisyonla sahip olduğundan, EDS örnekten yansıyan X ışınını tutma temeline dayanmaktadır. Geleneksel EDS detektörü, lityum (Li), yığılmış silisyum (Si) ve berilyum (Be) soğutucu madde şartları altında mikroskop ve spektrometre ayırmayı sağlamaktadır. Örnekten yansıyan X ışınları silisyum–lityum (Si-Li) detektörü tarafından toplanmaktadır. Çıkış gücü voltaj titreşimi için çevirme işlemi ardından sayaç–kanal dönüşümü olmaktadır. Sayaçta toplanan element sayıları katot ışın lambası ekranında görülmektedir. Her element kendi karakteristiklerinin enerji pozisyonuna sahiptir. Farklı elementler gösterge tarafından tanımlanmaktadır. Bir elementin sayısı malzemedeki elementin toplam miktarıyla orantılıdır. Betonda bir EDS uygulaması Şekil 3' de görülmektedir [9].





Şekil 3. Betonda bir EDS uygulaması [9].

Şekil 3’ de görülen Kalsiyum (Ca), silisyum (Si), sodyum (Na), alüminyum (Al), magnezyum (Mg) ve kükürt (S) tepe noktalarının milyonda bir parça (ppm) cinsinden element sayılarıdır. Çimento ve beton örneklerin bileşiklerinin belirlenmesi büyük bir problemdir. Bu problem geri yansıyan elektronların görüntülenmesi tekniğiyle çözülmektedir. Yeni EDS detektörlerde karbon (C) ve oksijen (O) gibi düşük atom numaralı elementlerde belirlenebilmektedir. Analiz sırasında en iyi etrenjit ve tomasit mineralleri görüntülenmektedir. Beton örnek içerisindeki etrenjit ve tomasit mineralleri Şekil 4’ de görülmektedir [9].



Şekil 4. Betonda etrenjit ve tomasit mineralleri [9].

Urpo ve arkadaşları, (2005), biyoaktif cam tanecikleriyle düzeltilmiş çimentoların yüzey özellikleri ve basınç dayanımını araştırmıştır. Örneklerin yüzey özelliklerini SEM ve EDS analizleriyle belirlemiştir. EDS analiziyle elde edilen element miktarlarının zamanla değiştiği sonucunu ortaya koymuştur [12].

### **II.3. Hidrate Çimento Pastası**

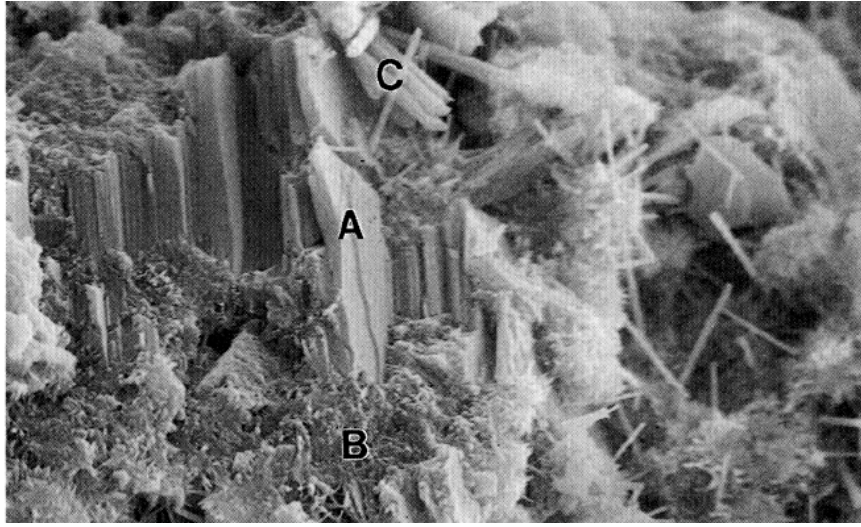
Su-bağlayıcı oranı % 50–55 arasında olan bir Portland çimentosu pastasının hidrasyonunun yapısında,

% 50–60 kalsiyum silikat,

% 20–25 kalsiyum hidroksit,

%15–30 kalsiyum sülfat (Aft) (Etrenjit), mono sülfat (AFm), hidrate olmamış çimento tanecikleri ve boşluk vardır.

