



T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİMENTO ÜRETİM PROSELERİNDE ER T
METODUYLA HAZIRLANMIŞ NUMUNELERİN
WDXRF ANALİZLERİ VE HATA ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melike ARSLANHAN

İleri Teknolojiler A.B.D. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

BURSA

Haziran 2016

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

“MELİKE ARSLANHAN” tarafından “DOÇ. DR. FARUK DEMİR” yönetiminde hazırlanan “ÇİMENTO ÜRETİM PROSESLERİNDE ERGİTİM METODUYLA HAZIRLANMIŞ NUMUNELERİN WDXRF ANALİZLERİ VE HATA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tez, kapsamı ve niteliği açısından incelenmiş ve **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Unvanı, Adı SOYADI

(Kurumu, Bölümü)

Unvanı, Adı SOYADI

(Kurumu, Bölümü)

Unvanı, Adı SOYADI

(Kurumu, Bölümü)

Tez Savunma Tarihi:...../...../.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

.....

NT HAL BEYANI

Bu tezde görsel, i itsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildi ini, tez içinde yer alan ancak bu çalı maya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgeledi imi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul etti imi beyan ederim.

Ö rencinin Adı Soyadı : Melike ARSLANHAN

mzası :

TE EKKÜR

Çimento Üretim Proseslerinde Eriti Metoduyla Hazırlanmış Numunelerin WDXRF Analizleri Ve Hata Etkilerinin İncelenmesi adlı yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında değerli katkılarıyla yol gösterici olan danışmanım Sayın Doç. Dr. Faruk Demir Beyefendiye, çalışmamın Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2015-01-003 kodu ile finansal olarak desteklenmiş olmasından dolayı üniversitemiz Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine, yapmak istediğim çalışmayı anlattığım günden beri hiçbir isteğimi geri çevirmeyen, tüm desteğini ortaya koyan Bursa Çimento Fabrikası Kalite Müdürü Sayın Seher Erta Hanımefendiye, kimyager Sayın Cansu Üsküplü Hanımefendiye ve çok değerli Bursa Çimento Fabrikası çalışanlarına, yüksek lisans yolculuğumda yanımda olan, analiz süreçlerinde yardımını her zaman hissettiğim sevgili arkadaşım, meslektaşım Sayın Gökçe Borand Hanımefendiye, yine bu yolculukta teknik detaylarda beni yalnız bırakmayan sevgili arkadaşım, meslektaşım Sayın Emre Topal Beyefendiye ve varolduğum günden bu yana her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ç İNDEK İLER

sayfa no

Dı Kapak	
ç Kapak	
Tez Sınav Sonuç Formu	
ntihal (A ırma) Beyanı	
Te ekkür	
çindekiler	v
ekil Listesi	vii
Çizelge Listesi	x
Sembol Listesi	xii
Kısaltma Listesi	xiii
Özet	xiv
Abstract	xvi
1. G R	1
2. L TERATÜR ÖZET	6
2.1 Çimento	6
2.1.1 Çimento hammaddeleri	9
2.1.2 Çimento üretim prosesleri	10
2.1.3 Çimento modülleri	14
2.2 Çimentoda Kalite Denetimi ve Türk Çimento Standartları	16
2.2.1 Çimento prosesleri kalite denetim analizleri	18
2.3 X-I ımı Floresan Spektrometresi	22
2.3.1 X-ı ımı tanımı	22

2.3.2 X-1 ını floresan spektrometresinin çalı ma prensibi	23
2.3.3 X-1 ını floresan spektrometresi e itleri	24
2.3.4 Literatürde XRF yöntemi ile yapılan ba lıca çalı malar	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1 X-I ını Floresan Spektroskopide Numune Hazırlama Yöntemleri	28
3.2 Eriti Numune Hazırlama	29
3.3 WDXRF Ölçümleri	36
3.3.1 Ana ünite	38
3.3.2. Spektroskopik oda	39
3.3.3. Isı ayarlayıcı	41
3.3.4. Vakum sistemi	41
3.3.5. Kontrol ünitesi	41
3.3.6. X-1 ını sayma sistemi	41
3.3.7. Veri i leme ünitesi	42
3.3.8. Numune inceleme artları	42
4. ARA TIRMA BULGULARI VE TARTI MA	48
5. SONUÇ VE ÖNER LER	74
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇM	80

EK L L STES

	<u>sayfa no</u>
ekil 1.1 10000 yıllık ev kalıntısı Eshtaol, Judean Shephelah	2
ekil 1.2 Pantheon tapına 1	3
ekil 1.3 Wakefield arms	4
ekil 2.1.2 Ön ısıtma kulelerinde gerçekleşen reaksiyonlar	11
ekil 2.1.3 Örnek be siklonlu ön ısıtma kulesi, kalsinatör ve fırın	12
ekil 2.2 TS EN 197-1' e göre örnek çimento i aretleme	18
ekil 2.3.1 A. B. Ludwig' in elinin x-ray ı nlarıyla elde edilmi ilk görüntüsü	22
ekil 2.3.2 kincil (floresans) x-1 ını olu umu	23
ekil 2.3.3 Enerji ayırmalı x-1 ını floresans spektrometresi	24
ekil 2.3.4 Dalga boyu ayırmalı x-1 ını floresans spektrometresi	24
ekil 3.2 Dört prosesten alınan numuneler	29
ekil 3.2.1 Valsi de irmende ö ütülen klinker, farin ve kalker numuneleri	30
ekil 3.2.2 Etüvde kroze içinde 9500 C' de nemini atan numuneler	30
ekil 3.2.3 Eriti cihazında 1600 ⁰ C' de eriti i lemne tabi tutulan numuneler	31
ekil 3.2.4 Eriti i lemne tabi tutulmu dört prosese ait numuneler	31
ekil 3.3.1 Rigaku Supermini 200 WDXRF	37
ekil 3.3.2 Thermo Scientific ARL 9900 WDXRF	37
ekil 3.3.3 Rigaku Supermini 200 WDXRF numune de i tiricisi	38
ekil 3.3.4 Thermo Scientific ARL 9900 WDXRF numune de i tiricisi	38
ekil 3.3.5 WDXRF spektroskopik oda	39
ekil 3.3.6 Rigaku Süpermini 200 WDXRF kristalleri	40
ekil 3.3.7 Puls yükseklik analizörüyle yapılmı olan kalibrasyon ayarı gaz akı lı orantılı sayaç (PC) için PHA ayarı	43
ekil 3.3.8 Sintilasyon sayacı için (SC) için PHA ayarı	44
ekil 3.3.9 Yarı kantitatif (SQX) örnek analiz sonuçları	45
ekil 3.3.10 Örnek pik tanımlama sonuçları (Numune CEMI)	46
ekil 3.3.11 iddet-2 Pik Grafikleri (Numune CEMI)	47
ekil 4.10.a Kalkerde bulunan SiO ₂ ' nin WDXRF sonuçlarına göre 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C ve 1700 ⁰ C' deki yüzde oranları	57

ekil 4.10.b	Kalkerde bulunan Al_2O_3 ' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	58
ekil 4.10.c	Kalkerde bulunan Fe_2O_3 ' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	58
ekil 4.10.d	Kalkerde bulunan CaO' nun WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	59
ekil 4.11.a	Farinde bulunan SiO_2 ' nin WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	59
ekil 4.11.b	Farinde bulunan Al_2O_3 ' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	60
ekil 4.11.c	Farinde bulunan Fe_2O_3 ' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	60
ekil 4.11.d	Farinde bulunan CaO' nun WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	61
ekil 4.12.a	Klinkerde bulunan SiO_2 ' nin WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	61
ekil 4.12.b	Klinkerde bulunan Al_2O_3 ' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	62
ekil 4.12.c	Klinkerde bulunan Fe_2O_3 ' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	62
ekil 4.12.d	Klinkerde bulunan CaO' nun WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	63
ekil 4.13.a	CEM I' de bulunan SiO_2 ' nin WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	63
ekil 4.13.b	CEM I' de bulunan Al_2O_3 ' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	64
ekil 4.13.c	CEM I' de bulunan Fe_2O_3 ' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	64
ekil 4.13.d	CEM I' de bulunan CaO' nun WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları	65
ekil 4.14.a	Kalkerde bulunan SiO' nun 1400°C, 1600°C, 1700°C sıcaklıklarda % standart sapması	65
ekil 4.14.b	Kalkerde bulunan Al_2O_3 ' ün 1400°C, 1600°C, 1700°C sıcaklıklarda % standart sapması	66

ekil 4.14.c	Kalkerde bulunan Fe_2O_3 ' ün 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	66
ekil 4.14.d	Kalkerde bulunan CaO' nun 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	67
ekil 4.15.a	Farinde bulunan SiO' nun 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	67
ekil 4.15.b	Farinde bulunan Al_2O_3 ' ün 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	68
ekil 4.15.c	Farinde bulunan Fe_2O_3 ' ün 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	68
ekil 4.15.d	Farinde bulunan CaO' nun 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	69
ekil 4.16.a	Klinkerde bulunan SiO' nun 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	69
ekil 4.16.b	Klinkerde bulunan Al_2O_3 ' ün 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	70
ekil 4.16.c	Klinkerde bulunan Fe_2O_3 ' ün 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	70
ekil 4.16.d	Klinkerde bulunan CaO' nun 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	71
ekil 4.17.a	CEM I' de bulunan SiO' nun 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	71
ekil 4.17.b	CEM I' de bulunan Al_2O_3 ' ün 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	72
ekil 4.17.c	CEM I' de bulunan Fe_2O_3 ' ün 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	72
ekil 4.17.d	CEM I' de bulunan CaO' nun 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C sıcaklıklarda % standart sapması	73

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>sayfa no</u>
Çizelge 1.1 1756-1824 yılları arası çimento gelişimi	5
Çizelge 2.1 TS EN 197-1:2012’ de tanımlanan 27 farklı çimento türü	7
Çizelge 2.1.1 Portland çimentosu klinkerini oluşturan dört temel oksit	9
Çizelge 2.1.2 Yer kabuğunda en çok bulunan elementler ve oksitler	9
Çizelge 2.2. Gerekli mekanik ve fiziksel özellikler için karakteristik değerler	18
Çizelge 2.2.1 Bir Çimento Fabrikasında gün içinde yapılan analizler	19
Çizelge 2.3.3 EDXRF ve WDXRF parametrelerinin karşılaştırılması	25
Çizelge 3.2.a 1600 ⁰ C’ de Kalker Eriti Numune Hazırlama şartları	32
Çizelge 3.2.b 1600 ⁰ C’ de Farin Eriti Numune Hazırlama şartları	32
Çizelge 3.2.c 1600 ⁰ C’ de Klinker Eriti Numune Hazırlama şartları	33
Çizelge 3.2.d 1600 ⁰ C’ de CEM I Eriti Numune Hazırlama şartları	33
Çizelge 3.2.e 1400 ⁰ C’ de Kalker Eriti Numune Hazırlama şartları	34
Çizelge 3.2.f 1400 ⁰ C’ de Farin Eriti Numune Hazırlama şartları	34
Çizelge 3.2.g 1400 ⁰ C’ de Klinker Eriti Numune Hazırlama şartları	34
Çizelge 3.2.h 1400 ⁰ C’ de CEM I Eriti Numune Hazırlama şartları	35
Çizelge 3.2.i 1700 ⁰ C’ de Kalker Eriti Numune Hazırlama şartları	35
Çizelge 3.2.j 1700 ⁰ C’ de Farin Eriti Numune Hazırlama şartları	35
Çizelge 3.2.k 1700 ⁰ C’ de Klinker Eriti Numune Hazırlama şartları	36
Çizelge 3.2.l 1700 ⁰ C’ de CEM I Eriti Numune Hazırlama şartları	36
Çizelge 3.3.8 incelenen elementlerin analiz şartları	42
Çizelge 4.1 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C’ lerde eritimi lemine tabi tutulan kalkerin WDXRF sonuçları ve % standart sapma oranları	49
Çizelge 4.2 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C’ lerde eritimi lemine tabi tutulan farinin WDXRF sonuçları ve % standart sapma oranları	50
Çizelge 4.3 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C’ lerde eritimi lemine tabi tutulan klinkerin WDXRF sonuçları ve % standart sapma oranları	51
Çizelge 4.4 1400 ⁰ C, 1600 ⁰ C, 1700 ⁰ C’ lerde eritimi lemine tabi tutulan CEM I’ in WDXRF sonuçları ve % standart sapma oranları	52

Çizelge 4.5	Literatüre göre ideal portland çimentosu majör bile enleri oranları	55
Çizelge 4.6	Kalker majör bile enlerinin 1400 ⁰ C ve 1700 ⁰ C' de elde edilen standart sapma oranlarının optimum 1600 ⁰ C' ye % farkı	56
Çizelge 4.7	Farin majör bile enlerinin 1400 ⁰ C ve 1700 ⁰ C' de elde edilen standart sapma oranlarının optimum 1600 ⁰ C' ye göre % farkı	56
Çizelge 4.8	Klinker majör bile enlerinin 1400 ⁰ C ve 1700 ⁰ C' de elde edilen standart sapma oranlarının optimum 1600 ⁰ C' ye göre % farkı	57
Çizelge 4.9	CEM I majör bile enlerinin 1400 ⁰ C ve 1700 ⁰ C' de elde edilen standart sapma oranlarının optimum 16000C' ye göre % farkı	57



SEMBOL LİSTESİ

Å	Angstrom (=10 ⁻¹⁰ metre)
A	Al ₂ O ₃
C	CaO
eV	Elektron volt (=1.60217662 × 10 ⁻¹⁹ joule)
dk	Dakika
F	Fe ₂ O ₃
	I ışının kristalle yapıya açısı
keV	Kilo elektron volt
mm	Milimetre
s	Saniye
°C	Santigrat derece
S	SiO ₂
W	Watt
%	Yüzde

KISALTMALAR

AM	Alümina Modülü
ASTM C114-11	Amerikan Malzeme Testleri Kurumu Çimento Standartları
EDXRF	Enerji Ayırmalı X-I ını Floresan
EN 197-1	Avrupa Birli i Çimento Standartları
FWHM	Rezölasyon (Yarı maksimumdaki tam genişlik)
HM	Hidrolik Modül
ICP-OES	ndüktif Olarak Ele mi Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
LSF	Kireç Doyma/Doygunluk Faktörü
PC	Gaz Akı lı Orantılı Sayaç
PHA	Puls Yükseklik Analizörü
RP	Rotary Pompa
SC	Sintilasyon Sayacı
SM	Silika/Silis Modülü
TS EN 197-1:2012	Türk Standartları Enstitüsü Çimento Standartları
WDXRF	Dalga Boyu Ayırmalı X-I ını Floresan
XRF	X-I ını Floresan

ÖZET

ÇİMENTO ÜRETİM PROSESLERİNDE ERİTİM METODUYLA HAZIRLANMIŞ NUMUNELERİN WDXRF ANALİZLERİ VE HATA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Melike ARSLANHAN

Bursa Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Doç. Dr. Faruk DEMİR

28.06.2016, 81

Gerek çimento üretmek gerekse mevcut özelliklerini iyileştirmek için bir çok kimyasal ve mineral katkı biraraya gelmektedir. Bu katkıların birbirleriyle uyumu ya da uyumsuzluğu çimento kalitesini doğrudan etkilemektedir. Çimento üretiminde klinkerin ve nihai ürünün kalitesini kontrol etmek için çimento fabrikaları gün içinde onlarca elementel analiz yapmaktadır. Bu analiz yöntemleri içerisinde klinkerde ve nihai üründe bulunan Si, Al, Fe ve Ca'nın oksit bileşimlerini belirlemek amacıyla, numune hazırlama kolaylığı, analitik doğrulama üstünlüğü, hızlı sonuç ve hassasiyet gibi özellikleriyle X-ray floresan spektrometresi (XRF) tercih edilmektedir. Bu çalışmada çimento üretiminin dört prosesinden (kalker, farin, klinker, nihai ürün) alınan numuneler, optimum eritimi sıcaklığı olan 1600°C'de cam tablet haline getirilerek XRF analizine tabi tutuldu. XRF analizleri kalitatif ve kantitatif analiz yapan BCF'de bulunan WDXRF ve BTÜ'de bulunan yarı kantitatif analiz yapan WDXRF cihazlarında gerçekleştirildi. Aynı numunelere ait sonuçlar birbirine optimize edildi, standart sapmalar hesaplandı, majör bileşimlerin oranları grafiklerle gösterildi. Ayrıca optimum eritimi sıcaklığının altında (1400°C) ve üstünde (1700°C) eritimi sıcaklıkları seçilerek, diğer değişkenler sabit tutulmuş olarak eritimi sıcaklığının XRF sonuçlarına etkisi araştırıldı. Yine aynı numunelere ait sonuçlar birbirine

optimize edildi, standart sapma oranlarının optimum sıcaklıkları ile olan farkı hesaplandı, ayrıca her bir prosese ait üç farklı eriti sıcaklığının yüzde standart sapma oranları grafiklerle gösterildi. Optimum eriti sıcaklığında hazırlanan numunelerin her iki XRF sonucu birbirine yakın çıktı. Klinker ve CEM I' den elde edilen değerler, standartlarla belirlenmiş değerlerle örtüştü. 1400⁰C ve 1700⁰C' lerde elde edilen verilerde, özellikle kalker ve farinde, CaO' in oranı dışında diğer bileşenlerin oranları, kendi aralarında benzer, optimum eriti sıcaklığından farklı sonuçlar verdi.

Anahtar sözcükler: çimento, wdxrf, eriti cam tablet, kalite kontrol

ABSTRACT

WDXRF ANALYSIS AND EXAMINATION OF ERROR EFFECTS IN CEMENT PRODUCTION PROSESSES SPECIMENT PREPARED WITH FUSION METHOD

Melike ARSLANHAN

Bursa Technical University

Graduate School of Natural and Applied Science

Advanced Tehnologies Program

Master of Science Thesis

Assoc. Prof. Dr. Faruk DEM R

28.06.2016, 81

Both manufacturing cement and improving current properties, lots of chemical and mineral additives come together. The harmony or disharmony of these additives directly affects the quality of cement. In order to control the qualities of clinker and final products, cement factories make tens of elemental analyses in a day. Within these analyses methods, in order to determine oxide component of Si, Al, Fe and Ca, X-ray fluorescence spectrometer (XRF) is preferred because of the important features like easy sample preparation, analytical evaluation advantage, give quick result and sensitiveness. In this study, the samples, taken from four processes (limestone, farin, clinker, final product) of cement production, are formed as glass disc whose optimum fusion temperature is 1600⁰C and subjected to XRF. All XRF analyses are done in Bursa Cement Factory Quality Control Laboratory which has WDXRF device that can do qualitative and quantitative analyses and in Bursa Technical University Department of Metallurgical and Materials Engineering Laboratory which has WDXRF device that can do semi quantitative analyses. The results belong to the same samples optimized

to each other, standard deviation calculated, ratio of major components showed on graphics. In addition to study, below (1400⁰C) and above (1700⁰) optimum fusion temperature, fusion temperatures are chosen and provided that other variables held constant the effects of fusion temperature to XRF is researched. Again the results belong to the same samples optimized to each other, the difference of standard deviation ratio and optimum temperature is calculated, also percent standard deviation ratio of three different fusion temperature belongs to each process is shown on graphics. XRF results of both samples which prepared at optimum fusion temperature were close to each other. The values got from clinker and CEM I matched up with the values determined by standards. Data got from the temperature at 14000C and 17000C, especially for limestone and farin, except from CaO ratio, the ratio of other components showed similar results among themselves but they gave different results at optimum fusion temperature.

Key Words: cement, wdxrf, fusion glass disc, quality control

1. G R

insano lu varoldu u günden bu yana do ada hayatta kalabilmek için türlü aray lar içine girmi tir. Do a artlarından kendini korumak ya da bu artları kendi lehine çevirmek için çözümlü yine do anın sundu u imkanlarla do adan ilham alarak bulmu tur.

Do ada hayatta kalabilme artlarından bir tanesi de güçlü bir barınaktır. Bunu ke feden insano lu kendini koruyabilece i, güvende hissedebilece i barınak aray ına girmi tir. Buzul ça ında do anın hazır barınakları olan ma araları kullanmı , buzul ça mının sona ermesiyle suya yakın bölgelerde ya amaya ba lamı tır. Bu da beraberinde o bölgelerde yeni barınak yapma ihtiyacını do urmu tur. Önceleri a aç dallarını ve kamı ı kil ile kaplayan insano lu, ardından kerpiç ve ta ı in aat malzemesi olarak kullanmı tır.

Geçen zaman ve artan nüfusla birlikte sadece barınak yapmakla sınırlı kalmayan insano lu, ihtiyaçları do rultusunda yeni çözümler geli tirmi , bugün teknolojinin izin verdi i ölçüde barajlar, köprüler, otoyollar, gökdelenler, ve tasarım yapılar in a edebilir hale gelmi tir. İlk zamanlar yapılar için birincil art do adan korunabilmek iken zamanla bu anlayı geli erek sa lam, kullanı lı, estetik gibi kavramlar yapılarla dolayısıyla in aat kavramına dahil edilmis tir.

Romalı mimar Marcus Vitruvius Pollio M.Ö. 27-23 yılları arasında yazdı ı 10 ciltlik De Architectura (mimarlık üstüne) adlı latince el yazması kitabında iyi bir yapıyı öyle tanımlamaktadır: “Firmitas, utilias, venustas” (güvenli, fonksiyonel, güzel) [1].

Aslında 1850 li yıllarda ortaya çıkan betonarme yapıların temeli 1824 yılında çimentonun bulunmasıyla atılsa da ba layıcı özelli i olan malzemenin ke fi bazı kaynaklara göre M.Ö.10000 yıl öncesine Paleolitik ça a dayanmaktadır. Bugünkü sraile topraklarında yeralan Eshtaol antik ehrinde bulunan kalıntılar (ekil 1.1) buna en güzel kanıttır. M.Ö.3000 yıllarında Mısırlılar piramitlerin in asında, M.Ö.800 yıllarında antik Yunanlılar Santorini, Girit ve Kıbrıs'ta, M.Ö.300 yıllarında Babilliler Mezopotamya'da ba layıcı özelli i olan malzemeyi kullanmı lardır.

M.Ö.300 ile M.S.476 yılları arasında Romalılar, Vesuvius' a yakın Pozzuoli köyünden aldıkları volkanik külleri [3] (Puzolan ismi bu köyden gelmektedir) kireç ile karı tırarak yeni bir ba layıcı ke fetmi lerdir. Bu yeni ba layıcıya Roman Çimentosu

adını vermişlerdir. Marcus Vitruvius Pollio, De Architectura' da puzolan ve kirecin hidrolik özelliklerinden bahsetmiş, su kenarlarında yapılacak inaatların harcı için “2 birim puzolan 1 birim kireç“ ekinde oran vermiştir.



ekil 1.1 10000 yıllık ev kalıntısı Eshtaol, Judean Shephelah [1]

Roman çimentosuyla yapılmış, Roma imparatoru Hadrianus tarafından tüm tanrılara başlanılan en önemli eser olan Pantheon Tapınağı (ekil 1.2) bu gün bile zamana meydan okumaktadır. Çimento kullanarak 3-4 metre derinlikte temelleri olan yapıları inşa eden Romalılar, Kolezyum ve Roma Hamamına da bu dönemde imza atmışlardır.

Roman çimentosu, Roma imparatorluğunun çöküşüyle (M.S. 476) unutulmuştur. Fakat 1756 yılında İngiliz Mühendis John Smeaton' nun hidrolik çimentoyu keşfine kadar. Smeaton keşfettiği bu bağlayıcıyı Eddystone (Cornwall/ İngiltere) deniz fenerinin onarımında kullanılmıştır. Smeaton' nun bu keşfi bugünkü Portland çimentosunun öncüsü sayılmaktadır. Bundan yaklaşık 40 yıl sonra James Parker, İngiltere' de safsızlık oranı oldukça yüksek olan kireç taşından çimento üretmiştir [3]. Sonraki yıllarda Fransız Mühendis Louis Vicat ise hidrolik çimentoya belli oranda silika, alümina ve kalsiyum oksit katarak sentetik hidrolik bağlayıcı elde etmiştir.



ekil 1.2 Pantheon Tapına ı [4]

Hatta elde etti i bu karı ımı Souillac Köprüsünün yapımında köprünün bir aya ında kullanmı tır. Vicat' ın bu ke fi daha sonra ke fedilecek olan Joseph Aspdin' in portland çimentosuna ı ık tutmu tur. Hidrolik çimentonun ke fedilmesinden (1756) Portland çimentosunun (1824) ke fine kadar kaydedilen geli meler çizelge 1.1.' de kronolojik olarak sıralanmı tır.

1824 yılına gelindi inde Portland Çimentosu, ngiliz duvar ustası Joseph ASPDIN tarafından ke fedilmi tir. J. Aspdin, ngiltere'nin Leeds kentinde hazırladı ı ince taneli kil ve kalker karı ımını pi irerek ardından ö üterek ba layıcı bir ürün elde etmi tir. Bu ürüne su ve kum katınca zamanla sertle me oldu unu, ortaya çıkan malzemenin de ngiltere'nin Portland adasından elde edilen yapı ta larını andırdı ımı gören J. Aspdin, bu ba layıcı için 21.10.1824 tarihinde "Portland Çimentosu" adı altında 5022 sayılı patenti almı tır [6].

Bu ba layıcı daha sonraki yıllarda büyük geli meler gösterse de "portland" ismi aynen korunmu tur. J. Aspdin tarafından üretilen ba layıcı, üretim sırasında yeterince yüksek sıcaklıklarda pi irilmedi i için bugünkü portland çimentosunun özelliklerine tamamen sahip olamamı tır. Ama yine de ngiltere' de Kirkgate stasyonu'nun yanında bulunan "Wakefield Arms" isimli bina (ekil 1.3) J. Aspdin' in yaptı ı ba layıcı ile halen ayaktadır.



ekil 1.3 Wakefield Arms [7]

İlk çimento fabrikası 1825 yılında Wakefield / İngiltere’de üretime başlamıştır. Bu fabrikalar taban çapı 5,6 m, yüksekliği 12 m olan arı kovanına (kara kovan) benzeyen fırınlardır [5]. 1400°C’nin üzerine çıkılmaması ve hızlı soğutulmaması Aspdin’in çimentosunun dezavantajını oluşturmaktaydı. 1845 yılında, Isaac Charles Johnson, Aspdin’in çimentosunu daha yüksek sıcaklıklara kadar pişirmeye ve çimento içerisine puzolanik aktiviteye sahip katkıları ekleyerek satışa sunmuştur. Bu değişiklikler çimentonun özelliklerinde büyük oranda iyileşmelere sebep olmuştur.

1860 yılında ilk çimento standardı Almanya’da yürürlüğe girmiştir. 1885 yılında İngiliz Mühendis Frederick Ransome az emimli döner fırının patentini almıştır [3]. Hammaddelerin öğütülmesi için bilyalı değirmenlerin kullanılması, klinker alçıtaının eklenmesi ve artık çimentonun kalitesinin konuları 1900’lü yıllara tekabül etmektedir.

Çizelge 1.1 1756-1824 yılları arası çimento geli imi [5]

Yıllar	Çimentonun Geli imi
1756	Hidrolik çimentonun John SMEATON tarafından ke fi
1779	Bry HIGGINS tarafından <i>stucco</i> denilen dı cephe sıva amaçlı hidrolik çimentonun patentini alınması
1780	Bry HIGGINS ‘ in, <i>Experiments and Observations Made With the View of Improving the Art of Composing and Applying Calcareous Cement of Preparing Quicklime</i> ba lıklı çalı ması yayınladı
1789	lk beton yol skoçya’ da yapıldı ancak dayanıksızdı
1796	ngiliz James PARKER roman çimentosunun patentini aldı
1802	Fransa’ da roman çimentosu üretilmeye ba landı
1804	Fransa’ da ilk beton boru üretildi
1815	Alman kimya profesörü J.F.JOHN roman çimentosunun ilk kimyasal incelemesini yaptı
1816	Dünya’nın ilk beton köprüsü roman çimentosu ile Souillac/Fransa’ da in aa edildi
1817-1825	Amerika’ da Erie Kanalı (Uzunluk: 585 km) roman çimentosu ile beton olarak in aa edildi
1818	Amerikalı Maurice St. LEGER hidrolik çimentonun patentini aldı ve Amerika’ da üretimi ba ladı
1830	Kanada’ da roman çimentosu üretimi ba ladı

2. L TERATÜR ÖZET

2.1 Çimento

Çimento kelimesi yontulmuş ta kırıntısı anlamındaki Latince “Caementum” sözcüğünden türetilmiştir, sonraları bağlayıcı anlamında kullanılmaktadır. Bugünkü anlamda çimento, doğal kalker taşları ve kil karışımının yüksek sıcaklıklarda pişirildikten sonra öütülmesiyle elde edilen hidrolik bağlayıcı, inorganik bir malzemedir.

