

Çimentolu Malzemelerin Karakterizasyonunda Mikroskop Kullanımı

Oğuzhan Çopuroğlu¹

Özet

Çimentolu malzemelerin, özellikle de betonun kalite kontrolünde geleneksel olarak pek çok tahribatlı ve tahribatsız yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler betonun genel kalitesi hakkında fikir vermeleri açısından oldukça yararlıdır ve yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Ancak çimentolu malzemelerin içyapıları hakkında bilgi edinmek için klasik yöntemler pek çok durumda yetersiz kalabilmekte, istenen verileri elde edebilmek için farklı yaklaşımların tercih edilmesi gerekebilmektedir. Özellikle betonda oluşan çatlak ve diğer hasarların kaynağının, betonu oluşturan malzemelerin kalite kontrolünün, çimentolu malzemelerin durabilite potansiyellerinin araştırılmasında geleneksel olanlardan farklı metod ve teknikleri kullanma zorunluluğu vardır. Ayrıca zaman zaman karşılaşılan işveren ile yüklenici arasındaki malzeme kalitesine yönelik oluşabilecek anlaşmazlıkların çözümünde de özel yöntemler sıklıkla büyük önem arz etmektedir. Bu teknikler arasında en önemlilerinden bazıları mikroskopi ve mikroskopi ile ilintili tamamlayıcı yöntemlerdir.

Bu bildiride yukarıda belirtilen kullanım alanlarında uygulanan optik ve elektron mikroskopi yöntemleri ile ilgili genel bilgi yanında, bu yöntemlerin kullanımının getirdiği avantaj-

Use Of Microscopy in Characterization of Cementitious Materials

Traditionally cementitious materials have been characterized by destructive and nondestructive techniques. These methods are of great importance for understanding the overall quality of concrete and are widely used. However, in order to investigate the microstructure of cementitious materials, those traditional methods fall often short and therefore alternative methods and approaches can be needed. Particularly, for investigating the source of cracks and other damage in concrete, properties of concrete forming materials, quality control of concrete, and durability potentials of the cementitious materials, methods and techniques other than the traditional ones are needed. Moreover, material related disputes between structure owners and contractors do often require specialized techniques for a resolution. Among those specialized techniques, microscopy and microscopy related supporting techniques play an essential role.

lar, yöntemlerin karşılaştırılması, uygulama sırasında dikkat edilmesi gereken hususlar tartışılmıştır. Mikroskopi yöntemlerine ek olarak, önemli tamamlayıcı tekniklerden biri olan spektrometrik mikroanaliz yöntemine ana hatlarıyla değinilmiştir.

Anahtar sözcükler: Mikroskopi, mikroanaliz, beton, içyapı, karakterizasyon

1. GİRİŞ

Geleneksel olarak beton kalitesi tahribatlı ve tahribatsız olmak üzere iki şekilde kontrol edilegelmiştir. Yaklaşık son yirmi yıldır mikroskopik yöntemler ile beton mikroyapı karakterizasyonu ve kalite kontrolü, gerekli ekipman kullanım imkanlarının da giderek artmasıyla daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Beton ve çimentolu malzemeler mikroskopi 1800'lü yılların sonlarında Le Chatelier ve Tornebohm'un klinker mineralleri üzerine yaptıkları çalışmalardan günümüze kadar yavaş da olsa bir gelişim gösteren yöntemlerdir. Sonrasında Mather çiftinin standardizasyon, Idorn'un ince kesit kullanımını yaygınlaştıran çalışmaları, Chatterji ve Jeffery'nin elektron mikroskopi kullanımı ve Walker ve Marshall'ın floresan mikroskopi uygulamaları beton mikroskopi tarihini oluşturan kilometre taşlarıdır[1].

⁽¹⁾ Beton 2013 Hazır Beton Kongresi'nde sunulmuştur.

⁽²⁾ Delft University of Technology, Section of Materials and Environment, Faculty CiTG, Delft, The Netherlands, o.copuroglu@tudelft.nl

Günümüzde beton mikroskopisi malzeme karakterizasyonu gerektiren akademik çalışmaların yanısıra özellikle işveren ve yüklenici arasındaki malzeme kalitesi ile ilgili anlaşmazlıkların incelenmesinde kullanılabilmektedir. Bu vakalara örnek olarak; orjinal beton karışım oranlarının ve genel özelliklerin tayini, sertleşmiş betonda kullanılmış çimento tipinin tayini, betonun mikroyapı kalitesi ve ikincil reaksiyon ürünlerinin incelenmesi gösterilebilir.

Beton mikroskopisi (diğer bir bilinen adıyla **beton petrografisi**), jeoloji anabilim dallarından biri olan mineraloji/petrografi analiz prensiplerinin beton mikroyapısını ve karışım özelliklerini incelemek üzere beton teknolojilerine adaptasyonu ile ortaya çıkmış bir protokoller bütünüdür. Her ne kadar mineraloji/petrografi prensipleri iyi bir analiz için önem arz etse de analiz sonuçlarını doğru yorumlamak için inşaat mühendisliği teori ve uygulamalarının da gözönüne alınması gereklidir. Bu açıdan bakıldığında beton mikroskopisi jeoloji ve inşaat mühendisliği başta olmak üzere pek çok farklı sahayı içine alan multidisipliner bir analiz metodudur.

Beton mikroskopisi denildiğinde temel olarak iki farklı yaklaşım söz konusudur. Bunlar ışık (optik) mikroskopisi ve elektron mikroskopisi yöntemleri olup; bunlara ek olarak kimyasal mikroanaliz, X-ray difraksiyon, XRF gibi yöntemler tamamlayıcı unsur olarak kabul edilmekte ve beton mikroskopisi konsepti içerisinde değerlendirilmektedir. Bu bildiride yukarıda adı geçen iki temel yöntem genel hatlarıyla sunulmuş ve birbirlerine olan üstünlükleri ve dezavantajları beton mikrosko-

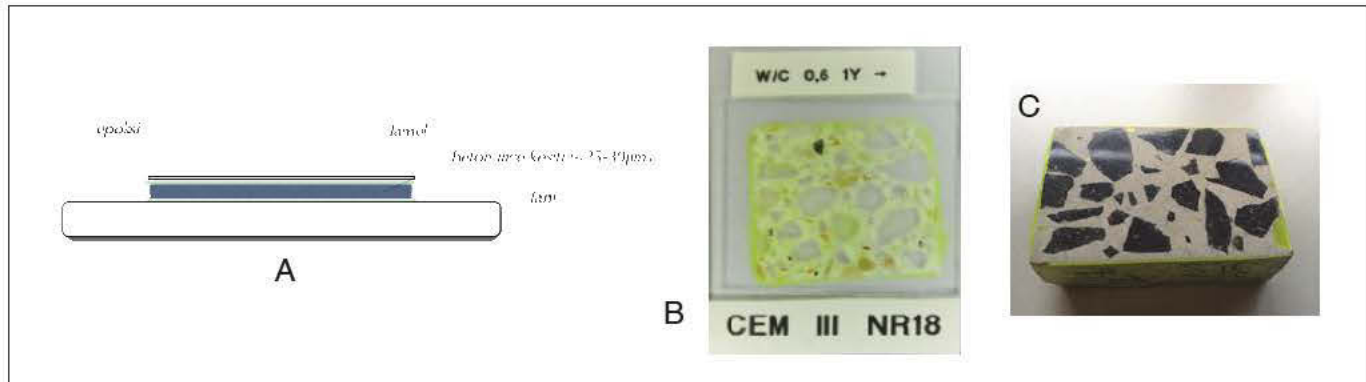
pisi açısından tartışılmıştır. Bu mikroskopi yöntemlerine ek olarak kimyasal mikroanaliz yöntemlerine de değinilmiştir.

