



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİSİPLİNLERARASI
KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI**

**SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER KULLANILARAK
METAKAOLİN KATKILI ÇİMENTOLU KOMPOZİTLERİN
KARAKTERİZASYONLARININ BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AZİME SUBAŞI

AĞUSTOS 2014

DÜZCE

KABUL VE ONAY BELGESİ

Azime SUBAŞI tarafından hazırlanan SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER KULLANILARAK METAKAOLİN KATKILI ÇİMENTOLU KOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONLARININ BELİRLENMESİ isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18.08.2014 tarih ve 214/649 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Üye
(Tez Danışmanı)
Yrd.Doç.Dr. Mehmet EMİROĞLU
Düzce Üniversitesi

Üye
Doç.Dr. Yılmaz KOÇAK
Dumlupınar Üniversitesi

Üye
Doç.Dr. Oğuz KÖYSAL
Düzce Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih : 29.08.2014

ONAY

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Azime SUBAŞI'nın Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Prof. Dr. Haldun MÜDERRİSOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

29 Ağustos 2014

Azime SUBAŞI

Sevgili Eşime ve Kızıma

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve bu tezin hazırlanması sürecinde gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Mehmet EMİROĞLU'na en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen kıymetli hocam Doç.Dr. Yılmaz KOÇAK'a sonsuz şükranlarımı sunarım. Ayrıca malzeme temini ve çimento mekanik testlerinin yapılmasında önemli destekler veren Çimsa A.Ş. Ar-Ge Direktörü Tuğhan DELİBAŞ'a ve spektroskopik deneylerin yapılmasında kıymetli katkılar sağlayan Doç.Dr. Oğuz KÖYSAL'a, Uzman Tayfun YARDIM'a ve Uzman Bayram POYRAZ'a teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmalarım boyunca maddi, manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Doç.Dr. Serkan SUBAŞI ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

29 Ağustos 2014

Azime SUBAŞI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR SAYFASI	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	V
ÇİZELGE LİSTESİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	IX
ÖZET	1
ABSTRACT	2
EXTENDED ABSTRACT	3
1. GİRİŞ.....	7
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	10
2.1. PUZOLANLAR	10
2.1.1. Puzolanların Sınıflandırılması.....	11
2.1.2. Puzolanik Aktivite	13
2.1.3. Puzolanik Reaksiyon ve Reaksiyon Ürünleri	14
2.2. METAKAOLIN	15
2.3. ÇİMENTO	26
2.3.1. Portland Çimentosu.....	28
2.3.2. Çimento Türleri	32
2.3.3. Yüksek Dayanımlı Beyaz Portland Çimentosu	35
2.4. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER.....	37
2.4.1. X Işımları Kırınımı Spektroskopisi (XRD)	39
2.4.1.1. X-Işımlarının Kırılması (Difraksiyon)	39
2.4.1.2. Bragg Kanunu.....	39

2.4.2. Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi (FT-IR).....	42
2.4.3. Diferansiyel Termal ve Termal Gravimetrik Analiz (DTA-TGA).....	46
2.4.3.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	46
2.4.3.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	48
2.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	54
3. MATERYAL VE METOT.....	57
3.1. MALZEMELER.....	57
3.1.1. CEM I 52,5 Beyaz Çimento.....	57
3.1.2. Metakaolin.....	57
3.1.3. Kum ve Su	57
3.2. METOT.....	57
3.2.1. Çimento Örneklerinin Hazırlanması.....	58
3.2.2. Elek Analizi Deneyi.....	59
3.2.3. Lazer Tane Dağılımı Deneyi	60
3.2.4. Özgül Yüzey Alanı Deneyi	60
3.2.5. Özgül Ağırlık Deneyi	60
3.2.6. Puzolanik Aktivite Deneyi.....	60
3.2.7. Kıvam Tayini Deneyi.....	61
3.2.8. Priz Başlangıç ve Bitiş Süresi Deneyi.....	61
3.2.9. Hacim Genleşmesi Deneyi.....	62
3.2.10. Eğilme ve Basınç Dayanımı Deneyi.....	62
3.2.11. XRD Spektroskopisi	64
3.2.12. FT-IR Spektroskopisi	64
3.2.13. DTA-TGA Spektroskopisi.....	65
3.2.14. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Spektroskopisi	66
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	67

4.1. MALZEMELERE UYGULANAN ANALİZLER.....	67
4.1.1. Fiziksel Özellikler	67
4.1.2. Kimyasal Özellikler	68
4.1.3. XRD Analizleri.....	69
4.1.4. Moleküler Analizler	70
4.2. ÇİMENTO HAMURU ÖRNEKLERİNE UYGULANAN DENEYLER	72
4.2.1. Özgül Yüzey Alanı ve Su İhtiyacı Sonuçları	72
4.2.2. Genleşme Sonuçları	73
4.2.3. Priz Başlangıç ve Bitiş Süresi Sonuçları	74
4.3. ÇİMENTO HARÇ ÖRNEKLERİNE UYGULANAN DENEYLER.....	75
4.3.1. Puzolanik Aktivite Sonuçları.....	75
4.3.2. Basınç Dayanımı Sonuçları.....	76
4.3.3. Eğilme Dayanımı Sonuçları	80
4.4. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE GERÇEKLEŞTİRİLEN ANALİZLER.....	84
4.4.1. XRD Spektroskopi Sonuçları.....	84
4.4.2. FT-IR Spektroskopi Sonuçları	86
4.4.3. DTA-TGA Spektroskopi Sonuçları.....	88
4.4.4. SEM Spektroskopi Sonuçları.....	91
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	95
6. KAYNAKLAR.....	100
ÖZGEÇMİŞ	108

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Puzolanların sınıflandırılması	12
Şekil 2.2. Kaolin mineralinin atomik içyapısı	15
Şekil 2.3. Kaolen madeni ve metakaolin	16
Şekil 2.4. Türkiye kaolen yatakları	17
Şekil 2.5. MTK içeren ve içermeyen a)harç; b)hamur örnekleri için CH miktarındaki ve dayanımlarındaki zamana bağlı değişimi	19
Şekil 2.6. Farklı incelikte MTK içeren hamurların izotermal ısı gelişimleri.....	21
Şekil 2.7. Çimento üretim sürecinde hammadedenin toz haline getirilmesi ve pişirmeye hazır hale getirilmesi.....	27
Şekil 2.8. Çimento üretim sürecinde pişirme ve öğütme işlemleri	27
Şekil 2.9. PÇ'su'nun ana bileşenlerinin hidrasyon mekanizmalarının prosesleri	32
Şekil 2.10. Farklı frekans ve dalga boylarındaki ışınların elektromagnetik spektrumu	38
Şekil 2.11. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırılması.....	40
Şekil 2.12. Kalsiyum Karbonata ait ICDD kart örneği	41
Şekil 2.13. Tipik bir çimentoya ait XRD çekimi sonucunda elde edilen difraktogram .	41
Şekil 2.14. Moleküler titreşimler	44
Şekil 2.15. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı	47
Şekil 2.16. $CaC_2O_4.H_2O$ 'ın bozunma termogramı	47
Şekil 2.17. $CaC_2O_4.H_2O$, $SrC_2O_4.H_2O$ ve $BaC_2O_4.H_2O$ 'nın bozunmaları	48
Şekil 2.18. Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik diyagramı	49
Şekil 2.19. $CaC_2O_4.H_2O$ 'ın O_2 'li ortamdaki diferansiyel termogramı; sıcaklık yükselme hızı $8^\circ C/dakika$	50

Şekil 2.20. Kükürdün diferansiyel termogramı	51
Şekil 2.21. Benzoik asitin diferansiyel termogramı	51
Şekil 2.22. 20000X büyütme uygulanmış çimento hamuruna ait SEM görüntüsü.....	56
Şekil 3.1. SEM, FT-IR ve DTA-TGA analizleri için numunelerin hazırlanışı.....	59
Şekil 3.2. SEM, FT-IR ve DTA-TGA analizleri için hazırlanan ve küre bırakılan örnekler	59
Şekil 3.3. Tane boyut analizinde kullanılan lazer tane boyut analiz cihazı	60
Şekil 3.4. XRD analizi için numune hazırlanması.....	64
Şekil 3.4. FT-IR analizlerinin yapılması.....	65
Şekil 3.5. DTA-TGA analizlerinin yapılması.....	65
Şekil 3.6. Çimento örneklerinde SEM ve EDS analizlerinin yapılması	66
Şekil 4.1. BPC ve MTK'nın tane boyut analizi sonuçları	67
Şekil 4.2. BPC ve metakaolinin XRD analizi.....	70
Şekil 4.3. BPC ve metakaolinin FT-IR spektrumları.....	71
Şekil 4.4. Özgül yüzey alanı ve su ihtiyacı ilişkisi	72
Şekil 4.5. Referans ve metakaolin ikameli çimento hamurlarının genleşme değerleri... 73	
Şekil 4.6. Çimento hamurlarının priz süreleri.....	74
Şekil 4.7. Ortalama basınç dayanımı değerlerine ait grafik.....	77
Şekil 4.8. Basınç Dayanımı-İkame Oranı arasındaki ilişki grafiği.....	79
Şekil 4.9. Ortalama eğilme dayanımı değerlerine ait grafik.....	81
Şekil 4.10. Eğilme Dayanımı ile MTK ikame oranı arasındaki ilişki grafiği.....	83
Şekil 4.11. Basınç dayanımı ile eğilme dayanımı arasındaki ilişki grafiği.....	84
Şekil 4.12. Referans ve metakaolin ikameli çimento hamurlarının 28. gündeki XRD analizi	85
Şekil 4.13. Referans ve metakaolin ikameli çimento hamurlarının 28. Hidratasyon günündeki FT-IR spektrumları	87

Şekil 4.14. Referans ve metakaolin ikameli çimento hamurlarının 28. hidrasyon günlerindeki DTA-TG analizleri.....	89
Şekil 4.15. Referans ve metakaolin ikameli çimento hamurlarında UK ikame oranının CH oluşumuna etkisi.....	90
Şekil 4.16. Referans ve metakaolin ikameli çimento hamurlarında, UK ikame oranının C-S-H oluşumuna etkisi.....	90
Şekil 4.17. Referans çimento hamurunun 28. hidrasyon günündeki SEM görüntüsü ve EDS analizi	91
Şekil 4.18. K1 çimento hamurunun 28. hidrasyon günündeki SEM görüntüsü ve EDS analizi	92
Şekil 4.19. K2 çimento hamurunun 28. hidrasyon günündeki SEM resmi ve EDS analizi	92
Şekil 4.20. K3 çimento hamurunun 28. hidrasyon günündeki SEM resmi ve EDS analizi	93
Şekil 4.21. K4 çimento hamurunun 28. hidrasyon günündeki SEM resmi ve EDS analizi	93

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Çimentonun kimyasal özellikleri	29
Çizelge 2.2. Tipik PÇ'su oksit bileşimi ve miktarları	29
Çizelge 2.3. Tipik PÇ'su ana bileşenleri ve miktarları	30
Çizelge 2.4. TS EN 197-1 standardına göre çimento sınıfları	33
Çizelge 2.5. Çimentonun mekanik ve fiziksel özellikleri (TS EN 197-1, 2012).....	35
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan çimento karışımları	58
Çizelge 3.2 Referans ve MTKL ikameli çimento harç örneklerine ait karışım oranları ve kodları	63
Çizelge 4.1. Lazer boyut analiz sonuçları.....	68
Çizelge 4.2. Malzemelerin fiziksel özellikleri	68
Çizelge 4.3. BPC ve MTK'nın kimyasal analiz sonuçları	69
Çizelge 4.4. Çimento hamuru örneklerine ait deney sonuçları.....	72
Çizelge 4.5. Özgül yüzey alanı ve su ihtiyacındaki artış oranları.....	73
Çizelge 4.6. Puzolanik aktivite testi sonuçları.....	75
Çizelge 4.7. Basınç dayanımı değerlerine ait açıklayıcı istatistikler	76
Çizelge 4.8. Basınç Dayanımı ile MTKL ikame miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eden regresyon model denklemleri.....	79
Çizelge 4.9. Eğilme Dayanımı Değerlerine Ait Açıklayıcı İstatistikler	80
Çizelge 4.10. Eğilme dayanımı ile MTKL ikame miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eden regresyon model denklemleri.....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Alümin, Al_2O_3
C	Kireç, CaO
CH	Kalsiyum hidroksit (portlandit)
CS	Kalsiyum silikat
C-S-H	Kalsiyum silikat hidrat
C_3S	Trikalsiyum silikat
C_2S	Dikalsiyum silikat
C_3A	Trikalsiyum alüminat
C_4AF	Tetrakalsiyum alüminaferrit
MTK	Metakaolin
DTA	Fark esaslı termal analiz
F	Demir oksit, Fe_2O_3
FT-IR	Fourier transformlu kızılötesi spektroskopisi
M	Magnezyum oksit, MgO
N+K	Alkaliler, $Na_2O + K_2O$
PÇ	Portland çimentosu
S	Silis, SiO_2
\bar{S}	Kükürt trioksit, SO_3
S/Ç	Su/çimento oranı
SEM	Taramalı elektron mikroskop
SM	Silikat modülü
STA	Simultane termal analiz
TÇMB	Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği
TGA	Termal gravimetrik Analiz
UK	Uçucu kül
XRD	X-Işınlari difraksiyonu
YFC	Yüksek fırın cürufu

ÖZET

SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER KULLANILARAK METAKAOLİN KATKILI ÇİMENTOLU KOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONLARININ BELİRLENMESİ

Azime SUBAŞI

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Department of Composite Material Technologies

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mehmet EMİROĞLU

Ağustos 2014, 108 sayfa

Bu çalışmanın amacı çimentolu kompozitlerde çimento tüketim miktarını azaltmak ve çimentolu kompozitin özellikle durabilite parametrelerini iyileştirmek amacıyla kullanılan metakaolin katkıli çimentolu kompozitlerin spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterizasyonlarının belirlenmesidir.

Bu çalışma kapsamında bağlayıcı olarak özellikle mimari uygulamalar için yüksek dayanımlı çimentolu kompozit üretiminde yaygın olarak kullanılan CEM I 52,5 R Beyaz Portland Çimentosu (BPC) ve puzolan olarak da metakaolin (MTK) kullanılmıştır.

BPC içerisine %5, 10, 15, 20, 25 ve 30 oranlarında MTK ikame edilerek hibrit bağlayıcılar elde edilmiştir. BPC ve MTK'nın fiziksel, kimyasal, mineralojik ve moleküler özellikleri belirlenmiştir. Hazırlanan çimento hamurları ve harçları üzerinde standart çimento deneyleri yapılmıştır. BPC ve MTK ile hazırlanan çimento harçlarının eğilme ve basınç dayanımları 2, 7, 28, 56 ve 90. günlerde ölçülmüştür. Çimento hamurlarının ise 28 gün sonundaki hidrasyon sırasında mineralojik yapısını ve faz gelişimini belirlemek için X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi (XRD), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) teknikleri kullanılarak analizler yapılmıştır. Ayrıca çimentolu kompozitlerin elektron mikroskop (SEM) ile mikro yapıları incelenmiştir.

Sonuç olarak, BPC çimentolarında MTK ikame oranı arttıkça 28. Gündeki dayanım değerlerinde azalmalar olduğu, ancak 56. ve 90. günlerde puzolanik etkiden dolayı önemli dayanım artışlarının sağlandığı görülmüştür. MTK ikameli BPC'lerde DTA, TGA, FT-IR, XRD ve SEM gibi spektroskopik yöntemlerin hidrasyon aşamasında puzolanik etkiden meydana gelen yapısal değişikliklerin belirlenmesinde güvenilir tanımlama yöntemleri olarak kullanılabilceği görülmüştür.

Anahtar sözcükler: Çimento, Kompozit, Metakaolin, Spektroskopi, XRD, DTA-TGA, FT-IR.

ABSTRACT

DETERMINATION OF METAKAOLIN BLENDED CEMENT COMPOSITES CHARACTERIZATIONS USING SPEKTROSCOPIC METHODS

Azime SUBAŞI

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,

Department of Composite Material Technologies

Master of Science Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mehmet EMİROĞLU

August 2014, 108 pages

The aim of this study is to decrease the consumption of cement in cementitious composites and to determine characterizations of metakaolin blended composite binders which are especially used to improve the durability parameters of cementitious composites using spektroskopik methods.

In this study, White Portland Cement CEM I 52,5 R (PC) used as binder for architectural applications to product especially high strength cementitious composites was used and also metakaolin (MTK) was used as pozzolan. Hybrid binders were obtained as adding MTK into PC at ratios of 5%, 10%, 15%, 20%, 25% and 30%. The physical, chemical, mineralogical and molecular properties of PC and MTK were determined. The standard cement experiments were performed on prepared cement pastes and mortars. The flexural and compressive strengths of cement mortars prepared with PC and MTK were measured on 2., 7., 28., 56. and 90. days. Using the techniques of the X-ray Diffraction Spectroscopy (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis were made on cement pastes to determine the mineralogical structure and phase development during the hydration at the end 28. Day. Also the micro-structure of cementitious composites were investigated using the Electron Microscope (SEM).

As a result, the strength values of 28 day are decreased with the increase of MTK substitution rate, but it is seen that the significant increase in strength on the 56th and 90th day values due to the pozzolanic effect is obtained. Spektroskopik methods such as DTA, TGA, FT-IR, XRD and SEM can be used as reliable identification methods to determine the structural changes due to the pozzolanic effect during hydration of MTK substituted in PC.

Keywords: Cement, Composite, Metakaolin, Spektroskopik, XRD, DTA-TGA, FT-IR.

EXTENDED ABSTRACT

DETERMINATION OF METAKAOLIN BLENDED CEMENT COMPOSITES CHARACTERIZATIONS USING SPEKTROSCOPIC METHODS

Azime SUBAŞI
Duzce University
Graduate School of Natural and Applied Sciences,
Department of Composite Material Technologies
Master of Science Thesis
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mehmet EMİROĞLU
August 2014, 108 pages

1. INTRODUCTION:

Cement the binder of the cementitious composites which has a large consumption rates in our country and in the world, the significant changes occur on material characterizations depending on its physical, chemical, the molecular and mineralogical changes in the structure. Especially to reduce the amount of cement consumption and the use of pozzolan in order to improve the durability parameters causes changes in the molecular and mineralogical structure. Using the spectroscopic methods, used to determine the characterization of materials in different disciplines, on the cementitious composites the behavior of materials can be explained better.

White Portland Cement CEM I 52,5 R (WPC) is used as binder for architectural applications to produce especially high strength cementitious composites. On the other hand, metakaolin which is compatible with WPC due to being very close to white color and having a high pozzolanic reactivity is a pozzolan. With the use of MTK, high heat of hydration, sudden hardening, thermal expansion, shrinkage cracks and durability problems will be able to be avoided during the production of architectural high-strength composite.

For the context of this purpose, the impact of usage of metakaolin in high fineness values with high-strength white portland cement composites for producing of high strength cementitious composite on the mechanical and physical properties of cement

was investigated using spectroscopic methods.

2. MATERIAL AND METHODS:

In this study, White Portland Cement CEM I 52,5 R (WPC) used as binder for architectural applications to produce especially high strength cementitious composites was used and also metakaolin (MTK) was used as pozzolan.

Hybrid binders were obtained as adding MTK into WPC at ratios of 5%, 10%, 15%, 20%, 25% and 30%. The physical, chemical, mineralogical and molecular properties of WPC and MTK were determined. The standard cement experiments were performed on prepared cement pastes and mortars. The standard cement experiments were performed on prepared cement pastes and mortars. The flexural and compressive strengths of cement mortars prepared with WPC and MTK were measured on 2., 7., 28., 56. and 90. days. Using the techniques of the X-ray Diffraction Spectroscopy (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis were made on cement pastes to determine the mineralogical structure and phase development during the hydration at the end 28. Day. Also the micro-structures of cementitious composites were investigated using the Electron Microscope (SEM).

3. RESULTS AND DISCUSSIONS:

Hybrid binders were obtained as substituting MTK into White Portland Cement CEM I 52,5 R, used to produce especially high strength cementitious composites, at ratios of 5%, 10%, 15%, 20%, 25% and 30%. The physical, chemical, mineralogical and molecular properties of WPC and MTK were determined.

- Considering the particle size analysis values, WPC has finer grain size than the MTK, but according to the Blaine values it is seen that MTK has a 2-fold greater specific surface area against WPC.
- The specific surface area significantly increases with the increasing amount of MTK substitution. An increase in the mixing water is observed depending on the increase of specific surface area,
- In terms of the volume expansion values of all the cement pastes is lower than

the specified limit of 10 mm in EN 196-3 and there isn't a significant difference in terms of expansion between the cement paste.

- The reference cement paste is shortest, 30% MTK substituted mixture is the longest setting time in terms of the setting start and end times and relatively increase was observed all other rate of substitutions in the setting times based on reference sample.
- Based on the results of activity index showed that MTK is a pozzolan which has a high pozzolanic activity can be used with WPC.
- The compressive strength of reference WPC is better than substituted cement pastes in all ages.
- However, MTK substituted 5% of cement reached 52.5 MPa strength value specified in the standards.
- The mixtures of MTK substituted with WPC, a decrease in strength occur in parallel to the strength values.
- A significant increase in strength of cement mixture is observed due to the pozzolanic effects of MTK with advancing age

It is seen that spectroscopic methods can successfully be used to determine both the development of hydration and characterization of materials on metakaolin substituted with high strength white cement.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK:

In general, obtained in compressive strength values of 28 days mortar specimens which manufactured substituting metakaolin 5%, 10% and 15% by mass are more than 52.5 MPa cement's minimum compressive strength value, but the other ratios of metakaolin substituted specimens are below this value. When these values are examined, it is seen that the produced mortar samples including metakaolin substituted at ratio 25% by mass show more than 42.5 MPa compressive strength of CEM 1 42.5 cements and the mortar samples which is above the value of metakaolin substituted at ratio 30% by mass meet the lowest strength value as 32.5 MPa in TS EN 197-1 (Varast ve diğ., 2005). In this case, it is thought that by substituting relatively high proportions of metakaolin with particularly high strength cements, low strength standard cement can be obtained at first

stage, but in a long time with this method due to the pozzolanic properties, durability requirement also provided without compromising strength values.

It will be understood that spectroscopic methods can successfully be used to determine both the development of hydration and characterization of materials on metakaolin substituted with high strength white cement.

1. GİRİŞ

Dünyada ve Ülkemizde büyük tüketim miktarlarına sahip olan çimentolu kompozitlerin bağlayıcısı olan çimentonun fiziksel, kimyasal, moleküler ve mineralojik yapısındaki değişimlere bağlı olarak malzeme karakterizasyonlarında önemli değişimler meydana gelmektedir. Özellikle çimento tüketim miktarını azaltmak ve durabilite parametrelerini iyileştirmek amacıyla puzolan kullanımı moleküler ve mineralojik yapıda değişimlere neden olmaktadır. Farklı disiplinlerde malzeme karakterizasyonlarının belirlenmesinde kullanılan spektroskopik yöntemlerin çimentolu kompozitlerde kullanımı ile malzeme davranışları daha iyi açıklanabilecektir.

Beyaz Portland Çimentosu, bünyesinde çimentoya renk veren demir oksit ve mangan oksit gibi kimyasal maddeleri bulundurmayan veya çok az miktarda bulunan, özel nitelikli kil (beyaz kil, kaolen) ve kireç taşının karıştırılarak pişirilmesiyle oluşan beyaza yakın renkli klinkerin bir miktar alçı taşı ile birlikte öğütülmesi neticesinde elde edilen dayanım kazanımı yüksek, estetik ve dekoratif özelliklere sahip hidrolik bir bağlayıcıdır (Hewwlet 2004 ve Asım 2009).

Beyaz Portland çimentosu 100 yılı aşkın süredir dünyada; gerek estetik ürünler elde etmek için, gerekse yüksek mukavemet değerleri sebebiyle özellikle prekast eleman üreticileri tarafından lif takviyeli beton uygulamaları, travers üretimi, öngermeli yapı elemanları, kent-bahçe mobilyaları, dış mekân panelleri, dekoratif duvar kaplamaları (kültür taşı), pencere söveleri ve sanatsal uygulamalarda kullanılmaktadır.

Ülkemizde TS 21 “Çimento - Beyaz portland çimentosu - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri” standardı kapsamında, TS EN 197-1 standardı gereksinimlerini de karşılayacak şekilde CEM I 52,5 R ve CEM II/B-L 42,5 R tiplerinde üretilmektedir. Üretilen bu beyaz çimentoları da özellikle mimari beton üretimi yapan prekast eleman üreticileri tarafından kullanılmaktadır (Subaşı ve Emiroğlu 2014).

Beyaz çimento kimyasal yapısında yüksek oranda C_3A ve C_3S bileşiklerini içermesi sebebiyle hidrolik olarak çok reaktif bir bağlayıcıdır (Newman 2003 ve Tuğhan 2012). Yüksek reaksiyon hızına sahip olmasından dolayı soğuk havada beton dökümüne olanak tanımaktadır. Gri çimentolara oranla yüksek performanslı bir çimentodur. Beyaz çimentoların genel performans özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- ✓ Özellikle erken yaş dayanımı en yüksek çimentodur,
- ✓ Stabil dayanım değerleri ile stabil ürün imalatına olanak verir,
- ✓ Buhar kürü gerektirmez,
- ✓ Priz hızlandırıcı katkı ilavesine gerek bırakmaz,
- ✓ İmalat hızını arttırarak, kapasite artışı sağlar,
- ✓ Kalıp maliyetini düşürür ve kalıp sökme süresini 6 saate kadar azaltır.

Ayrıca özellikle mimari beton uygulamaları açısından vazgeçilmez nitelikte olan beyaz çimento yüksek saflıkta hammaddeden üretilmesinden dolayı minimum %85 beyazlığa sahiptir. Renklendirici pigmentlerle başarılı karışımlar hazırlanmasına imkân tanımakta ve yüksek incelik değeri ile uygun kalıp kullanıldığında istenilen beton yüzeyi elde edilebilmektedir. Diğer taraftan betonda oluşabilecek Alkali-Agrega reaksiyonlarının beyaz çimentonun düşük alkalili çimento sınıfında olması sebebiyle beyaz çimento kullanımı ile engellenebileceği belirtilmektedir (Neville 2003).

Türkiye'de ise M.T.A Genel Müdürlüğünün, yapmış olduğu çalışmalarda kaolin rezervi 100 milyon tonun üzerinde; işlenebilir rezerv ise 36 milyon ton olarak belirtilmiştir. Türkiye'deki tüketim alanları incelendiğinde %60 kısmının çimento sektöründe beyaz çimento üretiminde, %30 kısmının seramik ve cam sektöründe ve kalan %10 kısmının ise kağıt-lastik-boya gibi diğer alanlarda ham olarak tüketildiği görülmektedir (DPT 2001).

Kaolinitçe zengin kil veya toprakların kalsinasyonu sonucunda elde edilen Metakaolin (MTK) (AS_2) su bulunması durumunda CH ile reaksiyona girerek C-S-H jeli ile beraber kalsiyum alümina hidrate ve alümina silikat hidrate kristal yapıları (C_2ASH_8 -staratlanjit, C_4AH_{13} ve C_3ASH_6 -hidrogarnet gibi) oluşturur. Kristal yapıları ürünlerin oluşması AS_2/CH oranına ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır (Delibaş 2012).

Cassagnabère ve diğ. (2009) MTK ikame edilen çimentolarda özellikle buhar kürü uygulanması ile erken yaş mekanik özelliklerinin üstünlüğü sayesinde MTK'nın prekast beton üretiminde kullanılabileceğini belirtmiştir. Snelson ve diğ. (2008) Portland Çimentosunun (PÇ) yüksek olan hidrasyon ısını düşürmek için PÇ-MTK-uçucu kül üçlü karışımları ile betonlar üretilebileceğini belirtmiştir. Koçak (2008), özellikle puzolan katkısının çimentoların hidrasyon sürecinde meydana getirdiği değişimin anlaşılabilmesi için, taneler arası etkileşimin ve malzemelerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi, meydana gelen reaksiyonların anlaşılmasına katkı sağlayacağını belirtmektedir. Bu nedenle araştırmalarda, standart çimento deneyleri yanında DTA-TG, FT-IR, XRD, SEM ve zeta potansiyel gibi meydana gelen yapısal değişikliklerin izlenebildiği XRD, FT-IR, DTA, TGA, SEM gibi modern teknikleri kullanması önerilmektedir.

Literatürde metakaolin, silis dumanı, yüksek fırın cürufu gibi puzolanik malzemelerin çimento ile kullanımına yönelik yapılan çalışmaların gri portland çimentosu ile yapıldığı görülmektedir. Bundan dolayı çalışma kapsamında yüksek dayanımlı çimentolu kompozitlerin üretilmesinde kullanılmaya başlanan yüksek incelik değerine sahip yüksek dayanımlı beyaz portland çimentolu kompozitlerde metakaolin kullanımının çimento mekanik ve fiziksel özelliklerine etkisi spektroskopik yöntemler kullanılarak araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu bölümde çimentolu kompozitlerde yaygın olarak kullanılan puzolanlar, özellikle bir puzolan olarak metakaolin ve çimentolu kompozitlerde kullanımı, genel olarak çimentolar ile spektroskopik yöntemler hakkında bilgiler verilmiştir.

2.1. PUZOLANLAR

Puzolanlar doğal hallerinde bağlayıcılık özelliği bulunmayan ya da çok az olan, ancak öğütülerek ince taneli yapıya sahip olduklarında, normal sıcaklıkta ve sulu ortamda kalsiyum hidroksitle birleştiklerinde bağlayıcılık özelliği kazanan silisli veya silisli ve alüminli malzemelerdir (Erdoğan 2003).

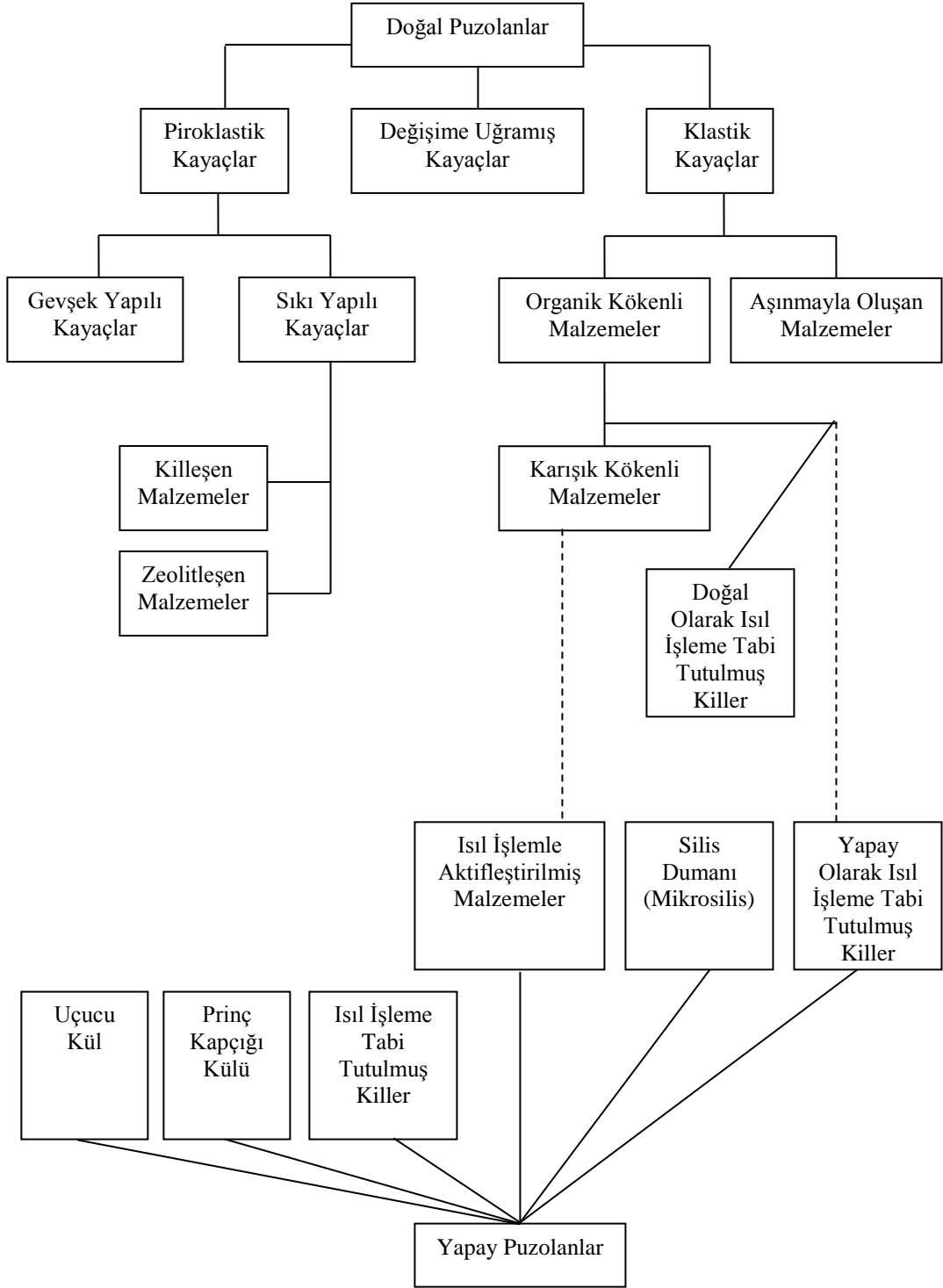
Günümüzde doğal ve yapay olarak birçok puzolanik madde çimentoya doğrudan katılarak ya da bir kısmını ikame etmek yolu ile kullanılmaktadır. Puzolanik malzemeler esas olarak reaktif SiO_2 ve Al_2O_3 içermektedirler. Ancak bütün silisli ve alüminli malzemeler puzolan olarak kabul edilemez. Örnek olarak kuvars (SiO_2), mullit ($\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$) ve sillimanit (SiAl_2O_5) puzolanik özelliğe sahip değildir (Yalçın 2006).

Gerçekten uygun özelliklerdeki puzolanların çimento üretiminde kullanımı ekonomik, çevresel ve teknik avantajlar sağlamaktadır. Puzolanlar genellikle klinker elde edildikten sonra klinkerle birlikte öğütülerek katılırlar. Dolayısı ile çimento elde etmek için daha az ana hammadde ve daha az enerji kullanılmakta, ortaya daha az sera gazı çıkmaktadır. Puzolan endüstriyel atık ise, çevresel yarar daha da fazladır. Ayrıca puzolan kullanılmasıyla hidrasyon ısısının azaltılması, çimento ürünlerinde işlenebilmenin kolaylaştırılması, dayanıklılığın ve zamanla dayanımın artırılması gibi konularda yararlı olabilmektedir. Erken dayanımlarda görülebilecek azalma çimentoyu daha ince öğüterek veya klinker özelliklerini değiştirerek çözümlenebilmektedir (Yeğinoğlu 2003).

2.1.1. Puzolanların Sınıflandırılması

Doğal puzolanlar; doğadaki volkanik küller, volkanik tüfler, volkanik camlar, zeolit, diatomit ve diatomlu topraklar olarak örneklenebilmektedir (Erdoğan 2003). Doğal puzolanların hemen hemen tamamı volkanik kökenli malzemelerden olup jeolojik anlamda yakın zamanlarda volkanik aktivitelerin meydana geldiği bölgelerde bulunmaktadır (Erdoğan ve diğ. 1999).

Yapay puzolanlar ise endüstriyel atıklar olup en çok tanınanları; silis dumanı, Uçucu Kül (UK) ve Yüksek Fırın Cürufudur (YFC). Ayrıca bazı doğal malzemelerin ısı işleme tabi tutulması sonucunda elde edilen puzolanik malzemeler de yapay puzolan olarak sınıflandırılmaktadır (Erdoğan 2003, Erdoğan ve diğ. 1999). Puzolanlar, farklı uzmanlara göre farklı olarak sınıflandırılmaktadır. Bunlar içerisinde popüler olan F. Massazza'nın yapmış olduğu puzolanların kökenini temel alan sınıflandırma olarak göze çarpmaktadır (Erdoğan ve diğ. 1999). Massazza'ya göre sınıflandırma Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Pozolanların sınıflandırılması (Massazza'ya göre) (Erdoğan ve diğ. 1999)

Massazza'nın sınıflandırmasına göre doğal pozolanlar 3 ana gruba ayrılmaktadır. İlk grup olan piroklastik, eriyik haldeki magmanın şiddetle dışarı atılması sonucunda biçimlenmekte ve sonra hızla soğuması ile içinde gaz kabarcıkları bulunan cam gibi bir

malzeme meydana gelmektedir. Bu nedenle, bu malzemelerin kimyasal kompozisyonu yeryüzüne çıkan magmanın kompozisyonuna bağlıdır (Koçak 2008).

İkinci grubu, değişime uğramış yüksek silisli malzemelerden meydana gelmektedir. Bu puzolanlar, su içinde eriyen oksitlerin ayrılması ile kimyasal değişime uğrayan genellikle açık renkli kayaların, durgun sularda farklı orijinli malzemelerle birlikte çökmesiyle şekillenirler. Bu malzemeler, genellikle puzolanik özeliği azaltan kil ile karışık olarak bulunmaktadır (Aruntaş 1996).

