

# **ÇİMENTOLARDA ÇÖZÜNEBİLEN Cr(VI) GİDERİMİ**

**Pamukkale Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Yüksek Lisans Tezi**  
**Kimya Anabilim Dalı**


**Turgay TUNÇ**


**Danışman: Prof. Dr. Emin ERDEM**


**Ağustos, 2007**  
**DENİZLİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU**

Turgay TUNÇ tarafından Prof. Dr. Emin ERDEM yönetiminde hazırlanan “Çimentolarda Çözünebilen Cr(IV) Giderimi” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

  
**Prof. Dr. Emin ERDEM**  
Jüri Başkanı (Danışman)

  
**Doç. Dr. Hüseyin BAĞ**  
Jüri Üyesi

  
**Yrd. Doç. Dr. Muhammed Emin GÜNAY**  
Jüri Üyesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu ‘nun  
...../.../..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

---

**Prof. Dr. Mehmet Ali SARIGÖL**  
Müdür

## TEŐEKKÜR

Bu alıŐma Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Emin ERDEM' in danıŐmanlıđında hazırlanarak Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuŐtur. Bu alıŐma aynı zamanda TÜBİTAK Temel Bilimleri AraŐtırma Grubu (TBAG) tarafından 106T129 no' lu projenin bir kısmını oluşturmaktadır.

Tez konusunun seçiminde, çalıŐmalarım sırasında bana destek veren sayđı değer hocam Prof. Dr. Emin ERDEM' e sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Tez çalıŐmalarım süresince Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü'nde görev yapan Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT ve çok değerli hocalarıma teŐekkür ederim.

ÇalıŐmalarım boyunca yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşlarım Uzm. Ahmet KAYA, Uzm. Aykut DEMİRALI ve Uzm. Abdullah AKDOĐAN baŐta olmak üzere diğer Kimya Bölümü araŐtırma görevlisi arkadaşlarıma teŐekkür ederim.

Ayrıca tez çalıŐmalarım sırasında bana her zaman destek olan ve sabır gösteren eŐim Mukaddes Meryem TUNÇ ile maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen, her zaman bana destek olan çok değerli aileme bu tezdeki her bir kelime için sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kuralara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza :  
Öğrenci Adı Soyadı : Turgay TUNÇ

## ÖZET

### ÇİMENTOLARDA ÇÖZÜNEBİLEN Cr(VI) GİDERİMİ

TUNÇ, Turgay  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya ABD  
Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Emin ERDEM  
Temmuz 2007, 77 Sayfa

Krom, bileşiklerinde genellikle kromun Cr(VI) veya Cr(III) şeklinde bulunur. Cr (VI) ve Cr(III) bileşikleri farklı çözünürlüğe ve toksiteye sahiptir. Cr(III) hayvanlar ve insanlar için gerekliken tersine Cr(VI) yüksek toksiteye sahiptir ve bu yüzden bazı kromatlar kanserojendir. Cr(VI) oldukça çözünür ve hareketlidir, tersine Cr(III) hidroksitleri halinde çökelir ve mineral yüzeylerine adsorbe olur, bu nedenle toprak ve suda çözünmez. Cr(VI) ve Cr(III) arasındaki bu fark, doğal çevrede kromun oksidasyon basamağından kaynaklanan redoks reaksiyonlarındaki farktan ileri gelir. Aslında Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgenildiğinde toksik ve hareketli olan bir element daha az toksik ve hareketsiz olabilir. Böyle bir indirgeme krom kirliliğini önlemede önemli bir adımdır.

Çimento bileşimindeki Cr(VI), inşaatlarda ve çimento fabrikalarında çalışan ve çimentoya temas eden işçilerde ciddi alerjik reaksiyonlara sebep olabilir. Alerji ve dermatit çok acılı bir hastalık olup çimentoyla sürekli temas eden işçilerde kalıcı etkilere yol açabilir. Avrupa Parlamentosu Meclis' inin 2003/53/EC direktifine göre 17 Ocak 2005 den itibaren üye ülkelerin tamamında kullanılan ve satılan çimentolardaki Cr(VI) içeriğinin 2 ppm' den fazla olmaması istenmektedir.

Bu çalışmada; Portland çimentosundaki Cr(VI)' nın  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot H_2O$ ,  $Na_2S_2O_4$ ,  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , hidrazin, siyah lignin ve lukörü, bu maddelerin çeşitli kompozitleri ile indirgenmesi incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Krom(IV), çimento, egzama ve demir(II) sülfatheptahidrat, sodyum ditiyonit.

Prof. Dr. Emin ERDEM  
Doç. Dr. Hüseyin BAĞ  
Yard. Doç. Dr. Mehmet Emin GÜNAY

**ABSTRACT****REDUCİNG INSOLUBLE Cr(VI) IN CEMENT**

TUNÇ , Turgay  
M. Sc. Thesis in Chemistry  
Supervisor: Prof. Dr. Emin ERDEM

Ağustos 2006, 77 Pages

Chromium usually occurs in its compounds in the form of Cr(VI) or Cr(III), which are the most stable and common oxidation states of chromium. Compounds of Cr(VI) and Cr(III) have different solubilities and toxicities. Cr(III) is essential to animals and human beings. In contrast, Cr(VI) has been proven highly toxic, and some chromates are considered as carcinogens. Cr(VI) is rather soluble and mobile, whereas Cr(III) is generally precipitated as hydroxide solids and adsorbed onto mineral surfaces and thus is relatively immobile in soils and aquatic environments. Because of these differences between Cr(VI) and Cr(III), it is essential to identify redox reactions that may affect the oxidation state of chromium in natural environments. In particular, the reduction of Cr(VI) to Cr(III), which results in the conversion of a toxic and mobile element into a less toxic and immobile one, is an important step in the remediation of chromium contaminated sites.

In cement, Cr(VI) intensifies sensitization and may set off severe allergic reactions in workers in routine contact with the product, whether in the factory or on construction sites. The allergic or contact dermatitis caused is a very painful disease that may lead to permanent worker disability. According to directive 2003/53/EC of the European Parliament and the Council, Governments of all member countries will be required to prohibit the marketing and use, as of 17 January 2005, of any cement or cement preparation containing more than 2 ppm of Cr(VI).

The purpose of this study was to investigate the reduction reaction of Cr(VI) with  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ , black liquor of lignin, hydrazines and various composite of these materials..

**Keywords:** Chromium, cement, eczema and iron(II) sulphate, sodium dithionite.

Prof. Dr. Emin ERDEM  
Doç. Dr. Hüseyin BAĞ  
Asst. Prof. Dr. Mehmet Emin GÜNAY

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
İçindekiler.....	vii
Şekiller Dizini.....	xii
Tablolar Dizini .....	xiv
Simgeler ve Kısaltmalar .....	xv
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Çimentoların Özellikleri.....	4
2.1.1 Çimento Tanımı .....	4
2.1.2 Çimento hammaddeleri.....	4
2.1.2.1 Kalker (CaCO <sub>3</sub> ).....	4
2.1.2.2 Mam.....	5
2.1.2.3 Kil.....	5
2.1.2.4 Alçıtaşı (Jips).....	6
2.1.2.5 Düzeltici katkı maddeler.....	6
2.1.2.6 Demir cevheri.....	8
2.1.3 Çimento üretimi ve kimyasal Bileşim.....	8

	8
2.1.3.1 Hammadde karışımının hazırlanması.....	8
2.1.3.2 Homojen karışım sağlanması .....	9
2.1.3.3 Karışımların pişirilmesi .....	9
2.1.4 Portland çimentosunun kimyasal yapısı, hidrasyonu, piriz ve sertleşme olayı .....	12
2.1.4.1 Kimyasal yapısı .....	12
2.1.4.2 Çimento hidrasyon .....	14
2.1.4.2.1 C <sub>3</sub> A'nın hidrasyonu.....	15
2.1.4.2.2 C <sub>4</sub> AF'nin hidrasyonu.....	16
2.1.4.2.3 C <sub>2</sub> S ve C <sub>3</sub> S'nin hidrasyonları .....	17
2.1.4.2.4 Serbest oksitlerin hidrasyonu.....	18
2.1.4.3 Hidrasyon ısısı.....	19
2.1.4.4 Piriz (Katılaşma).. .....	20
2.1.4.5 Sertleşme.....	22
2.2 Beton ve Özellikleri.....	22
2.2.1 Sert çimento hamuru.....	23
2.2.1.1 Hamurun iç yapısı.....	23
2.2.1.2 Çimento hamurunda su.....	24
2.2.2 Agregası .....	24



2.2.3 Arayüzey geçiş bölgesi .....	25
2.2.4 Betonun dayanıklılığı .....	25
2.2.5 Betonu yıpratın etkenler.....	26
2.2.5.1 Betonu yıpratın fiziksel etkenler.....	26
2.2.5.1.1 Yüzey yıpranması.....	26
2.2.5.1.2 Çatlama.....	27
2.2.5.2 Betonu etkileyen kimyasal etkenler .....	28
2.2.6 Betonda dayanımı etkileyen faktörler.....	28
2.2.6.1 Su/Çimento oranı.....	29
2.2.6.2 Hidrasyon derecesi .....	32
2.2.6.3. Puzolan katkılı çimentolar.....	33
2.3. Krom.....	33
2.3.1 Bulunuşu.....	34
2.3.2 Kromun kimyasal özellikleri.....	35
2.3.3 Krom bileşikleri .....	35
2.3.4 Kromun insan metabolizmasında kullanımı.....	35
2.3.5 Krom tayin yöntemleri .....	37
2.3.5.1 Nötron aktivasyon analizleri (NAA).....	38
2.3.5.2 X-ışını spektrometresi.....	38

2.3.5.3 Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS).....	38
2.3.5.3.1 Alev AAS (FAAS).....	39
2.3.5.3.2 Elektrotermal atomlaştırıcılar AAS (ETA - AAS).....	39
2.3.5.4 Atomik emisyon spektrometre (AES).....	39
2.3.5.5. UV – Visible spektrometre.....	40
2.4. Krom(VI) Giderminde Kullanılan Maddeler.....	40
2.4.1 Lignin.....	40
2.4.1.1 Ligninin yapısı ve bağları.....	41
2.4.1.2 Ligninin fiziksel özellikleri.....	42
2.4.1.3 Ligninin kimyasal özellikleri.....	42
2.4.1.3.1 Sülfonasyon.....	42
2.4.1.3.2 Asit hidrolizi.....	42
2.4.1.3.3 Kondenzasyon.....	43
2.4.1.3.4 Kraft kamuru reaksiyonları.....	43
2.4.1.3.5 Halojenasyon.....	44
2.4.1.3.6 Oksidasyon.....	44
2.4.1.3.7 Renk reaksiyonları.....	45
2.4.2 Demir bileşikleriyle indirgeme.....	46
2.4.3 Kükürt dioksit ve türevleri ile indirgeme.....	47

	11
2.4.4 Diğer maddelerle indirgeme .....	48
3. DENEYSEL KISIM.....	49
3.1 Materyal.....	49
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	49
3.3 Deneysel Teknikler.....	49
3.3.1 İndikatör çözeltisi.....	49
3.3.2 Kromat çözeltisi.....	50
3.3.3 Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması .....	50
3.3.4 LL, KL ve AL' nin Ca(OH <sub>2</sub> ) ile Etkileşimi.....	50
3.4 Fiziksel Testler.....	51
3.4.1 Eğilme ve basınç dayanımı testleri.....	51
3.4.2 Normal kıvam tayini.....	51
3.4.3 Hacim genleşmesi tayini.....	51
3.4.4 Priz başlama ve sonu sürenin tayini.....	51
3.4.5 Basınç dayanımı testleri.....	52
3.4.5.1 Harcın hazırlanması.....	52
3.4.5.2 Harcın karıştırılması.....	52
3.5 Kimyasal Analizler.....	53
3.5.1 Portland çimentosunda Cr(VI) tayini.....	53

3.5.2 Kalsine demir sülfatlarda Fe(II) tayini .....	53
3.6 Çimento Katkı Malzemelerinin Hazırlanması.....	54
3.6.1 Kalsine FeSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O hazırlanması .....	54
3.6.1.1 Etüvde kalsinasyon.....	54
3.6.1.2 N <sub>2</sub> atmosferinde otoklavda kalsinasyon.....	55
3.6.1.3 Katı ligninin hazırlanması.....	55
3.7 Cr(VI) Giderimin de Kullanılan Maddelerin Portland Çimentosuna İlavesi..	56
3.7.1 MH ilavesi.....	56
3.7.2 HH ilavesi.....	56
3.7.3 SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O ilavesi.....	57
3.7.4 Sodyumditiyonit (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) ilavesi.....	58
3.7.5 Sodyum bisülfıt (NaHSO <sub>3</sub> ) ilavesi.....	59
3.7.6 Hidrazinmonohidrat (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O) ilavesi .....	60
3.7.7 LL ilavesi.....	61
3.7.8 KL ilavesi.....	61
3.7.9 AL ilavesi .....	62
3.7.10 HH – LL karışımlarının ilavesi .....	62
3.7.11 LL - HH - Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> karışımlarının ilavesi .....	64
3.8 Priz süreleri ve Hacim Genleşme Testleri.....	65

