

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat AYDIN

**KALSİYUM ALÜMİNAT ÇİMENTOSU İLE PORTLAND
ÇİMENTOSUNUN KARŞILAŞTIRILMASI**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA-2019

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KALSİYUM ALÜMİNAT ÇİMENTOSU İLE PORTLAND
ÇİMENTOSUNUN KARŞILAŞTIRILMASI**

Murat AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez / /2019 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Suphi URAL
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Ahmet M. KILIÇ
ÜYE

.....
Doç.Dr. Ahmet BEYÇİOĞLU
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Maden Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.
Proje No :FYL-2018-9911

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KALSİYUM ALÜMİNAT ÇİMENTOSU İLE PORTLAND ÇİMENTOSUNUN KARŞILAŞTIRILMASI

Murat AYDIN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Suphi URAL
Yıl: 2019, Sayfa: 111
Jüri : Prof. Dr. Suphi URAL
: Prof. Dr. Ahmet M. KILIÇ
: Doç. Dr. Ahmet BEYÇİOĞLU

Kalsiyum Alüminat Çimentosu'nun (KAÇ) en iyi bilinen özellikleri yüksek sülfat direnci, Erken Priz Alma (EPA) süresi ve mekanik dayanımıdır. Bu çalışmada KAÇ'ın kimyasal ve mineralojik özellikleri ile EPA süresi, Eğilme ve Basma Dayanımı arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Ayrıca portland çimentosunun basınç mukavemeti, kimyasal ve mineralojik özellikleri de incelenmiştir. %40 Al_2O_3 içeren KAÇ numunelerinin kimyasal içerikleri X-Işını Flüoresans (XRF) tekniği ile, mineralojik içeriği Rietveld Kantitatif Faz Analiz tekniği ile incelenmiştir. KAÇ'ın kimyasal ve mineralojik özellikleri ile EPA süresi, Eğilme ve Basma Dayanımı arasındaki ilişkiler Lineer Regresyon tekniği ile incelenmiştir. Rietveld faz analiz sonuçlarına göre %40 Al_2O_3 içeren KAÇ numuneleri %43,8 $\pm$ 2,0 dikalsiyumalüminat (CA), %15,6 $\pm$ 2,6 brownmillerit (C_4AF), %2,6 $\pm$ 0,6 manyetit (Fe_3O_4), %2,5 $\pm$ 1,2 gehlenit (C_2AS), %1,4 $\pm$ 0,4 mayenit ($C_{12}A_7$) ve %0,5 $\pm$ 0,3 spinel ($MgAl_2O_4$) minerallerinden oluşmaktadır. Ayrıca KAÇ numunelerinde %12 ile %32 oranlarında amorf faz bulundurmaktadır. 97 ayrı KAÇ numunesi üzerinde yapılan deney sonuçlarına göre manyetit (Fe_3O_4) içeriği arttıkça basınç dayanımı azalmıştır. Gehlenit (C_2AS) içeriği arttıkça eğilme dayanımı düşmektedir. Ayrıca Manyetit (Fe_3O_4) içeriği arttıkça erken priz alma süresi de kısalmaktadır. Blaine test sonuçlarına göre portland çimentosunun ortalama yüzey alanı $3368 \text{ cm}^2 /$, KAÇ'ın blaine değerinin ortalama $3205 \text{ cm}^2 / \text{gr}$ olduğu anlaşılmıştır. Görüldüğü gibi blaine test sonuçları ile elek analizi sonuçları birbirini desteklemekte olup portland çimentosu KAÇ'a göre daha ince boyutlu taneciklerden oluşmaktadır.

Anahtar Kelimeler: KAÇ, kantitatif faz analizi, EPA, basma dayanımı, Eğilme dayanımı

ABSTRACT

Msc THESIS

COMPARISON OF ALUMINATE CEMENT AND PORTLAND CEMENT

Murat AYDIN

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF MINING ENGINEERING**

Supervisor : Prof. Dr. Suphi URAL
Year: 2019, Pages: 111
Jury : Prof. Dr. Suphi URAL
: Prof. Dr. A. Mahmut KILIÇ
: Assoc. Prof. Dr. Ahmet BEYÇİÖĞLU

The best-known properties of Calcium Aluminate Cement (CAC) are high sulphate resistance, Rapid Hardening (RH) time, mechanical strength and refractory properties. In this study, chemical and mineralogical properties of CAC and TH duration, tensile and compression strength were investigated. Chemical content of CAC samples containing 40% Al_2O_3 was investigated by X-Ray Fluorescence (XRF) technique and mineralogical content was investigated by Rietveld Quantitative Phase Analysis technique. The relationship between chemical and mineralogical properties of CAC, duration of RH, tensile and compression strength were investigated by Linear Regression technique. According to the results of Rietveld phase analysis, CAC containing $43\% \pm 2,0\%$ dicalcium aluminate (CA), $15,6 \pm 2,6\%$ brownmillerite (C_4AF), $2,6 \pm 0,6\%$ magnetite (Fe_3O_4), $2,5 \pm 1,2\%$ gehlenite (C_2AS), $1,4 \pm 0,4\%$ Mayenite ($C_{12}A_7$) and $0,5 \pm 0,3\%$ spinel ($MgAl_2O_4$). In addition, CAC has an amorphous phase with 12% to 32%. According to the results of the LR analysis, the $C_{12}A_7$ and amorphous phase content are indicators that can be used to estimate the RH duration of the CAC. While the RH duration of the samples with high $C_{12}A_7$ are decreased, the RH duration of the samples with high amorphous substances increased. While the compressive strengths of the samples with high magnetite content are lower, the tensile strengths of the samples with high spinel ($MgAl_2O_4$) and amorphous content are higher. According to blaine test results, portland cement's average surface area is $3368 \text{ cm}^2/\text{g}$, and it was seen that CAC's blaine result is $3205 \text{ cm}^2/\text{g}$. As can be seen from blaine test results and sieve analysis results that they support each other, and portland cement consists of finer-sized particles than CAC.

Key Words: CAC, Quantitative Phase Analysis, RH, tensile strength, compression strength

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Ülkemizde 2016 yılından itibaren üretilen çimentonun % 90'nını portland çimentosu % 5'ni ise KAÇ oluşturmaktadır. Çimento sektörünün gelirlerini sürdürülebilir şekilde arttırmak için kalsiyum alümina gibi yüksek teknoloji ürünlerinin üretimine ağırlık verilmesi önem arz etmektedir. Türkiye'de çimento üretimi büyük oranda yerli hammadde kaynaklarına bağlı olarak gerçekleştirilmektedir. Ayrıca üretim maliyetini düşürmeye yönelik teknolojik yatırımlara da ağırlık verilmektedir. KAÇ'ın mekanik özelliklerini içerisinde bulunan mineral fazların miktarsal oranı belirlemektedir. KAÇ'ın bilinen özelliklerinden biri, Erken Priz Alma süresidir. Mineralojik bileşim ve KAÇ'nin EPA özelliği arasında güçlü bir ilişki vardır. 97 adet KAÇ numunesinin kimyasal bileşimleri, X-ışını floresans (XRF) spektrometresi tekniğiyle incelenmiştir. % 40'lık bir Al_2O_3 içeriğine sahip KAÇ'ın ana kristal fazları Dikalsiyumalüminat (CA) ve Brownmillerit (C_4AF) iken minör fazlar Mayenit ($C_{12}A_7$), Gehlenit (C_2AS), Spinel, Magnetit ve Kalsiyum Alüminyum Magnezyum Silisyumdur. KAÇ ayrıca önemli ölçüde amorf faz içermektedir. Rietveld analizlerinin sonuçları CA içeriğinin % 37,7 ile % 47,7 arasında değiştiğini, Brownmillerite (C_4AF) miktarının % 11,0 ile % 23,6 arasında değiştiğini göstermiştir. Mayenit % 0,7 ile % 3,9 arasında değişirken Gehlenite miktarı % 0,5 ile % 6,5 arasında değişmektedir. Spinel miktarı % 0,1 ile % 1,3 arasındadır. KAÇ'ın amorf içeriği % 12,0 ile % 32 arasında değişmektedir. Mayenit ve amorf madde, KAÇ 'ın EPA özelliğini tahmin etmek için iyi bir gösterge olabilir. Yüksek Mayenit içeriğine sahip örnekler daha düşük EPA özellikleri sergilerken, amorf malzemenin içeriği arttıkça EPA artmaktadır. Bu çalışmada KAÇ'ının mineralojik kompozisyonuna göre EPA özelliği, lineer regresyon (LR), tekniği ile tahmin edilmeye çalışılmıştır. Portland çimentosunun mekanik(basınç mukavemeti),blaine ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Tez kapsamında incelenen Portland çimentosu numunelerinin XRF analiz sonuçlarına göre SiO_2 içeriği % 18,47 ile % 19,50 arasında, CaO içeriği % 62,88 ile % 63,24 arasında, Al_2O_3 oranı % 5,08 ile % 5,34 arasında değişmektedir. Portland çimentosunun mekanik, fiziksel, kimyasal ve dayanıklılıkla ilgili özellikleri. Çimentonun standart dayanımı EN 196-1'e göre tayin edilen 28 günlük basınç dayanımıdır. Üç standart dayanım sınıfı belirlenmiştir: 32,5 sınıfı, 42,5 sınıfı, 52,5 sınıfıdır. Çimentonun erken dayanımı EN 196-1 göre tayin edilen 2 veya 7 gün basınç dayanımıdır (TS EN 197-1 Nisan 2012).

Portland çimentosu 32,5 sınıfı priz başlama süresi EN 196-3 göre ≥ 75 dakika, 42,5 sınıfı ≥ 60 dakika, 52,5 sınıfı ≥ 45 dakikadır. KAÇ da portland

imentosunun 28 günde aldığı dayanımı 6.saatte başlar ve 24. saatte nihai dayanıma ulaşır. Elek analizi sonucunda portland çimentosunun 45 µm ve 90 µm elekte kalan yüzdesi düşük, KAÇ numunelerinde ise yüksek çıkmıştır. Portland imento numunelerinin blaine deney sonucu yüzey alanları 3290-3540 cm²/gr arasında değişmektedir. KAÇ'ın kullanımı mekanik özelliklerinin, diğer imento tiplerine göre farklı olduğundan dolayı teknik harçlarda, l sistemlerde ve refraktr malzemelerde tercih edilmektedir.



TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı gerçekleştirmem için destek ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Suphi URAL'a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam sırasında destek olan Prof. Dr. Ahmet M. KILIÇ'a, Doç. Dr. Ahmet BEYÇİÖĞLU'na ve Maden Mühendisliği öğretim elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bana her türlü teknik desteği sağlayan Çimsa Çimento Sanayi ve Ticaret A.Ş. Yönetimine, Akdeniz Bölge Satış Direktörü Erbil KOÇAK'a Adana Bölge Müdürüm Erhan AKKAŞ'a, Operasyonel Mükemmellik Grup Müdürü Tuğhan DELİBAŞ'a, AR-GE yöneticisi Metehan SEVEROĞLUN'a I.Tesis operasyon lideri Sezin ARIKAN'a, Kalite Lideri Volkan KARAKIŞ'a, kalite uzmanı Akın TAYKAN'a, Kayseri Fabrika Müdürü M.Emin KALINAĞAÇ'a, Yurt Dışı Satış Müdürü Cumali GÖKÇEDAĞ'a, Operasyon Lideri Melike SUCU'ya saygılarımı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olmaya çalışan, maddi ve manevi desteğini, sevgisini, sabrını esirgemeyen ve yapmış oldukları emekleri hiçbir zaman ödeyemeyeceğim canım babam Yıldırım AYDIN ile canım annem Songül AYDIN'a yoğun çalışmalarım sırasında sabır gösteren ve desteğini esirgemeyen canım eşim Sevilay AYDIN'a, sevgili oğlum Yıldırım Talha AYDIN'a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. Çimentonun Tanımı	2
1.2. Çimentonun Tarihçesi.....	3
1.3. Çimento Hammaddeleri.....	6
1.3.1. Kalker	6
1.3.2. Kil	8
1.3.3. Marn.....	9
1.4. Çimento Sanayiinde Kullanılan Katkı Maddeleri.....	11
1.4.1. Puzolanik Maddeler	11
1.4.2. Uçucu Küller.....	12
1.4.3. Alçıtaşı	13
1.4.4. Demir Cevheri.....	14
1.4.5. Granüle Yüksek Fırın Cürufu	15
1.4.6. Silis Dumanı	15
1.4.7. Pişmiş Şist.....	15
1.5. Çimento Üretiminde Kullanılan Ergitici Maddeler	16
1.5.1. Kalsiyum Florür ve Özellikleri	16
1.5.2. Sodyum Florür ve Özellikleri	17
1.6. Mineral Katkıların Etkileri.....	17

1.7. Çimentonun Kimyasal Bileşimi.....	19
1.8. Çimento Modülleri.....	21
1.8.1. Silikat Modülü	21
1.8.2. Hidrolik Modül	22
1.8.3. Alüminyum Modülü	22
1.8.4. Kireç Doygunluk Faktörü (LSF).....	23
1.9. Klinkerin Mineralojik Bileşimi.....	24
1.9.1. Kalsiyum Silikatlar	26
1.9.2. Kalsiyum Alüminatlar.....	27
1.9.3. Tetrakalsiyum Alüminoferrit	28
1.11. Çimento Üretim Süreçleri	28
1.11.1. Hammadde Karışımının Hazırlanması.....	28
1.11.2. Farin Değirmeni.....	29
1.11.3. Farinin Sinterlenmesi	29
1.11.4. Döner Fırın Kimyası	30
1.11.5. Döner Fırından Sonraki Süreç	31
1.11.6. Klinkerden Çimentoya Geçiş Süreci.....	31
1.11.7. Çimentonun Hidratasyonu	32
1.11.8. Çimentoda Priz	33
1.11.9. Çimentoda Yalancı Priz	34
1.12. Dünyada Çimento Sektörü.....	35
1.13. Türkiye’de Çimento Sektörü	37
1.13.1. Türkiye’de Çimento Sektörünün Tarihsel Gelişimi.....	37
1.14. Kalsiyum Alüminatlı Çimentosu ile Portland Çimentosunun Karşılaştırılması.....	39
1.14.1. Portland Çimentosu ve Özellikleri.....	39
1.14.2. C_3S ve C_2S	42
1.14.3. C_3A	42
1.14.4. C_4AF	45

1.14.5. Portland çimentosundaki Oksitler ve Özellikleri	45
1.14.6. Portland Çimentosunun Tarihi Esere Olası Zararları.....	49
1.14.7. Portland Çimentosunun Hidratasyonu ve Hidratasyonda Etkili Olan Faktörler	50
1.15. Kalsiyum Alüminat Çimentoları.....	52
1.15.1. Kalsiyum Alüminat Çimentolarının Oluşumu	57
1.15.2. Kalsiyum Alüminatlı Çimentolarının Bileşenleri	63
1.15.2.1. Kimyasal Bileşenleri.....	63
1.15.2.2. Kalsiyum Alüminat Fazları.....	65
1.15.2.3. Hidratasyonda İlerleme	71
1.15.2.4. Silika Varlığında Hidratasyon.....	77
1.15.2.5. Ferrit Varlığında Hidratasyon	77
1.15.3. Kalsiyum Alüminat Çimentoları ve Priz.....	78
1.15.4. Türkiye üretimi ve pazarı.....	79
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	81
3. MATERYAL VE METOD	87
3.1. Materyal.....	87
3.2 Metod.....	87
3.2.1. Elek Analizi	87
3.2.2. Özgül Yüzey (Blaine) Testi	87
3.2.3. Priz Testi deneyleri	88
3.2.4. Portland Çimento'nun Basınç Mukavemet Testi (Dayanım Testi)...	89
3.2.5. KAÇ Basınç Mukavemet Testi (Dayanım Testi).....	91
3.2.6. Eğilme-Çekme dayanımı yöntemleri	92
3.2.7. X-Ray Floresan Analizi	93
3.2.7.1. Numune Hazırlama	93
3.2.8. XRD	94
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	97
4.1. Elek Analizi	97

4.2. Blaine Test Sonuçları.....	97
4.3 Priz deneyleri	98
4.4. Basınç Mukavemeti ve Eğilme Çekme Deneyleri	99
4.5. Portland çimento ve KAÇ numunelerinin kimyasal özellikleri	100
4.6. XRD Analizi	101
4.7. KAÇ'ın mineralojik içeriği ile Basınç Dayanımı, Eğilme Dayanımı ve EPA süresi arasındaki ilişki.....	103
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	105
KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ	111

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Türkiye’de kullanılan kalkerin adlandırılması (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).	7
Çizelge 1.2. Kil oranlarına göre marnların adlandırılması (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).	10
Çizelge 1.3. CaF_2 ’ün özellikleri (İnt. Kyn 2).	16
Çizelge 1.4. NaF ’ün özellikleri (İnt. Kyn 3).	17
Çizelge 1.5. Adi, beyaz ve sülfata dayanıklı Portland çimentosunun kimyasal analizi (Çimento ve Yan Mamulleri Sanayi Holding A.Ş. 1989)	20
Çizelge 1.6. Tipik Portland çimentosunun kimyasal analizi (Yalçın ve Gürü 2006)	25
Çizelge 1.7. 2014 yılı itibarıyla 4,3 milyar ton olan Dünya çimento üretiminin ana üretici ülke ve bölgelere göre dağılımı (Sey, 2003)	37
Çizelge 1.8. Çimentonun Ana Bileşenleri (Erdoğan, 2003)	41
Çizelge 1.9. Çimento Ana Bileşenlerinin Özellikleri (Odler ve Wonnemann, 1983)	41
Çizelge 1.10. Portland çimentosunda bulunan oksitler, bu oksitlerin sembolleri ve reaksiyonda bulunan ortalama miktarları (Özlem ve Böke, 2007)	46
Çizelge 1.11. Kalsiyum Alüminatlı Çimentoların Portland çimentolara kıyasla gösterdiği dayanım (İnt. Kyn, 3).	55
Çizelge 1.12. Kalsiyum Alüminatlı Çimentoların %100 eriyik ile üretimi (Pöllmann, 2012).	62
Çizelge 1.13. Kalsiyum Alüminatlı Çimentoların %30 eriyik ile üretimi (Pöllmann, 2012).	62

Çizelge 1.14. Kalsiyum alüminat çimentolarının içeriği ve oranları (Sucu ve ark, 2005).	64
Çizelge 1.15. Farklı oranlarda bileşen ve hammadde içeren Kalsiyum Alüminatlı Çimento çeşitleri (Scrinever ve ark, 2004).	64
Çizelge 1.16. Kalsiyum Alüminatlı Çimentoların Ana fazları İsimleri ve Formülleri (Gosselin, 2009).	66
Çizelge 1.17. Faz içeriğine göre hidratasyon sıcaklığı (Scrinever ve ark 2004).	74
Çizelge 1.18. Kalsiyum Alüminatlı Çimentolar ve Portland Çimentolarının prizlenme süresi	78
Çizelge 4.1. Portland çimentosuna ait elek analizi sonucu	97
Çizelge 4.2. KAÇ ait elek analizi sonucu	97
Çizelge 4.3. Portland çimentosunun blaine deney sonuçları	98
Çizelge 4.4. KAÇ blaine deney sonuçları	98
Çizelge 4.5. Portland çimento numunelerinin EPA deney sonuçları	99
Çizelge 4.6. KAÇ EPA sonuçlarının özet istatistiği	99
Çizelge 4.7. Portland çimentosunun basınç mukavemeti deney sonuçları	99
Çizelge 4.8. İncelenen KAÇ numunelerinin Eğilme ve Basınç dayanımı özet istatistiği	100
Çizelge 4.9. İncelenen Portland çimento numunelerinin XRF Analizi özet istatistiği	100
Çizelge 4.10. İncelenen KAÇ numunelerinin XRF Analizi özet istatistiği	101
Çizelge 4.11. Portland çimentosunun kantitatif faz analizi sonucu	101
Çizelge 4.12. İncelenen KAÇ numunelerinin kantitatif faz analizi özet istatistiği	102

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Trikalsiyum silikatın allotropik dönüşümü (T: Triklitik; M: Monoklinik; R: Rombohedral) (Odler, 2000).	27
Şekil 1.2.	2014 yılı itibariyle 4,3 milyar ton olan Dünya çimento üretiminin ana üretici ülke ve bölgelere göre yüzdesel dağılımı (Sey, 2003).	36
Şekil 1.3.	Türkiye'deki çimento fabrikalarının faaliyet gösterdikleri coğrafi bölgelere göre yüzdesel dağılımı (Doğu Akdeniz Kalkınma Ajansı, 2015)	39
Şekil 1.4.	Bir çimento tanesi etrafında mikro yapının gelişimi (Hewlett, 1998).	52
Şekil 1.5.	Çimento üretiminde kullanılan yansımali fırının şematik gösterimi (Pöllmann, 2012).	58
Şekil 1.6.	Kalsiyum alüminatlı çimentoların imalatı için en üst seviye fırın (Pöllmann, 2012).	60
Şekil 1.7.	Kalsiyum alüminatlı çimentolar imalatı için döner fırın yöntemi (Pöllmann, 2012).	61
Şekil 1.8.	SEM Mikroskopunda Mono Kalsiyum Alüminat (Hewlett, 2004).	67
Şekil 1.9.	SEM Mikroskopunda CA_2 (Hewlett, 2004).	68
Şekil 1.10.	SEM Mikroskopunda C_5A_3 (Pöllmann, 2012).	69
Şekil 1.11.	CA safhasının hidratasyon yollarını (Scriner ve ark, 2004).	72
Şekil 1.12.	CA hidrasyonu sürecindeki kalsiyum oksit ve alümin konsantrasyonlarının değişimi (Hewlett, 2004).	75
Şekil 3.1.	Bulk'a numune konulması ve Blaine cihazı ile ölçüm yapılması.	88
Şekil 3.2.	Hamurun hazırlanması ve suyun eklenmesi,	89
Şekil 3.3.	Hamurun vicat halkasına yerleştirilmesi ve prizin başlangıcı-sonu.	89

Şekil 3.4.	Mikser ve basınç test dayanım cihazı	90
Şekil 3.5.	Harç yapıldıktan bir gün sonra konulan havuz	90
Şekil 3.6.	KAÇ numune hazırlama	91
Şekil 3.7.	KAÇ harç yapım aşaması ve prizma yapım aşamaları	92
Şekil 3.8.	X-Ray cihazı öncesi numune hazırlama,	93
Şekil 3.9.	Platin krozeeye numune koyma	94
Şekil 3.10.	Numuneleri makineye yerleştirme ölçüm alınması	94
Şekil 3.11.	Rietveld tahmin yöntemi	95
Şekil 4.1.	KAÇ'ın Basınç Dayanımı ile Manyetit (Fe_3O_4) arasındaki ilişki	103
Şekil 4.2.	KAÇ'ın Eğilme Dayanımı (MPa) ile Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) arasındaki ilişki	103
Şekil 4.3.	KAÇ'ın Priz Başlama süresi(dk) ile Manyetit (Fe_3O_4) arasındaki ilişki	104

SİMGELER VE KISALTMALAR

μ	: Mikron
ACI	: American Concrete Institute
C – A – H	: Kalsiyum alüminat hidrat
C – S – H	: Kalsiyum silikat hidrat
C ₂ S	: Dikalsiyum silikat
C ₃ A	: Trikalsiyum alüminat
C ₃ S	: Trikalsiyum silikat
C ₄ AF	: Tetrakalsiyum alümina ferit
Ca(OH) ₂	: Kalsiyum hidroksit
Ca	: Kalsiyum
CAC	: Kalsiyum Alüminat Çimento
CaCO ₃	: Kalsiyum karbonat
CaO	: Sönmemiş kireç
Cm	: Santimetre
ÇK	: Çözünmez Kalıntı
g	: Gram
h	: Saat
HCO ₃	: Bikarbonat
K.K	: Kızdırma kaybı
K	: Potasyum
KBF	: Kireç Bağlama Faktörü
LSF	: Kireç Doygunluk Faktörü
lt	: Litre
M.Ö	: Milattan Önce
m	: Metre
Mg	: Miligram
MgO ₃	: Magnezyum trioksit

Mm	: Milimetre
Mn	: Manganez
MPa	: Megapascal
Na	: Sodyum
NPC	: Normal Portland Çimentosu
°C	: Celcius Derecesi
P	: Fosfor
Ppm	: Parts Per Million (mg/lt)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
SMPC	: Sülfata Dayanıklı Portland
W-c	: su-çimento oranı
XRD	: X-Ray -Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Çimento, ana ham maddeleri silisyum, kalsiyum, alüminyum ve demir oksitten çok yüksek sıcaklıkta sinterleştirilmesi ile elde edilen yarı mamul klinkerin, bir ya da birden fazla ek yardımcı maddelerle karıştırılarak öğütülmesi sonucu ortaya çıkan hidrolik bağlayıcıdır.

Portland çimentosu, en iyi bilinen çimento olarak göze çarpmaktadır. Portland çimentosunun ana ham maddeleri kil ve kalkerdir. Kil ve kalkerin uygun oranda karıştırılıp 1400-1500 °C sıcaklıkta pişirilmesiyle kati parçacıklar olarak bulunan klinkerler meydana gelir ve bu klinkerler uygun oranlarda alçı taşıyla harmanlanıp öğütülmesi ile portland çimentosu elde edilir. Amaçlanan nihai ürünün özelliklerine göre klinkere farklı ek maddeler de karıştırıla bilinmektedir. Ek maddeler çimentonun çeşitliliğini arttırmaktadır. Çimentonun özellikleri bileşenlerine ve bileşen oranlarına bağlı olarak değişebilmektedir ancak çimentoyu oluşturan bileşen malzemeleri değişmemektedir.

İnşaat sektöründeki hızlı gelişme, yapı malzemelerine karşı olan önemi oldukça arttırmaktadır. Yapı malzemelerinin en temeli olan çimentodaki kapsamlı araştırma ve geliştirme sonucu günümüzün ihtiyaçlarını karşılamaya yönelik farklı çeşitlilikte çimento üretimi yapılmaktadır. Çimento üretimi, farklı ve çeşitli uygulama sahasına sahip olmasından dolayı büyük önem taşımaktadır. Türkiye’de 1950’ler den itibaren çimento üretimine başlanmıştır, günümüzde de hızla ilerleyen ve gelişen bir süreç halindedir.

Tarihte ilk olarak 1824 yılında göze çarpan çimento İngiltere’nin Leeds şehrinde yaşayan Joseph Aspdin isminde bir duvar ustası ince toz olarak bulunan kalker ve kili belli oranda karıştırdıktan sonra yüksek sıcaklıkta pişirmiş ve pişirilen bu maddelerin öğütülmesi ile bir ürün elde etmiştir.

Elde edilen bu ürüne kum ve su katılmasıyla, belli bir zaman geçmesinin sonucunda, üründe bir sertleşme olduğunu fark edilmiştir. Elde edilen bu ürünün renk ve bazı diğer özellikleri İngiltere’nin güneyinde bulunan Portland isminde

doğal yapıtaşları ile ünlenmiş küçük adadan getirilen taşlara olan benzerliği ile dikkat çekmiştir. Bu benzerlikten yola çıkarak, İngiltere'deki resmi bir otoriteye başvurmuş olan duvar ustası Joseph Aspdin, keşfettiği ürüne Portland çimentosu ismiyle patentini almıştır (Erdoğan ve Erdoğan, 1999).

Günümüzde yaygın olarak pişirilme ve öğütülme aşamalarından geçerek üretilen çimento, tarihte ilk olarak 1845 yılında Isaac Johnson isminde bir İngiliz tarafından üretilmiştir (Erdoğan ve Erdoğan, 1999).

1.1. Çimentonun Tanımı

Bağlayıcı madde anlamıyla kullanılan çimento, ince toz tanelerinin su ile tepkimeye girmesiyle sertleşerek oluşan hidrolik anorganiktir. Araştırma ve geliştirme ile çimentodaki çeşitlilik zamanla artmaktadır. İlk geliştirilen çimento Portland çimentosudur. Kullanım alanındaki çeşitliliğe bağlı olarak birçok yeni ve farklı çimento geliştirilmektedir. Ana hammaddelerinin kalker kireçtaşı ve kil olduğu çimentonun, kalkerli malzemeleri kireçtaşı marn iken, killi malzemeleri ise yüksek silis içeren kil, şeyl, şışt gibi hammaddelerdir. Çimentonun yapısında ise maddelerin oranları amaçlanan nihai ürüne göre karıştırılıp, yüksek sıcaklıktaki döner fırınlarda pişirilmektedir (Özdemir, 2006).

Yüksek sıcaklıktaki fırında kalkerlerin ayrışmasıyla CaO_2 , kilin ayrışması ile silis SiO_2 , alümina Al_2O_3 ile demir oksit yani Fe_2O_3 meydana gelir. Yüksek sığağa yine maruz kalan bu maddelerin tekrar kendi aralarında birleşip reaksiyona girmesiyle, silikat ve alüminat formlarını oluşturmaktadır. Bu formlar çimentonun temel bileşenleridir ve çimentonun asıl özelliği olan bağlayıcılığı kazandırmaktadır.(Yalçın ve Gürü, 2000; Erdoğan, 2003).

Çimentodaki priz zamanını ayarlamak amaçlı klinkerlere, düşük oranda (%3 - %6) alçı taşı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eklenmektedir. Çimentoya eklenen alçı taşı, karışımda hisli prizi geciktirme rolünde etki etmektedir. Alçı taşının çimento karışımına eklenmemesi durumunda, karışım hızla sertleşme göstereceğinden, beton kolayca yerine oturamaz. Ek malzemeli Portland çimentosu imalatındaysa,

ek olarak katılacak yardımcı hammadde bu aşamada karışıma eklenir (Yalçın ve Gürü, 2000).

Çimentonun imalatında kullanılan ana maddeler kalker ve kil kullanılırken, doğal karışım olarak karşımıza çıkan kalkerli marında kullanılabilmektedir. Kalker ve klinker için yeterli olan kalsiyum oksit (CaO), kil ile klinkerin (SiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve demir oksit (Fe_2O_3) ihtiyacını karşılamaktadır. Gerekli görülen koşullarda kuvars kumu ya da demir cevheri eklenebilmektedir (Duda, 1976).

Genel olarak hammadde bileşenlerinin karışımında kalsiyum karbonat (CaCO_3) içeriğinin %75-79 aralığında olması, hatta mümkünse bu oranın aynı değerde değişmeden kalması gerekli görülmektedir. Karışımdaki (CaCO_3) değerindeki ufak değişiklikler bile klinkerin sahip olduğu dikalsiyum silikat (C_2S) ile trikalsiyum silikat (C_3S) yüzdesindeki farklılıklara sebep olur. Bunun sonucunda nihai çimentonun dayanım ölçü hesaplamalarında hatalara sebep olur.(Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.2. Çimentonun Tarihçesi

Yontulmuş taş kırıntısı manasına gelen çimento kelimesi, Latince'deki "Caementum" kelimesinden türetilmiştir, ancak daha sonraları çimento kelimesi bağlayıcı anlamında kullanılmıştır. Tarihte ilk yapılan betonarme 1852 yılında olmasına rağmen, bağlayıcı malzemelerin kullanımı ise çok daha eskiye, ateşin keşfinin hemen ardından kireç ve alçıyla başladığı düşünülmektedir. Kireç ise ilk bağlayıcı olarak kullanılan madde olmasıyla karşımıza çıkmaktadır (Erdoğan ve Erdoğan, 1999).

