

ÇİMENTONUN HİDRATASYON İSİSİNİN ÖLÇÜMÜNDE KULLANILAN YÖNTEMLERİN KARŞILAŞTIRILMASI

Hanifi BİNİCİ*, İsmail H. ÇAĞATAY, Hasan KAPLAN*****

*Kahramanmaraş Sütcü İmam Üniv., Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi İnşaat Müh. Bölümü, Kahramanmaraş

**Çukurova Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Balcalı/Adana

***Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Kampus/Denizli

Geliş Tarihi : 28.04.2005

ÖZET

TS 687’de verilen Beckman Termometresi ve Isotermal olan ToniCAL kalorimetresi yöntemleri kullanılarak aynı tip çimentonun hidrasyon ısıları bulunmuştur. Çimentonun Hidrasyon ısısının belirlenmesinde, ısının kesintisiz saptanması ve hesaplamalar otomatik olarak yapıldığından kullanımı kolaydır. Bu yöntemi sabit ısıdaki hidrasyonun incelenmesinin söz konusu olduğu hallerde çimentonun hidrasyon ısısının bulunmasında çok yararlı bir yöntemdir. ToniCAL Kalorimetresinde, çimento ile su arasındaki reaksiyon izlenmektedir. Kalorimetre yönteminde hidrasyon ısısının değişimi de gözlemlenebilmektedir. Bu çalışmada her iki yöntemle de bulunan hidrasyon ısılarında büyük farklılıkların görülmediği ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler : Çimento, Hidrasyon ısısı, Bekman termometresi, ToniCAL kalorimetresi

COMPARISION OF MEASUREMENT METHODS FOR DETERMINING THE HEAT OF HYDRATION OF CEMENT

ABSTRACT

In this study, hydration heat values of same type cements are determined using two different methods. These methods are Beckman Thermometer method, which is stated at TS 687 standard, and ToniCAL Calorimeter method. Usage of ToniCAL calorimeter is easier. It can be calculated automatically. While determining hydration heat of cement, using ToniCAL calorimeter is more advantageous because of uninterrupted determination of heat. It is a very useful method for determination of hydration heat of cement, when it is to study hydration at fixed heat. ToniCAL calorimeter method is more realistic than Beckman Thermometer method. In ToniCAL calorimeter method, the reaction between cement and water is observed. Period of experiment is very short and process is very easy. Also, time saving is another is superiority of ToniCAL instrument. Change of hydration heat can be observed in calorimeter method. At the end of the study, it is not observed that so many differences of the hydration heats, which are determined using both methods.

Key Words : Cement, Hydration heat, Beckman thermometer, ToniCAL Calorimeter

1. GİRİŞ

Çimentonun su ile yapmış olduğu kimyasal reaksiyona hidrasyon denir. Ancak, bu reaksiyon çok karmaşık bir yapıya sahiptir. En basit ifadesi ile, çimento-su arasındaki reaksiyon başlangıçta her bir bileşenin tek başına suyla reaksiyonu olarak açıklanabilir. Bu ilişki ve etkileşimlerdeki rolleri henüz tam anlamamıştır. Buna karşın, çimento hidrasyonu aşağıdaki gibi basit bir şekilde açıklanmaktadır. Su ile çimentonun teması, çimentonun tüm reaktif fazlarda çeşitli iyonlar suya geçerek eriyebildikleri düşük hidrate bileşenler oluşur. Bu bileşenler daha önce su ile dolu olan boşlukları doldurarak poroziteyi azaltır.

Hidrasyon sırasında ısı açığa çıkar. Bu ısının büyük bir bölümü ilk günlerde meydana gelir. Normal Portland çimentosunun toplam Hidrasyon ısısı yaklaşık 120 cal/g (500 J/g)'dır (Erdoğan, 1995a). Hidrasyon ısısı, çimentonun kimyasal içeriği ve inceliği ile ilgilidir.

Çimentonun büyük oranda hidrate olabilmesi için gayet ince bir şekilde öğütülmesi (tane çapının 20 mikron civarında olması) gerekir. Çimento tanelerinin boyutu küçülünce çimento tanelerinin yüzey alanı artar. Dolayısıyla hidrasyon olayı daha hızlı bir şekilde oluşur. Genel olarak hidrasyon olayının yüksek oranda gerçekleşmesi için çimento tanelerinin uygun büyüklükte olması gerekir. Hidrasyon yapan çimento miktarı zamanla birlikte (yani çimentonun su ile temasa geçtiği andan itibaren geçen zamanla birlikte) artar. Hidrasyonun gelişmesi birçok faktörlere bağlı bulunmakla beraber genel olarak yıllarca devam eder. Hidrasyon olayının zamanın bir fonksiyonu olarak artması son derece önemli olup çimentonun çeşitli özelliklerinin değişmesine ve bu arada dayanımın zamana bağlı olarak artmasına neden olur. Hidrasyon hızının artması, dayanım artışına neden olur. Hidrasyon ısısının artışı ile basınç dayanımının artışı arasında paralellik gözlemlenmiştir (Binici, 2002).

Genellikle istenmeyen yüksek hidrasyon ısısı aşağıdaki durumlarda oluşmaktadır.

- Kütle betonlarında (büyük hacimli veya baraj vb. gibi yapılar)
- Beton dökümünün çok hızlı yapıldığı durumlarda
- Beton üretiminde çimento dozajının 400 kg/m³'ün üstünde olması durumlarda

Yukarıdaki üç konu çoğu kez barajlarda, deniz yapılarında kullanılan büyük beton bloklarda, beton

yollar ve hava alanları inşaatında ve büyük tahıl siloları inşaatında görülür. Betonun dökümünden sonraki ilk üç gün içerisinde hidrasyon ısısı en yüksek değere ulaşır. Hidrasyon ısısının yüksek olması, beton bünyesinde meydana getireceği gerilmeler nedeniyle istenmez.