2. OPTİK (IŞIK) MİKROSKOPİSİ

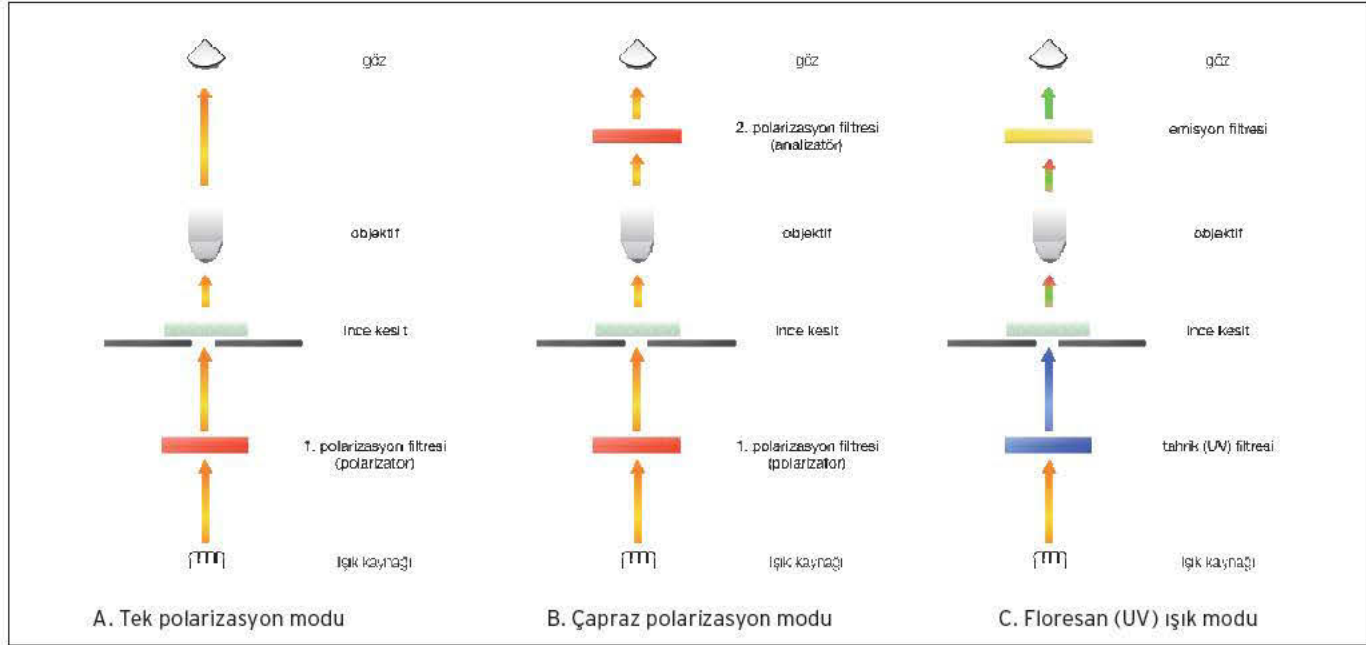
2.1. Temel prensipler

Çimentolu malzemelerde, kaynağı ne olursa olsun hasar söz konusu olduğunda temel olarak çatlak oluşumu ve/veya malzeme bileşenlerinin bozulması/alterasyonu düşünülmektedir. Bu hasarların derecelerinin incelenmesi amaçlandığında floresan (ya da UV ışık) mikroskopisi ve polarize ışık mikroskopisi en kayda değer metodlardır. Bu iki metodun sıklıkla birlikte kullanılmasından dolayı literatürde PFM şeklinde kısaltıldığı görülür (İng: Polarization and Fluoresence Microscopy)[2].

Genel olarak PFM, alttan aydınlatmalı mikroskoplarla, yaklaşık 30µm kalınlığında hazırlanmış beton veya diğer malzeme ince kesitlerinin incelenmesidir (Şekil 1) [3]. Üstten aydınlatmalı optik mikroskop ya da elektron mikroskop kullanımının gerektiği durumlarda ise parlak kesitler tercih edilir[4]. İnce kesit hazırlanırken kayaç ve mineral ince kesitlerinin hazırlanmasına benzer bir protokol izlenmektedir [5]. Ancak beton numuneleri hazırlanırken, betonun gevrek yapısından dolayı, çeşitli çatlama ve kopmalar oluşabilir. Bu istenmeyen durumların oluşmasını engellemek amacıyla ince ve parlak kesit üretimine geçilmeden önce malzemeye düşük viskoziteli epoksi emdirilmesi genel kabul görmüş bir yöntemdir. Epoksi kürlendikten sonra SiC, Al₂O₃ veya endüstriyel elmas bazlı aşındırıcılar ve parlaticılar ile numuneler mikroskopik çalışmalarda kullanıma hazır hale getirilmektedir.



Şekil 1: Beton mikroskopisinde kullanılan numune çeşitleri. A) (ölçeksiz) İnce kesit anatomisi B) Tipik bir beton ince kesiti görüntüsü C) Tipik bir beton parlak kesiti görüntüsü.



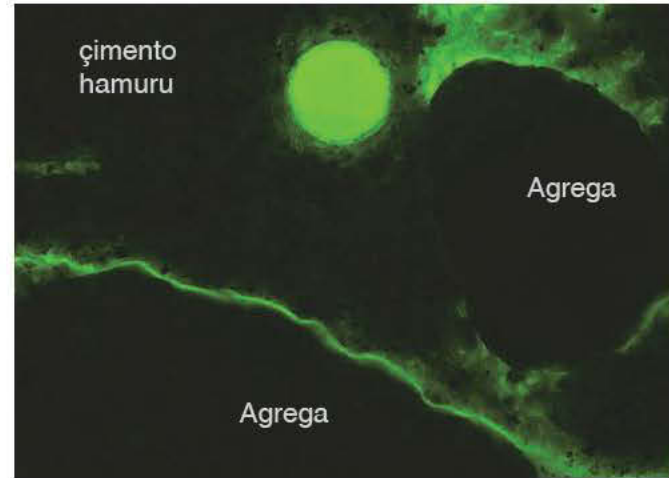
Şekil 2: Beton mikroskopisinde kullanılan alttan aydınlatmalı ışık modları. A. Tek polarizasyon modu, (PPL) B. Çapraz polarizasyon modu, (XPL) C. Floresan (UV) ışık modu.

Şekil 2’de PFM uygulaması sırasında tercih edilebilecek temel mikroskop düzenekleri verilmiştir. İncelenen malzemeyi oluşturan katı fazların tayin edilmesi istendiğinde tek polarizasyon (ks. PPL veya //Nicols) ve çapraz polarizasyon (ks. XPL veya +Nicols) ışık modları tercih edilirken; boşluk yapısı ile ilgili çalışmalarda floresan ışık modu kullanılmaktadır [6].

Işık mikroskopisinde anlamlı büyütme, elektromanyetik spectrumun görünebilir dalgaboyları ile sınırlıdır (yaklaşık 400-800nm). Bu nedenle elde edilebilecek en yüksek çözünürlük 170nm mertebelerinde olsa da (bkz. Rayleigh kriteri); optik hatalar, objektifin nümerik diyafram değeri, numune inceleme ortamı (hava, yağ) ve görüntü alan derinliği gibi faktörler nedeniyle pratikte elde edilen çözünürlük bu değerden çok üzerindedir [7].