Kireç, bağlayıcı özelliğiyle ilk olarak ne zaman keşfedilip kullanıldığı hakkında çok sayıda kanıt ve spekülasyonlar vardır. Belki de insanlık tarihinin en ilk dönemlerinde kullanılmış olduğunu bile söylemek mümkündür. Tahminlere göre beklide mağaralarda ısınma, yemek yapmak amacıyla yakılan ateşte kireç elde edilmiş, nem ve yağmurla teması ile sonmuş kireç halini almış, kurummasından

sonra ise oluşan toz bağlayıcı özelliği ile keşfedilmiştir. Mağara duvarlarındaki resimlerde de sonmuş kirecin kullanıldığı görülmektedir (Özdemir, 2006).

Sonmuş kireç iç ve dış dekorasyon, sıva yapımı gibi uygulamalarda yine mağaralarda kullanıma başlanmıştır. Bir yapı malzemesi olan kirecin Eski Mısır, Kıbrıs, Girit, Mezopotamya gibi farklı uygarlıkların yapılarındadır sık sık kullanıldığı tarihte görülmektedir. Kirecin hidrolik bağlayıcı özelliği, Eski Yunanlılar ve Romalılar tarafından kullanılmıştır. M.Ö. 70-25 yıllarında Mimar Vitruvius tarafından yazılmış ve 10 ciltten oluşan "On Architecture" (Mimarlık Üzerine) adlı eserde puzolan ve kireç karışımının hidrolik özelliklerine değinmiştir. Eserde nehir ya da deniz kıyılarında yapılabilecek yapılar için ise harcın özellikleri ve oranları bile verilmiştir, bu oran kaba olarak bir kısmının kireçle iki kısmının ise puzolan yani Pulvis puteolanus ile karışımıdır (Erdoğan ve Erdoğan, 1999).

Yapılmış çalışmalara göre, Anadolu'daki evler üstünde kullanılmış olan sıva tarihinin 7000 yıllık geçmişe dayandığı öne sürülmekte olan Çatalhöyük evleri ile geçmişten günümüze tarihte yerini almış bulunmaktadır. Mısır Piramitleri, Çin seddi gibi farklı zamanlarda yapılan yapılarda da uygarlıkların medeniyet seviyelerini simgelemiş çok sayıda farklı bağlayıcı maddeler kullanılmıştır. Yaklaşık 2000 yıl önce, söndürülmüş kireç önce volkanik küller ve daha sonra, pismiş tuğlalardan elde edilmiş toz ile karıştırılmasıyla günümüzün çimento özelliklerine neredeyse benzemekte olan hidrolik bağlayıcı kullanımına Romalılar tarafından başlanmıştır. Eski Yunan uygarlığında, kireç ya da kireç taşlarının karıştırılmasıyla elde edilen farklı bir tür kireçle yalpalan harç ile Santorin adasındaki volkanik tüfler inşa edilmiştir.

Kireç ile puzolan karışımlarının sahip olduğu hidrolik özellik Eski Yunanlılar ve Romalılar tarafından fark edilip, yapılarında sık sık kullanılmış olduğu görülmekte olmasına rağmen, kirecin nasıl oluştuğu, elde edildiği ya da puzolanik tepkimeler hakkında bilimsel olarak açıklığa kavuşturulabilince herhangi bir eseri ve bilgiyi elde edememişlerdir. Romalı bilgin Gaius Plinius, yani Pliny bir eseri içerisinde taşın ateş ile yanması sonucu meydana gelen kirecin su ile

temasının olması durumunda neden tekrardan yanmış olduğunu açıklayamadığı ve anlayamadığını belirtmiştir. Teknoloji ve bilimin ilerlemesiyle ancak 18. Yüzyılda bağlayıcı malzemeler ve kalitesi hakkında bilgiler karşımıza çıkmaktadır. Tarihte John Smeaton kirecin kimyası ve özelliklerini anlayıp aydınlatan kişi olarak karşımıza çıkmaktadır aynı zamanda Eddystone Lighthouse' u inşa etmek amacıyla da görevlendirilmiştir. Bir adım sonraki gelişme ise Joseph Parker in "Roman Cement"(Roma Çimentosu) ismiyle kullanılan bağlayıcıyı bulmasıyla olmuştur.

İngiltere'deki Leeds şehrindeki duvar ustası Joseph Aspdin tarafından hazırlanan ince toz halindeki kil ile kalkerin harmanlanarak karıştırıp, pişirmesi ve öğütmesi sırasında elde ettiği ürün bir bağlayıcıdır (Erdoğan ve Erdoğan, 1999).

Elde ettiği bu ürün su ve kumla karıştırıldığında ve zaman içerisinde sertleştiği gözlemlenmesiyle bu sertleşen ürününde İngiltere'deki Portland adasında bulunan yapı taşlarına olan benzerliği ile Portland çimentosu ismiyle 21.10.1824 yılında patent almıştı. 1824 yılında patenti alınmış olan Portland çimentosunun ismi aynı kalmış olmasına rağmen günümüze kadar ürün birçok gelişme göstermiştir. Günümüzün sıkça kullanılan çimentosu arasında yer alan Portland çimentosu, yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile özel özelliklere sahiptir, ancak Joseph Aspdin patentini aldığı ürününü, hiç yüksek sıcaklıkta pişirmediği için, günümüz Portland çimentosu özelliklerine tam anlamıyla sahip olamamıştır. Halen sağlamlığını koruyan İngiltere Kirkgate İstasyonu'nun hemen yanındaki "Wakefield Arms" binası Joseph Aspdin tarafından yapılan bağlayıcı ile inşa edilmiştir. İngiliz Isaac Johnson ise hammaddelerin yüksek sıcaklıkla pişirilmesi ve ardından öğütülmesini gerçekleştirmiştir (Duda, 1976).

Tarihte ilk çimento fabrikası İngiltere'de 1848 yılında kurulurken, Alman çimento standardı ise 1860' de karşımıza çıkmaktadır. 1913 yılında ise American Concrete Institute (ACI)' nin kurulması ve ilk Amerikan Yönetmeliği oluşturulmuştur (Int. Kyn. 2).

1.3. Çimento Hammaddeleri

1.3.1. Kalker

Çimentonun bileşenlerindeki en önemli ve karışımlarında yüksek oranda bulunan hammadde kalkerdir. %90 kalsiyum karbonattan oluşan kimyasal içeriğiyle kireçtaşı ya da kayalara kalker olarak isimlendirilmektedir. Mineralojik incelemeleri sonucunda saf olarak kalsit ile çok küçük miktarda aragonit kristali bulunmaktadır (Duda, 1976).

Kimyasal bileşiminde % 56 CaO ve % 44 karbondioksit (CO_2) den oluşmaktadır. Kalsiyum karbonatın iki farklı kristal yapısı vardır ve bunlar kalsit ve aragonittir. Kalker, saf haliyle doğada bulunmayan ve ikincil dereceden farklı maddeler ile bileşiklerde bulunması sebebiyle orjinal rengi sarıdır ancak siyah ve kahverengi olaraktan karşımıza çıkabilmektedir. Yoğunluğu ağırlığı $2,5-2,7 \text{ g/cm}^3$, sertliği 3. derece olan kalker yeraltında traverten olarak görülmektedir. Denizlerdeki ve tatlı suların içerisindeki kimyasal organik mekanik çökelmeler nedeniyle kalker yatağı oluşmaktadır (Duda, 1976).

Kalkerlerle meydana gelme süreçlerine bakılarak iki başlık altında alına bilinmektedir. Bunlar, organik ya da kimyasal olan kireçtaşları iken, klastik kireçtaşları ise alloktandır. Otokton olanlar yerinde sabit olarak kalan, olduğu yerde oluşan kayalarken, allokton, taşınmayla meydana gelmiş kayalardır.

Günümüzde kullanılmakta olan kireç taşları genellikle organik, detritik ve kimyasal materyaller içerisinde barındırırlar (Duda, 1976). Çimentonun temel bileşeni olan Klinkerlerin tümü CaO içeren bileşiktir, bu bileşikler fazla miktarda kalsit (CaCO_3) ve az miktarda da (SiO_2) kuvars içerirler (Duda,1976).

Hegzagonal CaCO_3 yani kalsit ve ortorombik CaCO_3 aragonit kireçtaşı meydana gelişim sürecinde yer almaktadır. Aragonit kristali, kalsit kristaline dönüşümü oldukça kolay olmasından kaynaklı, aragonit kristallerini eski kireçtaşı oluşumlarında görme ihtimali oldukça zordur (Yalçın ve Gürü, 2006).

Kalkerlerin meydana gelme tarzları önemli olmaksızın içeriğinde kalsiyum, karbonattan farklı olarak magnezyum karbonat, kil mineralleri, demir silikat oksitleri ve silikat asitleri içermektedir. Bu bileşiklerin belirli bir kısmının kalker

oluşum sırasında ve üretim ortamındaki şartlara bağlı olması sonucu oluştuğu gibi diyajenez sırasında ve etken maddeleriyle de oluşabilmektedir. Bu durum sonucunda ise kökene bağlı şekilde içerisinde primer safsızlıkların oluşmasına neden olur. Kalker oluşumu meydana gelip ve tamamlanmasından sonra ise ortaya çıkan safsızlıklar ise genellikle orojenik-epirojenik hareketler metamorfizma, tektonizma, metazomatik ve atmosferik olaylarla meydana gelen sekonder safsızlıklar olabilmektedir.

Tüm bu safsızlıklarla alakalı, hem mineralojik hem kimyasal bileşim olarak oluşan farklılıklardan başka, yapısal ve dokuları ile alakalı kalkerin gösterebildiği farklılıklar özelliklerini oluşturmaktadır. İçeriğine ve bileşenlerinin oranına göre kalkerlerin özellikleri temel alınarak birçok sınıflandırmalar ve özelliklerine göre isimlendirmelerle çeşitlerine göre ayrılmıştır. Kil, kalsiyum magnezyum karbonat miktarları temel alınarak yapılan sınıflandırma ve isimlendirme aşağıdaki çizelgede yer almaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

CaCO_3 ve CaO % oranları kalkerin saflığı hakkında bize bilgi vermektedir.

Çizelge 1.1. Türkiye’de kullanılan kalkerin adlandırılması (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

Toplam	Adlandırma	MgCO ₃ Miktarı (%)	
%CaCO ₃		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 Killi Marn	Dolomitik Killi Marn
10-30	Marnlı Kil	Dolomitik Marn	Dolomitik Marn
0-10	Kil	Kil	Kil

1.3.2. Kil

Çimentonun hammaddelerinden bir diğeri de kildir, killerin ana maddesi ise sulu alüminyum silikattır. Kimyasal içeriğinde kaolin, montmorillonit ve illit kil minerallerinin yanı sıra yüksek miktarda demir oksit, demir sülfür, kum ve kalsit gibi yabancı mineraller ile düşük miktarlarda organik maddelerde içeriğinde bulunmaktadır. Kile asil rengini veren madde demirdir, bunun dışında killerin renk çeşitliliğinde diğ er organik maddelerinde etkisi vardır. Herhangi bir safsızlık bulundurmayan kilin rengi beyaz olmaktadır. Killer ağırlık olarak en fazla SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeriğine sahipken, düşük miktarda da MgO , CaO , K_2O ve Na_2O yapısında bulundurmaktadır. (Taylor, 1992). Genel olarak içeriğinde bir ya da birden fazla kil minerali bulundurmaktadır. Kuvars ve feldspat kilin içeriğinde bulunan diğ er mineraller olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çimento içeriğinde kullanılmak istenen kill er, kimyasal ve mineralojik olarak yapılarının incelenmesi gerekmektedir. Kızdırma kaybı oranları ile Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , SO_3 yüzde oranları kimyasal analizlerde belirlenmekteyken mineralojik analizlerde safsızlıkların yüzdeleri ve safsızlığa neden olan sebepler belirlenmektedir. Çimentoda içeriğinde bulunan kilin kimyasal bileşimi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ oranı 2/1 değ erinde olması gerekmektedir, serbest halde bulunan kuvars ya da kalsedon yapısındaki kill erde SiO_2 oranı oldukça yüksektir, bu durumda çimento üretimi esnasında zorluklara sebep olmaktadır. Kilin içeriğinde bulunan alkali metal oksitler ise %0,5' ten az olması hedeflenmektedir (Yalçın ve Gürü, 2006).

Killer mineralojik açıdan plastik ve plastik olmayan olarak iki şekilde sınıflandırılan özelliklere sahiptir. Kilin plastite özelliğ i ile su ile bir araya gelmesi sonucunda şekillendirilebilme özelliğ i kazanmaktadır. Bu durum ise şişebilen ya da şişemeyen kil minerallerinin çeşidiyle ve kil tanelerinin inceliğ iyle alakalıdır (Yalçın ve Gürü, 2006).

Bilinen bir kil sınıflandırılması henüz kesin olarak yapılmamış olmakla beraber kimyasal ve mineralojik açıdan killeri olarak sınıflandırılabilir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1) Kaolinit Grubu Kil Mineralleri (İki Tabakalı Kil Mineralleri)

- Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Dikit ve Nakrit ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Halloysit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)
- Metahalloysit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

2) Montmorillonit Grubu Kil Mineralleri (Üç Tabakalı Kil Mineralleri)

- Montmorillonit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$)
- Beidellit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)
- Montronit ($(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)
- Saponit ($2 \text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)
- Sautonit ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)
- Atapulgit, Sepiolit ($(\text{Mg}, \text{Al})_2(\text{OH}) (\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$)

3) Amorf Killer Grubu

- Allofonit: $\text{XAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{YSiO}_2 \cdot \text{ZH}_2\text{O}$ (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.3.3. Marn

Marn içeriğinde farklı oranlarda SiO_2 , kil mineralleri demir oksit gibi safsızlıklar bulundurmaktadır. Çimento ana hammaddesi olarak kullanılmasının

sebebi kalker ve kil bileşenlerini aynı anda içerebilmesidir. Jeolojik bakımdan Tortul kaya grubu ailesinden olan marn, kalsiyum karbonat, klinkerin çöküntü meydana getirmesi sonucu meydana gelir. Kalkere göre çok daha yumuşaktır. Marnların en önemli özelliği killeri ve kalkerleri homojen olarak içinde bulundurduğundan çimento yapımı için verimli hammaddelerin başında gelmektedir (Duda, 1976).

Marnlar oluşum açısından orojenik ve tektonik hareketlerin olmadığı, sedimanter şekilde oluşan diyajeneze maruz kalmış düzenle tabakalardan meydana gelmektedir. %70 kalker ile %30 kil içeriğine sahip olan çimento klinkeri, hammaddelerin öğütülüp pişirilme işlemleriyle üretilmektedir, marnın ideal bir çimento hammaddesi olmasının sebebi bu bileşime sahip olması veya yatkın olmasıdır. Yapısının kalkerlere nazaran yumuşak olması, kolay öğütülme ve kırma öğütme tarzı işlemlerde minimum enerji harcanmasına sebep olur (Özdemir, 2006).

Kil ve kalkerin karıştırılmasıyla oluşan karışımın miktarı ve durumu kimyasal ve mineralojik bileşim standartlarına oturtulamamıştır. Türkiye'deki kil oranına bağlı olarak marnların adlandırılması aşağıdaki çizelgede yer verilmiştir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

Çizelge 1.2. 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

%70 kalker ile %30 kilin bileşiminden oluşan marnlı kalkerlerin çimento üretiminde tercih edilmesinin asıl sebebi, klinkerlerin kimyasal içeriğine en fazla benzerlik gösteren doğal kayaç olmasıdır. Gerekli kimyasal ve litolojik karışımlardaki kalkerli marnların hammadde olarak kullanılmasında, yumuşak yapısıyla hemen söküle bilinmesi, işletme ve öğütmelerde ekonomik olması, karıştırma ve yakmada yakıt ve enerjiden tasarruf sağlaması avantaj olarak sıralanabilmektedir (Özdemir, 2006).

Marnların meydana gelmesinde devamlı bir süreklilik görülmektedir. Kalker ve kilin oluşumunda aranmakta olan özellik ve saflıklar marnların oluşmasında da etkilidir. Serbest silisten oluşan sileks, marn yataklarında istenmeyen genel unsurların başında gelmektedir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.4. Çimento Sanayiinde Kullanılan Katkı Maddeleri

%95 oranında klinker ile %5 oranındaki alçı taşının karıştırılıp öğütülmesiyle portland çimentoları imal edilmektedir. Klinker temel esas bağlayıcı bileşen olarak birçok farklı çimento çeşidinde karşımıza çıkmaktadır. Bu çimento çeşitlerinde puzolanik ya da inert özellikleriyle değişik oranlarda ek mineral maddeler içermektedir. Aşağıda çimentoya eklenen ek mineraller açıklanmaktadır (Yalçın ve Gürü, 2006).

1.4.1. Puzolanik Maddeler

Doğal veya yapay maddeler olarak karşımıza çıkan puzolanik maddeler tek başlarına hidrolik bağlayıcı olamamaktadırlar. Ancak kalsiyum hidroksitle (Ca(OH)_2) nemli ve normal sıcaklıktaki ortamda reaksiyona girmesiyle bağlayıcı özellik kazanan bileşikler meydana getirebilmektedir. Çoğunlukla puzolanik maddeler volkanik olup, Napoli körfezinde bulunan Venüz dağı civarındaki puzzoluliden ismini almıştır ve en iyi bilineni ise volkanik tüflerdir (Yükselen, 2006).

Fazla miktarda SiO_2 ve Al_2O_3 içeren Puzolanik maddeler, kolayca $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile reaksiyona girebilmektedir. Bu sayede puzolan bağlayıcı özellik kazanmaktadır. Türkiye'deki çimento sektöründe natürel puzolanik katkı maddeleri olarak, tras ve cüruflar sıkça kullanılmaktadır. Cüruflar bazik nitelikteki volkanik işlevin bir tür ürünüdür. Yüksek fırın cürufu yapay olarak elde edilmektedir ve uçucu küllerle çimentoda ek katkı maddeleri olarak kullanıla bilinmektedir. Ek katkı maddelerinin yüksek oranda çimentoya eklenebilecek standartta olmasının amacı çimento maliyetini en aza indirmektir. Çimentoya eklene bilirlilik oranı puzolanik aktivite değeri ile çözünmüş kalıntı oranına bağlıdır. Bu oran genellikle %10 ile %30 arasında değışebilen değerdendir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.4.2. Uçucu Küller

Küresel şekilleri ile bilinen uçucu küller veya pulverize yakıt külleri SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içermektedir. Elektrik üretim tesislerindeki pulverize kömür ile yakılan fırınların toz tutma bölümlerinde üretilen materyallerdir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

ASTM C 618 standartlarında uçucu küller içeriğindeki SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 miktarına bağlı olarak, F ile C adıyla iki guruba iki ana grup altında toplanmaktadır. SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 bileşenin toplam oranı %70 ya da %70'den daha fazla ise uçucu kül, ya da F sınıfı uçucu kül olarak isimlendirilmektedir. Bir diğer grup olan C sınıfı uçucu küllerdeki SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 oranı yüksek miktarda CaO içermesinden dolayı %50 den fazla olmaması gerekmektedir. Bitümlü kömürden elde edilen F sınıfı küllerin temel bileşenleri silisli ya da alümina silikatlı camdır. Linyit kömürünün yakılması ile oluşan C sınıfı küllerin esas bileşeni kalsiyum alümina silikattır (Conshohocken, 1985).

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile reaksiyona giren uçucu küller hidrolik bağlayıcı olarak özellik kazanmaktadır. Ancak yanmış karbon kalıntısı içermesi mümkündür ve bu durum çimentonun mukavemetinin düşmesine ve betonun direncini negatif yönde

etkilemektedir. Uçucu küllerin özel yüzey alanları ile reaktivitesi doğru orantılıdır (Tokyay ve Erdoğan, 1998).

1000-4000 cm²/g arasında değişmekte olan yüzey alanları çoğu uçucu kül için geçerliken, kül parçacıklarının tane boyutu yaklaşık olarak 0,5-200 µm olduğu belirtilmektedir. Büyük taneli uçucu kül ile amaçlanan çimento üretimi için jips ile portland çimento klinkerleri öğütülerek inceltilmesiyle meydana gelmesi mümkündür. Çimento içeriğinde külün kalite ve özelliklerine göre değişebilecek olan %30 oranında ek madde olarak uçucu kül içerebilmektedir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.4.3. Alçıtaşı

Kalsiyum sülfat mineral adıyla bilinen alçıtaşı, bileşiminde iki molekülün kristalizasyon su bulundurmasıyla meydana gelen tür (CaSO₄.2H₂O) yani jipstir. Anhidrit CaSO₄ ise susuz kalsiyum sülfat olarak isimlendirilmektedir. Susuz kalsiyum sülfat ise anhidrit (CaSO₄) şeklinde isimlendirilmektedir. Kalsiyum sülfat minerallerinin evaporit oluşumlu yatakların tipik mineralleri olarak, her bir tanesinin ayrı şekilde bulunmuş olduğu yataklar olmasına rağmen genel olarak bu iki hammaddenin beraber incelenmesi yapılmaktadır. Çimento sektöründe çoğunlukla jipslerin kullanıldığı görülmektedir. Hiçbir zaman jips ve anhidrit CaSO₄ saf halde bulunmamaktadır. Yarı dengeli olduğu bilinen jips ve anhidrit CaSO₄ minerallerinden biri, bir diğerine dönüşebilme özelliğine sahiptir. Alçı yataklarının meydana gelmesi esnasında ya da daha sonrasında yabancı ek maddeler karışabilmektedir. İnşaat sektöründe genel olarak maden ocağından imal edildiği kalitede, hiçbir ek işleme maruz kalmadan kullanıla bilinmektedir (Yükselen, 2006).

Farklı çeşitlilikte ve kalitede çimento üretimleri için, jips veya jips-anhidrit karışımı hammaddelerin, son öğütme aşamasında %3-5 oranıyla klinker ya da ek maddeleriyle öğütülerek karıştırılması ile elde dilmektedir. Çimentonun donma süresi sülfat içeriğine sahip olan alçıtaşı gibi maddelerin eklenmesiyle ayarlanabilmektedir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.4.4. Demir Cevheri

İnşaat sektörünün en önemli hammaddelerinden biri demirdir. Saf haldeyken gümüş parlaklığına sahip olan demir, hemen oksitlenebildiği için doğada kolayca bulunmamaktadır. Oksitli, sülfürlü, sülfatlı ve karbonatlı demir cevherleri olarak dört ana başlık altında toplanmaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1. Oksitli Demir Cevherleri

- a) Manyetit ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ veya Fe_3O_4)
- b) Hematit-Olijist (Fe_2O_3)
- c) Götite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- d) Limonit ($\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ veya $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

2. Sülfürlü Demir Cevherleri

- a) Pirotin (FeS , (S) veya Fe_5S_7 ile $\text{Fe}_{16}\text{S}_{17}$ arası)
- b) Pirit (FeS_2) kübik kristalli
- c) Markasit (FeS_2) rombohedral kristal yapısında

3. Sülfatlı Demir Cevherleri

- a) Melenterit (FeSO_4)

4. Karbonatlı Demir Cevherleri

- a) Siderit (FeCO_3) (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.4.5. Granüle Yüksek Fırın Cürufu

Granüle yüksek fırın cürufu, yüksek fırınlarda, demir imalatı esnasında meydana gelen cürufun birden soğutulması ardından da granüle hale getirilmesiyle elde edilen yan bir üründür. $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ minerallerinden meydana gelmektedir. Kütsel olarak bileşimin içeriğinin üçte ikisi camsı yapıda olan aktif bir bileşene sahiptir. $(\text{CaO}+\text{MgO}) / \text{SiO}_2$ kütsel oranı 1,0'i aşmaması ile yüksek fırın cürufu, puzolanik özellikteki çimentolar da ek katkı maddeleri olarak kullanıla bilinmektedir (İnt. Kyn 1).

1.4.6. Silis Dumanı

Dioksite silis dumanı (silica fume) silisyum ve ferrosilisyum alaşımlarının imalatı esnasında, saf haldeki kuvarsın kömürle beraber elektrikli ark fırınlarında indirgenme yoluyla meydana gelen silisyum dioksit olarak adlandırılmaktadır. İçeriğinde en az %85 oranında amorf silisyum dioksit bulunduran silis dumanı, puzolan olarak kullanılmaktadır. Puzolan olarak kullanılması için kızdırma kaybı %4 ü aşmamalı ve özgül yüzey alanının $15.0\text{m}^2/\text{g}$ ' den de fazla olmalıdır (İnt. Kyn 1).

1.4.7. Pişmiş Şist

Pişmiş şist, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik fırınlarda doğal şistlerin kızdırılması ile elde edilmektedir. Bileşenleri, doğal haldeki şistin mineral yapısına bağlı olarak dikalsiyum silikat (C_2S), monokalsiyum alüminat (CA) içerirken, puzolanik reaksiyonlara girme özelliğine sahip olan silisyum dioksitte bulunmaktadır.

Puzolonik özelliklerinden başka, ince olarak öğütülen pişmiş şistler, kimyasal yapısından dolayı portland çimentolarına benzer yüksek hidrolik özelliklerine sahiptir (İnt. Kyn 1).

1.5. Çimento Üretiminde Kullanılan Ergitici Maddeler

İnorganik malzemelerin imalatındaki en önemli aşama sinterlemedir. Bu süreçte, tüm malzemelerin özelliklerini belirleyen mikro yapılar bu aşamada meydana gelmektedir. İyi yapılmış bir sinterleme, çimento kalitesindeki birçok avantaja sebep olması açısından büyük önem taşımaktadır (Yeğinobalı ve Ertün, 2004).

Çimento imalatında CaF_2 ve NaF gibi florürler sinterlenme sıcaklığını düşürmek amacıyla kullanılırken, amaçlanan bir sinterleme özelliği, genellikle az miktarda sisteme eklenen sinterleme yardımıyla yapılmaktadır (Yeğinobalı ve Ertün, 2004).

1.5.1. Kalsiyum Florür ve Özellikleri

Fluorit, saf halde %51,1 kalsiyum ve %48,9 florür oranlarında kalsiyum florür bileşiminde bulunmaktadır. Asıl elementi florür olan fluoritin uluslararası ticarete "fuorspar" adıyla kullanılmaktadır. Saf fluorit kuvars, barit kalsit, galenit, sfalerit, siderit, sölestit, kalkopirit ve birçok diğer sülfür mineralleri ile beraber bulunmaktadır. Sedimanter, metamorfik ve magmatik kayalar arasında hidrotermal damar, dolgu ve metaşematik yataklar şeklinde meydana gelmektedir. Kristal yapıya sahip olduğu zamanlarda, genel olarak renksiz halde bulunmasına rağmen, mor, sarı, mavi, yeşil, gül rengi, kırmızı, mavimsi ve morumsu siyah ve kahverengi gibi renklerde de karşımıza çıkmaktadır (Çizelge 1.3) (İnt. Kyn 1).

Çizelge 1.3. CaF_2 'ün özellikleri (İnt. Kyn 2).

Kimyasal Bileşimi	CaF_2
Yoğunluğu	3.18.103 kg/m ³ (katı)
Kristal Sistemi	Kübik
Sertlik	4
Özgül Ağırlık	3.2
Erime Noktası	1402 °C
Dilinin	{111} Mükemmel

Çoğunlukla hidrotermal maden yataklarında oluşan bir mineral olan kalsiyum florür, sedimanter kaya boşluğunda, pnömatolitik yataklarda, Alpin tipi damarlarında, çökellerde veya çok ender olarak pegmatitlerde oluşumları görülmektedir (İnt. Kyn 1).

1.5.2. Sodyum Florür ve Özellikleri

Çizelge 1.4. NaF' ün özellikleri (İnt. Kyn 3).

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

1.6. Mineral Katkıların Etkileri

Farklı mineral katkıları ve bu katkılarla üretilen çeşitli çimento türleri TS EN 197-1'de genişçe yer verilmektedir. Hedeflenen çimento üretimi için kullanılan uygun özelliklere sahip mineral katkıları, ekonomik, teknik ve çevresel açıdan birçok avantaj sağlamaktadır (Yeğinobalı ve Ertün, 2004).

Ek mineral katkıları çoğunlukla klinkerin elde edilmesinde sonra, klinkerli karışıma öğütülerek eklenmektedir. Bu da çimento üretiminde çok daha az hammadde kullanımı ve enerji tasarrufu sağlamaktadır. Katkı maddeleri endüstriyel bir atık olan sera gazının da daha az açığa çıkmasa sebep olup, çevresel faydalarını göstermektedir (Yeğinobalı ve Ertün, 2004).

Çimentoların su ile karıştırılması sonucunda kalsiyum silikat, bağlayıcı özellik taşıyan kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) jelini oluşturmaktadır. Bu oluşumun sonucunda bir miktar (CH) kireç hidratı açığa çıkmaktadır. Kalsiyum silikat erken mukavemet kazanımına ve hidrasyon ısını arttırırken, çok daha kireç açığa

acıkmaktadır. Kalsiyum alüminatlar da jel oluştururken hidrasyon ısını yükseltip sülfata karşı direnci düşürmektedir (Yeğınobalı ve Ertün, 2004).

Katkılı çimentonun hidratasyonu ve özellikleri, katkısız çimentolara göre farklıdır: Karma oksitlerde C_3A azalmasıyla, sülfata karşı gösterilen direnç yükselirken, C_3S ve C_3A azalmasından kaynaklanan hidrasyon ısı ve erken mukavemet kazanımı azalmaktadır. C_2S ve C_3S azalmasıyla açığa çıkan CH miktarının azalması sülfat direnci ve mukavemetini yükseltmektedir.

Puzolanik özellikler gösterdiği kabul edilirse katkı, kalan CH' ı zamana bağlı olarak yeni oluşan puzolanik C-S-H jeline dönüştürüp, gözeneklerin kapanmasına sebep olacaktır. Bu da zamana bağlı olarak mukavemet ve dayanımda artışa sebep olacaktır. Genel olarak, katkılı çimentoda bağlayıcı jeller artış göstermekte, CH ve gözeneklilik ise azalmaktadır (Yeğınobalı ve Ertün, 2004).

Elbette bu genel özellikler klinker ve katkı özelliklerine göre farklılık gösterebilmektedir. Puzolanik özellik göstermeyen bazı katkılar, ince öğütölmeleri halinde, betonda harç ve gereksinimini azaltıp hidrasyon hızında artışa sebep olduğu ve gözeneklerin tıkanmasıyla mukavemeti arttırdığı görölmektedir. Çimentoya eklenen katkılar

- Ekonomik ve enerji tasarrufuna
- Doğal kaynaklarının ve çevrenin korunması
- Sera gazlarının azalması
- Hidrasyon ısının düşmesi
- Çimentoda işlenebilirliğin daha kolay sağlanması, dayanıklılıkların ve dayanımın sürelerinde artış olması gibi belirli konularda fayda sağlamaktadır. Erken dayanımlara karşı çimentonun daha küçük parçalara öğütölmesi ya da klinkerin özelliklerinde değişiklikler sağlayarak çözüm sağlanabilmektedir (Yeğınobalı ve Ertün, 2004).