Çimento pastasında hidrasyonun tamamlanması, çimento inceliğine ve su-bağlayıcı oranına bağlıdır. Hidrate çimento pastası SEM fotoğrafı Şekil 5’ de görülmektedir [9].



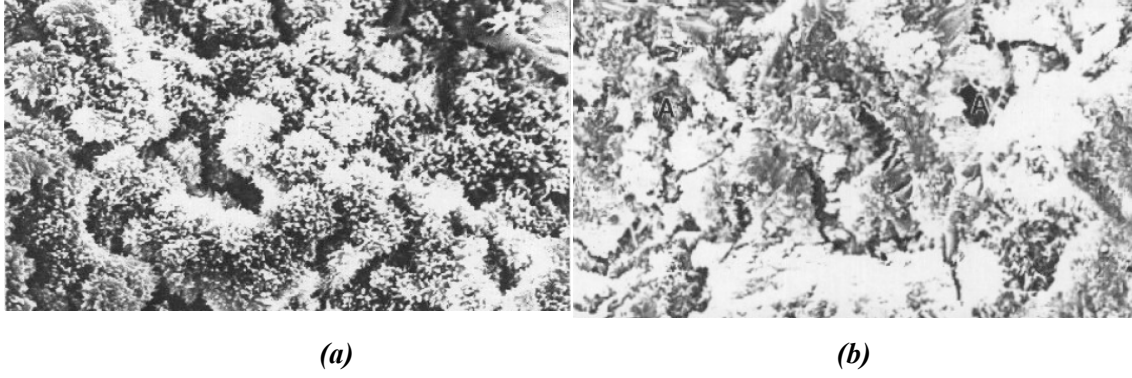
**Şekil 5.** Hidrate çimento pastasının SEM fotoğrafı [9].

Şekil 5’de belirtilen A: kalsiyum hidroksiti (CH), B: C-S-H jelini ve C: etrenjit iğnelerini göstermektedir [9].

Heikel ve arkadaşları (2000), doğal veya atık inorganik dolgu malzemeleri katkıli çimentonun fiziko–kimyasal ve mekanik özelliklerinin gelişimini incelemiştir. Portland çimentosu ile Homra kil atıkları ve kalkerin birleştirilmesi ile yapılan çalışmada, kalker katkıli çimentoda toplam porozite de azalma olmasına karşın serbest kireç ve karışım suyu artış göstermiştir. Kalker katkıli sertleşmiş beton örneklerinde basınç dayanımında azalma gözlenirken, 90 gün sonunda % 20 oranında Portland çimentosu yerine Homra kil atıkları katılmış örneklerin basınç dayanımı artış göstermiştir. Kalker karıştırılması, tri kalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) yanı sıra tri kalsiyum silikat ( $C_3S$ ) ve di kalsiyum silikat ( $C_2S$ ) hidratasyonun’ da kireç ve kalsiyum sülfat ( $CaSO_4$ ) oluşumunda önemli bir faktör olduğunu gözlemiştir [13].

### **II.3.1. C–S–H Jeli**

Çimento ve betonda C–S–H jeli bağlayıcı son ürün olduğu için önemli bir bileşendir ve bunun sonucu olarak dayanıma en büyük katkıyı sağlamaktadır. Sınırlar içerisinde bir miktar başkalaşabilen C–S–H jelinin kimyasal bileşeni ve element özelliklerinin belirlenmesinde SEM son derece yararlıdır. Yüksek sıcaklıklarda C–S–H jeli zayıf bir şekilde sıralanmaktadır. SEM altında, zamanla ve normal sıcaklıkta C–S–H jelinin genel lif tipinden düzensiz taneli bir ağ örgüsüne dönüşümü Şekil 6 a ve b’ de görülmektedir [9].