Çimentoyu oluşturan ana bileşenlerin su ile birleşerek başlattıkları kimyasal reaksiyonlar ekzotermik, yani dışarıya ısı çıkaran türdendir. Kimyasal reaksiyonlar devam ettiği sürece ısının açığa çıkması da devam eder. Ancak, bilindiği gibi hidrasyon ilk saatlerde oldukça hızlı olmakta ve zaman ilerledikçe hızı yavaşlamaktadır. Çimentonun hidrasyon ısısı çimentonun belirli bir sıcaklık koşulunda hidrasyona başlayıp hidrasyon sonuna kadar açığa çıkardığı ısı miktarıdır. Hidrasyon ısısı kalori/gram (cal/g) veya joule / gram (j/g) birimleri ile ifade edilir. 1 cal/g = 4.19 j /g'dır (Erdoğan, 1995a).

Portland çimentoları ilk 1 ile 3 gün arasında toplam ısılarının yaklaşık yarısını açığa çıkartmaktadır. Yedi gün sonra açığa çıkan hidrasyon ısısı, toplamın yaklaşık dörtte üçü kadar ve altı ay içerisinde açığa çıkan ısı toplamın % 83- % 91'i kadardır. Hidrasyon hızını ve hidrasyon ısısının açığa çıkma hızını etkileyen önemli faktörler; çimentodaki ana bileşenlerin yüzdeleri, çimentoların inceliği ve hidrasyonun yer aldığı sıcaklık koşullarıdır.

Her çeşitten çimentonun prizinde olduğu gibi, sertleşmesinde de belirli miktarda ısı serbest hale çıkar. Isının etkisi ile kütlede gerilmeler oluşur ki bu da çatlamalara sebep olabilir. Diğer taraftan bu tarzda bir ısının çıkması bazı hallerde fayda da sağlar. Örneğin, soğuk havalarda, alüminli çimento, Portland cüruf ve hatta traşlı çimentoya göre daha uygundur. Priz ısısından sağlanan diğer bir fayda, küçük boyutlu beton blokların don etkisinin olduğu zamanlarda dökülmesinde kütlede buzlanmasına engel olmaktadır. Buzlanma, büyük beton kütleleri için çok tehlikelidir. Fazla çimento miktarının, sıcaklığın artmasına sebep olur, ortaya çıkan ısının da, kütlede büyülüğünden dolayı yayılır. Çıkan ısının fazla olmasından dolayı yükselen sıcaklığın, çimento katılaşmasına katalizör olarak tesir ederek katılaşmanın çok kısa bir zaman zarfında gerçekleşmesine sebep olur. Bu hız, pratikte beton malzemenin sıkı yapılı olarak sertleştirilmesinde kullanılmakta ise de, büyük kütleli yapılarda enerjinin birden bire serbest hale çıkmasına neden olur.

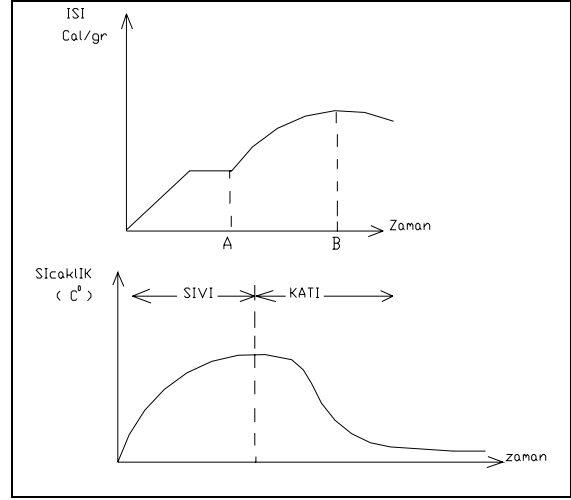
Çimentonun hidrasyonu hidrate olmamış kristallerinin hidrate kristaller haline dönüşmesidir.

Sağlam ve dengeli olan bu kristaller çimentonun dayanımını oluştururlar. Birçok araştırmacı çimentonun hidratasyon mekanizmasını açıklamak üzere senelerden beri araştırmalar yapmakta, her gün yeni buluşlar ortaya koymaktadırlar. Çimentonun sertleşmesi ve erken dayanımının arttırmasında en önemli etken C_3S ile C_3A 'dır. Bu yüzden araştırmacılar C_2S ile C_4AF 'nin hidratasyonundan fazla bu iki kristalin hidratasyonu üzerinde durmuşlardır. Çimento hidratasyonunun temel reaksiyonları zamana bağlı ısı artışlarının hassas bir şekilde ölçen aletlerle kolaylıkla takip edebilir. Çimentonun sertleşmesi C_3A ile kalsiyum sülfat hidratasyonunun reaksiyon ürününün oluşturduğu sağlam bir yapının meydana gelmesine bağlıdır. Bu reaksiyon ürünü genellikle çimento taneciklerinin yüzeyinden ince bir tabaka meydana getiren ince taneli etrenjittir. Bu ince etrenjite tabakası aslında çimento taneciklerinin hareketliliğini etkilemez ve pasta, işlenebilirliğini korur. Priz alma, bu mikro kristal etrenjitinin, çimento tanecikleri arasındaki boşluğu dolduran ve bir nevi köprüler meydana getiren uzun iğneler şeklindeki etrenjit kristallerinin neden olmaktadır (Yegül, 1984).

