

**PORTLAND ÇİMENTOSU FARİNİNE İLAVE EDİLEN  
KATKILARIN ÇİMENTONUN SİNERLEME  
DAVRANIŞINA ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Banu BİLGE**

**DANIŞMANLAR**

**Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL**

**Yrd. Doç. Dr. Taner KAVAS**

**SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
MAYIS 2008**

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**PORTLAND ÇİMENTOSU FARİNİNE İLAVE EDİLEN KATKILARIN**  
**ÇİMENTONUN SİNERLEME DAVRANIŞINA ETKİSİ**

**Banu BİLGE**

**DANIŞMANLAR**

**Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL**

**Yrd. Doç. Dr. Taner KAVAS**

**SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MAYIS 2008**

## ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL ve Yrd. Doç. Dr. Taner KAVAS danışmanlığında,  
Banu BİLGE tarafından hazırlanan  
“Potland Çimentosu Farinine İlave Edilen Katkıların Çimentonun Sinterleme  
Davranışına Etkisi” başlıklı bu çalışma lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin  
ilgili maddeleri

uyarınca

...../...../.....

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında

Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı, SOYADI

İmza

Başkan Doç. Dr. Bahri ERSOY

Üye Doç. Dr. İsmail DEMİR

Üye Doç. Dr. Asım OLGUN

Üye Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

Üye Yrd. Doç. Dr. Taner KAVAS

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../.....tarih ve

.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT

Enstitü Müdürü

## ÖZET

### PORTLAND ÇİMENTOSU FARİNİNE İLAVE EDİLEN KATKILARIN ÇİMENTONUN SİNERLEME DAVRANIŞINA ETKİSİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sinterleme aşaması bütün inorganik malzemelerin üretiminde önemli bir aşamadır. Malzemelerin tüm özelliklerini belirleyen başlıca etken olan mikro yapı oluşumu bu süreçte gerçekleşir. İyi bir sinterleme pek çok avantajın sağlanmasında önem taşır. İstenen bir sinterleme davranışı çoğunlukla düşük miktarlarda sisteme eklenen sinterleme katkılarıyla sağlanır. Düşük miktarlarda sisteme eklenen katkılar ısı işlem kolaylığı sağladığı gibi faz gelişimine de katkı sağlar.

Bu çalışmada; sinterleme davranışını geliştirerek düşük sıcaklıkta sinterlenebilen, yüksek mikroyapısal özelliğe sahip, yüksek performans gösteren, düşük maliyetli çimento bileşimleri oluşturmak hedeflenmiştir. Bu amaçla Portland çimentosu farinine değişen miktarlarda farklı flor içerikli katkılar ilave edilerek bu katkıların sinterleme davranışına etkisi incelenmiştir.

Sinterleme davranışını iyileştirmek için ağırlıkça % 1, % 1.5 ve % 2 oranında  $\text{CaF}_2$  veya NaF içeren Portland çimentosu farini kullanılarak numuneler hazırlandı. Numuneler 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C gibi üç farklı sıcaklıkta 20 dakika süreyle sinterlemeye tabi tutuldu. XRD ve SEM ile faz analizleri ve mikro yapı incelemeleri yapıldı.

**2008, 92 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Portland Çimentosu, sinterleme, ergitici katkılar



## ABSTRACT

### INFLUENCE OF PORTLAND CEMENT RAW MATERIAL (“Farine”) ADDITIVES ON SINTERING BEHAVIOUR

Afyon Kocatepe University  
Institute for the Natural and Applied Sciences

Sintering is one of the most important step for production of all kinds of inorganic materials. Especially the microstructure which determines the whole properties of materials forms during this period. Also a good sintering provides many advantages. However expected sintering behaviour generally requires little amount of additives to be incorporated into the system. The additives contained in the system in small ratios make heat treatment process easier as well as contribute to phase development.

The aim of this study is to make low cost cement components with good microstructural properties, and high performance. They could be sintered at lower temperatures by improving sintering behaviour. For this purpose, different amounts of fluorine containing additives were added to Portland cement farine and their effects on sintering behaviour were investigated.

Samples from Portland cement farine containg  $\text{CaF}_2$  or NaF in ratios of 1 %, 1.5 %, 2 % by weight were prepared and shaped by dry pressing for sintering treatment. Sintering was performed at three different temperatures of 1350 °C, 1400 °C and 1450 °C for 20 minutes. Phase and microstructure analyses were done by XRD and SEM.

**2008, 92 sayfa**

**Keywords :** Portland cement, sintering, fluxing additions

## TEŐEKKÜR

Bu alıőmamda yardımlarını esirgemeyen ve değerli bilgilerini benimle paylaőan tez danıőmanlarım, değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL' e ve Yrd. Doç. Dr. Taner KAVAS' a sonsuz teőekkürlerimi sunuyorum.

Bana iyi bir gelecek sağlamaya çalıőan ve çalıőmam boyunca maddi, manevi desteğini hiç esirgemeyen, her zaman bana destek veren sevgili annem Türkan BİLGE' ye ve sevgili babam Semih BİLGE' ye teőekkür ediyorum.

Banu BİLGE  
AFYONKARAHİSAR  
Mayıs 2008

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
<b>SİMGELER DİZİNİ</b>	v
<b>KISALTMALAR DİZİNİ</b>	vi
<b>ŞEKİLLER ve RESİMLER DİZİNİ</b>	vii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	ix
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	3
2.1 Çimentonun Tarihçesi	3
2.2 Çimento Hammaddeleri ve Kullanılan Katkıları	5
2.2.1 Çimento Hammaddeleri	5
2.2.1.1 Kalker	5
2.2.1.2 Kil	9
2.2.1.3 Marn	10
2.2.2 Çimento Sanayiinde Kullanılan Katkı Maddeleri	12
2.2.2.1 Puzolanik Maddeler	12
2.2.2.2 Uçucu Küller	13
2.2.2.3 Alçıtaşı	14
2.2.2.4 Demir Cevheri	15
2.2.2.5 Granüle Yüksek Fırın Cürufu	15
2.2.2.6 Silis Dumanı	16
2.2.2.7 Pişmiş Şist	16
2.2.3 Çimento Üretiminde Kullanılan Ergitici Maddeler	16
2.2.3.1 Kalsiyum Fluorür ve Özellikleri	17
2.2.3.2 Sodyum Fluorür ve Özellikleri	18
2.3 Mineral Katkıların Etkileri	18
2.4 Çimentonun Kimyasal Bileşimi	19

2.5 Çimento Modülleri	22
2.5.1 Silikat Modülü	22
2.5.2 Hidrolik Modül	23
2.5.3 Alüminyum Modülü	23
2.5.4 Kireç Doygunluk Faktörü (LSF)	24
2.6 Klinkerin Mineralojik Bileşimi	25
2.6.1 Kalsiyum Silikatlar	26
2.6.2 Kalsiyum Alüminatlar	27
2.6.3 Tetrakalsiyum Alüminoferrit	28
2.7 Mineralojik Yapının Hesaplanması (Bogue)	29
2.8 Çimento Türleri	31
3.8.1 Portland Çimentosu	32
3.8.2 Yüksek Fırın Cüruf Çimentosu	32
3.8.3 Traslı Çimentolar	32
3.8.4 Katkılı Çimentolar	33
3.8.5 Diğer Çimento Türleri	33
2.9 Çimento Özelliklerini Belirleyen Kriterler	33
2.9.1 Mekanik ve Fiziksel Özellikler	33
2.9.1.1 Standart Basma Mukavemeti	33
2.9.1.2 Priz Başlama Süresi	34
2.9.1.3 Hacim Genleşmesi	35
2.9.1.4 Birim Hacim Ağırlığı	35
2.9.2 Kimyasal Özellikler	35
2.9.2.1 Serbest Kireç Miktarı	36
2.9.2.2 Kızdırma Kaybı	37
2.9.2.3 Çözünmeyen Kalıntı	37
2.9.2.4 Sülfat Miktarı	38
2.9.2.5 Diğer Bileşenler	38
2.10 Çimento Üretim Süreçleri	39
2.10.1 Hammadde Karışımının Hazırlanması	39
2.10.2 Farin Değirmeni	40
2.10.3 Farinin Sinterlenmesi	40

2.10.4 Döner Fırın Kimyası	41
2.10.5 Döner Fırından Sonraki Süreç	42
2.10.6 Klinkerden Çimentoya Geçiş Süreci	42
2.10.7 Çimentonun Hidratasyonu	43
2.10.8 Çimentoda Priz	44
2.10.9 Çimentoda Yalancı Priz	44
2.10.10 Fırın Rejimi	46
2.10.10.1 Bileşimin Çimento Kalitesine Etkisi	46
2.10.10.2 Çimento Kalitesiyle Klinker Kristal Yapısı Arasındaki İlişki	47
2.10.10.3 Optimum Fırın Rejimi	48
2.10.10.4 Fırında İndirgen Koşullar	51
2.11 Çimentonun Kullanım Alanları	52
2.12 Tane Büyümesi, Sinterleme ve Vitrifikasyon	53
2.12.1 Yeniden Kristalleşme (Birincil-Primer)	53
2.12.2 Tane Büyümesi	53
2.12.3 İkincil Kristalleşme	58
2.12.4 Sinterleme	58
2.12.5 Sinterleme İşlemini Etkileyen Parametreler	60
2.12.5.1 Toz Karakteristikleri	60
2.12.5.1.1 Toz Boyutu	60
2.12.5.1.2 Toz Boyut Dağılımı	61
2.12.5.1.3 Toz Şekli	61
2.12.5.1.4 Aglomerasyon	61
2.12.5.2 Katkı Maddeleri	62
2.12.5.3 Sıcaklık ve Pişirme Çevrimi	63
2.12.5.4 Sinterleme Atmosferi	63
2.12.5.5 Sinterleme Mekanizmaları	64
2.12.5.5.1 Katı Hal Sinterlemesi	64
2.12.5.5.2 Sıvı Faz Sinterlemesi	65
2.12.5.5.3 Reaktif-Sıvı Sinterlenmesi	67
2.12.5.5.4 Buhar-Faz Sinterlenmesi	67

2.12.6 Vitrifikasyon	68
2.12.6.1 Vitrifikasyon Bölgesi	68
<b>3. MATERYAL ve METOD</b>	<b>70</b>
3.1 Amaç	70
3.2 Deney Programı	70
3.3 Deneyde Kullanılan Hammaddeler	71
3.4 Bileşim Hazırlama	71
3.5 Deney Numunelerine Uygulanan Testler	74
3.4.1 Elek Analizi	74
3.4.2 Kimyasal Analiz	74
3.4.3 Pişebilirlik Analizi	74
3.4.3 XRD İncelemeleri	75
3.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu ile Mikro Yapı İncelemeleri	75
<b>4. BULGULAR</b>	<b>77</b>
4.1 Elek Analizi Sonuçları	77
4.2 Çimento Modüllerinin Sonuçları	77
4.3 Pişebilirlik Analizi Sonuçları	78
4.6 XRD Analizi Sonuçları	79
4.7 SEM Analizi Sonuçları	81
<b>5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR</b>	<b>89</b>
5.1 Sonuçların Değerlendirilmesi	89
<b>6. KAYNAKLAR</b>	<b>90</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>92</b>

## SİMGELER DİZİNİ

Q	Aktivasyon Enerjisi
$\alpha$	Alfa
N	Avagadro Sayısı
$\beta$	Beta
$^{\circ}$	Derece
D	Difüzyon Sabiti
d	Empürite Çapı
$\Delta F$	Eğik Yüzeyler Arasındaki Serbest Enerji Farkı
R	Gaz Sabiti
$r_1, r_2$	İki Yüzeyin Yarıçapı
$^{\circ}\text{K}$	Kelvin Derece
m	metre
$\mu$	Mikron
V	Molar Hacim
$D_0$	Oran Sabiti
G	Ortalama Tane Boyutu
$f_d$	Ortamdaki Empüritelerin Hacimsel Oranı
h	Plank Sabiti
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
T	Sıcaklık
$\gamma$	Sınır Enerjisi
t	Sinterleme Süresi
n	Tane Boyutu Kinetik Üssü
$G_0$	to Anındaki Tane Boyutu
%	Yüzde
t	Sıcaklık

## KISALTMALAR DİZİNİ

AM	Alüminyum Modülü
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alüminyum Oksit
ACI	American Concrete Institute
ASTM C	Amerikan Standartı (American Standart for Testing Materials)
ÇK	Çözünmez Kalıntı
FeO	Demir (II) Oksit
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Demir (III) Oksit
C <sub>2</sub> S	Dikalsiyum Silikat (2CaO.SiO <sub>2</sub> )
HM	Hidrolik Modül
CaF <sub>2</sub>	Kalsiyum Florür
Ca(OH) <sub>2</sub>	Kalsiyum Hidroksit
CaCO <sub>3</sub>	Kalsiyum Karbonat
CaO	Kalsiyum Oksit
CO <sub>2</sub>	Karbon Dioksit
KBF	Kireç Bağlama Faktörü
KDF	Kireç Doygunluk Faktörü (LSF : Lime Saturation Factor)
SO <sub>3</sub>	Kükürt Trioksit
MgO	Magnezyum Oksit
M.Ö	Milattan Önce
NPÇ	Normal Portland Çimentosu
K <sub>2</sub> O	Potasyum Oksit
SM	Silikat Modülü
S/R	Silikat Modülü: SiO <sub>2</sub> / (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
SiO <sub>2</sub>	Silisyum Dioksit
NaF	Sodyum Florür
Na <sub>2</sub> O	Sodyum Oksit
SMPÇ	Sülfata Dayanıklı Portland Çimentosu
C <sub>4</sub> AF	Tetrakalsiyum Alumino Ferrit (4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
C <sub>3</sub> A	Trikalsiyum Aluminat (3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
C <sub>3</sub> S	Trikalsiyum Silikat (3CaO.SiO <sub>2</sub> )



## ŞEKİLLER ve RESİMLER DİZİNİ

### 1. Şekiller Dizini

	<u>Sayfa No</u>	
Şekil 2.1	Trikalsiyum silikatın allotropik dönüşümü	27
Şekil 2.2	Tanelerde sıcaklığa bağlı olarak görülen değişim	54
Şekil 2.3	Tane yüzey eğiminin şematik olarak gösterimi	55
Şekil 2.4	Tane büyümesinin şema ile gösterimi	56
Şekil 2.5	Empüritelerin tane sınır hareketine etkisini gösteren şema	57
Şekil 2.6	Sinterleme prosesinde oluşan aşamalar	59
Şekil 2.7	Boyun oluşumunu SEM görüntüsü	59
Şekil 2.8	Katı hal sinterlemesinin şematik gösterimi	65
Şekil 2.9	Sıvı faz sinterlemesinin şematik gösterimi	66
Şekil 2.10	Sıvı faz sinterlenmesine örnek ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sistemi	67
Şekil 2.11	Dihedral açı tane boyutu ilişkisini gösteren şema	69
Şekil 3.1	1350° C’ de sinterlenen numunenin sinterleme rejimi	72
Şekil 3.2	1400° C’ de sinterlenen numunenin sinterleme rejimi	73
Şekil 3.3	1450° C’ de sinterlenen numunenin sinterleme rejimi	73
Şekil 4.1	Katkısız numunenin XRD paterni	80
Şekil 4.2	% 2 CaF <sub>2</sub> katkılı numunenin XRD paterni	80
Şekil 4.3	% 2 NaF katkılı numunenin XRD paterni	81
Şekil 4.4	Numunelerin SEM görüntüsü (a) katkısız numune (1400 °C) (1500 x), (b) % 2 CaF <sub>2</sub> katkılı numune (1400 °C) (1500 x), (c) % 2 NaF katkılı numune (1400 °C) (1500 x)	82
Şekil 4.5	Numunelerin SEM görüntüsü (a) katkısız numune (1400 °C) (3000 x), (b) % 2 CaF <sub>2</sub> katkılı numune (1400 °C) (3000 x), (c) % 2 NaF katkılı numune (1400 °C) (3000 x)	83
Şekil 4.6	Numunelerin SEM görüntüsü (a) katkısız numune (1400 °C) (4000 x), (b) % 2 CaF <sub>2</sub> katkılı numune (1400 °C) (4000 x), (c) % 2 NaF katkılı numune (1400 °C) (4000 x)	84

Şekil 4.7	Numunelerin SEM görüntüsü (a) katkısız numune (1350 °C) (1500 x), (b) % 2 CaF <sub>2</sub> katkılı numune (1350 °C) (1500 x), (c) % 2 NaF katkılı numune (1350 °C) (1500 x)	85
Şekil 4.8	Numunelerin SEM görüntüsü (a) katkısız numune (1350 °C) (3000 x), (b) % 2 CaF <sub>2</sub> katkılı numune (1350 °C) (3000 x), (c) % 2 NaF katkılı numune (1350 °C) (3000 x)	86
Şekil 4.9	Numunelerin SEM görüntüsü (a) katkısız numune (1350 °C) (4000 x), (b) % 2 CaF <sub>2</sub> katkılı numune (1350 °C) (4000 x), (c) % 2 NaF katkılı numune (1350 °C) (4000 x)	87

## 2. Resimler Dizini

	<u>Sayfa No</u>	
Resim 3.1	XRD-6000 Shimadzu marka cihazı	75
Resim 3.2	LEO marka Taramalı Elektron Mikroskobu	75

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>	
Çizelge 2.1	Türkiye’de kullanılan kalkerin adlandırılması	7
Çizelge 2.2	CaCO <sub>3</sub> içeriğine göre kalkerlerin sınıflandırılması	8
Çizelge 2.3	Çok fazla kalkerlerin genel olarak fiziksel özelliği	8
Çizelge 2.4	Kil oranlarına göre marnların adlandırılması	11
Çizelge 2.5	Uçucu küllerin analizleri	13
Çizelge 2.6	CaF <sub>2</sub> ’ ün özellikleri	17
Çizelge 2.7	NaF’ ün özellikleri	18
Çizelge 2.8	Adi, beyaz ve sülfata mukavim Portland çimentosunun kimyasal analizi	21
Çizelge 2.9	Tipik Portland çimentosunun kimyasal analizi	25
Çizelge 2.10	Klinkerin temel fazları ve fazların oranları	26
Çizelge 2.11	Gerekli mekanik ve fiziksel özellikler için karakteristik değerler	34
Çizelge 2.12	Gerekli kimyasal özellikler için karakteristik değerler	36
Çizelge 2.13	Alttan ısı/pişirme süresi olarak pişirme rejiminin serbest kireç, kireç bağlama ve kalite üzerindeki etkisi- LSF % 97	46
Çizelge 2.14	Alit kristal büyüklüğü ile kalite arasındaki bağıntı	50
Çizelge 2.15	Fabrikada değişik koşullarda pişirilmiş farin	51
Çizelge 2.16	Sinterleme mekanizmaları	64
Çizelge 3.1	Portland çimentosu farininin kimyasal analizi	71
Çizelge 3.2	Hazırlanan karışımların katkı miktarları	72
Çizelge 4.1	Elek analizi sonuçları	77

## 1. GİRİŞ

Çimento, başlıca silisyum, kalsiyum, alüminyum ve demir oksitleri içeren hammaddelerin sinterleşme derecelerine kadar pişirilmesi ile elde edilen yarı mamul madde olan klinkerin, tek veya daha fazla katkı maddesi ilave edilerek öğütülmesi ile üretilen hidrolik bağlayıcı maddelere denir.

Çimento denilince ilk akla gelen Portland çimentosudur. Portland çimentosu esas olarak, killi ve kalkerli maddelerin uygun oranlarda karıştırılması ve yaklaşık 1400-1500 °C sıcaklıkta pişirilmesi sonucu katı parçacıklar halinde elde edilen klinkerin, uygun oranda alçı taşı ile birlikte öğütülmesi ile elde edilir.

Aynı zamanda klinkere değişik katkılarda ilave etmek mümkündür. Klinkere ilave edilen katkılarla farklı özellikler taşıyan çimentolar elde edilir. Çimentonun özellikleri değişse de çimentonun bileşen malzemeleri değişmez. Bu bileşenler;

- Ana bileşen, örn. Portland çimentosu klinkeri;
- İkinci ana bileşen, örn. uçucu kül, yüksek fırın cürufu, kalker, silis dumanı;
- Minör ilave bileşen, örn. uçucu kül, yüksek fırın cürufu, kalker, doğal puzolan;
- Priz ayarlayıcı, örn. kalsiyum sülfat;
- Kimyasal katkıları, örn. pigmentlerdir. (İnt. Kyn. 1).

Yapı malzemelerinin öneminin anlaşılması üzerine çimento başta olmak üzere yapı malzemelerinde yeni arayışlar büyük önem taşır. Bu nedenle günümüz değişik ihtiyaçlarını karşılayan çeşitli çimentolar üretilir. Bu çimentolar çok çeşitli uygulama alanına sahip olduğundan çimento üretimi oldukça önemlidir. Ülkemizde çimento üretimi üzerine 1950'lerden sonra başlayan ve halen devam etmekte olan hızlı bir gelişme süreci görülmektedir.

Çimento üretimi temeli klinker üretimine dayanır ve başta prosesin gerektiği enerji tüketimi olmak üzere oldukça yüksek maliyet gerektirir. Bu sorun değişik amaçlı katkılarla aşılmaya çalışılmaktadır. İlave edilen katkılarla önemli ekonomik, çevresel ve teknik avantajlar sağlanır.

Bu çalışma, düşük sıcaklıkta sinterlenebilen, düşük maliyetli buna karşın iyi performans gösteren çimento bileşimleri oluşturmak amacıyla yapılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Çimentonun Tarihçesi

“Çimento” kelimesi, yontulmuş taş kırıntısı anlamındaki Latince "caementum" kelimesinden türemiştir. Daha sonra bu kelime bağlayıcı anlamında kullanılmaya başlamıştır. İlk betonarme yapı 1852 yılında yapılmıştır, ancak bağlayıcı malzemelerin kullanımı çok eskilere dayanır, muhtemelen ateşin bulunmasından hemen sonra, kireç ve alçı ile başlamıştır. İlk olarak kireç bağlayıcı madde olarak kullanılmıştır.

Kirecin bağlayıcı özelliğinin ilk ne zaman anlaşıldığı konusunda bir çok spekülasyon yapıla gelmektedir. Ancak insanlık tarihinin erken dönemlerinde olduğunu söylemek mümkündür. Belki de mağaralarda ısınmak veya yemek pişirmek için yakılan ateşle elde edilen kireç, yağmur veya rutubetle temas ederek sönmüş kireç haline gelmiş ve kuruduktan sonra elde edilen tozun bağlayıcı özelliğinin farkına varılmıştır. Sönmüş kirecin ilk uygulamaları mağara duvarlarına yapılan resimlerde görülmüştür.

Daha sonra yine mağaralarda iç ve dış dekorasyon ve sıva yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Eski Mısır, Kıbrıs, Girit ve Mezopotamya'nın değişik yörelerinde kirecin bir yapı malzemesi olarak kullanılmasına ait örneklerle rastlanılmıştır. Eski Yunanlılar ve Romalılar kireci hidrolik bağlayıcı olarak kullanmışlardır. M.Ö. 70-25 yılları arasında yaşamış olan Mimar Vitruvius "On Architecture" (Mimarlık Üzerine) adlı 10 ciltlik kitabında puzolan ve kireç karışımlarının hidrolik özelliklerinden bahsetmiş, nehir ve deniz kıyısında yapılacak olan yapılarda kullanılacak harç için karışım oranı bile vermiştir. İki kısım puzolan (pulvis Puteolanus) bir kısım kireçle karıştırılır.

Araştırma sonuçları Anadolu'da Çatalhöyük'teki evlerin yapımında kullanılan sıvanın 7000 yıl eski olduğunu ortaya çıkarmıştır. Tarihte, Mısır Piramitleri, Çin Seddi ve değişik zamanda yapılan kalelerde o dönemin medeniyetini simgeleyen

birçok değişik bağlayıcı madde kullanılmıştır. Daha sonra yaklaşık 2000 yıl önce, Romalılar söndürölmüş kireci volkanik küllerle ve sonraları, pişirilmiş tuğladan elde edilen tozlarla karıştırarak bugünkü çimentonun özelliklerine benzer bir hidrolik bağlayıcı kullanmaya başlamışlardır. Eski Yunanlılar ise Santorin Adası'ndaki volkanik tüfleri kireçle karıştırarak veya killi kireç taşından elde ettikleri bir tür hidrolik kireçle harç yapmışlardır.

Eski Yunanlılar ve Romalılar kireç ve puzolan karışımlarının hidrolik özelliğinin farkına varmış ve bunları kullanmış olmakla birlikte, ne kirecin elde edilişini ne de puzolanik reaksiyonları kimyasal olarak açıklayacak bilgiye sahip olamamışlardır. Örneğın Pliny (Romalı bilgin Gaius Plinius) "taşın ateşle yakılmasıyla elde edilen kirecin suyla temas edince neden tekrar yandığının" anlaşılmaz olduğunu yazmıştır. Bağlayıcı malzemelerin kalitesi ve kullanımını konusunda ancak 18.yy.'da kayda değer bir gelişme gösterilmiştir. 1756 yılında Eddystone Lighthouse' u yeniden inşa etmekle görevlendirilen John Smeaton kirecin kimyasal özelliklerini ilk anlayan kişi olarak bilinir. Daha sonraki gelişme ise "Roman Cement"(Roma Çimentosu), adı ile bilinen bağlayıcının Joseph Parker tarafından elde edilmesiyle olmuştur.

1824 yılında İngiltere' nin Leeds kentinde, Joseph Aspdin isimli bir duvarcı ustası hazırladığı ince taneli kil ve kalker karışımını pişirerek ve daha sonra öğütürerek bağlayıcı bir ürün elde etmiştir.