Diğer bağlayıcı maddeler gibi çimentolar da, CaO, MgO gibi alkaline oksitler, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ gibi hidrolik oksitlerden oluşur. Alkaline ve hidrolik oksitlerin oranları bağlayıcı maddenin, priz süresi, viskozite, antifriz, genleşme, donma-çözülme dayanımı, korozyon gibi özelliklerini belirler. Bu oksitlerin birbirleriyle uyumu ya da uyumsuzluğu çimento kalitesini doğrudan etkilemektedir. Ayrıca çimentoları kullanım amacına göre (Sülfata dayanıklı çimento, beyaz portland çimento, harç çimentosu, yüksek fırın cürufu katkılı düşük erken dayanımlı çimento, çok düşük hidratasyon ısılı özel çimento [8]) eklenen katkıları farklılaştırmaktadır.

Avrupa Birliği (AB) uyum çalışmaları çerçevesinde Türk standartlarında hızlı bir yenilenme gerçekleşmiştir. Yeni çimento standardı “TS EN 197-1:2012 Genel Çimentolar Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri”ubat 2012’de yürürlüğe girmiştir. Standartdaki en önemli değişiklik sülfata dayanıklı, erken dayanımlı, düşük hidratasyon ısılı ve bunların kombinasyonundan oluşan yeni çimento sınıflarının ilave edilmesidir. Bunun dışında standart kapsamında bazı kriterlerde ve sınır değerlerde değişiklikler olmuştur [9-27]. TS EN 197-1:2012 standardında çimentolar beş ana tip ile gruplandırılmaktadır. CEM I Portland Çimento, CEM II Portland-Kompoz Çimento, CEM III Yüksek Fırın Cürüflü Çimento, CEM IV Puzolanik Çimento, CEM V Kompoz Çimento. Çimentonun ana maddesi klinkerdir. CEM I %95-%100 klinkerden üretilir ve portland çimentosu adını alır. Diğerleri (CEM II, CEM III, CEM IV ve CEM V) klinkere, puzolan (taş), yüksek fırın cürufu, uçucu kül, silis dumanı gibi katkıları eklenerek üretilirler. Bu nedenle CEM I dışındaki çimentoların, katkı maddesi ve miktarına bağlı olarak, çok sayıda türleri vardır [5]. TS EN 197-1:2012’de 27 farklı [27] çimento türü (Çizelge 2.1) tanımlanmıştır.

Çizelge 2.1 TS EN 197-1:2012' de tanımlanan 27 farklı çimento türü

Çimento Türü	Adı	Notasyon	Ana Bile enler (Kütlece % olarak)										Minör lave Bile enler	
			Klinker K	Yüksek Fırın Cürufu S	Silis Dumanı D	Do al Puzolan P	Endüstriyel Puzolan Q	Silissi Uçucu Kül V	Kalkersi Uçucu Kül W	Pi mi ist T	Kalker (Kireç Ta ı) L	Kalker (Kireç Ta ı) LL		
CEM I	Portland Çimento	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Portland Cürüflü Çimento	CEM II/ A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Silis Dumanlı Çimento	CEM II/ B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Portland Silis Dumanlı Çimento	CEM II/ A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Puzolanlı Çimento	CEM II/ A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
Portland Puzolanlı Çimento		CEM II/ B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Puzolanlı Çimento	CEM II/ A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
Portland Puzolanlı Çimento		CEM II/ B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Uçucu Küllü Çimento	CEM II/ A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
Portland Uçucu Küllü Çimento		CEM II/ B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Uçucu Küllü Çimento	CEM II/ A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
Portland Uçucu Küllü Çimento		CEM II/ A-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Portland Pi mi istli Çimento	CEM II/ A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
Portland Pi mi istli Çimento		CEM II/ B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5

Çizelge 2.1 TS EN 197-1:2012’ de tanımlanan 27 farklı çimento türü (Devamı)

		CEM II/ A- L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/ B- L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
	Portland Kalkerli Çimento	CEM II/ A- LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEM II/ B- LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Portland Kompoze Çimento	CEM II/ A- M	80-94					12-20					0-5
		CEM II/ B- M	65-79					21-35					0-5
		CEM III/ A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Yüksek Fırın	CEM III/ B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM III	Cürüflu Çimento	CEM III/ C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IV/ A	65-89	-			11-35						0-5
CEM IV	Puzolonik Çimento	CEM IV/ B	45-64	-			36-55						0-5
∞		CEM V/ A	40-64	18-30	-		18-30						0-5
CEM V	Kompoze Çimento	CEM V/ B	20-38	31-49	-		31-49						0-5

2.1.1 Çimento Hammaddeleri

Portland çimentosu klinkeri dört temel oksitten (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) meydana gelir (Çizelge 2.1.1). Bunlarla birlikte, magnezyum oksit (MgO) ve sülfür trioksit (SO_3) de majör oksitler grubunda, potasyum oksit (K_2O), sodyum oksit (Na_2O), titanyum dioksit (TiO_2), fosfor pentaoksit (P_2O_5), klorür (Cl^-) ise, ikincil (minör) oksitleri grubunda yer alır [10]. Bu elementler ve oksitler yer kabuğunda bolca bulunan maddelerdir (Çizelge 2.1.2).

Çizelge 2.1.1 Portland çimentosu klinkerini oluşturan dört temel oksit [11]

Adı	Formülü	Çimentodaki Simgesi
Kalsiyum Oksit	CaO	C
Silisyum Dioksit	SiO_2	S
Alümina	Al_2O_3	A
Demir Oksit	Fe_2O_3	F

Çizelge 2.1.2 Yer kabuğunda en çok bulunan elementler ve oksitler [11]

Elementler	(Ağırlık %)	Oksitler	(Ağırlık %)
O	46,71	SiO_2	59,07
Si	27,69	Al_2O_3	15,22
Al	8,07	Fe_2O_3	3,10
Fe	5,05	FeO	3,71
Ca	3,65	CaO	5,10
Na	2,75	Na_2O	3,75
K	2,58	K_2O	3,11
Mg	2,08	MgO	3,45
Ti	0,62	TiO_2	1,03
H	0,14	H_2O	1,30

Çimentonun hammaddesini oluşturan element ve oksitler, kireç komponenti, kil komponenti, düzeltme maddeleri ve yardımcı katkı maddeler olmak üzere dört gruptan meydana gelir. Bu hammaddelerde aranan temel özellikler ise [12];

- Kompozisyon uygunlu u
- Üretim süreçlerindeki fiziksel uyum (kıırma, ö ütme, homojenizasyon vs.)
- Isısal birle me yetenekleri' dir.

Kireç Komponenti: Kalsiyum karbonatın (CaCO_3) bütün jeolojik olu umları (Kalker, kalsit, marn, vb.) klinker yapımı için hazırlanacak farinde kullanılır. Jeolojik olu umların formasyonu ne kadar eski ise kalker o derece serttir.

Kil Komponenti: Kayaçların hava, su ve erozyon etkisi ile parçalanması sonucu olu an çökeltilerdir. İlit, montmorillonit, kaolinit kil minerallerini olu turur. Gerek duyulan silisyum, alüminyum, ve demir oksitlerinin kayna ı kildir [11].

Düzeltilme Maddeleri: Hammadde bile imindeki silisyumdioksit (SiO_2) yüzdesini artırmak için kullanılır. Bunlar; Kum, silisli kil, diatome topra ıdır. Günlük spektrometre analizlerine göre miktarda arttırma veya azaltmaya gidilir.

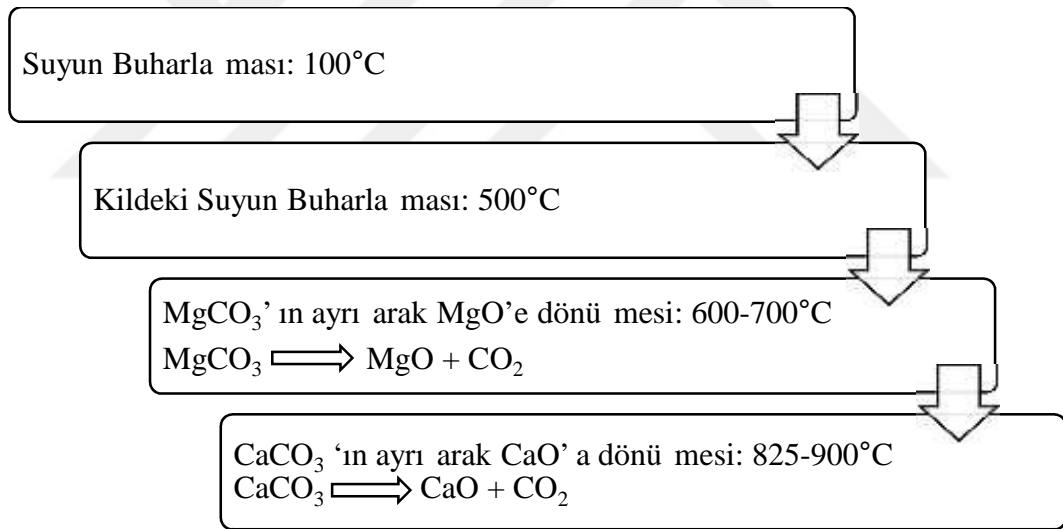
Yardımcı Katkı Maddeleri: Alçı ta ı, puzolanlar, granüle yüksek fırın cürüfu, kalker ve silis dumanıdır (Silika füme).

2.1.2 Çimento üretim prosesleri

Çimento üretimi temelde iki basamaktan meydana gelir. İki, klinkerin hammaddeden, ikincisi ise çimentonun klinkerden üretilmesidir. Johansen vd. ise Portland çimentosunun üretimini üç basama a dayandırır. Bunlar, hammadde karı ımının hazırlanması, klinkerin üretilmesi ve çimentonun (nihai ürünün) hazırlanmasıdır [14]. Ocaklardan gelen hammaddeler, düzeltilme maddeleri ve yardımcı maddeler, ayrı ayrı kırıcılarda kırılarak küçültülür. Boyut küçültme i lemlerinin amacı hammaddeyi sonraki proseslerdeki kimyasal tepkimelere hazırlamaktır. Bu sayede malzemeler iyice karı ır ve tepkimeye girecek olan hammaddenin özgül yüzey alanı büyür [11]. Küçültülen hammaddeler stokholde stoklanır ardından farin de irmenlerine beslenir. Farin % 80 kalker, % 20 kilin birlikte ö ütülmeleriyle elde edilir [15]. Farin inceli i 200 mikrona kadar dü ürlür [12], farin ne denli ince olursa taneciklerin yüzeyleri o denli büyür, tepkime kolayla ır. Bu nedenle farinin ince ö ütülmeleri iyi bir pi irmenin ön ko uludur [11].

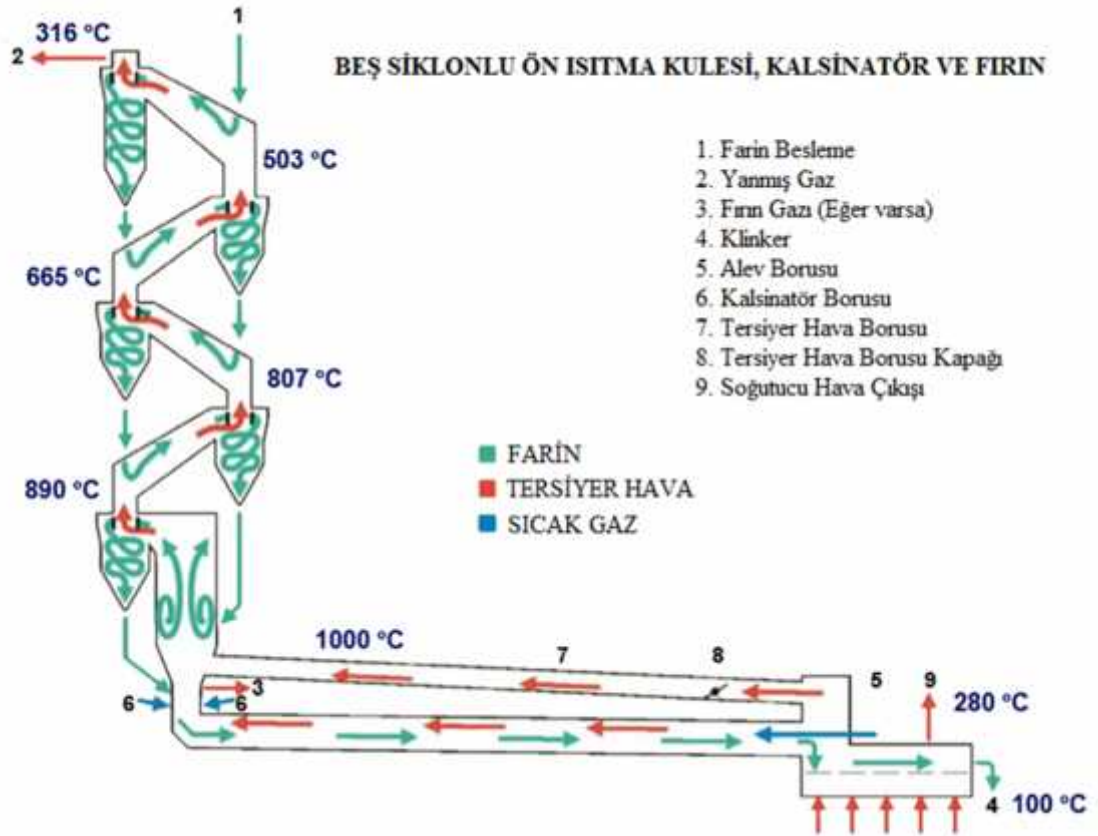
stenilen inceli e getirilen farin ön ısıtıcılardan geçirilerek pre-kalsinasyon (ön kalsinasyon) i lemine tabi tutulur. Pre-kalsinasyon, karbonatlı bile imleri ısı etkisi ile parçalama i lemidir. Bu prosesin amacı CaCO_3 ' ın bir dizi bozunma reaksiyonlarıyla CaO ve CO_2 ' e ayrılmasını sa lamak, CaO ' nun sisteme beslenmesini, CO_2 ' nin de kalıcı jeolojik depolama için safla tırılmasını ve sıkı tırılmasını sa lamaktır [16]. Bu i lem siklon ön ısıtma sistemlerinde gerçekte ir.

Ön ısıtma sistemi, kar ıt akım akı ı prensibine dayalı bir dizi siklondan olu an kuleye verilen addır (ekil 2.1.3). Bu kulenin yanma odası, pre-kalsinatör olarak bilinir [17]. Yakma havası olarak, so utmadan çekilen tersiyer hava kullanılır ve ön ısıtma kulesine alt kısımdan verilir. Ön ısıtma kulesine üstten beslenen farin, yakma havası ile tamamen kar ır ve % 40-50 aralı ında kısmi kalsinasyon sa lanır, kalsinatörden geçtikten sonra ise bu oran % 95' e ula ır [11]. Ön ısıtma sistemlerinde gerçekte en reaksiyonları ekil 2.1.2' deki gibi sıralayabiliriz.



ekil 2.1.2 Ön ısıtma kulelerinde gerçekte en reaksiyonlar

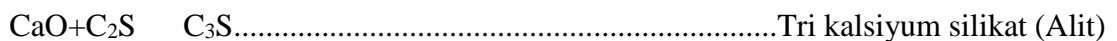
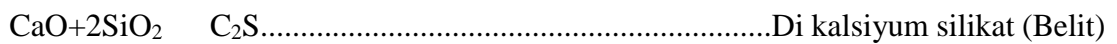
Kısmi kalsinasyonu tamamlanan farinin klinkere dönü me süreci döner fırında gerçekte ir. Her yıl milyarlarca ton çimento üretimi yapan fabrikaların kalbi fırınlardır denilebilir [18-19]. Piirme kaliteyi direkt etkilen en önemli prosestir. Yakla ık yedi çe it (Ya döner fırın, yarı ya döner fırın, yarı kuru döner fırın, kuru uzun döner fırın, ön ısıtıcılı kuru döner fırın, ön ısıtıcılı kalsinatörlü kuru döner fırın, aıt fırın) [16] döner fırın olsa da ön ısıtıcı ve kalsinatör kullanımının son yıllarda artmasıyla en çok tercih edilen tip ön ısıtıcılı kalsinatörlü kuru döner fırınlardır.



ekil 2.1.3 Örnek be siklonlu ön ısıtma kulesi, kalsinatör ve fırın [18]

Döner fırınlar ekil itibariyle tüpü andıran, çapı 6 m'ye kadar olabilen [16], e imli (% 2-6) [20], uzunlu u yakla ık 70 m olan, alt kısmında bulunan alev borusu (Brulör) yardımıyla pi menin gerçeikle ti i, içi refrakter kaplı yapılarıdır. Döner fırın, kalsinasyon bölgesi, alt geçi bölgesi , üst geçi bölgesi, sinter bölgesi ve havuzlama bölgesi olmak üzere be bölümden meydana gelir. Yakla ık 900⁰ C olarak fırına giren farin, sinter bölgesine gelinceye kadar tamamen kalsine olur ve sıvı hale geçer. Sinter bölgesinde primer hava fanı ile yakıt pülverize edilerek fırın içine püskürtülür.

So umadan çekilen sekonder hava sayesinde de radial ve aksiyel havalar ayarlanarak sıcaklık 1450-1500⁰ C aralı na yükseltilir. Sinter bölgesi fırın içerisinde malzemenin en yava ilerledi i bölgedir. Klinker fazları C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF bu bölgede gerçeikle ir. Klinker fazlarının olu umu a a ıdaki ekilde gösterilir [21].



$3\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ C_3ATri kalsiyum alüminat (Celit)

$4\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ C_4AFTetra kalsiyum alümina ferrit (Ferrit)

Sinterle mesi tamamlanan farin artık klinkere dönü mü tür. Klinker, ayna bölgesinden so utmanın içerisine dökülür. Ayna bölgesi fırın ve so utma ünitelerinin birle ti i noktadır. Yüksek sıcaklık nedeniyle bu bölüm fanlarla devamlı so utulmaktadır. So utma, klinker kalitesini etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Klinkerin dayanımına en büyük katkısı olan C_3S fazının C_2S fazına dönü mesini en aza indirmek için klinker sıcaklı ının hızla azaltılması gerekmektedir [11]. Klinker yakla ık 1200-1300⁰ C arası fırını terkeder, so utma sonunda bu sıcaklık yakla ık 100⁰ C' ye kadar dü ürülür [12-20]. So utmanın içi, biri sabit di eri hareketli olmak üzere plakalarla kaplanmı tır. Klinker bu plakalar üzerinden ilerlerken atmosferden so utma fanları sayesinde çekilen hava, so utma kamaralarına ve plaka altlarına üflenmesi sayesinde so utma i lemi gerçekle ir [12]. So utmada 850-900⁰ C' ye çıkan so utma havası ikincil (sekonder) hava olarak tekrar fırın içerisine verilir. Böylece özgül ısı tüketimi yakla ık 200 kcal/kg KK azaltılarak fabrikanın üretim maliyetine olumlu katkı sa lanır.

So utma sonunda kırıcıdan geçerek belli bir tane boyutuna küçültülen klinker, redder zinciri sayesinde kovalı bantlara aktarılır. Laboratuar analizleri do rultusunda kireç standardı uygun malzeme klinker silosuna alınır, kireç standardı uygun olmayan malzeme ise ocaklara çekilir [12].

Klinker de irmende ö ütülmeden önce valsi pres ardından tras kurutucuya alınır. Klinker valsler sayesinde kek halinde ezilerek inceltir. Böylece ezilen malzemelerin daha kolay ö ütülmesinden dolayı de irmen kapasiteleri arttırılmaktadır. Tras kurutucuda ise tras veya tras-kalker katkılarının rutubeti kurutulurken, klinkerin tane boyutuda küçültülmektedir. Klinker, alçı ta ı ve üretilecek çimentonun tipine göre katkı maddeleriyle birlikte de irmenlerde ö ütülerek mamul (nihai) ürün olu turulur. Alçıta ı ilave edilmeden çimento yapılamaz. Alçıta ı çimentonun prizinin ayarlanmasında önemli bir katkıdır. Farklı katkılar, farklı oranlarda kullanılarak de i ik tip çimentoların (Çizelge 2.1.) üretimi yapılabilir. Son olarak dökme veya torbalı olarak son halini alan mamul (nihai ürün) i letmeden çıkı a hazırlanır.

2.1.3 Çimento modülleri

Çimento uzun bir süre pratikte kazanılan deneyimler ışığında üretilmiştir. Ne zaman ki portland çimentosunun kimyasal analizleri kıyaslanmaya başlanmıştır (hammadde ve/veya klinker) o zaman kireç, silika, alümina ve demir oksit arasında bir ilişkinin varolduğu keşfedilmiştir [22]. Bu ilişki kilden yola çıkarak CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ bileşenlerinin birbirine olan ideal oranları modül olarak isimlendirilmiştir. Klinker üretiminde kullanılacak hammaddeler, “hidrolik modül”, “silika modülü”, “alümina modülü” ve “kireç doyma faktörü” olarak adlandırılan değerler göz önüne alınarak harmanlanmalıdır. Bu oranlar aynı zamanda klinkerin yapısını da belirlemektedir [3].

Hidrolik modül (HM)

“Michealis” portland çimento üretiminde kullanılacak klinker hammadde oranlarını belirlemek için hidrolik modül olarak isimlendirdiği değeri kullanmıştır [3].

Hidrolik modül değeri şu şekildedir:

$$HM = \frac{CaO}{(SiO_2 + Al_2O_3 + FeO_3)}$$

$$HM = \frac{C}{(S + A + F)}$$

Hammadde karışımında HM'nin 1,8 – 2,2 aralığında olması istenmektedir. Bu bazı kaynaklarda 1,7 – 2,3 olarak da verilmektedir [11]. HM değeri 1,7' den düşük olan çimentoların kullanıldığı betonlarda kırılma dayanımı düşmektedir. HM değeri arttıkça klinkerin ısıtılması için gerekli ısı miktarı da artmaktadır. Ayrıca ilk dayanım ve hidrasyon hızı yükseldiğinde betonun kimyasal tepkimelere karşı dayanımının azaldığı ve bu çimentoların zamanla hacim değişimi göstererek kullanıldığı betonun çukurluğuna sebebiyet verdiği gözlenmiştir [3]. Günümüzde hidrolik modül kullanılmamakla birlikte yerini Kireç Doyma Faktörü'ne (LSF) bırakmıştır [11].

Silika/Silis modülü (SM)

“Köhl” HM değeri üzerine ek olarak Silika Modülü'nü de klinker hammadde oranlarının belirlenmesinde kullanmıştır [3]. Bu modül klinkerle birlikte bileşenlerin katı/sıvı oranını göstermektedir. Klinkerle birlikte S katı, A ve F sıvı halde bulunur bundan dolayı A ve F, S arasında bağlayıcı görevini üstlenir. Silika modül değeri şu şekildedir:

$$SM = \frac{SiO_2}{(Al_2O_3 + FeO_3)}$$

$$SM = \frac{S}{(A + F)}$$

Silika modülü 1,2 – 4,0 aralı ında de i mektedir. Fakat ço u çimento fabrikası bu oranı 2,3 - 2,8 aralı ında tutmaktadır [11]. Beyaz portland ve yüksek silisli çimentolarda bu de er 3,55' e kadar çıkmaktadır [3]. SM dü tükçe eriyik faz artar, sinterle me kolayla ır [23]. SM arttıkça klinkerin pi irilebilme özelli i olumsuz yönde etkilenir, fırında kabuk olu masına sebep olur. Hammaddelerin sinterle mesi zorla tı ından yakıt tüketimi de artmaktadır. Ayrıca yüksek SM de eri çimentonun priz ve donma süresini de yava latmaktadır [3-11].

Alümina modülü

Köhl silika modülüne ek olarak, alümina/demir oksit oranını hesaplamak amacıyla Alümina modülünü olu turmu tur.

$$AM= Al_2O_3 / Fe_2O_3$$

$$AM= A / F$$

Klinkerle me evresinde bu iki oksit sıvı haldedir. Bu nedenle AM tepkime karı ımının sıvı evresinin bile imini belirler [11]. AM' nin 1,5 – 2,5 arasında olması istenir [3] fakat son zamanlarda i letmeler AM de erini 1,3 – 1,5 aralı ında tutmaktadırlar [11]. Dü ük alümina modülü klinkerde yalnızca C₄AF olu umuna sebep, C₃A formunun olu umuna da engel olmaktadır. Bu da dü ük hidrotasyon, yava prizlenme, dü ük çekme mukavemeti gibi sorunlara yol açmaktadır. Yüksek alümina modülü ise, klinker hammaddelerinin sinterlenmesini zorla tırmaktadır. Yüksek alüminalı klinkerden olu an çimentoda, hızlı prizlenme görülmektedir.

Kireç doyma faktörü

Günümüzde hidrolik modülün yerini alan kireç doyma faktörü veya kireç doygunluk katsayısı (LSF), klinker fazlarının olu ması için, CaO' nun di er üç ana oksitle hangi oranda birle ebilece ini gösteren ideal orandır. Kirecin doymaması, di er oksitlerle yeterince birle emeyip bir miktarının serbest kalmasını belirtir [11]. Bu faktör 0,80 - 0,95 arasında de i mekte olup, 0,97'den büyük olması ortamdaki serbest kireç oranın yüksek oldu unu gösterir. LSF de eri hesaplanırken, AM de eri 0,64 ise, 1.1 formülü, AM de eri 0,64 ise, 1.2 formülü kullanılır [3].

$$LSF= CaO / [2,8 SiO_2 + 1,65 Al_2O_3 + 0,35 Fe_2O_3]$$

$$(1.1)$$

$$\text{LSF} = \text{CaO} / [2,8 \text{ SiO}_2 + 1,1 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{ Fe}_2\text{O}_3]$$

(1.2)

2.2 Çimento Kalite Denetimi ve Türk Çimento Standartları

Çimento üretiminde kalite kontrolün amacı; hammadde ocaklarından ba layarak her kademedede çok sık yapılan analizler ile bir sonraki prosese uygun ürün verilmesini sa lamak, klinker ve çimentonun hatasız üretimini gerçekle tirmektir. Çimentonun herkes tarafından güvenle kullanılabilmesi için homojen yapıda belirli standartlara uygun bir yapı malzemesi olması zorunludur [11]. 1973 yılında Avrupa Standardizasyon Komitesi'nin teknik komitesi olan TC 51, Avrupa ülkelerinin ço unda geçerli olan çimento standartlarını hazırlamaya ba lamı tır. Çe itli Avrupa ülkelerinde çok sayıda çimento türünün yerel standartlara uygun olarak kullanılmakta oldu unu dikkate alan komite, genel çimentolar için hazırladı ı EN 197-1'de çok sayıda çimento türüne yer vermi tir. Do rudan Türk standardı olarak kabul edilen bu Avrupa standardı genel amaçlı Türk çimentolarında yerini almı tır [24].

Ülkemizde genel amaçlı çimentolar için TS EN 197-1, genel amaçlı olmayıp özel olarak tanımlanan Beyaz Çimentolar için TS 21, Harç Çimentosu için TS 22 ve Sülfatlara Dayanıklı Çimentolar için TS 101572, ayrıca bunların özelliklerinin belirlenmesinde de EN 196 serisi deney standartları kullanılmaktadır.

Türkiye' de ki çimento fabrikalarının laboratuvarları fiziksel, kimyasal ve mekanik testleri yine TSE tarafından belirlenen standartlara göre yaparlar. Fabrikaların üretti i mamülün uygunlu unu da TÇMB denetler. Bu sürekli denetleme, do rulama ve belgeleme ISO kalite denetiminin bir parçasıdır. Genel amaçlı çimentolar TS EN 197-1'de "CEM Çimentosu" olarak adlandırılarak standartla tırmada Avrupa Birli i ile uyum sa lanmı tır [21]. TS EN 197-1' e göre "Genel Çimentolar" kapsamında 27 farklı çimento türü oldu una bölüm 2.1' de de inilmi ti. Buna ek olarak TS EN 197-1 standartına göre çimento, ana çimento tipi, portland çimentosu klinkeri oranı, ikinci ana bile en, standart dayanım sınıfı (28 günlük) ve erken dayanım kazanma hızı parametreleri dikkate alınarak tanımlanmı tır.

TS EN 197-1'deki de i ik çimento tiplerine göre çimentonun bile en malzemeleri u ekildedir [25] :

- Ana bile en (Örn: Portland çimentosu klinkeri.)