1.7. Çimentonun Kimyasal Bileşimi

Portland çimentosu içeriğinde bulunan kimyasal bileşenlerin miktarına göre değişiklik göstermektedir. Tipik bir Portland çimentosunun kimyasal içeriğini ve çeşitliliğinin kombinasyonunu Çizelge1.5 'te gösterilmektedir.

Beyaz Portland çimentosunun kimyasal analizi ile sülfata karşı dayanıklı olan portland çimentosununkine değinilmiştir. Tabloda 'da görüldüğü gibi her iki çeşit çimentolarda da tipik Portland çimentosunun içeriğinden farklı olarak bulunan bileşenlerde gösterilmektedir. Bu çimentoların sahip olduğu karakteristik özellikleri bu kimyasal bileşenler vermektedir (Çimento ve Yan Mamulleri Sanayi Holding A.Ş. 1989).

Çimentonun kimyasal içeriği, çimentoya özelliğini veren faktörler olup silikat modülü, alüminyum modülü, kireç doygunluk faktörü (KDF) ve kireç bağlama faktörü(KBF) olarak genelleyebilir.

- Çözünmez Kalıntı (C.K): asitle çözünmeyen maddeler olan kalıntılar genel olarak eklenen alçıtaşıdan meydana gelir. Çözünmez kalıntı oranı %1.5ten fazla olmamalıdır.
- Magnezyum Oksit: Çimentoda içeriğinde yer alan magnezyum oksitin miktarı %4' ü geçmemelidir
- Kükürt Trioksit (SO_3): Çimento bulunması gereken kükürt miktarı SO_3 olarak, C_3A %7' den fazla ise %3' ü, C_3A %7 ya da daha az miktarda ise %2,5' ten fazla olmamalıdır.
- Kızdırma Kaybı (KK): Kızdırma kaybı oranı %4' ü aşmaması gerekmektedir (Çimento ve Yan Mamulleri Sanayi Holding A.Ş. 1989).

Çizelge 1.5. Adi, beyaz ve sülfata dayanıklı Portland çimentosunun kimyasal analizi (Çimento ve Yan Mamulleri Sanayi Holding A.Ş. 1989)

	NPC	Beyaz PC	S.M.P.C
	%	%	%
SiO ₂	20.70 (18,0-24,0)	22.50	20.50
I.R (C.K)	0.50(kadar- 1,5*)	0.10	0.20
Al ₂ O ₃	5.75 (4,0-8,0)	4.50	3.75
Fe ₂ O ₃	2.50 (1,5-4,5)	0.30	5.50
Mn ₂ O ₃	0.50 (0.03-0.50)	0.03	0.05
TiO ₂	0.30 (0.20-0.40)	0.33	0.30
P ₂ O ₅	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 ₃	2.75 (1,5-3,0*)	2.50	2.20
L.O.I	1.50 (kadar-3,0*)	1.50	1.50
K ₂ O	0.60 (0,1-1,5)	0.10	0.40
Na ₂ 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 ₃ S*	45.1	55.8	63.4
C ₂ S	25.3	22.4	11.0
C ₃ A	11.0	11.4	0.6
C ₄ AF	7.6	0.9	16.7
Serbest Kireç	2.0	2.5	1.0
*BS Spesifikasyon Limiti			
L.O. I: Kızdırma Kaybı			

1.8. Çimento Modülleri

Portland çimentosunun gerek fiziksel özellikleri gerekse dayanıklılık değerleri fırına beslenen farinin belirli oranlarda karıştırılan kimyasal bileşimleriyle doğrudan alakalıdır. Klinkerler içeriğinde var olan temel bileşenler arasındaki oran kireç doygunluk faktörü, LSF” gibi modüllerle kontrol edilmektedir. Bu modüllerle, LFS farin karışımının hazırlanma evresinde daha önemli bir şekilde incelenmektedir (Kavas, 2005).

1.8.1. Silikat Modülü

Bu modül, toplam Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içindeki SiO_2 ’nin ağırlık olarak oranını vermektedir. Silika modülü 1,9 ile 3,2 değerleri arasında değişmektedir fakat en uygun değerler 2,2 ile 2,6 arasındadır. Silika modülünün artması, klinkerin pişebilirliğini ters yönde etkiler, çimentonun prizlenme süresini ve donmasını yavaşlatır. Silika modülünün azaltılmasında ise pişebilirlik artar. Silika modülü aşağıdaki formül ile hesaplanır (Kavas, 2005).

$$\text{Silikat Modülü} = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3) = S/R$$

Bileşiğin içeriğinde bulunan silis yüzdesi, alüminyum oksit ve demir oksitin toplam oranı ile ifade edilmekte olan silikat modülüne göre ideal bir değer vermek mümkün değildir. Karışımdaki silikat modülün fazla olması klinkerin pişirilmede zorlaşmasına, kullanılan yakıt miktarının artmasına, sinterleşmenin gecikmesiyle çok daha yüksek sıcaklıkta pişirmeye neden olmaktadır (Yalçın ve Gürü, 2006).

Düşük farinli silikat modülleri ise, sinterleşmenin çok daha kolay olması ve daha kolayca anzast oluşturabilmesidir, bu da erken mukavemet geliştirme ve hızlı sertleşen çimento imalatı için uygun olmaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

Silikat modülünün ana etkisi klinkerleşme esnasında oluşan ısıda mevcut sıvı faz miktarının üzerinde olmaktadır. S/R oranı düşük olanlarda sıvı faz miktarı fazlayken, S/R oranı fazla ise sıvı faz miktarı az olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu oranın arttırılmasıyla sıvı miktarı azaltıla bilinirse, silikat oranı yükselecek ancak sabit LFS içinse alit miktarın yükselmesiyle sonuçlanacaktır (Çimento ve Yan Mamulleri Sanayi Holding A.Ş. 1989).

1.8.2. Hidrolik Modül

İdeal kalitedeki çimentonun hidrolik modülü yaklaşık olarak 2 civarındadır. 1.7'den az olan hidrolik modül, yeterli mukavemete sahip değilken, 2.4'ten fazla olan hidrolik modül yüksek alüminyum çimento olarak dengesizlikle sonuçlanmaktadır. Hidrolik formül hesaplaması aşağıdaki gibidir (Kavas, 2005).

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

Portland çimentosunun içeriğinde var olan bazı özelliklere sahip oksit olan kireç oranı ile asit özellikli oksit olan silisyum dioksit, alüminyum oksit ve demir oksit oranları arasında hidrolik modül bağı bulunmaktadır.

Genel olarak hidrolik değerin az olduğu çimentolar, dayanıklılık açısından yetersizdir. Ancak hidrolik modülün yüksek olduğu çimentolarda klinkerin pişme sıcaklığının yükselmesine bağlı olarak hidrasyonu ısı ve özellikle başlangıç mukavemetinde artış görülecektir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.8.3. Alüminyum Modülü

Alüminyum modülü çimento içeriğindeki alüminyum oksit yüzdesiyle demir oksit yüzdesinin oranlanması olarak ifade edilmektedir. 1,5 ile 2,5 arasında değişmekte olan bu oran yüksek alüminalı çimentolar için 2.5ten fazla iken düşük alüminalı çimentolar içinse 1.5ten daha az olmaktadır. Aşağıda Alümina modülü hesaplaması için kullanılan formül gösterilmektedir (Kavas, 2005).

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

Klinker bileşiklerinin düşük sıcaklıklarda oluşumu, alüminyum modülünün düşük olmasıyla bağlantılıdır. Daha düşük sıcaklıkta oluşan klinker için fırın ısınmasında kullanılan yakıt miktarı azalacaktır bu da yakıtta tasarruf olması ile avantaj sağlamaktadır (Kavas, 2005).

Klinker bileşiklerinin oluşumunda yalnızca tetrakalsiyum alüminoferrit içinde bulunan demir oksit kolaylaştıran etki sağlamaktadır. Hammadde içeriğinde düşük alüminyum modülü varlığında, yüksek oranda demir oksit bulunması ile klinkerin sert ve yüksek yoğunlukta oluşmasına sebep olmaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.8.4. Kireç Doygunluk Faktörü (LSF)

Klinkerde bulunan kireç miktarı, efektif kireç ile klinkerde olan maksimum kireç miktarının oranlanması ile hesaplanmaktadır. 0,80 ile 0,95 arasında değişen kireç doygunluk oranı teknik olarak kabul görülmektedir (Kavas, 2005).

Teorik açıdan bileşiğinde bulunması gereken CaO miktarı teorik açıdan hesaplanabilmektedir. Klinkerde bulunan kireç doygunluğu, çimento içeriğinde bulunmakta olan tüm silisyum dioksitin C_3S olarak, tüm demir oksitin eşit miktarda alüminyum oksit ile C_4AF olarak ve yükselen alüminyum oksitin ise C_3A olarak bağlandığı var sayılması ile gerçekleşmektedir. Bu varsayımlara göre çimento içeriğindeki silisyum dioksit, alüminyum oksit ve demir oksit ile bağlanmakta olan, maksimum değerdeki kalsiyum oksit teorik açıdan hesaplanabilmektedir.

0.64'den küçük olan alüminyum modülü, bir diğer açıdan eğer $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$ ise tüm Al_2O_3 , klinkerde C_4AF olarak bulunmaktadır. Buna bağlı olarak klinker içeriğinde bulunması gerekli olan maksimum kireç ile kireç doygunluk dereceleri için aşağıdaki formül kullanılabilmektedir (Kavas, 2005).

$$\text{CaO}_{\text{max}} = 2.8\text{SiO}_2 + 1.1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.70\text{Fe}_2\text{O}_3$$

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

Hammadde bileşiğindeki CaO miktarı oldukça önem taşımaktadır bu yüzden yapılacak hesaplamalar dikkatlice yapılması gerekmektedir. Hammadde karışımlarındaki kireç doygunluk derecesi eğer fazla ise, pişirmek için gerekli olan yakıt ihtiyacı artacaktır. Malzemelerin zor pişirilmesi, çimento içeriğindeki serbest haldeki kireç miktarının fazla olup, ilk zamanlardaki mukavemeti ise yüksektir. Düşük kireç doygunluk derecesi olan hammadde karışımlarındaysa, pişirilme kolaydır ancak C₃S fazı az iken C₂S fazının çok daha fazla olması mukavemette düşüklüğe sebep olmaktadır. 90 ile 98 arasında değişen kireç doygunluk derecesi aranan idealliktedir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.9. Klinkerin Mineralojik Bileşimi

Doğada asla saf halde bulunmayan kalker ve kil Portland çimentosunun ana hammaddeleridir. Klinker bileşiminde yer alan birçok yabancı ek maddeler kalker ve kilin içeriğinde bulunmaktadır. Bu sebeple Portland çimentosunun neredeyse %90 bileşeninde bulunan CaO, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ ten başka, MgO ve SO₃, alkali oksitleri gibi hidrasyon özelliği taşımayan minör bileşenlerde yer almaktadır.

Portland çimentosunun kimyasal bileşiminde yer alan oksitlerin yüzde oranları aşağıdaki tabloda belirtilmiştir (Çizelge 1.6.) (Yalçın ve Gürü, 2006).

Çizelge 1.6. Tipik Portland çimentosunun kimyasal analizi (Yalçın ve Gürü 2006)

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

CaO, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ gibi temel bileşenler klinkerin meydana gelmesi esnasında birbirleri ile farklı oranlarda tepkimesi sonucu klinker bileşikleri olarak isimlendirilen trikalsiyum silikat (C₃S), dikalsiyum silikat (C₂S), trikalsiyum alüminat (C₃A) ve tetrakalsiyum alüminoferrit (C₄AF) fazlarını oluşturmaktadır. portland çimentosunun genel olarak 5 fazı bulunmaktadır.

- a) Alite : C₃S
- b) Belite : C₂S (α) türü
- c) Felite : C₂S (β) türü
- d) 3CaO.Al₂O₃:C₃A
- e) Celite (veya ferritik faz): C₄AF

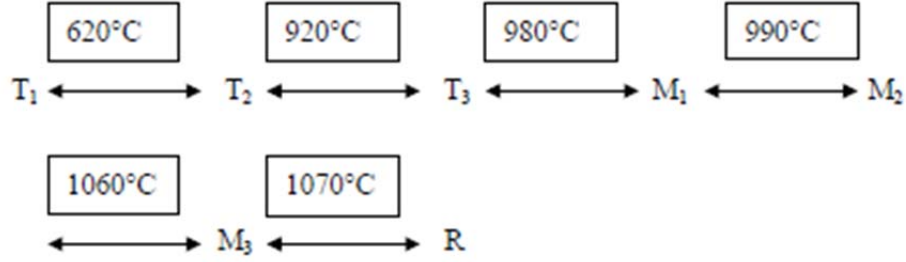
Tüm bu fazların çimento üzerindeki priz etkisi ve mukavemet kazancı farklılık göstermektedir. Çimentonun yapısının daha iyi anlaşılabilmesi için bu fazların kimyasal karakterlerinin daha detayla incelenmesi gerekmektedir (Yalçın ve Gürü, 2006).

1.9.1. Kalsiyum Silikatlar

Dört farklı kalsiyum silikat Silisin (SiO_2), kireç (CaO) ile bileşiminden meydana gelmektedir.

- **Kalsiyum Monosilikat:** CaO.SiO_2 doğada “wollastonit” adıyla bilinen CaO.SiO_2 minerali, farklı allotropik hallere sahiptir. Bu bileşik, ince halde öğütülmesi sonucunda bile, su ile tepkimeye girer priz yapmamaktadır.
- **Trikalsiyum Disilikat:** $3\text{CaO}.2\text{SiO}_2$ monoklinik özelliğe sahip olan bu bileşen, priz yapmamaktadır buda bileşene hidrolik bağlayıcı özelliği kazandırmamaktadır.
- **Dikalsiyum Silikat:** Klinker içinde trikalsiyum silikattan sonra en fazla bulunan bu bileşik 2CaO.SiO_2 'dir. Doğada dört farklı allotropik hali mevcuttur. En önemli değişimi (β) silikatının (γ) silikatına tek yönlü olan bir değişimdir. Bu değişimde geri dönüşüm olanaksızdır yani (β), (γ) haline dönüştükten sonra, (γ) 'nın yine (β) dönüşümüne girmesi mümkün değildir. Klinker üretiminde bu özellik çok değerlidir çünkü sadece (γ) silikatı priz yapmamaktadır. Buda klinkerin içindeki (γ) silikat miktarının fazla bulunmaması gerekmektedir. Çözüm olarak fırın pişme bölgesinden çıkmakta olan klinker içerisindeki dikalsiyum silikatın (β) kristal yapısından (γ) kristali yapısına dönüşümü oluşmadan sıcaklığının ani olarak birden düşmesi sağlanmaktadır. C_2S 'in hidratasyon tepkime hızı C_3S 'in hidratasyonuna kıyasla çok yavaş kalmaktadır.
- **Trikalsiyum Silikat:** En önemli klinker bileşenlerin başında gelen 3CaO.SiO_2 oda sıcaklığından 1100°C aralığında 6 farklı allotropik kristal yapısı bulunmaktadır En özel klinker bileşeni olmasının sebebi 6 farklı allotropik yapıya sahip olan kristallerin hepsi, su ile reaksiyonu sonucu priz yapabilmektedir. Döner fırınlarının sinterleme bölgesinde C_3S oluşumundan sonra soğumaya bırakılan trikalsiyum silikat, 1050°C de

monoklinik kristal yapıya sahiptir. Düşen sıcaklık ile triklinik ve rombohedral yapılardaki kristallere dönüşebilme özelliğine sahiptir. (Şekil 1.1.) (Yalçın ve Gürü, 2006).



Şekil 1.1. Trikalsiyum silikatın allotropik dönüşümü (T: Triklinik; M: Monoklinik; R: Rombohedral) (Odler, 2000).

1.9.2. Kalsiyum Alüminatlar

Döner fırınlarda yüksek sıcaklığa maruz kalan alüminin (Al_2O_3)'nin kireçle (CaO) birleşimi farklı özelliklerdeki kalsiyum alüminatlar oluşmaktadır. Klinkerlerin birleşimi sonucunda dört farklı türde kalsiyum alüminat bulunmaktadır (Yalçın ve Gürü, 2006).

- **Trikalsiyum Penta Alüminat:** 1450 °C de meydana gelen C_3A_5 suyla tepkimeye girmesi sonucunda priz yazabilme özelliğine sahiptir. Prizle beraber oluşan hidrasyon ürünü oldukça yavaş bir halde dayanım kazanmaktadır.
- **Monokalsiyum Alüminat:** diğer adıyla CA, suyla çok hızlı tepkimeye girerek sertleşme gösterip erken ve yüksek mukavemet kazanmaktadır. Alüminat çimento içerisinde en hızlı priz yapan fazdır.
- **Pentakalsiyum Trialüminat:** C_5A_3 'tetüm diğer alüminat fazları gibi su ile tepkimesi sonucu priz yapmaktadır.

- **Trikalsiyum Alüminat:** C_3A klinker bileşimlerinde en sık görülen bu alüminat fazı, çimentonun prizlenme sürecinde çok önemli role sahiptir. Trikalsiyum alüminatın sahip olduğu yüksek kimyasal enerji, su ile hızla tepkimeye girip çözelti haline geçmesine sebep olmaktadır. Çözeltiye geçmiş olan trikalsiyum alüminat, priz zamanını ayarlamak amaçlı çimento içerisine eklenmiş halde bulunan kalsiyum sülfatla tepkimeye girmesi sonucu klinker tanelerinin yüzeylerinde kabuğumsu bir tabaka oluşturur. Oluşan bu tabaka klinker tanelerinin suyla çözünme hızını kontrol altına almaktadır. Bu önemli rolü sebebiyle trikalsiyum alüminat çimento bileşeninde yer alması gerekmektedir. Maalesef bu bileşiğin sülfat korozyonuna sebep olmasından dolayı çimento içeriğinde miktarca çok olması istenmemektedir ve ayrıca bu bileşik mekanik dayanım açısından pek etkili değildir (Yalçın ve Gürü, 2006).

1.9.3. Tetrakalsiyum Alüminoferrit

Klinkerin hammaddesi arasında bulunan maddelerin ikişer ikişer birbirileriyle bir araya gelerek meydana gelmekte olan klinker, belirli bir sıcaklıkta ortam içerisindeki iki maddeden fazla, üç elemanın birleşmesi sonucunda oluşmaktadır. Klinkerin önemli bileşiği olan tetrakalsiyum alüminoferrit (C_4AF) hidratasyonu C_3A 'nın hidratasyonuna benzemektedir. Ancak C_3A ya göre yavaş süren bir hidratasyondur. Mekanik dayanıma olan katkısı ise oldukça az olmaktadır (Yalçın ve Gürü, 2006).

1.11. Çimento Üretim Süreçleri

1.11.1. Hammadde Karışımının Hazırlanması

Ocaktan imal edilmiş olan hammaddelerin kırıcılarda belirli işlemlere tabi tutularak tane boyutları küçültülüp inceltilir.

Ana bileşenlerin kireç ve silis olduğu farin, çimento hammaddelerinin belirli bir oranda karıştırılmış halidir. Bundan başka alümin ve demir oksit içerirken, çok

daha az miktarda da magnezyum ve alkali oksit gibi başka maddelerde yapısında bulundurmaktadır (Yeğınobalı ve Ertün, 2004).

Kireç (CaO) çoğunlukla kalker ya da marn gibi kalsiyum karbonat içeriğine sahip kayalarından ortama girmektedir. Silis (SiO₂) ise kilden ortama girebilmektedir. Ek olarak ilave edilebilen alümin ve demir oksit ise, ayrıca kilden de ortama girebilmektedir (Yeğınobalı ve Ertün, 2004).

Farin fırında pişirilme prosesinde oksitler ilk olarak serbest haldeyken, sıcaklığın yükselmesiyle aralarındaki yeni bileşik oluşumu meydana gelmektedir. Bazı formüllerle kontrol altında tutulan farin bileşimi, kireç miktarındaki yeterlilik ve hammadde için yeterli oranda birleşmesi çok önem taşımaktadır (Yeğınobalı 2004).

1.11.2. Farin Değirmeni

İdeal bir şekilde ısıtılıp kalsine olabilmesi için, hammadde karışımı olan farin iyice öğütülmesi gerekmektedir. Öğütme sürecinde kullanılan değirmenler özel olup düşey ya da yatay bilyalı olanları tercih edilmektedir (Yeğınobalı Ertün, 2004).

1.11.3. Farinin Sinterlenmesi

Çimento üretimi sırasındaki önemli olan aşamalardan biri farinin sinterlenmesidir. Sinterleme aşaması aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

1. Çimentonun üretildiği fabrikalarda farin enerjisinden tasarruf sağlanması amacıyla fırın içerisine koymadan ilk önce ön aşama yapılarak bir ısıtma işlemi uygulanır. Yüksekliği 60 metreyi geçen ön aşamanın yapıldığı kulelerde seri şekilde bulunan siklonlar farin tanelerinin fırın içerisine gelmekte olan sıcak egzoz gazlarının içerisinde savrulma gerçekleşerek ısınmış olurlar ve bir kısmı kalsine olmuş olur.

2. Birkaç ön ısıtıcının kule kısmını alt kısmında ve döner fırının öncesinde bir ön kalsinasyon bölmesi bulunmaktadır. En son siklon aşaması sırasında bu bölmeye sıcak bir hava ve yakıt ile beraber girmekte olan farin tanelerinin kalsinasyon, hammaddelerinden CO₂'in ayrıştırılma işleminin, %95'e kadar olan kısmı tamamlanabilmektedir.
3. Döner fırını dünya genelinde endüstri tesisleri içerisinde bulunmakta olan en büyük proses elemanı şeklinde sunulmaktadır. Çapı 3-7 m, uzunluğunda, 50-75 metreye kadar uzanmış olan 50 mm kalınlıktaki çelik sac maddesinde yapılmış olup, refrakter tuğla ile astarlanmış uzun bir boru şeklindedir. Ortalama olarak %3-4 eğimi olan ve monte edilebilen fırının dakika içerisinde 1,5-4 devir yapması sağlanarak dönme işlemi uygulamaktadır. Ön ısıtıcı kısmından gelmekte olan ürünün fırına yukarı uç bölgesinden girmesi sağlanarak ve fırın ile birlikte dönmesi sonucu sıcaklığın artış gösterdiği kısımlarda, alt uç kısmında alev yönünde ilerlemektedir. Bunun yanı sıra geri kalmış olan CO₂'de üründen ayrılmaktadır.
4. Döner fırındaki alt bölmede toz kömür, doğal gaz, fuel oil gibi yakıtlar yakılarak alevin oluşmasını sağlanmış olduğu boru bulunmaktadır. Alev borusunun içerisinden çıkmakta olan beyaz kor şeklindeki alevin ısısı 1870 °C'ye kadar ulaşmaktadır. Bu kısımdaki sıcaklığın en fazla olduğu bölgede 1480 °C'ye varan kalsine ürünün belirli bir kısmının eriyip sıvılaşma meydana gelmeye başlar, ince tanelerin bir araya gelerek yapışık daha büyük boyuttaki klinker tanelerinin oluşmasını sağlar. Fırının alt ucundaki kısımdan çıkan klinker üstünde belirli bir soğutma aşaması uygulanmaktadır (Yeğinobalı, 2004).

1.11.4. Döner Fırın Kimyası

Döner fırında çimento içeriğinde bulunan kireç, silis ve alümin hammaddeleri sıcaklığın yükselmesi ile ilk olarak serbest safhaya geçip, daha sonra

kendi içlerinde birleşerek yeni bileşiklerin oluşmasını sağlamaktadırlar. Kristal yapıdaki suyun buharlaşması, kilin ayrışması ve CO_2 'nin kalkerden ayrılması, ön ısıtma evresinde fırının en üst bölgesinde meydana gelmektedir. Fırının daha aşağısındaki sıcaklık bakımından daha yüksek olan bölgelerinde kalsinasyon meydana gelmektedir. Serbest hale geçen CaO kilden ayrılmış olan SiO_2 ve Al_2O_3 birleşmesiyle kalsiyum ve kalsiyum alüminatları oluşturmaktadır (Yeğinobalı, 2004).

1.11.5. Döner Fırından Sonraki Süreç

Yaklaşık 1300 °C'deki fırınlarda oluşan klinkerler, bu safhada klinkerlerin soğuması ve ortama sıcaklığının kazanımı süreci incelenmektedir (Yeğinobalı, 2004).

İmalatın diğer aşamalarından önce klinkerlerin soğutulma safhasına geçilmesi gerekmektedir. Klinkerin soğutulma aşamasında kullanılan teknik ızgara plaklarda yavaş bir şekilde yürüyen klinker taneleri üzerine basınçlı hava üflemeyle gerçekleştirilmektedir (Yeğinobalı, 2004).

Klinker imalatı için ihtiyaç duyulan enerji miktarı, ortamdan kazanılmış olan ısı enerjisinin yaklaşık olarak 3 katıdır. Klinker soğutucusundan açığa çıkan sıcak hava yine fırın sıcaklığının yükselmesinde ve ön kalsinasyon işlemlerinde kullanılmaktadır. Kazanılan sıcak hava, hammadde kurutmak, sıcak su sağlamak ve yapıların ısıtılması gibi diğer işlemler içinde kullanılmaktadır (Yeğinobalı, 2004).

1.11.6. Klinkerden Çimento Geçiş Süreci

Soğutuculardan çıkarılan klinkerler çimento imalatında bir ara üründür. Klinkerlerin belli bir oranda kalsiyum sülfat ile öğütülerek oluşmaktadır. Bu oluşumda yer alan öğütülme işlemi direk fabrikada ya da diğer başka öğütme tesislerinde gönderilerek yapılabilir (Yeğinobalı, 2004).

Ortalama 2 cm çapa sahip olan klinker tanecikleri, çimento taneleri inceliğinde öğütülme işlemine girmesi gerekmektedir. Çimento tanecikleri genel

olarak ortalama 40 mikrodan düşük ve 15-20 μ (0,0015-0,0020 cm) arasında değişmektedir. Bu safhada klinker taneciklerinin 1000 kat daha küçültülmesi amaçlanmaktadır.

Bilyeli değirmenler çoğunlukla Klinker ve alçının öğütülme aşamalarında kullanılmaktadır. 3 metre çapındaki çelik silindir şekline sahip değirmenler, yüksek alüminyum çimentolarının yaklaşık üçte birini kaplayan çelik ezici bilyelere doldurulmuş bölmelerden oluşmaktadır. Silindir dönmeye başladığında klinkerler ezici bilyelere çarpılmasıyla ufalanmaktadır ve son bölmeye ulaşan klinkerler amaçlanan inceliğe sahip olmaktadır. Öğütme safhasında değirmenin içerisine verilen basınçlı su sıcaklığın artmasını engellemektedir (Yeğinobalı, 2004).

Öğütme aşamasındaki klinkere kütlece %3-5 oranında değişen kalsiyum sülfat eklenmektedir. Bu işlemin amacı çimento ile suyun karıştırılmasıyla ortaya çıkan tepkimelerin ve sertleşme aşamasının kontrol altına alınması için gereklidir. Son zamanlarda öğütmeyi kolaylaştırmak amaçlı başka kimyasallar da bu safhada klinkere eklenmektedir (Yeğinobalı, 2004).

Bu yolla üretilen Portland çimentonun ilk aşaması olan kalsiyum sülfat ve klinkerin birlikte öğütme esnasında ya da öğütüldükten sonra bazı ek mineral katkıların eklenmesi ile farklı tipte ve çeşitlilikte çimentoların imalatı mümkün olmakta ve gün geçtikçe daha da gelişmekte olan bir uygulama olarak yer almaktadır (Yeğinobalı, 2004).

1.11.7. Çimentonun Hidratasyonu

Çimentonun su ile karıştırılması sonucunda hidrasyon meydana gelmekte ve kimyasal tepkimelerin devam sürecinde çimento hamurunda ‘priz’ olarak adlandırılan sertleşme oluşmaktadır. Belli bir süreden sonra Çimento hamurunun tamamı katılaşmaktadır. Prizin başlamasına kadar çimento hamuru, harcı ya da beton taze halde olmaktadır, bir diğer isimle ‘plastik’ yapıdadır. Çimentonun şekillenme ve kalıplanmanın oldukça kolay olduğu bu yapıda, betonun karıştırılma, taşlanma, kalıplara yerleşme daha sonrada sıkıştırılarak düzenlenme evresinde bu

aşamada meydana gelmektedir. Bundan dolayı priz başlangıç süreçlerinin ortalama 45-60 dakika sürdüğü bilinmektedir.

Hidratasyon tepkimelerinde ısı açığa çıkmaktadır dolayısıyla çimento hamuru, harç ve betonlardaki iç sıcaklıkta yükselmektedir (Yeğinobalı 2004).

1.11.8. Çimentoda Priz

Çimento klinkerinin tek başına öğütülmesi ardından su ile karıştırılması sonucunda C_3A hemen tepkimeye girmekte ve C_3S ünde reaksiyona eklenmesiyle ısıda yüksek bir artış görülebilmektedir. Sertleşmenin hemen ardından donma oluşmaktadır ve ‘ani priz’ olarak adlandırılmaktadır. Portland çimentosunun üretiminde klinker ile alçı taşının karıştırılarak öğütülmesinin amacı ‘ani priz’ oluşumunun önüne geçerek, sertleşme tepkimeleri kontrol altında tutulmaktadır. Suyla karıştırılan çimentoda aşağıdaki iki olay meydana gelmektedir (Çimento ve Yan Mamulleri Sanayi Holding A.Ş., 1989).

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

Çözelti içerisindeki kalsiyum sülfat ve kalsiyum alüminat hidratları ani bir tepkimeye girerek ettringitleri oluşturmaktadır. Ancak bu aşamada hamura dışardan su ve sülfat girmemektedir. Alkali Kalsiyum sülfat çözeltisi içerisinde kolayca çözülen ettringite, daha sonra hidratasyonu başlatmaktadır. C_3A ’ in yüzeyine toplanmasıyla, hidratasyon ilerlememektedir. Daha sonra ettringite tabakasındaki suyu difüzyon hızı, reaksiyon hızına bağlı olarak etkin hale gelmektedir. Bu yolla hızlı donmalar engellenip tepkime hızı ise kontrol altında tutulmaktadır (Çimento ve Yan Mamulleri Sanayi Holding A.Ş., 1989).

Bu aşamadaki tepkimelerle hidratasyon suyu tutulmakta, Çimento/su bileşimi katılarak donmaktadır, daha sonra ise, C_3S ’ın dâhil olmasıyla

hidratasyon başlamaktadır ve karışım dayanım kazanmaktadır. Eğer eklenen alçıtaşı oranı çimentoda var olan C3A' a göre çok az ise hızlı donmaya karşı bir yatkınlık ortaya çıkmaktadır (Çimento ve Yan Mamulleri Sanayi Holding A.Ş., 1989).