**Şekil 6.** C–S–H jeli biçimi [9].

C–S–H jeli başlangıçta iğnemi biçimdeyken zamanla Şekil 6.b’ de görüldüğü gibi düzensiz taneli ağ biçimine dönüşür. Şekil 6.b’ deki A: taneli C–S–H jelini göstermektedir. C–S–H jeli mikro analiziyle belirlenen kalsiyum–silisyum (Ca–Si) oranı, mineralojik katkının yapısı veya su–bağlayıcı oranına bağlı olarak değişebilmektedir.

Escalante ve arkadaşları (1999), % 40–70 arasında su–bağlayıcı oranına sahip 20–25 °C’ de kür edilen Portland çimento pastası örneklerinin C–S–H jelinin (Ca–Si) oranını, transmisyon elektron mikroskopunda yaklaşık 1,6–2 arasında, taramalı elektron mikroskopunda 1,65–1,9 arasında ve hesaplamayla 1,74 olduğunu belirlemiştir. Farklı sıcaklıklarda kür edilen Portland çimento pastası örneklerinin ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  ve  $C_4AF$ ) bileşiklerini miktarsal X ışınları difraksiyonu (QXRD), Boque, düzeltilmiş Boque ve Taylor metotlarıyla hesaplamıştır. Ca–Si oranını miktarsal X ışınları difraksiyonu (QXRD) ile tahmin etmenin, Boque hesaplamasından daha yüksek sonuçlar gösterdiğini gözlemiştir [14].

Sarkar ve arkadaşları (2001), ultra ince çimentonun mikro yapısal gelişimini araştırmıştır. Sadece 28 günlük örneklerin SEM incelemesi sonuçlarında, C–S–H jelinin elyaf şeklinde filizlenmesiyle düzensiz meydana geldiğini, çimento pastası içerisindeki bazı iğne benzeri yapının etrenjit olmasına rağmen bunun X ışınları difraksiyonu (XRD) ile belirlenmesi gerektiğini belirtmiştir. Ayrıca çimento pastasında masif ve yassı kalsiyum hidroksit (CH) ve kısmen hidrate olmuş çimento tanelerinin bulunduğunu belirtmiştir [15].

Temiz ve arkadaşları (2002), uçucu kül ve silis dumanı içeren çimento pastasının mikro yapısını araştırmıştır. Sonuç olarak örneklerin kimyasal kompozisyonunda yüksek miktarda silisyum oksit ( $SiO_2$ ) olduğunu ve hidrasyon sırasında bu silikanın ( $SiO_2$ ) serbest kalsiyum hidroksitle ( $Ca(OH)_2$ ) reaksiyon yaparak amorf C–S–H jelleri oluşturduğunu belirtmiştir [16].

Irassar ve arkadaşları (2002), kalker katkısının hidrasyon ısısına etkisini, hidrasyon ürünlerinin hacmi ve 0,25–0,50 arasındaki farklı s/ç oranlarıyla modellemiştir. Çimento pastası içerisindeki kalker katkısını bir kübik istatistik model ile incelemiştir. Sonuçlar, kalker katkısı miktarı artırıldığında ve düşük s/ç kullanıldığında hidrasyon ısısında bir artış olduğunu göstermiştir. Buna rağmen yüksek s/ç ve kalker katkısı ile çimento pastasında boşluk oranının arttığını ve jellerin oluştuğunu gözlemiştir. Sonuçta, farklı çimento oranları için optimum kalker katkısının jel ve boşluk oluşturduğunu belirtmiştir. Buna ek olarak % 30–34 s/ç oranlı beton

karişimlerinde basınç dayanımını belirlemiştir. Sonuçlar kalker katkılı betonlarda basınç dayanımında azalma olurken 28 günde klinker parçacıklarının hidratasyonunda gelişme görölmüştür. Hidratasyon ısısındaki artışın etkisini, s/ artışına ve kür şartlarına bağlamıştır [17].