3.9 Katkı Maddelerinin Çimento Dayanıma Etkisi.....	66
3.9.1 HH ve MH bileşiklerinin etkisi .....	66
3.9.2 KL, AL, HH - LL karışımlarının etkisi.....	67
3.9.3 AL' nin etkisi .....	68
3.9.4 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O ve SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O bileşiklerinin etkisi.....	69
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	71
5. KAYNAKLAR.....	74

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1 Döner fırının akış diyagramı.....	10
Şekil 2.2 Hidrasyon prosesinin şematik gösterimi.....	15
Şekil2.3 Ana bileşen hidrasyon ürünlerinin oluşumu.....	18
Şekil 2.4 Çimento pastası saf bileşenlerinin basınç dayanımı gelişimi.....	19
Şekil 2.5 Çimento hidrasyon ısı yayınma aşamaları.....	21
Şekil 2.6 Betonu yıpratın fiziksel etkenler.....	27
Şekil 2.7 Betonu yıpratın kimyasal etkenler ve zararları.....	30
Şekil 2.8 Dikromat ( $Cr_2O_7$ ) ve kromat ( $CrO_4$ ) iyonlarının yapısı.....	36
Şekil 2.9 Ligninin yapısı.....	43
Şekil 2.10 Lignosülfonatların oluşum mekanizması.....	45
Şekil 3.1 Cr(VI) tayini için elde edilen kalibrasyon grafiği.....	50
Şekil 3.2 $Fe^{2+}$ tayini için kalibrasyon grafiği.....	54
Şekil 3.3 130°C’ de 5-30 dakika arasında etüvde kalsine edilen MH termogramlar..	54
Şekil 3.4 100-150 °C arasında 20 dakika süreyle etüvde kalsine edilmiş MH termogramları.....	55
Şekil 3.5 PÇ’ ye eklenen HH ve MH ile Cr(VI) içeriğinin değişimi.....	56
Şekil 3.6 PÇ’ ye $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ilavesi sonucu Cr(VI) değişimi .....	58
Şekil 3.7 PÇ’ ye $Na_2S_2O_4$ ilavesi sonucu Cr(VI) değişimi. ....	59

Şekil 3.8 PÇ' na $\text{NaHSO}_3$ ilavesi sonucu çözeltiye geçen Cr(VI) miktarları.....	60
Şekil 3.9 PÇ' ye hidrazinmonohidrat ilavesi sonucu Cr(VI) değişimi.....	60
Şekil 3.10 PÇ eklenen LL ile Cr(VI) içeriği değişimi.....	61
Şekil 3.11 PÇ' ye KL ilavesi sonucu Cr(VI) değişimi.....	62
Şekil 3.12 PÇ'ye HH – LL karışımların ilavesiyle Cr(VI) değişimi.....	63
Şekil 3.13 PÇ' ye HH – LL - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ karışımların ilavesiyle Cr(VI) değişimi.....	65
Şekil 3.14 HH ve MH içeren PÇ örneklerinin basınç dayanımları.....	67
Şekil 3.15 Çeşitli katkıların PÇ' nin basınç dayanımlarına etkisi.....	68
Şekil 3.16 AL' nin PÇ' nin basınç dayanımı üzerine etkileri.....	69
Şekil 3.17 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin PÇ' nin basınç dayanımı üzerine etkileri.....	70

## TABLOLAR DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 2.1 Çimento kimyasında kullanılan kısaltmalar.....	12
Tablo 2.2 Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve miktarları.....	13
Tablo 2.3 Çimentonun ana bileşenleri.....	13
Tablo 2.4 Beton dayanımını etkileyen faktörler.....	31
Tablo 2.5 Kromun çevredeki dağılımı.....	34
Tablo 2.6 Krom tayini için çeşitli analitik teknikler ve tekniklerin karakteri.....	37
Tablo 3.1 PÇ kimyasal analiz sonuçları.....	49
Tablo 3.2 PÇ' ye HH ve MH ilavesi sonucu Cr(VI) değişimi.....	57
Tablo 3.3 PÇ' ye SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O ilavesi sonucu Cr(VI) değişim.i.....	57
Tablo 3.4 PÇ' ye Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ilavesi sonucu Cr(VI) değişimi.....	58
Tablo 3.5 PÇ' na NaHSO <sub>3</sub> ilavesi sonucu çözeltiye geçen Cr(VI) miktarları.....	59
Tablo 3.6 PÇ' ye hidrazinmonohidrat ilavesi sonucu Cr(VI) değişimi.....	60
Tablo 3.7 PÇ' ye eklenen LL ile Cr(VI) içeriği değişimi.....	61
Tablo 3.8 PÇ' ye KL ilavesi sonucu Cr(VI) değişimi.....	62
Tablo 3.9 PÇ' ye HH – LL karışımların ilavesiyle Cr(VI) değişimi.....	63
Tablo 3.10 PÇ' ye HH – LL - Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> karışımların ilavesiyle Cr(VI) değişimi...	64
Tablo 3.11 Katkı maddelerinin piriz süreleri.....	66



Tablo 3.12 HH ve MH içeren PÇ örneklerinin basınç dayanımları.....	66
Tablo 3.13 Çeşitli katkıların PÇ' nin basınç dayanımlarına etkisi.....	67
Tablo 3.14 AL' nin PÇ' nin basınç dayanımı üzerine etkileri.....	68
Tablo 3.15 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin PÇ' nin basınç dayanımı üzerine etkileri.....	69

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$\lambda_{\text{mak}}$  Maksimum absorpsiyon dalgaboyu

### Kısaltmalar

CA Monokalsiyumalüminat

CH Sönmüş kireç  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

C-S-H Kalsiyum silika hidrat

$\text{C}_2\text{S}$  Dikalsiyumsilikat

$\text{C}_3\text{S}$  Trikalsiyumsilikat

$\text{C}_3\text{A}$  Trikalsiyumalüminat

$\text{C}_2\text{F}$  Dikalsiyumferrit

$\text{C}_4\text{AF}$  Tetrakalsiyumalüminoferrit

$\text{CSH}_2$  Kalsiyum sülfat dihidrat (alçı taşı, jips)

PÇ Portland çimentosu

SEM Taramalı elektron mikroskobu

HH  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (hepta hidrat)

MH  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (mono hidrat)

LL Siyah lignin likörü

KL Katı lignin

AL	Lignin içeren atık su
BL	Kısmen buharlaştırılmış lignin içeren atık su

## 1. GİRİŞ

Toz halinde bulunan ve su ile karıştırıldığında başlangıçta oluşan plastik durumunu yavaş yavaş kaybederek sertleşme özelliği gösteren, içine karıştırıldığı ortamdaki taneleri birbirine bağlayarak istenilen boyut ve şekilde yapı elamanlarının elde edilmesini sağlayabilen maddelere bağlayıcı madde adı verilir. Kireç, çeşitli çimentolar ve alçı en önemli bağlayıcı maddelerdendir. Mısırlılar kireci kullanarak, Romalılar da kirece puzzolan katarak günümüze kadar dayanan yapılar inşa etmişlerdir. 19. Yüzyılın sonlarına kadar da bağlayıcı olarak bu malzeme kullanılmıştır. 1824 yılında İngiltere'nin Leeds kentinde, Joseph Aspdin isimli bir duvarcı ustası hazırladığı ince taneli kil ve kalker karışımını pişirip öğütürerek bağlayıcı bir ürün elde etmiştir. Ürüne su ve kum katılarak hazırlanan karışımın zamanla sertleşmesi ile ortaya çıkan malzemenin İngiltere'nin Portland adasından elde edilen yapı taşlarına benzediğini gören Joseph Aspdin, elde ettiği bu bağlayıcı için "Portland Çimentosu" adı altında patent almıştır. Joseph Aspdin tarafından üretilen bu ilk çimento üretim sırasında yeterince yüksek sıcaklıklarda pişirilmediği için bugün kullanılan Portland çimentosunun özelliklerine tamamen sahip olamamıştır. Kil ve kalker karışımı hammaddenin yeterince yüksek sıcaklıklara kadar pişirilip öğütülmesi sonucu çimento elde edilmesi ilk olarak 1845 yılında Isaac Johnson isimli bir İngiliz tarafından gerçekleştirilmiştir (Erdoğan 1995).

Çimentolar  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve az miktarda  $\text{MgO}$  ihtiva eden uygun hammaddelerin klinkerleşme sıcaklığına kadar yakıldıktan sonra alçı ile ve gerektiğinde başka maddelerle de karıştırılarak toz halinde öğütülmeleriyle elde edilen hidrolik bağlama araçlarıdır. Klinker çimentonun alçı katılmamış hali olup, uygun hammaddelerin klinkerleşme sıcaklığına yakılmasıyla elde edilir. Ancak, hammadde gibi  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{MgO}$ ' in homojen bir karışımı olmayıp, çeşitli minerallerin teşkil ettiği kompleks bir bileşiktir. Bu bileşenler çimentonun ana bileşenlerini oluşturmaktadır. Çimento üretiminde çimentonun su ile birleştiğinde göstereceği sertleşme hızını kontrol edebilmek amacıyla klinkerin öğütülmesi safhasında küçük bir miktar alçı taşı katılmakta ve klinker ile birlikte öğütülmektedir.

Beton ise, çimento, agrega, su ve gerektiğinde bazı katkı malzemelerinin bir araya getirilmesi ile oluşturulan, çağımızda irili ufaklı bir çok yapıda kullanılmakta olup en yaygın ve en popüler malzeme durumundadır.

Ülkemizin önemli ihracat ürünlerinden olan çimentonun 2004 yılı ihracatı 8.206.317 ton olup bunun 3.131.173 tonu Avrupa Birliği ülkelerine yapılmıştır. Ülkemiz çimento sektörünün Avrupa Birliğine giriş sürecinde karşılaştığı en önemli problem çimentolarda çözünebilen Cr(VI) miktarının yüksekliğidir. Cr(VI) içeriğinin standart değere düşürülebilmesi nedeniyle sektörün AB ülkelerine ve özellikle İsrail'e ihracatı durma noktasına gelmiştir.

Çimentoda çözünebilen Cr(VI) dikromat veya kromat şeklinde bulunur ve özellikle deride alerjik reaksiyonlar ve egzama gibi hastalıklara sebep olur. Avrupa Parlamentosu ve Meclis' ince 2003/53/EC direktifine göre bütün Avrupa Birliği ülkelerinde kullanılan çimentoların Cr(VI) içeriğinin maksimum 2 ppm olması istenmektedir.

Ülkemizde üretilen çimentoların çözünebilen Cr(VI) fabrikalarda kullanılan hammaddeye bağlı olarak değişmekle birlikte 50-60 ppm'e kadar çıkabilmektedir. Çimentodaki Cr(VI)' yı indirgeyerek çözünmeyen Cr(III) şekline dönüştürmek için genellikle demir(II)sülfat hepta hidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmaktadır. Yerli üretim demir(II)sülfat hepta hidratın yüksek oranda safsızlık içermesi nedeniyle bu bileşik dışarıdan ithal edilmektedir. Yüksek krom içerikli çimentolara oldukça yüksek oranda demir(II)sülfat hepta hidrat bileşiği ilave edildiğinde Cr(VI) indirgenebilmekte ancak çimentonun rengini yeşile çevirmesi ve depolama ömrünün azalması gibi bir dizi olumsuz etkiler ortaya çıkmaktadır.

Krom doğada, Cr(III) ve Cr(VI) olmak üzere iki oksidasyon basamağında bulunur ve her biri farklı toksiteye ve çözünebilirliğe sahiptir (Ding ve Ji 2003). Cr(III) hayvanlar ve insanlar için gereklidir. Tersine Cr(VI) yüksek toksik etkiye sahiptir ve ayrıca kanserojendir (Gupta ve Sharma 1994).

