Çimento, Çimentolu Malzemeler ve Özellikleri

Prof. Dr. Taner KAVAS
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Çimento; Başlangıç..

MÖ 8000'den öncesi (Paleolitik Çağ)

Killi toprakların bağlayıcılık potansiyeli farkedilmiş ve bu malzemeden döneme
uygun, işe yarar basit aletler ve heykelcikler yapılmıştır.

MÖ 8000 – MÖ 4500 Yılları (Neolitik Çağ)

Ateşin bulunmasıyla alçı ve kirecin bilinçli olarak üretilebilme yöntemleri keşfedilmiştir.

Farklılaşma;

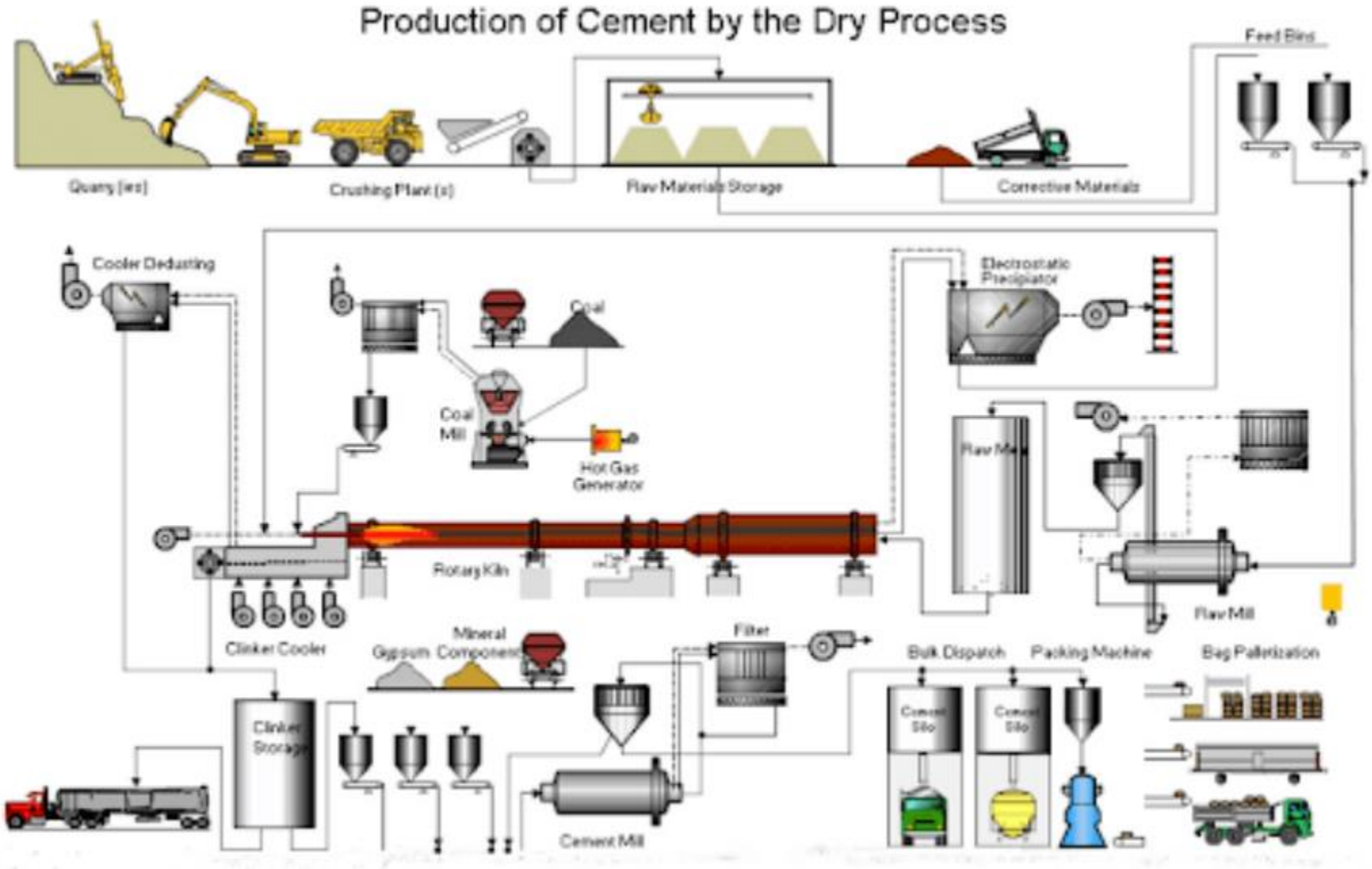
Çimento'nun ismi ve kullanma tarihçesi Romalılara kadar geriye gitmektedir. O dönemde çimento *opus ceamentitium* diye adlandırılmıştır. Bu harç tozu, yanardağ külü, kireç ve kiremittozu katılması ile elde edilmiştir.

Portland Çimentosu; PC / OPC

Tanım; Uygun kimyasal ve mineralojik komposisyonlardaki doğal hammaddeler olan Kil, Kalker ve şayet gerekir ise Demir cevherinin, istenilen tane boyutuna kadar ayrı-ayrı veya birlikte öğütülmesi sonrasında homojen bir şekilde karıştırılarak (Farin) 1450-1550 C arasında döner fırınlarda uygun sürelerde uygulanan ısıl işlem sonrasında hızlı bir şekilde soğutulması ile elde edilen (Klinker) ara ürünün farklı tip doğal ve/veya doğal olmayan yöntemler ile ortaya çıkan endüstriyel hammaddeler/atıklar ve ayrıca alçıtaşı ile birlikte öğütülmesi sonucunda elde edilen ticari üründür.

Günümüz;

Akım şeması;


Production of Cement by the Dry Process
Feed Bins
Quarry (ies)
Crushing Plant (s)
Raw Materials Storage
Corrective Materials
Cooler Dedusting
Electrostatic Precipitator
Coal
Coal Mill
Hot Gas Generator
Rotary Kiln
Raw Mill
Clinker Cooler
Mineral Gypsum Components
Filter
Bulk Dispatch
Packing Machine
Bag Palletization
Clinker Storage
Cement Silo
Cement Silo
Cement Mill

Çimento;

Çimento, doğal bir bağlayıcı malzemeden ...

Büyük bir endüstriye kadar uzanan, inanılmaz bir serüvenin ürünü olmuştur.

European Standard EN 197

Designation	Description
CEM I	Portland cement
CEM II	Portland-composite cements including: -Portland-fly ash cement (CEM II/A-V, CEM II/B-V) -Portland-slag cement (CEM II/A-S, CEM II/B-S) -Portland-limestone cement (CEM II/A-L (LL), CEM II/B-L (LL)
CEM III	Blast furnace cements (CEM III/A, CEM III/B)
CEM IV	Pozzolanic cements (CEM IV/A, CEM IV/B)
CEM V	Composite cements

Ana Tipler	Genel Çimento Tipleri		Bileşim (kütlece[1]) % olarak										
			Ana Bileşenler										Minör ilave Bileşenler
			K	S	D[2]	P	Q	V	W	T	L	LL	
CEM I	Portlant Çimentosu	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-			0-5
CEM II	Portlant-Curuflu Çimento	CEM II/A-S	80-94	6-20									0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35									0-5
	Portlant-Silis Dumanlı Çimento	CEM II/A-D	90-94	-	6-10								0-5
	Portlant-Puzolanlı Çimento	CEM II/A-P	80-94			6-20							0-5
		CEM II/B-P	65-79			21-35							0-5
		CEM II/A-Q	80-94				6-20						0-5
		CEM II/B-Q	65-79				21-35						0-5
	Portlant- Uçucu Küllü Çimento	CEM II/A-V	80-94					6-20					0-5
		CEM II/B-V	65-79					21-35					0-5
		CEM II/A-W	80-94						6-20				0-5
		CEM II/B-W	65-79						21-35				0-5
	Portlant-Pişmiş Şistli Çimento	CEM II/A-T	80-94							6-20			0-5
		CEM II/B-T	65-79							21-35			0-5
	Portlant-Kompoze Çimento[3]	CEM II/A-M	80-94	6-20									0-5
		CEM II/B-M	65-79	21-35									0-5
CEM III	Yüksek Fırın Cüruflu Çimento	CEM III/A	35-64	36-65	0-5								0-5
		CEM III/B	20-34		66-80								0-5
		CEM III/C	5-19		81-95								0-5
CEM IV	Puzolanik Çimento[3]	CEM IV/A	65-89		-	11-35							0-5
		CEM IV/B	45-64		-	36-55							0-5
CEM V	Puzolanik Çimento[3]	CEM V/A	40-64		18-30	-	18-30						0-5
		CEM V/B	20-38		31-50	-	31-50						0-5

1) Çizelgedeki değerler ana ve minör ilave bileşenlerin toplamı ile ilgilidir.

2) Silis dumanının oranı %10'la sınırlandırılmıştır.

3) Portland kompoze çimento CEM II/A-M ve CEM II/B-M'de, Puzolanik ÇimentCEM IV/A ve CEM IV/B'de, Kompoze Çimento CEM V/A ve CEM V/B'de klinkerin yanındaki diğer ana bileşenler ana bileşenler çimentoya ait işaretler çimentoya ait işaretle beyan edilmelidir.

K: Kılınker, S: Yüksek Fırın curufu, D: Silis dumanı, P: Doğal puzolan, Q: Doğal kalsine edilmiş puzolan, V: Silisli uçucu kül, W: Kalkerli uçucu kül, T: Pişmiş Şist, L: Toplam organik karbon içeriği kütlece %0.50 aşmayan kalker, LL: Toplam organik karbon içeriği kütlece %0.20 aşmayan kalker.

Çimento ile Malzemelerin Sınıflandırma ilişkisi

Metalik Malzemeler

Seramik Malzemeler — *Teknik Seramikler* / *Geleneksel* Seramikler — ***Çimentolu Malzemeler***

Polimer Malzemeler

Kompozit Malzemeler — ***Betonlar***

Yarı İletkenler / Elektronik Malz. / Bio Malz. / Nano Malz.

- Çimento üretiminde sadece *bir yada iki hammadde ile istenilen son ürün özelliklerini elde etmek hemen hemen mümkün değildir*. Bu nedenle faklı oksitleri bünyesinde barındıran hammaddeler yardımı ile çimento üretilir.
- *Ana Hammaddeler;* *Kalker ($CaCO_3$), Kil ($Al_2O_3.SiO_2.H_2O$)yada istenilen özellikleri bünyesinde bulunduran Marn ($CaCO_3$+$Al_2O_3.SiO_2.H_2O$)*

HAMMADDELER

- *Yardımcı Hammaddeler*;

Silis Kumu (SiO_2)

Demir Cevheri (Fe_2O_3)

Alçı taşı ($CaSO_4.2H_2O$)

Katkı Hammaddeleri;

Puzolanik (doğal ve endüstriyel) hammaddeler,

Öğütülmüş yüksek fırın tozları, Uçucuküller,

Silikalı uçucu küller,

Kafer bozucular /	Anfoterler /	Kafes yapıcılar
RO, R2O /	R2O3 /	RO2
Na2O		
K2O	Fe2O3	SiO2
MgO	Al2O3	
.	B2O3	
.		

Farin: Uygun kimyasal bileşime sahip hammaddelerin belirli oranda karıştırılıp, kırma ve öğütme işlemlerinden geçirilmesi ile elde edilen ham karışımdır.

Klinker: Kütlece 2/3 ü kalsiyum silikatlar, geriye kalan kısmı ise alüminyum oksit, demir oksit ve diğer oksitlerden oluşan hidrolik bir malzemedir.

CaO/SiO_2 kütlece 2 den az,

MgO miktarı % 5 den fazla olmamalıdır.

Uygun kimyasal bileşime sahip hammaddelerin klinkerleşme (sinterleme ve hızlı soğutma) süreci ile elde edilir.

ÖNEMLİ TANIMLAR

Çimento: klinkerin bir veya daha fazla cins katkı malzemesi-özellikle kalsiyum sülfat- ile öğütülmesi suretiyle elde edilen hidrolik bağlayıcıdır.

Hidrolik bağlayıcı: su ile tepkimesinde havada veya suda sertleşerek etrafındaki maddeleri birbirine yapıştırma özelliğine sahip malzemedir.

Pasta: su/çimento oranı 0.3-0.6 arasında olan ve pasta kıvamı sergileyen çimento süspansiyonudur.

ÖNEMLİ TANIMLAR

Hidratasyon: çimentonun su ile reaksiyona girerek sistemde kimyasal ve fizikomekaniksel değişimlerin (katılaşma ve sertleşme) meydana gelmesidir.

Priz (katılaşma-donma): Çimento pastasının zamanla plastikliğini kaybederek ölçülebilir mukavemete sahip katı bir malzemeye dönüşmesidir.

Beton: dünyada geniş kullanıma sahip çimento, agrega ve gözeneklerden oluşan yapı malzemesidir.

!!!Çimento kimyasında kullanılan kısaltmalar
C=CaO, A=Al_2O_3, S=SiO_2, M=MgO, F=Fe_2O_3, f=FeO, $\overline{S}$=SO_3

FAZLAR & ÖZELLİKLERİ

- Portland çimentosu betonda hidrolik bağlayıcı özelliği ve iyi mekanik dayanımı nedeniyle kullanılmaktadır. Bu özelliğin gelişebilmesi için klinkerde *hidrate olabilme yeteneğine* sahip fazların oluşması gerekir.

- Klinkerde bulunan fazlar

% 50-55 (Üç kalsiyum silikat, C_3S)

% 15-20 (İki kalsiyum silikat, C_2S)

% 1-16 (Üç kalsiyum alüminat, C_3A),

% 0-17 (Dört kalsiyum alümina ferrit, C_4AF),

% 0.5-6 (Mağnezya, MgO),

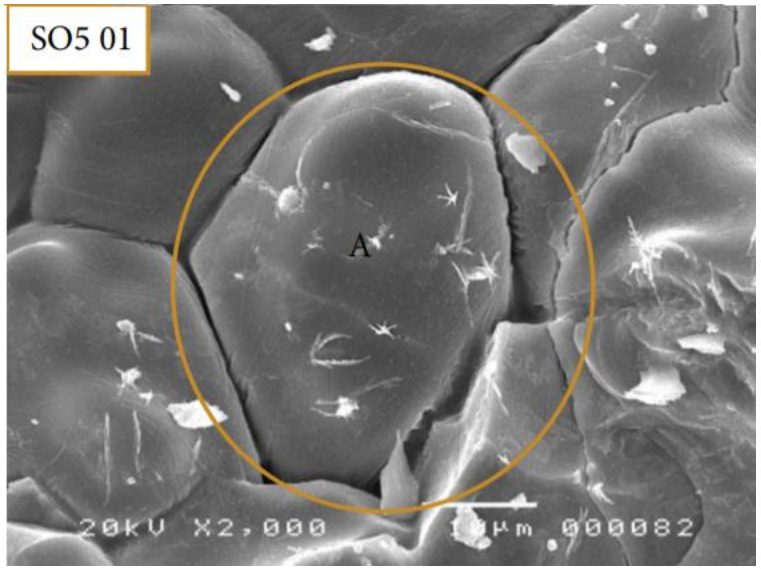
% 0.5-3 (Alkali sülfatlar, Na_2SO_4, K_2SO_4 ve diğer oksitler)

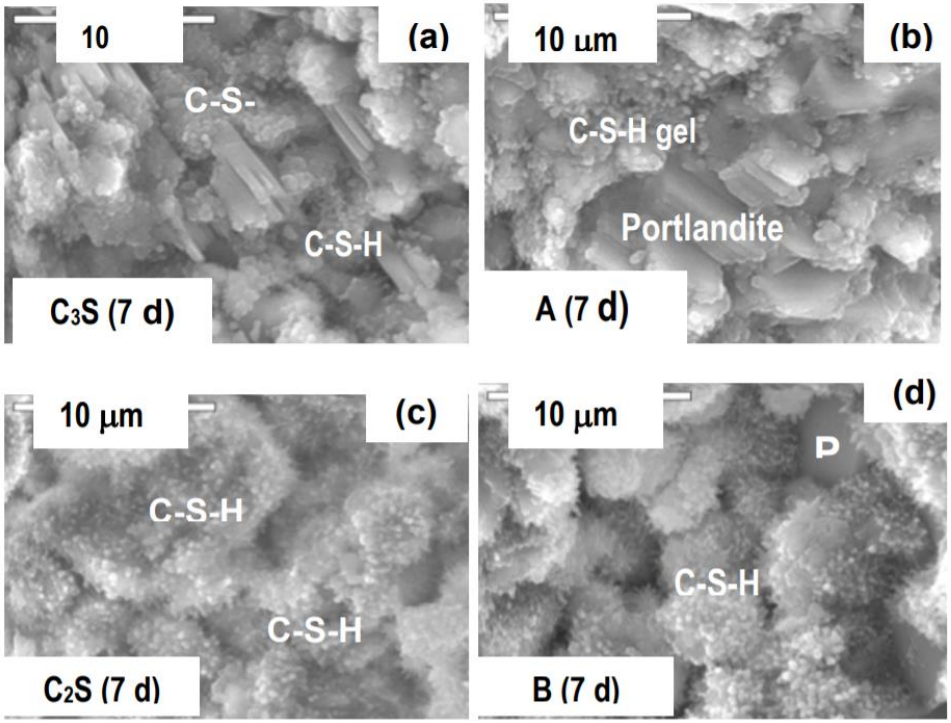
% 0.2-4 (Serbest CaO)

ALİT (üç kalsiyum silikat, C_3S)

FAZLAR & ÖZELLİKLERİ

- Çimentonun kalitesini belirler. Klinkerin ağırlıkça >%50'sini oluşturmalıdır.
- klinkerin ağ. %40-70, 150 μm kristal boyutu, hegzagonal kristal yapı
- su ile hızlı reaksiyon ve erken dayanımın (28 gün) gelişmesinde etkilidir.

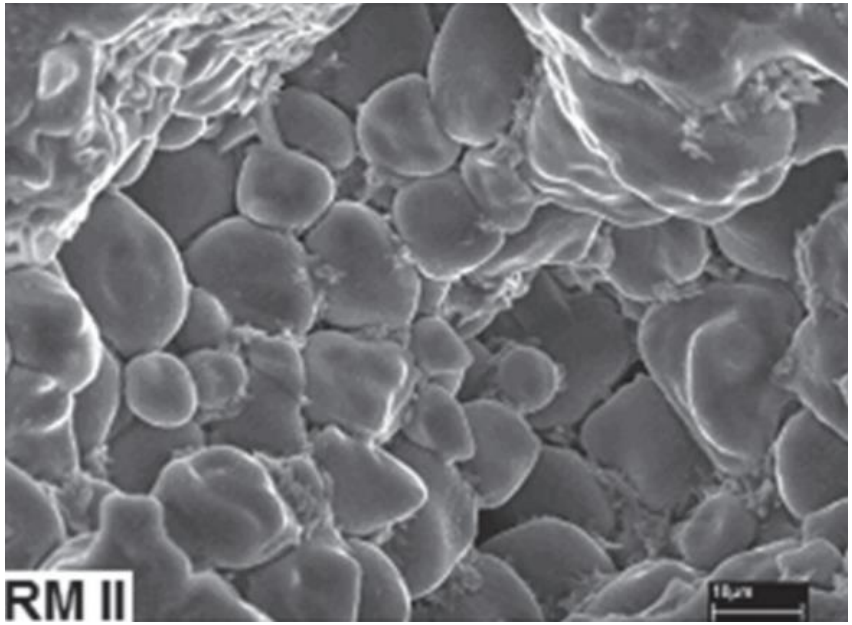


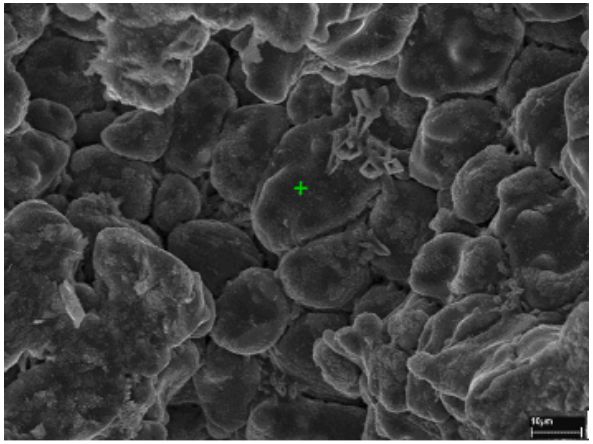


BELİT (iki kalsiyum silikat, C_2S)

FAZLAR & ÖZELLİKLERİ

- %15-45, 5-40 μm kristal boyutu, yuvarlatılmış ve pürüzsüz yapı
- PÇ klinkerinde en çok β polimorfu bulunur fakat az miktarda α, α'(iyi hidratasyon özelliği), γ (reaktifliği düşük) polimorfları da bulunur.
- alitten daha az reaktiftir fakat geç mukavemete (>28 gün) etkisi vardır.
- $C_3S\downarrow$ $C_2S\uparrow$----belit çimentoları $\sigma_{BÇ}=2*\sigma_{NPÇ\ (28\ gün)}$





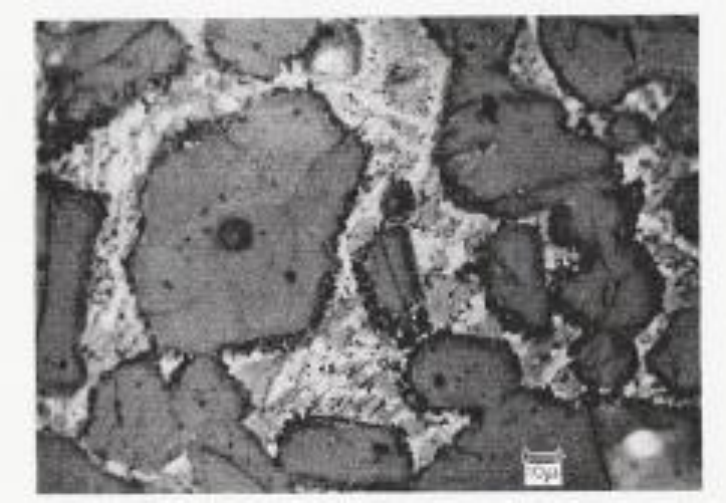
Production of belite cement using boron and red mud wastes

Dr. Taner Kavas[1], Prof. Dr. George N. Angelopoulos[2], Remus Ion Iacobescu[3]

