



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Portland çim, sülf. sulara karşı  
kim. day. art.

Yüksek Lisans Tezi

Ayşe Yıldız

361  
72

KİM  
6000 TC

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

361  
72

59

**PORLAND ÇİMENTOSUNUN SÜLFATLI SULARA  
KARŞI KİMYASAL DAYANIKLILIĞININ  
ARTTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİM. MÜH. AYGÜL YEPREM**

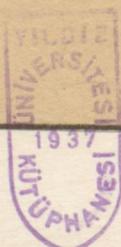
İSTANBUL 1988

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ  
GENEL KİTAPLIĞI

R 361

72

Kot : .....  
Alındığı Yer : Fen Bilimleri Enst.  
Tarih : 11/12/1990  
Fatura : .....  
Fiyatı : 6000 TL  
Ayniyat No : 1/28  
Kayıt No : 47395  
UDC : 54 378.242  
Ek : .....



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TESEKKÜR

Tek çalılagan, eğitim veren bölüm başkanımız Sayın  
Prof. Dr. Salih Çimen'e ve bölüm öğrencilerine yüklendiren bu yazış  
Sayın Dr. Salih Çimen'in gözünde teşekkürlerini borga ille  
teşekkürler. Teşekkürlerinizi verdimi olan Sayın hocalarım  
ve öğrencilerim, hocaların yanlarında, hocaların yanlarında,

PORLAND ÇİMENTOSUNUN SÖLFATLI SULARA  
KARŞI KİMYASAL DAYANIKLILIGİNİN  
ARTTIRILMASI

72

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİM. MÜH. AYGÜL YEPREM

İSTANBUL 1988

## TEŞEKKÜR İÇİNDEKİLER

Tez çalışması konumu veren bölüm başkanımız Sayın Prof.Dr.Salih DİNÇER'e, çalışmalarımı yönlendiren tez yöneticim Sayın Doç.Dr. Selâhattin GÖKMEN'e teşekkürü borç biliyorum. DTA analizlerinde bana yardımcı olan Sayın hocalarım Doç.Dr.Abdulkadir KUYULU ve Doç.Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK'a, mukavemet ölçümleri ve X ışınları analizlerinde yardımcıları olan İ.T.Ü Maden Fakültesi Arş.Gör. Tekin YÜRÜR ve Arş.Gör. Fahri ESENLİ'ye teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım sırasında fikirlerini esirgemeyen Arş.Gör. Fatma SELÇUK'a teşekkür ederim.

Tüm öğrenim yaşamımda olduğu gibi tez çalışmalarım sırasında da her türlü yardım ve desteği sağlayan aileme de teşekkürü borç bilirim.

Cimento Üretimi	
1.1. Masa Üretimde Cimento Kimyasal Bilgisi	7
1.2. Masa Üretimde Cimento Mikroskopik Analizi	11
1.2.1. Masa Üretimde Cimento Mikroskopik Analizi	11
1.2.2. Masa Üretimde Cimento Mikroskopik Analizi	13
1.2.3. Masa Üretimde Cimento Mikroskopik Analizi	15
Mikroskopik Analizi	
1.3. Masa Üretimde Cimento Mikroskopik Analizi	15
1.3.1. Masa Üretimde Cimento Mikroskopik Analizi	15
1.3.2. Masa Üretimde Cimento Mikroskopik Analizi	17
1.3.3. Masa Üretimde Cimento Mikroskopik Analizi	19
1.3.4. Masa Üretimde Cimento Mikroskopik Analizi	21
1.3.5. Masa Üretimde Cimento Mikroskopik Analizi	23
1.3.6. Alg. Fazının Fazla Bulusması	24
1.3.7. Normal Faz	25
1.3.8. Valence Dörtlü (Four Phase)	26
1.3.9. Cimento Pastası Üretiminde Bulunan Zatlıklar	26

1.5.4.1. Priz Geçiktiriciler	26
1.5.4.2. Priz Hızlandırıcılar	29
1.6. Çimentonun Nüfuzometri	30
1.6.1. Sulfatlı Suların Etkisi	34
1.6.2. Normal Priz	37
1.6.3. Çeşitli Çimentolar	38
1.6.4. Etkinlik Sırası	39

SAYFA

TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGE LİSTESİ	VIII
ŞEKİL LİSTESİ	XI
ÖZET	XIV
ABSTRACT	XV

I. GİRİŞ	1
1.1. Çimento	3
1.1.1. Tanım ve Sınıflama	3
1.1.2. Tarihçesi	5
1.1.3. Türkiye'de Çimento Üretimi	6
1.2. Portland Çimentosunun Kimyasal Bileşimi	7
1.3. Hidratasyon Olayı	10
1.3.1. Kalsiyum Silikatların Hidratasyonu	11
1.3.2. Kalsiyum Alüminatların Hidratasyonu	13
1.3.3. Tetra Kalsiyum Alümino Ferritin Hidratasyonu	16
1.4. Hidrate Olmuş Portland Çimentosunun Dife- ransiyel Termal Analizi	16
1.5. Çimentonun Prizi	23
1.5.1. Alçı Taşı ve Prize Etkisi	24
1.5.2. Normal Priz	25
1.5.3. Yalancı Donma (Fos Priz)	25
1.5.4. Çimento Pastası Üretiminde Kullanılan Katkılar	26

	<u>SAYFA</u>
4. TARTIŞMA	
1.5.4.1. Priz Geciktiriciler .....	26
1.5.4.2. Priz Hızlandırıcılar .....	29
1.6. Çimentonun Mukavemeti .....	30
1.6.1. Sülfatlı Suların Etkisi .....	34
1.6.2. Klorürlerin Etkisi .....	37
1.6.3. Çeşitli Suların Etkisi .....	38
1.6.4. Kükürdüün Etkisi .....	39
 2. MATERİYAL VE YÖNTEM .....	41
2.1. Denemenin Amacı .....	41
2.2. Çalışmada Kullanılan Malzemeler .....	41
2.2.1. Kullanılan Portland Çimentosu .....	41
2.2.2. Kullanılan Katkı Maddesinin Özellikleri	41
2.2.2.1. Katkı Maddesinin Hazırlanmasında Kullanılan Düzenek ..	44
2.2.2.2. Katkı Maddesinin Hazırlanması .....	45
2.2.3. Çalışmalarda Kullanılan Aletler .....	45
2.2.4. Portland Çimentosu Pastalarının Hazırlanması ve Analizi .....	45
 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR .....	48
3.1. Portland Çimentosu Pastalarına Değişik Yüzdelerde Katkı Maddesinin Katılması .....	48
3.1.1. DTA Çalışmaları .....	48
3.1.2. X Işınları Çalışmaları .....	49
3.1.3. Mukavemet Çalışmaları ve Bazı Fiziksel Denemeler .....	49
3.2. Çimento Pastalarının %5'lik $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'li Suda Bekletilmesi ve Mukavemetlerinin Ölçümü .....	50
3.3. Çözeltiye Geçen $\text{Ca}^{2+}$ ve $\text{Cl}^-$ İyonlarının Miktarlarının Belirlenmesi .....	50

SAYFA

<b>4. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	<b>75</b>
<b>4.1. Tartışma</b> .....	<b>75</b>
<b>4.1.1. Katkı Maddesi ve Oranının Çimento             Pastaları Üzerine Etkisi</b> .....	<b>75</b>
<b>4.1.1.1. DTA ve X Işınları İle                 İnceleme</b> .....	<b>75</b>
<b>4.1.1.2. Mukavemet Yönünden İnceleme</b>	<b>76</b>
<b>4.1.2. Sülfatlı Suların Çimento Pastalarının             Mukavemeti Üzerine Etkisi</b> .....	<b>77</b>
<b>4.2. Sonuç ve Öneriler</b> .....	<b>78</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>80</b>

**EKLER**

<b>EK I. ANALİZ YÖNTEMLERİ</b> .....	<b>86</b>
<b>1. Kimyasal Analizler</b> .....	<b>86</b>
<b>1.1. Nem Tayini</b> .....	<b>86</b>
<b>1.2. Silis (<math>\text{SiO}_2</math>) Tayini</b> .....	<b>86</b>
<b>1.3. Demir (3) Oksit (<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>) Tayini</b> .....	<b>88</b>
<b>1.4. Demir (3) Oksit Alüminyum Oksit Toplamı             (<math>\text{R}_2\text{O}_3</math>) Tayini</b> .....	<b>90</b>
<b>1.5. Alüminyum Oksit (<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>) Tayini</b> .....	<b>91</b>
<b>1.6. Kalsiyum Oksit (<math>\text{CaO}</math>) Tayini</b> .....	<b>92</b>
<b>1.7. Magnezyum Oksit (<math>\text{MgO}</math>) Tayini</b> .....	<b>93</b>
<b>1.8. Kükört Trioksit (<math>\text{SO}_3</math>) Tayini</b> .....	<b>94</b>
<b>1.9. Kızdırma Kaybı</b> .....	<b>95</b>
<b>1.10. Çözünmeyen Kalıntı</b> .....	<b>96</b>
<b>1.11. Serbest Kireç (<math>\text{CaO}</math>) Tayini</b> .....	<b>97</b>
<b>2. Çözeltiliye Geçen Klorür (<math>\text{Cl}^-</math>) ve Kalsiyum             (<math>\text{Ca}^{2+}</math>) İyonlarının Volumetrik Analizleri</b> ...	<b>100</b>
<b>2.1. Volhard Yöntemi İle Klorür (<math>\text{Cl}^-</math>) Tayini</b>	<b>100</b>
<b>2.2. Kalsiyum (<math>\text{Ca}^{2+}</math>) Tayini</b> .....	<b>102</b>

EK II. KATKI MADDESİ YOĞUNLUĞUNUN VE MİKTARININ HESABI, %5'LİK SODYUM SÜLFAT ÇÖZELTİSİNİN HAZIRLANMASI .....	105
1. Piknometre ile Yoğunluk Tayini .....	105
2. $S_2Cl_2$ 'ün Miktarlarının Hesabı .....	105
3. %5'lük 0,35 M $Na_2SO_4$ Çözeltisinin Hazırlanması .....	107
EK III. SU EMME VE GÖZENEKLİLİK HESAPLAMALARI .....	108
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	109

ÇİZELGE 1.3.5.2.1. $CaCl_2$ 'ün pris silcesi Üzerine etkisi .....	30
ÇİZELGE 1.3.1. Portland çimentoğumun mühüm değerleri .....	33
ÇİZELGE 1.3.1.1. Sülfat miktarının kritik de- ğerleri .....	33
ÇİZELGE 2.2.4.1. 100 glikten Portland çimento sulfat konusunda mühüm de- ğerleri .....	47
ÇİZELGE 3.1.1. 7 ve 28 günlik örenedlikte gülçüktaksit elektroturbinin lağda kapulleri .....	51
ÇİZELGE 3.1.2.1. 28 günlik örenedlikte elektri- ci X-ray difraktometrisinin gelisme kapulleri ve İncele- meleri .....	59

## ÇİZELGE LİSTESİ

SAYFA

ÇİZELGE 1.2.1.	Portland çimentosunun temel bileşikleri .....	7
ÇİZELGE 1.2.2.	Tipik bir Portland çimentosunun oksid ve bileşiklerinin bilesimi .....	9
ÇİZELGE 1.5.4.2.1.	$\text{CaCl}_2$ 'ün priz süresi üzerine etkisi .....	30
ÇİZELGE 1.6.1.	Portland çimentosunun mukavemet değerleri .....	33
ÇİZELGE 1.6.1.1.	Sülfat miktarının kritik değerleri .....	35
ÇİZELGE 2.2.4.1.	Kullanılan Portland çimentosunun kimyasal analiz sonuçları .....	47
ÇİZELGE 3.1.1.1.	7 ve 28 günlük örneklerin çekildiği DTA aletlerinin çalışma koşulları .....	51
ÇİZELGE 3.1.2.1.	28 günlük örneklerin çekildiği X-ray difraktometrisinin çalışma koşulları ve Bragg denklemi .....	58

ÇİZELGE 3.1.2.2.	28 günlük katkısız çimento örneğinin X işinları sonuç- ları .....	62
ÇİZELGE 3.1.2.3.	28 günlük %5 katkılı çimen- to örneğinin X işinları sonuçları .....	63
ÇİZELGE 3.1.2.4.	28 günlük %10 katkılı çimen- to örneğinin X işinları sonuçları .....	64
ÇİZELGE 3.1.3.1.	28 günlük katkısız ve katkılı çimento pastalarının basınç mukavemeti sonuçları .....	65
ÇİZELGE 3.1.3.2.	28 günlük katkısız çimento örneğinin fiziksel deneyleri- nin sonuçları .....	67
ÇİZELGE 3.1.3.3.	28 günlük %5 katkılı çimento örneğinin fiziksel deneyleri- nin sonuçları .....	68
ÇİZELGE 3.1.3.4.	28 günlük %10 katkılı çimento örneğinin fiziksel deneyleri- nin sonuçları .....	69
ÇİZELGE 3.2.1.	28 güne ilaveten 21 gün saf suda kalan katkısız ve %5 katkılı çimento pastalarının basınç mukavemetleri sonuçları	70

SAYFA

ÇİZELGE 3.2.2.	28 güne ilaveten %5 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'lı suda kalan katkısız ve %5 katkılı çimento pastalarının basınç mukavemetleri sonuçları	SAYFA 71
ÇİZELGE 3.3.1.	Çimento pastalarından, çözeltileye geçen $\text{Cl}^-$ iyonları miktarları .....	73
ÇİZELGE 3.3.2.	Çimento pastalarından çözeltileye geçen $\text{Ca}^{2+}$ iyonları miktarları .....	74
ŞEKL 1.4.1.	Saf hileşerlerin hidrasyon hızı .....	18
ŞEKL 1.4.2.	Portland cimento'da DTA boyamaları .....	20
ŞEKL 1.4.3.	Su/cimento oranı 0,5, bakım zamanı 3 ay olan Portland cimento pastasının DTA eğrisi .....	22
ŞEKL 1.4.4.	Hidrate Portland cimentoğruun değişik zamanda DTA eğrileri .....	23
ŞEKL 1.6.1.	Zartlaşmış bir Portland çimentoğruun bünyesi .....	31
ŞEKL 1.6.2.	Çimento hileşerlerinin serbest iyesi ölçütleri .....	32

## ŞEKİL LISTESİ

ŞEKLİ	SAYFA
ŞEKİL 1.1.1.1. Etkirtili çimento pastasında geçitli su/çimento oranlarının değerlendirilmesi .....	SAYFA
ŞEKİL 1.1.1.1. Bir çimento tesisinin akış diyagramı .....	4
ŞEKİL 1.2.1. Portland çimentosunun element- lerinden itibaren yapısı....	10
ŞEKİL 1.3.2.1. C <sub>3</sub> A-sülfat etkileşmelerinden doğan priz gecikmelerinin şematik görünüşü .....	15
ŞEKİL 1.4.1. Saf bileşenlerin hidrasyon hızı .....	18
ŞEKİL 1.4.2. Portland çimentosu DTA ter- mogramları .....	20
ŞEKİL 1.4.3. Su/çimento oranı 0,5, bakım zamanı 3 ay olan Portland çimentosu pastasının DTA eğrisi .....	21
ŞEKİL 1.4.4. Hidrate Portland çimentosunun değişik zamanlarda DTA eğrileri	22
ŞEKİL 1.6.1. Sertleşmiş bir Portland çimen- tosunun bünyesi .....	31
ŞEKİL 1.6.2. Çimento bileşenlerinin sert- leşme süreleri .....	32
ŞEKİL 1.7.2.3. Bakım zamanı 3 ay olan 50 katkılı pastasının K-çarpma testi .....	33

ŞEKİL 1.6.4.1. Kükürtlü çimento pastasında çeşitli su/çimento oranlarında mukavemet .....	39
ŞEKİL 2.2.2.1.1. $S_2Cl_2$ elde etmek için kullanılan düzenek .....	44
ŞEKİL 3.1.1.1. Bakım zamanı 7 gün olan katkısız pastanın DTA eğrisi ....	52
ŞEKİL 3.1.1.2. Bakım zamanı 7 gün olan %5 katkılı pastanın DTA eğrisi... .	53
ŞEKİL 3.1.1.3. Bakım zamanı 7 gün olan %10 katkılı pastanın DTA eğrisi... .	54
ŞEKİL 3.1.1.4. Bakım zamanı 28 gün olan katkısız pastanın DTA eğrisi.. .	55
ŞEKİL 3.1.1.5. Bakım zamanı 28 gün olan %5 katkılı pastanın DTA eğrisi... .	56
ŞEKİL 3.1.1.6. Bakım zamanı 28 gün olan %10 katkılı pastanın DTA eğrisi... .	57
ŞEKİL 3.1.2.1. Bakım zamanı 28 gün olan katkısız pastanın X işinları analizi .....	59
ŞEKİL 3.1.2.2. Bakım zamanı 28 gün olan %5 katkılı pastanın X işinları analizi .....	60
ŞEKİL 3.1.2.3. Bakım zamanı 28 gün olan %10 katkılı pastanın X işinları analizi .....	61

ŞEKİL 3.1.3.4. 28 günlük çimento pastalarının, katkı miktarı ile basınç mukavemeti değişimleri .....	66
ŞEKİL 3.2.1. 28 güne ilaveten 21 gün saf su- da ve %5 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'lı suda kalan katkısız ve %5 katkılı çimento pastalarının basınç mukavemetle- ri değişimleri .....	72

~~silifitli sulanmış hidroksit kalsiyum beton üzerinde, konradan  
yaylılmış silifit etkisini ortasını düşürerek etkileşime, yüzey  
kalkerler heden olabilmektedir. Bu olayla da kalkır hidroksit  
kalsiyum Portland cimentoositosunun hidrolyazması ve bu  
reaksiyonun doğası hakkında bilgiler, X-rayları difractometre  
ile, basınç mukavemeti değişimleri ile değerlendirilmesi  
ve bu mukavemetin bi türlerinden, bi türlerini günde gi-  
riştirden silifitli sulurta etkisi ortaya çıktı up olup olur  
önelecektir.~~

~~silifitli ve katkısız Portland cimento arasında silifit  
etkisini göstermektedir. İkinci maddesi silurk. Çimento  
Normal şartlarda 2-3'de 45 saat içinde çözülmeyecektir.  
Bu olayla da kalkır hidroksit kalsiyum Portland  
cimentoositosunun hidrolyazması ve katkısız pastaların  
reaksiyonun doğası hakkında bilgiler, X-rayları difractometre  
ile, basınç mukavemeti değişimleri ile değerlendirilmesi  
ve bu mukavemetin bi türlerinden, bi türlerini günde gi-  
riştirden silifitli sulurta etkisi ortaya çıktı up olup olur  
önelecektir.~~

## ÖZET

Portland çimentosunun en önemli sorunlarından biri sülfatlı sulara karşı kimyasal olarak dayanıklı olmamasıdır. Bu konu özellikle sülfatlı suların temas ettiği yapılar ve sülfatlı maddelerin (gübrelər v.b) depolanması açısından önem taşımaktadır.

Sülfatlı sular; hidrate olmuş beton üzerinde, sonradan geniş hacimli etringit ürününü oluşturarak çatlamlara, yıkmalara neden olabilmektedir. Bu çalışmada kükürt klorür ( $S_2Cl_2$ ) katılan Portland çimentosunun hidratasyonu ve bu arada oluşan ürünlerdeki değişimler, X ışınları difraktometresi, DTA ve basınç mukavemeti aletleri ile değerlendirilmiş ve elde edilen bu bilgiler ışığında, bu işlemleri görmüş cimentonun, sonradan sülfatlı sularla etringit oluşturup oluşturmadığı incelenmiştir.

Katkılı ve katkısız Portland çimentosundan çimento pastaları hazırlanmış ve katkı maddesi olarak  $S_2Cl_2$  kullanılmıştır. Normal şartlarda  $S_2Cl_2$ 'ün %5 civarında katılmasıının mukavemet bakımından iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Ancak %5  $Na_2SO_4$ 'lı ortamdaki %5 katkılı ve katkısız pastaların mukavemet durumları gözlendiğinde, 21 gün sonra %5  $S_2Cl_2$ 'lü pastanın katkısız pastadan bile daha dayaniksız olduğu sonucu elde edilmiştir.

## ABSTRACT

### THE STUDY ON THE INCREASING THE CHEMICAL RESISTANCE OF PORTLAND CEMENT AGAINST THE SULPHATES IN WATER

The most important problem of Portland cement is its low resistance against the sulphates in water. This subject is particularly important for the buildings in contact with water containing sulphates and the storage of sulphatic materials point of view.

Sulphatic solutions, because of formation of ettringite in the structure of hydrated cement, can cause cracking and breakages. During this work, hydration of Portland cement paste which contained sulphur chloride ( $S_2Cl_2$ ) as additive was done and the products were analized to decide if the so prepared cement pastes formed ettringite in water with sulphates.

Some of the samples were only cement paste but some of them were prepared by addition of  $S_2Cl_2$  to the cement. At standard conditions, addition of 5%  $S_2Cl_2$  was observed to produce good results from the strength point of view. When the strength of the pastes with 5% or without any  $S_2Cl_2$  in a medium containing  $Na_2SO_4$  was observed, after a period of 21 days the result was such that the strength of the paste with 5%  $S_2Cl_2$  was even lower than the one without any  $S_2Cl_2$ .

bu çalışmada daha önceden yapılan bir doktora çalışmasında da S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> octan şartlarında silyumlu çimentonun hidrolyzasyon sıcaklığında arttığı görülmüştür ve aynı şartlarda silyumlu Portland çimentosunda da kullanılması düşünlü-

## I. GİRİŞ

Portland çimentosu asıl hammaddeleri kalker, kıl ve klinkerleşme sıcaklığı 1450°C olan bir çimentodur. Hidrolytik bileşikleri tri kalsiyum silikat (C<sub>3</sub>S), di kalsiyum silikat (C<sub>2</sub>S), tri kalsiyum alüminat, (C<sub>3</sub>A) ve tetra kalsiyum alümino ferrit (C<sub>4</sub>AF)'tir.

Portland çimentosundaki kalsiyum silikatlar hidrasyon ve sertleşme sırasında Ca(OH)<sub>2</sub> meydana getirirler. Bu sebepten dolayı kimyasal olarak dıştan gelen çeşitli iyon ve maddeler tarafından etkilenirler, başka bir ifade ile kimyasal olarak ve özellikle sülfatlı sulara karşı bir direnç gösteremezler. Bu olayın önüne geçebilmek için alternatif çimentolar geliştirilmiş, ancak bunların da değişik sorunları ortaya çıkmıştır.

Portland çimentosuna çok az miktarda katıldığında bile priz ve sertleşme olayını önemli bir şekilde etkileyen organik ve inorganik maddeler vardır. Birçok araştırmacılar çeşitli katkı maddelerini çimentoya priz sürelerini değiştirmek, mukavemetini artırmak, yapısını incelemek v.s. gibi amaçlarla ilave etmişlerdir. Ancak yapılan çalışmalarda yeterli ölçüde istenilen sonuçlar elde edilememiştir.