Krom ve bileşiklerinin toksitesi, kromun oksidasyon basamağı, bileşiğin türü, konsantrasyon ve pH ile değişir. Krom türlerinin toksitesiyle ilgili yapılan araştırmalar, vücuda alınan Cr(VI)' nin bağırsaklardaki adsorpsiyon hızının Cr(III)' den daha fazla olduğunu ve nedenle Cr(III) bileşiklerinin vücut dokusuna ciddi bir zarar vermediğini ve toksik etkinin Cr(VI) bileşiklerine özgü bir özellik olduğunu ortaya koymuştur (Erdem 2001).

Çimento ile temasla oluşan alerjik etki, çimentolardaki Cr(VI)' dan ileri gelmektedir. Potasyum dikromat ile yapılan testte, derilerin pozitif reaksiyon verdiği görülmüştür. Astım bronsit, Cr(VI)' nin neden olduğu diğer bir alerjik reaksiyondur. Astmik kriz, Cr(VI) içerikli atıklar solunduktan veya kromatin deri altına enjeksiyonundan 4-8 saat sonra meydana gelir (Sezer 2002).

Islak çimentonun 12,5 gibi yüksek bir pH' a sahip olması, suda çözünen maddelerin deriye nüfuz etmesini kolaylaştırması deride (stratum corneum) değişiklik yapabilir. Bunun sonucunda alkali çimento-su süspansiyonuyla derinin temas etmesi tahrişle sonuçlanır, bundan dolayı Cr(VI)' nin absorpsiyonu artar ve alerjik reaksiyona neden olur (Scientific Committee on Toxicity 2002).

Krom alerjisinin yaygınlığının azaltılması için çimento içerisindeki Cr(VI)'nin önemli bir miktarının zararsız olan Cr(III) indirgenmesi gereklidir. Çimentodaki Cr(VI) miktarı 2 ppm'in altında olması durumunda ise zararsız olduğu belirlenmiştir (Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 613 1993).

PÇ içerisindeki Cr(VI)' nin giderilmesi için  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (HH) bileşiğinin az bir miktarı yeterli olmaktadır. HH değirmen içerisinde yüksek nem ve sıcaklık olduğundan indirgeme kapasitesinde çok az kayıp olabilir (Fregert vd 1979 ve Klemn 1994). Bunun yanında, sistemin raf ömrü de çok önemlidir. Yüksek miktarda eklenen HH, 2 ya da 3 aya kadar sistemi kararlı kılabilmekte daha sonra hidrat suyu ile kısmi hidrasyona uğramakta ve dayanım kaybına neden olabilmektedir (Valverde vd 2005).

Bu çalışmada; çimentodaki Cr(VI) gideriminde HH bileşiğinin kullanım miktarını azaltmak ve yeni alternatifler oluşturmak için HH,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (MH),  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , siyah lignin likörü ve katı lignin bileşikleri ve HH - lignin, HH - lignin- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  - lignin karışımları kullanılmış ve her birinin çimentoların Cr(VI) içeriklerine etkileri belirlenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Çimentoların Özellikleri

#### 2.1.1 Çimento tanımı

Kalker, kil ve gerekiyorsa bir miktar alüminyum ve demir oksitler istenilen kimyasal bileşimi sağlamak üzere orantılı olarak harmanlanıp öğütülürler. Farin olarak adlandırılan hammadde karışımı döner fırında 1450 °C civarında bir sıcaklığa kadar pişirilir. Fırının çıkış ucuna doğru farin taneleri önce ergiyerek ve sonra çeşitli reaksiyonlar sonucu granüle halde “klinker” adı verilen toprakları meydana getirirler. Klinkerin az bir miktar kalsiyum sülfat ile birlikte öğütülmesi sonucu oluşan toz halindeki olan ürüne “Çimento” denir (Yeğınobalı 1999d).

#### 2.1.2 Çimento hammaddeleri

Çimento klinkerindeki ana maddeler, kalkerli ve silisli (kil) maddelerdir. Bu maddeleri belirli oranlarda karıştırmak suretiyle sinterleşmeye uygun bir kimyasal kompozisyon elde edilir. Çimento klinkerinin elde edildiği farinin içerisindeki ana maddeler CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub>' dir. Ayrıca farin içerisinde, sinterleşme derecesini düşürmeye yarayan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunmaktadır. Bunların yanında, küçük miktarlarda diğer metal oksitlerde bulunmaktadır. Çimento üretiminde girdi olarak kullanılan maddeler arasında en önemlileri; kireçtaşı, mermer, marn, kil, alçı taşı, çeşitli yakıtlar (kömür linyit, fuel oil v.b.) ve sudur. Klinkerde istenen kompozisyon temin edildiğinde; kum, diatome toprağı, boksit, yanmış pirit, hematit ve uçucu kül gibi düzeltici katkı maddeleri kullanılabilir. Bu maddeler, yalnız başına bağlayıcı özellik göstermedikleri halde çimento veya kireç ile birlikte karıştırıldıklarında bağlayıcılık özelliğı gösterirler (Perçin 1984).

### 2.1.2.1 Kalker ( $\text{CaCO}_3$ )

Tabiatta çok fazla miktarda bulunmaktadır. Çimento klinkerinin elde edilmesinde,  $\text{CaCO}_3$ ' ın bütün jeolojik formları kullanılabilir. Kalkerin sertlik dereceleri Mohs sıkalasına göre 1.8-5.0 arasında değişmektedir. Özgül ağırlıkları 2.2-2.9 arasındadır. Kalkerler tabiatta saf olarak bulunamazlar. Bünyelerinde düşük miktardaki  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gibi yabancı maddeler, kalkerin saflığını ve rengini etkiler. Kalker, kalsit ve aragonit diye bilinen iki mineral halinde bulunur.

**Kalsit;** doğada en çok bulunan kalker mineralidir. Oldukça değişik bir kristal yapıya sahiptir. Asitte çözüldüğünde  $\text{CO}_2$  gazı kabarcıkları çıkar. Kalsitin ana oluşumları, beyaz mermer, traverten, tuf, tebeşir, albathr, oniks, saten taşıdır.

**Aragonit;** kimyasal yönden kalsitle aynı bileşime sahip olup sadece kimyasal yapısı değişiktir. Doğada yaygın bulunan kalsitlere göre sert ve daha ağırdır (Kökçü 2004).

### 2.1.2.2 Marn

İçerisinde kalker ve kil bulundurur. Kalker miktarı yüksek olan marnlara kalkerli marn, kil miktarı fazla olan marnlara ise killi marn denir. Özellikle kalkerli marnın bileşimi ile farin bileşimi hemen hemen aynıdır. Bu nedenle kalkerli marn “doğal çimento” olarak bilinir. Marnın sertlik derecesi kalkere göre daha azdır. Ocak işletmesinin, kırılmasının, öğütülmesinin ve hatta pişirilmesinin kolay oluşu marnı çimento sanayinde aranan bir madde durumuna getirmiştir.

### 2.1.2.3 Kil

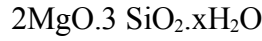
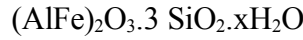
Kil içerisindeki ana maddeler, potasyum ve alüminyum silikat hidratlardır. Doğal olarak bulunan killerin içerisinde birkaç kil minerali, kolloit maddelerle birlikte bulunmaktadır. Kimyasal yönden killerin bileşimi alüminyum hidroksitin bileşimine benzemektedir.



Killer, kaolen, montmorillonit ve alkali ihtiva eden kil olmak üzere mineral gruplarına ayrılırlar.

a) Kaolen grubu :  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

b) Montmorillonit grubu :  $Al_2O_3 \cdot 4 H_2O \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$



c) Alkali ihtiva eden kil grubu :  $MgO, Al_2O_3, SiO_2, H_2O$  un değişik oranları bulunur.

Killerin erime noktaları 1150-1875 °C arasındadır ve 40-120 °C arasında ısıtıldıklarında içerisindeki suyu kaybederler. Fakat daha sonra bu suyu tekrar absorbe edebilirler. Diğer yandan, 550 °C' a kadar ısıtılan killer içerisindeki bileşik suyunu kaybeder ve tekrar su alma özelliğini yitirerek yapısı tamamen değişir (Öney 1999).

#### 2.1.2.4 Alçıtaşı (Jips)

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$  çimentoların piriz süresini kontrol amacıyla genellikle %3-5 oranında ilave edilir. Asitlerde kolaylıkla çözünmez. Kuru iklim şartlarında deniz suyunun buharlaşması neticesinde çökerek meydana gelir. Alçıtaşının anhidrit hali ( $CaSO_4$ ) içerisinde kristal suyu bulunmadığından çimento klinkerine karıştırılmaması gerekir. Aksi halde, çimentonun sertleşme süreci üzerine ters etki yapar (Erdem 1992).

#### 2.1.2.5 Düzeltici katkı maddeleri

Klinkerde istenilen bileşim elde edilemediğinde, diatome toprağı, kum, boksit, hematit, uçucu kül, puzzolonik maddeler gibi katkı maddeleri kullanılarak bileşiminin ayarlanmasına çalışılır. Ayrıca elde edilecek betona ekstra özellik kazandırma amacı ile düzeltici katkı maddeleri eklenebilir.

**Kum:** Sedimanter bir kayaç olan kumun tane büyüklüğü 0.025-2 mm arasındadır. Genellikle sert silis ve kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) partiküllerinden oluşmuştur. Kum tanecikleri genellikle yuvarlaktır. Nehir yataklarında bulunan kumlar ise parlak olup yuvarlak değildirler.

**Diatome toprağı:** Genellikle beyaz, grimsi sarı ve yeşil renkte olan diatome toprağı çok yumuşak olup parmaklar arasında ezilebilir. İçerisinde organik maddeler de bulunabilir. Hidrolik özellikleri çok iyidir. Kendi ağırlığının beş katı su absorplayabilir. Çok hafif olan diatome toprağının partikülleri arasında büyük miktarda boşluklar olduğu için, hidrolik özellikleri çok iyidir.

**Boksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ):** Sert ve düzgün partiküllerden oluşmuş kil şeklinde bulunur. Esas itibariyle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ve  $\text{H}_2\text{O}$ ' dan oluşmuş olan boksit içerisinde %3 kadar  $\text{TiO}_2$  ve eser miktarda da  $\text{V}_2\text{O}_5$  bulunabilir. Alüminyum üretiminde en önemli hammaddedir. Yüksek ısıya dayanıklı ateş tuğlalarının ve diğer seramik maddelerin üretilmesinde de boksit kullanılmaktadır. Son zamanlarda boksit; petrol, benzin, gazyağı ve parafinlerin rafine işlemlerinde de kullanılmaktadır.

**Pirit (  $\text{FeS}$  ):** Yandığında demir oksit ve  $\text{SO}_2$  ile birazda  $\text{SO}_3$  çıkarır. Nitrik asit içerisinde çözünebilen pirit ısıtıldığı zaman kararın bir özellik gösterir. Gevrek bir yapıya sahip olan pirit bir yere çarpıtıldığında kıvılcım çıkartır. Esas rengi sarı olmasına rağmen paslanmadan dolayı koyu kahverengi olarak gözükür. Sertlik derecesi 6-6.5 olan piritin özgül ağırlığı 5-5.2' dir.

**Hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ):** Reaktif olmayan demir filizidir ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Toz halinde iken asitler içerisinde çözünür. Gevrek olduğundan kolaylıkla kırılabilir. Rengi siyah, kırmızı veya kahverengidir. Demir klorürün su buharı ile birleşmesi neticesinde meydana gelebilir. Ayrıca, limonitin dehidrasyonu ve diğer demir içeren maden filizlerinin mevsimsel değişikliklerden etkilenmesi sonucu da hematit meydana gelmektedir.

**Pozzolanlar:** Pozzolanlar, kendi başlarına bağlayıcı özellik göstermezler. Fakat içerisinde silika ve alüminyum bulunan pozzolanlar kireç veya çimento ile karıştırıldıklarında (su ve havanın etkisiyle) suda çözünmeyen bağlayıcı bileşikler meydana getirirler.

Genel olarak pozzolanlar  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ ' dan oluşurlar.

Pozzolanların çimentoda kullanılma amaçlarını şöyle sıralayabiliriz:

- Çimentonun hidrasyon ısını düşürmek
- Betondaki gözenekliliği azaltmak
- Betonda genleşmeyi önlemek
- Çimento hidrasyonu sırasında ortaya çıkan serbest kireci bağlamak
- Üretim maliyetini düşürmek

**Curuf:** Volkanların patlaması sırasında kül ve kum ile birlikte dışarıya püskürtülen farklı boyutlardaki volkanik maddelerin rengi kırmızı ile siyah arasında değişmektedir. Bunlar, volkanik sahalarda farklı şekillerde görülebilirler. Curuf rezervlerinin bulunduğu kesimlerde satıhtada bulunabilirler. Curuf sahaları, tepe eteklerinde üstleri topraktan oluşan bir kum tabakası ile kaplanmış olarak bulunur (Perçin 1984).

