



**ÇİMENTO HAMURUNUN YÜKSEK SICAKLIK
DAYANIMINA FARKLI KATKI MADDELERİNİN
ETKİSİNİN TERMAL ANALİZ CİHAZLARI
YARDIMIYLA BELİRLENMESİ**

Duygu ADIGÜZEL

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı
Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK
2019
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇİMENTO HAMURUNUN YÜKSEK SICAKLIK DAYANIMINA
FARKLI KATKI MADDELERİNİN ETKİSİNİN TERMAL ANALİZ
CİHAZLARI YARDIMIYLA BELİRLENMESİ**

Duygu ADIGÜZEL

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**ÇİMENTO HAMURUNUN YÜKSEK SICAKLIK DAYANIMINA FARKLI
KATKI MADDELERİNİN ETKİSİNİN TERMAL ANALİZ CİHAZLARI
YARDIMIYLA BELİRLENMESİ**

Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK danışmanlığında, Duygu ADIGÜZEL tarafından hazırlanan bu çalışma, 14.01.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr.A.Kadir ÖZER

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Erbil KAVCI

İmza :

Üye : Dr.Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 17.01.2019 tarih ve 3.29 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 6654

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirilerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇİMENTO HAMURUNUN YÜKSEK SICAKLIK DAYANIMINA FARKLI KATKI MADDELERİNİN ETKİSİNİN TERMAL ANALİZ CİHAZLARI YARDIMIYLA BELİRLENMESİ

Duygu ADIGÜZEL

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK

Yüksek sıcaklıkta betonda meydana gelebilecek hasarların ve bozunmaların büyük bir bölümü betonun en temel ögesi olan çimento hamurunda gerçekleşmektedir. Çalışmamızda geleneksel CEM I çimentosu ve bu çimentoya farklı liflerin (polipropilen ve bazalt) ilavesiyle hazırlanan olan çimento hamurlarının yüksek sıcaklıkta (oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar) termal davranışı incelenmiştir. Bu deneyler, eş zamanlı TG-DTG/DSC termogravimetrik analiz cihazında yapılmıştır. Ayrıca TG analizinden elde edilen veriler ile çimento hamurlarının kütle kayıpları ve karakteristik sıcaklıkları (reaksiyon başlama sıcaklığı, maksimum pik sıcaklığı, reaksiyonun bitiş sıcaklığı) gibi özellikleri karşılaştırılmış ve birbirlerine benzer oldukları görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta çimento hamurlarının üç ana bölgede bozunduğu anlaşılmıştır. I. Bölge de nemin uzaklaştığı ve CSH'ın (kalsiyum silikat hidrat) bozunduğu, II. bölgede CH'ın (Kalsiyum hidroksit), ve en son olarak III. Bölgede ise CaCO₃'ün (kalsiyum karbonat) bozunduğu görülmüştür. Herbir bölgeye ait kinetik modelleme yapılmıştır. I. bölgede reaksiyonun yürütücü kuvvetinin ikinci mertebe reaksiyon olduğu $F_2:(1-\alpha)^2$ ve aktivasyon enerjisinin $E_a:42.92$ kJ/mol, II. Bölgede etkin mekanizmanın $A_3:(1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ $E_a: 141.79$ kJ/mol ve III. Bölge de ise $R_2:(1-\alpha)^{1/2}$ $E_a: 152.11$ kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda (25, 200, 400, 600, 800°C) bekletilen çimento hamurlarının yapısal ve bileşimsel analizini daha iyi anlamak için XRD, SEM, FTIR ve BET analizleri yapılmıştır.

2019, 72 sayfa

Anahtar Kelimeler: Çimento hamuru, polipropilen, bazalt, yüksek sıcaklık, TG-DTG

ABSTRACT

MS Thesis

DETERMINATION OF THE EFFECT OF DIFFERENT ADMIXTURES ON ELEVATED TEMPERATURE RESISTANCE OF CEMENT PASTE WITH THERMAL ANALYSIS METHODS

Duygu ADIGÜZEL

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Process and Reactor Designs

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Jale NAKTİYOK

A large part of the damage and degradation of the concrete at high temperature takes place in the cement paste, which is the most basic element of concrete. In our study, the thermal behavior of the traditional CEM I cement paste and the cement pastes that was prepared by the addition of different fibers (Polypropylene and basalt) were investigated from room temperature to 1000°C. These experiments were carried out simultaneously by the TG-DTG/DSC thermogravimetric analyzer. Furthermore, the data obtained from TG analysis such as the mass loss and characteristic temperatures of cement pastes (reaction temperature, maximum peak temperature, reaction temperature) were compared and they were found to be similar. It has been understood that the cement pastes in elevated temperature are degraded in three main regions. It was also observed that the moisture evaporated and the degradation of CSH (calcium silicate hydrate) in the first region and the degradation of CH (calcium hydroxide) in the second region and the degradation of CaCO₃ (calcium carbonate) in the third zone. Kinetic modeling of each region was performed. The effective model of the reaction in the first region is $F_2:(1-\alpha)^2$ the second order reaction and the activation energy is $E_a: 42.92 \text{ kJmol}^{-1}$, the two-dimensional nucleation and growth in the second region $A_3: (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ is effective model, $E_a: 141.79 \text{ kJmol}^{-1}$ and in the third region the limiting surface reactions both phases $R_2: (1-\alpha)^{1/2}$ is effective model and $E_a: 152.11 \text{ kJmol}^{-1}$. XRD, SEM, FTIR, and BET analyzes were performed to better understand the structural and compositional analysis of the cement pastes at different temperatures (25, 200, 400, 600, 800°C).

2019, 72 pages

Keywords: cement paste, polypropylene, basalt, < high temperature, TG-DTG/DSC

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca sadece çalışmalarımda değil her konuda yardımcı olan, desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, çok değerli danışmanım, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK'a, çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen, değerli bilgilerini bizimle paylaşan, Sayın Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU, Sayın Prof. Dr. A. Kadir ÖZER ve Sayın Doç. Dr. A. Ferhat BİNGÖL'e,

Ayrıca, deneysel çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Atatürk Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümüne ve laboratuvar çalışanlarına, Kimya Mühendisliği Bölümüne ve çalışanlarına, Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) ve çalışanlarına,

Hayatım boyunca destekleriyle her zaman yanımda olan, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, annem, babam, ağabeyim, ablalarım ve kardeşime, son olarak ailemden ayırmadığım arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Duygu ADIGÜZEL

Ocak, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	i
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Çimento ve Çimentonun Hidrasyonu	5
2.2. Lifli Beton	9
2.3. Lifli Betonun Uygulama Alanları.....	10
2.4. Lifli Betonun Avantajları	10
2.5. Lifli Betonun Özellikleri	12
2.5.1. Polipropilen lifli betonun özelliği.....	13
2.5.2. Bazalt lifli betonun özelliği	15
2.6. Termogravimetrik Analiz Ölçüm Metotları	21
2.7. Çimento Hamurunun Bozunma Kinetiği.....	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	28
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	28
3.1.1. Çimento	28
3.1.2. Polipropilen Lif	28
3.1.3. Bazalt lif	29
3.1.4. Karışım suyu.....	30
3.2. Çimento Hamuru Yapımında Kullanılan Aletler	30
3.2.1. Kalıplar	30
3.2.2. Su kürü havuzu	30
3.3. Deneysel Çalışma	30
3.4. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	32
3.4.1. Yüksek sıcaklık fırını	32

3.4.2. Pres	32
3.4.3. Termal analiz cihazı	32
3.4.4. X ışını kırınım cihazı (X-Ray Difraktometre).....	33
3.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS).....	33
3.4.6. FT-IR spektrofotometresi	34
3.4.7. BET yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu ölçüm cihazı	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	35
4.1. Basınç Dayanımı	35
4.2. Yapısal Analizler	36
4.2.1. Lifsiz çimento hamurlarının XRD sonuçları	36
4.2.2. SEM analizleri	39
4.2.3. FTIR analizleri	48
4.2.4. BET analizleri.....	52
4.2.5. TG-DTG/DSC analizleri	56
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
cm	Santimetre
cm ³	Santimetreküp
dk	Dakika
g	Gram
g	Yer çekimi ivmesi
kg	Kilogram
lt	Litre
m	Metre
m ³	Metreküp
mm	Milimetre
mm ³	Milimetreküp
N	Newton
°C	Santigrat derece
s	Saniye
T	Sıcaklık (°C)

Kısaltmalar

Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
ASTM	American Society of Testing Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller Metoduyla Yüzey Alanı Tespiti
CaO	Kalsiyum oksit
CEN	The European Committee for Standardization
Fe ₂ O ₃	Demir oksit
FTIR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre

MPa	Mega Paskal
PÇ	Portland Çimentosu
PP	Polipropilen
R	Referans
S/Ç	Su / Çimento oranı
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı elektron mikroskobu)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Si	Silisyum
SiO ₂	Silisyum oksit
TGA	Termogravimetrik Analiz
TS	Türk Standartları
TSEN	Türk Standartları Avrupa Normları
XRD	X Işını Kırınım Yöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Polipropilen lif	28
Şekil 3.2. Bazalt Lif	29
Şekil 3.3. NETZSCH STA 409 PC Luxx eş zamanlı termal analizör	33
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda katkısız çimento hamurlarının XRD sonuçları	37
Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda polipropilen lifli çimento hamurlarının XRD sonuçları	38
Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda bazalt lifli çimento hamurlarının XRD sonuçları	39
Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklardaki katkısız çimento hamurlarının SEM görüntüleri	43
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda polipropilen lifli çimento hamurlarının SEM görüntüleri	46
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda bazalt lifli çimento hamurlarının SEM görüntüleri	48
Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış çimento hamurunun FTIR analizi	49
Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklardaki polipropilen katkılı çimento hamurunun FTIR analizi	50
Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda bazalt katkılı çimento hamurunun FTIR analizi	51
Şekil 4.10. Katkısız çimento hamurlarının (25, 200, 400, 600, 800°C'de) por boyut dağılımları	54
Şekil 4.11. Katkılı çimento hamurlarının (25, 200, 400, 600, 800°C'de) por boyut dağılımları	55
Şekil 4.12. Katkısız çimento hamurunun farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri	56
Şekil 4.13. Katkısız çimento hamurunun farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.....	57
Şekil 4.14. Katkısız çimento hamurunun farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri.....	57
Şekil 4.15. Katkısız, polipropilen lifli ve bazalt lifli çimento hamurunun 10°C/dak'lık ısıtma hızında elde edilen ağırlık kaybı (TG) eğrileri	59
Şekil 4.16. Katkısız, polipropilen lifli ve bazalt lifli çimento hamurunun 10°C/dak'lık ısıtma hızında elde edilen DTG eğrileri	60
Şekil 4.17. Katkısız, polipropilen lifli ve bazalt lifli çimento hamurunun 10°C/dak'lık ısıtma hızında elde edilen DSC eğrileri.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Lifli betonların avantajları	11
Çizelge 2.2. Katı-hal bozunma reaksiyonları için mekanizmalar	27
Çizelge 3.1. Polipropilen ve bazalt liflerin teknik özellikleri	29
Çizelge 4.1. Çimento hamurlarının sıcaklık değişimine göre basınç dayanımları	35
Çizelge 4.2. Bileşenlerin karakteristik infrared bantları	51
Çizelge 4.3. Çimento hamurlarının yüzey alanları ve por hacimleri	53
Çizelge 4.4. (I. Bölge) Çimento hamurunun yüksek sıcaklıkta bozunma eğrisi için çeşitli ısıtma hızlarında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri	62
Çizelge 4.5. (II. Bölge) Çimento hamurunun yüksek sıcaklıkta bozunma eğrisi için çeşitli ısıtma hızlarında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri	63
Çizelge 4.6. (III. Bölge) Çimento hamurunun yüksek sıcaklıkta bozunma eğrisi için çeşitli ısıtma hızlarında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri	64

1. GİRİŞ

Çimento, agrega, mineral ve kimyasal katkı maddelerinin karışımından oluşan ve kompleks bir yapıya sahip olan beton oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bununla beraber betonun standartlara uygun olarak yüksek kalite ve dayanım sınıflarında üretilmesi, betonarme yapılar için hayati önem taşımaktadır.

İnşaat sektöründe betonun dolayısıyla çimentonun önemi herkes tarafından bilinmektedir. Beton, ham maddesinin yaygınlığı, uyum kabiliyeti, mekanik davranışları ve hizmet ömrü süresince bakım giderlerinin düşüklüğü gibi özellikleri nedeniyle birçok alanda önemli bir yapı malzemesi olarak tercih edilmektedir. Betonun temel özellikleri çimento, su ve diğer karışım malzemeleri arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlardan çok etkilenmektedir. Bu maddelerin kullanılmasının amacı betonun istenmeyen özelliklerini ortadan kaldırmak, kullanım amacına uygun yeni özellikler kazandırmaktır. Çimento ise betonun dolayısıyla betonarme yapıların en başta gelen bileşenlerinden birisi olması nedeniyle vazgeçilmezliği tüm dünyada yakalamıştır.

Dünya nüfusunun artışına paralel olarak, basit ve tek katlı betonarme yapılar yerine, karmaşık ve çok katlı binalar günümüzde hızla artmaktadır. Bununla birlikte beton, yapı malzemesi olarak her geçen gün kullanım alanı artmaktadır. Bu yüzden betonarme yapılarda, yangın, yapısal güvenlik ve depremin etkisini azaltmak için kullanılan malzemenin cinsini ve özelliklerini belirlemek büyük önem taşımaktadır (Kılınçarslan 2008).

Son yıllarda betonarme yapılarda hızlı hasarların oluşumu önemli bir sorun teşkil etmektedir. Hasarlara sebep olan pek çok neden vardır, bu nedenlerden birisi de yangın esnasında meydana gelen hasarlardır.

İnsanlık tarihinde yer alan en önemli keşiflerden biri olan ateş, yangının temel nedenlerinden birisidir. Ateşin keşfi insanların madenlerden faydalanmasına işleyip

şekillendirmesine imkân sağlamıştır. Bu bakımdan kontrol altında tutulabilen ateş insanlık için önemli faydalar sağlamaktadır. Çünkü kontrol altında tutulamayan ateş, büyük yangınlara ve hasarlara sebebiyet verebilir. Yangın, maddenin oksijenle reaksiyona girmesi sonucunda oluşan ekzotermik bir prosestir. Ayrıca yangınlar, meydana geldiği ortamda yaşayan canlılara ve ekosistem üzerine de olumsuz etkileri bulunmaktadır (Binici 2016).

Bir maddenin yanmaya başlamasıyla ortama ısı yayılır ve maddenin kendisi yanıcı ise bu maddenin yanma sıcaklığı çok daha fazla olur. Yapılan araştırmalara göre, dünyada kişi başına en çok enerji tüketen ABD, Kanada ve İngiltere’de yangının sebep olduğu can kaybı, diğer ülkelere göre oldukça fazladır. Yani teknolojik ve endüstriyel alandaki gelişmeler, büyük çaplı yangınlara sebep olabilir (Bahaeldeen 2015). Bu gelişmeler ve ilerlemeler göz önüne alındığında yangınlara yönelik güvenlik tedbirlerinin devamlı yenilenmesi ve geliştirilmesi mecburidir. Alınacak en önemli tedbirlerden birisi yangına karşı dayanıklı malzemeler üretmektir. Sadece yük taşıyıcı elemanların değil aynı zamanda diğer elemanların da yangın dayanımları incelenmelidir.

Yangında sıcaklığın artmasıyla beraber malzemelerde genleşme, yumuşama, erime gibi değişimlerle karşılaşılabilir. Açığa çıkan ısı enerjisi zeolit, plastik, beton, seramik gibi yapıların ayrıca metal ve taşların da içyapılarını etkilemektedir. Sıcaklığı artan malzeme suyunu kaybetmekte ve bunun sonucunda iç gerilmeler ve çatlaklar artarak dağılabilmektedir. Yanma prosesinin gerçekleşebilmesi için madde, ısı ve oksijenin bir arada olması gerekir (Binici 2016).

Beton, aşınma, çekme, kayma, çatlama sonrası yük taşıma, tokluk, yangına karşı dayanıklılığı ve enerji emme kapasitesi zayıf olan bir yapı malzemesidir. Betonun zayıf olan bu özelliklerini daha güçlü hale getirmek için pek çok farklı çalışmalar yapılmıştır. Betonda gerçekleşen ani kırılmayı engelleyebilmek aynı zamanda betonun sünekliğini artırabilmek amacıyla beton içerisinde farklı mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olan lifler katılmaktadır. Farklı özellikleri olan lifler, beton karışımı içerisinde karma olarak da kullanılarak, çok gevrek davranış gösteren yüksek dayanımlı betonlara süneklik

kazandırma da ve zayıf yönleri daha güçlü hale getirmeye destek olmaktadır (Topçu vd 2016). Betonun en önemli dezavantajlarından birisi de çekme dayanımının ihmal edilebilecek kadar düşük olmasıdır. Bu özelliğinin bilinmesine rağmen betondan güçlü performanslar istenmektedir. Bu istek doğrultusunda özel betonlar üretilmektedir. Üretilen özel beton çeşitlerinden biri olan lifli beton bu isteği karşılayabilmektedir. Bu özel beton, beton ve çimentolu malzemelerle birlikte farklı yapılarıdaki liflerin kullanımı esasına dayanmaktadır.

Geleneksel beton yapıların zayıf yönlerini iyileştirmek amacıyla özel betonlara katılan lifler geçmişte bitkisel kökenli iken günümüzde cam, çelik ve polimer esaslı yapılara sahip olabilmektedir. Alkali ortamlarda durabilite yönünden sorun çıkaran cam lifler yerine son yıllarda betonlarda çelik ve polimer yapıları lifler kullanılmaktadır.

Beton yapıların dayanıklılığını etkileyen en önemli süreçlerinden biri yüksek sıcaklıktır. Betonun yüksek sıcaklıklara maruz kalması büyük boyutta mikro yapısal değişikliklere neden olur ve beton mukavemetini ve dayanıklılığını kaybeder. Beton yaklaşık olarak 600°C sıcaklıkta gücünün yarısını kaybeder ve 800°C'nin üzerindeki basınç mukavemetinin çoğunu kaybeder (Tantawy 2017). Son yıllarda çimento hamurlarının yüksek sıcaklıkta bozunma prosesi için termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları hız almış; meydana gelen reaksiyonların belirlenmesinde ve daha iyi anlaşılmasında çok önemli bir teknik olmaya başlamıştır. Literatürde Portland çimentosundan hazırlanmış hamurların, yüksek sıcaklık bozunma proseslerinin açıklanmasında termogravimetrik analizden faydalanılmış ama bu proseste farklı liflerle hazırlanmış çimento hamurlarının yüksek sıcaklıktaki davranışları incelenmemiş ve olayın kinetiği hakkında çalışma yapılmamıştır.

Bu çalışmada ise polipropilen ve bazalt lifli ayrıca lifsiz çimento hamurlarının yüksek sıcaklıktaki davranışları, meydana gelen kütle kayıpları ve buna karşılık gelen sıcaklıklar termogravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle belirlenecektir. Örneklerin yüksek sıcaklık davranışlarının hızlı, güvenilir ve tekrar edilebilir bir metot olan TGA yöntemiyle belirlenmesi bu konuda yapılacak olan çalışmalara ivme kazandıracaktır.

Bozunma prosesinin ya da çimento hamurunun dehidrasyon proseslerinin kinetik analizi, yine termal analiz cihazından elde edilen verilerden faydalanarak gerçekleştirilecektir. Sıcaklık artışıyla beraber çimento hamurlarında oluşan değişimlerin (mikro yapısal ve faz dönüşümleri), meydana gelen olayların daha iyi anlaşılmasında XRD, SEM, FTIR ve BET analizleri kullanılacaktır. Yani katkı malzemelerinin çimento üretiminde ekonomik, teknik ve çevresel yöndeki faydalarının yanında yüksek sıcaklıkta (yani yangın durumunda) çimento hamuruna sağlayacağı özellikler bu çalışmada ele alınacaktır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Çimento ve Çimentonun Hidrasyonu

Çimento, betonun temel bileşenidir. Beton yapımında çimentonun asıl görevi su ile reaksiyona girerek hidroliz olurken çimento hamurunu meydana getirmek ve daha sonra agregaların etrafını doldurarak onları bir arada tutmaktır. Çimentolar, TS EN 197-1/2004 standardına göre ‘CEM Çimentosu’ olarak adlandırılmaktadır. Bu standarta göre 5 ana tipte çimento bulunmaktadır. Bunlar;

- CEM I: Portland Çimentosu
- CEM II: Portland-Kompoze Çimento
- CEM III: Portland Yüksek Fırın Cürufllu Çimento
- CEM IV: Pozolanik Çimento
- CEM V: Kompoze Çimento

Doğada çokça bulunan kalker ve kil gibi hammaddelerin CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 gibi oksitlerini içeren, hassas bir orantı ile birleştirilip ince öğütölmüş karışımının (farinin) döner fırında $1400-1500^\circ\text{C}$ sıcaklıkta pişirilmesi sonucu elde edilen yaklaşık 1 cm çapında topakçıklara klinker denir. Klinker, çimentonun ana hammaddesidir; fakat bu bir ara üründür ve tek başına işe yaramaz. Klinkerin ağırlığının yaklaşık olarak %4-6’sı kadar kalsiyum sülfat (CaSO_4) ilave edilip öğütülürse elde edilen ürüne çimento denir.

CEM Çimentosunu TS EN 197-1/2004 standardı, ‘Hidrolik sertleşmesi öncelikle kalsiyum silikatların hidrasyonu sonucunda oluşan reaktif CaO ve SiO_2 toplamının kütlece en az %50 olması gereken çimentodur. Bileşimi klinker, alçı ve çeşitli mineral katkılardan oluşabilir.’ şeklinde tanımlamaktadır.

Portland çimentosu ‘klinkerinde ağırlığının yaklaşık olarak üçte ikisi trikalsiyum silikat ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ kısaca C_3S) ve dikalsiyum silikattan ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ kısaca C_2S) oluşan geri

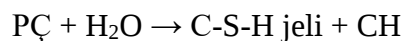
kalanı trikalsiyum alüminat (C_3A) ve demir III oksitten meydana gelen kütlece CaO/SiO_2 oranı 2.0'dan az olmaması gereken hidrolik bir malzeme' olarak belirtilmektedir.

CEM I çimentosu %95-100 klinkerden üretilmektedir ve bu yüzden Portland çimentosu da denilmektedir. Bu çimento tipi en çok, prefabrik, ön gerilmeli betonlar, sanat yapıları ve toplu konut inşaatlarında aynı zamanda tünel-kalıp uygulamalarında kullanılmaktadır.

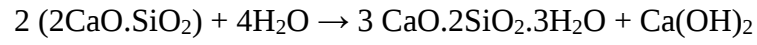
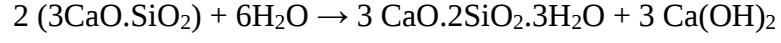
Çimento hamuru hazırlanırken meydana gelen hidrasyon reaksiyonu, çimento ve suyun bir araya gelmesiyle başlayan ve sürekliliği devam eden kimyasal bir olaydır. Reaksiyon ürünü hidrate olmuş çimento anlamına gelen portlandittir (Mitchell and Margeson 2006). Hidrasyon işleminin sonucunda sudan etkilenmeyen sert bir madde meydana gelir. Bu proses priz alma ve sertleşme şeklinde iki kademedede gerçekleşir. Bu süreçler tamamlanınca çimentonun dayanımı artar. Çimentoda bulunan kimyasal maddelerden bazıları hidrasyondan çok çabuk etkilenirken (Bazı bileşenler daha hızlı bir şekilde suyla reaksiyona girerler.) bazıları daha yavaş etkilenir. Çimento ve su karışmaya başlayınca hemen alüminatlar su ile çözünmeye başlar. Trikalsiyum silikat (C_3S) su ile daha hızlı reaksiyona girer. Kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) oluşurken çok fazla ısı açığa çıkar. İlk 7 günde hidratlaşarak başlangıç dayanımını sağlar. Çimento hidratının erken dayanımına neden olur.

Dikalsiyum silikat C_2S ise daha yavaş sertleşir, yani hidratlaşma süreci daha yavaştır ve C_3S ile aynı ürünü C-S-H'ı oluşturur. Reaksiyon yavaş olduğu için oluşan ısı önemli bir sıcaklık artışına neden olmaz. Daha sonraki süreçlerde çimento hidratının dayanımına katkıda bulunur.

Portland çimentosunda (PÇ) meydana gelen hidrasyon reaksiyonu kabaca şu şekilde gösterebiliriz (Çimsa 2018).