Bu ürüne su ve kum katıldığında ve zamanla sertleşme olduğunda, ortaya çıkan malzemenin İngiltere' nin Portland Adasından elde edilen yapı taşlarını andırdığını gören Joseph Aspdin, elde ettiği bu bağlayıcı için 21.10.1824 tarihinde "Portland Çimentosu" adı altında patent almıştır. Bu bağlayıcı daha sonraki yıllarda büyük gelişmeler gösterse de "Portland" ismi aynen korunmuştur. Aslında Joseph Aspdin tarafından üretilen bağlayıcı, üretim sırasında yeterince yüksek sıcaklıklarda pişirilmediği için bugünkü Portland çimentosunun özelliklerine tamamen sahip olamamıştır. Yine de İngiltere Kirkgate İstasyonu' nun yanında halen ayakta olan "Wakefield Arms" binasının Joseph Aspdin' in yaptığı bağlayıcı

ile yapıldığı belirlenmiştir. Hammaddelerin yüksek sıcaklıklara kadar pişirilip öğütülmesi olayı daha sonra Isaac Johnson isimli bir İngiliz tarafından gerçekleştirilmiştir (1845).

İlk Çimento Fabrikası İngiltere' de 1848 yılında kurulmuştur. İlk Alman Çimento Standardı 1860 yılında oluşturulmuştur. American Concrete Institute (ACI)' nın kuruluşu ve ilk Amerikan Yönetmeliklerinin oluşturulması ise 1913 yılına rastlamaktadır (İnt. Kyn. 2).

## **2.2 Çimento Hammaddeleri ve Kullanılan Katkılar**

Çimento üretiminde kullanılan hammaddeler kalker ve kildir. Aynı amaçla bunların doğal karışımı olan kalkerli marnda kullanılabilir. Kalker ile klinker için gerekli olan kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) karşılanır. Kil ise klinkerin silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ), alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) gereksinimlerini karşılar. Bazı durumlarda kuvars kumu veya demir cevheri ilave edilebilir.

Hammadde karışımında kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) içeriğinin genellikle % 75-79 arasında kalması ve bunun mümkün olduğunca sabit tutulması istenir. Çünkü  $\text{CaCO}_3$  içeriğindeki küçük bir değişiklik klinkerdeki dikalsiyum silikat ( $\text{C}_2\text{S}$ ) ile trikalsiyum silikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ) yüzdelerinin değişmesine neden olur. Bu ise elde edilen çimento mukavemetinde önemli ölçüde sapmalara yol açar (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

### **2.2.1 Çimento Hammaddeleri**

#### **2.2.1.1 Kalker**

Kimyasal bileşiminde en az % 90 kalsiyum karbonat bulunan kayalara kalker ya da kireçtaşı adı verilmektedir.



Kalkerin mineralojik incelenmesinde saf halde kalsit ve çok az miktarda aragonit kristallerinden oluştuğu görülür.

Kalsit ve aragonit, kalsiyum karbonatın iki ayrı kristal şekli olup, teorik olarak % 56 CaO ve % 44 karbondioksit (CO<sub>2</sub>) içerir. Ancak doğada hiçbir zaman saf olarak bulunmaz. İkincil derecede değişik madde ve bileşiklerin içinde yer alması nedeniyle orijinal halde sarı renkli olup, kahverengi ve siyah renklerde de görülebilmektedir. Kalkerin sertlik derecesi 3, özgül ağırlığı 2.5-2.7 gr/cm<sup>3</sup> arasındadır. Yeraltı sularında travertenler şeklinde, deniz ya da tatlı sularda ise kimyasal, organik veya mekanik çökeltme sonucu kalker yatakları oluşur. Oluşum süreçlerinden de anlaşılacağı üzere kalker iki ana grupta toplanabilir. Organik veya kimyasal kireçtaşları otokton (taşınmadan, bulunduğu yerde oluşmuş kayaçlar), klastik kireçtaşları ise allokton (taşınarak oluşmuş kayaçlar) olarak kabul edilmektedir. Yaygın olarak kullanılan kireçtaşlarının çoğu organik, detritik ve kimyasal materyaller ihtiva etmektedir.

Kalsit (hegzagonal CaCO<sub>3</sub>) ve aragonit (ortorombik CaCO<sub>3</sub>) kristallerinin her ikisi de kireçtaşı oluşumlarında yer alabilmektedir. Aragonit kristallerinin kalsit kristallerine daha kolay dönüşebilmesi nedeniyle eski kireçtaşı oluşumlarında aragonit kristalleri bulmak güçtür.

Kalkerler hangi yolla oluşurlarsa oluşsunlar, doğada buldukları durumları ile bileşimlerinde kalsiyum karbonatın yanı sıra, magnezyum karbonat, kil mineralleri, demir silikat-oksit ve sülfürleri, silikat asidi gibi bileşikler içerirler. Bu bileşiklerin bir kısmı kalker oluşumu esnasında ve oluşum ortamının koşullarına bağlı olarak meydana gelebildiği gibi diyajenez esnasında ve etkenleri ile de meydana gelebilir. Bu durumda kökene bağlı olarak içerdikleri primer safsızlıkları oluştururlar. Kalker oluşumunun tamamlanmasından sonra gelen safsızlıklar ise daha çok orojenik-epirojenik hareketler metamorfizma, tektonizma, metazomatik ve atmosferik olaylar ile oluşan sekonder safsızlıklar olmaktadır.

Bütün bu safsızlıklar ile gerek mineralojik gerekse kimyasal bileşim açısından görülen değişiklikler yanında yapı ve dokularına ilişkin kalkerlerin gösterdikleri ayrıcalıklar niteliklerini oluşturur. İçerdikleri maddelere göre oluşan kalkerlerin nitelikleri esas alınıp pek çok sınıflamalar yapılarak verilen adlandırmalarla çeşitlere ayrılmıştır. Kalkerlerin en çok içerdikleri ve teknolojik özelliklerini çimento sanayinde yansıtan kil, kalsiyum ve magnezyum karbonat % miktarlarına göre yapılan ayırım ve sınıflama olarak birçok ülkede ve ülkemizde de kullanılan bir adlandırma Çizelge 2.1’ de verilmiştir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

**Çizelge 2.1** Türkiye’de kullanılan kalkerin adlandırılması [Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001].

Toplam %CaCO <sub>3</sub>	Adlandırma	MgCO <sub>3</sub> Miktarı (%)	
		5-30	30’dan Fazla
90-100	Kalker	Dolomitik Kalker	Dolomitik Kalker
85-90	Marnlı Kalker	Dolomitik Marn	Dolomitik Marn
70-85	Kalkerli Kalker	Dolomitik Kalkerli Marn	Dolomitik Kalkerli Marn
50-70	Marn	Dolomitli Marn	Dolomitli Marn
30-50	Killi Marn	Dolomitik KilliMarn	Dolomitik Killi Marn
10-30	Marnlı Kil	Dolomitik Marn	Dolomitik Marn
0-10	Kil	Kil	Kil

Kalkerlerin içerdikleri CaCO<sub>3</sub> ve CaO % miktarları saflıklarını göstermektedir. Buna göre kalkerleri Çizelge 2.2’ deki gibi sınıflandırmak da mümkündür.

**Çizelge 2.2** CaCO<sub>3</sub> içeriğine göre kalkerlerin sınıflandırılması [Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001].

Adlandırma	%CaCO <sub>3</sub>	%CaO
Çok fazla saf kalkerler	> 98.5	> 55.2
Çok saf kalkerler	97-98.5	54.3-55.2
Orta saflıktaki kalkerler	93.5-97.5	52.4-54.3
Saflığı az olan kalkerler	85-97.5	47.6-52.4
Saf olmayan kalkerler	< 85	< 47

Kayacın tüm kimyasal bileşimindeki CaCO<sub>3</sub> miktarı % 90' dan fazla olduğundan kalker (kireçtaşı) olarak adlandırılır ve % 98.5' den fazla CaCO<sub>3</sub> olduğunda çok fazla saf kalker sınıfına girer (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

**Çizelge 2.3** Çok fazla saf kalkerlerin genel olarak fiziksel özellikleri [Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001].

Basınç Dayanımı	100-1900 kg/cm <sup>2</sup>
Kırılma Dayanımı	40-200 kg/cm <sup>2</sup>
Çekme Dayanımı	20-60 kg/cm <sup>2</sup>
Elastisite Modülü	E=2600-3000 kg/mm <sup>2</sup> (kristalli kalkerde) E= 1900-3000 kg/mm <sup>2</sup>
Young Modülü	2.5-8x10 <sup>5</sup> kg/cm <sup>2</sup>
Poisson Katsayısı	0.07-0.35
Isı Kapasitesi	1 J/gr (50°C)
Özgül Isısı	113.65-119.65 Kcal/kg °C (40°)
Reaksiyon Isısı	422 Kcal/gr.Mol (25 °C)
Elektrik İletkenliği	10 <sup>-5</sup> mho/cm

### 2.2.1.2 Kil

Çimentonun ikinci derecede temel hammaddesi kildir. Kil minerallerinin esas unsuru kimyasal bileşimlerinde alüminyum oksit bulunması ve alüminyum silikat hidratlardan meydana gelmiş olmasıdır. Bunlardan önemli olanları, kaolinit grubu kil mineralleri ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) ve montmorillonit grubu kil mineralleri ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + nH_2O$ )' dir.

Çimento hammaddesi olarak kullanılacak olan killerin hem kimyasal hem de mineralojik yapısı bakımından analiz edilmesi gerekir. Killerin kimyasal analizinde  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $SO_3$  ve kızdırma kaybı yüzdeleri belirlenir. Mineralojik analizlerde ise, kil minerallerinin dışında bulunan safsızlıkları oluşturan unsurlar ve bunların % miktarları saptanır. Çimento yapımında kullanılacak kilin kimyasal bileşiminde  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  oranı 2/1 civarında olmalıdır. Kuvars veya kalsedon halinde serbest silis bulunan killerde  $SiO_2$  yüzdesi yüksektir. Bu killer üretim sırasında güçlükler çıkarır. Alkali metal oksitlerin ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Li_2O$ ) miktarının kil içinde % 0.5' in altında olması istenir (Yalçın ve Gürü 2006).

Killer genellikle mineralojik bakımdan plastik olan ve plastik olmayan unsurları içerirler. Killerin plastisite özellikleri, mineraller içerisindeki ayırt edici en önemli özelliklerden birisi olup, su ile şekillendirilme özelliğini tanımlamaktadır. Bu özellik kil minerallerinin tipine (şişen ve şişmeyen kil mineralleri) ve killerin tane inceliğine bağlıdır.

Kil minerallerinin kesin bir sınıflandırması yapılmamakla birlikte kimyasal ve mineralojik özelliklerine göre sınıflandırılabilir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

### **Kaolinit Grubu Kil Mineralleri (İki Tabakalı Kil Mineralleri)**

Kaolinit ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ )

Dikit ve Nakrit ( $Al_2SiO_5(OH)_4$  veya  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ )

Halloysit  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$  veya  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$

Metahalloysit  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

### **Montmorillonit Grubu Kil Mineralleri (Üç Tabakalı Kil Mineralleri)**

Montmorillonit ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + nH_2O$ )

Beidellit ( $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$ )

Montronit ( $(Al,Fe)_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$ )

Saponit ( $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ )

Sautonit ( $2ZnO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ )

Atapulgit, Sepiolit ( $(Mg,Al)_2(OH)(Si_4O_{10}) \cdot 2H_2O + 2H_2O$ )

### **Amorf Killer Grubu**

Allofonit :  $XAl_2O_3 \cdot YSiO_2 \cdot ZH_2O$  (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

#### **2.2.1.3 Marn**

Doğada % 50-70 oranında kalker ve % 30-50 oranında kil karışımından oluşmuş kayaca marn denilmektedir. Oluşum bakımından tamamı ile sedimanter olup, diyajenez geçirmiş genellikle düzenli tabakalı olarak bulunur. Marn oluşumu için, daha çok tektonik ve orojenik hareketlerin durulduğu, sakin ortamlar daha uygundur. Çimento klinkeri ortalama % 70 kalker ve % 30 kil içeren hammadde karışımının öğütüldükten sonra yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilmektedir. Marn doğal olarak bu bileşimi taşıdığından veya bu bileşime çok yakın olduğundan ideal çimento hammaddesidir. Ayrıca kalkere göre daha

yumuşak olması nedeniyle kolay öğütülebilmekte, kırma-öğütme işlemleri sırasında enerji tüketimi düşük olmaktadır.

Kalker ve kilin karışım miktar ve durumları kimyasal ve mineralojik bileşim esaslarına göre henüz bir standartla bağlanmamıştır. Ülkemizde bazen kil-kalker sistemi kalker:kil oranları ile Çizelge 2.3' de verilen adlandırma da kullanılmaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

**Çizelge 2.4** Kil oranlarına göre marnların adlandırılması [Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001].

Kayaç Adı	Kalker:Kil Oranı (Max)
Kalker	9:1
Marnlı Kalker	7:3
Kalkerli Marn	1:1
Marn	1:4
Marnlı Kil	1:9
Kil	1:9, 1:10

Çimento yapımında genellikle % 70 kalker ve % 30 kil içeren marnlı kalker kullanılması klinkerin kimyasal bileşimine en yakın doğal kayaç olduğu için tercih edilmektedir. Uygun kimyasal ve litolojik bileşimdeki kalkerli marnın hammadde olarak kullanılma avantajları, kolay sökülebilir niteliklerde yumuşak olması, işletme ve öğütmede ekonomi sağlanması, karışım ve yakmada da yakıttan tasarruf sağlamasıdır.

Marn oluşumlarında sürekli bir devamlılık vardır. Marn oluşumlarında da, kalker ve kil oluşumlarında değinilen özellik ve saflıkların benzerleri aranmaktadır. Marn yataklarında genellikle istenmeyen unsurlardan biri serbest silis içeren sileksdir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

## 2.2.2 Çimento Sanayiinde Kullanılan Katkı Maddeleri

Portland çimentoları en az % 95 oranında klinkerin yaklaşık % 5 oranında alçıtaşı ile birlikte öğütülmesi ile elde edilir. Diğer çimento tiplerinde de klinker esas bağlayıcı bileşendir, ancak bu çimentolar içine puzolanik özellikte veya inert karakterde değişik oranlarda mineral katkı maddeleri katılır. Bahsi geçen çimento mineral katkı maddeleri aşağıda tanımlanmaktadır (Yalçın ve Gürü 2006).

### 2.2.2.1 Puzolanik Maddeler

Kendi başlarına hidrolik bağlayıcı olmayan ancak ince olarak öğütüldüklerinde nemli ortamda ve normal sıcaklıkta kalsiyum hidroksitle ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) tepkimeye girerek bağlayıcı özellikte bileşikler oluşturan doğal veya yapay maddelerdir. Çoğu puzolanik maddeler volkanik kökenli olup, en çok bilineni tüflerdir. Puzolan terimi Napoli körfezindeki Vezüv Dağı yakınındaki Pozzuoli' den kaynaklanmaktadır.

Puzolanik maddelerin özelliği yüksek miktarda  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içermeleridir. Bu nedenle  $\text{Ca(OH)}_2$  ile tepkimeleri kolaydır. Bu yüzden bağlayıcı özellik gösterirler. Ülkemizde çimento sanayinde doğal puzolanik katkı maddesi olarak, tras ve bazik nitelikli volkanik işlevlerin bir ürünü olarak oluşan doğal cüruflar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yapay olarak elde edilen yüksek fırın cürufu ve uçucu küller de katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Çimento maliyetlerinin düşürülmesi açısından katkı maddelerinin yüksek oranda katılabilir kalitede olmaları önemlidir. Puzolanik aktive değerleri ile çözülmüş kalıntı oranları, katılabilirlik oranını belirleyen faktörler olup, katılım oranı genelde % 10-30 arasında değişmektedir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

### 2.2.2.2 Uçucu Küller

Uçucu küller ya da pulverize yakıt külleri, özellikle elektrik üretim tesislerinin pulverize kömür ile işleyen fırınlarının toz tutma ünitelerinden sağlanan materyallerdir. Küresel biçimde olup,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içerirler (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

Uçucu küller içerdikleri  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  miktarına bağlı olarak ASTM C 618 standardına göre F ve C olarak iki genel sınıfa ayrılmaktadır. Üç temel bileşen olan  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  'in toplamı % 70 veya daha fazla ise uçucu kül teknik olarak F sınıfı uçucu kül olarak adlandırılır. C sınıfı uçucu küllerde önemli oranda CaO bileşeni bulunduğundan  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bileşenleri toplamı % 50 'den büyük olmaması gerekmektedir. F sınıfı küllerin esas aktif bileşeni silisli veya alümina silikatlı cam olup bitümlü kömürden elde edilmektedir. C sınıfı küllerde ise aktif bileşen kalsiyum alümino silikattır ve linyit kömürünün yanması ile elde edilmektedir (Conshohocken 1985).

**Çizelge 2.5** Uçucu küllerin analizleri [Jarrige 1971]

Oksit Adı	Bitümlü Kömür (silisli uçucu kül) (%)	Linyit Kömür (kalkerli uçucu kül) (%)
$\text{SiO}_2$	47-54	18-25
$\text{Al}_2\text{O}_3$	28-35	12-15
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4-12	6-8
CaO	1-4	43-49
MgO	1-2.5	2-3
$\text{SO}_3$	0-1	5-9
$\text{K}_2\text{O}$	1-6	5
$\text{Na}_2\text{O}_3$	0.2-2	5
Kızdırma Kaybı	2.5-14	2-4



Uçucu küller  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile tepkimelerinde hidrolik bağlayıcı nitelik kazanırlar. Diğer taraftan yanmış karbon kalıntılarını da içermesi olasıdır. Bu da çimentonun düşük direncine ve betonun dayanıklılığına olumsuz yönde etki yapar. Uçucu küllerin spesifik yüzeyi ne kadar büyükse reaktivitesi de o kadar yüksektir.

Pek çok uçucu kül için bu değer 1000-4000  $\text{cm}^2/\text{g}$  arasında değişmektedir. Kül partiküllerinin tane boyu ise 0.5-200  $\mu\text{m}$  arasındadır. İri taneli uçucu küllerden istenen çimentoyu üretmek için jips ve Portland çimentosu klinkeri ile öğütme yoluyla inceltilmesi olasıdır. Külün kalitesine ve özelliklerine bağlı olarak çimentonun yapısında bir katkı maddesi olarak % 30 oranında uçucu kül bulunabilmektedir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

### **2.2.2.3 Alçıtaşı**

Alçıtaşı kimyasal bileşimi kalsiyum sülfat olan bir mineraldir. Bileşiminde iki molekül kristalizasyon suyu bulunan türüne jips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) denir. Susuz kalsiyum sülfat ise anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ) olarak adlandırılır. Kalsiyum sülfat mineralleri evoporit oluşumlu yatakların tipik mineralleri olup, her birinin ayrı ayrı bulunduğu yataklar olmasına rağmen genellikle bu iki hammadde birlikte incelenmektedir. Çimento sanayi alanında genellikle jips kullanılmaktadır. Gerek jips gerekse anhidrit hiçbir zaman saf halde bulunmazlar. Bu iki mineralden her biri yarı dengeli olup biri diğerine dönüşebilmektedir. Ayrıca alçıtaşı yataklarına oluşum sırasında veya sonradan yabancı maddeler karışmış olabilir. Çimento sanayinde genellikle maden ocağından çıktığı kalitesi ile hiçbir işleme tabi tutulmaksızın kullanılmaktadır.

Jips ya da jips-anhidrit karışımını içeren hammaddeler son öğütme prosesinde % 3-5 oranında klinker veya diğer katkı maddeleriyle birlikte öğütülerek değişik tür çimentolar üretilmektedir. Alçıtaşı gibi sülfat içerikli maddelerin katılması çimentonun donma süresinin ayarlanmasında etkili rol oynamaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

#### 2.2.2.4 Demir Cevheri

Sanayinin en önemli hammaddelerinden birini oluşturan demir, saf halde gümüş parlaklığında olup kolayca oksitlendiğinden doğada serbest halde ender olarak bulunur. Demir cevherleri oksitler, sülfürler, sülfatlar ve karbonatlar olmak üzere dört grupta toplanırlar.

##### 1. Oksitli Demir Cevherleri

- a) Manyetit ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  veya  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )
- b) Hematit-Olijist ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- c) Götüt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
- d) Limonit ( $\text{H}_2\text{F}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  veya  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

##### 2. Sülfürlü Demir Cevherleri

- a) Pirotin ( $\text{FeS} \cdot (\text{S})$  veya  $\text{Fe}_5\text{S}_7$  ile  $\text{Fe}_{16}\text{S}_{17}$  arası)
- b) Pirit ( $\text{FeS}_2$ ) kübik kristalli
- c) Markasit ( $\text{FeS}_2$ ) rombohedral kristal yapısında

##### 3. Sülfatlı Demir Cevherleri

- a) Melenterit ( $\text{FeSO}_4$ )

##### 4. Karbonatlı Demir Cevherleri

- a) Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

#### 2.2.2.5 Granüle Yüksek Fırın Cürufu

Granüle yüksek fırın cürufu, yüksek fırında demir üretimi sırasında oluşan cürufunun ani olarak soğutulmuş granüle hale getirilmesi ile elde edilen ve başlıca  $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ’ den oluşan bir yan üründür. Bileşiminde kütleli olarak en az 2/3 oranında camsı yapıda aktif bileşen bulunur. Yüksek

fırın cürufunun puzolanik özellikte çimento katkı maddesi olarak kullanılabilmesi için  $(CaO+MgO)/SiO_2$  kütleli oranının 1.0' den büyük olması gerekir (İnt. Kyn 3).

#### **2.2.2.6 Silis Dumanı**

Silisyum ve ferrosilisyum alaşımlarının üretimi sırasında yüksek saflıktaki kuvarsın kömür ile birlikte elektrik ark fırınlarında indirgenmesinden oluşan amorf haldeki silisyum dioksite silis dumanı (silica fume) denir. Silis dumanı içinde kütleli olarak en az % 85 amorf silisyum dioksit bulunur. Silis dumanının puzolan olarak kullanılması için kızdırma kaybı % 4' ü geçmemeli, özgül yüzey alanı  $15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ' dan az olmamalıdır (İnt. Kyn 3).

#### **2.2.2.7 Pişmiş Şist**

Doğal haldeki şistlerin bir fırında yaklaşık  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar kızdırılması ile elde edilir. Pişmiş şistlerin bileşiminde, şistin doğal haldeki mineralojik yapısına bağlı olarak dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ) ve monokalsiyum alüminat (CA) gibi klinker bileşenleri, ayrıca puzolanik reaksiyona girebilen silisyum dioksit de bulunur.

Bu kimyasal yapısı nedeniyle pişmiş şistler ince olarak öğütüldüklerinde puzolanik özelliklerine ilave olarak Portland çimentosu gibi belirgin şekilde hidrolik özellik de gösterirler (İnt. Kyn 3).

#### **2.2.3 Çimento Üretiminde Kullanılan Ergitici Maddeler**

Sinterleme aşaması inorganik malzemelerin üretiminde en önemli aşamadır. Özellikle malzemelerin tüm özelliklerini belirleyen mikroyapı bu süreçte gerçekleşir. İyi bir sinterleme pek çok avantajın sağlanmasında önem taşır.

İstenen bir sinterleme davranışı çoğunlukla düşük miktarlarda sisteme eklenen sinterleme katkılarıyla sağlanır. Çimento üretiminde  $\text{CaF}_2$  ve  $\text{NaF}$  gibi florürler sinterleme sıcaklığını düşürmek amacıyla kullanılır.

### 2.2.3.1 Kalsiyum Fluorür ve Özellikleri

Fluorit, kalsiyum florür bileşiminde ( $\text{CaF}_2$ ) olup saf olduğunda % 51.1 kalsiyum ve % 48.9 fluor ihtiva eder. Uluslararası ticari ismi "fuorspar" olan fluoritin esas elementi fluordur. Doğal fluorit kuvars, barit kalsit, galenit, sfalerit, siderit, sölestit, kalkopirit ve diğer sülfid mineralleri ile birlikte bulunur. Magmatik, metamorfik ve sedimanter kayalar içerisinde hidrotermal damar, dolgu ve metasomatik yataklar şeklinde oluşur. Kristal şeklinde olduğu zaman genellikle renksizdir. Bazen de mor, sarı, mavi, yeşil, gül rengi, kırmızı, mavimsi ve morumsu siyah ve kahverengi renklerinde de görülebilmektedir (İnt. Kyn.3).

**Çizelge 2.6**  $\text{CaF}_2$ ' ün özellikleri [İnt. Kyn 4]

Kimyasal Bileşimi	$\text{CaF}_2$
Yoğunluğu	$3.18.10^3 \text{ kg/m}^3$ (katı)
Kristal Sistemi	Kübik
Sertlik	4
Özgül Ağırlık	3.2
Erime Noktası	1402 °C
Dilininim	{111} Mükemmel

Hidrotermal maden yataklarında yaygın oluşan bir mineraldir. Sedimanter kayaların boşluklarında, pnömatolitik yataklarda, sıcak su kaynaklarının olduğu çökellerde, Alpin tipi damarlarda, bazı granitlerde ve çok nadir olarak pegmatitlerde oluşabilir. Birçok metalik maden yatağının gang minerali olarak da gözlenebilir (İnt. Kyn.3).

### 2.2.3.2 Sodyum Fluorür ve Özellikleri

Çizelge 2.7 NaF' ün özellikleri [İnt. Kyn 5]

Kimyasal Bileşimi	NaF
Mol Kütlesi	41.99 g/mol
Yoğunluk	2.558 g/cm <sup>3</sup> (katı)
Erime Noktası	993 °C
Kaynama Noktası	1700 °C

### 2.3 Mineral Katkıların Etkileri

TS EN 197-1' de değişik mineral katkıları ve bunların çeşitli kombinasyonlarını içeren çok sayıda çimento türüne yer verilmiştir. Gerçekten uygun özelliklerdeki mineral katkıların çimento üretiminde kullanımı önemli ekonomik, çevresel ve teknik avantajlar sağlamaktadır.

Mineral katkıları genellikle klinker elde edildikten sonra klinkerlerle birlikte öğütülerek katılırlar. Dolayısıyla çimento elde etmek için daha az hammadde (doğal kaynak) ve daha az enerji kullanılmakta, ortaya daha az sera gazı çıkmaktadır. Katkı maddesi endüstriyel atık ise çevresel yarar daha da fazladır.