Lessard ve arkadaşları (1992), silis dumanlı betonun uzun dönem davranışını araştırmıştır. Sonuç olarak, silis dumanı içeren çimento hamurlarında, düşük Ca–Si oranı, yüksek yoğunluklu ve şekilsiz C–S–H jelleri oluştuğunu belirtmiştir [18].

### ***II.3.2. Kalsiyum Hidroksit(CH)***

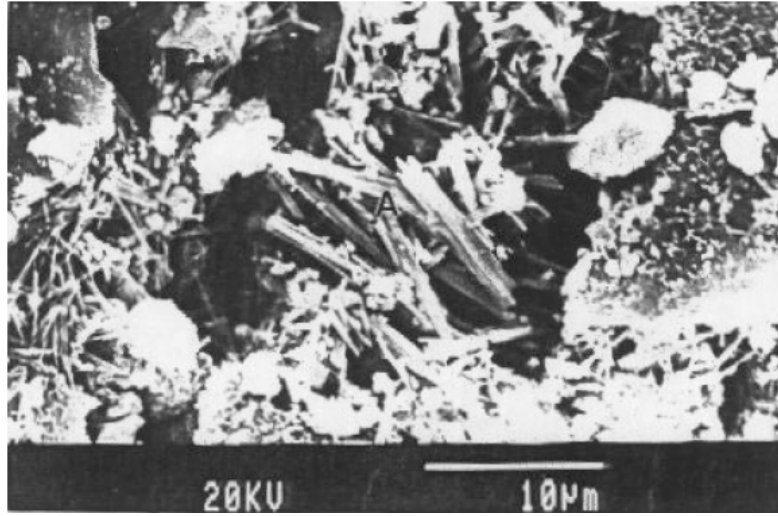
Kalsiyum hidroksit kristalleri masif, yassı, hegzagonal prizma şekilli veya büyük zayıf uzun kristaller şeklinde çok farklı biçim ve boyutta görülür. Çimento harcı ve beton içinde kalsiyum hidroksit (CH) kristalleri çimento ile agrega ara yüzeyinin bağlayıcılığını geliştirme eğilimindedir [9].

Fu-sheng ve ark. (2005), cürufllu yüksek dayanımlı çimentonun iyileştirilmesi araştırmasında, hidrate olmuş 3 ve 28 günlük çimento pastası örneklerinin farklı bölgelerinden çektikleri SEM fotoğraflarında hidratasyon ürünlerinin kalsiyum hidroksit, amorf jel ve dairesel jel olduğunu belirlemiştir. Amorf jellerin kalsiyum alümina–silika jelleri olduğunu ve kalsiyum oksit–silisyum oksit (CaO–SiO<sub>2</sub>) oranının yaklaşık 1 değerine eşit olması durumunda çimento pastasının yapısında biraz sodyum oksit (Na<sub>2</sub>O) ve magnezyum oksit (MgO) bileşenleri bulunduğunu gözlemiştir. Hidratasyon ürünlerini incelediğinde, 3 günlük örneklerin CaO–SiO<sub>2</sub> oranının 1,49 – 3,31 arasında olduğunu, 28 günlük örneklerin CaO–SiO<sub>2</sub> oranının 0,76 – 1,32 arasında olduğunu ortaya koymuştur [19].

Begimgil (2000), mineralojik katkı ve süper akışkanlaştırıcıların beton mikro yapısına etkisini incelemiştir. Mikro yapıyı, akışkanlaştırıcı ve % 5–10 arasında mineralojik katkılı örnekler üzerinde SEM ve EDS cihazlarıyla gözlemiştir. Mineralojik katkı kullanımıyla çimento pastasında kalsiyum hidroksit (Ca(OH)<sub>2</sub>) miktarının azaldığını ve C–S–H jelinin çoğaldığını belirlemiştir [20].