Doğal puzolanların son grubu ise, kil ve diatomit toprağını içine alan klastik orijindir. Kilin puzolanik davranışının eksik olması, PÇ'su ikame malzemesi olarak kullanılmasına imkan vermemektedir. Bununla birlikte uygun sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon, kilin puzolanik özeliğini önemli miktarda yükseltmektedir (Aruntaş 1996). Yapay puzolanlar ise Şekil 2.7'de görüldüğü gibi UK, prinç kapçığı külü, ısıtma işlemi tabii tutulmuş killer, ısıtma işlemiyle aktifleştirilmiş malzemeler, silis dumanı (mikrosilis), yapay olarak ısıtma işlemi tabii tutulmuş killer olmak üzere 6 gruba ayrılmaktadır (Erdoğan ve diğ. 1999)

2.1.2. Puzolanik Aktivite

Puzolanik malzemelerin söndürülmüş kireç ve su ile ne ölçüde reaksiyona girebileceği, ne ölçüde bağlayıcılık sağlayabileceği puzolanik aktivite olarak tanımlanmaktadır (Erdoğan 2003). Puzolanik aktivite kavramı, bir puzolanın bağlayabileceği en fazla Ca(OH)_2 miktarını ve bağlanma işleminin hızını ifade etmektedir. Bahsedilen her iki değişken de puzolanın özelliklerine ve içerisinde bulunan aktif fazların kalite ve miktarına bağlıdır. Genel olarak, puzolanların heterojen bir yapıda olmaları ve hidrasyonun karmaşık yapısı nedeniyle puzolanik aktiviteyi açıklayıcı bir model geliştirilememektedir. Bununla beraber, bu hususta ancak genel eğilimler açıklanabilir. Bunların bir kısmı aşağıda özetlenmiştir (Erdoğan ve diğ. 1999).

Diğer özellikler aynı kalmak üzere puzolanın bağladığı Ca(OH)_2 miktarının fazla olması, bu puzolanda aktif olan madde miktarının da fazlalığına işaret eder. Bir puzolanın kısa dönemdeki aktivitesi esas olarak özgül yüzey alanına, buna mukabil uzun dönemdeki aktivitesi ise kimyasal ve mineralojik kompozisyonuna bağlıdır. Bir puzolanın bağladığı Ca(OH)_2 miktarı, puzolanın aktif fazlarının içerisindeki SiO_2 miktarı ile ilişkilidir.

Belirli sınırlar dahilinde kireç-puzolan karışımlarında, kireç/puzolan oranının artması Ca(OH)_2 bağlanmasını artırır (Baradan 2012).

Zeolitik puzolanlar, camısı puzolanlara göre genel olarak daha aktiftir. Farklı puzolanlarda bulunan camısı fazlar, farklı kireç bağlayabilme yeteneğine sahiptir. Puzolan-kireç karışımlarında ortamda su miktarının fazla olması, bağlanan kireç miktarını artırır. Puzolanik malzemenin yeterli aktiviteyi gösterebilmesi için yeterince ince taneli olması, amorf yapıya sahip olması ve yeterince silis+alumin+demir oksit içermesi gerekmektedir (Erdoğan 2006).

Kısa dönemde doğal puzolanın özgül yüzey alanı, dayanım açısından birinci derecede etkilidir. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ içeriğinin artmasıyla uzun süreli dayanımın da artacağı yolundaki düşünce Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği tarafından yapılmış olan bir çalışmada da doğrulanmıştır. Yine bu çalışmanın verilerine göre artan Fe_2O_3 konsantrasyonu, en azından yüksek konsantrasyonlarda (%8'in üzerinde), doğal puzolanın aktivitesini azaltmaktadır (Yalçın 2006).

2.1.3. Puzolanik Reaksiyon ve Reaksiyon Ürünleri

Puzolanların ince öğütülmüş halde ve rutubetli ortamda kalsiyum hidroksit (CH) ile reaksiyonu, puzolanik reaksiyon olarak adlandırılır. Bir puzolanın CH ile davranışı, camısı bileşik miktarı ve incelik gibi puzolanın bazı özellikleri kadar, sıcaklık ve katkı malzemeleri gibi bazı dış faktörler ile de ilişkilidir (Baradan, 2012).

Kireç doğal puzolan tepkimesi sonucunda genel olarak kabul edilen puzolan reaksiyonlarının ürünleri aşağıda verilmektedir (Erdoğan 2006).

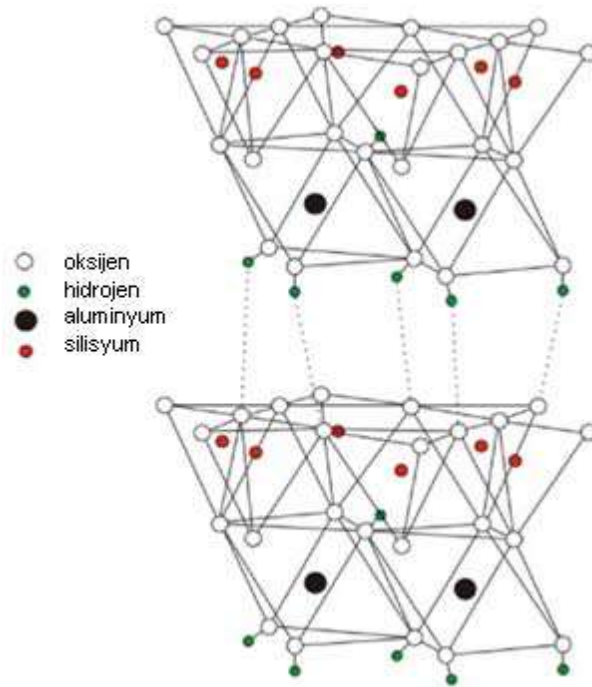
- ✓ C-S-H formunda kalsiyum silikat hidrat,
- ✓ C_4ASH_x formunda kalsiyum alüminat hidrat, (X, 9-13 arasında değişken)
- ✓ Hidrate olmuş gehlenit, C_2ASH_8
- ✓ Kalsiyum karboalüminat, $\text{C}_3\text{A}.\text{CaCO}_3\text{H}_{12}$
- ✓ Etrenjit, $\text{C}_3\text{A}.3\text{CaSO}_4.\text{H}_{32}$

✓ Kalsiyum alüminat monosülfat, $C_4A.CaSO_4.H_{12}$

Bununla birlikte, bütün ürünler aynı zamanda bulunmayabilirler. Bulunmaları ise kirecin kalsiyum hidroksit kullanılabilmesine, hidrasyon reaksiyonlarının derecesine, hidrasyon sırasında çevre koşullarına, puzolanın kimyasal ve mineralojik bileşenlerine bağlı olmaktadır (Yalçın 2006).

2.2. METAKAOLIN

Kil minerallerinin 600–900°C sıcaklık aralığında termal aktivasyonu ile dehidroksilasyonu, kısmen veya tamamen kristal yapıyı bozarak yüksek reaktiviteli geçiş fazı oluşturur (Ambroise ve diğ. 1986). Kaolinitçe ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) zengin kil veya toprakların kalsinasyonu sonucunda ise MTK ($Al_2O_3.2SiO_2$ veya AS_2) oluşur. Kaolinit, iki tabakalı, eş boyutlu ve bir yönde uzamış kristal yapıda olan bir kil mineralidir (Şekil 2.2). Feldspat içeren granitik veya volkanik kayaçların feldspatlarının yerinde altere olmasıyla kaolinit minerali oluşur (Şekil 2.3). Kil yataklarını kaolin yataklarından ayıran önemli fark yerinde cevherleşmedir. Kil yatağında başka minerallerin bulunmasında ise halloysit, illitik kil, montmorillonitik kil gibi oluşumlar görülür (Aldanmaz 2013).

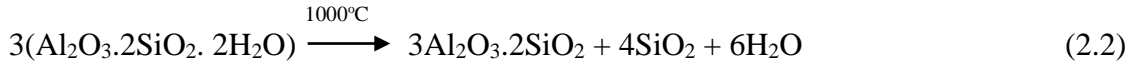
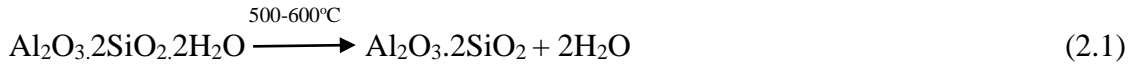


Şekil 2.2. Kaolin mineralinin atomik içyapısı Cheng ve diğ. (2012)'den uyarlanmıştır.



Şekil 2.3. Kaolen madeni ve metakaolin

Kaolinit kil 200°C’de ısıtıldığında fiziksel bağlı suyunu kaybeder. 500-600°C ısıtmada kimyasal bağlı suyunu kaybederek MTK’e, 1000°C ısıtmada ise mullit ve kristabolite dönüşür. Mullit oluşumundan açığa çıkan SiO₂'nin bir kısmı birleşerek başka minerallere (wollastonit) dönüşür. Bir kısmı da orijinal bünyede silis olarak kalır (Aldanmaz 2013).



Dünyada başlıca iyi kaolin yatakları ABD (3900 milyon ton), İngiltere (2500 milyon ton), Brezilya ve Avustralya’da, daha küçük olanları ise Batı Almanya, Fransa ve İspanya’da yer almaktadır ve toplam miktar 14000 milyon ton olarak bildirilmektedir. Dolgu niteliği taşıyan kaolin yatakları ise; Hindistan, Çekoslovakya, Romanya, Endonezya, Tayland, Güney Kore, Çin ve Sovyetler Birliği’nde bulunmaktadır (DPT 2001). Bu rezervlerde açık işletme yolu veya hidrolik yöntem ile üretim yapılmaktadır ve bazı kaolin yıkama ve öğütme tesislerinde özel önlemler almak gerekse de ciddi bir çevre sorunu oluşturmamaktadır. Dünya kaolin üretiminin yıllık yaklaşık 24 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Bozdoğan 2006). Kaolinin en çok tüketim alanı kağıt sanayinde kağıt dolgu maddesi olarak bilinmektedir. Daha sonraki büyük tüketici kısım ise seramik sanayi ve çimento sanayi olmaktadır. Bunun yanında kaolin boya, lastik ve plastik sanayinde dolgu maddesi, ilaç sanayisinde ve cam elyafı üretiminde kullanılır.

Türkiye’deki kaolin yataklarının hemen hepsi hidrotermal altere olmuş volkano-sedimanter kökenli yataklardır. Türkiye’de ise M.T.A Genel Müdürlüğü’nün, yapmış olduğu çalışmalarda kaolin rezervi 100 milyon tonun üzerinde; işlenebilir rezerv ise 36

milyon ton olarak belirtilmiştir (DPT 2001). Rezerv içerisinde en büyük bölge, Balıkesir-Sındırgı, Çanakkale-Çan olup, Giresun-Bulancak, Bursa-Kemalpaşa, Eskişehir-Mihalıççık, Niğde-Aksaray'da da önemli rezervler bulunmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Türkiye kaolen yatakları (www.mta.gov.tr).

Türkiye'deki tüketim alanları incelendiğinde %60 kısmının çimento sektöründe (neredeyse tamamı beyaz çimento üretiminde), %30 kısmının seramik ve cam sektöründe ve kalan %10 kısmının ise kağıt-lastik-boya gibi diğer alanlarda ham olarak tüketildiği görülmektedir (DPT 2001). Bunun yanında seramik ve kağıt endüstrisinde gerekli beyazlık ve tane boyutunda kaolin talepleri karşılamak üzere Çan'da bir tesis de kurulmuştur. Diğer yandan, DPT'nin bu ve 2007 Madencilik Özel İhtisas Komisyon raporlarında MTK ile ilgili bilgiler verilmemiştir. Kaolinitçe zengin kil veya toprakların kalsinasyonu sonucunda oluşan MTK (AS_2) su bulunması durumunda CH ile reaksiyona girerek C-S-H jeli ile beraber kalsiyum alümina hidrate ve alümina silikat hidrate kristal yapıları (C_2ASH_8 -staratlanjit, C_4AH_{13} ve C_3ASH_6 -hidrogarnet gibi) oluşturur. Kristal yapıları ürünlerin oluşması AS_2/CH oranına ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır (Murat 1983, Khatib ve diğ. 1996). Bu yapıların yanı sıra, serbest halde bulunan karbonat varsa karbo-alüminatlar da oluşabilir. Frias ve Cabrera (2001) yaptıkları XRD (X-ışını difraktometresi) incelemelerde MTK-PC karışımlarında hızlı bir şekilde C_2ASH_8 ve C_4AH_{13} formasyonu oluştuğunu; MTK-kireç karışımlarında ise sadece C_2ASH_8 'in kristal fazı oluşurken C_4AH_{13} oluşumunun gerçekleşmediğini belirlemiştir. Buradan C_4AH_{13} 'ün, C_2ASH_8 'e göre kristallenmesinin çok az olduğu sonucuna varılmıştır.

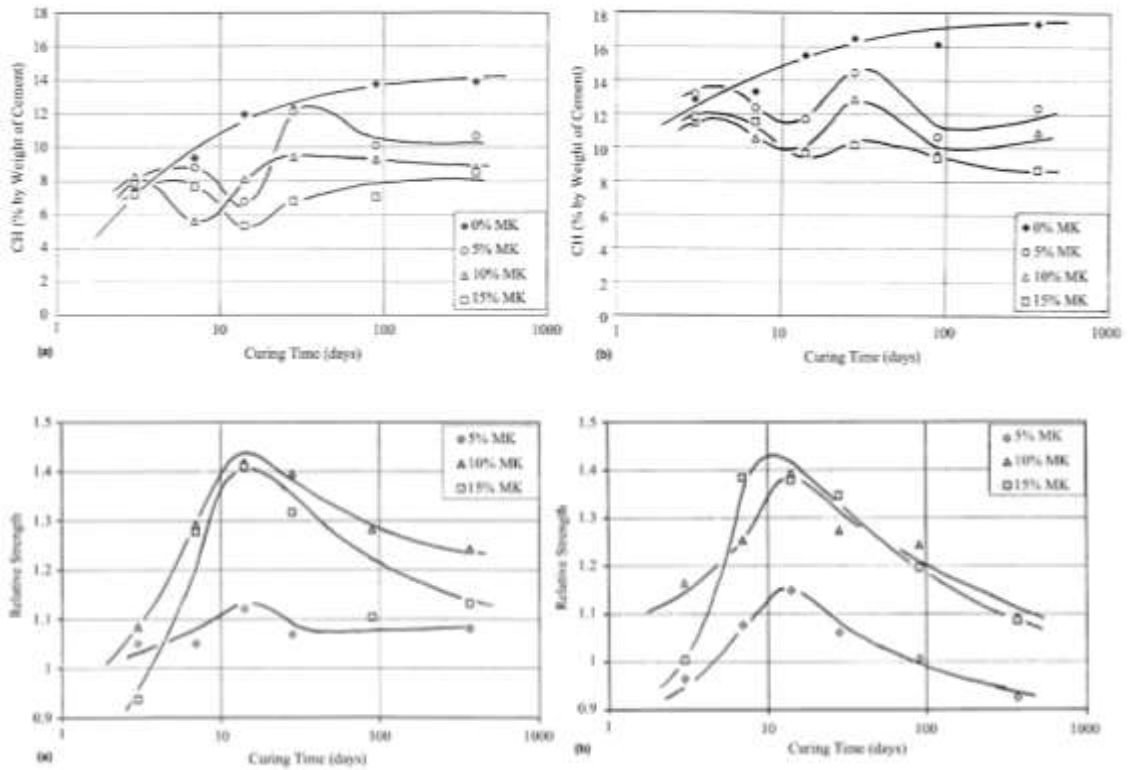
Hidratasyon reaksiyonu ve çimentonun özellikleri, MTK'in reaktivitesine dolayısıyla kullanılan kilin saflığına ve kalsinasyon şartlarına bağlıdır. Diğer yandan, yakın bir zamanda Bich ve diğ. (2009) MTK'in puzolanik reaksiyonu ile dehidroksilasyonu arasında direkt bir ilişki olmadığını, en yüksek aktivitenin dehidroksilasyonun %95'ten fazla olduğu durumda elde edildiğini belirtmiştir. Reaktivite derecesi Chapelle testi ile (Kostuch ve diğ. 1993, Asbridge ve diğ. 1994) belirlenir ve bir gram puzolanın CH tüketim oranı ile ifade edilir. Sertleşmiş betonda CH miktarı termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) ile belirlenebilir. Asbridge ve diğ. (1994) MTK için 1050 mg CH/g puzolan olan bu oranı silis dumanı ve uçucu kül için sırasıyla 427 ve 875 mg CH/g puzolan olarak belirlemiştir. MTK'in puzolanik aktivitesi ayrıca diğer puzolanlar için de kullanılan puzolan-PÇ karışımli harçların hidratasyon ısısı karşılaştırmaları ile de yapılabilir (Frias ve diğ. 2000).

MTK beton üretiminde genel olarak çimento yerine ağırlıkça %10 ile 20 arasındaki değerlerde kullanılmaktadır. Beton veya harçlarda MTK kullanımı ile üretilen beton ve harçların basınç, yarmada çekme ve eğilme dayanımlarını artırdığı, büzülme azalttığı, donma çözünmeye direnci yükselttiği, geçirgenliği düşürdüğü, kimyasal etkilere karşı dayanıklılığı artırdığı, alkali silis reaksiyonu (ASR) gelişimini azalttığı, daha yoğun bir beton elde edilmesine olanak tanıdığı, değişik araştırmacılarca rapor edilmiştir (Zhang ve Malhotra 1995, Sabir ve diğ. 2001, Siddique ve Kalus 2009, Khatib ve Wild 1998, Khatib ve Clay 2004, Kim ve diğ. 2007).

Ayrıca, yine bazı araştırmacıların, metakaolinin işlenebilmeyi artırdığını, daha düzgün bir yüzey elde edilmesine olanak sağladığını ve çiçeklenmeyi azalttığını da ifade ettikleri görülmektedir (Siddique ve Kalus 2009, Kim ve diğ. 2007). Çimento yerine %15'e kadar değişen oranlarda metakaolin içeren çimento harç ve hamurlarında, puzolanik reaksiyonun 14 güne kadar hızlı bir şekilde geliştiği, bu sayede dayanımın yükseldiği ve çimento hamurundaki boşluk yapısında iyileşmeler görüldüğü belirtilmektedir. 14 günden sonraki kür sürelerinde ise; puzolanik reaksiyonun artış hızının ciddi bir şekilde azaldığı, dolayısıyla basınç dayanımındaki artışın da yavaşladığı değişik araştırmacılarca ifade edilmiştir (Wild ve diğ. 1996, Khatib ve Wild 1998, Curcio ve diğ. 1998, Wild ve Khatib 1997, Poon ve diğ. 2006, Poon ve diğ. 2001, Cassagnabere ve diğ. 2009). Metakaolinin beton veya harçlarda dayanım ve durabiliteye olumlu katkısında üç mekanizmanın etkisinin olduğu bilinmektedir. Bunlar: çimentonun

hidratasyonunu hızlandırması, puzolanik reaksiyon yapması ve filler etkisi ile boşlukları tıkayarak doluluğu artırmasıdır (Sabir ve diğ. 2001, Badogiannis ve diğ. 2004, Khatib ve Hibbert 2005).

Wild ve Khatib (1997) ağırlıkça % 0–5–10 ve 15 oranlarında PÇ yerine MTK kullanarak üretilen ve 20°C su kürüne tabi tutulan hamur ve harç örneklerindeki CH tüketimini ve dayanım gelişimini incelemiştir. CH miktarı, MTK içermeyen kontrol örneklerine göre %CH miktarı olarak bir yıl kür süresine kadar TG analiz ile belirlenmiştir ve Şekil 2.5'te görüldüğü gibi MTK kullanımı ile CH miktarı önemli oranlarda azalmıştır. CH tüketiminin MTK içeren örneklerde 14. günde en düşük değerde olduğu yani puzolanik aktivitenin en yüksek değerde olduğu görülmektedir. Puzolanik aktivitenin en yüksek olduğu 14. günde beklenildiği gibi bağıl dayanım da en yüksek değeri almıştır. Diğer yandan 365. günde dahi puzolanik reaksiyona girmemiş önemli miktarda CH bulunması nedeniyle, tüm CH'in tüketilmesi için PÇ ile MTK'in değiştirme oranının %15'ten daha fazla olması gerektiği önerilmiştir. Bu çalışmadan ayrıca, hamur ve harç örneklerindeki puzolanik aktivitenin farklı olduğu ve bu durumun değerlendirmelerde göz önünde bulunması gerektiği görülmektedir.



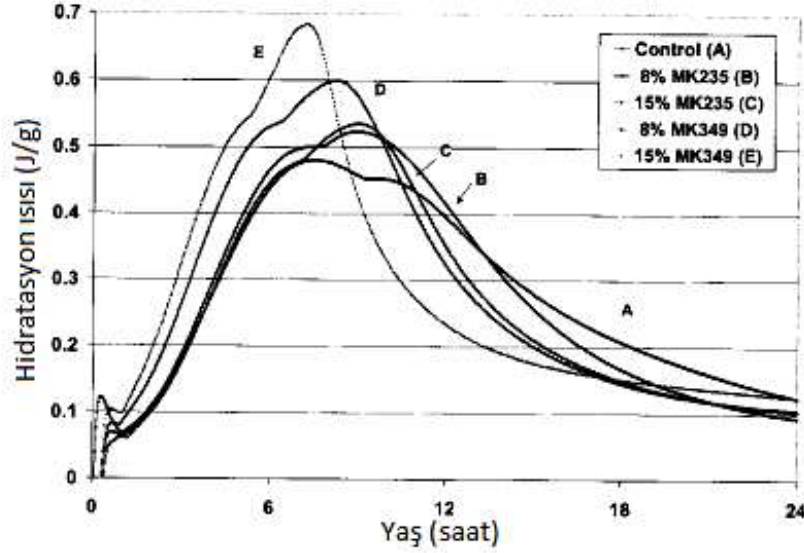
Şekil 2.5. MTK içeren ve içermeyen a)harç; b)hamur örnekleri için CH miktarındaki ve dayanımlarındaki zamana bağlı değişimi (Sabir ve diğ. 2001).

Frias ve Cabrera (2000) su/çimento oranı 0,55 olan ve PÇ'nun %0–10–15–20 ve 25 oranlarında MTK ile yer değiştirilmiş hamur örneklerinde hidratasyon derecesi ve boşluk boyut dağılımını incelemiştir. Hidratasyon derecesi, hamurlardaki farklı yaşlardaki CH miktarları ile belirlenmiştir. 3 ile 7 gün arasında MTK/PÇ örneklerindeki CH miktarları artmaktadır, daha sonra MTK miktarına bağlı olarak az veya çok CH miktarı düşmektedir. %10 ve %15 MTK içeren örneklerde sırasıyla 56. ve 90. günlerde CH miktarında bir kısım artmalar görülürken bu yaşlardan sonra tekrar azalma başlamıştır. Yazarlar, bu örneklerde CH miktarının, PÇ'nun hidratasyonu sonucu artması ve MTK puzolanik reaksiyonu ile azalması sonucu bir büküm noktası oluşturması ve puzolanik reaksiyonun bittiği sonucuna varmışlardır.

Poon ve diğ. (2001) ise %5 oranında MTK ile yer değiştirme yapıldığında puzolanik reaksiyonun %10 ve %20 oranındaki MTK içeren hamurlara göre daha yüksek olduğunu belirlemiştir. Bu yüksek puzolanik aktivite, PÇ miktarı daha fazla olan hamurlardaki CH miktarının da daha yüksek olmasıyla açıklanmıştır. Buradan, MTK kullanımının, puzolanik aktiviteyi en yüksek değerde tutma açısından bir optimum değere sahip olduğu, ve her MTK türü için farklı büyüklükler alacağı görülmektedir.

MTK'in puzolanik reaksiyonunun sıcaklıkla artabileceği, Frias ve Cabrera (2001) tarafından MTK-kireç karışımı örneklerin 20 °C ve 60 °C kür şartlarında oluşan faz miktarları belirlenerek incelenmiştir. Sonuçlar, yüksek sıcaklıkta kür yapıldığında hidratasyon reaksiyonu hız sabitinin düşük sıcaklığa göre 68 kat fazla olduğunu göstermiştir. Ayrıca, yüksek sıcaklık küründe C-S-H, C₂ASH₈ ve C₄AH₁₃ fazlarının yanı sıra 20°C küründe görülmeyen hidrogarnet (C₃ASH₆) oluşumunun 50. güne kadar gözlemlendiği belirtilmiştir. Cassagnabère ve diğ. (2009) oluşan bu ürünlerle, özellikle buhar kürü uygulanması ile erken yaş mekanik özelliklerinin üstünlüğü sayesinde MTK'in prekast beton üretiminde kullanılabileceğini belirtmiştir. Diğer puzolanlarda olduğu gibi MTK'in inceliğinin de hidratasyon ısısı üzerinde etkisi vardır. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi daha ince tane boyutuna sahip olan MTK ile üretilen MTK-PÇ hamurlarının (C) hidratasyon ısısının daha iri boyutlu MTK içeren örneklerle (B) göre yüksek olduğu görülmektedir (Justice ve Kurtis 2007). MTK içeren hamurlarda, yalnız PÇ içeren hamurlarda görülen ilk C₃S en yüksek noktasından sonra, ikinci C₃A yüksek noktası görülmektedir. MTK'in kalsiyum alümina hidratasyonunu hızlandırmasının nedeni MTK içindeki yüksek reaktif çimentolu fazın gizli reaksiyonu veya olasılıkla

MTK'in çimento içinde gecikmiş çözülmesinin olabileceği yazarlar tarafından belirtilmiştir.



Şekil 2.6. Farklı incelikte MTK içeren hamurların izotermal ısı gelişimleri, A-kontrol serisi; B-D ince MTK içeren seriler; C-E iri MTK içeren seriler (Justice ve Kurtis 2007).

MTK içeren karışımların işlenebilirlik ve priz süresi gibi taze hal özellikleri PÇ karışımlarından farklıdır. MTK, PÇ'na göre daha ince olduğu için karışımın akışkanlığını belirgin bir şekilde azaltır (Curcio ve diğ. 1998). Benzer miktarlarda süperakışkanlaştırıcı kullanılan MTK içeren karışımlar ile MTK ile benzer incelikte olan cüruf içeren hamurların mini yayılma konisi sonuçları karşılaştırıldığında; MTK içeren karışımların yayılma değerleri yalnız PÇ içeren kontrol karışımlarına göre daha küçük iken, ultra ince cüruf içeren karışımların daha büyük değerler aldığı belirlenmiştir (Li ve Ding 2003). Amorf silis ve alümina içeren MTK, PÇ'nun hidratasyonunu teşvik eder, priz süresini kısaltır ve böylece MTK içeren karışımların benzer işlenebilirliğe sahip olması için daha fazla su ihtiyacı doğar. Bu nedenle, benzer süperakışkanlaştırıcı miktarları için MTK miktarı arttıkça akışkanlık azalır. MTK kullanılması karışımların su ihtiyacını artırmasına rağmen; harç ve betonlarda agrega segragasyonunda bir değişikliğe sebep olmaz. Ding ve Li (2002) su/bağlayıcı (s/b) oranları 0,35 olan ve PÇ'nun ağırlıkça %0-5-10-15 oranlarında MTK ile yer değiştirilmiş karışımlardan, %5 ve %10 MTK içerenlerin MTK içermeyen karışımlara göre bir miktar daha yüksek slump değerleri verdiğini belirtmiştir.

Brooks ve diğ. (2000) MTK miktarı arttıkça priz süresinin geciktiğini, ancak %15 MTK yer değiştirmesinde ise priz sürelerinde belirgin bir düşme olduğunu bulmuştur. Özellikle priz başlangıcındaki bu belirgin düşüşü yazarlar, artan su ihtiyacı nedeniyle daha yoğun bir bağlayıcı fazın oluşması ve bu durumun prizi hızlandırması ile açıklamıştır. Ancak su ihtiyacı daha çok olan silis dumanı ile karşılaştırma deneyleri yapıldığında, artan silis dumanı kullanımı ile priz sürelerinde azalan bir eğilim görülmemiş ve yazarlar yukarıdaki açıklamalarının yeterli olmadığını da belirtmiştir. Diğer yandan, benzer oranlarda kullanıldığında MTK, silis dumanına göre daha yüksek yayılma değerleri veren çalışmalar da literatürde bulunmaktadır (Ding ve Li 2002).

Diğer yandan, Moulin ve diğ. (2001), su/bağlayıcı oranı 0,40 olan ve MTK içeren hamurların kontrol örneklerine göre priz sürelerinin (ASTM C 191'e göre) daha kısa olduğunu bulmuştur. Yazarlar, aynı zamanda reometre aletiyle hamurların 5. ve 90. dakikalardaki akma gerilmelerini belirlemiş ve MTK'in bu değerleri referans hamura göre belirgin bir biçimde artırdığını belirtmiştir. Moulin ve diğ. (2001), bu özeliğin MTK içeren karışımların yüksek su ihtiyacı olduğunu ve MTK'in tiksotropik davranışa yol açtığını kanıtladığını ve bu olayın sebebini, MTK'in PÇ hidrasyonuna hızlandırıcı bir etkisi olması olarak belirtmiştir.

Birçok durumda, puzolan içeren betonların toplam porozitesi PÇ betonlarına eşit veya daha azdır. İnceliği ve yüksek puzolanik aktivitesi nedeniyle MTK'in betonun porozitesini azaltması beklenir. Ancak, dürabilite ve performans açısından toplam porozimetreden daha önemli olan boşluk boyut dağılımıdır. Frias ve Cabrera (2000) civalı porozimetre (MIP) ile MTK içeren ve s/b oranı 0,55 olan örneklerin toplam, kapiler ve jel boşluklarını hidrasyon zamanı ile incelemiştir. Yazarlar, kontrol karışımlarına göre fazla su ihtiyacı olması nedeniyle MTK içeren örneklerin yaklaşık %16 daha fazla toplam porozitesinin olduğu, ancak boşlukların birçoğunun kapiler boşluk sınıfında değil daha küçük olan jel boşlukları olduğunu belirlemiştir. İlave olarak, ileri yaşlarda %15–20 ya da 25 MTK içeren örneklerin kapiler porozitesinde bir farklılık olmadığını ve %15 MTK yer değiştirmesinin bu açıdan yeterli olduğu belirtilmektedir.

Khatib ve Wild (1996) benzer karışım oranlarıyla yaptıkları çalışmada, küçük boşlukların oranının en yüksek olduğu 14. günde, MTK ile dayanım artışının en büyük

olmasının, boşluk küçülmesi sürecinin önemli bir kısmının çok erken yaşlarda olduğu sonucuna varmıştır. MTK etrafındaki reaksiyon ürünlerinden oluşan önleyici bir tabaka CH ile reaksiyonunu azaltmakta ve 14. günden sonraki boşluk küçülmesini önlemektedir. Diğer yandan, toplam porozitenin düşük bir miktarda artması, yazarlar tarafından olası MTK/CH reaksiyon ürünlerinde faz dönüşümü olarak yorumlanmış ve bu dönüşümün katı hacimde azalma ve boşlukta artışa neden olduğu düşünülmüştür.

Diğer yandan Poon ve diğ. (2001) ve Ambroise ve diğ. (1994) sırasıyla s/b oranı 0,30 ve 0,34 olan MTK içeren karışımlarda yukarıdaki bulguların tersine toplam porozitenin MTK kullanımı ile belirgin bir şekilde azaldığını göstermiştir. Poon ve diğ. (2001) ayrıca, benzer oranlarda silis dumanı içeren hamurlar ile yaptıkları karşılaştırmada, deney yapılan tüm yaşlarda (3, 7, 28 ve 90 gün) MTK içeren hamurların daha düşük porozitede olduğu gibi ortalama boşluk çapının da daha düşük olduğunu bulmuştur. Buradan da, boşluk yapısını küçültmek açısından MTK'in silis dumanına göre daha iyi bir puzolan olduğu sonucuna varılmıştır.

Çimento ile MTK'in kısmi yer değiştirmesi betonun dayanımını artırır ancak MTK ve silis dumanı puzolanlarından hangisinin dayanımı daha çok artıracığı net değildir. Eğer MTK'in dayanımı daha çok artırdığı belirlenirse gelecekte yüksek dayanımlı ve yüksek performanslı betonların kullanımında MTK'in daha büyük bir uygulama alanı bulacağı açıktır. Caldarone ve diğ. (1994), s/b oranı 0,40 olan %5 ve %10 MTK içeren betonların benzer miktarlarda silis dumanı içeren karışımlardan ortalama %10 daha fazla basınç dayanımına sahip olduğunu belirtmiştir. Bir yıl sonunda en yüksek dayanımı %5 MTK içeren örnek (78,3 MPa) vermiştir, daha sonra %10 MTK, %10 silis dumanı ve %5 silis dumanı (63,5 MPa) içeren örnekler izlemiştir.

Benzer şekilde Wild vd. (1996) s/b oranı 0,45 olan betonlarda en yüksek basınç dayanımını MTK ile yer değiştirmenin %20 olduğu örnekler olarak belirlemiştir. Araştırmacılar MTK'in dayanıma katkısına etkileyen üç ana faktör olduğunu belirtmiştir: filler etkisi, PÇ hidratasyonunun hızlanması, MTK'in CH ile puzolanik reaksiyonu. İlk 24 saatte filler etkisinin orta düzeyde olduğu, PÇ hidratasyonun hızlandırılma etkisinin maksimum olduğu; puzolanik reaksiyonun ise maksimum katkısının 7–14 gün arasında bir yerlerde olduğu belirtilmiştir. Yazarlar aynı zamanda yer değiştirme katkısından bağımsız olarak 14. günden sonra MTK'in pozitif katkısının

olmadığını belirtmiştir. Ancak, Ding ve Li (2002) 14. günden sonra da % 5–10–15 MTK içeren betonlarda dayanım artışı bulmuştur. Benzer oranlarda kullandıkları silis dumanı ilaveli betonların da benzer dayanım artışları gösterdiği de belirtilmiştir. MTK, 28. Güne kadar dayanımı lineer olarak artırmış, bu artış daha sonra yavaşlamıştır. 65. Gündeki dayanım 28. günden yalnızca % 6–8 daha fazla bulunmuştur (Ding ve Li, 2002).

Vu vd. (2001) erken yaşlarda (yedi güne kadar) %10 MTK yer değiştirmesinin basınç dayanımı açısından optimum olduğunu, 7–28. gün aralığı için %15–20, 28. günden daha ileriki yaşlarda ise %20–25 yer değiştirmenin optimum olduğunu belirtmiştir. Bu sonuçları, yazarlar MTK'in puzolanik reaksiyonunun basınç dayanımına en yüksek katkısının hidrasyonun ilerleyen zamanlarına kadar yapmayabileceği olarak yorumlamışlardır. Yazarlar, ayrıca farklı s/b oranlarında basınç dayanımını en yüksek yapacak MTK oranını belirlemiştir: s/b oranı 0,32 olan harçlar için MTK'in %10 yer değiştirmesi; s/b oranı 0,44 olan harçlar için ise %20 yer değiştirmesi optimum çözüm olarak belirlenmiştir.

Literatürde MTK'in betonların elastisite modülüne etkisi ile ilgili çok fazla bilgi bulunmamaktadır. Basınç dayanımında sağladığı iyileştirme ile MTK miktarı arttıkça elastisite modülünün de artması beklenir. Ancak elastisite modülündeki bu artış basınç dayanımı kadar belirgin oranlarda olmayabilir. Qian ve Li (2001), kontrol numunelerinde 3 günlük yaşta elastisite modülü 24,1 GPa iken %15 MTK içeren betonların elastisite modülünü 26,2 GPa olarak bulmuştur. 60. günde ise kontrol ve MTK içeren betonların elastisite modülleri sırasıyla, 30,4 ve 34,7 GPa değerine ulaşmıştır.

Caldarone ve diğ. (1994) de MTK kullanımı ile elastisite modülünde artış belirlemiştir. %5 ve 10 MTK veya silis dumanı içeren ve s/b oranı 0,40 olan betonlar üzerinde yaptıkları deneylerden, 28. günde %5 MTK içeren betonun elastisite modülü kontrol örneğinden (33,1 GPa) %15 daha büyük iken %5 silis dumanı içeren betonun elastisite modülünü sadece %5 artırdığı görülmüştür.

Curcio ve diğ. (1998) s/b oranı 0,33 olan harçlarda, çimentonun %5'i MTK veya silis dumanı ile yer değiştirilmiş örneklerin basınç dayanım gelişmelerini incelemiştir. Erken yaşlarda, MTK içeren harçlarda dayanım kazanma hızı, silis dumanı içerenlerinkine

göre beklenmedik bir şekilde daha yüksek bulunmuştur. Özgül yüzey alanı ve puzolanik aktivite değerlerine bakılarak silis dumanının reaktivitesinin daha yüksek olması beklenir. Yazarlar, MTK'in yüksek erken reaktivitesini, iki farklı Al_2O_3 içeriği olması ile açıklamış ve alümina içeren fazların oluşumunun (özellikle C_2ASH_8) erken dayanımını artırdığını belirtmiştir. İlave olarak, Palomo ve diğ. (1999) tarafından MTK'nin NaOH konsantre solüsyonuyla alkali aktivasyonu ile elde edilen ve amorf bir malzemenin mekanik özellikler açısından üstün özellikli bir yüksek dayanımlı çimentolu malzeme olduğu gösterilmiştir.