Bu çalışmada S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kullanılmasının nedeni, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'ün su ile reaksiyonu sonucu oluşan ve oluşan bu ürünlerin de çimentodaki çeşitli bileşiklerle reaksiyona girerek oluşturduğu CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> ve S gibi daha önceden de ayrı ayrı kullanılmış katkı maddelerinin bir arada iken çimentoya etkilerini

incelemektedir. Ayrıca daha önceden yapılan bir doktora çalışmasında (51)  $S_2Cl_2$ 'ün ortam şartlarında alüminli çimentonun mukavemetini %23,2 oranında artttirdiği görülmüş ve aynı katkı maddesinin Portland çimentosunda da kullanılması düşünülmüştür.

### 2. ÇIMENTO VE SINIFLAMA

Çimento İNCELENME kelimesinden gelen çimento, su ile birlikte sertleşebilen, bu sebeple de hidrolik bağlayıcı bir maddedir.

Cimento inşaat endüstrisi terminolojisine göre, yapı malzemeleri grubuna giren, bağlayıcılar türünden bir inşaat malzemesidir. Kimya bilimi açısından çimento di kalıtyum alüminat ( $CaO.Al_2O_3$ ), tri kalıtyum silikat ( $3CaO.SiO_2$ ), tri kalıtyum alüminat ( $3CaO.Al_2O_3$ ) ve tetro kalıtyum alüminio ferrit ( $Ca_3Al_2Fe_2O_9$ )'in kimyo-ökonomik olarak olusturulukları ve özellikleri olan malzemesidir.

Çimento ve kullanım açısından ise türünün son aşamasında yapılan bazı değişikliklerde gösterilen farklılıklar nedeniyle olarak kireç taşı ve kilit taşlı obrusla karıştırılmış olup, sonrasında sonra kalıtyum adınesiyle sistemeleştirilerek obrusla edilen ırının (Clinker), sığıştırılmıştır ve bu ırınla birlikte sertleşmesiyle side edilen bir hidrolik bağlayıcıdır.

Inşaat endüstrisinin teknolojik yapısı geliştiğçe ortaya çıkan ihtiyacları karşılamak üzere çeşitli nitelikte ve özellikleri içinde çimento üretimi ve üretiminde değişik niteliklerde çimentolar üretilmekte ve kullanılmaktadır. Bu değişik niteliklerde çimentolar aşağıdaki gibi sınıfla toplanabilmektedir:

a) Portland Çimentoları;

b) Doğal Çimentoları;

- a) Türkmen Çimentoları,
- b) Portland Çimentoları,
- c) Arkeolog Çimentoları,
- d) Doğal Çimentoları.

## 1.1. ÇIMENTO

### 1.1.1. TANIM VE SINIFLAMA

Latince ZEMENTUM kelimesinden gelen çimento, su ile su altında sertleşebilen, bu sebeple de hidrolik bağlayıcı adını alan bir maddedir.

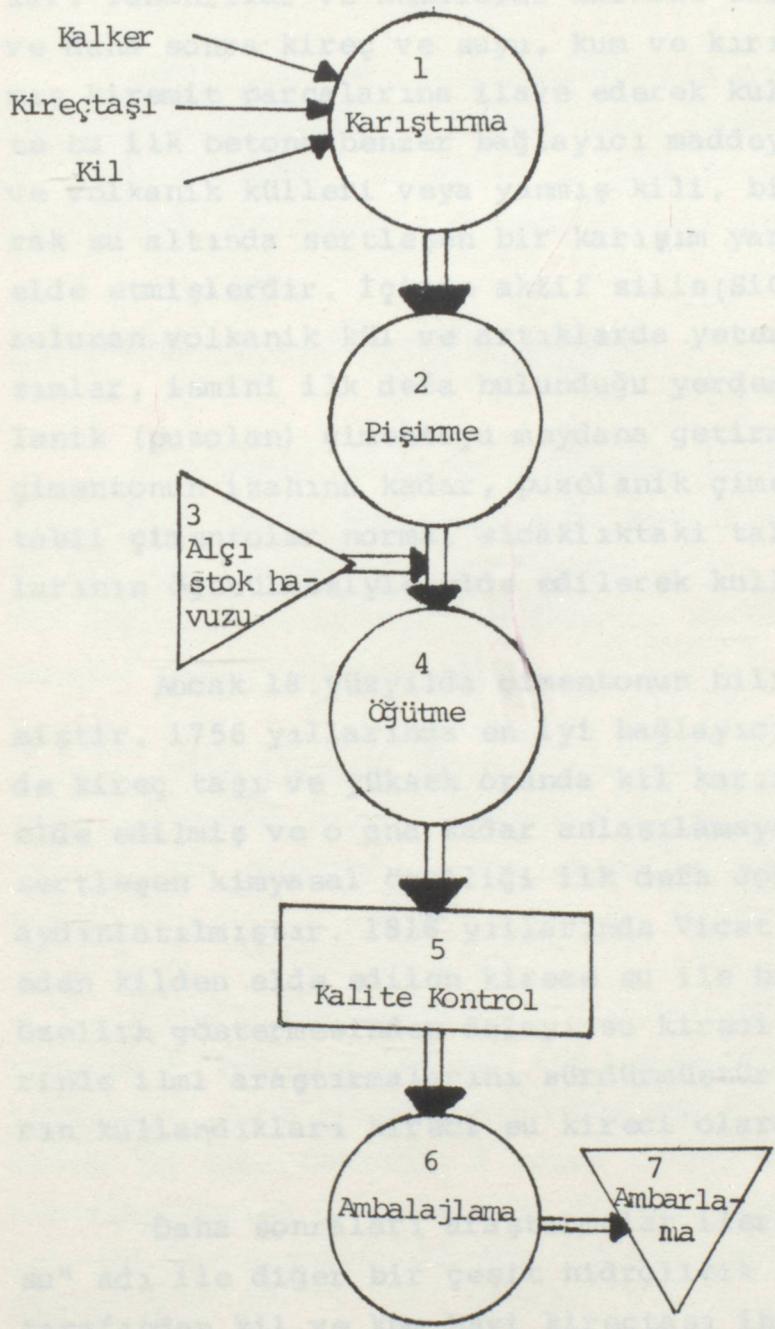
Çimento inşaat endüstrisi terminolojisine göre, yapı malzemeleri grubuna giren, bağlayıcılar türünde bir inşaat malzemesidir. Kimya bilimi açısından çimento di kalsiyum silikat ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), tri kalsiyum silikat ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), tri kalsiyum alüminat ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve tetra kalsiyum alümino ferrit ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )'in fizikokimyasal olarak oluşturdukları ve bağlayıcı özelliği olan maddedir.

Üretim ve kullanım açısından ise üretimin son aşamasında yapılan bazı değişikliklerle oluşturulan farklılıklar hariç, genel olarak kireç taşı ve kilitin belli oranda karıştırılıp öğütüldükten sonra kalsine edilmesi ve sinterleştirilmesi sonunda elde edilen ürünün (klinker), alçı taşı ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ile birlikte öğütülmesiyle elde edilen bir hidrolik bağlayıcıdır.

İnşaat endüstrisinin teknolojik yapısı gelişikçe ortaya çıkan ihtiyaçları karşılamak üzere çeşitli nitelikte ve farklı yapıda çimento üretilmiş ve günümüzde değişik nitelikte çimentolar kullanılmaya başlanmıştır. Bu değişik nitelikteki çimentolar aşağıdaki altı ana sınıfta toplanabilir (1) :

- a) Portland Çimentoları,
- b) Doğal Çimentoları,

- 1.1.1.1. c) Yüksek Fırın Çimentoları,  
d) Puzolanlı Çimentolar,  
e) Alüminli Çimentolar,  
f) Özel Çimentolar.



ŞEKİL 1.1.1.1. Bir çimento tesisinin akış diyagramı.

### 1.1.2. TARİHÇESİ

Çimento ve çimento gibi bağlayıcı maddelerin tarihi çok eskidir. Eski Mısırlılar kalsine edilmiş saf olmayan alçı taşını malzemelerin bir araya getirilmesinde kullandılar. Yunanlılar ve Romalılar kalsine edilmiş kireç taşını ve daha sonra kireç ve suyu, kum ve kırılmış taş, parçalanmış kiremit parçalarına ilave ederek kullanmışlardır. Tarih-te bu ilk betona benzer bağlayıcı maddeydi. Romalılar kireç ve volkanik külleri veya yanmış kili, birbirine karıştırarak su altında sertleşen bir karışım yani bir tür çimento elde etmişlerdir. İçinde aktif silis( $\text{SiO}_2$ ) ve alümin( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bulunan volkanik kül ve artıklarda yeterli kireç içeren kısimlar, ismini ilk defa bulunduğu yerden (puzuoli) alan puzolanik (puzolan) çimentoyu meydana getirmişlerdir. Günümüzde çimentonun izahına kadar, puzolanik çimento veya buna benzer tabii çimentolar normal sıcaklığındaki tabii hammadde karışım-larının öğütülmesiyle elde edilerek kullanılmışlardır.

Ancak 18.yüzyılda çimentonun bilimsel etüdü yapılabilmıştır. 1756 yıllarında en iyi bağlayıcı madde harç içerisindeki kireç taşı ve yüksek oranda kıl karışımı ilave edilerek elde edilmiş ve o ana kadar anlaşılıamayan kirecin su altında sertleşen kimyasal özelliği ilk defa John Smeaton tarafından aydınlatılmıştır. 1818 yılında Vicat, kireç taşına eşlik eden kilden elde edilen kirece su ile birleşerek hidrolitik özellik göstermesinden dolayı su kireci ismini vererek üzerinde ilmi araştırmalarını sürdürmüştür. Şu halde Romalıların kullandıkları kireci su kireci olarak kabullenmek gereklidir.

Daha sonraları araştırmalar ilerleyerek "Roma çimento-su" adı ile diğer bir çeşit hidrolitik çimento Joseph Parker tarafından kıl ve kum havi kireçtaşının ihtiva eden tabiatta bulunan maddelerin kalsine edilmesiyle elde edilmiştir.

1824 yılında Leeds'li bir inşaatçı olan Joseph Aspdin tarafından "Portland çimentosu" adı ile ince olarak öğütülmüş kil ve sert kireç taşı karışımının,  $\text{CO}_2$  gazi çıkışının bitimine kadar ısıtılmasıyla bir çeşit çimento elde edilerek sınai üretime doğru ilk adım atılmıştır. Ancak fırında tattıbik edilen ısı, klinkerleşme sıcaklığından çok daha düşüktü.

1845 yılında Isaac Johnson ilk modern çimentoyu kalker ve kil karışımını klinkerleşme sıcaklığına kadar ısıtarak elde etmiştir. Bu sıcaklık çimentonun asıl yapıcılarının yüksek bir verimle teşekkülü için gereklidir(2).

### 1.1.3. TÜRKİYE'DE ÇIMENTO ÜRETİMİ

İlk yerli Portland çimentosu 1910 yılında Arslan Osmancıklı Şirketi tarafından Darıca'da yıllık üretim kapasitesi 40.000 ton klinker olarak üretilmiştir. Birinci dünya savaşıının arifesinde Türkiye'nin çimento üretim kapasitesi 55.000 ton/yıl olarak saptanmıştır.

1956 yılında Türkiye'nin yerli çimento üretim kapasitesi 1.285.000 ton/yıl değerine ulaşmıştır. 1970 yılına girerken klinker pişirme kapasitesi yılda 7.945.500 ton dolaylarında dadır.

1986 yılında ise 20.000.000 ton/yıl üretim olduğu gözlenmiştir. Dünyada 900.000.000 ton/yıl çimento üretildiği saptanmıştır. Buna göre Türkiye dünyada 13., Avrupa'da 5. sıradadır. 21 kamu sektörü, 5 karma sektör ve 13 özel sektörle birlikte toplam 39 fabrikada çimento üretilmektedir. 1987 yılında ise üretimin 22.600.000 ton/yıl olması beklenmektedir(1, 3).

## 1.2. PORTLAND ÇİMENTOSUNUN KİMYASAL BİLEŞİMİ

Portland çimentosunun esas yapısını kireç, silis, alümin ve demir oksit oluşturmaktadır. Bu maddeler fırında birbirleriyle kimyasal olarak bağlanarak daha kompleks bileşikler yaparlar. Reaksiyonlar sonunda bir kısım kireç serbest halde kalır. Bu serbest kirecin %1'den fazla olmaması gereklidir. Çünkü fazla olursa su etkisiyle fazla miktarda kabarma olabilir.

Çimento 4 bileşikten meydana gelmiştir. Çizelge 1.2.1.'de görülmektedir. Pratikte  $\text{CaO}=\text{C}$ ;  $\text{SiO}_2=\text{S}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3=\text{A}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3=\text{F}$  ve  $\text{H}_2\text{O}=\text{H}$  ile gösterilir.

ÇİZELGE 1.2.1. Portland çimentosunun temel bileşikleri.

Bileşik adı	Formülü	Kısa formülü	Diğer adı
Tri kalsiyum silikat	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	Alit
Di kalsiyum silikat	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	Belit
Tri kalsiyum alüminat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	Celit
Tetra kalsiyum alümino ferrit	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	Felit

Gerçekte çimento içersinde silikatlar saf bileşik değildirler, beraberlerinde katı çözelti halinde, silikatların hidrolitik özellikleri ve kristal şekilleri üzerinde önemli rol oynayan bazı oksitleri bulundururlar. Bu oksitler  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{O}$  olup, ağırlıkça çimentonun yüzde birkaçını oluştururlar.

$\text{C}_3\text{S}$ -Tri kalsiyum silikat(alit) : Çimentoda asıl rolü oynayan renksiz, az çok saydam ve rombik kristallerden meydana gelen bileşiktir.  $1250^\circ\text{C}$ 'in altında yavaş yavaş bozunarak di kalsiyum silikatı verir. Bunun için hızlı bir soğutma ile mümkün mertebe  $\text{C}_3\text{S}$  korunur. Soğuyan çimento içersindeki tri

kalsiyum silikat oda sıcaklığında kararlıdır.  $C_3S$  çok hidrolitik olup çimentonun en aktif yapıcılarındanındır.

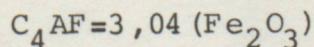
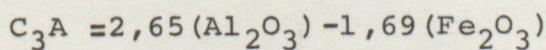
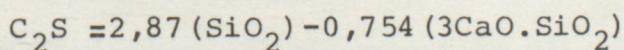
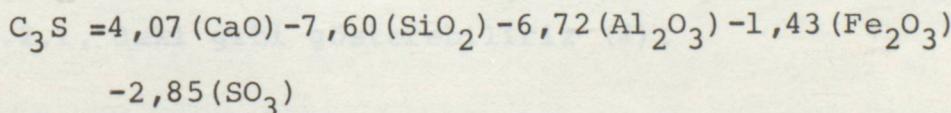
$C_2S$  - Di kalsiyum silikat(belit) : Üç şekli mevcuttur.  
 $\alpha$ -  $C_2S$ , yüksek sıcaklıklarda oluşup  $1456^{\circ}C$ 'de  $\beta-C_2S$ 'e dönüşür.  $\beta-C_2S$  ise sıcaklığın düşmesi ile  $675^{\circ}C$ 'de  $\gamma-C_2S$ 'e dönüşür. Fakat Portland çementosu klinkerinde genellikle yuvarlak ve çift parçalar halinde  $\beta-C_2S$ 'e rastlanır. Di kalsiyum silikat biraz hidrolitiktir.

$C_3A$ -Tri kalsiyum alüminat(celit) : Prizmatik kristallerden oluşmuştur. Fakat donuk camı andıran amorf şekli de bulunmaktadır. Çok hidrolitik özelliğe sahiptir.

$C_4AF$ -Tetra kalsiyum alümino ferrit(felit) : Esas itibarıyle  $C_2F$  ile  $C_6A_2F$  arasında değişen bir bileşikler karışımı olarak bilinir. Uygun bir basitleştirme ile  $C_4AF$  olarak yazılır. Kırmızımtarak renkteki bu komponentin daha ziyade prizmatik şekilde olduğu bilinir.

Sonuç olarak çimentonun hidrolitik bakımından en önemli bileşikleri  $C_3S$  ve  $C_3A$  olduğu görülmektedir.

Çimento bileşiklerinin miktarları Bogue'nin verdiği formüllere göre hesaplanmaktadır. Parantez içindeki bileşikler o bileşiğin çimentodaki ağırlıkça yüzdesini gösterir.



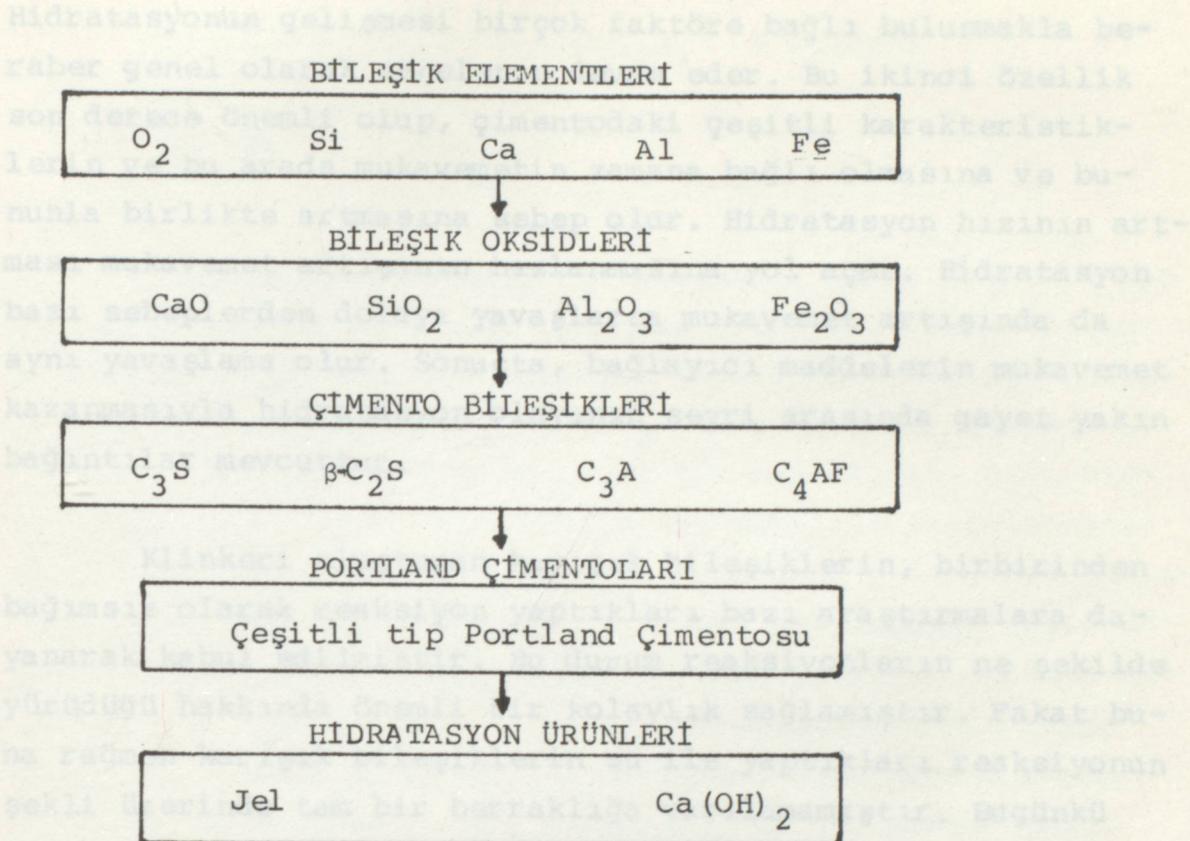
Bu formüllerden yararlanılarak tipik Portland çimento-sunun bileşimi Çizelge 1.2.2.'de verilmiştir.

ÇİZELGE 1.2.2. Tipik bir Portland çimentosunun oksid ve bileşiklerinin bileşimi.

Oksid	%	Bileşik	%
CaO	63	C <sub>3</sub> A	10,8
SiO <sub>2</sub>	20	C <sub>3</sub> S	54,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	C <sub>2</sub> S	16,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	C <sub>4</sub> AF	9,1
MgO	1,5		
SO <sub>3</sub>	2		
K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O	1		
Diğer oksitler	1		
Kızdırma kaybı	2		
Çözünmeyen kalıntı	0,5		

Kireç miktarındaki değişimeler bileşiklerin yüzdelerini büyük ölçüde etkiler.

Çimentonun element ve bileşiklerini şematik olarak Şekil 1.2.1.'deki gibi gösterebiliriz (4).



ŞEKİL 1.2.1. Portland çimentosunun elementlerinden

itibaren yapısı.

### 1.3. HİDRATASYON OLAYI

Çimentoyu oluşturan maddelerin su ile yaptıkları kimyasal reaksiyondan başka birsey olmayan hidratasyon olayının iki önemli özelliği vardır. Bunlardan birincisi şudur: Çimento klinker halinde iken yani öğütülmemiş iken su karşısında bir reaksiyon yapmaz. Çimentonun hidratasyon olayını yapabilmesi için gayetince bir şekilde öğütülmesi gereklidir. Bu durumda bile ilk zamanlarda hidratasyon içine katılan çimento miktarı toplam malzemenin yarısından az bulunmaktadır. Hidratasyon olayının ikinci özelliği bu olayın zamanın bir fonksiyonu olmasıdır. Bu özellik sayesinde hidratasyon yapan çimento miktarı zamanla beraber, yani çimentonun su ile temas sa geçtiği andan itibaren geçen zamanla beraber artar.

Hidratasyonun gelişmesi birçok faktöre bağlı bulunmakla beraber genel olarak senelerce devam eder. Bu ikinci özellik son derece önemli olup, çimentodaki çeşitli karakteristiklerin ve bu arada mukavemetin zamana bağlı olmasına ve bununla birlikte artmasına sebep olur. Hidratasyon hızının artması mukavemet artışının hızlanmasına yol açar. Hidratasyon bazı sebeplerden dolayı yavaşlarsa mukavemet artışında da aynı yavaşlama olur. Sonuçta, bağlayıcı maddelerin mukavemet kazanmasıyla hidratasyon olayının seyri arasında gayet yakın bağıntılar mevcuttur.

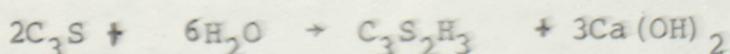
Klinkeri oluşturan karışık bileşiklerin, birbirinden bağımsız olarak reaksiyon yaptıkları bazı araştırmalara dayanarak kabul edilmiştir. Bu durum reaksiyonların ne şekilde yürüdüğü hakkında önemli bir kolaylık sağlamıştır. Fakat buna rağmen karışık bileşiklerin su ile yaptıkları reaksiyonun şekli üzerinde tam bir berraklığa varılamamıştır. Bugünkü araştırmacılar ellerindeki büyük imkanlar ( $X$  ışınları, elektronik mikroskop v.s) sayesinde çimentoların hidratasyonu konusunda büyük mesafeler katetmiş fakat birçok araştırmacının ortak kabul ettiği bir fikre varılamamıştır (5).