Hidratasyon ısısı termik rötrene neden olur. Hidratasyon ısısının yayını ve bunun sonucu kütledeki sıcaklık değişimi aşağıdaki gibi gösterilebilir. Hidratasyon ısısı günlerce yayılır, ancak priz sonundan itibaren yayılmanın şiddeti çok azalır ve kütlede sıcaklığı yükseltmeye yetmez. Kütle giderek soğur, bu arada kütle katı cisim olmuştur. Sıcaklığın düşmesi büzölmeye yol açar. Hidratasyon ısısını arttıran faktörler, çimento inceliği ve çimentonun karma oksit bileşimidir. Hidratasyon ısısına karşı alınacak önlemler; uygun çimento seçimi (birleşim ve incelik), yavaş beton dökümü, betondaki çimento miktarını azaltma, betondaki agrega ve suyu azaltma olarak sıralanabilir. Hidratasyon ısısı ile zaman arasındaki ilişki Şekil 1'de verilmiştir. Burada, A noktası hidratasyon ısısının ilk pik yaptığı, B ise ikinci pik yaptığı noktadır. Birinci nokta çok kısa bir zaman diliminde (birkaç dakika) olmasına rağmen ikinci nokta 8 saat civarındadır.

Hidratasyon süresince çimentodan ısı yayılması kimyasal bileşime de bağlı olarak çimento jelinin oluşup katılaşması yani priz süreleri ile ilişkilendirilebilir. Çimento bileşenlerinin ayrı ayrı hidratasyonları birbirlerinden tamamen bağımsız değildir. Sülfat iyonları, kalsiyum alüminatların hidratasyonunu geciktirirken kalsiyum silikatlarını hızlandırır. Diğer oksitler de dört ana bileşenin hidratasyonunu etkiler. Normal bir Portland çimentosu hamuru için hidratasyon

süresinde ısı yayılma ve sıcaklık aşamaları aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 1. Hidratasyon ısısı zaman ilişkisi (Neville and Brooks, 1987; Baradan, 1994; Schutter, 1995).

Birinci Aşama: Çimento taneleri su içinde asılı hale gelip ıslanmaya başlar. Alüminat ve sülfatların hidratasyonu ilk dakikalarda yüksek ısı açığa çıkarır, ortamda etrenjit kristalleri görünür. Daha sonra kalsiyum ve hidroksit iyonları serbest kalır, hidroliz başlar. Alüminatların çözünebilirliğinin sülfatlı ortamda azalması ile açığa çıkan ısı da hızla azalır.

İkinci Aşama: Aşamada 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 priz başlangıcı bu aşamanın sonunda meydana gelir. İkinci aşamada ısı yayınması gene hızlanır. C_3A 'dan etrenjit oluşmaya devam eder, C_3S 'den CSH kristalleşmeye başlar, çözelti içinde CH kristalleri görülür. Çimento jeli tamamen katılaşır sertleşmeye başlar. Buradaki pik priz bitişi olarak kabul edilir.

Üçüncü Aşama: Gerek C_3A taneleri yüzeyindeki etrenjit gerekse C_3S taneleri yüzeyindeki CSH su ile tane arasında bir sınır oluşturarak hidratasyonu yavaşlatır ve ısı yayınması giderek azalır. Burada sadece ortamda sülfatın tükenip C_3A 'dan etrenjit yerine monosülfatın oluştuğunu gösteren küçük bir pik görünebilir. Çimentonun erken dayanım kazanma hızını bu aşama belirler.

Dördüncü aşama: Çimento taneleri etrafındaki hidratasyon ürünlerinin, özellikle CSH'nin tabakaları gittikçe kalınlaştığından su içeriye, hidrate olmamış tane bölgesine ancak difüzyon ile ulaşabilir. Dolayısı ile hidratasyon ve ısı oluşumu giderek yavaşlar, ancak çok uzun süre devam

edebilir. Deneysel çalışmalarla dört ana bileşen yüzde fraksiyonlarına bağlı olarak çimentoların değişik yaşlarda yayınlayacakları hidratasyon ısılarını (H) hesaplayacak bağıntılar geliştirilmiştir (Yeğinobalı, 1999).

$$H \text{ (cal/g)} = k_1(\%C_3A) + k_2(\%C_3S) + k_3(\%C_4AF) + k_4(\%C_2S) \quad (1)$$

Burada; (k) katsayıları çimentonun hamurunun yaşına bağlı olarak da değişir. Bir g çimentonun potansiyel olarak açığa çıkaracağı toplam ısı, $k_1 = 200$, $k_2 = 136$, $k_3 = 30$, $k_4 = 63$ konularak tahmin edilebilir. Çimentonun ana bileşenlerin değişik süreler sonunda yayınladıkları hidratasyon ısıları Tablo 1' deki gibi hesaplanmıştır.

Tablo 1. Ana Bileşenlerin Hidratasyon Isıları (Yeğinobalı, 1999).

Ana Bileşen	Hidratasyon Isıları (cal/g)		
	3 günde	90 günde	13 yılda
C ₃ A	212	311	324
C ₃ S	58	104	122
C ₄ AF	69	48	102
C ₂ S	12	42	59

Normal Portland çimentoları genellikle 7 günlük yaşta 80-90 cal/g ve 28 günlük yaşta 90-100 cal/g ısı yayarlar. Klinkerin ana bileşenlerinin 28 günlük hidratasyon ısıları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Klinkerin Ana Bileşenlerinin Hidratasyon Isıları (Duda, 1985).

Klinker Bileşeni	Hidratasyon ısısı	
	Joule/g	Cal/g
C ₃ S	500	120
C ₂ S	250	60
C _{3A}	1340	320
C ₄ AF	420	100
CaO	1150	275
MgO	840	200

Portland çimentosunun ısıları (2) formülü ile yaklaşık olarak tahmin edilir. Gerçek hidratasyon ısısı ise ancak deneylerle belirlenebilmektedir.

$$H = (\%C_3S).x + (\%C_2S).y + (\%C_3A).z + (\%C_4AF).t \quad (2)$$

Bu ifadede, H; belirli yaş ve ortamdaki çimentonun hidratasyon ısısı (J/g), x, y, z ve t; Hidratasyon süresine bağlı olarak verilen katsayılardır.