Çimento su ile karıştırıldığında kalsiyum silikatlar bağlayıcı özellikteki kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) jelini oluştururlar ve bir miktar kireç hidrat (CH) açığa çıkar. C<sub>3</sub>S erken dayanıma ve hidrasyon ısısına daha fazla katkıda bulunur, daha fazla kireç açığa çıkarır. Kalsiyum aluminatlar da jel meydana getirirler. C<sub>3</sub>A hidrasyon ısısını artırır, sülfatlara karşı direnci azaltır.

Katkılı çimentonun hidrasyonu ve özellikleri ise farklıdır: Karma oksitlerden C<sub>3</sub>A azaldığı için sülfat direnci artacak, C<sub>3</sub>S ve C<sub>3</sub>A azaldığı için hidrasyon ısısı ve erken dayanım azalacaktır. C<sub>2</sub>S ve C<sub>3</sub>S azaldığı için açığa çıkan CH miktarı da

azalacaktır. Buda yine sülfat direncini ve dayanıklılığı arttıracaktır. Puzolanik özelliklere sahip olduğu kabul edilirse, katkı kalan CH' yi zamanla bağlayarak yeni puzolanik C-S-H jeline dönüştürecek ve gözenekleri tıkayacaktır. Dolayısıyla zamana bağlı olarak dayanım ve dayanıklılıkta artış söz konusudur. Özet olarak, katkılı çimento hamurunda bağlayıcı jeller artmakta, CH ve gözenekler azalmaktadır.

Kuşkusuz bu genel etkiler klinker ve katkı özelliklerine bağlı olarak değişebilir. Puzolanik olmayan bazı katkıların bile ince öğütüldüklerinde harç ve betonda su ihtiyacını azalttıkları, hidrasyonu hızlandırdıkları ve gözenekleri tıkayarak dayanıklılığı arttırdıkları bilinmektedir.

Sonuç olarak, çimentoya katılan mineral katkıları:

- Ekonomi ve enerji tasarrufu sağlaması,
- Doğal kaynakların ve çevrenin korunması, sera gazlarının azaltılması,
- Hidrasyon ısısının azaltılması,
- Çimento ürünlerinde işlenebilmenin kolaylaştırılması, dayanıklılığın ve zamanla dayanımın artırılması

gibi konularda yararlı olabilmektedir. Erken dayanımlarda görülebilecek azalma çimentoyu daha ince öğüterek veya klinker özelliklerini değiştirerek çözümlenebilmektedir (Yeğınobalı ve Ertün 2004).

## **2.4 Çimentonun Kimyasal Bileşimi**

Portland çimentosu bileşimi, içinde bulunan bileşenlerin miktarına göre değişir. Çizelge 2.8 tipik bir Portland çimentosu analizini vermekte olup her bileşenin rastlanabilecek varyasyonları da gösterilmiştir.

Beyaz Portland çimentosunun tipik bir analizi ile sülfata dayanıklı Portland çimentosununki de ayrıca verilmiştir. Görüleceği gibi, her iki tip çimento da,

normal Portland çimentosunun normal içeriği dışında bulunan bileşenler de yer almaktadır ve bu çimentolara kendilerine özđü karakteristikleri bu bileşenler vermektedir.

Çimentonun kimyasal yapısı çimento özelliklerini belirleyen değişik faktörler cinsinden ifade edilmektedir.

Bu faktörler silikat modülü, alüminyum modülü, kireç doygunluk faktörü (KDF) ve kireç bağlama faktörü (KBF)' dür.

Ayrıca

1. Çözünmez Kalıntı (Ç.K): Bu, asitle çözünmeyen maddeler olup genellikle ilave edilen alçıtaşından gelir. Çözünmez kalıntı miktarının % 1.5' i geçmemesi gerekir.
2. Magnezyum Oksit: Çimentoda bulunan magnezyum oksitin oranı % 4' ü geçmemelidir.
3. Kükürt Trioksit ( $SO_3$ ): Çimentoda müsaade edilebilen kükürt miktarı  $SO_3$  cinsinden,  $C_3A$  % 7' den yüksekse % 3' ü,  $C_3A$  % 7 ya da daha düşükse % 2.5' i geçmemelidir.
4. Kızdırma Kaybı (KK) : Kızdırma kaybının % 4' ü geçmemesi gerekir (Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.ř 1989).

**Çizelge 2.8** Adi, beyaz ve sülfata dayanıklı Portland çimentosunun kimyasal analizi [Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş 1989]

	NPÇ	Beyaz PÇ	S.M.P.Ç
	%	%	%
SiO <sub>2</sub>	20.70 (18.0-24.0)	22.50	20.50
I.R (Ç.K)	0.50 (kadar- 1.5*)	0.10	0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.75 (4.0-8.0)	4.50	3.75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.50 (1.5-4.5)	0.30	5.50
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50 (0.03-0.50)	0.03	0.05
TiO <sub>2</sub>	0.30 (0.20-0.40)	0.33	0.30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15 (0.05-0.30)	0.17	0.15
CaO	64.00 (62.0-66.0)	67.50	64.50
MgO	1.00 (0.7-4.0*)	8.35	0.75
SO <sub>3</sub>	2.75 (1.5-3.0*)	2.50	2.20
L.O.I	1.50 (kadar-3.0*)	1.50	1.50
K <sub>2</sub> O	0.60 (0.1-1.5)	0.10	0.40
Na <sub>2</sub> O	0.20 (0.1-0.9)	0.12	0.20
	100.00	100.00	100.00
Serbest Kireç	2.0 (0.5-3.0)	2.5	1.0
LSF (KDF)	93.4 (88-102)	95.9	96.2
K.S (KBF)	90.4	92.2	94.6
S/A+F	2.51 (1-4)	4.69	2.22
A/F	2.30 (1-4)	15.00	0.68
Mineralojik yapı (Bogue)	%	%	%
C <sub>3</sub> S*	45.1	55.8	63.4
C <sub>2</sub> S	25.3	22.4	11.0
C <sub>3</sub> A	11.0	11.4	0.6
C <sub>4</sub> AF	7.6	0.9	16.7
Serbest Kireç	2.0	2.5	1.0
*BS Spesifikasyon Limiti			
L.O.I : Kızdırma Kaybı			



## 2.5 Çimento Modülleri

Üretilen Portland çimentosunun fiziksel özellikleri ve mukavemet değerleri büyük ölçüde fırına beslenen farinin kimyasal bileşimine bağlıdır. Bunun için farini oluşturan bileşenlerin belirli oranlarda karıştırılması gerekir. Klinker içinde bulunan ana bileşenler arasındaki oranlar başta “kireç doygunluk faktörü, LSF” olmak üzere, üç modül ile kontrol edilir. Bu modüller ve LSF farin karışımının hazırlanmasında göz önünde bulundurulur (Yalçın ve Gürü 2006).

### 2.5.1 Silikat Modülü

$$\text{Silikat Modülü} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = \text{S/R}$$

Karışım içinde bulunan silis yüzdesinin, alüminyum oksit ve demir oksit toplamına oranı ile ifade edilen silikat modülü için ideal bir değer vermek olanaksızdır. Kullanılan hammadde cinsine göre 1.2-4.0 arasında değişik değerler alabilir. Bir karışımda silikat modülünün yüksek oluşu klinkerde pişme gücüne, daha fazla yakıt kullanımına, sinterleşmenin geç olması nedeniyle daha yüksek sıcaklıklarda pişirme gereğine neden olur (Yalçın ve Gürü 2006).

Silikat modülü düşük farinler ise kolay sinterleşmekte, daha kolay anzast oluşturmakta ve böylece erken dayanım veren çabuk sertleşen çimento üretimine uygun düşmektedir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

Silikat modülünün esas etkisi klinkerleşme ısısında mevcut sıvı faz miktarı üstünde olmaktadır. S/R oranı düşük ise sıvı faz miktarı yüksek, S/R oranı yüksekse sıvı faz miktarı düşüktür. Bu oranı arttırarak sıvı miktarı azaltılacak olursa, silikatların oranı artar ve sabit bir LSF için bu da alit miktarının artması anlamına gelir (Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş. 1989).

### 2.5.2 Hidrolik Modül

Portland çimentosu içinde bulunan bazik karakterli oksit olan kireç yüzdesi ile diğer asit karakterli oksitler, silisyum dioksit, alüminyum oksit ve demir oksitin yüzdeleri arasında hidrolik modül denilen bir bağıntı vardır.

$$\text{Hidrolik Modül} = \% \text{CaO} / (\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Portland çimentolarında hidrolik modül 2.0-2.5 arasında değişir. Hidrolik modülü düşük olan çimentoların mukavemet değerleri genellikle yetersizdir. Buna karşılık, hidrolik modülü yüksek olan klinkerin pişmesi için daha yüksek sıcaklık gerekmektedir, mukavemetler (özellikle başlangıç mukavemeti) ve hidrasyon ısısı artmaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

### 2.5.3 Alüminyum Modülü

Alüminyum modülü çimento içinde bulunan alüminyum oksit yüzdesinin, demir oksit yüzdesine oranı olarak tanımlanır.

$$\text{Alüminyum Modülü} = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$$

İyi kalitede bir klinker elde etmek ve en ekonomik sinterleşmeyi sağlamak için alüminyum modülü 1.3-1.6 arasında olması istenir. Alüminyum modülünün düşük olması, klinker bileşiklerinin daha düşük sıcaklıklarda oluşumunu sağlar. Dolayısıyla fırında daha az yakıt harcanmasına neden olur.

Klinker mineralojik bileşiminde yalnızca tetrakalsiyum alüminoferrit içinde yer alan demir oksit, klinker bileşiklerinin oluşumunu kolaylaştırıcı rol oynar. Hammadde içinde yüksek oranda demir oksit bulunması halinde (düşük alüminyum modülü olduğunda) sert ve yoğunluğu yüksek bir klinker oluşur (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

#### 2.5.4 Kireç Doygunluk Faktörü (LSF)

Portland çimentosu içinde ne kadar miktarda CaO bulunması gerektiği teorik olarak hesaplanabilir. Eğer çimento içinde bulunan bütün silisyum dioksitin C<sub>3</sub>S olarak, bütün demir oksitin eşdeğer miktardaki alüminyum oksitle C<sub>4</sub>AF olarak ve artan alüminyum oksitin de C<sub>3</sub>A olarak bağlandığı kabul edilirse, klinkerdeki kireç doygunluğu tam olarak gerçekleşmiş olur. Bu kabullere göre çimento içinde bulunan silisyum dioksit, alüminyum oksit ve demir oksit tarafından bağlanan maksimum kalsiyum oksit miktarı teorik olarak hesaplanabilir.

Eğer alüminyum modülü 0.64' den küçük ise yani molar olarak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ise, bu durumda bütün Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, klinker içinde C<sub>4</sub>AF halinde bulunur. Buna göre klinker içinde bulunması gereken maksimum kireç ve kireç doygunluk derecesi için de aşağıdaki bağıntılar verilebilir.

$$\text{CaO}_{\text{max}} = 2.80\text{SiO}_2 + 1.1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.70\text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{LSF} = 100\text{CaO} / (2.8\text{SiO}_2 + 1.1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Hammadde karışımının en önemli bileşeni olan CaO miktarının dikkatle hesaplanması gerekir. Kireç doygunluk derecesi yüksek olan hammadde karışımlarında, pişmenin sağlanabilmesi için yakıt sarfiyatı yükselir. Malzeme zor pişer, çimento içinde serbest kireç fazla olur ve ilk günlerdeki dayanımlar yüksektir. Düşük kireç doygunluk faktörü olan ham karışımlarda ise, pişme kolaydır, ancak C<sub>3</sub>S fazının az, C<sub>2</sub>S fazının çok fazla oluşmasından dolayı dayanımlar da düşük olur. Kireç doygunluk faktörü derecesinin 90-98 arasında olması istenir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı 2001).

## 2.6 Klinkerin Mineralojik Bileşimi

Portland çimentosu klinkerinin temel hammaddeleri olan kalker ve kil doğada hiçbir zaman saf halde bulunmaz. Bu malzemelerin içinde çeşitli yabancı maddeler bulunur ve bunlar da klinker bileşiminde yer alır. Bu nedenle Portland çimentolarının yaklaşık % 90' ını oluşturan CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi temel bileşenleri dışında, hidrasyon özelliği olmayan MgO ve SO<sub>3</sub>, alkali oksitleri ve çözünmeyen kalıntılar gibi bazı minör bileşenleri de bulunabilir.

Tipik Portland çimentolarının kimyasal bileşimleri % değerler olarak genellikle aşağıdaki sınırlar arasında değişir.

**Çizelge 2.9** Tipik Portland çimentosunun kimyasal analizi [Yalçın ve Gürü 2006]

Oksit Adı	% Miktarı
CaO	60-67
SiO <sub>2</sub>	17-25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0-8.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5-6.0
SO <sub>3</sub>	1.0-3.0
MgO	0.1-4.0
Alkaliler	0.2-1.3

Çimentoyu oluşturan CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi ana bileşenler klinker oluşumu sırasında yüksek sıcaklıkta birbirleri ile birleşerek klinker bileşikleri olarak bilinen trikalsiyum silikat (C<sub>3</sub>S), dikalsiyum silikat (C<sub>2</sub>S), trikalsiyum alüminat (C<sub>3</sub>A) ve tetrakalsiyum alüminoferriti (C<sub>4</sub>AF) oluştururlar. Böylece Portland çimentoları bileşiminde başlıca beş faz bulunur.

- a) Alite :  $C_3S$
- b) Belite :  $C_2S$  ( $\alpha$ ) türü
- c) Felite :  $C_2S$  ( $\beta$ ) türü
- d)  $3CaO.Al_2O_3$  :  $C_3A$
- e) Celite (veya ferritik faz):  $C_4AF$

Çimento temel bileşenleri olarak bilinen bu mineraller, çimento prizi ve mekanik mukavemeti üzerinde farklı şekilde etkili olurlar. Bu nedenle öncelikle bu bileşenlerin kimyasal karakteristikleri incelenmelidir (Yalçın ve Gürü 2006).

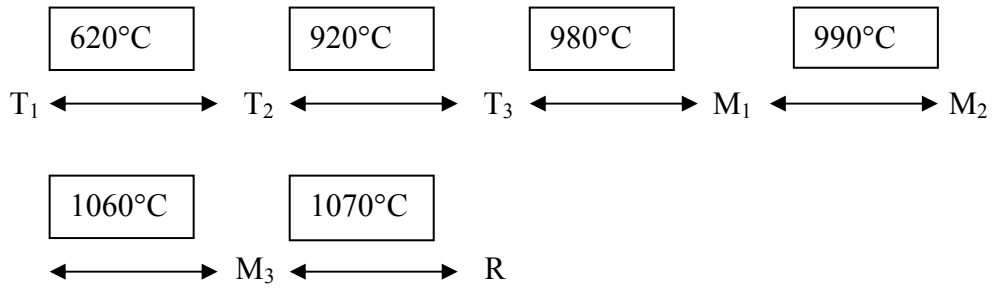
### 2.6.1 Kalsiyum Silikatlar

Silisin ( $SiO_2$ ), kireç ( $CaO$ ) ile birleşmesi sonunda dört çeşit kalsiyum silikat meydana gelebilir.

- **Kalsiyum Monosilikat:**  $CaO.SiO_2$  doğada “wollastonit” adı ile bilinen bir mineraldir. Çeşitli allotropik halleri vardır. Bu bileşik ince bir şekilde öğütülse bile su ile reaksiyona girerek priz yapmaz.
- **Trikalsiyum Disilikat :**  $3CaO.2SiO_2$  monoklinik bir yapıya sahiptir. Priz yapmaması nedeniyle bu bileşenin de hidrolik bağlayıcı özelliği yoktur.
- **Dikalsiyum Silikat :**  $2CaO.SiO_2$ , trikalsiyum silikattan sonra klinker içinde en çok bulunan bu bileşiğin dört allotropik hali bulunur. Dikalsiyum silikatın en önemli değişimi ( $\beta$ ) silikatının ( $\gamma$ ) silikatına dönüşmesidir. Bu tek yönlü bir değişimdir. Yani ( $\beta$ ), ( $\gamma$ ) haline geçtikten sonra, ( $\gamma$ ) ‘nın tekrar ( $\beta$ ) halini alması olanaksızdır. Bu değişme klinker üretimi açısından büyük önem taşır. Çünkü yukarıda sözü geçen üç tür silikattan yalnız ( $\gamma$ ) silikatının priz yapma özelliği yoktur. Bundan dolayı klinker içinde ( $\gamma$ ) silikatının fazla miktarda bulunması istenmez. Bunun için döner fırın pişme bölgesinden çıkan klinker içinde bulunan

dikalsiyum silikatın ( $\beta$ ) kristal yapısından ( $\gamma$ ) kristali haline dönüşmesine fırsat verilmeden sıcaklığının ani olarak düşürülmesi yoluna gidilir.  $C_2S$ 'in hidratasyon reaksiyonu hızı  $C_3S$ 'in hidratasyonuna göre çok yavaştır.

- **Trikalsiyum Silikat** : En önemli klinker bileşeni olan trikalsiyum silikat  $3CaO.SiO_2$ , oda sıcaklığı ile  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  arasında 6 değişik allotropik şekilde kristal yapıya sahiptir. Bu kristallerin hepside su ile reaksiyona girerek priz yapabilme özelliğine sahiptir. Döner fırının sinterleme bölgesinde  $C_3S$  meydana geldikten sonra soğumaya bırakılırsa  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ' de monoklinik kristal yapısındadır. Sıcaklığın azalmasıyla triklinik ve rombohedral yapıda kristallere dönüşebilir (Yalçın ve Gürü 2006).



**Şekil 2.1** Trikalsiyum silikatın allotropik dönüşümü(T: Triklirik; M: Monoklinik; R: Rombohedral) (Odler 2000).

## 2.6.2 Kalsiyum Alüminatlar

Döner fırında yüksek sıcaklığın etkisiyle alümin ( $Al_2O_3$ )' nin kireç ( $CaO$ ) ile birleşmesi sonunda değişik bileşimlerde kalsiyum alüminatlar meydana gelir. Klinker bileşiminde dört tür kalsiyum alüminat bulunur.

- **Trikalsiyum Penta Alüminat** :  $C_3A_5$ ,  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta oluşur. Su ile reaksiyona girerek priz yapma özelliği vardır. Prizi izleyerek meydana gelen hidratasyon ürünü yavaş bir şekilde mukavemet kazanır.

- **Monokalsiyum Alüminat** :  $CA$ , su ile hızlı bir reaksiyon yaparak katılaştır ve kısa zamanda yüksek bir mukavemete sahip olur. Bu alüminat çimento içinde bulunan en hızlı priz yapan bileşendir.
- **Pentakalsiyum Alüminat** :  $C_5A_3$ , bu alüminatın da diğerleri gibi su ile reaksiyona girerek priz yapma özelliği bulunmaktadır.
- **Trikalsiyum Alüminat** :  $C_3A$ , klinker bileşiminde en çok bu alüminat bulunur ve çimento prizi olayında önemli rol oynar. Trikalsiyum alüminat taşımış olduğu büyük kimyasal enerji nedeniyle su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek çözelti haline geçer. Çözeltiye geçen trikalsiyum alüminat priz süresini ayarlamak amacıyla çimento içine katılmış bulunan kalsiyum sülfat ile reaksiyona girerek klinker tanecikleri yüzeyinde bir kabuk oluşturur ve böylece klinker taneciklerinin su içine çözünme hızını kontrol eder. Bu nedenle trikalsiyum alüminat çimento içinde mutlaka bulunması gereken bir bileşendir. Ancak bu bileşiğin çimentonun mekanik mukavemeti üzerinde fazla etkisi yoktur. Ayrıca sülfat korozyonuna yol açması nedeniyle çimento bileşiminde fazla miktarda  $C_3A$  bulunması istenmez (Yalçın ve Gürü 2006).

### 2.6.3 Tetrakalsiyum Alüminoferrit

Klinker hammaddesi içinde bulunan elemanların ikişer ikişer birbirleriyle birleşmesiyle meydana gelen klinker bileşenleri yanında, belirli sıcaklık ortamında iki eleman yerine üç elemanda birbiriyle birleşebilir. Bu şekilde meydana gelen en önemli klinker bileşiği tetrakalsiyum alüminoferrit ( $C_4AF$ )' dir. Bu bileşiğin hidratasyonu  $C_3A$ ' inkiye benzer şekildedir. Fakat ondan daha yavaş bir seyir izler ve mekanik mukavemet üzerine katkısı da çok azdır (Yalçın ve Gürü 2006).

## 2.7 Mineralojik Yapının Hesaplanması (Bogue)

Bu hesaplamayı yapmanın formüle edilmiş yöntemleri vardır.

1. Bütün demir oksitin  $C_4AF$  olduğunu kabul edelim.

$$\% Fe_2O_3 = 2.50$$

$$\% Al_2O_3, Fe_2O_3 \text{ ile } C_4AF \text{ 'deki} = 2.50 \times \frac{101.94}{159.68}$$

$$= \% 1.60$$

101.94,  $Al_2O_3$  'ün molekül ağırlığı ve

159.68,  $Fe_2O_3$  'ün molekül ağırlığı

$$C_4AF \text{ 'deki } \% CaO = 2.50 \times \frac{4 \times 56.08}{159.68}$$

$$= \% 3.51$$

56.08 CaO'nun molekül ağırlığı ve her bir  $Fe_2O_3$  molekülüne isabet eden CaO molekül sayısı.

Buna göre  $C_4AF$  miktarı :

$$\% Fe_2O_3 (F) = 2.50$$

$$+ \text{ eşdeğer } \% Al_2O_3 (A) = 1.60$$

$$+ \text{ eşdeğer } \% CaO (4C) = 3.51$$

$$\text{Toplam } \% 7.61$$

2. Toplam  $\% 5.75$  aluminin  $\% 1.60$ ' ı  $C_4AF$  teşekkülünde kullanılmıştır.

Kabul edelim ki kalan  $5.75 - 1.60 = \% 4.15$   $Al_2O_3$  ' in tamamı  $C_3A$  olarak mevcut bulunsun.

$$C_3A \text{ 'daki } Al_2O_3 \text{ ile } CaO \% = 4.15 \times \frac{3 \times 56.08}{101.94}$$

$$= \% 6.85$$

$$= \% 6.85$$

Şu halde  $C_3A$  miktarı :

$$\% Al_2O_3 (A) = 4.15$$

$$+ \text{ eşdeğer } \% CaO (3C) = 6.85$$

$$\text{Toplam } \% 11.00$$



3. Toplam % 64.00 kirecin, % 3.5' i C<sub>4</sub>AF ve % 6.85' i de C<sub>3</sub>A şeklinde bulunur. Ayrıca % 2.0 CaO' de serbest kireç şeklindedir. SO<sub>3</sub>' in CaSO<sub>4</sub> olarak bulunduğunu varsayarsak şu halde;

$$2.75 \times \frac{56.08}{80.06}$$

$$80.06$$

$$= \% 1.93 \text{ CaO}$$

LSF cinsinden ifade edilen miktar,

$$\frac{56.08}{80.06}$$

$$80.06$$

$$= 0.7$$

56.08 CaO' in molekül ağırlığı ve 80.06' da SO<sub>3</sub>' in molekül ağırlığıdır. Basit olsun diye diğer ikincil bileşiklerin rolünü ihmal edecek olursak, yukarıdaki miktarlar silise bağlı olmayan kireci verir. Bu miktarların toplamıyla toplam kireç miktarı arasındaki fark da silise bağlı kireci gösterir.

$$\text{Toplam Kireç} = \% 64.00$$

$$\text{C}_4\text{AF}' \text{deki CaO} = \% 3.51$$

$$\text{C}_3\text{AF}' \text{daki CaO} = \% 6.85$$

$$\text{Serbest CaO olarak CaO} = \% 2.0$$

$$\text{CaSO}_4' \text{deki CaO} = \% 1.93$$

Silikat şeklinde bağlı olmayan

$$\text{Toplam CaO} = \% 14.29$$

$$\text{Silikat olarak bağlı CaO} = \% 49.71$$

4. Şimdi elimizde C<sub>3</sub>S ve C<sub>2</sub>S karışımını oluşturan % 49.71 CaO ve % 20.70 SiO<sub>2</sub> var. Artık problem, silisin tümünü C<sub>2</sub>S' a dönüştürmek için gereken kireç miktarını hesaplamak, sonra da geri kalan kirecin eşdeğeri C<sub>2</sub>S' ı C<sub>3</sub>S' a aşağıdaki eşitliklere göre çevirmek suretiyle kolayca çözümlenmiş olacaktır.



$$223.16 \quad 60.09 \quad 172.25$$



$$172.25 \quad 56.08 \quad 228.33$$

SiO<sub>2</sub>' i C<sub>2</sub>S' a dönüştürmek için gereken CaO;

$$20.70 \times \frac{112.16}{60.09}$$

$$= \% 38.63$$

Eğer bütün (S) C<sub>2</sub>S şeklinde ise bunun miktarı;

$$20.70 + 38.63 = \% 59.33 \text{ C}_2\text{S}$$

CaO fazlası 49.71 - 38.63 = % 11.08'dir.

Bu kireç fazlası ile C<sub>3</sub>S oluşturacak C<sub>2</sub>S miktarı da,

$$11.08 \times \frac{172.25}{56.08}$$

$$= \% 34.03$$

Böylece çimentoda ki C<sub>3</sub>S miktarı :

$$11.08 + 34.03 = \% 45.11$$

Ve C<sub>2</sub>S miktarı da,

$$59.33 - 34.03 = \% 25.30 \text{ olarak bulunur.}$$

Buna göre bileşiğin mineralojik yapısı

	%
C <sub>3</sub> S	45.1
C <sub>2</sub> S	25.3
C <sub>3</sub> A	11.0
C <sub>4</sub> AF	7.6

olacaktır (Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş 1989).

## 2.8 Çimento Türleri

Çimento olarak başlangıçta yalnızca Portland çimentoları üretilmiştir. Daha sonra tras, yüksek fırın cürufu, uçucu kül, silis dumanı gibi puzolanik maddeler klinkere katılarak farklı özellikler taşıyan çimento tipleri de üretilmeye başlanmıştır.