### 1.3.1. KALSİYUM SİLİKATLARIN HİDRATASYONU

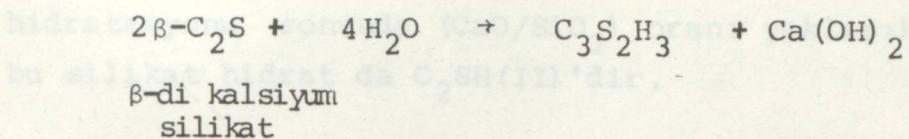
Çimentonun suyla reaksiyona girmesinden sonra 17 değişik türde C-S-H (Kalsiyum silikat hidrat) kristalleri oluşur (6).

Tri kalsiyum silikat ( $C_3S$ ) ve  $\beta$ -di kalsiyum silikat ( $\beta-C_2S$ ) birlikte çimentonun %70-85'ini oluştururlar ve sertleşmede önemli rol oynarlar (7).

$C_3S$  ve  $\beta-C_2S$ 'in su ile reaksiyonları şöyledir (8) :



Tri kalsiyum silikat	Hidrate kalsiyum silikat
----------------------------	--------------------------------



Serbest kirecin ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) oluşması, ki bu konuda kesin sonuca varılmıştır, şu iki bakımdan önemlidir. Bu madde su-da çözünebilmektedir. Bu bakımdan yapı devamlı su içinde bulunuyorsa, buradaki pasta  $\text{Ca(OH)}_2$ 'in devamlı bir şekilde çözünmesi sonunda gittikçe boşluklu bir hal alacak, uzun veya kısa bir süre sonra mukavemetin azalması ile parçalanacaktır. Diğer bir deyişle  $\text{Ca(OH)}_2$ 'in oluşması, çimentonun kimyasal mukavemetinin düşük olmasının veya istenildiği kadar büyük olmamasının en önemli sebeplerinden biridir. Serbest kirecin diğer bir mahzuru bunun mekanik mukavemetinin düşük olmasıdır. Şu halde  $\text{Ca(OH)}_2$  aynı zamanda çimentonun büyük bir mekanik mukaveme sahip olmasını da engellemektedir. Çimentoya asıl mukavemet kazandıran maddeler hidrate kalsiyum silikatlardır. Bu maddeler suda çözünmekte olsalar bile bu çözümme çok az olup pratikte önem taşımamaktadır.

Hidrate kalsiyum silikatların bileşimi üzerinde bütün araştırmalara ve çalışmalara karşın kesin sonuçlar elde edilememiştir. X ışınları ile yapılan analizlerde, hidratasyon yapan çimentonun reaksiyon ürününün doğal mineral olan TOBERMORIT'e ( $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}_5$ ) benzendiği görülür.

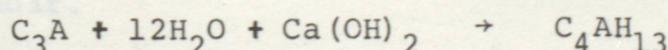
Kalsiyum silikatların hidratasyonu sonucu  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  sisteminin denge durumu söz konusu olabilir. Reaksiyon sonucu meydana gelen bileşimde ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) oranı, su içinde bulunan  $\text{CaO}$ 'in miktarı ile değişmektedir. Brunauer ve Greenberg oda sıcaklığında  $\text{C}_3\text{S}$ 'in hidratasyonu sonunda ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) oranını 1,5,  $\beta-\text{C}_2\text{S}$ 'in hidratasyonu sonunda ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) oranını ise 0,65 bulmuşlardır. Bu hidrate kalsiyum silikat tobermorite benzemekte ve Taylor'a göre CSH(I) ismiyle bilinmektedir. Taylor ve Van Bemst'in çalışmasına göre de  $\text{C}_3\text{S}$ 'in

hidratasyonu sonunda  $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$  oranı yaklaşık 2 olursa bu silikat hidrat da  $\text{C}_2\text{SH}(\text{II})$ 'dir.

$\text{C}_3\text{S}$  ve  $\text{C}_2\text{S}$ 'ın hidratasyonlarında aynı maddeler elde edilmesine rağmen bu iki maddenin su ile yaptıkları reaksiyonlarda şu farklar bulunmaktadır: Birincisi aynı cins hidrate kalsiyum silikat elde ediliyorsa da  $\text{C}_3\text{S}$ 'in hidratasyonunda,  $\text{C}_2\text{S}$ 'in hidratasyonuna göre daha fazla kireç oluşmaktadır. Reaksiyonlarda ikinci fark  $\text{C}_3\text{S}$ 'in hidratasyonunun, diğerinden çok daha hızlı bir şekilde cereyan etmesidir. Ayrıca hidrate silikatların iki şekilde olduğu da yapılarının incelenmesiyle anlaşılmıştır. Bunlardan biri iğne şeklinde kristaller, diğeri yumak halinde bulunan kristallerdir. İğne şeklinde olanların içinde  $\text{C}_2\text{SH}(\text{II})$  ve  $\text{CSH}(\text{I})$  hidrate silikatlarının çeşitli türleri vardır. Yumak halindeki kristallerin arasında ise  $\text{C}_2\text{SH}(\text{II})$ 'nin bazı türleri yer almaktadır (5, 9, 10, 11).

### 1.3.2. KALSIYUM ALÜMINATLARIN HİDRATASYONU

$\text{C}_3\text{A}$ 'nın su ile reaksiyonunda hekzagonal ve kübik hidratlar oluşur (8) :



Tri  
kalsiyum  
alüminat

Hidrate tetra  
kalsiyum alüminat(hekzagonal)

$\text{C}_3\text{AH}_6$  (kararlı ürün)

Hidrate tri kalsiyum  
alüminat (kübik)

Çimentonun prizini ayarlayan alçının bulunduğu ortam-daki reaksiyon önemlidir. Reaksiyon ürünü etringittir, zamanla monosülfata dönüşür.

$C_3A + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 25H_2O \rightarrow C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$

Tri kalsiyum alüminat Etringit  
alüminateye sebep olur.

$C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O + 2C_3A + 5H_2O \rightarrow 3(C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O)$

Monosülfat

Çimentonun hidrasyon reaksiyonlarının zamana bağlı sıcaklık değişimi incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre hidrasyonun ilk 50-60 dakikası içinde max. sıcaklığa ulaşıldığı sırada etringit oluşumu görülmüştür. Hidrasyonun devamındaki ilk günler içinde tekrar sıcaklık yükselişiyle etringit, monosülfat dönüşür. Etringit, genellikle  $C_3A$ 'nın yüzeyinde bulunur. Bunun oluşumu için yeterli sülfat iyonları bulunmazsa hidrate kalsiyum alüminat(C-A-H) oluşumu ani prize neden olabilir.

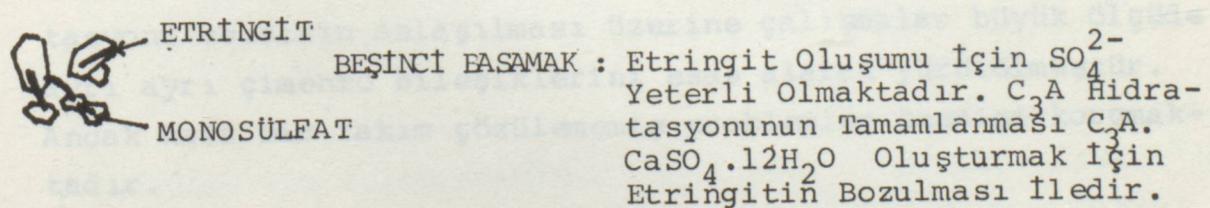
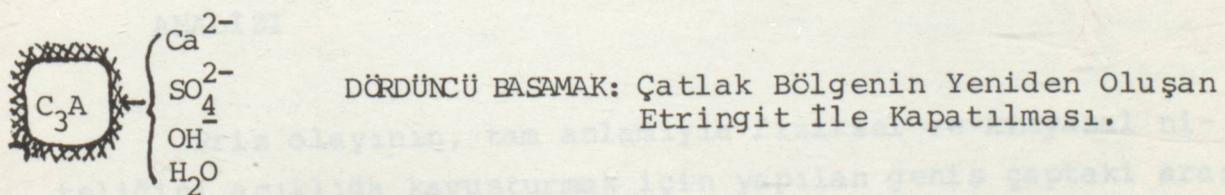
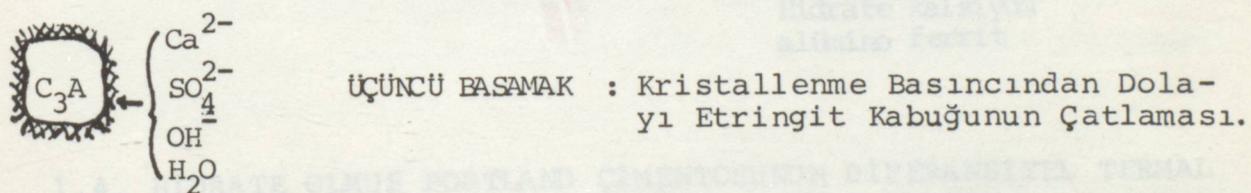
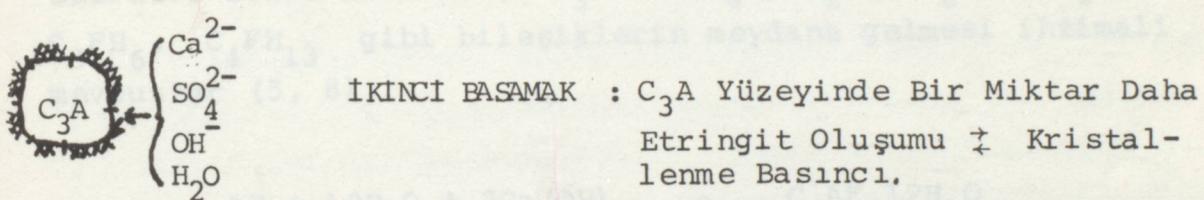
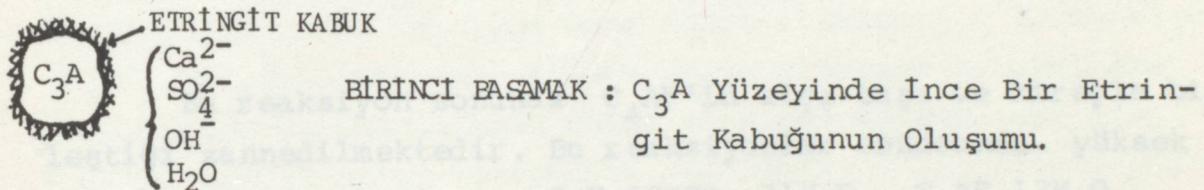
Algılı ortamda  $C_3A$ 'nın hidrasyonunda reaksiyon hızı, gerekli iyon türleri, likit fazdaki varlığına, çimento bileşiklerinin çözünürlüğüne, karıştırma işlemeye, katkı maddesi-ne bağlıdır.

Locher ve arkadaşları çimento hidrasyonunun ilk aşamalarında  $C_3A$ 'nın davranışlarına ilişkin sonuçları "Jelifikasiyon Mekanizması", ile açıklamışlardır. Çimentonun prizi  $C_3A$  ile  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 'nın hidrasyon ürünü olan ince taneli tabaka oluşturan etringit ile başlar. Bu tabaka çimento taneciklerinin hareketliliğini engellemey ve zamanla Şekil 1.3.2.1.'de görüldüğü gibi uzun iğne şeklindeki kristalleri meydana getirir.

Normal prizde, çimento su ile karıştıktan sonraki birkaç dakikada çözünen  $C_3A$  ile çözeltideki  $SO_4^{2-}$  iyonlarının

molariteleri eşit olmalıdır. Eğer çözeltide  $\text{SO}_4^{2-}$  eksikse, alüminat hidratlar oluşur, monosülfatlar oluşamaz. Çözeltideki  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarının fazlalığı ise sekonder alçının çökmesine neden olur. Bunların tümü kaba kristaller olup zamanız sertleşmeye sebep olur.

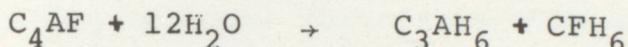
Spiering ve Stein'e göre, genellikle alkaliler çimentonun hidrasyonunu hızlandırır ve ilk dayanımını (3-7 gün) yükseltir. Alkaliler özellikle  $\text{C}_3\text{A}$ 'nın erken hidrasyonuna neden olur (12).



ŞEKİL'1.3.2.1.  $\text{C}_3\text{A}$ -sülfat etkileşmelerinden doğan priz gecikmelerinin şematik görünüşü.

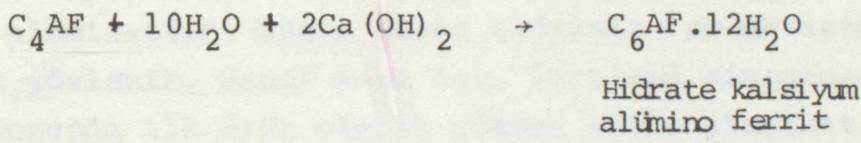
### 1.3.3. TETRA KALSIYUM ALÜMİNO FERRİTİN HİDRATASYONU

$C_4AF$  karışık bileşiminin hidratasyonu  $C_3A$ 'nınki kadar olmamakla beraber oldukça hızlı gelişen bir reaksiyondur.



Tetra kal-	Hidrate tri	Hidrate
siyum alü-	kalsiyum	kalsiyum
mino ferrit	alüminat	ferrit

Bu reaksiyon sonunda  $C_4AF$ 'in alçı taşı ve kireçle birleştiği zannedilmektedir. Bu reaksiyonlar sonucunda yüksek sülfatlı sülfo-alüminat,  $C_3F \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ ,  $C_6AF \cdot 12H_2O$ ,  $C_3FH_6$ ,  $C_4FH_{13}$  gibi bileşiklerin meydana gelmesi ihtimali mevcuttur (5, 8).



### 1.4. HİDRATE OLMUŞ PORTLAND ÇİMENTOSUNUN DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZİ

Priz olayının, tam anlamıyla fiziksel ve kimyasal niteliğini açığa kavuşturmak için yapılan geniş çaptaki araştırmalar hala devam etmektedir. Portland çimentosunun hidratasyonu esasının anlaşılması üzerine çalışmalar büyük ölçüde ayrı ayrı çimento bileşiklerini esas alarak yürütülmüştür. Ancak hala bir takım çözülememiş problemler önemini korumaktadır.

Portland çimentosuna %4-5 oranında alçı taşı ilave edilerek düzenli bir reaksiyon olması sağlanır. İnce öğütülmüş

klinkerin su ile reaksiyonuyla hekzagonal hidrate kalsiyum alüminatlardan  $C_2AH_x$  ve  $C_4AH_x$  oluşur ve bu zamanla kararlı bir alüminata yani kübik  $C_3AH_6$ 'a dönüşür.  $C_3S$  ve  $C_2S$  su ile çok daha yavaş bir reaksiyon yaparak hidrate kalsiyum silikatı meydana getirirler.  $C_4AF$  silikatlardan daha hızlı reaksiyona girer.

$C_3A$ 'ın başlangıç reaksiyonu alçı taşı ile geciktirilir. Alçılı Portland çimentosu pastaları  $C_3A$  ile reaksiyon yaparak kalsiyum tri sülfo alüminat (Etringit;  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ ) ve kalsiyum mono sülfo alüminatı ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ) oluşturur. Yüksek sülfo alüminat kristalleri iğnecikler halinde, düşük sülfo alüminat kristalleri ise hekzagonal levhalar halindedir (13, 14).

Portland çimentosunun hidratasyonu sırasında ilk olarak şekillenen sülfo alüminat tipleri üzerinde tartışmalar vardır. Denge şartlarında kalıcı olarak şekillenen yüksek sülfo alüminattır. Düşük sülfo alüminat ise metastabil ürün olarak gözlenir. Genel kanı ise, Portland çimentosunun hidratasyonunda ilk ürün olarak yüksek sülfo alüminat oluşmaktadır (15, 16).

Her ne kadar kübik hidrate  $C_3AH_6$ , hidrate olmuş klinkerde teşhis edilmişse de, onun çimento pastasındaki varlığından yapılan denemelerde bahsedilmemiştir. Ayrıca az mikardaki sülfat iyonları  $C_3AH_6$ 'ın oluşmasını önler.

Çimentonun ferrit fazı hidratasyon ile kübik  $C_3FH_6$  ve hekzagonal  $C_4FH_{13}$  hidratlarını verir (17).

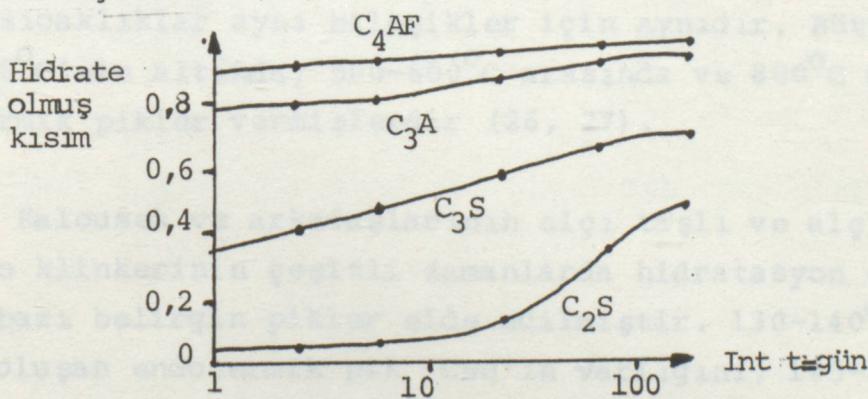
Hidrate kalsiyum silikatın tanınması X ışınları difraksiyonu ile kolay değildir. CSH(I) ve  $C_2SH$ (II)  $3,06 \text{ \AA}^\circ$  de şiddetli yansımaya gösterirler. Kalsit ve alitte aynı dalga boyunda yansımaya gösterdiklerinden incelemek güçtür.  $1.82 \text{ \AA}^\circ$  çizgisi tobermorit için pastalarda rahatlıkla gözlenebilecek

durumda olmasına karşın bu demek değildir ki jel şeklinde dir. DTA ve TGA teknikleri yardımıyla da tobermorit jelin çimento pastalarında ana hidrate silikat olduğu görülmüş- tür (18, 19).

Tobermorit jeli daima  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve alkalilere birlikte bulunur. Taylor CSH jelin veya tobermorit jelin yaklaşık kompozisyonunu  $\text{C}_{1,7}\text{SH}_x$  olarak vermektedir. Jel düşük kristalleşibilme kabiliyetine sahip CSH(I)'den daha çok C<sub>2</sub>SH(II) özelliklerine yakındır (20).

Portland çimentosu hidrasyonunda kristalize kalsiyum hidroksit oldukça yüksek miktarda oluşur. Ana kaynağı  $\text{C}_3\text{S}$ 'tir. Muhtemelen kalsiyum hidroksit koloidal yapı şeklinde de bulunabilir. Sertleşen çimento pastası atmosferde  $\text{CO}_2$ 'i absorbe ederek  $\text{CaCO}_3$ 'ı verir.

Çimento bileşiklerinin su ile reaksiyona girme yönünden aktiflikleri, ilk beş gün içerisinde X ışınları difraksiyonuna göre şöyle sıralanabilir :  $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_4\text{AF} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_2\text{S}$ . Bu arada bir gün sonra sülfat  $\text{C}_3\text{A}$  ile önemli bir seviyeye kadar reaksiyon gösterdiğinde aktiflik sırası  $\text{C}_3\text{S} > \text{C}_3\text{A} > \text{C}_4\text{AF} > \text{C}_2\text{S}$  olur (21). Copeland ve Bragg değişik periyotlarda hidrate 4 ana fazın kısımlarını incelemiştir ve sonuçları Şekil 1.4.1.'de göstermişlerdir (22).



ŞEKİL 1.4.1. Saf bileşenlerin hidrasyon hızı.

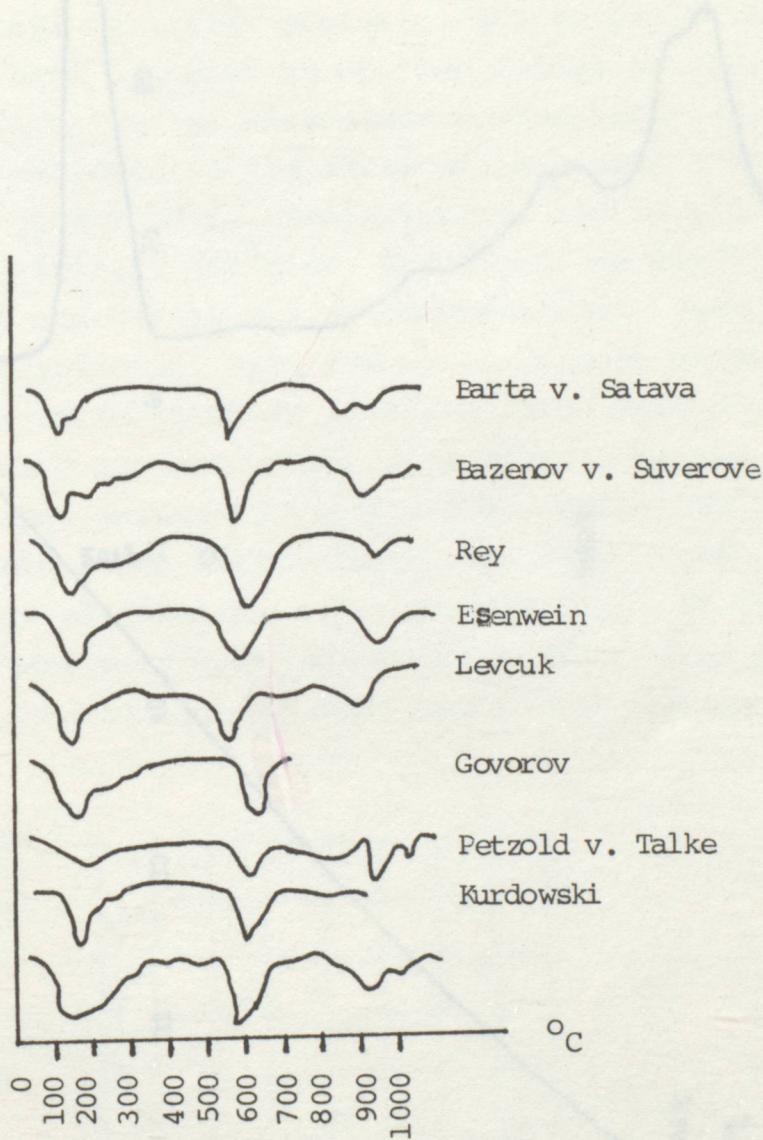
Portland çimentosunun hidrasyon çalışmaları çok karışiktır. Çünkü birkaç hidrasyon ürünü kendi bireysel fazında bulunur. Bunlar  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  ve alçılı demir fazıdır. Erken hidrasyonda bazı ürünler kolaylıkla tanınabilir. Bunlar hidrate kalsiyum silikatlar, hidrate düşük sülfo alüminatlar, hekzagonal hidro alüminatlar, düşük hidrate sülfo alüminatların  $C_4AH_{13}$  ile katı çözelti yaptığı bileşikler, yüksek sülfo alüminatlar,  $Ca(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ , kalsiyum karbo alüminatlar gibi ürünler ve benzer şekilde  $Al_2O_3$  ve  $Fe_2O_3$  içeren düşük ve yüksek sülfo alüminatlardır (23).