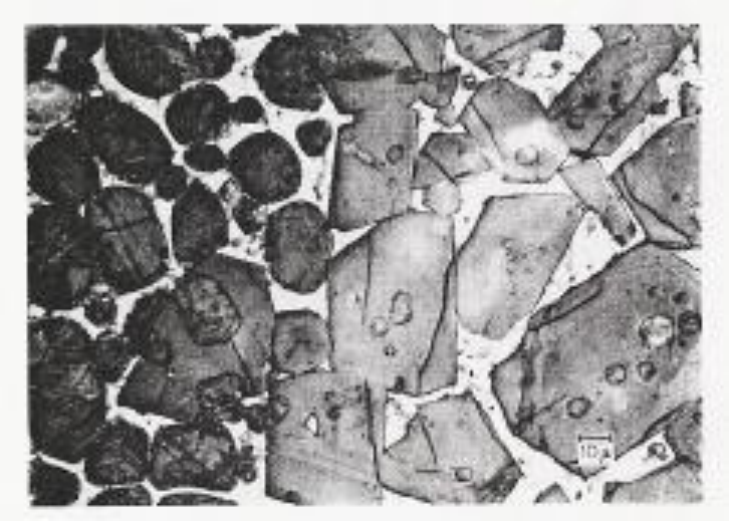
[1]Department of Materials Science and Engineering, University of Afyon Kocatepe, Afyonkarahisar, Turkey
[2]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece
[3]Department of Metallurgy and Materials Engineering, University of Leuven, Belgium

cement wapno beton

FAZLAR & ÖZELLİKLERİ



Şekil 4



Şekil 5

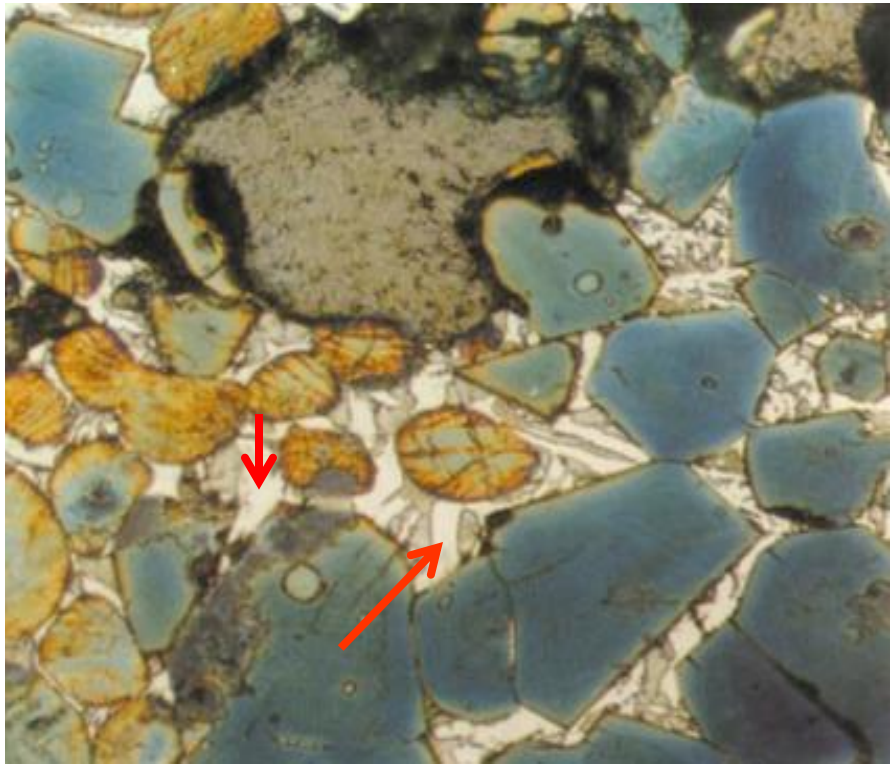
- Şekil 4. Yavaş soğutulmuş Portland çimento klinkeri, kolayca ayırt edilebilen ara yer malzemesine gömülmüş β-C_2S ile reaksiyon halindeki C_3S kristallerini göstermektedir.
- Şekil 5. Parlatılmış ve dağlanmış hızlı soğutulmuş Portland çimento klinkeri, kısmen ayırt edilebilen ara yer malzemesine gömülmüş β-C_2S (sol) C_3S (sağ) kristallerini göstermektedir. Bazı klinkerlerde C_3S ve β-C_2S kristalleri ayrı agregalarda bulunma eğilimindedir.[4]

[4]Taylor H.F.W., The Chemistry of Cements, 90-103, Volume 1, 1964, Academic press

SELİT (üç kalsiyum alüminat, C_3A)

FAZLAR & ÖZELLİKLERİ

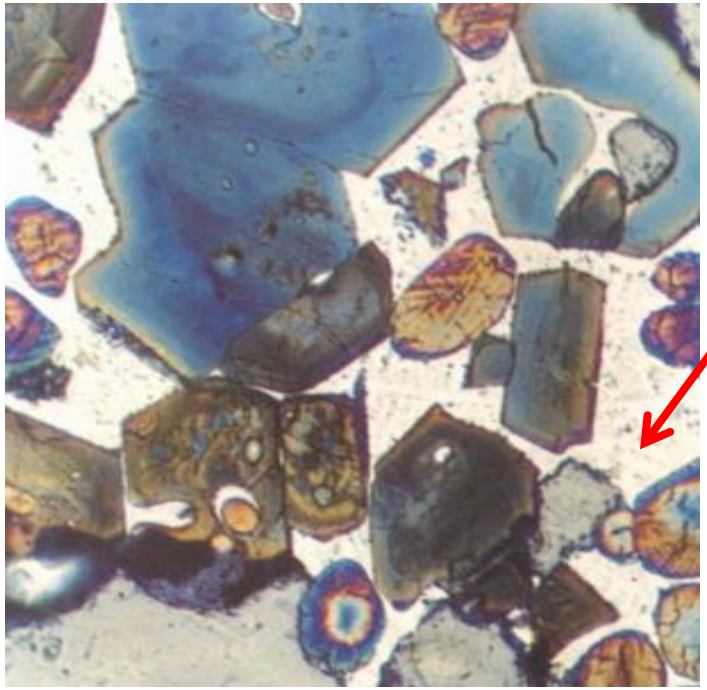
- %1-15
- küçük kristal boyutu (1-60 μm)
- su ile oldukça reaktif
- Kimyasallara dayanım açısından önemli
- Çünkü farklı tip kimyasallara ilgili
- Bu nedenle modifiye edilebilir

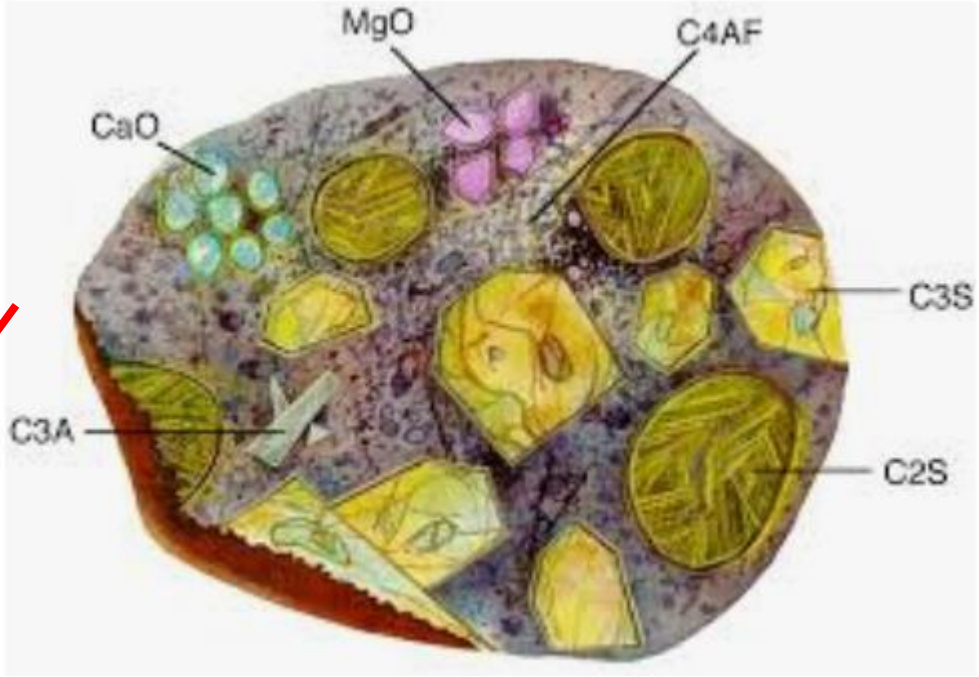


FERRİT (dört kalsiyum alümino ferrit, C_4AF)

FAZLAR & ÖZELLİKLERİ

- %0-18
- dallanmış, prizmatik ve iri yapılı
- su ile reaktifliği değişkendir.
- çimentonun özelliklerine katkısı yoktur ancak kimyasallarla birlikte kullanıldığında mukavemeti artırıcı özelliği olduğu bulunmuştur.





MİNÖR FAZLAR

- Periklas (MgO)
  - 30 μm boyutuna kadar değişen dallanmış veya keskin köşeli bir yapı gösterir.
  - CaO gibi çimento sertleştikten sonra yavaşça hidrate olarak genleşmeye sebep olur.
- Serbest kireç (CaO)
  - yalıtılmış yuvarlatılmış kristaller veya değişken kristal boyutuna sahip kütleler şeklinde yer alır.
- Kükürt bileşikleri
  - hammaddeler ve yakıttan kaynaklanır.
  - klinkerleşme sıcaklıklarında oluşan SO_3 alkaliler ile reaksiyona girerek alkali sülfatlar oluşturur.

Faz tanımlama

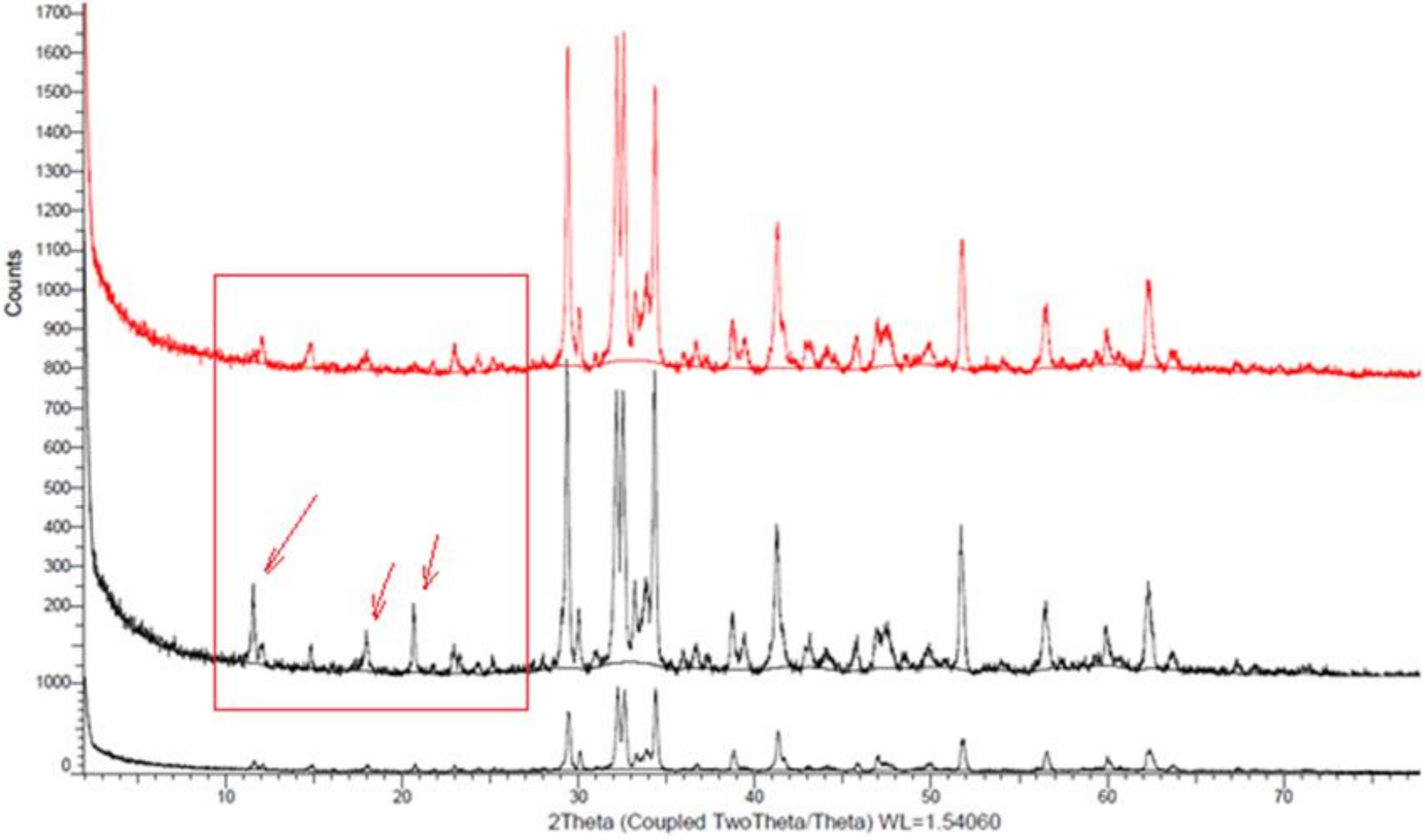
ble I - Main crystalline phases in Portland cement.
bela I - Principais fases cristalinas do cimento Portland.]

Crystalline Phase	Composition	Abbreviated notation	Specific gravity (kg/m^3)
Tricalcium silicate	$3CaO\ SiO_2$	C_3S (alite)	3210
Dicalcium silicate	$2CaO\ SiO_2$	C_2S (belite)	3280
Tricalcium aluminate	$3CaO\ Al_2O_3$	C_3A (celite)	3030
Tetracalcium ferroaluminate	$4CaO\ Al_2O_3\ Fe_2O_3$	C_4AF (ferrite)	3730

Kimyasal Analiz (XRF)

%	A	B	C
SiO2	18.14	18.14	18.26
Al2O3	4.52	**4.98**	**5.07**
Fe2O3	2.95	**3.05**	**3.17**
CaO	**64.94**	62.56	62.97
MgO	2.17	2.44	2.46
SO3	3.44	**2.96**	**3.15**
K2O	0.79	0.80	0.81
Na2O	0.22	0.04	0.05
LOI	**2.74**	**(5.20)***	**(3.90)***
TOP.	99.89	100.16	99.85
LSF	**112.01**	**106.76**	**106.54**
SM	2.43	2.26	2.21
MA/F	1.53	1.63	1.60
EQ ALC	0.75	0.60	0.60

Mineralojik Analiz (XRD)



MODÜLLER

$$SM = \frac{\%\,SiO_2}{\%\,Al_2O_3 + \%\,Fe_2O_3}$$

$$AM = \frac{\%\,Al_2O_3}{\%\,Fe_2O_3}$$

$$KDF = \frac{\%\,CaO}{2.8 \times \%\,SiO_2 + 1.2 \times \%\,Al_2O_3 + 0.65 \times \%\,Fe_2O_3}$$

$$HM = \frac{\%\,CaO}{\%\,SiO_2 + \%\,Al_2O_3 + \%\,Fe_2O_3}$$

$$KS = \frac{\%\,CaO - 0.7 \times \%\,SO_3 - \%\,Serbest\,CaO}{2.8 \times \%\,SiO_2 + 1.2 \times \%\,Al_2O_3 + 0.65 \times \%\,Fe_2O_3}$$

I. ÇAPRAZLAMA YÖNTEMİ

Hammaddeler içerisinde bulunan $CaCO_3$ miktarı esas alınarak hammaddelerin karışımdaki oranları bulunur.

Tablo 1. Hammaddelerin kimyasal bileşimi

	SiO_2(%)	Al_2O_3(%)	Fe_2O_3(%)	CaO(%)	MgO(%)	A.Z. (%)
Kalker	2.9	1.1	0.8	52.9	0.3	42
Kil	50.4	22.2	8.5	4.3	2.1	12.5

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

100 g/mol 56 g 44 g

Kalker

100 g/mol	56 g
x	52.9 g

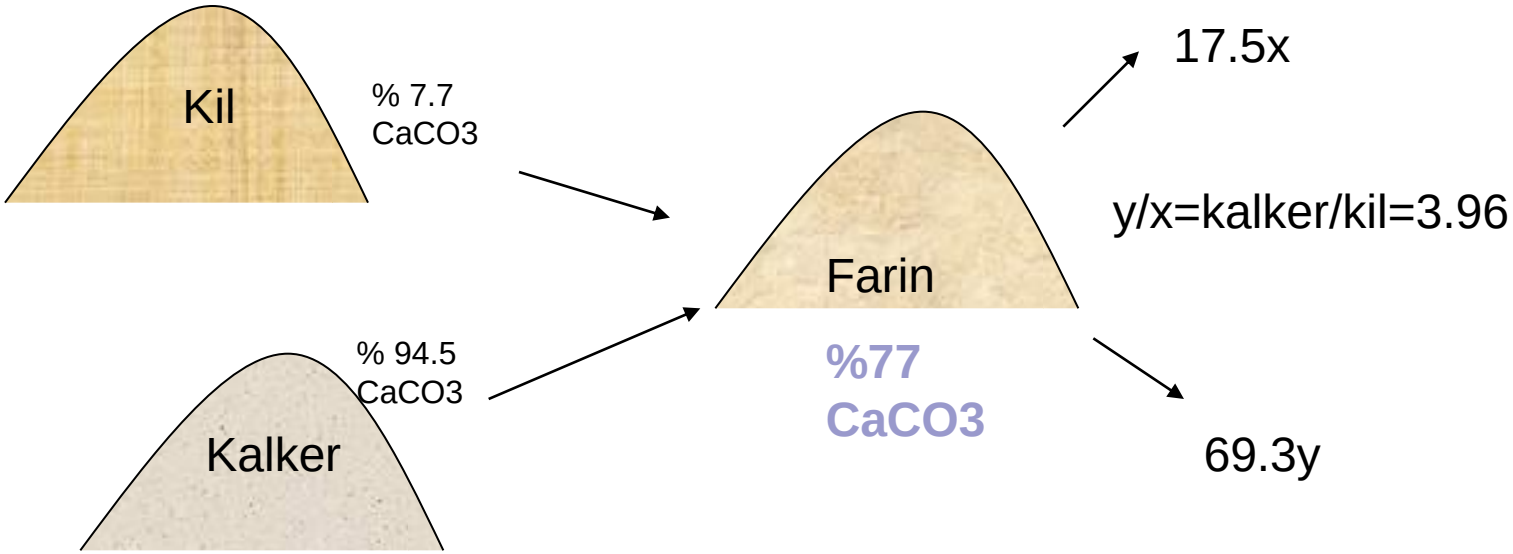
x=94.5 g $CaCO_3$

Kil

100 g/mol	56 g
x	4.3 g

x=7.7 g $CaCO_3$

I. ÇAPRAZLAMA YÖNTEMİ



Farinin $CaCO_3$ içeriğinin %77 olduğu bilinmektedir.
x: kilin farin içerisindeki oranı
y: kalkerin farin içerisindeki oranı

PELETLEME CİHAZI

Numune Besleme

Pelet Oluşma Haznesi

Kontrol Ünitesi

Çalışma Prensibi : Numune besleme aparatına öğütülmüş numune konulur. Numune besleme ile pelet oluşma haznesi arasında sürekli titreşen ve aşağıya doğru eğime sahip olan metalik bir yol vardır. Beslenen numune bu metalik yolun eğimi ve titreşiminin sonucu olarak pelet oluşma haznesine ulaşır. Pelet oluşma haznesinin iç çapı 41 cm'dir. Pelet oluşma haznesinin eğiklik derecesi ve hızı ayarlanabilmektedir. Pelet oluşum haznesinin içerisine dökülen numunenin pelet oluşturabilmesi için dışarıdan su püskürtülmesi gerekir. Oluşan pelet boyutu; püskürtülen su miktarı, pelet oluşum haznesinin eğiklik derecesi ve hızına bağlı olarak değişir. Peletler, dönme esnasında meydana gelen merkezkaç kuvveti nedeniyle oluşmaktadır.

II. MICHALEOUS FORMÜLÜ

En ideal HM değerine ulaşıldığı varsayılarak hesaplama yapılır.

$$\frac{Kireçtaşi}{Kil} = \frac{(n \times s) - c}{cl - (n \times sl)}$$

n: HM değeri

s: kil içerisindeki SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3

c: kil içerisindeki CaO

sl: kireçtaşı içerisindeki SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3

cl: kireçtaşı içerisindeki CaO

HM=2 olduğu varsayılmıştır.

$$\frac{(2 \times 81.1) - 4.3}{52.9 - (2 \times 4.8)} = \frac{157.9}{43.3} = 3.65$$

II. MICHALEOUS FORMÜLÜ

İKİLİ KARIŞIM HESAPLARI

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	A.Z.
3.65xKalker	(3.65x2.9) 10.6	4	2.9	193.1	1.1	153.3
1xKil	50.4	22.2	8.5	4.3	2.1	12.5
Farin	61	26.2	11.4	197.4	3.2	165.8
Farin/4.65 (1 birim farin)	13.12	5.63	2.45	42.45	0.69	35.65
Klinker	20.39	8.76	3.81	65.97	1.07	-

Klinkerin kimyasal bileşimi ateş zaiyatı ile ifade edilen uçucu bileşenlerin klinkerleşme ile uzaklaştığı düşünülerek hesaplanır.

100-35.65=64.35

$$\frac{64.35}{100} \quad \frac{13.12}{x}$$

x=20.39

**Uçucu bileşenler dışındaki toplam oksitlerin içinde SiO_2 %13.12 ise, uçucu bileşenler yokluğunda yüzde miktarı ne olur?

II. MICHALEOUS FORMÜLÜ

Klinkerin kimyasal bileşiminin bilinmesi durumunda modüller hesaplanabilir.

$$SM = \frac{\%\,SiO_2}{\%\,Al_2O_3 + \%\,Fe_2O_3} = \frac{20.39}{8.76 + 3.81} = 1.62$$

$$AM = \frac{\%\,Al_2O_3}{\%\,Fe_2O_3} = \frac{8.76}{3.81} = 2.3$$

$$HM = \frac{\%\,CaO}{\%\,SiO_2 + \%\,Al_2O_3 + \%\,Fe_2O_3} = \frac{65.97}{20.39 + 8.76 + 3.81} = 2$$

$$KS = \frac{100 \times \%\,CaO}{2.8 \times \%\,SiO_2 + 1.1 \times \%\,Al_2O_3 + 0.7 \times \%\,Fe_2O_3} = \frac{100 \times 65.97}{(2.8 \times 20.39) + (1.1 \times 8.76) + (0.7 \times 3.81)} = \%\ 95.1$$

İKİLİ KARIŞIM HESAPLARI

III. KUHL YÖNTEMİ

Herhangi bir ön kabullenme yapılmaz.

$$\frac{Kireçtaşi}{Kil} = \frac{2.8\times\%SiO_{2(kil)} + 1.1\times\%Al_2O_{3(kil)} + 0.7\times\%Fe_2O_{3(kil)} - \%CaO_{(kil)}}{2.8\times\%SiO_{2(kal\,ker)} + 1.1\times\%Al_2O_{3(kal\,ker)} + 0.7\times\%Fe_2O_{3(kal\,ker)} - \%CaO_{(kal\,ker)}}$$

$$= \left| \frac{2.8\times50.4 + 1.1\times22.2 + 0.7\times8.5 - 4.3}{2.8\times2.9 + 1.1\times1.1 + 0.7\times0.8 - 52.9} \right| = \frac{167.19}{43.01} = 3.89$$

IV. CaO İÇERİĞİNE GÖRE HAM KARIŞIM HESAPLAMA YÖNTEMİ

Klinkerde belirli miktarda CaO bulunması durumunda ham karışım oranının hesaplanması için bu yönteme başvurulur. x klinkerdeki bir birim kalkere eşdeğer kil miktarını göstermektedir.

$$\%CaO_{(klinker)} = \frac{\%CaO_{(kalkr)} + x\%CaO_{(kil)}}{1+x}$$

$$x = \frac{\%CaO_{(kalkr)} - \%CaO_{(klinkr)}}{\%CaO_{(klinkr)} - \%CaO_{(kil)}}$$

ÖRN: Kimyasal bileşimleri verilen hammaddeler kullanılarak elde edilen klinkerde %66 CaO bulunması için ham karışım oranı ne olmalıdır?