**Tras:** Bir hidrolik bağlayıcı olan PÇ veya kireç ile karıştırıldığında, hidrolik bağlayıcı özelliği gösteren volkanik tüfe tras veya tras tüfü denilir. Tras tüfleri, çok sıcakken ani olarak soğutulmuş payroklastik maddelerdir. Bu soğuma sırasında içerisinde bulunan cam miktarının iyice ufalanmış olması trasın aktivitesini artırmakta, dolayısıyla harç veya betonun işlenebilme kabiliyetini arttırmaktadır. Tras, kireç veya çimento ile karıştırıldığında su ve havanın etkisi ile suda çözünmez bileşikler meydana getirir (Perçin 1984).

### 2.1.2.6 Demir cevheri

Tabiatta demir cevherleri manyetit ( $Fe_3O_4$ ), hematit ( $Fe_2O_3$ ), limonit ( $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) ve siderit ( $FeCO_3$ ) olarak bulunur. Çimento sanayinde hammadde karışımına hematit veya limonit ilave edilir. Siderit ve manyetit kullanılmaz. Çünkü hem istenen bileşimi oluşturmaz, hem de fırında kemer oluşumuna sebep olur (Kökçü 2004). Hematit kristal halinde demir siyahı renginde, amorf halde ise kırmızı renktedir

### 2.1.3 Çimento üretimi ve kimyasal bileşim

#### 2.1.3.1 Hammadde karışımının hazırlanması

Çimento hammaddeleri genel olarak kalker, kil ve killi kalkerler olmak üzere üç grupta toplanır. Bu üç grubun kimyasal bileşimlerine bağlı olarak ikisinden alınan hammaddeler oranlanıp harmanlanır. Pişirme sıcaklığını düşürmek için karışımda alüminyum ve demir oksitlerin de bulunması gerekir. Eğer kil içinde yeterince bu bileşenleri içermiyorsa karışıma fazladan bu bileşenler ilave edilirler (Yeğınobalı 1999a).

#### 2.1.3.2 Homojen karışım sağlanması

Döner fırına verilmeden önce ham maddeler üzerinde yapılan işlemler; yaş, yarı kuru (Lepol) ve kuru sistemler olarak üçe ayrılır. Yaş sistemde ham maddeler sulu olarak karıştırılıp çamur değirmenlerinde öğütülürler. Yarı kuru sistemde ham madde karışımına %15 civarında su püskürterek granüller oluşturulur. Kuru sistemde ise ham maddeler doğrudan işleme alınır. Bugün fabrikalarımızın tümünde ham maddelerin kurutularak işlem gördüğü kuru sistem uygulanmaktadır (Yeğınobalı 2003).

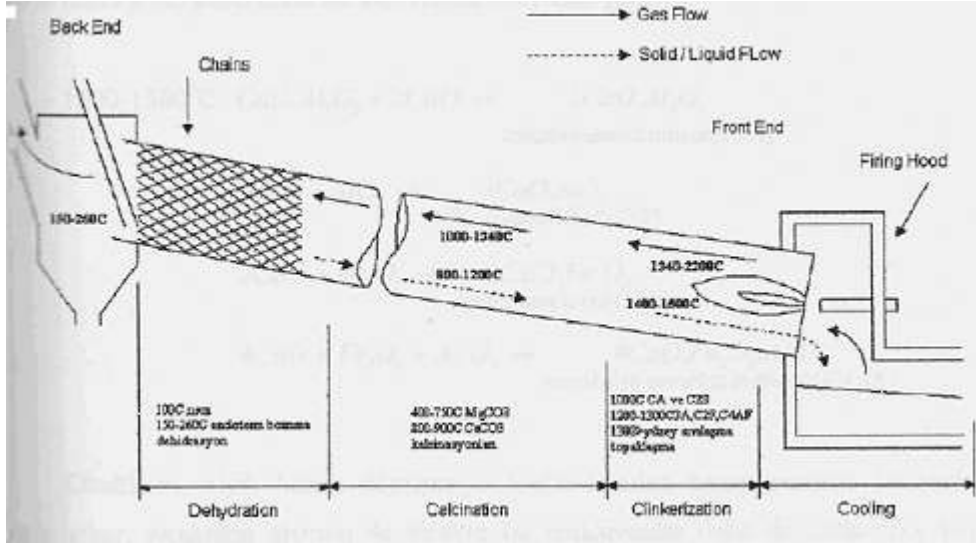
#### 2.1.3.3 Karışımların pişirilmesi

İnce bir şekilde öğütülerek uygun oranlarda bir araya getirilen kalkerli ve killi hammadde karışımına Fransızca' da un anlamına gelen farin denir. Bu karışım kendi ekseni etrafında %3-4 derece eğimle dönen fırınlarda 1350-1500 °C sıcaklıkta pişirilir. Hammadde fırına su ile ıslatılarak çamur halinde ya da kuru olarak verilebilir. Kuru ya

da ıslak sistem olarak adlandırılan bu üretim sistemlerinin birbirine göre avantaj ve dezavantajları vardır. Döner fırında sıcaklık etkisiyle hammadde içerisindeki kalkerin ayrışması sonucu sönmemiş kireç ( $\text{CaO}$ ), kilin ayrışması sonucu da silis ( $\text{SiO}_2$ ), alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) meydana gelir.

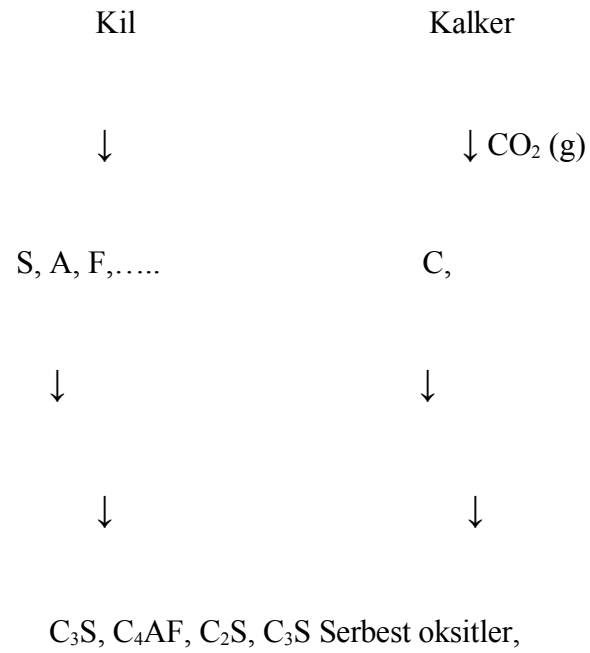
Fırın sonuna doğru sıcaklığın artması ile bu maddeler arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu klinker olarak adlandırılan ve yapısında çimentoya bağlayıcılık özelliği kazandıran silikatlar ve alüminatlar bulunan bir malzeme meydana gelir. Kireç, silis ve alümina arasında kimyasal reaksiyonlar başlar (erime, çözünme, kristallenme v.b.) ve kireç ile silisin reaksiyonu sonucunda kalsiyum silikatlar, kireç ile alümina reaksiyonu sonucunda ise alüminatlar meydana gelir.

Oksitlerin eriyik haline dönüşmeye başlamasından sonra çimento bileşenleri ortaya çıkar, sıcaklığın artması ile birlikte bu reaksiyonlar daha da hızlanarak başlı başına bir ürün olan klinker meydana gelir. Klinker meydana gelirken bileşenlerde tam erime yerine kısmi erime olur. “Sinterleşme” denen bu olayda belli bölgeler (özellikle yüzey kısımları) erirken diğer bölgelerde erimeden kalır. Sıvı hale gelen kısımlarda da çeşitli çözümler meydana gelerek doygun çözeltiler üzerinden kristallenmeler olur ve yeni fazlar oluşur. Klinkerleşme sıcaklığında alüminyum oksit, demir oksit ve alkaliler sıvı hale gelir. Kalsiyum oksit ve silis bu sıvı faz içerisinde çözünerek klinkerleşmeyi sağlar (Erdoğan 1995). Oluşan klinker, misket ve golf topu boyutları arasındadır. Döner fırından çıkan klinker soğutulduğunda henüz bağlayıcılık özelliği yoktur. Bu nedenle değirmenlerde öğütülerek toz haline getirilir. Öğütülme sırasında klinker içerisine %3-6 arasında alçı taşı ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) eklenerek birlikte öğütülür. Alçıtaşı ilavesi çimentonun priz süresini düzenlemek amacıyla yapılır. Daha sonra tane boyutu 90 ile 6,5 mikron arasında değişen çimento elde edilir (Ungan 1984). Klinkere de %3-6 oranında alçı taşı katılıp öğütülmesiyle çimento elde edilir (Şekil 2.1).

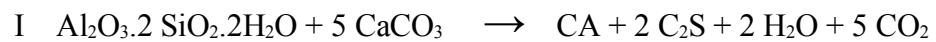


**Şekil 2.1** Döner fırın akış diyagramı

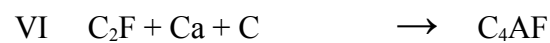
Şekil 2.1’ de PÇ üretimde kullanılan döner fırın görülmektedir. Sıcaklıkla kademeli olarak gerçekleşen reaksiyonlar da aşağıda verilmektedir.



650-1050 ° C



1250-1450 ° C





#### 2.1.4 Portland çimentosunun kimyasal yapısı, hidrasyonu, pirizlenmesi ve sertleşmesi

##### 2.1.4.1 Kimyasal yapısı

Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve yaklaşık miktarları Tablo 2.2' de verilmiştir. Çimento kimyasında oksitler ve mineraller için kullanılan simgeler alışılmış simgelere göre biraz farklıdır ve kullanılan kısaltmalar Tablo 2.1' de verilmiştir.

**Tablo 2.1** Çimento kimyasında kullanılan kısaltmalar.

Malzeme	Kimyasal Formül	Kısa Gösterimi
Su	H <sub>2</sub> O	H
Kireç	CaO	C
Silisyumdioksit (Silika)	SiO <sub>2</sub>	S
Demir(II)oksit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
Aluminyumoksit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
Sodyum oksit	Na <sub>2</sub> O	N
Potasyum oksit	K <sub>2</sub> O	K
Kükürt trioksit	SO <sub>3</sub>	S
Magnezyum oksit	MgO	M
Trikalsiyum silikat (selit)	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S
Dikalsiyum silikat (belit)	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S
Trikalsiyum aluminat (alit)	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A
Tetrakalsiyumaluminoferrit (Brown-millerit)	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF
Alçıtaşı	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	CSH <sub>2</sub>
Sönmüş kireç	Ca(OH) <sub>2</sub>	CH
Ettringit (canplod tuzu)	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3CaSO <sub>4</sub> .32H <sub>2</sub> O	Aft
Kalsiyum Silikat Hidrat		C-S-H



Tablodan görüleceği üzere PÇ bileşiminde yüksek miktarlarda kireç, silis, alümina ve demir oksit vardır. Kalkerli hammaddelerin ayrışması sonucu kireç, killi hammaddelerin ayrışması sonucu ise alümina ve silis meydana gelir. Kükürt trioksit, magnezyum oksit ve alkali maddeler çimento için istenmeyen maddeler olmakla birlikte tablodaki oranlar içinde tutulduklarında çimento için zararsızdırlar.

Döner fırında sıcaklığın etkisi ile meydana gelen reaksiyonlar sonucu çimentonun dört ana bileşeni meydana gelir. Çimentonun çok büyük bir yüzdesini Tablo 2.3’de verilen dört bileşen oluşturur.