### II.3.3. Kalsiyum Mono Sülfat

SEM cihazı etrenjiti, kalsiyum sülfalüminat (etrenjit, AFt) ve mono sülfat hidrat (AFm) olarak iki farklı mineralojik özellikte tanımlamaktadır. Genellikle etrenjit erken hidratasyon sırasında boşluklarda iğne biçimindedir. Bu biçim ilerleyen zamanda parçalanma nedeni olarak bilinen boşluklarda su emen ve genişleyen kristallere (agglomerate) dönüşmektedir. Mono sülfat yassı ve/veya düz hekzagonal kristalli olarak gözükür. Demet halinde toplanan düzensiz tabakalar kristalleşme eğilimindeyken ilerleyen zamanda bu biçim iyi gelişen fakat zayıf hekzagonal tabaka şeklinde büyümektedir. SEM cihazında görüntülenen etrenjit kristalleri Şekil 7’ de görülmektedir [9].

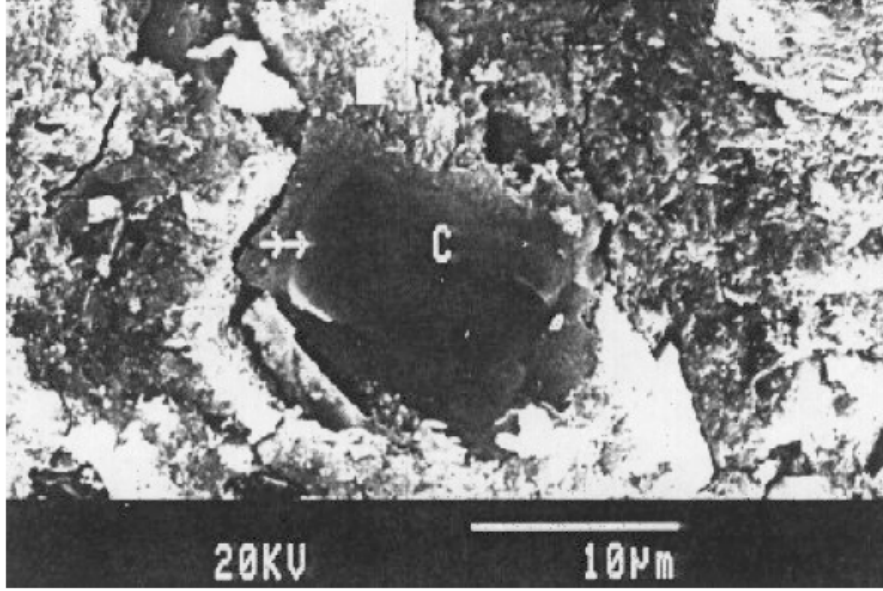


*Şekil 7. Etrenjit kristallerinin SEM görüntüsü [9].*

Şekil 7’de belirtilen A: Etrenjit kristallerini göstermektedir. Etrenjit boşluklarda ve çatlaklarda görülmektedir. Fakat bütün nem alan Portland çimentolarında etrenjit bulunabilir. Bu yüzden boşluklardaki etrenjit varlığı iç sülfat etkisinin bir işareti değildir. Etrenjit mineralinin büyümesi için çimento harcı veya betonun içyapısında boşluk olduğunu göstermektedir [9].

#### ***II.3.4. Hidrate Olmamış Çimento Tanecikleri (HOÇT)***

Hidrate olmamış çimento tanecikleri ve element analizi, SEM cihazında ikincil elektron (SE) görüntüsü ve geri saçılan elektron görüntüsüyle tanımlanmaktadır [9]. Hidrate olmamış çimento taneciklerinin SEM cihazı altındaki görüntüsü Şekil 8’ de görülmektedir [9].