C₃S ve C₂S bileşenlerinin hidrasyonu ise şu şekilde gösterilebilir (Govindarajan and Gopalakrishnan 2011; Xincheng 2012).



Çimento hamurunda baskın hidrasyon fazları, C-S-H (Kalsiyum silikat hidrat) ve CH (Kalsiyum hidroksit) yani portlandittir. Hamur oluşumunda C-S-H jeli istenen CH ise istenmeyen fazdır. Çimentonun bağlayıcılık özelliğini C-S-H jeli vererek onun dayanım kazanmasını sağlamaktadır. C-S-H hidrasyon sonucu oluşan maddelerin yaklaşık %60'ını meydana getirirler. Beton içinde istenmeyen bir ürün olan ve bazık yapıyı sağlayan kalsiyum hidroksitin ise dayanıma etkisi yoktur. Katkılı çimentolarla üretilen betonlarda CH oranı oldukça düşüktür. Çünkü çimento içinde öğütülmüş olarak bulunan puzolanik maddeler (silisli ve alüminli) sulu ortamda bulunan CH ile reaksiyona girerek yeni C-S-H ürününün oluşumunu sağlarlar. Böylece çimento hamurunun dayanıma katkıda bulunurlar.

CH düzgün altıgen şeklinde tabakalı bir yapıdadır (Zhang 2012; Çimsa 2018). Bununla beraber çimento su ile karışmaya başladığı zaman hemen alüminatlar (C₃A) çözünmeye başlar ve etrinjit yapısını meydana getirirler. İğnemsî yapıda olan etrinjit kısaca C-A-ş-H (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O) olarak gösterilir (Anonim 2018a). Hidrasyon sırasında C₃A'nın çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmesi çimentoya ilave edilen alçıtaşı tarafından kontrol edilmektedir.

CH, tamamen k rlenmiş bir  imento hamurundaki hidrasyon ürünlerinin %20'sinden fazlasını oluşturur. Burada CH, iyi bir şekilde kristalleşmiş ve tam olarak belirlenmiş bir bileşimdir. CH içeriğinin tahmin edilmesi, hidrasyon karakteristiğini ve derecesini belirlemeyi sağlar. Hidratlanmış  imentoda CH'ın oluşum ve dönüşüm derecesi sadece hidrasyon reaksiyonunun yüzdesini belirlemekle kalmaz aynı zamanda elde edilen hamurun mekanik özelliklerinin belirlenmesine de etki eder (Zhang 2012).

Yangınlar, beton yapılar için risktir, çünkü beton yüksek sıcaklıklarda kararlı değildir. Yüksek sıcaklıkta, agrega ve hamurun yapısında kimyasal/fiziksel dönüşümler meydana gelir ve sonuçta betonun mekanik özellikleri değişir. Betonun yangın direnci, bileşiminde kullanılan agrega ve  imento türüne, yapı elemanlarının boyutları, betonun nem içeriği ve çevresel faktörler gibi birçok faktörden etkilenir (Bingöl 2009).

Yüksek sıcaklıkta betonda meydana gelebilecek hasarların, bozunmaların büyük bir bölümü, betonun en temel öğesi olan  imento hamurunda gerçekleşmektedir. Yangın,  imento jel yapısının aşamalı olarak parçalanmasına ve bunun sonucunda yük taşıma kapasitesinde ve dayanıklılıkta azalmaya, kuruma-büzülme eğilimine, yapısal çatlama ve buna bağlı olarak agregalarda renk değişikliğine neden olur. Betonun bozunmasından sorumlu olan ana reaksiyon hidratların değişmesidir. Isınma esnasında, nemin uzaklaşması ve kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) jelinin bozunması, kalsiyum hidroksitin ve ettringit'in dehidrasyonu gerçekleşir (Alonso 2004). Yaklaşık 300 C civarında yani Ca(OH)_2 'in bozunma bölgesinde mikro-çatlaklar görülebilir. Kalsiyum hidroksitin bozunması yüksek sıcaklık boyunca betonun mukavemetinde önemli bir durum sergilemez, ama özellikle yangının söndürülmesi sırasında ciddi zararlar verebilir. Çünkü yüksek sıcaklıkta oluşan CaO suyla reaksiyona girer ve önemli bir genleşme özelliğine sahip olan ve betonun parçalanmasına sebep olan Ca(OH)_2 'e (CH) dönüşür (Ari z 2007; Morsy *et al.* 2012).

Çimento hamurunda bulunan hidrate olmuş ürünler sıcaklık artışıyla dehidrate olurlar, böylece betonun dayanımı da azaltmaktadır. Agregalarda deforme olabilirler. G zenekliği düşük olan betonlarda sıcaklık artışıyla buharlaşmak isteyen su molekülleri

gerekli boşluk bulamadıkları için yüksek sıcaklıkta betonun içten patlamasına sebep olabilirler. Genellikle tünel yangınlarında gözlenmektedir. Bu yüzden düşük gözenekli betonlarda polietilen elyaf gibi düşük sıcaklıklarda eriyerek beton içinde kanallar, oyuklar açabilen maddeler kullanılmaktadır (Ozawa and Morimoto 2014).

Yüksek dayanımlı betonlar yangına karşı normal betona kıyasla daha dayanıksızdırlar. Günümüzde bu durumu ortadan kaldırabilmek için betonlara polipropilen lifler katılmaktadır. Bu lifler genellikle 180°C'de eriyebilmekte ve böylece yangın esnasında beton içinde su buharının tahliye olabileceği kanallar oluşturabilmektedir (Bingöl 2015).

2.2. Lifli Beton

Son yıllarda beton teknolojisinde oldukça fazla gelişmeler yaşanmaktadır. Bunlardan birisi de lif katkılı betonların üretimidir. Lif ya da fiber madde, beton özelliklerini iyileştirmek amacıyla taze beton içerisine farklı yöntemlerle ve oranlarda ilave edilen, belirli boy/çap (narinlik oranı) oranına sahip olan metalik, polimerik, mineral veya tabii yapıdaki malzemelerdir (Kozak 2013).

Geleneksel beton içerisine narinliği (boyuna uzunluğunun çapına oranı $[l/d > 10]$) yüksek olan ve beton içerisine üç boyutlu olacak şekilde rastgele ya da yönelmiş şekilde karbon, çelik, aramid, polipropilen, volkanik kökenli lifler vb. katılması ile elde edilen beton çeşidine lifli beton denir (Atashafrazeh 2013).

Günümüzde yaygın olarak kullanılan lifler; çelik, polipropilen, karbon ve alkali dirençli camsı olabilmektedir. Lifli betonlarda, lifin en önemli özelliği beton içinde homojen bir şekilde dağılması ve bunun da beton oluştuktan sonra da bozulmamasıdır. Homojen olarak dağılan lifler, beton içinde meydana gelen çatlakları engellemekte aynı zamanda çatlakların ilerlemesini yavaşlatarak betonu daha dayanıklı hale getirmektedir. Bu özelliğinden dolayı lifli betonun özellikle çekme ve eğilme dayanımını artmaktadır (Gümüştaş 2015).

Liflerin betonarme kazık, yol, su boruları, fabrika inşaatlarının döşeme betonlarında ve prefabrike yapı elemanları üretiminde kullanılması daha iyi sonuçları sağlamaktadır (Ünal 1994).

2.3. Lifli Betonun Uygulama Alanları

Lifli beton ağır çalışma koşullarındaki yapılarda, ince kesitlerin ve yüksek dayanım özelliklerinin gerektirdiği alanlarda ve bazen beton içerisinde donatı ve hasır kullanmamak gibi ekonomik sebeplerle de tercih edilmektedirler (Kavas ve Sabah 2001). Lifli betonun kullanım alanlarını sıralamak gerekirse;

- Havaalanı ve karayolu döşemelerinde
- Teras, kaldırım ve park sahaları
- Bahçe sahaları
- Asitlere maruz betonlar
- Benzin istasyonları
- Shotcrete, püskürtme betonları
- Endüstriyel yapılarda
- Depremde dayanıklı yapılarda
- Patlamaya dayanıklı yapılarda
- Ön yapımlı betonarme elemanlarda
- Su yapılarında

2.4. Lifli Betonun Avantajları

- Beton taşıyıcı sistemleri için yangın dayanımı sağlar.
- Büzülme çatlağı oluşma riskinde azalma sağlar.
- Paslanmazlar.
- Donma-çözünme dayanımını artırır.
- Kılcal çatlak gelişimini engeller.

- Yüksek alkali dayanımındadırlar.
- Yüzey aşınma direncini artırır.
- Betonda olabilecek rötre ve kılcal çatlakları önler.
- Su geçirimsizliğini artırır.
- Ufalanma, tozuma ve pullanma oluşumunu önler.
- Standart betona oranla daha sünek bir yapıdadır.
- Prekast uygulamalarında, plastik, termal, çökme ve ayrışma çatlaklarına karşı daha yüksek dayanım sağlar.

Betonda bulunan kısmi mikro çatlaklar makro çatlaklara sebep olabilecek potansiyel çatlak uçlarını belirler. Betondaki süneklik özelliğinin iyileştirilmesi için değişik güçlendirilmelere ihtiyaç vardır. Günümüzde rastgele dağıtılan liflerin betona katılmasıyla bu özellik geliştirilmektedir (Atasharazeh 2013).

Lifli betonların bazı mekanik özelliklerini diğer betonlarla karşılaştırdığımız da lifli betonların daha avantajlı olduğu görülmektedir. Bunu bir tabloyla açıklamak gerekirse;

Çizelge 2.1. Lifli betonların avantajları (Anonim 2018b)

MEKANİK ÖZELLİK	ARTIŞ (%)
Enerji Yutabilme (Tokluk)	100 - 1200
Darbe Dayanımı	100 - 1200
İlk Çatlak Dayanımı	25 - 100
Çekme Dayanımı	25 - 100
Eğilme Dayanımı	50 - 100
Yorulma Dayanımı	50 - 100
Deformasyon Kapasitesi	50 - 100
Basınç Dayanımı	±25
Elastisite Modülü	±25
Kavitasyon Dayanımı	300

2.5. Lifli Betonun Özellikleri

Geleneksel beton, genellikle yorulma, kavitasyon, (boşluk, oyuk, çukur), aşınma, çarpma dayanımı, çatlama sonrası yük taşıma dayanımı ve tokluk açısından zayıf bir performansa sahiptirler. Beton içine değişik malzemelerden yapılmış liflerin ilave edilmesiyle betonun zayıf yönleri iyileştirilebilmektedir (Açıkgenç vd 2012).

Betonarme yapılarda lifler, dayanım, dayanıklılık, süneklik, çatlak kontrolüne yönelik olarak kullanılır. Beton içinde uniform olarak dağılan kısa kesilmiş lifler betonda; çatlak oluşmasını geciktirir, çatlak yayılımını ve ilerlemesini önler ya da geciktirirler. Aynı zamanda lifler kopma mekanizması ile betonun enerji yutma kapasitesini önemli oranda düzeltirler.

Beton içerisine katılan lifler betonun enerji yutma kapasitesini (tokluk), darbe dayanımını, ilk çatlak dayanımını, çekme dayanımını, eğilme dayanımını arttırırken; basınç dayanımı ve elastisite modülünü de etkiler.

Lifler, beton içindeki çatlakların sonlarına bitişik olmasından dolayı, betonda meydana gelen çatlağın yayılmasının sebep olduğu gerilmeleri kendi üzerine ve çatlamamış bölgelere aktarır. İletilen bu gerilmeler, çatlağın diğer yanına daha düşük kuvvetler olarak nakledilmiş olur. Lifli beton yük altında homojen bir madde gibi davranır. Beton içinde var olan gerilmeler, malzeme içindeki çok küçük (mikro) çatlaklar yüzünden düzensiz özelliktedirler.

Normal donatıyla beraber liflerin kullanılması durumunda bazı yapısal davranış bozukluklarını engelleyebilir. Lifli beton, ilk bakışta normal beton karışımlarına benzemesine rağmen değişik yükler altında sergilediği davranış ve performans, çimento matrisi, harç fazı yönünden normal (geleneksel) betondan farklı özelliklere sahiptirler.

Ayrıca lif düktilitesi (süneklik) lifli betonlarda geleneksel betonlara göre oldukça yüksektir. Yani çarpma, titreşim ve dinamik yük etkisine karşı geleneksel betona göre daha dayanıklı davranış gösterirler.

Lifli beton;

- Yorulma ve kesme kuvvetlerine karşı yüksek dayanım,
- Çok yüksek enerji tutma kapasitesi (tokluk) ve darbe dayanımı,
- Yüksek elastik mukavemet ve çatlamaya karşı yüksek dayanım sağlar.

Son olarak liflerin betonda hangi oranda kullanılacağı aşağıdaki değişkenlere bağlıdır;

- Lifin çeşidi
- Liflerin ebatları
- Liflerin geometrik şekilleri
- Lif ile beton arasındaki birbirine tutunma özellikleri

2.5.1. Polipropilen lifli betonun özelliği

Son yıllarda betonarme yapılarda meydana gelen değişikliklerle birlikte lifli betonların kullanılması yaygınlaşmıştır. Günümüzde en çok kullanılan lifler arasında polimer lifler gösterilebilir.

Polimerler betonun durabilite özelliklerini desteklemesi nedeniyle son yıllarda ilgi odağı olmuştur. Polimerlerin doğru kullanımı betonun performansını olumlu yönde etkilediği yapılan bilimsel çalışmalarla da desteklenmiştir. Polimerlerin tercih edilme nedenlerinin başında yapışabilme yani betonu tam olarak kavrayabilme özelliği gelmektedir.

Betonlarda kullanılan polimer liflerden biri de polipropilen liflerdir. Son zamanlarda yapı dünyasında yaşanan teknolojik gelişmelerle, basınç dayanımı çok yüksek olan

betonlar, yüksek yapılar, köprüler, deniz altı yapıları, nükleer santraller gibi önemli yapılarda polipropilen katkılı betonlar kullanılmaktadır.

Polipropilen lifli betonun en belirgin etkisi, beton dökümünden sonraki ilk birkaç saat içinde plastik büzölmelerden dolayı oluşan çatlakları kontrol altına alabilmesidir. Sertleşme, prizlenme süresinin başlangıcında beton mukavemetinin oluşum hızı, büzölmelerden dolayı meydana gelen iç çekme gerilmelerinin oluşum hızından daha yavaştır. Plastik büzölmeye su ve çimento arasında gerçekleşen kimyasal tepkimeler ve buharlaşma sebep olmaktadır. Bu lifler betona enerji yutma (tokluk) özelliği kazandırır ve özellikle plastik büzölmelere karşı oldukça etkilidirler. Bu yüzden betona ilave edilen lif oranı çok önemli olup betonlara katılan polipropilen liflerin oranı iyi ayarlanmalıdır.

Ayrıca, polipropilen lifli betonlar yüksek sıcaklıklarda geleneksel betonlara göre daha az hasara uğrarlar, bunun nedeni liflerin beton içinde erimesi nedeniyle betonun gözenekli bir yapıya dönüşmesidir. Böylece betonda yangın esnasında meydana gelen patlama önlenmiş olur (Bingöl and Atashafrazeh 2015).

Polipropilen lifler; düşük maliyetli, iyi bir darbe dayanımına ve kimyasal dirence sahiptir. Aynı zamanda iyi elektrik iletkenliğine sahip olması nedeniyle yol inşaatlarında, endüstriyel döşemelerde, havaalanı pist kaplamalarında, su yapılarında, püskürtme betonlarda, şev stabilitesi problemi olan yamaçlarda, ince kabuk yapılarında, beton borularda, yüksek sıcaklığa maruz yapılarda, askeri yapılarda, öngermeli yapılarda, dış cephe mantolama uygulamalarında kullanılan sıvaların içinde ve daha pek çok yapıda kullanılmaktadır.

Betonda boşlukları doldurmak ve rötre çatlaklarını azaltmak gibi önemli yararlarından dolayı ölkemizde önde gelen beton şirketlerinde polipropilenli beton üretimini yaygınlaştırmıştır.

2.5.2. Bazalt lifli betonun özelliği

Son yıllarda en çok kullanılan liflerden biri de volkanik kökenli bazalt liflerdir. Bazalt volkanik kökenli, durabilitesi yüksek bir kayadır. Bazalt lifi ise bu kayacın eritilip işlenmesi ile elde edilen çapı 13-20 μm olan bir malzemedir.

Aynı zamanda ülkemizde çokça bulunan kayadan üretildikleri için diğer liflere oranla fiyatı daha uygundur. Ayrıca bazalt liflerin çekme dayanımları cam liflerden, kopma uzamaları ise karbon liflerden fazla olduğu yapılan çalışmalarla ortaya çıkarılmıştır. Bazalt lifler aynı zamanda kimyasal işlemlere uyum sağlayan ve yüksek mekanik ve termal özelliklere de sahiptir. Bu liflerin ısı, ses ve elektrik yalıtım özellikleri oldukça iyidir. Mukavemetleri son derece yüksektir. Fakat bazalt liflerle ilgili çalışmalar oldukça azdır.

Bazalt liflerin günümüzde bilinen kullanım alanlarının az olmasıyla birlikte beton katkısı, yüksek sıcaklık izolasyon uygulamaları ve mekanik olarak güçlendirme yapılacak olan yapılarda kullanılmaktadır.

Handoo *et al.* (2001) tarafından yapılan çalışmada, bilinen kimyasal, mineralojik ve fiziksel performans özelliklerinin sıradan Portland çimentosundan hazırlanan ve çeşitli sıcaklık rejimlerinde X-ışını kullanılarak meydana gelen değişimler gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıkların betonun hidratlı fazlarında meydana gelen mineralojik değişimlere etkisini belirlemek için kırınım (XRD) ve DTA / TGA analiz yöntemleri kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları, daha yüksek sıcaklıklara maruz kalan betonun bozulmasına karşılık gelen farklı morfolojik değişiklikler göstermiştir. Morfolojik çalışmalar, kalsiyum hidroksit kristallerinin ve 600°C'nin ötesindeki C-S-H jelinin deformasyonunun açıkça gözlemlenmiştir. Portlanditin azalması ve sıcaklıklardaki artışla birlikte basınç dayanımında azalma olduğu gözlemlenmiştir.

Komonen and Penttala (2003) tarafından yapılan çalışmada, yüksek sıcaklığın, katkısız ve polipropilen elyaf takviyeli Portland çimento hamurunun özelliklerine etkisi

araştırılmıştır. Portland çimento macunları ve polipropilen liflerle yapılan macunlar farklı sıcaklıklara maruz bırakılmış bunun sonucunda basınç ve eğilme dayanımları ölçülmüş ve elde edilen çimento macunlarının gözenek yapısı civa porozimetresi yardımıyla belirlenmiştir. Sonuçta, çimento macunlarının toplam gözenekliliğinin ikiye katlandığı ve gözenek yapısını güçlendirdiğini, rezidüel basınç kapasitesinin arttığını ve sıcaklık artışından kaynaklanan güç kaybının doğrusal olmadığı gözlemlenmiştir. Polipropilen lifli macunlarda ise kılcal gözenek yapısı, azaltılmış basınç dayanımları ve düşük sıcaklıklarda geliştirilmiş bükülme eğilme dayanımlarının arttığı gözlemlenmiştir.

Alarcon *et al.* (2004) tarafından yapılan çalışmada, sıcaklığın çimento hidrasyon ürünlerinin mineralojik bileşimindeki etkisini incelemek için termal analiz tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çimento macununun termal ayrışması, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) eğrileri ile analiz edilmiştir. Bu çalışmanın amacı, yangın sırasında çimento macununda meydana gelen reaksiyonları daha iyi bilmek ve böylece yangına maruz kaldıktan sonra betonun sıcaklığını belirleyebilmektir. Sonuçlar, dehidroksilasyon reaksiyonunun tersine çevrilebilse bile, soğutma sırasında oluşan portlanditin orijinal portlanditten daha düşük bir bozunma başlangıç sıcaklığına sahip olduğunu ve bu nedenle yangına maruz kaldıktan sonra betonun sıcaklık geçmişini belirlemek için bir izleyici olarak düşünülebileceğini göstermektedir.

Arıöz (2007) tarafından yapılan deneysel çalışmada, farklı su / çimento oranlarının ve farklı agrega türleri ile üretilen beton karışımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki yüksek sıcaklıkların etkisi kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Yüksek sıcaklıklara maruz kalan çimento macunundaki değişiklikler diferansiyel termal analiz (DTA) ve renkli görüntü teknikleri ile analiz edilmiş ve sonuçlar birleştirilmiştir. Yüksek sıcaklığa maruz kalan numunelerde ağırlık kaybı belirlenmiş ve daha sonra basınç dayanımı testi yapılmıştır. Test sonuçları, numunenin ağırlığının, sıcaklık artışıyla önemli ölçüde azaldığını göstermiştir. Ayrıca, yüksek sıcaklığa maruz kalan betonlarda gözlemlenen renk değişimleri nedeniyle renkli görüntü analizinin numunelerde sıcaklık seviyesini değerlendirmek için kullanılabileceği görülmüştür.

Bingöl ve Gül (2008) tarafından yapılan çalışmada normal dayanımlı betonun 700°C'ye kadar yükseltilmiş sıcaklıklarda basınç dayanımı ve soğutma rejimlerinin etkisi araştırılmış ve karşılaştırılmıştır. 20 MPa ve 35 MPa başlangıç kuvvetlerine sahip iki farklı karışım grubu nehir kumu, normal agregası ve portland çimentosu kullanılarak üretilmiştir. On üç farklı sıcaklık değeri 50 ila 700°C arasında seçilmiştir. Örnekler her sıcaklıkta 3 saat ısıtılmış ve ısıtma işleminden sonra, betonlar ya su içinde ya da laboratuvar koşullarında yavaş yavaş oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sonuç olarak; 50-700°C'ye kadar ısıtılan ve 3 saat boyunca bu sıcaklıklarda tutulan beton numuneleri, sıcaklıktaki artışla başlangıç basınç dayanımının bir kısmını yitirmiş, ancak havada yavaşça soğutulan gruplarda daha az mukavemet kaybı gözlenmiştir.

Nithya (2010) tarafından yapılan bu çalışmada, yüksek alümina içeren çimento ve portland çimentosu yeraltı suyu ve farklı oranlarda silika tozu karıştırılarak çimento macunları hazırlanmıştır. Bu çalışmanın amacı macunları DTA/TG ve DSC analizlerine tabi tutarak macunların basınç mukavemetlerini farklı sıcaklıklarda incelemektir. Çalışmalar sonucunda silika tozu ilavesi, mukavemeti arttırdığı ve kuruma süresini azalttığı yani, reaksiyonu hızlandırdığı anlaşılmıştır.

Aydın ve Egemen (2011) tarafından yapılan çalışmada, değişik oranlarda hazırlanmış olan yüksek hacimli uçucu kül, çimento, kireç, polipropilen elyaf ve kimyasal katkı malzemelerinin yer aldığı çimento hamurunun 1050°C sıcaklığa kadar sinterlenerek nihai ürünün seramik malzemesi olarak mühendislik özellikleri araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada lif kullanımının basınç dayanımını eğilme dayanımına göre daha fazla artırdığını ortaya koymaktadır. Çalışma kapsamında hazırlanan numunelerin basınç, eğilme ve sülfat etkisine karşı dayanıklılıkları incelendiğinde nihai ürünün briket, tuğla, parke, kiremit ve büz gibi yapı malzemelerinin üretiminde, bazı jeoteknik uygulamalarında, ön gerilmeli malzeme üretiminde de kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. Ayrıca yapılan incelemeler sonucu polipropilen lif oranı basınç dayanımını etkilemezken yüksek sıcaklıklara maruz kalan betonun patlamasına engel olduğu anlaşılmıştır. Bu da polipropilen lifli betonların yangına karşı dayanımı artıran bir faktör olarak kullanılması öngörülmüştür.

Zhang and Ye (2011) tarafından yapılan çalışmada, çimento macunu yüksek sıcaklığa maruz bırakıldığında meydana gelen mikroyapı değişikliklerini incelemek amaçlanmıştır. Çimento macun örnekleri ilk olarak farklı sıcaklıklarda ısıtılmış ve daha sonra ortam sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Mikro yapısal analiz için çevresel taramalı elektron mikroskobu (ESEM), cıva porozimetresi ve termogravimetri analizi (TGA) kullanılmıştır. TGA ve mikro yapı ölçümlerinden elde edilen bilgilerin analizi ile sıcaklığın 1000°C'ye ulaştığı zaman, hidratlanmış kalsiyum silikatın (CSH jeli) ve portlanditin seyreltilmiş kristal parçacıklara dehidre olduğu bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile birlikte beton bir yapıda yüksek sıcaklığa bağlı olarak, mekanik hasar ve kimyasal dönüşümün aynı anda gerçekleştiği gözlemlenmiş ve malzemenin mikro yapısını değiştirdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca betonda mekanik özellikler ve taşıma özellikleri çimento hamurunun mikro yapısının gelişimine bağlı olduğu belirtilmiştir.