2.2. Floresan (UV) ışık mikroskopisi

Beton teknolojisinde geleneksel olarak floresan mikroskopisi kullanımı mikro çatlakların dokusu, sıklığı ve tipi üzerine yapılan çalışmalarda uygulanagelmıştır. Floresan mikroskopisi, katı fazlarla boşluk arasındaki kontrastı artırdığı için, kapiler boşluk, hava boşlukları ve hidrasyon ürünlerinde bulunan çatlakların ayırt edilmesinde son derece etkili bir yöntemdir (Şekil 3). Bu teknik ilk olarak moleküler ve hücre biyolojisi biliminin asli yöntemlerinden biri olarak ortaya çıkıp gelişmiştir ve beton teknolojisinde seksenlerden bu yana yaygın olarak kullanılmaktadır [8-10].



Şekil 3: Tipik bir beton UV ışık fotomikrografı. Yeşil tonlar beton mikroyapısında bulunan çeşitli çatlak ve boşlukları ifade etmektedir. [Görüntü genişliği = 350 µm].

Floresan mikroskopisi, floresan özellik gösteren pigmentlerin küçük dalgaboylu ve yüksek enerjili ışık hüzmesi yardımıyla tahrikine ve böylece ışık yaymalarına dayanır. Mikroskopta özel filtre setleri kullanılarak, boşluklu malzemelerde istenen bölgeler seçici biçimde izole edilebilmektedir. Beton sözü konusu olduğunda, Hudson sarısı yaygın biçimde florofor olarak kullanılmakta ve düşük viskoziteli epoksi ile karıştırılarak betona emdirilmektedir. Karışım oranları laboratuvarlar arasında farklılık gösterse de, epoksi içerisinde ağırlıkça

%1 pigment kullanımı oldukça yaygındır. Hudson sarısı için uygun tahrik ve emisyon filtreleri sırasıyla SWP450-490nm ve LP515nm olarak verilebilir. Ancak unutulmamalıdır ki; uygun filtreler, kullanılan pigment özelliklerine göre değişiklik gösterebilir. Bu nedenle pigment üreticisi firma tarafından sağlanan absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının gözönüne alınması önerilir.

Floresan mikroskopisinin en ilgi çekici ve belki de üzerinde en çok tartışılan uygulama alanlarından biri nitel (kalitatif) kapiler boşluğu analizidir. Çimento hamuru S/Ç oranının kapiler boşluk miktarı ile olan ilişkisi temel alınarak, S/Ç oranı bilinmeyen betonların değerlendirilmesinde yaygın şekilde kullanılmaktadır (Şekil 4). İskandinav ülkeleri bu tekniğin en yaygın kullanıldığı yerler olup, metodun kullanımına yönelik bir standartta sahiptirler [11]. Öte yandan floresan mikroskopisi ile S/Ç tayini, bazı araştırmacılar tarafından yeterince hassas olmadığı gerekçesiyle eleştirilmektedir [12]. Yayınlamış olan araştırmalara bakıldığında, bu yöntemle S/Ç oranlarının ± 0.02 ile ± 0.05 gibi bir doğrulukla kestirilebildikleri rapor edilmektedir [3, 13-15].

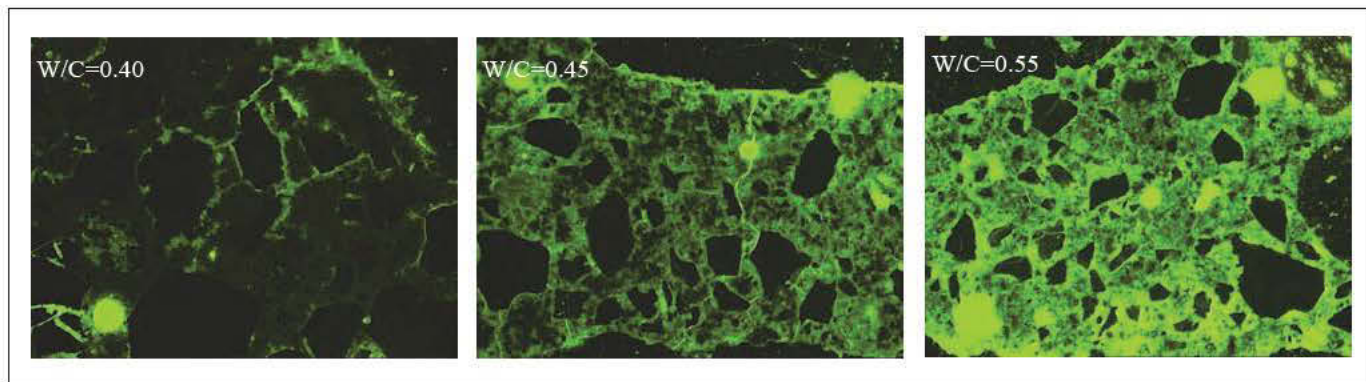
Floresan mikroskopisi ile S/Ç tayini amaçlandığında en önemli husus, geniş bir S/Ç oranı yelpazesinde belirli aralıklarla standartlar hazırlamaktır (ör: 0.30 dan 0.60 a kadar). Bu standartlar referans kabul edilerek, bilinmeyen betonların S/Ç oranlarını kestirmek amaçlanmaktadır. Ancak elde edilecek sonucun doğruluğu ve hassasiyeti bir takım deneysel parametrelerin kontrol altında tutulmasıyla mümkün olabilmektedir. Bunlardan bazıları; standart ve bilinmeyen betonların en az 28 günlük olmaları, incelenen kesitlerin aynı kalınlıkta olması, hava boşlukları içerisinde gözlemlenen yeşil rengin kalibrasyonu ve bu rengin farklı numuneler için normalizasyonu sayılabilir. Bu yöntem normal portland çimentolu betonlarda tatmin edici sonuçlar vermekte, ancak kompozit ç-

mentolu betonlarda, çimentonun ve hidratasyon ürünlerinin yapısındaki bazı opak minerallerden dolayı uygun sonuçlar vermeyebilmektedir (örn: cürufu çimentolardaki sulfat fazları). Bu gibi nedenlerden dolayı, bu yöntemin kullanıldığı çalışmalarda orijinal S/Ç oranı yerine, **görünür veya eşdeğer S/Ç oranı**, standartlarla karşılaştırılarak rapor edilmelidir.

2.3. Polarize ışık mikroskopisi

Polarize ışık mikroskopisini diğer optik mikroskopi yöntemlerinden ayıran en önemli özelliği, ışığın, polarizasyon sonucu malzemedeki kristal ve amorf fazlarla olan etkileşimini incelemeye imkan vermesidir. Bu yöntem, mineraloji/petrografi bilimi için yaşamsal öneme sahip olup, mineral tayini ve kayaç sınıflandırması gibi amaçlarla kullanılmaktadır [16]. Betonun hacimce %70 in üzerinde jeolojik bir malzeme olan agregayı içeriyor olması, bu yöntemi beton karakterizasyonu için uygun kılmaktadır. Çimentoyu oluşturan malzemelerin de sentetik mineraller/kristaller oldukları gözönüne alındığında, bu yöntemin kullanım alanları ve değeri daha da iyi anlaşılmaktadır.