Lepingle 1941 yılında Portland çimentosu ve alüminli çimento gibi hidrolik bağlayıcıların incelenmesi için DTA metodunun kullanımını önermiştir. Kalousek, Davis ve Schmertz 1949 yılında ilk defa DTA aletinin Portland çimentosu hidrasyon ürünlerinin tanınmasında çok yararlı bir alet olduğunu göstermişlerdir. Termogramlar çizilerek hidrasyon ürünleri, hatalı priz,  $CO_2$ , sülfat ve klorür iyonlarının Portland çimentosuna etkileri, alkali oksitlerinin hidrasyondaki etkileri ve birçok araştırmalar DTA yardımıyla yapılmıştır (24, 25).

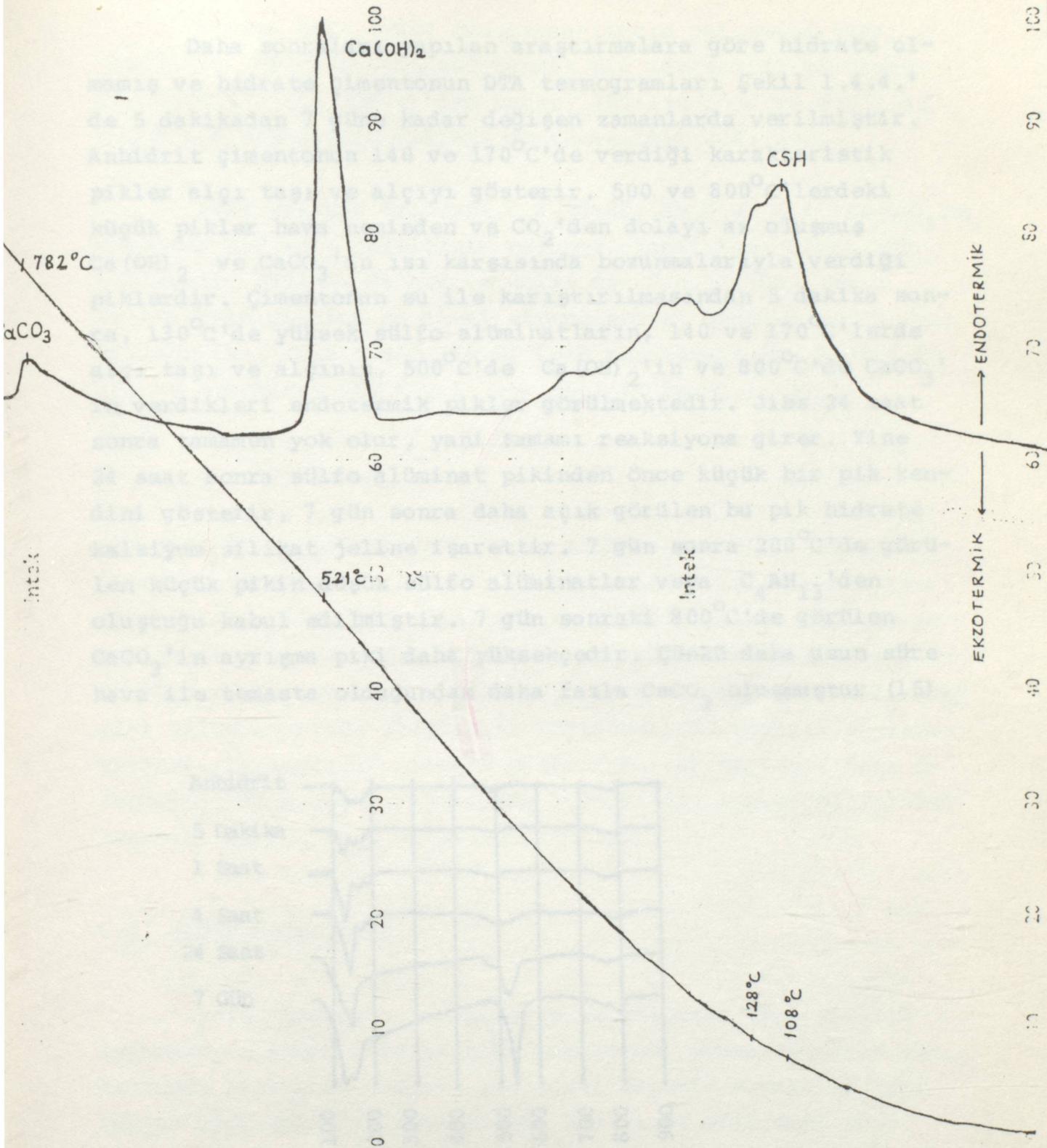
Bir çok araştırmacı Portland çimentosu için birbirine çok benzer termogramlar elde etmişlerdir. Şekil 1.4.2.'de görüldüğü gibi, aletin çizdiği grafiklerin piklerine karşı gelen sıcaklıklar aynı bileşikler için aynıdır. Bütün eğri 200°C'nin altında, 500-600°C arasında ve 800°C civarında endotermik pikler vermişlerdir (26, 27).

Kalousek ve arkadaşlarının alçı taşlı ve alçı taşsız çimento klinkerinin çeşitli zamanlarda hidrasyon çalışmasıyla bazı belirgin pikler elde edilmiştir. 130-140°C civarında oluşan endotermik pik CSH'ın varlığını, 195-200°C civarında oluşan endotermik pik  $C_4AH_{13}$ 'e yaklaşan katı partiküllerin varlığını, 315-330°C civarındaki endotermik pik  $C_3AH_6$ 'nın olabileceğini, 415-430°C'de oluşan endotermik pik

$Mg(OH)_2$ 'in dehidratasyonunu,  $515-590^{\circ}C$ 'deki endotermik pik  
 $Ca(OH)_2$ 'in varlığını,  $800-900^{\circ}C$ 'deki endotermik pik ise  $CaCO_3$ '  
in varlığını gösterir (25).

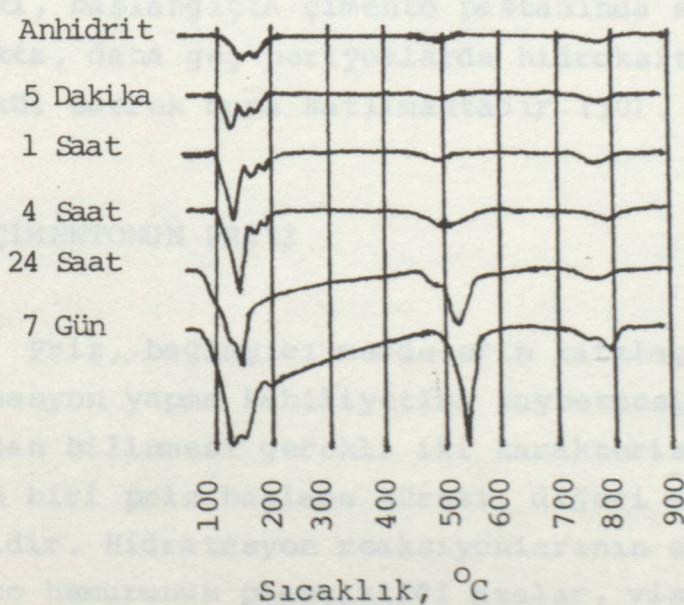


ŞEKİL 1.4.2. Portland çimentosu DTA termogramları.



ŞEKLİ 1.4.3. Su/çimento oranı 0,5, bakım zamanı 3 ay olan Portland çimentosu pasta-sının DTA eğrisi (27).

Daha sonraları yapılan araştırmalara göre hidrate olmamış ve hidrate çimentonun DTA termogramları Şekil 1.4.4.'de 5 dakikadan 7 güne kadar değişen zamanlarda verilmiştir. Anhidrit çimentonun 140 ve  $170^{\circ}\text{C}$ 'de verdiği karakteristik pikler alçı taşı ve alçayı gösterir. 500 ve  $800^{\circ}\text{C}$ 'lerdeki küçük pikler hava neminden ve  $\text{CO}_2$ 'den dolayı az oluşmuş  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve  $\text{CaCO}_3$ 'in ısı karşısında bozunmalarıyla verdiği piklerdir. Çimentonun su ile karıştırılmasından 5 dakika sonra,  $130^{\circ}\text{C}$ 'de yüksek sülfo alüminatların, 140 ve  $170^{\circ}\text{C}$ 'lerde alçı taşı ve alçının,  $500^{\circ}\text{C}$ 'de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in ve  $800^{\circ}\text{C}$ 'de  $\text{CaCO}_3$ 'in verdikleri endotermik pikler görülmektedir. Jibs 24 saat sonra tamamen yok olur, yani tamamı reaksiyona girer. Yine 24 saat sonra sülfo alüminat pikinden önce küçük bir pik kendini gösterir, 7 gün sonra daha açık görülen bu pik hidrate kalsiyum silikat jeline işaretettir. 7 gün sonra  $200^{\circ}\text{C}$ 'de görülen küçük pikin düşük sülfo alüminatlar veya  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ 'den olduğu kabul edilmiştir. 7 gün sonraki  $800^{\circ}\text{C}$ 'de görülen  $\text{CaCO}_3$ 'in ayrışma piki daha yüksekçedir. Çünkü daha uzun süre hava ile temasta olduğundan daha fazla  $\text{CaCO}_3$  oluşmuştur (16).



ŞEKİL 1.4.4. Hidrate Portland çimentosunun değişik zamanlarda DTA eğrileri.

Ayrıca bazı diğer araştırmacıların çalışmalarıyla CSH(I)'in 160-165°C'de endotermik pik gösterdiği görülmüşdür.  $C_2SH$ (II)'nin CSH(I)'den farkı 400-450°C'de ve 850°C'de küçük bir ekzotermik çıkıştı göstermesidir (28, 29).

1941 yılında Kalousek  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot XH_2O$  ve  $C_3A \cdot 3Ca(OH)_2 \cdot XH_2O$  arasında bir katı çözeltinin bulunma olasılığını ileri sürmüştür. 1944'de Flints ve Wells de  $C_3A \cdot 3Ca(OH)_2 \cdot XH_2O$  bileşiğinin oluştuşunu ileri sürmüştür. Midgley ve Rosaman ettringit fazı ( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot XH_2O$ ) için endotermik pik sıcaklığı (T) ve pik alanı ile ilgili bir bağıntı bulmuşlardır :

$$T = a + b \ln A$$

ile gösterilen bağıntıdaki a ve b birer sabittir. Hidrate çimento pastasında 1, 7, 14, 28 gün ve 3, 6 aylık zaman periyotlarında 136, 144, 149, 152 ve 156°C'ye kadar değişen sıcaklık farklılıklarının bulunması, ortamda ettringitle birlikte  $C_3F \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ,  $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$  veya  $\beta-C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$  gibi bileşiklerinde oluşmasına bağlanabilir. Sonuçta söylenebilirki, başlangıçta çimento pastasında saf ettringit fazı oluşmakta, daha geç periyotlarda hidroksitli benzer bileşikler teşekkül ederek buna katılmaktadır (30).

### 1.5. ÇİMENTONUN PRİZİ

Priz, bağlayıcı maddelerin katılması veya plastik deformasyon yapma kabiliyetini kaybetmesi demektir. Priz bakımından bilinmesi gereklili iki karakteristik vardır ki bunlardan biri priz başlama süresi, diğerinin de priz sona erme süresidir. Hidratasyon reaksiyonlarının zamanla ilerlemesiyle çimento hamurunun plastikliği azalır, viskozitesi artar. Buna prizin başlaması denir. Hamurun plastikliğini tamamen kaybetmesi ile priz sona erer. Portland çimentosunun priz başlama süresi 1-4 saat, priz sona erme süresi 1-10 saat

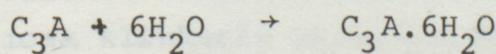
arasındadır. Priz olayı farklı iki teori ile açıklanmıştır:

Kristalleşme teorisi : 1887'de Le Chatelier tarafından ileri sürülmüştür. Buna göre anhidr bileşenler kısmen erir ve doymuş eriyik oluşturur. Oluşan hidrate ürünlerin suda çözünürlükleri az olduğundan çözeltiden çökerek kristalleşirler. Reaksiyon geri kalan anhidr bileşenler eriyinceye kadar devam eder ve hamurun prizi ile sona erer.

Kolloidal teori : 1893'te W.Michaelis tarafından ortaya konulmuştur. Bu teoriye göre de çimento su ile karışınca erime olayı meydana gelir. Sonuçta çimento taneleri şişerek kireç bakımından zengin bir eriyik oluşur. Bu eriyik silikatları kalsiyum silikat hidrat jeli haline getirir ve zamanla geçirimsiz hal alır. Jel tabakası çimento taneciklerinin etrafını sarar ve jeldeki su taneciğinin iç kısmına doğru reaksiyonun ilerlemesini sağlar. Böylece çimento taneciklerinin etrafını saran jel katmanı büyüterek sürekli bir katı yapı oluşmasına ve bu da prize neden olur (5, 31).

#### 1.5.1. ALÇI TAŞI VE PRİZE ETKİSİ

Alçı taşı ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), dihidrat yapıya sahiptir. Portland çimentosu klinkerine, çimento türüne bağlı olarak değişik oranlarda katılır. Çimento dejirmeninde klinkerle birlikte ögütülür. Alçı, çimento prizinde regülatör ödevi görür. Jips ile  $\text{C}_3\text{A}$  arasındaki reaksiyon sonucu çözünmeyen kalsiyum tri sülfo alüminat ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ) oluşur. Metastabil  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 'dan daha sonra kübik kristal yapıda stabl hidrate tri kalsiyum alüminat meydana gelir (4).



Çimento klinkerine katılan alçı miktarı  $\text{SO}_3$  ile belirlenmiştir. B.S.12: 1958'e göre :

$C_3A$  %7 ise max.  $SO_3$  : %2,5

$C_3A$  %7'den fazla ise max.  $SO_3$  : %3 olmalıdır.

Bu miktarların üstündeki  $SO_3$  yüzdeleri zararlı sonuçlar verebilir. Çünkü prizden sonra kalsiyum tri sülfo alüminat oluşumu devam ederek istenmeyen genleşmelere neden olur (31).

#### 1.5.2. NORMAL PRİZ

Çimento hamurunun su ile reaksiyonu sonunda başlangıçtaki viskozitesinin artarak rijit duruma gelmesine çimento-nun prizi denir. Priz olayına çimento kompleks bileşenlerinden  $C_3A$  ve  $C_3S$ 'in hidratasyon reaksiyonları neden olur. Prizin gelişmesinde, hamur bileşiklerinin karşılıklı koagülasyonu ve çimento taneciklerinin etrafını çeviren filmin gelişerek kristal ürünlerin hızlı bir şekilde oluşumu rol oynar.

Priz esnasında, çimento hamurunda sıcaklık değişiklikleri görülür. Priz başlangıcında sıcaklık hızlı şekilde yükselir, priz sonunda max. sıcaklığı ulaşır.

#### 1.5.3. YALANCI DONMA (FOS PRİZ)

Çimentonun ilk dakikalarda su ile karıştırıldığında anormal bir şekilde donarak geçici olarak sertleşmesine yalancı priz denir. Su ilave etmeden hamur, birkaç dakika karıştırılırsa plastikliğini yeniden kazanır.

Yalancı donmanın nedeni, çimento üretimi esnasında alçının sıcak klinkerle birlikte öğütülmesi veya çimento dejirmeninde sıcaklığın fazla olması nedeniyle alçı taşının dehidratasyona uğrayarak  $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$  veya  $CaSO_4$ 'a dönüşmesidir.

Çimento su ile karıştırıldığında alçı taşı kaybettiği bu suyu yeniden kazanır ve hamurun geçici olarak bir süre donmasına neden olur.

Yalancı donmanın bir diğer nedeni de çimento ile alkali lerin birleşmesidir.  $C_3S$ ,  $C_2S$  v.s.'nin hidrasyonundan oluşan  $Ca(OH)_2$  depolama sırasında oluşan alkali karbonat larla birleşerek hamurun rijitleşmesine neden olur (4).

#### 1.5.4. ÇIMENTO PASTASI ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATKILAR

Çimento suyla karıştırıldıktan birkaç dak. sonra alüminat larla sülfat arasındaki reaksiyon sonucu oluşan etringiti etkilemek veya değiştirmek zordur. Ancak katkılarla bundan sonraki reaksiyonların süresi kısaltılır veya uzatılabilir. Etringit oluşumundaki artış X işinları analizinden ve suda çözünen sülfatların hızlı bir şekilde azalmasından anlaşılmaktadır.

##### 1.5.4.1. PRİZ GECİKTİRİCİLER

Priz başlama süresi bakımından gereken şart, pastanın nakledilmesi, kalıba dökülmesi ve yerleştirilmesi için geçen toplam zamanın bu süreyi hiç bir vakit aşmamasıdır. Eğer yerleştirme için geçen zaman priz başlama süresinden fazla olursa bu durumda yerine yerleştirilmiş pastada bulunan çimento nun bir kısmı priz yapmış olmakla bağlayıcılık özelliğini kaybetmiş olacak ve bu yüzden pastanın mukavemetinin düşmesine neden olacaktır. Çimentonun priz süresi bu şartı yerine getirmiyorsa bazı tedbirlerle bu süreyi uzatmak gerekecektir.

Başka bir deyişle prizi geciktirmek gerekecektir. Bir çimentonun normal priz sürelerini değiştirmek için en çok başvurulan tedbir bazı katkı maddeleri kullanmaktadır.

Priz geciktiriciler genel olarak iki kısımda incelenirler :

A) Non-İyonik priz geciktirici maddeler : Şeker, polisakkaritler, dekstrin, suda çözünen çinko tuzları, suda çözünen selülozdan türemiş maddeler yani karbonhidratlar, suda çözünen silikon türevleri, suda çözünen boratlar ve diğerleridir.

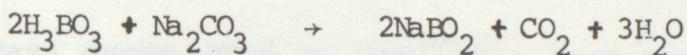
B) İyonik priz geciktiriciler : Pratikte çimento partiküllerinin yüzeylerinde aktif kısımlar meydana getiren ve su ile çimentonun reaksiyonunu geciktiren grupları içeren maddelerdir. 4 grupta incelenirler :

- 1- Ligno sülfonik asid veya Ca, Mg,  $\text{NH}_4$  tuzları,
- 2- (1)den türetilmiş bileşikler,
- 3- Glikon asidi gibi hidroksilli karboksilli asid veya Na, Ca tuzları, tri etanol aminin tuzları,
- 4- (3)den türetilmiş değişik bileşikler.

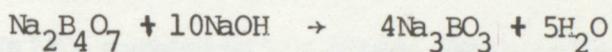
1. grup maddeler genellikle küçük miktarlarda (%2-3) havanın da çimento bünyesine girmesini sağlayan priz geciktiricilerdir. Buna karşın 3.grup pastaya hava girişi almadan prizi geciktirir (32, 33).

Bor ve bileşikleri, priz geciktirici birkaç maddeden biridir. P.Rohland, borik asidin priz geciktirici etkisini saptayan ilk çalışmayı yapmıştır. Rohland borik asidi klinke re de katarak, gecikme olayını izlemiştir. H.E.Vivian, J.H. Taplin de borik asit üzerinde aynı çalışmaları yapmışlardır. Taplin  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (borik asit) yerine  $\text{B}_2\text{O}_3$  kullanmıştır. Portland çimentosuna %1  $\text{B}_2\text{O}_3$  katıldığında, priz başlangıcında kısalma, priz sonunda uzama görülmüştür. Aynı çimentoya %2  $\text{B}_2\text{O}_3$  katıldığında priz gecikmiştir. Priz geciktirmek için kullanılan bor bileşikleri şunlardır :

- 1- Borik asit ( $H_3BO_3$ ) ,
- 2- Boraks ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) ,
- 3- Na-(m)-borat ( $NaBO_2$ ) borik asit ve  $Na_2CO_3$  karışımı,  
 $900^{\circ}C$ 'ye kadar birkaç kez ısıtılarak elde edilir.



- 4- Na-(o)-borat ( $Na_3BO_3$ ) ,



Katkılar bora eşdeğer miktarda karma suyuna katıldığında  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  ve Na-m-borat aynı etkiyi verse de Na-o-borat da farklı durum gözlenmiştir. Bunun nedeni kullanılan bileşiklerin Na/B oranının değişik değişik oluşundan dolayı karma suyunun pH'ının farklılığıdır. Çeşitli Türk çimentoları üzerinde boraksın priz süresine etkisi incelendiğinde etkinin çok kararsız olduğu görülmüştür. %0,1'den az boraks katıldığında priz süresinde değişiklik görülmemiştir. Geciktiricilerin her tip çimentoya aynı miktarda uygulanması doğru değildir. %0,3  $H_3BO_3$  ilavesinde etringit oluşumu ve  $SO_3$  reaksiyonu gecikir. Borik asidin değişik konsantrasyonlarda mukavemeti etkisi de araştırılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır (34, 35).

Şekerin geciktirici olarak etkisi büyük ölçüde miktarına bağlı olup geçmişteki değişik deney sonuçları tartışma konusudur. %0,05 oranında katılan şeker pastanın prizini 4 saat kadar geciktirmiştir. Bununla beraber şekerin etkisi çimentonun kimyasal bileşimine de bağlıdır. %0,2-1 oranında kullanılan şeker çimentonun priz yapmasını önler. Priz müdürü geciktirici olarak kontrollü kullanılan şeker pastanın mukavemetini şiddetle azaltmıştır. Fakat 7 günden sonra mukavemet, hiçbir geciktirici madde katılmamış pastaya göre, yüzde birkaç oranında artmıştır, bunun nedeni geciktirilmiş

priz olayının daha yoğun bir jel meydana getirmiştir olmasındandır (32, 33).

#### 1.5.4.2. PRİZ HİZLANDIRICILAR

Bazı durumlarda ve özellikle kısa zamanda büyük mukavemet elde edilmek istendiğinde prizi hızlandırmak yoluna gidilir.

Katkı maddeleri içinde yapı işlerinde en çok kullanılan kalsiyum klorürdür.  $\text{CaCl}_2$  katılmış çimento acele onarım işlerinde ve düşük sıcaklıklarda  $\text{NaCl}$  gibi donmaya karşı koruyucu tuz olarak kullanılır.  $\text{CaCl}_2$  su ile karışmadan birkaç saat sonra açığa çıkan serbest ısiyi arttırır ve  $\text{C}_3\text{S}$  ile  $\text{C}_2\text{S}$ 'in hidratasyon reaksiyonlarında hızlandırıcı bir katalitik etki yapar. Kalsiyum klorürün suda çözülmesiyle ortamın alkaliliği azalır, bu ise silikatların hidratasyonunu hızlandırır. Aynı zamanda  $\text{C}_3\text{A}$ 'nın hidratasyonu ile bir dereceye kadar geciktirilir, fakat çimentonun normal hidratasyonunda bir değişme olmaz.  $\text{CaCl}_2$ 'lu Portland çimentosunda mukavemet artışı 3-7 gün sonra  $71 \text{ kg/cm}^2$ 'yi bulur ve 28 gün sonra da bir miktar mukavemet artışı görülür. Kalsiyum klorür, genellikle priz olayını hızlandırır ve ağırlıkça çimentoya %1-2 oranında katılır. Fazlası bazı hallerde fos priz hadisesine neden olur.  $\text{CaCl}_2$ 'ün priz süresine etkisi hakkında Çizelge 1.5.4.2.1. bir fikir verebilir. Kalsiyum klorürün karıştırılmadaki dağılımı her tarafta aynı olmalıdır, en iyi dağılım önce suda çözündükten sonra çimento ile karıştırılarak sağlanır. Kalsiyum klorürün pastalarda kullanılması bir ölçüde dayanıklılığa olumsuz etki edebilir. Örneğin, sülfat iyonlarının tesirine karşı  $\text{CaCl}_2$  katılmış pastanın direnci azalmıştır.  $\text{CaCl}_2$ 'ün diğer arzulanmayan etkisi, kuru şartlar altında hacimce daralmayı %10-15 oranında arttırmasıdır. Ayrıca  $\text{CaCl}_2$ 'ün korozyonlada olumsuz olarak ilişkisi bulunmaktadır (36, 37).