IV. CaO İÇERİĞİNE GÖRE HAM KARIŞIM HESAPLAMA YÖNTEMİ

İKİLİ KARIŞIM HESAPLARI

	SiO_2(%)	Al_2O_3(%)	Fe_2O_3(%)	CaO(%)	MgO(%)	A.Z. (%)
Kalker	2.9	1.1	0.8	52.9	0.3	42
Kızd.	5	1.9	1.38	91.2	0.52	-
Kil	50.4	22.2	8.5	4.3	2.1	12.5
Kızd.	57.6	25.4	9.7	4.9	2.4	-

$$x = \frac{91.2 - 66}{66 - 4.9} = 0.41$$

$$100\,g\ kal\ \ker - 42\,g\ AZ = 58\,g$$

$$100\,g\ kil - 12.5\,g\ AZ = 87.5\,g$$

$$\frac{Kal\ \ker_{(klin\ \ker)}}{Kil_{(klin\ \ker)}} = 0.41 = \frac{87.5}{58} \times \frac{Kal\ \ker_{(farin)}}{Kil_{(farin)}}$$

$$\frac{Kal\ \ker_{(farin)}}{Kil_{(farin)}} = 3.66$$

0.41 birim kil+1 birim kalker

KLİNKERDE

3.66 birim kalker+ 1 birim kil

FARİNDE

ÜÇLÜ KARIŞIM HESAPLARI

İSTENENLER

•Klinkerdeki hammaddelerin karışım oranları

•SM, HM, AM ve KS değerleri

•Hammaddelerin ham karışım oranları

KOŞULLAR

•x+y+z=1

•İdeal SM ve HM değerleri temel alınır. (SM=1.6 ve HM=2)

Tablo 2. Hammaddelerin kimyasal bileşimi

	SiO_2(%)	**Al_2O_3(%)**	**Fe_2O_3(%)**	**CaO(%)**	**MgO(%)**	**A.Z. (%)**
Kalker Kızd. *x	4.4	2.7	2.5	49.5	0.5	40.6
Kil Kızd. *y	32.4	22.5	10.6	21.5	2.1	10.8
Silis kumu Kızd. *z	94.4	2.5	1.8	0.5	-	0.8

I. YÖNTEM

Hammaddelerin klinkerdeki oranlarından yola çıkılarak modüller hesaplanır.

1. AŞAMA

- Klinkerdeki kimyasal bileşimin hesaplanması gerekir.

Örneğin kalker için;

100-40.6=59.4

59.4 4.4

100 x

x=7.4

Klinkerdeki oksitlerin yüzdeleri bulunur.

ÜÇLÜ KARIŞIM HESAPLARI

	SiO_2(%)	Al_2O_3(%)	Fe_2O_3(%)	CaO(%)	MgO(%)	A.Z. (%)
Kalker	4.4	2.7	2.5	49.5	0.5	40.6
Kızd. *x	7.4	4.6	4.2	83.3	0.8	-
Kil	32.4	22.5	10.6	21.5	2.1	10.8
Kızd. *y	36.3	25.2	11.9	24.1	2.4	-
Silis kumu	94.4	2.5	1.8	0.5	-	0.8
Kızd. *z	95.1	2.5	1.8	0.5	-	-

ÜÇLÜ KARIŞIM HESAPLARI

2. AŞAMA

- SM 1.6 ve HM 2 olarak varsayılmıştır. Modül formüllerinde bilinen değerler yerine konularak klinkerdeki hammadde karışım oranları (x, y ve z) bulunur.

$$SM = \frac{\%SiO_2\,x + \%SiO_2\,y + \%SiO_2\,z}{(\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)\,x + (\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)\,y + (\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)\,z} = \frac{7.4x + 36.3y + 95.1z}{(4.6+4.2)x + (25.2+11.9)y + (2.5+1.8)z} = 1.6$$

$$HM = \frac{\%CaO\,x + \%CaO\,y + \%CaO\,z}{(\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)\,x + (\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)\,y + (\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)\,z}$$

$$= \frac{83.3x + 24.1y + 0.5z}{(7.4+4.6+4.2)x + (36.3+25.2+11.9)y + (95.1+2.5+1.8)z} = 2$$

- Denklemler sadeleştikten sonra x yerine (1-y-z) eşdeğerliği konulmalıdır.

Klinkerdeki hammadde karışım oranları;

x=0.749 (kalkerin oran)

y= 0.154 (kilin oranı)

z= 0.097(silis kumunun oranı)

ÜÇLÜ KARIŞIM HESAPLARI

- Hammaddelerdeki oksitlerin kızdırılmış yüzdeleri ile hammaddelerin karışım oranları çarpılır. Klinkerdeki toplam oksit miktarları hammaddelerdeki oksit miktarları toplamından hesaplanır.

	SiO_2(%)	Al_2O_3(%)	Fe_2O_3(%)	CaO(%)	MgO(%)	A.Z. (%)
Kalker	4.4	2.7	2.5	49.5	0.5	40.6
Kızd.	7.4	4.6	4.2	83.3	0.8	-
Kızd.*x	5.54	3.45	3.15	62.39	0.60	-
Kil	32.4	22.5	10.6	21.5	2.1	10.8
Kızd.	36.3	25.2	11.9	24.1	2.4	-
Kızd.*y	5.59	3.88	1.83	3.71	0.37	-
Silis kumu	94.4	2.5	1.8	0.5	-	0.8
Kızd.	95.1	2.5	1.8	0.5	-	-
Kızd.*z	9.22	0.24	0.17	0.05	-	-
TOPLAM	20.35	7.57	5.15	66.15	0.97	-

ÜÇLÜ KARIŞIM HESAPLARI

3. AŞAMA

Modüllerin Hesaplanması

$$SM = \frac{\%SiO_2\,x + \%SiO_2\,y + \%SiO_2\,z}{(\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)\,x + (\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)\,y + (\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)\,z} = \frac{20.35}{7.57 + 5.15} = 1.6$$

$$HM = \frac{\%CaO\,x + \%CaO\,y + \%CaO\,z}{(\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)\,x + (\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)\,y + (\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)\,z}$$

$$= \frac{66.15}{20.35 + 7.57 + 5.15} = 2$$

$$KS = \frac{\%CaO \times 100}{2.8 \times \%SiO_2 + 1.1 \times \%Al_2O_3 + 0.7 \times \%Fe_2O_3} = \frac{66.15}{(2.8 \times 20.35) + (1.1 \times 7.57) + (0.7 \times 5.15)} = \%96$$

$$AM = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3} = \frac{7.57}{5.15} = 1.47$$

4. AŞAMA

- Hammaddelerin ham haldeki karışım oranları aşağıdaki şekilde bulunur:

Kalker için;

100-40.6=59.4

59.4 0.749 1.508 br 1.24 br Kalker

100 x 100 br x

x= 1.24 ---% 82.22 x= 82.22 br Kalker

Kil için= 0.17 ---% 11.27

+ SK= 0.098---% 6.51

1.508 % 100

II. YÖNTEM

ÜÇLÜ KARIŞIM HESAPLARI

Tablo 3. Hammaddelerin kimyasal bileşimi

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	A.Z.
Kalker	8.22	2.60	0.82	48.20	0.51	39.65
*x						
Kil	43.64	11.17	3.15	16.94	2.85	22.25
*y						
D.Cevheri	31.20	2.28	60.22	1.70	-	4.60
*z						

- Hammaddelerin ham karışım oranlarından yola çıkılacaktır.
- SM (2.1)ve HM (2.2) değerleri verilmiştir.
- Modül formüllerinde bilinen değerler yerine konularak farindeki hammadde karışım oranları (x, y ve z) bulunacaktır.

ÜÇLÜ KARIŞIM HESAPLARI

- Farindeki hammadde karışım oranları:
  x=0.852 y=0.117 z=0.031
- Farinin kimyasal bileşimi bulunduktan sonra karışımın kızdırılmış haldeki bileşimi hesaplanır.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	A.Z.
Kalker	8.22	2.60	0.82	48.20	0.51	39.65
*0.852	7	2.21	0.7	41.07	0.43	33.78
Kil	43.64	11.17	3.15	16.94	2.85	22.25
*0.117	5.1	1.31	0.37	1.98	0.33	2.6
D.Cevheri	31.20	2.28	60.22	1.70	-	4.60
*0.031	0.97	0.07	1.87	0.05	-	0.14
TOPLAM (FARİN)	13.07	3.59	2.94	43.	0.76	36.52
Kızd. (KLİNKER)	20.59	5.66	4.63	67.89	1.2	-

ÜÇLÜ KARIŞIM HESAPLARI

$$SM = \frac{20.59}{5.66 + 4.63} = 2$$

$$HM = \frac{67.89}{20.59 + 5.66 + 4.63} = 2.2$$

$$KS = \frac{67.89 \times 100}{(2.8 \times 20.59) + (1.1 \times 5.66) + (0.7 \times 4.63)} = \frac{6789}{67.12} = \%101.15$$

$$AM = \frac{5.66}{4.63} = 1.22$$

KLİNKERLEŞME

Kaliteli bir klinker üretimi için üç parametre önemlidir:

- Karışımın doğru kimyasal bileşimi;
- Ham bileşenlerin uygun fiziko-kimyasal durumu (incelik, homojenlik);
- Pişirme sıcaklığı, süresi ve soğutma koşulları.

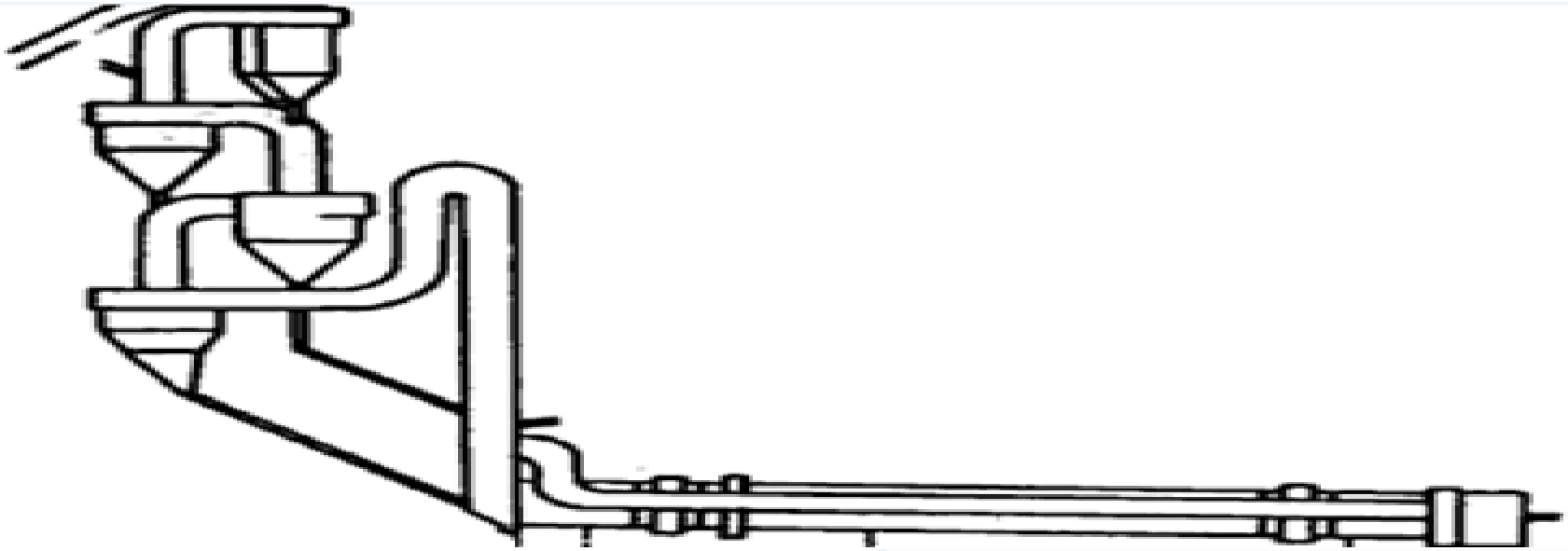
Klinker üretim sürecinde çeşitli önemli değişiklikler meydana gelmiştir:

- Geliştirilmiş öğütme yöntemleri ve hammaddelerin tane boyut dağılımının sıkı kontrolü
- Uygun yan ürünlerin fırın beslemesi olarak kullanılma eğilimi (cüruflar, uçucu kül veya lastik tekerlek, kullanılmış hidrokarbon yağları ve çözücüler gibi yanıcı atıklar)
- Çevresel kontrollerin artırılması (klinkerdeki kromun içeriğinin ve fırın bacaklarından çıkan toz emisyonlarının sınırlandırılması)

KLİNKERLEŞME

Çimento üretiminde bazı özellikler değişmeden kalır:

- Klinkerleşme sıcaklıklarında faz dengesine yaklaşılması önemlidir.-en kısa zamanda en az enerji tüketimi ile-
- En yüksek pişirme sıcaklığında elde edilen klinkerin mineralojik durumu klinker soğutulduğunda termodinamik olarak kararsız olur. Soğutma sırasında gerçekleşen faz değişikliklerinin sırası kontrol edilmelidir.
- Klinkerin mikroyapısal özellikleri hammaddelerin mikroyapısı, mineralojisi ve granülometrisi, fırın tasarımı, yakıt kaynağının doğası ve fırın atmosferi, aynı zamanda klinkerleşme süreci hakkında fikir verir.



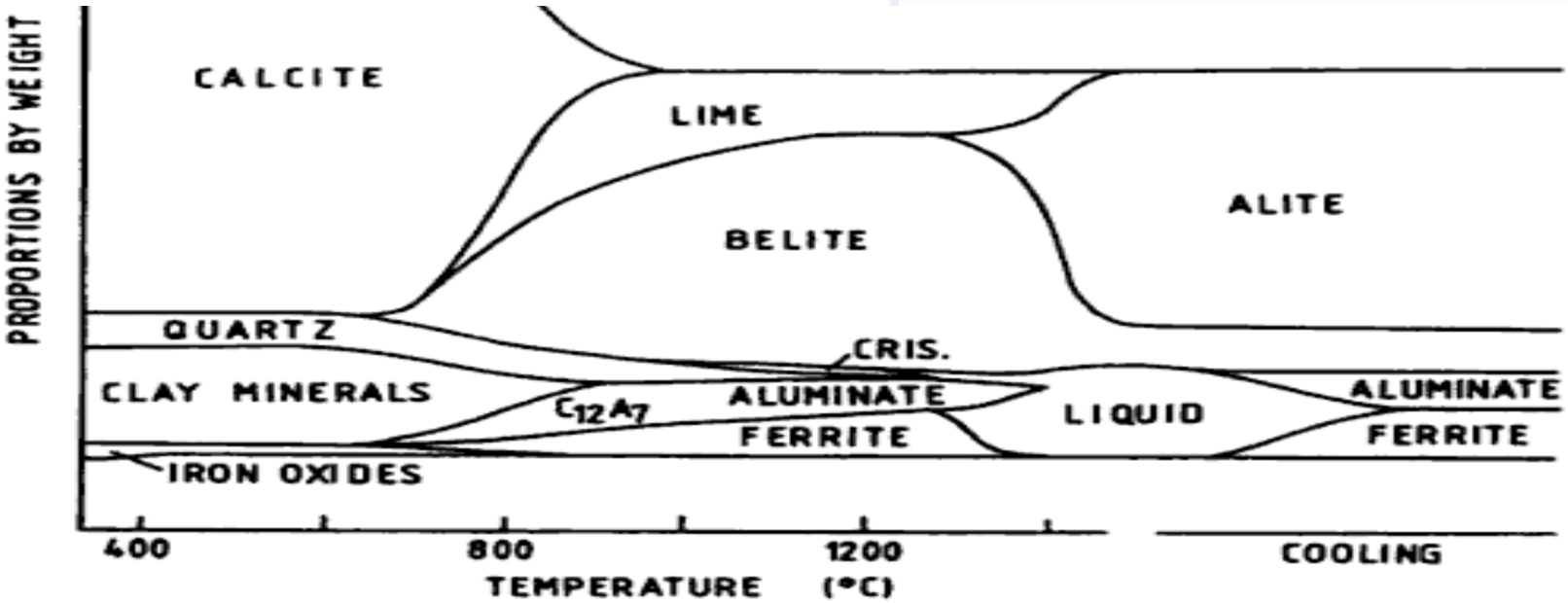


Fig. 3.1 *Schematic diagram showing the variations in typical contents of phases during the formation of Portland cement clinker, loosely based on a figure by Wolter (W9).*

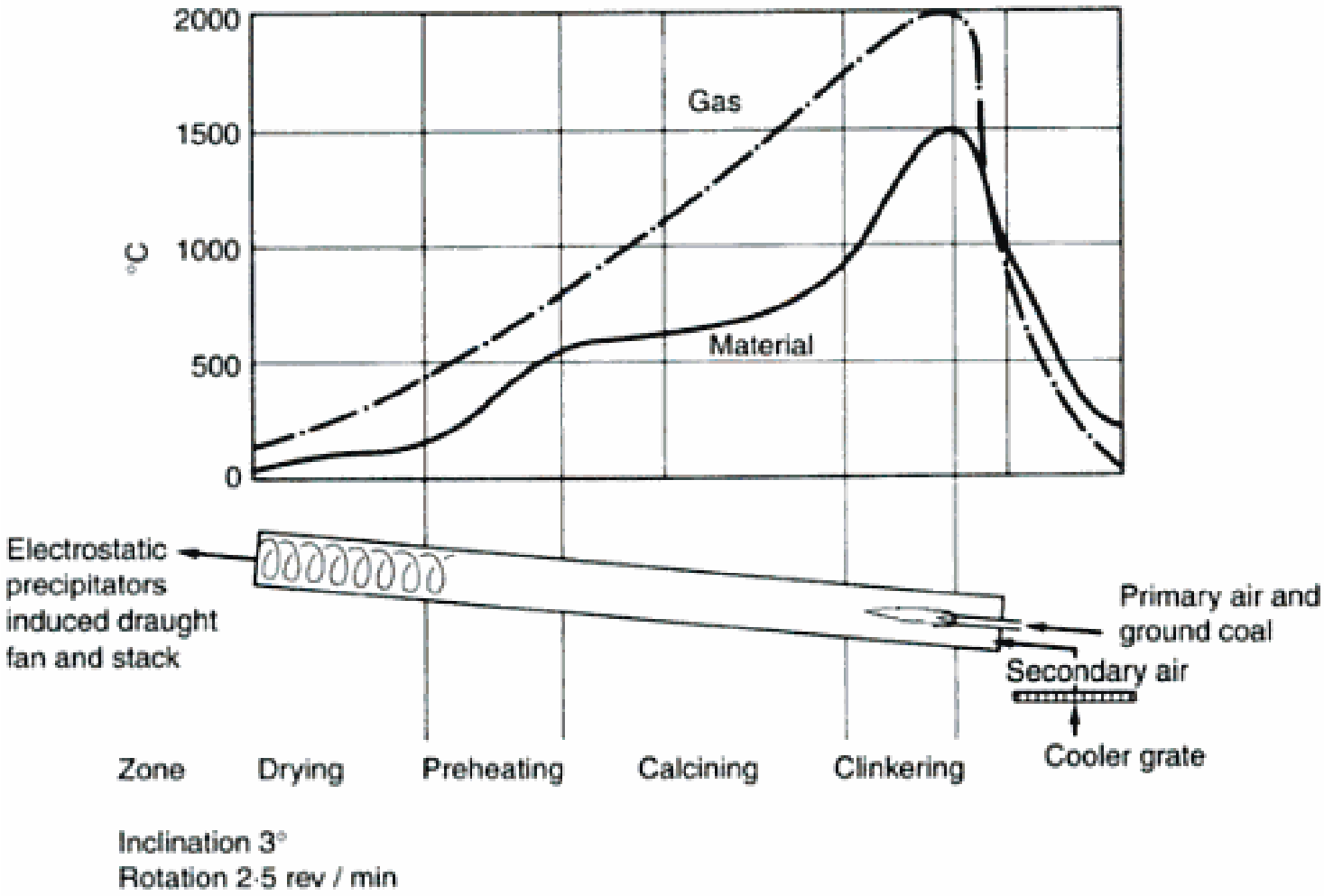
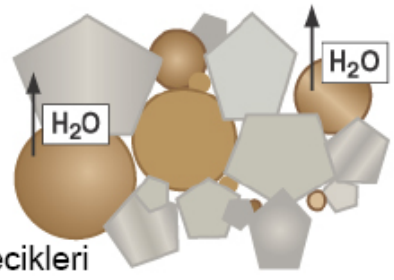
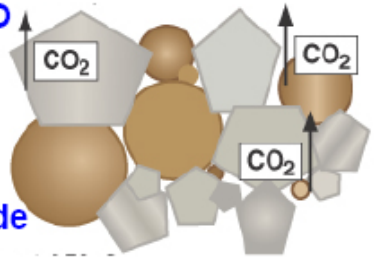
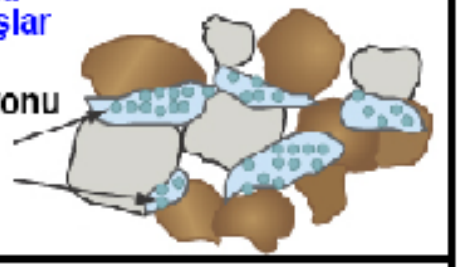
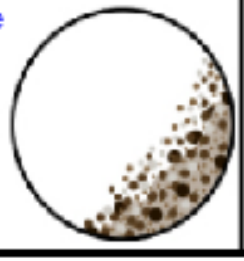
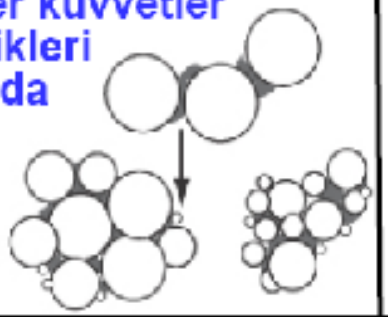


Fig. 3.5. Zones in a wet process kiln with typical gas and material temperature profiles

SİNTERLEME SIRASINDA OLUŞAN REAKSİYONLAR

Döner Fırın En kesiti	Topaklanma işlemi	Klinker reaksiyonları
700°C'ye kadar Hammaddeler serbest hareket eden toz haldedir. 	Tanecikler katıdır. Tanecikler arasında reaksiyon yoktur. 	Su tamamen buharlaşmıştır. Dehidrate kil tanecikleri vardır. 
900°C'ye kadar Hammaddeler hala serbest hareket eden toz haldedir. 	Tanecikler katıdır. Tanecikler arasında reaksiyon yoktur. 	Kalsinasyon devam ettikçe serbest kireç miktarı artar. Reaktif silis CaO ile reaksiyona girerek C_2S oluşturur. Kalsinasyonun devam etmesi sıcaklığı 850°C'de tutar. 