Qian ve Li (2001), %0–5–10–15 MTK içeren betonlarda MTK miktarı arttıkça çekme ve eğilme dayanımlarının arttığını belirlemiştir. %15 MTK yer değiştirmesinde çekme dayanımı kontrol betonuna göre %28 artmıştır. Diğer yandan Courard vd. (2003), %5–20 aralığında PÇ ile MTK yer değiştirerek ürettikleri harçların 3. günde eğilme dayanımlarının kontrol örneklerinden daha düşük değerler verdiğini, 7. günde benzer değerler, 14, ve 28. günde daha yüksek değerler verdiğini belirtmiştir. Güneyisi ve diğ. (2008) MTK miktarı artıkça s/b oranları 0,35 ve 0,55 olan betonların yarılmada çekme dayanımlarının arttığını bulmuştur.

MTK'in betonun kırılma parametrelerine etkisine ilişkin çok az sayıda çalışma literatürde mevcuttur. Bu çalışmaların birçoğunda da beton matris fazı liflerle güçlendirilmiş olduğundan MTK'in etkileri yalın bir şekilde belirlenememiştir. Dubey ve Banthia (1998) MTK veya silis dumanı içeren yüksek performanslı betonların eğilme altındaki kırılma modülünün (MOR), puzolan içermeyen kontrol betonuna göre %15 daha fazla olduğunu ve puzolan içermeyen betonlarda bu değerlere ulaşılabilmek için %1 çelik lif ilavesinin gerektiğini belirtmiştir. Ayrıca, çelik lif içeren betonlarda gerilme-şekil değiştirme eğrilerinin tepe yükü sonrası performansı en üstün olan betonların MTK içerenler olduğu gözlenmiştir.

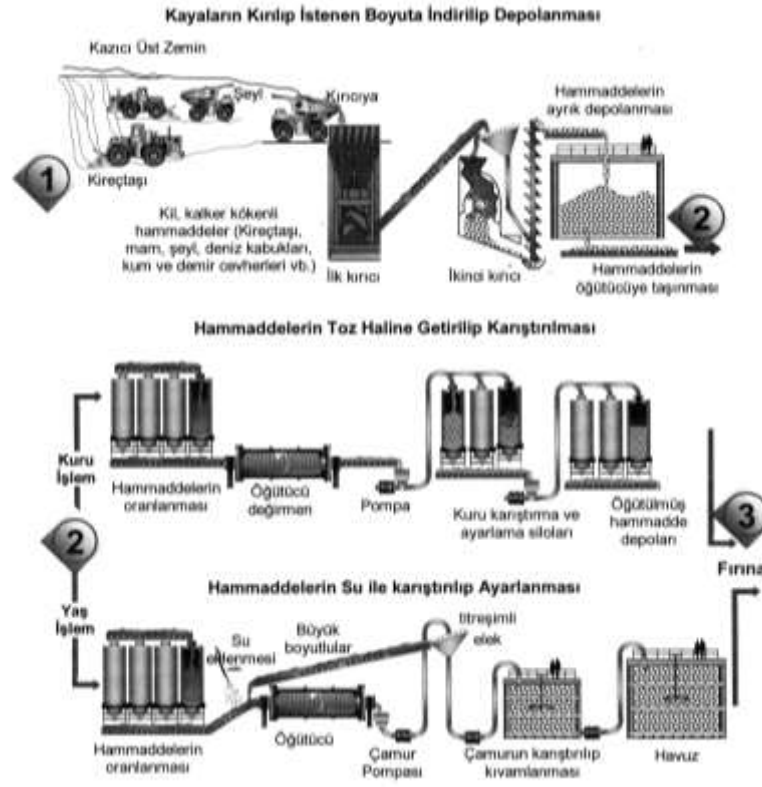
Diğer yandan, Vejmelková ve diğ. (2010), s/b oranı 0,30 olan kontrol ve %10 MTK (Çek Cumhuriyeti'nde üretilen) ile yer değiştirilmiş betonlar hazırlamıştır. Efektif tokluk MTK içeren betonlarda 90. günde kontrol betonlarından yüksek bulunmuştur. Ancak, MTK içeren serilerin basınç dayanımlarının kontrol serisinden de daha düşük olması nedeniyle bu çalışmada kullandıkları MTK'in mekanik özelliklere katkısının olmamıştır.

2.3. ÇİMENTO

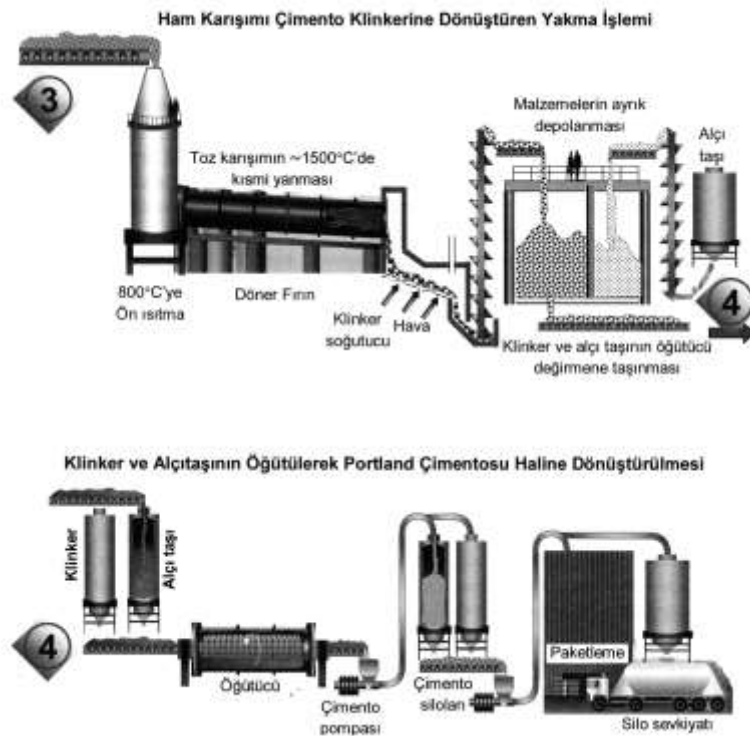
Çimento, su ile karıştırıldığında hidrasyon reaksiyonları ve prosesler nedeniyle priz alan ve sertleşen bir hamur oluşturan, aynı zamanda sertleşme sonrası suyun altında bile dayanımını ve kararlılığını koruyan inorganik ve ince öğütülmüş hidrolik bağlayıcıdır (TS EN 197-1 2012). Çimento sözcüğü, Latince yontulmuş taş veya bağlayıcı anlamındaki “Caementum” sözcüğünden türetilmiştir.

Çimentoya özelliklerini kazandıran iki önemli öge hammadde bileşimi ve klinkerin ısısal işlemleridir. Klinker bileşimi, esas olarak hammadde karışımının kompozisyonu ile yakından ilişkilidir. Aynı zamanda kullanılan yakıt ve yakıt içerisinde kül meydana getiren maddeler de klinker bileşimini etkileyen faktörlerdir (Dayı 2006). Çimento üretimi kompleks bir işlemdir ve büyük tesislere ihtiyaç duyulmaktadır. Çimentonun temel ham maddeleri, kireç taşı ve kildir. Silisin, alümin ve demiroksitle birleşme özelliği vardır. Çimento üretiminde amaç, bu maddeleri belirli oranlarda karıştırmak ve yüksek sıcaklıkta (1350-1500 °C) pişirmektir. Yüksek sıcaklıkta temel maddeler değişikliğe uğrar. Kireç taşından CaO, kilden SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ meydana gelir. Bu maddeler yine yüksek sıcaklıkta aralarında birleşerek çimentoya bağlayıcılık özelliği kazandıran silikat ve alüminatları meydana getirirler. Çimento üretiminde hammadde olarak, klinkere %3-6 oranında alçı taşı (CaSO₄.2H₂O) katılır (Baradan 2012).

Klinker ve alçı taşı birlikte öğütülür. Alçı taşının görevi, çimentoda priz süresini ayarlamaktır. Klinkere öğütme sırasında katkı maddesi olarak %2-3 gibi az bir oranda, kireç taşı da katılmaktadır. Kireç taşı klinkerden daha kolay öğütülebilen bir malzemedir. Böylece klinker daha iri, kireç taşı taneleri daha küçük olur ve taneler arasındaki boşlukları doldurarak çimentonun mukavemetini ve işlenebilirliğini artırır, kolay yayılmasını sağlar (Dayı 2006). Çimento üretim prosesi Şekil 2.7 ve Şekil 2.8 de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.7. Çimento üretim sürecinde hammaddenin toz haline getirilmesi ve pişirmeye hazır hale getirilmesi



Şekil 2.8. Çimento üretim sürecinde pişirme ve öğütme işlemleri (Baradan 2012)

2.3.1. Portland Çimentosu

PÇ'su, kalker ve kil karışımı hammaddelerin 1350-1500 °C sıcaklıkta pişirilmeleri ile katı parçacıklar halinde elde edilen ve klinker olarak isimlendirilen malzemenin uygun miktardaki alçı taşı (%3-6) ile birlikte öğütülmesi sonucunda elde edilen bir üründür (Yalçın 2006 ve Erdoğan 2003). PÇ'su olarak elde edilen ürün genellikle gri renkli toz halinde bir maddedir. Tanelerin boyutları 1-200 µm arasında değişmektedir. PÇ'sunun özgül ağırlığı 3,10–3,15 g/cm³ kadardır (Erdoğan 2003 ve Atakay 2006).

PÇ'su, su ile birleştirildiğinde hidrolik bağlayıcılık özelliği kazanmaktadır. Su altında sertleşebilen ve suda çözünmeyen bağlayıcıya “hidrolik bağlayıcı” denilmektedir. Alçı ve kireç gibi bağlayıcılar hidrolik bağlayıcı özellik gösterememektedirler (Erdoğan 2003 ve Atakay 2006).

Çimento ve suyun birleştirildiği ilk andan itibaren bu iki malzeme arasında “hidratasyon” olarak adlandırılan kimyasal reaksiyonlar başlamakta ve devam etmektedir. Önceleri, yumuşak plastik durumda olan çimento hamuru, zaman ilerledikçe daha az plastik duruma gelmekte ve katılaşır, sertleşmektedir. Çimento hamurunun katılaşma göstererek şekil verilemez bir duruma gelmesine “priz alma” denilmektedir (Erdoğan 2003 ve Atakay 2006).

Çimento hamurunun katılaşma olayından sonraki safhadaki durumu “sertleşmiş çimento hamuru” olarak adlandırılmaktadır. Çimento hamuru içerisindeki su ve çimento arasındaki kimyasal reaksiyonlar uygun sıcaklık ve nemlilik ortamı mevcut olduğu sürece devam etmekte, kazanılan dayanım miktarında artma olmaktadır. Çimento hamurunun katılaşma ve dayanım kazanma hızı çimentonun ana bileşenlerine ve su arasındaki kimyasal reaksiyonlara bağlıdır (Erdoğan 2003 ve Atakay 2006). PÇ'larının kalite ve yeterliliğini belirlemek amacıyla, karakteristik değerlerle verilen kimyasal özellikleri aşağıdaki Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Çimentonun kimyasal özellikleri (TS EN 197-1 2012)

Bileşenler	Dayanım sınıfı	Özellikler, (%)
Sülfat miktarı (SO ₃)	32,5 N, 32,5 R, 42,5 N	≤ 3,5
	42,5 R, 52,5 N, 52,5 R	≤ 4
Magnezyum oksit (MgO)	Hepsi için	≤ 5
Kızdırma Kaybı	Hepsi için	≤ 5
Çözünmeyen kalıntı	Hepsi için	≤ 5
Klorür muhtevası	Hepsi için	≤ 0,1

PÇ'sunun rutin kimyasal analizinde karma oksitler görünmemekte, sadece oksit bileşimi elde edilmektedir. Tipik bir PÇ'sunun oksit bileşimi için Çizelge 2.2'deki değerler örnek verilebilir (Erdoğan 2003).

Çizelge 2.2. Tipik PÇ'su oksit bileşimi ve miktarları (Erdoğan 2003).

Genel ismi	Oksit	Çimento kimyasına göre sembolü	Miktarı %
Kireç	CaO	C	60-67
Silis	SiO ₂	S	17-25
Alümin	Al ₂ O ₃	A	3-8
Demir	Fe ₂ O ₃	F	0,5-6
Magnezi	MgO	M	0,1-4
Kükürt anhidriti	SO ₃	\bar{S}	1-3
Alkaliler	K ₂ O+Na ₂ O	K+N	0,2-1,3

Çizelge 2.2'deki oksit bileşimi ve miktarları çimento bileşikleri ve reaksiyonları basitleştirmek için kullanılmaktadır. Çizelgedeki SO₃ dışındaki bütün oksitler çimento klinkerini de oluşturan oksitlerdir. Klinker içerisinde SO₃ bulunmamaktadır. Çimentonun içinde yer alan SO₃, çimento üretimi için klinkerin yanı sıra kullanılan alçıdan gelmektedir (Erdoğan 2003). Klinkerde ve PÇ'sunda yer alan, CaO, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ çimentonun ana bileşenini oluşturan oksitlerdir. Bunlar, çimentonun yaklaşık %90-95'ini oluşturmaktadırlar. Bunun dışındaki Çizelge 2.2'de görülen magnezi ve alkalilerin yararlı bir fonksiyonu yoktur. Fazla miktarda yer aldıkları takdirde betonda genişmeye neden olmaktadır (Yalçın 2006 ve Erdoğan 2003). Portland çimentosunu oluşturan karma oksitler genellikle Çizelge 2.3'deki 4 ana bileşeni kapsamaktadır.

Çizelge 2.3. Tipik PÇ'su ana bileşenleri ve miktarları (Yeğınobalı 1999).

Anabilşenler	Çimento kimyasına göre sembolü	Anabileşenlerin miktarları (%)
Dikalsiyum silikat (2CaO. SiO ₂)	C ₂ S	25
Trikalsiyum silikat (3CaO. SiO ₂)	C ₃ S	50
Trikalsiyum aluminat (3CaO. Al ₂ O ₃)	C ₃ A	12
Tetrakalsiyum aluminat (4CaO. Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃)	C ₄ AF	8

Döner fırında sıcaklık yükseldikçe önce kalsiyum aluminatlar sonrada kalsiyum silikatlar meydana gelmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda içyapılarında tam bir kimyasal denge sağlanmamaktadır. Ana bileşenlerin kristal yapıları gayrisafılıkların mevcudiyeti, katı eriyikler yüzünden düzensiz ve karmaşık hale gelmektedir. Yine de tipik yapıları aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Yeğınobalı 1999).

C₃A: Klinker içinde bulunan kalsiyum aluminatların en belirginidir. Kısmi olarak amorf ve açık gri dikdörtgen prizmatik kristaller halindedir.

C₄AF: Gerçekte C₂A ile C₄AF katı eriyiğinin ortalama bir yapısına sahiptir.

C₂S: Polimorfolojik yapıya sahiptir. Genellikle β C₂S formunda olup, yuvarlak açık renkli taneler halinde görülür. Fe, Al, Mg, S ve alkaliler gibi gayrisafılıkları oluşturan oluşumuna belit denmektedir.

C₃S: Klinkerdeki diğer kalsiyum silikat gayrisafılıkları ile oluşumunda alit ismini alırlar. Köşeli kübik mikrokristal yapısı göreceli olarak daha boşluklu ve yüksek enerjili olduğundan C₂S'ye oranla daha reaktiftir.

Ana bileşenler hidrasyon sırasında ve sonrasındaki davranışları yönünden aralarında farklılıklar göstermektedirler. PÇ'su ve klinkerin kompozisyonunda yer alan ana bileşenlerin miktarlarının tesbitinde aşağıdaki 3 yöntem kullanılmaktadır (Erdoğan 2003). Bunlar X- ışını kırılma yöntemi, Pptik ve elektron tarama mikroskobu ile inceleme yöntemi ve hesap yöntemidir. Bu yöntemler arasında en çok ve en kolay hesap yöntemi uygulanmaktadır. Anabileşen oranlarının tayini için Bogue denklemleri denilen bir dizi denklem kullanılmaktadır. Bogue formülleri ana bileşenlerin ve oksit

miktarlarının yüzde olarak ifade edildiği A/F oranısına göre farklılık göstermektedir. Bu denklemler aşağıdaki gibidir (Yeğınobalı 1999, Neville 2006, Erdoğan 2003)

$A/F \geq 0,65$ ise

$$\underline{C_3S} = (4,071.CaO) - (7,6.SiO_2) - (6,718.Al_2O_3) - (1,43.Fe_2O_3) - (2,852.SO_3) \quad (2.3)$$

$$\underline{C_2S} = (2,876.SiO_2) - (0,7544.C_3S) \quad (2.4)$$

$$\underline{C_3A} = (2,65.Al_2O_3) - (1,692.Fe_2O_3) \quad (2.5)$$

$$\underline{C_4AF} = (3,043.Fe_2O_3) \quad (2.6)$$

$A/F < 0,65$ ise

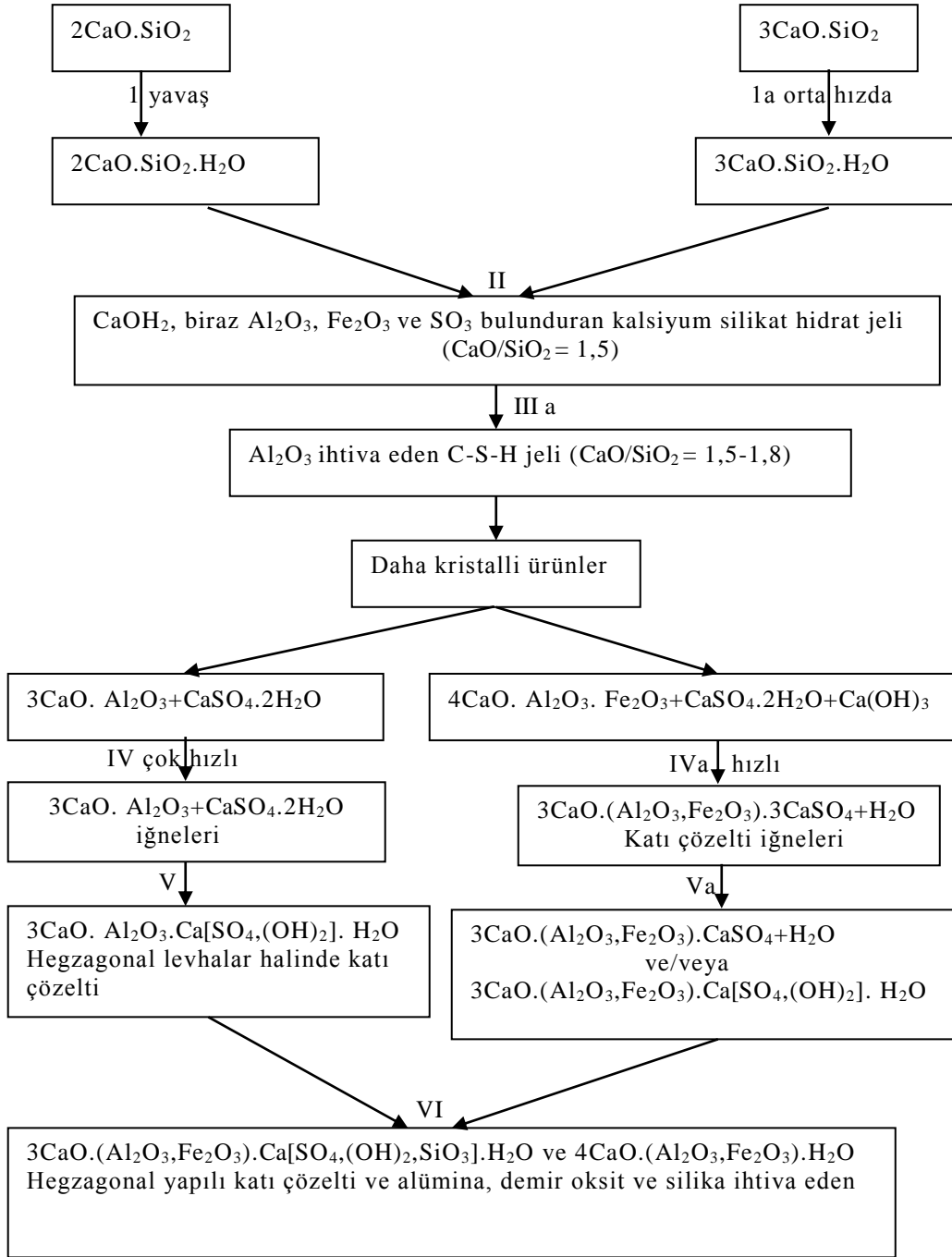
$$\underline{C_3S} = (4,071.CaO) - (7,6.SiO_2) - (4,479.Al_2O_3) - (2,859.Fe_2O_3) - (2,852.SO_3) \quad (2.7)$$

$$\underline{C_2S} = (2,876.SiO_2) - (0,7544.C_3S) \quad (2.8)$$

$$\underline{C_3A} = 0 \quad (2.9)$$

$$\underline{C_4AF + C_2S} = (2,100.Al_2O_3) - (1,702.Fe_2O_3) \quad (2.10)$$

PC'su'nun ana bileşenlerinin hidratasyon mekanizmalarının prosesleri aşağıdaki Şekil 2.9'da toplu olarak verilmiştir.



Şekil 2.9. PÇ'su'nun ana bileşenlerinin hidratasyon mekanizmalarının prosesleri (Erdoğan 2006)

2.3.2. Çimento Türleri

Çimentolarla ilgili yeni Türk standardı olan TS EN 197-1 "Genel Çimentolar" standardı kapsamındaki 27 farklı genel çimento, aşağıda verilen 5 ana tipte olmak üzere gruplandırılmıştır. İşaretleri ve her birinin bileşimi ise Çizelge 2.4'te verildiği gibidir.

Çimento tipi, yapının kullanım yeri, amacı ve olası dayanıklılık problemleri dikkate alınarak seçilmelidir.

- ✓ CEM I Portland çimentosu
- ✓ CEM II Portland-kompoze çimento
- ✓ CEM III Yüksek fırın cürüflü çimento
- ✓ CEM IV Puzolanlı çimento
- ✓ CEM V Kompoze çimento

Çizelge 2.4. TS EN 197-1 standardına göre çimento sınıfları (TS EN 197-1 2012)

TS EN 197-1 Gösterimi	Klinker İçeriği (%)	Eski TS Gösterimi	
CEM I	%95-100 Klinker	PÇ	Portland Çimento
CEM II/A-S	%80-94 Klinker + %6-20 Cüruf	PCÇ	Portland-Cürüflü Çimento
CEM II/B-S	%65-79 Klinker + %21-35 Cüruf		
CEM III/A-D	%90-94 Klinker + %6-10 Silis Dumanı	PSFÇ	Portland-Silis Dumanlı Çimento
CEM II/A-P	%80-94 Klinker + %6-20 Doğal Puzolan	KÇ TÇ	Portland-Puzolanlı Çimento
CEM II/B-P	%65-79 Klinker + %21-35 Doğal Puzolan		
CEM II/A-Q	%80-94 Klinker + %6-20 Doğal Puzolan		
CEM II/B-Q	%65-79 Klinker + %21-35 Doğal Puzolan		
CEM II/A-V	%80-94 Klinker + %6-20 Silissi Uçucu Kül	UKÇ	Portland-Uçucu Küllü Çimento
CEM II/B-V	%65-79 Klinker + %21-35 Silissi Uçucu Kül		
CEM II/A-W	%80-94 Klinker + %6-20 Kalkersi Uçucu Kül		
CEM II/B-W	%65-79 Klinker + %21-35 Kalkersi Uçucu Kül		
CEM II/A-T	%80-94 Klinker + %6-20 Pişmiş Şist	KÇ	Portland-Pişmiş Şistli Çimento
CEM II/B-T	%65-79 Klinker + %21-35 Pişmiş Şist		
CEM II/A-L	%80-94 Klinker + %6-20 L. Kalker	PLÇ	Portland-Kalkerli Çimento
CEM II/B-L	%65-79 Klinker + %21-35 L. Kalker		
CEM II/A-LL	%80-94 Klinker + %6-20 LL. Kalker		
CEM II/B-LL	%65-79 Klinker + %21-35 LL. Kalker		
CEM II/A-M	%80-94 Klinker + %6-20 Değişik Katkılar	PKÇ	Portland-Kompoze Çimento
CEM II/B-M	%65-79 Klinker + %21-35 Değişik Katkılar		
CEM III/A	%35-64 Klinker + %36-65 Cüruf	CÇ	Yüksek Fırın Cürüflü Çimento
CEM III/B	%20-34 Klinker + %66-88 Cüruf		
CEM III/C	%5-19 Klinker + %81-95 Cüruf		
CEM IV/A	%65-89 Klinker + %11-35 Silis Dumanı, Puzolan, Uçucu Kül	PZÇ	Puzolanik Çimento
CEM IV/B	%45-64 Klinker + %35-55 Silis Dumanı, Puzolan, Uçucu Kül		
CEM V/A	%40-64 Klinker + %18-30 Cüruf + %18-30 Puzolan, Silissi Uçucu Kül	KZÇ	Kompoze Çimento
CEM V/B	%20-28 Klinker + %31-50 Cüruf + %31-50 Puzolan, Silissi Uçucu Kül		

TS EN 197-1 standardında çimentoların tanımı, ana çimento tipi, Portland çimentosu klinkeri oranı, ikinci ana bileşen, standart dayanım sınıfı (28 günlük) ve erken dayanım kazanma hızı dikkate alınarak yapılmıştır. Çizelge 2.4'te gösterilen TS EN 197-1'deki değişik çimento tiplerine göre çimentonun bileşen malzemeleri şu şekildedir:

- ✓ Ana bileşen, (örn. Portland çimentosu klinkeri);
- ✓ İkinci ana bileşen, (örn. uçucu kül, yüksek fırın cürufu, kalker, silis dumanı); (majör katkılar)
- ✓ Minör ilave bileşen, (örn. uçucu kül, yüksek fırın cürufu, kalker, doğal puzolan)
- ✓ Priz ayarlayıcı, (örn. kalsiyum sülfat; alçıtaşı)
- ✓ Kimyasal katkılar, (örn. pigmentler, hava sürükleyici katkılar).

ikinci ana bileşeni belirten harfler ise;

- ✓ S- granüle yüksek fırın cürufu;
- ✓ D- silis dumanı;
- ✓ P- doğal puzolan;
- ✓ O- doğal kalsine puzolan;
- ✓ V- silissi uçucu kül;
- ✓ W- kalkersi uçucu kül;
- ✓ T- pişmiş şist;
- ✓ M- yukarıdakilerden ikisi veya daha fazlası
- ✓ L- kalker (Toplam Organik Karbon < %0,5)
- ✓ LL- kalker (Toplam Organik Karbon < %0,2)

şeklinde ifade edilmektedir.

Bunların yanında özel nitelikli kil ile kireçtaşının birlikte pişirilmesiyle elde edilen Beyaz Portland Çimentosuna ilişkin tanımlamalar TS 21 standardında belirtilmektedir.

Çimentonun standart dayanımı TS EN 196-1'e göre tayin edilen 28 günlük basınç dayanımıdır. Ülkemizde TS EN 197-1'e göre, en son şekliyle 32,5, 42,5 ve 52,5 MPa olmak üzere üç standart dayanım sınıfı bulunmaktadır. Ayrıca her dayanım sınıfı için iki erken dayanım sınıfı tanımlanmıştır. TS EN 197-1'de tanımlanan çimento sınıflarına göre mekanik ve fiziksel özellikler Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Çimentonun mekanik ve fiziksel özellikleri (TS EN 197-1, 2012)

Dayanım sınıfı	Basınç dayanımı (MPa)				Priz başlama süresi, (dk)	Genleşme, (mm)	Özgül yüzey, (cm ² /g)
	Erken dayanım		Standart dayanım				
	2 günlük	7 günlük	28 günlük				
32,5 N	-	≥ 16	≥ 32,5	≤ 52,5	≤ 75	≤ 10	2800
32,5 R	≥ 10	-					
42,5 N	≥ 10	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≤ 60		
42,5 R	≥ 20	-					
52,5 N	≥ 20	-	≥ 52,5	-	≤ 45		
52,5 R	≥ 30	-					

TS 197-1'e göre ülkemizde üretilen Portland çimentoları, en son şekliyle aşağıda görüldüğü gibi üç tiptir.

- ✓ CEM I 32,5 (Normal Portland Çimentosu)
- ✓ CEM I 42,5 (Yüksek Dayanımlı Çimento)
- ✓ CEM I 52,5 (Yüksek Dayanımlı Çimento)

Son iki çimento, Normal Portland çimentosuna kıyasla daha fazla kalker içerirler ve daha ince öğütülmüşlerdir. Bileşiminde C₃S daha fazla olduğundan dayanımları daha fazladır. Bu nedenle CEM I 32,5'e kıyasla daha fazla Ca(OH)₂ oluşur. Bu yüzden CEM I 32,5'e göre CEM I 42,5 ile CEM I 52,5'in kimyasal dayanıklılıkları daha azdır. Hidratasyon ısıları fazladır ve daha fazla karışım suyu gerektirirler. Bu çimentolar yüksek yapılar için arzu edilen özelliklere sahiptirler. Ancak barajlar, deniz yapıları, sülfatlı zeminlerde yapılacak inşaatlar için uygun değildir (Baradan 2012).

2.3.3. Yüksek Dayanımlı Beyaz Portland Çimentosu (CEM-I 52,5 Çimentosu)

Beyaz portland çimentosu, özel nitelikli kil ile kireçtaşının birlikte pişirilmesiyle elde edilen beyaza yakın renkli klinkerin bir miktar alçı taşı (CaSO₄.2H₂O) ile birlikte öğütülmesiyle elde edilen, beyaz renkli bir hidrolik bağlayıcıdır (TS 21 1994).

Beyaz Portland Çimentosu, bünyesinde çimentoya renk veren demir oksit ve mangan oksit gibi kimyasal maddeleri bulundurmayan veya çok az miktarda bulunan, özel nitelikli kil (beyaz kil, kaolen) ve kireç taşının karıştırılarak pişirilmesiyle oluşan beyaza

yakın renkli klinkerin bir miktar alçı taşı ile birlikte öğütülmesi neticesinde elde edilen dayanım kazanımı yüksek, estetik ve dekoratif özelliklere sahip bir bağlayıcıdır (Hewwlet 2004, Yeğınobalı 2009).

Beyaz Portland çimentosu 100 yılı aşkın süredir dünyada; gerek estetik ürünler elde etmek için, gerekse yüksek mukavemet değerleri sebebiyle özellikle prekast eleman üreticileri tarafından lif takviyeli beton uygulamaları, travers üretimi, öngermeli yapı elemanları, kent-bahçe mobilyaları, dış mekân panelleri, dekoratif duvar kaplamaları (kültür taşı), pencere söveleri ve sanatsal uygulamalarda kullanılmaktadır.

Ülkemizde TS 21 “Çimento - Beyaz portland çimentosu - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri” standardı kapsamında, TS EN 197-1 standardı gereksinimlerini de karşılayacak şekilde CEM I 52,5 R ve CEM II/B-L 42,5 R tiplerinde üretilmektedir. Üretilen bu beyaz çimentoları da özellikle mimari beton üretimi yapan prekast eleman üreticileri tarafından kullanılmaktadır.

Beyaz çimento kimyasal yapısında yüksek oranda C₃A ve C₃S bileşiklerini içermesi sebebiyle hidrolik olarak çok reaktif bir bağlayıcıdır (Newman 2003 ve Delibaş 2012). Yüksek reaksiyon hızına sahip olmasından dolayı soğuk havada beton dökümüne olanak tanımaktadır. Gri çimentolara oranla yüksek performanslı bir çimentodur. Beyaz çimentoların genel performans özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Delibaş 2012);

- ✓ Özellikle erken yaş dayanımı en yüksek çimentodur,
- ✓ Stabil dayanım değerleri ile stabil ürün imalatına olanak verir,
- ✓ Buhar kuru gerektirmez,
- ✓ Priz hızlandırıcı katkı ilavesine gerek bırakmaz,
- ✓ İmalat hızını arttırarak, kapasite artışı sağlar,
- ✓ Kalıp maliyetini düşürür ve kalıp sökme süresini 6 saate kadar azaltır.

Ayrıca özellikle mimari beton uygulamaları açısından vazgeçilmez nitelikte olan beyaz çimento yüksek saflıkta hammaddeden üretilmesinden dolayı minimum %85 beyazlığa sahiptir. Renklendirici pigmentlerle başarılı karışımlar hazırlanmasına imkân tanımakta ve yüksek incelik değeri ile uygun kalıp kullanıldığında istenilen beton yüzeyi elde edilebilmektedir. Diğer taraftan betonda oluşabilecek Alkali-Agrega reaksiyonlarının

beyaz çimentonun düşük alkalili çimento sınıfında olması sebebiyle beyaz çimento kullanımı ile engellenebileceği belirtilmektedir (Neville 2003).

Beyaz çimento gri çimentoya oranla çok daha az üretilmekte ve genellikle karo, sıva mimari beton ve erken mukavemet gerektiren özel imalatlarda kullanılmaktadır. Beyaz çimento sahip olduğu kimyasal ve fiziksel özellikler ile gri çimentoya göre farklılık göstermektedir. Hem üretim sürecinin karmaşık olması hem de üretiminde özel hammaddelere ihtiyaç duyması sebebiyle dünyada sayılı üretici tarafından üretilmektedir (Hewlett 2004).

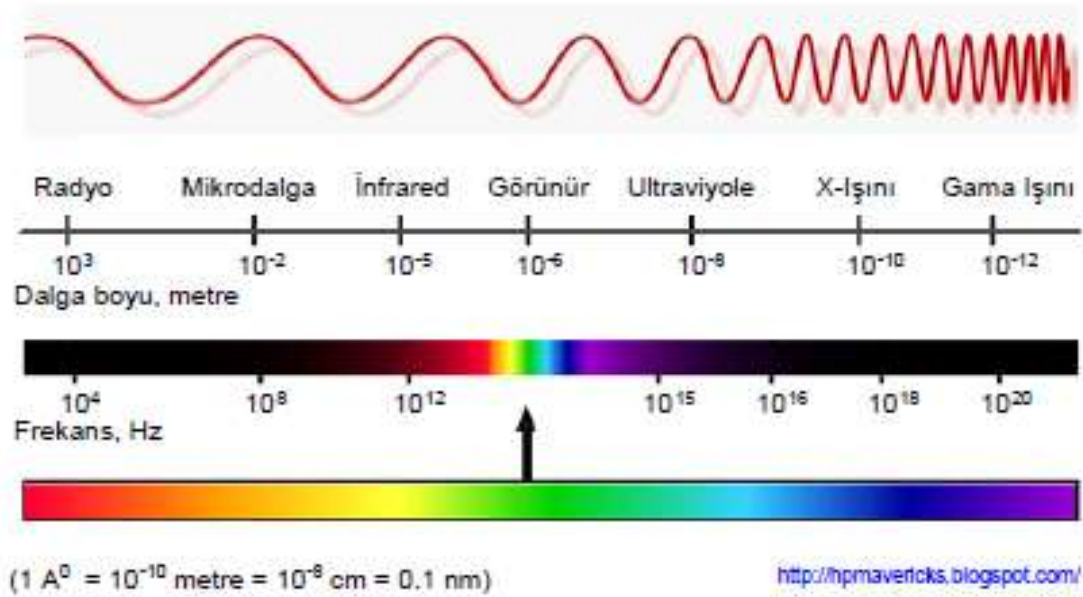
Beyaz çimento başta yapı kimyasalı, dekoratif betonlar ve prefabrik elemanlar olmak üzere birçok sektör tarafından tercih edilmektedir. Sahip olduğu estetik avantajın yanı sıra özel hammadde seçimi beyaz çimentoya yüksek erken mukavemet özelliği kazandırmaktadır (Neville 2003).

Beyaz çimento kimyasal kompozisyonunda yer alan yüksek alüminat (Al_2O_3) neticesinde C_3A ve kalsiyum silikat ($CaO.SiO_2$) neticesinde yüksek erken mukavemete yardımcı olan C_3S ve C_3A fazlarını yüksek miktarda ihtiva etmektedir. Ayrıca bu iki faz su ile reaksiyonları sırasında açığa çıkarttıkları ısı neticesinde ortam sıcaklığının düşük olduğu kış aylarında beton dökümü sırasında hidrasyon ısısını arttırarak üretime elverişli bir ortam hazırlamaktadır (Newman 2003). Gri çimentoya göre çok yüksek erken mukavemet değerlerine sahip olan Süper Beyaz çimento, prefabrik imalatlarındaki buhar küre uygulanması zorunluluğunu ortadan kaldırmakta ve kalıp alma sürelerini önemli ölçüde kısaltarak hızlı imalat imkânı da sağlamaktadır. (Delibaş, 2012)

2.4. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

Spektroskopi, elektromagnetik ışımının madde ile etkileşimini inceleyen bir bilim dalıdır (Erdik 1998, Banwell ve McCash 1996). Uygulanan spektroskopik yöntem ile söz konusu maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nicel ya da nitel çözümlenmeler yapmak mümkündür (Erdik 1998).