Bütün çimentolarda ana bileşen klinkerdir. Portland çimentosu, klinkerin bir miktar alçı taşı ile birlikte toz haline kadar öğütülmesi sonucu elde edilir. Klinker bileşiminde esas olarak CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitleri bulunur. Ayrıca kil

ve kalkerden gelen bazı minör bileşenler de klinker bileşimine girebilir. Çeşitli mineral oksitlerin karışımı olan portland çimentosunun belirli bir kimyasal bileşimi yoktur. Ancak Portland çimentosu içinde her bir bileşenin kütle oranının belirli sınırlar içinde tutulması gerekir. Doğal hammaddeler kullanılması nedeniyle bileşimleri birbirinden çok farklı Portland çimentoları üretilmektedir (İnt. Kyn. 3).

### **3.8.1 Portland Çimentosu**

Betonarme yapılarda kullanımı en yaygın çimento türüdür. Portland çimentosu belirli oranda kalker taşı ve kilin ( $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) karıştırılıp klinkerde pişirilmesinden sonra bilyeli değirmende öğütülmesiyle elde edilir. Çimentoya bir miktar alçı taşı da eklenir (İnt. Kyn. 3)

### **3.8.2 Yüksek Fırın Cüruf Çimentosu**

Granüle yakın fırın cürufu ile Portland çimentosu klinkeri karışımının az miktarda alçıtaşı ile öğütülmesi ile elde edilir. Genelde, bu tür çimentolar deniz suyu ve diğer sülfatlı ortamlarda Portland çimentosuna kıyasla daha yavaş dayanım kazanırlar ve daha yüksek bir dayanıma sahip olurlar. Ancak geçirimsizlikleri daha düşüktür (İnt. Kyn. 3)

### **3.8.3 Traslı Çimentolar**

Traslar silisli ve alüminli maddeler içeren volkanik tüflerdir. Kendi başlarına bağlayıcılık özellikleri olmamasına rağmen, çimentoda mevcut kireçle bu özelliği kazanırlar. Bu tür çimentolar imalat aşamasında Portland çimentosu klinkerine aktif volkanik tüfler veya benzeri traslar katılarak, bunların öğütülmesiyle elde edilir. Karışımdaki tras oranı % 20-40 düzeyinde tutulur. Bu tür çimentoların

geçirimsizliği az, hidrasyon ısıları düşük olduğundan genellikle suyla temas edecek yapılarda kullanılırlar (İnt. Kyn. 3).

### **3.8.4 Katkılı Çimentolar**

Portland çimentosu klinkerinin ağırlıkça en fazla % 19' nun puzolanik malzeme ile değiştirilmesi ve alçı taşı eklenmesiyle elde edilir. Katkılı çimento traslı çimento için belirtilen özelliklere sahiptir. Fakat traslı çimentodan farkı puzolan oranının daha fazla olmasıdır (İnt. Kyn. 3).

### **3.8.5 Diğer Çimento Türleri**

- Uçucu Küllü Çimento
- Süper Sülfat Çimentosu
- Sülfata Dayanıklı Çimento
- Erken Dayanımı Yüksek Çimento (İnt. Kyn. 3).

## **2.9 Çimento Özelliklerini Belirleyen Kriterler**

Çimentoların kalite ve yeterliliğini belirlemek amacıyla başlıca aşağıdaki özellikleri tayin edilir.

### **2.9.1 Mekanik ve Fiziksel Özellikler**

#### **2.9.1.1 Standart Basma Mukavemeti**

Çimentoların, standart kum ve belirli karışım oranları ile, standart kalıplar ve kür koşullarında yapılan 28 günlük basınç mukavemetleri çimento kalitesini

belirleyen en önemli kriteri oluşturur. Bu mukavemet değerleri çimento tipini belirleyen değer olarak kullanılır. Avrupa normunda ve Türk standartlarında 28 günlük standart basınç mukavemeti için sınır değeri olarak 32.5MPa, 42.5MPa ve 52.5MPa olmak üzere üç sınıf belirlenmiştir (Yeğınobalı ve Ertün 2004).

TS EN 197-1 çimentoları için öngörülen mekanik ve fiziksel özellikler Çizelge 2.11’ de “karakteristik” değerler olarak gösterilmiştir. Ayrıca 1997’ den önceki çimento standartlarında yer alan tane inceliği ve priz bitiş süreleri ile ilgili sınırlamalar kalkmış bulunmaktadır. İlaveten, 32.5 ve 42.5 dayanım sınıflarına 28 günlük dayanımlar için üst sınır belirtilmektedir (TES 2002).

**Çizelge 2.11** Gerekli mekanik ve fiziksel özellikler için karakteristik değerler [TS EN 197-1 TSE 2002].

Dayanım Sınıfı	Basınç Dayanımı (MPa)				Priz Başlama Süresi (dk)	Genleşme (mm)
	Erken Dayanım		Standart Dayanım			
	2 günlük	7 günlük	28 günlük			
32.5 N	-	≥ 16.0	≥ 32.5	≤ 52.5	≥ 70	≤ 10
32.5 R	≥ 10.0	-				
42.5 N	≥ 10.0	-	≥ 42.5	≤ 62.5	≥ 60	
42.5 R	≥ 20.0	-				
52.5 N	≥ 20.0	-	≥ 52.5	-	≥ 45	
52.5 R	≥ 30.0	-				
	TS EN 196-1				TS EN 196-3	

### 2.9.1.2 Priz Başlama Süresi

Çimentoya su katılarak hamurun oluşturulduğu andan itibaren hamurun akıcılığını ve plastikliğini kaybettiği zamana kadar geçen süre priz başlama süresi olarak tanımlanır. Bu süre Vicat aleti ile yapılan özel bir deney ile belirlenir. Bu

deneyde, çimento ile suyun karıştırılmış olduğu andan itibaren, Vicat iğnesinin cam levhaya 3-5 mm uzaklık kalıncaya kadar inmesi anına kadar geçen süre priz başlama süresi olarak belirlenir. Eski standartlarda priz bitiş süresi de deneysel olarak tayin edilirdi. Yeni standartlarda yalnız priz başlama süresi için sınır değeri verilmiştir (Yalçın ve Gürü 2006).

### **2.9.1.3 Hacim Genleşmesi**

Çimento bileşiminde fazla miktarda serbest kireç ve magnezyum oksit bulunması halinde hidratasyon sırasında istenmeyen hacim genleşmesi meydana gelebilir. Çimentoların hacim genleşmesi Le Chatelier halkaları ile tayin edilir. 24 saat normal kürde, daha sonra 4 saat kaynamakta olan su içinde bekletilen çimento hamurunda meydana gelen genleşme aletin çubukları arasından mm olarak ölçülür. Toplam genleşmenin çimentolarda 10 mm' yi geçmemesi istenir (Yalçın ve Gürü 2006).

### **2.9.1.4 Birim Hacim Ağırlığı**

Standartlarda kriter olarak verilmemekle beraber, çimento fabrikalarında klinker üretim kalitesini hızlı şekilde kontrol etmek üzere klinker birim hacim ağırlığı ölçülür. Bu amaçla belirli elekler örneğin, 11.2 mm-5.6 mm arasında kalan granüle haldeki klinkerin 1 lt hacmindeki kütlesi tartılarak sonuç g/l olarak belirlenir. Bu görünür yoğunluk değerinin belirli bir değerden yüksek olması halinde klinkerin iyi pişirilmiş olduğuna karar verilir (Yalçın ve Gürü 2006).

## **2.9.2 Kimyasal Özellikler**

TS EN 197-1 çimentoları için öngörülen kimyasal özellikler Çizelge 2.7' de "karakteristik" değerler olarak gösterilmiştir. 1997' den önceki çimento

standartlarında yer alan MgO kısıtlaması bu tabloda yer almamaktadır. (Ancak klinker MgO içeriği için % 5 sınırı belirtilmiştir.) Ayrıca CEM IV çimentolarının puzolanik özellik kriterini sağlamaları gerekmektedir (TSE 2002).

**Çizelge 2.12** Gerekli kimyasal özellikler için karakteristik değerler [TS EN 197-1 TSE 2002].

Özellik	Standart	Çimento Tipi	Dayanım Sınıfı	Özellikler
Kızdırma Kaybı	EN 196-2	CEM I CEM III	Hepsi için	$\leq$ % 5.0
Çözünmeyen Kalıntı	EN 196-2	CEM I CEM III	Hepsi için	$\leq$ % 5.0
Sülfat Miktarı (SO <sub>3</sub> olarak ) EN 196-2		CEM I CEM II CEM IV CEM V	32.5 N 32.5 R 42.5 N	$\leq$ % 3.5
		CEM III	42.5 R 52.5 N 52.5 R	$\leq$ % 4.0
Klorür İçeriği	EN 196-21	Hepsi için	Hepsi için	$\leq$ % 0.10
Puzolanik Özellik	EN 196-5	CEM IV	Hepsi için	Deneyi sağlar

### 2.9.2.1 Serbest Kireç Miktarı

Çimento içinde silikat ve alüminat halinde bağlanmamış olarak bulunan CaO, serbest kireç olarak tanımlanır. Betonda genleşmelere neden olan serbest kirecin çimento içinde mümkün olduğunca az olması istenir. Klinkerin serbest kirecinin artmasının başlıca iki nedeni vardır. Bunlardan birincisi kireç doygunluk faktörünün gereğinden yüksek oluşudur. Normalde çimento hammadde karışımı

içine teorik olarak gerekli olandan daha fazla CaO bulunması klinker oluşumunu kolaylaştırır. Ancak reaksiyonlarda kullanılmayan CaO klinker içinde kalır. Kireç doygunluk derecesi yüksek olması halinde yakıt sarfiyatı da artar. Düşük kireç doygunluk faktörü olan ham karışımlarda ise, pişme kolaydır, ancak C<sub>3</sub>S fazının az, C<sub>2</sub>S fazının çok fazla oluşmasından dolayı mukavemetler düşük olur.

Serbest kireç oluşumuna etki eden ikinci olay, fırın içinde sinterleşme bölgesinden sonraki soğutma bölgesinde meydana gelir. Soğutma esnasında 1250 °C' nin altındaki sıcaklıklarda C<sub>3</sub>S tersinir bir reaksiyon göstererek C<sub>2</sub>S ve CaO' e ayrışır. Bu reaksiyon sonucu klinker bileşiminde serbest kireç olduğu gibi C<sub>3</sub>S yüzdesi azalır. Bu durum çimento mukavemetini azaltıcı olarak etki yapar. Klinkerin soğutulması ne derece hızlı yapılırsa serbest kireç oluşması o derece önlenmiş olur (Yalçın ve Gürü 2006).

#### **2.9.2.2 Kızdırma Kaybı**

Çimento içinde organik bileşikler, CO<sub>2</sub> ve su gibi uçucu bileşiklerin belirli bir değerden fazla bulunmaması istenir. Standartlarda bu değer ≤ % 5.0 olarak verilmiştir. Çimentolarda kızdırma kaybı tayini 975±25 °C sıcaklıktaki bir fırında 15 dk kızdırılarak yapılır (Yalçın ve Gürü 2006).

#### **2.9.2.3 Çözünmeyen Kalıntı**

Klinker bileşikleri alkali özellikte olup tamamı asitlerde çözünür. Ancak çimento içinde hammaddeden gelen başka inert bileşiklerde bulunabilir. Bunların belirli değerden yüksek olması istenmez. Standartlara çözünmeyen kalıntı yüzdesinin ≤ % 5.0 olması sınırı konulmuştur.

Çimentoda çözünmeyen kalıntı deneyi ile asitlerde çözünmeyen maddelerin yüzdesi belirlenir. Bu amaçla çimento numunesi hidroklorik asitte çözülür.



Çözünmeyen maddeler süzülerek ayrılır. Sıcaklığı  $975\pm 25$  °C olan fırında kızdırılır. Elde edilen miktar çimentoda çözünmeyen kalıntı olarak verilir (Yalçın ve Gürü 2006).

#### **2.9.2.4 Sülfat Miktarı (% SO<sub>3</sub>)**

Çimento priz başlama süresini geciktirmek için çimento içine alçıtaşı katılması gerekir. Aksi halde trikalsiyum alüminat çok hızlı çözünerek priz süresinin çok kısalmasına neden olur. Priz olayında kalsiyum sülfatın çözünme hızı büyük önem taşır. Bu nedenle iki mol kristal suyu olan alçıtaşının kullanılması yoluna gidilir. Uygun miktarda alçıtaşı klinker ile birlikte öğütülür. Çimento içine katılacak alçının gereğinden fazla olması sülfat korozyonuna neden olacağı için zararlıdır. Standartlarda alçı miktarının normal olarak % 3.5 SO<sub>3</sub>' den daha fazla olması istenilmez (Yalçın ve Gürü 2006).

#### **2.9.2.5 Diğer Bileşenler**

Hammadde içinde genellikle çok az miktarda bulunan alkali metal oksitleri (K<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O) normal halde, çimentonun esas elamanları olan kireç, alümin veya silisle birleşmeyip, klinker içinde oksit halinde kalırlar. Alkalilerin miktarının belirli bir sınırı aşması halinde bu bileşiklerin silikat ve alüminatların kristal yapılarında bazı değişiklikler meydana getirdiği ileri sürülmektedir. Ancak çimento içinde bulunan alkali oksitlerin büyük bir kısmının serbest halde olduğu ve çimento hidratasyonu sırasında su ile birleşerek hidroksit haline dönüştüğü kabul edilmektedir.

Hammaddeler içinde bulunan magnezyum oksit (MgO) klinkerin pişirilmesi sırasında başka maddelerle birleşmez. Bu nedenle klinker mineralojik bileşimine girmez. Bu madde çimentoda genel olarak iki şekilde bulunur.

- Klinkerin çok yavaş bir şekilde soğutulması halinde MgO kristal haline geçer. Bu durumdaki MgO' in çimento içinde bulunması önemli hacim artışlarına yol açtığından beton yapıda genişleme meydana gelir.
- Eğer klinker çok hızlı soğutulacak olursa, bu durumda MgO amorf bir yapıya sahip olur. Amorf yapıdaki MgO' in çimento içinde bulunması sakıncalı değildir. Bu görünüşe dayanılarak yeni çimento standartlarında MgO sınır değeri kaldırılmıştır (Yalçın ve Gürü 2006).

## **2.10 Çimento Üretim Süreçleri**

### **2.10.1 Hammadde Karışımının Hazırlanması**

Ocaklardan elde edilen hammaddeler kırıcılardan genellikle iki aşamada geçirilerek tane boyları küçültülür.

Çimento hammaddelerinin orantılanmış bir karışımı olan farinin ana bileşenleri kireç ve silistir. Bunları alumin ve demir oksit takip eder. Daha az miktarlarda magnezyum ve alkali oksitler gibi diğer maddelerde bulunur.

Kireç (CaO) daha ziyade kalker veya marn gibi kalsiyum karbonat içeren kayalardan ortama girer. Silis (SiO<sub>2</sub>) için ise başlıca kaynak kildir. Alumin ve demir oksit de genellikle kilden elde edilirler veya ilaveten katılırlar.

Farin fırında pişerken oksitler önce serbest hale gelirler ve sonra sıcaklık yükseldikçe aralarında yeni bileşikler oluştururlar. Burada kireç miktarının yeterli olması ve hammaddelerin gereken oranlarda birleştirilmesi önem kazanır. Bu amaçla farin bileşimi bazı formüllerle kontrol edilir (Yeğinoğlu 2004).

### 2.10.2 Farin Değirmeni

Hammadde karışımı farin, etkin bir şekilde ısıtılıp kalsine edilebilmesi için önce öğütülür. Öğütme işlemi düşey değirmenlerde veya yatay bilyalı değirmenlerde gerçekleştirilir.

### 2.10.3 Farinin Sinterlenmesi

Çimento üretiminin en önemli aşaması farinin sinterlenmesidir. Sinterleme prosesi sırasıyla şöyle özetlenebilir.

- 1) Çimento fabrikalarında farin enerji tasarrufu amacı ile fırına girmeden önce bir ön ısıtmaya tabi tutulur. Yükseklikleri 60 metreyi geçen ön ısıtma kulelerinde seri haldeki siklonlardan farin taneleri fırından gelen sıcak egzoz gazları içinde savrularak ısınırlar ve kısmen kalsine olurlar.
- 2) Bazı ön ısıtıcılarda kulenin altında ve döner fırından hemen önce bir ön kalsinasyon ünitesi bulunur. Son siklon aşamasından buraya sıcak hava ve yakıtla birlikte giren farin tanelerinde kalsinasyon, hammaddelerden CO<sub>2</sub>' in ayrıştırılması, % 95' e varan ölçüde tamamlanabilir.
- 3) Döner fırın dünyada endüstri tesislerinde bulunan en büyük proses elemanı olarak kabul edilir. Çapı 3-7 m, uzunluğu 50-75 m kadar olup 50 mm kalınlığında çelik saçtan yapılmış, refrakter tuğla astarlı dev bir borudur. Yaklaşık % 3-4 eğimli olarak monte edilen fırın dakikada 1.5-4 devir yaparak döner. Ön ısıtıcıdan gelen malzeme fırına yukarı uçtan girer ve fırınla beraber dönerek daha sıcak bölgelere, alt uçtaki aleve doğru ilerler. Bu arada geri kalan CO<sub>2</sub>' de malzemedan ayrılır.
- 4) Döner fırının alt ucunda toz kömür, doğal gaz, fuel oil gibi yakıtların yakılması ile oluşturulan alevin çıktığı boru bulunur. Alev borusundan çıkan beyaz kor halindeki alevin sıcaklığı 1870 °C değerine ulaşır. Bu en sıcak bölgede sıcaklığı 1480 °C' ye varan kalsine malzeme kısmen ergiyip sıvılaşmaya başlar, ince taneler birbirlerine yapışıp daha büyük boydaki

klinker tanelerini oluştururlar. Fırının alt ucundan çıkan klinker üzerinde soğutma işlemi uygulanır (Yeğinobalı 2004).

#### 2.10.4 Döner Fırın Kimyası

Döner fırında imento hammaddeleri içindeki kireç, silis ve alumin sıcaklık arttııa önce serbest hale gelirler, sonrada kendi aralarında birleşip yeni bileşikler meydana getirirler. Ön ısıtmada ve fırının en üst bölgesinde malzemedeki serbest ve kristal sular buharlaşır, kil ayrırır ve CO<sub>2</sub> kalkerden ayrılmaya başlar. Aşağı doğru daha sıcak bölgelere kalsinasyon tamamlanır. Serbest kalan CaO kilden ayrırır SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile birleşerek kalsiyum silikat ve kalsiyum aluminatları meydana getirir.

- 650-1050 °C arasında
  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O+5CaCO<sub>3</sub>→ CA+2C<sub>2</sub>S+2H<sub>2</sub>O+5CO<sub>2</sub>
  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2CaCO<sub>3</sub>→ C<sub>2</sub>F+2CO<sub>2</sub>
  - C+O<sub>2</sub>→ CO<sub>2</sub>
  - SiO<sub>2</sub>+2CaCO<sub>3</sub>→ C<sub>2</sub>S+2CO<sub>2</sub>
  - CaCO<sub>3</sub>→ C+CO<sub>2</sub>
  
- 1250-1450 °C
  - C<sub>2</sub>F+CA+C→ C<sub>4</sub>AF
  - CA+2C→ C<sub>3</sub>A
  - C<sub>2</sub>F+CA+C→ C<sub>4</sub>AF
  - C<sub>2</sub>S+C→ C<sub>3</sub>S

(Yeğinobalı 2004).

### **2.10.5 Döner Fırından Sonraki Süreç**

Klinkerler döner fırından yaklaşık 1300 °C’ de çıkar. Bu aşamada klinkerin soğutulması ve ortamdaki ısının kazanılması işlemleri ele alınır.

Üretimin diğer aşamalarına geçmeden önce klinkerin soğutulması gerekir. Burada en sık kullanılan yöntem ızgara plakalar üzerinde yavaşça ilerleyen klinker tanelerine basınçlı hava verilmesidir.

Ortamdan kazanılan ısı enerjisi klinker üretimi için gerekli olan miktarın üçte birine yakındır. Klinker soğutucusundan gelen sıcak hava tekrar fırının ısıtılmasında ve ön kalsinasyonda kullanılır. Artan sıcak havadan hammaddelerin kurutulması, sıcak su temini ve binaların ısıtılması gibi amaçlar için de yararlanır (Yeğinoğlu 2004).

### **2.10.6 Klinkerden Çimento Geçiş Süreci**

Soğutucudan çıkan klinker çimento üretiminde bir ara ürün sayılır. Çimento, klinkerin bir miktar kalsiyum sülfat ile öğütülmesi sonucu elde edilir. Klinker kalsiyum sülfat ile doğrudan fabrikada öğütülebilir veya bu amaçla başka yerlerdeki öğütme tesislerine gönderilir.

Yaklaşık 2 cm çapındaki klinker tanelerinin çimento tanesi inceliğine kadar öğütülmesi gerekir. Çimento tane boyutları genellikle 40 mikronun altında, ortalama 15-20 µ (0.0015-0.0020 cm) olduğuna göre, bu aşama sonunda klinker tanesinin 1000 kere kadar küçültülmüş olması gerekmektedir.

Klinker ve alçının öğütülmesinde daha çok bilyeli değirmenler kullanılır. Yaklaşık 3 m çapında çelik silindir şeklinde değirmenlerde hacimlerinin üçte birine kadar çelik ezici bilyelerle doldurulmuş bölmeler bulunur. Silindir dönerken bilyeler klinker tanelerine çarparak onları ufalarlar. Son bölmede istenilen incelik elde

edilmiş olur. Klinker doğrudan soğutucudan gelmişse hâlâ 50-100 °C arası sıcaklıktadır. Öğütme sırasında değirmen içine basınçlı su verilerek sıcaklığın artması önlenmiş olur.

Klinkere öğütme sırasında ağırlıkça % 3-5 arası kalsiyum sülfat katılır. Bu işlem çimentonun su ile karıştırıldığında kimyasal reaksiyonların ve katılaşma sürecinin kontrolü bakımından zorunludur. Son yıllarda öğütmeyi kolaylaştırıcı bazı kimyasallar da bu aşamada klinkere katılmaktadır.

Bu şekilde elde edilen Portland çimentosuna klinker ile kalsiyum sülfatın öğütülmesi sırasında veya ayrıca öğütülmüş olarak bazı mineral katkıları katılarak değişik tipli çimentoların üretilmesi de giderek yaygınlaşan bir uygulamadır (Yeğinoğlu 2004).

### **2.10.7 Çimentonun Hidratasyonu**

Çimento su ile karıştığında “hidratasyon” başlar ve kimyasal reaksiyonlar devam ederken hamurda “priz” denilen katılaşma meydana gelir. Bir süre sonra da hamur tamamen sertleşir. Priz başlangıcına kadar hamur, harç veya beton “taze” haldedir yani “plastik”tir. Kolayca şekillendirilmeleri, kalıplanmaları mümkündür. Betonun karıştırılıp, taşınıp, kalıplara yerleştirilmesi ve sıkıştırılarak düzlenmesi de bu süre içinde tamamlanmalıdır. Dolayısıyla çimentolar, priz başlangıç süreleri en az 45- 60 dk olacak şekilde üretilirler.

Hidratasyon reaksiyonları sırasında ısı açığa çıkar, çimento hamur, harç ve betonlarında iç sıcaklık artar (Yeğinoğlu 2004).

### 2.10.8 Çimentoda Priz

Eğer çimento klinkeri yalnız başına öğütülüp suyla muamele edilecek olursa  $C_3A$  süratle reaksiyona girer ve  $C_3S'$  in tedricen işe karışmasıyla ısıda belirgin bir yükselme meydana gelir. Sertleşmeyi takiben donma meydana gelir. Buna “ani priz” denir. Bunu önlemek ve sertleşme reaksiyonunu kontrol altına alabilmek için Portland çimentosu yapılırken klinker, alçıtaşı ile birlikte öğütülür.

Çimento suyla karıştığında aynı zamanda şu iki olay meydana gelir.

1. Su,  $CaSO_4$  ve  $CaO$  i çözerek alkali bir kalsiyum sülfat çözeltisi oluşturur.
2.  $C_3A$  suyla ani bir reaksiyona girerek kalsiyum alüminat hidrat oluşturur.

Çözeltideki kalsiyum sülfatla, kalsiyum alüminat hidrat arasında derhal bir reaksiyon oluşarak daha önce sözü edilen ettringite meydana gelir. Ama bu kez pastaya dışardan su ve sülfat girmez. Ettringite, alkali kalsiyum sülfat çözeltisinde çok kolay çözünür ve hidratasyona girer.  $C_3A'$  in yüzeyine toplanarak, hidratasyonun daha ileri gitmesini engeller ve ettringite tabakasında suyun difüzyon hızı, reaksiyon hızı üzerinde etkin olur. Bu şekilde çabuk donmanın önüne geçilerek reaksiyon hızı kontrol altına alınmış olur.

Bu reaksiyonlarla hidratasyon suyu tutulur, Çimento/su karışımı katılaştır ve sonunda donar, bundan sonra, özellikle  $C_3S'$  in hidratasyonu başlayarak karışım mukavemet kazanmaya başlar. Eğer ilave edilen alçıtaşı miktarı çimentoda bulunan  $C_3A'$  a kıyasla çok düşükse çabuk donmaya karşı bir eğilim ortaya çıkar (Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş 1989).

### 2.10.9 Çimentoda Yalancı Priz

Çimento üretimi sırasında değirmene alçıtaşı ilave edilmekteyse de, öğütme sırasında meydana gelen ısı ve sıcak klinker kullanılmasından ötürü değirmenden çıkan çimentonun ısısı  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ve daha fazla olabilir ve çimentodaki kalsiyum

sülfat az çok dehidrate duruma gelebilir. En uygun durumlarda bile alçıtaşı ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve kalsiyum sülfat hemihidrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) karışımı şeklinde bulunur, ama daha ziyade ya hepsi hemihidrat veya hemihidrat ile birlikte tamamen dehidrate olmuş çözünür anhidrit karışımı şeklinde bulunur.