**Tablo 2.2** Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve miktarları

Adı	Oksit	Miktarı (%)
Kireç	CaO	60 – 67
Silis	SiO <sub>2</sub>	17 – 25
Alümin	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 – 8
Demir(III) Oksit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 – 6
Kükürt Trioksit	SO <sub>3</sub>	1 – 3
Magnezyum Oksit	MgO	0,1 – 4
Alkaliler	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,2 – 1,3

**Tablo 2.3** Çimentonun ana bileşenleri

Kimyasal adı	Kim. formülü	Sembolü	Ağırlığı(%)
Trikalsiyum silikat	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	50
Dikalsiyum silikat	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	25
Trikalsiyumalüminat	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	12
Tetrakalsiyumalüminiferit	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF	8
Kalsiyumsülfatdihidrat (Jips)	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	— CSH <sub>2</sub>	3,5

Tablodan görüleceği üzere çimento ana bileşenlerinin oluşmasında görev alan kireç, çimento bileşiminde en fazla miktarda bulunan maddedir. Ana bileşenlerin oluşması için gerekli kireç miktarı dışındaki serbest kirecin fazla olmaması istenir. Çünkü fazla kireç su ile birleştiği zaman geliştirici etkisi olan CaCO<sub>3</sub>’ in oluşmasına yol açar. Çimentodaki serbest kireç miktarının çokluğu klinkerleşmenin yeterince yapılmadığını gösterir. Çizelgede gösterilen SO<sub>3</sub> klinkere katılan alçı taşından kaynaklanır. Fazla miktarda olması durumunda C<sub>3</sub>A ve su ile reaksiyona girerek geliştirici etkisi olan monohidrat ürünlerinin meydana gelmesine neden olur. MgO ve alkaliler de çimento için zararlı bileşiklerdir. MgO geliştirici etkisi olan MgCO<sub>3</sub>’ in oluşmasına neden olurken, sodyum, potasyum alkalileri ise agrega içerisinde bulunabilecek reaktif silis ile tepkimeye girerek geliştirici etkisi olan alkali silis

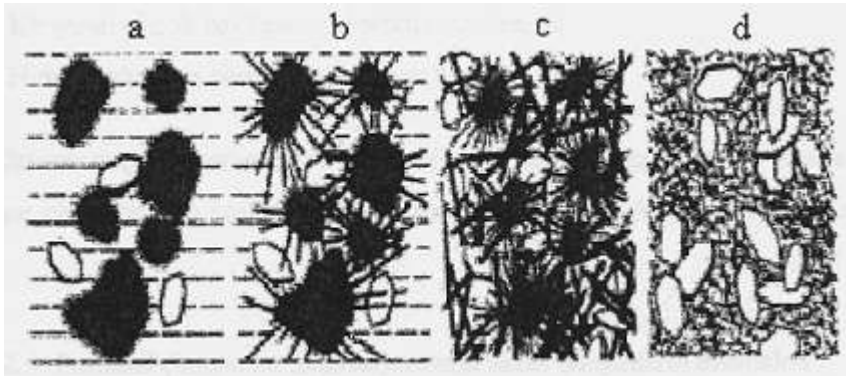
jellerinin meydana gelmesine neden olur. Açıklamalardan anlaşılacağı gibi çimento hammaddelerinin kompozisyonu ve miktarı çimentonun kimyasal yapısını etkileyen en önemli faktördür (Erdoğan 1995).

#### 2.1.4.2 Çimento hidrasyonu

Çimento su ile temas ettiğinde reaksiyona girerek önce katılaşır (piriz) sonra da sertleşerek yeni ürünler meydana getirir. Çimento ve suyun birleşerek kimyasal reaksiyonların ortaya çıkması olayına çimentonun hidrasyonu denir. Çimentonun hidrasyon yapabilmesi için öncelikle çok ince öğütülmüş olması gerekmektedir. Çimento hidrasyonu, yaklaşık 100 saatte tamamlanmış gözükse de yıllarca devam eden bir olaydır. Hidrasyonun bir başka özelliği ise bunun ekzotermik bir reaksiyon oluşudur. Yani hidrasyon sırasında dışarıya bir ısı yayınımlı olur. Çimento ve bileşenlerinin hidrasyonu ile ilgili çok geniş literatür bulunmasına karşın, reaksiyonlarının çok kompleks oluşu, hidrasyon sırasında bileşenlerin birbirleriyle etkileşimi, alçı, alkaliler, serbest MgO' in vb bu etkileşimlerdeki payları ve rolleri gibi bir çok konu hala tam olarak aydınlatılamamıştır. Bütün bunlara karşın, çimento hidrasyonunun mekanizması şöyle açıklanabilir: Su ile çimentonun teması sonucu çimentonun tüm reaktif fazlarında çeşitli iyonlar suya geçerek düşük hidrate bileşenler oluştururlar. Bu bileşenler daha önce su ile dolu olan boşluklarda çökerek, önce kıvamda daha sonra da porozitede azalmaya yol açarlar (Ak 2001).

Şekil 2.2' de hidrasyon prosesinin şematik gösterimi verilmiş olup proses basamakları;

**a-** Su ile karıştırıldıktan hemen sonra çimento hamuru akışkan haldedir. Çimento taneleri karışım suyunun içinde askıdadır. Aralarındaki mesafe su / çimento oranına bağlı olarak değişir.



Şekil 2.2 Çimento hidrasyonunun şematik gösterimi

**b-** Birkaç saat sonra, çimento hamurunun akışkanlığı azalmıştır. Ancak, hala işlenebilir durumdadır. Çimento tanelerinin yüzeyinde etringit ve C-S-H gözlemlenebilir. Bu sırada, karışım suyu kireçle doygun hale gelir ve çimento taneleri arasında da yer yer C-S-H görülür.

**c-** En geç birinci günün sonunda çimento hamuru artık tamamıyla pirizini almış ve sertleşmiş çimento hamuruna dönüşmüştür.

**d-** Üç günden sonra sertleşmiş çimento hamuru artık dikkate değer bir dayanım kazanmıştır. Ancak, hidrasyon daha uzun süre devam edecektir. Çimento hamurunun yapısı giderek daha yoğunlaşmaktadır. Yine de yer yer kapiler boşluklar bulunur (Hansson 1997).

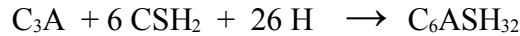
#### 2.1.4.2.1 C<sub>3</sub>A' nın (selit) hidrasyonu

C<sub>3</sub>A ve su arasında çok hızlı bir reaksiyon olmaktadır. Reaksiyon sonunda hidrogarnet olarak adlandırılan kübik kristalli C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> meydana gelir.

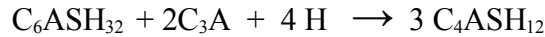


Hidrogarnet

C<sub>3</sub>A ile suyun birleşmesi çimentoda “ani sertleşme” meydana getirerek taze betonun kullanımını ve betonun bağlayıcılık kazanabilmesini engeller. Bu durumu önlemek için üretim esnasında çimentoya bir miktar alçı taşı katılmaktadır. Böylece C<sub>3</sub>A, su ve alçı ayrı bir reaksiyona girerek iğne şeklinde, hegzagonal kristal yapıya sahip etringit (C<sub>6</sub>AS<sub>3</sub>H<sub>30-32</sub>) meydana gelir.



Zamanla ortamdaki sülfat azalıp C<sub>3</sub>A' nın devam eden hidrasyonu sonucu alüminatlar arttığında bu sefer etringit “monosülfat hidrat” a dönüşür.

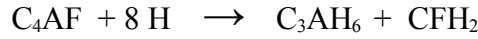


İleri yaşlarda çimento içinde monosülfat bulunur. Etringit oluşumu sırasındaki hacim genişmesi çimento hamuru henüz plastik iken meydana geldiği için bir sakınca yaratmaz. Ancak bu ürünler, özellikle C<sub>6</sub>AS<sub>3</sub>H<sub>30-32</sub> sertleşmiş çimento ve betonda genişmeye neden olurlar ve çok miktarda oluştuğları taktirde son derece zararlı hacim değişikliklerine yol açarlar. Ancak, küçük bir miktar alçı kullanılmasıyla zararlı olmayacak sonuçlar elde edilmekte ve C<sub>3</sub>A bu reaksiyonları sürdürürken kalsiyum silikatların reaksiyonu ve C-S-H' nın oluşması da sıhhatli bir şekilde cereyan edebilmektedir. Ancak, beton sertleştikten sonra sülfatların ortama girmesi halinde monosülfat hidrat tekrar etringite dönüşür ve bu kez hacim genişmesi betonda çatlamalara yol açar. Bu nedenle sülfatlara dayanıklı olması istenen çimentolarda C<sub>3</sub>A

miktarının çok az olması (% 4-5' den az) istenir. C<sub>3</sub>A ana bileşeni ilk saatlerde ve ilk gün içerisinde çimentonun bağlayıcılık değerine küçük bir miktar katkıda bulunmakla birlikte çimento için en tehlikeli bileşen olabilmektedir (Erdoğan 1995 ve Yeğinobalı 1999a).

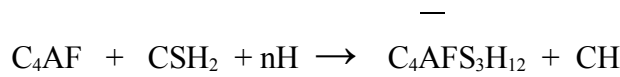
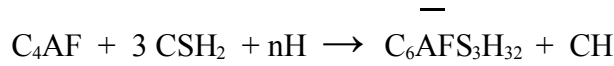
#### 2.1.4.2.2 C<sub>4</sub>AF' nin (Brown-millerit) hidrasyonu

Gerçekte C<sub>2</sub>A – C<sub>2</sub>F katı çözeltisinin ortalama bileşiği olan C<sub>4</sub>AF' nin hidrasyonu da C<sub>3</sub>A' ninine benzeyen ürünlerle sonuçlanır. Ortamda alçı olmadığı halde hidrogarnet oluşur.



Hidrogarnet

Alçılı ortamda ise etringit ve monosülfata benzer yapılar meydana gelir.



Çimento içerisinde C<sub>4</sub>AF' nin miktarı düşük olduğundan sonuç üzerindeki rolü önemli değildir (Ak 2001).

#### 2.1.4.2.3 C<sub>2</sub>S (belit) ve C<sub>3</sub>S' nin (selit) hidrasyonları

Çimentonun yaklaşık %75' ini oluşturan kalsiyum silikatların hidrasyonu sonucu lifli düzensiz kristal yapı ile örgü yapı arasında değişen bir dizi hidrat meydana gelir. C/S oranları ve kristal suyu miktarları değişmekle beraber fiziki yapıları boşluklu bir rijit jel olarak birbirine benzeyen bu hidratlar "C-S-H" veya "tobermorit" jeli olarak adlandırılırlar. Çimentoya bağlayıcılık özelliği kazandıran bu jelleridir. C-S-H ürününün büyüklüğü moleküler mertebededir. C<sub>2</sub>S ve C<sub>3</sub>S' in hidrasyonundan C-S-H jeline ilaveten Ca(OH)<sub>2</sub> de oluşur. CH kristalleri genellikle hegzagonal tabakalıdır. C<sub>2</sub>S, göreceli olarak daha sıkı yapıdadır ve C<sub>3</sub>S' ten daha yavaş hidrate olur.

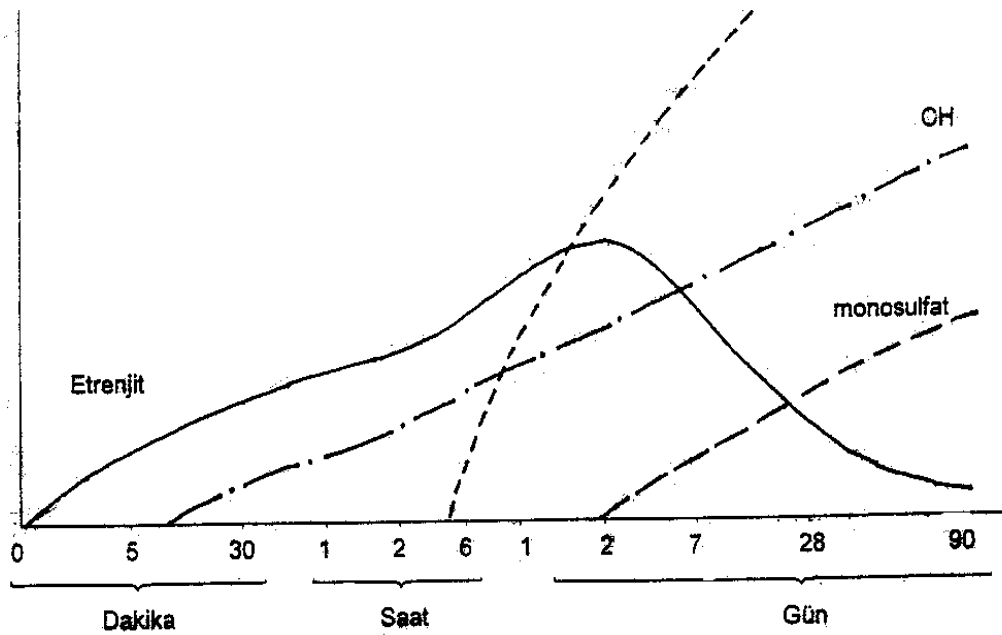


tobermorit



$C_2S$  geç yaşlardaki dayanıma katkıda bulunurken  $C_3S'$  e oranla daha fazla C-S-H jeli meydana gelir. Erken dayanım sağlayan  $C_3S$  ise  $C_2S'$  e oranla daha fazla CH oluşturur. CH beton içinde istenmeyen maddedir. Suda çözünüp yıkanarak beton dışına çıkar ve yerine boşluk bırakır. Betonun zararlı kimyasal maddelere karşı direncini azaltır. Bu durumda  $C_2S$  miktarı fazla olan çimentoların uzun vadede daha yüksek dayanım potansiyeline ve dayanıklılığına sahip olacağı söylenebilir. Ancak, normal portland çimentolarında  $C_3S'$  in  $C_2S$  miktarından yaklaşık iki katı olduğu ve çimentonun dayanımı üzerinde  $C_3S'$  in en etkili bileşen olduğu dikkate alınmalıdır (El – Diamony vd 1996) (Şekil 2.4).