Polarize ışık mikroskopisinde kullanılan mikroskop ekipmanı, diğer mikroskoplardan farklıdır. Mikroskopun herhangi bir iç gerilme emaresi içermeyen optik elemanları, 360° derecelendirilmiş döner tabla ve birbirine dik polarizasyon yönü bulunan iki adet polarizasyon filtresi en önemli farklılıklarıdır. Mikroskopun polarizasyon özelliklerinden yararlanarak; incelenen malzemedeki izotrop ve anizotrop kristal yapılar ile amorf özellik gösteren fazlar ayırt edilip; nitel ve nicel değerlendirmeler yapılabilmektedir. Bu değerlendirmeler yapılırken betonda bulunan kristal ve diğer katı fazların renk, özşekil, pleokroizma, rölyef ve çift kırılım gibi çeşitli optik özellikleri incelenir. Kullanılan objektifler $\times 1.25$ 'den $\times 100$ 'e kadar değişebilmekte, bu da çok düşük ve çok yüksek büyüme imkanının tek bir ekipmanda toplanabilmesini sağlamaktadır.



Şekil 4: Farklı S/Ç oranına sahip beton ince kesitlerinin UV ışık altındaki görüntüsü. S/Ç oranı arttıkça kapiler boşluktaki artış yeşil renk yoğunluğunun artışı ile ifade edilmektedir. [Görüntü genişlikleri = 700 μ m].

Düşük büyütme faktörlü objektif kullanımıyla betonun genel yapısı, homojenliği, agrega boyut, şekil ve dağılımı hakkında fikir edinilebilmektedir (Şekil 5A). Yine düşük büyütmelemlerde, floresan ışık modu kullanılarak çatlak dağılımı, betonun sıkıştırılma efektifliği ve sürüklenmiş hava ile ilgili parametreleri elde etmek mümkün olmaktadır.

Polarize ışık mikroskopisi ile gerçekleştirilebilecek beton mikroyapı analizleri iki ana grupta incelenebilir. Bunlar: 1) Betonun servis süresince gösterebileceği performansın kestirilmesi; ör: malzemeyi oluşturan bileşenlerin kalite kontrolü, tayini ve/veya sınıflandırılması 2) Betonun geçmişe yönelik özellikleri; ör: betonda oluşan hasarların kökenlerinin ortaya çıkarılması veya betonun orjinal bileşenlerinin ve bunların karışım oranlarının tespiti.

Kullanılmış olan çimento tipinin belirlenmesi amaçlandığında polarizasyon mikroskopisi sıklıkla kullanılan bir yöntemdir [17]. Mikroskop yardımıyla çimento tipi belirlenmek istendiğinde özellikle alite, belite gibi klinker mineralleri belirlenmeli, daha sonra varsa puzolanik katkılar incelenmelidir. Özellikle klinkeri oluşturan alit ve belit kristalleri, anizotrop yapılarda olup, çapraz polarizasyon yardımıyla ince kesitte kolaylıkla tayin edilebilmektedir (Şekil 5B). Ancak diğer önemli klinker kristalleri olan C_3A ve Brownmilleritin (C_4AF) incelenmesi istendiğinde, alttan aydınlatmalı polarizasyon mikroskobu yerine üstten aydınlatmalı cevher mikroskobu kullanmak ve mineralleri HCl çözeltisi gibi kimyasallarla renklendirmek çok daha başarılı sonuçlar vermektedir. Konuyla ilgili detaylar çimento ve klinker mikroskopisi kapsamına girmekte olup, ileri bilgi ve tartışmalar ilgili kaynaklarda bulunabilir [17]. Puzolanik malzemelerin betonda kullanılmaya elverişli olanları esas olarak amorf yapıda olup, çift kırılım girişim (interferans) rengi göstermezler. Bu malzemeleri tayin etmenin bir diğer yolu da morfolojilerini incelemektir. Cüruf taneleri ve doğal volkanik puzolanlar konkoidal kırılma özellikleri gösterirken, uçucu küllerin yuvarlak tane morfolojisi tek polarizasyon altında oldukça belirgindir (Şekil 5C).

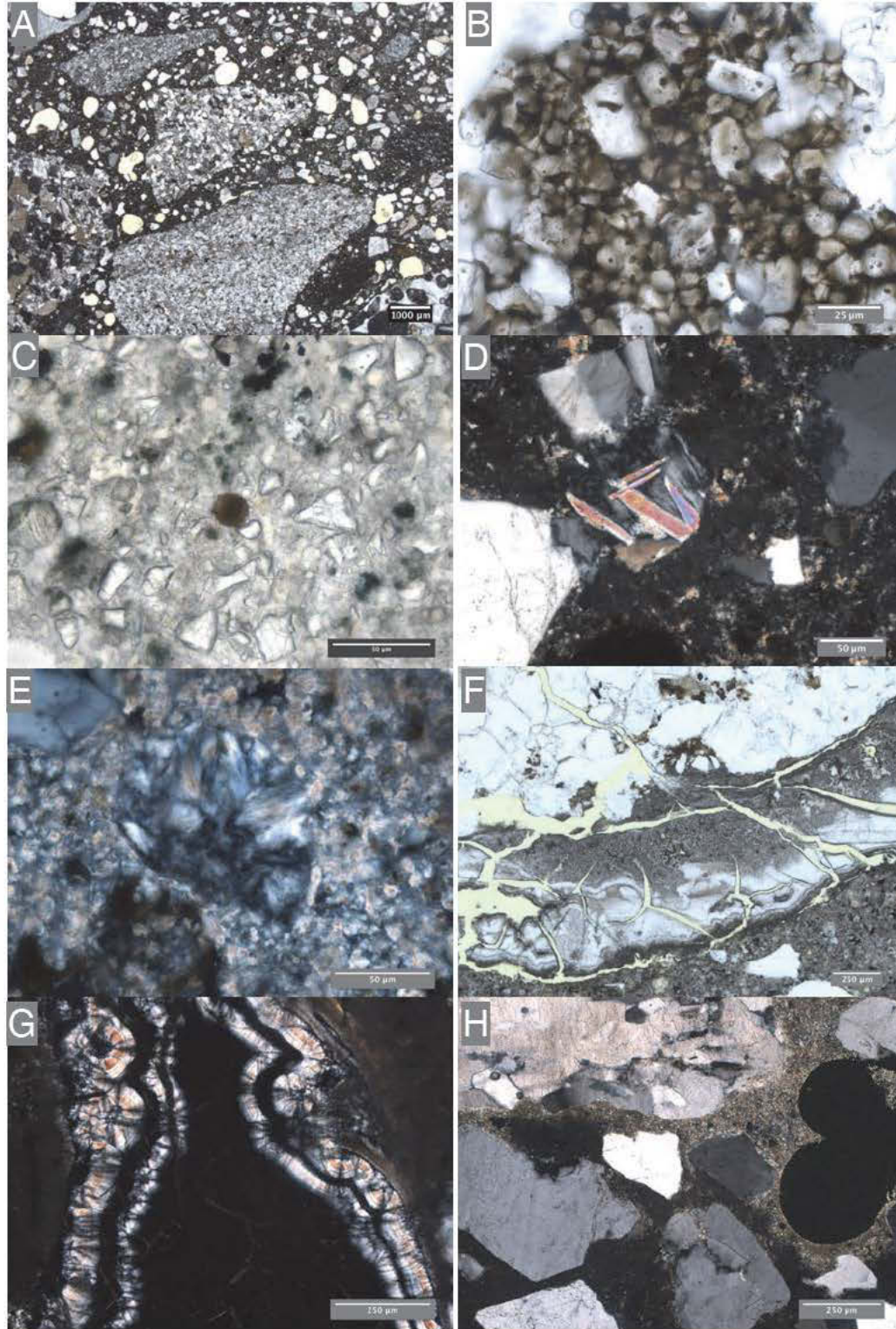
Çimento hidratasyon ürünleri, özellikle kristalin olanlar PM ile incelenebilmektedir. Özellikle portlandit ($Ca(OH)_2$) kristalinin yapısının ve beton içindeki dağılımın belirlenmesi, malzemenin kondisyonu ile ilgili yararlı bilgiler verebilmektedir (Şekil 5D). Kompozit çimentolara nazaran, normal portland çimentolu betonlarda zengin portlandit kompozisyonu gözlenirken, betonda S/Ç oranı yükseldikçe, portlandit kristallerinin boyutlarının da büyüdüğü gözlemlenir. Öte yandan C-S-H fazının ayrı ayrı lifleri, optik mikroskobun çözünürlüğünün çok ötesinde olup, büyük çoğunlukla amorf yapıda olduğundan, optik olarak izotrop özellik gösterir. Bu nedenle çimento hamuru, çapraz polarizasyon altında karanlık bir yapı sergiler