Hemihidrat ve “çözünür anhidrit” suda alçıtaşından daha fazla çözünmektedir. Bu yüzden suyla karıştırıldığı zaman alçıtaşı bakımından aşırı doymuş bir çözelti oluşturmaktadır. Böyle aşırı doymuş bir çözeltinin çözünmesi, alçıtaşının çözüldükten çökmesine yol açar. Eğer bu durum ortaya çıkarsa statik hidrasyona uğrayan çimento pastasında alçı donması ya da yalancı donma denen bir sertleşme meydana gelir. Bu gibi durumlarda karıştırmak suretiyle kütleyle plastisite kazandırılabilir.

Yalancı donmaya yol açan bir dizi başka faktör de vardır. Yeterince hidrate edilmemiş alçıtaşının çimentoda mevcudiyeti karıştırma sırasında alçıtaşının aşırı doymuş halden normal hale geçmesine ve çökmesine yol açar. Karıştırma zamanını kısaltacak olursak bunun önüne geçilebilir, alternatif olarak, yüksek miktarda  $\text{C}_3\text{A}$  bulunmasından ötürü ettringite’ in çok çabuk meydana gelmesinin, çözüldükteki sülfat yoğunluğunu düşürerek yalancı donmanın önüne geçebilir. Pratikte çok az alçıtaşı kullanarak  $\text{C}_3\text{A}$  hidrasyonunu kontrol edememek ya da çok fazla kullanıp yalancı donmaya neden olmak arasında bir denge yapılması gerekir.

Yalancı donmanın karıştırılma suretiyle giderilmesi sağlanmaktadır. Karıştırma zamanını kısaltmak yalancı donma olayının meydana gelmesi ihtimalini daha da arttırmaktadır.

Aslında çözüm, çimento öğütme koşullarını iyi ayarlayıp çıkış ısını mümkün olduğu kadar düşük tutmak ve bu suretle mümkün olduğu kadar çok miktarda alçıtaşının tabii şeklinde kalmasını sağlamaktır. Bu hususta içten ve dıştan su püskürtülmesi de yardımcı olabilir (Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş 1989).



## 2.10.10 Fırın Rejimi

### 2.10.10.1 Bileşimin Çimento Kalitesine Etkisi

Döner fırında meydana gelen reaksiyonları kısaca gördükten sonra alit oluşumunun likit fazda kireç ve silisin çözünme hızına bağlı olduğunu ve oluşan kristallerin, yüksek ısıda likit fazla temasta kalma sürelerine bağlı olduğu anlaşılmaktadır.

Alit, klinkere dayanım sağlayan komponenttir. Mevcut bileşik kompozisyonu ile serbest kireç ve/veya kireç bağlanma ve dayanım arasında bir korelasyon bulmaya çaba gösterilmiştir. Laboratuvar deneylerine göre bu faktörlerin hiçbiri klinkerin maruz kalığı fırın rejimi kadar önemli değildir. Bu husus Çizelge 2.13’ de görülmektedir; burada aynı ham karışıma değişik pişme rejimleri uygulanmıştır.

**Çizelge 2.13** Alttan ısı/pişme süresi olarak pişirme rejiminin serbest kireç, kireç bağlama ve kalite üzerindeki etkisi- LSF % 97 [Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş 1989].

T/t (°C/h) Özellikler	1350/1	1350/2	1400/2	1450/1	1500/1	1500/2
% Serbest Kireç	6.1	3.1	3.0	2.8	1.6	1.0
% Kireç Bağlama	87.8	92.3	92.5	92.8	94.7	95.7
Basınç Dayanımı Nmm <sup>-2</sup>						
3 gün	19.0	20.0	18.5	17.0	16.5	16.0
7 gün	26.5	28.0	29.5	29.0	28.0	25.5
28 gün	36.0	41.5	40.5	44.5	40.5	42.5

Kombinasyonun artması ile mukavemetin azaldığı görülmektedir. Halbuki aksinin olması beklenirdi. Az pişirmenin kaliteyi daha iyi yönde etkilediği açıkça görülmektedir. Gerektiğinden fazla miktarda serbest kireç de 28 günlük mukavemeti düşürmektedir. Genel olarak, serbest kireç % 3' ü geçmezse, 28 günlük dayanımlar etkilenmemekte ve genişmeden ötürü bir sorun çıkmamaktadır.

Bağlı kireç % 88' de tutulduğunda 3 ve 7 günlük mukavemetler LSF ve serbest kireçle birlikte artmaktadır. LSF' lü bir farini daha yüksek ısıda daha uzun süre tutarak pişirmek suretiyle % 95' e yükseltildiğinde, 3 ve 7 günlük mukavemetler azalmakta, 28 günlük mukavemeti ise yükselmektedir. % 101 LSF' lü bir farin orta derece sıcaklıkta pişirildiği zaman bu yüksek mukavemet değerleri elde edilmektedir. Bogue' a göre hesaplanan C<sub>3</sub>S miktarının ise mukavemetle pek bir bağıntısı bulunmadığı anlaşılmıştır.

Bu araştırmanın sonuçlarından, fırın rejiminin, malzeme bileşiminden çok daha fazla önem taşıdığı anlaşılmıştır (Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş 1989).

#### **2.10.10.2 Çimento Kalitesiyle Klinker Kristal Yapısı Arasındaki İlişki**

Suyla karıştırılan çimentonun mukavemet kazanması alitin hidratasyonu nedeniyle oluşmaktadır. Hidratasyon hızı suyla temas eden yüzeyin büyüklüğüne ve kristallerin iç reaktivitelerine bağlıdır. Bu ikinci özellik; kristal yapısıyla ilgilidir ve kristal büyüklüğünün reaktivite ile büyük bir ilgisi vardır. Belli bir ham karışımda akışkanın ısısı ne kadar yükselirse viskozite de o kadar düşüktür ve kireç ile silis o denli hızlı çözünür ve alit kristalleri de o denli süratle çökeler. Alit kristalleri likit faz ile ne kadar uzun süre temasta kalırsa kristaller o kadar büyük olur. Laboratuarda elde edilen klinkerlerin mikroskobik incelenmesi, ısının kristal büyüklüğünün büyük ölçüde etkilendiği ve daha az önemli olmakla beraber pişirme süresinin de, çimento kalitesinin olumsuz yönde etkilenme pahasına daha

büyük alit kristalleri oluşturduğu gözlenmiştir. Bununla beraber şunu da iyice anlamak gerekir.

Klinker çok az pişirilecek olursa alit kristalleri çok küçük oluşur ama kombinasyon yetersiz olduğundan, olması gerekenden daha az miktarda alit meydana geldiği için, beton mukavemetleri zayıf olur. İstenilen, maksimum miktarda, küçük, şekilsiz, reaktif alit kristallerinin oluşmasıdır (Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş 1989).

### **2.10.10.3 Optimum Fırın Rejimi**

Açıkça görülmektedir ki en iyi kalitede çimento üretmek için klinkerin pişirilmesinde, bir yandan çok miktarda alit teşekkülünü sağlarken öte yandan da alit kristallerinin büyümesini, irileşmesini kontrol altına almak gerekmektedir. Böylece belli bir kompozisyon için kristal büyüklüğünü minimize edip uygun kompozisyon oluşumunu sağlayacak bir rejim optimizasyonuna gitmek gerekir.

Bunun için bazen normalden daha fazla serbest kireç bulundurmak gerekebilir. Fakat beton mukavemetlerinin de düşük olmamasına dikkat edilmelidir.

Daha yüksek ısılarda alit kristalleri giderek daha irileşir, serbest kireç düşer ve çimento kalitesi de bozulur.

Belli bir hammadde karışımı için optimum fırın rejimi saptanması, iyi kalitede çimento üretiminde çok önemli bir husustur.

Son günlerde laboratuvar deneyleri teyid etmek üzere fabrika ölçeğinde bir çalışma yapılmıştır. Farin giderek yüksek ısılarda pişirilmiş ve üretilen çimentonun aynı SO<sub>3</sub> miktarı ve özgül yüzeyde olmak üzere mukavemetleri tayin edilmiştir (Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş 1989).

**Çizelge 2.14** Alit kristal büyüklüğü ile kalite arasındaki bağıntı [Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş 1989]

	I Pişirme	II Pişirme	III Pişirme
Pişirme Sıcaklığı °C	1400	1450	1500
Klinker bileşimi (mikroskobik olarak saptanmıştır)			
% Alit	72	75	78
Belit	15	8	5
Celit (Likit faz)	13	17	17
Ortalama alit kristal büyüklüğü, $\mu\text{m}$	15	19	24
Standart beton küplerin basınç dayanımları, $\text{Nmm}^{-2}$ (Çimentonun Özgül Yüzey Alanı $330 \text{ m}^2/\text{kg}$ )			
3 gün	18.5	17.5	16.5
7 gün	29.5	27.0	25.5
28 gün	44.5	40.5	42.5
% Serbest Kireç	3.0	2.4	1.6

Çizelge 2.15' den de görüldüğü gibi farinin düşük olan LSF' üne karşılık serbest kireç miktarı da düşüktür. Klinkerler mikroskobik olarak incelenmiştir. Alit kristal büyüklüğünün ısıyla nasıl arttığı açıkça görülmektedir. Optimum mukavemet küçük alit kristallerinin en çok bulunduğu hallerde elde edilmektedir. Isı yükseldikçe kombinasyon artmakta ama buna karşılık alit kristalleri daha irileşerek kaliteyi kötü yönde etkilemektedir. Düşük LSF' lü bir karışımda en iyi çimento kalitesini elde etmek için serbest kirecin daha düşük miktarda olmasını sağlayacak şekilde fırın rejimini ayarlamak gerekeceği Çizelge 2.13' deki deneylerden açıkça görülmektedir (Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş 1989).

**Çizelge 2.15** Fabrikada değişik koşullarda pişirilmiş farin [Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş 1989]

% LSF	89.1	88.8	89.7	89.8	89.6
% K.S	87.6	87.3	88.7	89.3	89.1
% Serbest Kireç	1.06	1.07	0.73	0.39	0.33
Basınç Dayanımı Nmm <sup>-2</sup>					
3 gün	14.0	14.5	16.5	17.5	15.0
7 gün	19.5	20.0	26.0	26.5	24.5
28 gün	31.0	33.5	39.0	40.5	38.0

#### 2.10.10.4 Fırında İndirgen Koşullar

Yakıt/hava oranlaması doğru yapılmışsa veya farin içinde karbonlu malzeme bulunuyorsa indirgen bir ortam oluşur. Aynı zamanda iyi öğütülmemiş kömür kullanımı veya alev boyunun iyi ayarlanamaması nedeniyle klinker yatağına yakıtın kısmen birikmesinden de indirgen koşullar ortaya çıkabilir. Bu işletme kusurlarının yanısıra, indirgmeden en çok etkilenen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' de yüksek ısıda oksijenini kaybedebilir yani termal olarak indirgenir.

Bu indirgeme daha düşük oksijenli demir oksit (FeO) ve hatta metalik demire kadar gidebilir. Bu da, doğal olarak, ferrit fazında bir kayba veya gerçek A/F' nin artmasına yol açar. Bu koşullar altında klinkerde mevcut olabilecek MgO genişlen periklas oluşumuna neden olacaktır.

İndirgen koşullar Fe<sup>+2</sup> iyonunu oluşturur, bu da alit kristal yapısına girer. Böyle bir klinker pişme bölgesinden çıkarken yeniden oksitlendiğinde, sekonder hava ile Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> e dönüşür. Alit bünyesinde bu iyon yer alamayacağından alitin

bozunmasıyla belit ve serbest kireç oluşumu ilerler. Bu da çimento kalitesinin düşmesine neden olur.

İndirgen koşulların etkisi laboratuvar deneyleri ile açıkça görülür. Bu koşullar, yüksek ısıdaki sıvı oluşumunun gidişatını ve mahiyeti değiştirir. Önce, pişme bölgesinin başlangıcında sıvı oluşumu engellenir, metalik demir meydana gelir ve kombinasyon, oksidasyon koşulları altında olduğu gibi gerçekleşmez. Eğer, pişme bölgesinin doruk noktası aşıldıktan sonra, gereğince yüksek bir ısı alanında klinker oksidasyona uğrarsa sıvı oluşumunda artma meydana gelir. Bu sıvı çok akışkan olduğundan kristal büyümesi de artacaktır.

Aynı zamanda kristallerle temasta bulunan sıvıdaki bu kompozisyon değişikliği dengeyi altüst edecek, alit kristalleri daha fazla büyümeye fırsat bulamadan kısmen emilmiş olacaktır.

Bu durum, mikroskop altında alit kristallerinin korozyona uğramış görünmelerinden de anlaşılmaktadır. İndirgemenin derecesi azsa yeniden oksitlenmeden sonra alit kristalleri için de kristalografik yönler boyunca  $C_2S$  ve ferrit kristallerinde de az miktarda çözülme gözlenir.

İndirgeme koşullarının bir başka önemli sonucu da  $Fe^{+2}$  iyonunu tıpkı kireç gibi davranarak karışımının asıl bazikliğini arttırarak LSF' nün etkimesini fazlalaştırması ve kombinasyonu daha güçleştirmesi ve serbest kirecin miktarının düşürülmesi için daha fazla pişirmenin gerekmesidir.

Eğer zahiri LSF' nü konvansiyonel oksitlerden çıkararak hesapladığımızda bu sayı yüksek çıkarsa gerçek LSF, bu koşullar altında, % 100' den fazla yükseltilebilir. Serbest kirecin kendisi de katı çözelti de demir içerebileceğinden reaktivitesi etkilenecektir. Likit faz komponentlerinin alkalilerle ikamesi hızlanır ve aynı zamanda likit faz higroskopik hale geçerek kaybolacaktır.

Eğer kömür külü heterojen olarak birikmişse klinker çevresinde ergimiş bir zar oluşturur ve poroziteyi engelleyerek, yeniden oksitlenmeyi azaltır.

İndirgenmiş klinkerin yeniden oksitlenmesine klinker porozitesi yardımcı olmaktadır. Klinker porozitesi S/R ve pişirme koşullarının bir fonksiyonudur. S/R ne kadar yüksekse ya da klinker ne kadar az pişirilmişse porozite potansiyeli o kadar yüksek olacaktır ve klinkerin döner fırın içinde yeniden oksidasyona uğrama olasılığı o kadar artacaktır. Şu halde eğer hammaddelerin yapısı ve maliyeti fırında indirgeyici bir ortam oluşumunu kolaylaştırıyorsa o zaman yapısal faktörlere, farine ve kömür öğütülmesine özen göstererek sorunu çözmeye çalışılmalıdır (Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş 1989).

## **2.11 Çimentonun Kullanım Alanları**

- Her türlü betonarme yapılar.
- Yüksek yapılar
- Yol kaplamaları
- Kaldırım betonları
- Yer betonları
- Kayar-kalıp sisteminin kullanıldığı yapılar
- Genel olarak prefabrik betonarme elemanların üretimi
- Köprüler
- Demiryolu traversleri
- Sanat yapıları (viyadük, alt geçit, üst geçit)
- Su depoları
- Beton ve betonarme borular
- Beton briket üretimi
- Tünel kalıp uygulamaları
- Öngerilmeli betonlar
- Genel amaç için kullanılabilir (İnt. Kyn. 6).

## **2.12 Tane Büyümesi, Sinterleme ve Vitrifikasyon**

Seramik malzemeler genellikle kristal yapıda olan toz şeklindeki maddelerin karıştırılıp preslenmesi veya başka bir yöntemle şekillendirilmesi ve yüksek sıcaklıkta pişirilmesiyle üretilir. Başlangıçta gözenekli yapı içeren malzeme yüksek sıcaklığa ısıtıldığında bünyede çeşitli değişiklikler olur. Bunlar; gözeneklerin şekil ve boyutlarında olan değişiklikler, tane büyümesi, yeni fazların oluşumu ve polimorfik olaylardır (İnt. Kyn. 7).

### **2.12.1 Yeniden Kristalleşme (Birincil-Primer)**

Bu olay plastik deformasyona uğramış bir matriste deformasyondan arınmış gibi kristallerin oluşumu ve bu tanelerin büyümesidir. Prosesin itici gücünü, deformasyona uğrayan matrisin artan enerjisi sağlar. Böyle bir ortamda depolanan enerji  $\approx 0.5-1$  kcal/gr'dır. Bu enerji, örneğin erime enerjisine göre çok düşük olmasına rağmen tane sınır hareketleri için yeterlidir. Seramik malzemeler, metaller gibi plastik deformasyona uğramadığı için bu tür kristalleşmeler görülmez (İnt. Kyn. 7).

### **2.12.2 Tane Büyümesi**

Bu proses bir ısıtım sırasında deformasyondan arınmış tanelerin yüksek sıcaklıkta artması olayıdır.

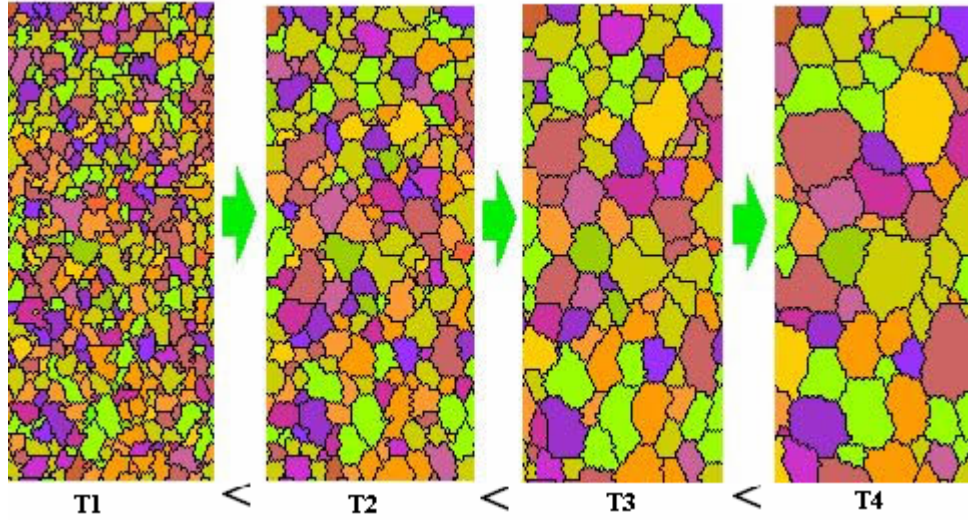
Bu proses, hem seramik hem de metallerde görülür. Yüksek sıcaklıkta ortamda bazı taneler büyürken diğerleri küçülür hatta kaybolur.

Proses itici gücünü, iri ve ince tanelerin yüzey alan enerji farkından alır. Büyük tanelerin yüzey enerjisi daha küçüktür. 1  $\mu\text{m}$  ile 1 cm boyutundaki tanelerin yüzey



enerji farkı  $\sim 0.5-1$  cal/gr gibi küçük bir değerde olmasına rağmen yüksek sıcaklıkta bu proses için yeterlidir.

Proses esas itici gücünü, yüzey enerji farkının önemli bir bölümünü oluşturan tane sınırlarındaki yüzeylerin eğiklik farkının oluşturduğu serbest enerji değişiminden alır.



**Şekil 2.2** Tanelerde sıcaklığa bağlı olarak görülen değişim [İnt. Kyn. 7].

Bu fark;

$$\Delta F = \gamma V(1/r_1 + 1/r_2) \quad (2.1)$$

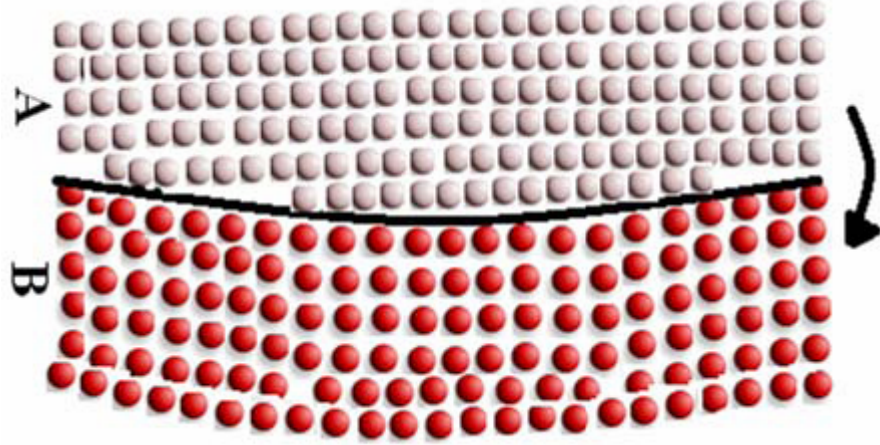
ile ifade edilir. Formülde  $\Delta F$  “Eğik yüzeyler arasındaki serbest enerji farkını (Aktivasyon enerjisi)”,  $\gamma$  “sınır enerjisini”,  $V$  “molar hacmi” ve  $r_1, r_2$  “iki yüzeyin eğikli yarıçapını” ifade etmektedir.

Bu enerji farkı eğik yüzeylerin merkeze doğru hareketini sağlar. Bu da; A kristalinde, ara yüzeyde bulunan atomlar B kristalinin kafesi içine difüzyonu ile oluşur. Atomların hareketi, sıcaklığa bağlı ve aktivasyon enerjisi içeren bir olaydır.

$$\int_{A,B} = R.T/N.h \exp(-\Delta F/R.T) \quad (2.2)$$

ile ifade edilir.

Formülde N “Avagadro Sayısını”, h “Plank Sabitini”, R “Gaz Sabitini” ve T “sıcaklığı °K” göstermektedir.



**Şekil 2.3** Tane yüzey eğiminin şematik olarak gösterimi [İnt. Kyn. 7].

Eğer tüm tane sınır enerjileri eşitse tane sınır açıları 120° olur.

İki boyutta bu açı 6 köşeli tanelerde olur. Eğer taneler iki boyutta 6’ dan az kenar içeriyorsa tane yüzeyleri konkavdır ve bu taneler küçülür. 6 kenardan fazla kenarı olan taneler ise büyür.

Bir tanenin yüzey eğim çapı tane boyutu ile orantılıdır. Bu nedenle tane büyümesinde itici güç veya tane büyüme hızı tane çapı ile ters orantılıdır ve

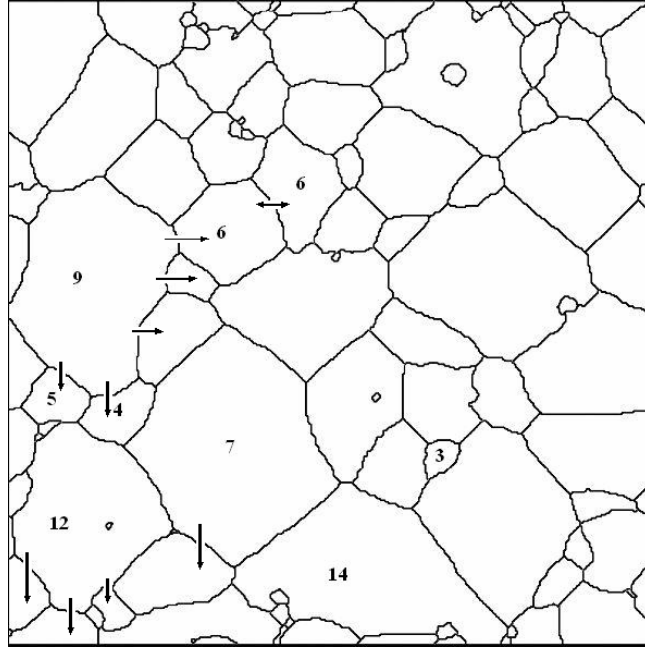
$$\Delta G = (G-G_0) = (D.t)^{n/2} \quad (2.3)$$

ile ifade edilir. Burada; D “Difüzyon Sabitini”, G “Ortalama tane boyutunu”,  $G_0$  “to anındaki tane boyutunu” ve n ise “tane boyutu kinetik üssünü” göstermektedir. Başlangıç anındaki tane boyutu ihmal edilecek kadar küçük olduğu için ihmal edildiğinde formül  $G^n = D.t$  şeklini alır.

Yukarıdaki formülde “D” sabiti yerine  $D=D_0 \cdot \exp(-Q/R.T)$  yazarsak aşağıdaki formülü elde etmiş oluruz.

$$G^n = D_o.t.exp(-Q/R.T) \quad (2.4)$$

Formülde G “averaj tane boyutunu ( $\mu\text{m}$ )”, n “tane boyutu kinetik üssünü”,  $D_o$  “oran sabiti”, t “sinterleme süresini (saat)”, Q “aktivasyon enerjisini (kJ/mol)”, R “Gaz sabitini(0.00831 k.J/mol.°K)” ve T “sinterleme sıcaklığı (°K)” ifade etmektedir.



**Şekil 2.4** Tane büyümesinin şema ile gösterimi [İnt. Kyn. 7].

Örneğin; ZnO-SrO seramik sistemi için yapılan deneyler sonucu aşağıda izlenen yol yardımıyla tane büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$G^n = D_o.t.exp(-Q/R.T) \quad (2.5)$$

ifadesinin logaritmatik alırsak;

$$n \log G = \log D_o + \log t + 0.434(-Q/R.T) \quad (2.6)$$

ifadesini bulmuş oluruz.

Bu ifade de  $\log D_o$  ve  $0.434(-Q/R.T)$  değerleri sabit olduğuna göre;

$$\frac{d(\log G)}{d(\log t)} \sim 1/n \quad (2.7)$$

$$d(\log G)$$

Dolayısıyla tane boyutu kinetik üssü (logG)-(logt) eğrisinin eğimiyle ters orantılıdır.

Aktivasyon enerjisi ise aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$G^n = D_o.t.exp(-Q/R.T) \Rightarrow Gn/t = D_o.t.exp(-Q/R.T) \quad (2.8)$$

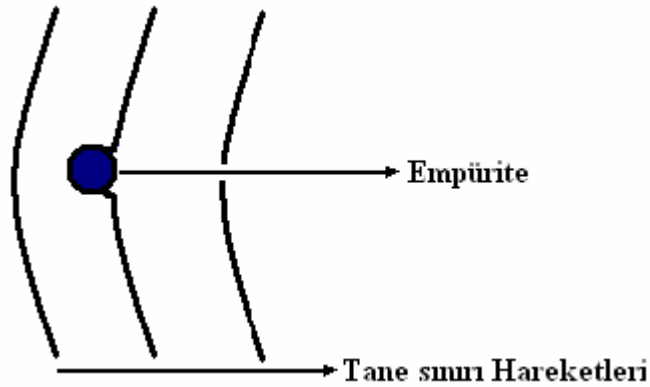
ifadesini logaritmasını alırsak

$$\text{Log}(G^n/t) = \log D_o + \log t + 0.434(-Q/R.T) \quad (2.9)$$

ifadesi elde edilir.