Zhang and Ye (2012) tarafından yapılan çalışmada, Portland çimento macununun dehidrasyon kinetiği, birbirine paralel iki kinetik sürecin, yani CSH ve CH kinetiğinin kombinasyonu olarak karakterize edilmiştir. Farklı ısıtma hızlarındaki çimento macununun dehidrasyon kinetiği verileri, termogravimetri ile analiz edilmiştir. Yapılan analiz sonucu fırında 105°C'de kurutulan yeni Portland çimento macununda, ana hidratasyon ürünlerinin CSH ve CH olduğu ve minör kristal fazın (CaCO_3 gibi) dehidrasyon sırasında ihmal edilebileceği anlaşılmıştır.

Sarı (2013) tarafından yapılan çalışmalar kapsamında 4 farklı lif ile 5 farklı karışım hazırlanmış ve bu karışımlarda liflerin betonda meydana getirdiği mekanik davranışlar araştırılmıştır. Farklı oranlarda ve özellikle lif içeren betonların basınç dayanımları, elastisite modülleri, yarma çekme dayanımları, kırılma enerjileri ve eğilme dayanımları hesaplanarak yalın betonlarla kıyaslanmıştır. Deney sonuçlarına göre, çelik lifli betonların kırılma enerjileri ve eğilme dayanımlarının iki farklı makro sentetik ve bazalt lifli betonlara göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Ozawa and Morimoto (2013) tarafından yapılan çalışmada, polipropilen, jüt ve suda çözünür polivinil alkol liflerinin, yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılan fiber takviyeli

yüksek performanslı betonun basıncındaki artışı nasıl azalttığı araştırılmıştır. Lif takviyeli yüksek performanslı betonlar farklı sıcaklıklarda fırınlanmış ve bu örnekler üzerinde geçirgenlik testi uygulanmıştır. Yapılan analizler sonucunda Jüt, suda çözünür polivinil alkol lifleri ve polipropilen beton örnekleri patlayıcı olarak yayılmamıştır. Bununla birlikte, ısıtılmış suda çözünür polivinil alkol lifleri ve jüt örneklerinin geçirgenliği artmış fakat en yüksek geçirgenlik polipropilen numunelerinde gözlemlenmiştir. Son olarak liflerin beton içerisindeki suyun buhar basıncının birikmesini etkili bir şekilde azalttığını ve sonuçta yüksek sıcaklıklarda betonun ısıtılmasında yanma olasılığını azalttığı gözlemlenmiştir.

Sümer ve Sarıbyık (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, endüstriyel atık malzeme olan silis dumanının saha beton üzerindeki olumsuz etkilerini iyileştirmek için polipropilen lif katılarak beton özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda, silis dumanlı betonlara lif ilavesinin basınç ve eğilme dayanımını arttırdığı saptanmış, polipropilen liflerin saha betonlarında kullanılabileceği belirtilmiştir.

Bingöl ve Atashafrazeh (2015) tarafından yapılan çalışmada, polipropilen lifin betondaki yangına dayanıklılığı üzerindeki etkisi araştırılmaktadır. Çalışmada beton karışımları farklı miktarda polipropilen lifi kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler farklı sıcaklıklarda fırınlanmıştır. Sonuç olarak, lifler betonun patlamasını engellemenin yanı sıra, betonun gözenekli bir malzeme olmasını sağladığı, böylece yüksek dozlarda polipropilen elyafın karıştırılması beton üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Son olarak, çalışmanın sonuçlarına göre, bazı polipropilen lifleri içeren örneklerin nispi sıkıştırma kuvvetlerinin kontrol örneklerinden daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Kocabeyoğlu (2016) yaptığı çalışmada, bazalt lif ilave edilerek hazırlanan harçların yüksek sıcaklık etkisindeki davranışları incelenmiştir. Farklı lif oranlarıyla hazırlanan numunelere fiziksel özelliklerin belirlenmesi amacıyla kuru birim ağırlık, boşluk oranı, su emme ve ultrases geçiş hızı deneyleri yapılmıştır. Mekanik dayanımların tespiti için ise eğilme ve basınç dayanımı deneyleri yapılmıştır. Sıcaklık etkisi sonrası harçların

kuru birim ağırlıklarında azalma gözlenirken, buna karşılık bazalt lif içeren karışımların boşluk oranı ve su emme değerlerinde referans numuneye kıyasla daha az artış elde edilmiştir. Bazalt lif takviyeli harç numunelerin sıcaklık sonrası ultrases geçiş hızlarındaki azalma referans numunelere kıyasla daha az elde edilmiştir. Harçların eğilme ve basınç dayanımlarındaki sıcaklık sonrası kayıp oranlarının ise bazalt lif içeriği arttıkça azaldığı gözlemlenmiştir.

Özel ve Öz (2016) tarafından yapılan çalışmada, farklı lif boylarının ve farklı su/çimento oranlarının ultra yüksek dayanımlı fiber katkılı betonların basınç dayanımlarına olan etkileri incelenmiştir. Su/çimento oranı arttıkça basınç dayanımlarının azaldığı, lif boylarındaki artışın basınç dayanımında önemli olmayacak miktarda düşürdüğü gözlenmiştir.

Arslan (2016), bazalt liflerinin geleneksel betonun mekanik özellikleri ve eğilme altında kırılma parametrelerine etkilerini araştırmıştır. Betonun kırılma enerjilerinin belirlenmesi amacıyla, lifsiz ve bazalt lifli 15 adet numune hazırlanmıştır. Sonuçta, bazalt liflerin betonun kırılma enerjisini önemli oranda artırdığını gözlenmiştir. Aynı zamanda bazalt liflerin betonun, basınç dayanımı ve elastisite modülü üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Tantawy (2017) tarafından yapılan çalışmada, yüksek sıcaklığa maruz kalan çimento macunu içerisindeki mikro yapısal ve bileşimsel değişiklikler, C-S-H jelinin ayrışmasının niteliğini ve termal olarak zarar görmüş çimento hamurunun ilgili fizikomekanik özelliklerini anlamak için XRD, FTIR, TGA / DTA ve SEM teknikleri ile araştırma yapılmıştır. Çalışmada hazırlanan çimento macunları 2 saat boyunca farklı sıcaklıklarda fırınlanmıştır. Yapılan analizler sonucunda kılcal gözeneklerin oluştuğunu, artan sıcaklıkla birlikte gözeneklerde biriken suyun buharlaştığını ve ağırlık kaybının meydana geldiğini gözlemlenebilmiştir. Ayrıca yapılan mekanik mukavemet analizleri sonrası sıcaklık arttıkça mukavemet kaybı da gözlemlenmiş, FTIR analizi sonrası faz değişiklikleri incelenmiş, TGA analizleri sonrası ilk kilo kaybı C-S-H, etrenjit ve kalsiyum

alüminat hidratların dehidrasyonları ele alınmış, XRD analizi sonucu çimento macunlarının amorf yapı olduğu anlaşılmıştır.

Hussin (2018) tarafından yapılan çalışmada, çelik, cam ve bazalt lif içeren beton numuneler hazırlanmış ve bu numunelerin mekanik ve termal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan numuneler farklı sıcaklıklara tabi tutulmuş daha sonra oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır. Daha sonra numuneler, basma dayanımı, çekme dayanımı, elastiklik modülü ve tokluk değerlerinin elyaf içeriği, elyaf türü ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi açısından değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, 600°C’de uygulanan ısı işlem numunelerin basma dayanımı, çekme dayanımı, elastiklik modülü ve tokluk gibi özelliklerinde düşüş gözlemlenmiştir. Genel olarak, oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıkta test edilmiş numuneler arasında bu parametreler açısından elyaf türüne veya elyaf miktarına bağlı olarak anlamlı bir eğilim gözlenmemiştir.

2.6. Termogravimetrik Analiz Ölçüm Metotları

Termogravimetrik Analiz, kontrollü bir atmosferde ve kontrollü bir sıcaklık programında herhangi bir numune kütlelerinde meydana gelen değişimlerin sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak izlendiği bir tekniktir. Üç farklı sıcaklık programını esas alan termogravimetrik yöntemler şu şekilde sıralanabilir.

- **İzotermal termogravimetri** yöntemi sabit sıcaklıkta, kütle kaybının zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmesini temel alır.
- **Quasi izotermal termogravimetri** olarak adlandırılan termogravimetri yönteminde madde, sabit kütleye ulaşıncaya kadar bir dizi farklı ısıtma programına tâbi tutulur.
- **Dinamik termogravimetri ya da izotermal olmayan termogravimetri** yönteminde ise maddeye, birim zamanda sabit bir sıcaklık artışı sağlayan ısıtma programı uygulanır ve madde kütlelerinde meydana gelen değişimler sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilir (Wedniant 1964).

2.7. Çimento Hamurunun Bozunma Kinetiği

İzotermal olmayan termogravimetri, ısı bozunma reaksiyonlarının kinetiğini incelemek için geniş ölçüde uygulanan bir yöntemdir. Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

1. Ağırlığın sıcaklıkla değişiminin doğrudan kullanıldığı integral yöntemler,
2. Ağırlık değişim hızının kullanıldığı diferansiyel yöntemler,
3. Ağırlık değişim hızındaki ikinci farkların göz önünde bulundurulduğu fark diferansiyel yöntemler,
4. İlk hızlara uygulanabilen özel yöntemler,
5. Lineer olmayan ısıtma hızının kullanıldığı yöntemler

Bunlar içinde en çok tercih edilen yöntemler integral ve diferansiyel yöntemlerdir.

Kinetic sonuçların değerlendirilmesinde en önemli noktalardan birisi ICTAC-2000 (11th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry) protokolü temel alınarak en basit ve en yaygın metotların kullanılmasına yöneliktir. Protokol gereğince herhangi bir modele dayanmayan (model-free) ve modele dayanan (model-fitting) ifadeleri kullanarak, termogravimetri (TGA), diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) gibi termal analiz yöntemleri aracılığıyla elde edilen verilerden kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi, ön-üstel faktör ve reaksiyon modeli) güvenilir bir şekilde değerlendirilmesi için rehberlik sunmaktadır (Brown 2000; Maciejewski 2000; Vyazovkin 2000; Vyazovkin *et al.* 2011).

Herhangi bir modele dayanmayan (model-free) metotlar, reaksiyon modeli seçmeden Arrhenius parametrelerini belirleyebilmektedir. Kinetik analizde elde edilen en önemli bilgi, dönüşüm oranına(α) karşılık aktivasyon enerjisinin (E) değişimini belirlemektir. Böylelikle çok basamaklı reaksiyonlar tanımlanabilmekte ve reaksiyon mekanizması hakkında bilgi elde edilebilmektedir.

Termogravimetrik analizde dönüşüm oranı aşağıdaki gibi belirlenir:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (2.1)$$

Reaksiyon hızı ise,

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2.2)$$

şeklinde belirtilir ve α , t sürede reaksiyona girmiş maddenin dönüşüm oranıdır. $f(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasını gösteren bir fonksiyon, k ise Arrhenius ifadesindeki spesifik hız sabitidir. Buna göre Arrhenius hız eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.3)$$

İzotermal olmayan bir sistemde ısıtma hızı (β);

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (2.4)$$

şeklinde verilir ve β sabit bir değerdir.

Eş. 2 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right) = kf(\alpha) \quad (2.5)$$

Eş. 4'teki dT/dt ve Eş. 3'teki k değeri, Eş. 5'te yerine yazılarak düzenlendiğinde,

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (2.6)$$

bulunur. Özellikle çok düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızının ihmal edilebilecek kadar düşük olması durumunda, Eş. 6'nın sol ve sağ tarafları 0'dan α 'ya ve 0'dan T'ye kadar integre edilirse:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2.7)$$

$g(\alpha)$ yeni bir fonksiyondur ve Eş. 7'deki $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ ifadesinden dolayı sıcaklık integrali de denilmektedir. $g(\alpha)$ 'nın analitik bir çözümü de bulunmamaktadır.

$x = E/RT$ yazılarak $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ değeri $\frac{E}{R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) P(x)$ 'ye dönüştürülür. $P(x)$, x 'in sonsuz bir fonksiyonudur. Eş. 7'deki yerine yazılarak aşağıdaki eşitlik bulunur:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{EAP(x)}{R\beta} \quad (2.8)$$

E/R ifadesi sabit olduğundan dolayı $\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ değeri, $P(x)$ fonksiyonunun değerine bağlıdır. Bir çalışmada $P(x)$ fonksiyonunu değerlendirilmiş x 'in $20 \leq x \leq 60$ aralığında $P(x)$ 'in $\log(P(x)) = -2,315 - 0,4567x$ olabileceğini ifade edilmiştir (Doyle 1962).

Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metodu

KAS metodu reaksiyon mekanizması bilinmeden dönüşümün (α) oranları için aktivasyon enerjisinin hesaplanabileceği integral metottur (Kissinger 1956; Akahira and Sunose 1965). KAS metodu bu metot Eş. 6'nın diferansiyelinin alınmasına dayanır. Buna göre,

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{E} \right] - \frac{E}{RT} + \ln \cdot \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \quad (2.9)$$

elde edilir. Herbir ısıtma hızında α için aktivasyon enerjisi, $\ln \beta/T^2$ ye karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden bulunmaktadır.

Flynn–Wall–Ozawa (FWO) metodu

FWO metodu ise izotermal olmayan verileri değerlendirmek için kullanılan integral metotlardan birisidir (Flynn and Wall 1966; Ortega 1996). Doyle yaklaşımı ve Eş.7'nin logaritmik formu kullanılarak, FWO metodunun lineer eşitliği elde edilir:

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right) - 2,315 - 0,457\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.10)$$

Eş. 10'da her iki tarafın $\ln$ değeri hesaplanırsa Eş. 11 elde edilir.

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.11)$$

Herbir ısıtma hızı için reaksiyonun dönüşüm oranı (α) ele alındığında, $\ln\beta$ 'ya karşı $1/T$ grafiklerinin eğimlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmaktadır.

$g(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasının tahmini

Katı-hal bozunma reaksiyonlarının mekanizmaları Ortega (1996) tarafından önerilen metotlardan tahmin edilmektedir. Herhangi bir metotla elde edilen aktivasyon enerjisi değeri alınarak reaksiyon mekanizmasını bulunabilir. Eş. 11 yeniden düzenlenirse Eş. 12 elde edilir.

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.12)$$

Katı hal bozunma reaksiyonları için farklı mekanizmalar denenerek elde edilen aktivasyon enerjileri, başka metotlarla elde edilen (KAS ya da FWO gibi) aktivasyon

enerjisi ile karşılaştırılır. Çizelge 2.2’de katı hal bozunma reaksiyonları için mekanizmalar gösterilmektedir. Ortega metodunda $\ln(a)$ ’ya karşılık $1/T \cdot 1000$ ’nin grafiğinde eğim bize $-1.052 \cdot E/R$ değerini verecektir. Bu grafiklerde R^2 değeri (korelasyon katsayısı) en yüksek olan mekanizma (lineer regresyon analizi ile düz bir çizgi vermelidir) reaksiyon için yürütücü ya da kontrol edici mekanizma olarak kabul edilmektedir. Yürütücü mekanizma belirlenip aktivasyon enerji değeri Eş. 12’de yerine konularak $\ln(A)$ değeri hesaplanabilmektedir (Yorulmaz ve Atımtay 2009).

Katı hal bozunma tepkimelerinde yürütücü mekanizmalar; kimyasal reaksiyon, difüzyon, faz sınırı, ayrıca rastgele çekirdeklenme şeklinde sıralanabilirler (Ortega 1996).

Çekirdeklenme (A_n), katı bir reaktantın içinde yeni ve farklı bir ürünün oluşumu olarak tanımlanabilir. Reaktantın, ürün bileşenlerine dönüşümü ve ürün fazının kafes yapısındaki reaksiyona girmiş maddenin tekrardan kristallenmesi şeklinde gerçekleşebilir. Belki de birkaç adım gerektiren çekirdeklenme olayı, çekirdek büyüdükçe; reaksiyonun, reaktantın içine doğru ilerlemesiyle meydana geldiği aktif reaktant-ürün ara yüzeyinde oluşmaktadır (Rey 1989).

Faz sınırı kontrollü reaksiyonlarda ise (R_n), reaksiyonun sabit bir hızdaki ara yüzün hareketi ile kontrol edildiği ve reaksiyonun neredeyse anında gerçekleştiği, böylece her partikülün yüzeyinin bir ürün tabakası ile kaplandığı varsayılır. Bu modele göre, reaksiyona girmemiş katı yüzey ile tamamen dönüştürülmüş bir kül tabakası arasındaki sınırdaki heterojen reaksiyonlar gözlenmektedir.

Katı hal reaksiyonu kimyasal reaksiyon kontrollü ise bu F_n şeklinde gösterilir ve her aktif bölgede eşit bir çekirdeklenme olasılığı vardır (Rey 1989).

Çizelge 2.2. Katı-hal bozunma reaksiyonları için mekanizmalar

Modeller	Sembol	$g(\alpha)$
<i>Kimyasal kinetik</i>		
1.Mertebe	F_1	$-\ln(1-\alpha)$
2.Mertebe	F_2	$(1-\alpha)^{-1}-1$
3.Mertebe	F_3	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$
<i>Difüzyon</i>		
Bir boyutlu difüzyon	D_1	α^2
İki boyutlu difüzyon	D_2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D_4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
<i>Etkileşim Geometrisi Fazlar arası sınırlayıcı yüzey reaksiyonu</i>		
Tek boyutlu	R_1	α
İki boyutlu	R_2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Üç boyutlu	R_3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
<i>Rastgele çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi</i>		
İki boyutlu	A_2	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$
Üç boyutlu	A_3	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$
<i>Üssel çekirdeklenme</i>		
$n=2$	P_2	$\alpha^{1/2}$
$n=3$	P_3	$\alpha^{1/3}$
$n=4$	P_4	$\alpha^{1/4}$

E_a yani aktivasyon enerjisi aktive edilen kompleksin titreşimlerinin frekansı (A) ve reaksiyon mekanizması ($g(\alpha)$) ile ilişkilidir. Belirlenen üçlülerin anlamlı bir şekilde yorumlanabilmesi, seçilen hız denkleminin proses mekanizmasının temel özelliklerini yeterince yakalayabilmesine bağlıdır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Yapı Malzemesi ve Tatbiki Mekanik Laboratuvarı ve Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında, kimyasal analizler ise DAYTAM'da (Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi) gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. Çimento

Bu çalışmada geleneksel Portland Çimento (OPC CEM I 42,5 R) kullanılmıştır.

3.1.2. Polipropilen Lif

Deneysel çalışmada, Şekil 3.1'de görüleceği gibi polipropilen lif kullanılmıştır. Üretilen karışımlarda 12 mm uzunluğundaki polipropilen lif 125 cm³'te %1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çizelge 3.1'de polipropilen life ait teknik özellikler gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Polipropilen lif (Anonim 2018c)

3.1.3. Bazalt lif

Çalışmamızda Şekil 3.2’de görüleceği gibi bazalt lif te kullanılmıştır. Üretilen hamurlarda 12 mm uzunluğundaki bazalt lif 125 cm³’te %1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çizelge 3.3’te bazalt life ait teknik özellikler gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Bazalt Lif

Çizelge 3.1. Polipropilen ve bazalt liflerin teknik özellikleri

Lif tipi	Polipropilen Lif	Bazalt Lif
Boy (mm)	12	12-24
Özgül ağırlık (g/cm ³)	0,91	2,80
Erime noktası (°C)	160	1450
Şekil	Yünsü	Yünsü
Elastikiyet modülü (kN/mm ²)	3,5	89

3.1.4. Karışım suyu

Çimento hamuru eldesinde çimentonun bağlayıcılık özelliği büyük ölçüde çimentonun kalsiyum silikat bileşenleri ile karışım suyu arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) jel ürünlerinin oluşumuna dayanır. Kullanılacak olan suyun içerisinde bulunabilecek yabancı maddeler hidratasyon ürünlerinin oluşum hızını ve miktarını etkileyebileceğinden çimento hamurunun katılma süresini ve bağlayıcılık özelliğini de etkileyeceklerdir (Erdoğan 1995).

İçilebilir suyun beton üretiminde kullanımının uygun olduğu kabul edildiğinden, çalışmada Atatürk Üniversitesi içme suyu şebekesinden alınan su kullanılmıştır.

3.2. Çimento Hamuru Yapımında Kullanılan Aletler

3.2.1. Kalıplar

Hazırlanan çimento hamuru 5*5*5'lik kübik kalıplara dökülmüştür.

3.2.2. Su kürü havuzu

Araştırmada kirece doygun durumdaki suyu $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulabilen, çevrim pompalı tam dijital su kürü havuzu kullanılmıştır.

3.3. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada farklı lif türleri kullanılarak üretilen ve yüksek sıcaklık etkisine maruz bırakılan çimento hamurlarının yapısal ve mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Deneyisel çalışma, çimento hamurlarının hazırlanması, kürü, farklı sıcaklıklarda (200, 400, 600 ve 800°C) ısıtılması ve hava ortamında soğutulan örneklerin mekanik ve yapısal analizleri gibi olmak üzere dört aşamada gerçekleştirilmiştir.

Çimento hamurlarının hazırlanması aşamasında, çimentoya Su/Çimento=0,5 olacak şekilde içme suyu ilave edilerek hidrasyon işlemi başlatılmıştır. Çalışmada üç çeşit çimento hamuru hazırlanmıştır.

- Çimento hamuru (ÇH)
- Polipropilen lifli çimento hamuru (PÇH)
- Bazalt lifli çimento hamuru (BÇH)

Lif çimento hamuruna, çimento ağırlığının yaklaşık olarak %1 oranında ilave edilmiştir. Deneyisel çalışmanın sonraki basamaklarında kullanılması amacıyla her sıcaklık için üçer adet olmak üzere toplam 30 adet 5*5*5 kübik kalıplarda çimento hamurları üretilmiştir. Çimento hamurunda Su/Çimento oranı 0,5 ile sabit tutulmuştur. TS EN 206-1'e uygun olarak üretilen çimento hamurları 24 saat sonra kalıptan çıkarılmış, 28. güne kadar 20±2°C sıcaklıktaki kür havuzlarında yani suda saklanmışlardır. Daha sonra örnekler havuzdan çıkarılmış 24 saat boyunca kuruması beklendikten sonra fırına yerleştirilmiştir. Numuneler sırasıyla 200, 400 600 ve 800°C'de 3 saat bekletilmiş ve dışarı çıkarılarak hava ortamında soğumaya bırakılmışlardır. Soğuyan örneklerin hidrolik pres makinasında basınç dayanımları belirlenmiştir. 200, 400, 600 ve 800°C gibi sıcaklıklara maruz kalan örneklerin yapılarındaki değişimleri incelemek üzere XRD, SEM, BET ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. TGA-DTG/DSC analizleri ile hazırlanan çimento hamurlarının yüksek sıcaklık davranışı yani dehidrasyon profilleri belirlenmiştir.

3.4. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

3.4.1. Yüksek sıcaklık fırını

Lifli ve lifsiz çimento hamurlarının farklı sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimi inceleyebilmek için yüksek sıcaklık fırını (Tahya marka) kullanılmıştır. Kübik örnekler fırına yerleştirilmiş her bir sıcaklıkta 3 saat bekletilmişlerdir. Fırın 23°C ile 400°C'ye 60 dakikada ve 400°C ile 750°C'ye 370 dakikada ulaşabilmektedir. Olası bir patlamanın önüne geçebilmek için çelik kafes kullanılmıştır. Daha sonra örnekler dışarı çıkarılarak hava ortamında soğutulmuşlardır.