1.11.9. Çimentoda Yalancı Priz

Çimento imalatı esnasında öğütücüye alçıtaşı eklenilmekte ise, öğütme esnasında oluşan sıcaklık ve sıcak klinker kullanımından dolayı öğütücünden açığa çıkan çimento sıcaklığı 150 °C ulaşmakta, daha da yükselebilmektedir, ayrıca çimento içindeki kalsiyum sülfat ise az miktarda dehidre olmaktadır. En ideal ortamlarda 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 olarak meydana gelmektedir. Ancak genellikle tamamı hemihidrat ya da hemihidrat ile beraber hepsi dehidrate olarak çözünmektedir ve anhidrit karışımı olarak bulunmaktadır (Çimento ve Yan Mamulleri Sanayi Holding A.Ş., 1989).

Alçı taşına nazaran hemihidrat ve çözünür anhidritler suda daha çok çözünme özelliğine sahiptirler. Bu sebepten dolayı su ile karıştırılan karışım alçıtaşı açısından aşırı doymuş çözelti meydana getirmektedir. Bu şekildeki doymuş çözeltinin çözünmesiyle, alçıtaşının çözeltiden çökmesine sebep olmaktadır. Bu durumların meydana gelmesiyle çimento ham ürünün statik hidrasyona maruz kalması ile hamurdaki alçı donması veya yalancı donma meydana gelmektedir. Böyle durumlarda karıştırılarak çimentoya plastite özelliği kazandırılabilir (Çimento ve Yan Mamulleri Sanayi Holding A.Ş., 1989).

Yalancı prize sebep olan birçok başka faktörde bulunmaktadır. Çimento içerisindeki yeterli oranda hidrate edilememiş alçıtaşı karıştırma esnasında aşırı doymun halden normal hale dönüşmesi ve çökmesi meydana gelmektedir ancak karıştırma süresi kısaltılmasıyla bu problemin önüne geçilebilmektedir. Bundan başka, çimentonun fazla oranda C₃A barındırmasından dolayı ettringite' in çok hızlı oluşmasının, çözelti içindeki sülfat yoğunluğunu azaltarak yalancı prizi

engellediği görülmektedir. Tecrübe edilmiş pratiğe göre az miktarda alçıtaşı kullanılması ile C3A hidratasyonu kontrol edilememekte veya yüksek miktarda kullanılmasıyla yalancı prize sebep olmak arasında bir denge kurulması gerekmektedir (Çimento ve Yan Mamulleri Sanayi Holding A.Ş., 1989).

Yalancı prizin karıştırılma zamanlaması ile sorun çözülebilmektedir Ancak Karıştırma zamanını azaltılması ise yalancı prizin oluşma olasılığını daha da arttırdığı bilinmektedir (Çimento ve Yan Mamulleri Sanayi Holding A.Ş 1989).

Genel çözüm ise çimento öğütülme şartlarının iyi ayarlanması ve çıkış sıcaklığının olabildiğince düşük tutulmasıdır. Bu sayede iç ve dış püskürtmenin yardımıyla olabildiğince fazla miktarda alçı taşının bulunmasını sağlamaktır. (Çimento ve Yan Mamulleri Sanayi Holding A.Ş., 1989).

1.12. Dünyada Çimento Sektörü

Global çimento üretimi 2014 yılında yapılan istatistiklere göre, 2013 yılına nazaran 4,3 milyar ton seviyesine ulaşarak, ivmeli bir artış göstermektedir (Çimento Sektörü, 2015).

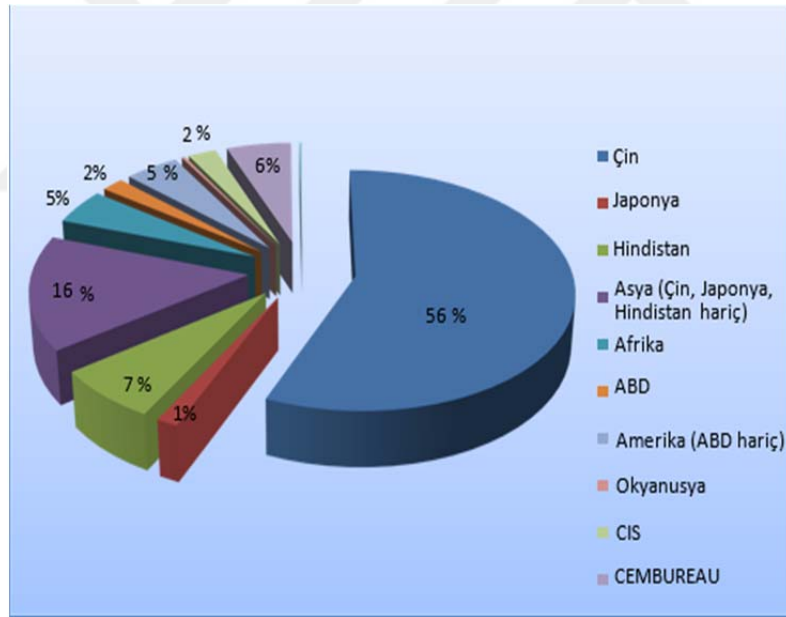
2014 yılı istatistik rakamları temel alınarak dünyadaki çimento imalatının yüzdelik oranları ülkeler ve bölgelere göre dağılımı gösterilirken, tablo2,1 ülkelerde ve bölgelerde imalatı yapılan çimentonun yüksek alüminyum çimento imsel ölçümleri milyar ton bazında yer verilmektedir. Buna göre;

- Global çimento imalatının %56'sını, yani 24 295,0 milyon ton ile Çin gerçekleştirerek, lider çimento üreticisi unvanını taşımaktadır.
- Global çimento imalatının %7'si olan 301,0 milyon tonla Hindistan, %1 'i kapsayan 60,2 milyon ton ile Japonya yer almaktayken Asya ülkelerinde, Çin Hindistan Japonya 'dan başka küresel çimento imalat oranı %16'dır.

Bununla birlikte 2014 yılı verilerine göre, çimento sektöründeki en yüksek büyüme oranlarını gösteren ülkeler Hindistan, Arjantin, Suudi Arabistan ve Güney

Afrika Cumhuriyeti iken; en ciddi daralmayı gösteren ülke ise Endonezya'dır. G7 ülkelerinden ABD' nin %4,1, Japonya'nın %4,2, Kanada'nın ise bir önceki yıla oranla %3,2'lik daralma yaşadığı göze çarpmaktadır (Çimento Sektörü, 2015).

Global çimento tüketimine bakıldığında yapılaşma faaliyetlerinin yoğunlaştığı, gelişmekte olan bölgelerde çimento tüketiminin daha fazla olduğunu söylemek mümkündür. Şekil 1.2.'de ifade edildiği gibi kentleşme oranı ile çimento tüketimi benzer eğilimler göstermektedir. Buna göre, dünyada üretilen çimentonun %6'sı Batı Avrupa'da, %3'ü Orta ve Doğu Avrupa'da, %3 'ü Kuzey Amerika'da, %4'ü Güney ve Orta Amerika'da, %5'i Afrika'da %8'i, Hindistan'da, %5'i Orta Doğu'da, %5'i Güney Asya'da, %60'ı Kuzey Asya'da ve %1'i Avustralya'da tüketilmektedir (Şekil 1.2. Çizelge 1.7.) (Sey, 2003).



Şekil 1.2. 2014 yılı itibariyle 4,3 milyar ton olan Dünya çimento üretiminin ana üretici ülke ve bölgelere göre yüzdesel dağılımı (Sey, 2003).

Çizelge 1.7. 2014 yılı itibariyle 4,3 milyar ton olan Dünya çimento üretiminin ana üretici ülke ve bölgelere göre dağılımı (Sey, 2003)

Ana Üretici Bölge/Ülke	Üretim Yüksek Alüminyum Çimento (milyon)
Çin	24 295,0
Japonya	60,2
Hindistan	301,0
Asya (Çin, Japonya, Hindistan hariç)	666,5
Afrika	206,4
ABD	81,7
Amerika (ABD hariç)	850,0
Okyanusya	12,9
CEMBUREAU	103,2
Avrupa (CEMBUREAU hariç)	236,5

1.13. Türkiye’de Çimento Sektörü

1.13.1. Türkiye’de Çimento Sektörünün Tarihsel Gelişimi

20 000 ton/yıl kapasitesiyle, 1911 yılında İstanbul’un Darıca ilçesinde, Türkiye’nin ilk çimento fabrikası kurulmuştur. 1926 yılında İstanbul’da 14000 ton/yıl kapasitesiyle Kurt çimento fabrikası, Ankara’da ise 18.000 ton/yıl kapasiteye sahip Ankara çimento fabrikası cumhuriyet döneminde kurulmuş olan ilk çimento fabrikaları olarak tarihe geçmektedir (Metek, 2015).

Dünya ve Türk ekonomisi 1929 yılındaki ekonomik kriz ile büyük darbe almıştır, özel sermaye ve ekonomik gelişim süreçleri sektöre uğramıştır. Bunu takiben 1930 yılı ve sonra çimento fabrika kuruluşları duraklama devrine girmiş, ikinci dünya savaşının gerçekleşmesiyle küresel ekonomi çökmüş, ülkemizin kalkınması ise duraklama sürecine girmiştir. Bu durum her sektörde olduğu gibi inşaat sektörünü derinden etkilemiş dolayısıyla çimento üretiminde olumsuz açıdan

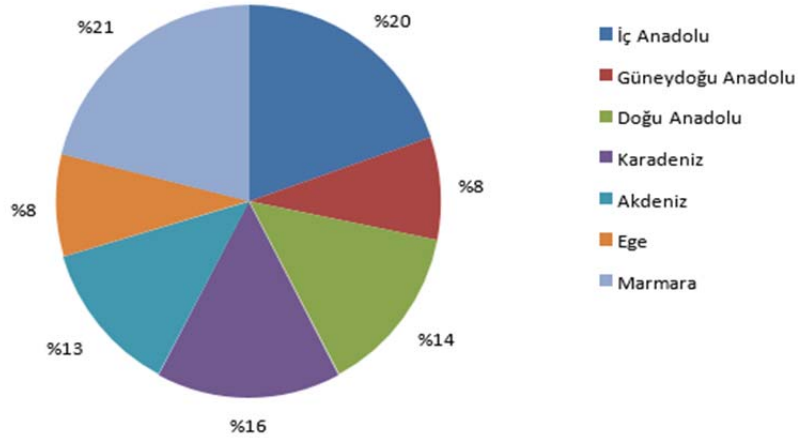
etkilemiştir. Tüm bu olumsuz süreçlerin ardından 1943 yılında %100 devlet destekli 90000 ton/yıl kapasitesindeki Sümerbank Sivas çimento fabrikası kurulurum gerçekleşmiştir (Metek, 2015).

1950-1960 yıllarında sektör olumlu yönde kalkınmaya başlamış, mevcut fabrikaların üretim kapasiteleri yükseltilmiş ve 13 yeni fabrika kurulmuştur. 1970 yılının sonlarına doğru ise çimento üretiminin yanı sıra dış ülkelere ihraç yapan konuma gelinmiştir. 1989 yılıyla başlayan çimento fabrikalarının özelleştirilme süreci, 1997 yılında sonuca ulaşmış ve %100 devlet destekli çimento fabrikaları özelleştirilmiştir (Metek, 2015).

Ülkemizde günümüz koşullarında maliyet azaltıcı modernleşme yatırımlarıyla, AB normlarında üretim yapılmaktadır. Çimento sektöründe ülkemiz tamamen yerli hammadde kullanımı gerçekleştirmekte ve bu yerli hammadde ihtiyacını da karşılayabilmektedir (Doğu Akdeniz Kalkınma Ajansı, 2015).

Ülkemizin farklı gölgelerinde 70 adet tesis bulunmakta ve bu tesisler

- 14 'ü İç Anadolu Bölgesi
- 6'sı Güneydoğu Anadolu Bölgesi
- 10 'u Doğu Anadolu Bölgesi
- 10 'u Karadeniz Bölgesi
- 9 'u Akdeniz Bölgesi
- 6'sı Ege Bölgesi
- 15 'i ise Marmara Bölgesi'nde bulunmaktadır (Şekil 1.3.)



Şekil 1.3. Türkiye'deki çimento fabrikalarının faaliyet gösterdikleri coğrafi bölgelere göre yüzdesel dağılımı (Doğu Akdeniz Kalkınma Ajansı, 2015)

Ülkemizdeki 70 çimento fabrikasında yapılan 2014 yılı istatistiklerine göre, yıl içerisinde yapılan çimento imalatı 69,7 ton iken yıl içerisindeki çimento tüketimi 61,8 milyon ton olduğu bildirilmektedir. Çin, Hindistan, Avrupa Birliği üyesi ülkeler, ABD ve Brezilya'dan sonra gelen Türkiye dünyada üretim yapan en büyük altıncı çimento üreticisidir (Çimento Sektörü, 2014). İhracatta Çin'den sonra ikinci sırada yer alan Türkiye, %6,9 oranı ile küresel pazardadır (Çimento Sektörü, 2015).

Ülkemizde 15000 çalışana iş sağlayan çimento sektörü, oligopol piyasa yapısındadır. Türkiye'de üretimin ana kısmı altı firma tarafından yapılmaktadır (Çimento Sektörü, 2015).

1.14. Kalsiyum Alüminatlı Çimentosu ile Portland Çimentosunun Karşılaştırılması

1.14.1. Portland Çimentosu ve Özellikleri

Portland çimentosu, kalker ile kil karışımında oluşan hammaddeleri pişirilmesi sonucu ile meydana gelen ve “klinker” şeklinde adlandırılan

malzemenin az miktardaki alçı taşı ile beraber öğütülmesi sonucunda oluşan bir malzemedir. Meydana gelen bu malzemenin su ile birleşmesi sonucunda bağlayıcılık özelliği kazanmış olur (Erdoğan, 2003). Portland çimentoları 28 günlük basınç dirençlerine göre 3 şekilde ayrılmaktadır. Bunlar;

- PC 32,5
- PC 42,5
- PC 52,5'tur (TÇMB,2007).

Çimentonun üretimi sırasında kullanılmakta olan klinker malzemesinin hammaddeleri arasında kalker ve kil içeren malzemeler yer almaktadır. Kalker malzemeleri (CaCO_3), yüksek derecedeki ısıya bırakıldıklarında (900°C), sönmemiş kireç (CaO) ve karbondioksit (CO_2) şeklinde ayrışma meydana gelir. Kalkerli malzemelerin genelini saf bir şekilde bulmak mümkün olmayabilmektedir. Çok fazlı miktardaki CaCO_3 'den meydana gelen kalkerin içeriğinde belirli bir ölçüde magnezyum karbonat (MgCO_3) bulunabilir. MgCO_3 , yüksek ısıya maruz bırakıldığında MgO ve CO_2 şeklinde ayrışma gözlemlenir (Erdoğan, 2003).

Killi malzemelerde ise asıl olarak silika ve alüminin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Kilin yüksek ısıya bırakılması sonucunda (600°C), silika (SiO_2) ve alümin (Al_2O_3) maddelerine ayrılmaktadır ve kil içerisinde çok az miktarda demir oksit (Fe_2O_3) ve değişik farklı ürünlerde yer alabilmektedir (Erdoğan, 2003).

Piştirilme işleminde yer alacak hammadde karışımlarında belirli ölçülerde CaO , SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi oksit malzemelerin yer alması gerekir. Hammaddelerin birbirleriyle karışımından sonra döner fırınlar ile piştirilme işlemi sonucu meydana gelen ve klinkerin ana yapı taşlarını oluşturmakta olan ana bileşenler Çizelge 1,8.'de gösterilmiştir. Çimentonun meydana gelmesini sağlayan ana bileşenlerin klinker içerisinde görülen hammaddelerin aynı olduğu görülmektedir (Erdoğan, 2003).

Ana karışım içerisinde yer alan oksitlerin, pişirme sırasında birbirleri ile bağlanmaları ve klinkerin ana yapısını meydana getiren ana bileşenler oluşmaktadır. Çizelge 1.8.'de verilmiş olan dört ana bileşenin, çimentonun %90'ından daha fazla miktarını oluşturmaktadır.

Çizelge 1.8. Çimentonun Ana Bileşenleri (Erdoğan, 2003)

Ana bileşen	Sembol
Tri kalsiyum silikat ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$)	C_3S
Di kalsiyum silikat ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$)	C_2S
Tri kalsiyum alüminat ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$)	C_3A
Tetra kalsiyum alümina ferit ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$)	C_4AF

Ana bütün bileşenlerin, hidrasyon sırasında, suyla birbirinden farklı birçok reaksiyona girmektedir. Ana bileşenlerdeki reaksiyonların hızı, açığa çıkarılan ısı miktarı ve reaksiyon sonucu meydana getirdikleri malzemenin, çimento hamurunda meydana gelen bağlayıcı özeliğinin katkısı ise ayrıdır. Bu özelliklerin göreceli bir şekilde karşılaştırılması aşağıdaki Çizelge 1.9.'da incelenmiştir (Odler ve Wonnemann, 1983).

Çizelge 1.9. Çimento Ana Bileşenlerinin Özellikleri (Odler ve Wonnemann, 1983)

Özellik	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Reaksiyon hızı	Orta	Yavaş	Hızlı	Orta
Hidrasyon ısısı	Orta	Az	Çok yüksek	Orta
Dayanıma katkısı				
İlk günlerde	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük
İleri yaşlarda	Yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük

Çimentodaki hidratasyon aşamasını açıklamakta olan kimyasal reaksiyonlar, genel olarak ana bileşenlerde birbirinden farklı hidrate olmaları varsayımı ile ele alınmaktadır. Hidratasyon esnasında bileşenlerin karşılıklı etkileşimi olduğundan, bu varsayımın tam olarak geçerli olmamaktadır. Bundan dolayı kolaylık açısından bu tür bir incelemenin tercih edilmesi sağlanmaktadır (Odler ve Wonnemann, 1983).

1.14.2. C₃S ve C₂S

C₃S ve C₂S'in suyla beraber yapmış olduğu reaksiyonları aşağıdaki yer alan denklemlerde gösterilmiştir:

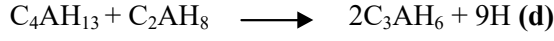


Bu denklemde yer alan “H” suyu (H₂O); “CH” ise sönmüş kireci (Ca(OH)₂) şeklinde ifade edilmektedir. “C₃S₂H₃”, “tobermorit” şeklinde isimlendirilmektedir. Reaksiyonlardaki ana bağlayıcılık özelliğini bu ürün sayesinde sağlanmış olur. Gerek C₃S gerek ise C₂S'in hidratasyonu sonucunda meydana gelen ürünlerdeki türler aynı olmaktadır (Erdoğan, 2003)

1.14.3. C₃A

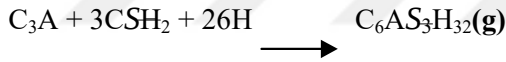
Portland çimentosu içerisinde yer alan C₃A'nun ölçüsü ortalama %4-11 aralığında değişmektedir. C₃A, hidratasyondaki ilk aşamalarında yer alan reaksiyonların önemli miktarda etkilenmesini sağlar (Ramachandran, 1995).

C₃A'nın su ile reaksiyon gerçekleştirmesi sonucunda termodinamik bakımdan kararsız ve hekzagonal yapıda C₂AH₈ ve C₄AH₁₃ meydana gelmektedir (c). Bunların kısa bir süre geçtikten sonra, kararlı haldeki kübik yapıda C₃AH₆'ya dönüşmektedir (d). Bu yapının 80 °C ve üstündeki ısı ile direkt olarak C₃A'nın hidrate olması sonucunda da görülebilmektedir (e) (Ramachandran, 1995).

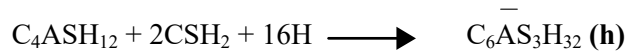


C_3A 'nın suyla yapmış olduğu reaksiyonların çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesinden dolayı çimento hamurundaki “ani priz” oluşmasında neden olmaktadır. Ani prizin meydana gelmesi sonucunda çimento ham ürünün direkt katı hale geçmesi gibi, önemli bir şekilde sayılabilecek bir dayanımda olmaz (Erdoğan, 2003).

Çimentodaki ani priz durumunun kontrol altında tutulabilmesi nedeniyle klinkere az miktarda (%3-6) alçıtaşı (CSH_2) katılması sağlanır ve bir araya gelen iki ürünün beraber öğütülmesi sağlanır. C_3A , alçıtaşının ve su ile meydana gelen reaksiyonlar(f) ve (g) maddelerinde gösterilmiştir (Erdoğan, 2003).



C_4ASH_{12} (kalsiyum alümina monosülfohidrat-monosülfat) maddesi yarı kararlı özellik içermektedir ve daha çok sülfat içeren bir ortam içerisinde $C_6AS_3H_{32}$ dönüşmektedir (h) (Erdoğan, 2003).



$C_6AS_3H_{32}$, “etrenjit” şeklinde bilinmektedir. Ortam içerisindeki alçıtaşı tükendiği sırada sistem içerisindeki C_3A daha bitmemişse, geriye kalmış olan C_3A etrenjitle tepkimeye girmesi sonucu tekrardan monosülfata dönüşmektedir (i) (Ramachandran, 1995).



C_3A , çimentonun içerisinde bulunan birbirinden değişik polimorfik formlar şeklinde bulunabilmektedir. Rekorda (1978), C_3A 'nın içinde hapsedilmiş olarak bulunmakta olan Na^+ iyonlarının %2,4'den daha az bir şekilde bulunması halinde kübik, %2,4-5,3 aralığında bulunuyorsa ortorombik, %5,3'den daha fazla bir şekilde bulunuyorsa monoklinik formun oluştuğunu söylemiş bulunmaktadır. (AİTCİN, 2004). C_3A 'nın içinde bulunmakta olan Na^+ iyonlarının oranı, fırında içerisindeki Na^+/SO_3 -dengesine bağlı olmaktadır. Grzeszczyk (1994) ve Miller ve Tang (1996), önemli olan içerisinde fazla sülfür bulunmakta olan yakıt kullanılması durumunda, ortam içerisindeki fazla miktardaki SO_3 'ün kısa sürede alkaliler tepkimeye girmesi sonucunda ilk alkali sülfatlarının meydana geldiği söylenmiştir. Bu durum bakımından, C_3A 'nın içine girebilme eğilimi içerisinde olan Na^+ iyonlarının miktarında azalma olduğundan, C_3A kübik form şeklinde kristalleşir. Bu olayın tam tersi olarak ta, alkali miktarının SO_3 miktarına göre daha fazla olması, birçok sayıda bulunan Na^+ iyonları C_3A 'nın içine girmekte ve C_3A 'nın ortorombik form şeklinde kristalleşmesi gözlenmektedir (AİTCİN, 2004).

Ticari olarak kullanılan çimentolar içerisindeki C_3A , genellikle kübik ve ortorombik formların karışımları şeklinde bulunmaktadırlar. C_3A 'nın kristal şekli, süperakışkanlaştırıcının bulunması durumunda, düşük su/bağlayıcı oranlarına sahip içeriklerde reolojik bakımdan büyük bir önemi bulunmaktadır (AİTCİN, 2004). Kübik form halinde bulunan C_3A , sülfat iyonları ile kısa bir süre içerisinde tepkimeye girmekte ve üstünde meydana gelen etrenjit tabakasının bir sonraki hidratasyon aşamasını yavaşlatmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı, çimento hidratasyondaki durgunluk evresinde çok fazla miktarda kıvam kaybının oluşmasına neden olmadan betonun taşınma işleminin ve yerleştirilmesine olanak sağlar. Ortorombik form halinde bulunmakta olan C_3A ise, kübik formdaki yapısına göre biraz daha yavaş bir tepkime gösterir ve süreklilik gösteren devamlı

olarak iğne şeklindeki etrenjitin meydana gelmesine neden olur. Fakat bu etrenjitin yapısındaki kübik form durumundan farklı olarak sıkı bir tabaka halinde olmayıp, daha gevşek bir ağ halinde kendini göstermektedir (Aİtcin, 2004).

Odler ve Wonnemann (1983), SO_3 'ün olmadığı sırada, Na_2O ve K_2O 'nun klinker içerisindeki C_3A fazının içeresine girerek yapının değişmesine (kübik formdan ortorombik yapıya dönüştürdüğünü) neden olduğu söylenmiştir. C_3A 'nın içeresine Na_2O 'nun girmesi halinde hidrasyon olayının hızında yavaşlama meydana geldiği, K_2O 'nun içeri girmesi halinde ise hidrasyon olayının hızında artış olduğu belirtilmektedir.

1.14.4. C_4AF

C_3A hidrasyonu ile oldukça benzer olan bir diğer bileşen hidrasyonu ise C_4A 'dır. Bu iki hidrasyon arasında görülen fark C_3A hidrasyonunun belli bir safhasında alümina yerine demir oksit reaksiyonda rol almaktadır.

Meydana gelen kalsiyum alümina sülfhidrat ürünleri, $\text{C}_4(\text{AF})\text{SH}_{12}$ ve $\text{C}_6(\text{AF})\text{S}_3\text{H}_3$ bileşik özelliklerini taşımaktadır (Erdoğan, 2003).

1.14.5. Portland çimentosundaki Oksitler ve Özellikleri

Kalkerli ve kille öğütülüp belirli bir oranda karıştırılmasıyla daha sonra pişirilme sürecine girerek klinkerler oluşturulmaktadır. Ortam sıcaklığında soğutulmuş olan klinker düşük miktarda alçı taşı eklenerek öğütülme ürünü olarak çimento meydana gelmektedir. Portland çimentosunda bulunan oksitler, bu oksitlerin sembolleri ve reaksiyonda bulunan ortalama miktarları aşağıdaki çizelge 1.10. gösterilmektedir (Özlem ve Böke, 2007).

Çizelge 1.10. Portland çimentosunda bulunan oksitler, bu oksitlerin sembolleri ve reaksiyonda bulunan ortalama miktarları (Özlem ve Böke, 2007)

Oksit	Çimento kimyasında sembolü	Miktarı %
CaO (kireç taşı)	C	60-67
SiO ₂ (silis)	S	17-25
Al ₂ O ₃ (alümina)	A	3-8
Fe ₂ O ₃ (demir oksit)	F	0.5-6
MgO (magnezit)	M	0.5-4
Na ₂ O+K ₂ O (alkaliler)	N+K	0.3-1.2
SO ₃ (kükürt anhidriti)	S*	1-3

Yukarıdaki tabloda gösterilen SO₃, genel olarak çimento imalatında eklenen alçı taşı ile ortama girmektedir, SO₃ dışındaki oksitler, klinker oluşumunu sağlayan oksitler olduğu bilinmektedir. CaO, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ gibi bu ana dört oksitler çimentoların büyük bir çoğunluğunu meydana getirmektedir. Bunun dışında çimento içeriğinde düşük oranlarda bulunan oksitlere ise "minör oksitler" olarak adlandırılmıştır (Özlem ve Böke, 2007).

MgO: Hammadde içeriğinde var olan MgO pişirilme esnasında, belli bir kısmı diğer oksitlerle tepkimeye girip birleşmektedir. Ancak birleşemeyip serbest olarak kalması durumunda, serbest olan CaO ile benzer şekilde, su ile tepkimesi neticesinde yüksek alüminyum çimento genişlemesine sebep olmaktadır. Hammaddede bulunan MgO döner fırınlarda yüksek sıcaklıkta kalması sonucunda hidrasyon hızını düşürmektedir, Çimento ham ürünün prizlenmesinden hemen sonra meydana gelen bu tepkime yüksek alüminyum çimento genişmelerine ve betonlardaki çatlağa sebep olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı MgO standart kalitede bir çimento için sınırlı miktarlarda eklenebilmektedir (Özlem ve Böke, 2007).

Na₂O+K₂O: Alkali oksitler, beton üretiminde yer alan reaktif haldeki agregalarla genişleme oluşturabilen tepkimelere girebilmektedir bu tepkimelere

alkali-agrega reaksiyonu denilmektedir. Betonlarda görülebilen çatlayıp kırılmalar bu tepkimenin bir ürünü olarak yıllar sonra bile meydana gelebilmektedir. Bu problemin meydana gelmemesi için reaktif agregayla birlikte kullanılan çimentodaki alkali miktarı az olmalıdır.

Çimento erken mukavemetinde alkaliler pozitif etki sağlarken, ilerleyen zamanlarda ise mukavemeti negatif etki yarattığı bilinmektedir.

SO₃: Sertleşme ayarlama sebebiyle klinkere ilave edilen alçı taşından meydana gelmektedir. İdeal miktarı klinkerdeki C₃A bileşiği ile alakalıdır. Çözeltideki SO₃ olması gerektiğinden düşük miktarda ise ani priz meydana gelebilmekteyken, olması gerektiğinden çok bulunması durumundaysa hamurdaki yüksek alüminyum çimento genleşme kaynaklı patlaklar meydana gelmektedir.

Bir diğer dikkat çeken konu ise klinkerde bulunan camsı madde miktarıdır. Klinker imalatında döner fırındaki malzeme %20-30 oranında sıvıya dönüşmekte, soğuma aşamasında ise kristalleşme süreci başlamaktadır ancak bir kısmının hızlı bir şekilde soğumasıyla cama dönüşüm gerçekleşmektedir. Çimentonun özellikleri klinkerin soğutma hızıyla bağlantılıdır. Klinkerde oluşan camsı faz oluşan kristal fazları pozitif açıdan etkilemektedir. Bu sebeple klinker içeriğinde belli oranda camsı fazın olması gerekli görülmektedir (Uğurlu ve Böke, 2009).

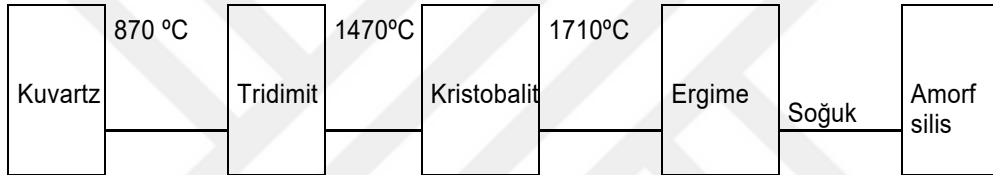
Daha fazla miktarda β -C₂S oluşması ise yavaş soğuma sonucunda meydana gelmektedir. C₃A ve C₄AF bileşenler camsı faz oluşumdan daha fazla etkilenmekteyken, bunun dışında alkaliler ve MgO gibi minör bileşenler camsı fazda bir araya gelmektedir. Camsı fazın artması ile klinker öğütülebilme ve C₃S içeriği ters orantılıdır (Uğurlu ve Böke, 2009).

Çimento içeriğinde bulunan bazı oksitler; kireç, silis, alüminyum ve demir oksit olarak karşımıza çıkmaktadır (Uğurlu ve Böke, 2009).