Dolayısıyla  $\log(G^n/t)-(10^4/T(^{\circ}K))$  arasında çizilecek eğrinin eğimi de  $(-0.434(Q/R))$  değerine eşit olacaktır ve buradan sistemin aktivasyon enerjisi kJ/mol olarak hesaplanabilir.

Seramik sistemlerde bu bağıntı kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen logG ve logt eğrilerinde 0.1-0.5 arasında eğimler vermişlerdir. Teoride 0.5 olarak öngörülen eğimin düşük olması genellikle tane sınırı hareketini engelleyen empüritelere bağlanmıştır.



**Şekil 2.5** Empüritelerin tane sınır hareketine etkisini gösteren şema [İnt.Kyn. 7].

Gerçekte de, tane sınırındaki empüriteler sınır hareketlerini engellerler ve sınırlanan tane çapı  $D_s \sim d/f_d$  şeklinde ifade edilir. Burada; d “empürite çapını” ve  $f_d$  “ortamdaki empüritelerin hacimsel oranını” göstermektedir (İnt. Kyn. 7).

### 2.12.3 İkincil Kristalleşme

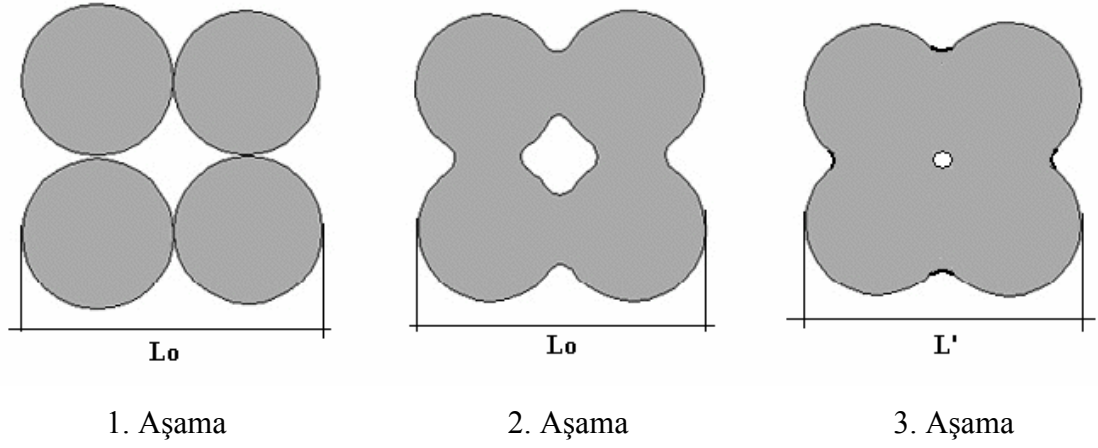
Seramik malzemelerde sık görülen bu proses polikristal ortamdaki bazı tanelerin aşırı büyümesi olayıdır. İnce taneli ortamda bulunan bazı iri taneler çok sayıda konveks yüzey içerdiğinden, diğer tanelere nazaran hızlı büyürler. Ayrıca ortamdaki ikinci bir fazın bulunması ve gözeneklerin olması bu tür tane büyümesine kaynak olabilir.

Oksit, titanat gibi seramiklerde bu tür aşırı tane büyümelerine sık rastlanır ve ince taneli matris içerisinde aşırı büyümüş taneler görülür. Aşırı tane büyümesi seramik malzemede mukavemet ve diğer özellikleri etkilediğinden genellikle istenmez. Olay ortama katılan kontrollü ikincil katkıları ve tane sınırlarında ince bir film oluşturulmasıyla önlenir.

Ancak bu olaydan seramik üretiminde yararlanılabilir. Örneğin; sert manyetik baryum ferrit ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) üretiminde manyetik özellik hegzagonal tanelerin c apsisi yönünde fazladır. Ve böyle bir malzeme manyetik alan içinde preslenir ve ortamda iri tane bulunursa bunlar incelere göre daha kolay yönelir. Pişirme işlemi sırasında bu iri taneler aşırı büyüyerek tercihli yönelmiş bir malzeme elde edilmiş olur (İnt. Kyn. 7).

### 2.12.4 Sinterleme

Şekillendirilmiş seramik malzemeler % 25-60 arasında gözenek içerir. Malzemenin mukavemetini ve diğer özelliklerini geliştirmek için bu gözeneklerin azaltılması gereklidir. Bu da malzemeyi yüksek sıcaklığa pişirmekle elde edilir. Sinterleme, şekillendirilmiş malzemede birbirine değen tanelerin yüksek sıcaklıkta aralarındaki gözeneklerin azalması ve malzemenin yoğunluğunun artması olayını tanımlar. Sinterleme süreci 3 aşamada gerçekleşir.



**Şekil 2.6** Sinterleme prosesinde oluşan aşamalar [İnt. Kyn. 7].

1. Aşamada birbirine değen taneler boyun oluşturur. Oluşan boyunun çapının tane çapına oranı  $\sim 1/5$ ' dir.



**Şekil 2.7** Boyun oluşumunu SEM görüntüsü [İnt. Kyn. 7].

2. Aşamada malzemenin yoğunluğu teorik yoğunluğun % 90-95' ine eşittir. Bu aşamada gözenekler hala birbiri ile bağlantılıdır. Eğer tane büyümesi yoksa gözenek miktarının azalması zamanla doğru orantılıdır.

3. Aşamada taneler arasında kapalı olarak kalan gözeneklerin tane sınırlarından yine difüzyonla uzaklaştırılması olayıdır. Bu proses oldukça yavaştır. Bu nedenle klasik sinterlemede % 100 teorik yoğunluğa ulaşmak zordur. Eğer sinterlemede

hızlı tane büyümesi görülürse gözenekler tane içerisinde kalabilir. Bu durumda seramiği gözeneklerden arındırmak hemen hemen imkansızdır (İnt. Kyn. 7).

## **2.12.5 Sinterleme İşlemini Etkileyen Parametreler**

### **2.12.5.1 Toz Karakteristikleri**

Başlangıç toz özellikleri (toz boyutu, boyut dağılımı, tane şekli, tane aglomerasyon derecesi ve kimyasal homojenlik), yoğunlaşma ve mikroyapısal gelişim üzerinde önemli etkilere sahiptir. İdeal bir toz, küçük tane boyutlu, aglomerasyonsuz, eş tane şekilli, dar tane boyut dağılımı ve yüksek safiyet veya kontrollü katkı içeriğine sahip olması gerekmektedir (İnt. Kyn. 7).

#### **2.12.5.1.1 Toz Boyutu**

Toz boyutu, her bir taşınım mekanizmasında boyun büyümesinde etkili bir parametredir. Yüzey difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu toz boyutuna çok duyarlıdır. Düşük tane boyutlarında ara yüzey difüzyon mekanizmaları çok etkilidir. Çünkü küçük tane boyutlu tozlar yüksek yüzey alanı nedeniyle birim hacim başına yüksek ara yüzey içeriğine sahiptirler. Bu ise yüksek itici güç sağlar. Bu faktörler ise sinterlemeyi hızlandırmaktadır.

Katı hal sinterlemede, toz boyutunu azaltmakla sinterleme sıcaklığını düşürmek de mümkündür. Çok düşük tozlarla (mikron altı) düşük sinterleme sıcaklıklarında yüksek yoğunluklara ulaşmak mümkündür. Ancak ince tozların sinterlenmesindeki başarı, aglomerasyonların (kümeleşmenin) ve agregaların (kümelerin) giderilmesine bağlıdır. Toz parçacık içindeki tane boyutu da önemlidir. Çok kristalli tanecikler çok sayıda tane sınırı içerirler ve bunlar da kütle akışına yardım eder. Sonuçta hızlı bir sinterleme verir (İnt. Kyn. 7).

#### **2.12.5.1.2 Toz Boyut Dağılımı**

Toz karakteristiği ile ilgili diğer önemli etken ise toz boyut dağılımıdır. Geniş toz boyut dağılım aralığı, sinterlemenin son adımında önemli bir etkiye sahiptir. Bu kademedeki tane boyut dağılımı başlangıç tozlarındaki partikül boyut dağılımı ile benzer davranış gösterir. Sinterlemenin son adımında dar bir tane boyut dağılımı yüksek sinter yoğunlukları için gereklidir. Dar tane boyut dağılımları yüksek homojenlik verir. Bu ise sinterleme esnasında yoğunluğu artırır. İlave olarak, homojen (üniform) tane boyut dağılımı, tozların paketlenmesini de homojen yapar ve sinterleme işleminden sonraki büzülme oranını azaltır (İnt. Kyn. 7).

#### **2.12.5.1.3 Toz Şekli**

Küresel olmayan tozlar, birim hacimde yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu ise sinterlemeyi hızlandırır. Ancak küresel olmayan şekilli tanecikler düşük ham yoğunluğa sahiptir. İstenilen yoğunluğa ulaşmak için tozlar eş tane şekilli olmalıdır (İnt. Kyn. 7).

#### **2.12.5.1.4 Aglomerasyon**

Yığınlar (agglomerate), küçük kütlelerdeki taneciklerin yüzey kuvvetleri ve/veya katı köprülerle birbirine bağlanmasıdır. Topaklaşma (aggregate) kaba bileşenlerin kuvvetlice bağlanması ve/veya reaksiyona girerek küme oluşturmuş taneciklere verilen isimdir. Aglomerasyon ve agregalar arasındaki boşluklar toz bileşenleri arasındaki boşluklardan daha büyüktür. Büyük boşluklar daha uzun sinterleme süreleri gerektirir. Ayrıca aglomerasyonların ve agregaların yoğunlaşması onların büzülmesine yol açar. Bu da onlar arasındaki boşlukların daha da büyümesine neden olur. Ayrıca, yüksek aglomerasyona sahip tozların şekillendirilmesi esnasında da büyük poroziteler oluşur. Bu ise düşük sinter yoğunluğuna neden olur.



Aglomerasyon olarak isimlendirilen her iki kısımda da, toz bileşenleri zayıf yüzey kuvvetleriyle bağlanır. Birim ağırlık başına yüzey kuvveti partikül boyutuyla ters orantılıdır. Bu nedenle küçük tane boyutlu tozlarda (genellikle mikron altı tozlarda) bir dezavantaj teşkil etmektedir. Bu problemin giderilmesi için düşük sıcaklıkta kalsinasyon gibi toz üretim yöntemlerinde çeşitli uygulamalar yapılmakla birlikte üretilen tozların bir değirmende öğütülmesi de bu aglomerasyonların kırılmasında faydalı olmaktadır (İnt. Kyn. 7).

### 2.12.5.2 Katkı Maddeleri

Katkı madde ilavesinin birçok amacı vardır. Toz işlem esnasında yoğunlaşmayı arttırmak için katkı maddeleri yaygın olarak kullanılır. Genel olarak katkı maddelerinin yoğunlaşma üzerine ve diğer amaçlı etkileri aşağıda sıralanmıştır.

- Sıvı faz oluşturmak,
- İkinci bir faz oluşturarak tane sınırları hareketini engelleyerek tane büyümesini engellemek,
- Tane sınırlarını ayırmak,
- Malzemenin katı çözeltilisindeki katışığın difüzyon katsayısını etkilemek. Eğer tane büyümesinin por hapsedilmesi ile önlenmesi düşünülürse katkı maddeleri de difüzyon katsayısını değiştirerek tane büyümesini önleyebilir.
- Tane sınır enerjisi ile serbest yüzey enerjisi oranını değiştirir.

Katkı maddelerinin sinterleme esnasında tane büyümesinin (kabalaşması) üzerine önemli etkisi vardır. Katkı maddeleri ilavesiyle tane büyümesi önlenmekte ve yoğunlaşma için ideal toz karakteristikleri korunmaktadır. Örneğin, partikül boyutu azaldıkça tane kabalaşma hızı da artmaktadır. Bu nedenle çok küçük taneler için tane büyümesini engellemek amacıyla katkı maddeleri ilavesi gerekmektedir. Büyük taneli metal tozlarında tane kabalaşması olmadığından tane küçültücü katkı ilavesi gerekmemektedir. Katkı madde ilavesinin bir diğer amacı ise sinterlemeyi aktifleştirmektir (İnt. Kyn. 7).

### 2.12.5.3 Sıcaklık ve Pişirme Çevrimi

Seramiklerin veya metallerin sinterleme çevriminde genellikle maksimum sıcaklığa sabit ısıtma hızı ile çıkılır. Optimum sonuçlar elde edilinceye kadar bu sıcaklıkta beklenir. Bazı metal tozları sinterlenmesinde ısıtma periyodu esnasında yüksek yoğunlaşma hızları göstermektedir.

Geleneksel sinterleme yöntemi ile birlikte farklı yöntemlerde geliştirilmektedir. “Hız Kontrollü Sinterleme” ile ısıtma hızlarının kontrolü ile sinterleme çevrimi ve yoğunlaşma profili de kontrol edilmiştir. Hız kontrollü profil gaz sıkışmasını azaltmakta ve aşırı tane büyümesini önlemektedir. Her iki yöntemde de teorik yoğunluğa ulaşmak mümkün ama hız kontrolü ile daha küçük taneli bir mikoyapı elde edilmektedir.

Diğer bir yöntem olan “Hızlı Pişirme Bölgesi” işlemi, birçok malzeme için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Toz kompaktlar çok yüksek sıcaklıklarda kısa süreli tutularak pişirilmektedir. Bu işlem yüksek aktivasyon enerjisi ile sınırlı tane büyümesini sağlamaktadır. Son yıllarda geliştirilen diğer bir teknik ise “Kontrollü Kısa Süreli Katı İkinci Faz Sinterlemesi” dir. Bu yöntem, tane büyümesini yavaşlatıcı ikinci katı bir fazın düşük sıcaklıkta ısıl işlem ile giderilmesi esasına dayanmaktadır (İnt. Kyn. 7).

### 2.12.5.4 Sinterleme Atmosferi

Sinterleme atmosferinin yoğunlaşma ve mikroyapı üzerine etkisi gaz çözünürlüğü, katkı ve toz reaksiyonu ile ilgilidir.

Sinterleme atmosferinin ilk etkisi seramiklerde veya metallerde gaz çözünürlüğü ile ilgilidir. Örneğin;  $Al_2O_3$  sinterlenmesinde O veya  $H_2$  kullanıldığında teorik yoğunluğa ulaşılırken  $N_2$ , He ve Ar gazları kullanıldığında yoğunluk düşük kalmaktadır. Çünkü bu gazlar  $Al_2O_3$  içerisinde sınırlı bir çözünürlüğe sahiptir.

Eğer gazlar malzeme içinde çözünmezlerse kapalı porlar ile hapsolür ve yoğunlaşmayı engeller. Sinterleme atmosferi katkı maddeleri ile seçici olarak reaksiyona girebilir. Bu ise yoğunlaşma işlemi için çok önem taşımaktadır (İnt. Kyn. 7).

### 2.12.5.5 Sinterleme Mekanizmaları

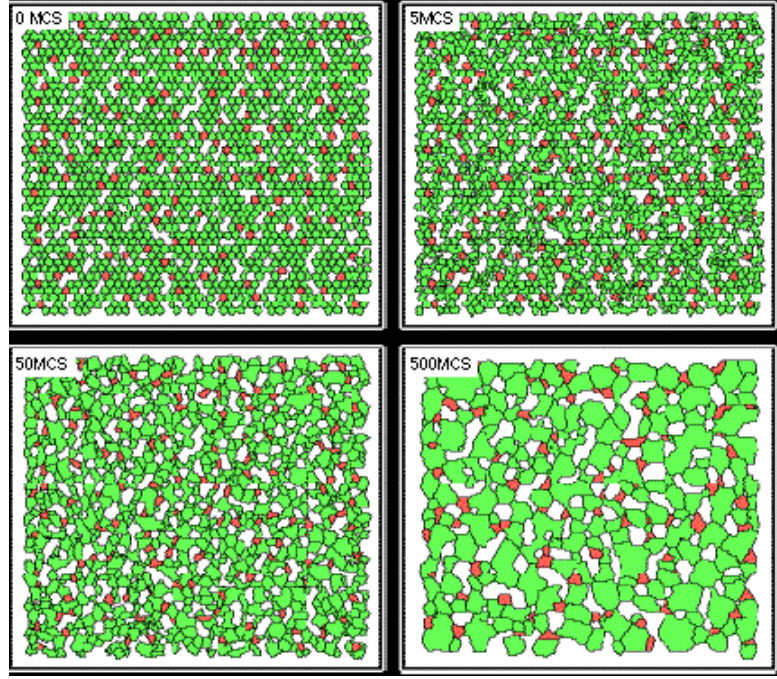
Sinterleme mekanizmaları tamamen malzemenin taşınımına bağlıdır. Başlıca, atomların yayınması (yüzeysel ve hacimsel) ile viskoz akışı kapsar. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Sinterlemeyi sağlayan itici güç, serbest yüzey enerjisindeki azalmadır. Sinterleme ile yoğunlaşmanın sağlanması çizelgede verildiği gibi değişik şekillerde yapılabilir (İnt. Kyn. 7).

**Çizelge 2.16** Sinterleme mekanizmaları [İnt. Kyn.7].

Sinterleme Tipi	Taşınım Mekanizması	İtici Güç
Katı Hal	Yayınma	Serbest enerjideki fark
Sıvı Faz	Viskoz Akış, Yayınma	Yüzey gerilmesi, kapiler basınç
Reaktif Sıvı	Viskoz Akış, Yayınma	Yüzey gerilmesi, kapiler basınç
Buhar Fazı	Buharlaşma, Süblimasyon	Buhar basıncındaki fark

#### 2.12.5.5.1 Katı Hal Sinterlemesi

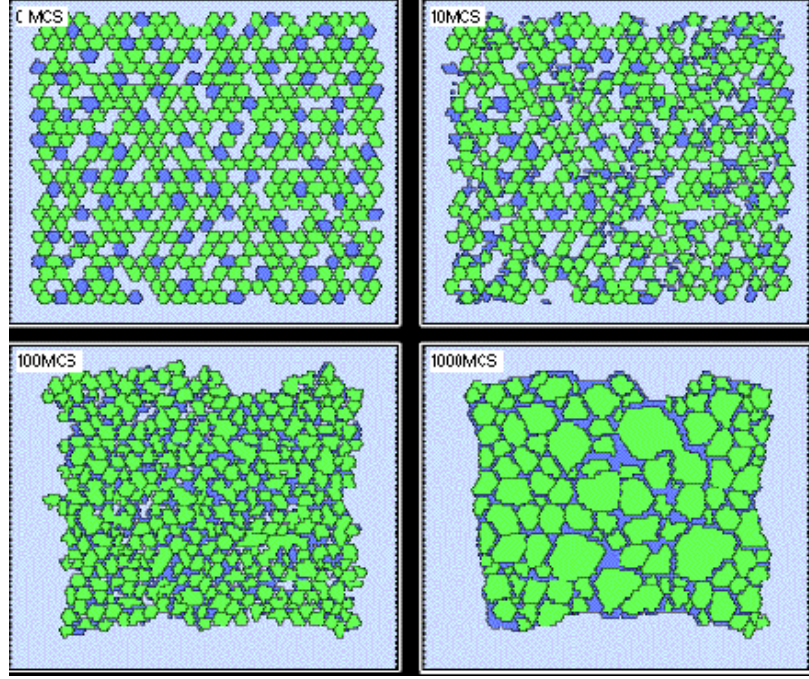
Katı hal sinterleme, yayınma ile malzeme taşınımını içerir. Bu proses için gerekli itici güç, boyun bölgesi ile tanenin yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji farkıdır.



**Şekil 2.8** Katı hal sinterlemesinin şematik gösterimi [İnt. Kyn. 7].

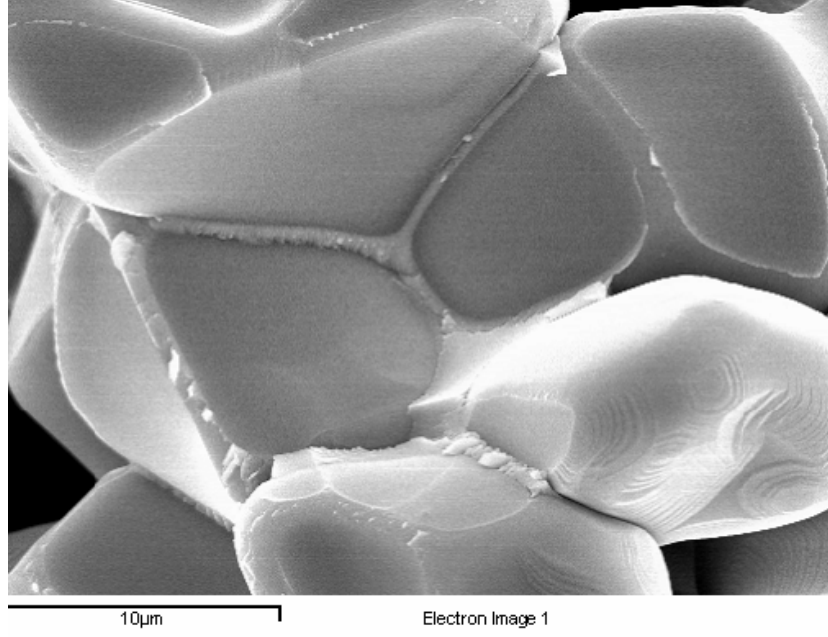
#### **2.12.5.5.2 Sıvı Faz Sinterlemesi**

Bu proste, sinterleme sıcaklığında fazlardan biri viskoz haldedir. Bu durum, özellikle ergime noktaları birbirinden çok farklı malzemelerin sinterleşmesinde görülmektedir. Sıvı faz katı haldeki taneleri ıslatmakta ve taneler arasındaki ince kanallarda yüksek basınç meydana gelmektedir. Küçük tane boyutlarında, kapiler basınç miktarı daha fazla olup sinterleşme kolaylaşmaktadır. Sıvı faz sinterleşmesi silikat sistemlerin çoğunda görülmektedir.



**Şekil 2.9** Sıvı faz sinterlemesinin şematik gösterimi [İnt. Kyn. 7].

Sıvı faz sinterlenmesinde, preslenen toz karışımı sıvı fazın oluşturduğu sıcaklıkla sinterlenir. Sıvı fazın oluşumu ile ani bir büzülme meydana gelir. Bu esnada, katı partiküller sıvı faz içerisinde yeni bir düzene girer. Sıvı faz sinterlenmesinde sıvı fazın miktarı % 20' yi geçmez. Sıvı faz sinterlenmesinde, seramik tozlarının düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sinterlenmesi mümkündür. Buna karşın; sıvı faz sinterlenmesi ile üretilmiş malzemeler, yüksek sıcaklıkta kullanılmaya elverişli değildir. Dolayısıyla, refrakter özellik aranmaya örneğin elektronik seramiklerin üretimi için uygun bir yöntemdir (İnt. Kyn. 7).



**Şekil 2.10** Sıvı faz sinterlenmesine örnek ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemi [İnt. Kyn. 7].

#### **2.12.5.5.3 Reaktif-Sıvı Sinterlenmesi**

Sıvı faz sinterlenmesine benzerdir. Fakat sıvı ya bileşimini değiştirir veya ayrıştırarak kaybolur. Bu proses, sinterleme sıcaklığında, katı fazın sıvı içerisinde sınırlı miktarlarda çözünebildiği sistemlere uygulanabilir (İnt. Kyn. 7).

#### **2.12.5.5.4 Buhar-Faz Sinterlemesi**

Buhar fazı sinterlemesi sadece birkaç sistem için önem taşır. Bu proseste itici güç, yüzey eğrileri nedeniyle buhar basıncında meydana gelen farktır. Tozların yüzeyi pozitif eğrilik yarıçapına sahip olup, buhar basıncı yüksektir. Diğer taraftan, iki tanenin birbirine temas ettiği boyun bölgesinde ise eğrilik çapı negatif olup, buhar basıncı düşüktür. Bu proseste, porların morfolojisi değişebilir ama yoğunlaşma meydana gelmez (İnt. Kyn. 7).

### 2.12.6 Vitrifikasyon

Seramik malzemelerin sıvı faz ortamında sinterlenmesi vitrifikasyon olarak tanımlanır. Bu proses genellikle birden fazla bileşik içeren seramiklerde görülür. Prosesin teorik olarak açıklanması katı hal reaksiyon içeren prosesten daha zordur. Bunun nedeni sıvı-katı reaksiyonlarının birçok ara fazların oluşumunu içermesinden kaynaklanır.

(İnt. Kyn. 7).