ÇİZELGE 1.5.4.2.1.  $\text{CaCl}_2$ 'ün priz süresi üzerine etkisi.

% $\text{CaCl}_2$ (Çim.miktarına göre)	Priz hızlanması(dak.)
0,1	25
0,3	15
0,5	45
1,0	85

NaCl de  $\text{CaCl}_2$ 'e benzer şekilde fakat daha az etkili olan priz hızlandırıcılarındandır. Fakat mukavemet üzerine olumsuz yöndeki etkisi sebebiyle kullanılması sınırlı durumlar dışında uygun görülmemiştir.

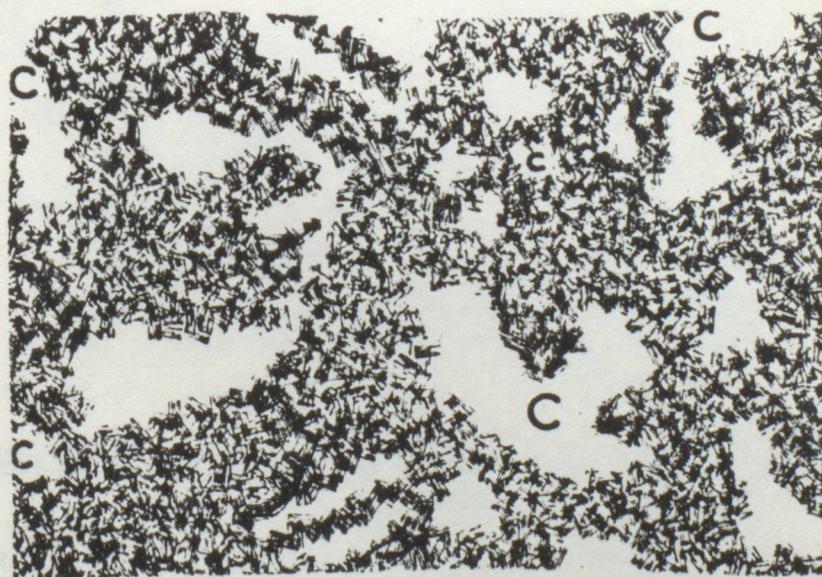
Alkali karbonatlar ve  $\text{CO}_2$  %1-2 oranında priz olayı başlangıç süresine kuvvetle etkiler. Amonyum karbonat daha az etkindir. Bunun yanında bi karbonatlar geciktirici rol oynarlar. Klorür tuzlarından alüminyum klorür ve magnezyum klorür hızlandırıcı olarak priz olayına etki ederler. Baryum ve stronsiyum klorürleri hafif hızlandırıcıdır. Amonyumun, demir(2) ve demir(3)'in kobaltın klorürleri %2 oranı kadar cimentoya priz geciktirici, daha fazla miktarları için hızlandırıcı olarak etki ederler. Sodyum ve potasyum hidroksitler ve yüksek konsantrasyonlardaki sodyum silikat da prizi hızlandırır (38).

#### 1.6. ÇİMENTONUN MUKAVEMETİ

Çimentonun sertleşmesi veya mukavemet kazanması çeşitli şekillerde açıklanabilir. Bernal, X ışınları ile yapılan incelemelere dayanarak Le Chatelier'in teorisinden hareket ederek, bu olayı şu şekilde açıklamıştır. Katılışmış çimento çok ince tabaka ve yumaklar halinde bulunan hidrate kalsiyum

silikat kristallerinin meydana getirdiği ince bir örgüden ibarettir. Kristaller büyümeleri sonunda birbirine değerler. Birbirine değen kristaller, sistemlerinin benzer şekilde olması sebebiyle, aralarında katı reaksiyonları yaparak büyürler ve birbirleri ile kaynaşırlar veya birleşirler. Hidrasyon olayı ilerledikçe kaynak noktalarının sayısı ve mukavemeti artar. Bu da katılımış çimentonun mukavemetinin artmasına sebep olur. Kristallerin büyümesi çimento tanelerinin arasındaki boşlukları doldurur ve bunların hepsini birbirine bağlar. Fakat kristaller ne kadar büyürse büyüsün çimento taneleri arasında hiç bir zaman kaybolmayan, kapiler ve jel boşlukları meydana gelir.

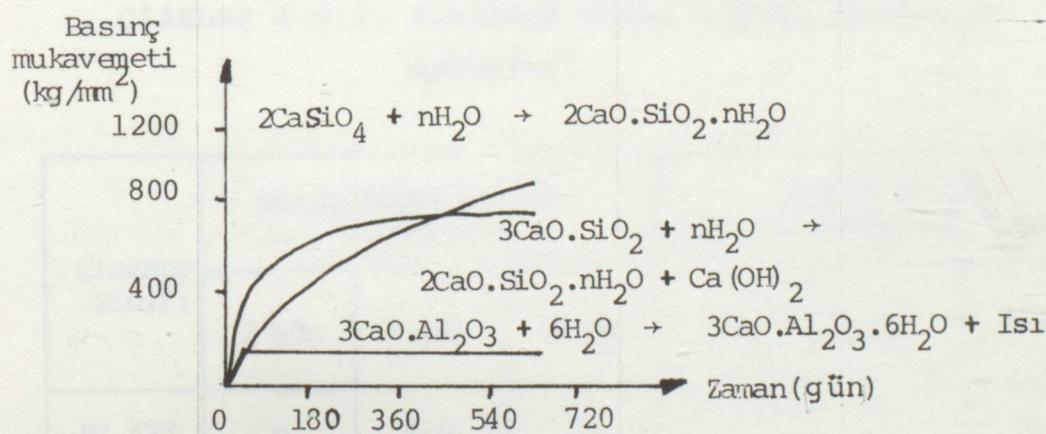
Sonuçta sertleşmiş bir Portland tipi çimentonun bünyesi jel karakterine sahip elemanlardan,  $\text{Ca(OH)}_2$  kristallerinden ve bunların arasında kalan jel (çok küçük boyutta) ve kapiler (küçük boyutta, C ile gösterilen) boşluklardan meydana gelmiştir (Şekil 1.6.1.). Hidrasyonun gelişmesi belli doğrultuda meydana gelen jel hacminin artmasına sebep olmakta ve bu durum bütün kütleyi oluşturan elemanların birbirine bağlanmasına sebep olmaktadır.



ŞEKİL 1.6.1. Sertleşmiş bir Portland çimentosunun bünyesi.

Sertleşmiş çimentonun böyle bir bünyeye sahip olması konusunda henüz tam bir görüş birliğine varılmamış ise de anlaşılmış olan bir nokta vardır ki o da bağlayıcı maddelein mukavemet kazanmasının hidrasyon olayının gelişmesi ile oluşmasıdır. Hidrasyon olayı ise zamanla değişmektedir. Başka bir deyişle, hidrasyona katılan çimento miktarı, çimento su ile teması geçtiği andan itibaren zamanla birlikte artmaktadır. Bu durumun bir sonucu olarak çimentoların mukavemeti zamanın artan bir fonksiyonudur denilebilir. Mukavemeteki artış ilk günlerde fazla olmakla beraber zaman ilerledikçe, artış hızı azalarak artmaya devam eder.

Çimentoda bulunan bileşenlerin sertleşme süreleri Şekil 1.6.2.'de görüldüğü gibi farklıdır.  $C_3S$  oldukça hızlı sertleşerek 30 günde alacağı son mukavemetin %70'ine ulaşır.  $C_2S$ 'ın sertleşmesi ise çok yavaş ilerler, 6 ay sonra son mukavemetin 2/3'üne erişir ve hidrasyon sırasında ısı açığa çıkar. Bir karışık bileşimin hidrasyon hızının büyük olması o bileşimin tamamen hidrasyonu sonunda meydana gelen cisim mukavemetinin büyük olmasını gerektirmez.



ŞEKİL 1.6.2. Çimento bileşenlerinin sertleşme süreleri.

Mukavemet dediğimiz bu mekanik özellik çimento kalitesinin tayininde de önemli yer tutar. Basınç, çekme ve eğilme mukavemeti olmak üzere üç çeşit mukavemet mevcuttur. Bunlardan

basınç mukavemeti daha çok kullanılan olup, sadece mukavemet olarak söz geçtiğinde basınç mukavemeti anlaşılır. Mukavemet büyük ölçüde karıştırma koşullarına, örneklerin hazırlanmasına, deneyin yapılış tarzına bağlıdır ve uygulandığı koşullarla birlikte mukavemet değerleri belirtilir. Mukavemet artışı basınç halinde 15 sene, çekme halinde 3 sene devam edebilir (4, 5, 39).

Portland çimentoları basınç mukavemetlerine ve katkılı olup olmadıklarına göre,

- 1- Portland çimentosu (325) : PÇ 325,
- 2- Katkılı Portland çimentosu (325) : KPÇ 325,
- 3- Portland çimentosu (400) : PÇ 400,
- 4- Portland çimentosu (500) : PÇ 500.

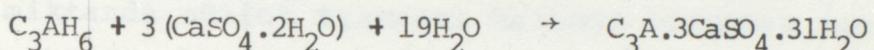
dört sınıfaya ayrılır. TS 19 'a göre bu dört çimentonun ortalaması mekanik mukavemetleri Çizelge 1.6.1'de verilen minumum değerlerin altına düşmemelidir (40).

**ÇİZELGE 1.6.1. Portland çimentosunun mukavemet değerleri.**

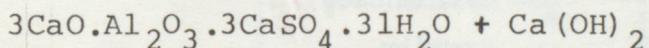
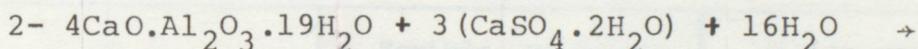
Çimento Sınıfı	Basınç Mukavemetleri (kg/cm <sup>2</sup> )			Eğilim Sonucu Çekme Mukavemetleri (kg/cm <sup>2</sup> )		
	2 gün	7 gün	28 gün	2 gün	7 gün	28 gün
PÇ 325	-	210	325	-	40	55
KPÇ 325	-	210	325	-	40	55
PÇ 400	200	315	400	40	55	65
PÇ 500	250	355	500	50	60	70

### 1.6.1. SÜLFATLI SULARIN ETKİSİ

Sülfatlı suların çimentoların üzerinde çok önemli zararlı etkileri vardır. Portland çimentosunda bulunan karışık bileşiklerden tri kalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) hidrasyon sonunda kararlı olan hidrate tri kalsiyum alüminatı ( $C_3AH_6$ ) meydana getirir. Bunun üzerine suda bulunan kalsiyum sülfatının etkisi ile aşağıdaki reaksiyon gereği etringit oluşur.



Ayrıca diğer sülfatlarda (soydum, potasyum, amonyum v.s. sülfatlar)  $Ca(OH)_2$  ile birleşerek kalsiyum sülfatı oda hidrate kalsiyum alüminat ile birleşerek etringiti oluşturur.



Meydana gelen etringitte 31 molekül suyun bulunması önemli bir hacim artmasına sebep olur. Bu artış da çimentonun kısa zamanda mukavemetinin azalmasına ve en sonunda parçalanmasına yol açar.

Normal Portland çimentolarının sülfatlı sulara karşı durumu içerdikleri bileşimlerin miktarları ile de önemli ölçüde değişiklikler göstermektedir. Bu olaya hidrate kalsiyum alüminat sebep olmaktadır. Bu madde daha doğrusu bunu meydana getiren  $C_3A$  çimento içinde ne kadar fazla bulunuyorsa etringit o kadar fazla oluşacak ve sülfatlı suyun zararlı etkiside o oranda artacaktır. Bu konuda birçok araştırmalar bu konuyu doğrulamıştır. Diğer karışık bileşimlerden sülfatlı

sulara karşı büyük dayanıklılığa sahip olan madde  $C_2S$ 'dir. Çünkü  $C_2S$ 'in hidrasyonu sonucunda daha az miktarda  $Ca(OH)_2$  oluşmaktadır.  $C_4AF$  ise  $C_3A$ 'ya göre sülfatlı sulara karşı daha dayanıklıdır. Sonuçta  $C_2S$ 'i çok miktarda  $C_3A$  ile  $C_4AF$ 'i az miktarda içeren Portland çimentolarının sülfatlı sulara karşı daha dayanıklı olması beklenmektedir.

Sülfatlı suların zararlı etkisinde rol oynayan başka bir faktör sülfatın konsantrasyon derecesidir. Çözeltinin fazla miktarda sülfat içermesi halinde oluşacak etringit miktarı da büyük olacak dolayısıyla çimento kısa sürede harap olacaktır. Çözeltide sülfat miktarının çok az olması ise herhangi bir zararlı etkiye neden olmayacağıdır. Bu konuda yapılmış olan çalışmalarda suların hareketli olması halinde, çözeltide çeşitli  $SO_4^{2-}$  miktarlarının etkime şekli Çizelge 1.6.1.1.'de gösterilmiştir.

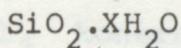
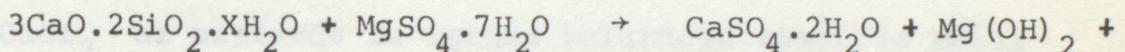
ÇİZELGE 1.6.1.1. Sülfat miktarının kritik değerleri.

Etkime şekli	Zeminde, su içinde çözünebilen $SO_4^{2-}$ miktarı	Sudaki $SO_4^{2-}$ miktarı
	%	g/l
Pratik olarak yok	0,00 - 0,10	0 - 0,15
Etkime var	0,10 - 0,20	0,15 - 1,00
Önemli	0,20 - 0,50	1,00 - 2,00
Şiddetli	0,5'den fazla	2,00'den fazla

Hareketli sular için verilen yukarıdaki değerleri durum sular halinde uygulamak doğru değildir. Çünkü bu halde sular yenilenmediğinden belirli miktar  $SO_4^{2-}$  çimento ile reaksiyon yaptığından olay gelişmeyecektir. Yapılmış olan bazı araştırmalara dayanarak Çizelge 1.6.1.1.'deki miktarları

%50 arttırmak suretiyle durgun sular için kullanabiliriz.

Sülfatlı suların zararlı etkisi sülfatın çeşidine de bağlıdır. Yukardaki değerler  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ve benzeri sülfatlara göre verilmiştir. Sülfatın  $\text{MgSO}_4$  şeklinde olması zararlı etkiyi hemen hemen iki misli artırdığını yapılan deneyler göstermektedir.



Sülfatların kritik değerlerinin değişebileceği, aşağıdaki hususlar gözönüne alınarak düşünülmelidir :

- Suyun buharlaşması ile sülfatın konsantrasyon derecesinde önemli artışlar olur. Bunun sonucunda genel olarak suların serbest yüzeye yakın kısımlarındaki sülfat miktarında belirli bir yükselme vardır. Bundan dolayı çimento pastasının serbest su yüzeyinin hemen altında kalan kısmı ile temas eden pasta sülfatların etkisinden daha fazla zarar görmeye müsaittir.

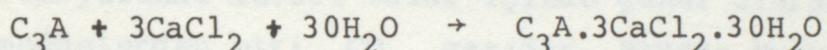
- Sülfatlı sular çimento pastasının içine girerek kapiler boşluklarda ilerleyerek yapının üst kısmına ulaşır. Buralarda suyun önemli miktarda buharlaşması sonunda sülfat konsantrasyonunda büyük bir artış meydana gelir. Bu nedenle başlangıçta zararlı bir etkiye sahip bulunmayan bir su kapilarite olayı sonunda pasta için tahrip edici bir nitelik kazanabilir.

- Suda sülfatdan başka klorürlerin bulunması sülfatların reaksiyonunda bir yavaşlamaya neden olması ile zararlı etkiyi önemli ölçüde azaltır (4, 5, 41).

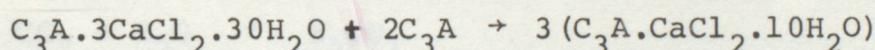
### 1.6.2. KLORÜRLERİN ETKİSİ

Klorürler sülfatlar kadar tehlikeli olmamakla beraber bazı türlerinin çimento pastaları üzerine zararlı etkileri vardır. Zararlı olabilen belli başlı klorürler şunlardır : Kalsiyum klorür, sodyum klorür, potasyum klorür, magnezyum klorür.

$\text{CaCl}_2$  az miktarda su içinde bulunduğu takdirde prizi çabuklaştırdığından mukavemet artışını hızlandırır. Buna karşın  $\text{CaCl}_2$  konsantrasyonu yüksek olan sular, çimentolar için zararlıdır. Bu zararlı etki kalsiyum tri kloro alüminat ve kalsiyum mono kloro alüminatın oluşmasından ileri gelebilir.



kalsiyum tri kloro alüminat



kalsiyum mono kloro alüminat

Oluşan kalsiyum tri kloro alüminat ettringit benzeridir ve aynı onun gibi yapısı iğne şeklindedir. Diğer tarafından  $\text{CaCl}_2$ 'lü çözelti karşısında  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in çözünme kabiliyetinin artmış olması çimentoların bu klorürden zarar görmesine neden olur.

$\text{MgCl}_2$ 'ün su içindeki konsantrasyonu %5-15 arasında olduğu zaman, çimentoyu devamlı bir şekilde tahrip eder.

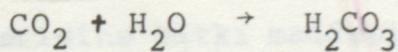
$\text{MgCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  asidini meydana getirerek, zararlı etkisini ortaya koyar. Bundan başka  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile reaksiyon yaparak  $\text{CaCl}_2$  meydana getirir. Bu da hızlı bir şekilde korrozyona neden olur.  $\text{MgCl}_2$  konsantrasyonu %1'in altına düşünce bu maddenin zararlı etkisi ortadan kalkar.

Düzenli klorürlerin ise çimentoya önemli bir zararlı etkileri yoktur. NaCl ve KCl hafif bir korrozyona, NH<sub>4</sub>Cl ise çimentoların ayrışımına neden olur (4, 42).

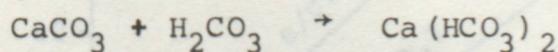
### 1.6.3. ÇEŞİTLİ SULARIN ETKİSİ

Saf sular çimentonun hidratasyonu sonucunda oluşan serbest kireci çözerek zararlı etkilerini gösterirler. Sular daha sonra hidrate tetra kalsiyum alüminatı, daha sonra hidrate silikatları çözmeye başlar. Fakat bu olay çok yavaş bir şekilde gelişmektedir. Bu yüzden gözönünde bulundurmaya gerek yoktur.

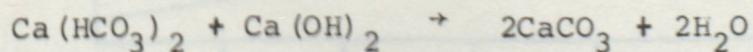
Yeryüzünde mevcut sular içinde genel olarak en çok bulunan maddelerden biri CO<sub>2</sub> gazıdır. Havada bulunan CO<sub>2</sub> gazını su kolaylıkla çözer. Suda CO<sub>2</sub>'in bulunması ile önce karbonik asit oluşur.



Düzenli taraftan suyun içinde bulunan bir miktar kireç (CaO) ve yine su içindeki CO<sub>2</sub> ile birleşerek CaCO<sub>3</sub> meydana gelir. CaCO<sub>3</sub> ile H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> arasındaki şu reaksiyona göre kalsiyum bikarbonat oluşur.



Oluşan Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çimentodaki Ca(OH)<sub>2</sub>'e tesir eder.



Eğer suda bulunan CO<sub>2</sub> miktarı küçük ise, bu reaksiyon oldukça sonra suda CO<sub>2</sub> kalmaz ve reaksiyon durur. Böylelikle

meydana gelen  $\text{CaCO}_3$  pastanın boşluklarını doldurarak yapıyı dış etkilere karşı daha dayanıklı hale sokar. Fakat  $\text{CO}_2$  miktarı fazla ise yukarıdaki reaksiyon tamamlandıktan sonra geriye kalan  $\text{CO}_2$ , aşağıdaki denklem gereğince  $\text{CaCO}_3$ 'a tesir eder.

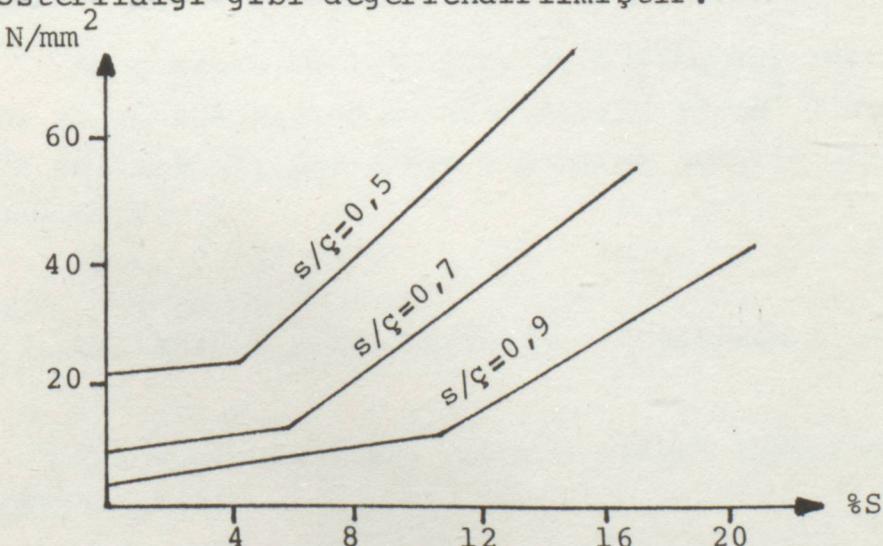


Böylelikle  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 'in oluşması ile pasta ayrışmaya başlar.

Bu açıklamaya göre  $\text{CO}_2$ 'in suda fazla miktarda bulunması Portland çimentosu pastasının tahrip olmasına yol açmaktadır.  $\text{CO}_2$  miktarının bu kritik değeri suda bulunan kireç miktarının bir fonksiyonu olarak değişmektedir (41).

#### 1.6.4. KÜKÜRDÜN ETKİSİ

Brown ve Baluch tarafından yapılmış bir çalışmada pasta içeresine katkı maddesi olarak konulmuş kükürdü mukavemeti incelenmiştir. Ve çalışmanın sonucu Şekil 1.6.4.1.'de gösterildiği gibi değerlendirilmiştir.



ŞEKİL 1.6.4.1. Kükürtlü çimento pastasında çeşitli su/çimento oranlarında mukavemet.