CaO: 900 °C'den fazla sıcaklıklarda kalsiyum karbonatın pişirilmesiyle, beyaz renkli amorf yapıdaki kireç üretilmektedir. 1690 °C'de buharlaşma, 2570 °C ergime ve 2850 °C'de kaynamaya noktasına ulaşmaktadır. Kireç, silis ve alümin ile birleşebilen temel yapıdadır. PC ortalama %60'ını oluşturan kireç en önemli

bağlayıcı maddede içerisindeki elementtir. Çimentonun bağlayıcı özelliği kazandıran silikatlar ve alüminatlar, silis ve alüminin belirli sıcaklıklar pişirilmesiyle oluşturulmaktadır. Ancak kirecin bunun dışındaki amaçlarla çimentoda bulunması, çimento kalitesinde çeşitli problemlere yol açmaktadır (Aruntaş, 2007).

Silis (SiO_2): Doğada 4 farklı çeşitte bulunan silis kuvartz (quartz), tridimit (tridymite), kristaloit (Cristobalite) ve amorf silis (fulgurite) olarak bilinmektedir. Doğada var olan silisin sıcaklıkla dönüşümü aşağıdaki Şekil 1.4.'de verilmiştir (Uğurlu ve Böke, 2009).

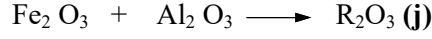


Şekil 1.4. Silis'in sıcaklık etkisi ile oluşan çeşitleri (Uğurlu ve Böke, 2009)

Silis %20–25 arasında değişen miktarda tüm çimentolarda bulunmaktadır (Aruntaş, 2007).

Alümin (Al_2O_3): Doğada renksiz korendon olarak alümin, saf ise saydam renktedir, içeriği saf olmayı yabancı maddeler barındırıyorsa mavimsi ya da grimsi bir renge sahiptir. Yakut (safir) gibi içeriğinde Fe_2O_3 ve titan oksit bulunduran değerli bazı taşlar korendon olduğu bilinmektedir. Beyaz toz alümin ise laboratuvar ortamlarında üretilmektedir. Yoğunluğu 3,9 – 4,0 olduğu bilinen korendon portland çimentolarında %4 ile 7 arasında bulunurken alüminli çimentolarda ise %40 oranında yer almaktadır (Aruntaş, 2007).

Demir Oksit (Fe_2O_3): Kristal yapılı demir oksit çimentoda fazla bulunmamaktadır. Çimentodaki gri renk demir oksit eklenmesiyle elde edilmektedir. Bu sebeple demir oksit beyaz çimentolarda yoktur. Demir oksit, alümine nazaran daha çok ergimeye sahiptir.



şeklinde ifade edilir (Aruntaş, 2007).

1.14.6. Portland Çimentosunun Tarihi Esere Olası Zararları

Aslına uygun malzemelerin kullanımıyla yapılan yenileme çalışmaları tarihi eserlerin değerini korumak için oldukça önemlidir. 20 tarihi eser yenilenmesinde çimentonun bağlayıcı olarak yer alamamasının sebepleri:

- Eski ve yeni kullanılan harç arasındaki renk ve doku uyumsuzluğu oluşturması
- Yüksek mukavemete sahip portland çimentosu, yapı hareketlerindeki değişmelerle, çimento harcına olan basıncı arttıracığından, tarihi eserin bozulmasına ve yıpranmasına neden olması
- Tarihi eserlerde kullanılmış olan kirecin harcındaki sıcaklık katsayılarıyla, portland çimentosununki uyumsuz olabilmekte buna bağlı olarak tarihi malzemenin uğradığı basınç, zarar görmesiyle sonuçlanabilir.
- Çimento fırınlanma süresinde açığa çıkan sodyumla potasyum oksitler, tek olarak ve/veya toprak kaynaklı kimyasal tuzlar tepkimeye girmeleri sonucu suda çözünmesiyle karbonat oluşumu görülmektedir. Buda duvar alanından fazla su girişine neden olmaktadır. Nitrat oluşumu Ayrıca klorür, sodyum, potasyum sülfat ile gerçekleşmektedir. Tuzlar, malzeme içerisinde olan suyun kuruma buharlaşma ile yüzeyde meydana gelen çiçeklenme olarak bilinen yüzey erozyonuna sebep olmaktadır. Bu durum ise taş bozulmalarını hızlandırarak tarihi eserin zarar görmesiyle sonuçlanmaktadır.
- Porozitesi az olan portland harçları yapıya zarar vermektedir. Suyu tutarak buharlaşmayı engelleyen paraziteler, yapının hava almasında mâni

olmaktadır. Bu sebepten dolayı harçta iç yoğunlaşma oluşumu meydana gelmektedir (Pusat, 2002).

1.14.7. Portland Çimentosunun Hidratasyonu ve Hidratasyonda Etkili Olan Faktörler

Portland çimento hidratasyonu, klinkerler, kalsiyum sülfatın su ile tepkimeye girmesiyle değişik hızda gerçekleşen reaksiyonlardan meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar birbirini tetikleyip etkilerken ve bazı katkıları bu sürece dâhil olmaktadır. Bunlar;

Sürece katılanlar;

- Alit, yabancı iyon ek katkılı üç kalsiyum silikat (C_3S)
- Belit, yabancı iyon ek katkılı iki kalsiyum silikat (C_2S)
- Üç kalsiyum alüminat (C_3A)
- Kalsiyum alüminat ferrit (C_4AF)
- Serbest kalsiyum oksit
- Alkali sülfatlar
- İki hidrat, yarı hidrat ya da susuz halde klinker ile beraber öğütülmüş kalsiyum sülfat
- Karıştırma suyu

Sürecin devamı;

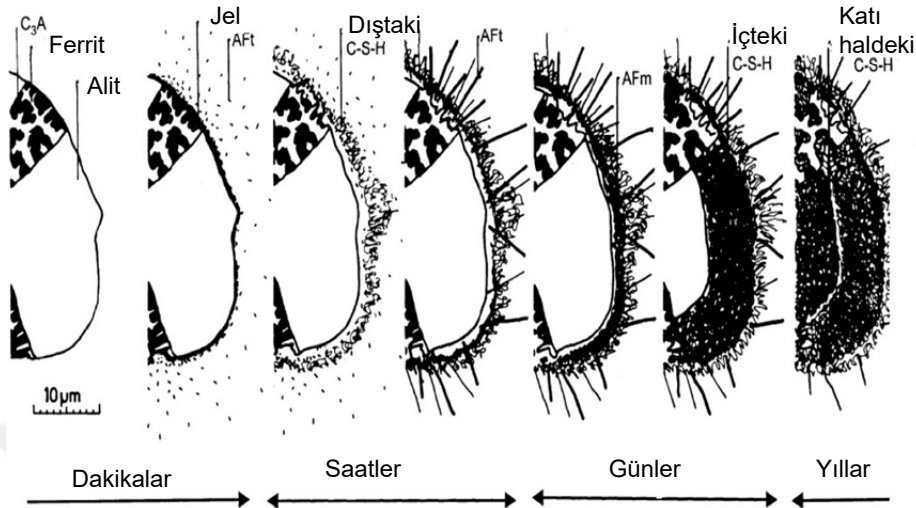
- Reaksiyonda bulunan fazların çöktürme hızı
- Oluşan hidratların çekirdeklenmeyle, kristal oluşma hızına
- Hidrat halle dönüşmüş malzemenin su ve çözünen iyonlar difüzyon hızı değişkenlidir (Hewlett, 1998).

Hidratasyon başlama aşamasında süre klinker fazı ve kalsiyum sülfat reaksiyondaki çözünme hızıyla doğrudan alakalıdır. Hidratasyonun meydana

gelmesi ile oluşan hidrat fazları başta olmak üzere, çoğunlukla çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarıyla ve çözünen iyon difüzyonlarıyla kontrolü sağlanmaktadır. (Şekil 1.5.). Aşağıda sıralanan maddeler hidratasyon sürecinin hızını belirlemektedir;

- Klinker fazlarının bileşimleri ve tek klinker mineralinin kristal latislerin içerisine alınmış farklı iyonların kalite ve miktarı
- Klinkerin imalat tarihi, ısıtmadaki hız, en yüksek pişirme sıcaklığı ve soğutmadaki hız
- Çimento içerisindeki kalsiyum sülfat miktarı ve yapısı
- Çimento inceliği, öğütülmesi ve uygulamalarda kullanılan teknoloji
- Karışımındaki su / çimento miktarı ve oranlanması
- Kürleme tipi (hava veya su kürlemesi)
- Hidratasyon ısısı
- Kimyasal katkıları (Hewlett, 1998).

Meydana gelen hidrat malzemeler nanometre ve mikrometrelerdeki ölçekteki hal, bağlayıcıların birleşim, başlangıçtaki su/çimento miktarı hidratasyon sıcaklığı, ek katkıları ya da ek katkıların reaksiyonda olmamasına ve hidratasyon süreciyle doğrudan bağlantılıdır.



Şekil 1.4. Bir çimento tanesi etrafında mikro yapının gelişimi (Hewlett, 1998).

1.15. Kalsiyum Alüminat Çimentoları

Günümüzde yaygın olarak kullanılan kalsiyum alüminatlı çimentoların tarihçesi oldukça eskiye dayanmaktadır. Kalsiyum alüminatlı çimentolar, portland çimentolarına göre sülfata karşı daha dayanıklı olabilecek çimento kimyasalları araştırılırken geliştirilmiş bir çimento çeşididir. Alüminatlı çimentolar tarihte ilk 1850'lerde göze çarpıyor ve geliştirilmesi 1888 yıllarına varıyor olmasına rağmen, ilk kez BIED OF THE LAFARGE firması tarafından 1908 yılında yapıldığı yaygın olarak kabul edilmektedir. BIED firması tarafından 1909'da hazırlanan patent çalışmasında tasarlanmış olan çimentonun üretiminde, boksit, alüminyum ya da demir bakımından zengin maddelerle düşük miktarda SiO_2 ve kireçtaşı kullanılmıştır (Pöllmann, 2012). Bunu takiben, hızlı sertleşme gibi diğer özel özelliklerde hızla keşfedilmiştir. Ancak, kalsiyum alüminatlı çimentolar 1920'li yıllara kadar ticari olarak üretilmemiş olmasına rağmen, tanklara karşı savunma oluşturmak amacıyla savaş endüstrisinde çoğunlukla kullanılmıştır. Zamanla savaş enstitüsü dışında 1.Dünya savaşından sonra Birleşik Krallık 'ta yaygın olarak kullanıma başlanmıştır. Kalsiyum alüminatlı çimentolar refrakter uygulamalar için

daha popüler ve dikkat çekici hale geldiğinden, standart %40-50 alüminat çimentolarının refrakter performansı sınırlayıcı bir faktör haline gelmiş ve bu eksiklikleri gidermek için 1950'lerin ortalarında yüksek saflıkta kalsiyum alüminatlı çimentolar geliştirilmiştir. Bu yüksek saflıkta kalsiyum alüminatlı çimentoların geliştirilmiş olması, refrakter monolitiklerin şiddetli aşınma uygulamalarında kullanılma oranını önemli ölçüde arttırdığı gözlemlenmektedir. İnşaatta önemli uygulamalar da yer almasına rağmen yüksek saflıktaki çimentoların birincil uygulaması hala refrakter monolitiklerdir. Hem %70 hem de %80 alümina içeren kalsiyum alüminatlı çimentolar, dünya çapında monolitik teknolojinin büyümesinde önemli bir etken olmuştur. Bununla birlikte, %70 kalsiyum alüminatlı çimentolar, 1970'lerin başında düşük çimento dökme demirlerin geliştirilmesinde yoğun şekilde kullanılan çimento haline gelmiştir. Düşük nem, kendiliğinden dengelenen, titreşimli ve ıslak püskürtme (sıyırma) gibi yeni döküm gibi çok daha geliştirilmiş teknolojiler için yeni bileşenlere ihtiyaç duyan formülasyonlar gerekmiştir. 1970'lerden beri, yüksek saflıktaki %70 alüminat çimentosunun kullanımı dökme demirlerin kullanımına bağlı olarak talepleri çok daha fazla artış göstermektedir. Refraktör uygulamaları için, refraktör agrega içeren silika ile kombinasyonu halinde düşük erime noktalı fazların gelişmesine yol açabilecek formülasyondaki toplam CaO seviyesini düşürerek çimento miktarı azaltılmaya devam edilmiştir. Bir diğer kritik hammadde olan mikro silika (silika tozu) bulunması ise, yüksek performanslı düşük çimento dökme demirlerin gelişiminde önemli bir faktördür. Ancak, kalsiyum alüminatlı çimentonun hidratasyonu, pH ve organik kirletici maddelerin varlığı gibi faktörlerden etkilenmekte olduğu bilindiğinden, bu hammaddelerin dökme demir fonksiyonunda bulunması matris etkileşimlerine yol açmaktadır. Kalsiyum alüminatlı çimentosunun hidrasyonu, mikro silika kalitesinden çok önemli ölçüde etkilenebilmektedir. Çimento içeriğindeki mevcut mikro silikanın türü ve miktarı arttıkça, mikro silika ile çimento arasındaki etkileşimin monolitik oluşumun ve akışın kontrolündeki sorunlara neden olduğu görülmektedir (Hewlett 2004).

Kalsiyum alüminatlı çimentolar özel çimentolar sınıfının en başlarında yer almaktadır. Kalsiyum alüminatlı çimentoların kullanımıyla elde edilebilecek özellikler:

- Hidrasyon sırasında düşük pH değeri
- Yaygın olarak bulunan ve ucuz hammaddelerin kullanımı
- Yüksek mukavemet gelişme
- Erken mukavemet geliştirme
- Hava şartlarına dayanıklılık
- Yüksek su bağlama kapasitesi
- İnşaat sektöründe bu çimentonun karmaşık kullanımı
- Bu çimentonun çevresel uygulamalarda kullanımı
- Yüksek kimyasal direnç
- Düşük sıcaklıklarda işlenebilirlik
- Hidrolik özelliklerin katkı maddeleri kontrolü
- Düşük sıcaklıklarda hızlı kuvvet gelişimi
- Refrakter malzeme olarak kullanılması
- Kontrollü genleşme karışımları yapılması
- Kendiliğinden kuruyan karışımlar yapılabilir (Pöllmann, 2012).

Kalsiyum alüminatlı çimento, özellikle kimyasal bileşenleri nedeni ile bilinen Portland çimentosundan farklı çimento sınıfıdır. Kalsiyum alüminatlı çimentolar, portland çimentolarına nazaran çok daha fazla miktarda alümina ve çok daha az silika içerir. En genel olarak bilinen, kalsiyum alüminatlı çimentolar, Portland çimentolarına göre daha yüksek erken güç kazancı (68 ° F'de 6 saatte 6.000 psi 'den daha yüksek) ve hidrasyonda daha yüksek bir ısıyı sahiptir. Yüksek hidrasyon ısı ve mukavemet artışı, özellikle kış aylarında hızlı tamirat gerektiren durumlar için kalsiyum alüminatlı çimentosunu daha ilgi çekici hale getirmiştir.

Kalsiyum alüminatlı betonlar çok soğuk hava koşullarına maruz kalabilir ve yine de erken mukavemet kazanımlarına ulaşabilmektedir. Çizelge 1.11, düşük sıcaklıklarda hızlı sertleşen portland çimentosuna kıyasla kalsiyum alüminatlı çimentonun mukavemet gelişiminin bir karşılaştırmasını verilmektedir. Kıyaslamalarda aynı su-çimento (w-c) oranı, numune boyutu ve çimento içeriği kullanılmaktadır. Aşağıdaki tabloda kıyaslama saat ve zaman arttıkça kalsiyum alüminatlı betonların çok daha hızlı ve erken mukavemet geliştirildiği görülmektedir (İnt. Kyn, 3).

Çizelge 1.11. Kalsiyum Alüminatlı Çimentoların Portland çimentolara kıyasla gösterdiği dayanım (İnt. Kyn, 3).

		Dayanım psi (MPa)			
Sıcaklık	Çimento türü	6 saat	16 saat	1 gün	2 gün
64.4 (18)	KAÇ	3480(24)	5655(39)	5800(40)	6252(45)
64.4 (18)	PC	0(0)	580(4)	1740(12)	3335(23)
53.6(12)	KAÇ	3045(12)	5220(12)	5655(12)	5945(12)
53.6(12)	PC	0(0)	145(1)	435(3)	6235(43)
42.8(6)	KAÇ	2755(19)	5220(36)	5365(37)	5655(39)
42.8(6)	PC	0(0)	145(1)	145(1)	1015(7)
32(0)	KAÇ	725(5)	4785(33)	5075(35)	5655(39)
32(0)	PC	0(0)	0(0)	145(1)	290(2)

Daha önceki literatür çalışmalarından aktarılanlara göre pratikte, betonun hidrasyonu başlayana kadar donması durumunda (genel olarak yaklaşık 3 saat) kalsiyum alüminatlı çimento tarafından üretilen ısı, agregalar donma noktasının altında bile olsa hızlı sertleşmeyi sağlamak için yeterli olacaktır. Kanada da donmuş zeminlerde temeller oluşturmak için bu malzemeyi yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Düşük sıcaklık (<40°F) uygulamalar için ortam sıcaklığında

üreticiyle görüşölüp, deneme için malzemeler gözden geçirilmesi önerilmektedir. Dondurulmuş agregalara mümkün olduğunca kaçınılmalıdır çünkü karışıma donmuş su veya katı kir getirilebilir. Kalsiyum alüminatlı çimentonun yüksek ve erken mukavemeti büyük oranda kullanılan hızlandırıcıdan kaynaklanmaktadır. Sık kullanılan hızlandırıcıların çoğu lityum bazlıdır ve dozajı bilinen standartlardaki portland çimento için kullanılan aralıkta değildir. Hızlandırıcı olarak kullanılan malzeme hem dozajına hem de ortam sıcaklığına bağlı olduğu bilinmektedir. Buna ek olarak, bazı yüksek devirli su azaltıcılar, diğerlerinden daha verimli bir şekilde kalsiyum alüminatlı çimento beton çalışma süresini uzatma eğilimindedir. Bu, bu materyalin çalışma süresinin sınırlı olması nedeniyle önemlidir (Gu ve ark, 1997).

Kalsiyum alüminatlı çimentolar esas olarak kalker ve boksitlerden üretilmektedir. Bazen hidratlı kireç, lateritler veya alüminyum da hammadde olarak kullanılır. Düşük nitelikteki kalsiyum alüminatlı çimentolar, ağırlıklı olarak artmış silis içeriği (<%6-8) ve düşük demir içeriği ile elde edilmektedir. Titanyum, magnezyum ve alüminyum oksitler gibi yabancı maddeler de diğer fazları oluşturması nedeniyle kaliteyi düşürdüğü kabul edilmektedir. Hammaddeler de düşük miktarlarda birçok farklı mineral içerebilir. Daha ileriki başlıklarda detaylıca anlatılacak olan kalsiyum alüminatlı çimentoların oluşumu kısaca, hammaddelerin (kireç taşı ve boksit veya alümin) öğütülmesi ve homojen hale getirilmesinden sonra 1450 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda eritilmekte veya sinterlenmektedir (Al_2O_3 içeriğine bağlı olarak). Elde edilen klinker ince toz haline getirilmektedir (İnt. Kyn, 4).

Kireç taşlarının ve özellikle boksitlerin farklı nitelikleri pazardadır ve içeriğine bağlı olarak nihai ürünün fiyatını da değiştirebilmektedir. Karışım hazırlanırken kullanılan baroksitin çeşidi çimentonun rengini de etkilemektedir. Kırmızı baroksitle karıştırılan çimentolar %20 oranında demiroksit içerir, kahverengi, koyu gri ya da siyah renginde olmaktadır. Beyaz baroksit ile karıştırılan çimentolar ise %3-8 oranında silika oranına sahip iken, hiç demir

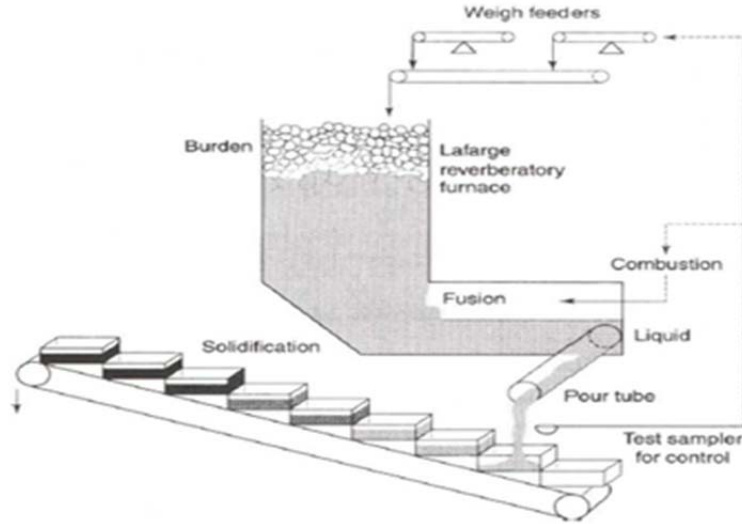
içermemesi ile rengi beyaza yakın gri olarak dünya pazarında yer almaktadır (Scrivener, 1998).

1.15.1. Kalsiyum Alüminat Çimentolarının Oluşumu

Kalsiyum alüminatlı çimentoların yıllık üretimi, yılda yaklaşık 4 giga ton olan portland çimentosuna kıyasla, yılda yaklaşık 2 milyon ton çok küçüktür. Yüksek alümina içeriği (>%40) ve niş pazarlarda uygulama nedeniyle Portland çimentosundan (6-8 kat) maliyeti çok daha yüksektir. Maliyeti diğer çimento çeşitlerine kıyasla oldukça pahalı olan kalsiyum alüminatlı çimentoyu portland çimentosu yerine kullanmak pek ekonomik değildir. Bunun yerine, temel bağlayıcı faz veya karışık bağlayıcı fazının bir bileşeni olarak kullanılabilmektedir. Portland çimentosuna göre en önemli özelliği çok daha erken ve sıkıştırıcı mukavemet oluşturmastır. Kalsiyum alüminatlı çimentoların özellikleri, portland çimentolarına kıyasla daha yüksek maliyeti onları refrakter betonlar, ağır koşullar için ortamlar için betonlar, hızlı onarım betonları ve kuru harç harçları gibi uzman uygulama alanları için uygundur. Dünya genelinde Kalsiyum alüminatlı çimentolar pazarının büyük bir kısmı, kimya uygulamaları yapmak için kullanılan kuru harçlar için kullanılmaktadır. Bu ürünler hızlı tamir harçlarında, fayans yapıştırıcılarda ve kendiliğinden yayılan bileşiklerle döşeme uygulamalarında kullanılmaktadır. (Pöllmann, 2012).

Kalsiyum alüminatlı çimento farklı yöntemler kullanılarak imalatı yapılması mümkündür ve ağırlıklı olarak 3 ana tür altında toplanır (Pöllmann, 2012).

Kalsiyum alüminatlı çimentoların üretimi için çeşitli işlemler yapılmıştır. Başlangıçta, refrakter malzemeye kaplı su soğutmalı dikey bir fırında yapılmıştır, bu fırın blastfurnace benzerdir ancak ondan çok daha küçüktür. Standart kalitedeki çimentonun üretimi için bu fırın tipi yakalandırıcı açık ocak fırınları ile değiştirilmiştir. Bugün en yaygın üretim metodu olarak kullanılan yakalandırıcı açık ocak fırınları aşağıda isleyiş seması gösterilmiştir (Şekil 1.6.) (Pöllmann, 2012).



Şekil 1.5. Çimento üretiminde kullanılan yansımali fırının şematik gösterimi (Pöllmann, 2012).

Bu açık ocak fırını, boksit ve kireç taşının yüklü olduğu uzun dikey istifleyiciye yüklenmiştir. Toz haline getirilmiş kömür veya yağ ile sıcak kızgın hava üfleme ile ateşlenmektedir. Fırın gazları, su ve karbondioksitten arındırarak hammaddeden geçmektedir. Erime ise fırının yükün düşey istiftiye kaleye düştüğü noktada meydana gelmektedir. Çimento kemerli çatıdan yayılan ısı ile ocakta sıvı halde muhafaza edilmektedir. Erimiş çimento, bir musluk ağzından sürekli dökülür ve amaçlanan şekilde kullanılmak için kalıplara alınıp ve soğutulma aşamasına girmektedir. Ulaşılan sıcaklık 1450 °C derecesinin üzerindedir (Pöllmann, 2012).

Soğutulduktan sonra, erimiş çimento klinkeri, bazalt gibi koyu renkli olup, ince taneli sıkıştırılmış bir kaya benzemektedir. Klinker kütükleri ezilir ve daha sonra bilyalı değirmenlerde öğütülür. Çimentoyu öğütmek oldukça zordur, bu da yüksek güç tüketimi ve taşıma ekipmanlarının da ağır aşınma ile sonuçlanır (Hewlett, 2004).

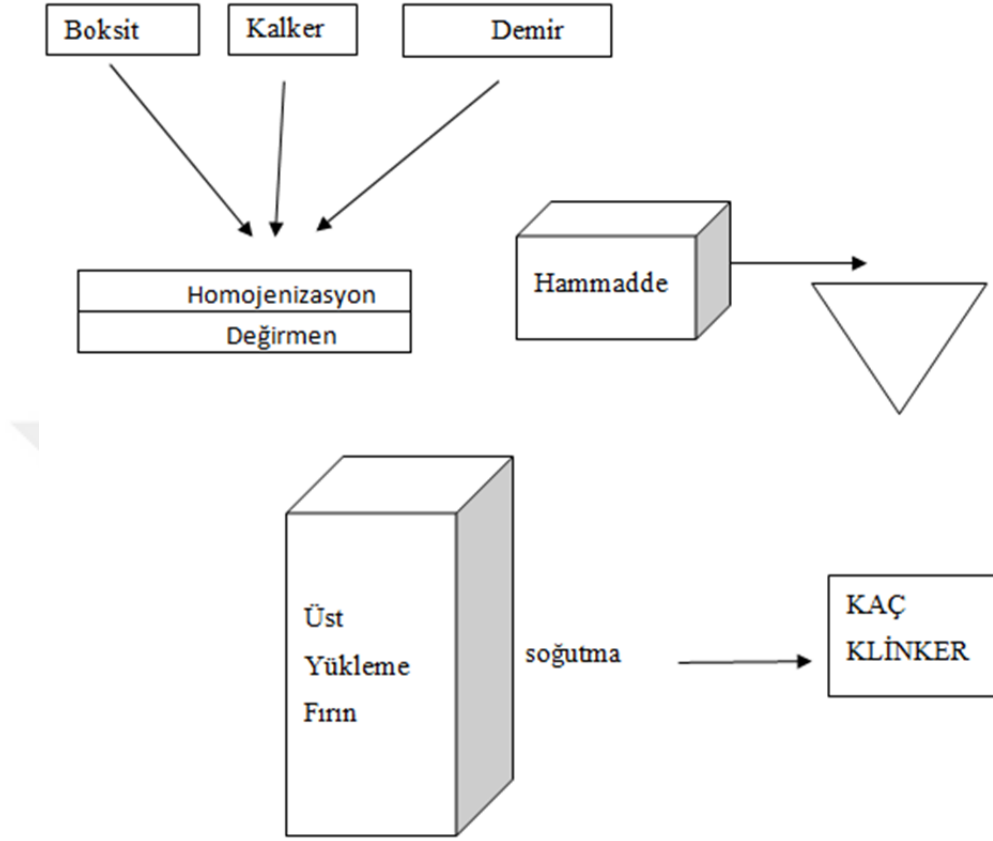
Daha yüksek alüminat içeriğine sahip olan çimentolar (%60-80 Al_2O_3) genellikle döner fırınlarda sinterleme ile yapılmaktadır. Boksit yerine alüminyum kullanılan çimentolarda neredeyse hiç silika ya da demir oksit içermemektedir ve

renkleri beyazdır, bunlar çoğunlukla dökme refrakterler içinde bağlayıcı maddeler olarak kullanılmaktadır (Pöllmann, 2012).

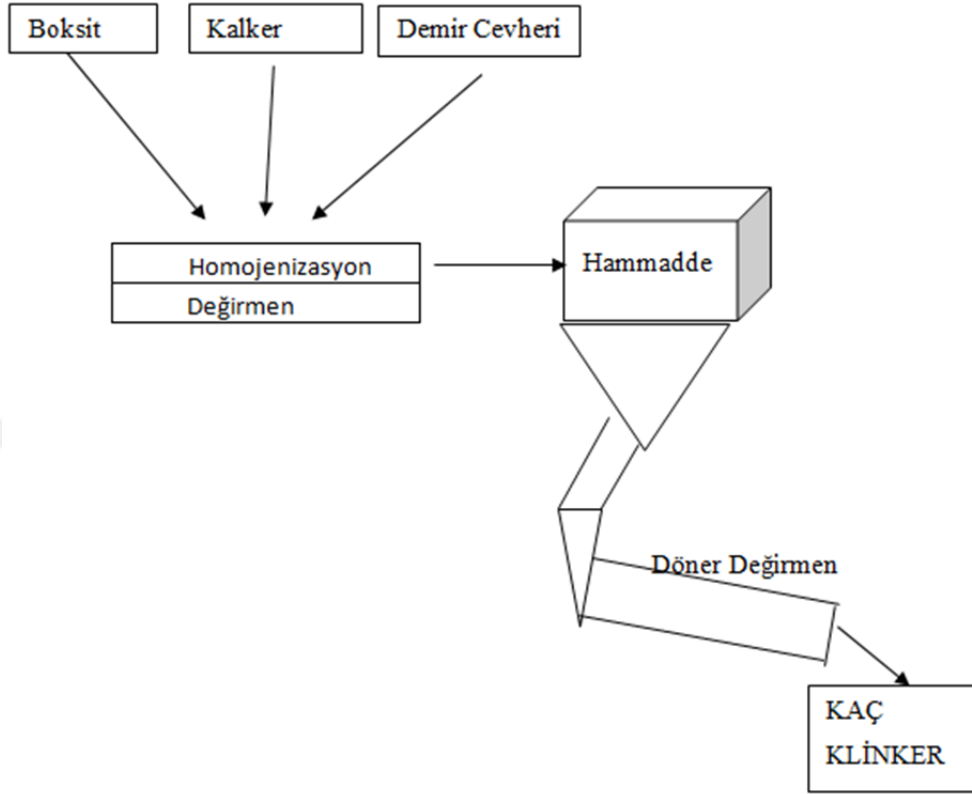
Portland çimentosundan 6-8 kat daha pahalı olduğu bilinen en iyi temel özelliği iyi refrakter performansı, erken dayanım (24 saatte 50 MPa'lık basınç dayanımı) olan Kalsiyum alüminatlı çimentoların maliyetinin çok daha yüksek olması onu (Sucu ve ark, 2015):

- Refrakter betonlar,
- Ağır doğal ortamlar için betonlar,
- Hızlı onarım betonları
- Kuru harç harçları

benzer özel dizayn edilen betonlar için kullanımına sunulmaktadır. Dünya çapında Kalsiyum alüminatlı çimento pazarının büyük bir bölümü, farklı kimyasal uygulama yapmak için kullanılan kuru harçlarına ayrılmıştır Bu ürünler, hızlı tamir harçlarında, fayans yapıştırıcılarda ve kendiliğinden yayılan bileşiklerle döşeme uygulamalarında kullanılır. Kalsiyum alüminatlı çimentonun imalatı farklı yöntemler kullanılarak yapılması mümkündür. Bunları iki başlık altında toplanıp şemasal olarak gösterilmektedir (Şekil 1.7, Şekil 1.8.) (Pöllmann, 2012).