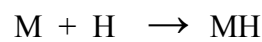
Hidrasyonu tamamlamış bir Portland çimentosunun boşluklar dışındaki çimento hamuru hacminin %58' ini C-S-H, %27' sini CH, %15' ini de diğer hidrasyon ürünleri oluşturur (Hansson 1997) (Şekil 2.3).

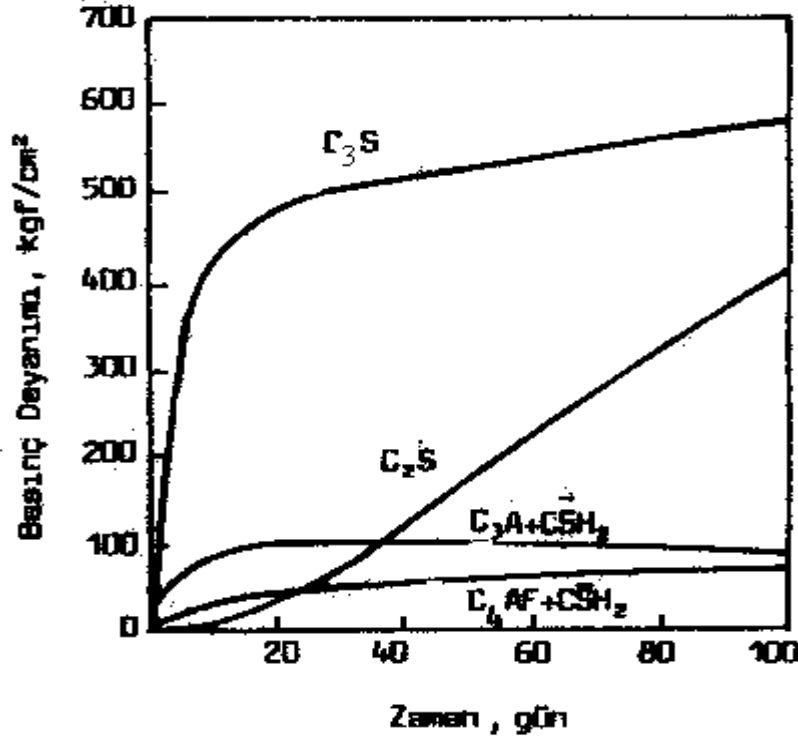


Şekil 2.3 Ana bileşen hidrasyon ürünlerinin oluşumu.

#### 2.1.4.2.4 Serbest oksitlerin hidrasyonu

Çimentoda karma oksitlerle bağlanmamış serbest kalan oksitler bilinen hidrasyon reaksiyonları sonucu hidroksitlerini meydana getirirler. Özellikle CaO ve MgO hidrasyonları ısı yayınması, sıcaklık artışına bağlı olarak hacim genişmesi ile sonuçlanır:





Şekil 2.4 Çimento bileşenlerinin basınç dayanımına katkıları.

### 2.1.4.3 Hidrasyon Isısı

Çimento ve suyun bir araya gelmesiyle hidrasyon başlar. Çimentoyu oluşturan ana bileşenlerin su ile birleşerek başlattıkları kimyasal reaksiyonlar ekzotermiktir. Kimyasal reaksiyonlar devam ettiği müddetçe (hidrasyon devam ettiği müddetçe) ısının açığa çıkması da devam eder. Ancak, bilindiği gibi, hidrasyon ilk saatlerde oldukça hızlı tempoda yer almakta ve zaman ilerledikçe hidrasyon hızı yavaşlamaktadır.

Normal bir portland çimentosu hamuru için hidrasyon süresinde ısı yayılımı ve sıcaklık aşamaları Şekil 2.5' de özetlenmiştir.

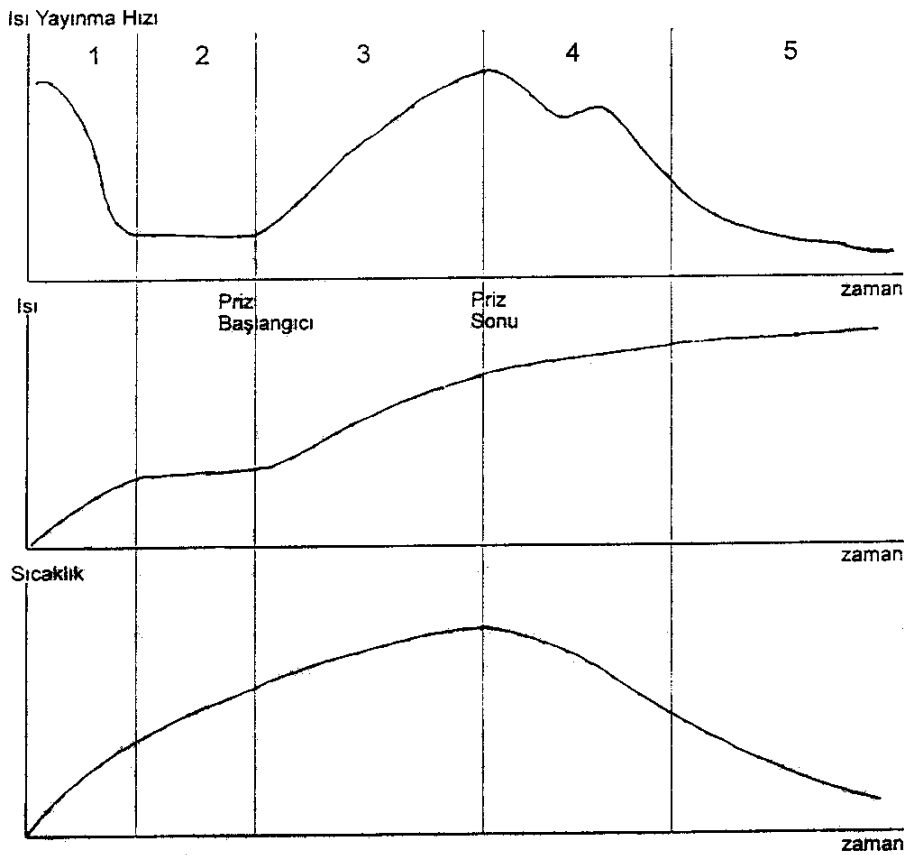
1. aşama: çimento taneleri su içinde asılı hale gelip ıslanmaya başlar. Alüminat ve sülfatların hidrasyonu ilk dakikalarda yüksek ısı açığa çıkarır, ortamda etringit kristalleri görülür. Daha sonra kalsiyum ve hidroksit iyonları serbest kalır, hidroliz başlar. Alüminatların çözünürlüğünün sülfatlı ortamda azalması ile açığa çıkan ısı da hızla azalır.

2. aşama: ısı yayınmasında bir durgunluk söz konusudur. Bu arada hidroliz devam eder ve iyon yoğunlukları kristalleşme için gerekli değere ulaşır. Taze çimento hamurunda plastikliğin ilk kaybedilişi yani piriz başlangıcı bu aşamanın sonunda meydana gelir.
3. aşama: ısı yayılımı hızlanır.  $C_3A$ ' dan etringit oluşmaya devam eder,  $C_3S$ ' den C-S-H kristalleşmeye başlar, çözelti içinde CH kristalleri görülür. Çimento jeli tamamen katlaşıp sertleşmeye başlar. Buradaki pik piriz sonu olarak kabul edilir.
4. aşama: gerek  $C_3A$  taneleri yüzeyindeki etringit gerekse  $C_3S$  taneleri yüzeyindeki C-S-H su ile tane arasında bir sınır oluşturarak hidrasyonu yavaşlatır ve ısı yayınması giderek azalır. Burada sadece ortamda sülfatın tükenip  $C_3A$ ' dan etringit yerine monosülfatın oluştuğunu gösteren küçük bir pik görülebilir. Çimentonun erken dayanım kazanma hızını bu aşama belirler.
5. aşama: çimento taneleri etrafındaki hidrasyon ürünlerinin (özellikle C-S-H'nin tabakaları) gittikçe kalınlaşması hidrate olmamış tane bölgesine suyun ancak difüzyon ile ulaşabilmesine neden olur. Dolayısı ile hidrasyon ve ısı oluşumu giderek yavaşlar, ancak çok uzun süre devam edebilir (Yeğinobalı 1999a).

Hidrasyon ısısının etkisi ile betonun sıcaklığı artmakta ve genişleme meydana gelmektedir. Zamanla hava ile temas halinde olan betonun dış kısmı soğur ve büzülür. Ancak sıcaklığını henüz kaybetmeyen iç kısım aynı şekilde hareket edemez ve dış kısmın büzülmesini önler. Böylece sıcaklık farklarının yol açtığı değişik miktardaki büzülmeler nedeniyle beton çatlak ve su geçirimli bir malzeme ortaya çıkar. Öte yandan soğuk havalarda dökülen betonlar için kullanılan çimentoların hidrasyon hızlarının yüksek olması yararlı sonuçlar yaratmaktadır. Soğuk havanın hidrasyonu yavaşlatma etkisi bir ölçüde önlenmiş olmaktadır.

#### 2.1.4.4 Piriz (Katılaşma)

Hidrasyon olayı gelişerek belli bir seviyeye ulaşınca bağlayıcı madde hamuru yavaş yavaş plastik özelliğini kaybetmeye başlar. Hamurun viskozitesinde belirli bir artış görülür. Bu olay pirizin başlangıcıdır. Hidrasyon ilerlemesi ile birlikte hamur plastikliğini tamamen kaybeder. Bu durum piriz sonu olarak tanımlanır.



Şekil 2.5 Çimento hidrasyon ısı yayılımı aşamaları.

Piriz, çimento ve dolayısıyla beton için önemli bir olaydır. Bu nedenle piriz süresi standartlarda "1 saatten önce başlamamalı 10 saati aşmamalı" şeklinde sınırlanmıştır (TS 24). Çimentoya alçıtaşı katılmaması durumunda bu sürenin 8-15 dakika arası olacağı bilinir. Sıcaklık, yoğurma suyu miktarı, çimentoların nemli olup olmadığı, havalandırılıp havalandırılmadığı gibi hususlar pirize etki eden fiziksel nedenlerdendir. Bunlar içerisinde sadece sıcaklık prizi hızlandırır, diğerleri ise geciktirici nedenlerdir.



Kimyasal katkı maddeleri ile de pirize müdahale etmek mümkündür. Çimento inceliği olarak tanımlanan çimento özgül yüzeyinin artması ile de priz süresi kısalmır.

Çimentonun pirizlenmesi ile ilgili bilinen iki teori vardır. Bunların birincisi ve en eski olanı kristalizasyon teorisidir. Le Chatelier tarafından geliştirilen bu teoriye göre piriz; susuz çimento bileşenlerinin çözeltiye geçtikten sonra hidrasyon sonucu çökerek, geometrik bir düzene göre dizilip kenetlenmesi olayıdır. Bu teori çözünme-çökme teorisi olarak da bilinir. İkinci teori ise, 1893’ te W. Michaelis tarafından geliştirilen kolloid teorisidir. Bu teoriye göre çimento kolloidal jeller oluşturarak çöker, sertleşir, kurur ve büzülür (Ak 2001).

#### 2.1.4.5 Sertleşme

Hidrasyon ve katılma olayını izleyen, çimento hamuru içyapısının şekillenmesine neden olan sertleşme olayıdır. Elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde, çimento hamurunun içyapısında hidrasyon sonucu meydana gelen (jeller, jel boşlukları) gözlenmiştir. Hidrasyonun uzun zaman alması nedeniyle, bunların gelişmesini tamamlayamadıkları ve bu nedenle de düzenli bir kristal yapıya sahip olmadıkları tespit edilmiştir. Hidrasyon sonunda meydana gelen ürünler, aralarında çeşitli türlerde boşluklar bırakarak bir araya gelirler. Bunlar;

- Makro boşluklar  $10^4 \text{ A}^\circ$  den büyük boşluklar
- Kılcal boşluklar  $10^4\text{-}10^3 \text{ A}^\circ$  arası boşluklar
- Mikro boşluklar  $10^3\text{-}10^2 \text{ A}^\circ$  arası boşluklar
- Jel boşluklar  $10^2 \text{ A}^\circ$  dan küçük boşluklardır (Ak, 2001).