(Şekil 5D). Hidratasyon sırasında ortaya çıkan birincil etrenjit kristalleri anizotrop olmalarına rağmen, boyutça küçük ve dağınık olmalarından dolayı PM ile gözlemlenmeleri oldukça güçtür. Ancak durabilite sorunu yaratan ikincil reaksiyon ürünleri genelde masif formasyon oluşturdıklarından, belirlenmeleri nispeten kolaydır.

Bu reaksiyon ürünlerinin en önemlilerinden olan ikincil etrenjit, genelde çatlak içleri ve hava boşluklarında masif olarak bulunur. Önemli özellikleri; iğnemi, ışınsal yapıda olması, çapraz polarizasyon altında doğru sönme göstermesi ve düşük çift kırılım değerine (0.006) sahip olmasıdır. Etrenjitle aynı mineral ailesine mensup tomasit kristali de benzer morfolojiye sahip olmasına görece daha büyük çift kırılım değerine (0.036) sahiptir ve eğik sönme gösterir [6] (Şekil 5E).

Beton mikroskopisinin belki de en yaygın şekilde kullanımına alkali silis reaksiyonu (ASR) ile ilintili çalışmalarda rastlanmaktadır. Özellikle ASR açısından potansiyel risk taşıyan agregaların belirlenmesinde kullanılan standart metodlardan biridir [18]. Kuvars, kalsedon, tridimit, riolitit cam ve opal gibi silisce zengin pek çok mineral ve katı fazlar, polarize ışık mikroskopisi yardımıyla incelenebilmekte ve oluşturabilecekleri riskler tanımlanabilmektedir. Bu yöntemin kullanımın getirdiği bir diğer avantaj da hızlandırılmış ASR test yöntemlerine nazaran çok daha hızlı karakterizasyon imkanı vermesidir. Öte yandan, betonda oluşmuş hasarın ASR ile bağlantısı polarize ışık mikroskopisi ile son derece hızlı ve güvenilir bir biçimde bulunabilmektedir. Tipik olarak ASR ürünü amorf bir jeldir; betondaki çatlaklar içerisinde bulabildiği gibi, reaktif agrega bünyesinde de oluşabilmektedir [19]. ASR jeli ince kesitte tipik olarak (kurumuş ve çatlamış kil benzeri) konkoidal çatlaklar şeklinde görülür (Şekil 5F). ASR ürünleri amorf jelin yanı sıra özellikle yaşlı betonlarda okenit, nekoit, mountaint gibi doğada nadir rastlanan minerallere dönüşmüş şekilde de gözlemlenebilir (Şekil 5G). Kristal ASR reaksiyon ürünlerini tespit etmek, bu fazların genleşme özellikleri yitirmiş oldukları gözönüne alındığında betonun kalan servis ömrünü değerlendirmek açısından önemlidir.

Karbonatlaşma ve karbonatlaşma derinliği ölçümü polarize ışık mikroskopisinin en kesin sonuç verdiği durabilite konularındandır. Fenolftalein metodu ile kıyaslandığında çok daha doğru sonuçlar verdiği gibi, yer yer oluşan derinlemesine karbonatlaşma penetrelerini de büyük bir doğrulukla elde etmek mümkündür. Karbonatlaşmış çimento hamurunun en belirgin optik özelliği çapraz polarizasyon altında oluşan karbonat minerallerinin gösterdiği yüksek dereceli interferans rengidir (Şekil 5H). Özellikle düşük büyütmelemler objektif kullanıldığında karbonatlaşma derinliği %100 doğrulukla saptanabilir.

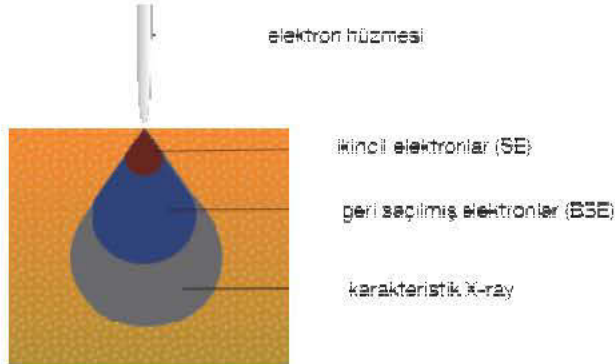


Şekil 5: A. Beton iç yapısının genel görüntüsü (PPL) B. (beyaz) Alit ve (kahverengimsi) Belit kristalleri (PPL) C. Uçucu kül içeren yüksek fırın cürufllu çimento hamuru (PPL) D. NPÇ hamuru içerisinde masif portlandit kristalleri (XPL) E. Işınsal (gri) etrenjit ve (sarı) tomasit kristalleri (XPL). F. Amorf ASR jel formasyonu (PPL) G. Kristalleşmiş ASR ürünleri. H. (sarı) Karbonatlaşmış ve (karanlık) karbonatlaşmamış çimento hamuru geçiş bölgesi (XPL).

3. ELEKTRON MİKROSKOPİSİ

Elektron mikroskopisinin temel prensipleri incelendiğinde, optik bilimi ile bazı benzerlikler gösterdiği görülebilir. Bu benzerliklerden en önemlisi elde edilen görüntünün, elektromanyetik dalga boyuna doğrudan bağlı olmasıdır. Ancak ışık mikroskopisinden farklı olarak elektron mikroskopisinde görüntü dalga boyu son derece küçük olan (10 kV için 12.3×10^{-12} m) elektronlar yardımıyla elde edilmektedir. Bu sayede elektron mikroskobu ile nanometre boyutlarındaki tanelerin görüntüleri elde edilebilir.

Elektron mikroskobu, termiyonik emisyon sonucu açığa çıkan elektronların belirli bir potansiyel ile hızlandırılarak, incelenen malzemeye ait karakteristik ikincil elektronlar ve X-ray ışınımı yaratılır (Şekil 6). Bu etkileşimin derinliği uygulanan hızlandırma voltajına bağlı olarak genellikle 5 μ m'ye kadar değiştirilebilir. Elektron mikroskobunda bulunan çeşitli dedektörler yardımıyla bu elektronlar ve karakteristik X-ray verileri analiz edilerek malzemenin morfolojisi ve kimyasal kompozisyonu incelenebilir. İkincil elektron (İng: SE, secondary electron) analizi morfolojik çalışmalarda; geri saçılmış elektron (İng: BSE, backscattered electron) analizi fazların ortalama atom numaralarına göre dağılımı ile ilgilenildiğinde tercih edilirken, X-ray analizi, malzemenin element kompozisyonunu nitel ve nicel olarak analiz etmede kullanılmaktadır [20].