SİNTERLEME SIRASINDA OLUŞAN REAKSİYONLAR

Döner Fırın En kesiti	Topaklanma işlemi	Klinker reaksiyonları
1150-1200°C Tanecikler yapışkan hale gelmeye başlar 	Katı Tanecikler arasında reaksiyon oluşmaya başlar. 	Kalsinasyon sona erince sıcaklık hızla artmaya başlar Serbest CaO Silikatlar ile CaO reaksiyonu sonucu oluşan küçük C_2S kristalleri 
1200-1350° Agglomerasyon olayı başladığında malzemeler sıvı ile bir arada tutulur. Fırının dönüşü Agglomeraların bütünleşmesini tabakalanmasını başlatır. 	Kapiler kuvvetler tanecikleri birarada tutar 	1250°C'nin üzerinde sıvı faz oluşur. Sıvı C_2S CaO'in reaksiyona girerek C_3S oluşturmalarına olanak sağlar Yuvarlak belit kristalleri köşeli alit kristalleri

SİNTERLEME SIRASINDA OLUŞAN REAKSİYONLAR

Döner Fırın En kesiti	Topaklanma işlemi	Klinker reaksiyonları
1350-1450 °C Parçalıkların tepeden birlikte düşmeleri nedeniyle Agglomeralaşma ve parçacıkların tabakalanması devam eder.	Sıvı faz yeterli ise topaklanma oluşur. Sıvı faz yetersi ise tozlu klinker oluşur.	C_2S kristalleri miktar olarak azalır, boyut olarak büyür. C_3S kristalleri miktar ve boyut olarak artar.
Soğuma	Soğuma sırasında topaklar şekilli aynen korur.	Soğuma ile birlikte C_3A ve C_4AF sıvı fazda kristalleşir. lamelli yapı belit kristallerinde görülür

KLİNKER İNCELEME YÖNTEMLERİ

I. GÖRSEL İNCELEME

- Kaliteli bir klinker normal Portland çimentosu için siyah ve koyu olmalıdır.
- Eğer pişirme indirgeyici şartlarda yapılıyorsa klinker kırmızımsı kahverengi olacaktır.
- Eğer klinker az sinterlenmişse klinker beyaz veya açık renkli bölgeler sergileyecektir.

Klinkerin faz içeriği özelliklerini oldukça çok etkiler, bu nedenle mineralojisini tahmin etmek ve doğrudan belirlemek önemlidir.

II. FAZ BİLEŞİMİNİN HESAPLANMASI

- Bogue hesaplaması ile, klinker üzerinde ölçüm yapmaya gerek olmaksızın bileşimi bilinen çeşitli oranlardaki hammaddelerin muhtemel faz bileşimi hesaplanabilir.
- Bogue pişirme sırasında dengeye ulaşamama ihtimalini bildiği için düzeltme faktör tanımlamıştır. –böylece serbest, kimyasal olarak bağlanmamış kirecin içeriğine izin verir-
- Bogue hesaplaması ile ilgili eleştiriler yapılmıştır.
  - Klinkerdeki alit içeriği düşük tahmin edilir.
  - Birincil fazların C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF şeklinde tam bileşime sahip oldukları varsayılmıştır. Bu varsayım özellikle ferrit fazı için yaklaşık olarak doğrudur. Ferrit bileşimi C_4AF olarak yanlış varsayılırsa C_3A'ın miktarı hatalı bulunmuş olur.

BOUGE FORMÜLLERİ

- ✓ $Al_2O_3/Fe_2O_3 \geq 0.64$ olması durumunda

$$C_4AF(\%) = 3.043Fe_2O_3$$

$$C_3A(\%) = 2.650Al_2O_3 - 1.692Fe_2O_3$$

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

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

- ✓ $Al_2O_3/Fe_2O_3 < 0.64$ ise C_3A oluşmaz.
- ✓ Daha koyu renkteki Ferrari Çimentosu oluşur.
- ✓ Ayrıca Bogue formüllerini puzolan katkılı çimentolar için kullanmak doğru değildir.

✓ Aşağıda kimyasal bileşimi ve incelikleri verilen A ve B çimentolarının

	A	B
CaO	61	65
SiO_2	23	21
Al_2O_3	6	9
Fe_2O_3	4	3
MgO	0.5	0.5
SO_3	1	1
Diğer	4.5	0.5
İncelik (cm^2/g)	2880	3160

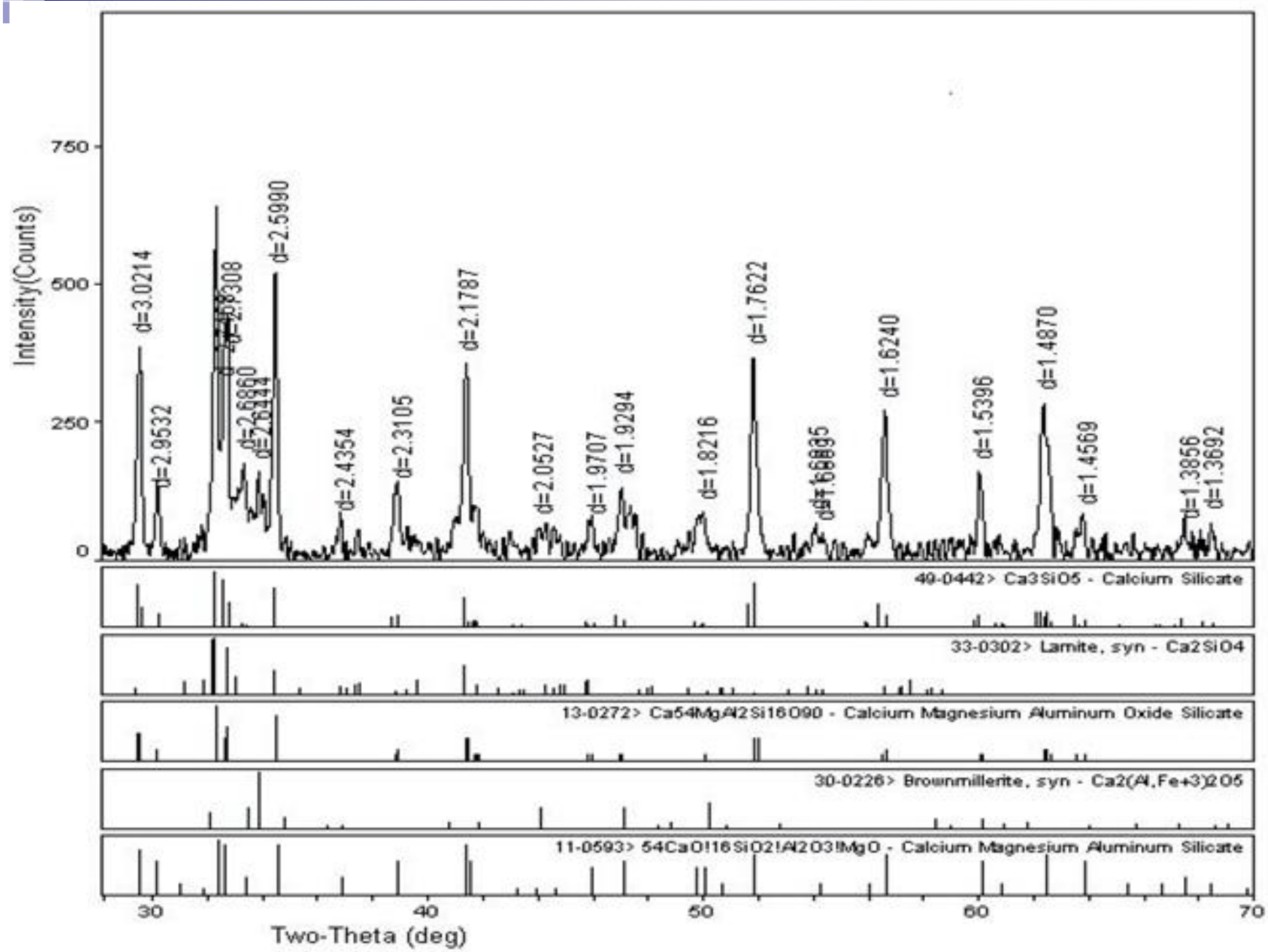
a) Karma oksit değerlerini BOGUE formülleri ile hesaplayınız.

b) Her iki tip çimentonun zamanla dayanım kazanma oranlarını aynı grafik üzerinde gösteriniz.

c) Söz konusu çimentolardan hangisinin diğerine kıyasla sülfata karşı daha dayanıklı olduğunu nedeni ile açıklayınız.

d) Hangi tip çimentonun hidratasyon ısısının daha yüksek olması beklenir?, neden?

12.172 C4AF
9.132 C3A
64.961 C3S
12.63 C2S
98.894 Toplam faz


Intensity(Counts)
750
500
250
0
d=3.0214
d=2.9532
d=2.9308
d=2.6860
d=2.5990
d=2.4354
d=2.3105
d=2.1787
d=2.0527
d=1.9707
d=1.9294
d=1.8216
d=1.7622
d=1.6240
d=1.5396
d=1.4870
d=1.4569
d=1.3856
d=1.3692
49-0442> Ca3SiO5 - Calcium Silicate
33-0302> Larnite, syn - Ca2SiO4
13-0272> Ca54MgAl2Si16O90 - Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate
30-0226> Brownmillerite, syn - Ca2(Al,Fe+3)2O5
11-0593> 54CaO!16SiO2!Al2O3!MgO - Calcium Magnesium Aluminum Silicate
30
40
50
60
70
Two-Theta (deg)

III. X-IŞINI KIRINIMI

- X-ışını kırınımı klinker fazlarının nitel analizi için büyük imkan sunar. Yansımanın şiddeti onu oluşturan malzemenin miktarı ile doğrudan orantılıdır. ($I_1/I_0=aw_1/w_0$)
- XRD analizinde ortaya çıkan iki başlıca problem

  (1) yansımaların çakışması

  (2) birincil fazların pek çok, az miktarda polimorfik çeşitlerinin olması

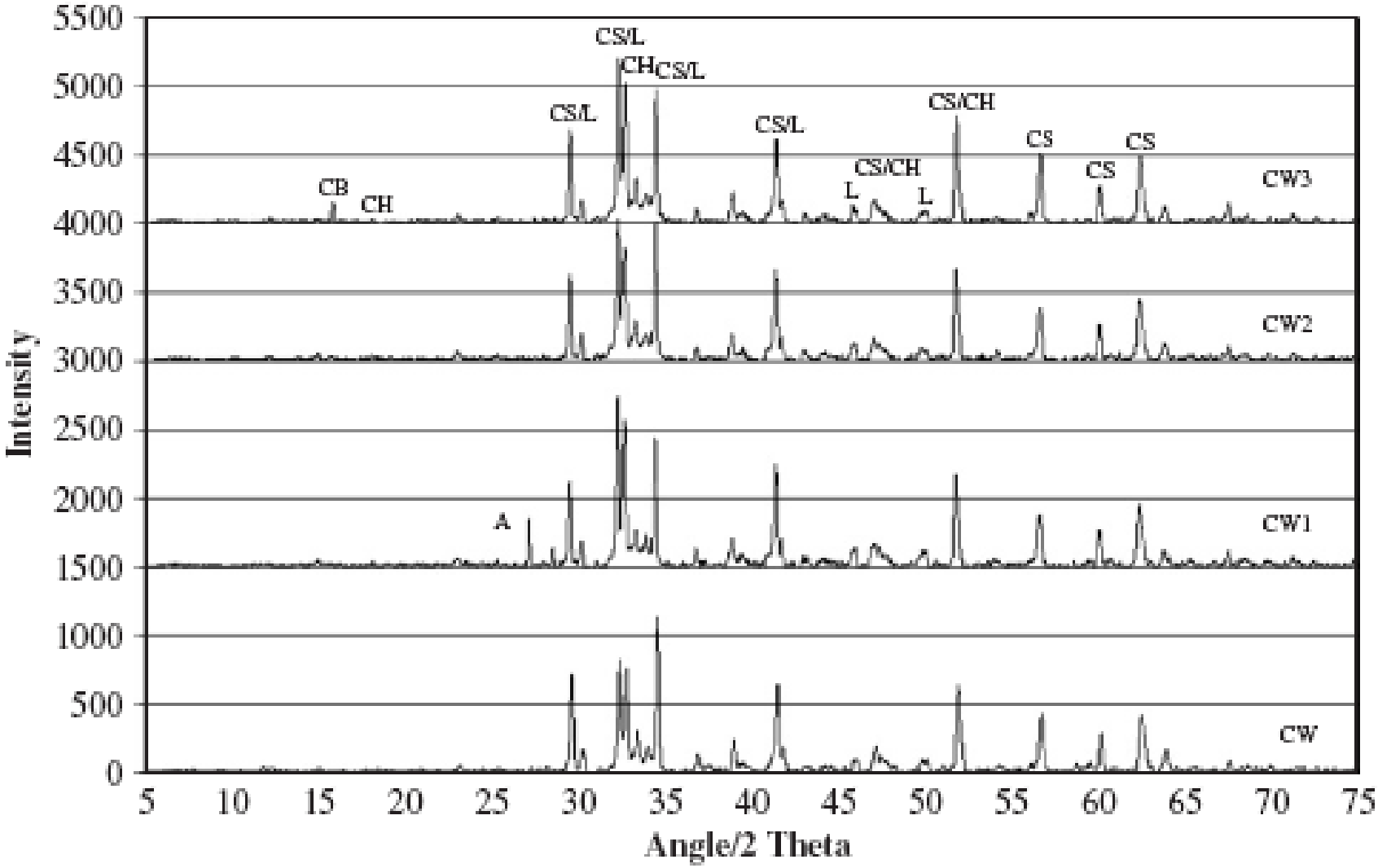
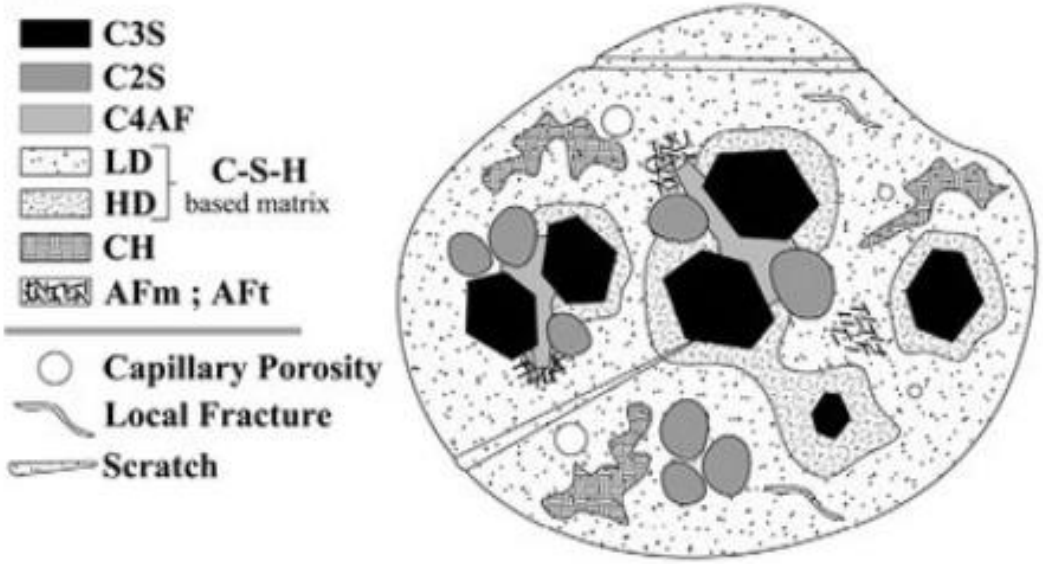
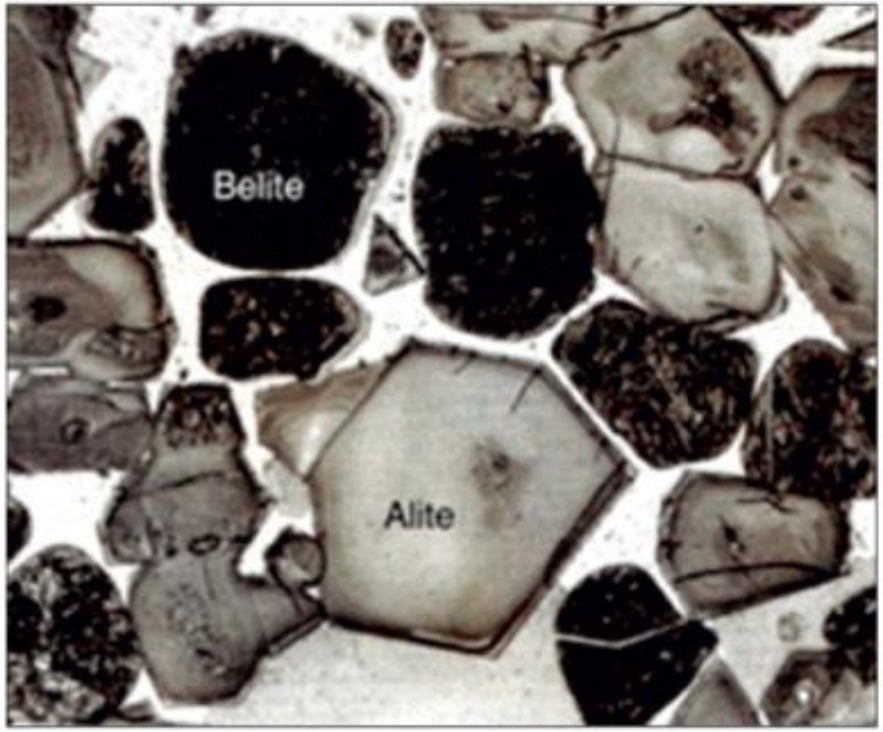


Fig. 1. XRD patterns of CW cement paste cured for 30 min (with and without pectin). CH, calcium hydroxide $Ca(OH)_2$); CS, tricalcium silicate (Ca_3SiO_5); L, Larnite (Ca_2SiO_4); CB, calcium borate hydate, $Ca_2B_{10}O_{17} \cdot 5H_2O$;A, allophane, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$.

IV. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU

- Üç sinyal kullanışlıdır: yüzey topografyasını görüntüleyen düşük-enerjili ikincil elektronlar; yüksek-enerjili geri yansıyan elektronlar ve X-ışınları.
- SEM optik mikroskopta görüntülenemeyen ince taneli arayer fazların , alüminat ve ferrit, görüntülenmesini sağlayan çözünürlüğe (2000x) sahiptir.


C3S
C2S
C4AF
LD
HD
C-S-H
based matrix
CH
AFm ; AFt
Capillary Porosity
Local Fracture
Scratch


Belite
Alite

Detector = SE1 EHT = 20.00 kV Mag = 3.00 K X I Probe = 85 pA AKU TAGEM 5-3
10µm

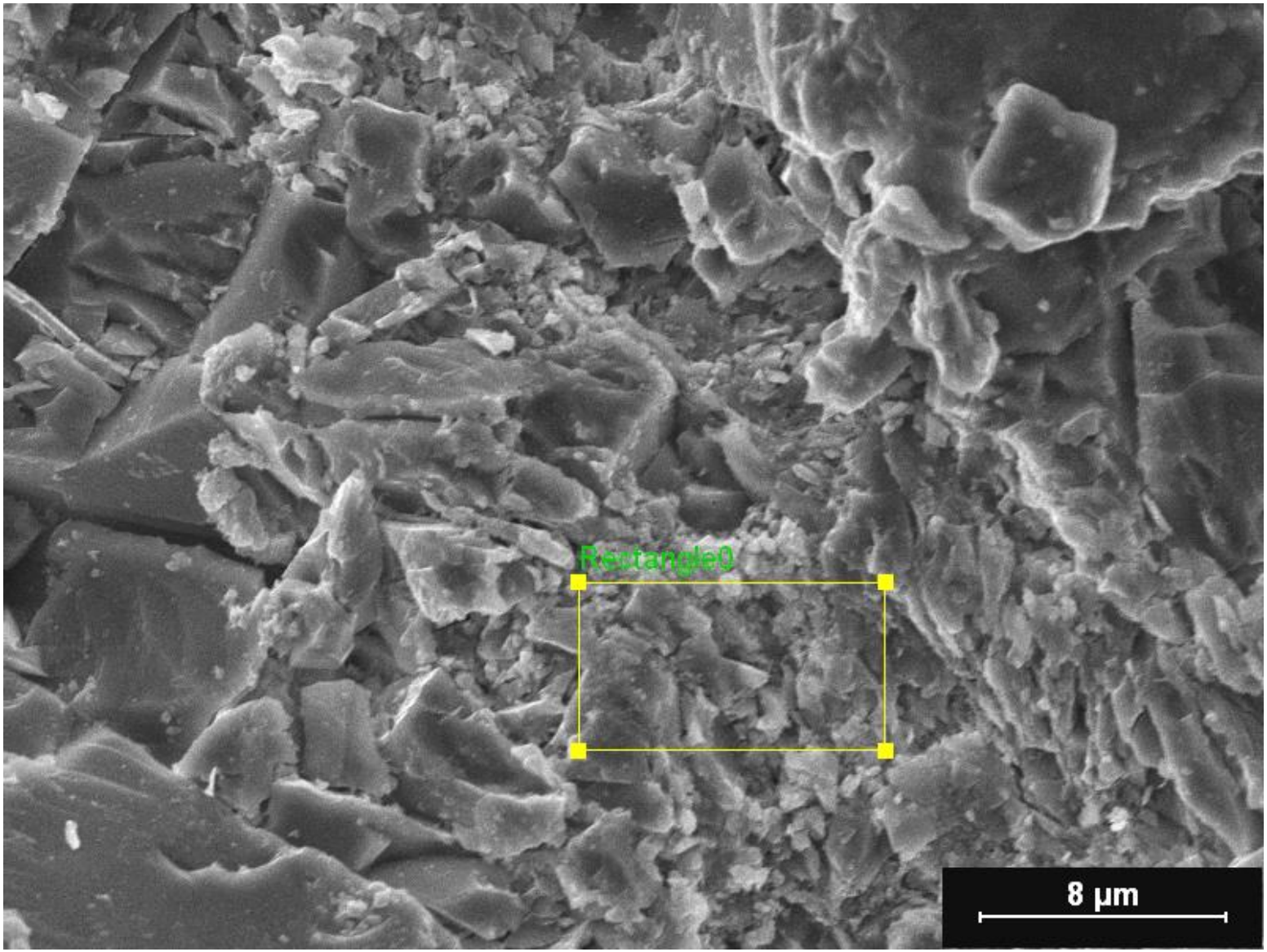


Figure. SEM micrographs of the fractured surface of PC (a) and SA1 cement paste (b) hydrated for 28 days.

V. ÇEŞİTLİ YÖNTEMLER

Yöntemin seçimi istenilen bilginin mahiyetine, numunenin durumuna, analiz edilecek malzemenin konsantrasyonuna bağlıdır.