**Şekil 8.** Hidrate olmamış çimento tanecikleri(C: HOÇT tanecikleri) [9].

Bu tanecikler (HOÇT) karışım suyunun büyük bölümünü yutma (emme ve birbirlerini çekme) eğilimine sahiptirler. Bölgesel su–bağlayıcı oranı nedeniyle heterojen bir boşluk yapısı meydana gelmektedir. Taramalı elektron mikroskobu hidrate olmayan çimento taneciklerinin boşluklarda dağılımının tespitinde son derece yararlıdır [9].

#### ***II.3.5. Hidrate Çimento Pastası Boşluğu***

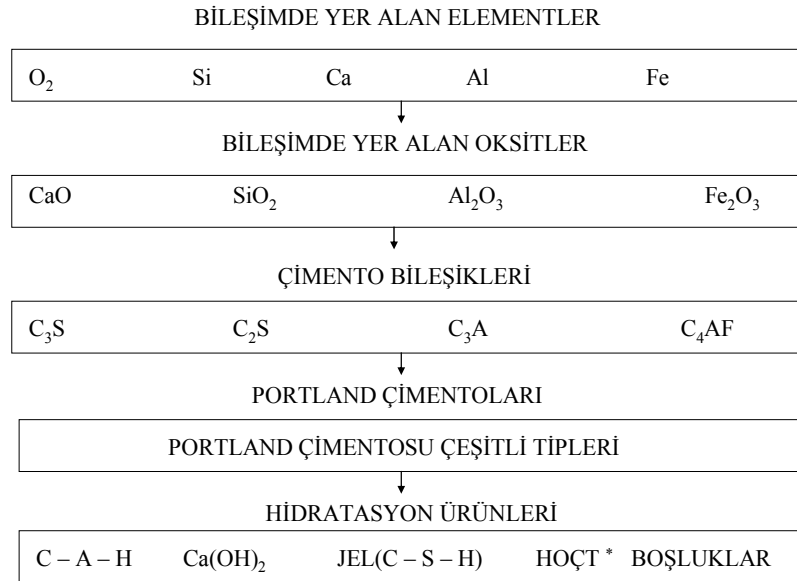
Hidrate çimento pastası iki tip boşluk içerir. Bunlar,

Hidrate olmamış çimento tanecikleri ve su arasında orijinal olarak oluşan fakat hidrate C–S–H jelleriyle sahipsiz boşluklar arasında oluşmuş gibi gözükten büyük kılcal boşluklar ve C–S–H jellerinde meydana gelen küçük jel boşluklarıdır. Bunlar çok küçük olmasına rağmen SEM tarafından analiz edilebilmektedir [9].

### III. SONUÇLAR

Hidrate çimento pastasının yapısı üzerine son dönemde yapılmış araştırmaların yer aldığı bu derleme makale çalışmasından aşağıda maddeler halinde belirtilen önemli ve bilime katkı sağlayacak sonuçlara ulaşılmıştır.

- 1- Neville (1993) tarafından Properties of Concrete adlı kitapta Portland çimentosu için bir hidrasyon şeması önerilmiştir. Hidrasyon şemasında belirtilen kalsiyum – silika – hidrat (C – S – H) ve kalsiyum hidroksite (CH) ilaveten çimento pastasında, etrenjit, hidrate olmamış çimento tanecikleri, kılcal ve jel boşlukları, kalsiyum – alümina – hidratlar gibi ürünlerin oluştuğunun taramalı elektron mikroskopuyla belirlenmesi bu derleme makalenin ve tamamlanan TÜBİTAK projelerinin en önemli sonuçlarındandır.
- 2- Giriş bölümüne Neville'in Properties of Concrete adlı kitabından eklenen Şekil 1' deki Portland çimentosu hidrasyon şeması, bu derleme çalışmadaki taramalı elektron mikroskopu deneylerinin yapıldığı makalelerin ışığında Şekil 9' da görüldüğü gibi düzeltilmiştir.



\* HOÇT kısaltmasının anlamı, hidrate olmamış çimento tanecikleridir.