- ikinci ana bile en (Örn: Uçucu kül, yüksek fırın cürufu, kalker, silis dumanı, majör katkılar.)
- Minör ilave bile en (Örn: Uçucu kül, yüksek fırın cürufu, kalker, do al puzolan.)
- Priz ayarlayıcı (Örn: Kalsiyum sülfat, alçıtı 1.)
- Kimyasal katkılar (Örn: Pigmentler, hava sürükleyici katkılar.)

TS EN 197-1' e göre ana bile eni tanımlayan harf ve tip harflerinin anlamları u ekildedir:

K- Klinker

A : Çimentonun en az mineral katkı içeren tipi

B : Çimentonun A tipinden daha fazla mineral katkı içeren tipi

C : Çimentonun B tipinden daha fazla mineral katkı içeren tipi

TS EN 197-1' e göre ikinci ana bile eni tanımlayan harflerin anlamları u ekildedir:

- S- Granüle yüksek fırın cürufu
- D- Silis dumanı
- P- Do al puzolan
- Q- Do al kalsine puzolan
- V- Silissi uçucu kül
- W- Kalkersi uçucu kül
- T- Pi mi ist;
- M- Yukarıdakilerden ikisi veya daha fazlası
- L- Kalker (TOC < % 0.5)
- LL- Kalker (TOC < % 0.2)

Yine TS EN 197-1' e göre çimentolar için 32,5 MPa, 42,5 Mpa ve 52,5 Mpa olmak üzere üç standart dayanım sınıfı bulunmaktadır (Çizelge 2.2). Ayrıca her standart dayanım sınıfı için üç erken dayanım sınıfı tanımlanmıştır. Bu sınıfları tanımlayan harfler ve anlamları u ekildedir:

N : Normal erken dayanım sınıfı

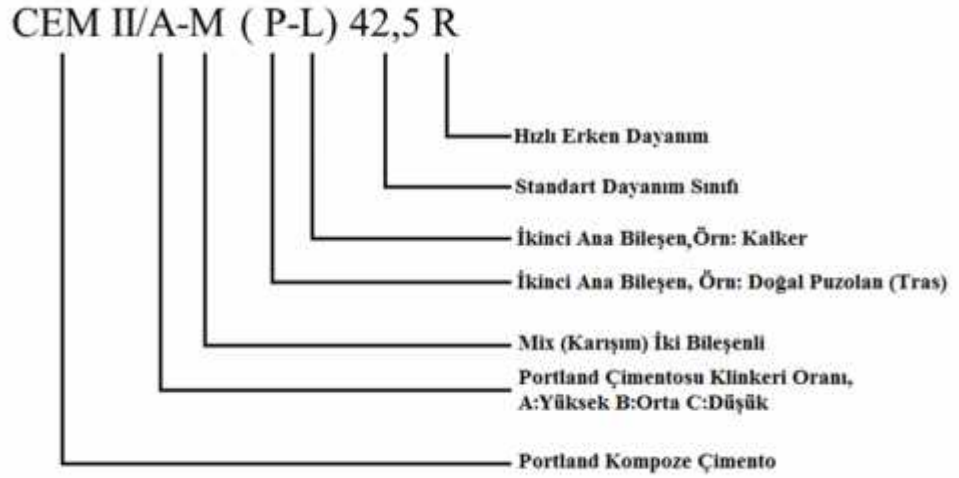
R : Yüksek erken dayanım sınıfı

L : Düşük erken dayanım sınıfı

Çizelge 2.2 Gerekli mekanik ve fiziksel özellikler için karakteristik değerler [3,11,26,27]

Dayanım Sınıfı	Basınç Dayanımı			Priz Süresi (dk)	Genleşme (mm)
	Erken Dayanım		Standart Dayanım		
	2 Günlük	7 Günlük	28 Günlük		
32,5 N	-	16,0			
32,5 R	10	-	32,5	52,5	75
42,5 N	10	-			
42,5 R	20	-	42,5	62,5	60
52,5 N	20	-			10
52,5 R	30	-	52,5	-	45

TS EN 197-1’ de tanımlanan tüm bu değerler çimento üzerinde ekil 2.2’ de ki gibi üretilebilir [28].



ekil 2.2 TS EN 197-1’ e Göre Örnek Çimento Üretilemesi

2.2.1 Çimento prosesleri kalite denetim analizleri

Üretim proseslerinin her aşamasında kalite denetim planı çerçevesinde giren ve çıkan malzemenin nicelik ve niteliklerinin saptanabilmesi için çimento fabrikaları gün içinde onlarca analiz yapmaktadır (Çizelge 2.2.1). Kimyasal analiz, radyoaktif yöntemle çevrimiçi (sürekli) elementel analiz, minerolojik analiz, mikroskopi, kömür

analizi, fiziksel ve mekanik testler [11] bir çimento fabrikası laboratuvarında yapılan analizlerin ana başlıklarıdır.

Kimyasal analiz

Çimentoyu oluşturan dört temel oksit olan kalsiyum oksit (CaO), silisyum oksit (SiO₂), alüminyum oksit (Al₂O₃), demir oksit (Fe₂O₃) 'in yanı sıra magnezyum oksit, (MgO), potasyum oksit (K₂O), sodyum oksit (Na₂O), sülfat (SO₃), titanyum (TiO₂), fosfor (P₂O₅), klorür (Cl-) gibi ikincil (minör) bileşenler ve eser miktarda bulunan arsenik (As), baryum (Ba), kadmiyum (Cd), nikel (Ni), krom (Cr), vanadyum (V) gibi elementler analitik “Ya Analiz Kimyasal Yöntemleri” veya “X-İnı Floresan (XRF)” yöntemi ile analiz edilir. Bu temel analiz yöntemlerinin yanında Atomik Absorbsiyon ve Alev Fotometrisi de kullanılır [22].

Çizelge 2.2.1 Bir Çimento Fabrikasında gün içinde yapılan analizler (Bursa Çimento Fabrikası baz alınmıştır.)

	ÜRÜN ADI	UYGULANAN DENEYLER
GRD ÜRÜNLER	Kalker, Kalker Tozu (Kırılmış)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Numune alma ve hazırlama ▪ XRF için numune hazırlama ▪ Rutubet tayini / Elek analizi ▪ CaCO₃+MgCO₃ tayini ▪ Kimyasal Analiz
	Kil	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Numune alma ve hazırlama ▪ XRF için numune hazırlama ▪ Rutubet tayini ▪ Kimyasal analiz
	Kum	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Numune alma ve hazırlama ▪ XRF için numune hazırlama ▪ Rutubet tayini ▪ Kimyasal analiz
	Alçı Ta 1	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Numune alma ve hazırlama ▪ Rutubet tayini ▪ SO₃, kristal su tayini

Çizelge 2.2.1 Bir Çimento Fabrikasında gün içinde yapılan analizler
(Bursa Çimento Fabrikası baz alınmıştır.) (Devamı)

ÜRÜN ADI	UYGULANAN DENEYLER
İlam Alçı-Jips	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Numune alma ve hazırlama ▪ Rutubet tayini ▪ SO₃, kristal su tayini.
Uçucu Kül	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ncelik ve dansite tayini ▪ Reaktif SiO₂ ve reaktif CaO ▪ Kızdırma kaybı, Cl, SO₃
Tras	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Numune alma ve hazırlama ▪ Rutubet tayini ▪ Puzzolanik aktivite tayini ▪ Kimyasal analiz ▪ Elek analizi
Kömür	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Numune alma ve hazırlama ▪ Rutubet Kül, kükürt, uçucu madde, kalori tayinleri ▪ Kül elementel analizi
Alternatif Yakıtlar	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Numune alma ve hazırlama ▪ Rutubet, kül, kalori ▪ Detaylı kimyasal analiz
Değirmen Çıkışı Farın	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kimyasal Analiz ▪ ncelik
Fırın Girişi Farın	<ul style="list-style-type: none"> ▪ XRF için numune hazırlama ▪ Kimyasal Analiz ▪ ncelik
Siklon Numuneleri	<ul style="list-style-type: none"> ▪ XRF için numune hazırlama ▪ Kimyasal Analiz
Değirmen Girişi Kömür	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Numune alma ve hazırlama ▪ Rutubet tayini ▪ Kül, kükürt, uçucu madde kalori tayinleri ▪ Kül elementel analizi

G RD ÜRÜNLER

Çizelge 2.2.1 Bir Çimento Fabrikasında gün içinde yapılan analizler
(Bursa Çimento Fabrikası baz alınmıştır.) (Devamı)

ÜRÜN ADI	UYGULANAN DENEYLER
De irmen Çıkı ı Kömür	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ncelik ▪ Rutubet tayini ▪ Kül, kükürt, uçucu madde kalori tayinleri ▪ Kül elementel analizi
Fırın Çıkı ı Klinker Valsli Pres Çıkı ı Klinker	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Numune alma ve hazırlama ▪ Dansite (gr/l) ▪ Kimyasal analiz ve serbest CaO ▪ Beton testleri
So utma Sonu De irmen Çıkı ı	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elementel Analiz ▪ Katkı tayini ▪ Blaine tayini ▪ ncelik tayini ▪ Beton testleri
Çimento ç Satı / hracat	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kimyasal Analiz ▪ Katkı tayini ▪ Blaine tayini ▪ ncelik tayini ▪ Beton testleri

G RD ÜRÜNLER

Bir çimento fabrikasında analizlerin hızlı bir şekilde ve yüksek hassasiyette belirlenmesi gerekmektedir. Başlıca tür çimento ve bunların alt sınıflarının analizleri göz önüne alındığında ortaya çıkan analiz sayısının büyüklüğü, hız ve zaman karlılığı açısından önemi tartışılmazdır. Yavaş analiz kimyasal yöntemleri daha kesin sonuçlar vermesine rağmen, analizi yapan kişinin deneyimi, analiz sayısının çokluğu ve zaman kaybı nedeniyle, büyük boyutlarda üretim yapan çimento endüstrisinde, X-ışını floresan (XRF) spektrometresi analitik değerlendirme üstünlüğü ve hassasiyeti ile, kalite ve kontrol analizlerinde tercih bakımından yavaş analiz kimyasal yöntemlerinin önüne geçmektedir.

2.3 X-I ını Floresan Spektrometresi

2.3.1 X-I ını tanımı

Günümüzde görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan özellikle keşfedildiği dönemde tıp biliminde yeni bir çağa açan X-I ınları, 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Röntgen; bir Crookes tüpünü indüksiyon bobinine bağlayarak, tüpten yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, tüpten oldukça uzakta durmakta olan cam bir kavanoz içindeki baryumlu platinsiyanür kristallerinde bir takım pırıltıların oluştuğunu gözlemledi; bu tür pırıltılara neden olan ışıklara, o ana kadar bilinmemesinden dolayı "X-I ınları" adını vermiştir [59-62].

Sonrasında Röntgen yüksek akım geçirilen tüpün karısında bulunan ekranda parıltıdamalar oluştuğunu ışıklarının cisimleri farklı derecelerde geçebildiğini, kurun plakaların ise bu ışıkları tuttuğunu gözlemledi. Bu gözlem sırasında kurun plaka üzerinde kendi parmaklarının kemiklerinin gölgelerini farketti. Bunun üzerine içinde fotoğraf plağı bulunan kaset üzerine eşi Anna Bertha Ludwig' in elini yerleştirerek parmak kemiklerinin ve yüzüünün görüntüsünü elde etti (ekil 2.3.1.1).

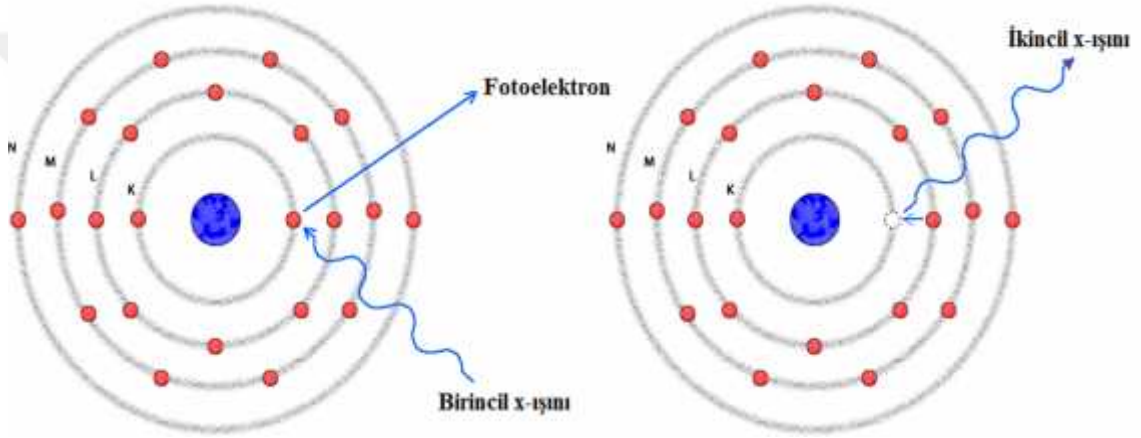
Radyasyon kaynağından doğan çizgiler boyunca dalga veya parçacık şeklinde ırsayan enerji olarak tanımlanan X-I ınları, yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0,1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır [59-61]. X-I ınları hem dalga hem tanecik özelliği gösterirler. Fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması (inkoherent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri, hız, polarizasyon ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) dalga özellikleridir. Tanecik karakteri gösteren elektromagnetik radyasyona foton denir.



ekil 2.3.1 Anna Bertha Ludwig' in elinin x-ray ışıklarıyla elde edilmiş ilk görüntüsü (22.12.1895) [60]

2.3.2 X-I nları floresan spektrometresinin çalı ma prensibi

X-I ını tüpünden veya bir radyoaktif kaynaktan elde edilen ı n demetleri ile numune ı nlanır. Numune tarafından absorplanan bu ı nlar, iç tabaka K ve L katmanlarından elektron koparacak kadar kuvvetlidir. Elektron kopması son ucunda olu an iyonlar kararsızdır ve daha kararlı hale gelmek için M ve N gibi st tabaka elektronlarından, elektronu kopan alt tabaka katmanlarına elektron aktarımı olur, bu esnada fazla enerji X-I ını olarak yayınlanır. Bu ı ma ikincil X-I ını veya floresan ı ması adı verilir (ekil 2.3.2).



ekil 2.3.2 kincil (floresan) X-I ını olu umu

X-I ını floresan spektrometresinin çalı ma prensibi bu temele dayanmaktadır. Radyoaktif bir kaynaktan veya X-I ını tüpünden elde edilen birincil X-I ını demetinin numuneye gönderilir. Numunedeki elementler gelen birincil X-I ını nı absorblayarak kendi karakteristik X-I ını nları yayınlarlar. X-I ını floresanın amacı elementlerin bu karakteristik ı ımları ile kalitatif ve kantitatif analizler yapabilmektir. Yayınlanan bu ı nlar XRF cihazının türüne (enerji ayırmalı veya dalga boyu ayırmalı) göre farklı ekilde dedektörler yardımıyla algılanır ve X-I ını sayma sisteminde zmlenir.



ekil 2.3.3 Enerji ayrımlı X-I ını floresan spektrometresi [63]



ekil 2.3.4 Dalga boyu ayrımlı X-I ını floresan spektrometresi [63]

2.3.3 X-I ını floresan spektrometresi çe itleri

XRF cihazları temelde enerji ayrımlı X-I ını floresan spektrometresi (EDXRF) ve dalga boyu ayrımlı X-I ını floresan spektrometresi (WDXRF) olmak üzere ikiye ayırılır [46]. EDXRF, X I ınlarının enerjisini hesaplayarak kalitatif (elementleri tayin ederek) analiz yaparken, gelen fotonları sayarak da kantitatif (elementlerin konsantrasyonunu belirleyerek) analiz yapar [47]. EDXRF Spektrometresi karakteristik fotonları enerjilerine göre ayırmak için dedektörün orantılılık özelliğini kullanır. Enerji aralındaki tüm elementleri aynı anda ölçülebilir. EDXRF' in ölçülebildiği element aralığı sodyumdan uranyuma uzanır [25]. Ayrıca numuneden çıkan fotonlar direkt dedektöre gönderilir. WDXRF ise, X-I ınlarının önce numuneye,

ardından numuneden çıkan ikincil 1 ınların özel kristallerde yansıtıldıktan sonra dedektöre gönderilmesi esasına dayanır. Numuneden çıkan ikincil 1 ınların özel kristallerde yansıtılmalarından sonra yansıma açılarına göre elementler, 1 ın sayısına göre de elementlerin yüzde kütle oranı belirlenir. WDXRF Spektrometresi numuneden yayımlanan karakteristik fotonları dalga boylarına göre ayırmak için tek (single) kristal tarafından kırınım olayını esas alır. WDXRF Spektrometrelerin element aralı 1 berilyumdan uranyuma uzanabilirken [25], tercihe göre sadece programlanmı oldukları elementleri de ölçebilir. Tüm bu nedenlerden dolayı çimento sektöründe çokça tercih edilen XRF türü WDXRF' dir. Çizelge 2.3.3' de ba lıca parametreler kar ıla tırmalı olarak verilmi tir [28-48].

Çizelge 2.3.3 EDXRF ve WDXRF parametrelerinin kar ıla tırılması

PARAMETRE	EDXRF	WDXRF
Elemental Aralık	Sodyumdan Uranyuma	Berilyumdan Uranyuma
Dedekte Sınırı	A ır metallere uygun, hafif elementlere çok uygun de il	Berilyum ve tüm a ır elementler için uygun
Hassasiyet	A ır metallere uygun, hafif elementlere çok uygun de il	Hafif elementlere uygun, a ır elementlere çok uygun
Çözünürlük	A ır metallere uygun, hafif elementlere çok uygun de il	Hafif elementlere uygun, a ır elementlere daha az uygun
Fiyat	Nispeten daha az pahalı	Nispeten pahalı
Güç Sarfıyatı	5.....1000 W	200.....4000 W
Enerji Aralı ı	125 eV' den 5,9 keV' e	100 eV' den 5,9 keV' e
FWHM	230 eV' den 20 keV' e	300 eV' den 20 keV' e
Ölçüm	E zamanlı	Sıralı / E zamanlı
Kritik Hareketli Parçalar	Yok	Kristal, gonyometre
Ortam	LN2, Peltier	Sabit sıcaklık
Sinyal Üretici	Ön yükseltici, yükseltici	Yükseltici
Sayma Oranı	Tam bir spektrumun olu ması için 50×10^3 sayma s^{-1}	Her element için 500×10^3 sayma s^{-1}
Sayma Zamanı	10-4000 s	10-4000 s
Ayrıcı	PIN yarı iletken	Kristal, Çoklu tabaka

2.3.4 Literatürde XRF yöntemi ile yapılan bazı çalışmalar

X-ışını floresan analizi (XRF) enstrümantal analiz tekniklerinden olup, her çeşit numuneden, sıvı, katı ve toz farkı olmadan elementel analiz yapmak için kullanılan en iyi analitik yöntemlerden birisidir.

X-ışınları floresan tekniği, genel olarak foton-madde etkileşimi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesine başlı olarak uygulanan bir tekniktir.

Literatürde, çimento bileşenlerinin analizinde XRF ile ilgili çalışmalar vardır fakat yeterli değildir. Numune hazırlama tekniği çalışmalara pek rastlanmamakla beraber kalite artırıcı çalışmalar ise yeni yeni yapılmaya başlanmıştır. Eski çalışmalar ise genellikle XRF ile diğer yöntemlerin, özellikle ICP-OES yönteminin karşılaştırılması esasına dayanmaktadır. Oysa ki Yüksek hassasiyette analiz ve kolay numune hazırlayla XRF, çimentonun kimyasal kompozisyon analizlerinin vazgeçilmez unsurudur. ASTM C114-11 çimento standartında yaygın kimyasal analiz prosedürleri tanımlanırken, XRF spektrometresi için hızlı test metodu demektedir [29].

Hannaker [30] vd. çeşitli jeolojik örneklerin analizlerinde ICP-OES ile XRF metodları ile karşılaştırılmasını çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada geniş konsantrasyon aralığında çok sayıda elementi karşılaştırarak benzer sonuçlar bulunduğunu ve birçok elementin analizinde ICP-OES ile XRF'in tekrarlanabilir analiz değerlerini verdiğini bildirmişlerdir. Marina ve Lopez [31] seramik hammaddelerindeki fosfor miktarlarını XRF ve ICP yöntemleri ile karşılaştırmışlardır. Her iki metotla tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek açısından benzer sonuçlar bulunduğunu rapor etmişler ve XRF'in örnek hazırlamada daha az hataya yol açması nedeniyle hassasiyetinin daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Bolu çimento fabrikasında online analizörlü sistemin kurulum öncesi ve sonrası alınan farin numunelerinin XRF analizi yapılmış, standart sapma değerleri incelenmiştir. XRF sonuçlarına göre farinde yapılan düzeltmelerle kalitede %40 oranında iyileşme olduğu gözlemlenmiştir. Arın [37] modifiye edilmiş klasik eberhart tipi fırınlarda kireç üretimini incelemiştir, farklı sıcaklıklardan pişmiş kireç taşı örneklerinin XRF analizleriyle aktif kireç tayin hesaplaması yapmıştır. Kierzek [38] vd. kömür ve küldeki karbon oranını WDXRF yöntemiyle karşılaştırmışlar, numune hazırlama kolaylığı ve zaman tasarrufunun yöntemin en önemli avantajları olduğunu vurgulamışlardır. Gollman [39] vd. çimento matrisi içindeki kuru su stabilizasyonunu

incelemi . XRF verileriyle kur un oranlarında istatistiksel ili kiler kurmu lardır. Yeni çalı malar ise daha çok varolan katkıları yerine alternatif katkıları geli tirmek üzere gerçeikle tirilmi tir. Moon [40] vd. portland çimentosunun beton haline geldikten sonra klorür kaynaklı bozulmalarını önlemek için kalsine katmanlı çift hidroksitler kullanarak fizibilitesini ara tırmı lardır. Fickian modelini kullanarak, çimento matrisi ile çift katmanlı hidroksitlerin simülasyonunu olu turmu lardır. Sonuçları XRF klor haritası üzerinden kar ıla tırmı lardır. Picanco [41] vd. mekanik ve minerolojik özelliklerini geli tirmek için portland çimentosuna katılan aktive edilmi puzolonik zeolitik kum ta ının uygun reçete miktarını ara tırmı lar, kimyasal ve minerolojik analizlerini XRF yardımıyla gerçeikle tirmi lerdir. Pavlik [42] vd. çimento harç çalı malarında silika kum yerine belli oranda evsel atıkların yanmasıyla elde edilmi külü kullanmayı denemi lerdir. % 40 oranında kullanılan külün suyun donma direncini arttırdı ını gözlemleni lerdir. Yaptıkları çalı manın kantitatif analizinde XRF yöntemini kullanmı lardır. Pokorny [43] vd. çimento esaslı kompozitlerde karma seramik toz uygulamasını ara tırmı , çimentoya eklenen karma seramik tozlarının kimyasal kompozisyonunu XRF yöntemiyle analiz etmi , sonucunda çimento kompozitlerin ısı dayanımlarının büyük oranda arttı ını bildirmi lerdir. Wang [44] vd. klinker üretiminde hammadde olarak kullanılan kalkerden elde edilen CaO yerine kalsiyum karbitten elde edilen CaO' i kullanmı lardır. XRF analizlerine göre kalsiyum karbittinde kalker kadar ba arılı oldu u kanısına varmı lardır. Lima [45] vd. fosfojipsiyumun klinkerle me sıcaklı ında portland çimentosuna etkisini ara tırmı , kimyasal, minerolojik analizlerinde XRF'den faydalanmı tır. Çimentonun tüm proseslerinin ayrı ayrı incelendi i, aralarında istatistiksel ili kilerin kuruldu u XRF analizlerine literatürde rastlanmamı tır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 X-I ını Floresan Spektroskopide Numune Hazırlama Yöntemleri

X-I ını floresan spektroskopide numune hazırlama metotları analiz sonuçlarını do rudan etkilemektedir (Bertin 1975). Bu nedenle numune hazırlama yüksek hassasiyet gerektiren önemli bir i lemdir. deal bir numune, tekrar olu turabilirlik, homojenlik, yüzey düzensizliklerinden arınımlık, belli bir kalınlık ve uygun tane boyutu gibi özellikleri ta ımalıdır.

Her ne kadar X-I ını floresan analizi, her çe it numuneden sıvı [49-50] , katı [51-52] ve toz [53] farkı olmadan elementel analiz yapmak için tercih edilen en iyi analitik yöntemlerden biri olsa da, numune hazırlama tekni i analizi yapılacak malzemeye göre de i iklik göstermektedir. X-I ını floresan analizi yapılan tüm bu malzemelerin faz sınıflandırılması yapıldı ında ortaya dört çe it numune hazırlama tekni i çıkmaktadır. Bunlar; Toz pellet numune, eriti (füzyon) numune, sıvı numune ve az miktardaki toz numuneler için mylar film [54].

Çimento kalite analizlerinde daha çok toz pellet numune ve eriti numune tekni i tercih edilmektedir. Bu iki tekni i kendi aralarında kıyasladı ımızda ise eriti numune hazırlama tekni i, homojenlik ve hata etkilerini minimum seviyeye indirme gibi özellikleriyle toz pellet numune hazırlama tekni inin önüne geçmektedir. Yılmaz [32] çimento klinkerinin ana oksit bile enlerinin XRF ile saptanmasında toz ve eriti numuneleri kar ıla tırmı , eriti numunelerin klasik kimyasal analiz yöntemine daha yakın sonuçlar verdi ini saptamı tır. Ayrıca XRF analizlerinde ortaya çıkan hataların ço unlukla örnek hazırlamaktan kaynaklandı ı belirtmi tir.

Demir [33-34] vd. WDXRF spektroskopide tablet numune hazırlamada hata etkilerini incelemi , parçacık büyüklü ünün, basıncın ve karı ım süresinin analiz sonuçlarına ne derecede etki etti i tespit etmi lerdir. Numune analiz sonuçlarına, hazırlama artlarının de i imi yanında hazırlanma esnasındaki ve cihazdaki sapmalarında etki etti ini belirtmi lerdir.

Blank [35] vd. do al malzemelerin XRF analizinde numune hazırlamadan kaynaklanan hataların en ba ında homojenizasyonu tam sa lanamayan pellet numunelerin geldi ini saptamı lardır. Bu nedenle XRF analizlerinde en ideal numune hazırlama metodununun eriti oldu unu bildirmi lerdir.

Coedo [36] vd. ferrotitanyum, ferroniobiyum ve ferrovadyumda majör ve minör elementleri pellet numune ve eriti numune örnekleriyle karıla tırmalı olarak analiz etmi , eriti yöntemiyle hazırlanan numunelerde standart sapmanın daha düşük oldu u sonucuna varmışlardır. Tüm bu nedenlerden dolayı bu çalışmada eriti numune hazırlama tekni i tercih edilmiştir.

3.2 Eriti Numune Hazırlama

Çalışmanın temelini dört procesten alınan numunelerin X-I ışını floresan analizi oluşturdu u için hammadde hazırlamadan kalker (ekil 3.2.a), de irmen çıkı ından farin (ekil 3.2.b), fırın çıkı ından klinker (ekil 3.2.c) ve nihai ürün olarak ise CEM I (ekil 3.2.d) türü çimento numunesi Bursa Çimento Fabrikası üretim proseslerinden alındı. CEM I numunesi hariç di er numuneler, tane boyutlarının küçültülmesi için Herzog marka (850 devir/dk) valsli de irmende ö ütmeye tabi tutuldu. Kalker ve farin 1 dk, klinker ise 2 dk süreyle ö ütüldü (ekil 3.2.1).