Kükürt oranı belli bir yüzdeye kadarken mukavemetteki artış miktarı az olmakta, sonra çok hızlı bir artış görülmektedir. Su/çimento oranı 0,5 olanörnekte %4 kükürt oranına kadar mukavemet artışı yavaş, %4'den sonra hızlı olmaktadır. Ve her iki durumda da artış lineerdir. Su/çimento oranı arttıkça aynı kükürt yüzdesindeki mukavemette azalma görülmektedir (43).

Malhotra tarafından yapılan bir çalışmada da pasta  $121^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta 24 saat bekletildikten sonra kükürtlü ortamda vakum altında 2 saat bekletilmiştir. Bu işlemlerden sonra 2 saatda çevre şartlarında bırakılıp mukavemet ölçümleri yapılmıştır. Mukavemet deneyleri sonucu pastanın mekanik ve elastik özelliklerinde çok belirgin yükselmeler olduğu saptanmıştır. Neden artış olduğunu kesinlikle açıklamamış olmalarına rağmen bu artışın pasta içerisindeki kılcal boşlukların kükürt tarafından doldurulmuş olabileceği sonucuna varmışlardır. Dolayısıyla kükürtlü pastaların kimyasal saldırlara uğrayacak ortamlarda kullanılmasını tavsiye etmişlerdir. Çünkü kükürt pasta içerisindeki boşlukları doldurup kimyasal reaksiyona girecek elementlerin yüzeylerini kapatarak reaksiyona girme şanslarını azaltmaktadır (44).

Su/çimento 15'te göre PC 121'de Portland cimento, 28 günlik basinc mukavemeti 3,5 Mpa'ya dayanmaktadır. Uzere nez ameyan bir konu muhtastır.

### 2.2.2. Kullanılan kaide Maddesinin Özellikleri

Çalışmalarde kullanılmış madde sırasıyla sırasıyla (%CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kultani, kalsit.

Geç miğren bir hizmet hizmeti de sağlıyor. İkinci maddesi eniniş potansiyelinden klor gazı geçirilmesi ile oluşur. Altıncı

~~Sırası rankte, kötü halede olabilecek~~

~~$S_2Cl_2$ 'nın Özellikleri~~

## 2. MATERİYAL VE YÖNTEM

### 2.1. DENEMENİN AMACI

Portland çimentosuna çimento miktarına göre belli oranlarda katkı maddesi ( $S_2Cl_2$ ) ilave edilmesiyle elde edilen hidrate çimento pastalarının sülfatlı sulara karşı kimyasal dayanıklılığını incelemek denemenin asıl amacını oluşturmaktadır.

### 2.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN MALZEMELER

#### 2.2.1. Kullanılan Portland Çimentosu

Çalışmaların yapıldığı Portland çimentosu Anadolu Çimento Fabrikaları Türk A.Ş.'den alınmıştır.

Bu çimento TS 19'a göre PC 325 (normal Portland çimento, 28 günlük basınç mukavemeti  $325 \text{ kg/cm}^2$ ) olup çalışmada kullanılmak üzere nem almayacak şekilde naylon torbaya konulmuştur.

#### 2.2.2. Kullanılan Katkı Maddesinin Özellikleri

Çalışmalarda katkı maddesi olarak kükürt klorür ( $S_2Cl_2$ ) kullanılmıştır.

Çok bilinen bir kükürt halojen bileşigidir. Bu madde erimiş kükürt içinden klor gazı geçirilmesiyle oluşur. Altın

sarısı renkte, kötü kokulu bir bileşiktir.

$S_2Cl_2$ 'ün özellikleri :  $S_2Cl_2$ , su ile yavaşça hidroliz edilir.

Ergime noktası	:	$-82^{\circ}C$ ,
Kaynama noktası	:	$138^{\circ}C$ ,
Yoğunluk	:	$1,7763 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ ,
Buharlaşma gizli ısısı	:	$64,6 \text{ (cal/g)}$ ,
$C_p$ (sıvı)	:	$0,22 \text{ (cal/g}^{\circ}\text{C)}$ ,
Formasyon ısisi	:	$-106 \text{ (cal/g)}$ ,
( $18^{\circ}C$ 'de sıvı)		
Yüzey gerilim	:	$40,78 \text{ (dyn/cm)}$ ,
( $22^{\circ}C$ 'de )		
Viskozite	:	$2,015 \text{ (cp)}$ .
( $18^{\circ}C$ 'de)		

$S_2Cl_2$ 'ün buharlaşma basıncı aşağıdaki formülden elde edilir.

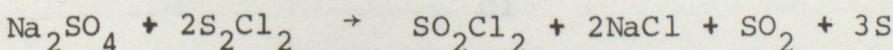
$$\log P = 7,4550 - 1880,1/T \quad T = {}^{\circ}\text{K}$$

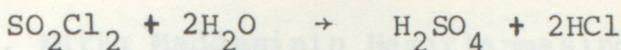
Oda sıcaklığında oldukça kararlıdır.  $300^{\circ}\text{C}$ 'ın üzerinde ayrışma başlar.



Oda sıcaklığında  $S_2Cl_2$  yanmaz fakat çözülmenin başladığı sıcaklıklardan sonra kükürt yanarak  $SO_2$ ,  $SO_3$  ve klor şeklini alır.

$S_2Cl_2$  ile ısıtılan sülfatlar sülfiril klorür şecline dönüşür.



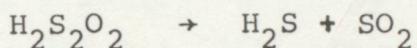


Oda sıcaklığında  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  su ile yavaşça hidroliz edilir. Yüksek sıcaklıkta daha hızlı hidroliz olur. Buhar halinde hidrolizi ise oldukça yavaştır.

Sıcaklığı  $125-130^\circ\text{C}$  olsak şakilde



Böylece oluşan tiyosülfit asidi kolayca parçalanarak ;



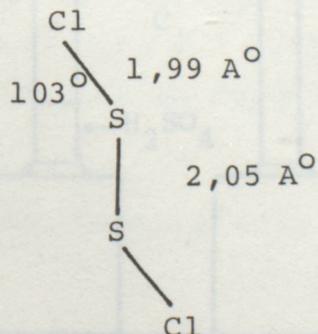
verir. Bu reaksiyonu izleyerek,



reaksiyonu da yürütür.

$\text{S}_2\text{Cl}_2$  kükürdü çözer ve kauçuk vulkanizasyonunda kullanılır. Eğer  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  ile doyurulursa  $\text{SCl}_2$  oluşur.

Elektron düzeni bakımından;



şeklindedir (45, 46).

### 2.2.2.1. Katkı Maddesinin Hazırlanmasında Kullanılan Düzenek

Çalışmalar 500 ml.'lik üç boyunlu cam balonda yapılmıştır. Isıtma işlemi, mantolu ısıtıcı ile sağlanmıştır.

Çalışma esnasında sıcaklık  $125-130^{\circ}\text{C}$  olacak şekilde ayarlanmıştır.

Klorlama işleminde kullanılan düzenek Şekil 2.2.2.1.1.'de gösterilmiştir.

Sıvı maddelerin karışımının  $119^{\circ}\text{C}$ 'de olağan sıcaklığından sonra Şekil 2.2.2.1.1.'deki düzenek hazırlanarak klorlama işlemine hazır hale getirilir. Çalışma sıcaklığı  $125-130^{\circ}\text{C}$ 'dir. Sıvı karışımın karıştırılması için karıştırıcı kullanılmıştır.

A : Distilasyon kabı,

B : Ayırma hunisi,

C : Yıkama şişeleri,

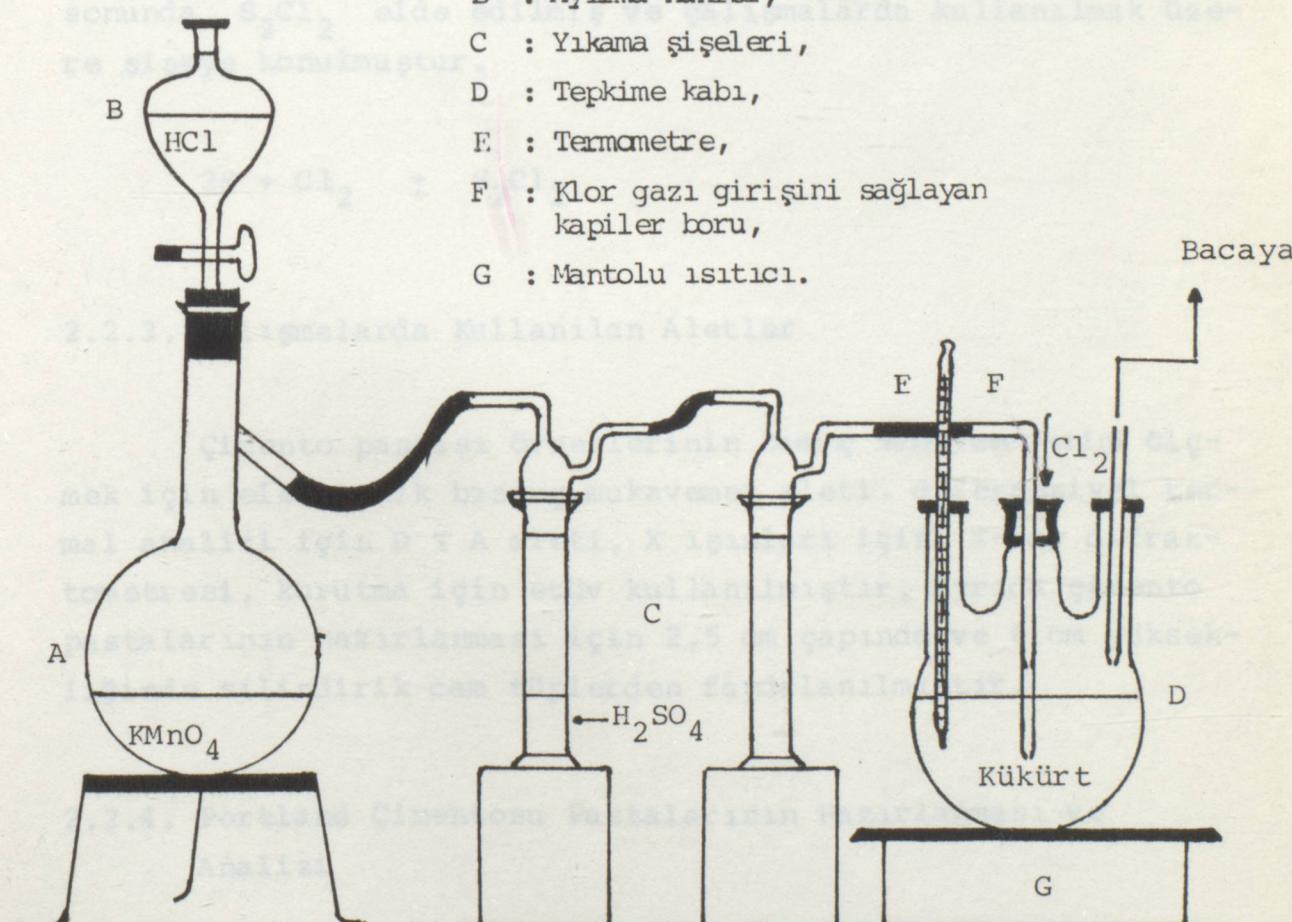
D : Tepkime kabı,

E : Termometre,

F : Klor gazı girişini sağlayan kapiler boru,

G : Mantolu ısıtıcı.

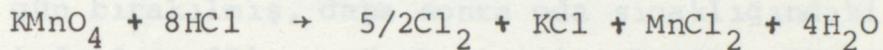
Bacaya



ŞEKİL 2.2.2.1.1.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  elde etmek için kullanılan düzenek.

#### 2.2.2.2. Katkı Maddesinin Hazırlanması

$S_2Cl_2$  üretimi için 500 ml.'lik üç boyunlu cam balona 400 g saf kükürt konulmuştur. Kükürdü klorlamak için gerekli olan klor gazını üretmek için HCl ve  $KMnO_4$  kullanılmıştır.



Klorlama işlemeye başlamadan önce, saf kükürt sıvı hale gelinceye kadar mantolu ısıticıda ısıtılmıştır. Kükürdün sıvı hale geçmeye başladığı sıcaklık  $119^{\circ}C$ 'dir. Daha sonra Şekil 2.2.2.1.1.'deki düzenek kullanılarak klorlama işlemeye tabi tutulmuştur. Çalışma sıcaklığı  $125-130^{\circ}C$ 'dir. Sıvı kükürtten yaklaşık 45 saat klor gazı geçirilmiştir. Bu süre sonunda  $S_2Cl_2$  elde edilmiş ve çalışmalarda kullanılmak üzere şişeye konulmuştur.



#### 2.2.3. Çalışmalarda Kullanılan Aletler

Çimento pastası örneklerinin basınç mukavemetlerini ölçmek için elektronik basınç mukavemet aleti, diferansiyel termal analizi için D T A aleti, X ışınları için X-ray difraktometresi, kurutma için etüv kullanılmıştır. Ayrıca çimento pastalarının hazırlanması için 2,5 cm çapında ve 6 cm yüksekliğinde silindirik cam tüplerden faydalanyılmıştır.

#### 2.2.4. Portland Çimentosu Pastalarının Hazırlanması ve Analizi

Pasta örneklerinin hazırlanmasında kullanılan Portland çimentosu Ek I'de anlatılan yöntemlerle analiz edilmiştir ve

sonuçları Çizelge 2.2.4.1.'de gösterilmiştir.

Portland çimentosu pastaları 0,5 su/çimento oranında, saf su, çimento ve  $S_2Cl_2$ 'ün el ile karıştırıp (2'şer dak.) silindirik cam tüplere dökülmesiyle hazırlanmışlardır. Pastalar dökülür dökülmez %100 bağıl nem içeren bir desikatör içinde birer gün bırakılmış, daha sonra oda sıcaklığındaki saf su içerisinde 6 ve 27'şer gün bekletilmişlerdir. Böylece 7 ve 28'er günlük denemelere hazırlanmış olurlar (27).

Bu arada pastaların içinde bulunduğu saf suların pH'-ları ölçülmüş, katkısızda 10, %5 ve %10 katkılıda 12 olduğu görülmüştür .

ÇİZELGE 2.2.4.1. Kullanılan Portland çimentosunun  
kimyasal analiz sonuçları.

KİMYASAL ANALİZLER

(%)

Maddesi	Nem
$\text{SiO}_2$	0,72
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	21,38
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,417
$\text{CaO}$	4,996
$\text{MgO}$	65,45
$\text{SO}_3$	1,40
Kızdırma Kaybı	2,52
Çözünmeyen Kalıntı	1,22
Serbest CaO	0,45
	0,90

$\text{C}_3\text{S}$  : 59,68

$\text{C}_2\text{S}$  : 16,36

$\text{C}_3\text{A}$  : 9,15

$\text{C}_4\text{AF}$  : 7,35

mitlin DTA çekimleri çekimlerde güncilmektedir.

### 3.1.2. X-Rayları Çalışmaları

## 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

### 3.1. PORTLAND ÇİMENTOSU PASTALARINA DEĞİŞİK YÜZDELERDE KATKI MADDESİNİN KATIIMASI

Katkısız, %5 katkılı ve %10 katkılı (çimento ağırlığına göre) pastalar 2.2.4.'de belirtildiği gibi hazırlanmıştır.  $S_2Cl_2$ 'ün yoğunluğu 1,777 g/ml olarak bulunmuş ve miktarlarının hesaplanmasıyla birlikte Ek II'de anlatılmıştır.

Ayrıca saf su kullanılmadan çimento ağırlığının yarısı ve çimento ağırlığı kadar  $S_2Cl_2$  katılarak pasta hazırlanmak istenmiş fakat başarılı olunamamıştır. Sertleşme hiç olmamış, küçük parçalar halinde ayrılmıştır. Yani çimento tamamiyle bozunmuştur.

#### 3.1.1. DTA Çalışmaları

7 ve 28'er gün saf suda bekletilerek hidratasyona uğratılmış katkısız, %5 katkılı ve %10 katkılı çimento pastaları sudan çıkarılıp havanda toz haline getirilir ve  $60^{\circ}C$ 'lik etüvde bir saat kurutulur. Daha sonra ağızı kapalı küçük cam şişelere konulur. Örnekler DTA çekimlerine hazırlıdır.

7 günlük ve 28 günlük örnekler ayrı DTA aletlerinde çekilmiş olup çalışma koşulları Çizelge 3.1.1.1.'deki gibidir. Her iki alettede Pt-Pt, Rh(%10) termoçiftler kullanılmıştır. Ayrıca 7 günlük DTA çekimlerinde TGA (Termal Gravimetrik Analiz) eğrisi de görülmektedir. Böylece sıcaklığa karşı madde miktarı kaybı da incelenmiştir.

Bütün DTA çekimleri şekillerde görülmektedir.

### 3.1.2. X Işınları Çalışmaları

28 gün saf suda bekletilerek hidratasyona uğratılmış üç tür çimento pastası 3.1.1.'deki gibi hazırlanıp, X-ray difraktometresinde çekimleri yapılır.

Çalışma koşulları Çizelge 3.1.2.1.'de gösterilmiştir.

Bütün X işınları çekimleri ve işinları değerlendirmek için kullanılan eşitlik şekillerde ve çizelgelerde gösterilmiştir.

### 3.1.3. Mukavemet Çalışmaları ve Bazı Fiziksel Denemeler

28 gün saf suda bekletilerek hidratasyona uğratılmış üç tür ve her bir türden üçer adet olan çimento pastaları su- dan çıkarılır, kurutma kağıdı ile hafifçe nemleri alınır, ale- tin temas edeceği yüzeyler düz ve pürüzsüz olması gereğinden düzelttilir. Aynı zamanda boyutların 2/1 olması gereğinden düzeltme sırasında boyları 5cm.'e ayarlanır ve ölçümleri alınır.

Elektronik basınç mukavemet aleti ile basınç mukavemeleri bulunur. Sonuçlar şekil ve çizelgelerde görülmektedir.

Ayrıca örneklerdeki fiziksel değişiklikleri incelemek için önceden programlanmış bilgisayara örneklerin kuru ve su- ya doygun ağırlıkları verilip, sonuçlar çizelgeler halinde alınmıştır. Gerekli hesaplamalar Ek III'de gösterilmiştir.

### 3.2. ÇIMENTO PASTALARININ %5'LİK $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'LI SUDA BEKLETİLMESİ VE MUKAVEMETLERİNİN ÖLÇÜMÜ

Sülfatların  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ 'lü çimento pastalarını mukavemet bakımından ne şekilde etkilediğini saptamak için 2.2.4.'deki gibi hazırlanan katkısız ve %5 katkılı pastalar 28'er gün saf suda bekletildikten sonra bir kısmı saf suda bekletilmeye devam edilmiş, bir kısmı da Ek II'de anlatılan şekilde hazırlanan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisine konulmuştur. %10 katkılı örneğin bu çalışmada kullanılmayış sebebi önceki çalışmada mukavemetinin düşük olmasındandır. 21 gün sonra örnekler bulundukları ortamlardan çıkarılır, kurutma kağıdı ile hafifçe nemleri alınır ve düzeltme işleminden sonra mukavemet ölçümleri yapılır. Bu arada 14'üncü gün  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'lu su yenilenir. Sonuçlar çizelgelerde görülmektedir.

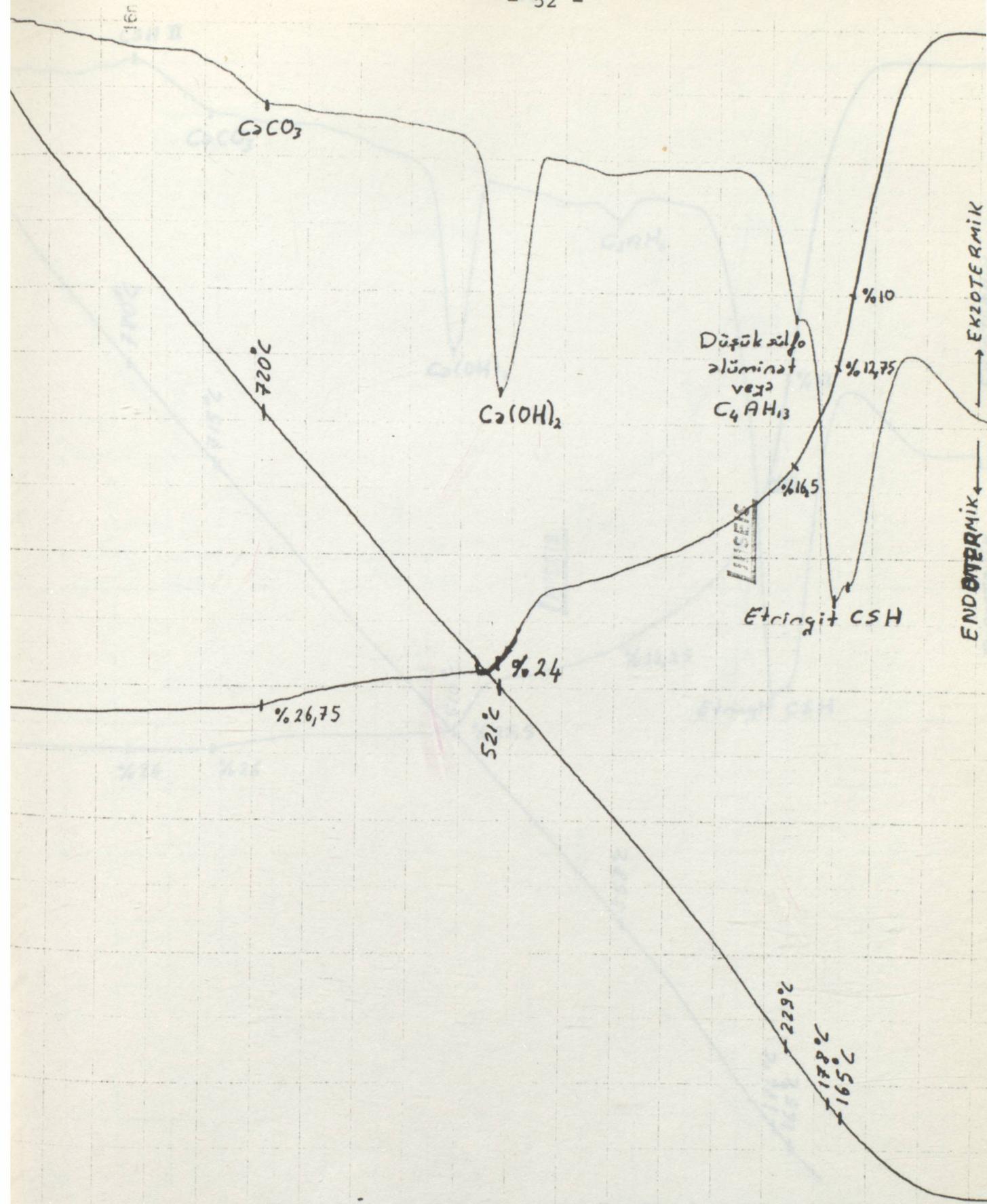
### 3.3. ÇÖZELTİYE GEÇEN $\text{Ca}^{2+}$ VE $\text{Cl}^-$ İYONLARININ MİKTARLARININ BELİRLENMESİ

Katkısız, %5 katkılı ve %10 katkılı çimento pastaları 2.2.4.'deki gibi hazırlanıp 100 ml.'lik beherde saf suya konulup üçer gün bekletilmiştir. Daha sonra her bir örnekten 10'ar ml.'lik çözelti alınıp  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonları miktarları Ek I'de anlatılan yöntemlerle analiz edilmiştir. Sonuçlar çizelgelerdeki gibidir.