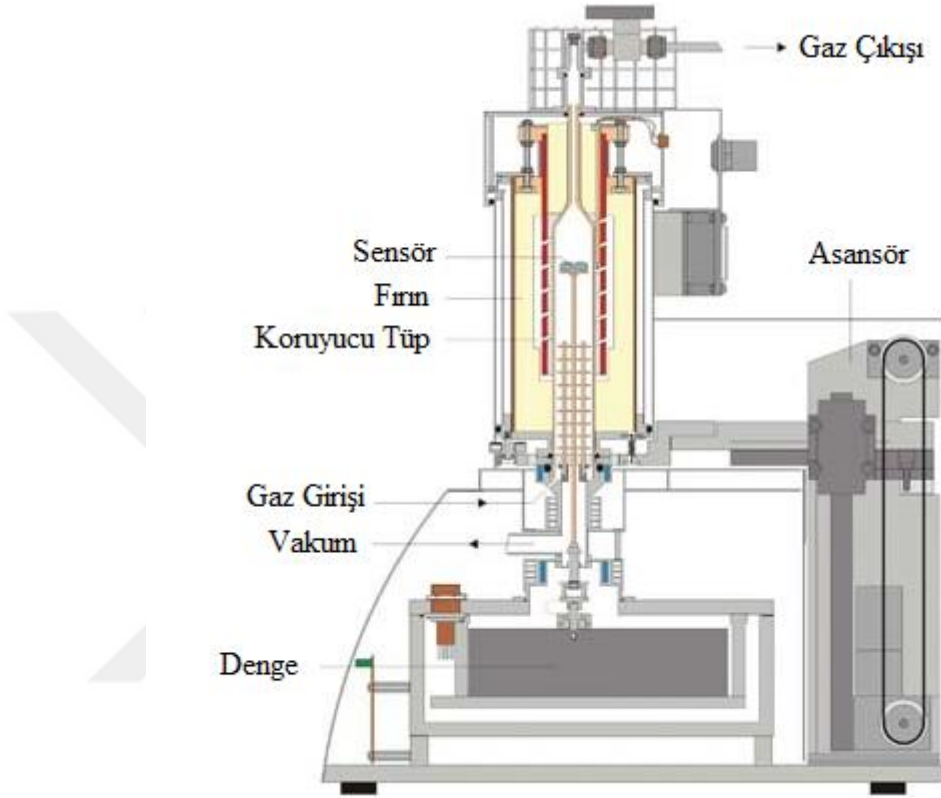
3.4.2. Pres

Ham ve farklı sıcaklıklara maruz kalan örneklerin basınç dayanımlarını belirlemek amacıyla kapasitesi 300 ton olan ELE marka AUTOTEST 3000 model hidrolik pres kullanılmıştır. Tüm numuneler sabit bir yükleme hızı altında deneye tabi tutulmuşlardır. TS12390-3 (2010)'a göre bu değer 0,2 MPa/s ile 1,0 MPa/s arasında olmalıdır. Beton numunelerinin kırılması işlemi yükleme hızı 0,4 MPa/s seçilerek yapılmıştır. Lifsiz ve lif içeren numunelerin farklı sıcaklıklara maruz bırakıldıktan sonra basınç dayanımları incelenmiştir.

3.4.3. Termal analiz cihazı

Termogravimetrik ölçümler NETZSCH STA 409 PC Luxx marka cihazda yapılacaktır. Cihazın denge ve sıcaklık kontrol sistemi 0.001 mg ağırlık kaybını ve 0,1 K sıcaklık değişimini tam olarak ölçebilmektedir. Öğütülmüş çimento hamurları, (yaklaşık 20 mg) pan içerisine yerleştirilerek ve hava atmosferinde oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar 2,5, 5 ve 10°C/dak gibi farklı ısıtma hızlarında ısıtılarak termogravimetrik analiz deneyleri yapılmıştır. Deneyler eş zamanlı TG-DTG/DSC aparatıyla gerçekleştirilmiştir. TG-DTG/DSC profillerinden çimento hamurunun yüksek sıcaklıkta dehidrasyon ve

bozunma prosesleri için kütle kayıpları ve karakteristik sıcaklıklar (reaksiyon başlama sıcaklığı, maksimum pik sıcaklığı, reaksiyonun bitiş sıcaklığı) elde edilmiştir.



Şekil 3.3. NETZSCH STA 409 PC Luxx eş zamanlı termal analizör

3.4.4. X ışını kırınım cihazı (X-Ray Difraktometre)

Hazırlanan numunelerin PANalytical Empyrean marka X-ray difraktometre ile difraksiyon pikleri belirlenmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında ve $2^\circ/\text{dak}$ 'lık tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

3.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS)

Numunelerin morfolojik ve topografik yapılarının tespit edilmesinde Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

3.4.6. FT-IR spektrofotometresi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi yardımı ile örneklerin yapıları karakterize edilmiştir. Spektrumlar $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında Bruker VERTEX 70v marka cihazla alınmıştır.

3.4.7. BET yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu ölçüm cihazı

Numunelerin yüzey alanı, por çapları, por boyut dağılımı gibi tayinleri Brunauer, Emmett ve Teller (BET) metodu ve BJH metotları ile elde edilmiştir. Analizler Micromeritics 3 Flex marka cihazla gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu bölümde, farklı sıcaklıklara maruz bırakılan çimento hamur örnekleri için mekaniksel ve yapısal (XRD, SEM, FTIR, BET ve TG-DTG/DSC) analizler yapılmış ve analizlere ait sonuçlar verilmiştir.

Karşılaştırma, katkılı yani lifli olarak üretilen çimento hamurları ile katkısız yani lifsiz çimento hamurları arasında yapılmıştır. Bu çalışmada polipropilen ve bazalt lifli çimento hamurlarının sıcaklık etkisiyle basınç dayanım etkileri ve yapısal analizleri çizelge ve şekillerle desteklenerek açıklanmaya çalışılmıştır.

4.1. Basınç Dayanımı

Yöntem kısmında anlatıldığı şekilde standartlara uygun olarak yapılan deneylerde basınç dayanımları belirlenmiştir. Örneklerin basınç dayanımı Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Bu tabloda çimento hamurlarının 28 gün sonraki ve 200, 400, 600 ve 800°C’de 3 saat bekletilen numunelerin basınç dayanımları verilmiştir. Özellikle 600 ve 800°C’den sonra örneklerin basınç dayanımları ölçülememiştir.

Çizelge 4.1. Çimento hamurlarının sıcaklık değişimine göre basınç dayanımları

	Basınç Dayanımı (MPa)				
Çimento hamuru	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C
Katkısız	50,4	33,5	34,1	-	-
Polipropilen Katkılı	41,5	33,5	28,2	-	-
Bazalt Katkılı	40,8	35,0	24,2	-	-

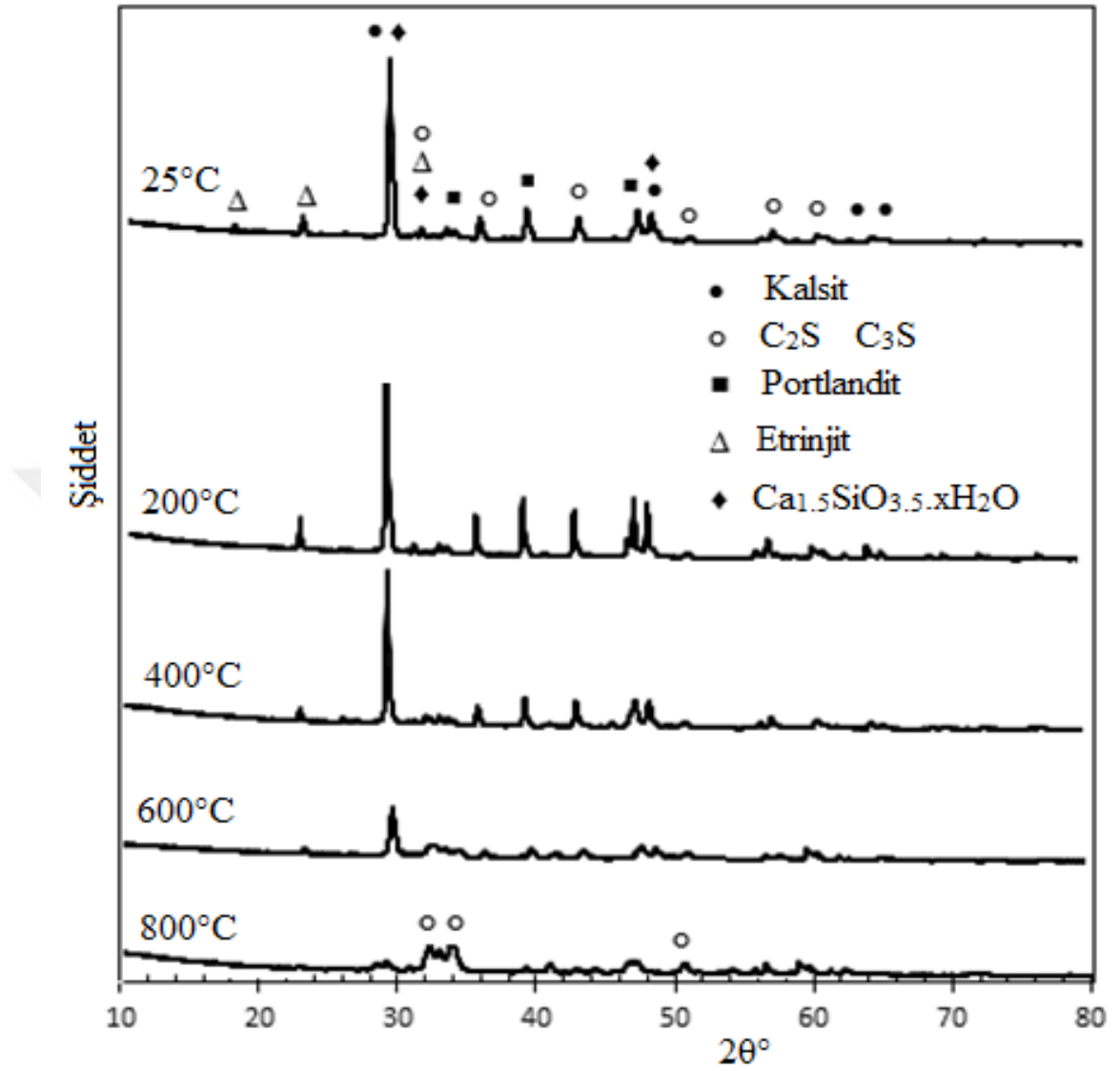
Sonuçlar incelendiği zaman katkısız ve katkılı çimento hamurlarının basınç dayanımlarının sıcaklık artışıyla azaldığı görülmektedir. Isıl işlem görmemiş yani 25°C’deki örnekler için katkı maddelerinin basınç dayanımına etkisi negatif yöndedir.

Katkısız çimento hamurunun basınç dayanımı diğerlerinden yüksektir. Ama ısıtılma işlemine maruz kalan örneklerde özellikle katkı maddeli çimento hamurlarında basınç dayanımlarının katkısız çimento hamuruna göre fazla ya da eşit olduğu görülmektedir.

4.2. Yapısal Analizler

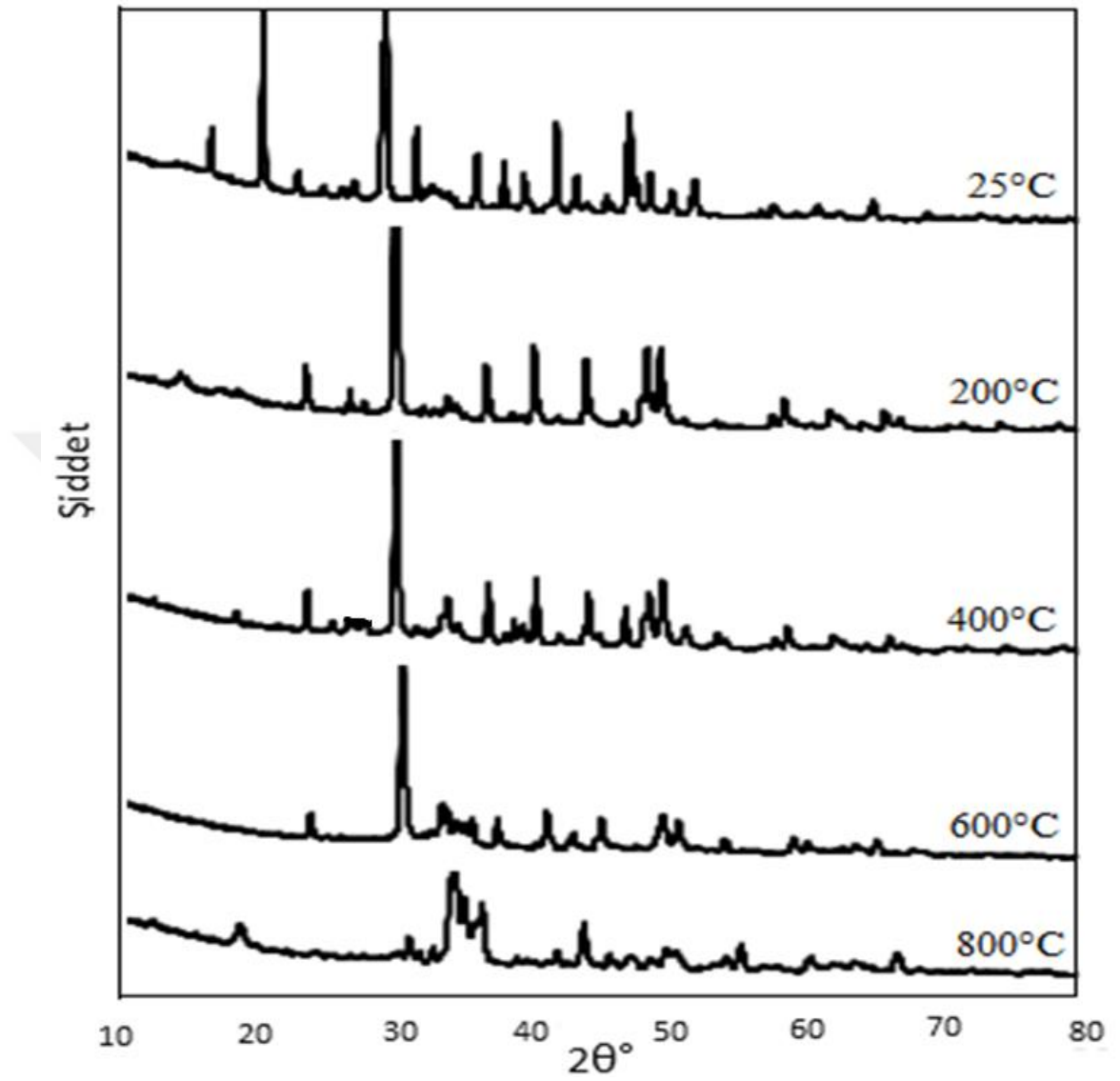
4.2.1. XRD sonuçları

Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te 25°C'den 800°C'ye kadar farklı sıcaklıklarda ısıtılmış çimento hamurlarının (katkısız, polipropilenli ve bazaltlı çimento hamurları) XRD sonuçları verilmiştir. XRD sonuçları, sıcaklık arttıkça çimento hamurlarının faz bileşimlerinde meydana gelen değişiklikleri göstermektedir. 25°C'deki çimento hamurunda tespit edilen baskın kristal fazlar, hidratlama işleminden kaynaklanan kalsit, etrenjinit, CSH ve portlandit ile ayrıca hidratsız alit ve belitin küçük oranlarından oluşmaktadır. Portlanditin oranı 400°C'nin üzerinde giderek düşmektedir. Bununla beraber belit ve alitin önemli bir kısmı 400°C'de ortaya çıkmakta 600°C ve 800°C'de giderek artmaktadır. Bu, C-S-H'nin ayrışmasının 400°C'de önemli bir orana ulaştığını ve sıcaklıkla arttığını kanıtlamaktadır. Bu sonuç FTIR ve DTA sonuçlarıyla da desteklenmektedir. Peng *et al.* (2008); Tantawy (2017), çimento hamurlarının XRD diyagramlarındaki C₂S ve C₃S tepe noktaları arasındaki farkı ayırt etmenin zor olduğunu belirtmektedirler.

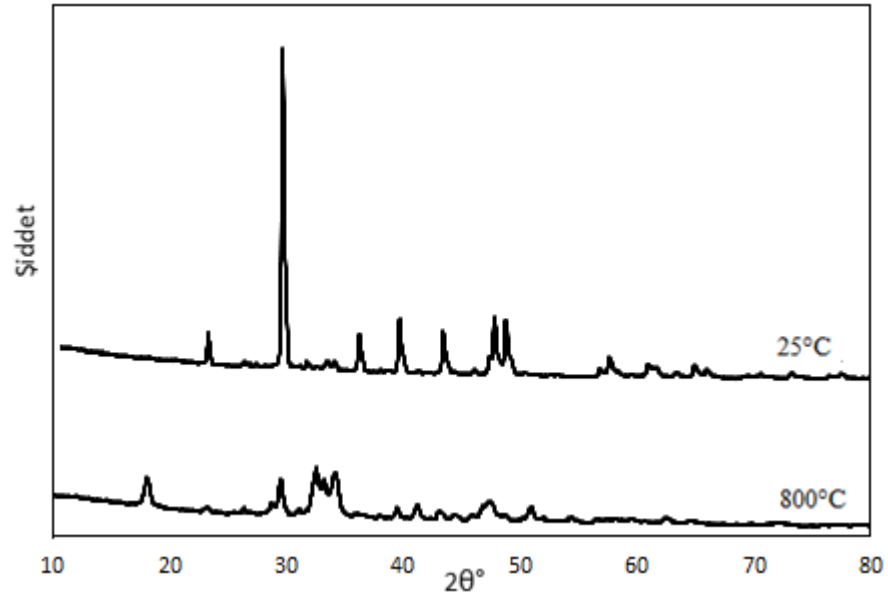


Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda katkısız çimento hamurlarının XRD sonuçları

Şekil 4.2’de polipropilenli çimento hamurunda 25°C’de polipropilenin varlığını gösteren XRD sonuçları görülmektedir. 200°C’den sonra polipropilenin yapı içinde eriyerek bozunmasıyla 200°C ve daha yüksek sıcaklıklarda artık polipropilen piklerine rastlanılmamaktadır. Bu sıcaklıktan sonra elde edilen pikler katkısız çimento hamurunun sahip olduğu XRD pikleriyle aynı olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda polipropilen lifli çimento hamurlarının XRD sonuçları



Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda bazalt lifli çimento hamurlarının XRD sonuçları

Bazalt lifli çimento hamurunda sadece 25°C ve 800°C'deki örneklerin XRD analizleri yaptırılmıştır. Bu sonuçlarla diğer XRD sonuçları tam olarak birbirlerine benzemektedir. Bu yüzden yapıyla hiçbir kimyasal reaksiyona girmeyen bazalt lifi için diğer sıcaklıklardaki örneklerde XRD analizi yaptırılmamıştır.

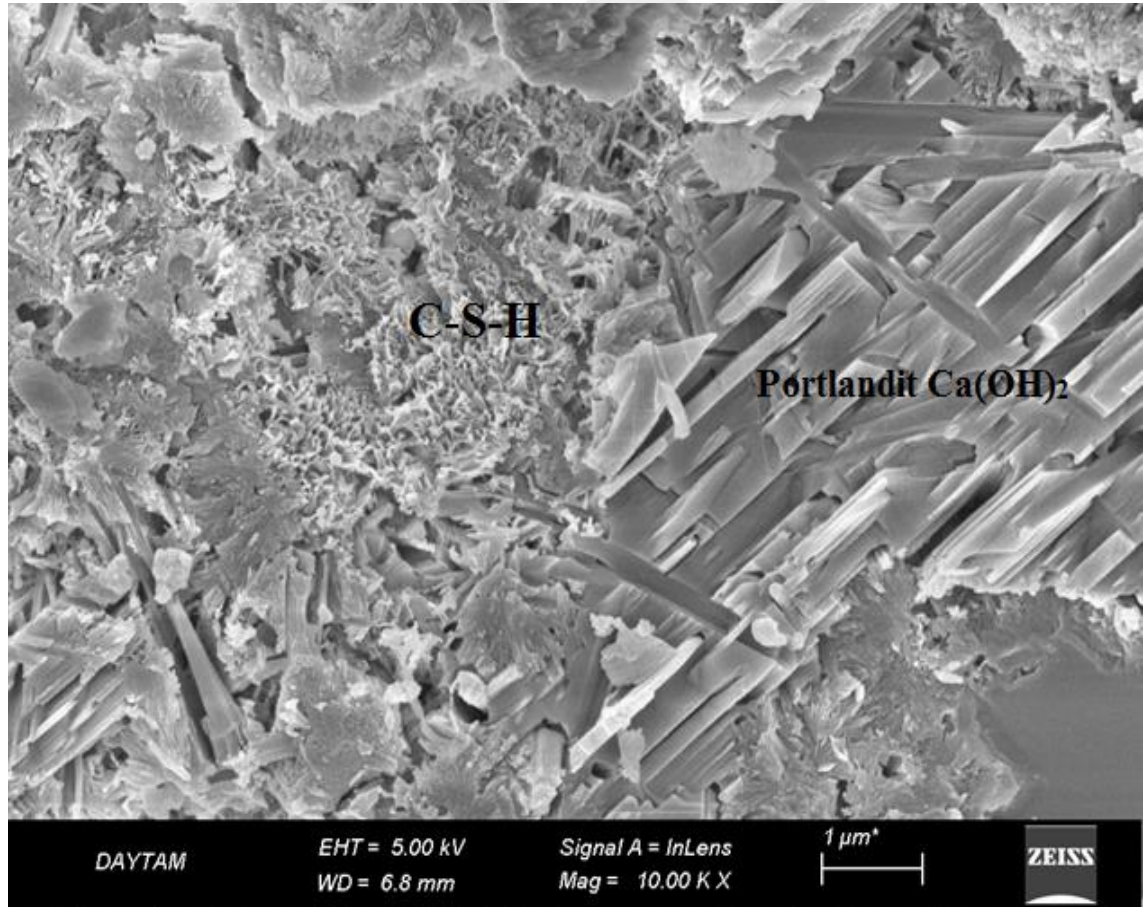
4.2.2. SEM analizleri

Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6, 25°C'den 800°C'ye kadar farklı sıcaklıklarda ısıtılmış çimento hamurlarının SEM görüntülerini göstermektedir. Sonuçlar, sıcaklık artışıyla çimento hamurlarının dehidrasyon sonucunda oluşan mikro yapı ve faz bileşimlerindeki değişimi ile ilgilidir. 25°C'deki SEM görüntüsü çimento hamurundaki heterojen bir dağılım gösteren C-S-H ve CH taneleri ve iğneye benzer etrenjit kristalleri belirgindir. Yapı içerisinde bazı mikro çatlaklar görülebilir. 200°C'de ısıtılan çimento hamurunun mikro yapısı önemli ölçüde değişmemiştir ama C-S-H'nin bozunmaya başladığı da anlaşılmaktadır. Bununla beraber 400°C'deki çimento hamurunun mikro yapısında, hidratsız çimento tanecikleri ve altıgen portlandit plakaların kalıntıları bulunmaktadır. 600°C'de ısıtılan çimento hamurunun SEM görüntüsü, kübik kalsit kristallerinin

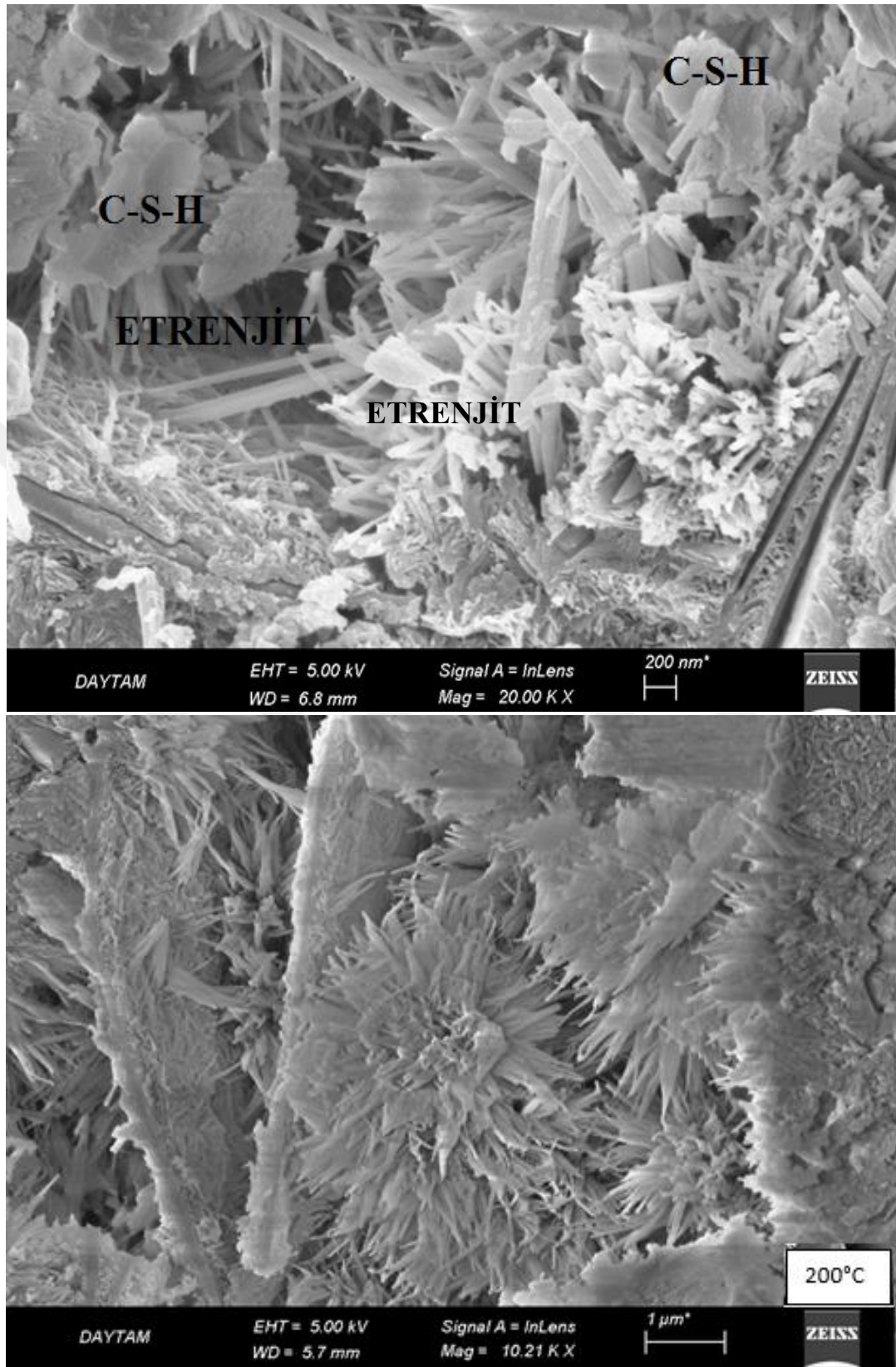
varlığını göstermektedir. 800°C'de ısıtılan çimento hamurunun SEM görüntüsü, dehidrasyon ürünlerinin varlığını (özellikle CaO) görülmektedir.