Portland çimentoları hidratasyon ısısı yaklaşık olarak 90-110 cal/g tanımlanmış, literatürde ortalama ve en yüksek hidratasyon ısılarının 100 cal/g ve 120 cal/g olarak belirtilmiştir (Schutter, 1995). Portland çimentosunu oluşturan ana bileşenlerin her birinin farklı hidratasyon ısı kapasiteleri ve bu ana bileşenlerin (saf olmaları

durumunda) 28 günlük hidratasyon ısıları Tablo 3'te vermiştir.

Tablo 3. Portland Çimentosunun Ana Bileşenlerinin Hidratasyon Isıları (Erdoğan, 1995b).

Bileşenler	Hidratasyon Isısı (cal/g)
C ₃ S	120
C ₂ S	62
C ₃ A	207
C ₄ AF	100

Tablonun yorumu yapılırken, Portland çimentolarının hidratasyon ısıları belirli bir tipteki çimento oluşturulan bileşenlerin oranlarına göre farklılıklar gösterdiği, literatüre göre tipik bir Portland çimentosunun 3 gün ve bir yıl sonundaki hidratasyon ısılarını aşağıdaki (3) ve (4) teki formüllerle, j/g cinsinden (1 cal/g = 4.19 j/g) hesaplanabildiği ifade edilmiştir.

$$H_{3\text{gün}} = 240(\%C_3S) + (\%C_2S) + 880(\%C_3A) + 290(\%C_4AF) \quad (3)$$

$$H_{1\text{yıl}} = 490(\%C_3S) + 225(\%C_2S) + 1160(\%C_3A) + 375(\%C_4AF) \quad (4)$$

Çimentonun hidratasyon ısısının belirlenmesinde bir çok isothermal kalorimetri yöntemi olduğu gibi çok eskilerden beri uygulanan ve TS 687'de yer alan Bekman termometresi de kullanılmaktadır. Değişik ticari isimlerle kullanıma sunulan yöntemlerden birisi de ToniCAL termometre yöntemidir. Bu çalışmada iki ayrı yöntem uygulanarak aynı tip çimentonun 7 ve 28 günlük hidratasyon ısıları karşılaştırılacaktır. Bu yöntemler; TS 687'de verilen Beckman termometresi ve ToniCAL kalorimetresidir.

2. MATERYAL VE METOT

Çalışmada kullanılan çimento % 10 pomza + % 10 yüksek fırın curufu + % 5 alçı ve klinkerin ayrı ayrı (4800 cm² / g Balaine değerinde) öğütülüp homojen karışımı ile elde edilmiştir. Çimentonun elek analizi Tablo 4'te, kimyasal içeriği Tablo 5'te, Modüller ve Klinker Bileşimleri Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 4. Çalışmada Kullanılan Çimentonun Elek Analizi.

Elek Çapı (μ)	Yüzde Geçen	Yüzde Kalan
90	99.29	0.71
200	100	100

Tablo 5. Çimentonun Kimyasal Analizleri

Numune Kodu	Kimyasal Analiz Sonuçları						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Klorür
Alçı Taşı	Kristal suyu : 19.47					42.80	
Klinker	20.29	5.57	3.85	64.75	1.96	0.89	-
Çimento	19.46	5.57	3.91	63.43	1.89	2.03	-

Tablo 6. Modüller ve Klinker Bileşimleri

Numune Kodu	Modüller ve Klinker Bileşimi								Kızdırma kaybı
	HM	SM	AM	KS	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
Klinker	2.18	2.15	1.45	98.27	65.76	8.65	8.25	11.72	2.78
Çimento	2.19	2.05	1.42	99.73	66.56	5.67	8.15	11.90	2.62

$$\text{Hidrolik Modülü, HM} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Silikat Modülü, SM} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Alimünat Modülü, AM} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Kireç Modülü, KM} = \frac{100 \cdot \text{CaO}}{2.8\text{SiO}_2 + 1.1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

2. 1. TS 687 ile Hidratasyon Isısının Belirlenmesi

Hidratasyon ısı TS 687'de verilen Beckman termometresi ile yapılmaktadır. Deneyde Çinko oksit 900–950 °C sıcaklıktaki fırında bir saat kızdırılır. Soğuduktan sonra havanda toz haline getirilir. 150 mikron göz açıklığı olan elekten elenir ve desinatörde saklanır. Deney yapılacağı zaman çinko oksit 900–950 °C sıcaklıktaki fırında 5 dakika kızdırılır. Desikatör içinde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 0.1 mg hassasiyetle 7 gram tartılır ve kalorimetre kabının içine dökülür. 127 ml derişik Nitrik asit (d = 1.39 g/ml, % 65) su ile 1 litreye tamamlanır. Bu çözeltiden birkaç litre hazırlanmalı ve ayarı belli bir bazik çözelti ile bir litre edilerek konsantrasyonu tam 2N'ye ayarlanır. Deneyde ayrıca Hidroflorik asit (HF) derişik yaklaşık = 1.15 g/ml ve saf parafin kullanılır. Kalorimetre kabının ısı kapasitesini tayin etmek için belirli miktarda çinko oksit, belirli miktarda asit çözeltisi ile kalorimetre kabının içerisinde reaksiyona sokulur. Açığa çıkan ısının kalorimetre kabında oluşturduğu sıcaklık yükselişi ölçülür. Hidroflorik asite dayanıklı hale gelmesi için parafinle kaplanmış kalorimetre kabı içine, oda sıcaklığının 4-5 °C altına kadar soğutulmuş 400 g nitrik asit çözeltisi konur. Üzerine 8 ml derişik

hidroflorik asit ilave edilir ve tartılır. Toplam asit çözeltisi 425 g oluncaya kadar nitrik asit çözeltisi ilave edilir. Bu işlemler parafinle kaplı olan bir erlen içinde de yapılabilir.