Hidrasyonun ilerlemesiyle birlikte makro ve kılcal boşluklar azalır buna karşılık mikro ve jel boşlukları artar.

#### 2.2Beton ve Özellikleri

Betonun tüm özellikleri, diğer malzemelerde olduğu gibi, iç yapısı ile yakından ilişkilidir. Çimento hamuru piriz alıp sertleşirken içinde tane boyları genel olarak 20-30 mm den başlayan ve belirli bir dağılıma göre milimetrenin fraksiyonlarına kadar küçülen agrega taneleri tespit eder. İçinde bağıl olarak daha katı ve elastik olan agrega fazı (veya iskeleti) ile viskoz bir yapıya sahip olan sertleşmiş çimento hamuru fazı (veya matriks) bulunan beton “viskoelastik” bir malzeme olarak tanımlanır. Betonda sünme gibi zamana bağlı deformasyonlar, rötre gibi hacim değişimleri hamur fazından kaynaklanır. Diğer taraftan, agrega ve çimento hamurunun gerilme-birim deformasyon diyagramları başlangıçta oldukça doğrusal iken betonunki doğrusallıktan sapar. Bunun

başlıca nedeni hamur-agrega arasındaki “ara yüzey” veya “geçiş bölgesi” ile daha priz sırasında oluşmaya başlayan kılcal çatlaklardır.

Gerçekte, özellikle iri agrega taneleri çevresindeki çimento hamurunun iç yapısı diğer bölgelerden farklıdır ve agrega- hamur arasındaki aderansla da ilişkilidir. Ara yüzey betonun yaşına da bağlı olarak dayanım ve dayanıklılığını önemli ölçüde etkiler. Sonuç olarak, betonun iç yapısını üç ayrı fazda incelemek yararlı olur (Yeğinobalı 1999a).

- Sertleşmiş çimento hamuru
- Agregası
- Ara yüzey

## 2.2.1 Sertleşmiş Çimento Hamuru

### 2.2.1.1 Hamurun iç yapısı

Çimento hamurunun sertleşirken oluşturduğu iç yapı heterojendir. Çimento tanelerinin yer yer kümelenmesi hamur içinde su / çimento oranının ve dolayısı ile gözenek ve hidrasyon ürün karakterlerinin değişken olmasına yol açar. Piriz bitişinden sonra çimento hamurunda hidrasyon devam eder. Ancak hamurun iç yapısı genel olarak şu kısımlardan meydana gelir:

**a) Kalsiyum sülfat hidratlar:** Başlangıçta iğne taneli etringit daha sonra hekzagonal tabakalı kristal monosülfat hidrat en önemli türlerdir. Hamurdaki katıların yaklaşık %15-20' sini oluştururlar.

**b) Kalsiyum silikat hidratlar:** C-S-H jelleri hidrasyon sona erdiğinde hamurdaki katı hacminin yaklaşık yarısını meydana getirirler. Yapıları çok belirgin olmamakla beraber çok büyük özgül yüzeye sahip olan ve birbirlerinden ortalama 0,002  $\mu$  aralık ile rastgele dizilmiş tabakalar halindeki bu kristallerde Van der Waals kuvvetlerinin değeri yüksektir. Çimento hamurunun dayanımına en fazla C-S-H jelleri katkıda bulunur.

**c) Kalsiyum hidroksit (Portlandit) (CH):** Genellikle iri hekzagonal prizma şeklinde kristal yapıda olan  $\text{Ca(OH)}_2$  çimento hamurundaki katıların hacimce yaklaşık %20-25' ini teşkil eder. İri tanelerin toplam yüzey alanı küçük olacağından Van der Waals kuvvetleri zayıftır. Suda çözüldüğünden ve asitlere direnci olmadığından betonun dayanıklılığına etkisi olumsuzdur.

**d) Çimento taneleri:** Çimento tanelerinin boyu 50  $\mu$  gibi küçük bir aralık içinde değişir. Başlangıçta küçük taneler tamamen hidrate olurken büyük taneler de küçülmeye başlar. Ancak etraflarını saran ve gittikçe kalınlaşan jel tabakaları hidrasyonlarını yavaşlatır. İleri yaşlarda dahi çimento hamuru içinde hidrate olmamış çimento taneleri bulunabilir. Tane büyüklüğü kadar dozaj, su / çimento oranı ve sıcaklık gibi faktörler de bunların miktarını etkiler.

**e) Gözenek ve boşluklar:** Sertleşmiş çimento hamurunda, katılaşmış jelin içinde ve dışında mikro düzeyden makro düzeye değişen boyutlarda gözenek ve boşluklar bulunur. Toplam hacimleri C-S-H jelinin hacimce yaklaşık %28'ini meydana getiren jel gözeneklerinin boyutları 0,0010-0,0020  $\mu$  arasında değişir. Kılcal boşluklar ise sertleşmiş çimento hamurunda katılaşmış hacimlerden arta kalan hacmi oluştururlar. Boyutları 0,0010-5  $\mu$  arasında değişir.

Hidrasyon sırasında ortaya çıkan hacim genleşmeleri ve bazı hidrasyon ürünlerinin gözenekli yapıları nedeni ile çimentonun tam olarak hidrate olması halinde yaklaşık iki misli hacimde jel meydana getireceği kabul edilmektedir. Dolayısı ile kılcal boşlukların karakterleri hamurdaki çimento dozajı, su / çimento oranı çimento tanelerinin dağılımı ve hidrasyon derecesi gibi faktörlerden etkilenir.

**f) Hava Boşlukları:** Taze betonun yeterince sıkılaştırılmaması sonucu bir miktar hava, boyutları birkaç milimetreye ulaşabilen boşluklar içinde hapsedilmiş veya sıkışmış olarak kalır. Bu boşlukların karakterleri betonun sıkıştırılma derecesine ve dolaylı olarak en büyük tane boyutuna sahip agreganın özelliklerine de bağlıdır. Taze betonun kalıp içinde sertleşirken çeşitli nedenlerle oluşabilecek çatlakların çimento hamurunda katı fazı bölen hava boşlukları nedeniyle oluştuğu düşünülebilir.

Sertleşmiş çimento hamurunda ayrıca özel olarak sürüklenmiş hava bulunabilir. Hava sürükleyen çimentolar veya kimyasal katkıları yardımı ile taze beton içinde sürüklenen hava, boyutları 50  $\mu$  ile 1 mm arasında değişen kapalı küresel boşluklar içinde yer alır ve betonun donma – çözülme direncini artırır (Yeğinobalı 1999a).

### 2.2.1.2 Çimento hamurunda su

Görüldüğü gibi sertleşmiş çimento hamuru içerdiği değişik boyut ve karakterlerdeki gözenek ve boşluklar nedeniyle süngerimsi bir yapıya sahiptir ve önemli miktarda su tutabilir. Bulunduğu yere göre hamur içindeki sular kimyasal olarak bağlanan su (kristal suyu), jel suyu, jel yüzey suyu ve kılcal boşluk suyu olarak isimlendirilir (Yeğinobalı 1999a).

### 2.2.2 Agrega

Normal ağırlıktaki agrega, betonun içyapısındaki diğer iki faza, çimento hamuru ve ara yüzey bölgelerine oranla daha sabit ve daha yüksek dayanıma sahiptir. Beton hacminin yaklaşık %75' ini kaplar ve dolaylı veya doğrudan olmak üzere betonun birçok özelliğini etkileyebilir (Yeğinobalı 1999a).

### 2.2.3 Arayüzey Geçiş Bölgesi

Betonda iri agrega ile çimento hamuru arasındaki ara yüzey betonun dayanımını, dayanıklılığını ve katılığını önemli ölçüde etkiler. Yine sertleşmiş çimento hamurundan oluşmakla beraber bu ara yüzey hamurun diğer bölgelerinden farklı bir içyapıya sahiptir. Bu farklılık taze betonun kalıplara yerleştirilip sıkıştırılması ile başlar. Terleme sırasında yüzeye yükselen su iri agrega tanelerinin altında hapis olur, bu bölgelerde su/çimento oranı artar. Sonuç olarak ara yüzeyde bağıl olarak daha fazla boşluk ile daha iri  $\text{Ca(OH)}_2$  ve ettringit kristalleri göze çarpar. Hidrasyon ürünlerinin iri taneli oluşu toplam yüzey alanlarının küçük ve bağlayıcı Van der Walls kuvvetlerinin zayıf olduğuna işaret eder. Ayrıca, taze beton içinde plastik rötreyle ilaveten sarsıntı vb. nedenlerle iri agrega tanelerinin yer çekimi ile hareketi bu tanelerin çevresinde kalıcı kılcal çatlaklar meydana getirir. Bütün bu nedenlerle betonda ara yüzeyleri çimento hamurunun diğer bölgelerine oranla, özellikle ilk yaşlarda, daha zayıftır (Yeğinobalı 1999a).

### 2.2.4 Betonun Dayanıklılığı

Betonun dayanıklılığı, diğer yapı malzemeleri içinde geçerli olduğu gibi, “başlangıçtaki özelliklerini ve tasarlandığı fonksiyonunu çevre ve hizmet şartları altında koruyarak devam ettirebilmesi” şeklinde tanımlanabilir. Beton bu şartlar altında yıpranarak özelliklerini yitirir, daha fazla kullanımı artık ekonomik olmaz veya güvenli kabul edilmezse faydalı ömrünü tamamlamış olur.

Betonla ilgili uygulamalarda basınç dayanımı en önemli özellik olarak kabul edilir. Gerçekten diğer özelliklerin bir çoğu basınç dayanımı ile doğru orantılı olarak değişir. Aynı şeyi dayanıklılık için söylemek ise her zaman mümkün değildir. Zararlı kimyasal maddelere veya deniz suyuna maruz betonların dayanıklılığı dayanımın yeterli oluşu kadar kullanılmış olan bağlayıcı malzemenin bileşimine de bağlıdır.

Yapıdaki betonu zamanla yıpratın etkenler çoğu kez bir kaçı birden olmak üzere etkilerini sürdürürler. Bu etkenler “fiziksel” ve “kimyasal” olarak iki ana grupta ele alınacaktır.

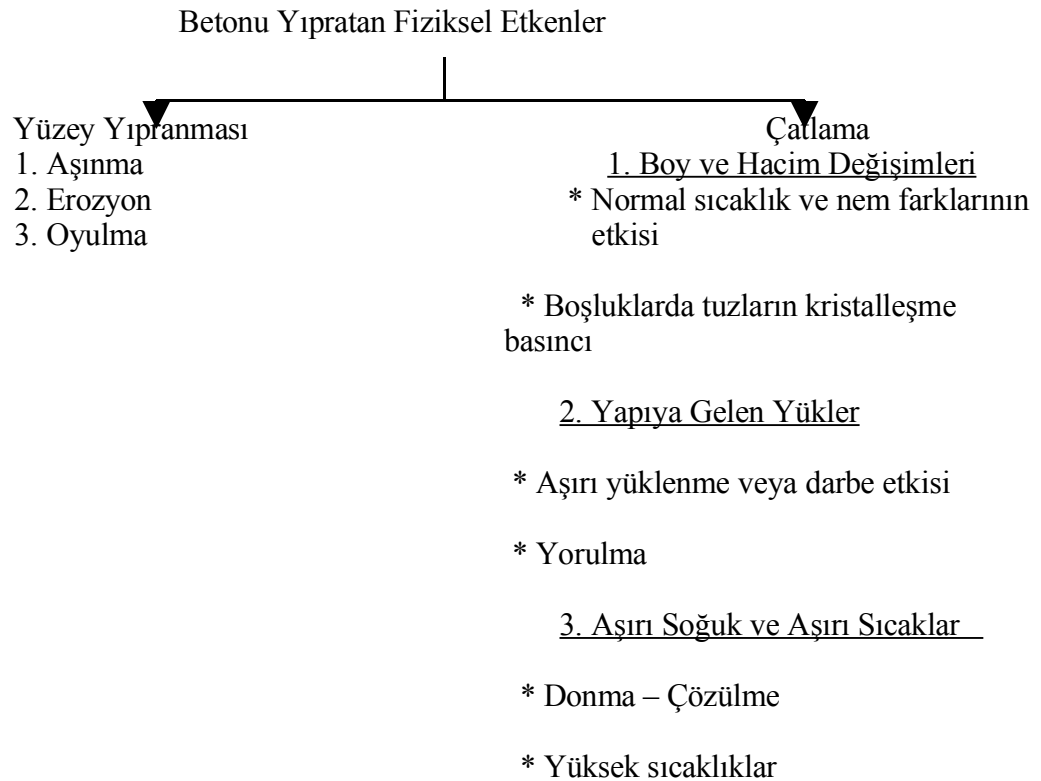
## 2.2.5 Betonu Yıpratın Etkenler

### 2.2.5.1 Betonu yıpratın fiziksel etkenler

Betonu yıpratın fiziksel etkenler beton yüzeyinde yıpranma meydana getirenler ile betonda çatlama meydana getirenler olmak üzere Şekil 2.6’ da gösterildiği gibi iki ana grupta sıralanabilir.