(a) Kalker



(b) Farin



(c) Klinker



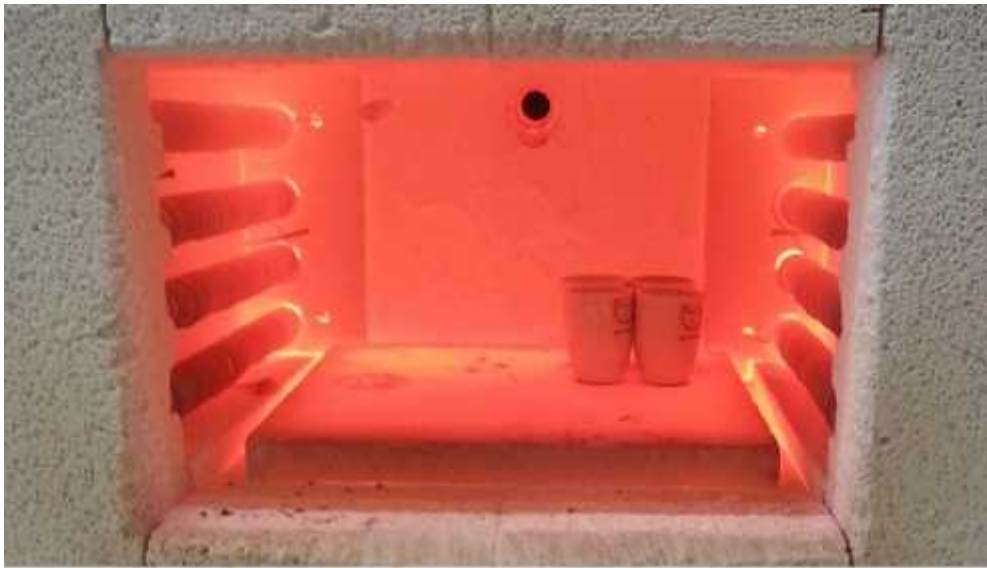
(d) CEM I

ekil 3.2 Dört procesten alınan numuneler



ekil 3.2.1 Valsi de irmende ö ütülen klinker, farin ve kalker numuneleri

Mettler AE 200 marka hassas terzi (standart sapma 0,1 mg) yardımıyla her bir numuneden 2 gram tartılarak, Protherm marka 011267 seri no' lu etüvde 950⁰ C' de 1 saat süreyle Haldenwanger marka %95 platin %5 altın bile iminden olu an seramik krozelar içerisinde numunelerin nemini atması sa landı (ekil 3.2.2). Etüv çıkı ı sonrası her bir numune tekrar tartılarak kızdırma kaybı hesaplandı. Yine her birinden 1gram tartılan numune 1/8 oranında (Numune/Flux) Fluxana marka Di Lityum Tetraborat flux ile karı tırıldı. Flux ve proses numuneleri karı ımı, Vulcan marka eriti cihazında 1600⁰ C' de 8 dakika eriti i lemeye tabi tutuldu (ekil 3.2.3). Tüm bu i lemler dört prosesten alınan on numune ile toplam kırk kez tekrarlandı (Çizelge 3.2.a.b.c.d.e.f.g.h.i.i.j.k).

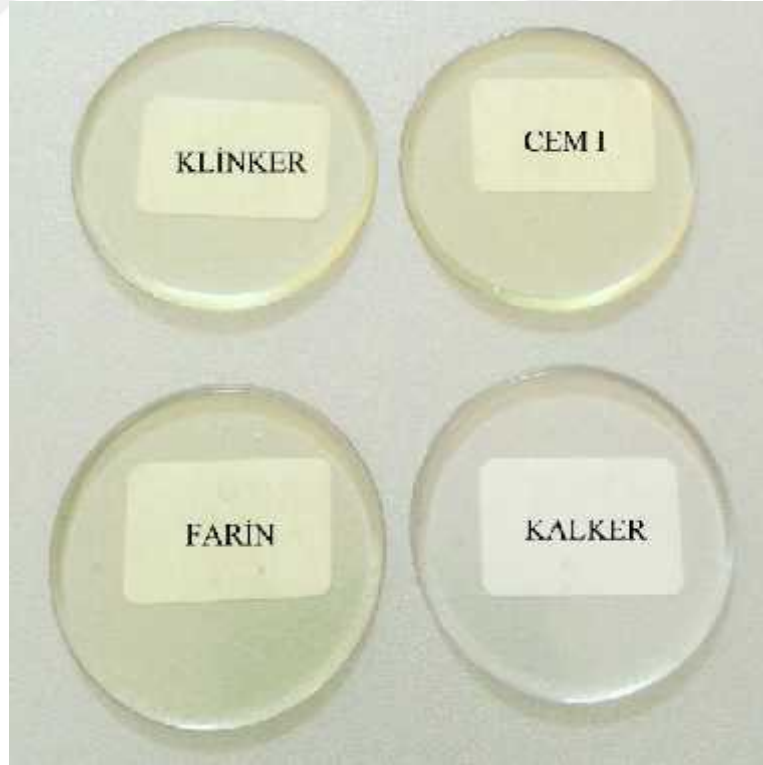


ekil 3.2.2 Etüvde kroze içinde 950⁰C' de nemini atan numuneler

Daha sonra farklı eriti sıcaklıklarının (1600°C 'nin üstünde ve altında) numuneler üzerindeki etkisini incelemek için, eriti cihazı 1400°C ve 1700°C' ye getirilerek yine dört prosesten alınan be numune ile toplamda yirmi numune hazırlandı (ekil 3.2.4).



ekil 3.2.3 Eriti cihazında 1600⁰ C' de eriti i lemne tabi tutulan numuneler



ekil 3.2.4 Eriti i lemne tabi tutulmu dört prosese ait numuneler

Çizelge 3.2.a 1600⁰C' de Kalker Eriti Numune Hazırlama artları

KALKER	Etüv Sıcaklı 1 (°C)	Etüv Süresi (saat)	Kızdırma Kaybı (%)	Flux Oranı	Eriti Sıcaklı 1 (°C)	Eriti Süresi (dakika)
1.Kalker	950	1	43,04	1/8	1600	8
2.Kalker	950	1	43,06	1/8	1600	8
3.Kalker	950	1	43,05	1/8	1600	8
4.Kalker	950	1	43,02	1/8	1600	8
5.Kalker	950	1	42,96	1/8	1600	8
6.Kalker	950	1	43,00	1/8	1600	8
7.Kalker	950	1	43,00	1/8	1600	8
8.Kalker	950	1	42,99	1/8	1600	8
9.Kalker	950	1	42,95	1/8	1600	8
10.Kalker	950	1	42,96	1/8	1600	8

Çizelge 3.2.b 1600⁰C' de Farin Eriti Numune Hazırlama artları

FAR N	Etüv Sıcaklı 1 (°C)	Etüv Süresi (saat)	Kızdırma Kaybı (%)	Flux Oranı	Eriti Sıcaklı 1 (°C)	Eriti Süresi (dakika)
1.Farin	950	1	35,01	1/8	1600	8
2.Farin	950	1	35,06	1/8	1600	8
3.Farin	950	1	35,00	1/8	1600	8
4.Farin	950	1	35,03	1/8	1600	8
5.Farin	950	1	34,97	1/8	1600	8
6.Farin	950	1	35,00	1/8	1600	8
7.Farin	950	1	34,99	1/8	1600	8
8.Farin	950	1	35,05	1/8	1600	8
9.Farin	950	1	34,98	1/8	1600	8
10.Farin	950	1	35,02	1/8	1600	8

Çizelge 3.2.c 1600⁰C' de Klinker Eriti Numune Hazırlama artları

KL NKER	Etüv Sıcaklı 1 (°C)	Etüv Süresi (saat)	Kızdırma Kaybı (%)	Flux Oranı	Eriti Sıcaklı 1 (°C)	Eriti Süresi (dakika)
1.Klinker	950	1	0,31	1/8	1600	8
2.Klinker	950	1	0,32	1/8	1600	8
3.Klinker	950	1	0,30	1/8	1600	8
4.Klinker	950	1	0,33	1/8	1600	8
5.Klinker	950	1	0,32	1/8	1600	8
6.Klinker	950	1	0,32	1/8	1600	8
7.Klinker	950	1	0,33	1/8	1600	8
8.Klinker	950	1	0,31	1/8	1600	8
9.Klinker	950	1	0,30	1/8	1600	8
10.Klinker	950	1	0,34	1/8	1600	8

Çizelge 3.2.d 1600⁰C' de CEM I Eriti Numune Hazırlama artları

CEM I	Etüv Sıcaklı 1 (°C)	Etüv Süresi (saat)	Kızdırma Kaybı (%)	Flux Oranı	Eriti Sıcaklı 1 (°C)	Eriti Süresi (dakika)
1.CEM I	950	1	3,54	1/8	1600	8
2.CEM I	950	1	3,54	1/8	1600	8
3.CEM I	950	1	3,65	1/8	1600	8
4.CEM I	950	1	3,57	1/8	1600	8
5.CEM I	950	1	3,52	1/8	1600	8
6.CEM I	950	1	3,58	1/8	1600	8
7.CEM I	950	1	3,58	1/8	1600	8
8.CEM I	950	1	3,55	1/8	1600	8
9.CEM I	950	1	3,60	1/8	1600	8
10.CEM I	950	1	3,52	1/8	1600	8

Çizelge 3.2.e 1400⁰C' de Kalker Eriti Numune Hazırlama şartları

KALKER	Etüv	Etüv	Kızdırma	Flux	Eriti	Eriti
	Sıcaklı 1 (⁰ C)	Süresi (saat)	Kayıbı (%)	Oranı	Sıcaklı 1 (⁰ C)	Süresi (dakika)
1.Kalker	950	1	42,90	1/8	1400	8
2.Kalker	950	1	42,94	1/8	1400	8
3.Kalker	950	1	42,92	1/8	1400	8
4.Kalker	950	1	42,83	1/8	1400	8
5.Kalker	950	1	42,85	1/8	1400	8

Çizelge 3.2.f 1400⁰C' de Farin Eriti Numune Hazırlama şartları

FAR N	Etüv	Etüv	Kızdırma	Flux	Eriti	Eriti
	Sıcaklı 1 (⁰ C)	Süresi (saat)	Kayıbı (%)	Oranı	Sıcaklı 1 (⁰ C)	Süresi (dakika)
1.Farin	950	1	34,58	1/8	1400	8
2.Farin	950	1	34,53	1/8	1400	8
3.Farin	950	1	34,51	1/8	1400	8
4.Farin	950	1	34,48	1/8	1400	8
5.Farin	950	1	34,55	1/8	1400	8

Çizelge 3.2.g 1400⁰C' de Klinker Eriti Numune Hazırlama şartları

KL NKER	Etüv	Etüv	Kızdırma	Flux	Eriti	Eriti
	Sıcaklı 1 (⁰ C)	Süresi (saat)	Kayıbı (%)	Oranı	Sıcaklı 1 (⁰ C)	Süresi (dakika)
1.Klinker	950	1	0,11	1/8	1400	8
2.Klinker	950	1	0,10	1/8	1400	8
3.Klinker	950	1	0,13	1/8	1400	8
4.Klinker	950	1	0,12	1/8	1400	8
5.Klinker	950	1	0,10	1/8	1400	8

Çizelge 3.2.h 1400⁰C' de CEM I Eriti Numune Hazırlama şartları

	Etüv Sıcaklığı (⁰ C)	Etüv Süresi (saat)	Kızdırma Kaybı (%)	Flux Oranı	Eriti Sıcaklığı (⁰ C)	Eriti Süresi (dakika)
1.CEM I	950	1	3,10	1/8	1400	8
2.CEM I	950	1	3,03	1/8	1400	8
3.CEM I	950	1	3,09	1/8	1400	8
4.CEM I	950	1	3,07	1/8	1400	8
5.CEM I	950	1	3,05	1/8	1400	8

Çizelge 3.2.ı 1700⁰C' de Kalker Eriti Numune Hazırlama şartları

	Etüv Sıcaklığı (⁰ C)	Etüv Süresi (saat)	Kızdırma Kaybı (%)	Flux Oranı	Eriti Sıcaklığı (⁰ C)	Eriti Süresi (dakika)
1.Kalker	950	1	42,85	1/8	1700	8
2.Kalker	950	1	42,85	1/8	1700	8
3.Kalker	950	1	42,85	1/8	1700	8
4.Kalker	950	1	42,85	1/8	1700	8
5.Kalker	950	1	42,85	1/8	1700	8

Çizelge 3.2.i 1700⁰C' de Farin Eriti Numune Hazırlama şartları

	Etüv Sıcaklığı (⁰ C)	Etüv Süresi (saat)	Kızdırma Kaybı (%)	Flux Oranı	Eriti Sıcaklığı (⁰ C)	Eriti Süresi (dakika)
1.Farin	950	1	34,51	1/8	1700	8
2.Farin	950	1	34,51	1/8	1700	8
3.Farin	950	1	34,51	1/8	1700	8
4.Farin	950	1	34,51	1/8	1700	8
5.Farin	950	1	34,51	1/8	1700	8

Çizelge 3.2.j 1700⁰C’ de Klinker Eriti Numune Hazırlama artları

KL NKER	Etüv	Etüv	Kızdırma	Flux	Eriti	Eriti
	Sıcaklı 1	Süresi	Kaybı	Oranı	Sıcaklı 1	Süresi
	(⁰ C)	(saat)	(%)		(⁰ C)	(dakika)
1.Klinker	950	1	0,10	1/8	1700	8
2.Klinker	950	1	0,10	1/8	1700	8
3.Klinker	950	1	0,10	1/8	1700	8
4.Klinker	950	1	0,10	1/8	1700	8
5.Klinker	950	1	0,10	1/8	1700	8

Çizelge 3.2.k 1700⁰C’ de CEM I Eriti Numune Hazırlama artları

CEM I	Etüv	Etüv	Kızdırma	Flux	Eriti	Eriti
	Sıcaklı 1	Süresi	Kaybı	Oranı	Sıcaklı 1	Süresi
	(⁰ C)	(saat)	(%)		(⁰ C)	(dakika)
1.CEM I	950	1	3,05	1/8	1700	8
2.CEM I	950	1	3,05	1/8	1700	8
3.CEM I	950	1	3,05	1/8	1700	8
4.CEM I	950	1	3,05	1/8	1700	8
5.CEM I	950	1	3,05	1/8	1700	8

3.3 WDXRF Ölçümleri

Bu çalı mada iki adet X-I ını Floresan Spektrometresi kullanılmı tır. Biri Bursa Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisli i Laboratuvarı’ nda bulunan Rigaku Supermini 200 Dalga Boyu Ayrımlı X-I ını Floresan Spektrometresi (WDXRF) (ekil 3.3.a), di eri ise Bursa Çimento Fabrikası Kalite Kontrol Laboratuvarlarından X-I ını Laboratuvarı’ nda bulunan Thermo Scientific ARL 9900 Dalga Boyu Ayrımlı X-I ını Floresan Spektrometresidir (WDXRF) (ekil 3.3.b).

Rigaku Supermini 200, hafif elementlerden a ır elementlere (Oksijenden Uranyuma), ppm seviyesinden %100 konsantrasyona geni bir yelpazede yüksek hassasiyette elementel analiz yapabilen WDXRF cihazıdır.

Thermo Scientific ARL 9900 ise, iki ayrı X-I ını teknolojisini X-I ını kırınımı (XRD) ve X-I ını floresan (XRF) spektrometresini tek bir cihazda bulmaktadır. ki özelli i birarada kullanmanın avantajı ise, cihazın XRF kısmı bordan uranyuma bir numunenin elementel miktarını belirlerken (örne in Ca konsantrasyonu), XRD kısmı ise yapılan analizi bir adım ileriye ta ıyarak fazlar ve kristal yapılar (örne in CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂) hakkında bilgi vermektedir.

Thermo Scientific ARL 9900 dalga boyu ayrımlı X-I ını floresan spektrometresine sahiptir ve bu çalı mada cihazın XRF kısmı kullanılmı tır. Rigaku Supermini 200 WDXRF yarı kantitatif analiz yaparken Thermo Scientific ARL 9900 WDXRF kalitatif ve kantitatif analiz yapmaktadır.



ekil 3.3.1 Rigaku Supermini 200 WDXRF



ekil 3.3.2 Thermo Scientific ARL 9900 WDXRF

Bu çalı mada her iki WDXRF spektrometresinde aynı numunelerin ölçümü yapıldı. Thermo Scientific ARL 9900 WDXRF spektrometresinin sonuçları Rigaku Supermini

200 WDXRF Spektrometresinin sonuçları ile karşılaştırıldı. WDXRF spektrometre sistemi ünitelerden oluşur.

3.3.1 Ana ünite

Ana ünite numune de i tirici ve numune odasından meydana gelmektedir.

Numune De i tirici: Analizi yapılacak numunelerin tutucular yardımıyla dizildi i kısımdır. Bu çalışmada kullanılan Rigaku Supermini 200 WDXRF cihazı yüksekli i 33 mm, çapı 44 mm olan 12 adet (ekil 3.3.1.1.a), Thermo Scientific ARL 9900 WDXRF cihazı ise; yüksekli i 40 mm, çapı 60 mm olan 12 adet numune tutucusuna (ekil 3.3.1.1.b) sahiptir. Kontrol ünitesinden verilen komuta göre sensör yardımıyla istenilen numaralı numune, numune de i tiriciden otomatik olarak çağırılır [55].



ekil 3.3.3 Rigaku Supermini 200 WDXRF numune de i tiricisi [56]



ekil 3.3.4 Thermo Scientific ARL 9900 WDXRF numune de i tiricisi

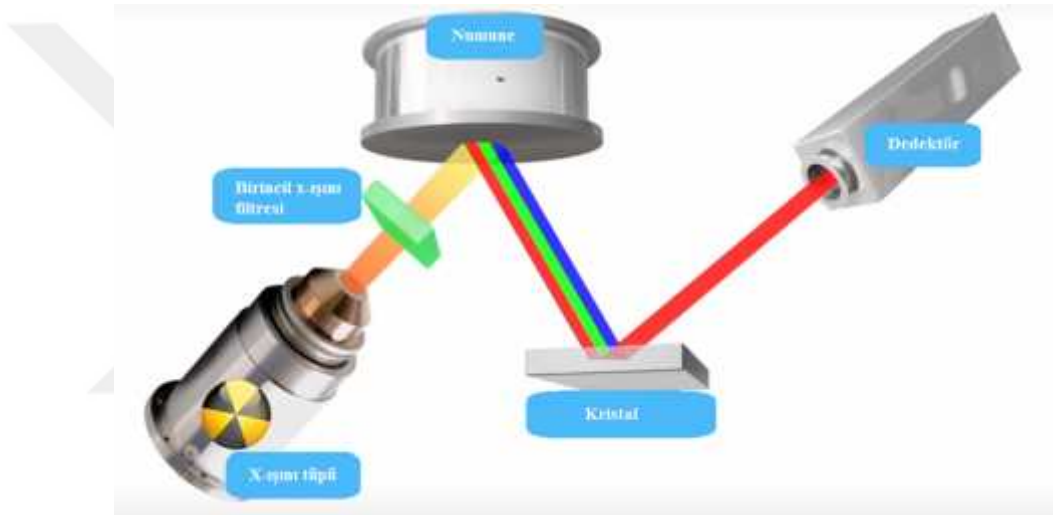
Numune Odası: Bu kısım numune hazırlama odası ve analiz odasından meydana gelmektedir. Numune yüklenirken veya alınırken, X-I ını ve analiz odasının vakum altında olması gereklidir (Katı ve pellet numuneler için vakum, sıvı ve toz numuneler

için helyum gazı ortamı olu turulmalıdır [56]). Numune hazırlama odasında vakuma alınan numune, analiz odası yardımıyla uygun X-I ını ölçüm pozisyonuna ta ınır.

3.3.2 Spektroskopik oda

Spektroskopik oda, floresan X-I ınlarını sayan ve analiz eden optik sistemden olu maktadır.

Optik sistemin bile enleri ise; Birincil filtre, diyafram, yarık (slit), so urucu (attenuator), kristal ve sayaçtır (ekil 3.3.2).



ekil 3.3.5 WDXRF spektroskopik oda [56]

Birincil (Primer) X-I ını Filtresi

X-I ını tüpü ve numune arasında bulunur (Resim 3.3.2). Görevi X-I ını tüpünden gelen sürekli veya karakteristik X-I ınlarını azaltmaktır. Ayrıca temel saymayı azaltmak için de kullanılır.

Diyafram

Bu mekanizmanın görevi, numuneden sayaca gelen X-I ınlarını saymak, numune tutucu ve di er kısımlardan gelen X-I ınlarını engellemektir. Farklı X-I ını tüpleri (Kenar pencereli ve uçtan pencereli) için farklı çaplarda hazırlanmaktadır (0.5, 1.3, 10, 20, 25, 30, 35 mm) [55].

Yarık (Slit, Kolimatör)

Numuneden gelen floresans X-1 ınlarının da ılması önlemek ve paralel u haline getirmek için kullanılır. Ayrıca etkin bir rezolüsyon sa lamak için yarık tipi de i tirilerek spektral çizgiler için açılal konum ayarlanabilir. Spektral çizgiler üst-üste bindi i zaman yüksek rezolüsyonlu (ince yarıklı) bir yarık kullanılarak giri im azaltılabilir [55].

So urucu (Attenuator)

Sayısı do rusal sayma aralı ını a an yüksek konsantrasyonlu numunelerin analizi için sayaçta sayılan x-1 ınlarını yakla ık 1/10 oranında azaltan mekanizmadır.

Kristal

Kristal, WDXRF' i EDXRF' den ayıran en önemli bile endir. EDXRF' de numuneden çıkan floresan ı ını direkt dedektör tarafından algılanırken, WDXRF' de numuneden çıkan floresan ı ını kristal üzerinden kırıldıktan sonra sayaç tarafından algılanır. Kristal numune ile sayaç arasındadır. Analiz kristali Bragg formülüne göre kırınımı gerçekleştirir.

Rigaku Süpermini 200 cihazı üçlü kristal de i tiriciye sahiptir. LiF(200) ve PET sürekli kullanılırken RX25 ve Ge opsiyoneldir (ekil 3.3.2.5).

KRİSTAL	ATOM NUMARALARI									
	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90
LiF (200)			²² Ti	[Bar]						⁹² U
PET		¹³ Al	[Bar]	²¹ Sc						
RX25	⁸ O	[Bar]	¹² Mg							
Ge		¹⁵ P	[Bar]	²¹ Sc						

ekil 3.3.6 Rigaku Supermini 200 WDXRF kristalleri [29]

Sayaç (Dedektör)

Sayaç (Dedektör), foton enerjisini elektrikselsel pulsa dönüştüren parçadır. Sayma sistemi olarak gazlı sayaçlar (PC), sintilasyon sayaçları (SC) ve yarı iletken sayaçlar kullanılır [55]. Rigaku Süpermini 200 WDXRF sisteminde yüksek hassasiyette ölçüm yapmak amacıyla ağır elementler için sintilasyon sayacı (SC), hafif elementler için gaz akımlı orantılı sayaç (PC) bulunmaktadır [56]. Aynı sayaçlar Thermo Scientific ARL 9900’de de bulunmaktadır [57]. Kristal ve sayaç dalga boyu aralığına göre seçilir.

3.3.3 Isı ayarlayıcı

WDXRF cihazları EDXRF cihazlarına göre daha fazla sayım oranına (kırınım sayısı) sahip olduğu için analiz esnasında daha çok güç harcar. Bu da ısı ayarlayıcı sisteminin bu cihazlarda ne denli önemli olduğunu gösterir. Birçok WDXRF cihazı X-I ını tüpü soğutucusu ve termostatik kontrollü cihaz soğutucusu kullanır [58]. Bu soğutucuların özellikleri tüpün tipine ve tüpün gücüne bağlı olarak değişir. Su soğutmalı ve hava soğutmalı olmak üzere iki soğutma yöntemi vardır. Su soğutmalılarda ısı değişimi için su kullanılırken, hava soğutmalılarda ise ısı değişimi için elektrik fanı kullanılır [55]. Thermo Scientific ARL 9900 su soğutmalı, Rigaku Supermini 200 hava soğutmalıdır.

3.3.4 Vakum sistemi

Vakum sistemi rotary pompalardan (RP) oluşur. İki rotary pompalı ve otomatik basınç kontrollü olmak üzere iki tip vakum sistemi vardır.

3.3.5 Kontrol ünitesi

Kontrol ünitesi sayma sistemi ve veri işleme sistemi olmak üzere iki birimden oluşmaktadır. Sayma sistemi, sayaca uygulanan yüksek voltajı sağlayan, sayaçtan gelen sinyalleri seçen ve yükselten PHA tarafından ayrılan X-I ını sinyallerini sayan sistemdir. Veri işleme sistemi ise, bilgisayar yazıcısı gibi dış donanımlardan oluşur. Sistemi kontrol eder ve analiz sonuçlarını verir.

3.3.6 X-I ını sayma sistemi

X-I ını sayma sistemi üç bileşenlerden oluşur; sayaca uygulanan yüksek voltajı sağlayan “Sayaç Yüksek Voltaj Kaynağı”, sayaçtan gelen sinyalleri seçen ve yükselten “Puls Yükseklik Analizörü (PHA)”, PHA tarafından ayrılan X-I ını sinyallerini sayan “Sayma Ünitesi”.

Sayaçtan gelen sinyalleri seçip yükselten Puls Yükseklik Analizörüyle yapılmı olan kalibrasyon ayarı gaz akı lı orantılı sayaç (PC) için ekil 3.3.6.a ve sintilasyon sayacı için ekil 3.3.6.b verilmi tir.

3.3.7 Veri i leme ünitesi

Veri i leme ünitesi bilgisayar, yazıcı vb. dı donanımlardan olu ur. Bu ünitenin görevi, sistemi kontrol etmek ve analiz sonuçlarını vermektir. Sistemde özel bir yazılım (Rigaku Supermini 200 için SQX, Thermo Scientific ARL 9900 için OXSAS) programı kullanılır.

3.3.8 Numune inceleme artları

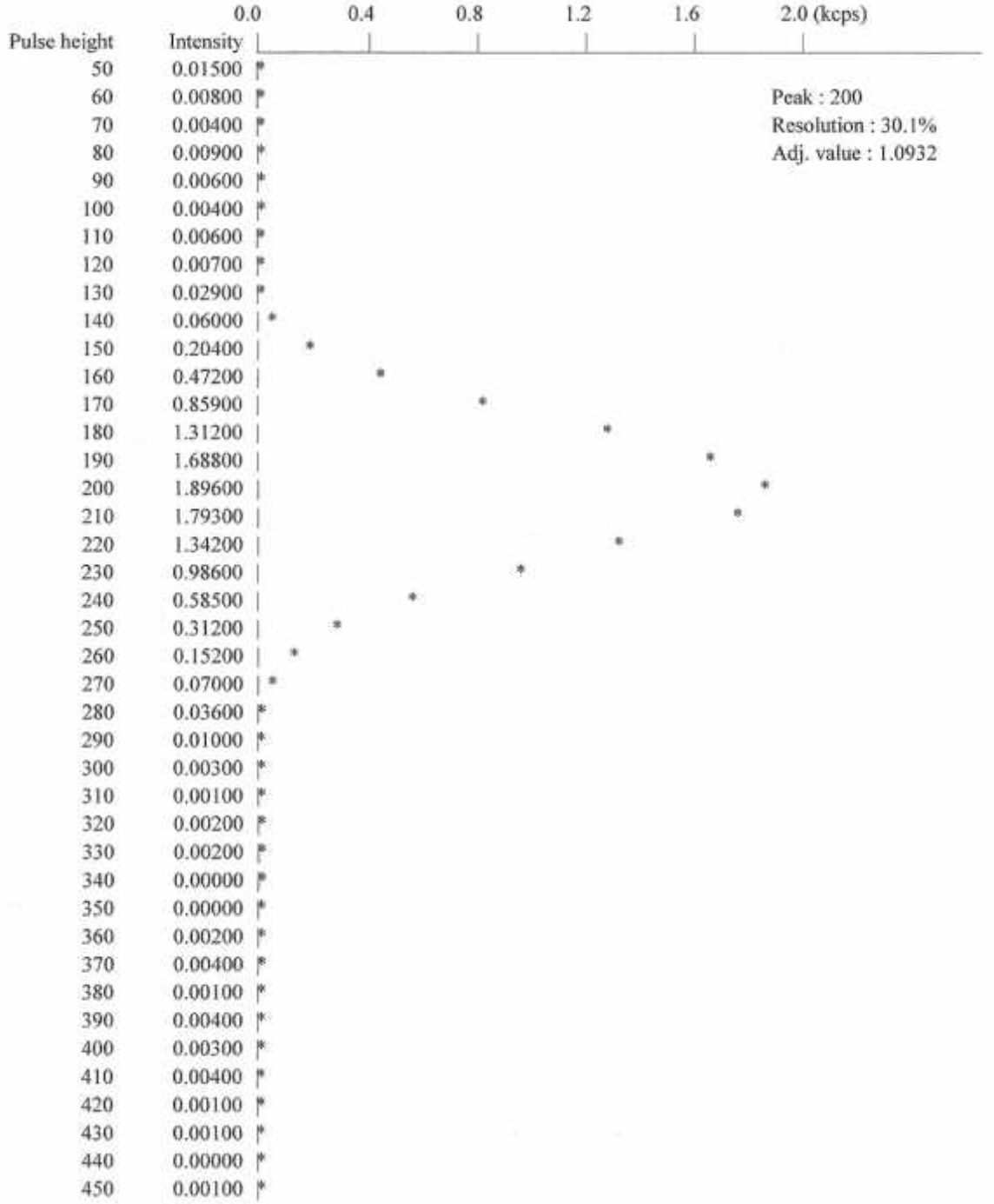
Kullandı ımız yazılım programlarıyla ve uyguladı ımız kalitatif analiz programıyla inceleyece imiz elementlerin analiz artları belirlenebilir. (Çizelge 3.3.8).