Polipropilen katkılı çimento hamurunda SEM görüntüleri katkısız çimento hamuruyla aynıdır. Yalnızca yapı içerisine heterojen olarak dağılmış polipropilen lifler görülmektedir. Sıcaklık arttıkça polipropilen lifin eridiği (200°C'de) ve yapı içinde bozunduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.

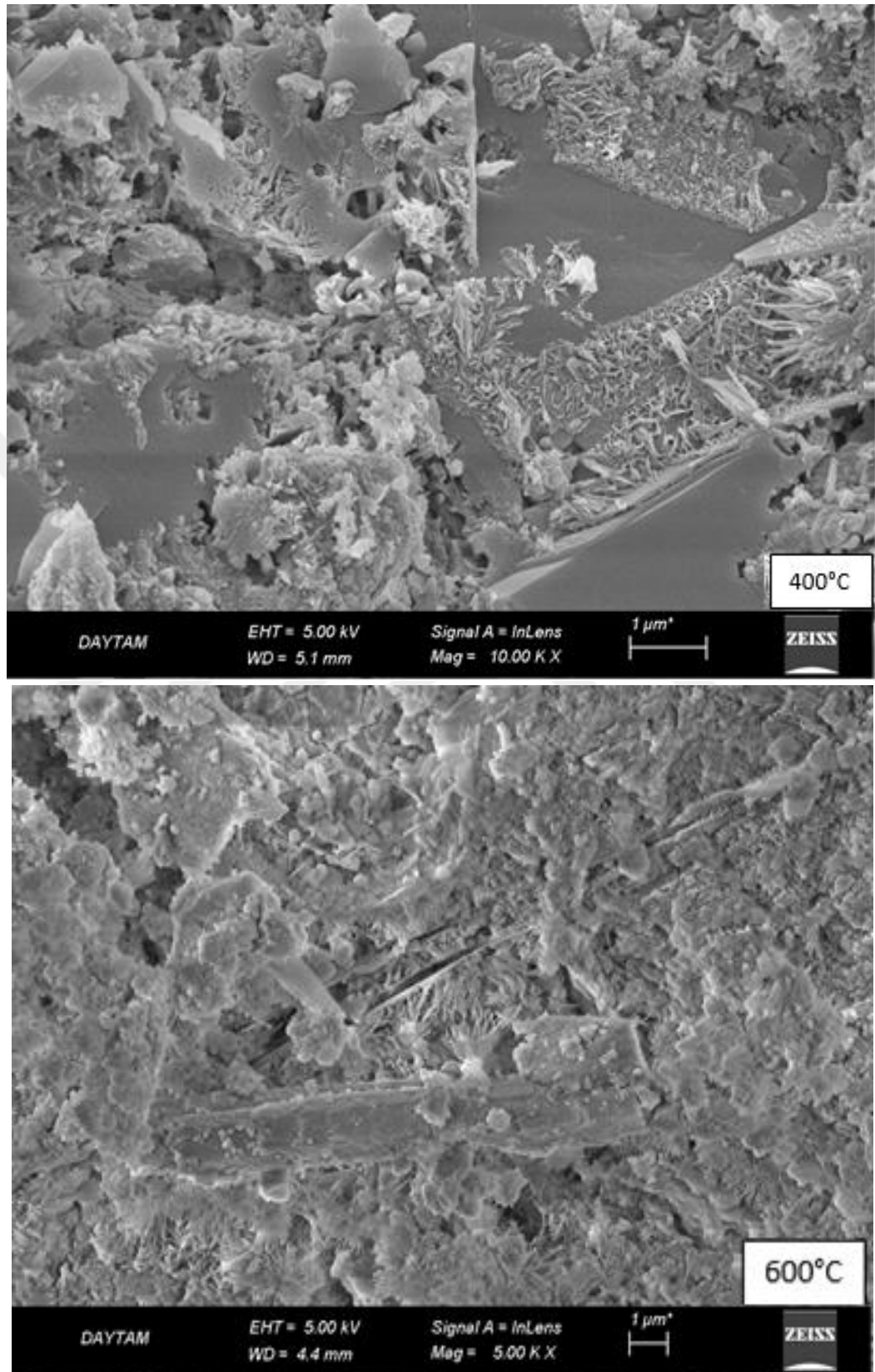
Şekil 4.6'da ise bazalt katkılı çimento hamuruna ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Buradan bazalt lifinin artan sıcaklıkla bozunmadığı 800°C'de bile aynı kaldığı görülmektedir. Bazalt lifinin çimento hamuruna kimyasal olarak bir etkisinin olmadığı yine bu görüntülerden anlaşılmaktadır.



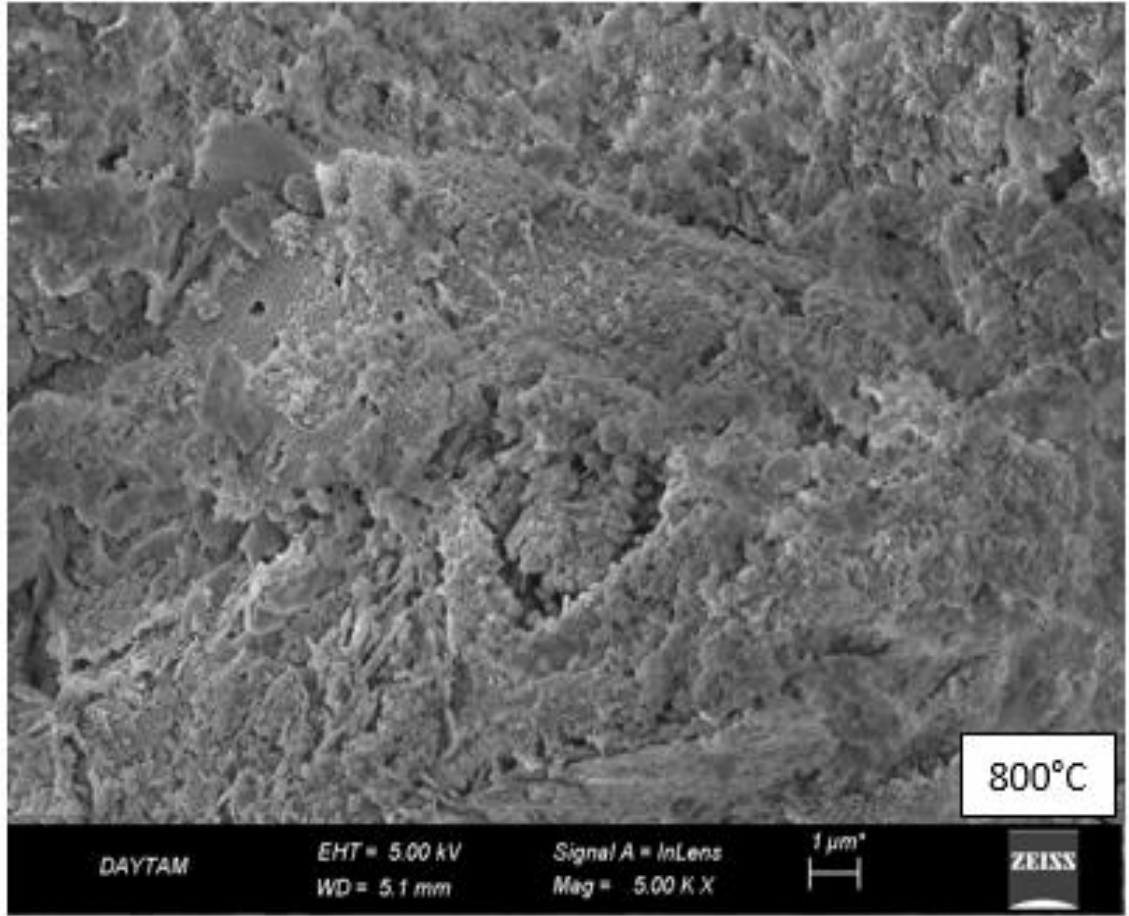
Şekil 4.4. (devam)



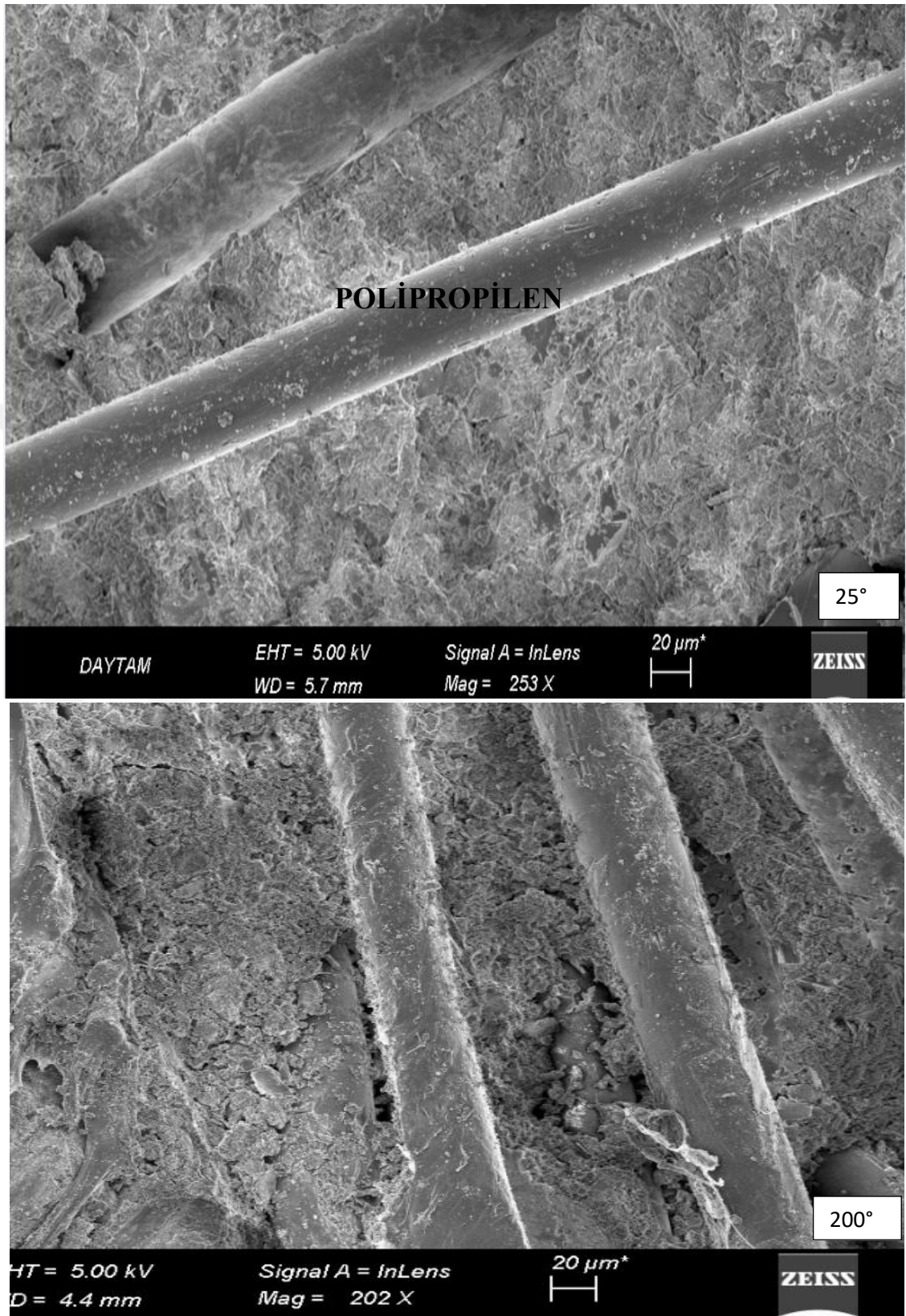
Şekil 4.4. (devam)



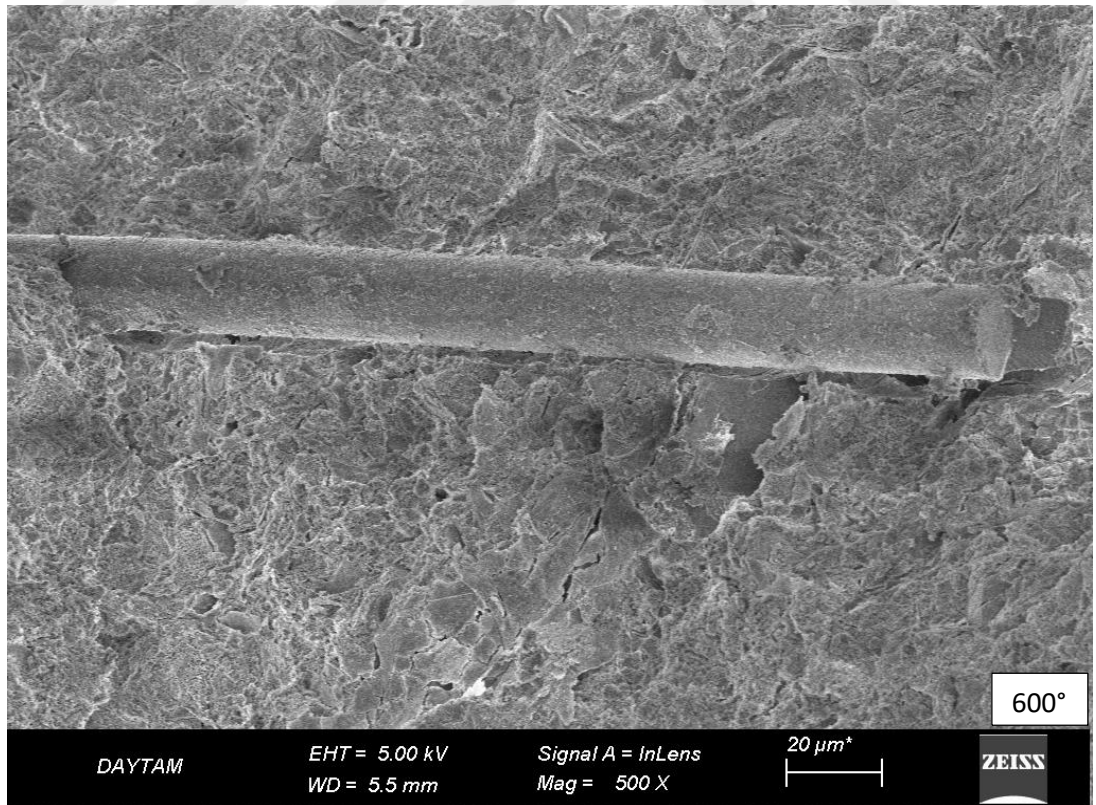
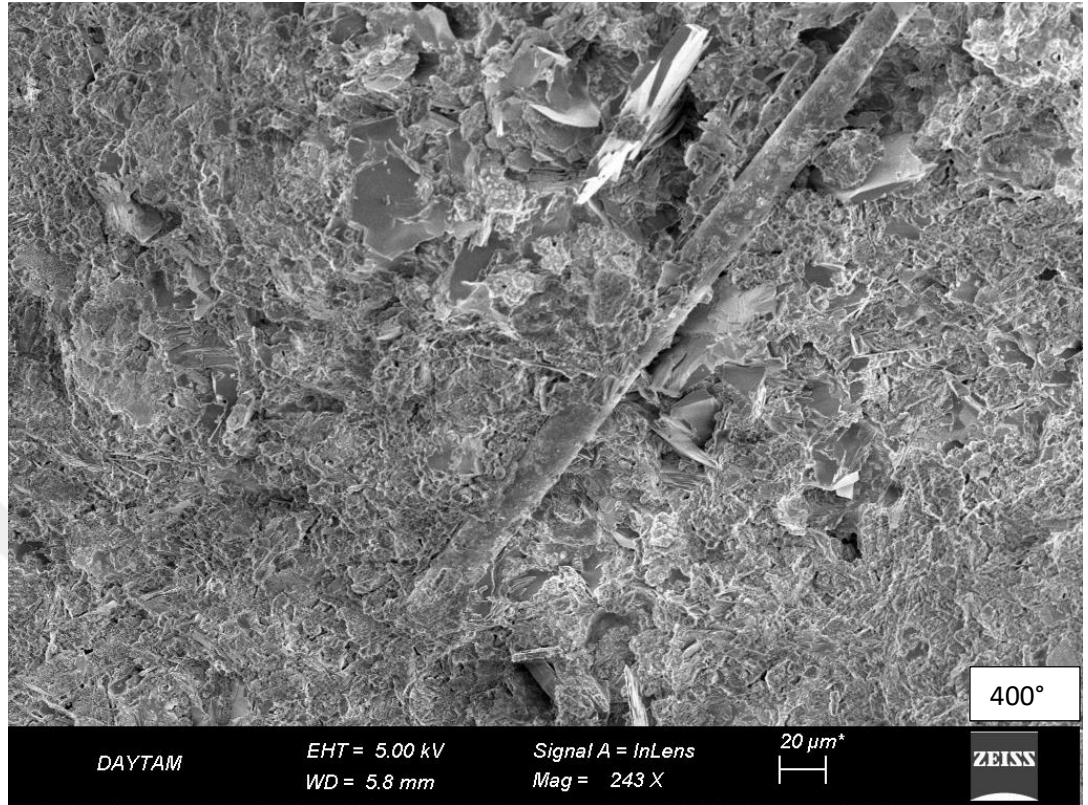
Şekil 4.4. (devam)



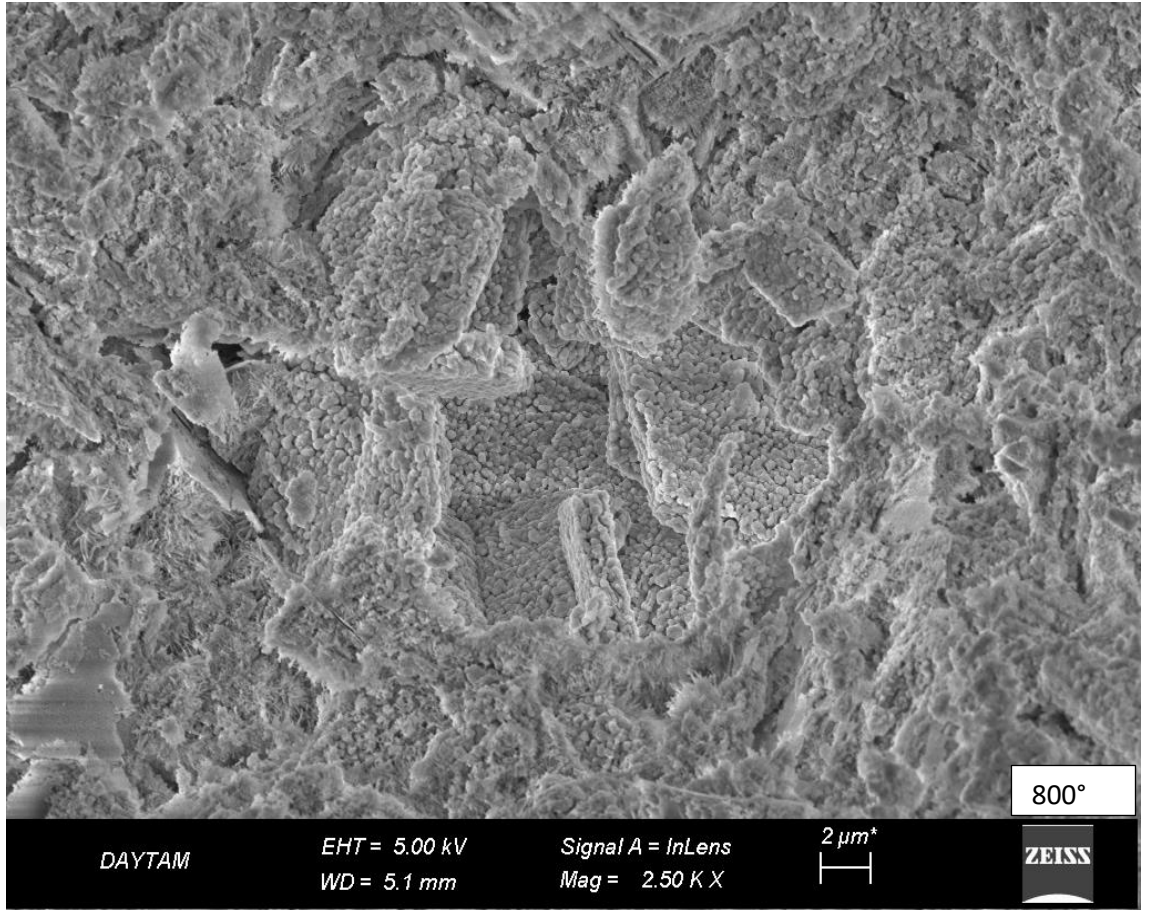
Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklardaki katkısız çimento hamurlarının SEM görüntüleri