Spektroskopi ayrıca ışık ile maddenin etkileşiminin incelenmesi olarak da tanımlanabilir. Spektroskopi, analitik kimyada ve moleküler biyolojide maddelerin ışık aracılığı ile tanımlanmaları amacıyla kullanılmaktadır. Tarihsel olarak sadece görünür ışık kullanılırken, günümüzde yeni yöntemler de kullanılmaktadır. Spektroskopik analiz yöntemlerinde örnek üzerine bir uyarıcı tanecik gönderilir ve örneğin bu uyarıcı taneciğe (elektron, nötron, proton, atom, molekül, gibi) karşı davranışı ölçülür. Bunlar dışında, elektromanyetik olan ve olmayan ışınım da kullanılmaktadır (mikrodalgalar, radyo dalgaları, X ışınları, vs. gibi) (Şekil 2.10). Spektroskopik yöntemlerde maddenin elektromanyetik radyasyonu yayması, absorblaması, saçması, saptırması, genel olarak maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları analitik amaçlara dönük olarak incelenir. Spektroskopi, gökbilim ve uzaktan algılamada da ayrıca yoğun olarak uygulanan yöntemlerdendir. (Beşergil 2014)



Şekil 2.10. Farklı frekans ve dalga boylarındaki ışınların elektromagnetik spektrumu (Beşergil 2014)

Spektroskopi çeşitleri

1. X-ışınları Spektroskopisi
2. Elementel Analiz
3. Termal Analiz Metotları
4. Optik spektroskopi
5. Kızılötesi (infrared) Spektroskopisi (FT-IR)
6. Morötesi (görünür, ultraviyole) Işık Spektroskopisi
7. Raman Spektroskopisi

8. Elektron Spin Rezonans (veya Elektron Paramanyetik Rezonans) Spektroskopisi
9. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR Spektroskopisi)
10. Kütle Spektroskopisi
11. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)
12. Atomik Emisyon Spektroskopisi Mössbauer
13. Mössbauer Spektroskopisi

2.4.1. X Işınları Kırınımı Spektroskopisi (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. X-ışını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar (ODTÜ Merkez Laboratuvarı 2014).

X-ışını spektroskopisi yöntemleri birkaç tiptir ve pek çok yönden optik spektroskopiye benzemektedir. Bu bakımdan, X-ışınlarının emisyonu (yayımı), absorpsiyonu (soğurulması), ve difraksiyonuna (saçılması) dayanan analiz yöntemlerinin kalitatif ve kantitatif analizlerde geniş bir kullanım sahası bulunmaktadır. Atomlardaki iç kabuklarda oluşturulan boşluğa dış kabuk elektronunun geçişi sırasında yayılan ve $\lambda = 0,01 - 10$ nm arasında değişen ışıklara *X ışınları* denir (Beşergil 2014).

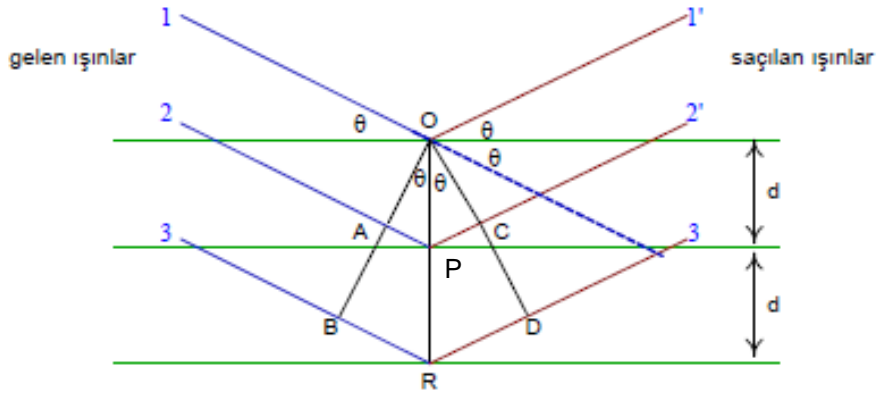
2.4.1.1. X-Işınlarının Kırılması (Difraksiyon)

Her tip elektromagnetik ışının elektrik vektörü ile içinden geçtiği maddenin elekt-ronları arasındaki etkileşim sonunda saçılma olur. Bir kristale gönderilen X-ışınları kristalin düzenli yapısı tarafından saçılır; saçılan ışınlar birbirine şiddeti artırıcı veya azaltıcı etkiler yaparlar; nedeni saçıcı merkezler arasındaki mesafenin, ışının dalga boyu ile aynı büyüklükte olmasıdır; bu durum ışının kırılmasıyla sonuçlanır.

2.4.1.2. Bragg Kanunu

Bir Kristal yüzeyine θ açısı ile gelen bir X-ışını demetinin bir kısmı yüzeydeki atomlar tarafından saçılır. Demetin saçılmayan bölümü atomların ikinci tabakasına girer ve burada da bir kısmı saçılmaya uğrar. Kalan ışın üçüncü tabakaya geçer. Düzgün kristal

merkezleri ışın demetinin kırılmasına neden olur. Bu durum, bir yansıtıcı gratingin görünür ışını kırması olayı ile aynıdır. Kırılmanın (difraksiyonun) gerçekleşebilmesi için, (1) atom tabakaları arasındaki mesafenin, ışının dalga boyuyla aynı büyüklükte olması, (2) ışını saçan merkezlerin çok düzgün yapıları olması gerekir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırılması

1912'de W. L. Bragg X-ışınlarını Şekil 2.11'deki gibi bir kristale göndererek incelemeler yapmıştır. Burada, dar bir ışın demeti kristal yüzeyine θ açısı ile çarpmaktadır; O, P ve R konumundaki atomlarla ışının etkileşimi saçılmaya yol açar. Mesafe,

$$AP + OC = n \lambda \quad (2.11)$$

denklemleriyle verilir, n bir tam sayıdır. Saçılan ışın OCD deki faz içinde bulunur ve kristalin X-ışınını yansıtması beklenir. Burada,

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (2.12)$$

eşitliği vardır. d , kristalin düzlemler arasındaki uzaklığı gösterir. Buna göre, θ açısı ile gelen demetin yapıcı (ışın şiddetini artırıcı) etkisi olması için

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.13)$$

bağıntısının bulunması gerekir. Bu eşitliğe Bragg denklemi denir. Yani, bir kristale gönderilen X-ışınları kristalden sadece, gelen ışının aşağıdaki,

$$\sin \theta = n \lambda / 2d \quad (2.14)$$

eşitliğini sağlamasıyla yansiyabilir. Diğer tüm açılarda ışını yok edici etkiler oluşur (Beşergil 2014).

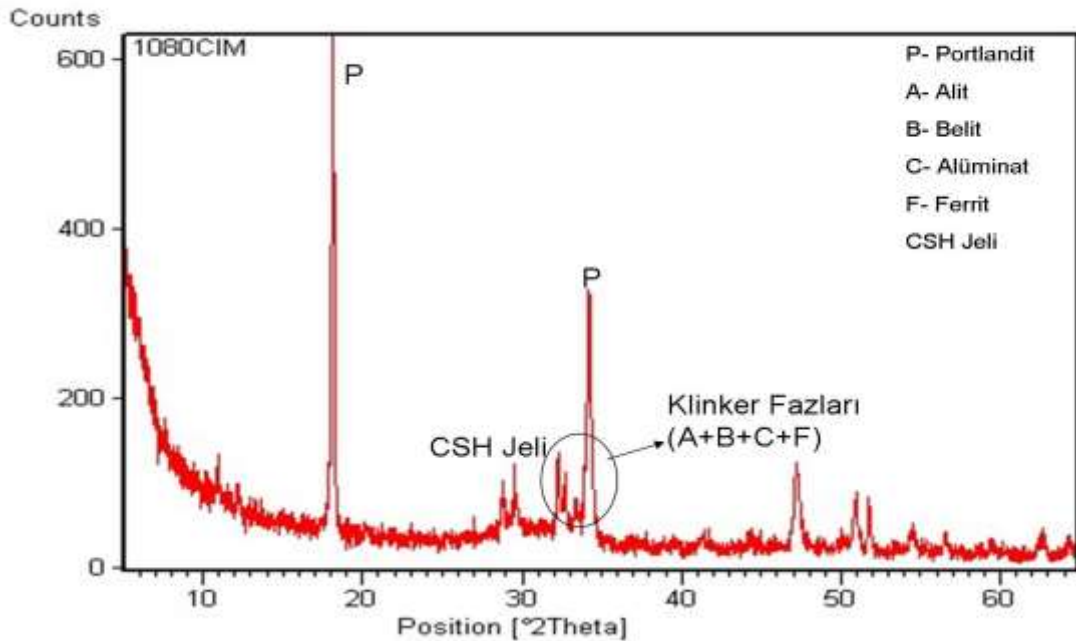
Çeşitli mineraller toz haline getirildikten sonra XRD çekimi yapılır. Elde edilen difraktogram (çıkıtı) üzerindeki pikleri ICDD numune kartları (Şekil 2.12) ile eşleştirme yapılarak kristalize materyalin faz (mineral) bileşimi, faz miktarı ve faz değişimleri ortaya çıkarılır.

05-0586		Wavelength = 1.5405									
CaCO ₃		d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
Calcium Carbonate		3.86000	12	0	1	2	1.02340	<1	2	1	13
		3.03500	100	1	0	4	1.01180	2	3	0	12
		2.84500	3	0	0	6	989500	<1	3	2	1
Calcite, syn.		2.49500	14	1	1	0	984600	1	2	3	2
Rad.: CuK α λ : 1.5405 Filter: Ni Beta M d-sp:		2.28500	18	1	1	3	978200	1	1	3	10
Cut off: Int. Diffract. 1/leor.: 2.00		2.09500	18	2	0	2	976700	3	1	2	14
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 51 (1953)		1.92700	5	0	2	4	965500	2	3	2	4
		1.91300	17	0	1	8	963600	4	0	4	8
		1.87500	17	1	1	6	956200	<1	0	2	16
		1.82600	4	2	1	1	942900	2	4	1	0
		1.80400	8	1	2	2	937600	2	2	2	12
Sys. Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)		1.58700	2	1	0	10					
a: 4.989 b: c: 17.062 A: C: 3.4199		1.52500	5	2	1	4					
α : β : γ : Z: 6 mp:		1.51800	4	2	0	8					
Ref: Ibid.		1.51000	3	1	1	9					
		1.47300	2	1	2	5					
		1.44000	5	3	0	0					
		1.42200	3	0	0	12					
Dx: 2.711 Dm: 2.710 SS/FOM: F ₃₀ -67(0159, 93)		1.35600	1	2	1	7					
		1.33900	2	0	2	10					
n_D : 1.487 n_{α} : 1.659 n_{β} : n_{γ} : Sign: -2V		1.29700	2	1	2	8					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed. II, 142		1.28400	1	3	0	6					
		1.24700	1	2	2	0					
		1.23500	2	1	1	12					
		1.18690	<1	3	1	2					
Color: Colorless		1.17950	3	2	1	10					
Pattern taken at 25 C. Sample from Mallinckrodt Chemical Works CAS #: 13397-26-7 Spectroscopic analysis: <0.1% Sr, <0.01% Ba; <0.001% Al, B, Cs, Cu, K, Mg, Na, Si, Sn; <0.0001% Ag, Cr, Fe, Li, Mn. Other form: aragonite. Pattern reviewed by Parks, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1992). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Calcite group, calcite subgroup. PSC: hR10. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 367.78.		1.17280	<1	0	1	14					
		1.15980	3	1	3	4					
		1.14250	1	2	2	6					
		1.12440	<1	1	2	11					
		1.06130	1	2	0	14					
		1.04730	3	4	0	4					
		1.04470	4	3	1	8					
		1.03520	2	1	0	16					

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved

Şekil 2.12. Kalsiyum Karbonata ait ICDD kart örneği (TÇMB, 2012)

Tipik bir çimentoya ait XRD çekimi sonucunda elde edilen difraktogram örneği Şekil 2.13 te görülmektedir.



Şekil 2.13. Tipik bir çimentoya ait XRD çekimi sonucunda elde edilen difraktogram (TÇMB 2012)

XRD paternlerine göre; PÇ'nin ana bileşenlerini trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, trikalsiyum aluminat ve brownmillerit oluşturmaktadır. Ayrıca çimento örneğinde yoğun bir şekilde portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oluşumu gözlenmekle, CSH fazının 2θ 'nın 20-32° arasında oluşmaya başladığı görülmektedir.

2.4.2. Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi (FT-IR)

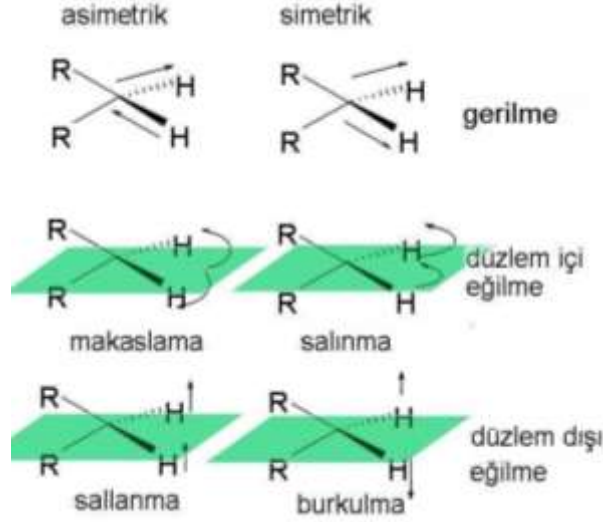
Moleküler bağ karakterizasyonunu belirlemek için infrared (titreşim) spektroskopisi (IR) kullanılmaktadır. İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Bu hızlı, ekonomik ve yıkıcı olmayan bir fiziksel yöntemdir. IR tekniği hem kristal kafes tanımlamalarının fiziksel parametrelerinin kaynağı hem de numuneler arası saf deneysel nitel ilişkilerin açığa çıkarılması bakımından çok yönlüdür. Katı yüzeyindeki gaz ve sıvı adsorbsiyonunun incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Karakaya 2006 ve Gündüz 1990).

Moleküllerin IR ışığını (0,78 – 1000 μm dalga boylu veya 12800 – 10 cm^{-1} dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir. İnfrared Bölgesi üçe ayrılır: 1- Yakın (0.78 μm -2.5 μm), 2- Orta (2.5 μm —25 μm), 3- Uzak infrared (25 μm —1000 μm) Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (Koordinasyon Bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir. Dalga sayısı, hem enerji ve hem de; frekansla doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilmektedir (Beşergil 2014).

Titreşim ve dönme sırasında, dipol değişimleri infrared ışınları ve X-ışınları ile ilgili incelenen elektronik geçişlerin hepsini oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle,

infrared ışınının absorpsiyonu, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır. İnfrared ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur. Örneğin, hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı, klorun hidrojenden daha çok elektron yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, simetrik değildir. Bu nedenle hidrojen klorürün belli bir dipol momenti vardır.

Titreşim enerji seviyeleri de kuantlı olup birçok molekül için kuantum halleri arasındaki enerji farkları orta infrared bölgededir. Her bir titreşim hali birkaç dönme enerji seviyesine sahip olduğundan dolayı, gazların infrared spektrumu birbirine yakın çizgi serilerinden ibarettir. Öte yandan, katı ve sıvılarda dönme çok sınırlı olduğundan böyle numunelerde ayrı ayrı titreşim/dönme çizgileri görülmez; onun yerine sadece biraz geniş titreşim pikleri görülür. Bir moleküldeki atomların birbirine göre yerleşim durumları tam olarak sabit olmayıp, moleküldeki bağlar etrafında çok sayıda titreşim ve dönme sonucu devamlı değişir. Basit iki veya üç atomlu bir molekül için, böyle titreşimlerin sayısını, özelliğini ve bu titreşimlerle absorplanan enerji arasındaki ilişkiyi açıklamak kolaydır. Böyle bir analiz, çok sayıda atomdan meydana gelen moleküller için imkânsız değilse bile, zor olur. Büyük moleküllerde sadece çok sayıda titreşim merkezi bulunmaz, ayrıca bazı titreşim merkezleri arasında etkileşim de söz konusudur ve bu etkileşimlerin de göz önüne alınması gerekir. Titreşimler gerilme ve eğilme denilen iki grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört tiptir. Makaslama, sallanma, salınma ve burkulma. Titreşim tipleri Şekil 2.14'te şematik olarak görülmektedir (Beşergil 2014).



Şekil 2.14. Moleküler titreşimler (Beşergil 2014)

Şekilde gösterilen titreşim tiplerinin hepsi ikiden fazla atom içeren bir molekülde mümkündür. Ayrıca, titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlarla ilgili ise, titreşimlerin etkileşimi veya örtüşmesi meydana gelebilir. Etkileşme sonucu, mevcut titreşimlerin özelliklerinde bir değişim olur. İki atomlu bir molekülde gerilme titreşiminin mekanik modeli atomik gerilme titreşiminin özellikleri, bir yayın iki ucuna bağlanmış iki kütlede oluşan mekanik bir modelle ifade edilebilir. Yayın iki ucundaki kütlelerden birinin yayın eksenine yönünde çekilip bırakılması basit harmonik hareket denen olaya neden olur. Optikçe aktif maddeler (Enantiyomerler) hariç iki farklı molekül aynı IR spektrumu vermez. Basit gerilme titreşimleri $1600-3500 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Karmaşık gerilme titreşimleri ise $400-1400 \text{ cm}^{-1}$ aralığındadır.

Bir madde monokromatik infrared ışın bandı ile aydınlatıldığında, moleküllerin titreşim hareketleri nedeniyle, infrared ışınlar az veya çok adsorbe edilirler. Deneylerde dalga boyu ile adsorpsiyon arasında çizilen grafik maddenin bir karakteristiğidir ve onun tanımlanmasında kullanılabilir. İnfrared ışınlarının dalga boyları $1000-300000 \text{ nm}$ arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde, genellikle dalga boyları $2500-25000 \text{ nm}$ arasında olan ışıklardan yararlanır. Bu aralığa yakın infrared ve infrared bölgesi denir. İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boyları ile değil, daha çok dalga sayılarıyla verilir. Dalga sayısı $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} (\text{cm}^{-1})$ dir. Buna göre yukardaki dalga boyları aralığı $\bar{\nu} = \frac{1}{2500} \cdot 10^{-7} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ ve $\bar{\nu} = \frac{1}{25000} \cdot 10^{-7} = 400 \text{ cm}^{-1}$ dir.

Dalga sayılan 400 cm^{-1} den daha küçük ışınların enerjileri rotasyon (dönme) enerjileri seviyesinde olduklarından, havadaki moleküller tarafından bile kolaylıkla adsorbe edilirler (Karakaya 2006 ve Gündüz 1990).

Moleküler analizler FT-IR (Fourier transformlu kızılötesi spektroskopisi) tekniği kullanılarak tanecik yüzeylerindeki molekül gruplarını tanımlamak için kullanılabilir. Bu amaçla yapılan çimento, katkı çimento ve puzolanlarla ilgili çalışmalarda infrared spektrumu başlıca 4 geniş band bölgesinde değerlendirilebilir. Bunlar Si-Al, S, C ve OH titreşim ve deformasyon bağlarındaki titreşim sayılarından oluşmaktadır (Peurtas 2004). Bu dalga boyundaki titreşim sayıları aralarındaki farklar bölgesel olarak değerlendirilebilir.

FT-IR analizlerindeki birinci bölge $400-1100 \text{ cm}^{-1}$ bölgesidir. Bu titreşim dalgaları Si (Si-O ve Si-O-Si) ve Al (Al-O, Al-O-Al) bağlarına karşılık gelmektedir. Çimentonun bileşenlerinden kalsiyum silikatlar $930, 1000-1010 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında, kalsiyum ve karbon titreşimleri ise $2920-2930$ ve $2850-2855 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında daha yoğundur. Bu kalsiyum silikat titreşimleri bütün çimentolarda görülmektedir. Fakat referans çimentoların titreşim bandları $1000-1010 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında daha yoğundur (Peurtas 2004 ve Peurtas 2003).

İkinci bölge ise S (kükürt) bölgesidir. S titreşim dalgaları üç bölgede ($1100-1300, 1620-1685$ ve $3100-3600 \text{ cm}^{-1}$) S-O bağı olarak görülmektedir (Peurtas 2004, Gomes 2005). Bu bağlar çimento içeriğindeki alçı taşından kaynaklanmaktadır. $700-1500 \text{ cm}^{-1}$ titreşim dalgaları üçüncü bölgeyi göstermektedir. Bu bölgede C (C-O) titreşim bağları vardır. Ancak ikinci bağlar $2500-3000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında bulunmaktadır. Bu, çimentonun karbonasyonunun bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır (Karakaya 2006, Varast 2005, Gomes 2005).

Su moleküllerini gösteren bölge ise dördüncü bölgedir. Bu bölgedeki titreşim ve deformasyon bağları (O-H) $3400-3450, 1620-1650 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında bulunmaktadır. Su molekülleri katkısız çimento harçlarında daha düşük dalga sayılarında ($3409-3414 \text{ cm}^{-1}$) görülür. Bu susuz bileşiklerin varlığını göstermektedir. Bunun aksine PÇ harçlarında daha yüksek dalga sayılarında ($3441-3446 \text{ cm}^{-1}$) oluşmakta ve daha az oranda susuz bileşikleri göstermektedir. Hidrate edilmiş

çimentolarda portlandit ve tobermorite sırasıyla 3650 ve 3630 cm^{-1} dalga sayılarında görülmektedir (Varast 2005, Gomes 2005, Peurtas 2003). Bu bölgelerde oluşan dalga sayıları yardımıyla minerallerdeki moleküler bağ karakterizasyonu belirlenebilmektedir.

2.4.3. Diferansiyel Termal ve Termal Gravimetrik Analiz (DTA-TGA)

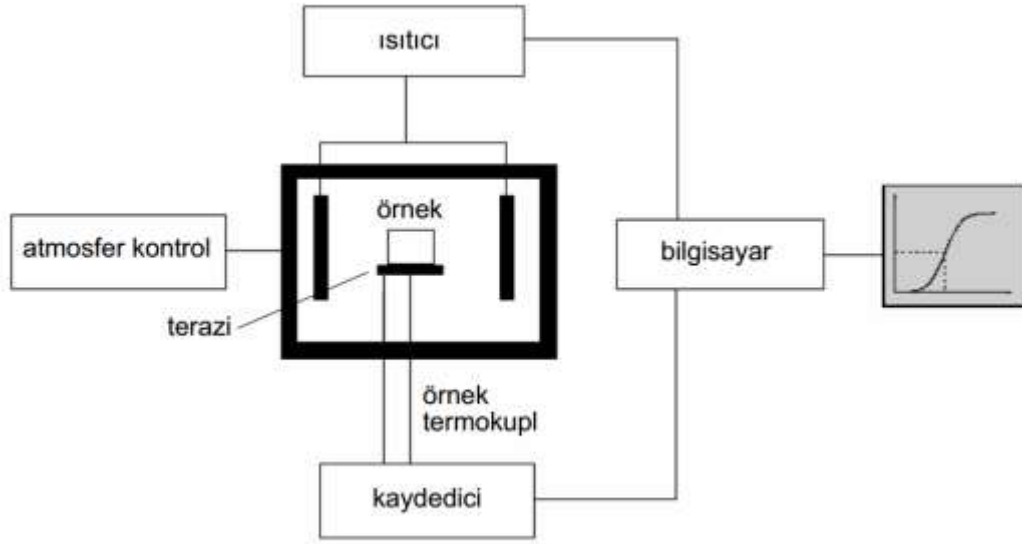
Termal yöntemler, sıcaklık ile bir sistemin kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikleri arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanır. On iki kadar termal analiz yöntemi vardır; bunlardan en çok kullanılan dördü bu bölümde ele alınmıştır. Bunlar:

- Termogravimetrik analiz (TGA)
- Diferansiyel yöntemler
 - Diferansiyel termal analiz (DTA)
 - Diferansiyel scanning kalorimetre (DSC)
- Termometrik titrasyon (TT)

2.4.3.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

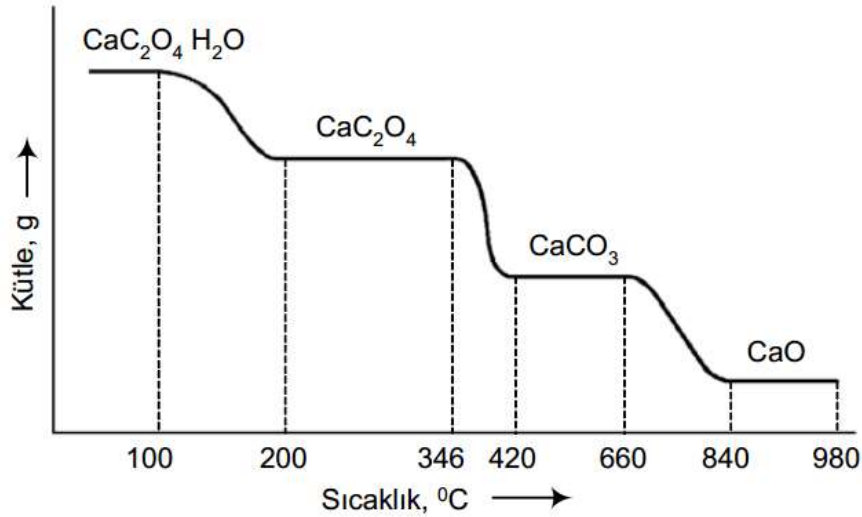
Termogravimetrik bir analizde, örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak 1200 °C'ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi (ağırlığı) sürekli olarak izlenir. Kütle nin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır (Koçak 2008).

Termogravimetrik analiz cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütle sinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer. İnert bir atmosferde gerektiği hallerde bunu sağlayacak yardımcı sistemlere de gereksinim olur. TGA ile IR örneğ in saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı (Beşergil 2014)

Saf Calcium Oxalate Monohydrate (Whewellite, Böbrek taşı) ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)'nun, $5^\circ\text{C}/\text{dak}$ hızla ısıtılması sonucunda elde edilen termogram Şekil 2.16'da verilmiştir. Yatay bölgeler, üzerlerinde belirtilen kalsiyum bileşiklerinin kararlı olduğu sıcaklık aralıklarını gösterir. Görüldüğü gibi, bir maddenin gravimetrik tayininde tartılan saf ağırlığın maddenin hangi yapısı olduğunun tanımlanması termogravimetrik yöntemle saptanabilir (Beşergil 2014).

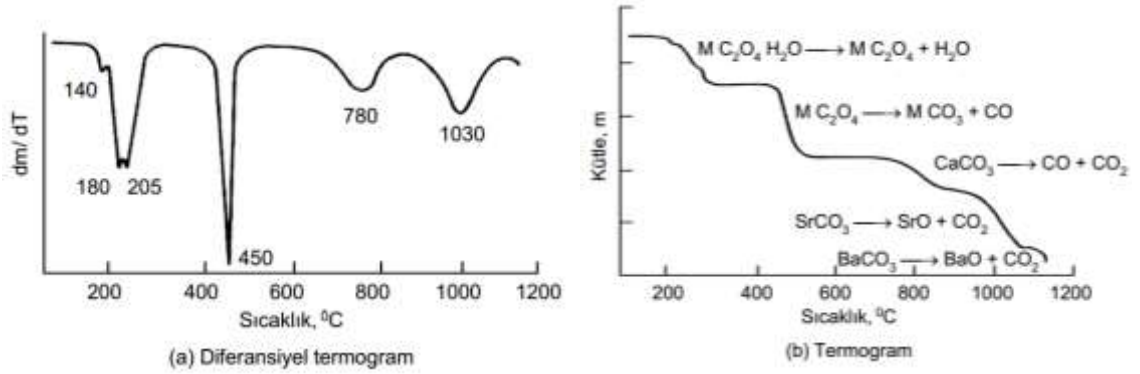


Şekil 2.16. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nin bozunma termogramı

Termogravimetrenin kantitatif analizlere uygulanmasına bir örnek olarak, Ca, Sr ve Ba karışımının analizi verilebilir (Şekil 2.17b). Başlangıçta üç iyon da monohidrat okzalatlari halinde çöktürülür. $250\text{-}260^\circ\text{C}$ sıcaklıklara gelindiğinde, susuz CaC_2O_4 ,

SrC_2O_4 ve BaC_2O_4 bileşikleri oluşur, 560-520 °C 'lere ulaşıldığında ise bu bileşikler CO vererek karbonatlarına dönüşür. Bundan sonra önce CaCO_3 dan,daha sonra da SrCO_3 dan CO_2 çıkışıyla CaO ve SrO meydana gelir. Termogramdan, örnekteki Ca, Sr ve Ba elementlerinin miktarları hesaplanabilir.

Şekil 2.17a, Şekil 2.17b 'deki türevi alınarak çizilmiştir. Modern cihazların çoğunda termogramı ve türevini çizebilecek devreler bulunur. Türev eğrisinden normal termogramda saptanamayan bilgiler de alınabilir. Örneğin, 140, 180 ve 205 °C'lerdeki üç pik, bu üç hidratin değişik sıcaklıklarda su kaybettiklerini gösterir. CO kaybı ise her üç bileşik için de aynı sıcaklıkta olur ve 450 °C'de tek ve keskin bir pik ile tanımlanır. Termogravimetrik yöntemlerin en önemli uygulamaları polimerlerdir. Çeşitli polimerik maddelerin bozunma mekanizmaları termogramlardan alınan bilgilerle açıklanabilir. Ayrıca her tip polimer için karakteristik olan bozunma davranışlarından polimerlerin teşhisinde yararlanılır.



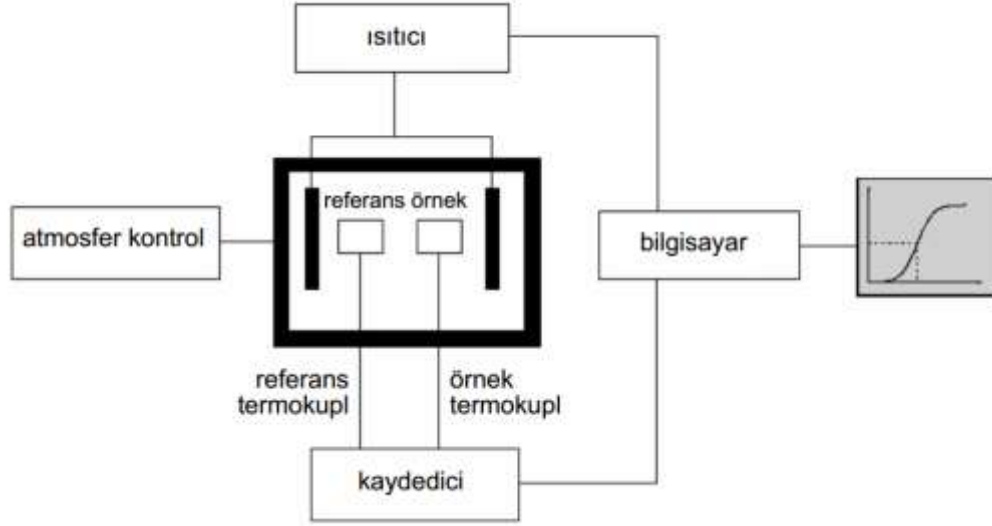
Şekil 2.17. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nın bozunmaları (Beşergil 2014)

2.4.3.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel yöntemlerdeki fırın, ısıtma programları ve kaydediciler termogravimetride kullanılanlarla aynıdır. Bu nedenle de ticari cihazların çoğu her üç tip termal analizi yapabilecek şekilde dizayn edilirler.

Diferansiyel termal analizde bir kimyasal sistem (örnek) ile inert bir referans bileşik (bu alüminyum, silisyum karbür veya cam parçacıklar olabilir) arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek sistemin absorbladığı veya emitlediği ısı gözlenir. Çalışmada sistem ve referansın sıcaklıkları sabit bir hızda artırılır. Örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak izlenir.

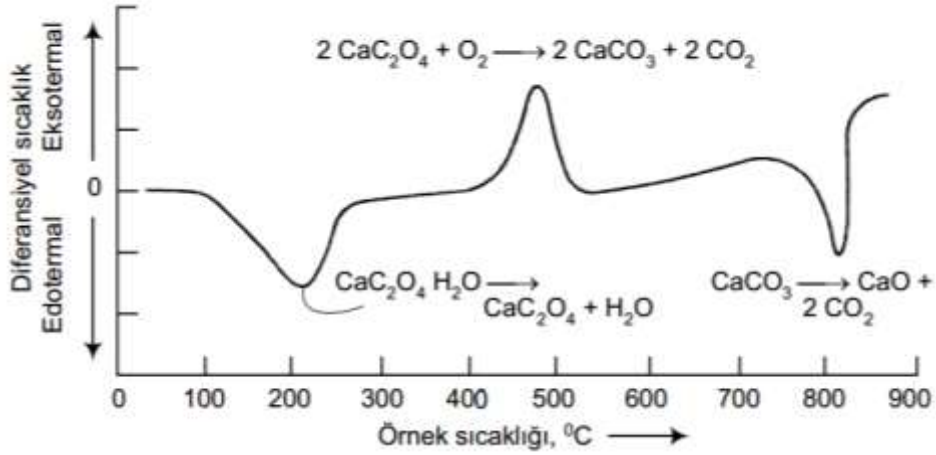
Şekil 2.18'de diferansiyel termal analiz sistemi görülmektedir. Tartılmış miktarlardaki örnek ve referans küçük tavalar içine konur. Sisteme bağlı olan bir programlayıcıdaki kontrol termokuplu, fırının sıcaklığının doğrusal bir hızla yükselmesini kontrol eder. Örnek ve referans termokuplları seri olarak bağlanmışlardır. Örnek veya referansın sıcaklıkları arasındaki farklılık bir akım doğmasına neden olur ve yükseltilen akım programlayıcıdaki kalemin konumunu değiştirir (Beşergil 2014).



Şekil 2.18. Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik diyagramı (Beşergil 2014)

Bir diferansiyel termal cihazda örnek ve referans odacıkları inert veya reaktif gazların dolaşabileceği şekilde dizayn edilirler. Bazı sistemlerde düşük veya yüksek basınçta çalışma olanağı da vardır. Diferansiyel termogramın ordinatı kalori/saniye veya milikalori/saniye cinsinden verilir.

Şekil 2.19'da görülen maksimum ve minimumlar "pik" lerdir. Ordinat skalasında sıfır noktasından daha yukarda bulunan pikler ekzotermik prosesleri, daha aşağıda olan pikler de endotermik prosesleri tanımlar. Bu ısı değışiklikleri fiziksel veya kimyasal olayların bir sonucudur. Endotermik fiziksel olaylar olarak ergime, buharlaşma, süblimleşme, adsorbsiyon ve desorbsiyon sayılabilir. Adsorbsiyon ekzotermik, kristalin geçiş ise hem endotermik ve hem de ekzotermik olabilen birer fiziksel değışimlerdir. Kimyasal reaksiyonlarda da Şekil 2.19'da görüldüğü gibi ekzotermik veya endotermik pikler elde edilebilir (Beşergil 2014).



Şekil 2.19. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın O_2 'li ortamdaki diferansiyel termogramı; sıcaklık yükselme hızı $8^\circ\text{C}/\text{dakika}$

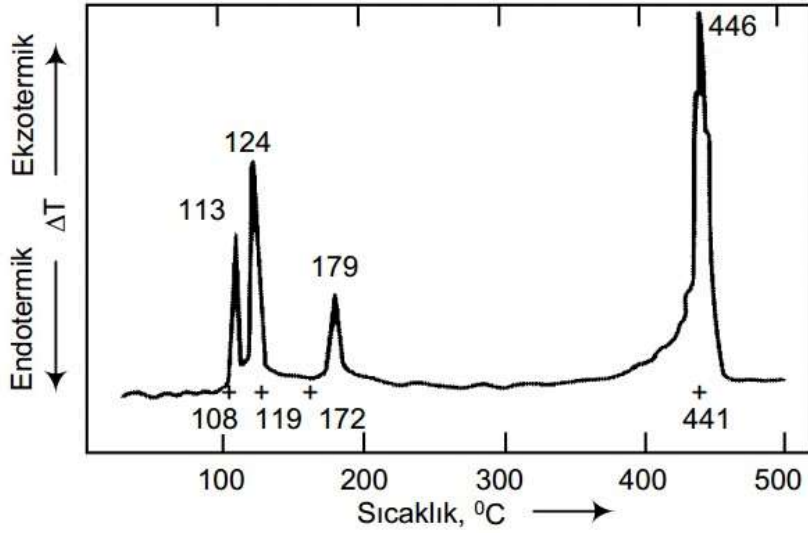
Diferansiyel termogramların pik alanları örneğin kütlesine (m), kimyasal veya fiziksel prosesin ısı veya entalpsine (H) ve bazı geometrik ve ısı iletim faktörlerine bağlıdır. Bu değişkenler aşağıdaki eşitlikte bir araya getirilmiştir.

$$A = -\frac{G m \Delta H}{k} = -k' m \Delta H \quad (2.15)$$

Burada A pik alanını ($\Delta T \times \text{zaman}$), G örneğin geometrisine bağlı kalibrasyon faktörünü ve k' örneğin termal iletkenliği ile ilgili bir sabiti gösterir. Entalpi, ΔH , ekzotermik bir reaksiyonda pozitif işaretlidir. Bir madde için k' sabittir; bu değer ısınma hızı, örneğin tanecik büyüklüğü ve termokupların yerleşimleriyle ilgili değişkenleri içerir. Bu durumda denklem (2.15)'ten pik alanları kullanılarak analitin kütlesi hesaplanabilir. Burada k' ΔH kalibrasyonla saptanır. Diğer taraftan k' ve m'nin bilinmesi halinde, aynı denklemden AH bulunabilir. Diferansiyel Scanning kalorimetre ile alınan termogramlar diferansiyel termogramlara benzerler; aradaki fark denklem (2.15) deki k' nün reaksiyon sıcaklığına bağımlı olmayışıdır (Beşergil 2014).