İçi asit karışımı ile doldurulan kalorimetre kabı yerine yerleştirilir ve karıştırıcı karıştırılmadan 30 dakika beklenir. Karıştırıcının kapak mantarına, termometreye ve kalorimetre kabına değmemesine dikkat edilir. Huni ve termometre yerine konur. Huninin alt ucu kapaktan yaklaşık olarak 60 mm aşağıda ve asit çözeltisinden 10 mm yukarıda olmalıdır. Beckman termometresinin alt ucu sıvı yüzeyden 30 mm aşağıda olmalı ve her deneyde bu ölçüler aynı kalmalıdır. Beckman termometresi sıfır derece çizgisine kadar ince parafinle kaplanmalıdır. Kalorimetre kabı içinde asit karışımı 20 dakika karıştırılır. Bu sırada birer dakika ara ile termometreden 0.001 °C hassasiyetle sıcaklık okuması yapılır. Yirminci dakikada yapılan son okuma (θ_0) kaydedilir.

Yukarıda belirtildiği şekilde hazırlanmış ve tartılmış olan ve oda sıcaklığında bulunan çinko oksit, huniden kalorimetre kabı içine aktarılır. Çinko oksidin kalorimetre kabı içine akıtılması işi en çok 2 dakikada tamamlanır. Çinko oksidin akıtılması tamamlanınca ince bir fırça ile huni içinde kalmış olan çinko oksit kalıntısı kalorimetre kabı içine fırçalanır. Kalorimetre kabı içindeki sıcaklık yükselişi dakikada bir kez olmak üzere okunur. Bu işleme 20 dakika devam edilir. Yirminci dakikada okunan (θ_{20}) kaydedilir. Kalorimetre kabının deney süresindeki ısı kaçaklarını tespit etmek üzere sıcaklık okunması 20 dakika daha sürdürülür. Çinko oksidin katılışından itibaren kırkıncı dakikada yapılan okuma (θ_{40}) kaydedilir ve sıcaklık okunmasına son verilir.

2. 1. 1. Kalorimetre Kabındaki Sıcaklık Yükselişi

Kalorimetre kabındaki sıcaklık yükselişi (5) ve (6) ifadeleri ile hesaplanır.

$$R = \theta_{20} \theta_0 \quad (5)$$

$$R = R_0 (\theta_{40} \theta_{20}) \quad (6)$$

Burada, R_0 ; Gözlenen sıcaklık yükselişi ($^{\circ}\text{C}$), θ_0 ; Numune kalorimetre kabına konulduğu andaki sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$), θ_{20} ; Numune kalorimetre kabına konulduktan sonra yirminci dakikada okunan sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$), θ_{40} ; Numune kalorimetre kabına konulduktan sonra kırkıncı dakikada okunan sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$), R ; Düzeltilmiş sıcaklık yükselişi ($^{\circ}\text{C}$).

2. 1. 2. Kalorimetre Kabının Isı Kapasitesinin Belirlenmesi

Kalorimetre kabının ısı kapasitesi ($^{\circ}\text{C}$), ($\text{Cal}/^{\circ}\text{C}$) olarak aşağıdaki (7) ifadesi ile hesaplanır.

$$C = m \times \frac{(256.1 + 0.1(30 - t) + 0.12(T - t))}{R} \quad (7)$$

Burada, C ; Kalorimetre kabının ısı kapasitesi ($^{\circ}\text{C}$), M ; Çinko oksidin kütlesi (g), T ; Çinko oksidin kalorimetre kabına konulurken sıcaklığı (oda sıcaklığı) ($^{\circ}\text{C}$), t ; Kalorimetre kabının son sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$), (Bu sıcaklık Beckman termometresinesin sıfırına karşılık gelen sıcaklığa $\theta + 20$ eklenerek bulunur. R = Düzeltilmiş sıcaklık yükselişi ($^{\circ}\text{C}$), Çinko oksidin 30°C 'de asitte çözünme ısısı 256.1 Cal/g 'dir. Bu değer 30°C sıcaklıktan daha aşağı sıcaklıklarda her bir derece santigrat için 0.1 Cal daha fazladır. Çinko oksidin ısınma ısısı 0.12 Cal/g 'dir.

2. 1. 3. Kuru Çimentonun Çözünme Isısının Belirlenmesi

Deney odasında desikatörde bekletilen çimento numunesinde 0.1 mg hassasiyette 3 g tartılır. Kızdırma kaybı belirlemek üzere aynı miktarda bir numunede platin içinde tartılır. Kalorimetre kabının ısı kapasitesinin tayininde olduğu gibi tayin edilir ve kalorimetre kabının sıcaklık yükselişi ölçülür. Kaydedilen sıcaklık değerinden yararlanılarak düzeltilmiş sıcaklık yükselişi (R) hesaplanır.

Kuru çimentonun çözünme ısısı (H_1) aşağıda verilen (8) ifadesi yardımı ile bulunur.

$$H_1 = \frac{R \times C}{m_k} - 0.2(T - t) \quad (8)$$

Burada, H_1 ; Kuru çimentonun asitte çözülme ısısı (Cal/g), R ; Düzeltilmiş sıcaklık yükselişi ($^{\circ}\text{C}$), C ; Kalorimetre kabının ısı kapasitesi ($^{\circ}\text{C}$), T ; Çinko oksidin kalorimetre kabına konulurken sıcaklığı (oda sıcaklığı), ($^{\circ}\text{C}$), t ; Kalorimetre kabının son sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$), m_k ; Numunenin kızdırılmış haldeki kütlesi (g).

2. 1. 4. Kızdırılmış Çimento Kütlesi (m_k)'nin Tayini

Kalorimetre kabı içerisinde kuru çimento tartılırken ayrıca bir platin kroze içine 3 g çimento numunesi 0.1 mg hassasiyetle tartılır. Numune $900-950^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki bir fırın içerisinde en az 1.5 saat bekletilir. Desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulur ve tartılır. Kızdırılmış çimento kütlesi (m_k) aşağıda verilen (9) ifadesi ile bulunur.

$$m_k = m \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \quad (9)$$

Burada, m_k ; Numunenin kızdırılmış haldeki kütlesi (g), m_1 ; Kızdırılmış numune kütlesi (g), m_2 ; Kızdırılmadan önceki numune kütlesi (g), m ; Kalorimetre kabına konmuş olan numune kütlesi (g).