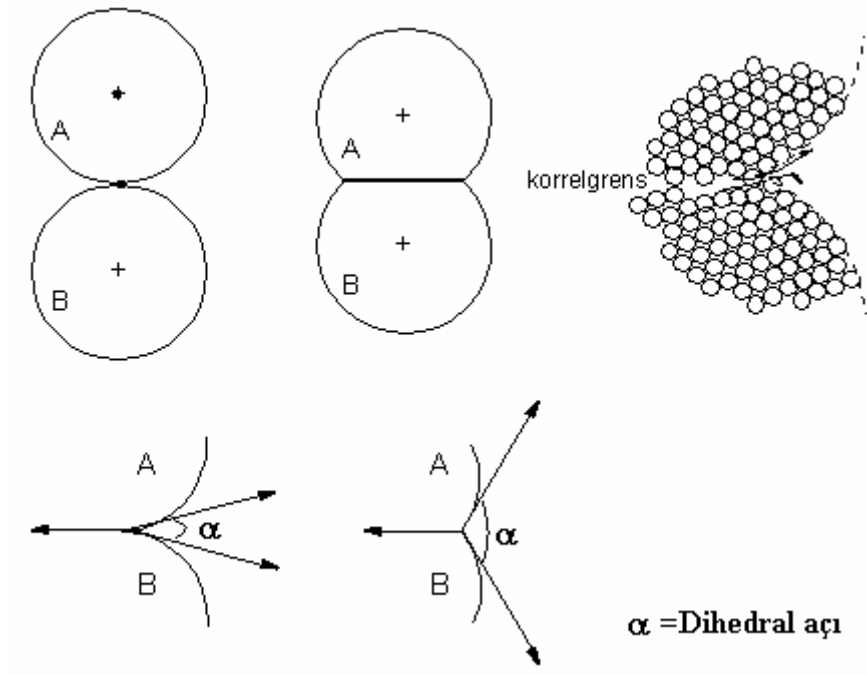
#### 2.13.6.1 Vitrifikasyon Bölgesi

Vitrifikasyon bölgesi, malzeme boyut küçülmesinin başladığı sıcaklıkla malzeme bünyesinde oluşan aşırı miktarda sıvı nedeniyle kendi ağırlığı altında deformasyonun olduğu sıcaklık arasındaki fark olarak tanımlanır. Bazı seramikler örneğin sert porselende bu bölge 200-250° gibi geniş bir aralık iken, kemik porseleni gibi bazılarında ise <50 °C gibi dar bir aralıktadır.

Sıvı faz ortamında sinterlemede iki mekanizma rol oynar.

- a) Sıvı fazın taneler arasında kapiler etkiyle emilmesi ve buna bağlı olarak boyutsal küçülme. Bu proseste sıvının yüzey gerilimi de rol oynar.
- b) Küçük tanelerin sıvı faz ortamında erimeleri ve büyük taneler üzerine çökmeleri veya yeniden kristalleşmeleri

Vitrifikasyonda ayrıca sıvı faz ile katı taneler arasındaki dihedral arayüzey açısı önemli rol oynar. Eğer açı küçükse sıvı faz taneleri ıslatır ve katı taneler birbirine değmez. Eğer açı büyükse taneler birbirine değeri ve tane büyümesi hem sıvı hem de hacimsel difüzyonla olur.



**Şekil 2.11** Dihedral açı tane boyutu ilişkisini gösteren şema [İnt. Kyn. 7].

Genellikle hacimsel difüzyonla daha yavaş bir proses olduğundan küçük dihedral açılar veren vitrifikasyon büyük tanelerin oluşumuna ve büyük dihedral açı veren vitrifikasyon da küçük taneli yapıların oluşumuna neden olur (İnt. Kyn. 7).



### **3. MATERYAL ve METOD**

#### **3.1 Amaç**

Sinterleme aşaması bütün inorganik malzemelerin üretiminde en önemli aşamadır. Özellikle malzemelerin tüm özelliklerini belirleyen başlıca etken olan mikro yapı oluşumu bu süreçte gerçekleşir. İyi bir sinterleme pek çok avantajın sağlanmasında önem taşır. İstenen bir sinterleme davranışı çoğunlukla düşük miktarlarda sisteme eklenen sinterleme katkılarıyla sağlanır. Düşük miktarlarda sisteme eklenen katkılar ısıl işlem kolaylığı sağladığı gibi faz gelişimine de katkı sağlar.

Bu çalışmada; düşük sıcaklıkta sinterlenebilen, üstün mikroyapısal özelliklere sahip, yüksek performans gösteren, düşük maliyetli çimento bileşimleri oluşturmak hedeflenmiştir. Bu amaçla da Portland çimentosu farinine değişen miktarlarda farklı flor içerikli katkılar ilave edilerek bu katkıların sinterleme davranışına etkisi incelenmiştir.

#### **3.2 Deney Programı**

Yapılan çalışmada; Portland çimentosu farinine eklenen değişen miktarlardaki flor içerikli katkıların çimentonun sinterleme davranışına etkisi incelendi.

Kullanılan farine çeşitli analizler yapıldı.

İlave edilen katkıların ( $\text{CaF}_2$  ve  $\text{NaF}$ ) etkileri incelenirken, saf ve katkı ilave edilen farinler peletlenerek hazırlanan numuneler kullanıldı. Peletleme işleminden sonra etüvde kurutulan numuneler yüksek sıcaklık fırınında belirli bir süre sinterlendi.

Sinterlenen numunelere XRD ve SEM analizleri yapıldı.

### 3.3 Deneyleerde Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda Afyon Set Çimento A.Ş' nden elde edilen Portland çimentosu farini ve flor içerikli değişik katkıları kullanılmıştır. Afyon Set Çimento A.Ş' nden temin edilen Portland çimentosu farininin kimyasal analizi XRF cihazıyla belirlenmiştir.

**Çizelge 3.1** Portland çimentosu farininin kimyasal analizi

Oksit Adı	% Miktarı
SiO <sub>2</sub>	13.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.08
CaO	42.45
MgO	1.74
SO <sub>3</sub>	0.34
K <sub>2</sub> O	0.71
Na <sub>2</sub> O	0.20
Kızdırma Kaybı	35.12

### 3.4 Bileşim Hazırlama

Portland çimentosu farinine eklenen farklı miktarlarda flor içerikli değişik katkıların (CaF<sub>2</sub> ve NaF) sinterleme davranışına etkileri incelemek amacıyla 7 farklı karışım hazırlandı. Hazırlanan karışımların katkı miktarları Çizelge 3.2' de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2' de görüldüğü gibi toz kompozisyonlarının hazırlanması 3 farklı aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada Portland çimentosu farinine hiçbir katkı maddesi ilavesi yapılmadı.

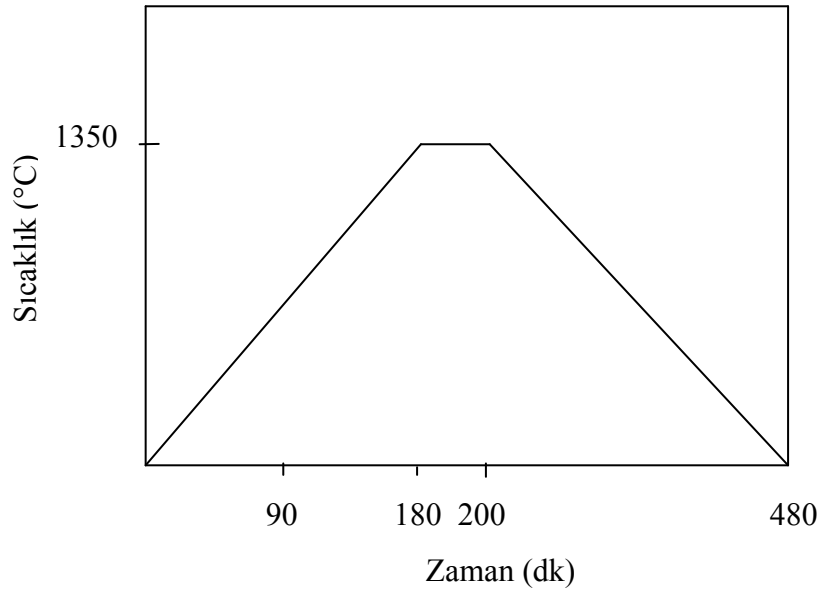
2. ve 3. aşamalarda katkı maddesi olarak  $\text{CaF}_2$  ve  $\text{NaF}$  seçildi.  $\text{NaF}$  ve  $\text{CaF}_2$  katkılarından % 1, 1.5, 2 olmak üzere her bir katkı maddesinden 3'er numune hazırlandı.

Hazırlanan karışımlara peletleme işlemi yapılarak elde edilen numuneler  $105\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

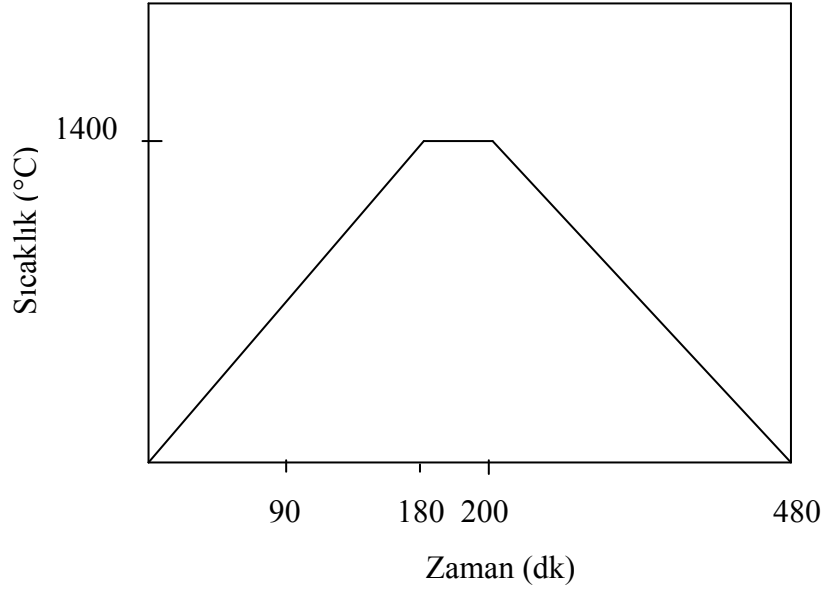
**Çizelge 3.2** Hazırlanan karışımların katkı miktarları

Deneysel Aşama	Katkı Maddesi	Katkı Miktarı	Farin%
1	-	-	100
2	$\text{CaF}_2$	% 1	99
		% 1.5	98.5
		% 2	98
3	$\text{NaF}$	% 1	99
		% 1.5	98.5
		% 2	98

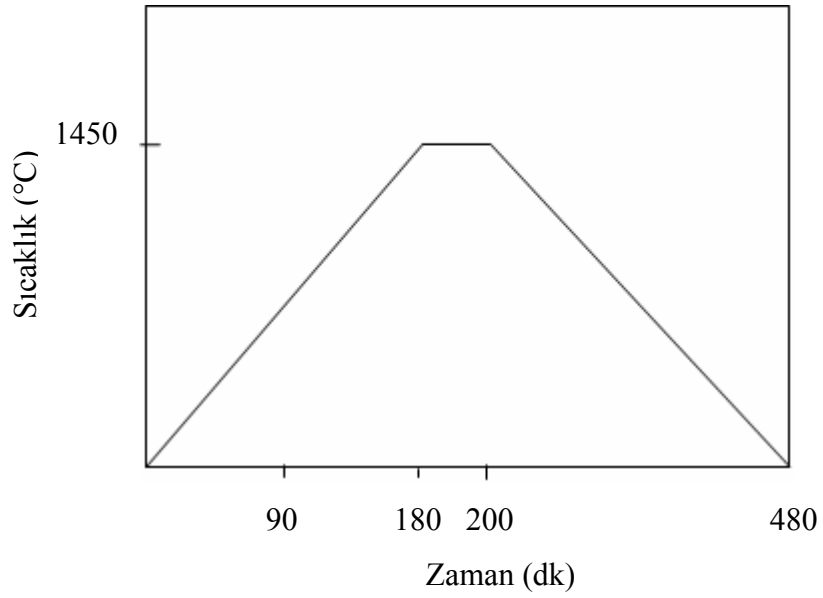
Etüvden alınan numuneler  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda 20 dk süre ile sinterlemeye tabi tutuldu.



**Şekil 3.1**  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen numunenin sinterleme rejimi grafiği



Şekil 3.2 1400° C' de sinterlenen numunenin sinterleme rejimi grafiği



Şekil 3.3 1450° C' de sinterlenen numunenin sinterleme rejimi grafiği

### 3.5 Deneysel Numunelerine Uygulanan Testler

Kullanılan farine elek analizi, kimyasal analiz ve mineralojik analizi yapıldı. Ayrıca farinin çimento modülleri ve pişebilirlik analizi hesaplandı.

Katkıların sinterleme davranışına gösterdiği etkiler XRD, SEM analizleri yardımıyla belirlendi.

#### 3.4.1 Elek Analizi

Bileşim hazırlamak için kullanılan farin elek analizi için 105 °C’ deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. 0.1 gr hassasiyetle tartılmış 100 gr numune alındı. En üstteki eleğe boşaltılan numune 200 µm, 90 µm ve 40 µm’ lik eleklerden birkaç dakika boyunca sarsılarak elendi. Eleğin üstünde kalan miktar tartılarak elek üstü bakiyeleri bulundu.

#### 3.4.2 Kimyasal Analiz

Portland çimentosuna uygulanan kimyasal analiz Afyon Set Çimento A.Ş’ nde bulunan XRF cihazıyla yapıldı.

#### 3.4.3 Pişebilirlik Analizi

Bogue formüllerinden yararlanılarak pişebilirlik indeksi hesaplanmıştır.

$Al_2O_3 / Fe_2O_3 \geq 0,64$  olması durumunda

$C_4AF (\%) = 3.043 Fe_2O_3$

$C_3A (\%) = 2.650Al_2O_3 - 1,692Fe_2O_3$

$C_3S (\%) = 4.071CaO - 7.600SiO_2 - 6.718Al_2O_3 - 1.43Fe_2O_3 - 2.852SO_3$

$$C_2S (\%) = 2.687SiO_2 - 0.7544C_3S$$

$$\text{Pişebilirlik İndeksi} = C_3S / (C_3A + C_4AF)$$

### 3.4.4 XRD İncelemeleri



**Resim 3.1** XRD-6000 Shimadzu marka cihazı

XRD incelemeleri 1400 °C’ de sinterlenen katkısız, % 2 CaF<sub>2</sub> ve % 2 NaF katkılı numunelere yapıldı. Oluşan fazları belirlemek için numuneler 2°/dk tarama hızıyla x ışınları difraksiyonuna tabi tutuldu. XRD analizlerinde, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)’ nde bulunan XRD-6000 Shimadzu marka cihaz kullanılmıştır.

1450 °C’ de sinterlenen numuneler ergidiği için bu numuneler faz analizi yapılamamıştır.

### 3.4.5 Taramalı Elektron Mikroskobu ile Mikro Yapı İncelemeleri



**Resim 3.2** LEO marka Taramalı Elektron Mikroskobu

Mikroyapı incelemeleri 1350°C ve 1400°C’ de sinterlenen katkısız, % 2 CaF<sub>2</sub> ve % 2 NaF katkılı numunelere yapıldı. Numuneler öncelikle Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’ ndeki BAL-TEC SCD 005 Sputter Coater marka kaplama cihazı kullanılarak karbonla kaplandı. Daha sonra Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM)’ nde bulunan LEO 1430 VP marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)’ nda mikro yapı incelemeleri yapıldı.

1450 °C’ de sinterlenen numuneler ergidiği için bu numunelere mikro yapı incelemeleri yapılamamıştır.

## 4. BULGULAR

### 4.1 Elek Analizi Sonuçları

Kullanılan Portland çimentosu farinin elek analizi Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Elek analizi sonuçları

Elek Açıklığı (μ)	Elek Üstü Miktar (gr)	Mutlak Dağılım %	{E.Ü.}	{E.A.}
200μm	4	4	4	-
90μm	94.67	94.67	94.67	96
40μm	1,33	1,33	1.33	1,33

### 4.2 Çimento Modüllerinin Sonuçları

#### Silikat Modülü:

$$\text{Silikat Modülü} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 13.30 / (3.46 + 2.08) = 1.85$$

Silikat modülü 1.85 olarak bulunmuştur. Silikat modülü 1.2-4.0 arasında değişik değerler alabilir. Bulunan değer ideal değerler (1.2-4.0) arasında olduğu için kullanılan farin kolay sinterlenebilen, daha kolay anzast oluşturan bir farindir. Farin kolay sinterlendiği için daha az yakıt harcanmasına neden olur.

#### Hidrolik Modül:

$$\text{H.M} = \% \text{CaO} / (\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 42.45 / (13.30 + 3.46 + 2.08) = 2.5$$

Kullanılan farinin hidrolik modül değeri 2.5 olarak bulunmuştur. Portland çimentolarında hidrolik modül 2-2.5 arasında değişir. Hidrolik modülü yüksek



olan klinkerin mukavemeti (özellikle başlangıç mukavemeti) ve hidrasyon ısısı yüksektir. Hidrolik modül değerini 2.5 olarak bulduğumuz için bu klinkerin mukavemetine hidrasyon ısısı yüksektir.

#### **Alüminyum Modülü:**

$$\text{Alüminyum Modülü} = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3.46 / 2.08 = 1.66$$

Alüminyum modülü için ideal değer 1.3-1.6 arasında değişir. Alüminyum modülünün düşük olması, klinker bileşiklerinin düşük sıcaklıklarda oluşumunu sağlar. Dolayısıyla fırında daha az yakıt kullanımına neden olur. Yapılan hesaplama sonucu alüminyum modülü 1.66 olarak bulunduğu için klinker bileşikleri düşük sıcaklıklarda oluşur. Dolayısıyla fırında daha az yakıt kullanımına neden olur.

#### **Kireç Doygunluk Faktörü:**

$$\begin{aligned} \text{LSF} &= 100\text{CaO} / (2.8\text{SiO}_2 + 1.1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7\text{Fe}_2\text{O}_3) \\ &= 100 \cdot 42.45 / (2.8 \cdot 13.30 + 1.1 \cdot 3.46 + 0.7 \cdot 2.08) = \%99.87 \end{aligned}$$

Kireç doymuluk faktörü % 99.87 olarak bulunmuştur. Kireç doymuluk faktörünün % 90-98 arasında olması istenir. % 99.87 olarak bulunan değer ideal değer üzerinde olduğundan bu çimentoda serbest kireç miktarı fazla olur. Malzeme zor pişer. Ayrıca çimentonun ilk günkü dayanımları yüksektir.

#### **4.3 Pişebilirlik Analizi Sonuçları**

Pişebilirlik analizi hesaplaması aşağıda verilmiştir.

$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 0,64$  olması durumunda

$$\text{C}_4\text{AF} (\%) = 3.043 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 3.043 \times 2.08 = 6.32$$

$$C_3A (\%) = 2.650Al_2O_3 - 1.692Fe_2O_3 = 2.650 \times 3.46 - 1.692 \times 2.08 = 5.65$$

$$C_3S (\%) = 4.071CaO - 7.600SiO_2 - 6.718Al_2O_3 - 1.43Fe_2O_3 - 2.852SO_3 \\ = 170.52 - 101.08 - 23.24 - 2.97 - 0.96 = 42.27$$

$$C_2S (\%) = 2.687SiO_2 - 0.7544C_3S = 2.687 \times 13.30 - 0.7544 \times 42.27 = 3.85$$

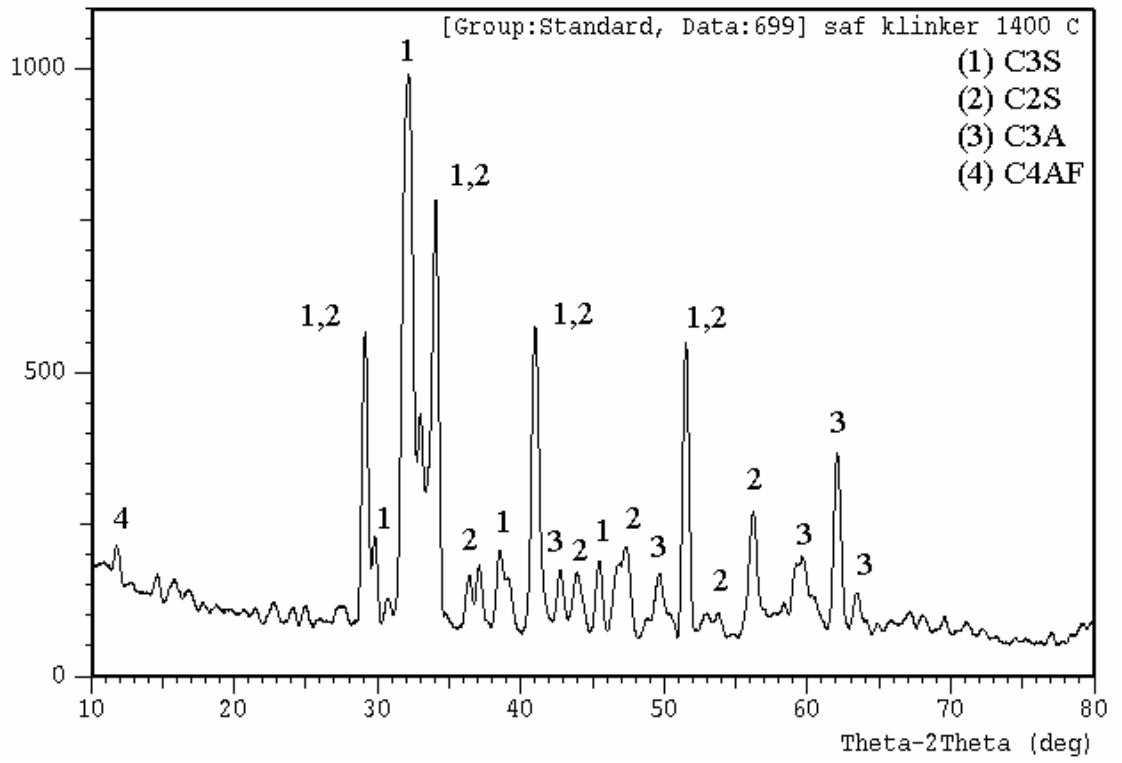
$$\text{Pişebilirlik İndeksi} = C_3S / (C_3A + C_4AF) = 42.27 / (5.65 + 6.32) = 3.53$$

Pişebilirlik indeksi 3.53 olarak bulunmuştur. Pişebilirlik indeksi için ideal değer 3-4 arasında değişir. Pişebilirlik indeksi klinkerin öğütülebilirliğini ve sonuç olarak ürünün fiziksel özelliklerini etkiler. Kolay pişebilen karışımlar büyük klinker taneleri oluşturarak yakıt tasarrufu sağlar. Kullanılan farinin pişebilirlik indeksi 3.53 olarak bulunmuştur. Bu değer ideal değerler (3-4) arasında yer alır. Bulunan değer ideal değerler arasında olduğu için kullanılan farin kolay öğütülebilir ve sinterleme esnasında yakıt tasarrufu sağlar.

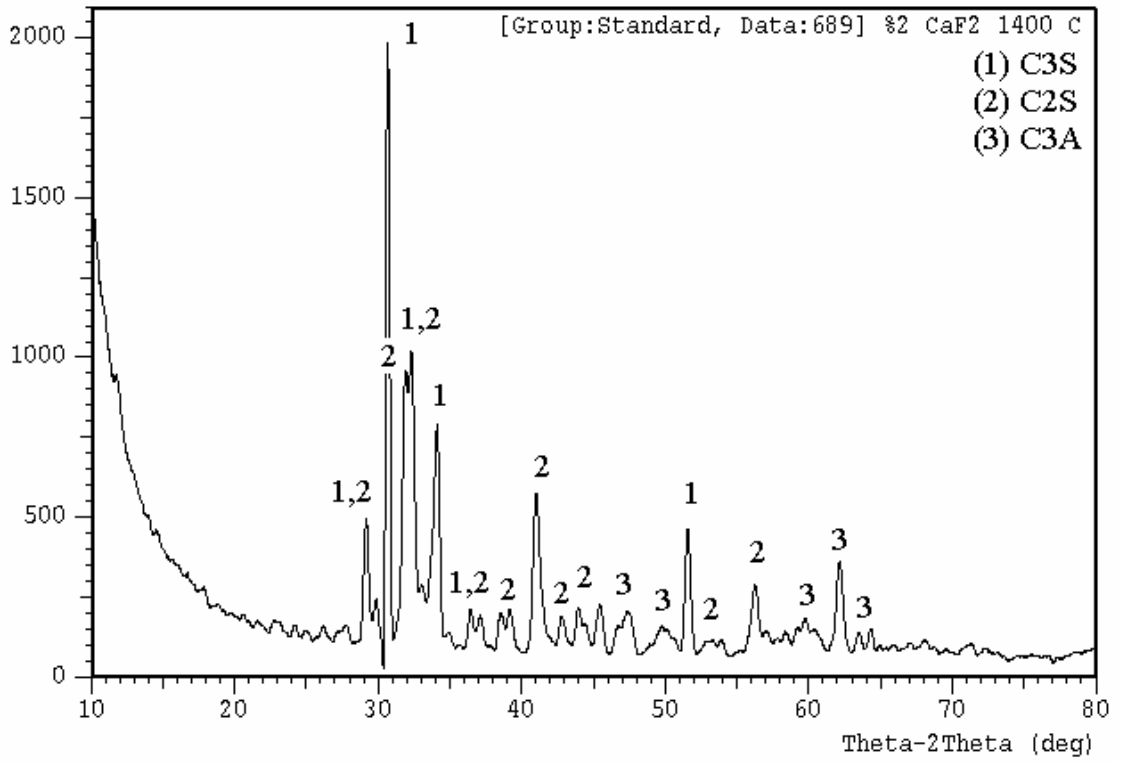
#### 4.6 XRD Analizi Sonuçları

Numunelerin faz analizi sonuçları Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' de verilmiştir.