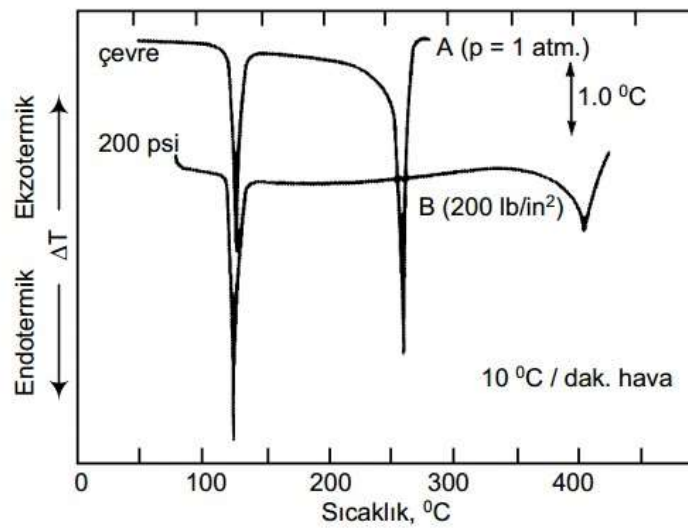
Diferansiyel termal yöntemler doğal veya yapay maddelerin bileşimlerinin tayininde kullanılırlar. Örneğin silikatlar, ferritler, killer, oksidler, seramikler ve camlar gibi inorganik bileşiklerin termal davranışları diferansiyel termal ölçmelerle izlenebilir. İzleme prosesleri ergime, çözünme, hidrojen çıkarma, yükseltgenme, indirgenme, adsorbsiyon, bozunma ve katı-hal reaksiyonlarıdır. Uygulamalardan en önemlisi faz diyagramları çizilmesi ve faz geçişlerinin incelenmesidir. Şekil 2.20'de, örnek olarak saf kükürdün diferansiyel termogramı verilmiştir. Burada, 113°C 'deki pik rombik halden monoklinik hale geçişi sağlayan katı-hal değişikliğini, 124°C 'deki pik ise elementin

erime noktasını gösterir. Sıvı kükürt en az üç halde bulunur; 179 °C'deki pik bu fazlar arasındaki geçişi belirtir, 446 °C'deki pik ise kükürdün kaynama noktasını gösterir.



Şekil 2.20. Kükürdün diferansiyel termogramı (Beşergil 2014)

Diferansiyel termal yöntemlerle, organik bileşiklerin erime, kaynama ve bozunma noktaları basit ve doğru olarak saptanabilir. Katı ortamda, yağ banyosunda veya kapiler tüpte alınan sonuçlardan daha hassas ve tekrarlanabildiği yüksek veriler elde edilir. Şekil 2.21'de benzoik asidin atmosfer basıncında ve 200 psi deki termogramları görülmektedir. Birinci pik asidin erime noktasını, ikinci pik kaynama noktasını verir.



Şekil 2.21. Benzoik asidin diferansiyel termogramı (Beşergil, 2014)

Organik bileşiklerin diferansiyel termal yöntemlerle çizilmiş grafiklerini içeren kart indeksleri vardır. The Sadtler Research Laboratories'in 1000 saf organik bileşik, 450 ticari bileşik, 150 farmasetik ve steroidal madde ile 360 saf inorganik bileşiği içeren büyük bir kart koleksiyonu bulunmaktadır (Beşergil 2014).

Simultane termal analiz (STA) ile ilgili yapılan daha önceki termal analiz testleri PÇ'su, mineral katkılı ve kimyasal katkılı çimento harcında meydana gelen temel reaksiyonların, genel olarak aşağıdaki sıcaklık aralıklarında meydana geldiklerini göstermektedir (Saikia 2003 ve Skripkiunas ve diğ. 2007).

- ✓ 0-100 °C: Gözeneklerdeki kimyasal ve fiziksel suyun dehidratasyonu (endotermik),
- ✓ 100-450 °C: Kalsiyum silikat hidrat (C-S-H), kalsiyum alümina silikat hidrat (CASH, etrenjit), alüminat, alüminasilikat ve diğer hidratların dehidratasyonu (endotermik),
- ✓ 450-580 °C: CH (Ca(OH)₂)'in dehidroksilasyonu (endotermik),
- ✓ 750-825 °C: CaCO₃'ün dekarbonasyonu (ekzotermik).

STA sistemi, iki veya daha fazla termal analiz tekniğinin aynı anda tek bir numune üzerine uygulanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu teknikler, fark esaslı termal analizler (DTA) ile termal gravimetri (TG) ya da fark taramalı kalorimetri (DSC) ve termal gravimetri (TG) şeklinde yapılabilir (Koçak, 2008).

DTA, farklı sıcaklıklarda numuneler arasında yapılan ve numunelerin ısıtılarak kontrollü (denetim) olarak ölçüldüğü bir analiz metodudur. Denetim genellikle, sıcaklık aralığı üzerinde çalışıldığında tepki vermeyen toz alüminaya benzer asal maddelerle yapılır. Eğer belirli bir sıcaklıkta bir numune reaksiyona uğrarsa, numune reaksiyon ısıyı yayarak (ekzotermik) ya da ısı alarak (endotermik) kendi sıcaklığı artacak ya da denetime bağlı olarak azalacaktır. Bir termokupl (ısı çifti) göz önüne alınan sıcaklık farkı kaydedilmek üzere her maddenin sıcaklığını ölçer. Hidratasyon sırasında çimento bileşiminin dönüşümünün izlenmesi için DTA idealdir. DTA, TGA ile aynı anda uygulanabilir (Kosmatka ve diğ. 2003).

DTA, uzun zamandan beri kil mineralleri, karbonatlar, sülfatlar ve zeolitler gibi minerallerin tanımlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca bu yöntemle çimentoyu

oluşturan ana bileşiklerin, hidratasyonda ısının etkisiyle birlikte meydana gelen dönüşümleri de izlenebilmektedir. DTA'da reaktif numune ile reaktif olmayan referans madde arasındaki ısı farkı ($^{\circ}\text{C}$) zamanın fonksiyonu olarak belirlenmekte ve tepkimelerin sıcaklıkları, termodinamiği ve kinetiği hakkında önemli bilgiler vermektedir. TG ise, sıcaklığın fonksiyonu olarak gaz ayrılması veya adsorbsiyonu nedeniyle yoğun fazların oluşumu veya ağırlık kaybının belirlenmesini sağlamaktadır (Karakaya 2006).

Termo-gravimetrik analiz (TGA) belirli miktarda numunenin (20-25 mg) belirli bir hızda ısıtıldığında numune ağırlığında meydana gelen değişikliği ölçerek, ısı ile bozulan fazların miktarlarını tespit edebilmeye olanak tanıyan bir ısıl analiz yöntemidir ve sertleşmiş çimento sistemlerindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in ölçülmesinde sıkça başvurulan bir metottur (Turanlı ve diğ. 2005-2007).

TGA, kontrol edilen oranlarda ısıtmalı olarak numunenin kütlesini ölçen bir tekniktir. Numunenin ağırlık değişimi, numunenin bileşimine, sıcaklığa, ısıtma hızına ve fırındaki gazın tipine bağlıdır (hava, oksijen, nitrojen, argon ya da diğer gazlar). Belirli bir sıcaklıktaki kütledeki değişim belirli bir kimyasal bileşiğin durumunu tanımlar. Ağırlık değişiminin büyüklüğü numunedeki bileşimin miktarını gösterir. Numunenin serbest suyu buharlaşır, numunenin kütlesi azalır, sıcaklık da oda sıcaklığından yaklaşık 100°C ye yükseltilir. Hidratasyon ürünlerinde ve özellikle alümine hidratlardaki suya bağlı olarak numune ayrıca bir miktar su kaybedecektir. 100 ile 400°C arasında, hidratasyon ürünlerinde bağlı olan su, ilk olarak C-S-H jelde, alümine hidratlardaki kalan su ile birlikte kaybolur. Yaklaşık 400 ile 500°C arasında, kalsiyum oksit (katı) ve su buharına ayrılan kalsiyum hidroksit göreceli ağırlık farkını sağlar. Numunede başlangıçta mevcut olan kalsiyum hidroksitin ne kadar olduğunu belirlemek için bu ağırlık kaybı miktarı kullanılabilir. 500°C üzerinde, eklenen suyun küçük bir miktarı hidratasyon ürünlerinden kaybolabilir. Karbonatlı fazlar 800°C civarında karbondioksit kaybeder. Belirlenen kalsiyum hidroksit miktarı ve TGA hidratasyon derecesinin bir göstergesidir ki bir model olarak yerini almıştır. Puzolanik reaksiyondan dolayı kalsiyum hidroksitin kaybolmasının izlenmesi ile puzolanların reaktivitesi değerlendirilebilir (Amalia ve diğ. 2011).

Diferansiyel termal analizde bir numune ile diğerk standart başkaka numune aynı anda ısıtılarak veya soğutulularak arada oluşank sıcaklık değışimi sıcaklığa veya zamana bağı olarak bir diyagrama dökülür. Bu diyagramda ısı alan (endotermik) ve ısı veren (ekzotermik) bölgeler çeşitli amaçlar doğrultusunda analiz edilen numune için parmak izi niteliğı taşıyabilir. DTA diyagramları ile dekompozisyon sıcaklıkları, kristalin faz değışimleri ve kimyasal değışimler hakkında bilgi elde etmek mümkündür. Termogravimetrik analizde ise yine sıcaklığa bağı olarak kütle kaybı (% olarak) zaman ve sıcaklığın birer fonksiyonu olarak incelenebilir (İssi 2005).

2.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan *ikincil* (secondary) elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (secondar electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiğı için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır (Wikipedi 2014).

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değıştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiğı cihazlar geliştirilmiştir. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope

“SEM”) 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir (Gaziantep Üniversitesi Taramalı Elektron Mikroskobu Laboratuvarı, 2011).

1880'den beri polarizan ve petrografik mikroskop kullanılarak kayaları incelemek için yapılan incekesit analizi jeologların geleneksel bir aracı olmuştur. Petrografik mikroskop yardımıyla kayaçların iki boyutlu kesitleri incelenebilmekte, mineral kompozisyonu tahmin edilebilmekte, tane malzeme ve yapısı ile ilgili önemli bilgiler saptanabilmektedir. Bununla beraber gerçek üç boyutlu tane ilişkilerini ve taneler arasındaki gözenek yapılarının detaylarına her zaman ulaşma olanağı yoktu. Ancak SEM / EDS sistemlerinin kullanılmasıyla birlikte, kayaçların incekesit analizlerinden bir adım daha ileri gidilerek, gözeneklerin incelenmesi, en küçük minerallerin tanımlanması ve bu minerallerin gözenek içindeki dağılımlarının saptanmasında büyük kolaylıklar sağlanmıştır. Yukarıda bahsedilen özelliklerin dışında, örnek hazırlanmasındaki kolaylık, daha derin odaklama, netlik ve önemli derecede büyütme kapasitesi SEM / EDS sisteminin optiksel petrografiye göre daha avantajlı olduğunun kanıtıdır (Öner, 2014).

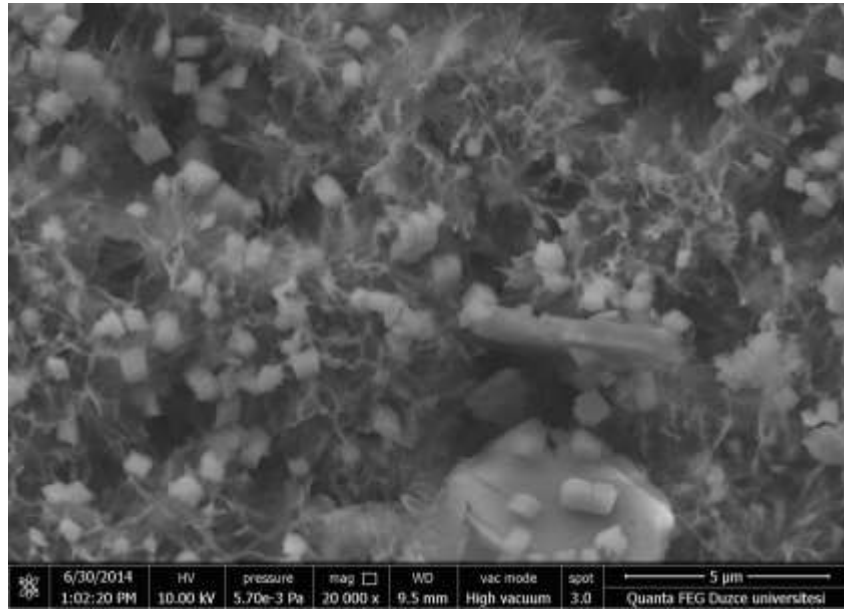
Taramalı Elektron Mikroskopu ve buna bağlı olarak çalışan Enerji Dağılımlı X-Işınları Mikroanaliz Spektrometresi genel olarak; petrol endüstrisinde, tıp'ta, tarımcılıkta, jeolojide, biyoloji ve kimya sektörlerinde, birçok mikro ve nano boyutlu görüntüleme işlemlerinde kullanılmaktadır. Genel olarak SEM optik mikroskobun yetersiz kaldığı büyütmelerde doğrudan başvurulmuş inceleme yöntemidir. Taramalı elektron mikroskobunda numune üzerine gönderilen elektron demeti numune ile etkileşime girerek değişik sinyaller oluşturur. Bu sinyaller (ikincil elektronlar, geri yansıyan elektronlar, x ışınları v.b.) uygun detektörlerle toplanarak görüntü eldesinin yanı sıra elementel bilgi de sağlanabilmektedir (İssi 2005).

Taramalı Elektron Mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital

sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir (G.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2014).

Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan detektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Amalia ve diğ. 2013).

Çimento teknolojisinde özellikle çimento hidratasyon gelişiminin izlenmesinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Şekil 2.22’de 28 gün süresince kürde bekletilmiş çimento örneğinin SEM ile elde edilmiş mikro yapı görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.22. 20000X büyütme uygulanmış çimento hamuruna ait SEM görüntüsü

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MALZEMELER

3.1.1. CEM I 52,5 Beyaz Portland Çimentosu

Beyaz portland çimentosu, özel nitelikli kil ile kireçtaşının birlikte pişirilmesiyle elde edilen beyaza yakın renkli klinkerin bir miktar alçı taşı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ile birlikte öğütülmesiyle elde edilen, beyaz renkli bir hidrolik bağlayıcıdır. Çalışmada, bağlayıcı olarak TS 21 ve TS EN 197-1 standardına uygun Çimsa Mersin Çimento fabrikası tarafından üretilen CEM I 52,5 R tipi Beyaz Portland çimentosu (BPC) kullanılmıştır (TS 21, TS EN 197-1, 2012). Çimento, fabrikadan temin edildikten sonra deneysel çalışmalar süresince hava almayan, nemsiz bir kap içerisinde bekletilmiştir.

3.1.2. Metakaolin

Kaolinitçe zengin kilin yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucunda elde edilen metakaolin puzolan olarak kullanılmıştır. Beyaz renge yakın olmasından dolayı beyaz çimento ile birlikte renkli çimentolu kompozit üretimine imkan tanınması ve yüksek puzolanik reaktiviteye sahip olmasından dolayı metakaolin tercih edilmiştir. Deneysel çalışmalarda Microns Firmasından temin edilen yüksek reaktiviteli puzolan olan metakaolin (MTK) kullanılmıştır.

3.1.3. Kum ve Su

Mekanik dayanım testleri için harç örneklerinin hazırlanmasında TS EN 196-1'e uygun olarak Set Trakya Çimento Sanayi tarafından üretilen standart dağılıma sahip olan CEN referans kumu ve karışım suyu olarak ise şehir şebeke suyu kullanılmıştır. (TS EN 196-1, 2012).

3.2. METOT

Çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin özelliklerini belirlemek amacıyla malzemeler üzerinde yapılan kimyasal ve fiziksel testlerin yanında, çimento hamuru ve çimento harç örnekleri üzerinde standart çimento deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca

spektroskopik yöntemler (XRD, DTA, TGA, FT-IR ve SEM) kullanılarak çimentolu kompozitin mekanik ve fiziksel özelliklerindeki gelişim ayrıntılı olarak incelenmiştir.

3.2.1. Çimento Örneklerinin Hazırlanması

Çimento hamuru ve harç örneklerinin hazırlanması TS EN 196-1 standardına göre yapılmıştır (TS EN 196-1, 2012). Çimento hamuru örneklerinin TS EN 196-3 standardına göre genişleme, kıvam suyu ve priz süresi belirlenmiştir (TS EN 196-3, 2010). Her bir çimento hamurunun kıvam suyu ve priz süresi 20 °C sıcaklık ve bağıl nemin %65 olduğu bir laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında CEM I 52,5 R Beyaz Portland çimentosuna (BPC), %5, %10, %15, %20, %25 ve %30 olmak üzere 6 farklı oranda metakaolin (MTK) ikame edilerek 7 farklı çimento karışımı hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlara ait bilgiler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan çimento karışımları

Karışım No	Örnek Kodu	Deney Karışımları	Beyaz Çimento (BPC) (%)	MTK (%)
Referans	R	CEM I 52,5 R (Beyaz Çimento)	100	0
Karışım 1	K1	CEM I 52,5 R + % 5 MTK	95	5
Karışım 2	K2	CEM I 52,5 R + % 10 MTK	90	10
Karışım 3	K3	CEM I 52,5 R + % 15 MTK	85	15
Karışım 4	K4	CEM I 52,5 R + % 20 MTK	80	20
Karışım 5	K5	CEM I 52,5 R + % 25 MTK	75	25
Karışım 6	K6	CEM I 52,5 R + % 30 MTK	70	30

SEM, FT-IR ve DTA-TGA analizleri için kullanılacak olan çimento hamurlarına ait örnekler hazırlanırken referans ve ikameli çimentolar, 20’şer g ağırlıklarda ayrı ayrı tartılarak su/çimento (s/ç) oranı, kıvam suyu miktarları esas alınarak hazırlanmıştır (Şekil 3.1-3.2). 28 gün hidrasyona tabi tutularak referans ve ikameli çimento hamuru örnekleri oluşturulmuştur. Örnekler hidrasyon sürelerine göre kürden çıkarılarak 2 saat süre ile 60 °C’de etüvde bekletilmiş ve hidrasyon sonrası sertleşen numuneler daha sonra FT-IR ve DTA-TGA analizleri için agat havanda toz haline getirilmiştir. Her analiz sürecinde bu işlem bütün örnekler için ayrı ayrı yapılmıştır.



Şekil 3.1. SEM, FT-IR ve DTA-TGA analizleri için numunelerin hazırlanışı



Şekil 3.2. SEM, FT-IR ve DTA-TGA analizleri için hazırlanan ve küre bırakılan örnekler

3.2.2. Elek Analizi Deneyi

Deney, TS EN 196-6 “Çimento Deney Metotları – Bölüm 6: İncelik tayini” standardına göre yapılmıştır. Etüvde $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuş MTK ve BPC 1 gr doğrulukla 20 g olacak şekilde tartılarak alınmıştır (TS EN 196-6, 2010). 20 gr'lık numuneler, ayrı ayrı 45 μm , 90 μm eleklerde 2500 Pa emiş gücü 3 dk uygulanmıştır. Eleme işlemi sonunda, elekler üzerinde kalan miktarlar her seferinde tartılarak kaydedilmiştir. Böylece 45 μm ve 90 μm 'luk elek üzerinde kalan malzemelerin tane büyüklükleri tespit edilmiştir.

3.2.3. Lazer Tane Dağılımı Deneyi

BPC ve MTK'nın tane boyut analizleri Malvern Marka Hydro Mastersizer 3000 modeli cihaz ile yaş metot uygulanarak yapılmıştır. Tane boyut analizinde kullanılan cihaz Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3 Tane boyut analizinde kullanılan lazer tane boyut analiz cihazı

3.2.4. Özgül Yüzey Alanı Deneyi

Özgül yüzey tayini TS EN 196-6 “Çimento Deney Metotları” standardına göre Çimsa Mersin Çimento Fabrikasında yapılmıştır (TS EN 196-6, 2010). Deneyde kullanılacak deney numunesi miktarı TS EN 196-6 “Çimento Deney Metotları” standardına göre belirlenerek deney, etüvde kurutulmuş numuneler üzerinde otomatik blaine cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Özgül Ağırlık Deneyi

Özgül ağırlık deneyleri piknometre cihazı ile Çimsa Mersin Çimento Fabrikasında belirlenmiştir.

3.2.6. Puzolanik Aktivite Deneyi

Kullanılan MTK'nın puzolanik aktivitesini belirlemek amacıyla ASTM C311 “Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use as a

Mineral Admixture in Portland-Cement Concrete” standardında belirtilen esaslara uygun olarak puzolanik aktivite testi uygulanmıştır. %20 oranında MTK ikameli ve %100 çimentolu 50*50*50 mm ebadındaki harç örnekleri 28. Günde basınç dayanımı deneyine tabi tutulmuş ve aşağıda belirtilen eşitlik kullanılarak aktivite indeksi hesaplanmıştır. Aktivite indeksi %70 in üzerinde ise puzolanik özelliğe sahip olduğu söylenebilir.

$$\text{Aktivite İndeksi} = (A/B)*100 \quad (3.1)$$

Formulde;

A= %20 MTK ikameli örneğin 28. Gündeki ortalama basınç dayanımını, MPa

B= %100 çimentolu örneğin 28. Gündeki ortalama basınç dayanımını, MPa

Ifade etmektedir.

3.2.7. Kıvam Tayini Deneyi

Kıvam tayini deneyi TS EN 196-3 “Çimento Deney Metotları – Bölüm3: Priz Süresi ve Genleşme Tayini” standardına göre gerçekleştirilmiştir (TS EN 196-3, 2010). 500 gr numune için belirlenen ikame oranında MTKL ve BPC 1 g doğrulukla tartılarak ve karışım suyu başlangıç olarak toplam numune ağırlığının % 25’i kadar alınarak dereceli mezürle ölçülmüştür. Hazırlanan çimento hamuru karışımı Vicat kalıbına yerleştirilmiş ve taban plakası sondanın altında merkezlenecek şekilde cihaza yerleştirilerek sonda pasta ile temas edinceye kadar yavaşça indirilmiştir. Sonda serbest bırakılarak kendi ağırlığı ile pastanın merkezine girmesi sağlanmış ve batma işlemi tamamlandığında sondanın alt yüzü ile taban plakası arasındaki mesafenin okuması yapılmıştır. Her batma işleminden sonra sonda temizlenerek, kıvam için gerekli olan su miktarının tayini için sondanın cam levhaya olan uzaklığı 6 ± 1 mm oluncaya kadar su arttırılarak ya da azaltılarak deneye devam edilmiştir. Mesafenin 6 ± 1 mm okunduğu durumda su miktarı, kıvam için gerekli su miktarı olarak kaydedilmiştir.

3.2.8. Priz Başlangıç ve Bitiş Süresi Deneyi

Priz başlangıç ve bitiş süresi deneyi TS EN 196-3 “Çimento Deney Metotları – Bölüm 3: Priz Süresi ve Genleşme Tayini” standardına göre gerçekleştirilmiştir (TS EN 196-3, 2010). 500 gr numune için belirlenen ikame oranında MTK ve BPC 1 g doğrulukla

tartılarak kıvam deneyinde belirlenen su miktarları ile karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan çimento hamuru karışımı Vicat kalıbına yerleştirilmiş ve taban plakası cihaza yerleştirilerek vikat iğnesi çimento pastası ile temas edinceye kadar yavaşça indirilmiş, iğne serbest bırakılarak kendi ağırlığı ile pastanın içerisine girmesi sağlanmış ve batma işlemi tamamlandığında iğnenin alt yüzü ile taban plakası arasındaki mesafenin okuması yapılmıştır. Deneye başlandığı andan itibaren iğne ile taban plakası arasında okunan mesafe 4 ± 1 mm oluncaya kadar geçen süre en yakın 5 dakikaya yuvarlatılarak priz başlangıç süresi olarak kaydedilmiştir.

Priz başlama süresi tespit edilen numune ile dolu vicat halkası ters çevrilerek taban plakası ile temas eden yüzey üste getirilerek priz sona erme süresi tayini yapılmıştır. Deneye başlandığı andan itibaren iğnenin ilk 0,05 mm kadar pastaya battığı ana kadar geçen süre en yakın 5 dakikaya yuvarlatılarak priz sona erme süresi olarak kaydedilmiştir.

3.2.9. Hacim Genleşmesi Deneyi

Hacim genleşmesi deneyi TS EN 196-3 “Çimento Deney Metotları – Bölüm 3: priz süresi ve genleşme tayini” standardına göre gerçekleştirilmiştir (TS EN 196-3, 2010). Le Chatelier kalıpları ve cam levhalar yağlandıktan sonra kalıplar cam levhalar üzerine yerleştirilmiştir. Kıvam deneyinde belirlenen MTK ve BPC miktarı kullanılarak numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan çimento pastası kalıbın içine doldurulmuş ve kalıbın üst yüzeyi düzeltildikten sonra cam levha ve ağırlık yerleştirilerek kapatılmıştır. Hazırlanan numuneler 24 saat nem dolabında muhafaza edilmiştir. 24 saat sonra haklanın kancası açılmış ve hemen sonra çubuk uçları arasındaki açıklık 0,5 mm hassasiyetle ölçülmüştür. İkinci ölçüm ise kalıp içerisindeki örnekler 3 saat boyunca kaynatma kazanında kaynatıldıktan ve laboratuvar ortamında $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ ye kadar soğutulduktan sonra yapılmıştır. Son ve ilk okumaların farkı alınarak mm cinsinden toplam hacim genleşmesi kaydedilmiştir.

3.2.10. Eğilme ve Basınç Dayanımı Deneyi

Basınç dayanımı deneyleri için harç karışımları hazırlanırken; TS EN 196-1“Çimento Deney Metotları – Bölüm1: Dayanım tayini” standardına göre her bir harç karışımında

450 g çimento, 1350 g standart kum ve 225 ml su kullanılarak otomatik harç karıştırma makinesinde karıştırılmıştır. Referans ve %5, 10, 15, 20, 25 ve %30 MTK ikame oranlarına sahip her bir karışım için su/çimento oranı 0,50 olarak belirlenerek malzeme miktarları hazırlanmıştır. Hazırlanan harçlar 40x40x160 mm boyutlarında dikdörtgenler prizması şeklinde üç gözlü kalıplara dökülmüştür. Örnekler daha sonra sarsma cihazında bir dakika süre sarsılarak harcın kalıplara yerleştirilmiştir. Hazırlanan örnekler laboratuvar ortamında 24 saat bekletilmiş ve bu sürenin sonunda kalıplardan çıkarılarak dayanım deneylerine kadar 20 ± 2 °C sıcaklıktaki suda kür edilmiştir. 2, 7, 28, 56 ve 90. günlerde örnekler sudan çıkarılarak TS EN 196-1 standardına göre eğilme ve basınç dayanımı deneylerine tabi tutulmuştur (TS EN 196-1, 2012).

Referans (R) ve MTK ikameli çimento harç örneklerinin hazırlanmasında kullanılan malzeme miktarları ve kodları Çizelge 3.2’ de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Referans ve MTKL ikameli çimento harç örneklerine ait karışım oranları ve kodları

Kod	MTKL İkame Miktarı	Çimento Miktarı (gr)	MTKL Miktarı (gr)	Su Miktarı (ml)	W/C
R	% 0	450	0	225	0,50
K1	% 5	427.5	22,5	225	0,50
K2	%10	405	45	225	0,50
K3	%15	382.5	67,5	225	0,50
K4	%20	360	90	225	0,50
K5	%25	337.5	112,5	225	0,50
K6	%30	315	135	225	0,50

Çimento eğilme ve basınç dayanımı deneyi; Referans ve % 5, 10, 15, 20, 25 oranlarında MTK ile ikame edilen her bir grup çimento harcı için 2, 7, 28, 56 ve 90 gün kür havuzunda bekletilen örnekler üzerinde TS EN 196-1 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Prizma örnekleri 50 ± 10 N/s yükleme hızı ile hızı test edilmiştir. Örnek kırıldığı anda uygulanan kuvvet (F_f) kaydedilmiştir. İki parçaya ayrılmış olan yarım prizmalar üzerinde 2400 ± 200 N/s yükleme hızı ile basınç dayanımı deneyi

gerçekleştirilmiştir. Örnek kırıldığı anda uygulanan en büyük kuvvet (F_c) kaydedilmiştir.

3.2.11. XRD Spektroskopisi

Kimyasal analizler; Çimento, katkı çimento ve puzolanların kimyasal analizleri (XRF) ARL marka 8680 S model X-Ray spektrometresi ile TS EN 196-2'e göre Mersin Çimsa Çimento'da yapılmıştır. Puzolanların reaktif SiO_2 (RS) deneyi ise HCl (%36) ve KOH (%37) kullanılarak TS EN 196-2'e göre yapılmıştır.

Minerolojik analizler; Referans çimentoların, MTKL ve hidratasyon sonrası elde edilen örneklerin mineralojik analizi, Rikagu marka miniflex model XRD (X-Işınları difraksiyonu) cihazı ile $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak $10-70^\circ$ açı aralığında $1^\circ/dk$ çekim hızı ile Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği laboratuvarında tespit edilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. XRD analizi için numune hazırlanması

3.2.12. FT-IR Spektroskopisi

Moleküler yapı analizleri; Referans çimentoların, MTKL ve hidratasyon sonrası elde edilen örneklerin kafes ve moleküler yapısının belirlenmesi için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri yapılmıştır.

Bu testler Shimadzu marka IRPrestige 21 model FT-IR cihazı kullanılarak Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analiz için yaklaşık 1 mg numune $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ATR cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. FT-IR analizlerinin yapılması

3.2.13. DTA-TGA Spektroskopisi

Simultane Termal Analizler; Hidratasyon sonrası elde edilen örneklerin simultane termal analizleri (STA), 20 °C/dk ısıtma hızı ile 1000 °C maksimum sıcaklığa çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerde azot gazı ve yaklaşık 50 mg'lık örnekler kullanılmıştır. DTA-TGA analizleri Shimadzu marka DTG 60H model cihaz kullanılarak Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 DTA-TGA analizlerinin yapılması

3.2.14. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Spektroskopisi

Mikroyapıların incelenmesi; Hidratasyon sonrası elde edilen referans BPC ve MTK ikameli çimento hamurlarının 28. gündeki mikro yapı çalışmaları farklı büyütme oranlarında FEI marka Quanta FEG 250 model cihaz kullanılarak Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7). Ölçümlerde Şekil 3.6'da verilen çimento hamuru örneklerinden alınan parçalar üzerinde yapılmıştır. Ayrıca mikro yapı incelemeleri sırasında noktasal bölgelerde Enerji dağılımlı X-ışınları (EDS) analizi ile hidratasyon ürünleri analiz edilmiştir.



Şekil 3.7 Çimento örneklerinde SEM ve EDS analizlerinin yapılması

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

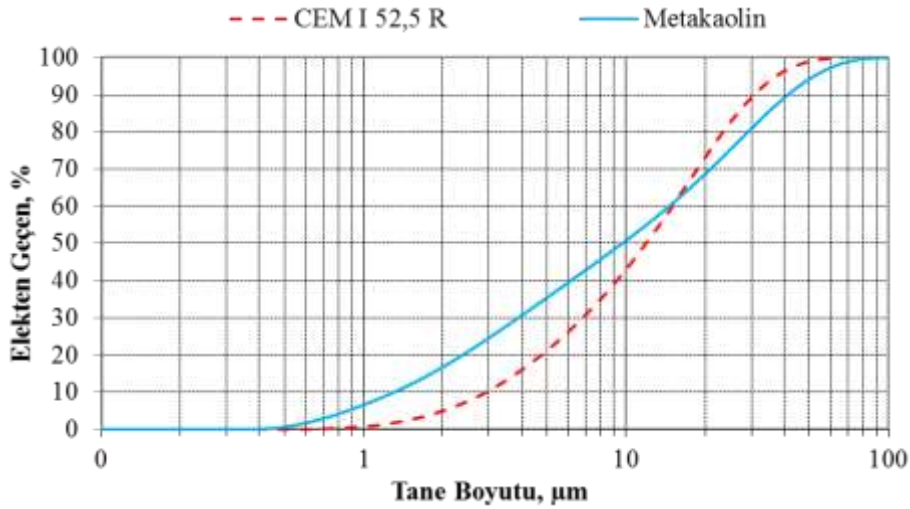
Bulgular ve tartışma bölümü malzemelere uygulanan analizler, mukavemet deneyleri ve Spektroskopik analizler olmak üzere başlıca üç bölümden oluşmaktadır.

4.1. MALZEMELERE UYGULANAN ANALİZLER

Malzemelere fiziksel, minerolojik ve moleküler analizler uygulanmıştır. Elde edilen sonuçları gösterir çizelge ve şekiller analizlerin ilgili bölümlerinde verilmiştir.

4.1.1. Fiziksel Özellikler

Çalışmada kullanılan malzeme ve karışımların fiziksel analiz olarak tane boyut dağılımı, özgül yüzey alanı (Blaine) değerleri, özgül ağırlıkları, su ihtiyacı, genleşme miktarı ile priz bitiş ve başlangıç süreleri belirlenmiştir. BPC ve MTK'nın lazer tane dağılım cihazıyla belirlenen tane boyut dağılımları grafiği Şekil 4.1'de, boyut analiz sonuçları Çizelge 4.1'de, yine aynı hammaddelerin ve MTK ikameli çimentoların fiziksel özellikleri ise Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. BPC ve MTK'nın tane boyut analizi sonuçları

Çizelge 4.1. Lazer boyut analiz sonuçları

Elekten Geçen (%)	Tane Boyutu (μm)	
	BPÇ	MTK
Dv10	2,93	1,38
Dv20	4,90	2,40
Dv40	9,20	6,00
Dv50	12,00	10,24
Dv60	16,00	16,00
Dv80	24,00	29,00
Dv90	31,10	41,87

Çizelge 4.2. Malzemelerin fiziksel özellikleri

Karışım No	90 μm Bakiye	45 μm Bakiye	Özgül Ağırlık g/cm^3	Özgül Yüzey Alanı, Blaine (cm^2/g)
MTK	0	1.0	2,59	9180
REF	0	1.4	3.08	4660

Tane boyut analiz değerlerine bakıldığında, MTK'nın BPÇ'ye göre daha ince tane yapısına sahip olduğu görülmektedir. BPÇ ve MTK %90 elek altı oranlarına göre sırasıyla 31 ve 41 μm , %50 elek altı oranında 12 ve 10 μm , %20 elek altı oranında ise 2.4 ve 4,9 μm tane boyutlarına sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1). 15 μm altında MTK'nın daha küçük tane boyutuna sahip olduğu 15-100 μm aralığında ise göreceli olarak BPÇ'nin daha küçük tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Ancak Blaine değerlerine göre MTK'nın BPÇ'ye göre 2 katı daha fazla özgül yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 4.2). BPÇ'nin özgül ağırlığı $3,08 \text{ g}/\text{cm}^3$ ile MTK'ya göre daha yüksek özgül ağırlığına sahip olduğu görülmektedir.

4.1.2. Kimyasal Özellikler

Çalışmada kullanılan BPÇ ve MTK'nın kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir. Ayrıca BPÇ'nin kimyasal analizinden Bogue formülüne göre mineralojik yapısı hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3. BPC ve MTK'nın kimyasal analiz sonuçları

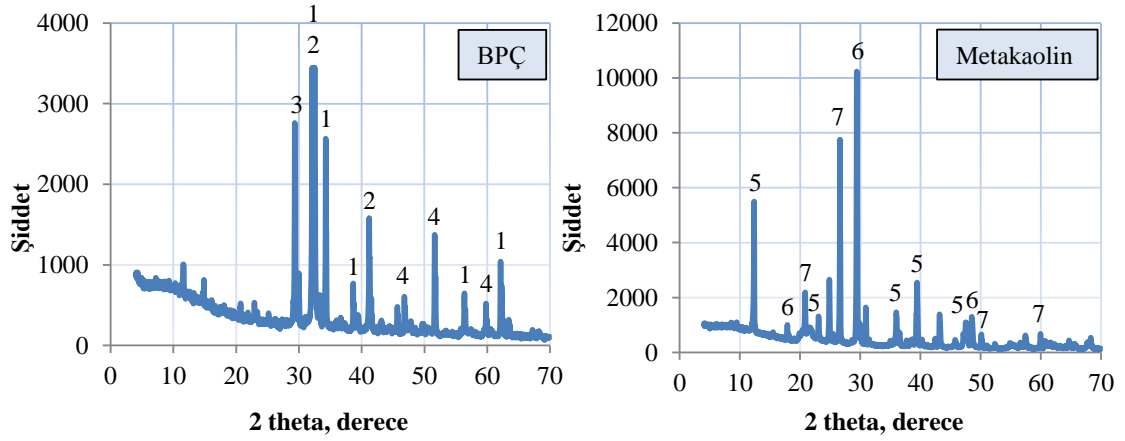
Kimyasal kompozisyon (%)	BPC	Metakaolin	TS EN 197-1 Limitleri
SiO ₂	21,6	35,62	-
Al ₂ O ₃	4,05	11,11	-
Fe ₂ O ₃	0,26	0,289	-
CaO	65,7	24,19	-
MgO	1,30	0,22	-
SO ₃	3,30	1,79	Mak. % 4
Na ₂ O	0,30	0,04	-
K ₂ O	0,35	0,66	-
Cl	0,01	0,013	Mak.% 0,1
S.CaO	1,60	-	-
Çözünmeyen Kalıntı	0,18	53,45	Mak. % 5
Kızdırma Kaybı	3,20	17,71	Mak. % 5

Deneylerde kullanılan malzemelerin kimyasal kompozisyonlarına göre BPC yüksek oranda CaO içerirken, düşük oranda Al₂O₃, Fe₂O₃ ve MgO bileşiklerinden oluşmaktadır. BPC nin TS EN 197-1 standardında kimyasal içerikler açısından belirtilen sınır şartlarını taşıdığı görülmektedir. MTK'nın ana bileşeni ise SiO₂'dir. MTK'daki potasyum oksit'in (K₂O) sodyum oksit'den (Na₂O) daha yüksek miktarda olması K⁺ iyonlarınca zengin olduğunu göstermektedir.