- *XRF* (X-ışını florasans) hem katı hem sıvı numunelerin bulk analizi için dünya çimento üreticileri tarafından kullanılan bir yöntemdir. Çimento hammaddelerinde ve klinkerde bulunması muhtemel tüm ana elementler, su ve CO_2 dışında, nitel olarak belirlenebilir.
- XRF iyon türlerinin oksidasyon durumlarını (Fe^{+2} ve Fe^{+3}) ayırdedemez, *polarografi veya iyon kromatografisi* ayırdedebilir.
- NMR belirli bir atomun bağını algılar: böylece monomerik silikon ,SiO_4^{-4}, dimerikten veya silikonun daha fazla polimerize olmuş hallerinden ayırdedilebilir. NMR yöntemine duyarlı başlıca atomlar Si, Al ve C dur.

V. ÇEŞİTLİ YÖNTEMLER

- Emisyon spektroskopisi eser miktardaki elementlerin belirlenmesi için kullanılır.
  - *ICP* plazmaya doğrudan enjekte edilen sıvı numunelerin analizi için çok uygundur. Pek çok atomun konsantrasyonu doğrudan ve aynı anda atomik emisyon ile (ICP-AES) ve dolaylı olarak coupled mass spektroskopisi (ICP-MS) ile ölçülebilir.
  - Sınırlama: çözeltideki toplam katı içeriği düşük tutulmalıdır.
- Klinker fazlarının yüzeyleri veya yüzeye yakın tabakalarının doğası ve koşulları fazların reaktifliğini etkiler. Kimyasal analiz için *elektron spektroskopisi (ESCA)* ve *X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)* katı yüzeylerin analizi için geliştirilmiştir. Bireysel atom türlerinin bağlarını ortaya koyar.
- *Termal analiz yöntemleri (DTA-TGA) ile*

KLİNKER FAZLARININ HİDRATASYONU

- ✓ Termodinamik yönden çimentodaki karma bileşenler fırında aldıkları yüksek ısı nedeniyle yüksek entropiye sahiptirler.
- ✓ Suyla karşılaşınca bu gizli enerjiyi açığa çıkarırlar ve hidratlaşmaları ekzotermik türdendir.
- ✓ Çimentonun karma bileşenlerinin su ile ayrı ayrı kimyasal reaksiyona girdikleri varsayılır ve hidratasyon sonunda her ana bileşen tarafından değişik hidratasyon ürünleri oluşur.

Hidratasyon mekanizması teorileri

Mekanizma	***Geçirimsiz hidrate tabaka teorisi***		***Elektriksel çift tabaka teorisi***	***CH ların çekirdeklenmesi teorisi***	***CSH ların çekirdeklenmesi teorisi***
Ön indüksiyon periyodu			İlk aşama CHS oluşumu		
İndüksiyon periyodunun başlangıcı	İlk aşama ürünleri difüzyon bariyeri olarak davranır		Elektriksel çift tabaka oluşur ve iyonların geçişini engeller	CH açısından sıvı fazın doygun hale gelmesi C3S'in daha hızlı çözülmesini durdurur	
İndüksiyon periyodundaki değişimler	Faz dönüşümü yada CSH tabakasının olgunlaşması	İlk aşama ürün tabakası boyunca oluşan ozmotik basınç	Çift tabakanın kademeli olarak zayıflaması	CH ların yavaşça çekirdeklenmesi	İkinci aşama CSH ların yavaşça çekirddeklenmesi
İndüksiyon periyodunun sonu	CSH tabakasının geçirgenliğinin artması	Ozmotik basınç nedeniyle CSH tabakasının parçalanması	Çift tabakanın parçalanması	CH çekirdeğinin kritik büyüklüğe ulaşması	İkinci aşama CSH çekirdeğinin kritik büyüklüğe ulaşması
Hızlanma periyodu	C3S in hızla çözünmesi, ikinci kademe CSH ve CH ların oluşumu yada büyümesi				

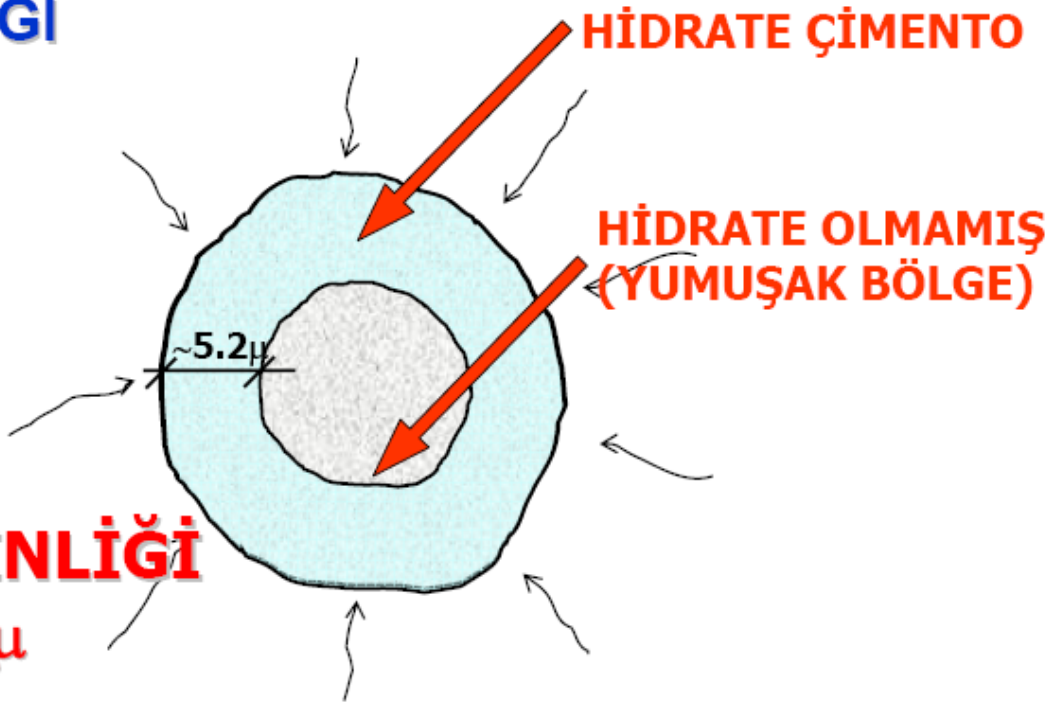
ÇİMENTOLARIN İNCELİĞİ

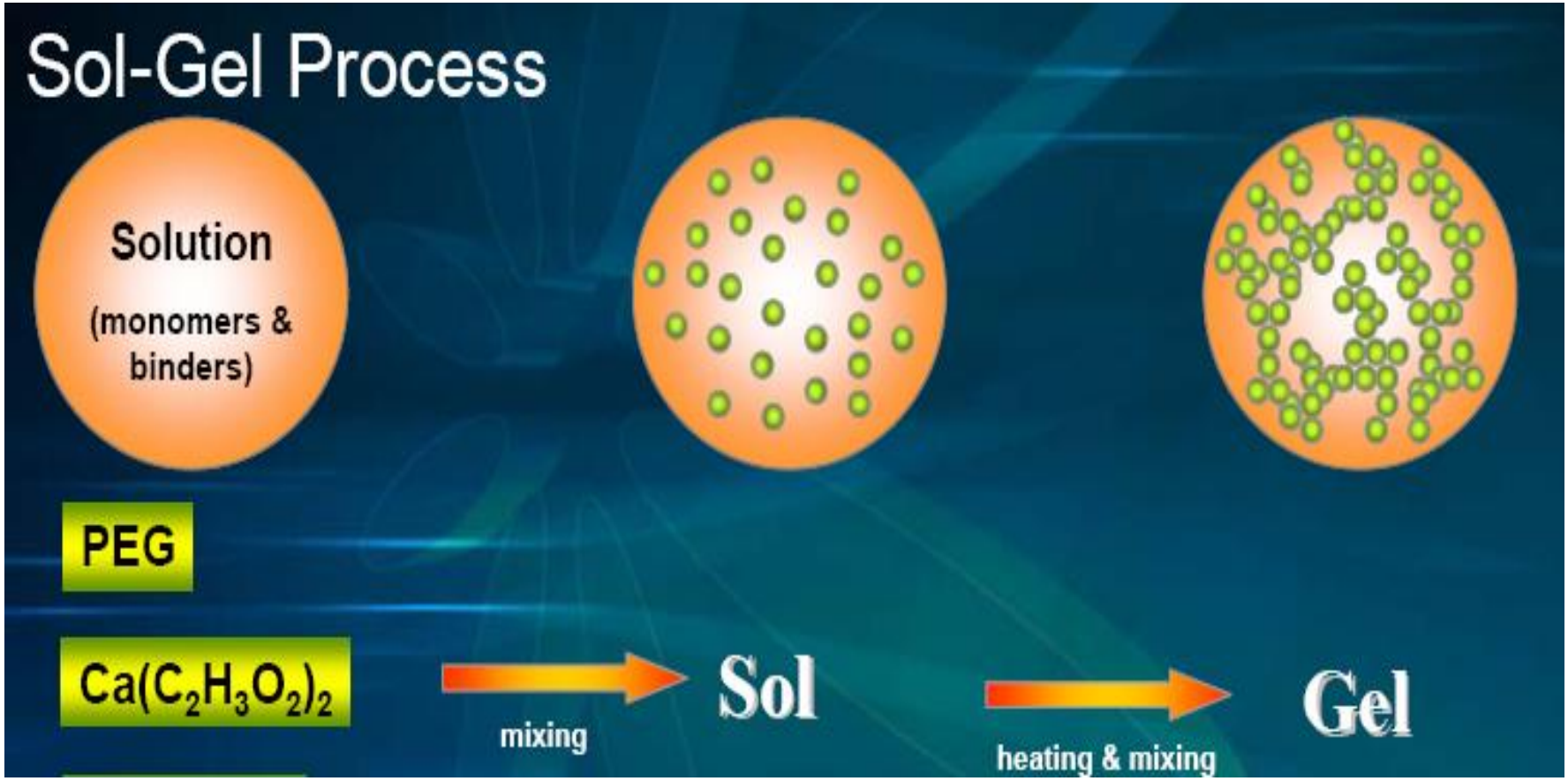
HİDRATASYON DERİNLİĞİ

HİDRATE OLMAMIŞ ÇİMENTO TANECİĞİ

ORTALAMA ÇAP
D = 30μ

HİDRATASYON DERİNLİĞİ
ÜÇ AYDA ~ 5.2 μ





Prizlenme aşaması çökelme olarak da tanımlanır. Bu sırada çimento partikül taneleri yüzey yükleri ve çekim kuvvetleri nedeniyle bir araya gelerek aglomeratları (koagülasyon yada flokülasyon) oluştururlar.

ÇİMENTO FAZLARININ HİDRATASYONU (PRİZLENME=SETTING)

Cement paste =

(ÇİMENTO PASTASI)

+

Mortar =

(ÇİMENTO HARCI)

+

+

Concrete =

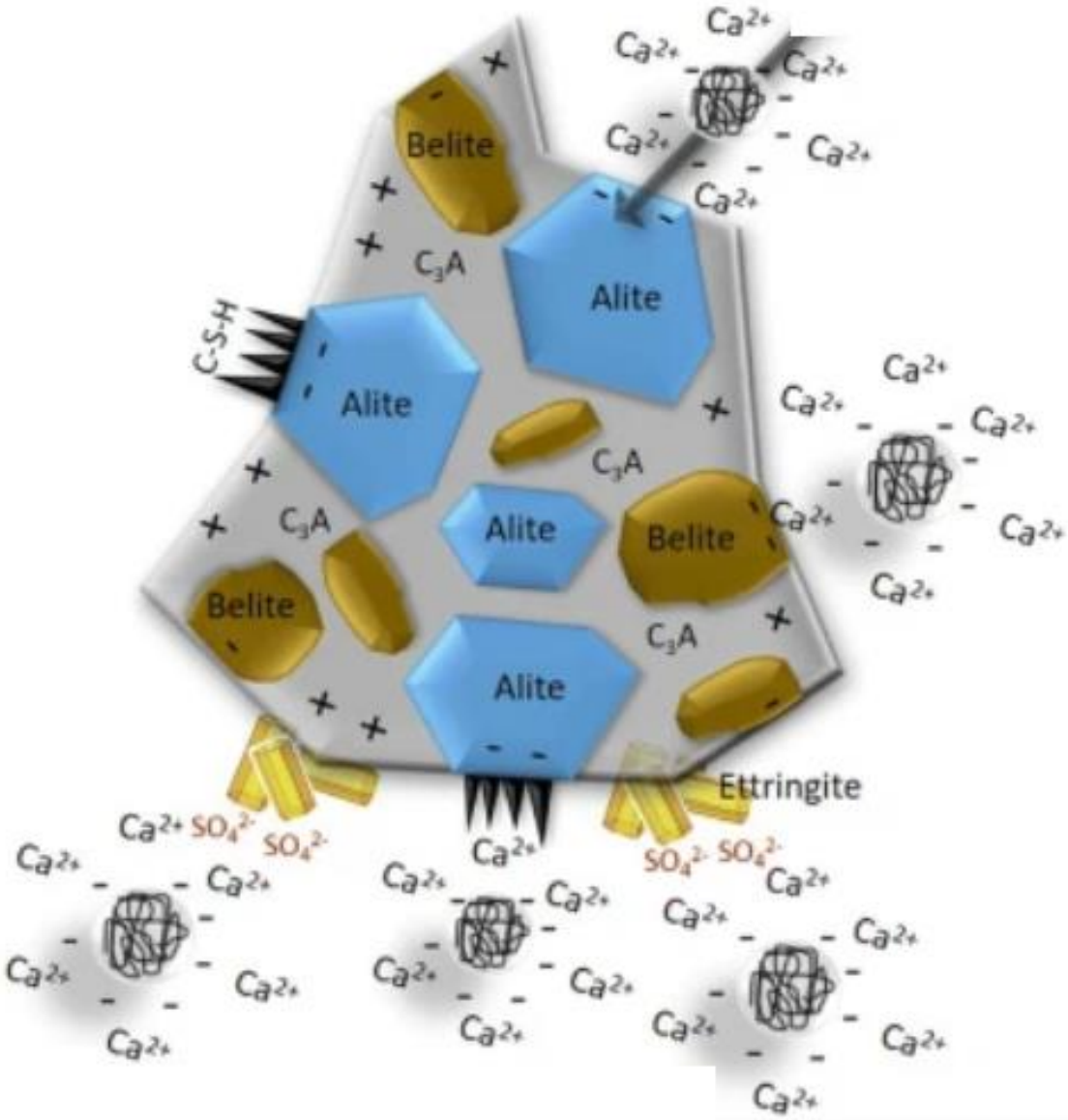
(BETON)

+

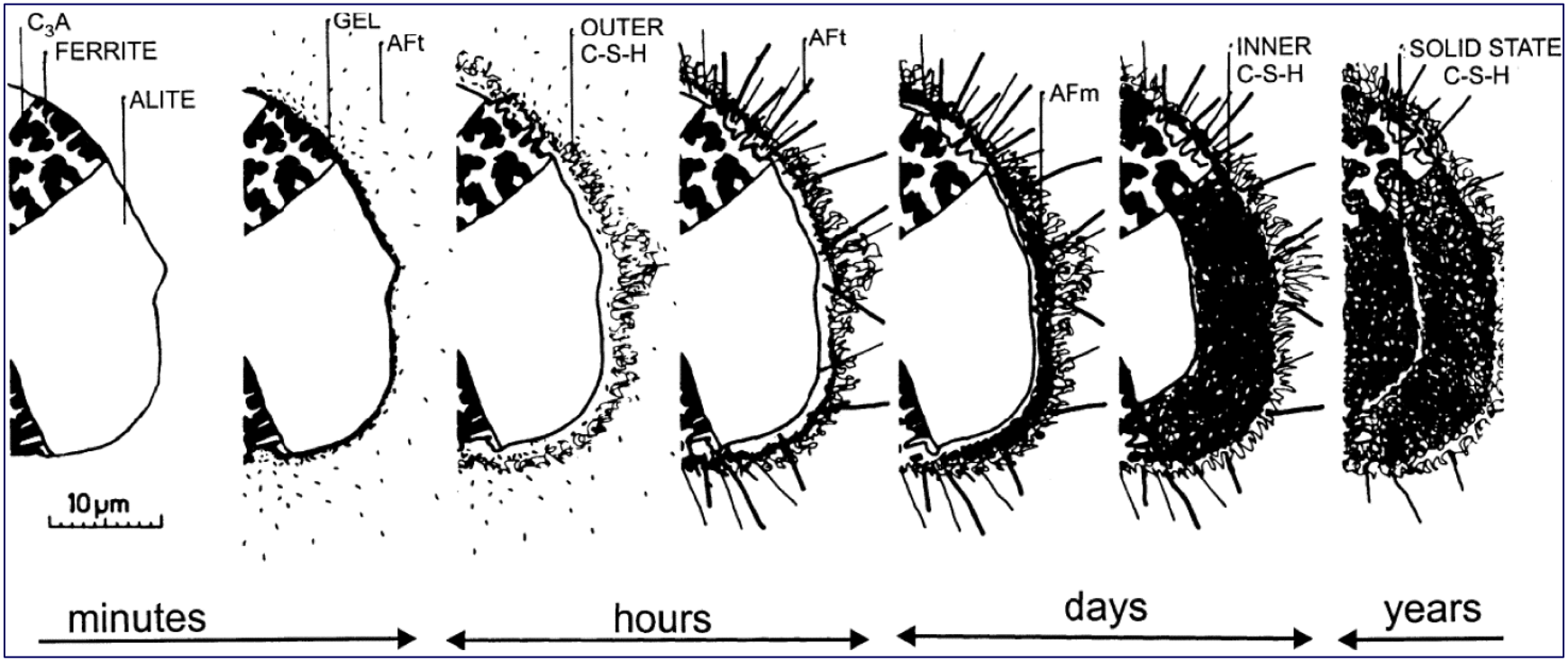
+

+

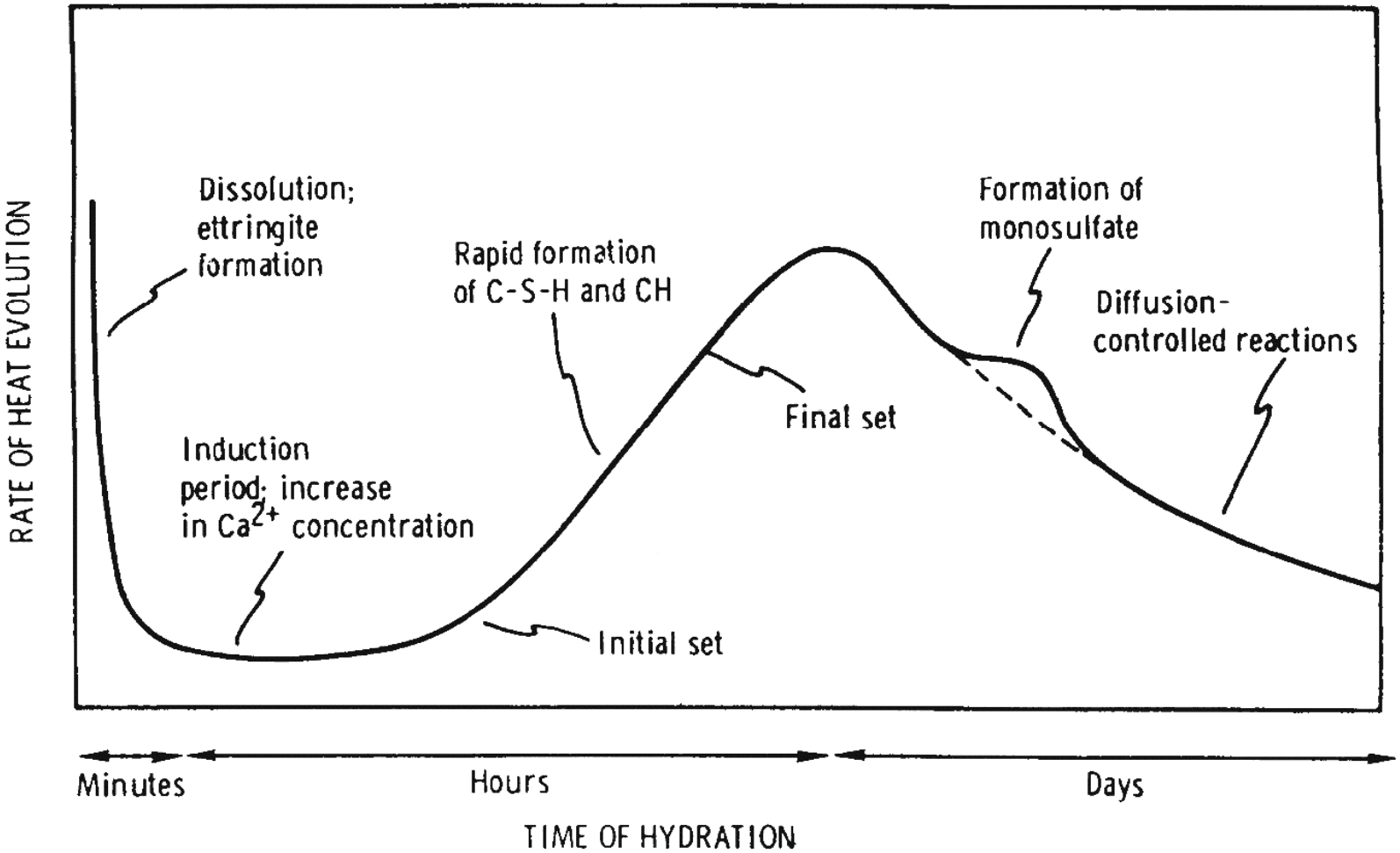
Bileşen	Hidratasyon Hızı	Bağlayıcılık Değeri	Hidratasyon Isısı	Kimyasal Dayanıklılık
C_3S	İlk hafta hızlı, sonra yavaş	Kuvvetli	Orta	Az
C_2S	İlk hafta yavaş, sonra sürekli artım	Kuvvetli	Az	İyi
C_3A	Ani (İlk dakika)	Zayıf	Çok	Kötü
C_4AF	Ani (İlk dakika)	Zayıf	Orta	İyi


Belite
Alite
C-S-H
C_3A
Ettringite
Ca^{2+}
SO_4^{2-}

Çimentonun hidratasyonu



Çimentonun hidratasyonu



Schematic representation of heat evolution during hydration of a cement.

Hidrasyon mekanizmasında etkin olan parametreler

- w/c oranı *(0.40-0.50---Sbt)*

- Çimento tane boyut dağılımı ve yüzey alanı *(Blaine---Sbt)*

-Kürleme sıcaklığı *(20±2---Sbt)*

-*Kimyasal ve inorganik katkıların varlığı*

-*Klinker fazlarındaki yabancı iyonların varlığı*

Hidratasyonun incelenmesi

- Hidratasyon ısısının ölçülmesi *(Mikrokalorimetre)*
- XRD, NMR ve ICP
- Zeta potansiyeli ve viskozite ölçümleri

Klinker fazlarının hidratasyonu C_3S

C3S ve C2S′nin hidratasyonundan çeşitli C-S-H′ lar oluşur.