Bu artlar altında analiz edilen numunenin kalitatif analiz hesaplama sonuçları ekil 3.3.8.a, pik tanımlama sonuçları ekil 3.3.8.b ve iddet-2 pik grafikleri ekil 3.3.8.c'de verilmi tir.

Çizelge 3.3.8 ncelenen elementlerin analiz artları (Rigaku Supermini 200)

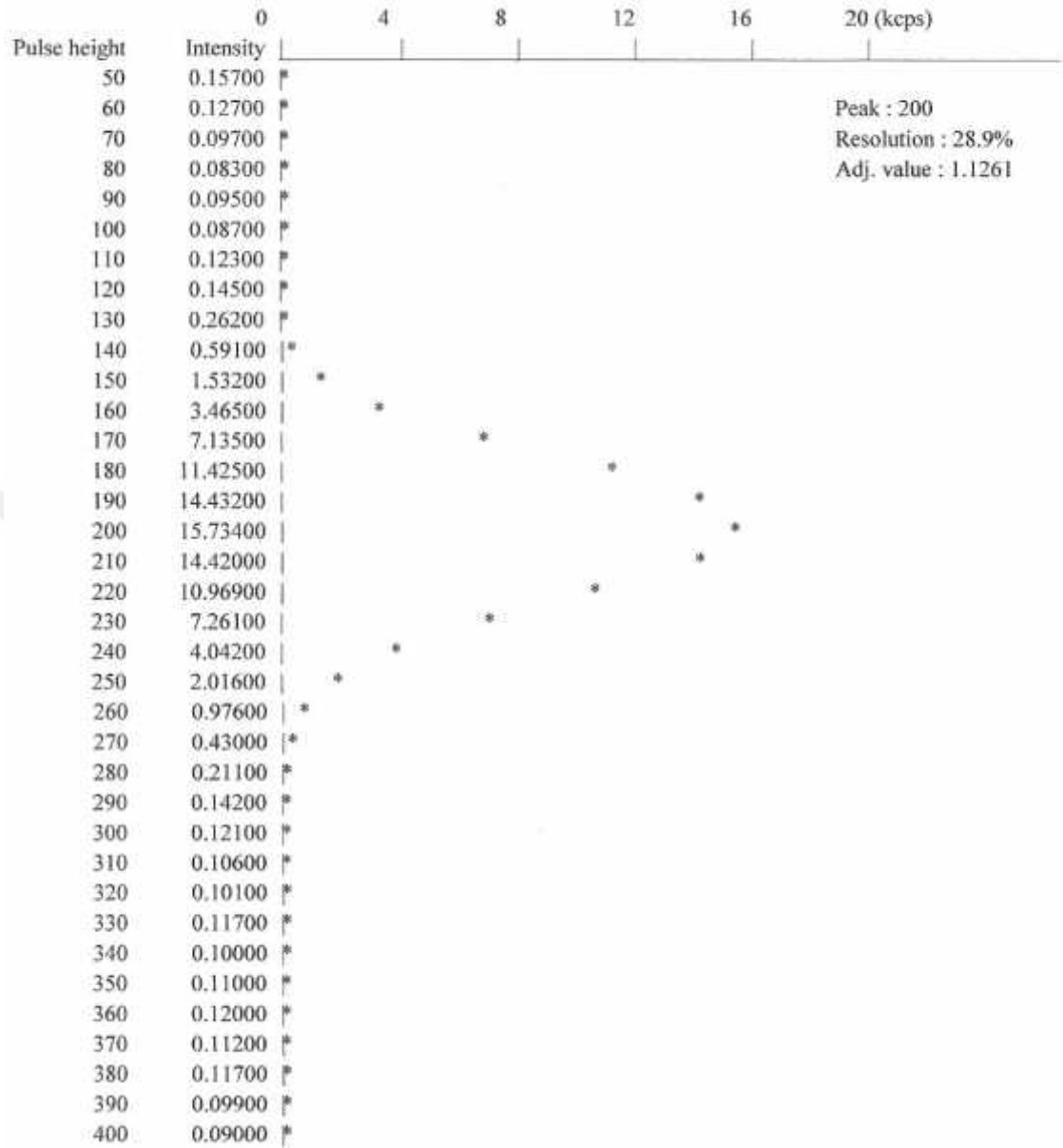
SPEKTRUM	Kütüphane	Hedef	Kv-Ma	Filtre	Slit	Kristal	Dedektör	PHA
A ır Elementler	Standart	Pd	50-4.00	OUT	Std	LiF	SC	0,2
A ır Elementler (1)	Std-Zr	Pd	50-4.00	Zr	Std	LiF	SC	0,4
Ca-KA	Standart	Pd	50-4.00	OUT	Std	PET	PC	0,4
K-KA	Standart	Pd	50-4.00	OUT	Std	PET	PC	0,4
Cl-KA	Standart	Pd	50-4.00	OUT	Std	PET	PC	0,4
S-KA	Standart	Pd	50-4.00	OUT	Std	PET	SC	0,2
P-KA	Standart	Pd	50-4.00	OUT	Std	PET	PC	0,4
Si-KA	Standart	Pd	50-4.00	OUT	Std	PET	PC	0,2
Al-KA	Standart	Pd	50-4.00	OUT	Std	PET	PC	0,8
Mg-KA	Standart	Pd	50-4.00	OUT	Std	RX25	PC	0,4
Na-KA	Standart	Pd	50-4.00	OUT	Std	RX25	PC	0,8
F-KA	Standart	Pd	50-4.00	OUT	Std	RX25	PC	0,8

Position Type Application Sample name Date
12 PHA adjustment PC Brown 2016- 2-25 13:43



ekil 3.3.7 Puls yükseklik analizörüyle yapılmı olan kalibrasyon ayarı gaz akı lı orantılı sayaç (PC) için PHA ayarı

Position	Type	Application	Sample name	Date
12	PHA adjustment	SC	Brown	2016- 2-25 13:46



ekil 3.3.8 Sintilasyon sayacı (SC) için PHA ayarı

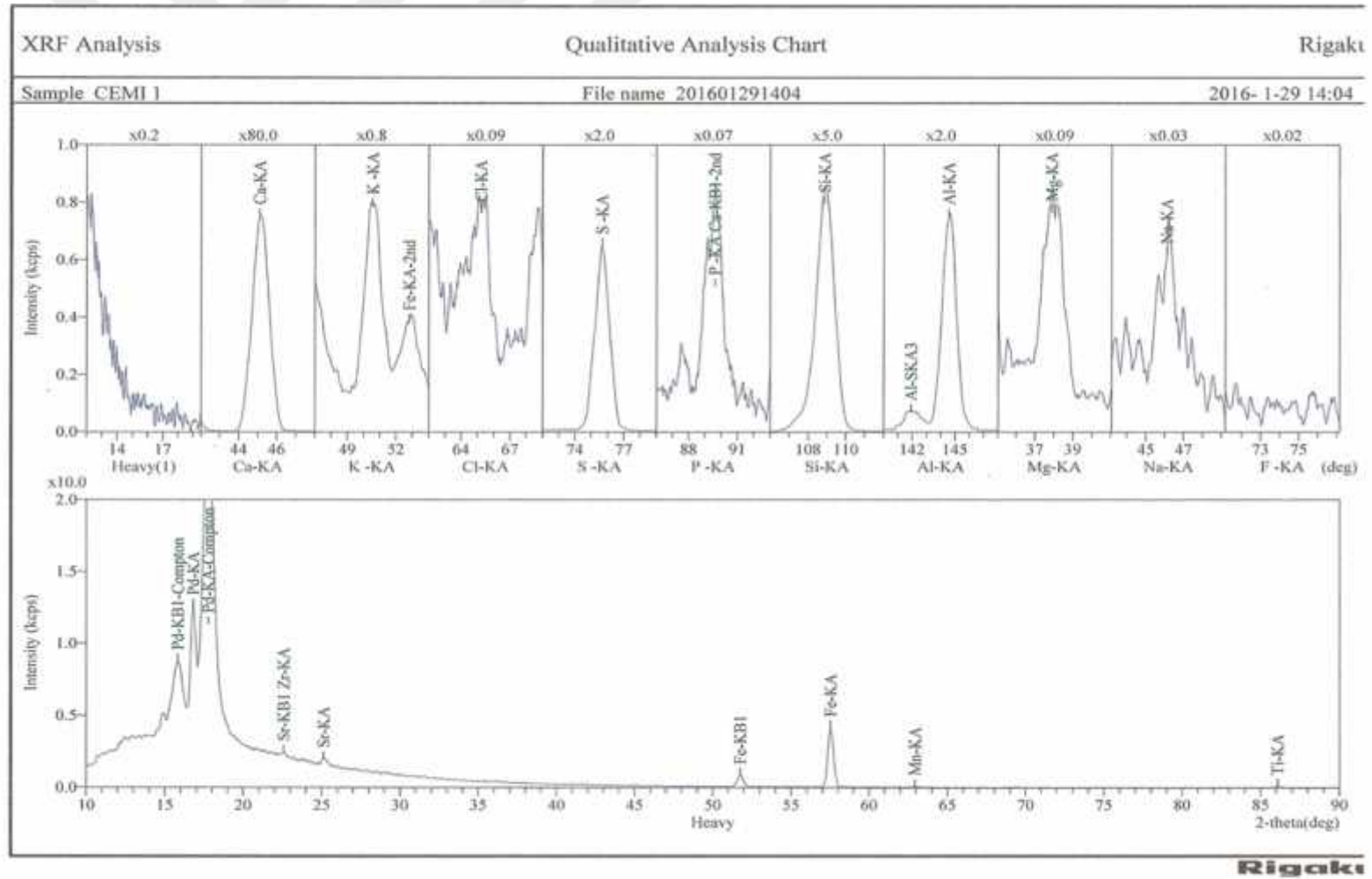
SQX Calculation Result							
Sample : CEMI		Sample type : Fusion Bead			Date analyzed : 2016- 1-29 15:15		
Application : 1324FGD		Ratio : 8.0000			Balance :		
Flux : Li2B4O7		Sample film corr. :			Matching library :		
		File : CEMI-1			Impurity corr. :		
No.	Component	Result	Unit	Det. limit	El. line	Intensity	w/o normal
1	Na2O	0.475	mass%	0.29575	Na-KA	0.0080	0.4887
2	MgO	1.25	mass%	0.17254	Mg-KA	0.0607	1.2833
3	Al2O3	6.08	mass%	0.05529	Al-KA	1.5344	6.2553
4	SiO2	19.0	mass%	0.09892	Si-KA	4.1582	19.5003
5	P2O5	0.157	mass%	0.03932	P-KA	0.0420	0.1610
6	SO3	2.69	mass%	0.02677	S-KA	1.2235	2.7618
7	Cl	0.0332	mass%	0.01023	Cl-KA	0.0541	0.0341
8	K2O	0.782	mass%	0.05047	K-KA	0.5561	0.8037
9	CaO	65.6	mass%	0.06220	Ca-KA	60.3143	67.4472
10	TiO2	0.431	mass%	0.05976	Ti-KA	0.0707	0.4430
11	Cr2O3	0.0774	mass%	0.02753	Cr-KA	0.0372	0.0796
12	Fe2O3	3.43	mass%	0.03462	Fe-KA	4.1808	3.5248
13	SrO	0.0234	mass%	0.01314	Sr-KA	0.3493	0.0240
14	ZrO2	0.0123	mass%	0.01399	Zr-KA	0.3411	0.0126

ekil 3.3.9 Yarı kantitatif (SQX) örnek analiz sonuçları (Numune CEMI)

Peak Identification Result						
Sample : CEMI 1			Measured date : 2016- 1-29 14:04			
Application : F-U_Solid_N_012			File : 201601291404			
Spectrum	No.	Peak position (deg)	Net int. (kcps)	BG int. (kcps)	Element line	
Heavy	1	15.808	6.030	2.712	Pd-KB1-Compton	
	2	16.781	8.922	3.643	Pd-KA	
	3	17.741	21.752	2.712	Pd-KA-Compton	
	4	22.567	0.265	2.173	Sr-KB1	Zr-KA
	5	25.118	0.373	1.619	Sr-KA	
	6	51.743	0.798	0.088	Fe-KB1	
	7	57.506	4.073	0.073	Fe-KA	
	8	62.920	0.069	0.023	Mn-KA	
	9	86.064	0.109	0.005	Ti-KA	
Ca-KA	1	45.139	60.248	0.355	Ca-KA	
K -KA	1	50.561	0.501	0.132	K -KA	
	2	52.850	0.152	0.162	Fe-KA-2nd	
Cl-KA	1	65.238	0.039	0.032	Cl-KA	
S -KA	1	75.655	1.268	0.019	S -KA	
P -KA	1	89.625	0.051	0.009	P -KA	Ca-KB1-2nd
Si-KA	1	108.896	4.220	0.046	Si-KA	
Al-KA	1	141.908	0.104	0.045	Al-SKA3	
	2	144.571	1.497	0.022	Al-KA	
Mg-KA	1	37.917	0.060	0.015	Mg-KA	
Na-KA	1	46.105	0.012	0.006	Na-KA	

ekil 3.3.10 Örnek pik tanımlama sonuçları (Numune CEMI)

ekil 3.3.11 iddet-2 pik grafikleri (Numune CEMI)



4. ARA TIRMA BULGULARI VE TARTI MA

Bu çalı mada çimento üretiminin dört ayrı prosesinden (kalker, farin, klinker, CEM I) alınan numuneler, öncelikle tane boyutunun küçültülmesi için valsli de irmende (850 devir/dk) ö ütüldü. Her bir numuneden 2 gr tartılarak krozelere koyuldu. Ardından bünyelerinde bulunan nemi ve CO₂' yi atabilmeleri için 950⁰ C' lik etüvde 1 saat kurutma i lemüne tabi tutuldu. Etüvden çıkan numuneler tekrar tartılarak kızdırma kaybı hesaplandı. Her bir numuneden 1 gram tartılan toz, 1/8 oranında (Numune/Flux) 8 gram Di Lityum Tetraborat flux ile karı tırıldı.

Elde edilen numune flux karı mını optimum eriti sıcaklı ının (1600⁰ C) yanı sıra , bu de erin altı (1400⁰ C) ve üstü (1700⁰ C) sıcaklıklarda 8 dakika eriti i lemüne tabi tutuldu. 1600⁰C' de 40 adet, 1400⁰C' de 20 adet ve 1700⁰C' de 20 adet olmak üzere toplam 80 adet cam tablet numune hazırlandı. Hazırlanan cam tabletler önce kalitatif ve kantitatif analiz yapan Bursa Çimento Fabrikası X-I mını Laboratuvarlarında bulunan WDXRF cihazında, ardından yarı kantitatif analiz yapan Bursa Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisli i Laboratuvarında bulunan WDXRF cihazında analiz edildi.

Aynı prosese ait bile iklerin WDXRF analiz sonuçlarının ortalama de erleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlara kızdırma kayıpları ve di er kayıplar (safsızlıklar, eser elementler, serbest CaO, CO₂) eklenerek toplam de er 100 kabul edildi. BÇF' ye ait sonuçlar, BTÜ sonuçlarına göre optimize edilerek, e it artlarda elde edilmi analiz sonuçlarına ula ıldı (Çizelge 4.1, 4.2, 4.3, 4.4).

Ardından iki cihaz arasındaki standart sapma oranları hesaplanarak, yarı kantitatif WDXRF cihazının hassasiyeti belirlenmi oldu. Farklı eriti sıcaklıklarının analiz sonuçlarını ne kadar etkiledi i de gözlemek amacıyla 1400⁰C ve 1700⁰C' de elde edilen standart sapma oranları optimum eriti sıcaklı ı olan 1600⁰C' ye göre % farkı hesaplandı (Çizelge 4.6, 4.7, 4.8, 4.9). Elde edilen tüm sonuçlardan çimento üretiminin en önemli safhası olan, kaliteyi de do rudan etkileyen klinker fazlarını olu turan major bile enler SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO (ekil 4.10.a.b.c.d, 4.11.a.b.c.d, 4.12.a.b.c.d, 4.13.a.b.c.d) ve standart sapma oranları (ekil 4.14.a.b.c.d, 4.15.a.b.c.d, 4.16.a.b.c.d, 4.17.a.b.c.d) grafikler haline getirilerek yorumlandı.

Çizelge 4.1 1400°C, 1600°C, 1700°C’ lerde eriti i lemne tabi tutulan kalkerin WDXRF sonuçlarının kar ıla tırılması ve % standart sapma oranlarının hesaplanması

% Bile enler	1400°C				1600°C				1700°C			
	BÇF	BÇF*	BTÜ	% sapma	BÇF	BÇF*	BTÜ	% sapma	BÇF	BÇF*	BTÜ	% sapma
SiO ₂	0,90	1,58	1,69	-6,88	0,73	1,27	1,39	-9,51	0,88	1,54	1,57	-1,47
Al ₂ O ₃	0,65	1,14	1,16	-1,57	0,50	0,87	0,82	5,11	0,64	1,12	1,11	1,51
Fe ₂ O ₃	0,26	0,45	0,57	-25,25	0,23	0,41	0,51	-25,12	0,26	0,45	0,53	-19,21
CaO	53,61	93,86	95,72	-1,98	53,57	93,99	96,36	-2,51	53,80	94,14	96,02	-2,00
MgO	0,15	0,27	0,35	-32,71	0,11	0,19	0,33	-72,60	0,15	0,26	0,31	-19,33
SO ₃	0,03	0,05	0,01	74,98	0,05	0,08	0,07	18,87	0,02	0,03	0,01	75,20
Na ₂ O	0,05	0,09	0,04	57,06	0,02	0,03	0,04	-23,78	0,05	0,08	0,00	100,00
K ₂ O	0,06	0,11	0,32	-203,84	0,04	0,07	0,28	-314,58	0,06	0,10	0,30	-185,75
Kayıplar	42,89	0,00	0,00	-	43,00	0,00	0,00	-	42,85	0,00	0,00	-
Di er	1,40	2,45	0,14	-	1,76	3,09	0,21	-	1,29	2,26	0,15	-
Toplam	100,00	100,00	100,00	-	100,00	100,00	100,00	-	100,00	100,00	100,00	-

BÇF: Bursa Çimento Fabrikası’ nda elde edilen % de erler

BÇF*: Optimize edilmi BÇF % de erleri

BTÜ: Bursa Teknik Üniversitesi’ nde elde edilen % de erler

Çizelge 4.2 1400⁰C, 1600⁰C, 1700⁰C’ lerde eriti i lemine tabi tutulan farinin WDXRF sonuçlarının kar ıla tırılması ve % standart sapma oranlarının hesaplanması

%	1400 ⁰ C				1600 ⁰ C				1700 ⁰ C			
	Bile enler	BÇF	BÇF*	BTÜ	% sapma	BÇF	BÇF*	BTÜ	% sapma	BÇF	BÇF*	BTÜ
SiO ₂	12,59	19,23	19,26	-0,14	12,41	19,10	19,06	0,20	12,60	19,25	19,00	1,28
Al ₂ O ₃	3,60	5,50	5,80	-5,54	3,71	5,71	6,03	-5,59	3,58	5,47	5,80	-6,06
Fe ₂ O ₃	2,12	3,24	3,53	-8,75	2,03	3,12	3,39	-8,61	2,15	3,29	3,57	-8,76
CaO	43,44	66,34	67,36	-1,53	43,36	66,72	68,06	-2,01	43,77	66,84	67,74	-1,35
MgO	0,77	1,17	1,38	-17,64	0,59	0,90	1,12	-23,88	0,77	1,18	1,38	-17,37
SO ₃	0,08	0,12	0,10	12,82	0,07	0,11	0,10	11,30	0,06	0,10	0,08	15,40
Na ₂ O	0,37	0,57	0,90	-58,04	0,30	0,46	0,72	-55,58	0,38	0,57	0,73	-26,83
K ₂ O	0,40	0,60	0,78	-28,92	0,41	0,63	0,80	-26,30	0,39	0,60	0,77	-28,05
Kayıplar	34,53	0,00	0,00	-	35,01	0,00	0,00	-	34,51	0,00	0,00	-
Di er	2,11	3,22	0,89	-	2,12	3,26	0,74	-	1,77	2,71	0,92	-
Toplam	100,00	100,00	100,00	-	100,00	100,00	100,00	-	100,00	100,00	100,00	-

BÇF: Bursa Çimento Fabrikası’ nda elde edilen % de erler

BÇF*: Optimize edilmi BÇF % de erleri

BTÜ: Bursa Teknik Üniversitesi’ nde elde edilen % de erler

Çizelge 4.3 1400⁰C, 1600⁰C, 1700⁰C' lerde eritimi i lemne tabi tutulan klinkerin WDXRF sonuçlarının karıla tırılması ve % standart sapma oranlarının hesaplanması

%	1400 ⁰ C				1600 ⁰ C				1700 ⁰ C			
	BÇF	BÇF*	BTÜ	% sapma	BÇF	BÇF*	BTÜ	% sapma	BÇF	BÇF*	BTÜ	% sapma
Bile enler												
SiO ₂	20,48	20,50	20,00	2,45	20,19	20,25	19,94	1,55	20,43	20,45	19,96	2,42
Al ₂ O ₃	5,82	5,83	6,08	-4,42	6,21	6,23	6,49	-4,21	5,75	5,76	6,02	-4,62
Fe ₂ O ₃	3,44	3,44	3,60	-4,59	3,47	3,48	3,66	-5,14	3,46	3,46	3,57	-3,14
CaO	66,40	66,47	66,14	0,50	66,17	66,38	66,05	0,50	66,72	66,78	66,46	0,49
MgO	1,35	1,35	1,49	-10,87	1,09	1,10	1,27	-16,10	1,35	1,35	1,41	-4,50
SO ₃	0,42	0,42	0,35	18,30	0,54	0,55	0,48	11,31	0,38	0,38	0,31	17,61
Na ₂ O	0,80	0,80	0,93	-16,60	0,55	0,55	0,69	-25,43	0,64	0,64	0,79	-22,27
K ₂ O	0,40	0,40	0,57	-41,72	0,47	0,47	0,64	-37,01	0,40	0,40	0,59	-46,32
Kayıplar	0,11	0,00	0,00	-	0,32	0,00	0,00	-	0,10	0,00	0,00	-
Di er	0,78	0,78	0,83	-	0,99	0,99	0,77	-	0,77	0,77	0,89	-
Toplam	100,00	100,00	100,00	-	100,00	100,00	100,00	-	100,00	100,00	100,00	-

BÇF: Bursa Çimento Fabrikası' nda elde edilen % de erler

BÇF*: Optimize edilmi BÇF % de erleri

BTÜ: Bursa Teknik Üniversitesi' nde elde edilen % de erler

Çizelge 4.4 1400⁰C, 1600⁰C, 1700⁰C’ lerde eritimi i lemine tabi tutulan CEM I’ in WDXRF sonuçlarının karıla tırılması ve % standart sapma oranlarının hesaplanması

% Bile enler	1400 ⁰ C				1600 ⁰ C				1700 ⁰ C			
	BÇF	BÇF*	BTÜ	% sapma	BÇF	BÇF*	BTÜ	% sapma	BÇF	BÇF*	BTÜ	% sapma
SiO ₂	18,86	19,46	19,07	1,98	18,78	19,48	19,06	2,15	18,86	19,46	19,06	2,03
Al ₂ O ₃	5,31	5,48	5,77	-5,33	5,51	5,71	5,96	-4,39	5,30	5,47	5,80	-5,98
Fe ₂ O ₃	3,08	3,17	3,29	-3,55	3,13	3,24	3,38	-4,20	3,09	3,19	3,35	-4,85
CaO	63,28	65,28	65,40	-0,18	63,37	65,71	65,50	0,32	63,70	65,71	65,64	0,10
MgO	1,04	1,07	1,11	-3,66	1,05	1,09	1,22	-11,96	1,04	1,07	1,16	-7,93
SO ₃	2,99	3,08	3,08	0,08	2,63	2,73	2,67	2,32	2,77	2,86	2,83	0,88
Na ₂ O	0,41	0,43	0,54	-25,92	0,55	0,57	0,69	-21,67	0,41	0,42	0,60	-42,63
K ₂ O	0,65	0,67	0,85	-26,40	0,59	0,61	0,78	-26,90	0,65	0,67	0,82	-23,19
Kayıplar	3,07	0,00	0,00	-	3,57	0,00	0,00	-	3,05	0,00	0,00	-
Di er	1,32	1,36	0,90	-	0,83	0,86	0,74	-	1,12	1,15	0,74	-
Toplam	100,00	100,00	100,00	-	100,00	100,00	100,00	-	100,00	100,00	100,00	-

52

BÇF: Bursa Çimento Fabrikası’ nda elde edilen % de erler

BÇF*: Optimize edilmi BÇF % de erleri

BTÜ: Bursa Teknik Üniversitesi’ nde elde edilen % de erler

Klinker fazlarını do rudan etkileyen majör bile enlerin en önemlisi CaO' dur. Çünkü klinker fazlarının tümünde (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF), temel bile en CaO' dur. Bu nedenle çimento üretiminin temel hammaddesi kalsiyum karbonat (CaCO₃)' tır demek do ru bir ifadedir. Di er CaO kayna ı da kil komponentinden az miktarda gelen CaO' dur. Genellikle CaCO₃ içinde karbonat ve silikat olarak Mg, Al, Fe bile ikleri ve SiO₂ bulunur [11]. WDXRF analizlerindeki kalker içeri i ve oranları çizelge 4.1.' de rahatlıkla görülebilmektedir.

% 60 C₃S ve % 15 C₂S fazlarının olu masında etken olan, klinker için ikinci önemli oksit, silisyum oksittir. Az miktarda kalkerden (kireç komponentinden) gelen içerikle farin yapısına katılsa da asıl SiO₂ kayna ı kil komponentidir. Bu da çizelge 4.1 ve 4.2 deki oran de i imine yansımaktadır. yi kalitede klinker üretimi için CaO/SiO₂ oranı 2.0' den az olmamalıdır [11-13]. WDXRF sonuçlarına göre bu oran her iki cihazda da elde edilmi tir.

- BÇF* Klinker WDXRF Sonucu (1600⁰C) = CaO / SiO₂
= 66,38 / 20,25
= 3,27
3,27 > 2
- BTÜ Klinker WDXRF Sonucu (1600⁰C) = CaO / SiO₂
= 66,05 / 19,94
= 3,31
3,31 > 2

Klinkerdeki oranı yakla ık % 11 olan C₃A fazının ve % 8 olan C₄AF fazının etken bile i i Al₂O₃, aynı zamanda alümina modülünün belirlenmesinde de rol oynamaktadır. C₃A fazının en büyük dezavantajı sülfatlarla tepkimeye girerek hacim genle mesine neden olması, suyla çok hızlı birle mesi ve yüksek hidrasyon ısısının erken dayanımı arttırmasıdır. Bu dezavanjı gidermenin yoluda çimentoya az miktarda (% 2-5) [11] kalsiyum sülfat (alçıtı ı) katılmasıdır. WDXRF analiz sonuçlarına göre klinkerdeki Al₂O₃ oranının CEM I' de azalması ve SO₃ oranının CEM I' de artması bu sebepten ileri gelmektedir. Nihai üründe (CEM I) Al₂O₃ oranı çizelge 4.5' de belirtilen orana yakla mı tır.

CaO ve Al₂O₃ ile birle erek de C₄AF fazını olu turan Fe₂O₃, klinkerin yakla ık %5' ini olu turmaktadır. Çimentoya rengini veren bile endir, basınç dayanımı azdır ve yava hidratize olur [11]. Her iki cihazın WDXRF analizine göre ortalama Fe₂O₃ oranı yakla ık % 1,43 dü ük çıkmı tır.

Klinker evrelerinin yüzde miktarları mikroskop analizi ve X-I ını kırınımı (XRD) yöntemiyle tespit edilmektedir. Sonuçlara daha hızlı eri ebilmek için yakla ık de eri veren Bogue Formülleri' de kullanılmaktadır. Bu çalı ma, elementel analiz temeline (XRF) dayandı ı için, klinker fazlarının yüzde oranlarını hesaplamaya gerek duyulmamı tır.