Ayrıca metakaolinin de FeO miktarı bakımından BPC ye çok yakın bir değere sahip olduğu, beyaza yakın renginden dolayı özellikle mimari beton uygulamalarında BPC ile birlikte kullanılabilir bir puzolan olduğu görülmektedir (TS EN 197-1 2002).

4.1.3. XRD Analizleri

XRD analizleri çalışmada kullanılan BPC ve metakaolinin mineralojik yapısını belirlemek amacıyla yapılmıştır (Şekil 4.2)



Şekil 4.2. BPC ve metakaolinin XRD analizi

[1: C₃S-Alit (3CaOSiO₃), 2: C₂S-Belit (2CaOSiO₃), 3: C₃A-Trikalsiyum alüminat (3CaO. Al₂O₃), 4: Brownmillerit (Ca₂(Al,Fe³⁺)₂O₅), 5: Kaolinit ((Al₂Si₂O₅(OH)₄), 6: Alunit (K(Al₃(SO₄)₂(OH)₆), 7: Kuvars (SiO₂)]

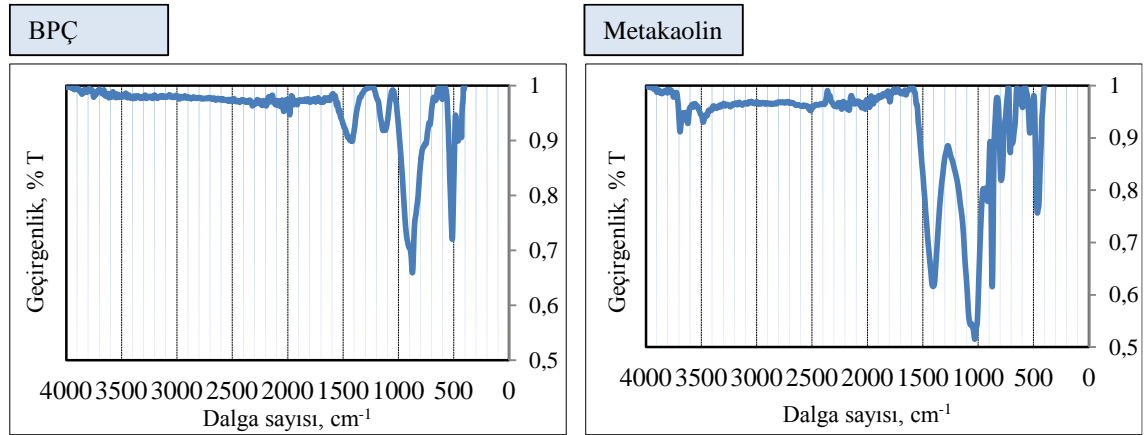
BPC ana bileşenlerini alit, belit, trikalsiyum alüminat ve brownmillerit oluşturmaktadır (Şekil 4.2). Metakaolinin mineralojik bileşimine ait XRD'ye göre genellikle kristal fazların olduğu görülmektedir.

MTK'da alüminyum silikatlar mullit (3Al₂O₃.2SiO₂) (Şekil 4.2) oluştururken, yapıdaki SiO₂ ayrıca kuvars formunda bulunmaktadır. Demir ise hematit (Fe₂O₃) minerali olarak bulunmaktadır. Yapıdaki K⁺ elementi feldspat minerali olan sanidinden gelmektedir. Aynı zamanda MTK'da camsı fazın 2θ'nın 18-33° arasında maksimum duruma geldiği görülmüştür. Dolayısıyla camsı fazın kuvars kristalinin maksimum pikine yakın olması nedeniyle silissi bir karakter taşıdığı anlaşılmaktadır.

4.1.4. Moleküler Analizler

FT-IR analizleri tanecikteki molekül gruplarını tanımlamak için kullanılabilir. Bu amaçla yapılan çimento ve puzolanlarla ilgili FT-IR çalışmalarında infrared spektrumu başlıca 4 geniş band bölgesinde değerlendirilmiştir. Bunlar Si-Al, S, C ve OH bağındaki hareketlerine karşı gelen piklerden oluşmaktadır (Puertas ve diğ. 2004, Gomes ve Ferreira 2005). Ayrıca, bu dalga boyundaki titreşim sayıları aralarındaki farklar bölgesel

olarak değerlendirilebilir. Yapılan analizlerle elde edilen FT-IR sonuçlarından moleküllerin yüzey yapıları belirlenmiş ve Şekil 4.3'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.3. BPC ve metakaolinin FT-IR spektrumları

FT-IR spektroskopisinde katı kafeslerini oluşturan atomların titreşimleri $400-1600\text{ cm}^{-1}$, moleküler titreşimler ise $1600-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülmektedir. BPC'nin FT-IR analizi sonucunda $431, 517, 621, 879, 1148$ ve 1451 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim pikleri görülmektedir (Şekil 4.3). Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağları 431 ve 517 cm^{-1} dalga sayısında titreşim pikleri vermektedir. Kafes yapılarındaki Si-O bağları 879 cm^{-1} dalga sayısında titreşim piki şeklindedir. PC'de alçıyı gösteren Kükürt-Oksijen bağları (S-O) 621 ve 1148 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir. CO_3^{2-} ise 1451 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir (Govin ve diğ. 2006, Gomes ve Ferreira 2005).

Metakaolinin FT-IR spektroskopisi sonucunda absorbe su ile alümina silikatların varlığına rastlanmıştır. Metakaolinin FT-IR analizi sonucunda $468, 537, 602, 712, 796, 874, 1036, 1416, 3490, 3625$ ve 3696 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim pikleri görülmektedir (Şekil 4.3). FTIR analizi ile elde edilen spektrumlardan Si-O bağları $468, 602, 712$ ve 1036 cm^{-1} , Al-O-Si bağları 537 cm^{-1} , Si-O-Si bağları 796 cm^{-1} , Al-O-H bağları 918 cm^{-1} , Al-O-Al bağları 1036 ve 1077 cm^{-1} , Si-H bağları 1942 ve 1953 cm^{-1} , OH bağları ise $3490, 3625$ ve 3690 cm^{-1} titreşim piklerinde görülmektedir (Yılmaz ve diğ., 2009).

4.2. ÇİMENTO HAMURU ÖRNEKLERİNE UYGULANAN DENEYLER

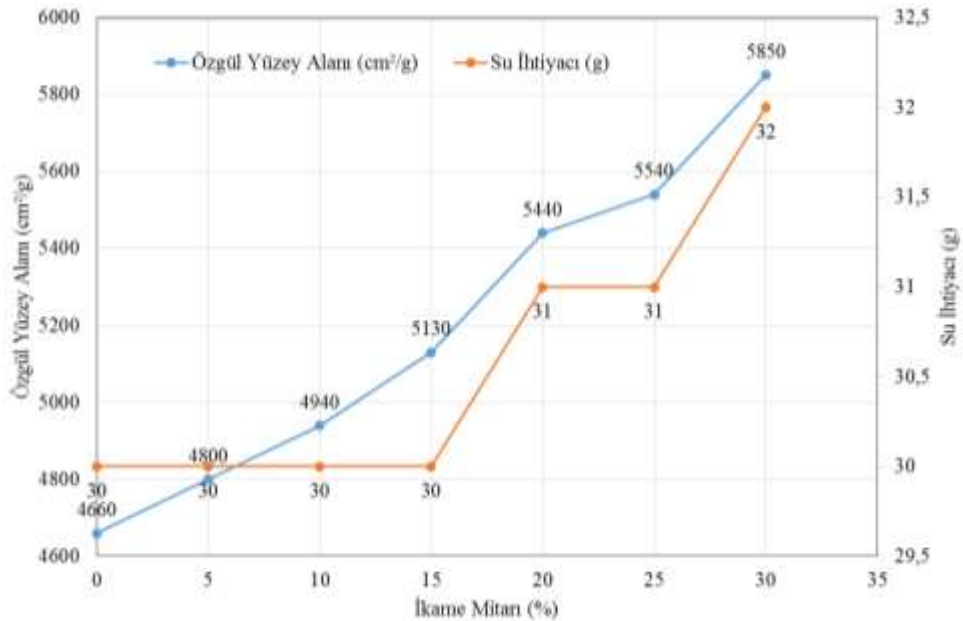
Çimento hamuru örneklerine su ihtiyacı ve priz süreleri, hidrasyon gelişimi ve mikro yapı deneyleri yapılmıştır. Gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Çimento hamuru örneklerine ait deney sonuçları

Karışım No	90 µm Bakiye	45 µm Bakiye	Özgül Ağırlık g/cm ³	Özgül Yüzey alanı, Blaine (cm ² /g)	Priz. Baş. (dak)	Priz. Sonu (dak)	Su İhtiyacı %	Genleşme (mm)
REF	0	1.4	3.08	4660	95	110	29.90	1.00
K1	0	1.6	3.04	4800	100	115	30.00	1.00
K2	0	1.2	3.00	4940	100	115	30.00	1.00
K3	0	1.3	2.98	5130	100	115	30.30	1.00
K4	0	1.3	2.96	5440	100	120	30.60	1.50
K5	0	1.2	2.91	5540	105	125	31.10	1.00
K6	0	1.1	2.9	5850	110	130	31.60	0.50

4.2.1. Özgül Yüzey Alanı ve Su İhtiyacı Sonuçları

MTK'nin, hazırlanan referans ve MTK ikameli çimento hamurlarının özgül yüzey alanı ve TS EN 196-3'e göre su ihtiyacı Çizelge 4.4'te verilmiştir. BPC'ye göre yaklaşık iki katı fazla inceliğe sahip olan MTK'nin ikame miktarı arttıkça karışımlarında özgül yüzey alanının belirgin bir şekilde artış göstermektedir. Özgül yüzey alanlarındaki artışa bağlı olarak karışım suyu ihtiyacında da bir artış olduğu görülmektedir. Karışımların özgül yüzey alanı ve su ihtiyacını gösteren grafik Şekil 4.4'te verilmiştir (TS EN 196-3, 2002).



Şekil 4.4. Özgül yüzey alanı ve su ihtiyacı ilişkisi

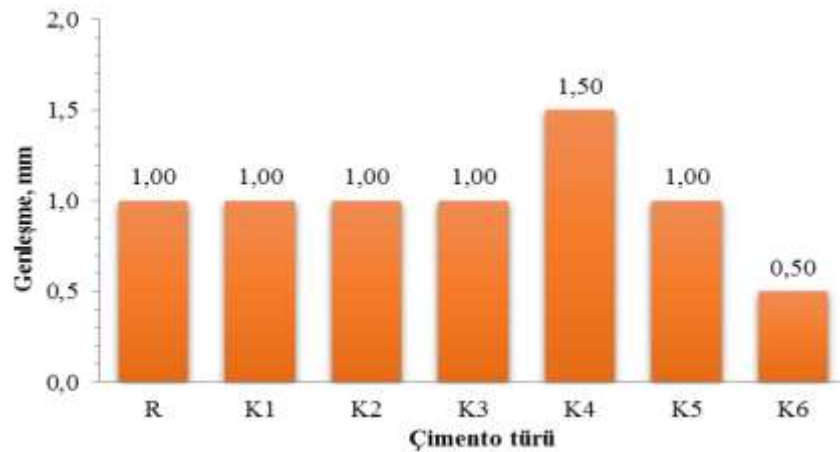
Çimentoya katılan MTK oranı arttıkça işlenebilirlik ve dolayısıyla özdeş kıvamın elde edilebilmesi için gereken su miktarı %15 MTK ikamesine kadar bir artış olmadığı ancak %20, 25 ve 30 oranında MTK ikamelerinde referans çimentoya göre sırasıyla %3, %3 ve %6 oranında bir su artışının olduğu görülmüştür (Çizelge 4.5). %15 ikameli karışımlarda özgül yüzey alanında %9,2 oranında bir artış olmasına karşın işlenebilirlik açısından azalma meydana gelmediği ve çimentoda su miktarının artırılmasına gerek olmadığı, %20 ikame oranından sonra özgül yüzey alanında %14-20 arasında bir artış olduğu bunun ise su ihtiyacında %3-6 arasında bir artışa neden olduğu görülmektedir. Bu durum MTK'nın özellikle %15 oranına kadar hiçbir su artışına neden olmadan güvenle kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.5. Özgül yüzey alanı ve su ihtiyacındaki artış oranları

İkame Miktarı (%)	Özgül Yüzey Alanı (cm ² /g)	Su İhtiyacı (g)	Ö.Yüzey Alanı Artış Oranı (%)	Su İhtiyacı Artış Oranı (%)
0	4660	30	0.0	0.00
5	4800	30	2.9	0.00
10	4940	30	5.7	0.00
15	5130	30	9.2	0.00
20	5440	31	14.3	3.23
25	5540	31	15.9	3.23
30	5850	32	20.3	6.25

4.2.2. Genleşme Sonuçları

TS EN 196-3'e göre referans ve metakaolin ikameli çimento hamurlarının genleşme değerleri Çizelge 4.6 da verilmişti. Genleşme değerlerine ait grafik ise Şekil 4.5'te görülmektedir.

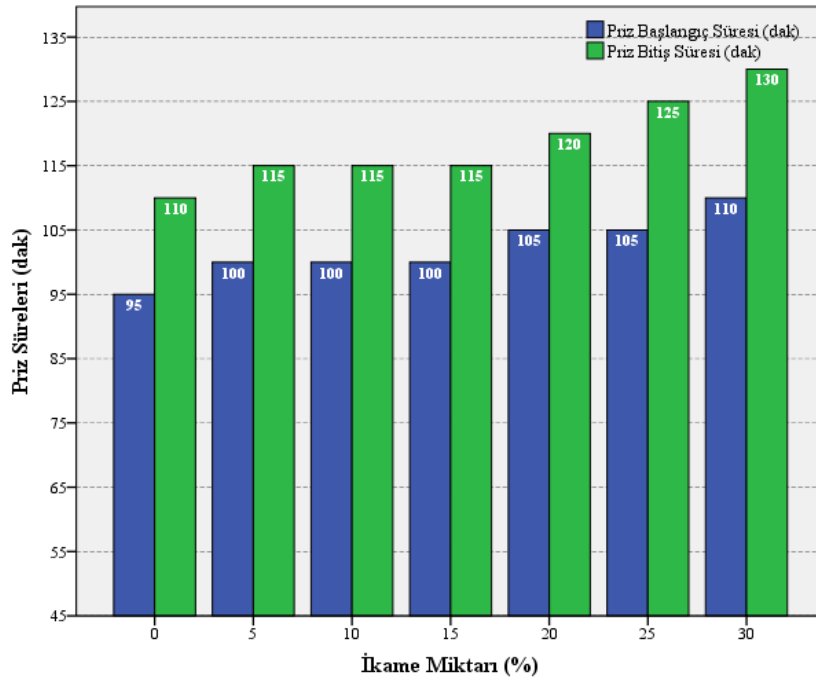


Şekil 4.5. Referans ve metakaolin ikameli çimento hamurlarının genleşme değerleri

Hazırlanan referans ve MTK ikameli çimento hamurlarının TS EN 196-3'e göre genişleme değerleri Tablo 3'te verilmiştir (TS EN 196-3, 2002). Çimentoda özellikle standardın belirlediği limitlerden fazla miktarda bulunan MgO ve CaO zamanla çimento hamurunda genişmeye yol açmaktadır. Bu genişmeler beton içerisinde çatlak hasarlarına neden olmakta ve durabiliteyi önemli ölçüde azaltmaktadır. Çimentodan kaynaklanan hacim genişmelerini belirlemek için Le Chatelier deneyi yapılmış ve deney sonuçlarına göre genişleme değerleri tüm çimento hamurlarında 0 ile 1,5 mm arasında meydana geldiği görülmüştür. Tüm çimento hamurlarında hacim genişleme değerlerinin TS EN 196-3'te belirtilen 10 mm sınır değerinden düşük çıktığı ve çimento hamurları arasında genişleme açısından belirgin bir fark olmadığı görülmüştür (TS EN 196-3, 2002).

4.2.3. Priz Başlangıç ve Bitiş Süresi Sonuçları

TS EN 196-3'e göre referans ve MTK ikameli çimento hamuru örneklerine yapılan deneylerden elde edilen priz başlama ve priz sonu sürelerine ait sonuçlar Çizelge 4.4'te verilmiştir (TS EN 196-3, 2002). Ayrıca ortalama priz başlangıç ve bitiş sürelerini belirten grafik Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6. Çimento hamurlarının priz süreleri

Priz başlangıç ve bitiş sürelerine ilişkin yapılan deneyler sonuçları incelendiğinde priz başlama/bitiş sürelerinin 95/110 dakika ile referans çimento hamurunda en düşük değere sahip olduğu görülmektedir. Referans örneğe göre diğer tüm ikame oranlarında priz başlama sürelerinde göreceli bir artış olduğu söylenebilir. Ancak %5, %10 ve %15 oranında MTK ikameli karışımlarda referans örneğe göre bir miktar artış olmakla beraber, priz süresinin %20 ikame oranına kadar değişmediği görülmektedir. Priz başlama/bitiş süreleri açısından 110/130 dakika ile %30 MTK ikameli karışımın en uzun sürelere sahip olduğu görülmektedir. Diğer bir ifadeyle MTK ikamesi ile priz başlangıç ve bitiş sürelerinde bir artış meydana geldiği söylenebilir.

Genel olarak priz süreleri değerlendirildiğinde tüm çimento hamuru örneklerinde TS EN 197-1 standardında belirtilen minimum priz başlama süresinin (45 dakika) üzerinde olduğu görülmektedir (TS EN 197-1 2002). Priz süresinin uygun aralıklarda olmasından dolayı da taze betonun taşınmasında ve yerleştirilmesinde güçlük çekilmeyeceği, dayanımın istenilen zaman aralığında kazanılabileceği söylenebilir (Rytwo ve diğ. 2002).

4.3. ÇİMENTO HARÇ ÖRNEKLERİNE UYGULANAN DENEYLER

4.3.1. Puzolanik Aktivite Sonuçları

Çalışma kapsamında kullanılan MTK'nın puzolanik aktivitesini belirlemek amacıyla ASTM C311 standardına göre gerçekleştirilen puzolanik aktivite testi sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Puzolanik aktivite testi sonucunda MTK'nın 7. gündeki aktivite indeksi %77, 28. gündeki aktivite indeksi ise %82 çıkmıştır. Bu sonuçlara göre MTK'nın puzolan olarak değerlendirilebilecek bir malzeme olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.6. Puzolanik aktivite testi sonuçları

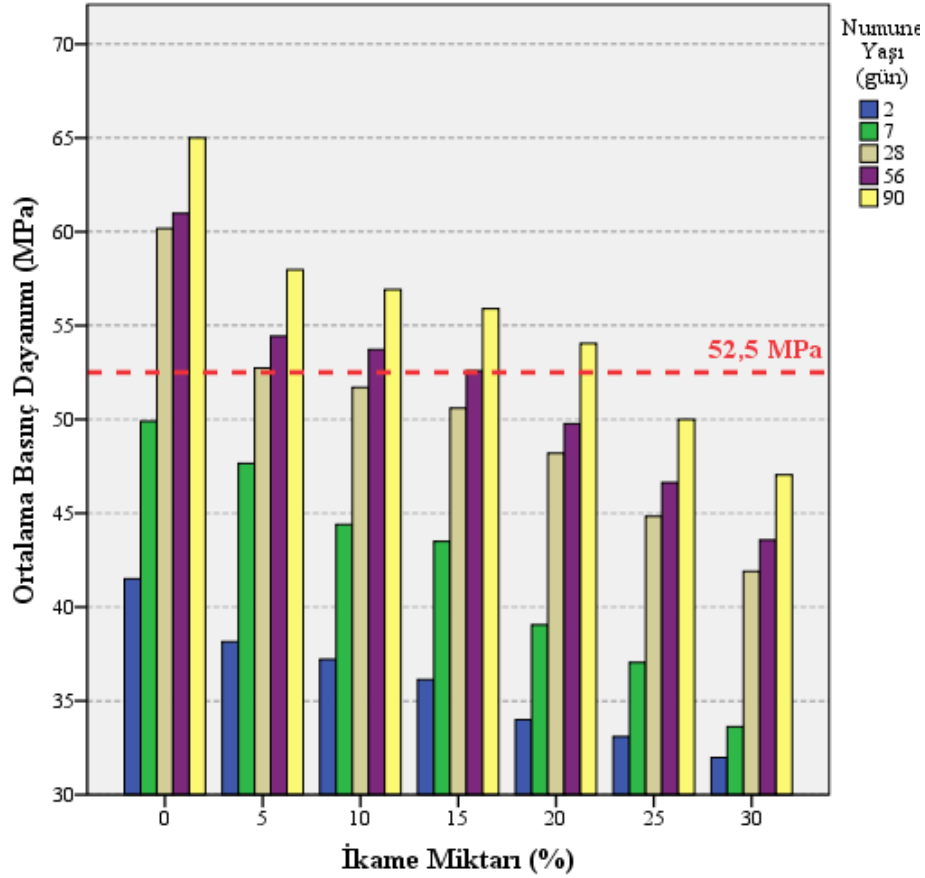
Örnek Yaşı (gün)	Örnek Bilgisi	Basınç Dayanımı Değerleri (Mpa)			Ort. Basınç Dayanımı (Mpa)	Aktivite İndeksi (%)
7	Referans	39,41	37,79	34,87	37,36	100
	%20 MTK ikameli	29,16	28,71	28,58	28,82	77,14
28	Referans	43,20	44,37	42,41	43,33	100
	%20 MTK ikameli	34,55	36,86	35,90	35,77	82,56

4.3.2. Basınç Dayanımı Sonuçları

Farklı ikame oranlarında üretilen BPC çimento harç numuneleri üzerinde TS EN 196-1 standardına uygun olarak basınç dayanımı deneyi gerçekleştirilmiş ve elde edilen dayanım değerlerine ait açıklayıcı istatistikler Çizelge 4.7’de verilmiştir. Ayrıca ortalama basınç dayanımı değerlerine ait grafik Şekil 4.7’de görülmektedir.

Çizelge 4.7. Basınç dayanımı değerlerine ait açıklayıcı istatistikler

Numune Yaşı (Gün)	İkame Miktarı (%)	N	Ortalama Basınç Dayanımı (MPa)	Std. Hata	%95 Güven Aralığında		Minimum	Maximum
					Alt Sınır	Üst Sınır		
2	0	5	41,5000	0,26268	40,7707	42,2293	41,00	42,50
	5	5	38,1560	0,16228	37,7054	38,6066	37,78	38,60
	10	5	37,2200	0,15297	36,7953	37,6447	36,70	37,60
	15	5	36,1360	0,18627	35,6188	36,6532	35,70	36,70
	20	5	34,0000	0,38859	32,9211	35,0789	33,40	35,50
	25	5	33,0900	0,10770	32,7910	33,3890	32,80	33,35
	30	5	31,9760	0,08588	31,7375	32,2145	31,70	32,20
7	0	5	49,9000	0,44609	48,6614	51,1386	49,00	51,30
	5	5	47,6500	0,31702	46,7698	48,5302	46,40	48,10
	10	5	44,4000	0,12247	44,0600	44,7400	44,00	44,70
	15	5	43,5000	0,20187	42,9395	44,0605	43,00	43,95
	20	5	39,0500	0,08062	38,8262	39,2738	38,80	39,30
	25	5	37,0500	0,20125	36,4913	37,6087	36,40	37,60
	30	5	33,6260	0,08588	33,3875	33,8645	33,30	33,80
28	0	5	60,1760	0,50038	58,7867	61,5653	59,00	61,90
	5	5	52,7400	0,08573	52,5020	52,9780	52,50	52,95
	10	5	51,7100	0,19774	51,1610	52,2590	51,20	52,20
	15	5	50,6000	0,14491	50,1977	51,0023	50,20	51,10
	20	5	48,1960	0,45477	46,9334	49,4586	47,10	49,80
	25	5	44,8260	0,48516	43,4790	46,1730	43,10	46,10
	30	5	41,9000	0,29496	41,0811	42,7189	41,20	42,70
56	0	5	60,9833	0,82782	57,4215	64,5451	59,65	62,50
	5	5	54,4333	0,18559	53,6348	55,2319	54,20	54,80
	10	5	53,7267	0,19675	52,8801	54,5732	53,40	54,08
	15	5	52,5933	0,20987	51,6903	53,4963	52,30	53,00
	20	5	49,7667	0,81921	46,2419	53,2915	48,50	51,30
	25	5	46,6333	0,70553	43,5977	49,6690	45,30	47,70
	30	5	43,5667	0,60645	40,9573	46,1760	42,50	44,60
90	0	5	65,0000	0,41593	63,8452	66,1548	63,80	66,30
	5	5	57,9700	0,21541	57,3719	58,5681	57,60	58,80
	10	5	56,9200	0,23537	56,2665	57,5735	56,10	57,50
	15	5	55,8920	0,06800	55,7032	56,0808	55,70	56,08
	20	5	54,0460	0,55065	52,5171	55,5749	52,80	55,60
	25	5	50,0000	0,43474	48,7930	51,2070	48,60	51,30
	30	5	47,0400	0,40324	45,9204	48,1596	45,60	48,00



Şekil 4.7. Ortalama basınç dayanımı değerlerine ait grafik

Çimentolu kompozitlerde puzolan kullanımıyla betonun erken dayanımında bir düşüş olması beklenmekte, ileriki yaşlardaki dayanımlarının ise katkısız çimento harç örneklerinin sonuçlarına ulaşması hatta bunları geçmesi beklenmektedir (Ernst ve diğ. 2000, Canpolat ve Yılmaz 2006).

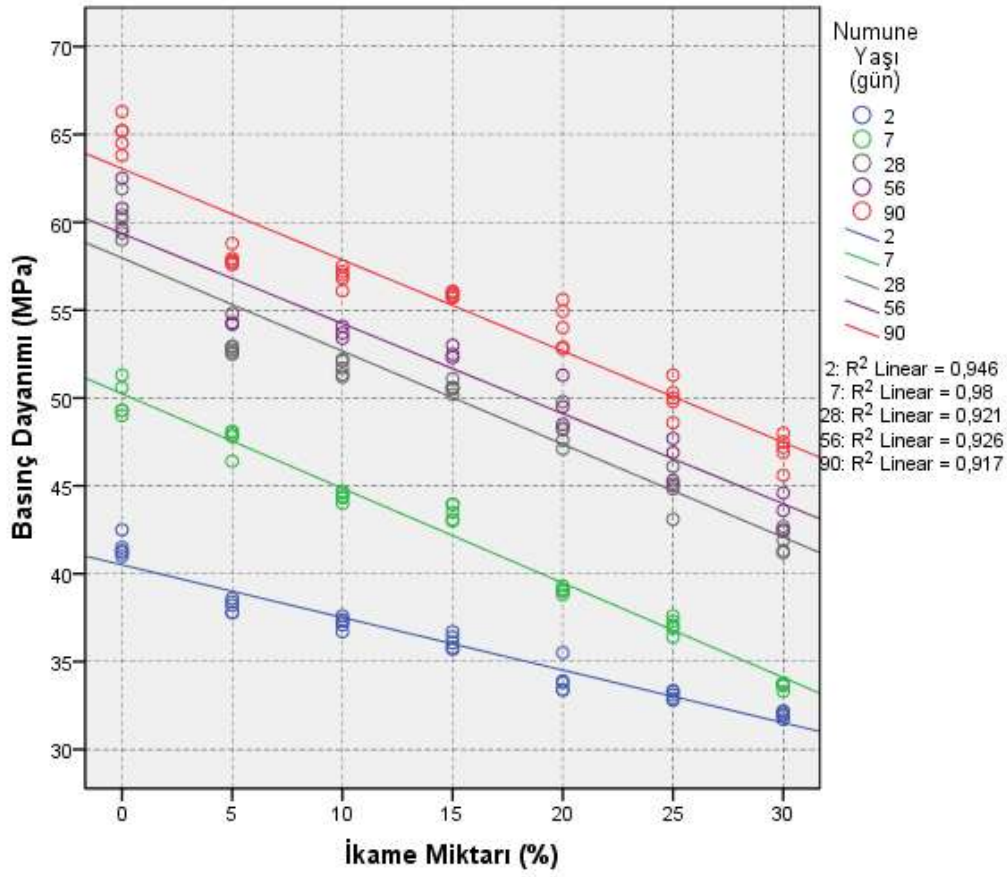
Elde edilen basınç dayanımları incelendiğinde referans BPC'nin bütün yaşlarda ikameli çimento hamurlarına göre daha iyi dayanım sonuçları verdiği görülmektedir. MTK ikame oranına bağlı olarak MTK ikame oranı arttıkça çimento hamurlarının dayanım değerlerinde azalmaların meydana geldiği tespit edilmiştir. MTK ile ikame edilen çimentoların referans çimento hamuruna göre dayanım değerlerinde farklılıklar meydana gelmektedir. Bunun nedeni, tane boyutları ve özgül yüzey alanları ve hidrasyon süreçlerindeki farklılıklar olduğu söylenebilir. (Koçak 2008)

Ancak % 5 MTK ikameli çimentonun standartlarda belirtilen 52,5 MPa'lık dayanım değerine ulaştığı görülmektedir. Diğer taraftan MTK ikameli tüm çimentolarda

puzolanik reaksiyondan dolayı 56. ve 90. günlerdeki dayanım değerlerinde önemli artışların olduğu görülmektedir. Özellikle %10, %15, %20 oranında MTK ikameli çimentoların 28. gündeki dayanım değerlerinin 52,5 MPa'ın altında iken 90. gündeki dayanım değerleri itibariyle standardın belirttiği 52,5 MPa'lık dayanım sınırına ulaştığı tespit edilmiştir. (TS EN 197-1, 2012).

Farklı renklerde yapılabilecek mimari beton uygulamalarında kullanım için ideal bir puzolan olan metakaolinin %20 oranına kadar çimento ile ikame edilerek kullanımı neticesinde ileri yaşlardaki dayanım gelişimi göz önüne alındığında herhangi bir sakınca bulunmadığı söylenebilir. Ayrıca hidrasyon ısısını düşürerek yüksek dayanımlı ve yüksek inceliğe sahip olan BPC kullanımından doğabilecek genleşme ve büzülme çatlaklarının da önüne geçilmesine yardımcı olacaktır.

Ayrıca MTK ikame miktarı ile basınç dayanımı değerleri arasındaki ilişkiyi modelleyebilmek amacıyla, Dayanım-İkame Oranı arasında regresyon analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen regresyon analizi neticesinde dayanımla ikame oranı arasında $Y=a-bx$ model denklemi ile ifade edebileceği lineer ters orantılı bir ilişki olduğu görülmüştür. Dayanım-İkame oranı arasındaki ilişki grafiği Şekil 4.8'de görülmektedir. Ayrıca regresyon analizi sonucunda bulunan regresyon katsayıları ve model tahmin parametreleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Basınç Dayanımı-İkame Oranı arasındaki ilişki grafiği

Çizelge 4.8. Basınç Dayanımı ile MTKL ikame miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eden regresyon model denklemleri

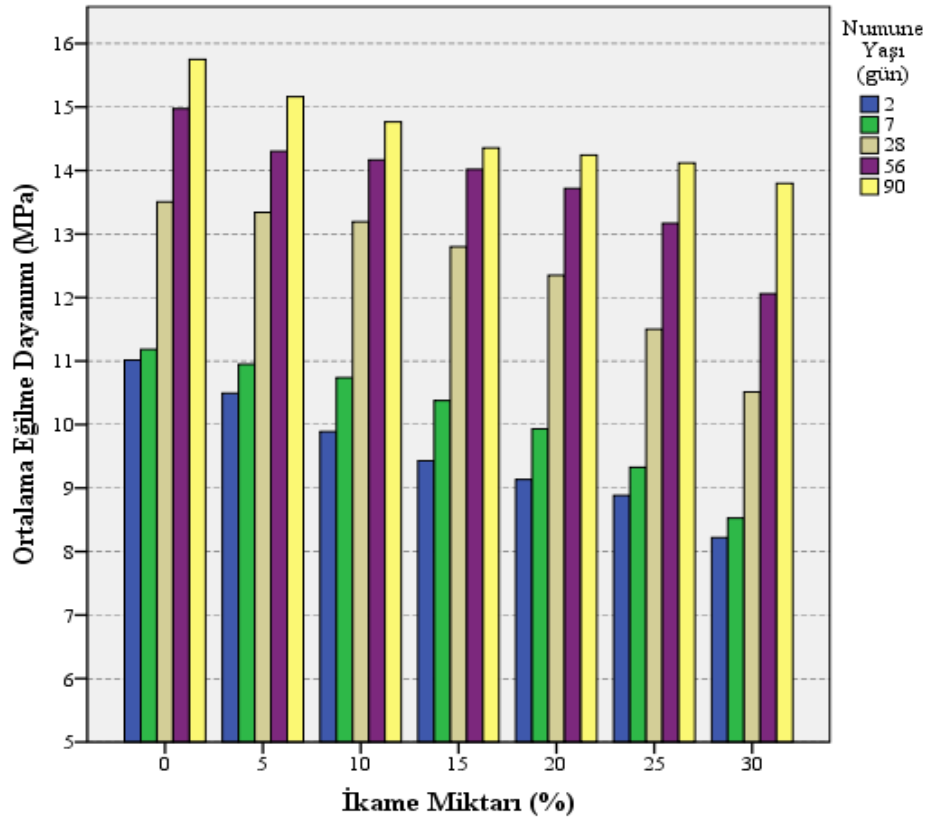
Numune Yaşı (gün)	Model	R	R ²	Tahminin Standart Hatası	a	b
2	Y=a+bX	0,973 ^a	0,946	0,73716	40,503	-0,299
7	Y=a+bX	0,990 ^a	0,980	0,79978	50,244	-0,538
28	Y=a+bX	0,960 ^a	0,921	1,59978	57,968	-0,530
56	Y=a+bX	0,963 ^a	0,926	1,51948	59,366	-0,513
90	Y=a+bX	0,958 ^a	0,917	1,60887	63,055	-0,519

4.3.3. Eğilme Dayanımı Sonuçları

Farklı ikame oranlarında üretilen BPC çimento harç numuneleri üzerinde TS EN 196-1 standardına uygun olarak eğilme dayanımı deneyi gerçekleştirilmiş ve elde edilen dayanım değerlerine ait açıklayıcı istatistikler Çizelge 4.9’da verilmiştir. Ayrıca ortalama eğilme dayanımı değerlerine ait grafik Şekil 4.9’da görülmektedir.