Şekil 6: Malzeme yüzeyinde elektron ve X-ray oluşum bölgelerini gösteren elektron - katı etkileşim diyagramı.

Bu tekniğin sağladığı veriler gözönüne alındığında, beton ve diğer çimentolu malzemelerin analiz ve karakterizasyonu için öneminin büyük olduğu görülmektedir. Özellikle optik mikroskop çözünürlüğünün yetmediği durumlarda önemli bir alternatiftir. Ancak beton mikroskopisi için elektron mikroskobun önemi yüksek çözünürlük sağlamasından daha çok, optik mikroskopiden elde edilemeyen kimyasal kompozisyon verileri sağlamasıdır. Bu nedenle BSE modu, SE moduna nazaran öncelikli tercih edilmesi gereken teknik olmalıdır. Örneğin; SE modunda yalnızca çimento hamurundaki portlandit kristallerinin öz şekilleri psödo 3-boyutlu incelenebilirken, BSE modunda aynı kristallerin çimento hamuru içindeki dağılımı ve hacimce miktarı 2-boyutlu bir fotomikrograf üzerinde görüntü analizi yapıla-

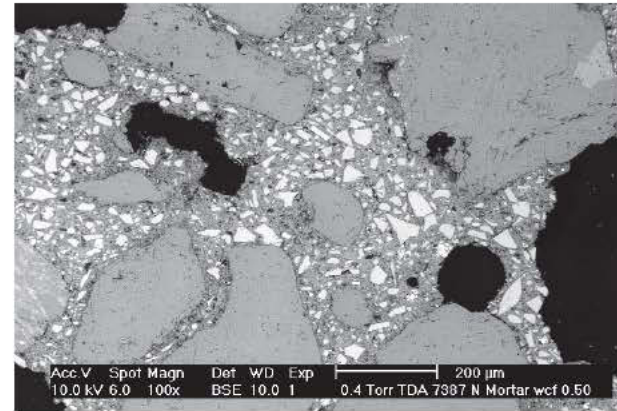
rak tespit edilebilmektedir (Şekil 7). Benzer örnekleri puzolan malzemeler, lif ve diğer dolgu malzemeleri, ikincil reaksiyonlar, boşluk yapısı gibi parametreler için vermek mümkündür. Özetle beton mikroskopisinde SE modu kalitatif çalışmalar için kullanılırken, BSE modu kantitatif amaçlar için tercih edilmelidir.



Şekil 7: (Soldaki resim) Hekzagonal portland kristal yığını - SE modu. (Sağdaki resim) Çimento hamuru içerisinde portlandit dağılımı - BSE modu.

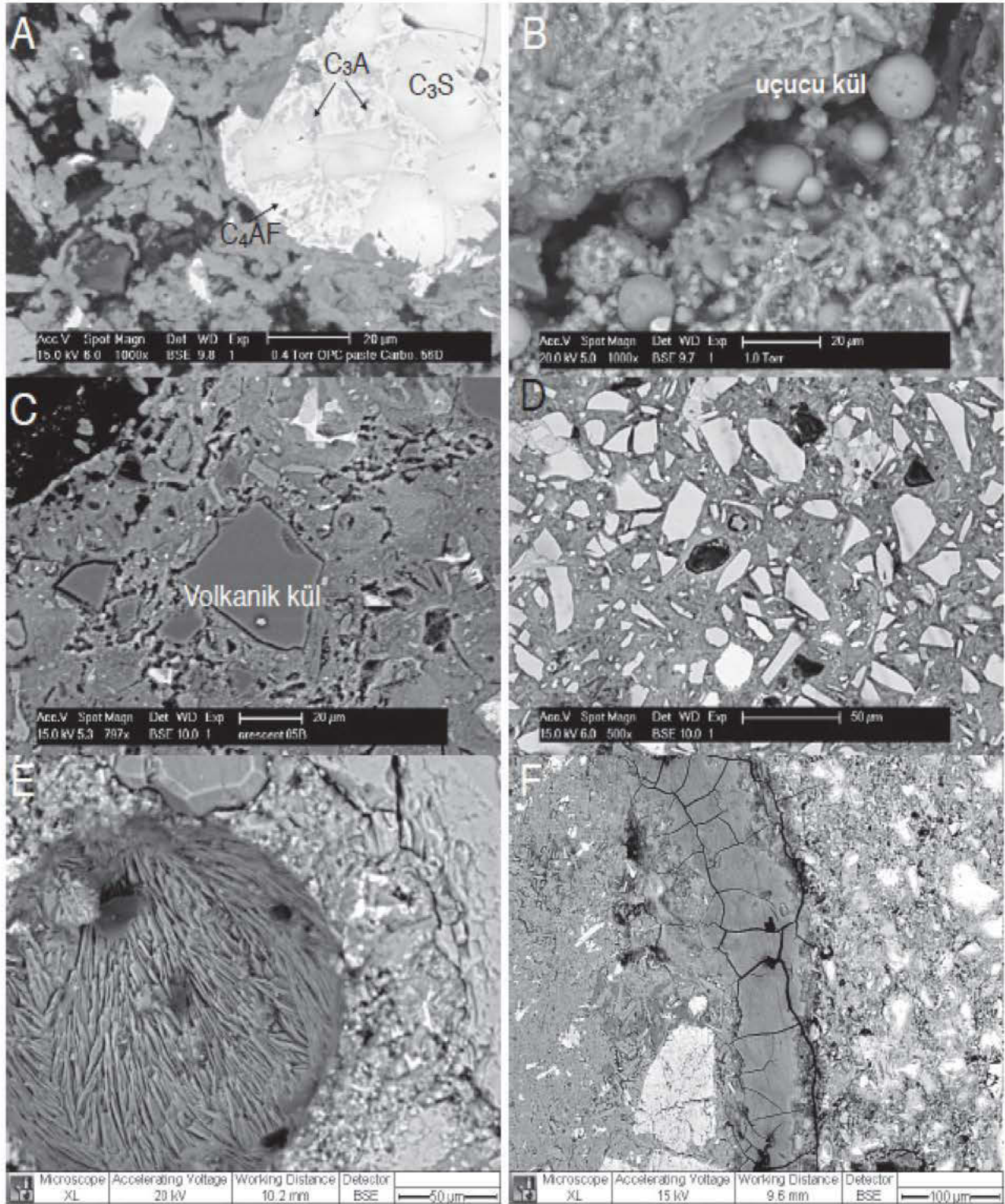
Elektron mikroskobunda BSE modu kullanıldığında, mevcut katı fazlar ortalama atom numaralarına göre farklı gri tonlarıyla ifade edilir. Düşük ortalama atom numarasına sahip, örneğin epoksi gibi fazlar siyah renge yakınsarken, yüksek ortalama atom numarasına sahip olan klinker kristalleri veya çelik donatı gibi fazlar açık gri ve beyaza yaklaşıp (Şekil 8). Ancak atanan gri tonları, fazlar arasında göreceli olup, kontrast ve parlaklık ayarlarıyla değiştirilebilir.