Şekil 1.6. Kalsiyum alüminatlı çimentoların imalatı için en üst seviye fırın (Pöllmann, 2012).



Şekil 1.7. Kalsiyum alüminatlı çimentolar imalatı için döner fırın yöntemi (Pöllmann, 2012).

Farklı kalsiyum alüminat üretimlerinde kullanılan ham maddelere genel bir bakış ve kısa açıklamaları aşağıdaki çizelge 1.12 ve çizelge 1.13.'de özetlenmiştir (Pöllmann, 2012).

Çizelge 1.12. Kalsiyum Alüminatlı Çimentoların %100 eriyik ile üretimi (Pöllmann, 2012).

Hammadde Bileşimi	Fırın Tipi	Ürün Kalitesi	Referans
Boksit Kalker	Yüksek Fırın	Düşük Demir KAÇ	KİEL (1971)
Boksit Kalker	Ark ocakları	Düşük Demir KAÇ	KÜLH (1958)
Boksit Kalker	Harman dolma fırını	Düşük Demir KAÇ Zengin Demir KAÇ	GEORGE (1990)
Boksit Kalker	Döner fırın	Zengin Demir KAÇ	KÜLH (1958)

Çizelge 1.13. Kalsiyum Alüminatlı Çimentoların %30 eriyik ile üretimi (Pöllmann, 2012).

Hammadde Bileşimi	Fırın Tipi	Ürün kalitesi	Referans
Boksit Kalker Kil	Sinterme	Zengin-Demir KAÇ	WALBER&PIROGOWA (1955)
Boksit Kalker	Döner Fırın	Zengin Demir, Zengin-SiO KAÇ	KÜLH (1958)

Nihai ürünlerdeki farklılıklar, sinterleme koşullarının etkisiyle başlıca hammaddelerin bileşimi, hammaddelerin tane boyutu ve hammaddelerin mineralojik bileşiminden kaynaklanabilir. Farklı faz, ısıtma hızı, oksitleyici veya indirgeyici koşullarda üretimde oldukça etkilidir (Sucu ve ark, 2015). Kalsiyum alüminat klinker karışımlarının optimizasyonu için tipik bir araştırma programı, Motzet, H. (1998). tarafından yapılmıştır. Isıtma işlemi sırasında oluşan farklı fazları, X-ışını kırınımı izleyebilir. Yeni fazların oluşumu sadece mineralojik ve kimyasal bileşimlerine değil aynı zamanda farklı sıcaklıktaki fazların

oluşumundaki stabilizeye de bağlıdır. Demir ve silikon ya da diğer küçük elemental değişimlerin varlığında daha da fazla fazlar kararlıdır. Başlangıç malzemeleri olarak CaCO_3 veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve SiO_2 içeren basit bileşimler, ana fazlar olarak CA, C_4AF , C_{12}A_7 ve C_2AS 'in oluşumuna yol açar. Faz oluşumu ve stabilite aralığı, laboratuvar deneylerinde daha yüksek derecelerde elde edilebilen homojenizasyon işlemine de bağlıdır (Gosselin, 2009).

Kalsiyum alüminatlı çimentosunun özgül ağırlığı demir içeriği ile yüksek olup standart kaliteler için $3200\text{--}3250 \text{ kg / m}^3$ civarındadır ve portland çimentolarına oranla daha yüksektir. Piyasadaki standart kalsiyum alüminatlı çimentoların yüzey alanları 250 ile $400 \text{ m}^2/\text{kg}$ 'dır (Gosselin, 2009).

1.15.2. Kalsiyum Alüminatlı Çimentolarının Bileşenleri

1.15.2.1. Kimyasal Bileşenleri

Alüminatlı çimentoların kimyasal bileşimi ana ham maddeler olan kireç taşları, hidratlı kireç, boksitler ve lateritlere bağlıdır. Kalsiyum alüminat çimentosunun bileşimi, sınıflara ve uygulamalara göre değişiklik gösterir. Daha iyi nitelikler ve refrakter uygulamaları içinse içinde alüminyum vardır. Standart kalsiyum alüminatlı çimentonun içeriği yaklaşık olarak eşit miktarda kalsiyum ve alüminyum oksit içerirken (ağırlığın %36-42), ağırlığının %20' si kadar demir oksit ve oldukça az miktarda da silika içerir. Kalsiyum alüminatlı çimentoda bulunan minör elementler, magnezyum oksit %2, Titanyum oksit %1 ve %0,5 alkalidir (Scrinever ve ark, 2004). Portland çimentolarından farklı olarak, öğütme işlemlerinde ilave mineral eklenmezken, kalsiyum sülfat sertleşme süresini ayarlamak için eklenir. Alkali içeriği genellikle ağırlığın %0,5'inden azdır, çünkü çok yüksek alkali içeriği istenmeyen hızlı donmalara sebep olabilir

Aşağıdaki çizelge 1.14. günümüzde üretilen çeşitli kalsiyum alüminatlı çimento sınıflarının yaklaşık bileşim aralıklarının bir özetini verir (Sucu ve ark, 2015).

Çizelge 1.14. Kalsiyum alüminat çimentolarının içeriği ve oranları (Sucu ve ark, 2005).

	Al ₂ O ₃ %	CaO%	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %
Zengin-Al ₂ O ₃	>80	<20	<0.2	<0.2
Zenginleştirilmiş-Al ₂ O ₃	65-75	25-35	<0.5	<0.5
Düşük-Fe ₂ O ₃ +FeO lu Al ₂ O ₃	48-60	36-42	1-3	3-8
Fe ₂ O ₃ +FeO zenginleştirilmiş Al ₂ O ₃	36-42	36-42	12-20	4-8

Kimyasal bileşimdeki farklılıklar, refrakter uygulamalardan bina ve inşaat malzemelerindeki uygulamalara kadar geniş çalışma yelpazesine yol açmaktadır. Kimyasal bileşimdeki çeşitlilik ve değişen imalat koşulları nedeniyle, Kalsiyum alüminatlı çimentolarda birçok farklı evre raporlanmıştır (Scrinever ve ark, 2004). Farklı Kalsiyum alüminatlı çimentoların bazı seçilmiş mineralojik nicelikleri Çizelge 1.15. 'de verilmiştir.

Çizelge 1.15. Farklı oranlarda bileşen ve hammadde içeren Kalsiyum Alüminatlı Çimento çeşitleri (Scrinever ve ark, 2004).

Çimento Tipi	Al ₂ O ₃	CaO	FeO+ Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	TiO ₂	MgO	K ₂ O+ Na ₂ O	SO ₃
Çimento Fondü	38-40	37-39	15-18	3-6	3-5	2-4	<1.5	<0.4	<0.2
%40 Alümin	40-45	42-48	<10	<5	5-8	~2	<1.5	<0.4	<0.2
%50 Alümin	49-55	34-39	<3.5	<1.5	4-6	~2	1	<0.4	<0.3
%50 Al ₂ O ₃	50-55	36-38	<2	<1	4-6	~2	1	<0.4	<0.3
%70 Alümin	69-72	27-29	<0.3	<0.2	<0.8	<0.1	<0.3	<0.5	<0.3
%80 Alümin	79-82	17-20	<0.25	<0.2	<0.4	<0.1	<0.2	<0.7	<0.2

Kalsiyum alüminatlı çimentolarının da farklı kategorileri mevcuttur bunlar, koyu renkli demir bakımından zengin çimentolar ve açık renkli düşük demir içeren beyaz çimentolardır (Hewlett, 2004).

1. Kırmızı baroksitle karıştırılan çimentolar yaklaşık %20 oranında demir-oksit içeren, kahverengi, koyu gri ya da siyah renğinde olur. En bilinen koyu çimento Çiment Fondu Lafarge, 1450-1550 °C'de kalsiyum karbonat ve boksit karışımı eritilerek üretilir. Çiment Fondu, %38-40 Al_2O_3 ve yüksek miktarda demir oksit içerir (%20 Fe_2O_3 'e kadar)
2. Beyaz baroksit ile karıştırılan çimentolar ise %3-8 oranında silica oranına sahipken, düşük demir rengi beyaza yakın gridir (Seriveren, 1998). Daha saf hammaddeler (düşük demirli boksit, kireç ve alümina), %60-80 Al_2O_3 içeren beyaz kalsiyum alüminat üretiminde kullanılır (Scrinever ve ark 2004).

1.15.2.2.Kalsiyum Alüminat Fazları

İnşaat endüstrisinde yaygın olarak kullanılan portland çimentoları esas olarak kireç-silika mineral fazlarına dayanırken, kalsiyum alüminatlı çimentolarında ana reaktif safhalar kireç-alümina bileşikleridir. Kalsiyum alüminatlar diğer alüminli çimento veya yüksek alüminyum çimento olarak ta bilinir. Kalsiyum alüminatlı çimentolar, sülfata dirençli çimentolar geliştirmek için yapılan belli bir çalışma ürünü olarak ortaya çekmiştir (Gosselin 2009).

İlerleyen kısımlarında kullanılan bazı rotasyonlar da çimento kimyası adlandırması kullanılmış olup, aşağıdaki şekil 1.16. içerisinde belirtilmiştir.

Çizelge 1.16. Kalsiyum Alüminatlı Çimentoların Ana fazları İsimleri ve Formülleri (Gosselin, 2009).

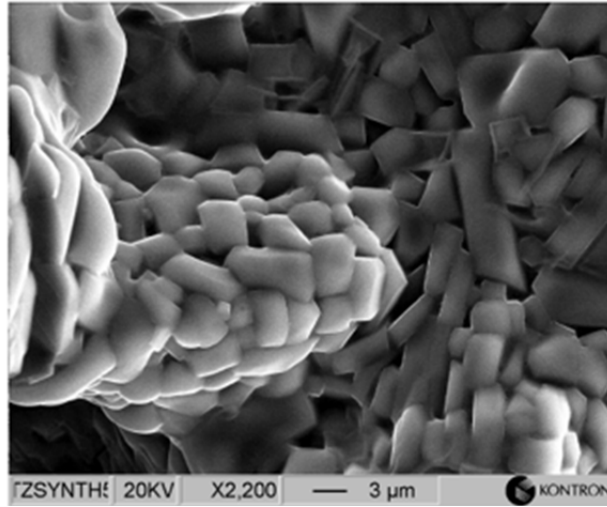
İSİMLER	Basitleştirilmiş formül	Formül	Sınır
Monokalsiyum Alüminat	CA	$\text{CaAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$	$0 \leq x \leq 0,2$
Mayenite	C_{12}A_7	$\text{Ca}_{11}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} \cdot \text{CaX}_2$	$= \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-$, etc.
Grossit	CA_2	$\text{CaAl}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$	$0 \leq x \leq 0,4$
Gehlenit	C_2AS	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_7$	$0 \leq x \leq 0,4$
Ferrit	4AF	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$	$0 \leq x \leq 0,8$
Pleokroyik	$\text{C}_{20}\text{f}_3\text{A}_{13}\text{S}_3$	$\text{a}_{20}\text{Al}_{32-2x}(\text{Mg},\text{Fe})_x\text{Si}_x\text{O}_{68}$	$2,5 \leq x \leq 3,5$
Manyetit	fF	$(\text{Fe},\text{Mg})(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_3$	
wüstite demir	f	FeO, Fe	
Larnit	C_2S	C_2S	
Perovskite	CT	CaTiO_3	
Yeelimite	$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$	
Korindon	A	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Serbest Kireç	C	CaO	

Ana bileşenlere dayanan kalsiyum alüminatlı çimentosunun tipik fazları, SiO_2 ve Fe_2O_3 ve MgO içeren $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ sisteminden alınabilmektedir. Çimentonun kimyasal içeriğini daha da karışık hale getirmek amacıyla SiO , MgO ve TiO_2 çok düşük yüzdeler halinde kimyasal karışım formüllerinde yer alınmaktadır (Pöllmann, 2001) İndirgeyici şartlar genel faz sistemini daha da karmaşık hale getirebilir ve ek fazlara gerek duyulabilir. $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ sistemi Sourie (1994) tarafından araştırılmıştır. Ana kalsiyum alüminat fazlarının yansıra Pleochroite ya da Q-fazı olarak adlandırılan fazlar, Fe_2 ve Mg_2 gibi indirgeyici faktörlerin varlığında oluşmaktadır (Pöllmann, 2012).

Minerallerdeki çeşitlilik ve faz değişkenliğine bağlı olarak kalsiyum alüminaların bileşenlerinin hesaplanması, portland çimento bileşenlerinin hesabında kullanılan Bogue hesaplamasından farklı olduğunun kısaca değinebiliriz. Faz bileşenleri çimentonun kalitesine bağlı olarak değişiklik gösterebilir, ancak

mono kalsiyum alüminat (CA) tüm Kalsiyum alüminatlar için ana fazdır. (Schrinever ve ark 2004).

CA: CA (kalsiyum mono-alüminat), kalsiyum alümina çimentosunda bulunan ana hidrolik mineraldir. Monokalsiyum alüminat (CaAl_2O_4 veya CA) monoklinik, yoğunluğu 2945 kg/m^3 tür. Hörkner ve Müller-Buschbaum ilk kimyasal formülünü bulmuştur. AlO_4 paylaşım köşelerinin sonsuz üç boyutlu çerçevesiyle birlikte β -tridimitin yapısını andırır. Bununla birlikte, Ca^{+2} 'nin geniş iyonik yarıçapı tridimit ağını bozmaktadır ve kalsiyum atomlarının bir bölümü oksijen ile düzensiz koordinasyon polimedranına sahiptir. Işık mikroskopu altında CA, düzensiz renksiz taneler olarak ortaya çıkar ve renkleri CA_2 'ninkinden çok daha düşüktür. Aşağıdaki şekil 1.10' da CA nin SEM mikroskopu altındaki görüntüsü bulunmaktadır (Hewlett, 2004).



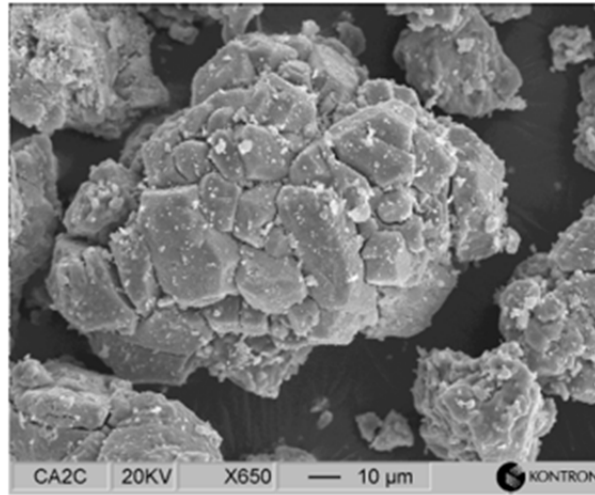
Şekil 1.8. SEM Mikroskopunda Mono Kalsiyum Alüminat (Hewlett, 2004).

Endüstriyel çimento içinde bulunan CA, demir varlığına bağlı olarak saf bileşenden daha yüksek kırılma indisine sahip katı bir çözeltidir. Kalsiyum alüminatlı çimentoların ana fazı olan CA 'nın hidrolikliği oldukça yüksektir oluşan farklı hidratlar sıcaklığa bağlı olarak oluşmaktadır (Pöllmann, 2012).

Alüminyum bakımından zengin çimentolar, CA2 (grossit), CA6 (hibonit) ve α -Al₂O₃ içerebilir (Taylor, 1997). Beyaz kalsiyum alüminatlı çimentoda, CA2 %40'a varmaktadır, su bağlama kapasitesi sıcaklığa bağlı olarak artırılabilir (Hewlett, 2004).

CA₂: Kalsiyum di-alüminat, arttırılmış alüminyum oksit içeriğine sahip kalsiyum alüminatlı çimentoların önemli bir bileşenidir. Goodwin ve Lindorp, Grossite'nin kristal yapısını bulmuşlardır. Grossite ya da Clasiun di-alüminat olarak bilinen CA₂ monoklinik bir yapıya sahip olup yoğunluğu 2920 kg/m³ 'tür. CA₂ fazı doğada CA'dan daha refrakter olma eğilimindedir, ancak daha az reaktiftir. Normal sıcaklıklarda di-kalsiyum alüminat neredeyse su ile reaksiyona girmez, ancak artan sıcaklık ile bazı hidratlar oluşur. Bununla birlikte yüksek sıcaklıkta ve CA'nın var olduğu koşullarda, CA₂ 'nin hidrasyonu oldukça hızlıdır (Pöllmann, 2012).

SEM mikroskopunda incelenen CA₂'nin modeli aşağıdaki şekil 1.11.' de bulunmaktadır (Hewlett, 2004).



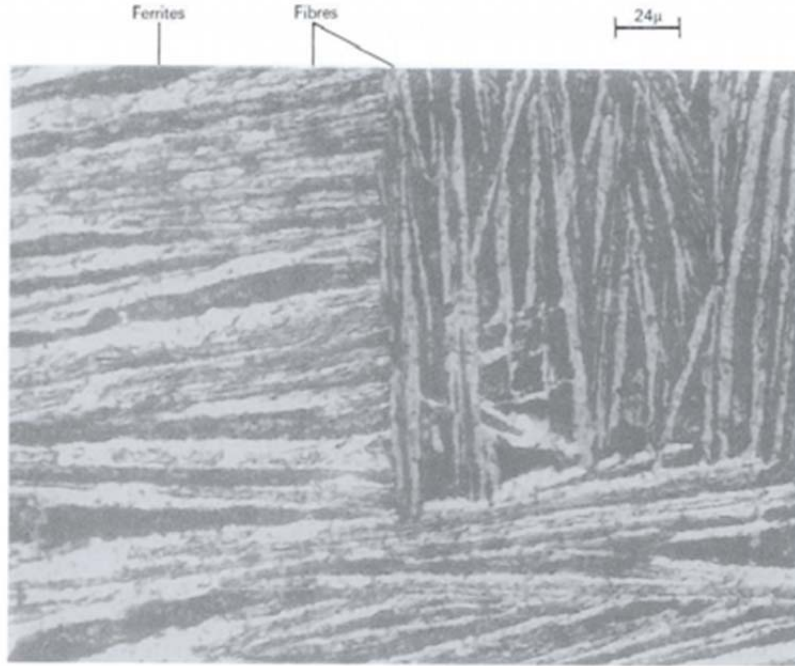
Şekil 1.9. SEM Mikroskopunda CA₂ (Hewlett, 2004).

C₁₂A₇: Dodekalsiyum hEPAA alüminat (C₁₂A₇), kalsiyum alüminatlı çimentolarında neredeyse her zaman mevcuttur. C₁₂A₇ uzun bir süre C₅A₃ ün kararlı

hali olarak bilindir. Bu faz kübiktir ve çoğunlukla, mikroskop altındaki gözlemlerinde üçgen bir morfolojiye sahiptir. Oksitleyici koşullar altında elde edilen $C_{12}A_7$, 950/1350°C de normal koşullarında %1,4'e kadar bir su alımına sahip olabilir. Mayenit, yüksek alüminatlı çimentolar tüm kalsiyum alüminat türlerinin en reaktifidir ve CA 'ya karşıt olarak çok hızlı hidratlanır (Azon, 2002). Bu gerçeğe bağlı olarak, kalsiyum alüminatta bulunan mayenit miktarı üreticiler tarafından çok dikkatle düzenlenir (Pöllmann, 2012).

$C_{12}A_7$ (mayenit), CA'dan sonra oldukça yaygın ikinci fazdır. $C_{11}A_7$ olarak formüle edilmiştir ve suyla reaksiyona girmesi çok hızlıdır (Pöllmann, 2012).

C_5A_3 (Pleochroite): Uzun bir süre, C_5A_3 ün kararsız formu olarak bilinen pleochroite günümüzde, pleokroit veya lif olarak bilinmektedir. Erime noktasındaki demirin Fe^{3++} 'den Fe^{2++} 'ye bir miktar azaltılması durumunda bu fazın oluşumu genel olarak kabul edilmektedir. Endüstriyel çimentolardaki pleokroit, ferrik ve ferrus demir, silika ve magnezyum içeren karmaşık katı bir çözeltidir.



Şekil 1.10. SEM Mikroskopunda C5A3 (Pöllmann, 2012).

C_5A_3 fazı, oksijensiz ama nemli ortamda ve $12800^{\circ}C$ ' nin altındaki sıcaklıktaki sistemde oluşan bir fazdır. Aynı zamanda optimize edilmiş sentez koşulları $900-1000^{\circ}C$ ' den daha düşük sıcaklıklar olarak ayarlanabilir. Yukarıdaki resimde 'Pleochroite' nin mikroskop altındaki görüntüsünü gösterilmektedir (Pöllmann, 2012).

Çiment Fondu gibi demir bakımından zengin kalsiyum alüminatlı çimentolarda "ferrit" fazı bulunur ve brownmillere C_4AF olarak bilinir. Kati çözeltilerde bulunan SiO_2 , TiO_2 ve MgO sonra rol alan minör bileşenlerdir. Bunlardan başka içeriğinde %5 olan perovskite $CaTiO_3$ bulunur. Düşük alüminatlı kalsiyum alüminatlı çimentolar, ferritler iki fazlı olup, brownmillere gömülü halde ince tabakalı lameller olarak Transmisyon elektron mikroskopunda (TEM) incelenmiştir (Gloter ve ark, 2001).

Silikat fazları, kalsiyum alümina ve ferritler ile birlikte bulunabilir. Larnit $\beta-C_2S$ genellikle küçük miktarlarda bulunur ve gehlenite C_2AS , %20-25 aralığında mevcut olabilir. C_2AS , çok düşük hidrolige sahiptir ve burada, başka yardımcı maddeler tarafından arttırılabilir C_2AS 'ın ana hidratasyonun ürünü C_2ASH_8 'dir. Aşağıdaki tabloda kalsiyum alüminat çimentolarının fazlarının isimleri ve formülleri şemalandırılmıştır (Taylor, 1997).

Ferrite Katı Çözeltisi: Bu evre, ilk olarak Tavascı tarafından kalsiyum alüminatlı çimentolarda tespit edilmiştir. Bazen C_4AF olarak isimlendirilen bileşim hem A / F oranı bakımından hem de SiO_2 , TiO_2 , MgO miktarlarına ya da daha küçük hacimdeki diğer elementlere bağlı olarak çeşitlilik gösterebilir. Kristal boyutunun 1 mikrometreden daha küçük olması bu fazın mikroskop altındaki incelemelerini oldukça zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte, A / F oranının genellikle yüzde 1'den az olduğu görülmektedir ve bu değişken olabilen oran çimento bileşiğin yapısını çokça değiştirebilir (Hewlett, 2004).

Gehlenite: Gehlenite melilite ailesinden olup stokiyometrik formül $Ca_2Al_2SiO_7$ 'dir. Kalsiyum alüminat çimentolarındaki bileşik, Al_2O_3 açısından yüksek ve SiO_2 'de düşük olduğu demir içeren kalsiyum alüminatlı çimentolardaki

gehlenite tipik olarak %9 Fe_2O_3 içerir. Saf C_2AS 'ın hidrolik aktivitesi az veya hiç yoktur ancak saf olmayan C_2AS formları için aynı şeyi söyleyemeyiz (Pöllmann, 2012).

1.15.2.3. Hidratasyonda İlerleme

Yüksek alüminyum çimentolarındaki ana hidrolik mineral kalsiyum alüminadır. Kalsiyum alüminatın ya da aslında herhangi bir kalsiyum alümina bileşiğinin hidrasyonu, birincil aşaması çözünme basamağı olan üç aşamalı bir işlem olarak düşünülmektedir. Hidratların çökmesi ve büyümesi çözelti yoluyla gerçekleşir. Süper doygunluğa ulaşıldığında, kalsiyum ve alüminyum iyonları zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklı hidratları çökertmek için değişebilen oranlarda birleşebilmektedir. Bundan başka çıkan solüsyonda süper doygunluk bir noktaya gelene kadar hem iletkenlik hem pH' artacaktır (Gosselin, 2009).

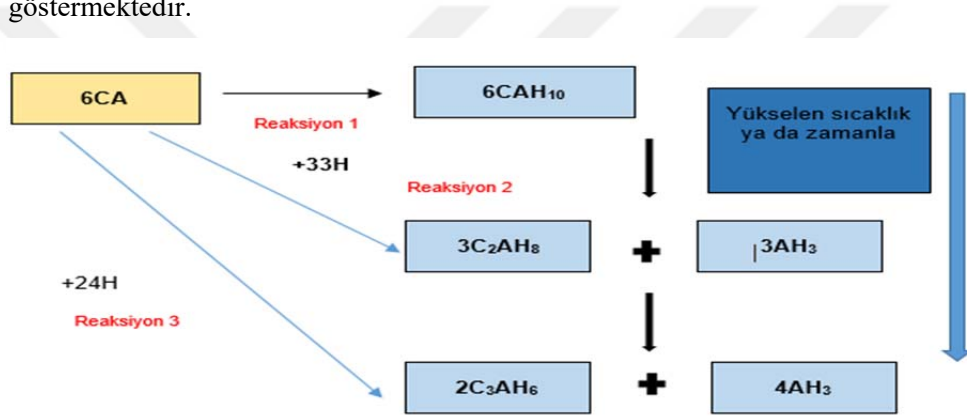
Başlangıç aşaması: Hidratasyon reaksiyonundaki bu başlangıç aşaması ekzotermiktir ve ilgili ısı gelişimini kalorimetrik yöntemlerle kolayca tespit edebilmektedir. Ca^{+2} ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ türlerinin süper doyum durumuna erişildiğinde, reaksiyon bir uyku hali veya çekirdeklenme aşamasına erişir (Hewlett, 2004).

Hidratasyon reaksiyonunun ikinci aşamasında (çekirdeklenme), çözelti iyonlarla süper doymuş kalacaktır. Çözünme ve hidrat oluşumu Ca^{+2} ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ türlerinin çok yüksek bir konsantrasyonunu muhafaza eden çok yavaş bir hızda gerçekleşir. Aslında, pH 'nın ve solüsyonun iletkenliğinin sabit olacağının açık bir yansıması vardır (Gosselin, 2009).

Reaksiyonun çekirdeklenme evresinin sonunda, devasa çökeltme ve hidrat türlerinin büyümesi meydana gelir. Bu, hemen çözeltide bulunan iyon miktarında bir azalmaya neden olur; bu nedenle, herhangi bir reaksiyona girmiş CA varsa, bir kez daha süper doygunluğa erişmek için çabucak çözünür. Bununla birlikte, bu, hidratlı türler üretmek için hemen hemen ani çöker. Çözünme ve hidrat çöktürme

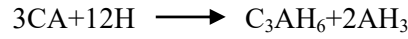
işlemi aynı anda ilerleyecektir, ancak sonuçta susuz CA azaldığında tepkime hızı sonsuza kadar artacaktır. Bu noktada iletkenlik, çözeltide bulunan iyonik türlerin düşmesine karşılık olarak keskin bir şekilde düşecektir. Bu türden hidrasyon reaksiyonunda kütle çökeltmesi, (sertleşme reaksiyonunun son noktasını belirlemek için tespit edilebilen) oldukça büyük bir ekzoterm ile birlikte gerçekleşir (Scrinever ve ark, 2004).

Oluşan hidratlı türlerin doğası çok sıcaklıktır (ortam havası). Bazı hidratlar belirli sıcaklıklarda oluşturulur. Şekil 1.13.CA safhasının hidrasyon yollarını göstermektedir.

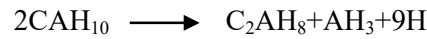


Şekil 1.11. CA safhasının hidrasyon yollarını (Scrinever ve ark, 2004).

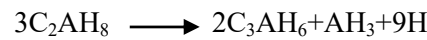
- Monokalsiyum alüminatın $15 \pm ^\circ\text{C}$ 'nin altında hidrasyonu, metastabil CAH_{10} 'un oluşumuna yol açar (Sucu ve ark, 2015).
 $\text{CA} + 10\text{H} \longrightarrow \text{CAH}_{10}$
- $15-27 \pm ^\circ\text{C}$ arası sıcaklıklarda iki kararlı hidrojen CAH_{10} ve C_2AH_8 birlikte bulunur.
- $\text{CA} + 10\text{H} \longrightarrow \text{CAH}_{10}$ ve
 $2\text{CA} + 11\text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_8 + \text{AH}_3$ birlikte ortaya çıkar.
- 27 ila $50 \pm ^\circ\text{C}$ arasında yalnızca metastabil C_2AH_8 oluşumu vardır ve $50 \pm ^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde sabit hidrogarnet C_3AH_6 oluşumu görülmektedir.



- Zamanla meydana gelen iki basamaklı tamamlanan dönüşüm reaksiyonları ise:



- Metastabilden metastabil hidratlarına dönüşümü ve sonra hidrogarnete dönüşümü:



Genellikle sıcak ve nemli koşullar altında, altıgen metastabil hidratların kararlı kübik hidrogarnet hidratına dönüşümü yapılır. Kararlı kübik hidrat, gözenekliliğin artmasına neden olan CAH_{10} ve C_2AH_8 'den daha yüksek bir yoğunluğa sahiptir. Gözeneklilikteki artış ve özellikleri (mukavemet ve dayanıklılık) olan etkisi malzeme tasarımı için dikkate alınmalıdır. Dönüşüm reaksiyonunun yanlış anlaşılması ve etkisinin önceden tahmin edilmemesi geçmişte bazı hasarlara yol açmıştır. Bu etki, aynı zamanda hidratlar topluluğu ve değişiklikler, örneğin cüruf veya kireç taşı gibi ek çimentolu malzemelerin eklenmesi ile düşürülebilir (Gosselin, 2009).

Kalsiyum alüminatlı çimentolardaki ana hidratlar CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 ve AH_3 tür. Son aşamaya alüminyum hidroksit denir ve amorf veya mikrokristalin veya gibbsite, bayerit, nordstrandit olarak kristalleşirler. Reaksiyon hızı, reaktanlardan biri (çimento veya su) tükendiğinde veya hidratların çökmesine izin veren bir boş alan olmaması durumunda yavaşlar (Hewlett, 2004).

Birinci faz oluşumu, çözeltideki konsantrasyonların değişimiyle bağlantılı olup $CaO-Al_2O_3-H_2O$ sisteminin farklı sıcaklıktaki çözünürlük eğrileri aşağıdaki tabloda gösterilmektedir. CAH_{10} 'un çözünürlüğü, sıcaklık ile artmaktadır. Bu nedenle, susuz monokalsiyum alüminat su içinde eriyince, çözeltideki Ca_2A ve $Al(OH)_4$ konsantrasyonu artar ve CAH_{10} $5 \pm 0^\circ C$ 'de aşırı doymuş hale gelmektedir. Sıcaklık $40 \pm 0^\circ C$ 'ye yükseldiğinde ise, çözelti C_3AH_6 'ya göre hızla aşırı doymuş hale gelir. Bu, sıcaklığın şekillendirici hidrat türüne etkisini gösterir. Farklı fazların

çökmesi ise, sistemdeki enerjiyi en aza indirmek için oluşmaktadır. Denge koşullarındaki faz birikimlerini tahmin etmek için termodinamik hesaplamalar kullanılabilir. Ancak Gerçek koşullarda çekirdeklenme engelleri ve kinetik etkileri vardır, bu nedenle CAH_{10} 'un $20 \pm 0^\circ C$ 'de bile oluşması mümkündür. Çünkü bazı kirliliklerin varlığı (çekirdeklenme olarak hareket ederek) hidrasyon oluşumunu devam ettirir. Bu metastabil faz, sabit olana göre daha yüksek enerjilidir; Kararlı fazın oluşturulması için itici güçler zamana ve sıcaklığa bağlı olarak metastabil fazların dönüşümünü üretebilir (Gosselin, 2009).