2. 1. 5. Hidrate Olmuş Çimentonun Asitte Çözülme Isısının Tayini

Deney odasında bekletilirken, sıcaklık 23°C 'ye getirilmiş 150 g çimento numunesi ile 60 ml su bir kap içerisinde 5 dakika karıştırılır. Çimento hamuru yaklaşık olarak 50 ml hacminde dört plastik şişe içine eşit parçalar halinde doldurulur. Şişe içerisinde çimento hamuru ile lastik tıpa arasında en az bir cm boşluk bırakılır. Şişe ağzıları sıkıca kapatılır ve tıpa üstü parafine batırılarak rutubetin kaçması önlenir. Bu numuneler 23°C sıcaklıktaki deney odasında dik olarak istenilen süre, genellikle 7 ve 28 gün bekletilir. Bu süreler sonunda plastik şişe içerisinde kısmen hidrate olmuş numune alınır. Kalorimetrenin, ilk 20 dakikalık sıcaklık kontrolü sırasında plastik şişe kesilir, hidrate olmuş harç numunesi çıkartılarak havanda taneciklerin hepsi 800 mikronluk elekten geçecek şekilde ezilir. Numune hemen tartı kabına alınır ve tartı kabının kapağı kapatılır. Numunenin rutubet kaybetmemesine ve havadan karbondioksit almamasına dikkat edilmelidir. Tartı kabında 4.18 g numune tartılır. Aynı miktarda başka bir numune kızdırma kaybı yapmak üzere tartılır. Her iki tarafın

rutubet kaybını önlemek için deney çabuk yapılmalıdır. Hidrate olmuş numune aynen kuru çimentonun çözülme ısısı tayininde olduğu gibi kalorimetre kabına aktarılarak meydana gelen sıcaklık yükselişi ölçülür. Hidrate olmuş çimentonun asitle çözünme ısısı (H_2) aşağıda verilen (10) ifadesi ile hesaplanır.

$$H_2 = \frac{(R \times C)}{m_k} - 0.4(T - t_h) - 0.3(t - t_h) \quad (10)$$

Burada, H_2 ; 7 veya 28 gün hidrate olmuş çimentonun asit içerisinde çözülme ısısı (Cal/g), t ; Kuru çimentonun asit içinde çözülme ısısı tayininde kalorimetre kabının son sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$) t_h ; Hidrate çimentonun asit içinde çözülme ısısı tayininde kalorimetre kabının son sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$), R, C, T, m_k ; Kuru çimentonun asit içerisinde çözülme ısısının hesaplanmasında verilen değerlerin hidrate olmuş çimentodaki karşılıkları

2. 1. 6. Hidrate Çimentonun Kızdırılmış Kütlesi (m_k)Tayini

Hidrate çimentodan kalorimetre kabı için numune tartılırken, platin kroze içine ayrıca 4.18 g numune alınır. Bu rutubetli numune bir saat 100–110 $^{\circ}\text{C}$ 'de etüvde bekletilir. Etüvden alınan numune 900–950 $^{\circ}\text{C}$ 'lik fırın içinde en az 5 saat kızdırılır. Desikatör içinde oda sıcaklığına kadar soğutulur ve tartılır. Kalorimetre kabına konulan kızdırılmış numunenin kütlesi (m_k) aşağıda verilen (11) ifadesi ile hesaplanır.

$$m_k = m_1 \left(\frac{m_2}{m} \right) \quad (11)$$

Burada, m_k ; Kalorimetre kabına konulan kızdırılmış numune kütlesi (g), m_1 ; Kalorimetre kabına konulan rutubetli numune kütlesi (g), m_2 ; Kızdırılmış numune kütlesi (g), m ; Kızdırmadan önceki numune kütlesi (g), Çimentonun hidratasyon ısısının belirlenmesi çimentonun hidratasyon ısısı aşağıda verilen (12) ifadesi ile hesaplanır.

$$H = H_1 - H_2 - 1(t - t_h) \quad (12)$$

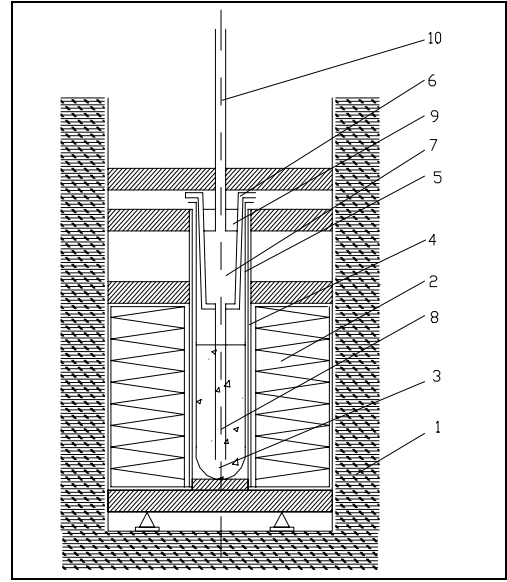
Burada, H ; Çimentonun hidratasyon ısısı (Cal/g), H_1 ; Kuru çimentonun asitte çözülme ısısı (Cal/g), H_2 ; Hidrate olmuş çimentonun asitte çözülme ısısı (Cal/g), t_h ; Hidrate çimentonun asit içinde çözülme ısısı tayininde kalorimetre kabının son sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$). Bulunan sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir.

2. 2. ToniCAL Kalorimetresi İle Hidratasyon Isısının Belirlenmesi

Hidratasyon ısıları Resim 1'de verilen alet ile yapılmıştır. Aletin iç kesiti Şekil 2'de verilmiştir.