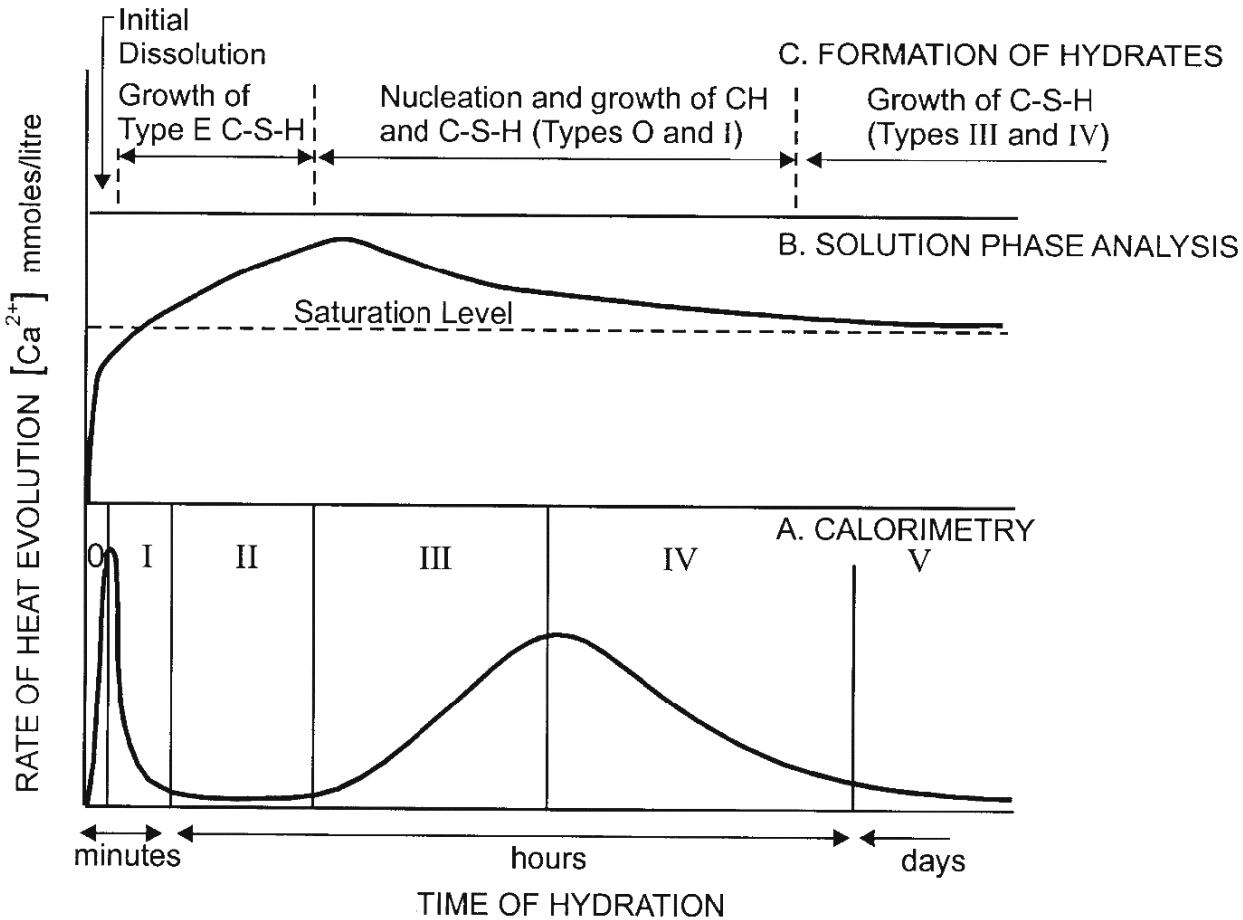
C-S-H ′ lar yapısal olarak birbirine benzer fakat C/S oranları ve kimyasal olarak bağlanan su içerikleri geniş bir yelpazede değişebilir.

Ancak, özelikler daha fazla yapıdan etkilendiğinden C-S-H′ ların kimyasal farklılıkları, fiziksel özeliklerine kayda değer etki etmez.

$$C_3S + (3 - x + n)H \rightarrow C_xSH_n - (3 - x)CH$$

$$[\Delta H = -121\,kJ\,mol^{-1}]$$

Klinker fazlarının hidratasyonu C_3S



Schematic representation of changes taking place during the hydration of C_3S pastes (w/s < 1.0)

Klinker fazlarının hidratasyonu C_2S

Hidratasyon ve mikroyapının gelişimi, *C_3S'ın mikroyapı oluşumundan çok yavaştır.*

Düşük entalpi ve düşük hidratasyon kinetiği nedeniyle β-C_2S'ın hidratasyon mekanizmasının belirlenmesi / izlenmesi *C_3S 'ın hidratasyon mekanizmasının izlenmesinden daha zordur.*

$$2C_2S + 4.3\,H \rightarrow C_{1.7}SH_4 + 0.3CH$$

$$\Delta H = -43\,kJ\,mol^{-1}$$

Klinker fazlarının hidratasyonu C_3A

Klinker fazları içerisinde en reaktif olanıdır. Çimentonun erken hidratasyonunda ve reolojisi üzerinde önemli etkiye sahiptir. Hidratasyon davranışı diğer fazlarda olduğu gibi

- Sıcaklık, w/s oranı, C_3A'ın özgül yüzey alanı,
- karışımın formülasyonu, hidrate olan tanenin boyutuna ve ortamdaki katkıların varlığına bağlı olarak değişir.

$$2C_3A + 27H \rightarrow C_4AH_{19} \text{ (or } C_4AH_{13}) + C_2AH_8 \text{ (hexagonal hydrates)}$$

$$C_4AH_{19} + C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 \text{ (cubic hydrates)}$$

Klinker fazlarının hidratasyonu C_3A

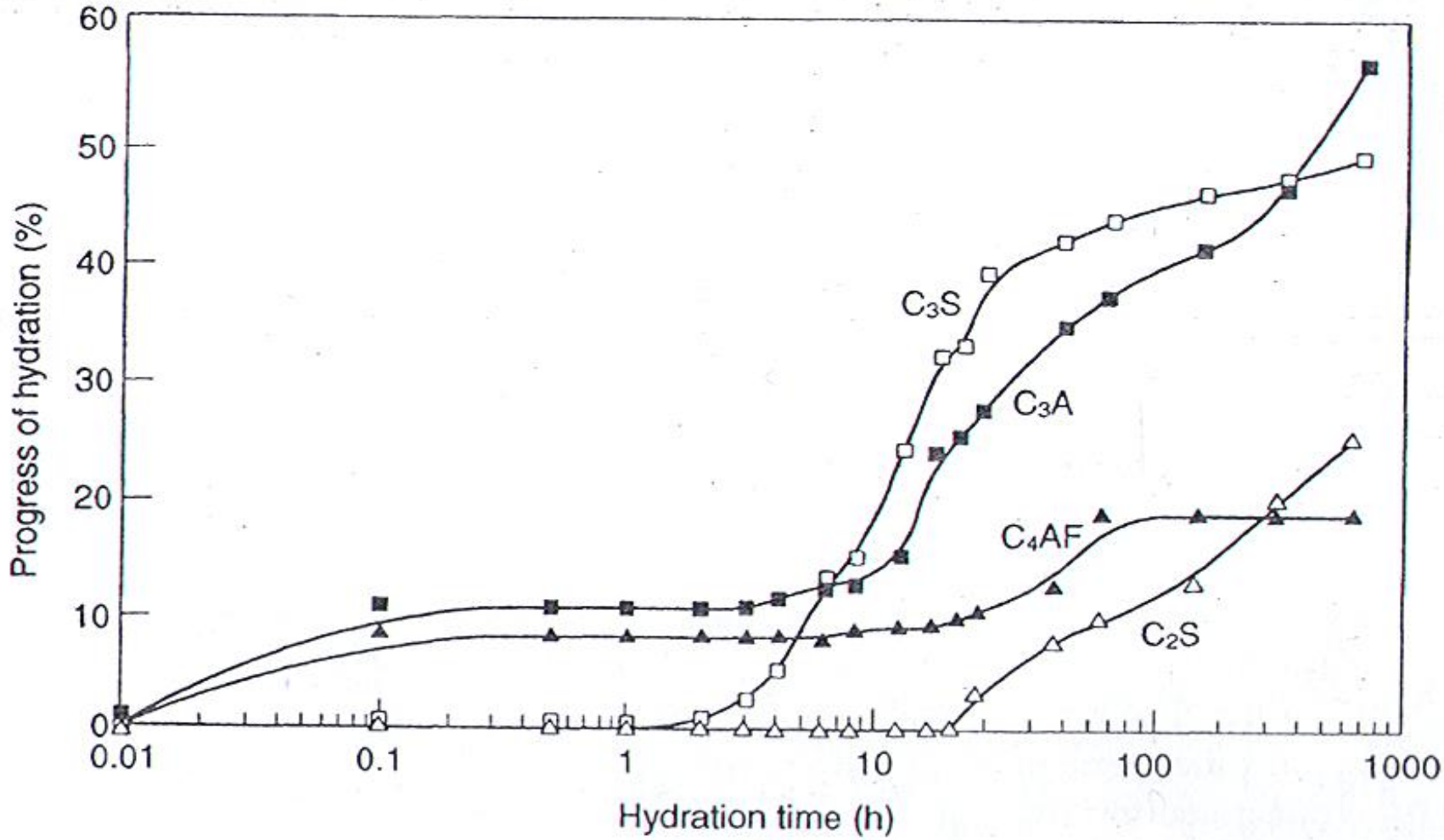
- C3A′nın hidratasyonu çok hızlıdır. C3AH6, C4AH19 ve C2AH8 gibi kristalin ürünleri ile büyük miktarda ısı ortaya çıkar.
- Bu ani reaksiyon uygun yöntemler ile dengelenemezse çimento yapıda kullanılamaz.
- C3A′nın hidratasyonunun dengelenmesi genelde alçı ile yapılır. Bu nedenle, C3A′nın kendi başına hidratasyonu yerine alçı ile beraber yaptığı hidratasyon daha önemlidir.

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \text{ (ettringite)}$$

$$C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2C_3A + 4H \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12} \text{ (monosulphoaluminate)}$$

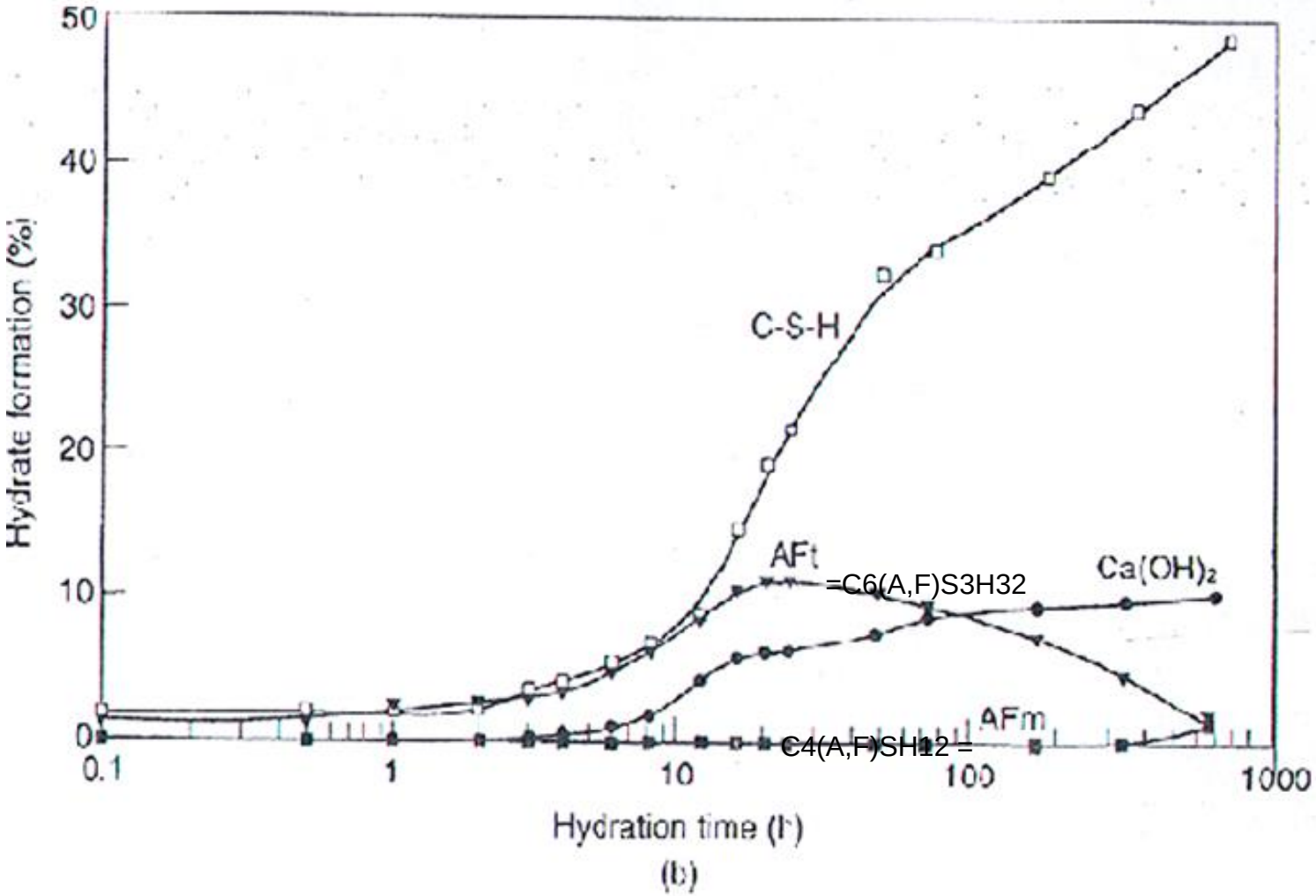
$$C_4A\bar{S}H_{12} + xC_3A + xCH + 12H \rightarrow C_4AS_xH_{12+x} \text{ (solid solution)}$$

Klinker fazlarının hidratasyon kinetiği



(a)

Klinker fazlarının hidratasyon kinetiği



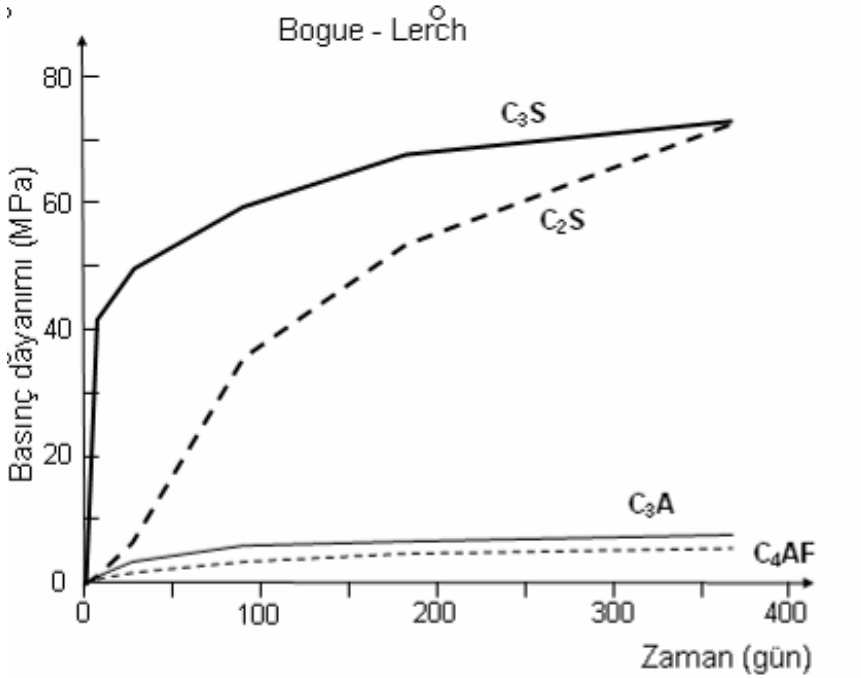
PÇ'nun Hidratasyon kinetiği (oda sıcda pastanın hidratasyon)
(a) Klinker fazlarının tükenmesi, (b) Hidratların oluşumu

Hidrasyon kinetiğinde etkin parametreler(PÇ)

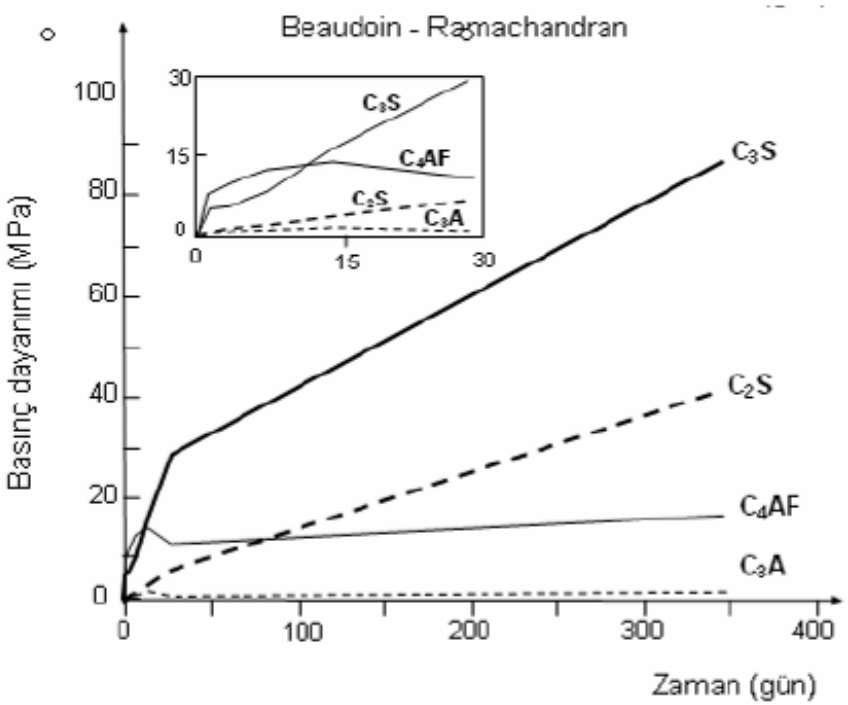
- Klinker fazları, fazların içerisindeki yabancı iyonların cins ve miktarları
- Klinker üretim şartları (max. pişirme sıcaklığı, ısıtma hızı, soğutma hızı v.b.)
- Çimento içerisindeki Kalsiyum Sülfatın formu ve miktarı
- Çimentonun inceliği (Blaine)
- Çimento öğütme yöntemi
- Hidratasyon sıcaklığı, W/C oranı, Kimyasal katkılar

Hidratasyon prosesinin hızı aşağıdaki parametrelere bağlıdır;

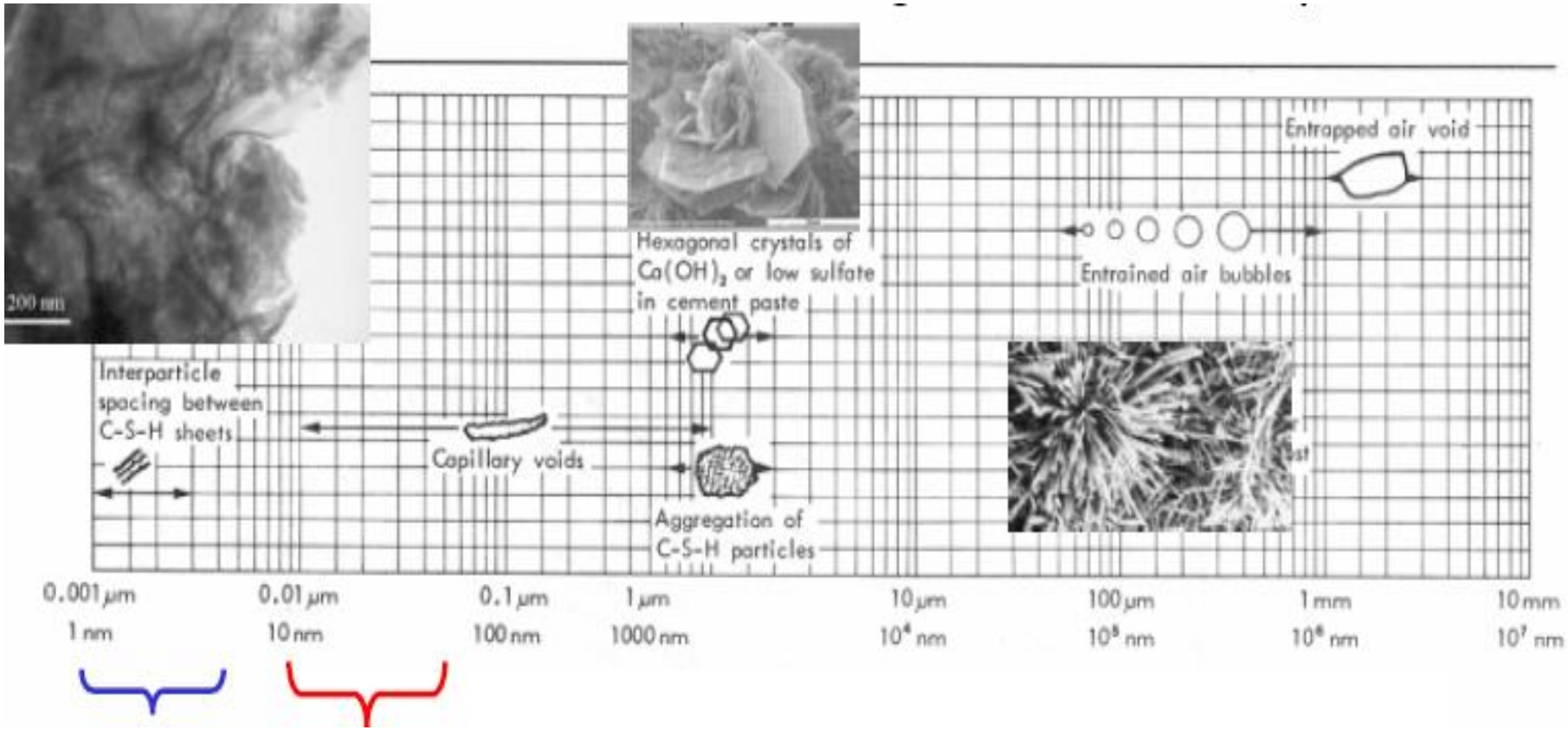
- Fazların çözünme hızı
- Hidratların çekirdeklenme ve kristal büyüme hızı
- Su ve çözünmüş iyonların (hidrate ürünlerden) difüzyon hızı