Betonu oluşturan malzemeler, fazlar ve ikincil reaksiyon ürünlerini incelemek için elektron mikroskobu ideal yöntemlerden biridir. Çimento klinkeri ve bunu oluşturan mineraller bu yöntemle 1000-2000 kat büyütme ile detaylı biçimde incelenebilir (Şekil 9A). Optik mikroskoba nazaran sağladığı en önemli avantaj, yüksek çözünürlük ve artan alan derinliğidir.



Şekil 8: Yüksek fırın cürufu beton mikroyapısının BSE modunda genel görüntüsü. Siyah alanlar düşük ortalama atom numarasına sahip epoksiyi ifade ederken, agregalar orta gri tonlara, cüruf ve hidrate olmamış çimento taneleri ise nispeten daha açık gri tonlara sahiptir.

Böylece C_3A ve C_4AF gibi, optik olarak görüntülenmenin oldukça zor olduğu kristalleri görüntü analizi ile incelemek mümkün olmaktadır. Yine uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve volkanik kül gibi katkı maddelerini tespit etmek ve dağılımlarını incelemek, optik mikroskopiye kıyasla daha tatmin edici sonuçlar vermektedir (Şekil 9B,C,D). Beton içerisindeki oluşan etrenjit-tomasit formasyonu (Şekil 9E) ve ASR jeli gibi ikincil reaksiyon ürünleri de bu yöntemle kolaylıkla tespit edilebilmektedir (Şekil 9F).

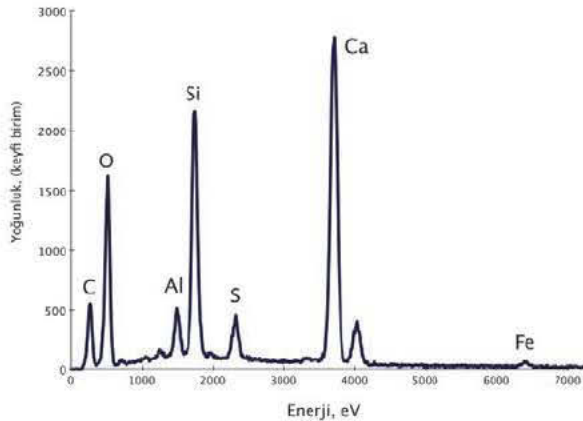


Şekil 9: Kısmen hidrate olmuş çimento tanesi B. Çatlak içerisinde uçucu kül taneleri C. CEM II/A-P hamuru ve hidrate olmamış volkanik kül taneleri D. CEM III/B çimento hamuru içerisindeki hidrate olmamış cüruf tane dağılımı E. Hava boşluğu içerisinde etrenjit-tomasit katı çözeltisi F. Reaktif agrega-çimento hamuru geçiş bölgesinde oluşmuş ASR jeli.

5. MİKROANALİZ YÖNTEMLERİ

Her ne kadar teorik olarak mikroanaliz yöntemleri mikroskop tekniği olmasalar da, günümüzde elektron mikroskopisinin ayrılmaz bir parçası haline gelmişlerdir. Elektron mikroskopta mikroanaliz yöntemleri dendiğinde iki ana teknik düşünülmektedir. Bunlar enerji ayırmalı spektrometri (ing: **Energy dispersive spectrometry**, EDS) ve dalgaboyu ayırmalı spektrometri (ing: **wavelength dispersive spectrometry**, WDS) dir. Bu iki yöntem kıyaslandığında WDS in daha yüksek çözünürlük, hassasiyet ve doğruluk seviyesine sahip olduğu görülebilir. Ancak özellikle beton ve çimento endüstrisinde, EDS, WDS e göre olan düşük maliyeti ve getirdiği önemli kullanım kolaylıklarından ötürü çok daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğru analiz protokolü kullanıldığında EDS ile yeterli derecede hassas ve doğru sonuçlar elde etmek mümkün olmaktadır.

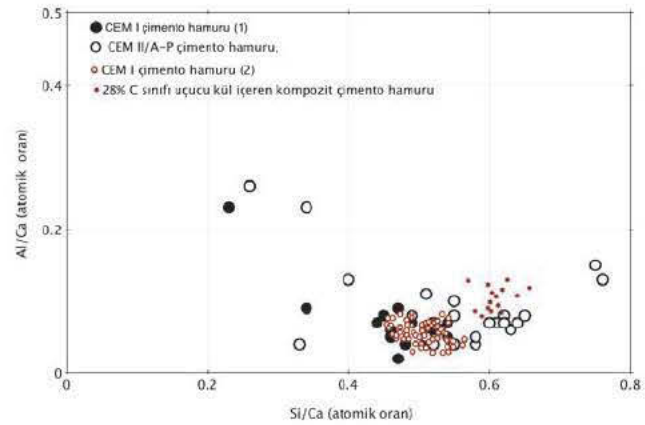
EDS'in çalışma prensibi Şekil 6'da verilen elektron-katı etkileşimi sonucunda ortaya çıkan ve malzemeyi oluşturan atomlara ait karakteristik X-ray ışınımının analizine dayanır. Mikroanaliz teorisi, analiz edilen numune yüzeyini pürüzsüz olarak kabul ettiğinden, incelenecek çimentolu malzemenin mutlaka epoksi emdirilerek parlatılması (parlak kesit hazırlanması) kritik bir gerekliliktir. Tipik bir çimento hamuru analizinde beklendiği üzere Ca, Si, O elementleri başta olmak üzere, Na, K, S, Al, Mg, Fe gibi diğer elementler tespit edilebilmektedir (Şekil 10). Ancak bu yöntemle hafif element (Z<10) miktarları güvenilir olarak ölçülememektedir.



Şekil 10: NPC hamuruna ait tipik bir ED spektrumu.

Mikroanaliz yöntemleri her ne kadar malzemeye ait önemli kimyasal kompozisyon verileri sağlasa da, bu tekniğin dayandığı teori, incelenen elektron-katı hacminin homojen olduğunu kabul etmektedir. Metal alaşımlar ve pek çok doğal mineraller için bu kabul geçerli olduğundan mikroanaliz yöntemlerinden elde edilen sonuçlar yüksek doğruluk derecesine sahip olabilmektedir. Ancak, beton mikroyapısı oldukça heterojen olmakla birlikte, mevcut katı fazla birbirlerinden oldukça farklı boyutlarda bulunabilmektedir. Bu nedenle beton veya diğer çimentolu malzemelerde mikroanaliz yöntemi uy-

gulanmak istendiğinde; tekniğin sınırları gözönünde bulundurularak, doğru bir inceleme ve analiz protokolü tercih edilmelidir. Böyle bir protokol için gerekli parametreler arasında; uygun hızlandırma voltajı seçimi, elektron hüzmesi akımının kontrol altında tutulması, kompozisyonları bilinen standartlar ile spektrum kalibrasyonu sayılabilir. Diğer yandan, çimento hamuru üzerinde yapılan çalışmalarda, hidrasyon ürünlerine ait element kompozisyonları değerlendirilmek istendiğinde, mutlak değerler yerine atomik oranları kullanmak, çimento hamurunun kompozisyonu ile ilgili daha doğru bilgiler verebilmektedir. Örneğin Şekil 11'de normal portland çimentosuna ait hidrasyon ürünleri, kompozit çimento hidrasyon ürünleriyle karşılaştırması, bu iki malzemeye ait atomik Si/Ca - Al/Ca oranları incelenerek yapılmıştır.