Çizelge 4.9. Eğilme Dayanımı Değerlerine Ait Açıklayıcı İstatistikler

Numune Yaşı (Gün)	İkame Miktarı (%)	N	Ortalama Eğilme Dayanımı (MPa)	Std. Hata	%95 Güven Aralığında		Minimum	Maximum
					Alt Sınır	Üst Sınır		
2	0	3	11,0133	0,17487	10,2609	11,7657	10,80	11,36
	5	3	10,4933	0,09244	10,0956	10,8911	10,33	10,65
	10	3	9,8867	0,13968	9,2857	10,4877	9,70	10,16
	15	3	9,4300	0,08185	9,0778	9,7822	9,27	9,54
	20	3	9,1333	0,01667	9,0616	9,2050	9,10	9,15
	25	3	8,8833	0,11141	8,4040	9,3627	8,73	9,10
7	0	3	11,1833	0,08333	10,8248	11,5419	11,10	11,35
	5	3	10,9500	0,02646	10,8362	11,0638	10,91	11,00
	10	3	10,7367	0,04177	10,5570	10,9164	10,69	10,82
	15	3	10,3767	0,12991	9,8177	10,9356	10,20	10,63
	20	3	9,9300	0,02517	9,8217	10,0383	9,90	9,98
	25	3	9,3267	0,23667	8,3084	10,3450	9,09	9,80
28	0	3	13,5067	0,01202	13,4550	13,5584	13,49	13,53
	5	3	13,3400	0,06000	13,0818	13,5982	13,28	13,46
	10	3	13,1933	0,05207	12,9693	13,4174	13,10	13,28
	15	3	12,8000	0,11547	12,3032	13,2968	12,60	13,00
	20	3	12,3500	0,14295	11,7350	12,9650	12,07	12,54
	25	3	11,5000	0,05132	11,2792	11,7208	11,40	11,57
56	0	3	14,9733	0,01764	14,8974	15,0492	14,94	15,00
	5	3	14,3033	0,01453	14,2408	14,3658	14,28	14,33
	10	3	14,1667	0,02028	14,0794	14,2539	14,13	14,20
	15	3	14,0167	0,03480	13,8669	14,1664	13,96	14,08
	20	3	13,7167	0,19852	12,8625	14,5708	13,32	13,93
	25	3	13,1700	0,04041	12,9961	13,3439	13,10	13,24
90	0	3	12,0600	0,03464	11,9110	12,2090	12,00	12,12
	5	3	15,7500	0,11846	15,2403	16,2597	15,55	15,96
	10	3	15,1600	0,15133	14,5089	15,8111	14,94	15,45
	15	3	14,7667	0,12252	14,2395	15,2938	14,53	14,94
	20	3	14,3567	0,03667	14,1989	14,5144	14,32	14,43
	25	3	14,2433	0,02186	14,1493	14,3374	14,20	14,27
90	25	3	14,1167	0,03756	13,9550	14,2783	14,05	14,18
	30	3	13,7967	0,06642	13,5109	14,0824	13,68	13,91



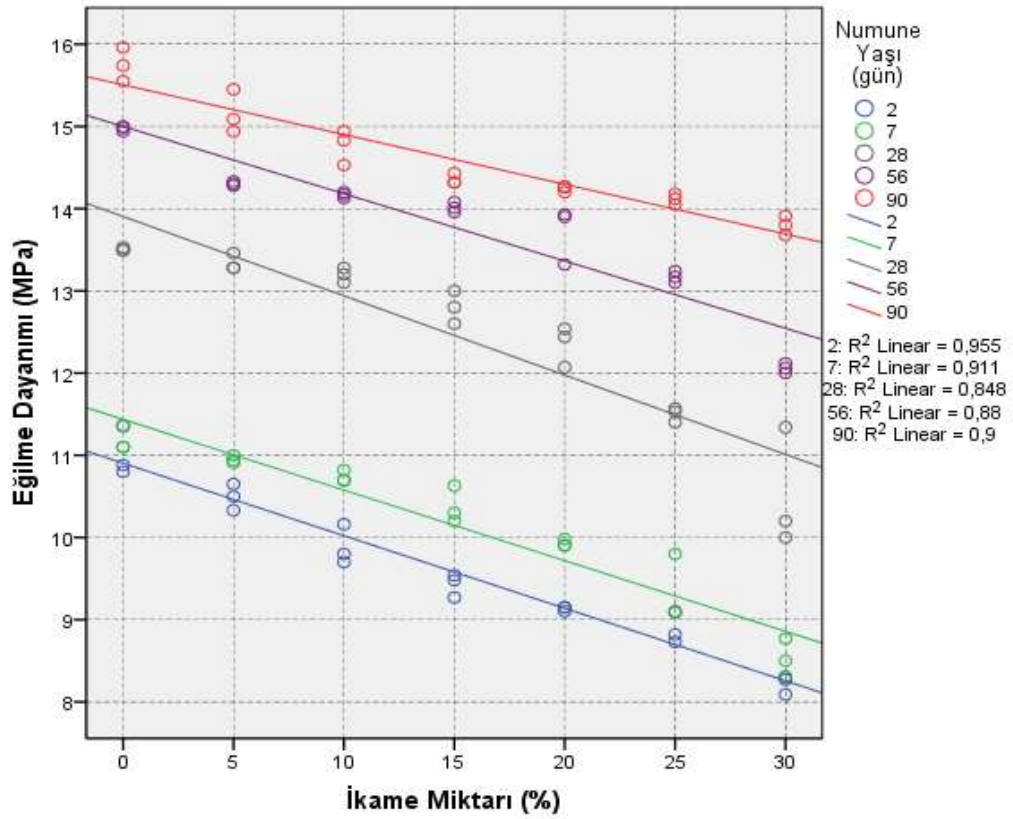
Şekil 4.9. Ortalama eğilme dayanımı değerlerine ait grafik

MTK ikamesi ile BPC karışımlarında Basınç dayanım değerlerine paralel olarak eğilme dayanımlarında da bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir. Ancak 28 günlük dayanım değerlerinde düşüşler daha büyük iken 90 günlük eğilme dayanımı değerlerinde referans numuneye göre dayanım düşüşünün çok az olduğu, MTK puzolanik etkisinden dolayı ilerleyen yaşlarda çimento karışımlarında önemli dayanım artışlarının meydana geldiği görülmektedir.

Ayrıca kullanılan yüksek dayanımlı beyaz çimentodan dolayı 2 ve 7. Günlerdeki dayanım değerleri arasında küçük bir farklılık olduğu, çimentoların 2 günde hızlı bir dayanım artışı sağladığı söylenebilir. Ernst ve diğ., 2000 ile Canpolat ve Yılmaz, 2006 çalışmalarında belirttiği ilerleyen yaşlarda puzolanik etkiden dolayı meydana gelen dayanım artışı eğilme dayanımı verilerinde de görülmüştür. Elde edilen basınç dayanımları incelendiğinde referans BPC'nin bütün yaşlarda ikameli çimento hamurlarına göre daha iyi eğilme dayanımı değerine sahip olduğu görülmektedir. Ancak % 5 ve %10 MTK ikameli çimentoların 28 ve 56. günlerdeki eğilme dayanımı değerlerinin referans çimentoya çok yakın olduğu görülmektedir. Diğer taraftan MTK ikameli tüm çimentolarda puzolanik reaksiyondan dolayı 56. ve 90. günlerdeki eğilme

dayanım değerlerinde özellikle yüksek oranda MTK ikameli olan %20, %25 ve %30 MTK ikameli çimentolarda önemli artışların olduğu görülmektedir. Eğilme dayanımı değerleri bakımından % 30 MTK ikameli çimentonun referans çimentoya göre 90. günde yalnızca %10 oranında daha düşük olduğu, ilerleyen yaşlarda bu farkın puzolanik etkiden dolayı daha da azalabileceği, Eğilme dayanımı değerleri bakımından %30 gibi yüksek bir oranda bile yüksek dayanımlı BPC lere MTK ikame edilebileceği düşünülmektedir.

Ayrıca MTK ikame miktarı ile eğilme dayanımı değerleri arasındaki ilişkiyi modelleyebilmek amacıyla, eğilme dayanımı-ikame oranı arasında regresyon analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen regresyon analizi neticesinde dayanımla ikame oranı arasında basınç dayanımı değerlerinde olduğu gibi $Y=a-bx$ model denklemi ile ifade edebileceği lineer ters orantılı bir ilişki olduğu görülmüştür. Eğilme dayanımı-ikame oranı arasındaki ilişki grafiği Şekil 4.10'da görülmektedir. Ayrıca regresyon analizi sonucunda bulunan regresyon katsayıları ve model tahmin parametreleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

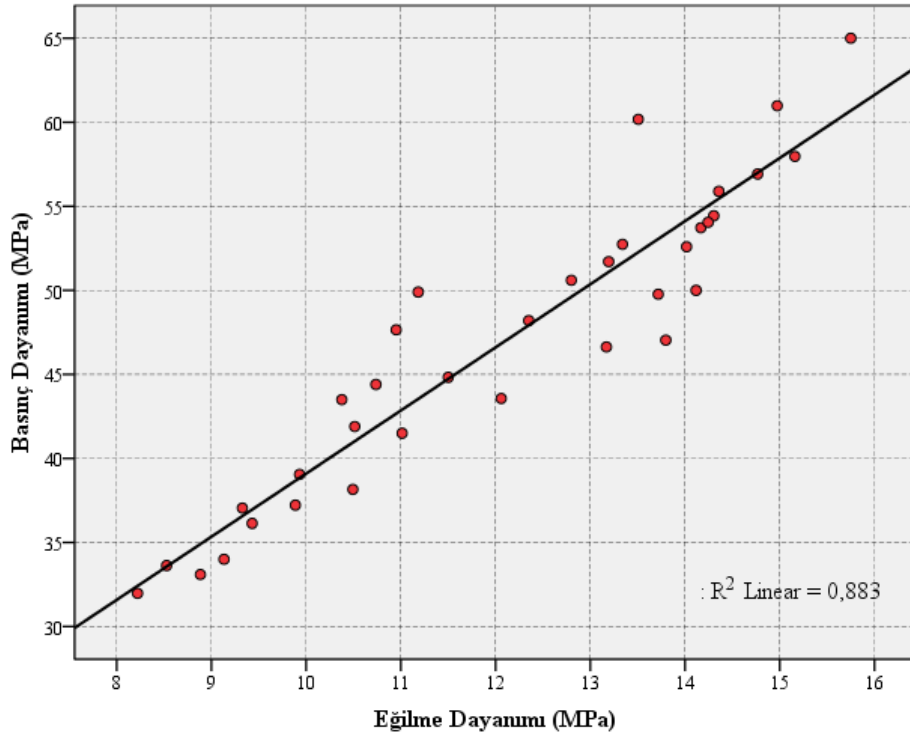


Şekil 4.10. Eğilme Dayanımı ile MTK ikame oranı arasındaki ilişki grafiği

Çizelge 4.10. Eğilme dayanımı ile MTKL ikame miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eden regresyon model denklemleri

Numune Yaşı (gün)	Model	R	R ²	Tahminin Standart Hatası	a	b
2	Y=a+bX	0,977 ^a	0,955	0,20030	10,904	-0,088
7	Y=a+bX	0,955 ^a	0,911	0,28191	11,435	-0,086
28	Y=a+bX	0,921 ^a	0,848	0,42951	13,904	-0,096
56	Y=a+bX	0,938 ^a	0,880	0,31755	15,000	-0,082
90	Y=a+bX	0,948 ^a	0,900	0,21259	15,506	-0,061

Diğer taraftan eğilme ve basınç dayanımı arasındaki ilişkiyi modelleyebilmek için yapılan regresyon analizinde eğilme ve basınç dayanımı arasında pozitif yönlü $Y=a+bX$ model dekllemi ile açıklanabilen doğru orantılı bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. İlişkinin gücü $r^2=0,883$ olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre basınç dayanımındaki artışa paralel olarak tüm MYK ikameli BPC lerde eğilme dayanımı değerlerinde arttığı görülmüştür. Analiz sonucunda Basınç dayanımı= $1,53+3,756 \times \text{Eğilme Dayanımı}$ model denklemi elde edilmiştir. Basınç dayanımı ile eğilme dayanımı arasındaki ilişkiyi gösteren ve verilerin dağılımı grafik Şekil 4.11’de görülmektedir.

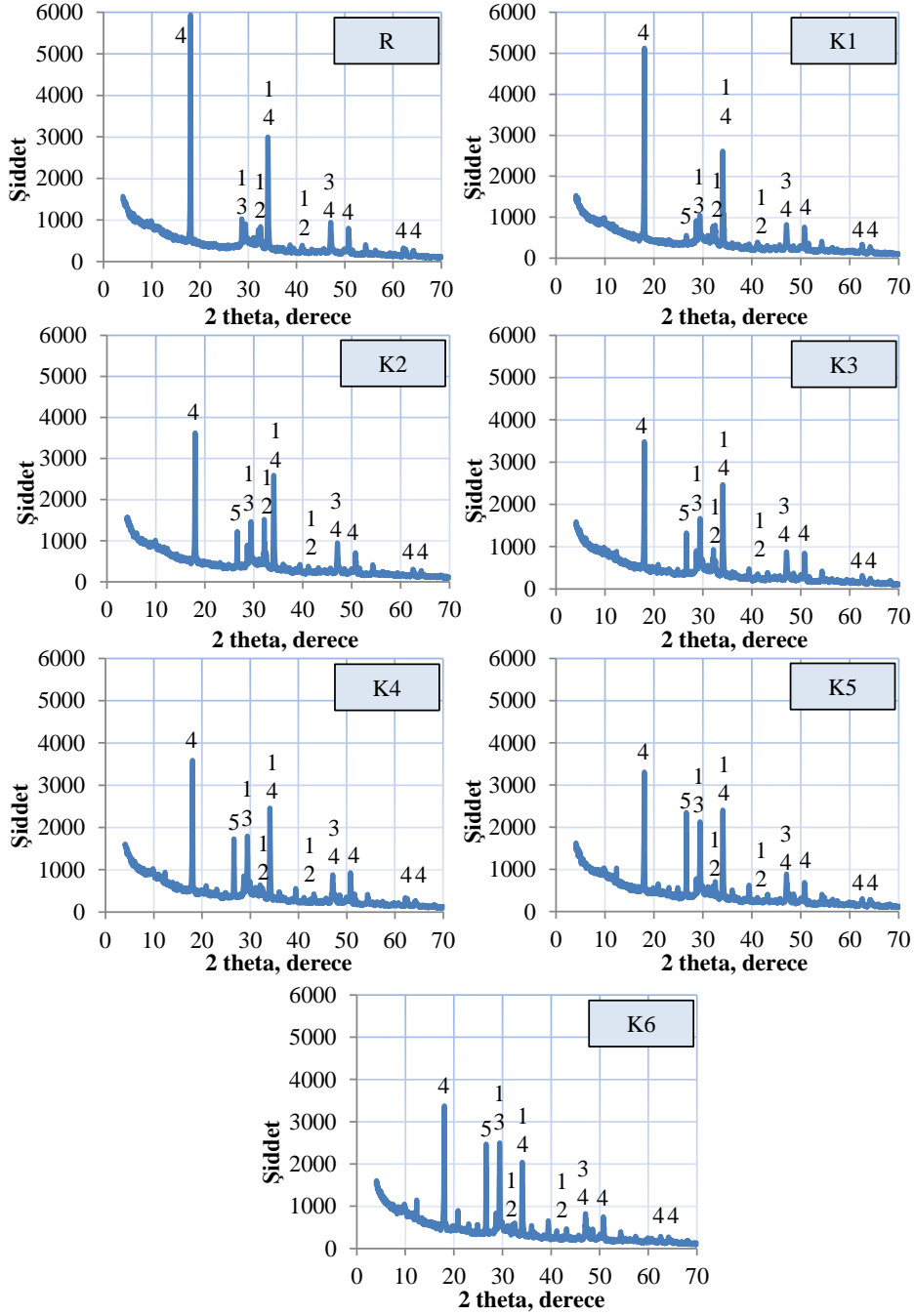


Şekil 4.11. Basınç dayanımı ile eğilme dayanımı arasındaki ilişki grafiği

4.4. SPEKTROSKOPIK YÖNTEMLERLE GERÇEKLEŞTİRİLEN ANALİZLER

4.4.1. XRD Spektroskopi Sonuçları

XRD ile hidrasyon gelişimi, 28 gün sonlarında hidrate edilmiş R ve MTK ikameli çimento hamurlarının faz gelişimlerini incelemek için yapılmıştır (Şekil 4.12).

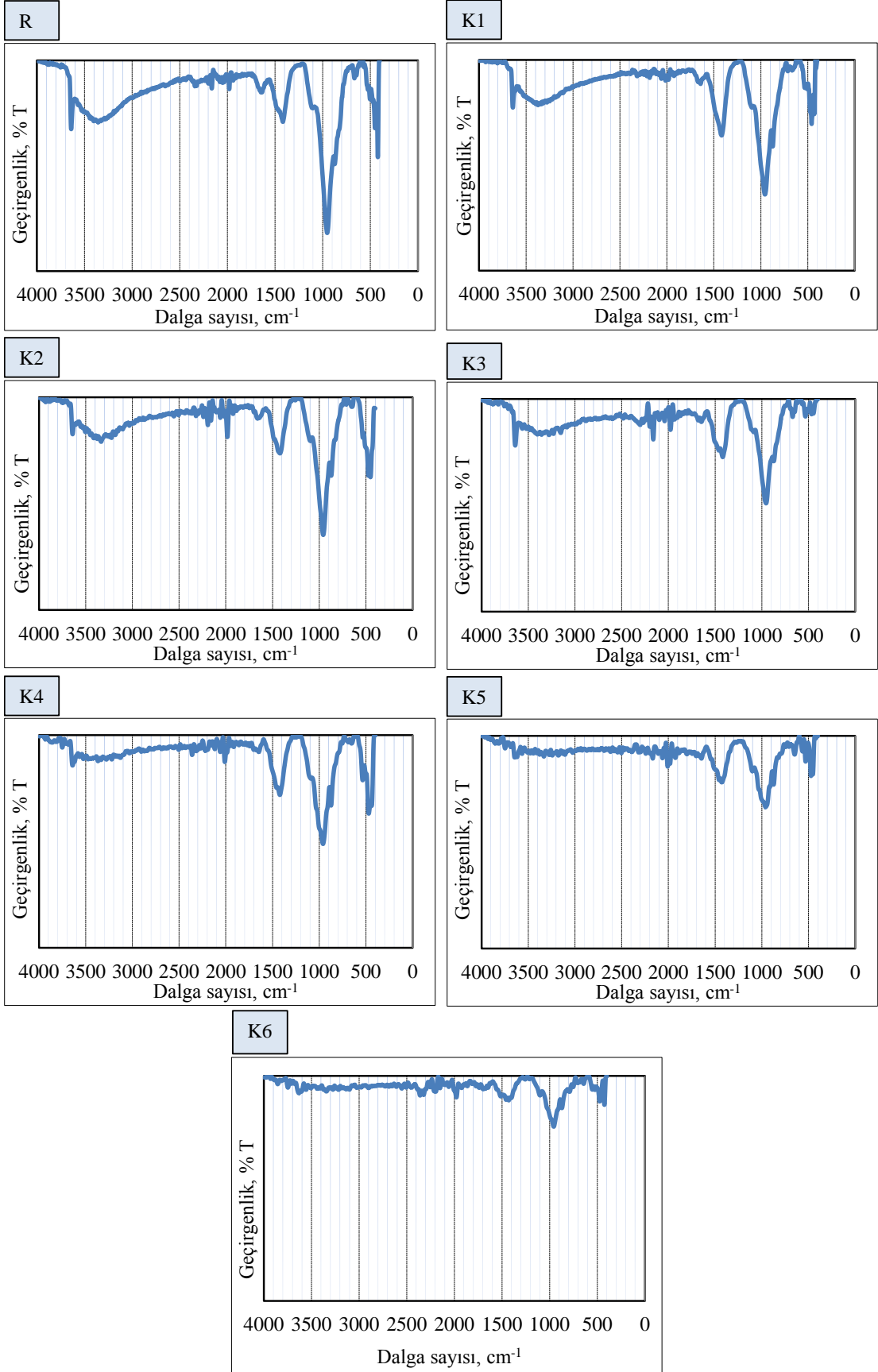


Şekil 4.12. Referans ve metakaolin ikameli çimento hamurlarının 28. gündeki XRD analizi (1: C₃S-Alite (3CaOSiO₃), 2: C₂S-belit (2CaOSiO₃), 3: Kalsit (CaCO₃), 4: CH-Portlandit (Ca(OH)₂), 5: Kuvars (SiO₂))

Hidrate olmuş hamurlar, hidrasyon ürünleri olan portlandit (CH) ve kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ile birlikte hidrate olmamış klinker mineralleri (C_3S ve C_2S) ve metakaolinden gelen kuvars minerali içermektedir. Ayrıca metakaolin ikameli çimento hamuru, Referans çimento hamuruna göre metakaolin ikame oranları arttıkça CH miktarının azaldığı görülmektedir (Şekil 4.7). Bu durum metakaolinin puzolanik özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır.

4.4.2. FT-IR Spektroskopi Sonuçları

R ve UK ikameli çimento hamurlarının hidrasyon gelişimlerindeki kafes ve molekül yapılarına ait FT-IR grafikleri Şekil 4.13'de verilmiştir.



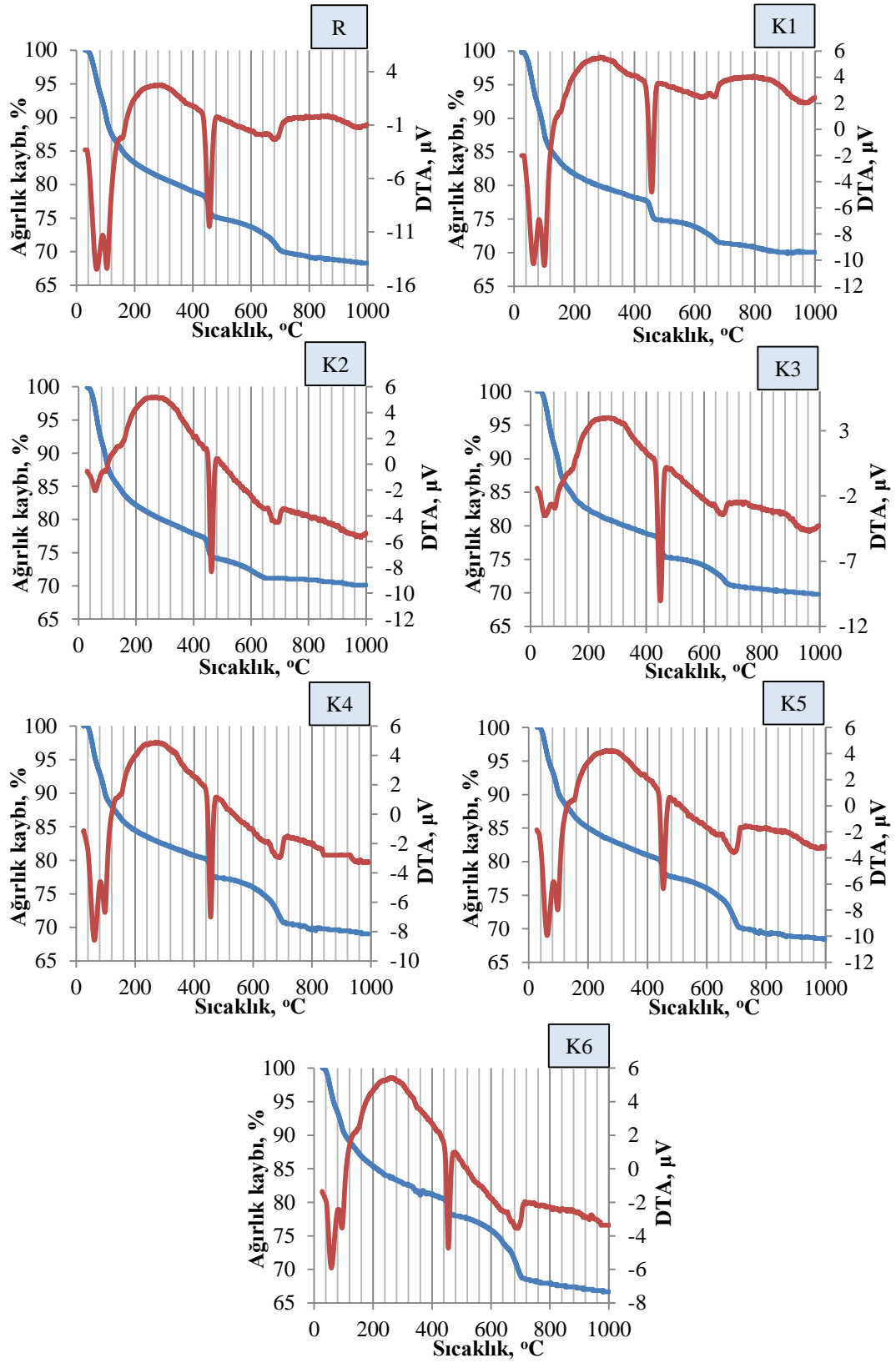
Şekil 4.13. Referans ve metakaolin ikameli çimento hamurlarının 28. Hidratasyon günündeki FT-IR spektrumları

FT-IR ile hidrasyon gelişiminin incelenmesinde piklerin değeri ve şiddetleri göz önünde tutulmuştur. Bütün FT-IR grafikleri incelendiğinde $3636-3652\text{ cm}^{-1}$ bölgesi, C-S-H'nin kalsiyum hidroksit bağlarını, bağlanmış ve absorbe edilmiş suyun varlığını göstermektedir. _Yapıya tutunmamış su $3381-3400$ ve $1652-1709\text{ cm}^{-1}$, karbonat fazları $1423-1467$, ve $650-707\text{ cm}^{-1}$, sülfat fazları $1092-1126\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde görülmektedir. Bunun yanı sıra hidrate olmamış kalsiyum silikatlar (CS), $423-479\text{ cm}^{-1}$ ve hidrate olmuş CS'ler, $963-972\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde görülmektedir (Şekil 4.13) (Skripkiunas ve diğ., 2007).

$2800-3700\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki absorpsiyon bandı CaCO_3 'ün varlığını göstermektedir. $800-1100\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki ana pikin sağında ve solundaki iki küçük pik C_2S 'nin varlığını göstermektedir (Pan ve diğ, 2002). Bu iki küçük pikin hidrasyon süresi ilerledikçe azalması çimento hamurunun sertleştiğini göstermektedir. Ayrıca her iki çimentoda da $1423-1467\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pikler izlendiğinde metakaolin ikameli çimento hamurlarındaki CH piklerinin Referans çimento hamuruna göre tüm ikame oranlarında azaldığı ve bu durumun da XRD sonuçları ile uyum sağladığı gözlenmiştir (Şekil 4.12).

4.4.3. DTA-TGA Spektroskopisi Sonuçları

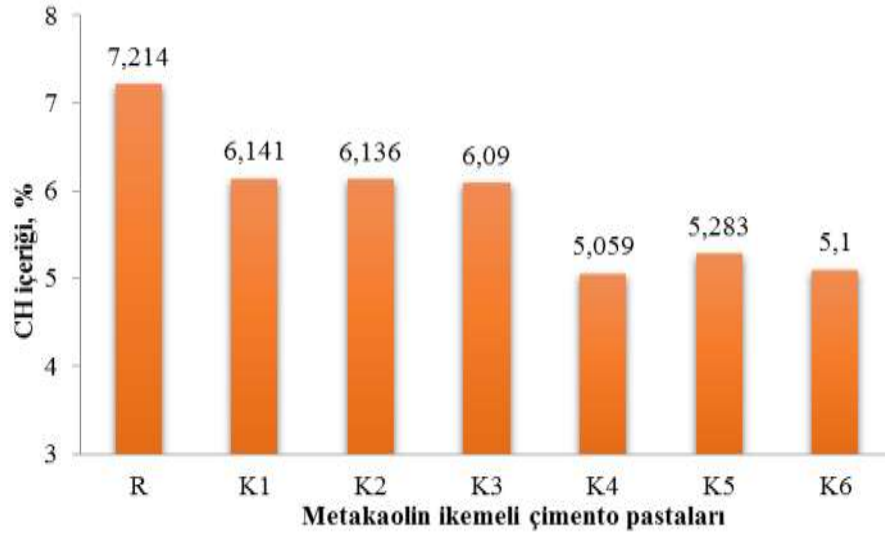
R ve metakaolin ikameli çimento hamurlarının 28. hidrasyon günlerinde ikame oranlarına göre eşzamanlı olarak yapılan diferansiyel termal (DTA) ve termal gravimetri (TG) analizleri Şekil 4.14'de verilmiştir.



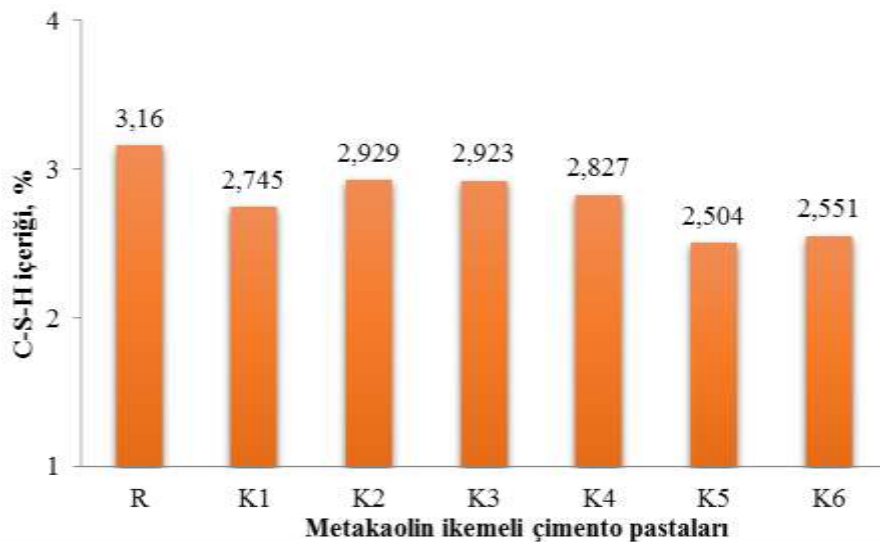
Şekil 4.14. Referans ve metakaolin ikameli çimento hamurlarının 28. hidratasyon günlerindeki DTA-TG analizleri

Hidratasyona tabi tutulmuş çimento hamurlarının yaklaşık 100 °C sıcaklıkta kapiler boşluklardaki suyun dehidratasyonu ve 100-200 °C sıcaklık aralığında endotermik etkiler, C-S-H jellerinin farklı aşamalarda dehidratasyonu olarak gelişmiştir. 447 ve 462 °C sıcaklık aralığında ise Ca(OH)₂ (CH)'nin dehidratasyonu olarak gelişmiştir (Şekil 4.14) (Zhang ve diğ., 2001; Skripkiunas ve diğ., 2007).

Hidratasyona tabi tutulmuş olan çimento hamurlarının farklı sıcaklık aralıklarında TG analizleriyle belirlenen kütle kayıplarına göre yaklaşık olarak ortaya çıkan CH miktarı Şekil 4.15'te, C-S-H miktarı ise Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.15. Referans ve metakaolin ikemeli çimento hamurlarında UK ikame oranının CH oluşumuna etkisi



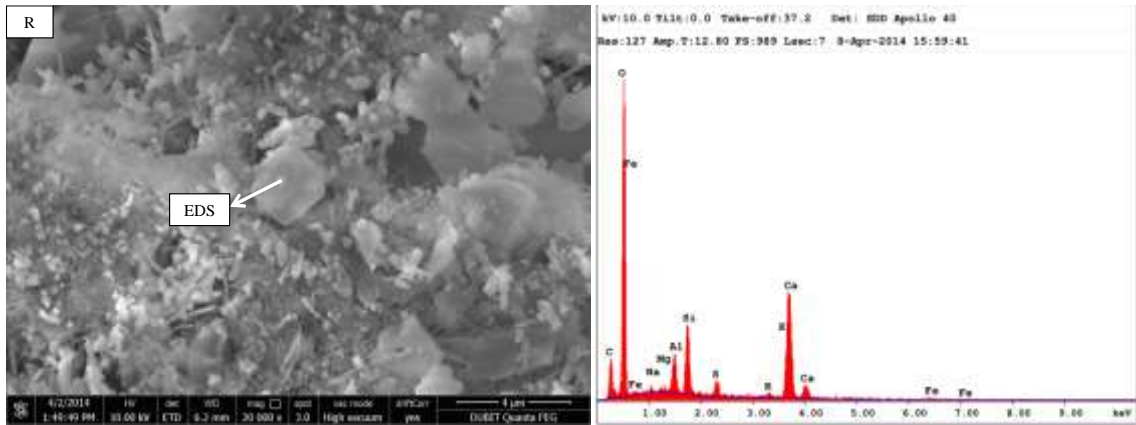
Şekil 4.16. Referans ve metakaolin ikemeli çimento hamurlarında, UK ikame oranının C-S-H oluşumuna etkisi

Referans ve metakaolin ikameli çimentolarla elde edilen TG analiz sonuçlarından elde edilen kütle kayıpları, genel olarak metakaolin ikame oranına göre azalmıştır (Şekil 4.14). Beklendiği gibi metakaolinin puzolanik özelliğinden dolayı hem CH, hem de C-S-H miktarlarında göreceli bir azalma olmuştur. Referans çimento hamuru örnekleri esas alındığında, 28 gün sonunda yapılan analiz sonucuna göre oluşan CH miktarları K1-K2-K3-K4-K5-K6 ikameli çimentolarda sırasıyla %14,8, %14,9, %15,5, 29,8, 26,7 ve %29 oranlarında azalmaktadır (Şekil 4.15). Oluşan C-S-H miktarları ise K1-K2-K3-K4-K5-K6 ikameli çimento hamurlarında sırasıyla %13,1, %7,3, %7,5, %10,5, 20,7 ve %19,2 oranlarında azalmaktadır (Şekil 4.16).

25-200 °C sıcaklık aralığında özellikle tüm metakaolin ikameli çimento hamurlarında hem daha az yapısal ve kristal su ile C-S-H fazlarının dehidratasyonu, hem de 440-480 °C sıcaklık aralığındaki CH'nin daha az dehidrasyona uğradığı izlenmiştir (Şekil 4.15, Şekil 4.16). Bu da termal analizlerden elde edilen sonuçların, XRD ve FT-IR analizlerinden elde edilen bulgularla uyumlu olarak geliştiğini göstermiştir.

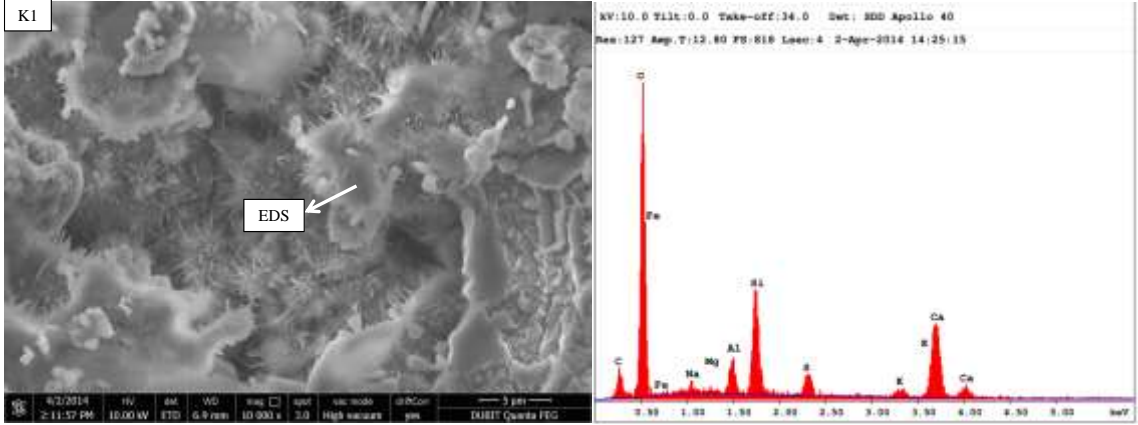
4.4.4. SEM Spektroskopi Sonuçları

Referans ve metakaolin ikameli çimento hamurlarının 28. hidratasyon günündeki mikro yapıları (SEM) ve Enerji dağılımlı X-ışınları (EDS) analizleri Şekil 4.17-23'te verilmiştir.



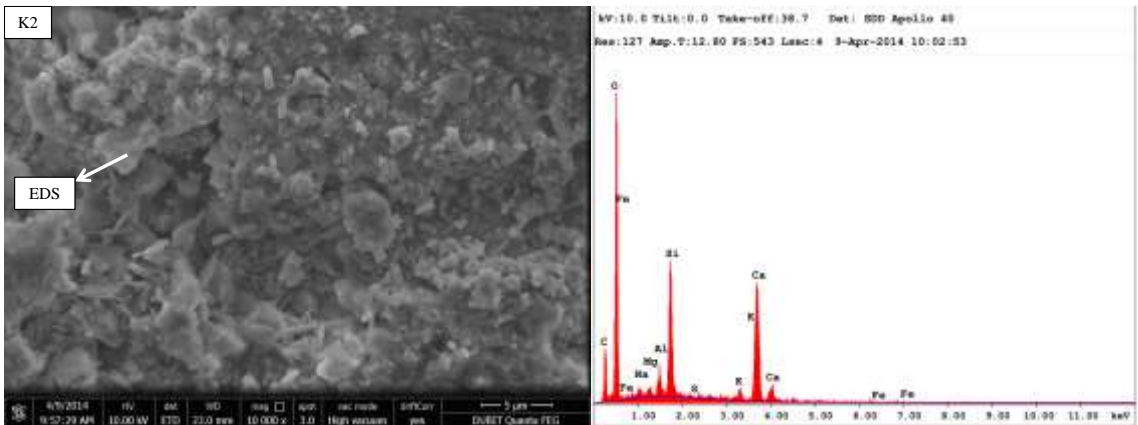
Şekil 4.17. Referans çimento hamurunun 28. hidratasyon günündeki SEMgörüntüsü ve EDS analizi

Referans çimento hamurunun esas yapısını kristalize C-S-H fazı oluşturmaktadır. Bu faz çimento tanelerinin yüzeyini kaplamış ve hidrasyon ürünleri arasında bağ oluşturmuştur. Ayrıca ince yapılı C-S-H fazı etkin hale gelmiş, boşlukları doldurmuş ve stabil bir yapı oluşturmuştur. Çimento tanelerinin yüzeyindeki EDS spektrumu, yüzeydeki tabakaların başlıca sırasıyla Ca, Si ve Al bileşiminde olduğunu göstermiştir (Şekil 4.17).