Bogue-Lerch (1934) tarafından bulunan değerler

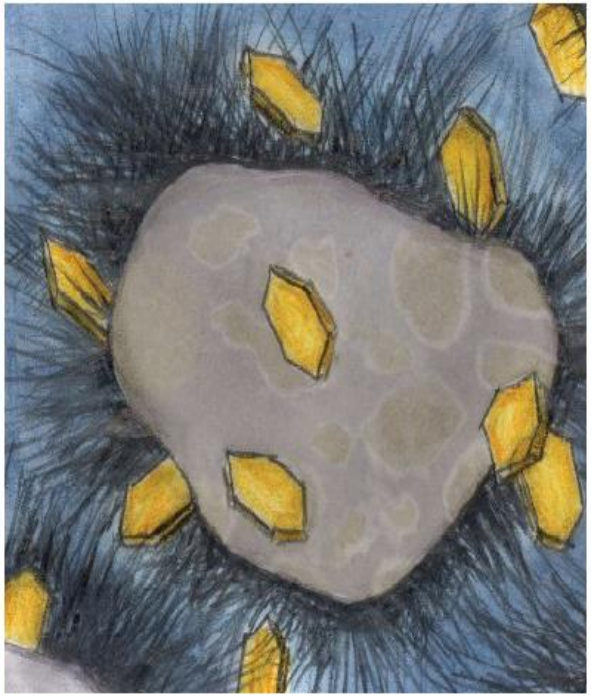


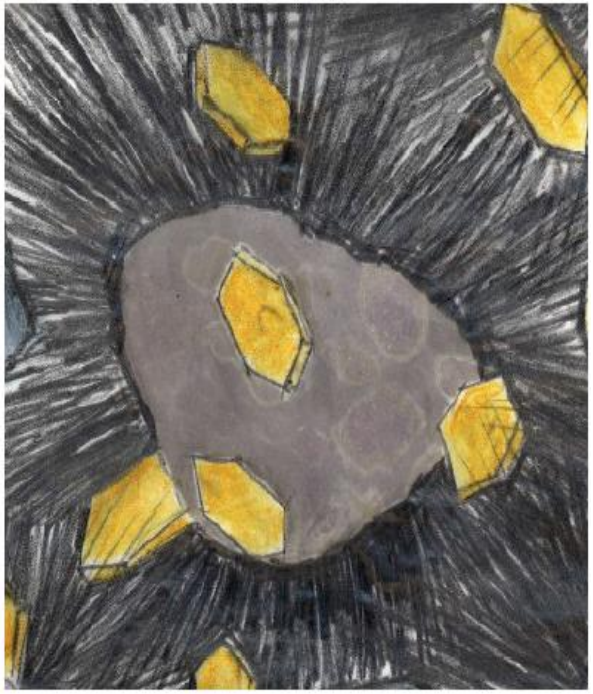
Beaudoin-Ramachandran (1992) tarafından bulunan değerler

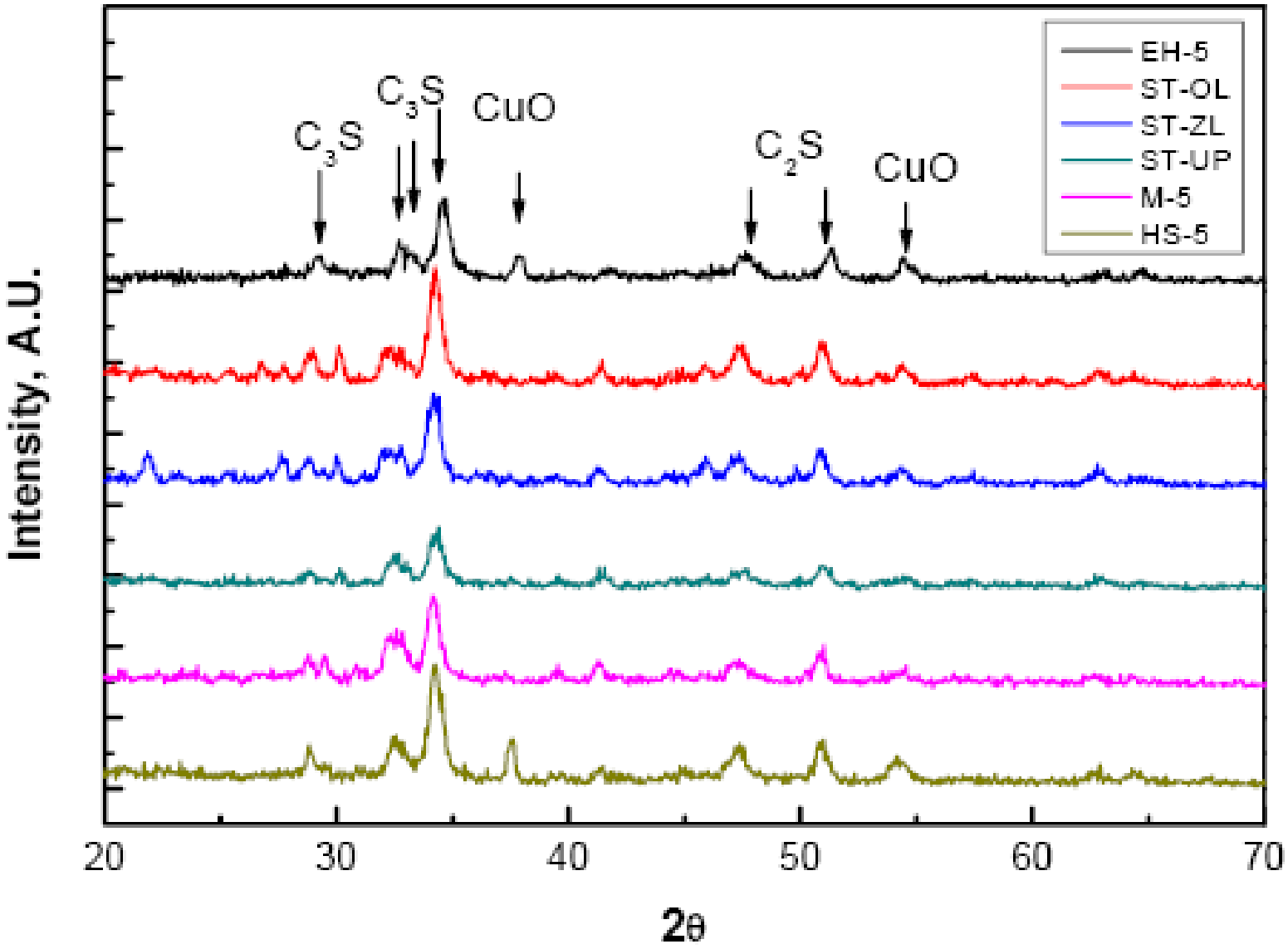


1-5 nm
Ult. strength
Adsorption

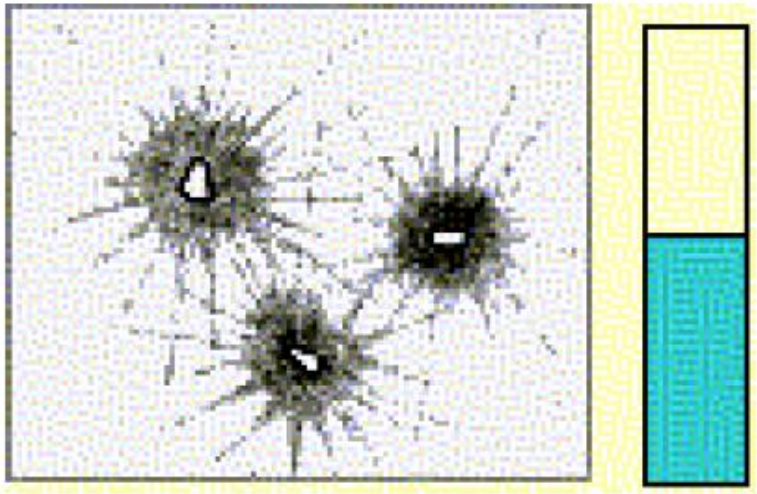
<50nm
Shrinkage
Creep
Durability

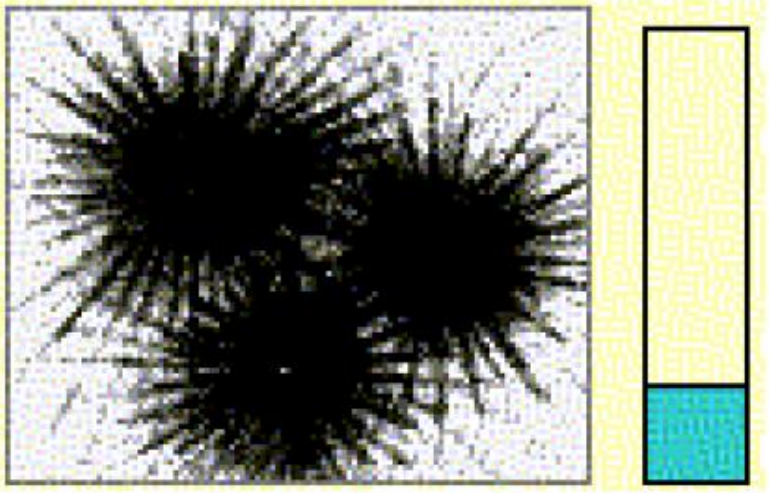





EH-5
ST-OL
ST-ZL
ST-UP
M-5
HS-5
C3S
C3S
CuO
C2S
CuO
Intensity, A.U.
20
30
40
50
60
70
2θ

ÇİMENTO FAZLARININ HİDRATASYONU





$3CaO \cdot SiO_2$

$2CaO \cdot SiO_2$ $\longrightarrow$ C-S-H + $Ca(OH)_2$

$3CaO \cdot Al_2O_3$

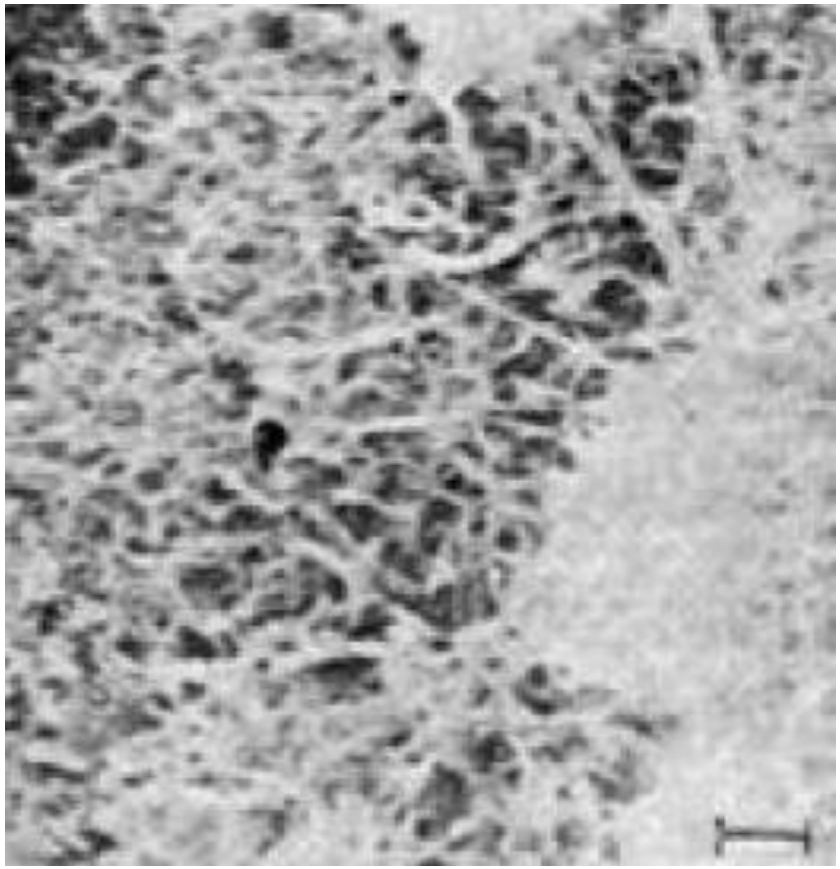
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ $\longrightarrow$ Ettringite + Monosulfate Hydrate

C_3S: $2(3CaO.SiO_2) + n\,H_2O \longrightarrow 3\,CaO.2SiO_2\,(n-3)\,H_2O + 3Ca(OH)_2$

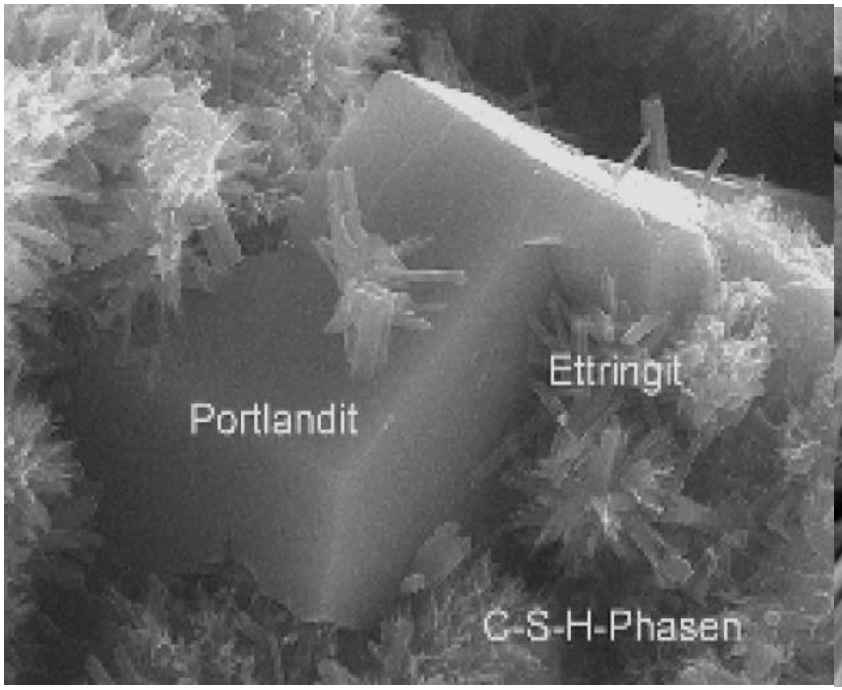
C_2S: $2(2CaO.SiO_2) + n\,H_2O \longrightarrow 3\,CaO.2SiO_2\,(n-1)\,H_2O + Ca(OH)_2$

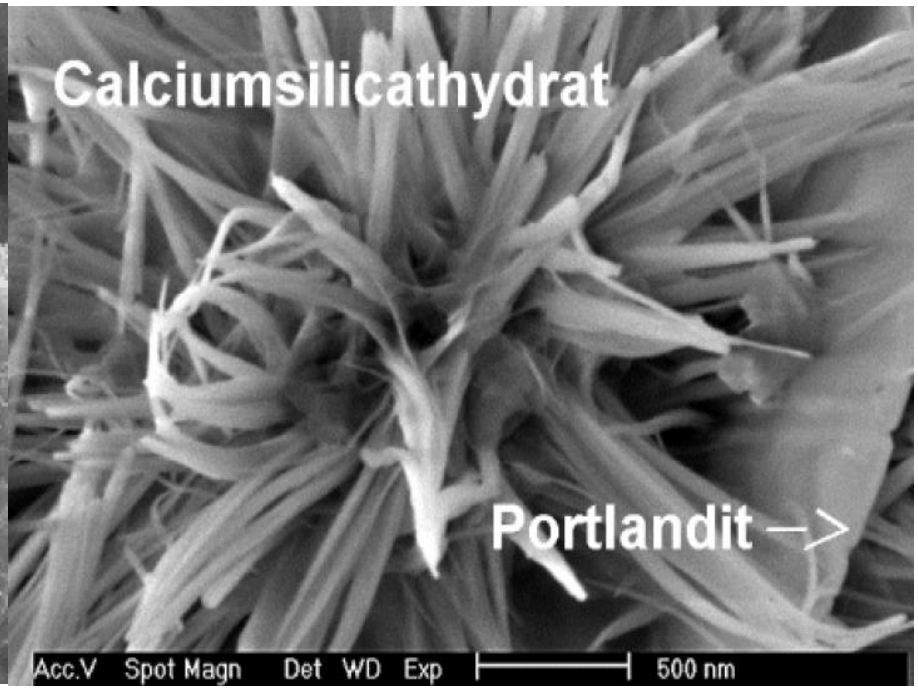
$CaO.SiO_2.H_2O$ = C – S – H = Tobermorit

- ✓ Çimentoya bağlayıcılık özelliğini kazandıran C-S-H moleküler büyüklükte olup, çimento taneciklerinden yaklaşık 1000 defa daha küçüktür.

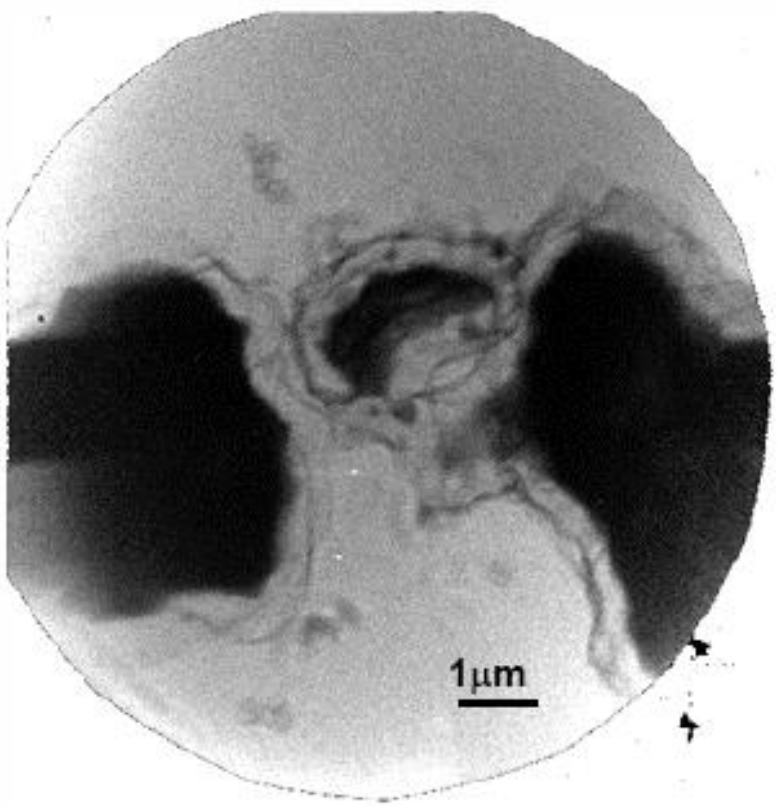


$CaO.SiO_2.H_2O$ = C – S – H = Tobermorit





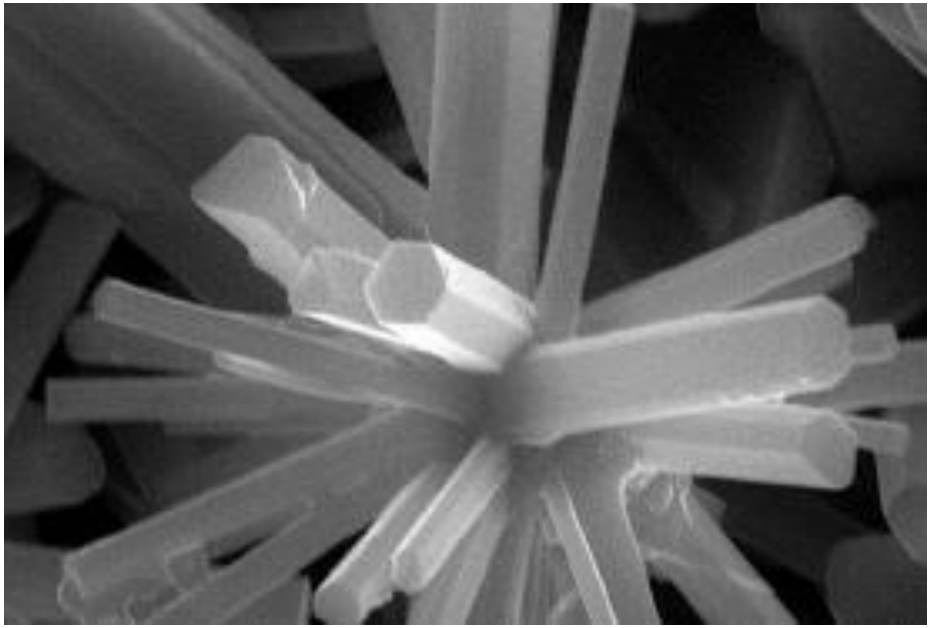
- ✓ C-S-H jeline "tobermorit" adı verilir.
- ✓ Tobermorit ismi, bu hidratasyon ürününün doğada aynı isimle anılan bir minerale kimyasal bileşim açısından benzemesinden dolayı verilmiştir.
- ✓ Jel sözcüğü ise, kolloidal katı malzeme topluluğunu ifade etmektedir.
- ✓ $Ca(OH)_2$ ise portlandit olarak adlandırılır.

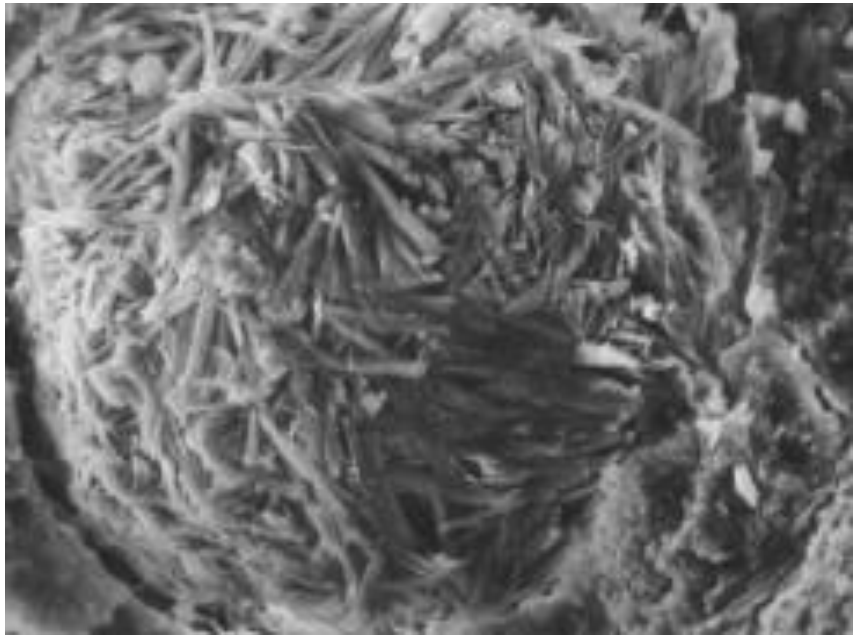


30 min.

85 min.