Hidrasyon Dönüşümü: CA fazının hidrasyonu sıcaklığa bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda CAH_{10} oluşur (tipik olarak $20^\circ C$ 'nin altında). 21 ve $30^\circ C$ arasındaki orta sıcaklık aralıklarında C_2AH_8 oluşur. Kalsiyum alüminat hidratların en termodinamik olarak kararlı ve en az çözünürlüğü olan C_3AH_6 yüksek sıcaklık koşulları altında oluşur. Orta sıcaklıklarda oluşan hidratlara ilaveten, kristalin gibbsite (AH_3) oluşacaktır (Scriver ve ark 2004).

Hidrografa Dönüşüm: Uzun süreler boyunca veya yüksek sıcaklıklarda CAH_{10} ve C_2AH_8 'in metastabil özelliklerinden dolayı her iki faz hidrogarnet fazına (C_3AH_6) dönüşebilir. Bu reaksiyon dönüşüm olarak bilinir. Dönüşüm, C_3AH_6 'nın çekirdeklenmeyle başlatılır ve çözelti içerisinde gerçekleşir. Dönüşüm sırasında kimyada ki bariz değişiklikler yanında, fiziksel özelliklerde de Çizelge 1.17.' de özetlenen değişiklikler bulunmaktadır.

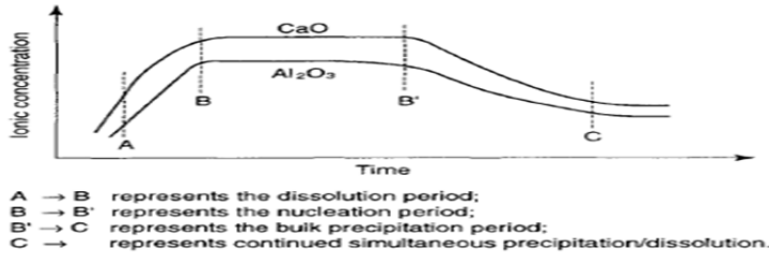
Çizelge 1.17. Faz içeriğine göre hidrasyon sıcaklığı (Scriver ve ark 2004).

Hidrat	CAH_{10}	C_2AH_8	C_3AH_6	AH_3
Hidrasyon Sıcaklığı	100-130	170-195	300-360	210-300

CAH_{10} 'un C_3AH_6 ya dönüşümünde %52 azalma gerçekleşmektedir, C_2AH_8 'in C_3AH_6 ya dönüşümünde %33.7azalma görülmekte gözeneklilik artmaktadır.

Dönüşümün diğer bir etkisi suyun hidratlardan salınmasıdır. Gözeneklilik ve büzülmedeki bu artışın önemli bir etkisi, mekanik mukavemette bir azalmadır. Dönüşüm, kalsiyum alüminatlı çimentolar alanında çok konuyla ilgilidir ve birçok bina ve köprünün başarısızlığından sorumludur (Scrinever ve ark 2004).

Hidratasyon Mekanizması: Kalsiyum alüminatların hidratasyon mekanizması genel olarak, 'çözeltili yoluyla', yani susuz fazların çözündürülmesi, ardından çözeltiliden hidratların çökertilmesi olarak kabul edilmektedir. Saf bileşiklerden CA, $C_{12}A_7$ veya kalsiyum alüminatlı çimentonun birlikte sallenmasında fazladan suyun oda sıcaklığında kurutulması üzerine, CaO / Al_2O_3 molar oranı ile bir aşırı doymuş çözeltili oluşur. Bu çalkalamada, çözeltinin konsantrasyonu maksimuma ulaşırken CaO/Al_2O_3 molar oranı 1.1-1,2 civarında olmaktadır. Maksimum konsantrasyona ulaştıktan sonra solüsyon opal bir hale gelir, katı birikir ve konsantrasyon aniden düşer (Hewlett, 2004). Aşağıdaki şekil 1.14.' da gösterilmiştir.



Şekil 1.12. CA hidratasyonu sürecindeki kalsiyum oksit ve alümin konsantrasyonlarının değişimi (Hewlett, 2004).

Şekil 1.14 iyonik konsantrasyon grafiği ;

- A → B çözünme süresini temsil eder.
- B → B' çekirdeklenme süresini temsil eder.
- B' → C çökeltme büyüme süresini temsil eder.
- C → devam eden eşzamanlı büyüme/çökeltme temsil eder.

Maksimum ulaşılma süresi, su / çimento oranı arttıkça artarken azami konsantrasyon az miktarda azalır. Bununla birlikte maksimumda, çözeltideki kireç ile alüminyum konsantrasyonlarının oranı, kabaca aynı kalır (Scrinever ve ark, 2004).

Çözelti içindeki kireç ve alüminyum konsantrasyonlarındaki değişiklikler incelenmiş ve Barrett ve iş arkadaşları tarafından yorumlanmıştır. Kireç ve alüminin iyonik konsantrasyonunu zamana karşı çizilmesi yerine, çözelti içindeki alüminyum konsantrasyonu, bir dizi okuma için aynı zamanda kireç taşı konsantrasyonuna karşı çizilir. Ortaya çıkan eğriler, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ diyagramında zamanla çözelti konsantrasyonunun gelişimini göstermektedir. Deneysel çalışmalardan ya da termodinamik hesaplamalardan oluşan Hidrat fazlarının çözünürlük eğrileri aynı diyagram üzerine çizilebilmektedir (Hewlett, 2004)

Hidrasyon mekanizması aşağıdaki gibi yorumlanabilir. Başlangıçta su ilavesi üzerine susuz fazlar (CA veya $\text{C}^{\wedge}$) herhangi bir hidratin çökmesi olmadan çözünürler. Çözelti konsantrasyonu, C_2AH_8 veya AH_3 için kritik bir aşırı doyum seviyesinin üzerine çıkarsa, bu hidratlarda az miktarda çökme görülmektedir ancak solüsyon konsantrasyonu daha sonra gerekli olan aşırı doyumluk seviyesinin altına düşecektir. Sonuç olarak, çözeltinin konsantrasyonu, iki eğri arasında bir çizgiyi takip etme eğilimi gösterir ve bu çözüm, her iki hidrat için kritik aşırı doymuşluk seviyesinin altında olup, bu şekilde her iki fazda önemli bir çökme yoktur. Bu çizgiye "minimum instabilite çizgisi" denir ve daha önceki deneysel gözlemlere göre birden biraz daha yüksek bir C / A oranı vardır. Susuz fazların devam eden çözülmesiyle, çözeltideki konsantrasyonlar, susuz fazların hidroksillenmiş yüzey tabakaları ile dengede çözünürlüğüne atfedilen bir sınıra yükselir. Çekirdeklerin kritik boyuta ulaştığı bir indüksiyon periyodundan sonra, hidratların yoğun çökmesi oluşur ve çözelti konsantrasyonları hidrat çözünürlük eğrilerine düşer. Bu termodinamik gösterim, sıcaklık ile oluşturulan hidratların değişimini açıklamak için de kullanılabilir. Tüm hidratların çözünürlüğü sıcaklık ile değişir, ancak CAH_{10} 'nun çözünürlüğü özellikle hassastır. Sıcaklık 27°C 'ye

yükseldiğinde, C_2AH_8 'ye göre bu fazın çekirdeklenme derecesi giderek azalmaktadır (Scrinever ve ark, 2004).

1.15.2.4. Silika Varlığında Hidratasyon

Saf gehlenit suyla reaksiyona girmediği halde kalsiyumda bulunan bileşik Alüminat çimento, katı eriyik içinde diğer oksitler içerir ve bu onun daha reaktif olduğunu gösteren bir kanıttır. Stratlingit olarak adlandırılan gehlenit hidrat (C_2ASH_8), C_2S 'nin çimento tarafından oluşturulan alüminyumca zengin çözeltideki hidrasyonda da ortaya çıkabilir. Çözeltide Stratlingit ayrıca, yüksek fırın cürufu ve silis tozu gibi reaktif silis içeren katkı maddeleri ile de oluşabilir. Eski kalsiyum alüminatlı çimento, beton numunelerinin mikro analiz sonuçları, C_3AH_6 'yi esas alan hidrogarnet fazının önemli miktarda silis içerdiğini gösterir (Hewlett, 2004).

1.15.2.5. Ferrit Varlığında Hidratasyon

20 °C'de ferrit katı çözeltisinin reaksiyonu, ilk başlarda önemsizdir ancak 30-38 °C'de yüzde 80'in üzerinde bir oranda birkaç ay sonra tepki verebilir. Sıcaklık çok önemli bir etkidir. Örneğin 'Çimento Fondu' macunlarındaki ferrit fazının reaksiyon derecesi sıcaklıktan oldukça etkilenmiştir. 20 ve 40 °C'de ferrit fazın reaksiyonu çok az görülürken vardı, buna karşın 70 ve 90 °C'de birkaç saatlik hidrasyon sonrasında bile önemli miktarda reaksiyon görülmüştür. Bununla birlikte, ferritlerin kalsiyum alüminatlı çimentolarındaki hidratasyon reaksiyonlarının ayrıntıları hala net değildir. Sadece F'nin hidrasyonu ile yapılan çalışmalar, $C_2(AF)H$ 'in, sadece alümin bakımından zengin F'nin hidrasyonu sırasında oluştuğunu gösterir. Bununla birlikte, bu fazın belki de kalsiyum alüminatların varlığı nedeniyle kalsiyum alüminat çimento macunlarında oluştuğu rapor edilmiştir. Demirdeki zengin ferritler tek başına hidratlandığında $C_4(AF)H$ genellikle düşük sıcaklıklarda oluşur. A / F'nin hidratlar içindeki oranı daima anhidrat materyalden yüksektir. Zaman ve sıcaklığa bağlı olarak, 25 derece ve üstü sıcaklıklarda $C_3(AF)H_5$ oluşur. Kalsiyum alüminatlı çimento macunlarında demirin

hidrogarnet fazında katı çözeltiye ne kadar girebileceği tartışmalı bir konudur ve silika varlığından etkilenebileceği düşünülmektedir (Scrinever ve ark, 2004).

1.15.3. Kalsiyum Alüminat Çimentoları ve Priz

Kalsiyum alüminatlı çimentonun priz süresi, portland çimentosuna benzerdir. Bu standart kabul gören kıvamda (%24-28) bir macun üzerinde Vicat iğne yöntemiyle test edilmiştir İngiliz ve Avrupa Standardı (TS EN 196-3), başlangıç priz süresi 2 saatten az olmamakta ve nihai ayar süresi 8 saatten fazla olmamaktadır. Kalsiyum alüminat ve Portland çimentolarının hazırlanma zamanı ile ilgili bazı tipik karşılaştırmalı veriler çizelge 1.18’de gösterilmektedir. Portland çimentosu ile karşılaştırıldığında, ilk ve son set arasındaki zaman kalsiyum alüminatlı çimentolar için çok daha kısa olmaktadır; Bu özellik özellikle beton ve harçlarda fark edilmektedir.

Çizelge 1.18. Kalsiyum Alüminatlı Çimentolar ve Portland Çimentolarının prizlenme süresi

	Başlangıç saat: dakika	Bitiş saat: dakika
Kalsiyum Alüminatlı Çimentolar	3.55(±0.35)	4.10(±0.35)
Hızlı Prizlenen Portland Çimentolar	2.10(±1.30)	2.50(±1.40)
Standart Portland Çimentolar	3.00(±1.20)	4.00(±1.10)

Kalsiyum alüminat macunlarında ve harçlarda priz süresi, sıcaklık aralığı 0-10 °C, daha sonra maksimum 25-30 °C'ye yükselir ve 30 °C'nin üzerine çıkmaya başladığında ise tekrar düşmektedir. Bu maksimum sürenin meydana geldiği sıcaklık çimento içindeki $C_{12}A_7/CA$ oranından etkilenmektedir. Dökme betonlarda

bu değişiklikler, çimentonun hidratasyon ısısından kaynaklanan yerel sıcaklık artışı nedeniyle gözlemlenebilmektedir (Gosselin, 2009).

1.15.4. Türkiye üretimi ve pazarı

Kalsiyum alüminatlı çimentolar diğer KAÇ Türkiye’de ilk kez 10 yılı aşkın süredir ÇİMSA tarafından, TS EN 14647 standartlarına göre üretilmektedir. Türkiye’nin ilk ve lider kalsiyum alüminatlı çimentosu olarak bilinen KAÇ, mersindeki fabrikasında 2002’den beri yurt içi ve yurt dışı pazarı için üretime başlanmıştır. KAÇ yapı kimyasalları, refrakter uygulamaları için özel olarak üretilmektedir. Bu ürünün en tercih edilen özelliği; ayarlanabilir priz süresi, yüksek erken dayanım kazanma, agrega kullanımında 1300 °C kadarki yüksek sıcaklığa karşı direnç sağlayabilmesidir. Sülfat ve asite karşı gösterdiği yüksek dirençle, kanalizasyon borularının iç dizaynında tercihen kullanılmaktadır. Çimsa tarafından üretilmiş olarak KAÇ kullanımında dikkat edilmesi gerek püf noktalar:

- Su/çimento oranı 0,4’ü geçmemelidir.
- Harçlar ve betondaki KAÇ hacmi 400 kg/m³ ten fazla olmalıdır.
- Yüksek hidrasyon ısısından kaynaklı olarak, ilk saatlerdeki kürleşme sürecinin daha önemle kontrol edilmesi gerekmektedir.
- KAÇ kullanımda silisli ve alkalisi serbest olarak bulunmayan agregalar tercih edilmelidir.
- Yabancı diğer bağlayıcı maddelerin karışmamasına özen gösterilmelidir (İnt. Kyn 5).

Türkiye’nin ve dünyanın lider alüminatlı çimento üreticisi olan ÇİMSA, her yıl 50’yi aşkın ülkeye KAÇ ihracatı gerçekleştirmekte olup beyaz çimento üretiminde dünya da lider iki firmadan biridir.

Bugün kullanılan çimento çeşitlerinin yaklaşık 200 yıllık bir geçmişi bulunmaktadır, ürünlerde zaman içerisindeki gelişimi literatür de yer almaktadır. Ancak ürünlerin temel özellikleri neredeyse 200 yıl önceki ilk çimentoyla eşdeğerdir. ÇİMSA gelenekselleşmiş ürünlerde yüksek gelişime ve çeşitlilik üzerinde çalışmalarını devam ettirmektedir (İnt. Kyn 5)



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kalsiyum Alüminatlı Çimentolu beton ilk olarak yüksek sülfatlı ortamlar için geliştirilmiştir. Crammond (1990) tarafından yapılan araştırmalara göre, yüksek sülfata maruz kalan alan yapılarında dönüştürülmüş KAÇ beton ile iyi performansın gözlemlendiğini belirtmiştir. Bununla birlikte, laboratuvar araştırmaları bunun tam tersini, yani KAÇ betonunun sülfat çözeltilerine maruz kaldığında iyi performans göstermediğini öne sürmüştür.

Asit saldırısı açısından, hidratasyon ürünleri hiçbir kalsiyum hidroksit içermediğinden, KAÇ betonun PC betonundan daha dayanıklı olması beklenmektedir. Dönüşüm durumunda, Bayoux ve ark. (1990) daha kararlı (dönüştürülen) fazların, dönüştürülmemiş fazlara göre aside karşı daha dirençli olduğunu bulmuşlardır.

Kalsiyum Alüminatlı Çimentolu beton, özellikle alüminat hidratlarının çözülmesi nedeniyle 12'den büyük bir pH değerine sahip solüsyonlara maruz bırakıldığında, yüksek alkalın ortamlarda kullanılmamalıdır. Alüminatlı hidratlar, alkali hidroliz adı verilen bir işlemle ayrışabilir. Tam olarak anlaşılmasada, alkali hidroliz, alkali alüminat hidratın alkali alüminat ve kalsiyum hidroksit oluşturmak üzere parçalanması sonucu oluşur (Bayoux, 1990).

Karbondiyoksit varlığında, alkali alüminat ve kalsiyum hidroksit, hidratlı alümina ve kalsiyum karbonata dönüştürülür. Bu dönüşüm, daha sonra işlemi devam eden alkali kaybını ortadan kaldırır. Daha fazla hasar Portland çimentosu çok temel bir malzemedir ve alkali içerir, alkali hidrolizin PC ve KAÇ beton arasındaki onarım ara yüzü içerisinde yer almasıyla ilgili bazı kaygılar vardır. Bununla birlikte, bilinen bir durum bildirilmemiştir ve düşük %w-c oranlı karışımlar kullanıldığında KAÇ betonunda alkali hidrolizin mümkün olmadığı düşünülmektedir (Bayoux, 1990).

Yang ve ark, (1997) tarafından yapılan bir başka çalışma ise zaman temel alınmadan alkol/su karışımındaki izopropil alkol oranının yükselmesiyle çimentodaki ZP farklılığı incelenmiştir. Alkol oranının sıfır olması durumunda ZP -5 mV, alkol oranının yükselmesiyle ZP' nin azaldığı görülmüştür. Katı oranı çok çok az olduğu belirtilen bu çalışmada, %20 oranında -1,9 iken, 80 oranında -0,2 mV olduğu görülmektedir. Daha sonraki yükselmelerde ZP'in pozitifte döndüğü %95 alkolde 11,4 ve %99,9 alkol oranında ise 20,5 mV olduğunu gösteren bir çalışmadır.

Özer, (2009) tarafından yapılan çalışmalarda, Portland çimentosunun zamana göre ölçümü alınan zeta potansiyeli ölçümlerini saf dH₂O, musluk suyu, 5x10⁻³ M NaCl ve 5x10⁻³ M CaCl₂'lü ortamlarda yapmıştır. Aynı ortamdaki prizlenme prosesi vicat testlerine tabii tutulup zamanla meydana gelen ZP farklılıkları ve bur farklılıklar arasındaki ilişkiler analiz edilmiştir.

Çimentodan çözeltiye verilen iyon ve bu iyonların miktarı zaman temel alınarak hesaplanmış ve farklı ortamda hazırlanmış olan çimento ham ürünün X-ışın kırınımı ile mineralojik incelemeleri yapılmıştır. Daha sonra TEM (Taramalı Elektron Mikroskop) ile elektron görüntüleri alınıp incelenmiştir. Bu araştırmanın sonucunda çimentodaki zamanla olan ZP farklılıklarının priz süreleri ve davranışları ile alakasını ya da ZP de görülen ani ve önemli değişiklikler priz başlangıç ve sonuç zamanlarını gösterdiği tespitinin her zaman geçerli bir yargı olmadığını açıklamıştır (Nagele, 1986; Nagele ve Schneider, 1989)

Yılmaz (2010) tarafından yapılan çalışmada Horasan harcı ve portland çimentosu arasındaki ilişki ve etki incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada Horasan harç karışımında kireç, tuğla tozları ve pirinci, belli bir oranda portland çimentosu ve odun külleri eklenmiştir. Bu karışıma bağlı olarak, Horasan harcının fiziksel ve mekanik özelliği üç ana başlık altında analiz edilmiştir.

Birinci basamak, fiziksel ve mekanik özellik harcın içeriğindeki bağlayıcı miktarının etkisini incelemiştir (Yılmaz, 2010).

İkinci basamak, içeriğinde ince agregalar olan kum ve tuğla pirincin olduğu harç kullanılmıştır (Yılmaz, 2010).

Üçüncü basamak ise fiziksel ve mekanik özellikler, üretilen kontrol horasan harcına eklenen odun külleriyle analiz edilmiştir (Yılmaz, 2010).

Üretilen Horasan harçları boyutları 40 x 40 x 160 mm olan harç örnekleri halinde ve bu harç örneklerin 28-90 günlerinde eğilme ve mukavemet uygulanarak analiz yapılmıştır. En fazla Eğilme ve basınç mukavemeti dayanımları, tuğla tozu, çimento, kireç ve standart kum karışımından meydana gelen Horasan harcıdır. En yüksek Horasan harç bağlayıcı performansını ise %65 tuğla tozu, %10 kireç ve %25 çimento karışımı ile Horasan harcı göstermektedir (Yılmaz, 2010).

Pehlivanoglu (2014) tarafından yapılan çalışmada ise çimento hidratasyonu, priz süresi ve mekanik mukavemet etkisi araştırılmıştır. Bu araştırmayla $B[OH]_3$ ile beraber kullanılan priz süresini hızlandıran, harç gözeneği sularının alkanitesini yükselten kimyasallar araştırılıp incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda ise fazla B_2O_3 miktarıyla, bu orana eklenen en uygun kimyasallar ile beton üretimi yapılmıştır. Üretimi yapılan beton dışında Borlu Aktif Belit (BAB) ve Portland CEM çimentoları kullanılarak iki diğer kontrol betonlarında imal edilmiştir. Farklı içeriklerle hazırlanan bu üç ayrı betonla alakalı taze ve priz kazanmış beton deneyleri yapılmış bu deney sonuçları birbirleri ile mukayese edilmiştir.

Yapılan bu deneyin sonucunda, çimento hidrasyonunda kontrol amacı ile Bor bileşiklerinin kullanılabileceği görülmüştür. Hidrasyon tepkimelerindeki gecikme sonu ise sodyum alüminat ek maddesi kullanımı ile kontrol altına alınabileceği de görülmüştür. Kontrol örneklerine nazaran BAB beton örneklerinin daha çok nötron soğurma performansı gösterirken BSA aynı performansı verememiştir. Bunun sebebinin BSA nin BAB ye göre B_2O_3/c kütle oranının 3 kat daha küçük olması ile ilişkilendirilmiştir. Bir diğer sonuç ise çimentoya eklenen Bor maddesi, beton yüksek sıcaklığa maruz kaldığında, dayanımında olumlu bir etki izlenmemiştir.

İndirgeyici şartlar genel faz sistemini daha da karmaşık hale getirebilir ve ek fazlara gerek duyulabilir. Sourie (1994) tarafından $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ sistemi ilk olarak araştırılıp çalışılmıştır. Temel kalsiyum alüminat fazlarının dışında Pleochroite ya da Q-fazı olarak adlandırılan fazlar, Fe_2 ve Mg_2 gibi indirgeyici faktörlerin varlığında oluştuğunu bulunmuştur.

KAÇ'nun donma-çözülme direncinin PC betona benzer olması beklenmektedir. Havanın KAÇ ile basınç dayanımı üzerindeki etkisi bilinmemekle birlikte, PC betonuna benzer olması beklenmektedir. Hava girişi tutuşması kullanılırsa, testin dönüştürülen beton üzerinde yapılması önerilir. Scrivener ve ark, (1998), "w-c oranları 0.40'ın altında olan kaliteli KAÇ betonun, hava girişi olmadan dahi donma-çözölmeye dirençli olması muhtemel" olarak bildirmiştir.

Korozyon açısından, KAÇ betonları daha az alkaliye sahiptir ve PC beton ile karşılaştırıldığında hidratasyon ürünü olarak kalsiyum hidroksit üretmezler. Bu nedenle, en azından başlangıçtaki hidratasyon sırasında, KAÇ betonunun pH değeri PC betonundan daha düşüktür. PC betonun yüksek pH 'si çeliğin pasifleştirilmesinden sorumlu olduğundan, bu düşük pH, korozyona karşı bazı kaygılar yaratır. Bununla birlikte, Gaztanaga (1993), hidratasyondan 24 saat sonra, KAÇ betonunun gözenek suyunun 12-13 kadar yüksek olduğunu göstermiştir. DeneySEL ölçümler aynı zamanda, KAÇ betonunda takviye edici çeliklerin paslanmaya maruz kalma eğiliminin düşük olabileceğini önermektedir.

Klorüre bağlı olarak oluşan korozyonlar hakkında oldukça az sayıda çalışma yapılmıştır. Yayınlanmamış bir çalışmada, yüzeyi kaldırılmış betonun yüksek klorür girişi için uygun bir ortam olabileceği önerilmiştir. Öte yandan Florida Ulaştırma Bakanlığı dönüştürülmemiş KAÇ betonun, klor girişi dayatılmış bir akım altında ölçüldüğünde, PC betonun çok üstünde performans gösterdiği görülmüştür. 60 yıldan fazla deniz suyuna maruz kalan alan yapıları üzerinde yapılan çalışmalar, KAÇ betonunun yoğun dış tabakasının klorür girişini önemli derecede inhibe ettiğini göstermiştir. Karbonasyon açısından, kaliteli KAÇ, kaliteli PC betonuyla kıyaslanabilir ve dolayısıyla karbonasyona bağlı korozyonun benzer

olması beklenir. Dunster (2008) , KAÇ betonunun karbonasyon oranının, aynı kalitede PC betonuyla kıyaslanabildiğini doğrulamıştır.

KAÇ betonunun geçirgenliği ve dolayısıyla dayanıklılığı, dönüştürülüp dönüştürülmediğine ve w-c oranına bağlantılıdır. Bununla birlikte, yapıların yakın yüzey bölgelerinin, KAÇ betonunun iç bölgelerinden farklı olabileceği akılda tutulmalıdır; çünkü bu bölgeler hidrasyon sırasında yüksek iç sıcaklıklara maruz kalmamış olabilir (Dunster, 2008).





3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Çalışmada, TS EN 197-1 standardına uygun portland çimentosu ile TS EN 14647 standardına uygun olarak üretilmiş KAÇ tipi çimento örnekleri incelenmiştir.

3.2 Metod

3.2.1. Elek Analizi

Amaç, bu deneyde incelenen çimento numunelerinin tane boyut dağılımı belirlenir. 45 μm ve 90 μm tane boyut dağılımlarına bakılır. Analiz için 25 gr numune tartılır. Numune öncelikle 45 μm 'lik eleğe konulur ve 5 dk süreyle alpine elekte alttan vakumla çekilerek eleme işlemi yapılır. Eleme bittikten sonra elek üstünde kalan miktar tartılır.

3.2.2. Özgül Yüzey (Blaine) Testi

1 gr çimento içinde bulunan tanelerin cm^2 cinsinden yüzey alanıdır.

Blaine tayini;

40 gr alınan çimento numunesinin ölçüm cihazında yoğunluk tespiti yapılır. Bulunan yoğunluk gr/cm^3 cinsinden ölçüm cihazına girilir. Blaine ölçümü yapılması için cihaza yazılan yoğunluk (gr/cm^3) bize kaç gr numune koyacağımızı gösterir. Sonrasında bulk içine gr cinsinden çimento miktarı eklenir ve cihaz bize cm^2/gr cinsinden yüzey alanını verir. Şekil 3.1'de deney yapılış süreci görülmektedir.



Şekil 3.1. Bulk'a numune konulması ve Blaine cihazı ile ölçüm yapılması.

3.2.3. Priz Testi deneyleri

Laboratuvar ortamında yapılan priz testi TS EN 196-3 standardına göre yapılmaktadır. Bu deney ile üretilen çimentonun priz başlangıç ve bitiş sürelerini tespit etmek için yapılır. 500 gr çimento yeteri miktarda su ilavesi ile mekanik karıştırıcıda karıştırılır. Oluşan hamur vikat halkasına yerleştirilir. Vikatın sondası serbest bırakılır ve sonda hamura batar. Sonda 6 ± 2 mm'de durursa % su tespiti yapılır. Durmaz ise deney tekrarlanır. Priz testi için sondayı çıkarıp iğneyi takarız. Vikat halkasındaki hamur, kür dolabında 20 ± 1 °C ve % 70-80 rutubetde bekletilir. Aralıklarla kür dolabından çıkarılarak prizin başlayıp başlamadığı vikat iğnesi ile kontrol edilir. Yapılan kontrolde hamura batırılan iğne 6 ± 3 mm' de durursa priz başlamış demektir. Batmaz ise priz sonlanmış demektir. Çizelge 3.8.

ve Çizelge 3.9’da Portland çimentosu ve KAÇ priz testi sonucu verilmiştir. Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’de ise laboratuvar ortamındaki yapım aşaması verilmiştir.



Şekil 3.2. Hamurun hazırlanması ve suyun eklenmesi,



Şekil 3.3. Hamurun vicat halkasına yerleştirilmesi ve prizin başlangıcı-sonu.

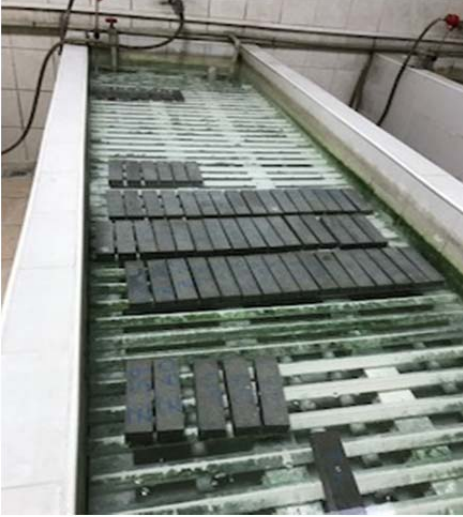
3.2.4. Portland Çimento’nun Basınç Mukavemet Testi (Dayanım Testi)

TS EN 196-1 standardına göre 450 gr çimento, 1350 gr kum, 225 gr su mekanik karıştırıcıda karıştırılarak harç hazırlanır. Harç sıcaklığı 20 °C olan bir odada hazırlanır. Deney yapılan odanın rutubeti minimum %50 olmalıdır. Harç

kalıbı içindeki numune 24 saat rutubetli ortamda bekletilir ve harçlar kalıplardan çıkarılarak havuza alınır. Havuz suyu sıcaklığı 20 ± 1 °C olmalıdır. Kırma günü ve saati gelen numune basınç dayanım testine (2-7-28 gün) tabi tutulur. Günü gelen numune mukavemet cihazında kırılır. Şekil 3.4 ve şekil 3.5 de laboratuvar ortamında yapılan deney aşamaları verilmiştir.