Çizelge 4.3.' deki veriler ı ı nda fırındaki kalsinasyon ve sinterle me tepkimeleri esnasında, alkali sülfatların sürekli olu ması ve yüksek sıcaklıklarda tekrar bozunmasından dolayı Na₂O ve K₂O oranları farindeki oranlarından (Çizelge 4.2) farklılık göstermektedir. KCl, K₂CO₃, Na₂SO₄ gibi alkali bile ikler fırında gazla ıp daha sonra fırın içine göre daha so uk olan fırın giri i, so utucu, ön ısıtıcı gibi bölgelerde yo unla ıp katıla maktadır. Bu da klinkerin WDXRF analizlerine artı olarak yansıdı tır. Aynı de erler (ihmal edilebilir farkla) CEM I' de de korunmu tur. Toplam alkalilerin %3-19 kadarı ön ısıtma kulesinden fırın içine sıcak hava olarak verilir [11]. Piirme prosesine hem hammaddeden (ço unlukla inorganik bile enlerden) hem de yakıttan (ço unlukla kükürtün organik bile enleri) [11] girerek uçuculu u (volatilizasyon) etkileyen kükürt, bu proste SO₃ bile imini arttırarak yakıtta veya sıcak havada bulunan kükürt miktarına i aret etmektedir. Ayrıca sıcaklık dü tükçe CaSO₄ bozunması azalır ve SO₃ oranı klinkerde artı gösterir. CEM I' de artı gösteren kükürt bile imi ise, kükürtün alkalilerle birle meye olan e iminin ve klinkere eklenen alçı ta ının [11] göstergesidir. (Çizelge 4.4). TS 197-1' e göre çimentonun içinde SO₃ oranının %4' ü geçmemesi istenir. Aksi takdirde yüksek SO₃ oranı betonda etrenjit olu umuna sebebiyet verir [25]. WDXRF sonuçlarına göre CEM I' in SO₃ oranı istenilen seviyededir.

Kalkerde bulunan MgO oranı (Çizelge 4.1) ki bozunmadan önceki hali MgCO₃' tür, düzeltme hammaddeleri ve yardımcı hammaddelerden gelen MgCO₃' den dolayı farinde arttı tır (Çizelge 4.2). Ön ısıtma kulelerinde 600⁰C-700⁰C aralı nda ba layan MgCO₃' ün bozunma reaksiyonu, fırında devam ederek klinkerin MgO oranını arttırmı tır (Çizelge 4.3). deal bir portland çimentosu klinkerinde MgO oranı %5' den fazla olmamalıdır [11-13]. % 2' nin altındaki oran da pi meyi hızlandırmaktadır [11].

WDXRF sonuçlarına göre MgO istenilen seviyededir. Nihai üründe de aynı seviye (ihmal edilebilir farkla) korunmaktadır (Çizelge 4.4).

Çimento fabrikasında XRF analizleri için hazırlanan cam tablet numunlerin optimum erime sıcaklığının 1600⁰C olarak belirlenmesinin nedeni, zamanla deneyimlenen verilerinde, 1600⁰C’ den gelen XRF analiz sonuçlarının, ya analiz kimyasal deneylerden gelen sonuçlarla örtüşme göstermesidir. Bu çalışmaya ek olarak, kullanılan eritme cihazının inebildiği minimum 1400⁰C ve çıkabildiği maksimum 1600⁰C’ de hazırlanan cam tablet numunlerden gelen XRF sonuçları da dahil edilmiştir. Bu sıcaklıklardan gelen sonuçların optimum sıcaklıktan gelen sonuçlara ne kadar yakın olduğunu araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, 1400⁰C ve 1700⁰C’ den gelen sonuçlar, optimum sıcaklığa prosese müdahale edilmeyecek kadar yakın, fakat kendi içinde tutarsızdır.

Çizelge 4.5 Literatüre göre belirlenmiş ideal portland çimentosu majör bileşenleri oranları [13]

BİLEŞEN	% ORAN
CaO	64-67
SiO ₂	21-23
Al ₂ O ₃	5-5,5
Fe ₂ O ₃	3-5

Bu tutarsızlık şöyle ifade edilebilir; kalker fazındaki SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ yüzde oranlarının 1400⁰C ve 1700⁰C eritme sıcaklıklarında hazırlanmış numunlerde benzerlik göstermiştir. Yalnızca CaO tüm eritme sıcaklıklarında birbirine benzer sonuçlar vermiştir. Buna benzer bir diğer sonuçla da farinde karşılaşılmıştır. Yine Al₂O₃ ve Fe₂O₃ yüzde oranları 1400⁰C ve 1700⁰C’ de benzerlik gösterirken, SiO₂’ nin yüzde oranı tüm eritme sıcaklıklarında biraz daha tutarlılık göstermektedir. Bu da karışıma kil komponentinin eklenmesinin bir sonucu olmakla beraber, CaO oranı yine tüm eritme sıcaklıklarında birbirine benzerdir. Bu sonuç cihazın tespit edemediği (spektroskopik analiz aralığı dışında kalan) elementlerin varlığının diğer bileşenlere ek olarak yüzde oran artışı olarak yansımaları şeklinde yorumlanmıştır.

Klinker ve CEM I’ in analiz sonuçlarında ise dikkate değer bir fark söz konusu değildir. Tüm eritme sıcaklıklarından elde edilen sonuçlar birbirine yakındır. Kalker ve farin fazlarında çıkan farklı sonuçlar neden klinker ve CEM I’ den alınan numunelerle kalite kontrol analizleri yapıldığının bilimsel kanıtıdır. Yine 1400⁰C, 1600⁰C ve

1700⁰C eriti sıcaklıklarında hazırlanmış numunlerin majör bile enleri arasındaki standart sapma farkları da bu kanıtı desteklemektedir (ekil 4.14.a.b.c.d, 4.15.a.b.c.d, 4.16.a.b.c.d, 4.17.a.b.c.d).

Tüm bu verilerden hareketle kalker ve farinden alınan numunlerin XRF analiz sonuçları, nihai ürünün kalitesi hakkında bilgi verememektedir. Yalnızca nihai ürüne giden süreçte, üretim prosesine doğru miktarda malzeme girişini sağlamak için yol gösterici niteliktedir. Bu kalker ve farinin 1400⁰C ve 1700⁰C’ de ki standart sapma oranlarının 1600⁰C’ deki standart sapma oranlarına olan farkından rahatlıkla anlaşılmaktadır. Klinker ve nihai üründe ise prosesi engelleyecek büyüklükte standart sapma oranı farkı söz konusu değildir (Çizelge 4.6, 4.7, 4.8, 4.9). Optimum eriti sıcaklığının altında veya üstünde herhangi bir eriti sıcaklığında hazırlanmış numunenin yüzde bileşim oranları, XRF analiz sonuçlarına göre optimum eriti sıcaklığına yakın fakat kesin olmayan değerler vermektedir.

Çizelge 4.6 Kalkerdeki majör bile enlerin 1400⁰C ve 1700⁰C’ de elde edilen standart sapma oranlarının optimum eriti sıcaklığı olan 1600⁰C’ ye göre % farkı

% Bile enler	BÇF* için 1600 ⁰ C’ ye göre % Fark	
	1400 ⁰ C	1700 ⁰ C
SiO ₂	-24,16	-21,33
Al ₂ O ₃	-31,05	-29,35
Fe ₂ O ₃	-11,46	-10,53
CaO	0,14	-0,15

Çizelge 4.7 Farindeki majör bile enlerin 1400⁰C ve 1700⁰C’ de elde edilen standart sapma oranlarının optimum eriti sıcaklığı olan 1600⁰C’ ye göre % farkı

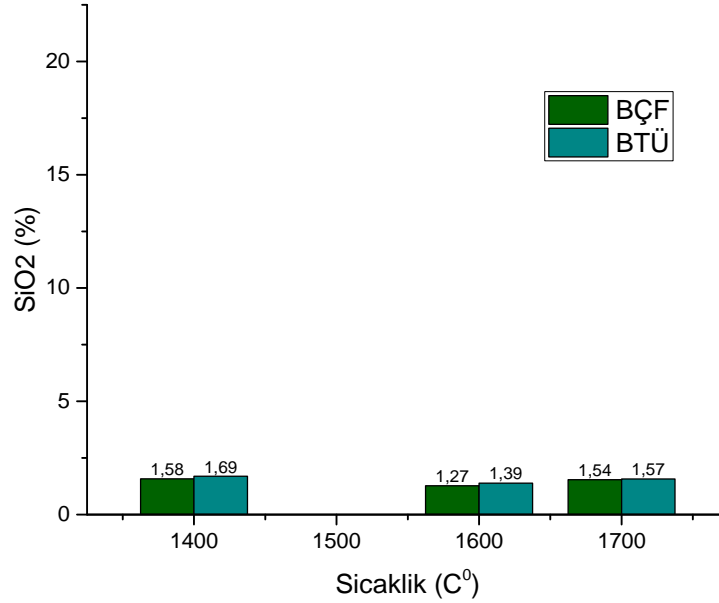
% Bile enler	BÇF* için 1600 ⁰ C’ ye göre % Fark	
	1400 ⁰ C	1700 ⁰ C
SiO ₂	0,70	-0,06
Al ₂ O ₃	-3,85	0,42
Fe ₂ O ₃	3,91	-1,29
CaO	-0,56	-0,75

Çizelge 4.8 Klinkerdeki majör bile enlerin 1400⁰C ve 1700⁰C’ de elde edilen standart sapma oranlarının optimum eriti sıcaklığı olan 1600⁰C’ ye göre % farkı

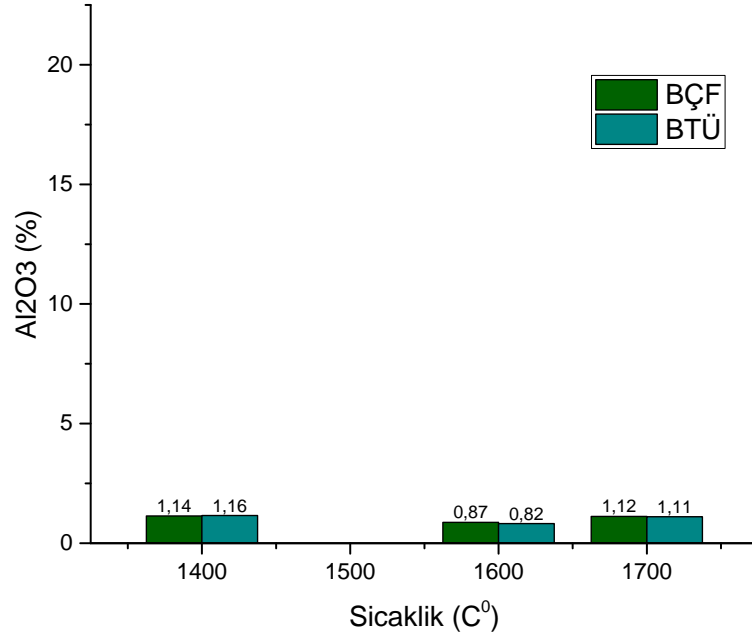
% Bile enler	BÇF* için 1600 ⁰ C’ ye göre % Fark	
	1400 ⁰ C	1700 ⁰ C
SiO ₂	1,21	0,24
Al ₂ O ₃	-6,94	1,18
Fe ₂ O ₃	-1,14	-0,51
CaO	0,14	-0,47

Çizelge 4.9 CEM I’ de ki majör bile nlerin 1400⁰C ve 1700⁰C’ de elde edilen standart sapma oranlarının optimum eriti sıcaklığı olan 1600⁰C’ ye göre % farkı

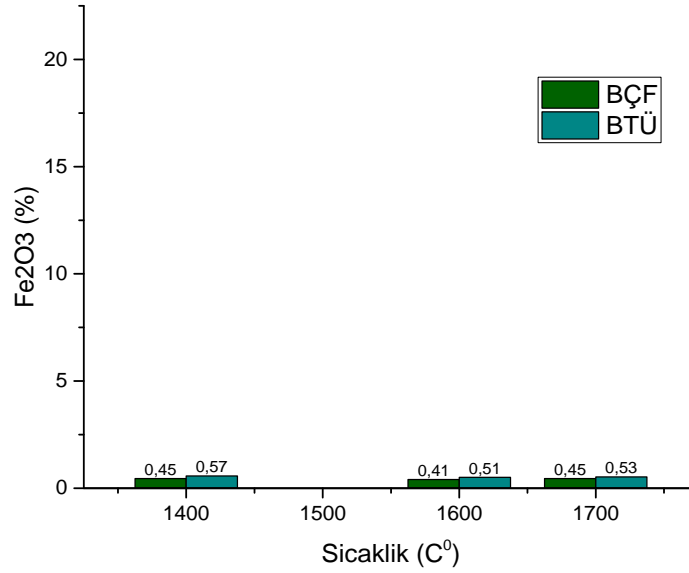
% Bile enler	BÇF* için 1600 ⁰ C’ ye göre % Fark	
	1400 ⁰ C	1700 ⁰ C
SiO ₂	-0,11	0,01
Al ₂ O ₃	-4,21	0,17
Fe ₂ O ₃	-2,21	-0,57
CaO	-0,65	-0,65



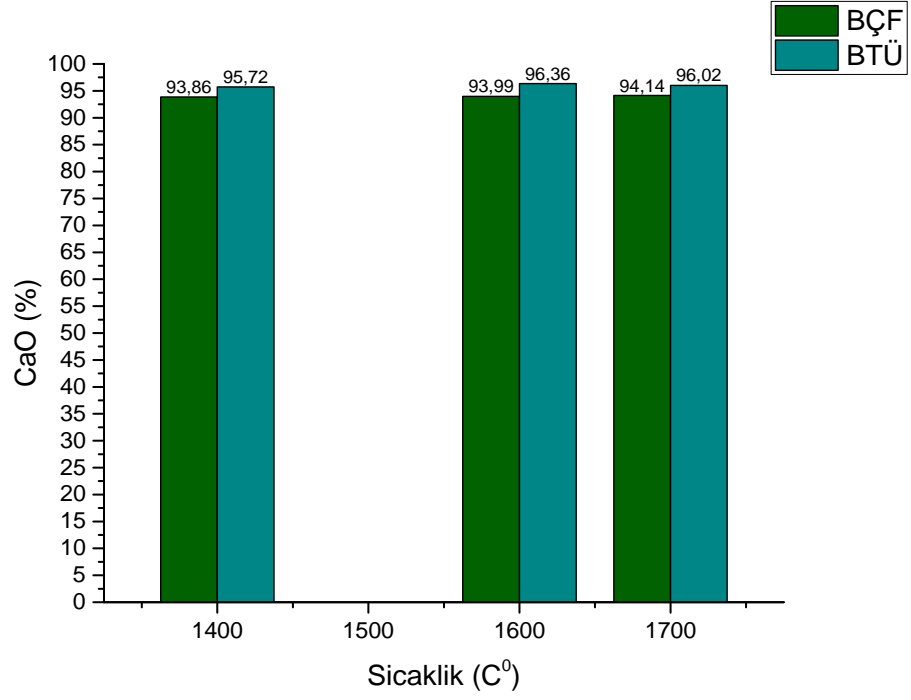
ekil 4.10.a Kalkerde bulunan SiO₂’ nin WDXRF sonuçlarına göre 1400⁰C, 1600⁰C ve 1700⁰C’ deki yüzde oranları



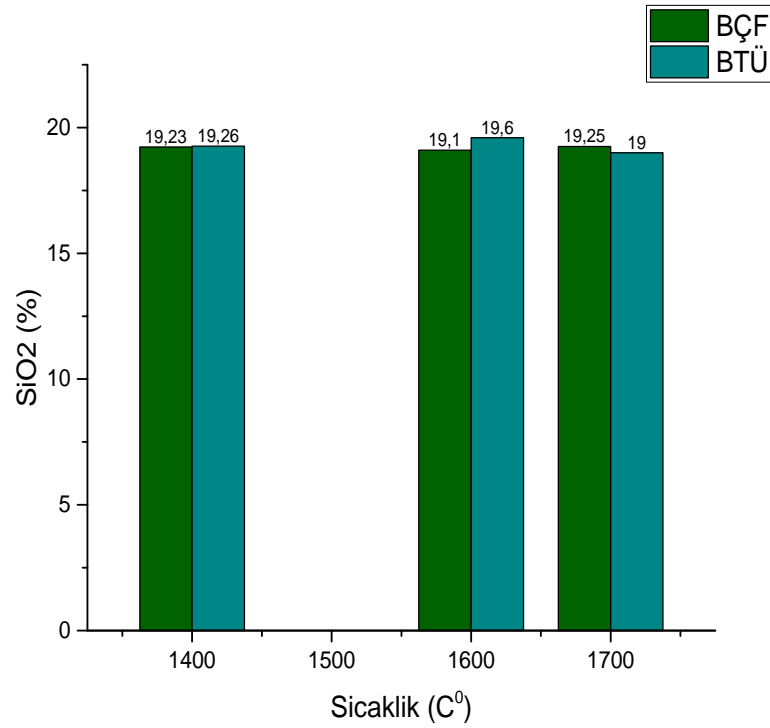
ekil 4.10.b Kalkerde bulunan Al₂O₃' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400⁰C, 1600⁰C ve 1700⁰C' deki yüzde oranları



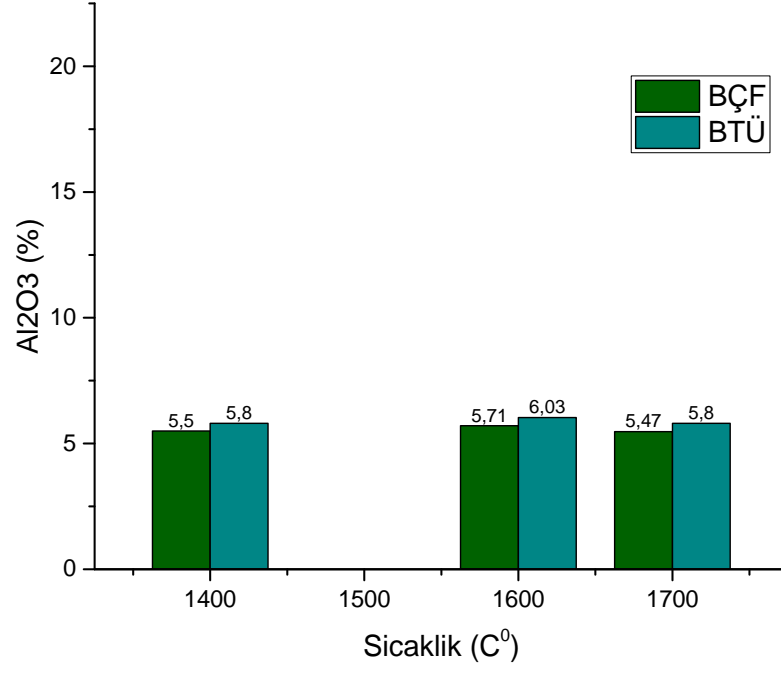
ekil 4.10.c Kalkerde bulunan Fe₂O₃' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400⁰C, 1600⁰C ve 1700⁰C' deki yüzde oranları



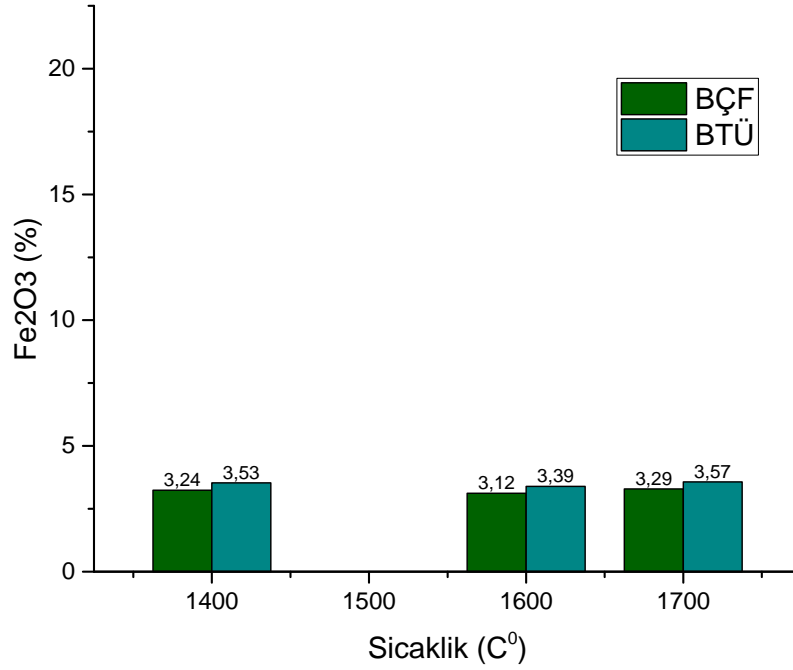
ekil 4.10.d Kalkerde bulunan CaO' nun WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları



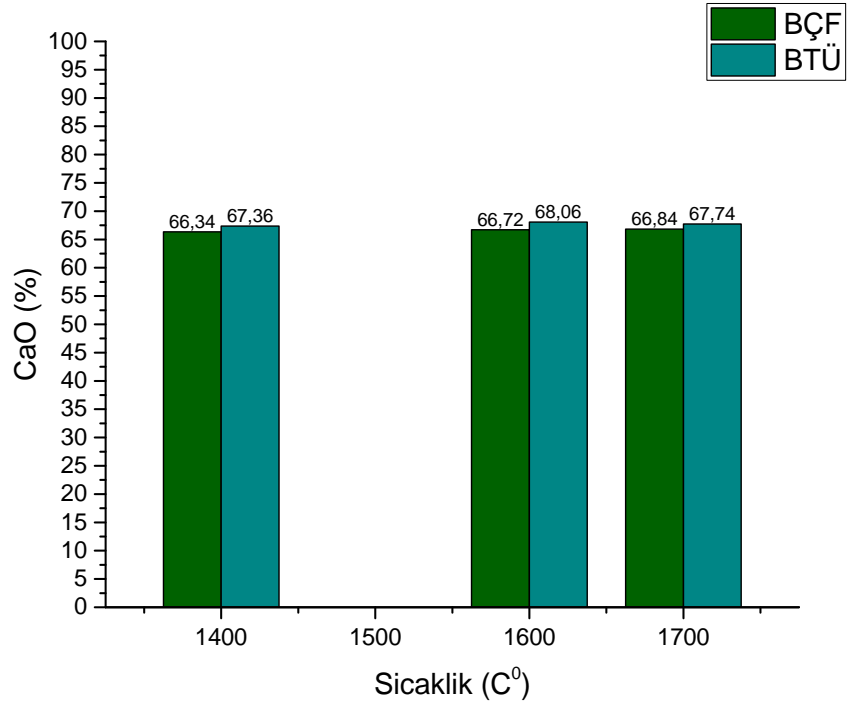
ekil 4.11.a Farinde bulunan SiO₂' nin WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları



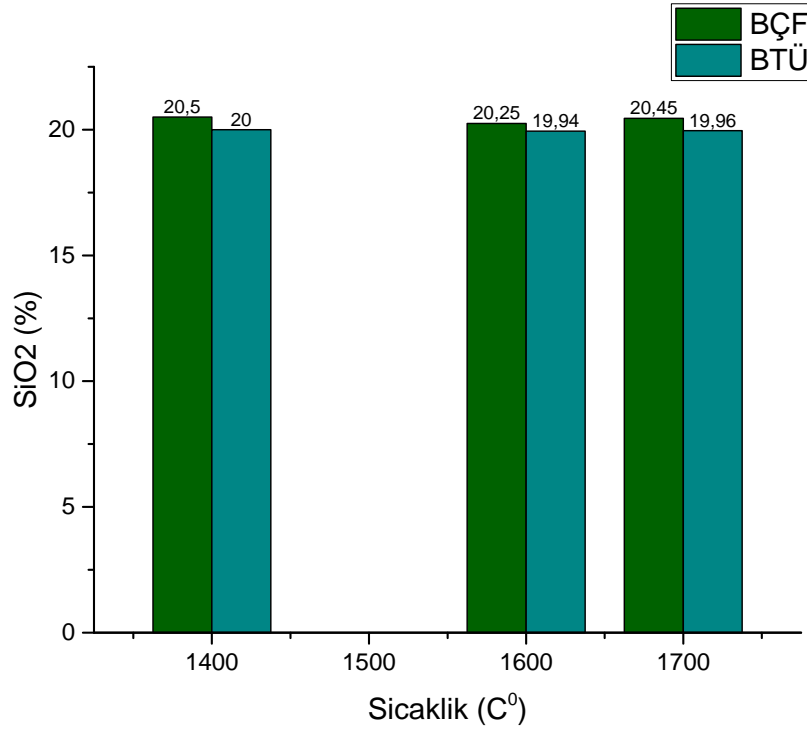
ekil 4.11.b Farinde bulunan Al_2O_3 ' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları



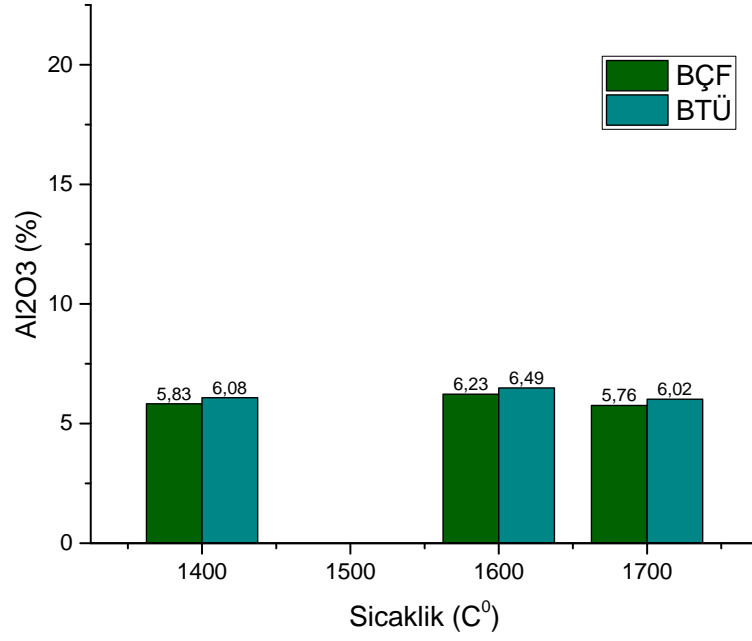
ekil 4.11.c Farinde bulunan Fe_2O_3 ' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları



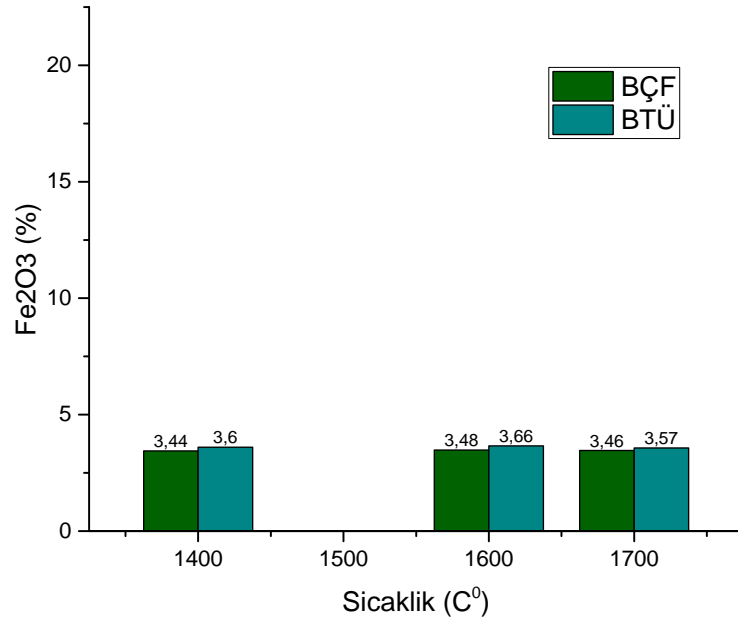
ekil 4.11.d Farinde bulunan CaO' nun WDXRF sonuçlarına göre 1400⁰C, 1600⁰C ve 1700⁰C' deki yüzde oranları



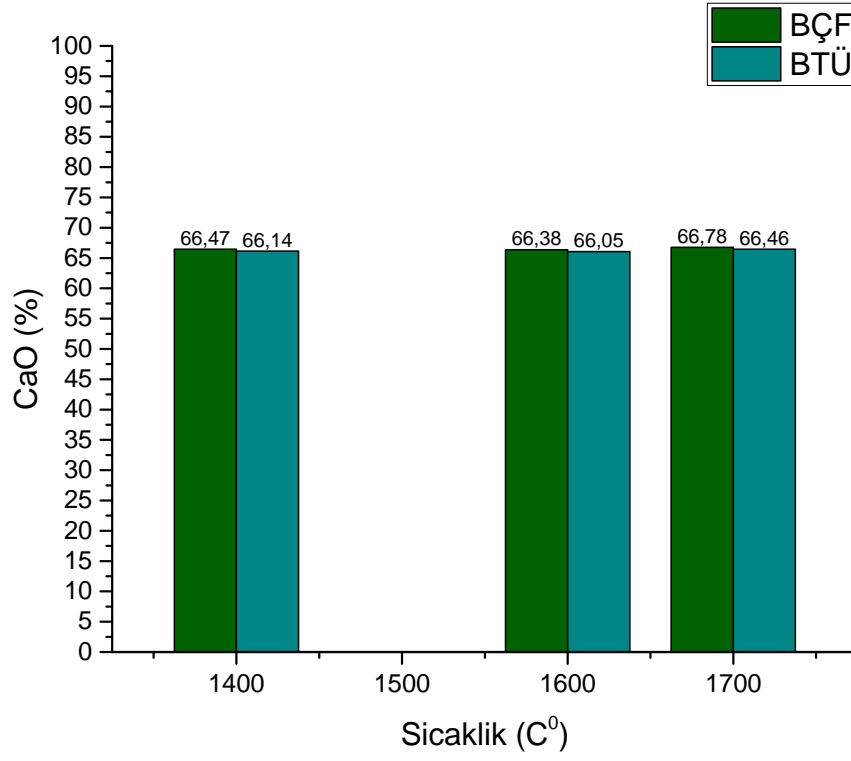
ekil 4.12.a Klinkerde bulunan SiO₂' nin WDXRF sonuçlarına göre 1400⁰C, 1600⁰C ve 1700⁰C' deki yüzde oranları