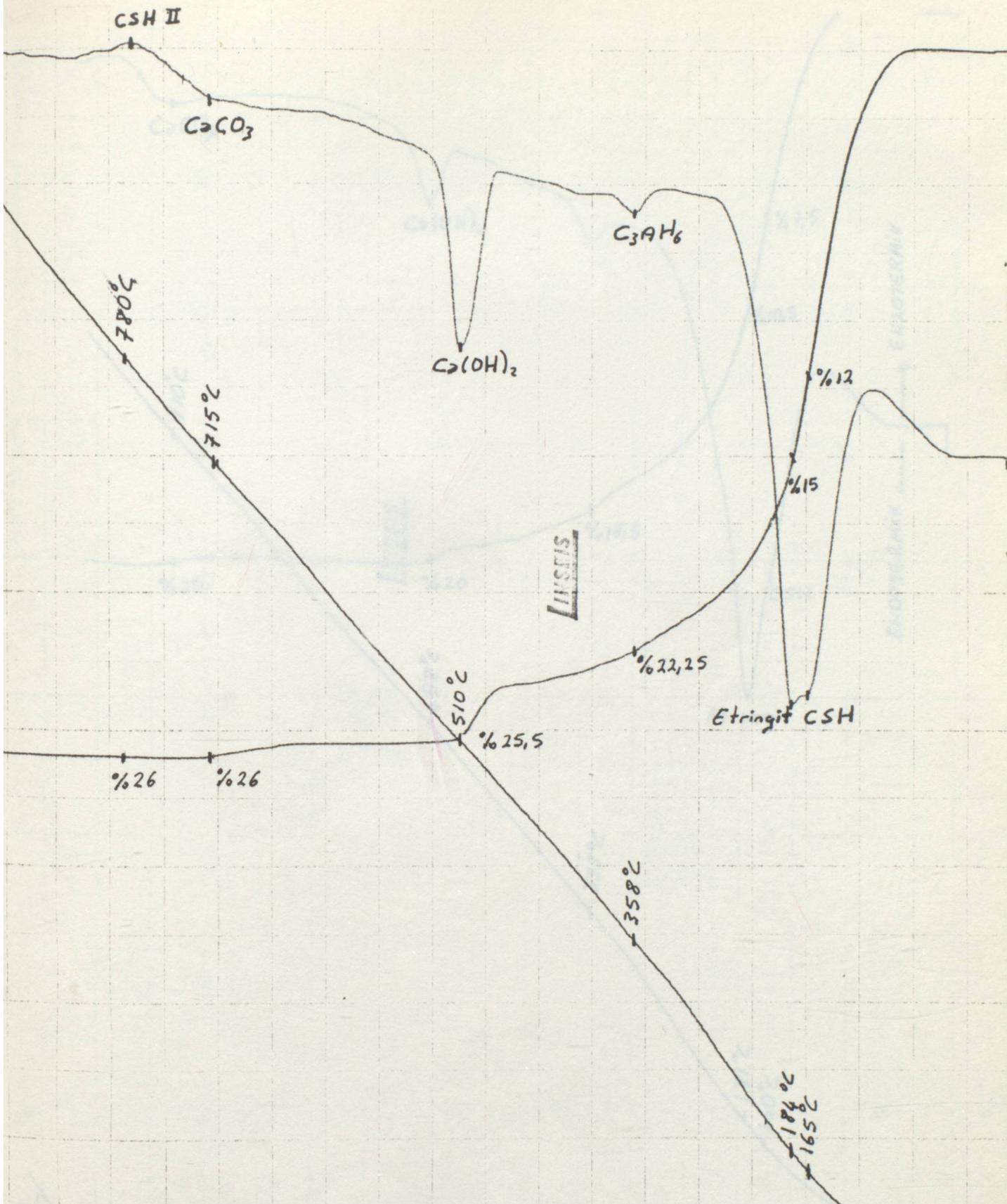
ÇİZELGE 3.1.1.1. 7 ve 28 günlük örneklerin çekildiği DTA  
aletlerinin çalışma koşulları.

ÇALIŞMA KOŞULLARI	7 GÜNLÜK	28 GÜNLÜK
Tartım	40mg	5g
Çekim Hızı	250mm/saat	250mm/h
Sıcaklık Artışı	20°C/dak	10°C/dak
Sıcaklık Skalası	10mv/250mm	10mv/250mm

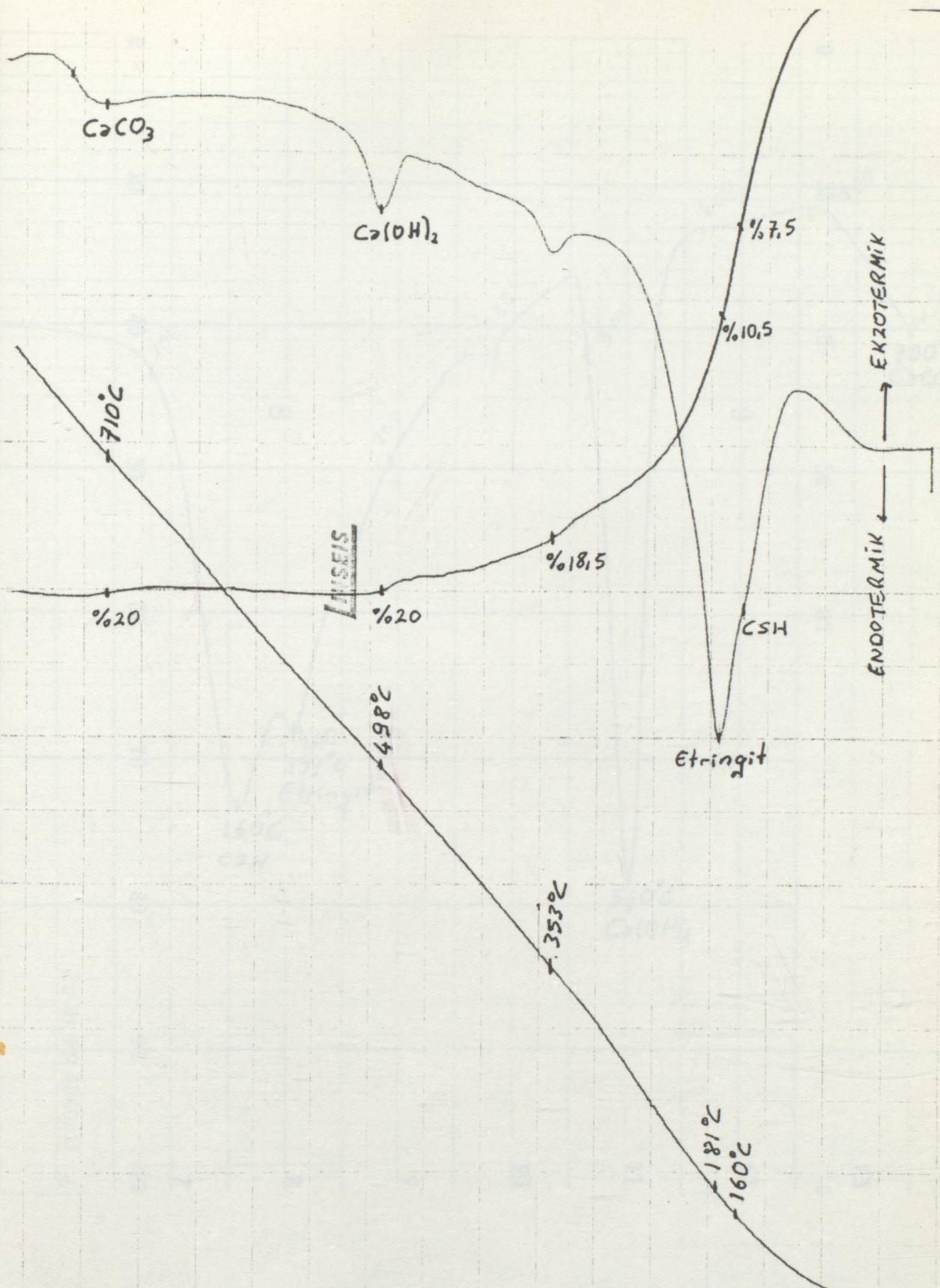
ÇİZELGE 3.1.1.1. Başın zamanı 7 gün olan testlerin  
yapılanın pris olur.



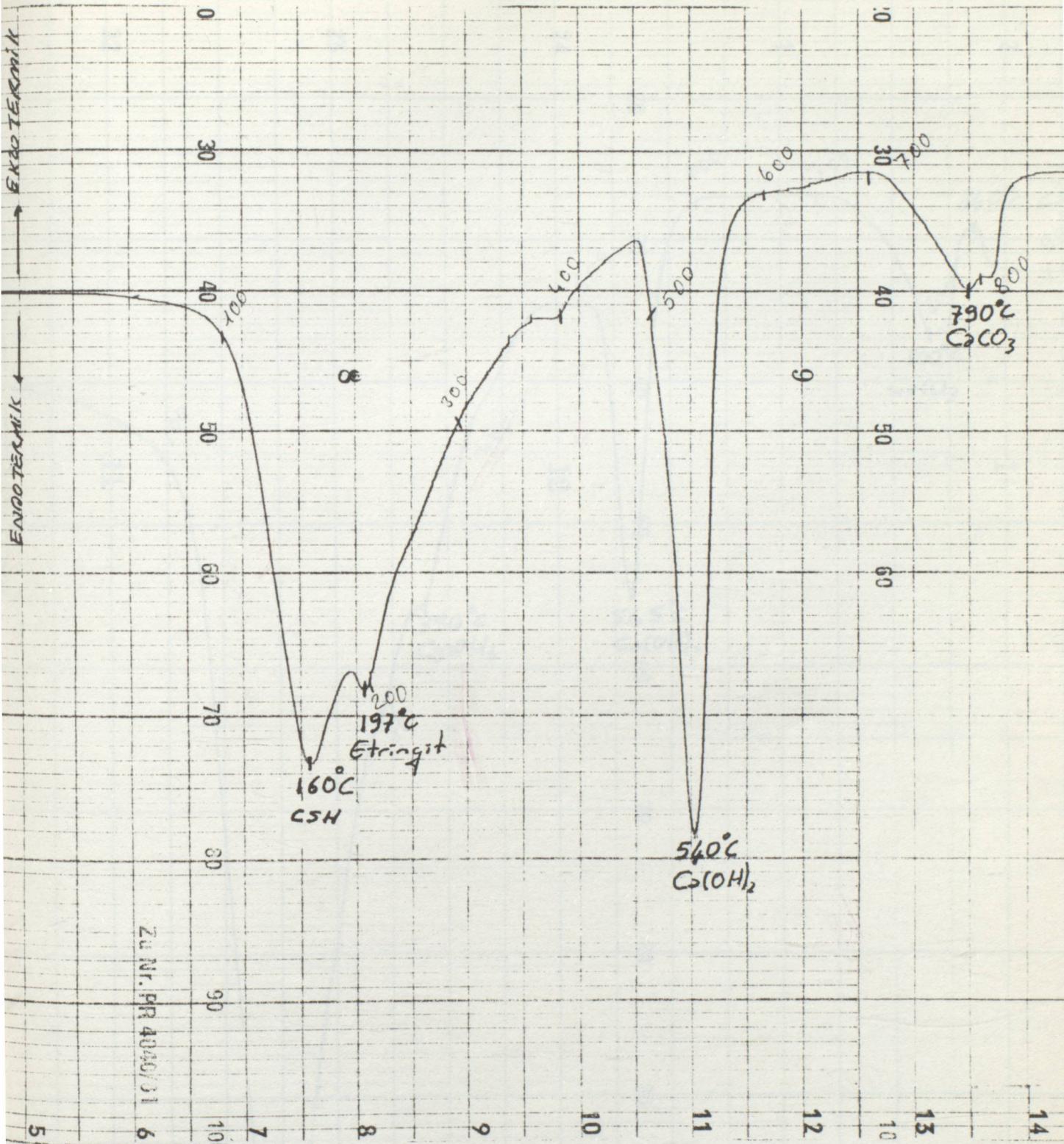
ŞEKİL 3.1.1.1. Bakım zamanı 7 gün olan katkısız pastanın DTA eğrisi.



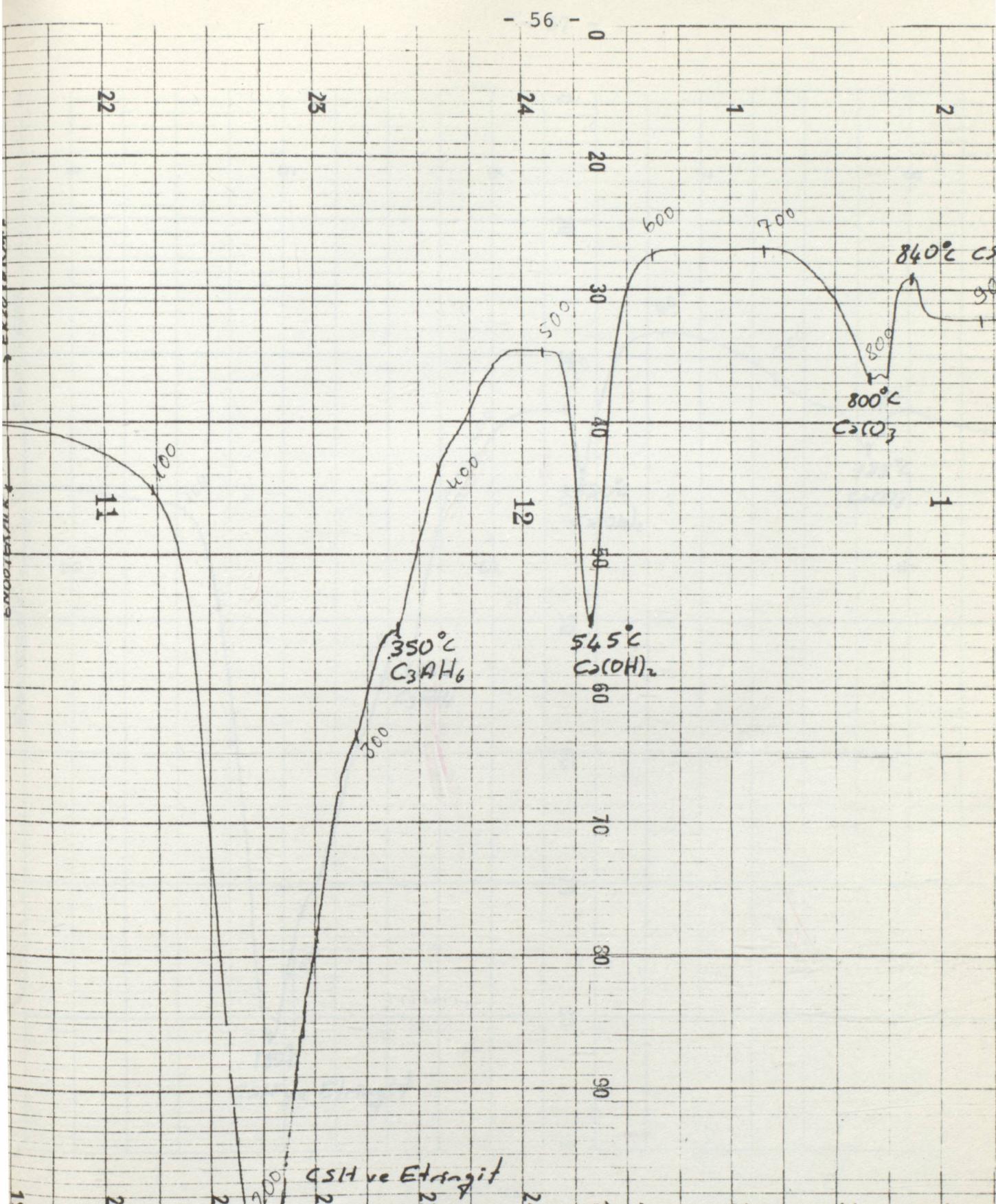
ŞEKİL 3.1.1.2. Bakım zamanı 7 gün olan %5 katkılı pastanın DTA eğrisi.



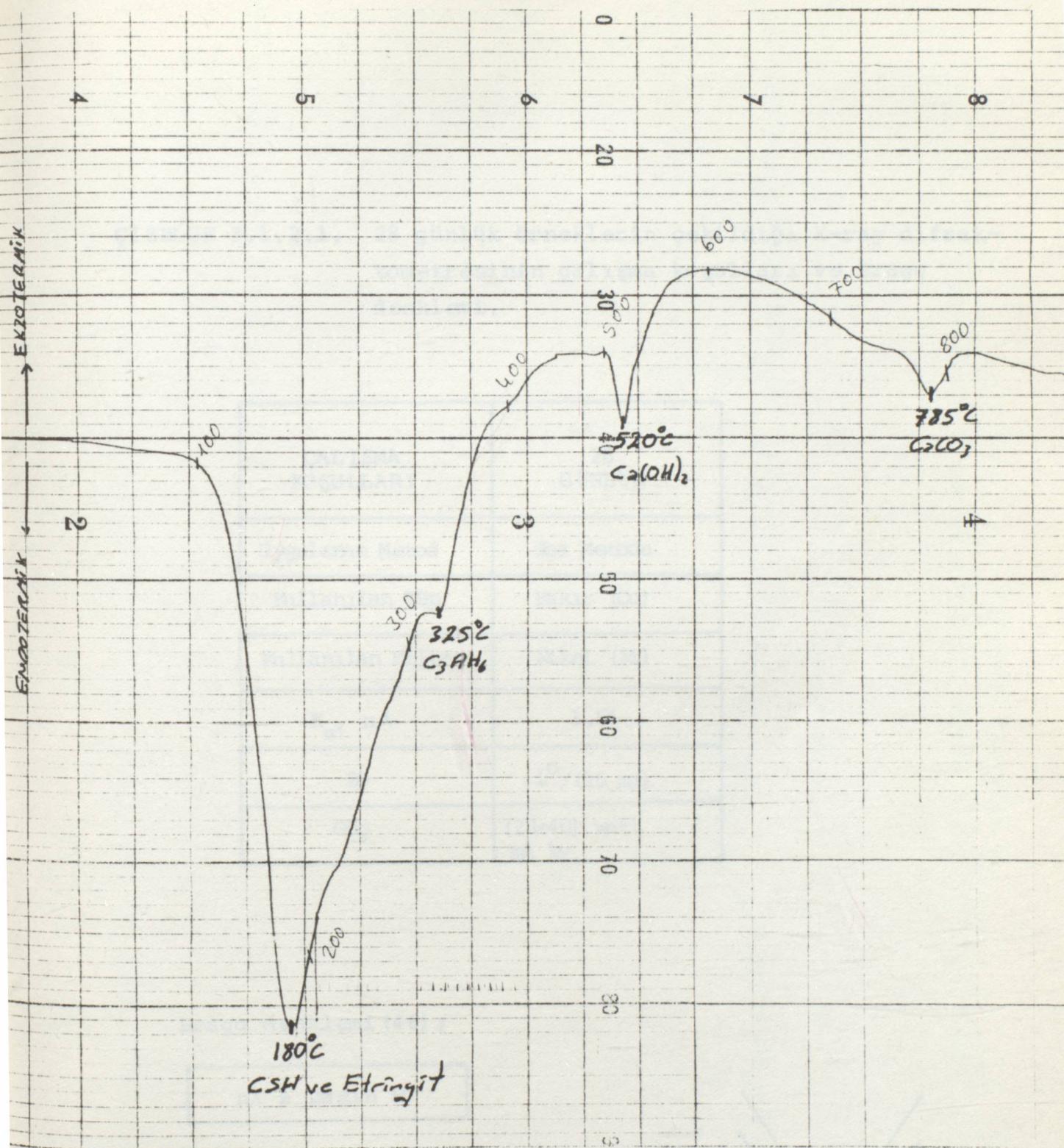
ŞEKİL 3.1.1.3. Bakım zamanı 7 gün olan %10 katkılı pastanın DTA eğrisi.



ŞEKİL 3.1.1.4. Bakım zamanı 28 gün olan katkısız pastanın DTA eğrisi.



ŞEKİL 3.1.1.5. Bakım zamanı 28 gün olan %5 katkılı pastanın DTA eğrisi.



ŞEKİL 3.1.1.6. Eakım zamanı 28 gün olan %10 katkılı pastanın DTA eğrisi.

ÇİZELGE 3.1.2.1. 28 günlük örneklerin çekildiği X-ray difraktoimetresinin çalışma koşulları ve Bragg denklemi.