**Şekil 9.** Düzeltilmiş Portland çimentosu hidrasyon şeması.



Sonuç olarak mermer ve tuğla atıkları gibi endüstriyel mineralojik atıkların, çimento gibi bir yapı malzemesinin hammaddesi olarak kullanılması için bu atıkların çimento pastası hidratasyonuna etkilerinin taramalı elektron mikroskobuyla analiz edilmesi önerilir.

#### **IV. KAYNAKLAR**

- [1] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, “Alçı-Kireç-Kum-Çakıl-Mıcır-Boya toprakları-Tuğla-Kiremit”, D.P.T. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, No. DPT. 2615, ÖİK. 626, Ankara, 2001.
- [2] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, “Mermer-Granit-Yapı taşları-Arduvaz”, D.P.T. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, No. DPT. 2616, ÖİK. 627, Ankara,2001.
- [3] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, “Çimento hammaddeleri”, D.P.T. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, no. DPT. 2614, ÖİK. 625, Ankara, 2001.
- [4] M.S. Kırgız, “Mermer ve tuğla endüstrisi atıklarının çimento üretiminde mineralojik katkı olarak kullanılması”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [5] Altıncı Beş Yıllık Kalkınma Planı, “Sanayi ve Çevre”, D.P.T. Özel İhtisas Komisyonu Raporu, ISBN. 975-19-0713-6, Ankara, 1993.
- [6] E.J.I. Garcia, J.H. Sharp, “The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 695-702, 2001.
- [7] T.Y. Erdoğan, “*Beton*”, METU Pres, Ankara, 2003.
- [8] A.M. Neville, “*Properties of Concrete*”, Longman Scientific & Technical, Harlow, Essex, 1993.
- [9] M. Arslan, M.S. Kırgız, “Mermer ve tuğla endüstrisi atıklarının çimentoda mineralojik katkı olarak kullanılması”, TÜBİTAK Projesi, Proje No MAG-HD15 (105M086), Ankara, 2006.

- [10] V.S. Ramachandran, J.J.Beaudoin, “*Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*”, Noyes Publications, Ottawa, 2001.
- [11] T. Savaşkan, “*Elektron Mikroskoplarının Endüstriyel Problemlere Uygulanması*”, Karadeniz Üniversitesi Basımevi, Genel yayın no. 108, Fakülte yayın no. 35, Trabzon, 1986.
- [12] Y.H. Urpo, V.J.L. Lassila, T. Närhi, K. P.Vallittu, “Compressive strength and surface characterization of glass ionomer cements modified by particles of bioactive glass”, *Dental Materials*, Vol. 21, pp. 201–209, 2005.
- [13] M. Heikal, H. El-Didamony, M.S. Morsy, “Limestone-filled pozzolanic cement”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp. 1827-1834, 2000.
- [14] G.J.J. Escalante, G. Mendoza, J.H. Sharp, “Indirect determination of the Ca/Si ratio of the C – S – H gel in Portland cements”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 1999-2003, 1999.
- [15] S.L. Sarkar, J. Wheeler, “Microstructural development in a microfine cement- Part II”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 125-128, 2001.
- [16] H. Temiz, A.Y.Karakeçi, “An investigation on microstructure of cement paste containing fly ash and silica fume”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, pp. 1131–1132, 2002.
- [17] E.F. Irassar, V. Bonavetti, H. Donza, G. Menéndez, O. Cabrera, “Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 865-871, 2002.
- [18] M. Lessard, S. L. Sarkar, D. V. Ksinsik, P.C. Aïtcin, “Long term behaviour of silica fume concrete”, *Concrete International*, 14, pp. 25-30, 1992.
- [19] W. Fu-sheng, S. Rui-lian, C. Ying-jing, “Study on modification of the high strength slag cement material”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 1134-1348, 2005.
- [20] M. Begimgil, A. Doğan, “The effect of mineral admixture and superplasticizers on the microstructure of concrete”, *Çimento ve Beton Dünyası*, Vol. 5, No. 27, pp. 47–55, 2000.