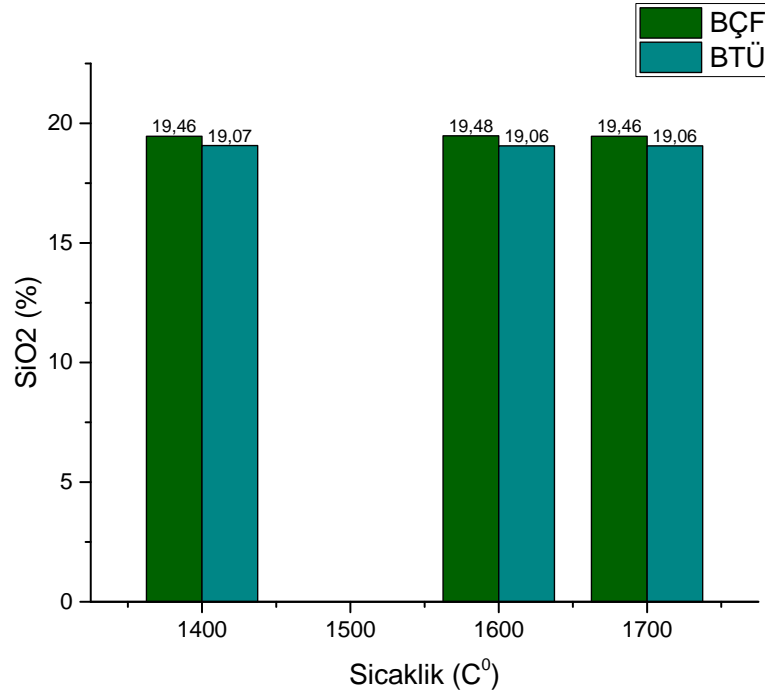
ekil 4.12.b Klinkerde bulunan Al₂O₃' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400⁰C, 1600⁰C ve 1700⁰C' deki yüzde oranları



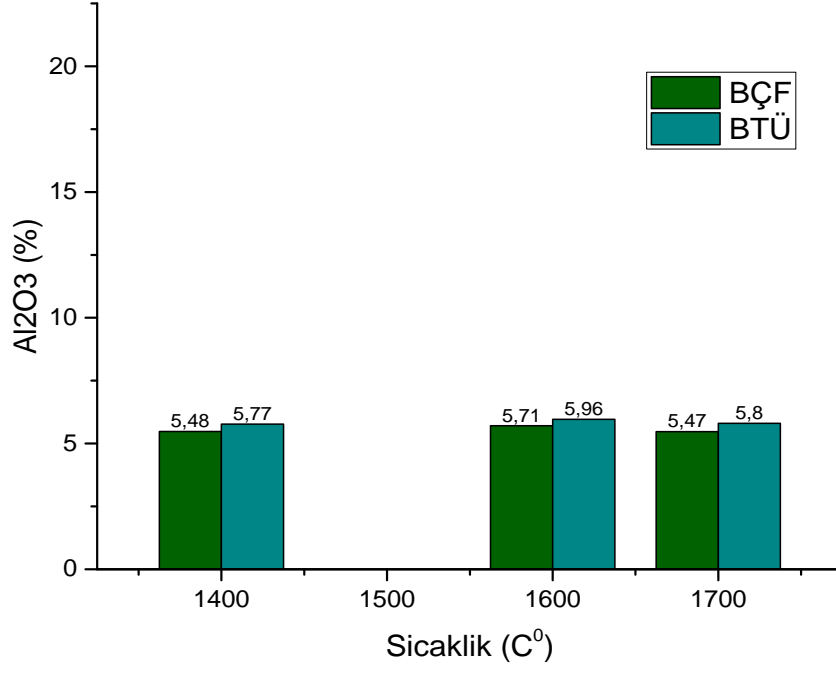
ekil 4.12.c Klinkerde bulunan Fe₂O₃' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400⁰C, 1600⁰C ve 1700⁰C' deki yüzde oranları



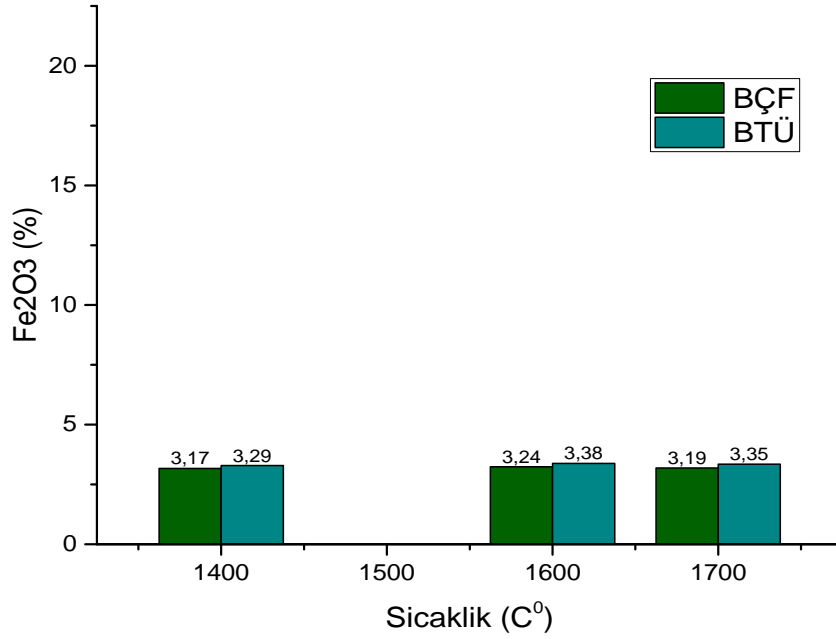
ekil 4.12.d Klinkerde bulunan CaO' nun WDXRF sonuçlarına göre 1400⁰C, 1600⁰C ve 1700⁰C' deki yüzde oranları



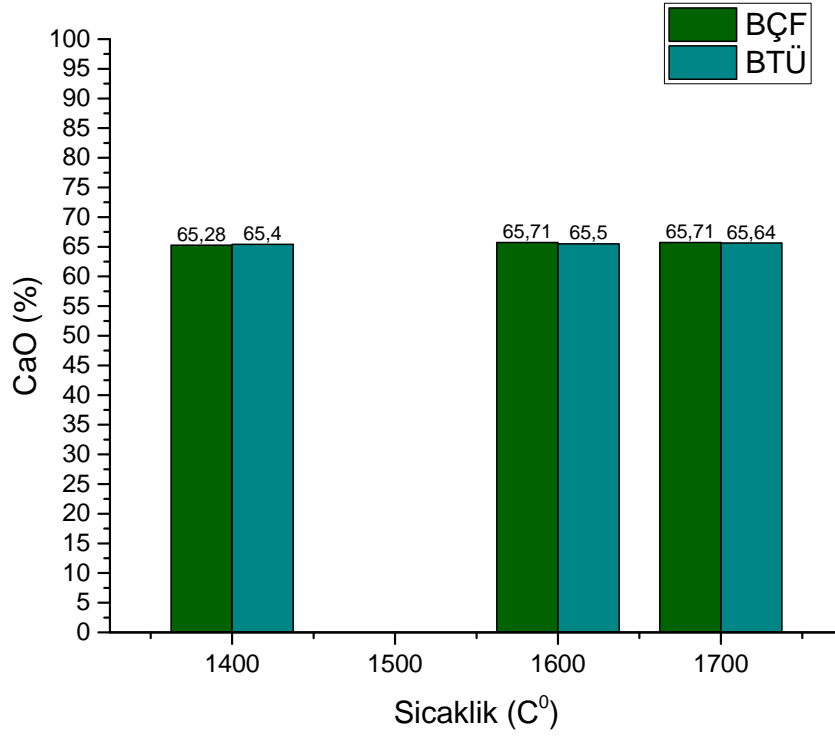
ekil 4.13.a CEM I' de bulunan SiO₂' nin WDXRF sonuçlarına göre 1400⁰C, 1600⁰C ve 1700⁰C' deki yüzde oranları



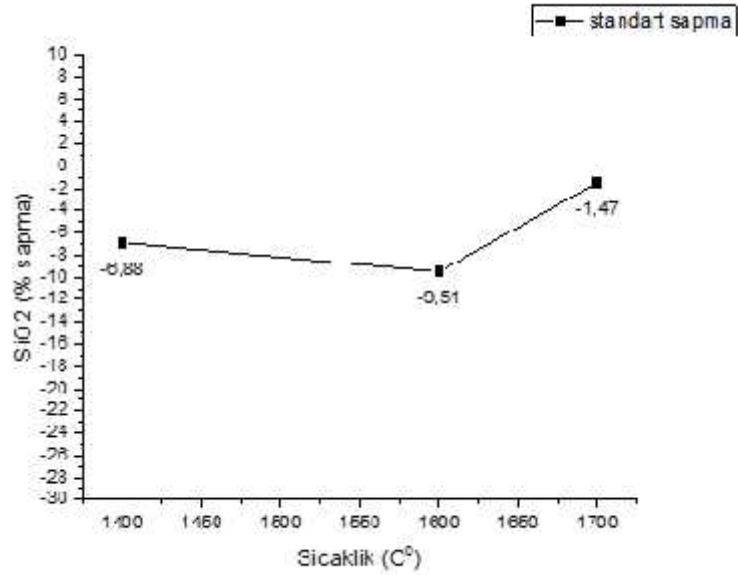
ekil 4.13.b CEM I' de bulunan Al₂O₃' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları



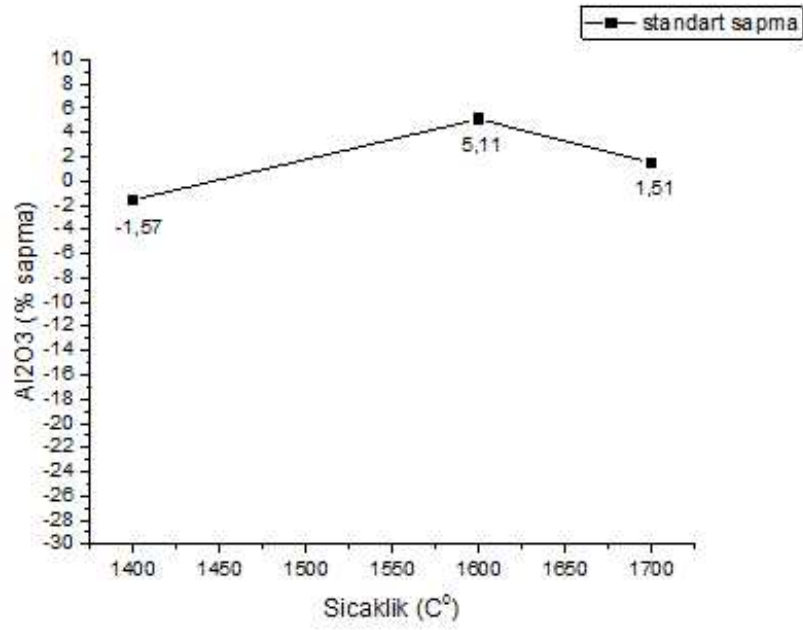
ekil 4.13.c CEM I' de bulunan Fe₂O₃' ün WDXRF sonuçlarına göre 1400°C, 1600°C ve 1700°C' deki yüzde oranları



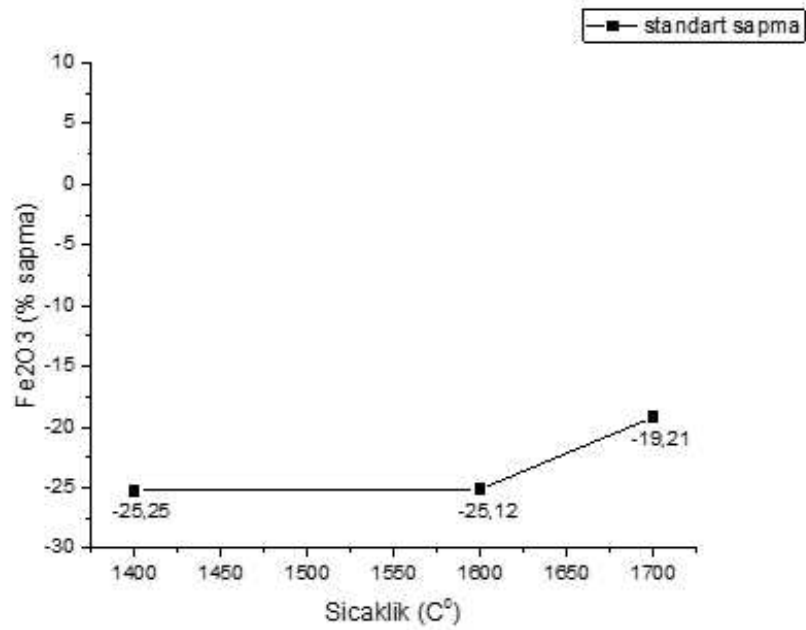
ekil 4.13.d CEM I' de bulunan CaO' nun WDXRF sonuçlarına göre 1400⁰C, 1600⁰C ve 1700⁰C' deki yüzde oranları



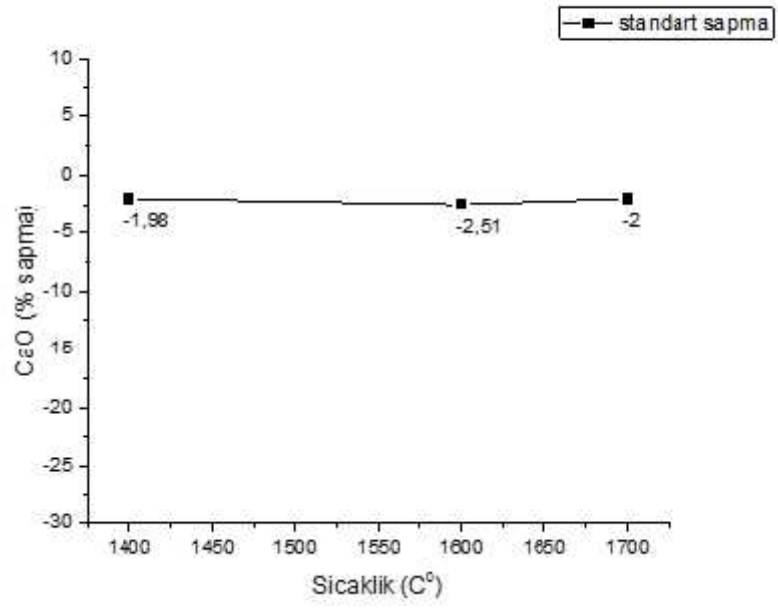
ekil 4.14.a Kalkerde bulunan SiO' nun 1400⁰C, 1600⁰C, 1700⁰C sıcaklıklarda % standart sapması



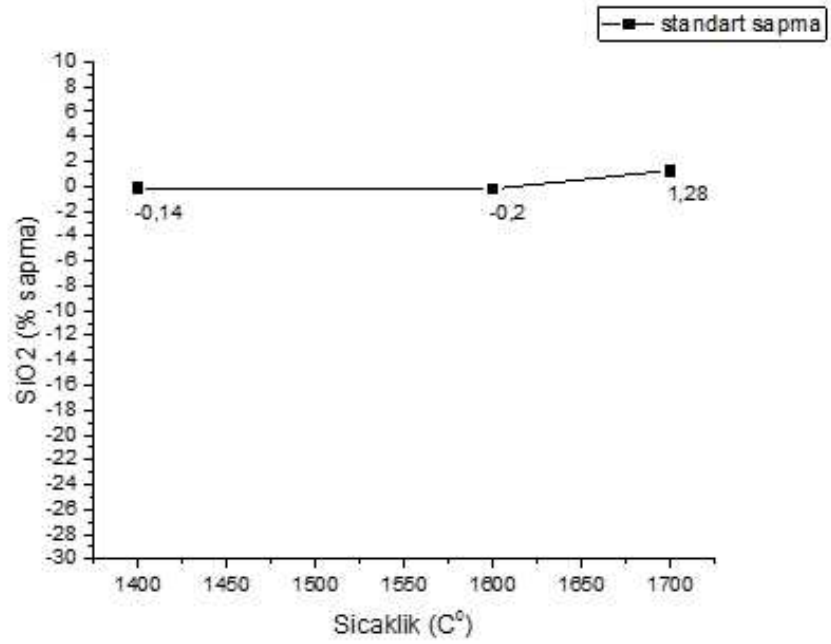
ekil 4.14.b Kalkerde bulunan Al₂O₃' ün 1400°C, 1600°C, 1700°C sıcaklıklarda % standart sapması



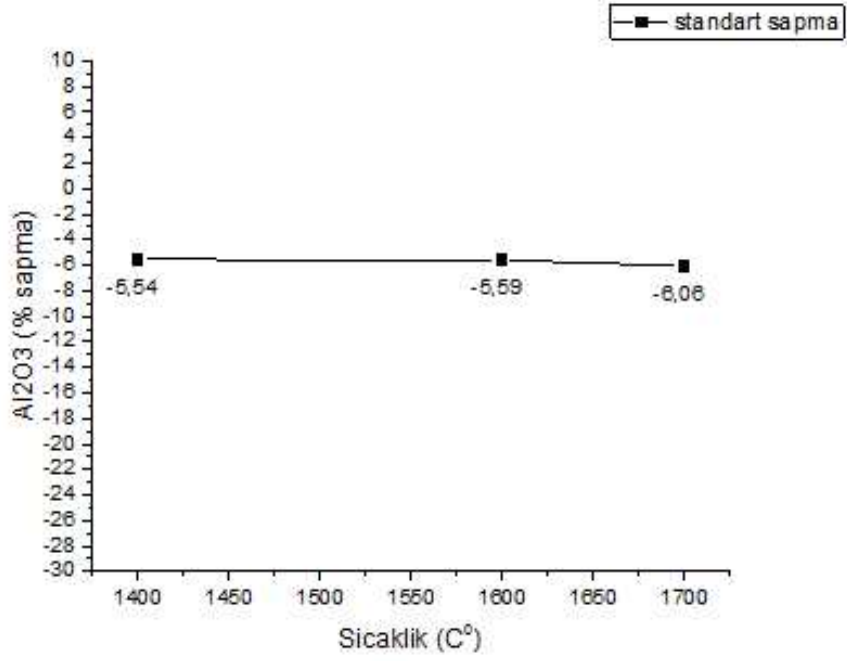
ekil 4.14.c Kalkerde bulunan Fe₂O₃' ün 1400°C, 1600°C, 1700°C sıcaklıklarda % standart sapması



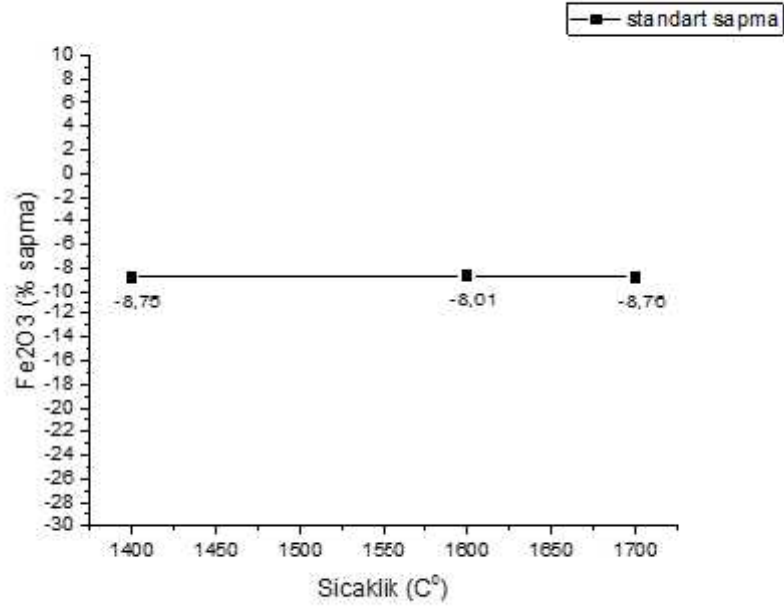
ekil 4.14.d Kalkerde bulunan CaO' nun 1400⁰C, 1600⁰C, 1700⁰C sıcaklıklarda % standart sapması



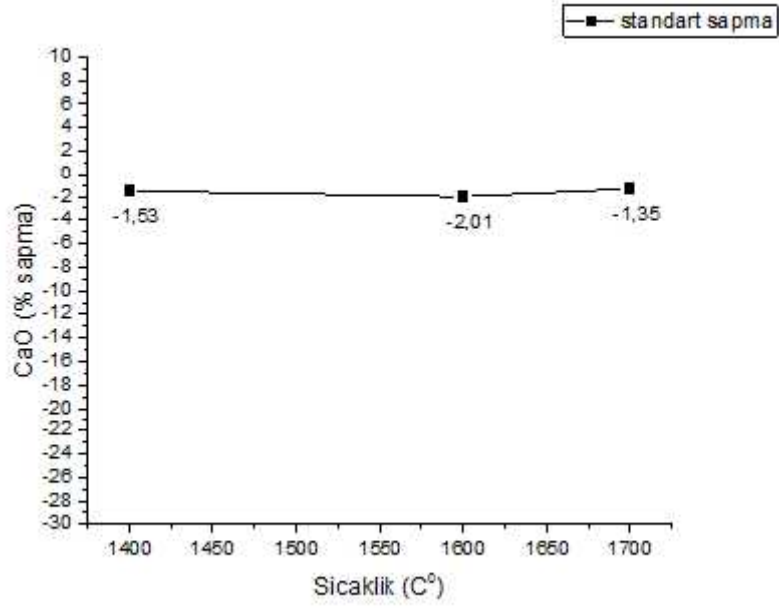
ekil 4.15.a Farinde bulunan SiO' nun 1400⁰C, 1600⁰C, 1700⁰C sıcaklıklarda % standart sapması



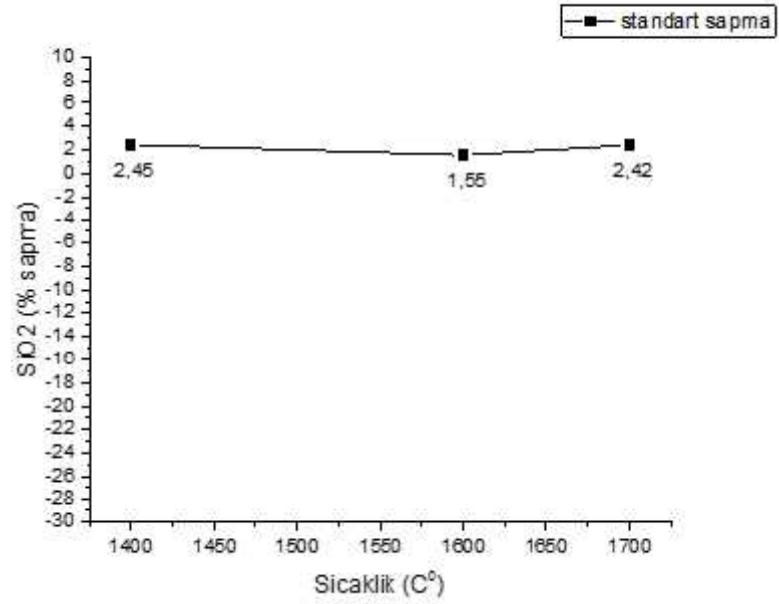
ekil 4.15.b Farinde bulunan Al₂O₃' ün 1400⁰C, 1600⁰C, 1700⁰C sıcaklıklarda % standart sapması



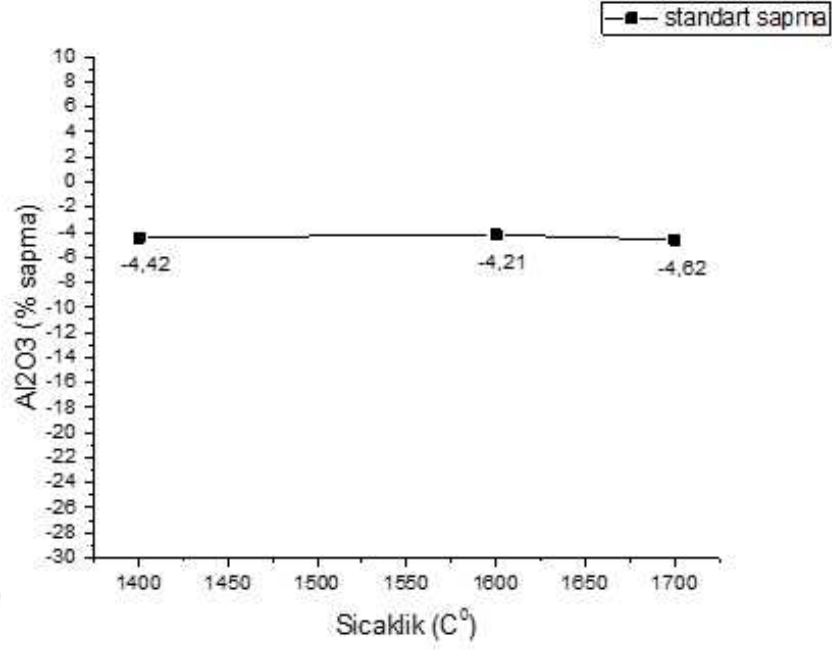
ekil 4.15.c Farinde bulunan Fe₂O₃' ün 1400⁰C, 1600⁰C, 1700⁰C sıcaklıklarda % standart sapması



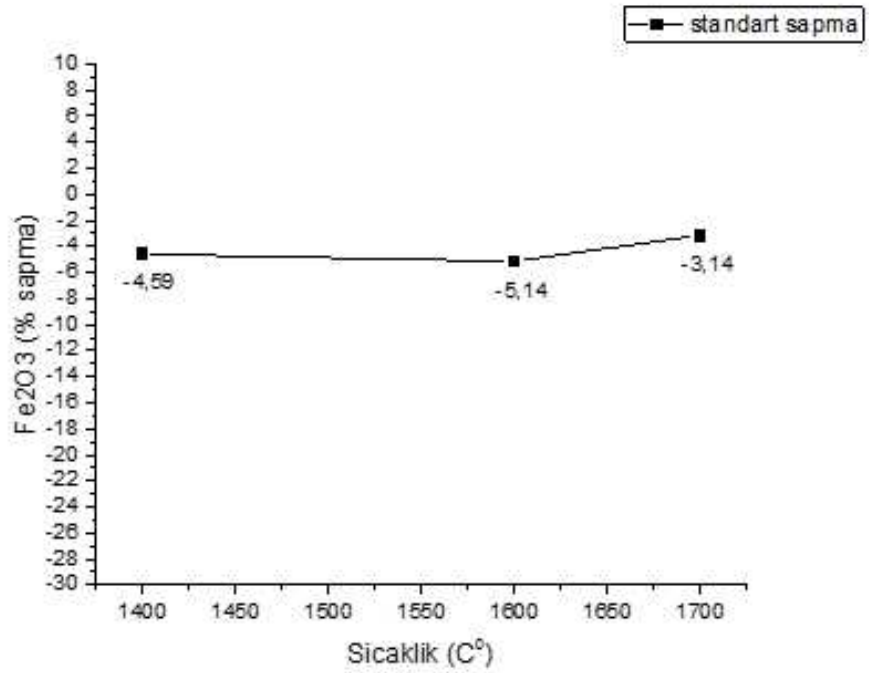
ekil 4.15.d Farinde bulunan CaO' nun 1400°C, 1600°C, 1700°C sıcaklıklarda % standart sapması