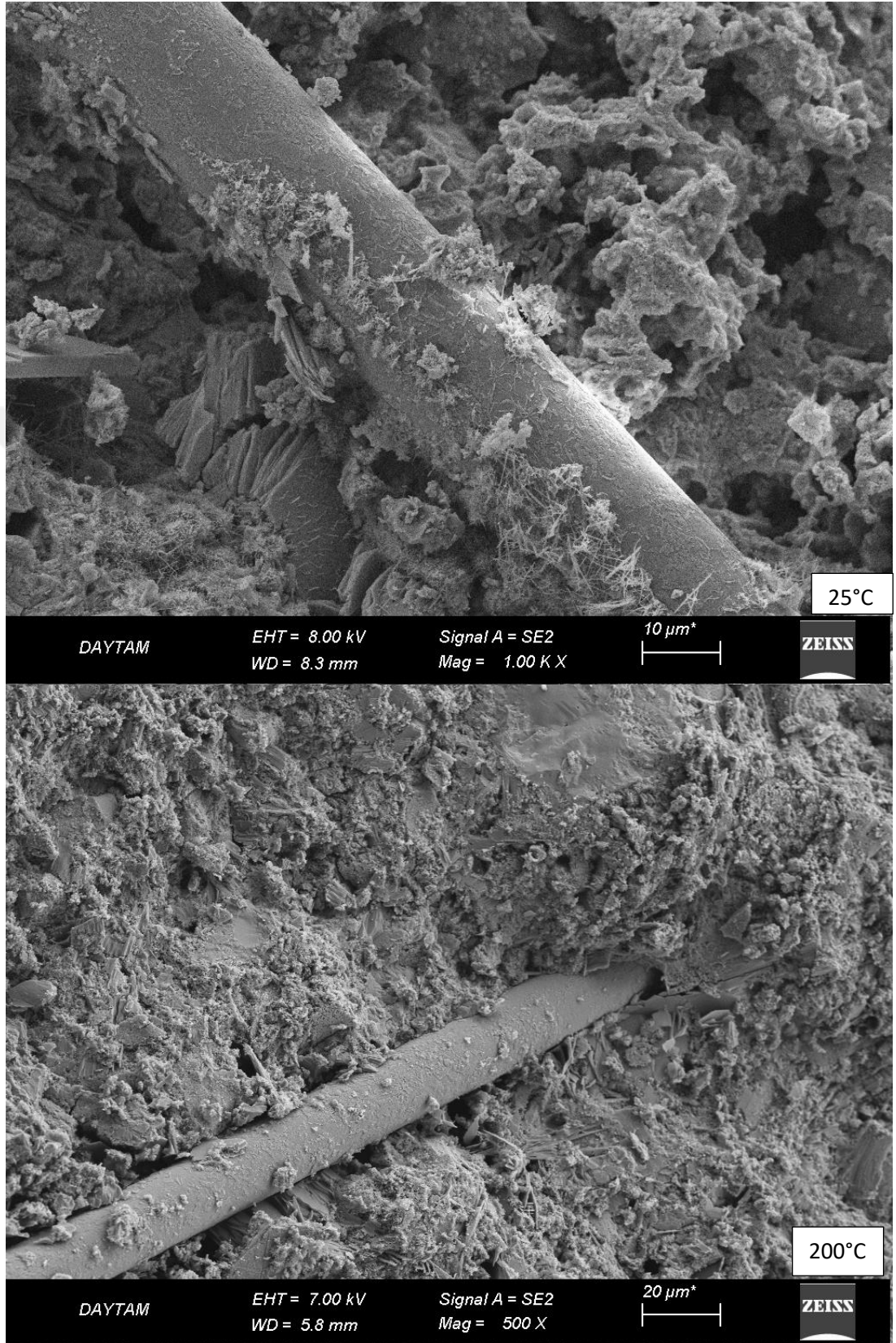
Şekil 4.5. (devam)



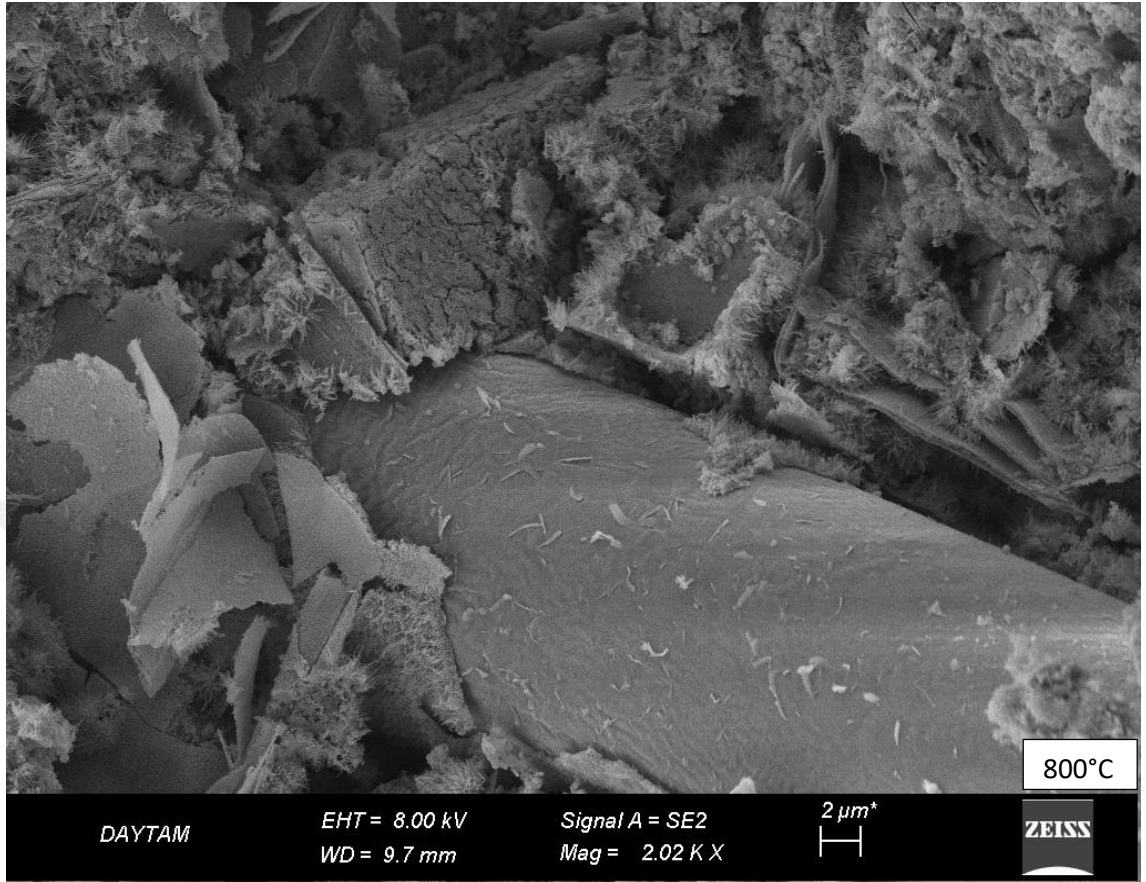
Şekil 4.5. (devam)



Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda polipropilen lifli çimento hamurlarının SEM görüntüleri



Şekil 4.6. (devam)



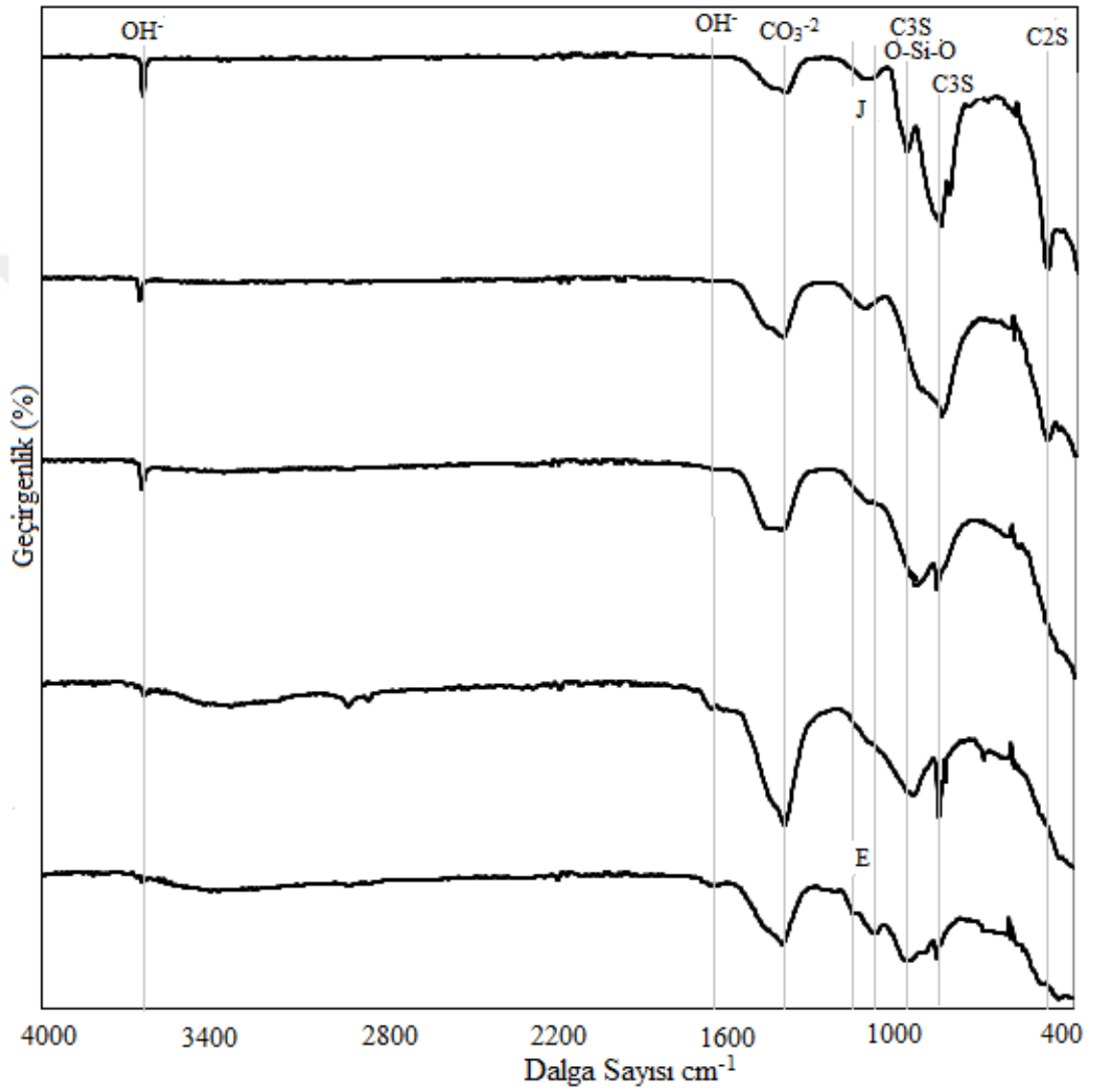
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda bazalt lifli çimento hamurlarının SEM görüntüleri

4.2.3. FTIR analizleri

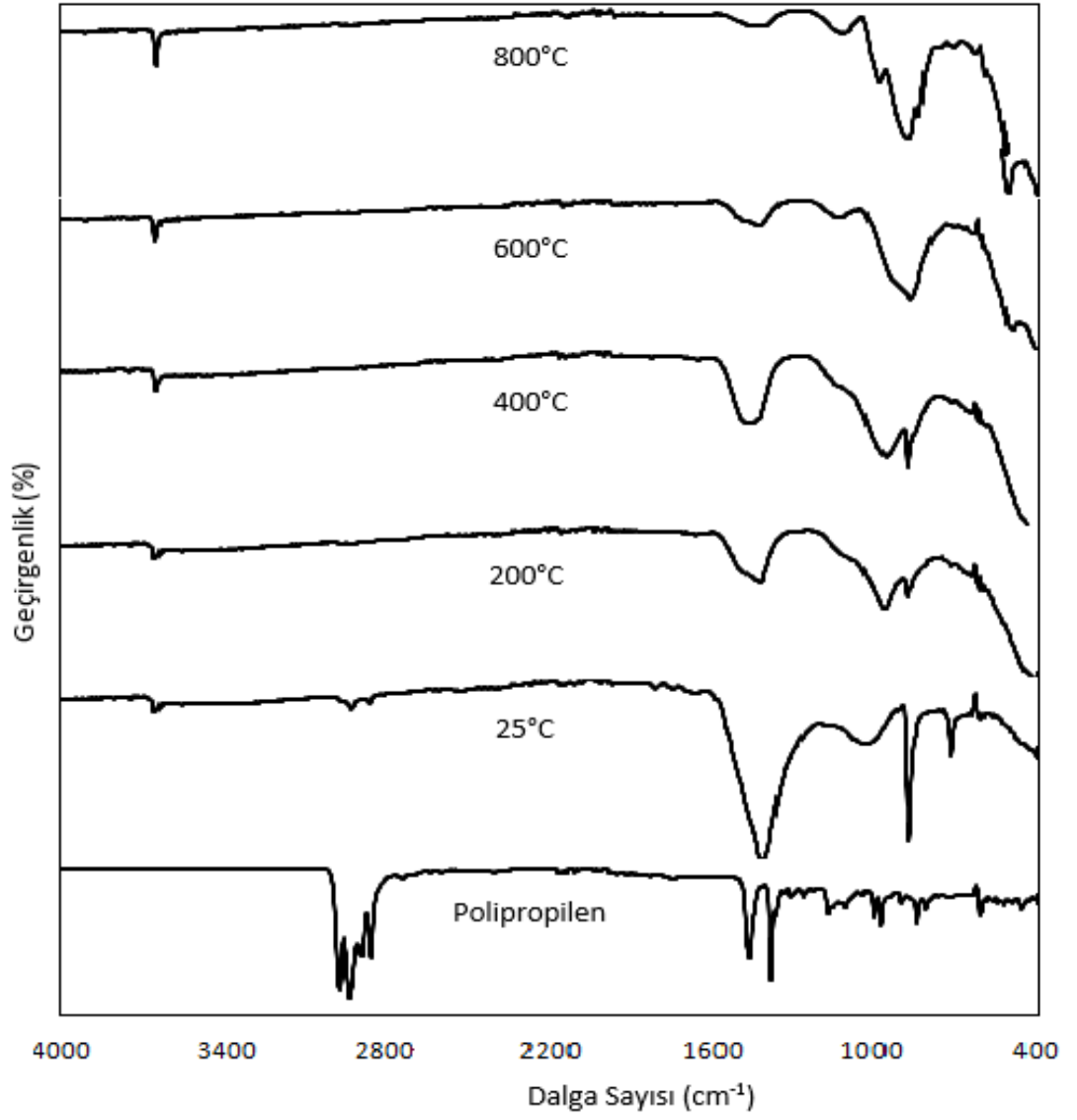
Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9, 25°C'den 800°C'ye kadar farklı sıcaklıklarda ısıtılmış çimento hamurlarının FT-IR analiz sonuçlarını göstermektedir. Yapıdaki -OH titreşimi 3500-3400 cm^{-1} ve 1650-1600 cm^{-1} , karbonat (CO_3^{-2}) titreşimi 1420-1400 cm^{-1} , 870-850 ve 700-600 cm^{-1} bölgelerinde görülmektedir. Bunun yanı sıra 850-800 cm^{-1} alitin C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), 450-400 cm^{-1} ise belitin C_3S ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) varlığını göstermektedir. C-S-H jelin oluşumu ve azalmasını, 520 cm^{-1} 'de (O-Si-O) absorpsiyon bandı göstermektedir.

Sıcaklık artışıyla yapıda meydana gelen değişiklikler her bir sıcaklığa ait çizilen piklerin şiddetlerinin (CO_3^{-2} , hem numune içindeki su hem de portlandite ait olan OH^- , C-S-H'a ait olan O-Si-O, etrenjinit ve jibse ait olan SO_4^{-2} pikleri) azalmasıyla kendini göstermektedir. Fakat sıcaklık arttıkça C_2S ve C_3S 'nin pik yoğunlukları da giderek

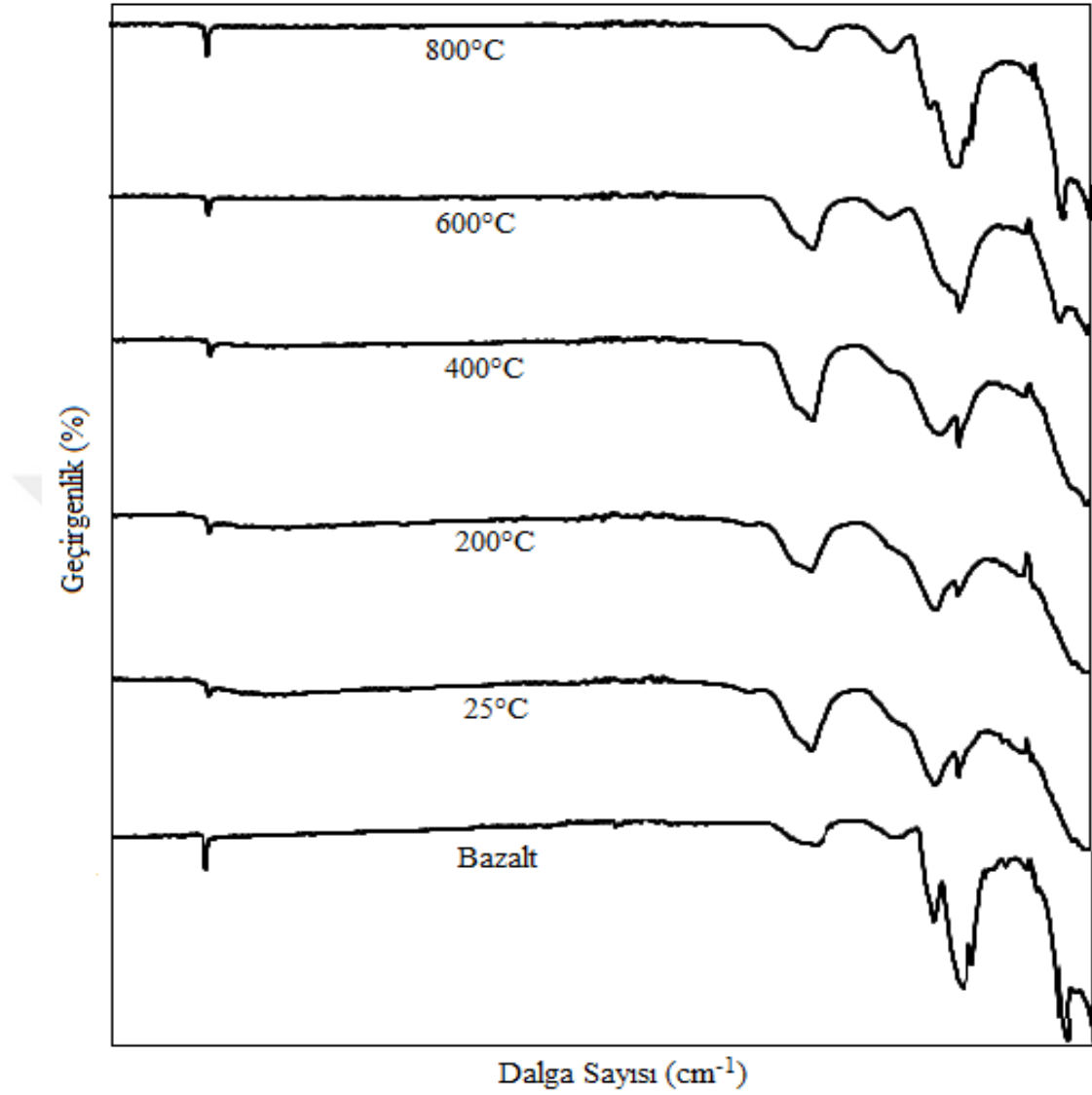
artmaktadır. Çizelge 4.2’de Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6’da verilen karakteristik absorpsiyon bantlarının relatif şiddetleri belirtilmektedir (Matossi 1949; Gadsden 1975; Bakharev 2005; Alonso 2013; Tantawy 2017).



Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış çimento hamurunun FTIR analizi



Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklardaki polipropilen katkılı çimento hamurunun FTIR analizi



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda bazalt katkılı çimento hamurunun FTIR analizi

Çizelge 4.2. Bileşenlerin karakteristik infrared bantları

Fazlar	C ₂ S (O-Si-O)	C ₃ S (Si-O)	C-S-H (O-Si-O)	Etrinjit (SO ₄ ⁻²)	Jibs (SO ₄ ⁻²)	Kalsit (CO ₃ ⁻²)	Serbest su (OH ⁻)	Portlandi t (OH ⁻)
Absorpsiyon Bandı (cm ⁻¹)	450	937	975	1115	1144	1432	1637 3455	3642

4.2.4. BET analizleri

Çimento hamurlarının spesifik yüzey alanları (S_{BET}), toplam ve mikro por hacimleri Çizelge 4.3’de gösterilmektedir. Bununla beraber katkısız ve polipropilen katkılı çimento hamurunda por boyut dağılımları da Şekil 4.10 ve 4.11’de görülmektedir. Por boyut dağılımını hesaplamak için genellikle BJH metodu (özellikle 2-50 nm por çapı) kullanılmaktadır.

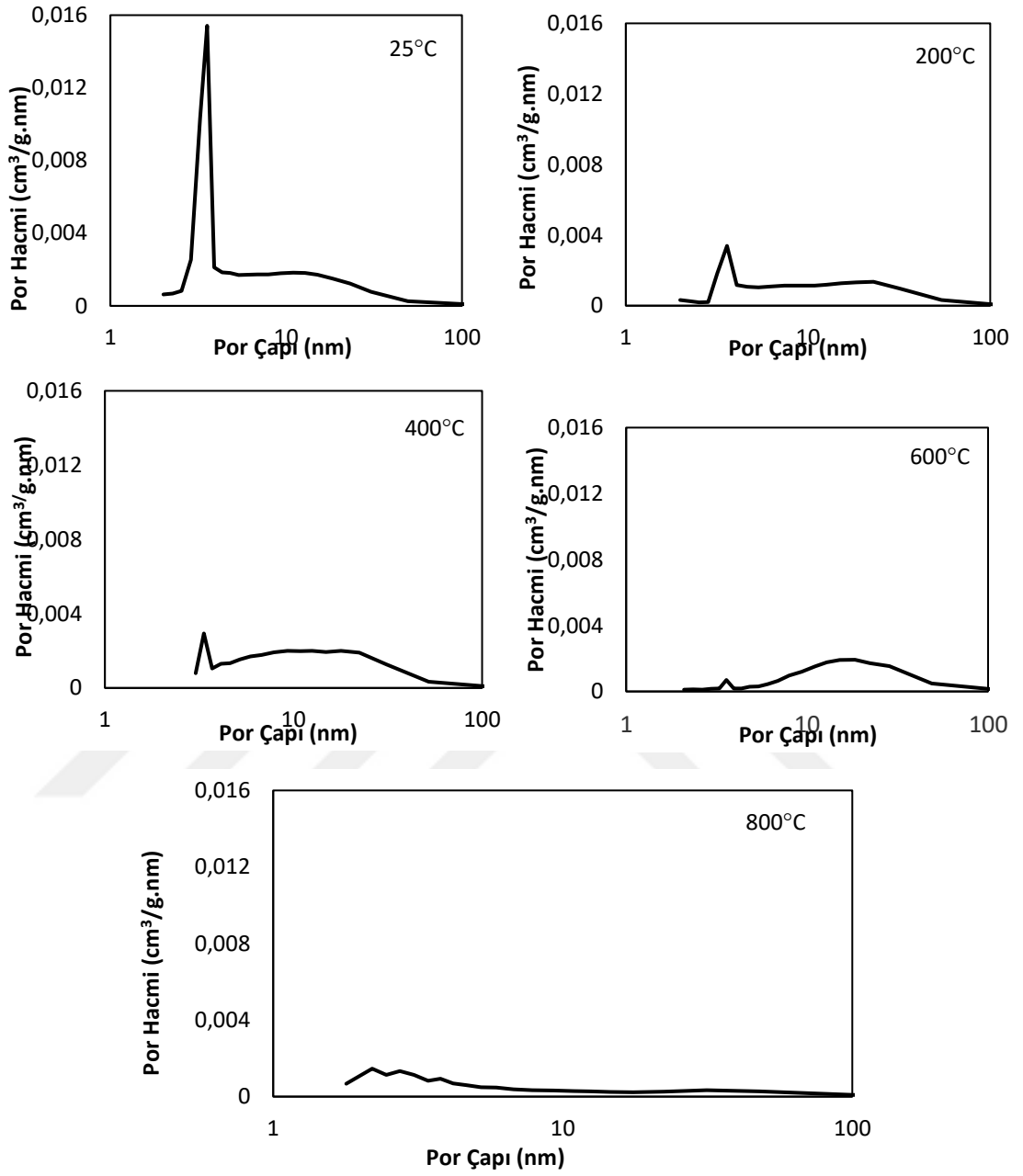
Katkısız çimento hamurunun toplam por hacmi, sıcaklığının artışıyla belirli bir sıcaklığa kadar artmıştır. Yani başlangıçta belirli bir mikro yapıya sahip olan çimento hamurunda sıcaklık artışıyla mikro yapının bozunarak yerini makro yapıya bıraktığı hem Şekil 4.10 dan hem de Çizelge 4.3’ten anlaşılmaktadır. Ayrıca spesifik yüzey alanı (S_{BET}) sıcaklıkla azalmıştır. Çimento hamuru, 25°C’de 0.038 cm³/g toplam por hacmine sahipken 600°C’de ise 0.094 cm³/g’dır. Fakat 800°C’den sonra artık makro yapının da zarar gördüğü Şekil 4.10’dan görülmektedir. Sıcaklık artışıyla toplam por hacminin artışı makro por hacimlerinin artmasından dolayıdır. Özellikle 200°C’ye kadar meydana gelen makro por hacminin artmasının sebebi yapıdaki hem bağlı suyun hem de kalsiyum silikat hidratların (C-S-H) suyunu kaybetmesinden dolayıdır. 400°C’ye kadar portlanditin yani Ca(OH)₂’in bozunmasından dolayı yine makro por hacminde artış yaşanmış ama toplam por hacminin en büyük değeri 600°C’de ise kalsitin (CaCO₃) bozunmasıyla gerçekleşmiştir.