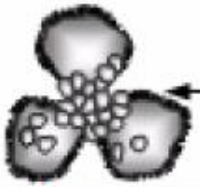
$C_4A_3\overline{S}$ or $4CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}SO_4$

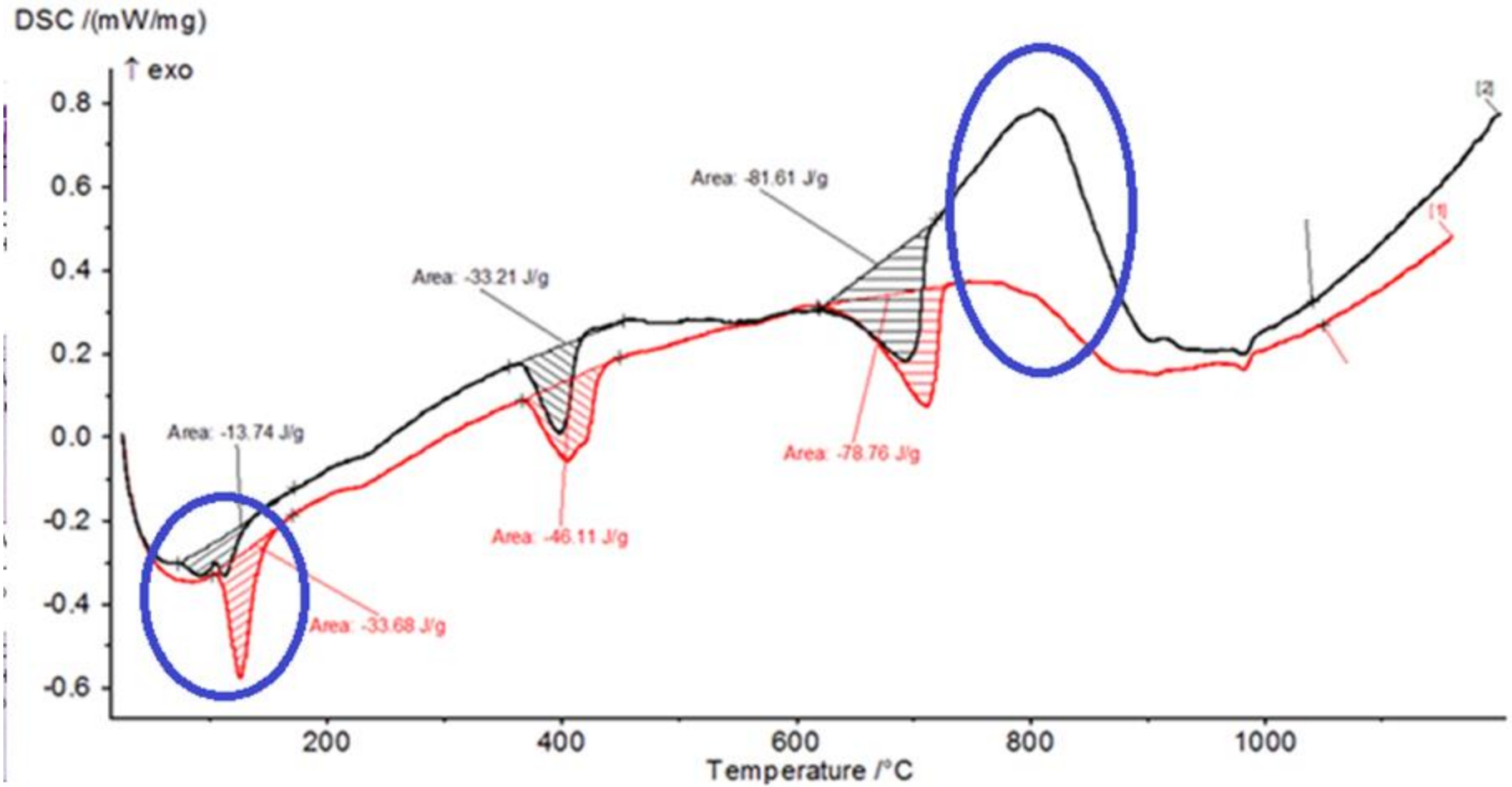


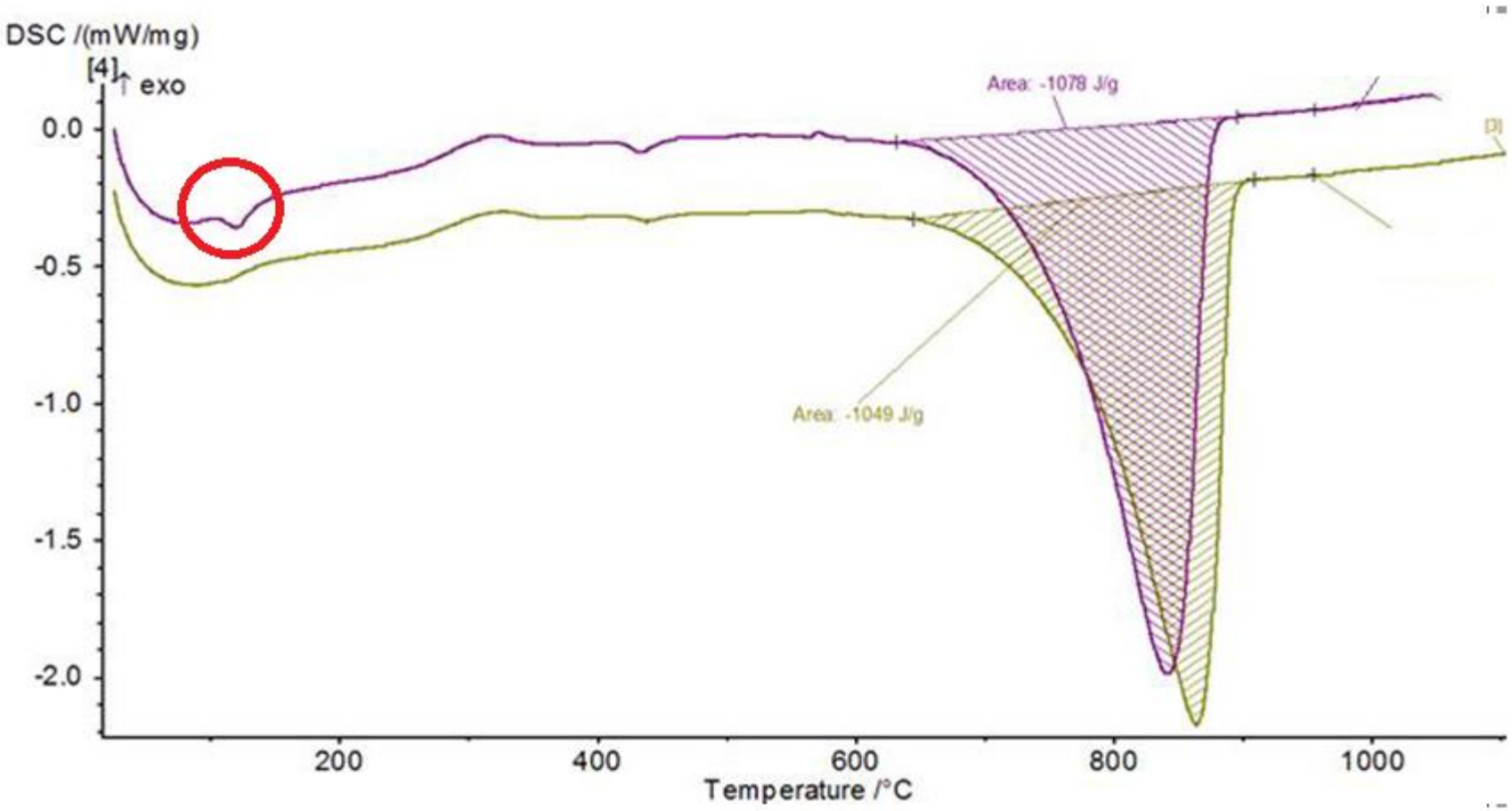


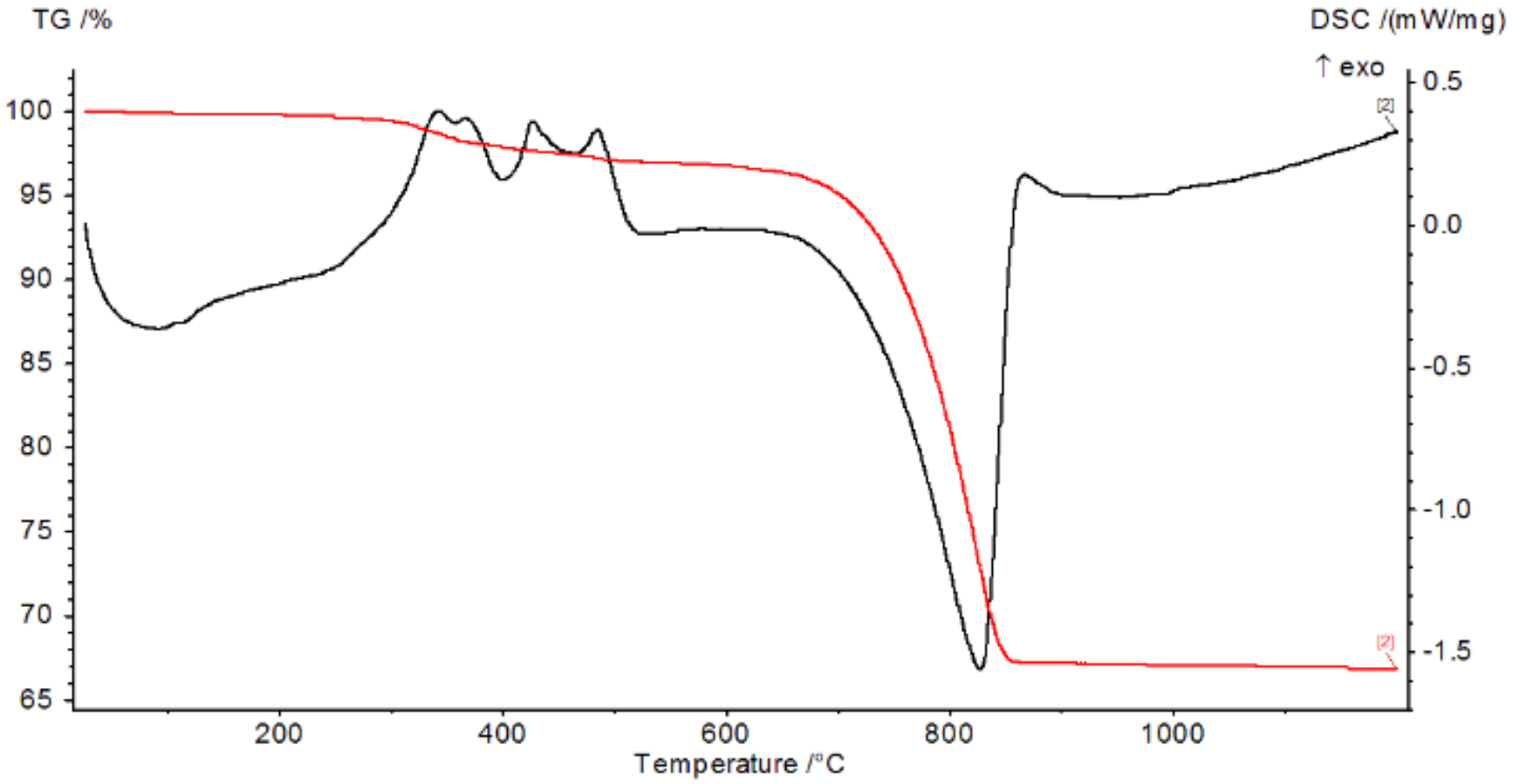
- ✓ Bu kristaller o kadar incedir ki hidratasyonun ilk zamanlarında devresinde bunlar rijit bir yapı meydana getirmediğinden dolayı priz olayı gerçekleşmez.

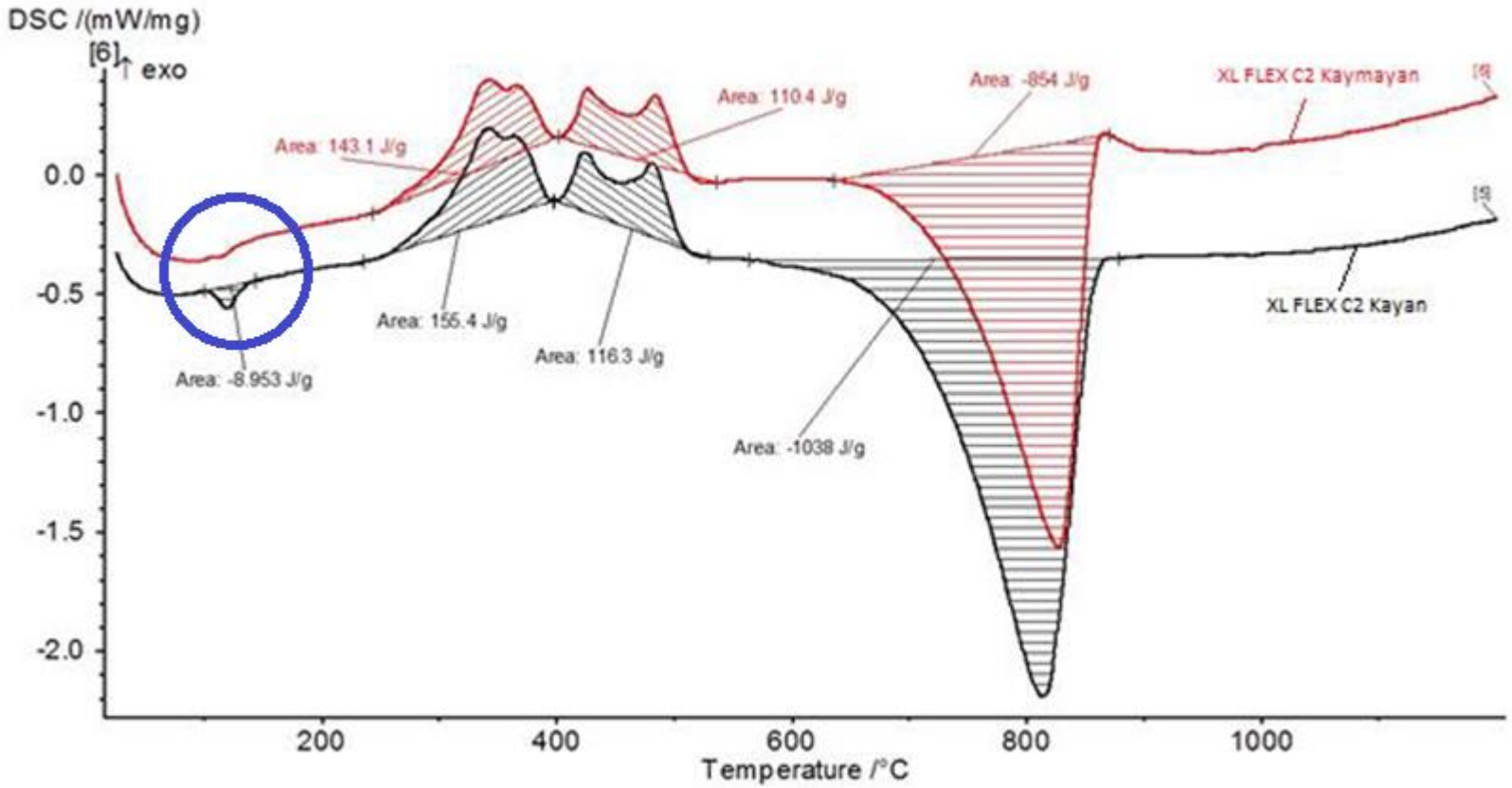
Klinkerdeki C_3A'nın reaktifliği	Sülfatın çözeltide bulunabilirliği	Hidratasyon Süresi			
		< 10 dak.	10 – 45 dak.	1 – 2 saat	2 – 4 saat
1. Durum		Işlenebilir	Işlenebilir	az Işlenebilir	normal priz
düşük	düşük				
2. Durum		Işlenebilir	az Işlenebilir	normal priz	Boşluklarda etrenjit
yüksek	yüksek				
3. Durum		İşlenebilir	hızlı priz		
yüksek	düşük				

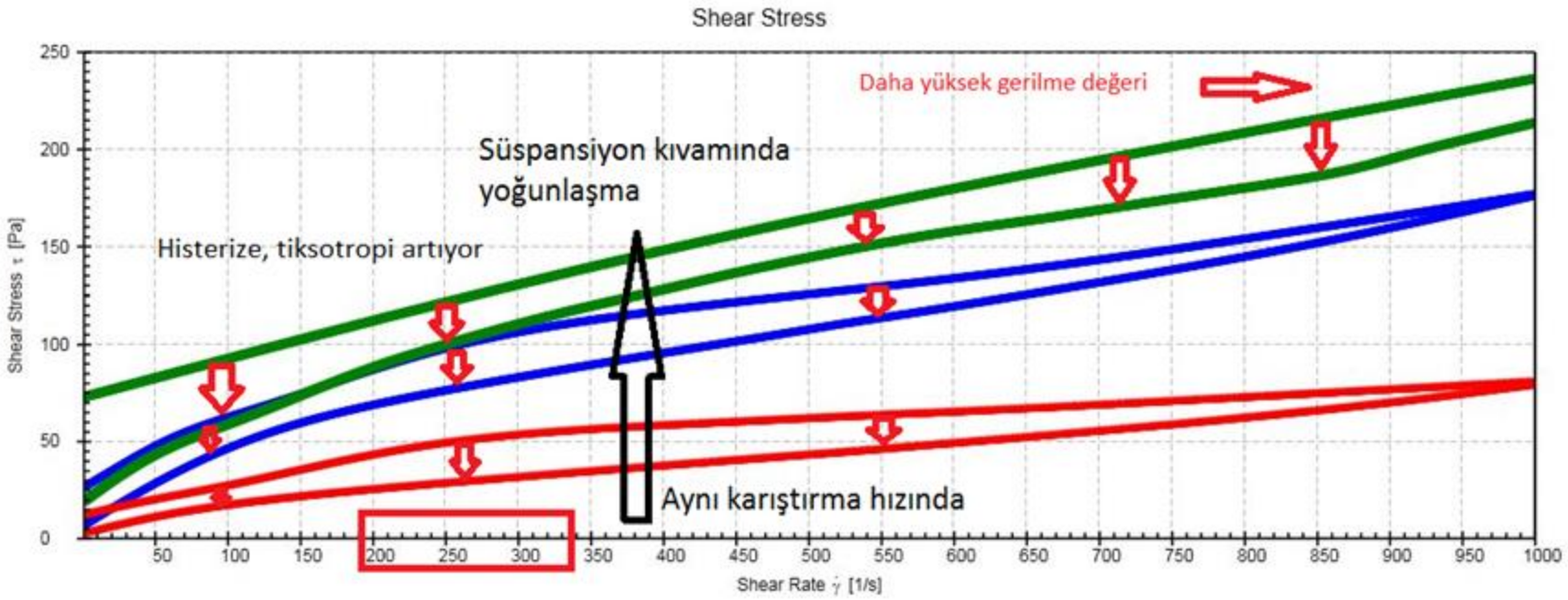
Klinkerdeki C_3A'nın reaktifliği	Sülfatın çözeltide bulunabilirliği	Hidratasyon Süresi			
		< 10 dak.	10 – 45 dak.	1 – 2 saat	2 – 4 saat
4. Durum		ani priz			
yüksek	Çok düşük veya yok		boşluklardaki C_4AH_{13} ve $C_4A\bar{S}H_{18}$		
5. Durum		yalancı priz			
düşük	yüksek		alçıtaşı iğneciklerinin boşluklarda kristalizasyonu		

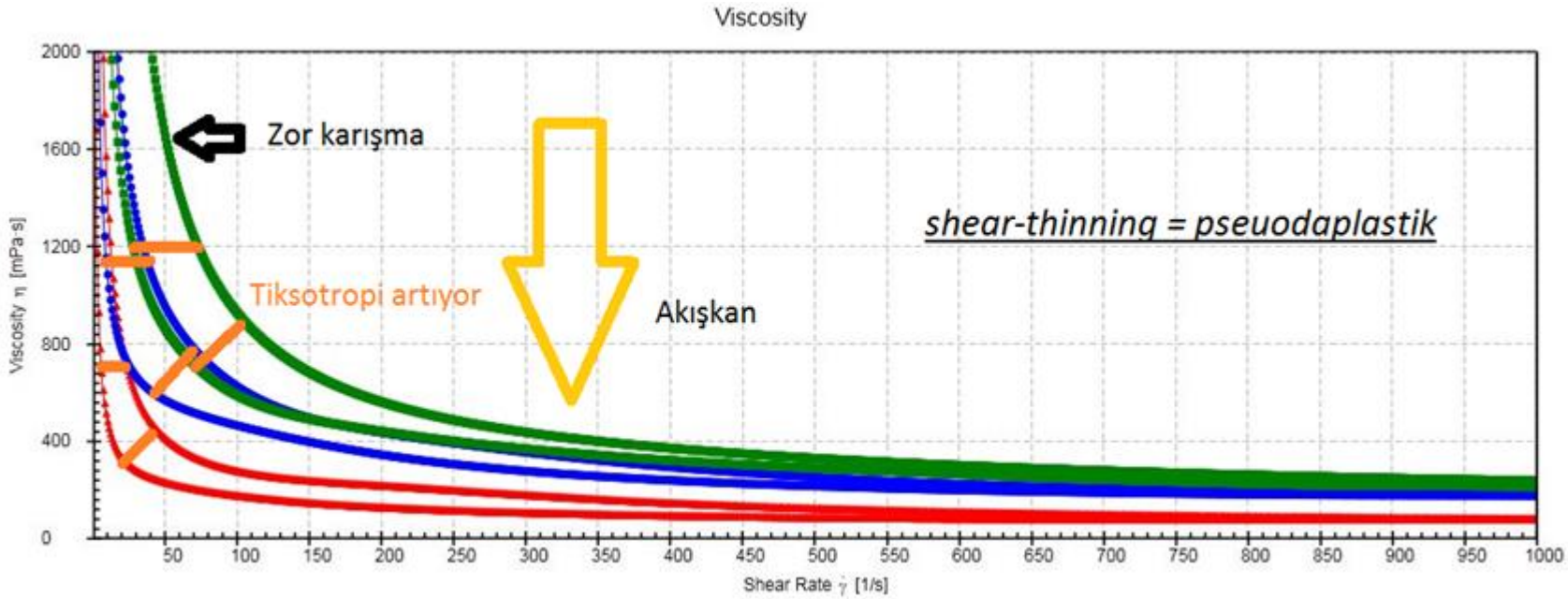

DSC /(mW/mg)
↑ exo
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
200
400
600
800
1000
Temperature /°C
Area: -13.74 J/g
Area: -33.68 J/g
Area: -33.21 J/g
Area: -46.11 J/g
Area: -81.61 J/g
Area: -78.76 J/g
[2]
[1]


DSC /(mW/mg)
[4]
↑ exo
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
Area: -1078 J/g
Area: -1049 J/g
200
400
600
800
1000
Temperature /°C


TG /%
DSC /(mW/mg)
↑ exo
100
95
90
85
80
75
70
65
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
200
400
600
800
1000
Temperature /°C


DSC /(mW/mg)
[6]
↑ exo
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
200
400
600
800
1000
Temperature /°C
Area: 143.1 J/g
Area: 110.4 J/g
Area: -854 J/g
XL FLEX C2 Kaymayan
Area: 155.4 J/g
Area: 116.3 J/g
Area: -8.953 J/g
Area: -1038 J/g
XL FLEX C2 Kayan


Shear Stress
Daha yüksek gerilme değeri
Süspansiyon kıvamında yoğunlaşma
Histerize, tiksotropi artıyor
Aynı karıştırma hızında
Shear Stress τ [Pa]
Shear Rate γ̇ [1/s]
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
900
950
1000


Viscosity
Zor karışma
shear-thinning = pseudoplastik
Tiksotropi artıyor
Akışkan
Viscosity η [mPa·s]
Shear Rate γ̇ [1/s]
2000
1600
1200
800
400
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
900
950
1000

TEŞEKKÜRLER