Resim 1. ToniCAL kalorimetresi hidratasyon ölçüm aleti



Şekil 2. Hidratasyon ölçüm aletinin iç yapısı.

Kesitte rakamlarla ifade edilen bölümler aşağıda açıklanmıştır. Numuneler, dıştan yalıtılmış (2) iç bölgeye (1) konulur. Bu bölge içerisinde bulunan termometre (3) ile çimentonun hidratasyonu (zamana bağlı sıcaklık) PC'ye aktarılır. Cihazın yalıtım bölgesinin etrafı ince metal silindire (4) çevrilmiştir. Bu metal silindirin yanında cam bölüm (5) bulunmaktadır. Yükleme aleti (6) ile hane bileşenlerine (7), boşluklu iğne (8) ve piston (9) geçici olarak orta dereceli katı reaksiyonu oluşur. Reaksiyon başladıktan sonra çimento ve su bileşenleri arasındaki karıştırma kendiliğinden olur.

Özel boru ve yükleme cihazı yalıtılmıştır. Sıkıştırılan mil ile reaksiyon başladığında (10) piston harekete başlar (9). Test başlamadan önce cihazın önce termik dengeye ulaşması beklenir.

Gerekli miktardaki çimento cam tüpe konur. Cam tüp kabin içerisindeki yuvaya konur.

Tablo 7. TS 687'e Göre Hidratasyon Isısı Sonuçları.

	Veriler	Formüller	Sonuç
H ₁	m = 3.0005 g	$R = (\theta_{20} - \theta_0) - (\theta_{40} - \theta_{20})$	3.745 °C
	T = 24.1 °C		
	$\theta_0 = 0.938$ °C	$m_k = \frac{100 - m_1}{100} m$	2.9114 g
	$\theta_{20} = 4.706$ °C		
	$\theta_{40} = 4.729$ °C		
	t = 24.506 °C	$H_1 = \frac{R \cdot C}{m_k} - 0,2 (T - t)$	551.7878 Cal/g
	C = 428.9 Cal/°C		
	$m_k = 2.9114$ g		
	$m_1 = \% 2.97$		
H ₂	m = 4.1817 g	$R = (\theta_{20} - \theta_0) - (\theta_{40} - \theta_{20})$	3.328 °C
	T = 24.8 °C		
	$\theta_0 = 0.645$ °C	$m_k = \frac{100 - m_1}{100} m$	2.9703 g
	$\theta_{20} = 4.03$ °C		
	$\theta_{40} = 4.087$ °C		
	t = 23.706 °C	$H_2 = \frac{R \cdot C}{m_k} - 0,4 (T - t_h) - 0,3 (t - t_h)$	479.6459 Cal/g
	$t_h = 23.03$		
	C = 428.9 Cal/°C		
	$m_k = 2.9703$ g		
$m_1 = \% 28.97$			
H ₃	m = 4.1806 g	$R = (\theta_{20} - \theta_0) - (\theta_{40} - \theta_{20})$	3.223 °C
	T = 25 °C		
	$\theta_0 = 0.283$ °C	$m_k = \frac{100 - m_1}{100} m$	2.9703 g
	$\theta_{20} = 3.573$ °C		
	$\theta_{40} = 3.64$ °C		
	t = 23.706 °C	$H_3 = \frac{R \cdot C}{m_k} - 0,4 (T - t_h) - 0,3 (t - t_h)$	464.0757 Cal/g
	$t_h = 22.573$		
	C = 428.9 Cal/°C		
	$m_k = 2.97$ g		
$m_1 = \% 28.95$			
Sonuç	7 Günlük Çimento hidratasyon ısısı	$H = H_1 - H_2 - 0,1 (t_h - 25)$	72.3389 Cal/g
	28 Günlük Çimento hidratasyon ısısı	$H = H_1 - H_3 - 0,1 (t_h - 25)$	87.9549 Cal/g

Bastırma vidası yukarıda olacak şekilde kabin kapağı kapatılır. Numune kabin içindeyken tekrar termik dengeye gelmesi beklenir. Daha sonra programda verilen menüye uygun değerler girilir. Bunlar; numuneye isim verme, çimento kütlesi, su kütlesi, kabin içi sıcaklığı, test süresi, kalibrasyon katsayısı vb.dir. Bütün değerler girildikten sonra cihaz termik dengeyi yeniden kontrol eder. Kabin termik dengeye geldikten sonra enjektördeki su kapağın üstündeki mil yardımı ile çimento, tüpün içine enjekte edilir. Suyun çimento içine enjeksiyonu sırasında aşağıdaki adımlar izlenir. Kapağın arkasındaki sabit vida gevşetilir. Vidalı mil çevrilerek enjektörün içindeki suyun çimentonun içine boşaltılması sağlanır. Bütün su boşaltıldığında vidalı mil kabin kapağını yukarı doğru itecektir. El ile bu hareket algılandığında suyun bittiği anlaşılır. Vidalı mil bu durumda tamamen yukarı çekilir ve kapağın arkasındaki sabitlenen vidası da sıkıştırılarak kabin kapağı

tamamen sabitlenir. Su çimentoya tamamen enjekte edildikten sonra program ilk değerleri almaya başlar. Testin her aşamasında o anki değerlere göre çizilmiş grafikleri görmek mümkündür.

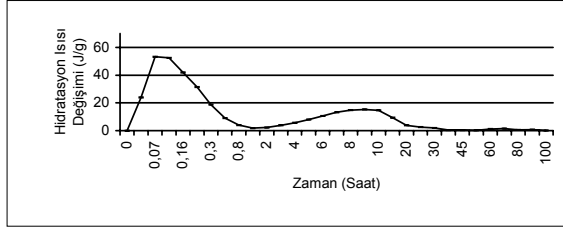
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

ToniCAL aleti ile bulunan hidrasyon ısı miktarı ve zamana bağlı değişimi Tablo 8’de ve Şekil 3’de verilmiştir. Her iki yöntemle bulunan değerler Tablo 9’da karşılaştırılmıştır.