Polipropilen katkılı çimento hamurlarında ise sıcaklık arttıkça yapıdaki mikro porlar makro yapıya kaymaktadır. Fakat katkısız çimento hamuruna göre biraz daha fazla mikro yapıya sahip bir örneğin elde edildiği Şekil 4.11’den ve Çizelge 4.3’den anlaşılmaktadır. Bu olay polipropilen kalıntılarının varlığından kaynaklanabilir. 400°C’de polipropilen katkılı örneklerin mikro por hacminin (0.0099 cm³/g), katkısız çimento hamurunun başlangıçtaki yani 25°C’deki mikro por hacmine (0.010 cm³/g) neredeyse eşit olduğu görülmektedir. Bu durumun en önemli sebebi polipropilen liflerin erimesi ve buharlaşması, eridiği yerlerde de boşlukların oluşmasıdır. Bu katkılı çimento hamuru için bir avantajdır. 800°C’de ise yapıda artık hiç lif kalmamıştır. S_{BET} , toplam por hacmi

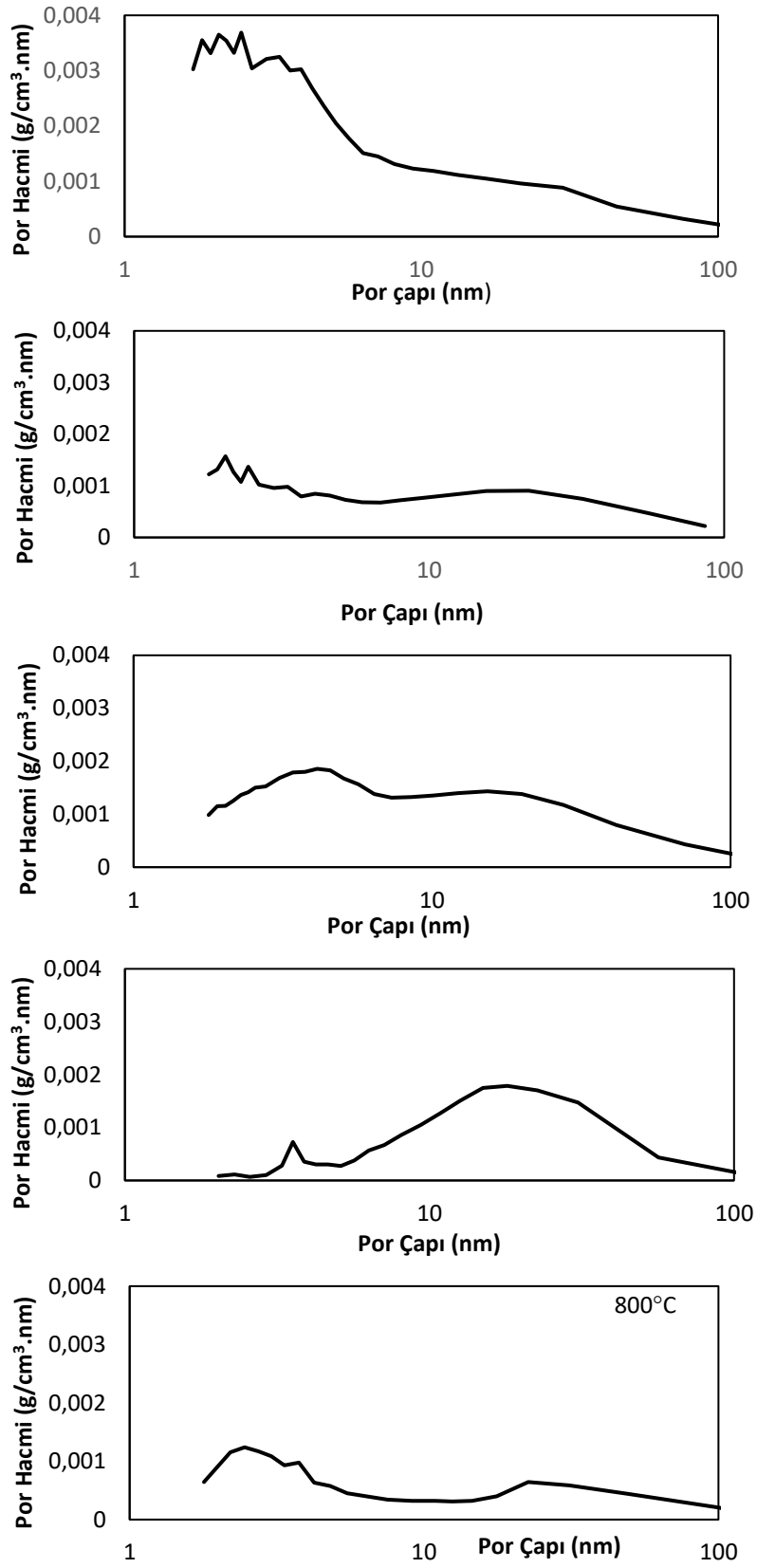
ve mikro por hacimleri en düşük değerdedir. Bunun sebebi ise 800°C’de hem katkısız hem de katkılı imento hamurlarının sinterleşme eğilimi göstermesinden dolaydır.

Çizelge 4.3. Çimento hamurlarının yüzey alanları ve por hacimleri

<i>Katkısız numuneler</i>				<i>Polipropilen Katkılı numuneler</i>		
	S_{BET} (m²/g)	Toplam Por Hacmi (cm³/g)	Mikropor hacmi (cm³/g)	S_{BET} (m²/g)	Toplam Por Hacmi (cm³/g)	Mikropor hacmi (cm³/g)
25°C	21.93	0.038	0.010	23.91	0.081	0.0125
200°C	13.03	0.068	0.0065	12.81	0.067	0.0066
400°C	13.70	0.088	0.0070	19.54	0.093	0.0099
600°C	13.89	0.094	0.0068	13.48	0.095	0.0067
800°C	8.23	0.035	0.0039	9.89	0.05	0.0048



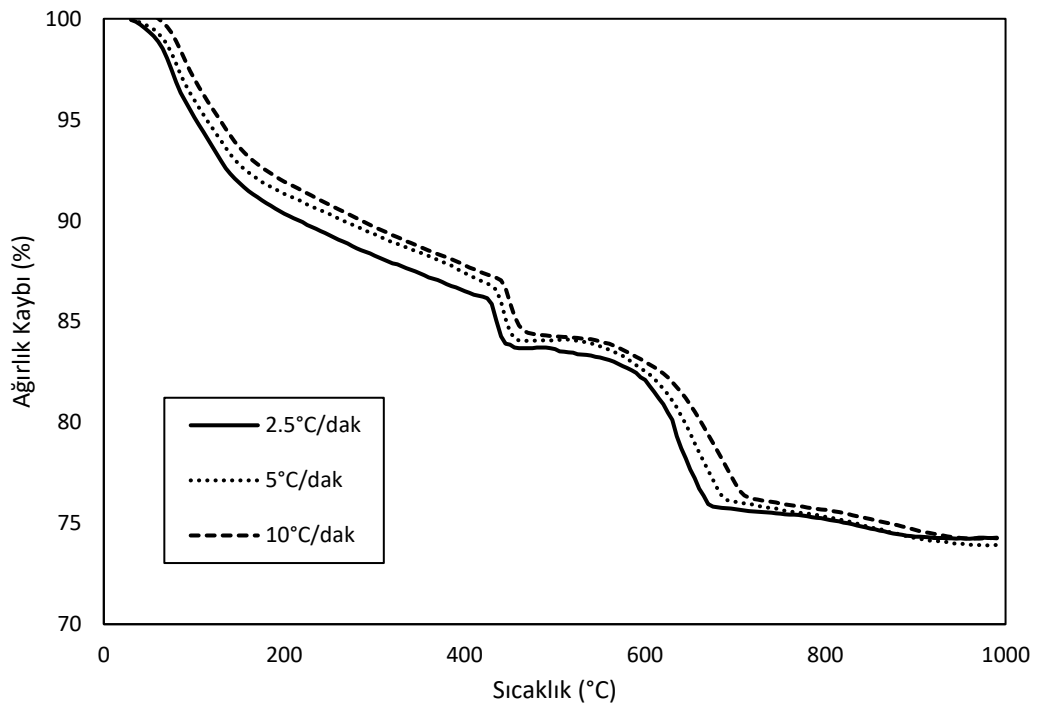
Şekil 4.10. Katkısız çimento hamurlarının (25, 200, 400, 600, 800°C’de) por boyut dağılımları



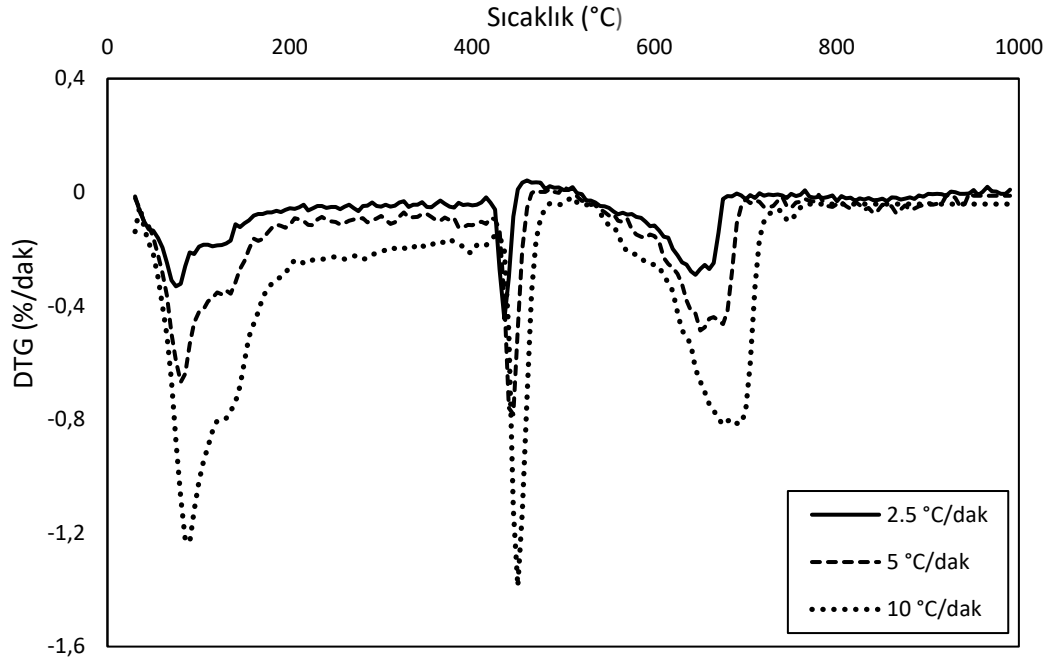
Şekil 4.11. Katkılı çimento hamurlarının (25, 200, 400, 600, 800°C’de) por boyut dağılımları

4.2.5. TG-DTG/DSC analizleri

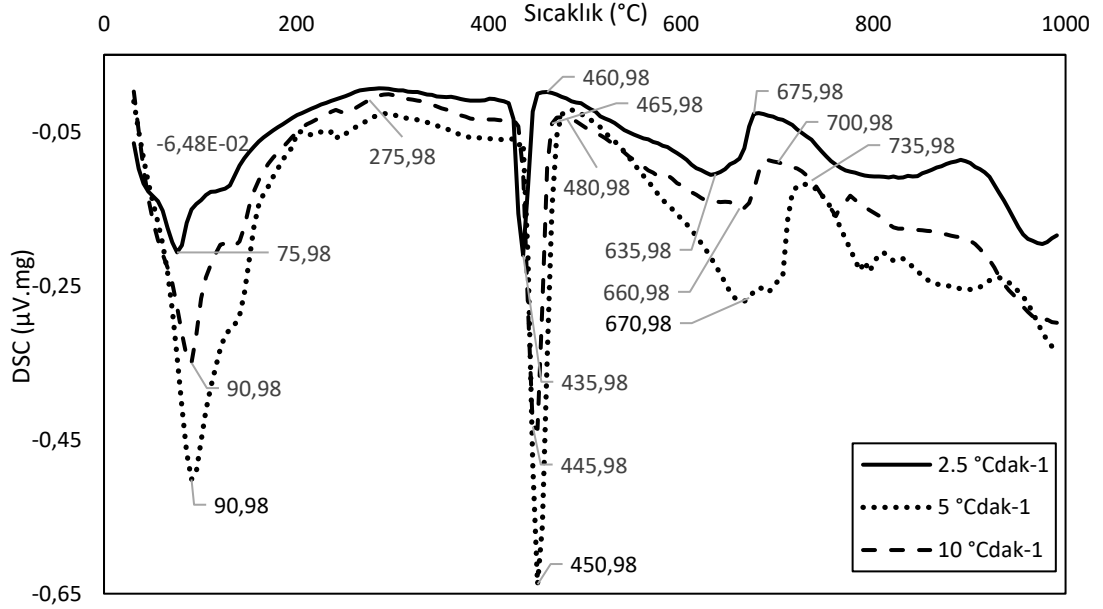
Hazırlanan çimento hamurları hava atmosferinde oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar 2,5, 5 ve 10°C/dak gibi farklı ısıtma hızlarında ısıtılarak termogravimetrik eğrileri Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Yine DTG ve DSC eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de gösterilmektedir. TG-DTG/DSC eğrilerinden yani çimento hamurunun dehidrasyon profilinden bozunma olayı için % kütle kayıplar ve karakteristik sıcaklıklar (reaksiyon başlama sıcaklığı, maksimum pik sıcaklığı, reaksiyonun bitiş sıcaklığı) elde edilebilmektedir.



Şekil 4.12. Katkısız çimento hamurunun farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri



Şekil 4.13. Katkısız çimento hamurunun farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri

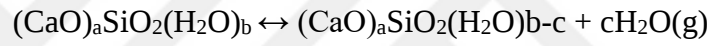


Şekil 4.14. Katkısız çimento hamurunun farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri

Genel olarak TG ve DTG eğrilerine bakacak olursak, karakteristik sıcaklıklarının, ısıtma hızındaki artışla arttığını görülmektedir. Yani ısıtma hızı arttıkça bozunma süreci sağa

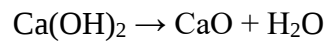
kaymaktadır (Li 2005). Bununla beraber oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar olan bozunma sürecinin üç adımda gerçekleştiği görülmektedir (Alonso and Fernandez 2004). Bunlar

➤ **1. Bölge:** 25-250°C arasındaki bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak %10-13 civarındadır. Bu esas olarak tabakalar arasında ya da kapiler porlarda adsorplanmış olarak bulunan ve/veya C-S-H yapısındaki suyun dehidrasyonunu göstermektedir. DTG grafiğinde oldukça keskin bir pikten görüleceği gibi en fazla kütle kaybı bu bölgede görülmektedir. Bu bölge, DSC eğrisinde endotermik bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca bu bölgede C-S-H yapısı da bozunmaya başlamaktadır. Meydana gelen reaksiyon şu şekilde gösterilmektedir (Zhang 2012).

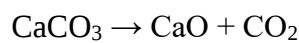


C-S-H

➤ **2. Bölge:** 400-500°C'ye karşılık gelen bu bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak %3'tür. Bu kayıp portlanditin $[\text{CH}:\text{Ca}(\text{OH})_2]$ bozunmasından kaynaklanır. Aşağıda portlanditin bozunma reaksiyonu görülmektedir.



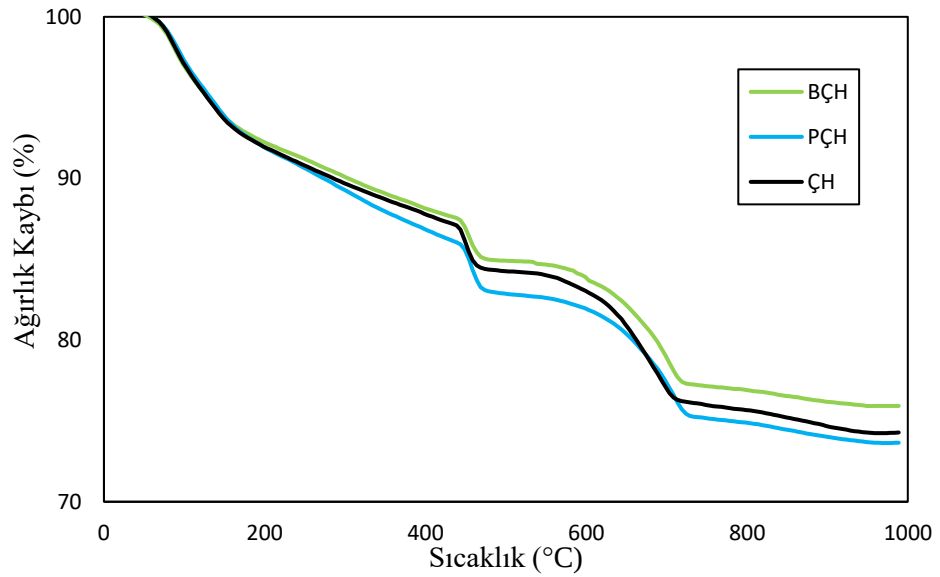
➤ **3. Bölge:** Son olarak, 500-750°C arasında yaklaşık olarak %8'lik bir ağırlık kaybı göze çarpmaktadır. Burada CaCO_3 'ün dekarbonizasyonu görülmektedir. Başlangıçtan beri yapıda kalsitin olduğu hem FTIR hem de XRD analizlerinden elde edilmişti. Kalsitin bozunma reaksiyonu ise şu şekildedir:



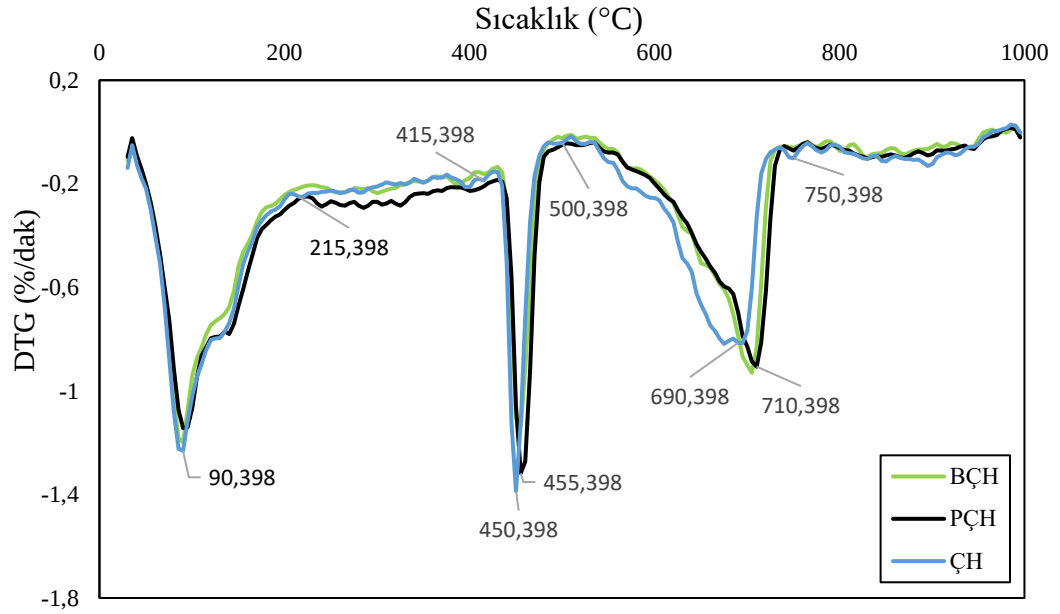
Hidratlanmış numunelerin hepsinde önemli miktarda kalsit tespit edildi ve bunun da OPC'ye yaygın bir şekilde dolgu maddesi olarak ilave edilir (European Committee for Standardization 2000; Tantawy 2017).

Şekil 4.14'de DSC eğrileri incelendiği zaman katkısız çimento hamurunun 1000°C'ye kadar ısıtılmasında üç ana bölgenin meydana geldiği ve bu bölgelerin endotermik bir proses olduğu anlaşılmaktadır (Musa 2014).

Polipropilen lif ve bazalt lif katkılı çimento hamurlarının 25°C'den 1000°C'ye kadar hava atmosferinde 10°Cdak⁻¹'lik ısıtma hızında elde edilen TG-DTG/DSC grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17'de gösterilmektedir. Burada bozunma prosesinde herbir bölge için karakteristik sıcaklıklar ise Şekil 4.16'da DTG grafiğinin üzerinde gösterilmektedir.

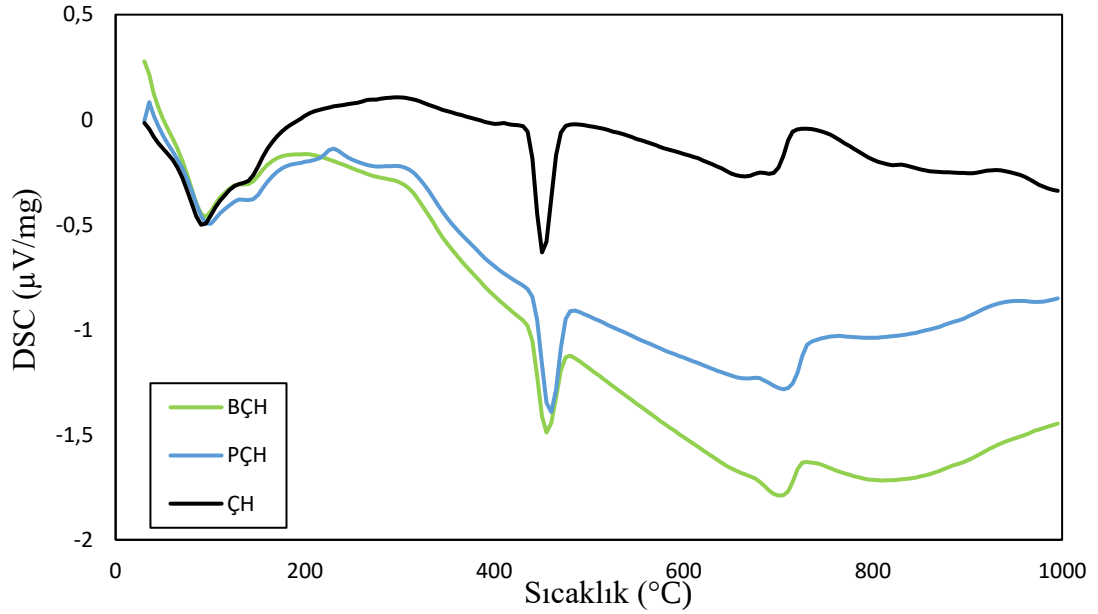


Şekil 4.15. Katkısız, polipropilen lifli ve bazalt lifli çimento hamurunun 10°C/dak'lik ısıtma hızında elde edilen ağırlık kaybı (TG) eğrileri



Şekil 4.16. Katkısız, polipropilen lifli ve bazalt lifli çimento hamurunun 10°C/dak'lık ısıtma hızında elde edilen DTG eğrileri

DTG eğrilerinden görüldüğü üzere her bir çimento hamuruna ait olan karakteristik sıcaklıklar hemen hemen aynıdır. 1. bölgede yani suyun uzaklaşması ve C-S-H yapısının bozunması olayında, 2. Bölgede portlanditin bozunması ve 3. Bölge de ise kalsitin bozunması olaylarında, liflerin bu prosesleri yavaşlatıcı ya da hızlandırıcı hiçbir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu yüzden lif katkılı çimento hamurlarının yüksek sıcaklıkta meydana gelen bozunma proseslerinin kinetik ifadesinin çıkarılmamasına karar verilmiştir.



Şekil 4.17. Katkısız, polipropilen lifli ve bazalt lifli çimento hamurunun 10°C/dak'lık ısıtma hızında elde edilen DSC eğrileri

Polipropilen lif ve bazalt lif katkılı çimento hamurları ile katkısız çimento hamurunun 10°C/dak ısıtma hızında elde edilen TG-DTG/DSC grafikleri incelenecek olursa bozunma sıcaklıklarında önemli bir değişikliğin olmadığı ve hatta aynı olduğu söylenebilir. Çimento hamurunun yüksek sıcaklık davranışına ait kinetik parametreler Bölüm 2'de verilen KAS, FWO metotları kullanılarak hesaplanmaya çalışılmıştır. Fakat 2. bölgedeki ağırlık kaybı yaklaşık olarak %3 ve 3. bölge için %8 olduğu için KAS ve FWO metotları bu bölgeler için uygulanamamıştır. Bu metotlar yerine modele dayanan (model-fitting) metotlarından olan Ortega metodu kullanılmıştır.