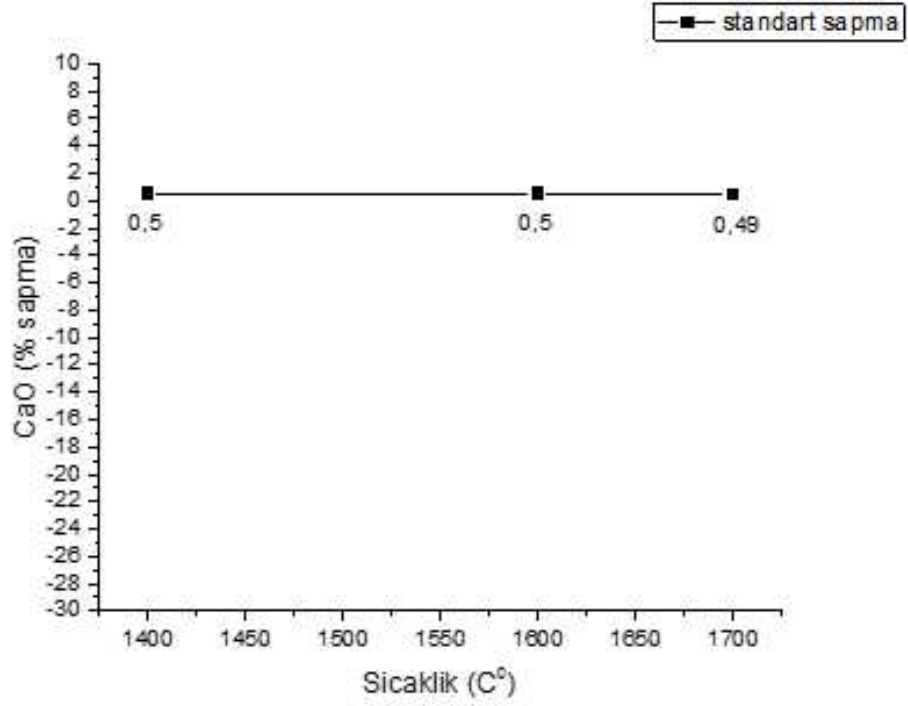
ekil 4.16.a Klinkerde bulunan SiO' nun 1400°C, 1600°C, 1700°C sıcaklıklarda % standart sapması



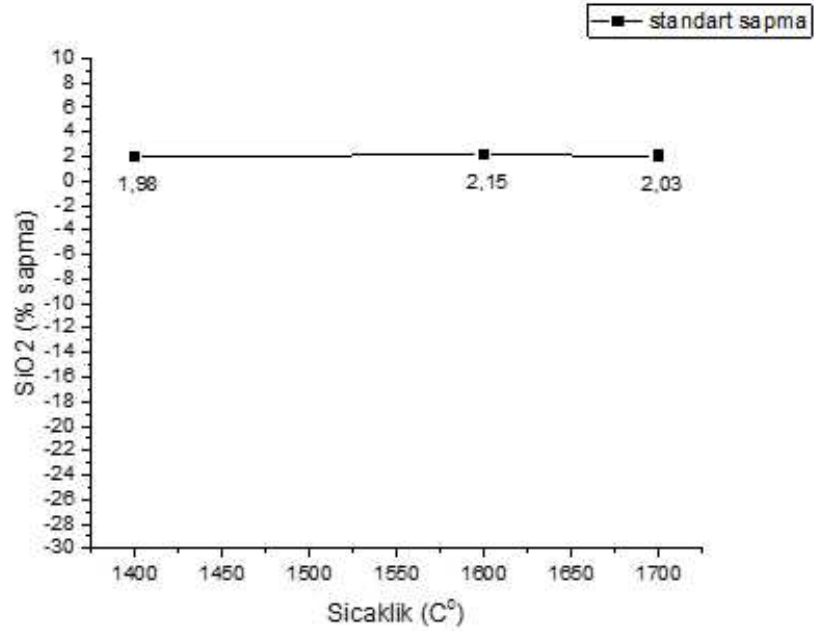
ekil 4.16.b Klinkerde bulunan Al₂O₃' ün 1400⁰C, 1600⁰C, 1700⁰C sıcaklıklarda % standart sapması



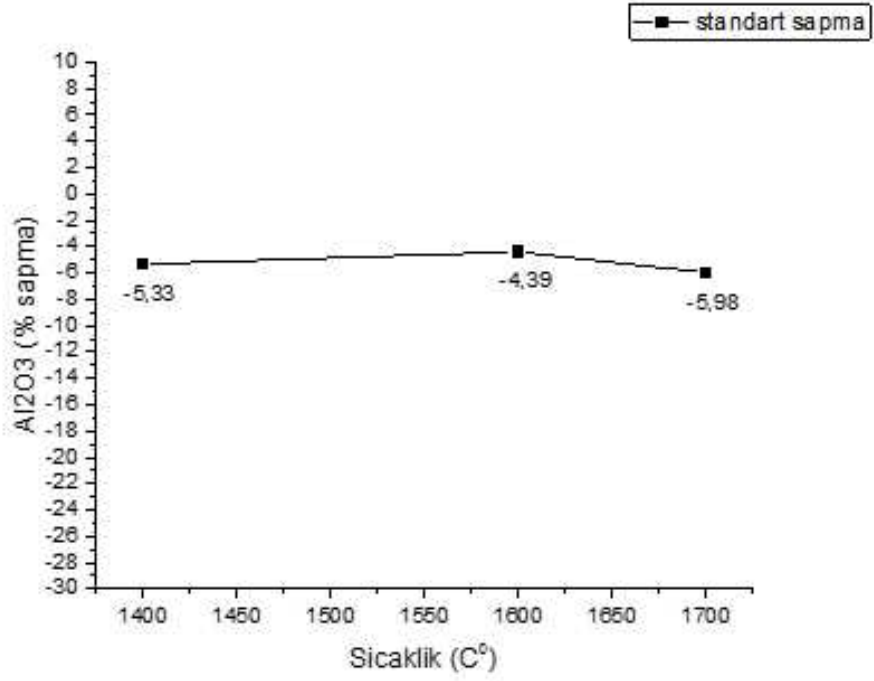
ekil 4.16.c Klinkerde bulunan Fe₂O₃' ün 1400⁰C, 1600⁰C, 1700⁰C sıcaklıklarda % standart sapması



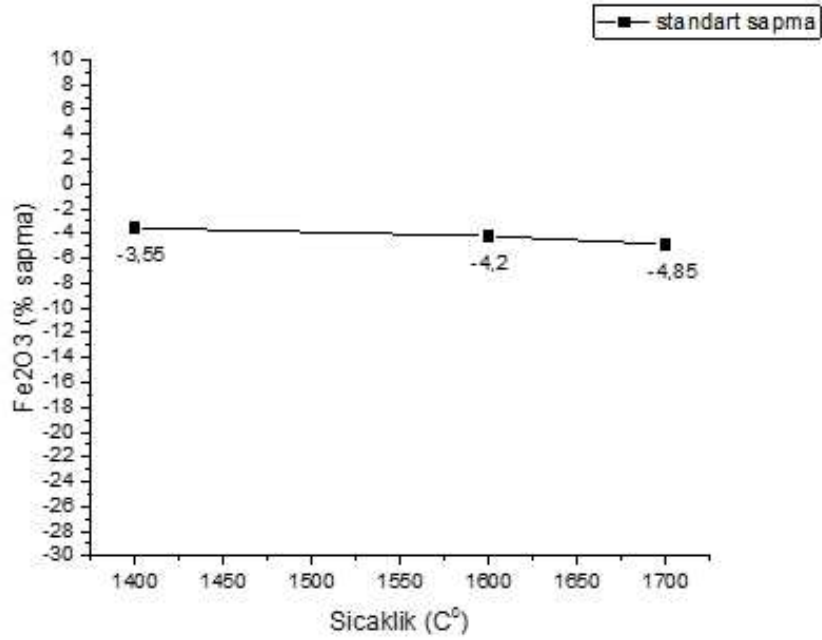
ekil 4.16.d Klinkerde bulunan CaO' nun 1400⁰C, 1600⁰C, 1700⁰C sıcaklıklarda % standart sapması



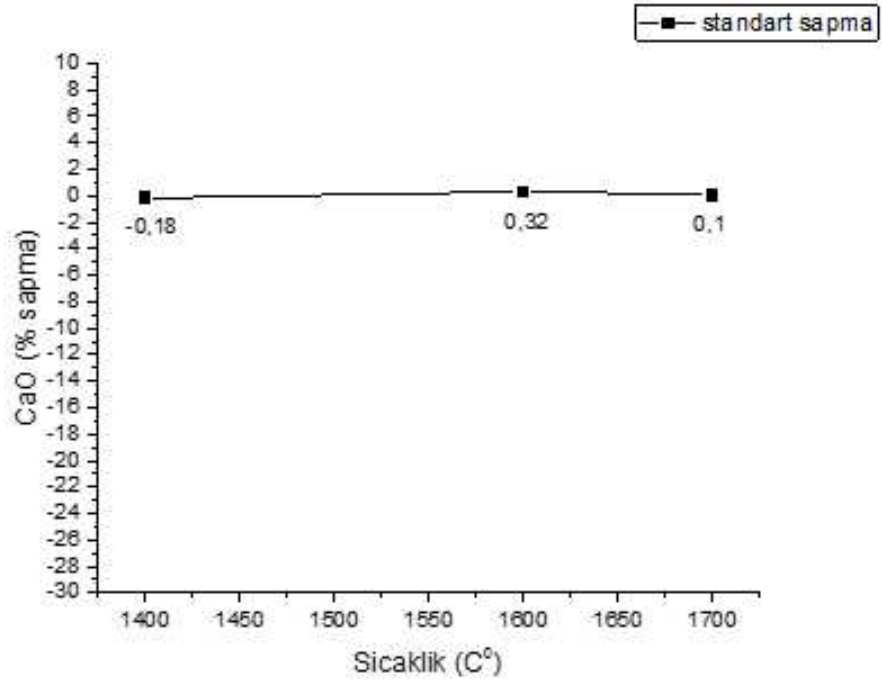
ekil 4.17.a CEM I' de bulunan SiO' nun 1400⁰C, 1600⁰C, 1700⁰C sıcaklıklarda % standart sapması



ekil 4.17.b CEM I' de bulunan Al_2O_3 ' ün 1400°C, 1600°C, 1700°C sıcaklıklarda % standart sapması



ekil 4.17.c CEM I' de bulunan Fe_2O_3 ' ün 1400°C, 1600°C, 1700°C sıcaklıklarda % standart sapması



ekil 4.17.d CEM I' de bulunan CaO' nun 1400⁰C, 1600⁰C, 1700⁰C sıcaklıklarda % standart sapması

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çimentoya, mevcut özelliklerini iyileştirmek veya çimentoya yeni özellikler kazandırmak amacıyla birçok kimyasal ve mineral katkıların eklendiği bilinmektedir. Bu katkıların da çimentonun kalitesini etkilemektedir. Standartların arttırılması sağlayan, iyi kalitede çimento üretmek için üretim prosesleri gün içinde belli aralıklarla analize tabi tutulmaktadır. Bu analiz tüm çimento üretim tesislerinde, hızlı ve yüksek hassasiyette sonuç vermesi özelliğiyle tercih edilen XRF yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. XRF analizinden önce analize girecek olan numune, yüksek homojenlik ve hızlı tablet hazırlama özellikleriyle öne çıkan eritimi numune hazırlama yöntemiyle hazırlanmaktadır.

Genelde çimento üretim tesislerinde klinkerden alınan numune, önceden belirlenmiş sabit bir eritimi sıcaklığında tablet numune haline getirilip, XRF analizine tabi tutulmaktadır. Elde edilen sonuçların standartlara uyup uymadığı belirlenmekte, çıkan olumsuz sonuçlara göre üretim prosesine müdahale edilmektedir. Bu çalışmada ise, hammaddeden nihai ürüne giden süreçte kalkerden, farinden, klinkerden ve nihai üründen alınan numuneler, fabrikanın tercih ettiği optimum eritimi sıcaklığı olan 1600°C’de eritimi için tabi tutulup, hem Bursa Çimento Fabrikası Kalite Kontrol Laboratuvarlarında hem de Bursa Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarında XRF analizine alınmıştır. BÇF’ye ait sonuçlar, BTÜ sonuçlarına göre optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlarla hammaddeden nihai ürüne, bileşenlerin oranlarındaki değişimler gözlenmiş, grafikler elde edilmiştir. Ardından iki cihaz arasındaki standart sapma oranları da hesaplanarak yine grafiklerle gösterilmiştir. Daha sonra bu çalışmaya ek olarak, aynı proseslerden alınan numuneler bu kez optimum eritimi sıcaklığının üstünde (1700°C) ve altında (1400°C) eritimi için tabi tutularak, aynı şartlarda hazırlanmış sadece eritimi sıcaklığı değişimi tirilmiştir. Bu alt ve üst sıcaklık değerlerinin seçilmesi ise kullanılan eritimi cihazının ancak bu sıcaklıklara izin vermesi sebebiyledir.

Optimum eritimi sıcaklığında hazırlanan numunelerin her iki XRF sonucu birbirine yakın çıkmıştır. Özellikle majör bileşenlerin toplam kütle içindeki yüzde değerlerinin çok yakın değerler vermesi yapılan analizin ne denli doğru olduğunu göstermiştir. Ayrıca hesaplanan standart sapma değerleriyle de bu sonuçlar desteklenmiştir. Klinker

oluşumuna kadar geçen süreçte (hammadenin üretime girmesinden fırında gerçekleşen sinterleme işlemine kadar) malzemenin geçirdiği kimyasal değişimler ve dönüşümler, XRF ölçümleri sonucu yine toplam kütle içindeki yüzde değerleriyle tespit edilmiştir. Elde edilen değerler sayesinde kalker ve farinin majör ve minör bileşenlerinin ideal oranlar çizelgesi de böylelikle hazırlanmış bulunmaktadır. Klinker ve CEM I' den elde edilen değerler, standartlarla belirlenmiş değerlerle örtüşmektedir. Bu da üretilen çimentonun kaliteli, ölçüm yapan cihazların ise doğru olduğunu göstermiştir. Çalıntı maya ek olarak eritme sıcaklıklarının değiştirilmesiyle elde edilen verilerde, alt (1400°C) ve üst (1700°C) eritme sıcaklıklarında özellikle kalker ve farinde CaO' in oranı dışında diğer bileşenlerin oranları, kendi aralarında benzer, optimum eritme sıcaklığından farklı sonuçlar vermiştir. Bu da hammadde içinde XRF cihazlarının spektroskopik aralığı dışında bazı elementlerin olduğunu düşündürmüştür. Cihazın tespit edemediği elementler, diğer bileşenlere ek olarak yüzde oran artışına sebebiyet vermiştir. Bu sorun klinker ve CEM I' de yaşanmamıştır. Çünkü sinterleme sonucunda eser miktarda olan tespit edilemeyen bu elementler kimyasal reaksiyonlar içinde kaybolmuştur. Yine bu farklı eritme sıcaklıklarının standart sapmalarının optimum sıcaklığına olan farkı bu sıcaklıklarda eritme yapmanın doğru sonuçlara götürmeyeceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Vitruvius Pollio, The Ten Books on Architecture, Translated by Ingrid D. Rowland, Cambridge University Press, Cambridge,1999.
- [2] Vardi Y., Israel Antiquities Authority, Israeli Archaeologists Unearth 10,000 Year Old Building Other Unique Finds, Sci News, Kasım 2013.
<http://www.sci-news.com/archaeology/science-israeli-archaeologists-building-01571.html> (Son Eri im: 12.06.2016)
- [3] Yıldız N., Çimento Üretimi, 1.Basım, 358, Ertem Basım Ltd. ti., Ankara, 2012.
- [4] Ancient Rome,
<http://www.caitloon.com/romearchitecture.html>
(Son Eri im: 12.06.2016)
- [5] Topçu A., Osmangazi Üniversitesi n at Mühendisli i Bölümü, Betonarme Ders Notları, Eski ehir, 2014.
http://mmf2.ogu.edu.tr/atopcu/index_dosyalar/Tarih/BeTarihi.pdf
(Son Eri im: 12.06.2016)
- [6] Erdo an, S. T., Erdo an, T. Y., Ba layıcı Malzemelerin ve Betonun On Bin Yıllık Tarihi, 1.Basım, 94, Odtü Yayıncılık, Ankara, Nisan 2007.
- [7] The Wakefield Arms,
<http://www.geograph.org.uk/photo/1120756>
(Son Eri im: 12.06.2016)
- [8] Kapkaç F., Çimento Çe itleri, Özellikleri, Hammaddeleri ve Üretim A amaları, MTA Genel Müdürlü ü, Maden Etüt ve Arama Dairesi Ba kanlı ı, Ankara, 2012.
- [9] Engin Y., Tarhan M., Akçansa Çimento, *Hazır Beton Dergisi*, 67, Mart-Nisan 2012.
- [10] Kourd A.A., Hammad A., Cement and Concrete Technology, Islamic University of Gaza Civil Engineering Department, Gaza, 2009-2010.
- [11] Kuleli Ö., Çimento Mühendisli i El Kitabı, Çimento Mühendisli i El Kitabı, TÇMB/AR-GE Enstitüsü, 333, Dumat Ofset Matbaacılık San., Ankara, Mart 2010.
- [12] Bursa Çimento Fabrikası E itim Notları, Bursa, 2002.
- [13] Bengisu M., Seramik Bilimi ve Mühendisli i, 746, Nobel Yayın Da ıtım, Ankara, Nisan 2006.
- [14] Johansen, V.C., Hills, L.M., Miller, F.M., Stevenson, R.W., "The Importance of Cement Raw Mix Homogeneity", *International Cement*, Chicago, USA, 2002, online on America's Cement, 2003.
- [15] Bruker AXS, From Lab to Field: Why Teaching XRF Matters, 3rd Edition, USA, 2010.
<https://www.bruker.com/>
(Son Eri im: 12.06.2016)
- [16] Rodriguez N., Alonso M., Abanades J.C., Grasa G., Murillo R., Analysis of a Process to Capture CO₂ Resulting from the Pre-calcination of the Limestone Feed to a Cement Plant, *Energy Procedia*, 2009.
- [17] Madlool N.A., Saidur R., Hossain M.S., Rahim N.A., A Critical Review on Energy Use and Saving in the Cement Industries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011.
- [18] Industrial Efficiency Technology Database
<http://ietd.iipnetwork.org/content/dry-kilns-multistage-pre-heaters-and-pre-calcination>
(Son Eri im: 12.06.2016)

- [19] Engin T., Thermal Analysis of Rotary Kilns Used in Cement Plants, *First Mechanical Engineering Congress*, 4(6):29-35, **1997**
- [20] Akçe H., Can .Ö., *Çimento Döner Fırını Destek Gasesinde Sıkı Geçmeli Durumda Gerilmelerin ncelenmesi*, Bitime Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi-Makine Mühendisli i, zmir, Mayıs 2007.
- [21] Hewlett P. C., "Lea's Chemistry of Cement and Concrete", 4th edition, Arnold Publishers, London, Great British, 1998.
- [22] Aldieb M.A., Ibrahim H.G., Variation of Feed Chemical Composition and Its Effect on Clinker Formation–Simulation Process, *World Congress on Engineering and Computer Science 2010 Vol II*, WCECS 2010, San Francisco, USA, October 20-22, **2010**.
- [23] Yalçınkaya Ç., Çimento Klinkeri Mikroyapısı: C₃S, C₂S ve Periklas, Dokuz Eylül Üniversitesi, zmir, Ocak 2011.
- [24] Türkiye Çimento Müstahsilleri Birli i
<http://www.tcma.org.tr/index.php?page=icerikgoster&menuID=54>
(*Son Eri im: 12.06.2016*)
- [25] Feleko lu T. K., Çimentoların Genel Özellikleri Ve Deneyleri, Yapı Malzemesi Ders Notları pdf, Dokuz Eylül Üniversitesi n aat Mühendisli i Bölümü, zmir.
http://kisi.deu.edu.tr/kamile.tosun/Yapi_Malzemesi_II-3-2.ders-web.pdf
(*Son Eri im: 12.06.2016*)
- [26] Ye inobalı A., Çimentoda Yeni Standartlar ve Mineral Katkılar, *Türkiye Mühendislik Haberleri*, sayı 426, **2003**.
- [27] Türk Standartları Enstitüsü, TS EN 197-1 Çimento Standartları, Ankara, 2012.
- [28] Kan S., Çimentolar Bile im, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Bursa Çimento Fabrikası, Bursa, Mart 2012.
- [29] Rigaku Application Note pdf., Rigaku Manual.
- [30] Hannaker P., Haukka M., Sen S.K, Comparative study of ICP-AES and XRF analysis of major and minor constituents on geological materials, *Chemical Geology*, **1984**, Volume 42, Issues 1-4, 319-324.
- [31] Marina M.A., Blanco Lopez M.C., Determination of phosphorus in raw materials for ceramics: comparison between X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, **2001**, Vol. 432, 157–163.
- [32] Yılmaz B., The Comparative Methods Powder and Glass Done by XRF Determine of Main Oxide Components in Cement Clinker, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **2005**, Sayı 9, 157-163.
- [33] Demir F., Budak G., Bayda E., et al., Standard deviations of the error effects in preparing pellet samples for WDXRF spectroscopy, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **2006**, Vol. 243, Issue 2, 423-428.
- [34] Demir F., im ek O., Budak G., et al. , Effect on particle size to emitted X-ray intensity in pellet cement sample analyzed with WDXRF spectrometer, *Instrumentation Science & Technology*, **2008**, Vol. 36, Issue: 6, 410-419.
- [35] Blank, A. B., Eksperandova, L.P., Specimen Preparation in X-Ray Fluorescence Analysis of Materials and Natural Objects, *X-Ray Spectrom*, **1998**, Vol. 27, 147-160.
- [36] Coedo A.G., Dorado T., Padila I., Alguacil F.J., X-ray fluorescence determination of major and minor elements in ferrotitanium, ferroniobium and ferrovandium from compressed pellets and fusion beads, *X-Ray Spectrometry*, **2002**, Vol. 31, 424-431.

- [37] Arın S., *Modifiye Edilmi Klasik Eberhart Tipi Fırınlarda Kireç Üretiminin ncelenmesi: Yıllankale' de Örnek Uygulama*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [38] Kierzek J., Parus J., Malozewska-Bucko B., Determination of the carbon content in coal and ash by XRF, *X-Ray Spectrometry*, **2000**, Vol. 29, 192-195.
- [39] Gollmann M.A.C., Silva M.M., Masuero A.B., Dos Santos J.H.Z., Stabilization and solidification of Pb in cement matrices, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, Vol. 179 Issue: 1-3, 507-514.
- [40] Moon J., Yoon S., Bae S., Duan X., Giannelis E.P., Monteiro P.M., Chloride adsorption by calcined layered double hydroxides in hardened Portland cement paste, *Materials Chemistry and Physics*, **2014**, 145, 376-386.
- [41] Picanco M.D., Angelica R.S., Barata M.S., Portland cements activated with pozzolanic zeolitic sandstone, *Materia-Rio De Janeiro*, **2014**, Vol. 19, Issue: 2, 68-80.
- [42] Pavlik Z., Keppert M., Pavlikova M., Zumar J., Fort J., Cerny R., Mechanical, hygric, and durability properties of cement mortar with MSWI bottom ash as partial silica sand replacement, *Cement Wapno Beton*, **2014**, Vol. 19, Issue: 2, 67.
- [43] Pokorny J., Fort J., Pavlikova M., Studnicka J., Pavlik Z., Application of Mixed Ceramic Powder in Cement Based Composites. Special Concrete And Composites, *Book Series: Advanced Materials Research*, **2014**, Vol. 1054, 177-181.
- [44] Wang Y.L., Dong S.J., Liu L.L., Cui S.P., Using Calcium Carbide Slag as one of Calcium-containing Raw Materials to Produce Cement Clinker, *Energy And Environment Materials, Book Series: Materials Science Forum*, **2013**, Vol. 743-744, 171-174.
- [45] Lima M.M.R.A., Braz L.F.C., Monteiro R.C.C., Veiga J.P., Effect of Phosphogypsum on the Clinkerization Temperature of Portland Cement Clincker, *Advanced Materials Forum VI,PTS 1 and 2, Book Series: Materials Science Forum*, **2013**, Vol. 730-732, 94-99.
- [46] Panalytical Theory of XRF Booklet pdf.
<http://www.panalytical.com/Home.htm>
(Son Eri im: 12.06.2016)
- [47] Bruker AXS Lab to Field Teaching XRF Webinar pdf.
https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/XRF/Webinars/Bruker_AXS_Lab_to_Field_Teaching_XRF_Webinar.pdf
(Son Eri im: 12.06.2016)
- [48] Wobrauschek P., Bruker Notes, 1998.
- [49] Uhlig S., Peters M., *Analysis* 20, 1992, 8, 48.
- [50] Smagunova A.N., Bazykina Y.N., *Zh. Anal. Khim.*, 1985, 40, 773.
- [51] Smagunova A.N., Rozova O.F., Skribko N.N., *Zavod. Lab.*, 1990, 56 (9), 28.
- [52] Oliver A.J., Bennett H.H., *XRF Analysis of Ceramics, Minerals and Other Materials*, Wiley, New York, **1992**.
- [53] Tsvetyansky A.L., Yeritenko A.N., *Zavod. Lab.*, 1990, 56 (4), 25.
- [54] Rigaku Sample Preparation Notes
<http://www.rigaku.com/newsletters/mabu/april2015/> *(Son Eri im: 12.06.2016)*
- [55] Demir F., *WDXRF Spektroskopide Tablet Numune Hazırlamada Hata Etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
- [56] Rigaku Benchtop WDXRF Supermini 200 Notlar, XRF Basics pdf versiyonu
<http://www.rigaku.com/en/supermini200>
(Son Eri im: 12.06.2016)

- [57] Thermo Manuel
http://www.thermo.com.cn/resources/200802/productpdf_25340.pdf
(*Son Eri im: 12.06.2016*)
- [58] XRF Training, Introduction to XRF
<http://learnxrf.com/>
(*Son Eri im: 12.06.2016*)
- [59] Arslan T., *X-I nları ve Kullanım Alanları*, Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi-Gazi Eğitim Fakültesi, Ankara, 2010.
- [60]https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e3/First_medical_X-ray_by_Wilhelm_R%C3%B6ntgen_of_his_wife_Anna_Bertha_Ludwig%27s_hand_-_18951222.gif
(*Son Eri im: 12.06.2016*)
- [61] Bertin E. P., *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, Springer US, Online ISBN 978-1-4613-4416-2, 1975.
- [62] Özemre A.Y., *XX.yy'da Fizi e Yön Verenler*, Bo aziçi Yayınları, İstanbul, 2005.



ÖZGEÇM

K İSEL B LG LER

Adı SOYADI : Melike ARSLANHAN

Do um Tarihi ve Yeri : 11.06.1986 / Bursa

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : melikearslanhan@hotmail.com

Ö REN M DURUMU

<u>Derece</u>	<u>Alan</u>	<u>Üniversite</u>	<u>Mezuniyet Yılı</u>
Lisans	Seramik Mühendisli i	Dumlupınar Üniversitesi	2010

TECRÜBES

<u>Yıl</u>	<u>Firma/Kurum</u>	<u>Görevi</u>
2015-2016	Uzman Kataforez Yüzey Kaplama San.	Proje Müh. (Tübitak 1501)

B L MSEL ÇALI MALARI

▪ Bildiri

1. **M. Arslanhan**, F. Demir, “Comparison of Quantitative and Semi Quantitative XRF Analysis of Fusion Samples Taken from Cement Production Processes”, (ICENS 2016), Accepted, Sarajevo, Bosnia-Herzegovina, 2016.
2. G. Borand, **M. Arslanhan**, Z. Sır, F. Da delen, E. Alkın, F. Demir, “Semi-quantitative Analysis in WDXRF Spectrometry of Polyethylene Materials Used in Food Packaging” International Congress on Engineering and Natural Sciences (ICENS 2015), Accepted, Skopje, Macedonia, 2015.
3. **M. Arslanhan**, G. Borand, Z. Sır, F. Demir, “WDXRF Analysis and Determination of Effects in Cement Production Processes Sample Prepared

with Pellet Method” International Congress on Engineering and Natural Sciences (ICENS 2015), Accepted, Skopje, Macedonia, 2015.

▪ **Projede Görev Alma**

1. WDXRF Analysis and Determination of Effects in Cement Production Processes Sample Prepared with Fusion Method, Normal Research Project (NAP), Accepted, Bursa Technical University Scientific Research Project Units, 2015-2016.
2. Obtained Carbon from Biomass to be Used as Electrode Material in Super Capacitors (Tubitak 3501 - Career Development Program), Scholar Researcher, , 09.2013 – 02.2014.
3. Examination of the performance and design of new boron-doped Na-Ion battery technology (Tubitak 1003 - Primary Subjects R&D Funding Program), Scholar Researcher, 02.2013 – 05.2013.