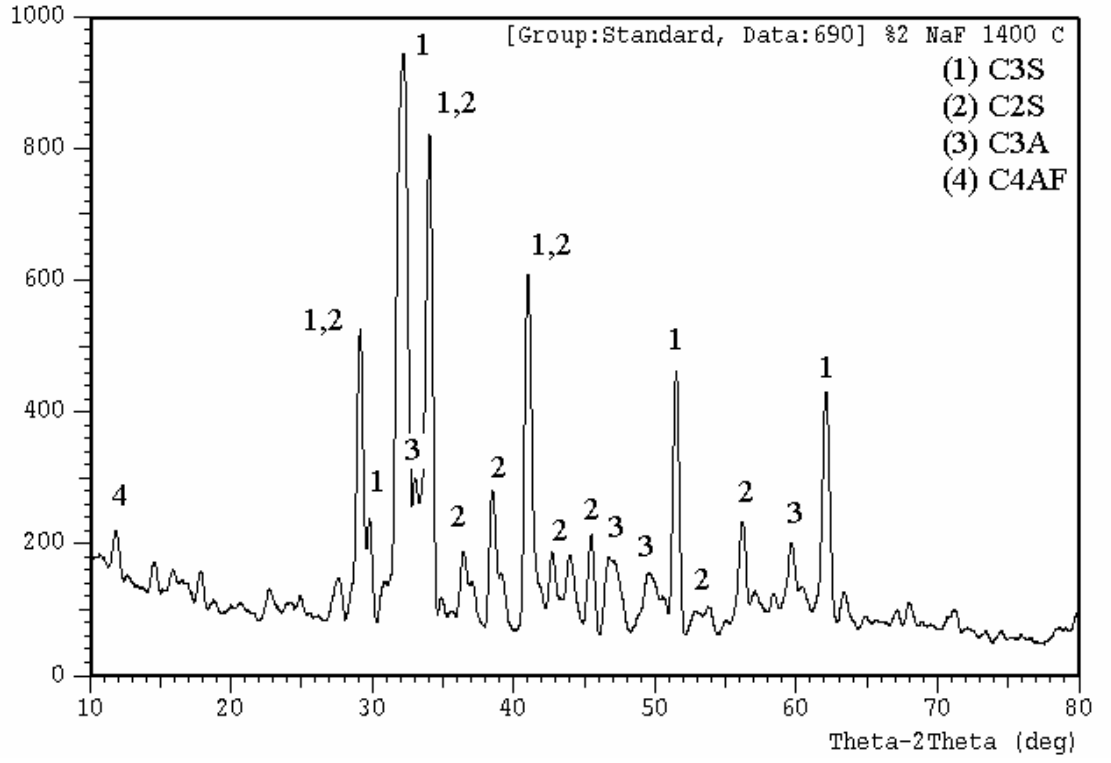
1400 °C'de sinterlenen katkısız, % 2 CaF<sub>2</sub> ve % 2 NaF katkılı numunelerin XRD paternlerine bakıldığında istenen fazların elde edildiği görülür. İstenen C<sub>3</sub>S ve C<sub>2</sub>S fazları elde edilmiştir. Her üç numunenin XRD sonuçlarına bakıldığında 100' lük pikin C<sub>3</sub>S olduğu görülmüştür. Ancak % 2 CaF<sub>2</sub> katkılı numunenin 100' lük pikinin şiddeti diğerlerine göre yüksektir.



Şekil 4.1 Katkısız numunenin XRD paterni



Şekil 4.2 % 2 CaF<sub>2</sub> katkılı numunenin XRD paterni

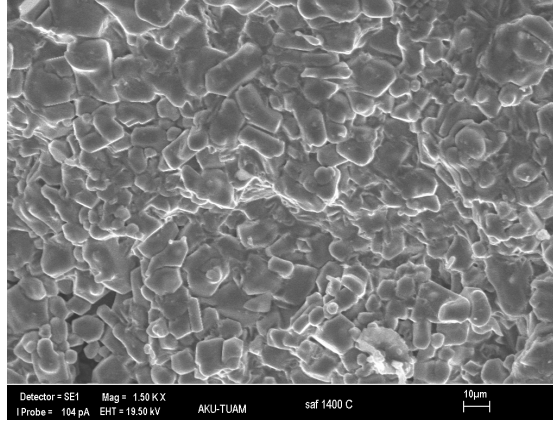


**Şekil 4.3** % 2 NaF katkılı numunenin XRD paterni

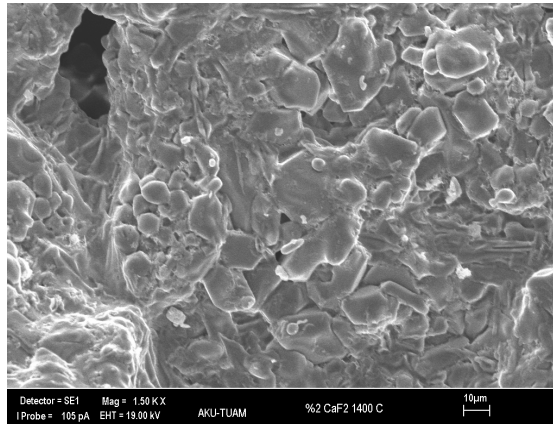
#### 4.7 SEM Analizi Sonuçları

Şekil 4.4' de 1400 °C sıcaklıkta 20 dakika sinterlenen katkısız, % 2 CaF<sub>2</sub> katkılı ve % 2 NaF katkılı numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir.

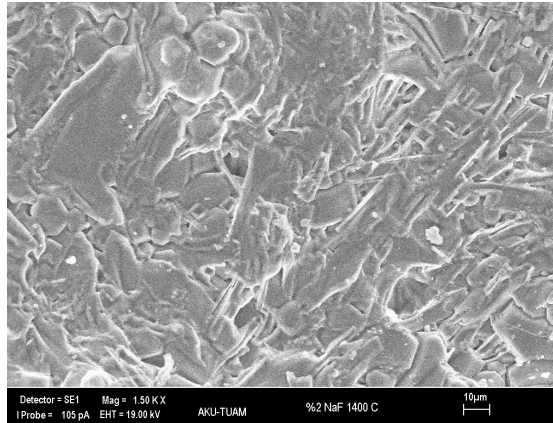
Şekil 4.7'de 1350 °C sıcaklıkta 20 dakika sinterlenen katkısız, % 2 CaF<sub>2</sub> katkılı ve % 2 NaF katkılı numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir.



(a)

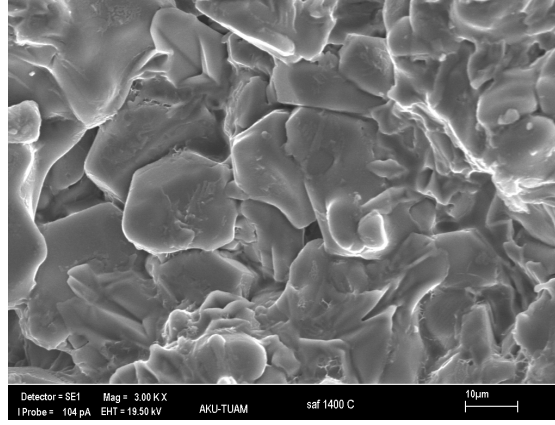


(b)

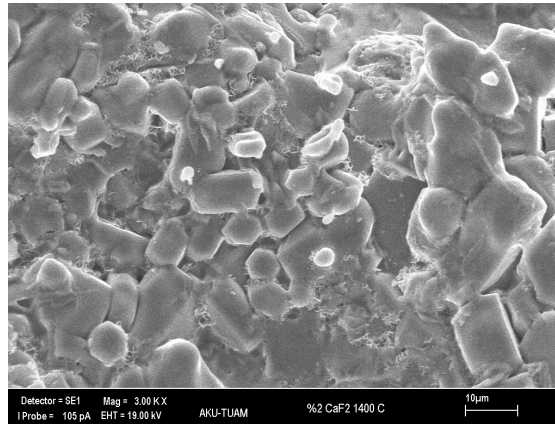


(c)

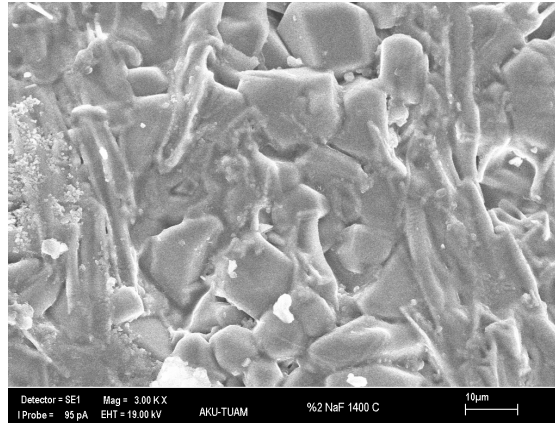
**Şekil 4.4** Numunelerin SEM görüntüsü (a) katkısız numune (1400 °C) (1500 x), (b) % 2 CaF<sub>2</sub> katkılı numune (1400 °C) (1500 x), (c) % 2 NaF katkılı numune (1400 °C) (1500 x)



(a)

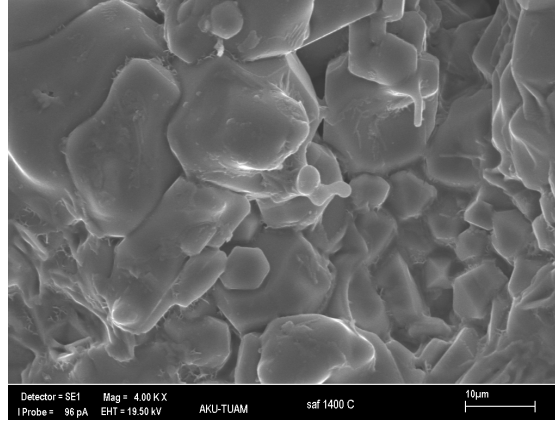


(b)

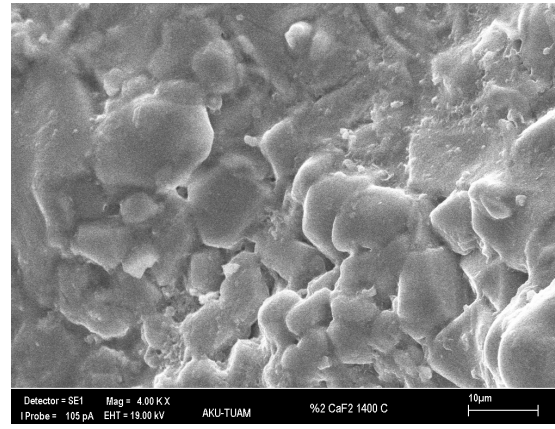


(c)

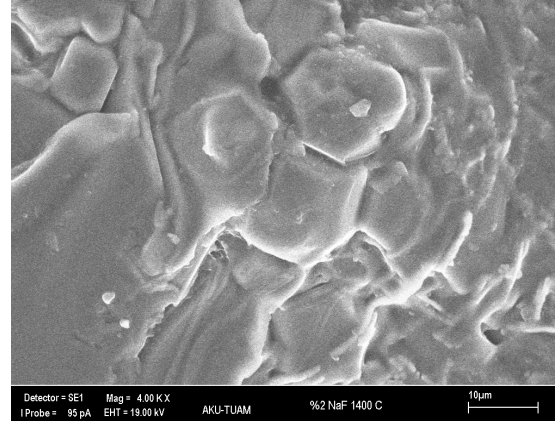
**Şekil 4.5** Numunelerin SEM görüntüsü (a) katkısız numune (1400 °C) (3000 x), (b) % 2 CaF<sub>2</sub> katkılı numune (1400 °C) (3000 x), (c) % 2 NaF katkılı numune (1400 °C) (3000 x)



(a)

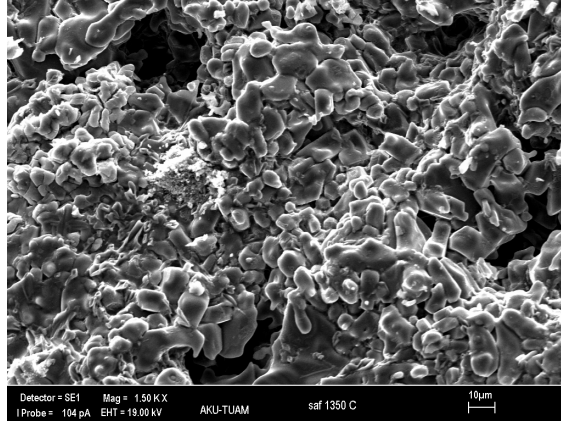


(b)

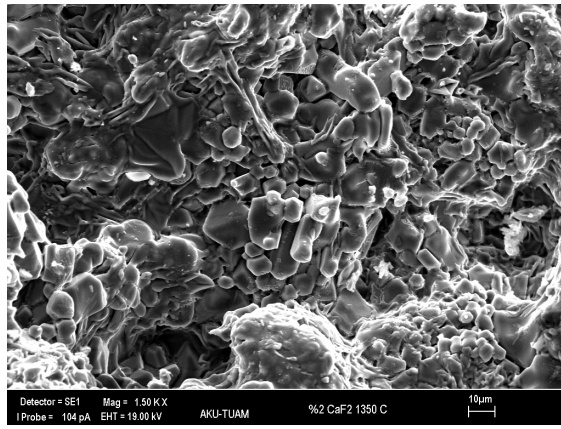


(c)

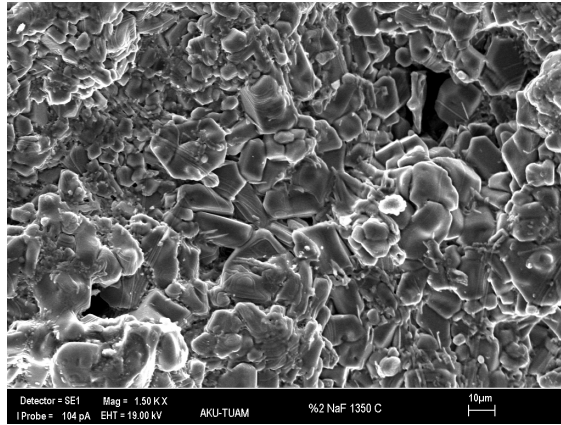
**Şekil 4.6** Numunelerin SEM görüntüsü (a) katkısız numune (1400 °C) (4000 x), (b) % 2 CaF<sub>2</sub> katkılı numune (1400 °C) (4000 x), (c) % 2 NaF katkılı numune (1400 °C) (4000 x)



(a)



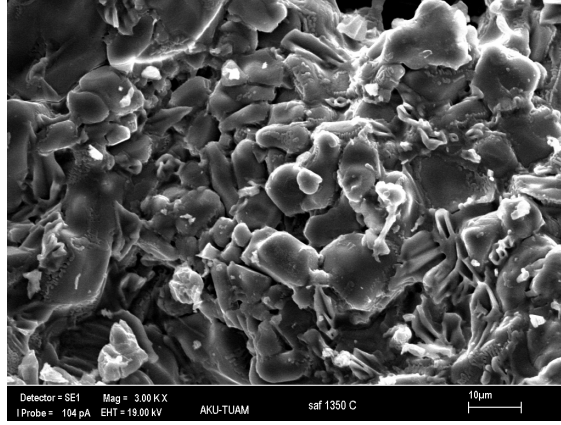
(b)



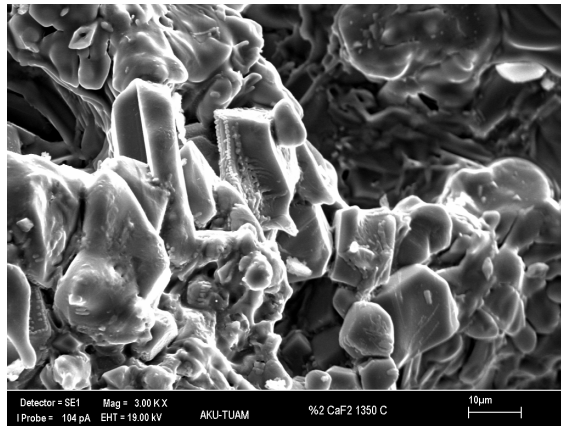
(c)

**Şekil 4.7** Numunelerin SEM görüntüsü (a) katkısız numune (1350 °C) (1500 x), (b) % 2 CaF<sub>2</sub> katkılı numune (1350 °C) (1500 x), (c) % 2 NaF katkılı numune (1350 °C) (1500 x)

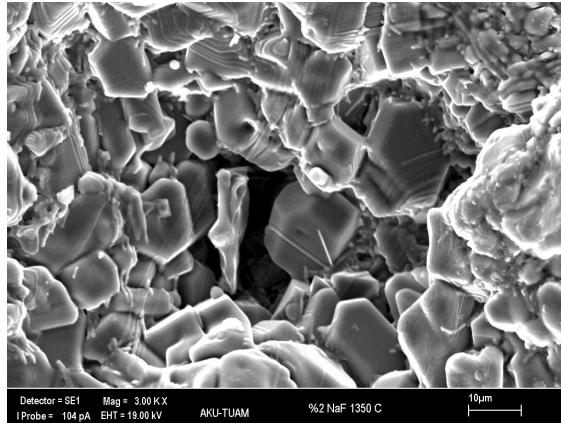




(a)

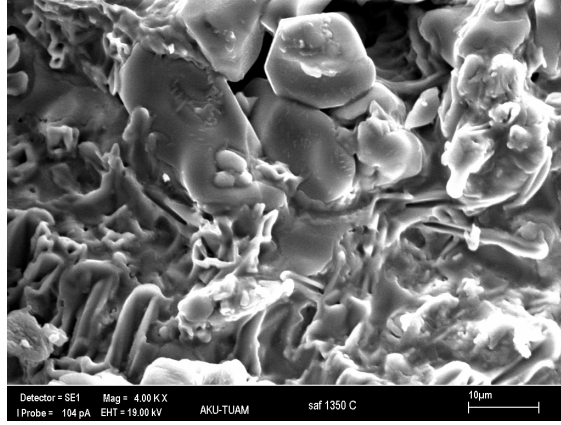


(b)

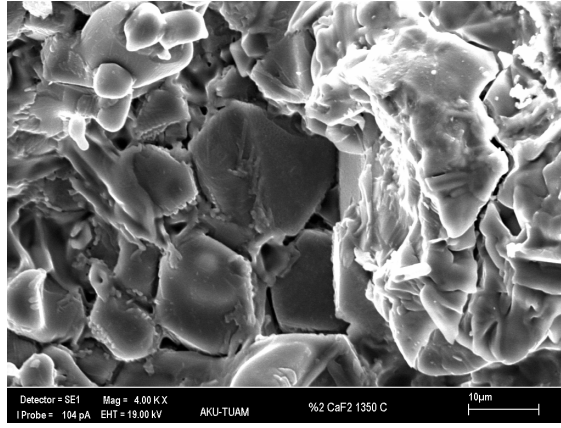


(c)

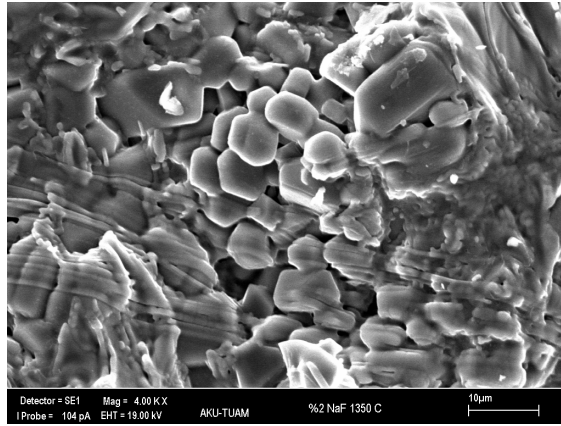
**Şekil 4.8** Numunelerin SEM görüntüsü (a) katkısız numune (1350 °C) (3000 x), (b) % 2 CaF<sub>2</sub> katkılı numune (1350 °C) (3000 x), (c) % 2 NaF katkılı numune (1350 °C) (3000 x)



(a)



(b)



(c)

**Şekil 4.9** Numunelerin SEM görüntüsü (a) katkısız numune (1350 °C) (4000 x), (b) % 2 CaF<sub>2</sub> katkılı numune (1350 °C) (4000 x), (c) % 2 NaF katkılı numune (1350 °C) (4000 x)

SEM görüntülerinde hegzagonal yapılar aliti ( $C_3S$ ), eş eksenli yapılar ise beliti ( $C_2S$ ) temsil etmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen katkısız numunede alit kristallerinin miktarı fazla olduğu ancak alit kristallerinin boyutunun küçük olduğu görülür. Bu numune de alit kristallerinin yanı sıra eş eksenli belit kristalleri de görülür.

$1400\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen % 2  $CaF_2$  katkılı numunenin SEM görüntüsüne bakıldığında katkısız numuneye göre alit kristallerinde büyüme olduğu görülmüştür. Büyük alit kristallerinin yanı sıra küçük alit kristalleri de mevcuttur.

$1400\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen % 2  $NaF$  katkılı numunenin SEM görüntüsüne bakıldığında yapıda iğnemi yapıların olduğu, alit kristallerinin bu yapılar içine gömülü olduğu görülür.

$1350\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen katkısız numunede alit kristallerinin varlığından söz edilemez.

SEM görüntülerine bakılığında  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen % 2 katkılı numunede alit kristallerinin miktarı azdır ancak boyutları büyüktür.

$1350\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen % 2 katkılı numunenin SEM görüntüsüne bakılığında yapıda az miktarda, küçük boyutlu alit kristallerinin olduğu görülür. Bu numunedeki alit kristallerinin miktarı % 2  $CaF_2$  katkılı numuneye göre fazladır.

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

### 5.1 Sonuçların Değerlendirilmesi

Bu çalışmada, öncelikle, çimento ve seramiklerin sinterleme davranışı üzerine geniş bir literatür taraması yapılmış olup, Portland çimentosu farini,  $\text{CaF}_2$  ve  $\text{NaF}$  gibi ergitici maddeler temin edilmiştir. Portland çimentosu farini ve ergitici maddeler kullanılarak farklı karışımlar elde edilmiştir.

Arzu edilmeyen değerler elde edildiğinde, işlemler başa dönerek tekrarlanmıştır. Portland çimentosu farinine değişik katkılar ilave edilerek oluşturulan klinkerlerde istenen fazlar elde edilinceye kadar işlemler devam etmiştir. Tüm gözlemler en az 3 adet numunede tekrarlanabilirlik esasıyla desteklenmiştir. Çimentonun sinterleme sıcaklığını düşürmeye yönelik yapılan bu çalışmada; 7 farklı karışım hazırlanmıştır.

- Literatürdeki bulgularda faz analizlerinde,  $\text{C}_3\text{S}$  ve  $\text{C}_2\text{S}$ ' in sertleşmiş çimentonun taşıyıcı iskeletini meydana getirdiği,  $\text{C}_3\text{S}$ ' in miktarının ilk dayanımı yüksek çimentolarda fazla olduğu görülmüştür. Bu deney çalışması kapsamında üretilen klinkerlerin XRD analizlerinde taşıyıcı iskeleti oluşturan  $\text{C}_3\text{S}$  ve  $\text{C}_2\text{S}$  fazlarının  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen numunelerde oluştuğu tespit edilmiştir.
- SEM görüntüleri literatürdeki bulgularla karşılaştırıldığında hegzagonal yapıların aliti, eş eksenli yapıların ise beliti temsil ettiği görülmüştür. Buna göre ilk dayanımı arttıran  $\text{C}_3\text{S}$  miktarının  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen % 2  $\text{CaF}_2$  katkılı numunede fazla olduğu belirlenmiştir.  $\text{C}_3\text{S}$ ' ların  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen % 2  $\text{NaF}$  katkılı numunede ise çubuksu yapılar içinde gömülü halde olduğu, sayılarının az olmasına karşılık boyutlarının büyüdüğü görülmüştür.  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen katkısız numunede istenen yapının oluşmadığı görülmüştür. Buna karşın aynı sıcaklıkta sinterlenen % 2  $\text{CaF}_2$  katkılı ve % 2  $\text{NaF}$  katkılı numunelerde istenen  $\text{C}_3\text{S}$  fazının miktarının az olduğu ancak istene fazın oluştuğu görülmüştür. Bu da çalışmanın amacına uygun düşmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

Conshohocken, W. 1985. American Society for Testing and Materials. "Standard specification for fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete" PA: ASTM, C 618-85.

Çimento ve Yan Mamülleri Sanayi Holding A.Ş. 1989 Çimento Teknolojisi 1, Cilt 1, Çimhol Yayınları, 15-18, 20-22, 31-33, 56-62.

"Genel Çimentolar- Bölüm 1: Genel Çimentolar- Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri", Türk Standartları Enstitüsü, 2002

Jarrige A. 1971. "Les cendres volantes" Paris: Editions Eyrolles, 216 pp

Odler, I. "Special Inorganic Cements" Modern Concrete Technology 8

"Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı" Madencilik (Endüstriyel Hammaddeler: Toprak Sanayi Hammaddeleri) IV Özel İhtisas Komisyonu Raporu Ankara 2001

Yalçın, H. ve Gürü, M. 2006. "Çimento ve Beton" Palme Yayıncılık, p. 17, 18, 20, 35-38, 40-42.

Yeğınobalı, A. ve Ertün, T. 2004. "Çimentoda Yeni Standartlar ve Mineral Katkılar", Ar-Ge Enstitüsü Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Ankara 9, 10, 20-23.

Yeğınobalı, A."Çimento Yeni Bir Çağın Malzemesi", Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, 18-21, 23-28.

## İnternet Kaynakları

## Erişim Tarihi

1. [hun.pamukkale.edu.tr/ders\\_notlari/yapi\\_malzemesi  
Yapi\\_Malzemesi\\_4\\_cimento\\_tez\\_](http://hun.pamukkale.edu.tr/ders_notlari/yapi_malzemesi/Yapi_Malzemesi_4_cimento_tez_) (30.12.2007)
2. [http://www.akcansa.com.tr/b\\_cimento\\_tarihce.asp](http://www.akcansa.com.tr/b_cimento_tarihce.asp) (22.10.2007)
3. <http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87imento> (22.08.2007)
4. [http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium\\_fluoride](http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_fluoride) (18.03.2008)
5. [http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium\\_fluoride](http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_fluoride) (20.03.2008)
6. [http://www.kaleinsaat.com.tr/urun\\_cimento\\_  
kullanim\\_alani.html](http://www.kaleinsaat.com.tr/urun_cimento_kullanim_alani.html) (22.08.2007)
7. <http://web.sakarya.edu.tr/~toplano/Seramik-2.pdf> (22.03.2008)

## 7. ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Banu BİLGE  
**Doğum Yeri** : Manisa  
**Doğum Tarihi** : 12/03/1984  
**Medeni Hali** : Bekar

### **Yabancı Dili ve Öğrendiği Kurum**

İngilizce - Orta derece - Lise eğitimi esnasında.

### **Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

Lise : Manisa Dünder Çiloğlu Anadolu Lisesi (1998-2002)  
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Seramik Mühendisliği  
(2002-2006)  
Yüksek Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi, Seramik Mühendisliği  
(2006-2008)  
Almanya Freiberg Teknik Üniversitesi  
(Nisan 2007-Eylül 2007)

### **Üye Olduğu Dernekler/Vakıflar**

Türk Seramik Derneği (2005)