Kinetik parametreleri hesaplamak için kullanılan yöntemlerde $g(\alpha)$ fonksiyonu olarak, katı hal bozunma tepkimeleri için Çizelge 2.2'de verilen 14 teorik model kullanılmıştır. TG analiz sonucu elde edilen verilerin kinetik analizini yapmak için Excel programı kullanılmıştır. Excel programına, herbir ısıtma hızı için TG eğrilerinden hesaplanan dönüşüm (α) değerleri ile bu dönüşüm değerlerine karşılık gelen sıcaklık (T) değerleri girilmiştir. Reaksiyonlarda yürütücü modelin seçilmesi için öncelikle Çizelge 2.2'de görülen 14 farklı $g(\alpha)$ fonksiyonu için korelasyon katsayıları hesaplanmış ve en yüksek katsayıyı veren fonksiyon, tepkime kinetik modeli olarak seçilmiştir. Tepkime için

uygun kinetik model belirlendikten sonra, lineerleştirilmiş eşitliklerdeki katsayılardan yararlanılarak, tepkime aktivasyon enerjisi 'Ea' ve frekans çarpanı 'lnA' değerleri hesaplanmıştır.

Isıl işlem görmemiş çimento hamurunun kinetik parametreleri, TG ve DTG eğrilerinden de görüleceği gibi üç ana bölgeye ayrılarak hesaplanmıştır. Buna göre herbir bölge için aktivasyon enerjisi sonuçları Çizelge 4.4, 4.5 ve 4.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. (I. Bölge) Çimento hamurunun yüksek sıcaklıkta bozunma eğrisi için çeşitli ısıtma hızlarında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri

Modeller		G(α)	$\beta=2.5$	$\beta=5$	$\beta=10$
Isıtma hızı (°C/dak)					
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	29,14	27,04	29.67
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	41,66	41,68	45.39
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₃	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	57,31	60,50	66.39
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	32,85	43,03	47.18
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	30,42	39,89	43.60
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	47,51	50,16	46.07
Büzülen geometri (silindirik)	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	24,30	25,65	28.14
Büzülen geometri (küresel)	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	25,82	27,25	29.89
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	A ₂	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	14,57	15,37	16.88
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	A ₃	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	9,71	10,25	11.25
Üssel çekirdeklenme (n=2)	P ₂	$\alpha^{1/2}$	10,19	10,76	11.79
Üssel çekirdeklenme (n=3)	P ₃	$\alpha^{1/3}$	6,80	7,18	7.86
Üssel çekirdeklenme (n=4)	P ₄	$\alpha^{1/4}$	5,09	5,39	5.89

Çizelge 4.5. (II. Bölge) Çimento hamurunun yüksek sıcaklıkta bozunma eğrisi için çeşitli ısıtma hızlarında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri

Modeller		G(α)	$\beta= 2.5$	$\beta= 5$	$\beta= 10$
Isıtma hızı (°C/dak)					
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₁	$-\ln (1-\alpha)$	424,90	447,98	380,36
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	589,30	715,45	610,70
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₃	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	793,35	830,07	717,13
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	615,55	653,91	548,35
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	679,61	719,99	606,16
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	706,45	747,74	630,51
Büzülen geometri (silindirik)	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	360,58	381,45	321,92
Büzülen geometri (küresel)	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	380,69	402,24	340,16
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	A ₂	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	212,44	223,99	190,18
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	A₃	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	141,63	149,32	134,43
Üssel çekirdeklenme (n=2)	P ₂	$\alpha^{1/2}$	153,88	163,47	137,09
Üssel çekirdeklenme (n=3)	P ₃	$\alpha^{1/3}$	102,59	108,98	91,39
Üssel çekirdeklenme (n=4)	P ₄	$\alpha^{1/4}$	76,95	81,74	68,54

I. bölgede reaksiyonun yürütücü kuvvetinin ikinci mertebe reaksiyon olduğu $F_2:(1-\alpha)^2$ ve aktivasyon enerjisinin $E_a=42.92$ kJ/mol, II. Bölgede etkin mekanizmanın $A_3:(1-\alpha).[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ $E_a= 141.79$ kJ/mol ve III. Bölge de ise $R_2:(1-\alpha)^{1/2}$ $E_a= 152.11$ kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. I. bölge için $\ln A=11.81$, II. Bölge için $\ln A=21.48$, III. bölge için ise $\ln A=16.15$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. (III. Bölge) Çimento hamurunun yüksek sıcaklıkta bozunma eğrisi için çeşitli ısıtma hızlarında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri

Modeller		G(α)			
Isıtma hızı (°C/dak)			$\beta= 2.5$	$\beta= 5$	$\beta= 10$
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₁	$-\ln (1-\alpha)$	180,86	185,63	168,35
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	248,08	254,95	230,96
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₃	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	331,15	340,62	308,32
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	264,82	271,43	246,46
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	291,57	298,96	271,34
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	302,64	310,40	281,69
Büzülen geometri (silindirik)	R₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	154,34	158,32	143,66
Büzülen geometri (küresel)	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	162,65	166,88	151,40
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	A ₂	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	90,43	92,81	84,18
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	A ₃	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	60,28	61,87	56,12
Üssel çekirdeklenme (n=2)	P ₂	$\alpha^{1/2}$	66,21	61,61	61,61
Üssel çekirdeklenme (n=3)	P ₃	$\alpha^{1/3}$	44,14	41,07	41,07
Üssel çekirdeklenme (n=4)	P ₄	$\alpha^{1/4}$	33,13	30,80	30,80

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada katkısız, polipropilen ve bazalt katkılı sertleşmiş çimento hamurlarının yüksek sıcaklıklarda yapısal ve bileşimsel özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Çimento esaslı malzemelerin yüksek sıcaklıktaki değişikliklerini yöneten temel olayları sıralayacak olursak;

- Gözenek sistemindeki suyun uzaklaşması
- Kimyasal faz dönüşümleri
- Hidrasyon ürünlerinin bozunması
- Mikro yapının tahribi ve deformasyonu

Literatürde de ifade edildiği gibi lifler, taze ve sertleştirilmiş çimento esaslı malzemelerin özelliklerini (genel olarak betonun çekme, eğilme, aşınma ve darbe dayanımlarını, süneklik, tokluk, şekil değiştirme ve yük taşıma kapasitesini artırmak gibi) kontrol etmek için kullanılırlar. Polipropilen liflerin ayrıca betonu yangına karşı daha dirençli yaptığı da belirtilmektedir (Bingöl 2015).

Çimento macunu, yüksek sıcaklıktaki bir ortamda bünyesinde bulunan suyun buharlaşarak çıkışını engelleyen yoğun ve oldukça geçirimsiz bir yapıdır. Bu durum, sıcaklık artışında beton içinde yüksek iç basınca ve parçalanmaya yol açabilir.

Polipropilen liflerin yangın ortamında iyileştirici etkisi, çimento hamuru içinde eriyerek bozunmasına dayanmaktadır. Bu lifler erir, buharlaşır ve kanallar oluştururlar. Böylece numunenin içindeki buhar basıncını azaltırlar. Literatürde, polipropilen liflerin erimesiyle yeni genleşme kanalları oluşturduğu ve beton malzemesi içerisinde varolan iç kanalları birleştirdiği ve böylece biriken su buharının bu iç kanallardan kaçarak beton içerisindeki oluşan gözenek basıncını azalttığı; bu nedenle de betonun parçalanma ihtimalini azalttığı düşünülmektedir (Komonen and Penttäl 2003; Türk ve Kına 2017).

Fakat literatürde polipropilen lifli çimento esaslı malzemelerin mikro yapısı hakkında bilgi pek bulunmamaktadır.

Araştırmamızda, Portland çimentosu hamurunun por boyut dağılımı yani gözenekliliği, sıcaklığının artışıyla belirli bir sıcaklığa kadar arttığı gözlenmiştir. Yani başlangıçta belirli bir mikro yapıya sahip olan çimento hamurunun sıcaklık artışıyla mikro yapısının bozunarak yerini makro yapıya bıraktığını görmekteyiz. Mikro yapıyla ilgili olarak yüzey alanı (S_{BET}) sıcaklıkla azalmaya başlamış ama numunenin toplam por hacmi artmıştır. Polipropilen katkılı çimento hamurlarında ise katkısız çimento hamuruna göre biraz daha fazla mikro yapıya sahip bir örneğin elde edildiği sonuçlardan anlaşılmaktadır. Özellikle 400°C’de toplam por hacmiyle beraber mikro por hacmi artmıştır. Elde edilen mikro por hacmi ise katkısız çimento hamurunun sonuçlarıyla da karşılaştırıldığı zaman en yüksek değerdedir. Bu durum hiç şüphesiz polipropilen liflerin eriyerek mikro yapıya çatlakları oluşturmaya bağlıdır. SEM görüntüleri de bu sonuçları desteklemektedir.

Hazırlanan çimento hamurlarının üçünde de sıcaklık artışından yani C-S-H ve etrinjit gibi yapıların bozunmasından kaynaklanan mekanik mukavemet kaybı görülmektedir. Hatta belirli bir sıcaklıktan sonra örnekler dağıldığı için mukavemet ölçümleri belirlenememiştir.

TG-DTG/DSC analizlerinden sıcaklık arttıkça çimento hamurunda meydana gelen değişimler incelenmiş ve bu prosesin üç adımda gerçekleştiği gözlenmiştir.

- 25-200°C arası C-S-H’ların C_2S ($2CaO.SiO_2$) ve C_3S ’ye ($3CaO.SiO_2$) bozunması ve hamur içinde nemin uzaklaşması
- 400-500°C arası portlanditin bozunarak CaO ve H_2O ’ya dönüşmesi
- 500-750°C arası kalsitin bozunarak yine CaO ve CO_2 ’e dönüşmesi

Farklı ısıtma hızlarında çimento hamurunun dehidrasyon prosesi için herbir adıma ait aktivasyon enerjileri ve kontrol edici mekanizmaları kinetik analiz sonucunda belirlenmiştir. Buna göre I. Bölgede ikinci mertebe kimyasal reaksiyonun $[F_2: (1-\alpha)^2]$

kontrol edici mekanizma olduğu ve aktivasyon enerjisinin ise $E_a=42.92$ kJ/mol olduğu bulunmuştur. II. Bölgede ise kontrol edici mekanizma rastgele çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi $[(n=3) A_3: 3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}]$ ve aktivasyon enerjisi ise $E_a:141.79$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. III. Bölgede ise kontrol edici mekanizmanın fazlar arası sınırlayıcı yüzey reaksiyon $[R_2: 2(1-\alpha)^{1/2}]$ ve aktivasyon enerjisinin ise yaklaşık olarak 152.11 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler literatür sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.

Çimento macununun bileşimindeki bu değişiklikler, toplam gözeneklilik, mekanik mukavemette ciddi kayıplara yol açar.

XRD, FTIR sonuçlarından başlangıçta hazırlanan çimento hamurunda sıcaklık etkisiyle yapının suyunu kaybetmesi, karbonatlı yapıların bozunduğu, C-S-H'ların bozunarak C_2S ve C_3S 'ye dönüşümü açıkça görülmektedir.

Sonuç olarak, katkısız ve katkılı çimento hamurlarında sıcaklık etkisinin yapının olumsuz yönde etkilendiği anlaşılmaktadır.

Daha sonraki çalışmamızda çimento hamurunun yüksek sıcaklık dayanımına farklı katkı malzemelerinin özellikle yüksek sıcaklığa dayanıklı maddelerin etkilerinin termal analiz cihazları yardımıyla analiz edilmesi ve yapıda meydana gelen değişimlerin yine XRD, SEM, FTIR ve BET analizleri ile belirlenmesi düşünülmektedir. Bir sonraki çalışmamızda amacımız; farklı katkı maddelerinin beton yapımında sağladığı birçok faydanın yanında yüksek sıcaklıklarda sağlayacağı termal kararlılığı TG-DTG/DSC analizleri ile belirlemeye çalışmak olacaktır.

KAYNAKLAR

- Açıkgenç, M., Arazsu, U., Alyamaç, K.E., 2012. Farklı Karışım Oranlarına Sahip Polipropilen Lifli Betonların Dayanım Ve Durabilite Özellikleri. Süleyman Demirel Üniversitesi, International Technologic Science, 41-54.
- Akahira, T., Sunose, T., 1971. Joint Convention of Four Electrical Institutes, Science Technology, 16, 22-31.
- Alarcon, Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E., Ehrlacher, A., 2014. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. Science Direct, 35(3), 609-613.
- Alonso, C., Fernandez, L., 2004. Dehydration And Rehydration Processes Of Cement Paste Exposed To High Temperature Environments. Journal of Materials Science 39, 3015– 3024.
- Alonso, M. M., Palacios, M., Puertas, F., 2013. Effect of Polycarboxylate-Ether Admixtures on Calcium Aluminate Cement Pastes, Part 2: Hydration Studies. Industrial and Engineering Chemistry Research, 52, 17330.
- Anonim, 2018a. <http://www.imo.org.tr>, 25.11.2018
- Anonim, 2018b. <http://kisi.deu.edu.tr/halit.yazici/OZEL%20BETON/ozelbeton-ders4-LIFLI.pdf>, 10.10.2018
- Anonim, 2018c. <http://betonfiber.com>, 08.12.2018
- Araz, N. G., Aksoy, A., İskender, E., Sayın, A., 2018. Beton Üretiminde Bazalt Fiber Kullanımının Değerlendirilmesi. 287,297.
- Arıöz, Ö., 2007. Effects of elevated temperatures on properties of concrete. Science Direct, 42(8), 516-522.
- Arslan, M. E., 2017. Investigation on the effects of basalt fibers on the mechanical properties and fracture energy of ordinary concretes. Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Bilim Dergisi, 23(3), 203-208.
- ASTM C 430. 2005. Test method for fineness of hydraulic cement by the 45-µm (No. 325) sieve, American Society for Testing and Materials, United States of America.
- ASTM C 944-99. 1999. Standard test method for abrasion resistance of concrete or mortar surfaces by the rotating-cutter method, American Society for Testing and Materials, United States of America, 1-10.
- Atashafrazeh, M., 2013. Polipropilen lif dayanımlı betonların yüksek sıcaklık etkilerinden sonar basınç dayanımlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Aydın, E., Egemen M., 2011. Yüksek Sıcaklığın Polipropilen Lif İçeren Çimento Esaslı Kompozitlerin Basınç Dayanımlarına ve Sülfat Dirençlerine Etkileri. 8. Ulusal Beton Konferansı, İzmir.
- Bahaeldeen, M., 2015. Yüksek Ofis Yapılarının Yangın Güvenliği Üzerine Bir İnceleme “Türkiye’deki Bazı Kentlerden Ofis Binası Örneklerinin Değerlendirilmesi”. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Bakharev, T., 2005. Geopolymeric Materials Prepared using Class F Fly Ash and Elevated Temperature Curing, Cement and Concrete Research, 35, 1224.

- Bingöl, A. F., Atashafrazeh, M., 2015. Compressive Strength of Polypropylene Fiber Concrete Under The Effects of High Temperatures. *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*, 7(1), 1-5.
- Bingöl, A. F., Gül, R., 2008. Effect of elevated temperatures and cooling regimes on normal strength concrete. *Wiley InterScience*, 33, 79–88.
- Binici H., 2016. Atık Mukavva, Alçı, Pomza, Perlit, Vermikülit ve Zeolit ile Yapılan Kompozitlerin Yangın Direncinin Araştırılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 31(1), 1-10.
- Brown M. E., Maciejewski M., Vyazovkin, S., Nomen, R., Sempere, J., Burnham, A., Opfermann, J., Strey, R., Anderson, H.L., Kemmler, A., Keuleers, R., Janssens, J., Desseyn, H.O, Li, C., Tang Tong B., Roduit B., Malek J., Mitsunashi T., 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis: Part A: The ICTAC Kinetics Project-Data, Methods and Results. *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 125-143.
- Burnham, A. K., 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part D: The ICTAC Kinetics Project-Multi-Thermal-History Model-Fitting Methods and Their Relation to Isoconversional Methods, *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 165-170.
- Coats A, Redfern J., 1964. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, *Nature* 201, 68-69.
- Çakmak, G., <https://docplayer.biz.tr/10891307-Ileri-beton-teknolojisi-5-lifli-beton.html> (05.11.2018)
- Çimsa, 2018. <http://www.cimsa.com.tr> (25.12.2018)
- Çimsa, Çimento Araştırma ve Uygulama Merkezi, Çimento Kalite Kontrol Parametreleri ve Beton Üzerindeki Etkileri.
- Dorum, A., Koçak, Y., Yılmaz, B., Uçar A., 2010. Uçucu Kül Katkılı Çimento Hidratasyonuna Elektrokinetik Özelliklerin Etkisi. *Gazi Üniversitesi, Mühendislik, Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25(3), 449-457.
- Doyle, CD. 1962. Estimating isothermal life from thermogravimetric data, *J Appl Polym Sci*. 6, 639-42.
- Erdoğan, T. Y., 1995. Beton Karışım ve Beton Suları. *Türkiye Hazır Beton Birliği*, S 1,3,9,12, İstanbul.
- European Committee for Standardization (2000) Cement: Common Cements. PrEN 197-1, CEN/TC51/WG 6 rev., Final Draft.
- Flynn, J., Wall, L.. 1966. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4(5), 323-328.
- Gadsden, J. A., 1975. *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*, 3rd Edition, Butterworths, London.
- Gümüştas, M., 2015. <http://www.gumustas.com.tr/Hazir-Beton/Urunler/Lifli-Beton> (23.11.2018)
- Handoo, S. K., Agarwal, S., Agarwal, S. K., 2001. Physicochemical, mineralogical, and morphological characteristics of concrete exposed to elevated temperatures, *Science Direct*, 32(7), 1009-1018.
- Hussin, K. A., 2018. Cam Elyaf, Bazalt Elyaf Ve Çelik Elyaf Tel İle Takviyelendirilmiş Beton Blokların Mekanik Ve Termal Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

- Kavas, T., Sabah, E., 2001. Sepiyolitin Lif Katkılı Çimento Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 18-19 Ekim 2001, İzmir.
- Kılınçarslan, Ş., 2008. Zeolit İçeren Betonların Termomekanik Özellikleri. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3), 262-267.
- Kissinger, H., 1956. Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 57(4), 217-221.
- Kocabeyoğlu, E. T., 2016 Bazalt Lif İçeren Yüksek Dayanımlı Harçların Yüksek Sıcaklık Dirençleri. Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
- Kodur, V., 2014. Properties of Concrete At Elevated Temperatures. Hindawi Publishing Corporation, ISRN Civil Engineering, 15 page.
- Komonen, J., Penttala, V., 2003. Effect of High Temperature on the pore Structure and Strength of Plain and polypropylene fiber reinforced cement pastes. Fire Technology, 39, 23-34.
- Kozak M., 2013. Çelik Lifli Betonlar ve Kullanım Alanlarının Araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknik Bilimler Dergisi, 5:3:26-35, Isparta.
- Li, S., Whitely, N., Xu W., and Pan, W. P., 2005. Characterization of coal by thermal analysis methods, <http://ruc.udc.es>, 111-120.
- Maciejewski, M., 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project-The Decomposition Kinetics of Calcium Carbonate Revisited, or Some Tips on Survival in the Kinetic Minefield, Thermochimica Acta, 355(1-2), 145-154.
- Matossi, F., 1949. Vibration Frequencies and Binding Forces in Some Silicate Groups, Journal of Chemical Physics , 17, 679.
- Musa, N. M., 2014. Thermal Analysis of Cement Paste Partially Replaced With Neem Seed HuskAsh. International Journal of Scientific & Engineering Research, 5(1).
- Neville, A.M., 1981. Properties of Concrete, Longman Scientific. 843 pp. New York.
- Nithya, R., 2010. A Thermal Analysis Study on Blended Ternary Cement Paste. International Journal of Chemistry, 2(1).
- Ortega, A., 1996. Some successes and failures of the methods based on several experiments, Thermochima Acta, 284, 379-387.
- Ozawa, M., Morimoto H., 2013. Effects of various fibres on high-temperature spalling in high-performance concrete. Construction and Building Materials 71, 83-92.
- Ozawa, T., 1965. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 38(11), 1881-1886.
- Özel, C., Öz B., 2016. Lif Boyu ve Su/Çimento Oranının Ultra Yüksek Dayanımlı Fiber Katkılı Betonların Basınç Dayanımlarına Etkileri. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi, 37(4).
- Özkan, Ş., 2017. Bazalt Lifli Çimento Esaslı Kompozitlerin Yapısal Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Peng, G.F. and Huang, Z.S. (2008) Change in Microstructure of Hardened Cement Paste Subjected to Elevated Temperatures. Construction and Building Materials, 22, 593.

- Poon, C.S, Azhar, S, Anson, M, Yong, Y.L, 2001. Comparison of the strength and durability performance of normal and high strength pozzolanic concretes at elevated temperatures, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 1533-1538.
- Rey, F.J., Martin-Gil, J., Gonzales, A., Martin-Gil F. J., 1989. Kinetic analysis of thermal decomposition of Praseodymium(III) nitrate hexahydrate, *J Thermal Anal.*, 35, 805-813.
- Roduit, B., 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part E: The ICTAC Kinetics Project-Numerical Techniques and Kinetics of Solid State Processes, *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 171-180.
- Sarı, M., 2013. Farklı Tipteki Liflerin Betonun Mekanik Davranışına Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sümer, B., Sarıbıyık, M., 2013. Betonda silis dumanı ve polipropilen lif kullanımının beton özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi. *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, 17(2), 217-224.
- Tantawy, M. A., 2017. Effect of High Temperatures on the Microstructure of Cement Paste Chemistry Department, Faculty of Science, Minia University, Minya, Egypt.
- Topçu, İ.B., Demirel, O. E., Uygunoğlu T., 2016. Polipropilen Lif Katkılı Harçların Fiziksel ve Mekanik Özellikleri. *Politeknik Dergisi*. 20 (1) , 91-96.
- TS 802. 2009. Beton karışım tasarımı hesap esasları. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 12390-3. 2010. Beton-sertleşmiş beton deneyleri - Bölüm 3: Deney numunelerinin basınç dayanımının tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 196-1. 2009. Çimento deney metotları - Bölüm 1: Dayanım tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 196-3+A1. 2010. Çimento deney yöntemleri-Bölüm 3: Priz süreleri ve genleşme tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 197-1. 2012. Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 934-2. 2013. Kimyasal katkıları - Beton, harç ve şerbet için - Bölüm 2: Beton katkıları - Tarifler, gerekler, uygunluk, işaretleme ve etiketleme. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Türk, K., Kına, C., 2017. Çimento esaslı kompozitlerde karma lif kullanımı, *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg*, 23(6), 671-678.
- Uysal, H., Demirboğa, R., Şahin, R., Gül, R. 2004. The Effects of Different Cement Dosages, Slumps, and Pumice Aggregate Ratios on the Thermal Conductivity and Density of Concrete. *Cement and Concrete Research*, 34, 845-848. England.
- Ünal, O., 1994. Isıl İşlem Uygulamasının Lifli Beton Özelliklerine Etkisi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ünal, O., Uygunoğlu, T., Gencel, O., 2007. Çelik Liflerin Beton Basınç ve Eğilme Özelliklerine Etkisi, *Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13:1:23-30, Denizli.
- Vyazovkin, S., 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project-The Light at the End of the Tunnel, *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 155-163.
- Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, L. M., Pérez-Maqueda, L. M., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N., 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for

- performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta* 520, 1–19.
- Yazıcı, H., <http://kisi.deu.edu.tr/halit.yazici/OZEL%20BETON/ozelbeton-ders4-LIFLI.pdf> (05.12.2018)
- Yorulmaz, S. Y., Atımtay, A. T., 2009. Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis, *Fuel Processing Technology*, 90, 939–946.
- Zhang, Q., Ye, G., 2011, Microstructure Analysis of Heated Portland Cement Paste *Procedia Engineering* 14, 830-836.
- Zhang, Q., Ye, G., 2012. Dehydration Kinetics of Portland Cement Paste At High Temperature, *J Therm Anal Calorim*, 110, 153–158.



ÖZGEÇMİŞ

Duygu ADIGÜZEL, 22/01/1993 tarihinde Kars'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kars'ta tamamladı. Lise öğrenimini Gazi Kars Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümüne girdi. Buradan 2016 yılında mezun oldu. 2017 yılında Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.