Şekil 11: Normal portland çimentosu ve kompozit çimento hamurlarına ait EDS sonuçlarının Al/Ca - Si/Ca atomik oranları baz alınarak karşılaştırılması.

6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Beton teknolojisinde mikroskop kullanımı literatürde defalarca kanıtlandığı üzere malzeme karakterizasyonu, kalite kontrol ve adli araştırmalar için eşsiz bir protokoller bütünüdür. Her ne kadar bu yöntemi uygulayabilmek için özel ekipmanlara sahip olunması gerekirse de yararları düşünüldüğünde yapılacak ilk yatırımın amortismanı kısa zamanda mümkün olabilmektedir.

Beton mikroskopisinin ana bileşenleri olan optik mikroskopisi ve elektron mikroskopisi birbirlerinin alternatifi değil daha çok tamamlayıcıları olarak düşünülmelidir. Optik mikroskop oldukça hızlı bir şekilde betonun mevcut durumu ile ilgili bilgi elde etmek ve araştırmada yoğunlaşılması gereken noktaları belirlemek açısından en uygun yöntemdir. Bu yöntemin sınırları aşıldığında elektron mikroskopisi ve mikroanaliz yöntemleriyle desteklemek ve bulguları onaylamak uygun olacaktır. Tablo 1'de beton içyapısına ilişkin araştırmalarda uygulanabilecek uygun mikroskopik yöntem seçimine yönelik genel bir kılavuz görülebilir.

Optik mikroskopinin ilk önce tercih edilmesinin bir diğer nedeni de yöntemler arasındaki maliyet farkıdır. Maliyetleri kıyaslandığında; rutin araştırmalara uygun bir optik mikroskop 1 birim iken, mikroanaliz kabiliyeti olan bir elektron mikroskop sistemi 25-30 birim olabilmektedir. Buna ek olarak, numune hazırlamak için gerekli ekipman yatırımı da gözönüne alınması gerekmektedir.

Araştırma geliştirme çalışmalarının yanı sıra, beton mikroskopisi kullanımı beton teknolojisi eğitimi açısından da yararları olduğu tecrübe edilmektedir. Beton mikroyapısının mikroskop ve fotomikrograflar yardımıyla anlatımı öğrencilerin görsel algısını artırarak betonun fiziksel ve kimyasal özelliklerini mikroyapı tartışmaları üzerinden kavramalarına yardımcı olmaktadır. Örneğin; S/Ç - kapiler boşluk ilişkisi, çimento kompozisyonu ve hidratasyon ürünleri, betonda donma-çözünme gibi pek çok konu, mikroskop kullanımı yoluyla görsel olarak daha etkin şekilde öğrenilebildiği yazar tarafından gözlemlenmektedir.

İnceleme Alanı	Optik mikroskop (PFM)	Elektron mikroskop (SEM)	Mikroanaliz (EDS/WDS)
Çimento			
Çimento tipi	++	++	+
Kimyasal kompozisyonu	+	+	++
Döner fırın / üretim bilgileri	++	+-	+-
Hammadde özellikleri	++	+	+
Kalite kontrol	++		
Puzolanik malzemeler	+	+	++
Beton			
Homojenlik	++	-	-
Agrega petrografisi ve morfolojik özellikleri	++	-	+
Boşluk yapısı	++	+	-
Kapiler boşluk özellikleri	++	++	-
Karışım oranlarının belirlenmesi	++	-	-
Kimyasal katkı etkisi	++	+	-
Beton durabilitesi			
ASR	++	++	++
Sülfat atağı	++	++	++
Karbonatlaşma	++	-	-
Yüksek sıcaklık etkisi	++	+-	+
Donma - çözünme	++	-	-
Ca(OH) ₂ sızıntısı	++	-	+
Çiçeklenme	+	-	-
Donatı korozyonu	+	++	++

Tablo 1: Çimentolu malzemelerin incelenmesinde mikroskop yöntemi seçimine yönelik kılavuz.

(++: çok uygun,
+: alternatif/destekleyici,
-: uygun değil
+-: kısmi fayda)

Kaynaklar

1. Jana, D., **CONCRETE PETROGRAPHY-İPAST, PRESENT, AND FUTURE**, in Proceeding of the 10th Euroseminar on Microscopy Applied to Building materials-Extended Abstract and CD-ROM, Paisley, UK, University of Paisley, on CD-ROM2005.
2. Elsen, J., **Microscopy of historic mortars,Äîa review**. Cement and concrete research, 2006. **36**(8): p. 1416-1424.
3. Jakobsen, U., P. Laugesen, and N. Thaulow, **Determination of water-cement ratio in hardened concrete by optical fluorescence microscopy**. Special Publication, 1999. **191**: p. 27-41.
4. Stutzman, P.E. and J.R. Clifton. **Specimen preparation for scanning electron microscopy**. in PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON CEMENT MICROSCOPY. 1999. INTERNATIONAL CEMENT MICROSCOPY ASSOCIATION.
5. Humphries, D., **The preparation of thin sections of rocks, minerals, and ceramics**1992: Oxford University Press.
6. St John, D.A., A.B. Poole, and I. Sims, **Concrete petrography: a handbook of investigative techniques**1998: Arnold; Co-published in North, Central and South America by J. Wiley.
7. Wayne, R.O., **Light and video microscopy**2009: Academic Press.
8. Litorowicz, A., **Identification and quantification of cracks in concrete by optical fluorescent microscopy**. Cement and concrete research, 2006. **36**(8): p. 1508-1515.
9. Gran, H.C., **Fluorescent liquid replacement technique. A means of crack detection and water: binder ratio determination in high strength concretes**. Cement and concrete research, 1995. **25**(5): p. 1063-1074.
10. Knab, L., et al., **Fluorescent thin sections to observe the fracture zone in mortar**. Cement and concrete research, 1984. **14**(3): p. 339-344.
11. NordTest, **NT BUILD 361 - Concrete, hardened: Water-cement ratio**, 1999.
12. Neville, A.M., **Concrete: Neville's insights and issues**2006: Thomas Telford Services Limited.
13. Jakobsen, U.H., V. Johansen, and N. Thaulow. **Estimating the capillary porosity of cement paste by fluorescence microscopy and image analysis**. in Materials Research Society Symposium Proceedings. 1995. Materials Research Society.
14. Larbi, J. and W. Heijnen, " **Determination of the cement content of five samples of hardened concrete by means of optical microscopy**. HERON-ENGLISH EDITION-, 1997. **42**: p. 125-138.
15. Einarsson, G. and O. Copuroglu, **Estimating w/c Ratio of OPC and Slag Concrete, Mortar and Paste Using Image Processing and Analysis**, in **32nd International Conference on Cement Microscopy**2010, ICMA: New Orleans, Lousiana. p. 251-263.
16. Nesse, W., **Optical Mineralogy**, 2003, Oxford Univ. Press. Oxford.
17. Campbell, D.H., **Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker**1986: Construction Technology Laboratories.
18. Sims, I. and P. Nixon, **RILEM recommended test method AAR-1: detection of potential alkali-reactivity of aggregates,Äîpetrographic method**. Materials and Structures, 2003. **36**(7): p. 480-496.
19. Çopuroğlu, O., et al., **Mineralogy, geochemistry and expansion testing of an alkali-reactive basalt from western Anatolia, Turkey**. Materials Characterization, 2009. **60**(7): p. 756-766.
20. Goldstein, J., et al., **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**2003: Springer.