Tablo 8. ToniCAL Kalorimetresi Yöntemi ile Elde Edilen Hidrasyon Isı Değerleri.

Saat	$\frac{dQ}{dt} \left(\frac{J}{g_h} \right)$	$Q \left(\frac{J}{g} \right)$	Saat	$\frac{dQ}{dt} \left(\frac{J}{g_h} \right)$	$Q \left(\frac{J}{g} \right)$
0.000	-0.00	0.00	11.20	13.60	108.56
0.0014	-0.00	-0.00	11.60	12.97	115.13
0.0139	5.75	0.04	12.20	12.27	121.51
0.0361	23.93	0.37	12.70	11.65	127.68
0.0708	53.14	1.70	13.20	10.95	133.63
0.114	52.44	3.98	13.70	10.33	139.35
0.169	41.95	6.60	14.30	9.63	144.81
0.235	31.39	8.99	14.80	8.93	149.99
0.311	22.37	11.05	15.90	8.23	154.88
0.399	15.54	12.70	16.00	7.46	159.43
0.496	10.72	13.98	16.60	6.84	163.66
0.606	7.38	14.97	17.20	6.14	167.56
0.724	5.20	15.72	17.89	5.59	171.14
0.854	3.81	16.30	18.40	5.05	174.46
0.994	2.87	16.77	19.00	4.58	177.51
1.15	2.25	17.16	19.70	4.19	180.34
1.31	1.86	17.50	20.30	3.81	182.96
1.48	1.63	17.80	21.00	3.42	185.36
1.67	1.63	18.10	21.70	3.18	187.60
1.86	1.71	18.42	22.40	2.95	189.70
2.06	1.79	18.78	23.10	2.80	191.71
2.28	1.94	19.18	23.80	2.56	193.61
2.51	2.17	19.65	24.50	2.56	195.45
2.74	2.49	20.20	25.20	2.56	197.32
2.99	2.80	20.85	26.00	2.49	199.19
3.25	3.26	21.64	26.70	2.41	201.03
3.52	3.73	22.58	27.50	2.41	202.87
3.80	4.35	23.71	28.30	2.33	204.70
4.09	4.97	25.06	29.00	2.17	206.46
4.39	5.67	26.67	29.80	2.02	208.13
4.70	6.37	28.55	30.60	1.94	209.72
5.03	7.22	30.74	31.50	1.94	211.30
5.36	8.00	33.28	32.30	1.71	212.81
5.70	8.93	36.19	33.10	1.86	214.31
6.06	9.79	39.52	34.00	1.71	215.82
6.42	10.64	43.25	34.80	1.40	217.16
6.80	11.50	47.42	35.70	1.09	218.24
7.19	12.12	52.00	36.60	0.78	219.06
7.58	12.74	56.93	37.50	0.62	219.68
7.99	13.60	62.31	38.40	0.47	220.17

8.41	14.37	68.18	39.30	0.39	220.56
8.84	14.99	74.50	40.20	0.39	220.92
9.28	15.23	81.15	41.10	0.47	221.32
9.73	15.15	88.01	42.10	0.47	221.76
10.20	14.84	94.94	43.00	0.47	222.20
10.7	14.29	101.82	44.00	0.47	222.65
168	302.61	672	336.89		



Şekil 3. ToniCAL kalorimetresi ile bulunan hidratasyon ısısı değişimi (J/g).

Tablo 9. TS ve ToniCAL Kalorimetresi ile Bulunan Hidratasyon ısıları(J/g).

Yöntem	Süre	
	7 gün	28 gün
ToniCAL Kalorimetresi	302.61	350.12
TS 687	303.09	368.53

Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

Çimentonun Hidratasyon ısısının belirlenmesinde, ısısının kesintisiz saptanması nedeni ile ToniCAL Kalorimetresi daha avantajlıdır. Bu yöntemi sabit sıcaklıktaki hidratasyonun incelenmesinin söz konusu olduğu hallerde çimentonun hidratasyon ısısının bulunmasında çok yararlı bir yöntemdir.

Deney süresi de çok kısa ve proses çok kolaydır Ayrıca zaman tasarrufu nedeni ile ToniCAL aletiyle hidratasyon ısısının belirlenmesi daha uygun olacaktır.

Kalorimetre yönteminde hidratasyon ısısının değişimi de gözlemlenebilmektedir.

4. KAYNAKLAR

Baradan, B. 1994. Yapı Malzemesi I, Dokuz Eylül Üniversitesi, 166s, Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.

Binici, H. 2002. PÇ-GYFC-Pomza Üçlü Karışımlarının Özellikleri, Doktora Tezi, 289s, Çukurova Üniviversitesi, Adana.

Duda, W. 1985. Cement Data Book, Volume 1 3rd edition, Wiesbaden und, 978 s, Berlin.

Erdoğan, T. 1995a. Türkiye’de Üretilen Çimentolar, Özellikleri ve Kullanımları, TMMB, İnşaat Mühendisleri Odası Çimento Sempozyumu, 16–27, Kasım, Ankara.

Erdoğan, T. 1995b. Betonu Oluşturan Malzemeler, Çimentolar, Türkiye Hazır Beton Birliği Yayını, 120 s, İstanbul.

Neville, A. M. and Brooks, J. J. 1987. Concrete Technology, Longman Group, New York.

Schutter, G. D. E. 1995. General Hydration Model for Portland Cement and Blast Furnace Slag, Cement, Cement and Concrete Reserach 25, 593–604.

Yegül, F. 1984. Çimento Kimyası, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Saim Toraman Matbaası, Ankara, 24s. Genişletilmiş Üçüncü Baskı, 149s, İzmir.

Yeğinobalı, A. 1999. Yüksek Fırın Cürüflü Yüksek Dayanımlı Çimentonun Isıl Direnci, Çimento ve Beton Dünyası, 5 (26), 31–47.