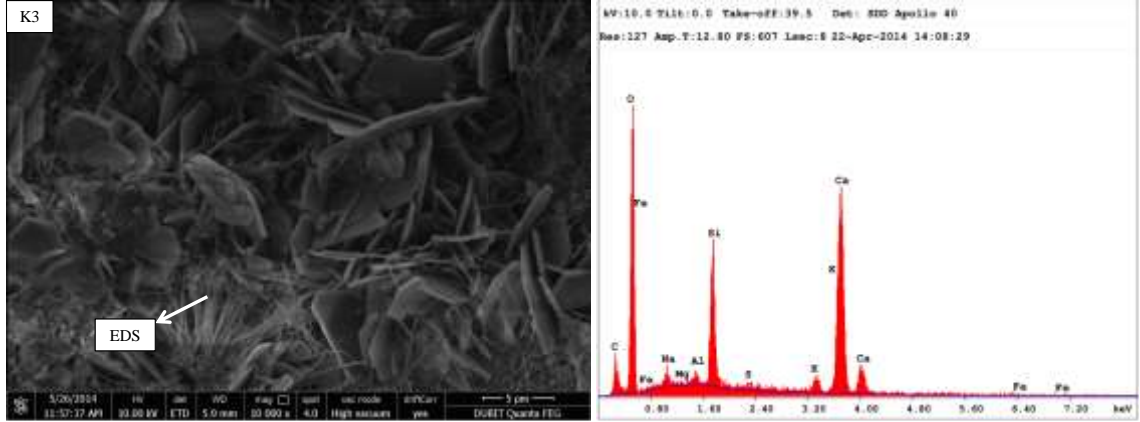
Şekil 4.18. K1 çimento hamurunun 28. hidrasyon günündeki SEM görüntüsü ve EDS analizi

K1 çimento hamurunun SEM görüntüsüne göre yer yer iğnemsî C-S-H fazı ile birlikte levhamsı C-S-H fazı görülmüştür. İğne yapılı C-S-H fazı boşlukları doldurmaya çalışmış, yine de 1-2 mikron çapında yer yer boşluklara rastlanmıştır. EDS spektrumu, yüzeydeki tabakanın başlıca sırasıyla Si, Ca ve Al bileşiminde olduğunu göstermiştir (Şekil 4.18).



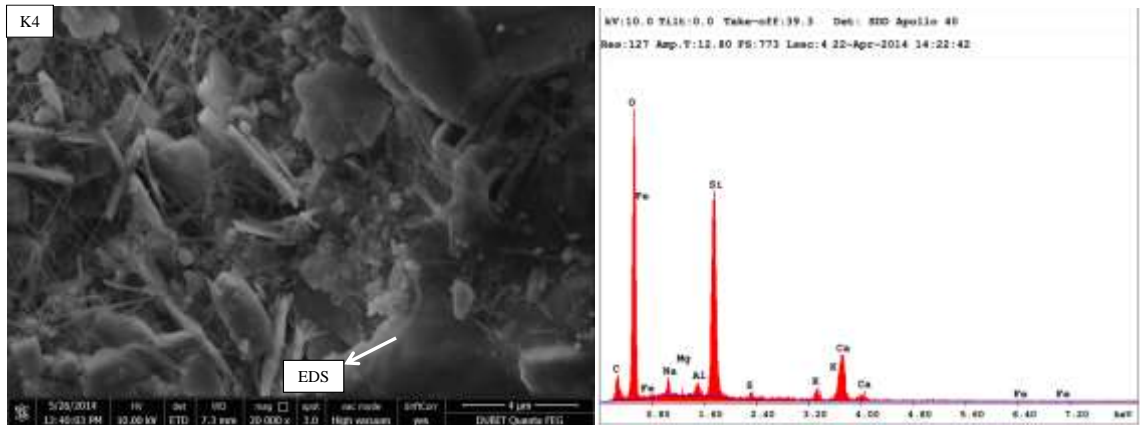
Şekil 4.19. K2 çimento hamurunun 28. hidrasyon günündeki SEM resmi ve EDS analizi

K2 çimento hamurunun kaogüle jel yapısı ana fazı oluşturmuştur ve metakaolin tanecikleri adeta bu fazın içine gömülmüştür. Bu çimento hamurunda da maksimum 2 mikron çapında boşluklara rastlanmıştır. Yüzey yapıları başlıca sırasıyla Si, Ca ve Al bileşimli olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.20. K3 çimento hamurunun 28. hidratasyon günündeki SEM resmi ve EDS analizi

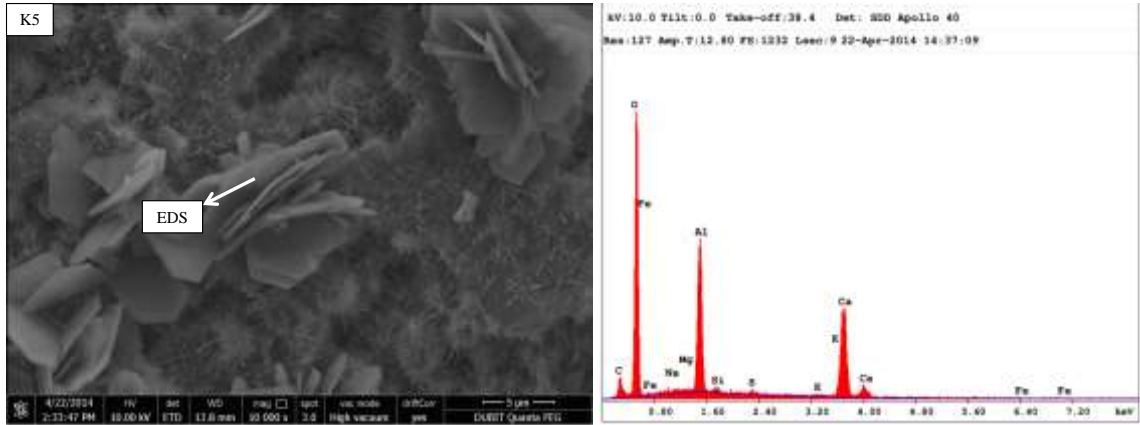
K3 çimento hamurunda iğnemsı ve plaklar şeklinde oluşan C-S-H fazı görülmüştür. Boyutları 3-6 mikron arasında değişen plaklar yaygın bir şekilde yapı içinde dağılmıştır. Çimento hamurunun yapısında yer yer boşluklar izlenmiştir. EDS analizi yapının başlıca sırasıyla Ca ve Si bileşiminde olduğunu göstermiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.21. K4 çimento hamurunun 28. hidratasyon günündeki SEM resmi ve EDS analizi

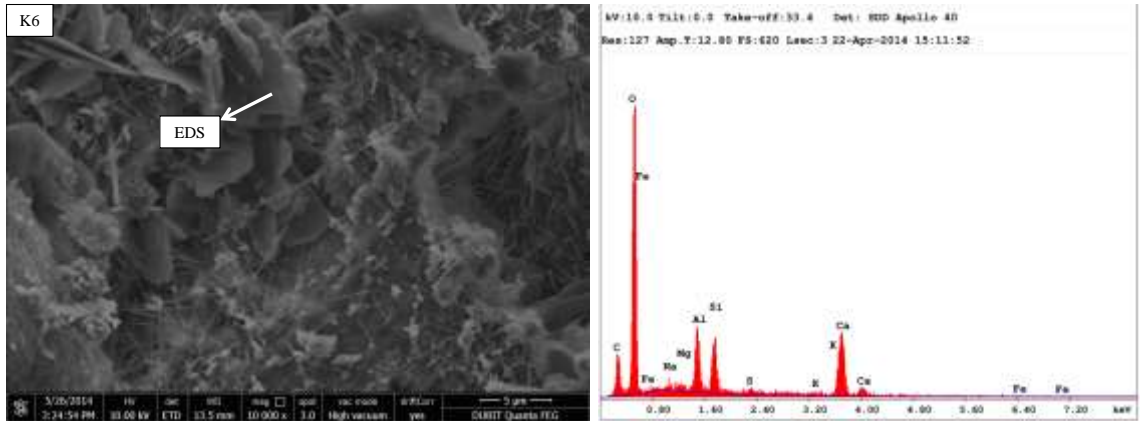
K4 çimento hamuru incelendiğinde 2-3 mikron boyutlarında levhamsı plaklar ve yoğun yapı birlikte izlenmiştir. Bu levhamsı plaklar dağınık yönlendirilmiş ve gözeneklere

yerleşerek boşluk yapısı azaltmışlardır. Bu kristallerin bileşimi EDS analizi sonucunda başlıca sırasıyla Si ve Ca olarak izlenmiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.22. K5 çimento hamurunun 28. hidratasyon günündeki SEM resmi ve EDS analizi

K5 çimento hamurunun SEM resmi değerlendirildiğinde iğnemsî C-S-H fazı daha yoğun olarak gözlenmiştir. Bunun yanı sıra boyutları 3-7 mikron arasında değişen levhamsı yapı gözlenmiştir. EDS spektrumuna göre bu plakların başlıca sırasıyla Al ve Ca bileşiminde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.22).



Şekil 4.23. K6 çimento hamurunun 28. hidratasyon günündeki SEM resmi ve EDS analizi

K6 çimento hamurunda ise iğnemsî ve levhamsı plaklar tüm yapıyı teşkil etmiştir. Dağınık yönlenmiş bu levhamsı plaklar boşlukları doldurmaya çalışsa da yapısında diğer çimento hamurlarına göre boşluklarda artış görülmüştür. Bu plakların başlıca sırasıyla Al, Ca ve Si bileşiminde olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.23).

SEM görüntüleri incelendiğinde; tüm metakaolin ikameli çimento hamurlarında hidrate taneciklerinin üzerinde C-S-H tabakaları oluşsa da metakaolin ikame oranları arttıkça yer yer boşluklar daha sık görülmektedir. Ancak bu çimento hamurlarında da hidratasyonun devam ettiği izlenmiştir. Bu bulgular ile XRD, FT-IR ve DTA/TG analizlerinden elde edilen bulguların uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında bağlayıcı olarak yüksek dayanımlı çimentolu kompozit üretiminde yaygın olarak kullanılan CEM I 52,5 R Beyaz Portland Çimentosu içerisine %5, 10, 15, 20, 25 ve 30 oranlarında MTK ikame edilerek hibrit bağlayıcılar elde edilmiştir. BPC ve MTK'nın fiziksel, kimyasal, mineralojik ve moleküler özellikleri belirlenmiştir. Hazırlanan çimento hamurları ve harçları üzerinde standart çimento deneyleri yapılmıştır. BPC ve MTK ile hazırlanan çimento harçları eğilme ve basınç dayanımları 2, 7, 28, 56 ve 90. günlerde ölçülmüştür. Çimento hamurlarının ise 28 gün sonundaki hidrasyon sırasında mineralojik yapısını ve faz gelişimini belirlemek için X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi (XRD), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) teknikleri kullanılarak analizler yapılmıştır. Ayrıca çimentolu kompozitlerin elektron mikroskop (SEM) ile mikro yapıları incelenmiştir. Yapılan bütün deneyler ve analizler sonucunda elde edilen bulgular genel olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ✓ Tane boyut analiz değerlerine bakıldığında, MTK'nın BPC'ye göre daha ince tane yapısına sahip olduğu, Blaine değerlerine göre ise MTK'nın BPC'ye göre 2 katı daha fazla özgül yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir.
- ✓ BPC kimyasal bileşimi bakımından yüksek oranda CaO içerirken, düşük oranda Al₂O₃, Fe₂O₃ ve MgO bileşiklerinden oluştuğu, MTK'nın ise ana bileşeni ise SiO₂'olduğu,
- ✓ Ayrıca metakaolinin de FeO miktarı bakımından BPC ye çok yakın bir değere sahip olduğu, beyaza yakın renginden dolayı özellikle mimari beton uygulamalarında BPC ile birlikte kullanılabilir bir puzolan olduğu görülmektedir.
- ✓ MTK'nın ikame miktarı arttıkça karışımların özgül yüzey alanında belirgin bir şekilde artış gözlenmiştir.
- ✓ Özgül yüzey alanlarındaki artışa bağlı olarak karışım suyu ihtiyacında da bir artış olduğu,
- ✓ Ancak MTK'nın özellikle %15 oranına kadar hiçbir su artışına neden olmadan

güvenle kullanılabilceğini,

- ✓ Hacim genişleme değerleri bakımından tüm çimento hamurlarının TS EN 196-3'te belirtilen 10 mm sınır değerinden düşük çıktığı ve çimento hamurları arasında genişleme açısından belirgin bir fark olmadığı,
- ✓ Priz başlangıç ve bitiş süreleri bakımından referans çimento hamurunda en kısa, %30 MTK ikameli karışımın ise en uzun priz sürelerine sahip olduğu, referans örneğe göre diğer tüm ikame oranlarında priz başlama sürelerinde göreceli bir artış olduğu görülmüştür.
- ✓ Diğer taraftan priz süresinin uygun aralıklarda olmasından dolayı da taze betonun taşınmasında ve yerleştirilmesinde güçlük çekilmeyeceği, dayanımın istenilen zaman aralığında kazanılabileceği görülmektedir.
- ✓ 28. gündeki aktivite indeksi sonuçlarına göre MTK'in yüksek puzolanik aktiviteye sahip BPC ile kullanılabilir bir puzolan olduğu,
- ✓ Basınç dayanımları incelendiğinde referans BPC'nin bütün yaşlarda ikameli çimento hamurlarına göre daha iyi basınç dayanımına sahip olduğu,
- ✓ MTK ikame oranına bağlı olarak MTK ikame oranı arttıkça çimento hamurlarının dayanım değerlerinde azalmaların meydana geldiği,
- ✓ Ancak % 5 MTK ikameli çimentonun standartlarda belirtilen 52,5 MPa'lık dayanım değerine ulaştığı,
- ✓ Diğer taraftan MTK ikameli tüm çimentolarda puzolanik reaksiyondan dolayı 56. ve 90. günlerdeki dayanım değerlerinde önemli artışların olduğu, özellikle %10, %15, %20 oranında MTK ikameli çimentoların 28. gündeki dayanım değerlerinin 52,5 MPa'm altında iken 90. gündeki dayanım değerleri itibariyle standardın belirttiği 52,5 MPa'lık dayanım sınırına ulaştığı görülmüştür.
- ✓ Farklı renklerde yapılabilecek mimari beton uygulamalarında kullanım için ideal bir puzolan olan metakaolinin %20 oranına kadar çimento ile ikame edilerek kullanımı neticesinde ileri yaşlardaki dayanım gelişimi göz önüne alındığında herhangi bir sakınca olmayacağı söylenebilir.
- ✓ MTK ikamesi ile BPC karışımlarında Basınç dayanım değerlerine paralel olarak eğilme dayanımlarında da bir azalmanın meydana geldiği,
- ✓ Ancak 28 günlük eğilme dayanım değerlerinde düşüşler daha büyük iken 90 günlük eğilme dayanımı değerlerinde referans numuneye göre dayanım düşüşünün çok az olduğu,
- ✓ MTK puzolanik etkisinden dolayı ilerleyen yaşlarda çimento karışımlarında

önemli dayanım artışlarının meydana geldiği görülmektedir.

Spektroskopik incelemeler sonucunda ise aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

- ✓ XRD sonuçlarına göre hidrate olmuş hamurlar, hidrasyon ürünleri olan portlandit (CH) ve kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ile birlikte hidrate olmamış klinker mineralleri (C_3S ve C_2S) ve metakaolinden gelen kuvars mineralini içermektedir.
- ✓ Ayrıca metakaolin ikameli çimento hamuru, Referans çimento hamuruna göre metakaolin ikame oranları arttıkça CH miktarının azaldığı görülmektedir. Bu durum metakaolinin puzolanik özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır.
- ✓ FT-IR sonuçlarına göre oluşan pikler hidrasyon süresi ilerledikçe çimento hamurunun sertleştiğini göstermektedir. Ayrıca her iki çimentoda da 1423-1467 cm^{-1} bölgesindeki pikler incelendiğinde metakaolin ikameli çimento hamurlarındaki CH piklerinin Referans çimento hamuruna göre tüm ikame oranlarında azaldığı ve bu durumun da XRD sonuçları ile uyumlu olduğu,
- ✓ TG analiz sonuçlarından elde edilen kütle kayıplarının genel olarak metakaolin ikame oranına göre azaldığı, beklendiği gibi metakaolinin puzolanik özelliğinden dolayı hem CH, hem de C-S-H miktarlarında göreceli bir azalma olduğu,
- ✓ Referans çimento hamuru örnekleri esas alındığında, 28 gün sonunda yapılan analiz sonucuna göre oluşan CH miktarları K1-K2-K3-K4-K5-K6 ikameli çimentolarda sırasıyla %14,8, %14,9, %15,5, 29,8, 26,7 ve %29 oranlarında azaldığı,
- ✓ Oluşan C-S-H miktarları ise K1-K2-K3-K4-K5-K6 ikameli çimento hamurlarında sırasıyla %13,1, %7,3, %7,5, %10,5, 20,7 ve %19,2 oranlarında azaldığı,
- ✓ 25-200 °C sıcaklık aralığında özellikle tüm metakaolin ikameli çimento hamurlarında hem daha az yapısal ve kristal su ile C-S-H fazlarının dehidrasyonu, hem de 440-480 °C sıcaklık aralığındaki CH'nin daha az dehidrasyona uğradığı izlenmiştir.
- ✓ SEM görüntüleri incelendiğinde; tüm metakaolin ikameli çimento hamurlarında hidrate taneciklerinin üzerinde C-S-H tabakaları olduğu, özellikle metakaolin ikameli çimento örneklerinde hidrasyonun devam ettiği izlenmiştir.

Metakaolin ile ikame edilen çimentoların Referans çimento hamuruna göre eğilme ve basınç dayanımlarındaki farklılıkların nedeni, tane boyutu ve özgül yüzey alanları ile hidrasyon aşamalarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca metakaolin ikameli çimento hamurlarında metakaolinin ortama girmesi ile C_3S ve C_3A azalmış ve daha az CH açığa çıkmış dolayısı ile erken dayanım azalmıştır. Ancak puzolanik özelliğe sahip olan metakaolin kalan CH'yi zamanla bağlayarak yeni (puzolanik) C-S-H jeline dönüştürmüş ve boşlukları doldurmuştur. Bu da hidrasyon süresi ilerledikçe eğilme ve basınç dayanımında artış sağlamıştır. Bu durum XRD, FT-IR ve DTA/TG analizleri ile SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Dolayısıyla zamana bağlı olarak dayanımda artış görülürken ve dayanıklılıkta da bir artış olacağı düşünülmektedir. Bu durumu 90 günlük örneklerde puzolanik etkiden dolayı meydana gelen dayanım artışı desteklemektedir.

Genel olarak değerlendirilirse 28 gün sonunda kütlece %5, %10 ve %15 oranında metakaolin ikame edilerek üretilmiş harç örneklerinde elde edilen basınç dayanımı değerleri, 52,5 MPa olan çimentoların minimum basınç dayanımı değerinin üzerinde elde edilmiş, ancak diğer oranlarda bu değerlerin altında kalmıştır. Bu değerler incelendiğinde kütlece %25 oranı da dahil metakaolin ikame edilerek üretilmiş harç örneklerinin CEM 1 42,5 çimentolarının 42,5 MPa olan değerinin üzerinde, %30 oranında metakaolin ikame edilerek üretilmiş harç örneğinde ise TS EN 197-1'de en düşük dayanım olan 32,5 MPa değerinin üzerinde sağlandığı görülmektedir (Varast ve diğ., 2005). Bu durumda özellikle yüksek dayanım gösteren çimentolara göreceli olarak yüksek oranlarda metakaolin katılmasıyla ilk aşamada daha düşük dayanımlı bir standart çimento elde edilebileceği, ancak uzun sürede bu yöntemle puzolanların özelliklerinden dolayı dayanımdan taviz verilmeden dayanıklılık şartının da sağlanmış olacağı düşünülmektedir.

Spektroskopik yöntemlerin metakaolin ikameli yüksek dayanımlı beyaz çimentolarda gerek hidrasyon gelişimlerinin gerekse malzeme karakterizasyonlarının belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılabilmesi, bu yöntemler sayesinde mekanik ve fiziksel özelliklerindeki değişimlerin moleküler yapıdaki ne tür değişikliklerin neden olduğu daha iyi anlaşılacaktır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki öneriler sıralanabilir:

- ✓ Mimari beton uygulamalarında kullanılacak yüksek dayanımlı çimentolarda çeşitli puzolanlar kullanıldığında çimentolarla etkileşimlerinin olumlu olup olmadığını belirlemek amacıyla diğer analiz tekniklerinin yanında XRD, FT-IR, DTA, TGA, SEM ve empedans spektroskopisi gibi başka yöntemler kullanılarak malzeme karakterizasyonlarının incelenmesi gerekmektedir.
- ✓ Kimyasal katkıların, farklı puzolanik malzemelerin çimentolarda kullanımıyla meydana gelen yapısal değişiklikler çeşitli spektroskopik analiz teknikleri kullanılarak incelenmelidir.
- ✓ Yüksek dayanımlı beyaz veya gri çimentolarda farklı puzolanik malzemeler ile her hidratasyon aşaması için DTA-TG, FT-IR, XRD ve SEM gibi meydana gelen yapısal değişikliklerin belirlenmesinin yararlı olacağı düşünülmektedir.
- ✓ Yüksek dayanımlı beyaz çimentoların durabilite özelliklerinin spektroskopik yöntemlerle incelenmesi, çevresel etkilerden dolayı çimento yapılarında meydana gelen değişimlerin, bozulmaların daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır.
- ✓ Spektroskopik analiz teknikleri çimento matrisli kompozitlerin yanı sıra, polimer matrisli ve metal matrisli kompozitlerde de kullanılarak malzeme karakterizasyonları incelenmelidir.

6. KAYNAKLAR

- Ahmaruzzaman, A M., Review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (3) (2010) 327-363.
- Aldanmaz, B. A., Metakaolin İçeren Çimentolu Malzemenin İyapı Özellikleri, Erken Yaş Davranışı ve Kırılma Parametrelerinin İncelenmesi, *TÜBİTAK Proje Raporu*, Proje No: 110R008, Kocaeli, (2013).
- Ali Mardani-Aghabaglou, Sezer, G. İ., Ramyar, K., Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point, *Construction and Building Materials*, 70 (15) (2014) 17–25.
- Amalia, D., Kushermına, P., Hardian, R., *SEM (Scanning Electron Microscopy) and TEM (Transmission Electron Microscopy)* (2013), <http://www.4shared.com/office/sto8LYEO/SEM> (Erişim Tarihi: 13 Kasım 2013).
- Ambroise J., Maximilien S., Pera J., Properties of metakaolin blended cements, *Advanced Cement Based Materials*, 1(4) (1994) 161-168.
- Ambroise J., Murat M., Pera J., Investigations on synthetic binders obtained by middle-temperature thermal dissociation of clay minerals, *Silicates Industries*, 7(8) (1986) 99–107.
- Aruntaş, H.Y., Diatomitlerin çimentolu sistemlerde puzolanik malzeme olarak kullanılabilirliği, *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12-17, 19 (1996).
- Asbridge A.H., Walters G.V., Jones T.R., Ternary blended concretes OPC/ggbfs/metakaolin, Denmark, *Concrete Across Borders*, pp: 941-947. (1994).
- Atakay O., Uçucu küllerin katkılı çimento üretiminde kullanılması-tane inceliği ve katkı miktarının etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4 (2006).
- Badogiannis, E., Papadakis, V.G., Chaniotakis, E., Tsivilis, S., Exploitation of poor Greek kaolins: strength development of metakaolin concrete and evaluation by means of k-value, *Cement & Concrete Research*, 34 (2004)1035-1041.

- Baradan, B., Yazıcı, H., Aydın, S., *Beton*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, No: 334, İzmir, (2012).
- Beşerğil, B., *Enstrümental Analiz*, Celal Bayar Üniversitesi, Ders Notları, (http://www.bayar.edu.tr/besergil/enstrumental_analiz), 2014 (Erişim Tarihi: 15 Ağustos 2014).
- Bich C., Ambroise J., Pera J., Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin, *Applied Clay Science*, 44 (2009) 194–200.
- Bozdoğan İ., Türkiye kaolin sektörünün analizi: Güncel durum ve sorunlar, *Kibited*, 1(2) (2006) 73 – 80.
- Brooks J.J., Megat Johari M.A., Mazloom M., Effect of admixtures on the setting times of highstrength concrete, *Cement and Concrete Composites*, 22 (2000) 293-301.
- Caldarone M.A., Gruber K.A., Burg R.G. High reactivity metakaolin (HRM): a new generation mineral admixture for high performance concrete, *Concrete International*, 16(11) (1994) 37-40.
- Canpolat, F., Yılmaz, K. Doğal zeolit ve uçucu kül katkılı ve katkısız harçların sülfat dayanıklılığı. *Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 16 (2) (2002) 11-24.
- Cassagnabère F., Escadeillas G., Mouret M., Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete, *Construction and Building Materials*, 23(2) (2009) 775-784.
- Cheng H., Liu Q., Yang J., Ma S., Frost R.L., The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review, *Thermochimica Acta*, 545 (2012) 1-13.
- Courard L., Darimont A., Schouterden M., Ferauche F., Willem X., Degeimbre R., Durability of mortars modified with metakaolin, *Cement and Concrete Research*, 33 (9) (2003) 1473-1479.
- Cristiano Pinho Figueiredo, Fernando Bueno Santos, Oswaldo Cascudo, Helena Carasek, Paulo Cachim, Ana Velosa, The role of metakaolin in the protection of concrete against the deleterious action of chlorides, *IBRACON Structures and Materials Journal*, 7 (4) (2014) 685-708.

- Curcio F., DeAngelis B.A., Pagliolico S., Metakaolin as a pozzolanic microfiller for high-performance mortars, *Cement and Concrete Research*, 28 (6) (1998) 803–809.
- Dayı, M., Dogal ve yapay puzolanların kompoze çimento üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3 (2006).
- Delibaş T., Kırca Ö., Beyaz Çimentonun Prefabrik İmalatlarında Kullanılmasının Teknik Avantajları, *Beton Prefabrikasyon Dergisi*, 103 (2012) 21-23.
- Ding J.T., Li Z.J., Effects of metakaolin and silica fume on properties of concrete, *ACI Materials Journal*, 99(4) (2002) 393-398.
- Dorum, A., Koçak, Y., Yılmaz, B., Uçar, A.. Uçucu kül katkılı çimento hidrasyonuna elektrokinetik özelliklerin etkisi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25 (3) (2010) 449-457.
- DPT-Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri I,(Seramik Killeri-Kaolen-Feldspat-Pirofillit-Wollastonit-Talk) *Çalışma Grubu Raporu*, DPT: 2611 - ÖİK: 622, (2001).
- Dubey A., Bantia N., Influence of high-reactivity metakaolin and silica fume on the flexural toughness of high-performance steel fiber-reinforced concrete, *ACI Materials Journal*, 95(3) (1998) 284-292.
- Eduardo Ferraza, Slávka Andrejkovičová, Ana L. Velosac, António S. Silvad, Fernando Rochab, Synthetic zeolite pellets incorporated to air lime–metakaolin mortars: Mechanical properties, *Construction and Building Materials*, 69 (2014) 243–252.
- Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitapevi Yayını, 2. Baskı, 531s., Ankara, (1998).
- Erdoğan, T.Y., *Beton*, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim AŞ., Ankara, 15, 18, 29-35, 171-184, 190, 204 (2010).
- Erdoğan, K., Tokyay, M., Türker P., *Traslar ve traslı çimentolar*, TÇMB/AR-GE/Y99.2, Ankara, 7, 9, 12, 15, 18, 22, 51 (1999).

- Erdoğmuş, E., Çimentoya bor katkısı, uçucu kül, yüksek fırın cürufu ilavesiyle özelliklerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 48, 97 (2006).
- Frias M., Cabrera J., Influence of MTK on the reaction in MTK/lime and MTK-blended cement systems at 20°C, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 519-527.
- Frias M., Cabrera J., Pore size distribution and degree of hydration of MTK-cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 561-569.
- Frias M., Sanches de Rojas M.I., Cabrera J., The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evaluation in metakaolin-cement mortars, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 209-216.
- Gaziantep Üniversitesi, *Taramalı Elektron Mikroskobu Laboratuvarı*, http://www1.gantep.edu.tr/~sem_lab/index.php?option=com_content&view=article&id=3:taramal-elektron-mikroskobu&catid=6:doekueymanlar (Erişim Tarihi: 20 Haziran 2014).
- Gomes, C.E.M., Ferreira, O.P., Analyses of microstructural properties of va/veova copolymer modified cement pastes, *Polimeros: Ciencia E Tecnologia*, 15 (3) (2005) 193-198.
- Gündüz, T., *Enstrümental analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 122,123 (1990).
- Güneyisi E., Gesoglu M., Mermerdas K., Improving strength, drying shrinkage, and pore structure of concrete using metakaolin, *Materials and Structures*, 41(5) (2008) 937-949.
- Hewlett P., *Lea's chemistry of cement and concrete*, Elsevier Science & Technology Books, (2004).
- İssi, A., *Tarihi Buluntuların Karakterizasyon Teknikleri - Ders Notları*, Anadolu Üniversitesi (2005).
- Justice J.M., Kurtis K.E., Influence of metakaolin surface area on properties of cement-based materials, *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering*, 19(9) (2007) 762-771.
- Karakaya, M. Ç., *Kil minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri*, Bizim Büro Basımevi, Ankara, 541, 595 (2006).

- Khatib J.M., Wild S., Pore size distribution of metakaolin paste, *Cement and Concrete Research*, 26(10) (1996) 1545-1553.
- Khatib, J.M. and Wild, S., Sulfate resistance of metakaolin mortar, *Cement & Concrete Research*, 28 (1998) 120-132.
- Khatib, J.M., Clay, R.M., Absorption characteristics of metakaolin concrete, *Cement & Concrete Research*, 4, 19-29, (2004).
- Khatib, J.M., Hibbert, J.J., Selected engineering properties of concrete incorporating slag and metakaolin, *Construction and building materials*, 19, 460-472, (2005).
- Kim, H.S., Lee, S.H., Moon, H.Y., Strength properties and durability aspect of high strength concrete using Korean metakaolin, *Construction and building materials*, 21, 1229-1237, (2007).
- Koçak, Y., Çimento-Puzolan Etkileşiminde Moleküler ve Elektrokinetik Davranışların Araştırılması, *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2008).
- Koçak, Y., Dorum, A., Yılmaz B., Uçar, A., Puzolan Yüzey Özelliklerinin Çimento Harçlarının Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisi, *NWSA-Engineering Sciences*, 5 (2) (2010) 448-462.
- Kosmatka, S.H , Kerkhoff B., Panarese, W.C., 2003, *Design and Control of Concrete Mixtures*, EB00, Portland Cement Association, Illinois, Chapter 2(21-56) <http://www.ctu.edu.vn/colleges/tech/bomon/ktxd/baigiang/CONCRETE/Chap.2/Chap2.pdf> (Erişim Tarihi : 20 Mayıs 2014).
- Li Z., Ding Z., Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag, *Cement and Concrete Research*, 33, 579–584, (2003).
- Martin Boháč, Tomáš Opravil, Eva Bartoníčková, Františka Frajkorová, Martin Palou, The Role of Metakaolin Fineness on Rheological Properties of Cement Pastes, *Advanced Materials Research*, 1000 (2014) 39-42.
- Moulin E., Blanc P., Sorrentino D., Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements, *Cement and Concrete Composites*, 23(6), 463-469, (2001).

- Murat M. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals, *Cement and Concrete Research*, 13, 259–266, (1983).
- Neville, A.M., *Properties of concrete*, Pearson Education Limited, England, 4: 8-18, 78 (2006).
- Newman J., *Advanced Concrete Technology*, Elsevier, (2003).
- Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı,
<http://www.centallab.metu.edu.tr/?q=node/61> (Erişim Tarihi: 15 Ağustos 2014).
- Öner, A., Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı, Sem – Eds Laboratuvarı, Araştırma Raporu, www.tpaogov.tr (Erişim Tarihi: 10 Temmuz 2014)
- Palomo A., Blanco-Varela M.T., Granizo M.L., Puertas F., Vazquez T., Grutzeck M.W., Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin, *Cement and Concrete Research*, 29 (7), 997-1004, (1999).
- Perez, R., Lopeza, F. Renard, J.M., Nietob, L., Charlet, G., Montes-Hernandez, Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 1347–1354.
- Poon C.S., Lam L., Kou S.C., Wong Y.L., Wong R., Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 31, 1301-1306, (2001).
- Poon, C.S., Kou, S.C, Lam, L., Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete, *Construction and building materials*, 20, 858-865, (2006).
- Puertas, F., Fernandez-Jimenez, A., Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes, *Cement & Concrete Composites*, 25: 287–292 (2003).
- Puertas, F., Fernandez-Jimenez, A., Blanco-Varela, M.T., Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate, *Cement And Concrete Research*, 34 (1): 139-148 (2004).
- Qian X., Li Z., The relationships between stress and strain for high-performance concrete with metakaolin, *Cement and Concrete Research*, 31, 1607-1611, (2001).

- Sabir, B.B., Wild, S., Bai, J., Metakaolin and calcsined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cement & Concrete Composites*, 23, 441-454, **(2001)**.
- Saikia, N.J., Bharali, D.J., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, R.L., Saikia, P.C., . Borthakur, P.C, Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India, *Applied Clay Science*, 24: 93– 103 **(2003)**.
- Siddique, R., Kalus, J., Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review, *Applied Clay Science*, 43, 392-400, **(2009)**.
- Skoog, D.A., West, D.M., *Principles of Instrumental Analysis*, II. Edition. **(1981)**.
- Skripkiunas, G., Sasnauskas, V. Dauksys, M., Palubinskaite, D., Peculiarities of hydration of cement paste with addition of hydrosodalite, *Materials Science*, 25 (3): 627-635 **(2007)**.
- Snelson D.G., Wild S., O'Farrel M., Heat of hydration of Portland Cement–Metakaolin–Fly ash (PC–MTK–PFA) blends, *Cement and Concrete Research*, 38, 838-842, **(2008)**.
- Subaşı, S., Koçak, Y., Emiroğlu, M.. Uçucu Kül Tür ve Miktarının Çimento Mekanik Özelliklerine Etkisi. *International Sustainable Buildings Symposium (ISBS)*, 86-90, Gazi Üniversitesi, Ankara, **(2010)**.
- TS 21 Çimento - Beyaz portland çimentosu - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, **(2008)**.
- TS EN 197-1 **(2012)**, Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara,.
- TS EN-196-1 **(2009)**, Çimento deney metodları-Bölüm 1: Dayanım tayini. Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
- TS EN-196-3 **(2010)**, Çimento deney metodları-Bölüm 3: Priz süresi ve genleşme tayini. Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
- Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Çimento Tanımlama Yöntemleri Seminer Notları, **(2012)**.
- Varast, M.J., De Buergo, M.A., Fort, R., Natural cement as the precursor of portland cement: methodology for its identification, *Cement And Concrete Research*, 35: 2055-2065 **(2005)**.

- Vejmelková S., Pavlíková M., Keppert M., Keršner Z., Rovnaníková P., Ondráček M., Sedlmajer M., Cerny R., High performance concrete with Czech metakaolin: Experimental analysis of strength, toughness and durability characteristics, *Construction and Building Materials*, 24(8), 1404-1411, **(2010)**.
- Vu D.D., Stroeven P., Bui V.B., Strength and durability aspects of calcined kaolin-blended Portland cement mortar and concrete, *Cement and Concrete Composites*, 23(6), 471-478, **(2001)**.
- Wild S., Khatib J.M., Jones A., Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete, *Cement and Concrete Research*, 26(10), 1537-1544, **(1996)**.
- Wild S., Khatib J.M., Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars, *Cement and Concrete Research*, 27(1), 137-146, **(1997)**.
- Yalçın H., Gürü M., *Çimento ve beton*, Palme Yayıncılık, Ankara, 17-22, 44, 59, 73, 242 **(2006)**.
- Yazıcı, Ş, Anuk, D., Arel, H. Ş., Metakaolin Kullanımının Harçların Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi, *S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg.*, c.25, s.2, sayfa: 13-24, **(2010)**.
- Yeğınobalı, A., *Çimentoda yeni standardlar ve mineral katkıları*, Türkiye Mühendislik Haberleri, 426: 56-61 **(2003)**.
- Yeğınobalı, A., *Portland çimentosu (Bazı temel bilgiler)*, TÇMB, Ankara, 1-13 **(1999)**.
- Yeğınobalı, A., Ertün, T., *Çimentoda Standartlar ve Mineral Katkıları*, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliğı, TÇMB / Ar-Ge Enstitüsü / Y04.01, Ankara, Temmuz **(2009)**.
- Zhang M.H., Malhotra V.M., Characteristics of a thermally activated alumino-silicate pozzolanic material and its use in concrete, *Cement and Concrete Research*, 25(8), 1713–1725, **(1995)**.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Azime SUBAŞI
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 26.01.1978
Telefon : 380 542 11 33
Faks : 380 542 11 34
E-posta : azimesubasi@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü	2002
Lise	Bursa Yeşil İmam Hatip Lisesi	1997

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007	Düzce Cumhuriyet İlköğretim Okulu	Vekil Öğretmen
2007	Düzce Konuralp İlköğretim Okulu	Vekil Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımlar

1. Emiroğlu, M., **Subaşı, A.**, Using Metakaolin In High Strength White Cementitious Composites, El-Cezerî Journal of Science and Engineering, Article in Press, 2014.
2. S.Subaşı , Ş. Eren, **A. Subaşı**, Ö.Güner., The production of glass fiber reinforced polymer pipes, application areas in the sector and performance evaluation, El-Cezerî Journal of Science and Engineering, Article in Press, 2014.
3. S. Subaşı, Ö. Güner, **A. Subaşı** and Ş. Eren, Utilization Availability and Performance Evaluation of Laminated Wood Beams as Structural Bearers in Construction Sector, 7th International Advanced Technologies Symposium (IATS'13), 10 October- 1 November 2013, İstanbul, Turkey.