Şekil 3.4. Mikser ve basınç test dayanım cihazı



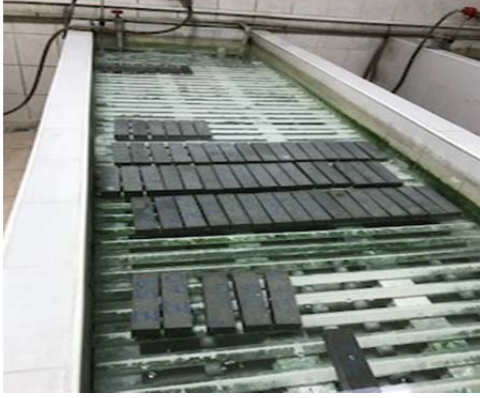
Şekil 3.5. Harç yapıldıktan bir gün sonra konulan havuz

3.2.5. KAÇ Basınç Mukavemet Testi (Dayanım Testi)

Basınç mukavemeti testi; TS EN 14647 standardına göre 1350 gr kum, 500 gr çimento 200 gr su mekanik karıştırıcıda karıştırılarak harç hazırlanır. Kalıplara alınan harç, sarsma makinası kullanılarak kalıp içine yerleştirilmesi sağlanır. 24 saat rutubetli ortamda bekletilir ve harçlar kalıplardan çıkarılarak havuza alınır. Numune hazırlama odası sıcaklığı 20 ± 2 °C, minimum %50 rutubet ortamı ve havuz suyu sıcaklığı 20 ± 1 °C olmalıdır. Kırma günü ve saati gelen numune basınç dayanım testine (6 saat ve 1 gün) tabi tutulur. Günü gelen numune mukavemet cihazında kırılır. Şekil 3.6 ve şekil 3.7 de laboratuvar ortamında yapılan deney aşamaları verilmiştir.



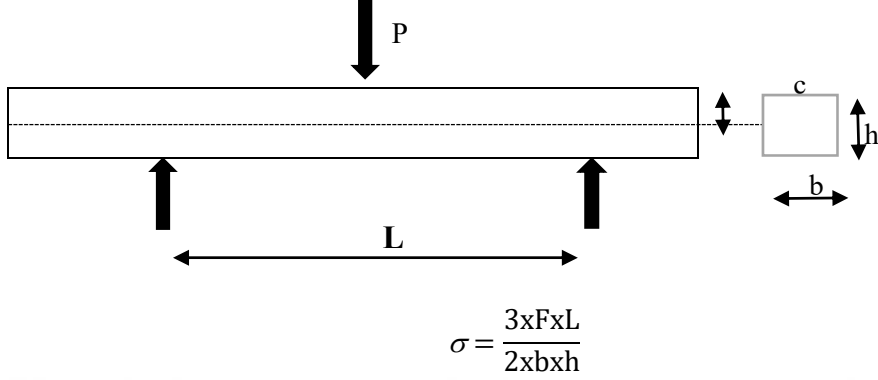
Şekil 3.6. KAÇ numune hazırlama



Şekil 3.7. KAÇ harç yapım aşaması ve prizma yapım aşamaları

3.2.6. Eğilme-Çekme dayanımı yöntemleri

Portland çimentosu 450 gr çimento, 1350 gr kum ve 225 gr su karıldıktan sonra beton numune elde edilir. 2. ve 28. günde eğilme yükü (P) bulunur. Buradan eğilme çekme dayanımı elde edilir. 500 gr KAÇ, 1350 gr kum, 200 gr su mekanik karıştırıcıda karıştırılarak beton numune elde edilir. 6.saat ve 1.günde eğilme yükü (P) bulunur. Eğilme ve çekme dayanımı elde edilir.



3.2.7. X-Ray Floresan Analizi

Bu deney numunelerin kimyasal içeriklerini (element veya oksit olarak) incelemek üzere yapılır.

3.2.7.1. Numune Hazırlama

Hassas terazide kızdırma kaybına göre numune miktarı hesaplanır ve tartımı alınır. Platin kroze 5,05 g spektromelt ve 0,5 g NH_4NO_3 konulur üzerine tartım aldığımız numune konulur ve karıştırılır. Numunenin cinsine göre ölçüm programı seçilerek ölçüme geçilir. Cihaz sonuçları % olarak verir. Laboratuvar ortamında deney düzeneği Şekil 3.8, Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da görülmektedir.



Şekil 3.8. X-Ray cihazı öncesi numune hazırlama,



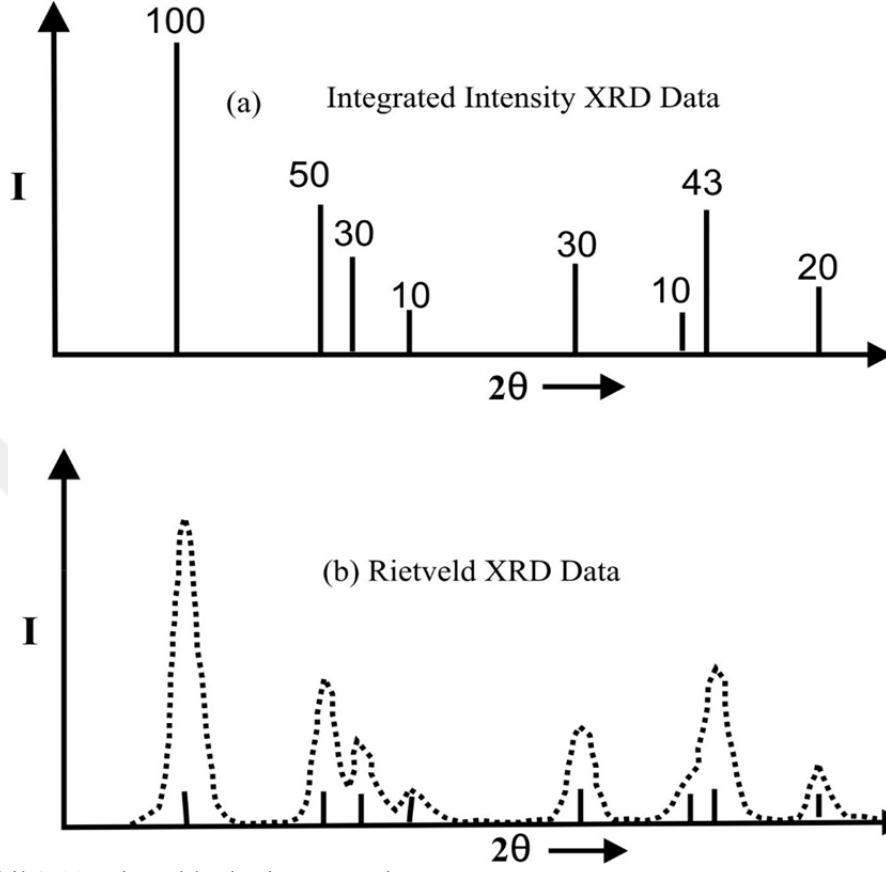
Şekil 3.9. Platin kroze numune koyma



Şekil 3.10. Numuneleri makinaya yerleştirme ölçüm alınması

3.2.8. XRD

KAÇ ve Portland Çimento numunelerinin XRD çekimleri Rigaku difraktometre ile Cu K tüple, 2° - 70° arasında, $0,02^{\circ}$ / dakika ganyometre hızında yapılmış ve sonuçlar sayısal olarak bir dosyaya kaydedilmiştir. Bu dosyalar SIROQUANT bilgisayar yazılımına tanıtılarak kristal haldeki mineraller ve bunların miktarları belirlenmiştir. Rietveld (1969) en küçük kareler yöntemini kullanarak, XRD grafiğinin herhangi bir noktasında bir mineralin şiddetini (intensity) hesaplayabilen bir formül geliştirmiştir. Taylor (1991) ise bir karışımdaki 25 farklı mineralin miktarlarını belirleyebilen Rietveld temelli SIROQUANT yazılımını hazırlamıştır.



Şekil 3.11. Rietveld tahmin yöntemi

Numunelerde varlığı tahmin edilen her bir mineral fazı için Rietveld formatında XRD veri dosyaları hazırlandıktan sonra elde edilen kristal formdaki minerallerin ağırlıkça yüzdeleri elde edilmiştir. SIROQUANT her fazın toplam kristal formdaki mineraller içerisindeki ağırlıkça oranını, yine her faz için Rietveld ölçek faktörüne göre standart sapmasını ve orijinal XRD grafiği ile modellenen XRD grafiği arasındaki uygunluk değerini (χ^2 bölünmesi) vermektedir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA**4.1. Elek Analizi**

Dört adet portland çimentosu numunesi ve dört adet KAÇ numunesine ait elek analiz sonuçları Çizelge 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Portland çimentosuna ait elek analizi sonucu

Numune Adı	Elek Analizi	
	45 µm elekte kalan (%)	90 µm elekte kalan (%)
Numune 1	20	16
Numune 2	19	12
Numune 3	20	15
Numune 4	21	16

Çizelge 4.2. KAÇ ait elek analizi sonucu

Numune Adı	Elek Analizi	
	45 µm elekte kalan (%)	90µm elekte kalan (%)
Numune 1	100	27,5
Numune 2	100	27,4
Numune 3	100	27,6
Numune 4	99,2	27,2

4.2. Blaine Test Sonuçları

Portland çimentosunun ve KAÇ ‘ın blaine deney sonuçları Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 ‘de görülmektedir.

Çizelge 4.3. Portland çimentosunun blaine deney sonuçları

PORTLAND ÇİMENTO NUMUNELERİNİN BLAİNE DENEY SONUCU		
	Blaine cm ² /gr	d gr/cm ³
Numune 1	3330,0	3,12
Numune 2	3540,0	3,12
Numune 3	3310,0	3,12
Numune 4	3290,0	3,12

Çizelge 4.4. KAÇ blaine deney sonuçları

KAÇ NUMUNELERİNİN BLAİNE DENEY SONUCU		
	Blaine cm ² /gr	d g/cm ³
Numune 1	3260	3,24
Numune 2	3240	3,24
Numune 3	3130	3,24
Numune 4	3190	3,26

4.3 Priz deneyleri

Dört adet portland çimentosu numunesinin analiz sonuçları ile 97 adet KAÇ numunesine ait EPA sonuçlarının özet istatistiği Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Portland çimento numunelerinin EPA deney sonuçları

Numune Adı	Priz süresi (dk)	
	Başlangıç	Sonu
Numune 1	190	230
Numune 2	190	225
Numune 3	190	230
Numune 4	195	235

Çizelge 4.6. KAÇ EPA sonuçlarının özet istatistiği

Numune sayısı	İstatistik	Priz Baş. (Dakika)	Priz Sonu (Dakika)
97	En Küçük	215	225
97	En Büyük	385	395
97	Ortalama	283	294
97	Std. Sapma	34,02	34,65

4.4. Basınç Mukavemeti ve Eğilme Çekme Deneyleri

Dört adet portland çimentosunun, basınç mukavemeti sonuçları ile 97 adet KAÇ numunesine ait eğilme-çekme, basınç mukavemeti sonuçlarının özet istatistiği Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Portland çimentosunun basınç mukavemeti deney sonuçları

Numune Adı	Basınç Mukavemeti (N/mm ²)	
	2.Gün	28.Gün
Numune 1	29,00	52,00
Numune 2	28,5	51,00
Numune 3	29,2	52,2
Numune 4	30,00	52,8

Çizelge 4.8. İncelenen KAÇ numunelerinin Eğilme ve Basınç dayanımı özet istatistiği

Numune sayısı	İstatistik	Eğilme (MPa)		Basınç Dayanımı (MPa)	
		6.saat	1.gün	6.saat	1.gün
97	En Küçük	5,0	8,4	32,2	63,9
97	En Büyük	7,1	12,1	64,2	81,7
97	Ortalama	6,0	10,4	50,2	71,5
97	Std. Sapma	0,40	0,76	5,00	3,71

4.5. Portland çimento ve KAÇ numunelerinin kimyasal özellikleri

Yedi adet portland çimentosu numunesi ve 97 adet KAÇ numunesine ait kimyasal analiz sonuçlarının özet istatistiği çizelge 4.9 ve 4.10’da verilmiştir.

SiO₂ oranı kalsiyum alüminatlı çimentoya göre yüksek, Fe₂O₃ oranı ise düşüktür. Al₂O₃ düşük, kalsiyum alüminat çimentoda ise yüksektir. Bu da hammaddeden kaynaklanmaktadır. Portland çimentoda TiO₂ düşük, kalsiyum alüminatlı çimentoda ise yüksektir.

Çizelge 4.9. İncelenen Portland çimento numunelerinin XRF Analizi özet istatistiği

İstatistik	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	SO ₃ %	TiO ₂ %
En Küçük	19,30	5,07	2,57	63,04	2,25	0,84	0,23	3,24	0,28
En Büyük	19,53	5,2	2,62	63,68	2,52	0,89	0,32	3,41	0,29
Ortalama	19,44	5,15	2,6	63,4	2,38	0,87	0,28	3,32	0,28
Std. Sapma	0,07	0,04	0,02	0,29	0,09	0,02	0,03	0,06	0,00

Çizelge 4.10. İncelenen KAÇ numunelerinin XRF Analizi özet istatistiği

İstatistik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO %	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃ %	TiO ₂
	%	%	%		%	%	%		%
En Küçük	3,51	38,59	16,58	35,02	0,51	0,07	0,00	0,00	1,74
En Büyük	4,04	41,12	18,70	37,67	0,90	0,20	0,20	0,06	2,09
Ortalama	3,78	39,67	17,50	36,27	0,64	0,13	0,10	0,03	1,90
Std. Sapma	0,12	0,58	0,42	0,65	0,09	0,04	0,03	0,02	0,06

Kalsiyum alüminat çimentosunun XRF analizi özet istatistiği çizelge 4.10'da verilmiştir. Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ oranı portland çimentosuna göre yüksektir.

TiO₂ oranı hammaddeye (boksit kaynağına göre) göre değişmektedir. Portland çimentosuna göre yüksektir.

4.6. XRD Analizi

İncelenen portland çimentosu numunesindeki mineral fazları ve yüzdeleri Çizelge 4.11'de ve 97 adet KAÇ numunesinin kantitatif faz analizi istatistik sonuçları 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Portland çimentosunun kantitatif faz analizi sonucu

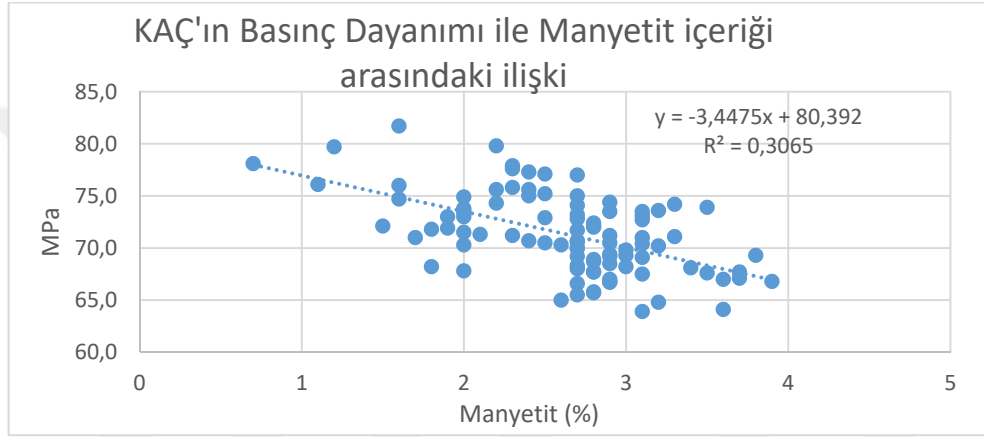
	Mineral	% (Ağırlıkça)
1	Alite (C ₃ S)	% 65,69
2	Belite (C ₂ S)	% 7,86
3	Ferrite (C ₄ AF)	% 5,95
4	Alimunate cubic (C ₃ A)	% 6,23
5	Alimunate ortho (C ₃ A)	% 1,05
6	Kalsiyum oksit (CaO)	% 0,89
7	Kalsiyum hidroksit Ca(OH) ₂	% 0,63
8	Magnezyum oksit (MgO)	% 0,93
9	Potasyum sülfat (K ₂ SO ₄)	% 0,31
10	Aphtalit	% 0,38
11	Jips (CaSO ₄ + 2H ₂ O)	% 2,27
12	Bassanit (CaSO ₄ ·H ₂ O)	% 1,54
13	Anhidrit (CaSO ₄)	% 0,81
14	Kalsit (CaCO ₃)	% 5,31
15	Kuvars (SiO ₂)	% 0,13

Çizelge 4.12. İncelenen KAÇ numunelerinin kantitatif faz analizi özet istatistiği

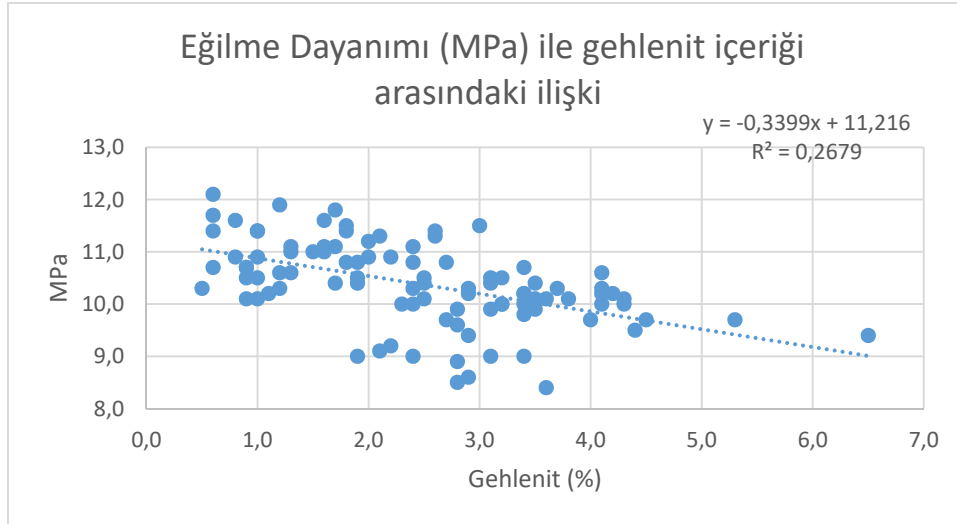
İstatistik	En Küçük	En Büyük	Ortalama	Std. Sapma
Kalsiyum dialüminyum oksit (%) CA_2	37,7	47,6	43,8	1,99
Mayenite (%) $C_{12}A_7$	0,5	2,4	1,4	0,39
Browmillerit (%) C_4AF	11,0	23,6	15,6	2,63
Gehlenit (%) C_2AS	0,5	6,5	2,5	1,20
Spinel (%) $MgAl_2O_4$	0,0	1,3	0,5	0,33
Perovskit (%)	1,8	3,9	2,7	0,54
Hematit (%)	0,1	1,0	0,6	0,15
Kalsiyum alüminyum Magnezyum silikat (%)	0,0	6,2	1,4	0,98
Manyetit (%)	0,7	3,9	2,6	0,60
Trikalsiyum Titanyum oksit (%)	0,6	1,3	1,0	0,13
Dikalsiyum Silikat Alfa (%)	1,0	4,5	2,6	0,54
Dikalsiyum Silikat Beta (%)	0,0	3,9	2,0	0,62
Vüstit (%)	0,0	0,4	0,0	0,07
Amorf (%)	12,0	32,9	23,3	3,56

4.7. KAÇ'ın mineralojik içeriği ile Basınç Dayanımı, Eğilme Dayanımı ve EPA süresi arasındaki ilişki

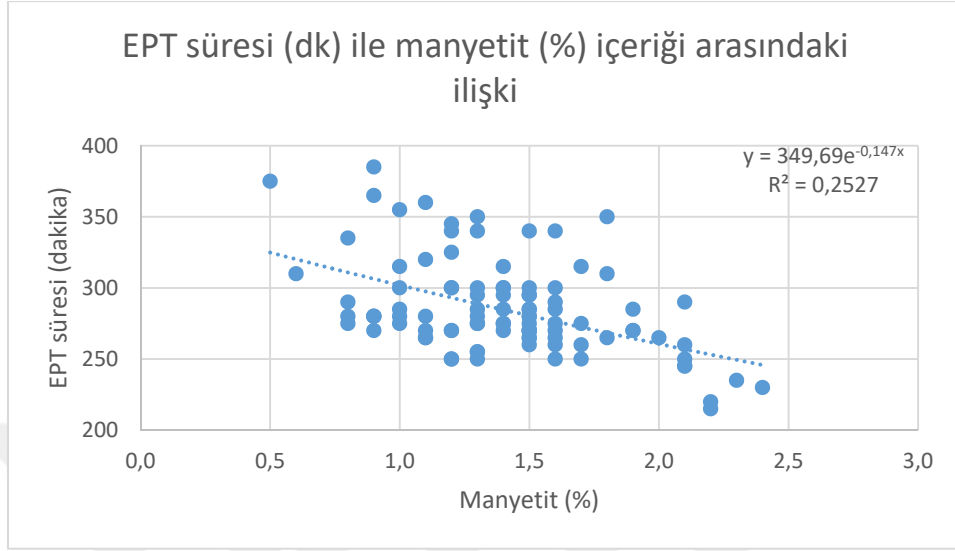
Yapılan regrasyon analizinde KAÇ'ın manyetit (Fe_3O_4) içeriği arttıkça basınç dayanımının azaldığı anlaşılmıştır (Şekil 4.1). Numunelerdeki gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) içeriği arttıkça eğilme dayanımı azalmaktadır (Şekil 4.2). Manyetit (Fe_3O_4) içeriği arttıkça EPA süresi azalmaktadır (Şekil 4.3).



Şekil 4.1. KAÇ'ın Basınç Dayanımı ile Manyetit (Fe_3O_4) arasındaki ilişki



Şekil 4.2. KAÇ'ın Eğilme Dayanımı (MPa) ile Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) arasındaki ilişki



Şekil 4.3. KAÇ'ın Priz Başlama süresi(dk) ile Manyetit (Fe_3O_4) arasındaki ilişki

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Portland çimentosunun ortalama %20'si 45 µm elek üstünde kalırken KAÇ'ın tamamı 45 µm elek üstünde kalmıştır. Bu sonuç KAÇ'ın portland çimentosuna göre daha iri boyutlu taneciklerden olduğunu göstermektedir.
- Blaine test sonuçlarına göre portland çimentosunun ortalama yüzey alanı 3368 cm²/gr iken KAÇ'ın blaine değerinin ortalama 3205 cm²/gr olduğu anlaşılmıştır. Görüldüğü gibi blaine test sonuçları ile elek analizi sonuçları birbirini desteklemekte olup portland çimentosu KAÇ'a göre daha ince boyutlu taneciklerden oluşmaktadır.
- Portland çimentosunun EPA süresi ortalama 191 dakika civarında iken KAÇ'ın EPA süresi ortalama 283 dakika olmuştur. Bu sonuçlar portland çimentosunun KAÇ'a göre daha erken priz alma ya başladığını göstermektedir.
- Portland çimentosunun 28.günde basınç dayanım değeri ortalama 52 MPa civarında iken KAÇ'ın 1.gündeki basınç dayanımı değeri ortalama 71,5 MPa'dır. Bu sonuçlar KAÇ'ın portland çimentosuna göre nihai basınç mukavemeti değerine çok daha erken sürede ulaştığını göstermektedir. KAÇ'ın 6.saatteki eğilme mukavemeti değeri ortalama 6 MPa iken 1.gündeki eğilme mukavemeti değeri ortalama 14 MPa olmuştur.
- İncelenen portland çimentosu numunelerinin ortalama CaO içeriği % 63,4, SiO₂ içeriği %19,44, Al₂O₃ içeriği %5,15, SO₃ içeriği %3,32 ve Fe₂O₃ içeriği %2,6 civarındadır. KAÇ numunelerinin ortalama CaO içeriği % 36,27, SiO₂ içeriği %3,78, Al₂O₃ içeriği %39,67, SO₃ içeriği %0,03 ve Fe₂O₃ içeriği %17,50 civarındadır. Görüldüğü gibi KAÇ'ın Al₂O₃ içeriği portland çimentosuna göre oldukça yüksek seviyede iken portland çimentosunun CaO içeriği KAÇ'a göre % 43 oranında daha yüksektir.

Ayrıca KAÇ'ın Fe_2O_3 içeriği portland çimentosuna göre 6,7 kat daha yüksektir.

- Portland çimentosunun kantitatif faz analiz sonuçlarına göre Alite (C_3S) % 65,69, Belite (C_2S) % 7,86, Ferrit (C_4AF) % 5,95, Kalsit (CaCO_3) % 5,31, Alümina kübik C_3A % 6,23 ağırlıkça yüzde oranı fazla olup portland çimentosunun % 91'ni oluşturmaktadır. KAÇ'ın % 43,8'i Kalsiyum dialüminyum oksit (CA) ve % 15,6'sı (ağırlıkça) Browmillerit (C_4AF) minerallerinden oluşturmaktadır. Ayrıca % 23,3 (ağırlıkça) oranında amorf faz içermektedir.
- 97 ayrı KAÇ numunesi üzerinde yapılan deney sonuçlarına göre manyetit (F_3O_4) içeriği arttıkça basınç dayanımı azalmıştır. Gehlenit (C_2AS) içeriği arttıkça eğilme dayanımı azalmıştır. Manyetit (F_3O_4) içeriği arttıkça erken priz alma süresi de kısalmaktadır.

KAYNAKLAR

- “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı” Madencilik (Endüstriyel Hammaddeler: Toprak Sanayi Hammaddeleri) IV Özel İhtisas Komisyonu Raporu Ankara 2001
- AİTCİN, P.C. (2004). High Performance Concrete, E&FN SPON, New York.
- ARUNTAŞ H.Y., (2007) “Mineral Esaslı Bağlayıcılar Notları”, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yapı Eğitimi A.B.D.
- 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.
- ÇİMENTO ve YAN MAMÜLLERİ SANAYİ HOLDİNG A.Ş. 1989 Çimento Teknolojisi 1, Cilt 1, Çimhol Yayınları, 15-18, 20-22, 31-33, 56-62.
- DUDA H.W. 1976. Cement Dada Book, Bauverlag Cmbh, Berlin, Germany.
- ERDOĞAN S.T. ve ERDOĞAN Y.T., 1999. Portlant Çimentosunun Joseph Aspdin Tarafından İcadı ve Çimento Üretiminde Aspdin Ailesinin Rolü.
- GOSSELIN C. 1997, Microstructural Development of Calcium Aluminate Cement Based System with and with Out Supplementary Cementitious Materials France.
- GRZESZCZYK S. (1994). Distribution of Potasyum in Klinker Phases, Silikat Industries, 61, pp. 241-246.
- HEWLETT P.C. 1998, “Lea’s Chemistry Of Cement and Concrete” Elsevier Butter Word Heinemann, Burlington.
- KAVAS T. 2005, Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği “Çimento Teknolojisi” ders notları.
- MILLER F. M. & TANG F. J. (1996). The Distribution of Sulfur in Present-Dry Klinker of Variable Sulfur Content. Cement and Concrete Research, 26, pp. 1821-1829.

- Odler I. & Wonnemann R. (1983). Effect of Alkalis on Portland Cement Hydration: I. Alkali Oxides Incorporated into the Crystalline Lattice of Clinker Minerals, *Cement and Concrete Research*, 13, pp. 477-482.
- Odler I. 1998. "Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement", *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, ed. Hewlett Peter C., (Elsevier), 241-297
- Özdemir E., 2006, "PÇ ve Mineral Katkı Maddelerinin İkili, Üçlü ve Dörtlü Kombinasyonlarını İçeren Harç Numunelerinin Bazı Özelliklerinin İncelenmesi" Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Adana.
- Özlem, A.Ö. and Böke H. "Properties of Roman bricks and mortars used in Serapis Temple in the city of Pergamon", *Materials Characterization* 60, 995–1000 (2009).
- Pusat, S.E. (2002) "Tarihi yapıların onarımında kullanılacak harç üretimi", *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 10-74.
- Ramachandran V.S. (1995). *Concrete Admixtures Handbook*, Noyes Publications, New Jersey.
- Scrivener K, Pratt P. L., 1984, Microstructural studies of the hydration of C3A and C4AF independently and in cement paste., in: *Proceedings of the British Ceramic Society*, pp. 207–219.
- Scrivener K. 1998, Calcium aluminate cements, in: P.C. Hewlett (Ed.), *LEA'S Chemistry of Cement and Concrete*, 4 th ed. Arnold, London,1, pp. 709–778.
- Sey Y., 2003, *Türkiye Çimento Tarihi*, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, İstanbul, 2003. *Türkiye'de Mesleki ve Teknik Eğitimin Kalitesinin Artırılması (METEK) Hibe Programı*
- Sucu M. ve Delibaş T. 2015. Kalsiyum alüminat çimentosu bazlı tamir betonları İstanbul, Eylül sf: 88-94.

- Taylor H.F. 1992. Chemistry of Cement and Concrete. Imperial universty of London, firs and second addition, U.K.
- Tokyay M. ve Erdoğan K. 1998. Uçucu Küllerin Karakterizasyonu, TÇMB Ar-Ge Çalışması, Ankara.
- TS EN 197-1, Nisan 2002, “Genel Çimentolar- Bölüm 1: Genel Çimentolar- Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri”, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Uğurlu E. and Böke H., “The use of brick-lime plasters and their relevance to climatic conditions of historic bath buildings”, Construction and Building Materials 23: 2442–2450 (2009).
- Yalçın H. ve Gürü M. 2006. “Çimento ve Beton” Palme Yayıncılık, p. 17, 18, 20, 35-38, 40-42.
- Yeğinobalı A. 2004.” Çimento Yeni Bir Çağın Malzemesi”, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, 18-21, 23-28.
- Yeğinobalı A. ve Ertün T. 2004. “Çimentoda Yeni Standartlar ve Mineral Katkılar”, Ar-Ge Enstitüsü Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Ankara 9, 10, 20-23.
- Yükselen Y., 2001, “A Study Of Zeta Potantial of Clay Minerals in The Presence of Various Chemical Solution”, The Degree of Master of Science in Civil Engineering, Dokuz Eylül University.
- <http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87imento>
- http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_fluoride (18.03.2008)
- http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_fluoride (20.03.2008)
- https://www.google.com.tr/?gfe_rd=cr&ei=1c70V6a0PMiz8we29p6IAQ&gws_rd=ssl#q=%C3%A7imento+tez+%C3%B6zet+%C3%B6rnekleri
- http://media.yapikatalogu.com/ProductDocumentFiles/7/Kalsiyum-Alumina-cimentosu-ISIDAc-40-dokuman-1_3QB6FFAZK5.pdf



ÖZGEÇMİŞ

27 Mayıs 1984 yılında Osmaniye’de doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise eğitimi tamamladıktan sonra 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Jeoloji mühendisliği bölümünde ingilizce hazırlık dahil olarak lisans öğrenimine başlamıştır. 2009 yılında Jeoloji Mühendisi unvanı almaya hak kazandı.

2010-2012 yılları arasında Amerika Birleşik Devletlerinin Virginia eyaletinde Nova College’da akademik İngilizce ve Washington D.C eyaletinde ICLS eğitim merkezinde ingilizce konuşma eğitimini tamamladı. 2013 yılında Çimsa Çimento Sanayi Ticaret A.Ş.’de satış uzmanı olarak çalışmaya başladı. 2014 yılında Çağ Üniversitesi İktisadi İdari Bilimler Fakültesinde İşletme Yönetimi Tezli yüksek lisans eğitimi aldı. 2018 yılında yüksek lisansını tamamladı. Aynı zamanda 2016 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık başlayarak 2019 yılında Maden Mühendisliğinde Çimento üzerine yapmış olduğu tezli yüksek lisans eğitimini bitirdi. Yüksek mühendis ünvanı almaya hak kazandı.