#### 2.2.5.1.1 Yüzey yıpranması

Beton yüzeylerinin yıpranması aşınma, erozyon ve oyulma olarak adlandıracağımız mekanizmalar sonucu yüzeyin çizilip bozularak geometrisini değiştirmesi, parçalanıp ufalanması ve ağırlık kaybına uğraması gibi olumsuzlukları içerir. Sonuç olarak yüzey kendisinden beklenen fonksiyonu tam olarak yerine getiremez hale gelir, iç bölgelerdeki betonun dayanıklılığı da tehlikeye girer.



Şekil 2.6 Betonu yıpratın fiziksel etkenler

### 2.2.5.1.2 Çatlama

Beton ve betonarmede sık rastlanan çatlaklar, kesme çatlağı ve eğilmede çekme çatlaklarıdır. Bu çatlakların nedenleri arasında aşırı soğuk ve sıcaklardan gelen donma çözünme etkisi en önemli nedenler arasındadır.

Çimento hamuru içindeki kılcal boşluklardaki su donmaya başlayınca %9 civarındaki hacim artışı nedeni ile boşluk çeperlerine baskı yapar veya kılcal kanal ve boşluklara sızarak rahatça genişleyebileceği yer arar. Çimento hamurunun doymuş olması ve donmakta olan suyun kısa mesafede kaçacak yer bulamaması halinde hidrolik basıncın meydana getirdiği gerilmeler hamurda çatlamalara yol açabilir. Bu olay donma çözülme etkisi olarak adlandırılır.

Hidrolik basıncın kılcal boşluklarda genişleme ve çimento hamurunda çatlamlar meydana getirmesi, sıcaklığın yükselmesi durumunda, suyun buralara da sızmasına yol açar. Dolayısı ile takip edecek donma evresinin zararlı etkisi daha fazla olur. Donma – çözülme devrelerinin devamı halinde çimento hamurunun yıpranması hızlanır.

Donma çözülme etkisine dayanıklı beton üretmek için genel olarak izlenecek yöntem kendiliğinden ortaya çıkmaktadır. Çimento hamurundaki kılcal boşlukların miktarını ve sürekliliğini azaltmak için betonda düşük su / çimento oranı (en fazla 0,45-0,50) kullanılmalı, betonu iyi yerleştirip sıkıştırmalı ve etkin ıslak kür (en fazla 1 hafta) uygulanmalıdır. Kılcal boşluklarda donmakta olan suyun hidrolik basıncını azaltmak için sızabileceği hava kabarcıkları oluşturmak çok etkili bir yöntemdir (Yeğınobalı 1999 c).

### 2.2.5.2 Kimyasal etkenler

Betonu yıpratıcı kimyasal reaksiyonlar:

1) Beton bileşenleri arasında

2) Dışarıdan gelen zararlı maddeler ile beton bileşenleri (özellikle çimento hamuru) arasında meydana gelebilir.

Bu reaksiyonlar meydana geliş şekillerine ve betonda neden oldukları yıpranma türüne bağlı olarak üç ana grupta toplanabilirler.

a) I. Grup Reaksiyonlar ; sertleşmiş çimento hamurunda suda çözünebilen bileşenlerin çözünüp beton dışına çıkmaları,

b) II. Grup Reaksiyonlar ; asitlerin, magnezyum tuzlarının ve alkalilerin etkisi ile, iyon değişimi sonucu, çimento hamuru bileşiminin değişmesi, bağlayıcı özelliği olmayan yeni ürünlerin oluşması ve kısmen çözünüp ayrılmaları,

c) III. Grup Reaksiyonlar ; özellikle sülfatların etkisi ile oluşan tuzların beton içindeki boşluklarda kristalleşerek hacmen genleşmeleri ve çatlamalara yol açmaları.

Yukarıdaki reaksiyon grupları da dikkate alınarak betonu kimyasal olarak yıpratıcı etkenlerin biraz daha ayrıntılı bir sınıflandırması Şekil 2.7’de verilecektir. Beton bileşenleri arasında ve donatı çeliği ile olan reaksiyonlar III. gruba dahil edilmiştir. Bu sınıflandırmanın alt kısmında reaksiyonların beton bünyesinde ve özelliklerinde meydana getirdiği olumsuzluklar şematik olarak özetlenmektedir (Şekil 2.7).

### 2.2.6 Betonda Dayanımı Etkileyen Faktörler

Basınç dayanımı betonun en önemli özelliğidir. Betonun basınç dayanımı iç yapısını oluşturan fazların, sertleşmiş çimento hamuru, agrega ve ara yüzeyin özellik ve dayanımları ile ilişkilidir.

Çimento hamurunun dayanımı bileşimindeki malzemenin (çimento, mineral ve kimyasal katkıları, su ve hava) özellik, miktar ve bağıl oranlanmasına bağlıdır. Ayrıca hamurun sıkıştırılması ve bakım koşulları da dayanımı etkiler. Su/çimento oranı, mineral katkıları ve hidrasyon derecesi çimento hamurundaki gözeneklilik, sıkıştırılmış ise boşluk oranı (sıkıştırılmış hava) ile ilişkilidir. Hamurun hidrasyon derecesi veya olgunluğu ise yaşına, kür koşullarına (rutubet, sıcaklık) bağlıdır.

Agrega – çimento hamuru ara yüzey bölgesi çimento hamurunun diğer bölgelerinden farklı bir karaktere sahiptir. Yine de sertleşmiş çimento hamurunun dayanımını etkileyen gözeneklilikle ilgili faktörler (su / çimento oranı, mineral katkıları,

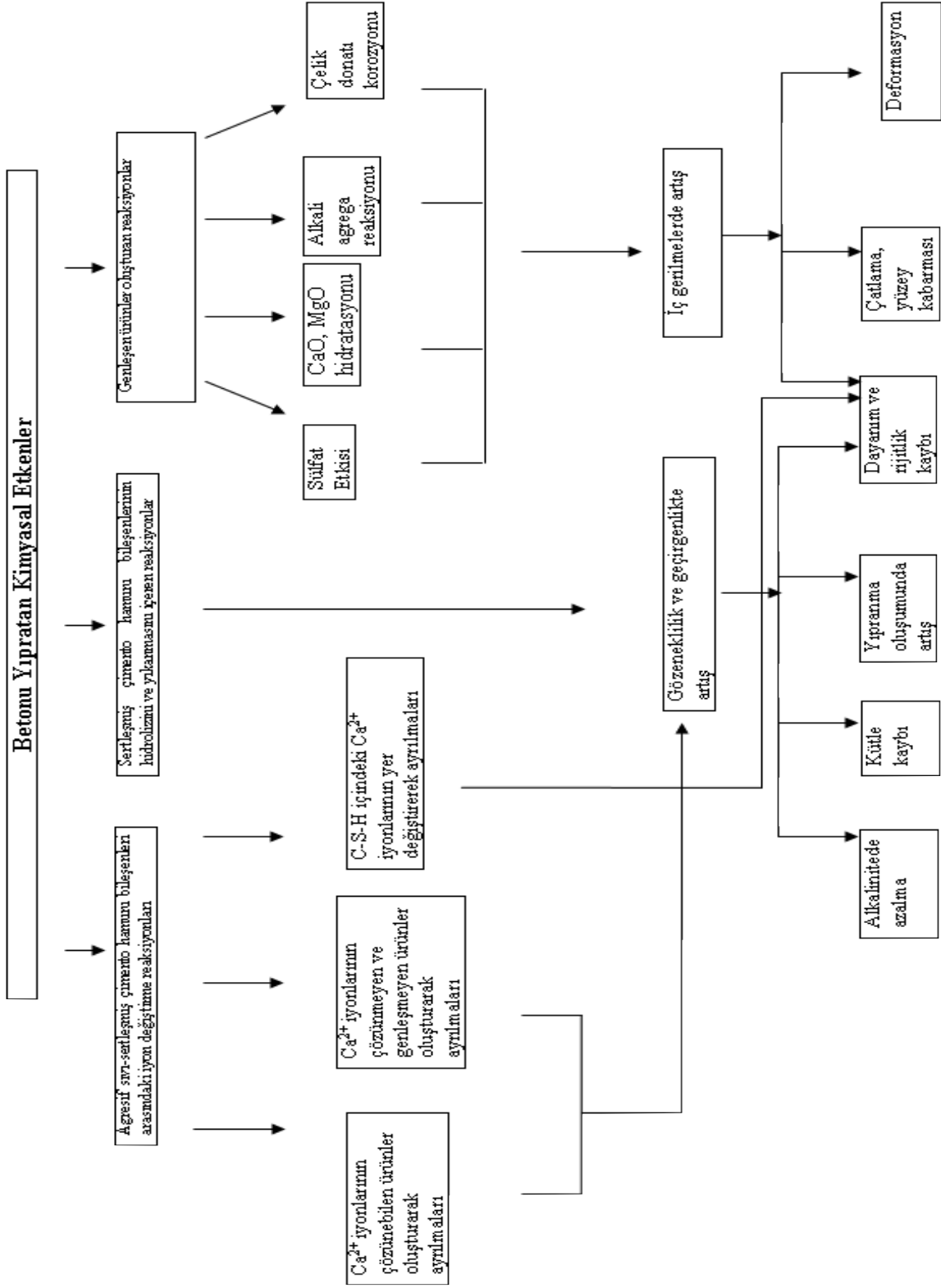
hidrasyon derecesi) burada da rol oynar. Beton dayanımını etkileyen bu karmaşık faktörleri aşağıda verilecektir.

### **2.2.6.1 Su/Çimento oranı**

Su / çimento oranındaki artışın basınç dayanımı üzerindeki olumsuz etkisi, sertleşmiş çimento hamurundaki boşluk oranının artmasından, dolayısıyla hamur dayanımının azalmasından kaynaklanmaktadır.

Bu artış ara yüzey bölgesindeki boşluk oranında artışa neden olur ve bu bölgedeki hamur dayanımı azalır. Ancak buradaki olumsuz etki terleme dolayısı ile daha büyük olabilir. Bağlı olarak artan su / çimento oranı bu bölgedeki  $\text{Ca(OH)}_2$  kristallerinin büyümesine ve hamur dayanımına olan katkılarının azalmasına neden olur.





Şekil 2.7 Betonun yıpratan kimyasal etkenleri ve zararları.



**Tablo 2.4** Beton dayanımını etkileyen faktörler

---

Beton Dayanımını Etkileyen Faktörler

---

**1 ) Agrega**

- Agrega ( tane ) Dayanım, gözeneklilik, mineroloji
- Agrega ( tane ) Şekil, yüzey karakteri kirlilik, en büyük boy granülometri

**2 ) Sertleşmiş Hamur**

- Dayanım, gözeneklilik
- Su / çimento oranı
- Çimento özellikleri
- Hidrasyon derecesi
- Bakım ( rutubet, süre, sıcaklık )
- Karışım suyu
- Hava
- Terleme

**3 ) Agrega - Hamur Arayüzeyi**

- Dayanım, Gözeneklilik
- Çimento hamurunu bölümündeki faktörler
- Agregâ bölümündeki faktörler
- Agregâ – hamur reaksiyonları

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Kırşehir’ doğdum. İlköğretim ve liseyi öğrenimimi Kırşehir’ de tamamladım. 1998 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandım ve 2002 yılında mezun oldum. 2002 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orta Öğretim ve Tezsiz Yüksek Lisans’ ı programına girdim ve 2003 yılında tamamladım. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Tezli Yüksek Lisans Programını kazandım ve özel nedenlerden dolayı bir dönem sonra ayrıldım. 2004 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Tezli Yüksek Lisans Programını kazandım ve halen devam etmekteyim. Evliyim.