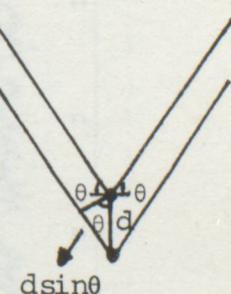
ÇALIŞMA KOŞULLARI	28 GÜNLÜK
Uygulanan Metod	Toz Metodu
Kullanılan Tüp	Bakır (Cu)
Kullanılan Filtre	Nikel (Ni)
$K_{\alpha}$ , $n\lambda$	1,54
$2\theta$	$1^{\circ}/(10 \text{ mm})$
Güç	(20x40) watt mA ky

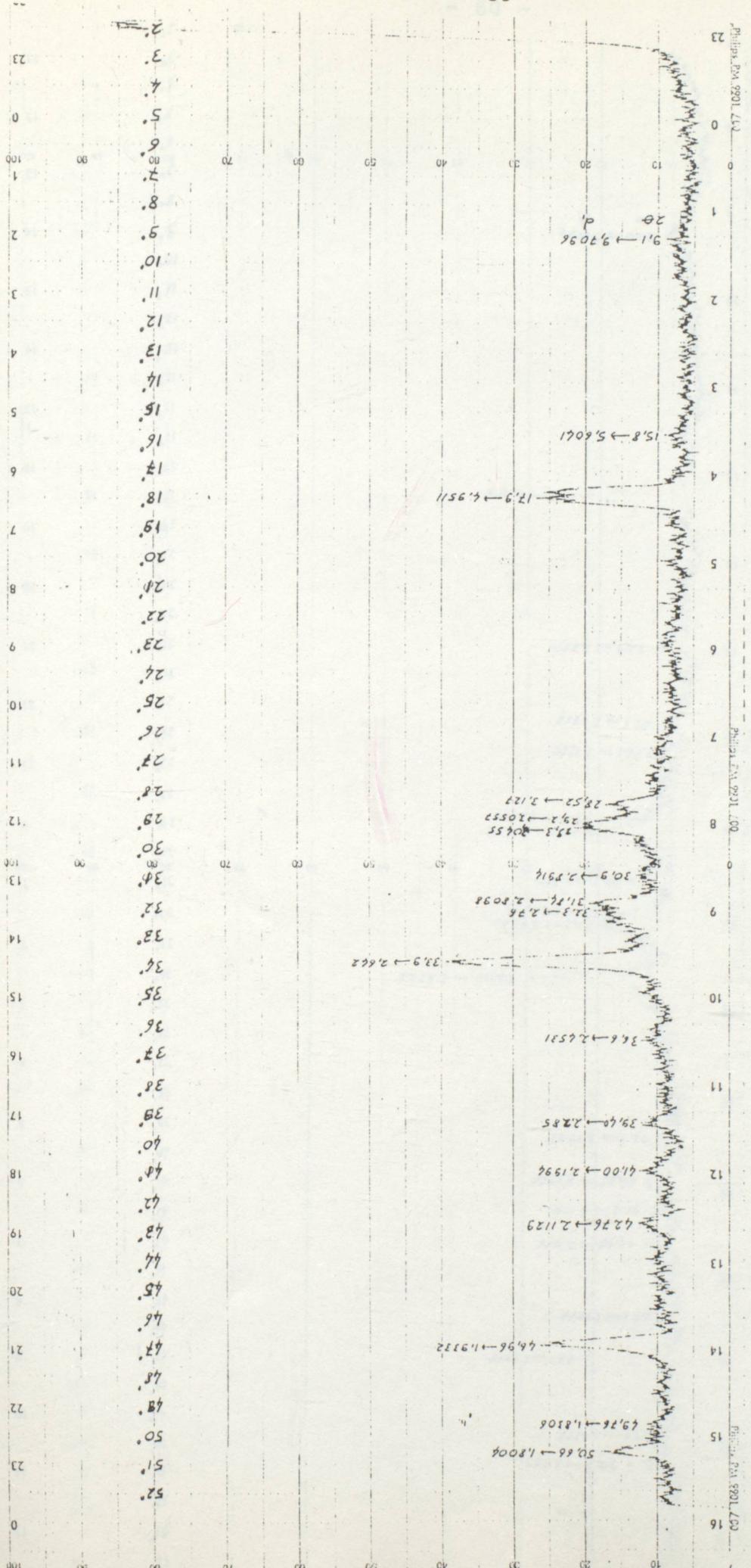
Bragg denklemi (46) ;

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

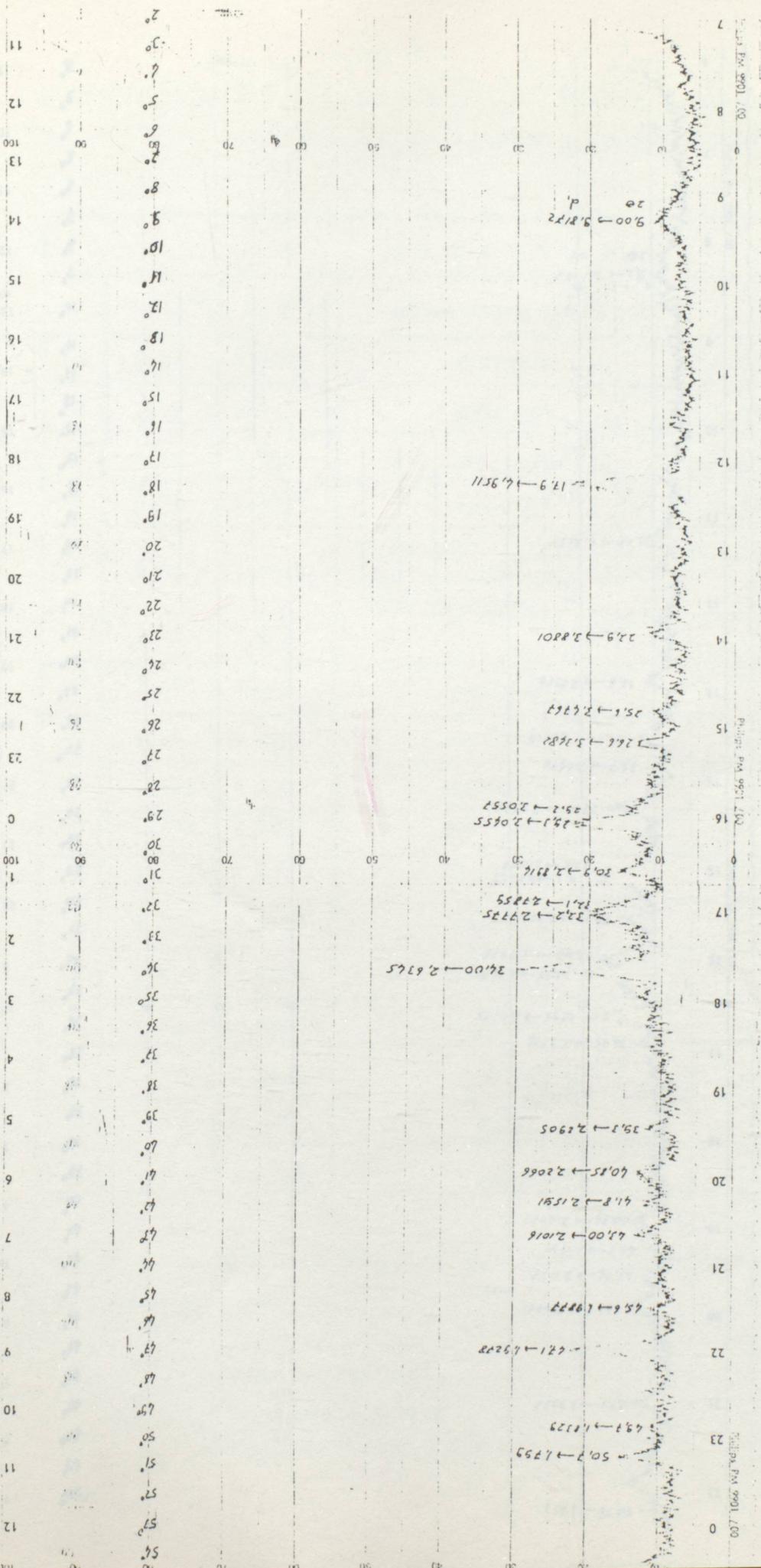
$\lambda$  = Homojen bir X ışınının dalga boyu ( $\text{A}^{\circ}$ ) ,

$n$  = Tam sayı.

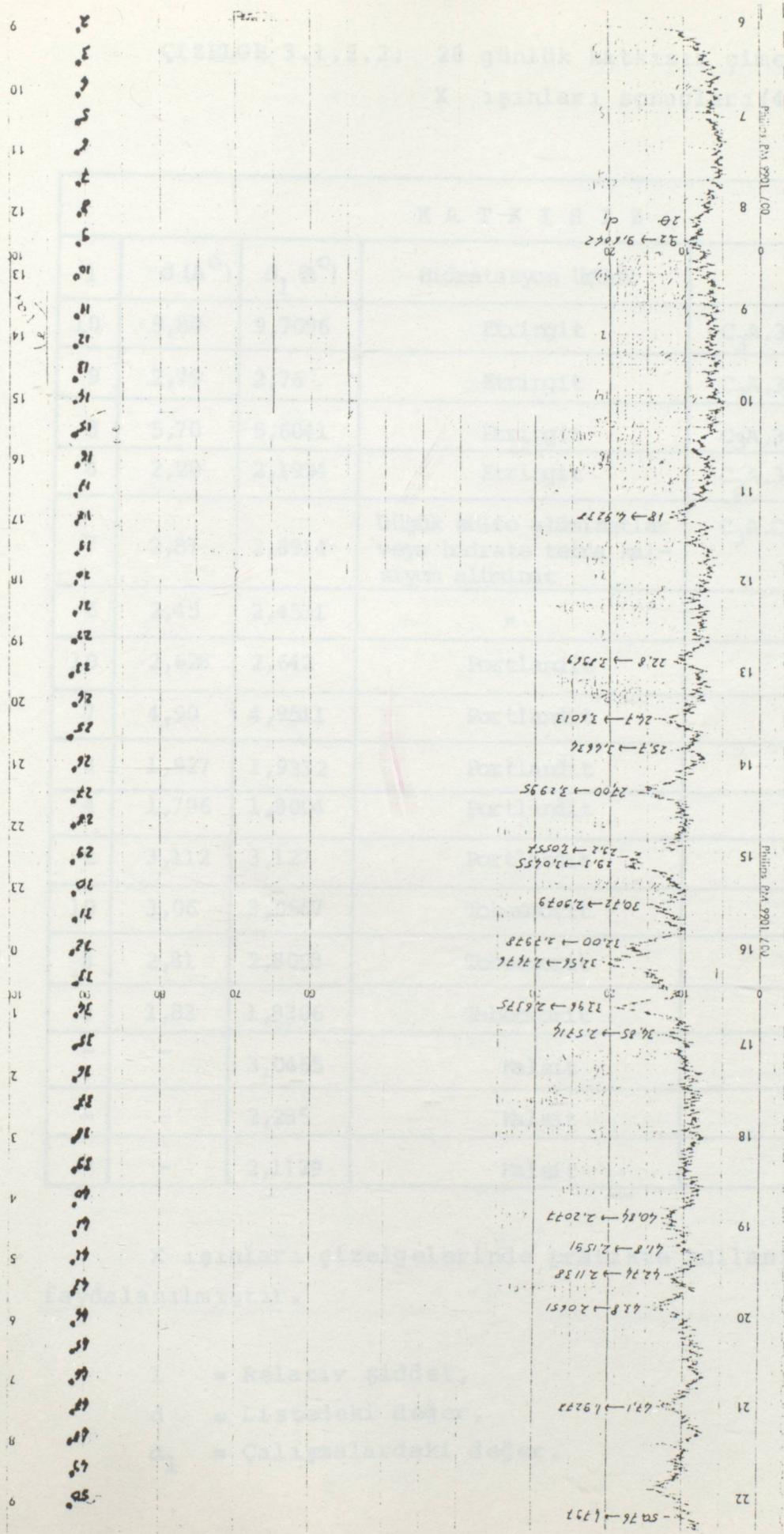




ŞEKLİ 3.1.2.1. Bakım zamanı 28 gün olan katkısız pastanın X ışınları analizi.



SEKİL 3.1.2.3. Bakım zamanı 28 gün olan %5 katkılı pastanın X ışınları analizi.



ŞEKL 3.1.2.3. Bakım zamanı 28 gün olan %10 katkılı pastanın X ışınıları analizi.

~~ÇİZELGE~~ ÇİZELGE 3.1.2.2. 28 günlük katkısız çimento örneğinin  
X ışınları sonuçları (47).

K A T K I S I Z				
1	d (A°)	d <sub>1</sub> (A°)	Hidratasyon Ürünü	Formülü
10	9,80	9,7096	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .31H <sub>2</sub> O
9	2,79	2,76	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .31H <sub>2</sub> O
8	5,70	5,6041	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .31H <sub>2</sub> O
8	2,20	2,1994	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .31H <sub>2</sub> O
7	2,87	2,8914	Düşük sülfo alüminatlar veya hidrate tetra kalisiyum alüminat	C <sub>3</sub> A.CaSO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O veya C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>
6	2,45	2,4531	"	"
10	2,628	2,642	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
7	4,90	4,9511	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
4	1,927	1,9332	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
4	1,796	1,8004	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
2	3,112	3,127	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
10	3,06	3,0557	Tobemorit	CSH
8	2,81	2,8098	Tobermorit	CSH
8	1,83	1,8306	Tobermorit	CSH
-	-	3,0455	Kalsit	CaCO <sub>3</sub>
-	-	2,285	Kalsit	CaCO <sub>3</sub>
-	-	2,1129	Kalsit	CaCO <sub>3</sub>

X ışınları çizelgelerinde pratikte kullanılan listelerden faydalanyılmıştır.

l = Relativ şiddet,

d = Listedeki değer,

d<sub>1</sub> = Çalışmalardaki değer.

ÇİZELGE 3.1.2.3. 28 günlük %5 katkılı çimento örneğinin  
X işinları sonuçları (47).

%5 K A T K I L I				
1	d (Å°)	d <sub>1</sub> (Å°)	Hidratasyon ürünü	Formülü
10	9,80	9,8172	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O
9	2,79	2,7775	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O
8	2,20	2,2066	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O
8	3,87	3,8801	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O
6	2,14	2,1591	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O
6-10	3,45-3,49	3,4767	Etringit veya CaSO <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O , CaSO <sub>4</sub>
3	1,94	1,9877	Etringit veya CaSO <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O , CaSO <sub>4</sub>
10	2,628	2,6345	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
7	4,90	4,9511	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
4	1,927	1,9278	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
4	1,796	1,7990	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
10	3,06	3,0557	Tobermorit	CSH
8	2,81	2,7859	Tobermorit	CSH
8	1,83	1,8329	Tobermorit	CSH
8	2,816	2,8914	Hidrate tri kalsiyum alüminat	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
5	3,366	3,3482	"	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
5	1,68	1,67	"	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
-	-	3,0455	Kalsit	CaCO <sub>3</sub>
-	-	2,2905	Kalsit	CaCO <sub>3</sub>
-	-	2,1016	Kalsit	CaCO <sub>3</sub>

ÇİZELGE 3.1.2.4. 28 günlük %10 katkılı çimento örneğinin X işinları sonuçları(47).

%10 K A T K I L I				
1	d (Å°)	d <sub>1</sub> (Å°)	Hidratasyon Ürünü	Formülü
10	9,80	9,6042	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O
9	2,79	2,7476	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O
8	3,87	3,8969	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O
8	2,57	2,5714	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O
8	2,20	2,2077	Etringit	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O
6-10	3,45-3,49	3,4634	Etringit veya CaSO <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O , CaSO <sub>4</sub>
6	2,14	2,1591	Etringit veya CaSO <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O , CaSO <sub>4</sub>
3	3,60	3,6013	Etringit veya CaSO <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .3lH <sub>2</sub> O , CaSO <sub>4</sub>
10	2,628	2,6375	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
7	4,90	4,9238	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
4	1,927	1,9278	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
4	1,796	1,797	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
10	3,06	3,0557	Tobermorit	CSH
8	2,81	2,7978	Tobermorit	CSH
9	2,043	2,0651	Hidrate tri kalsiyum alüminat	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
8	2,816	2,9079	"	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
5	3,366	3,2995	"	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
-	-	3,0455	Kalsit	CaCO <sub>3</sub>
-	-	2,1138	Kalsit	CaCO <sub>3</sub>

ÇİZELGE 3.1.3.1. 28 günlük katkısız ve katkılı çimento pastalarının basınç mukavemeti sonuçları.

	KATKISIZ	%5 KATKILI	%10 KATKILI
BASINÇ (kg/cm <sup>2</sup> )	300	328	241
MU KAVEMETİ	316	360	250
	265	328	254

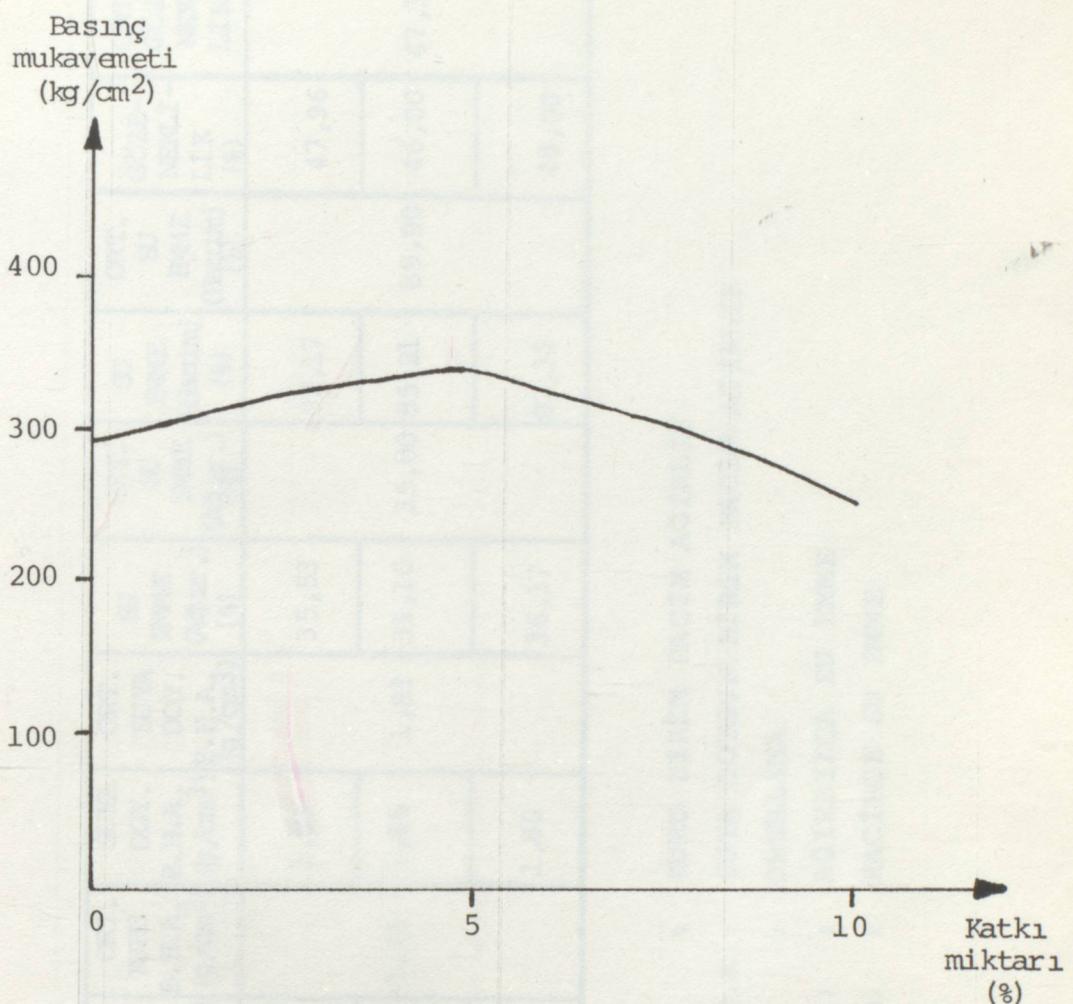
Ortalama sonuçlar :

Katkısız : 294 (kg/cm<sup>2</sup>)

%5 Katkılı : 339 (kg/cm<sup>2</sup>)

%10 Katkılı : 248 (kg/cm<sup>2</sup>)

ŞEKLİ 3.1.3.4. 28 günlük çimento pastalarının  
katkı miktari ile basınç mukavemeti değişimleri.



ŞEKLİ 3.1.3.4. 28 günlük çimento pastalarının, katkı miktari ile basınç mukavemeti değişimleri.

ÇİZELGE 3.1.3.2. 28 günlük katkısız çimento örneğinin fiziksel deneylerinin sonuçları.

KURU AĞ. (g)	SUYA DOY. AĞ. (g)	HACİM (cm <sup>3</sup> )	KURU B.H.A. (g/cm <sup>3</sup> )	ORT. KURU B.H.A. (g/cm <sup>3</sup> )	SUYA DOY. B.H.A. (g/cm <sup>3</sup> )	ORT. SUYA DOY. B.H.A. (g/cm <sup>3</sup> )	SU EMME (Ağır.) (%)	ORT. SU EMME (Ağır.) (%)	SU EMME (Hacim) (%)	ORT. SU EMME (Hacim) (%)	GÖZE- NEKLİ- LİK (%)	ORT. GÖZE- NEKLİ- LİK (%)
33,13	44,90	24,54	1,35		1,83		35,53		92,17		47,96	
34,11	45,40	24,54	1,39	1,35	1,85	1,83	33,10	35,00	85,21	89,90	46,00	47,32
32,39	44,17	24,54	1,32		1,80		36,37		92,32		48,00	

KURU B.H.A. : KURU BİRİM HACİM AĞIRLIK  
SUYA DOY. B.H.A. : SUYA DOYGUN BİRİM HACİM AĞIRLIK

ORT. : ORTALAMA

SU EMME (Ağır.) : AĞIRLIKÇA SU EMME

SU EMME (Hacim) : HACİMCE SU EMME

**ÇİZELGE 3.1.3.3.** 28 günlük %5 katkılı çimento örneğinin fiziksel deneylerinin sonuçları.

KURU AĞ. (g)	SUYA DOY. AĞ. (g)	HACİM (cm <sup>3</sup> )	KURU B.H.A. (g/cm <sup>3</sup> )	ORT. KURU B.H.A. (g/cm <sup>3</sup> )	SUYA DOY. B.H.A. (g/cm <sup>3</sup> )	ORT. SUYA DOY. B.H.A. (g/cm <sup>3</sup> )	SU EMME (Ağır.) (g/cm <sup>3</sup> )	ORT. SU EMME (Ağır.) (%)	SU EMME (Hacim) (%)	ORT. SU EMME (Hacim) (%)	GÖZE- NEKLİ- LİK (%)	ORT. GÇZE- NEKLİ- LİK (%)
34,35	45,89	24,54	1,40		1,87		33,60		88,77		47,03	
34,60	46,38	24,54	1,41	1,40	1,89	1,88	34,05	33,75	92,32	89,95	48,00	47,35
34,35	45,89	24,54			1,87		33,60		88,77		47,03	

- KURU B.H.A. : KURU BİRİM HACIM AĞIRLIK  
 SU YA DOY. B.H.A. : SU YA DOYGUN BİRİM HACIM AĞIRLIK  
 ORT. : OR TALAMA  
 SU EMME (Ağır.) : AĞIRLIKÇA SU EMME  
 SU EMME (Hacim) : HACİMCE SU EMME

**ÇİZELGE 3.1.3.4.** 28 günlük %10 katkılı çimento örneğinin fiziksel deneylerinin sonuçları.

KURU AĞ. (g)	SUYA DOY. AĞ. (g)	HACİM (cm <sup>3</sup> )	KURU B.H.A. (g/cm <sup>3</sup> )	ORT. KURU B.H.A. (g/cm <sup>3</sup> )	SUYA DOY. B.H.A. (g/cm <sup>3</sup> )	ORT. SUYA DOY. B.H.A. (g/cm <sup>3</sup> )	SU EMME (Ağır.) (%)	ORT. SU EMME (Ağır.) (%)	SU EMME (Hacim) (%)	GÖZE- NEKLİ- LIK (%)	ORT. GÖZE- NEKLİ- LIK (%)
33,13	45,15	24,54	1,35		1,84		36,28		96,01		48,98
33,37	45,40	24,54	1,36	1,35	1,85	1,84	36,05	36,20	96,16	96,06	49,02
33,13	45,15	24,54	1,35			1,84		36,28		96,01	48,98

KURU B.H.A.	:	KURU BİRİM HACİM AĞIRLIK
SUYA DOY. B.H.A.	:	SUYA DOYGUN BİRİM HACİM AĞIRLIK
ORT.	:	ORTALAMA
SU EMME (Ağır.)	:	AĞIRLIKA SU EMME
SU EMME (Hacim)	:	HACİMCE SU EMME

ÇİZELGE 3.2.1. 28 güne ilaveten 21 gün saf suda kalan katkısız ve %5 katkılı çimento pastalarının basınç mukavemetleri sonuçları.

BASINÇ MUKAVEMETİ (kg/cm <sup>2</sup> )	
KATKISIZ	%5 KATKILI
344	345
311	374
344	367

Ortalama sonuçlar :

Katkısız : 333 (kg/cm<sup>2</sup>)  
%5 Katkılı : 362 (kg/cm<sup>2</sup>)

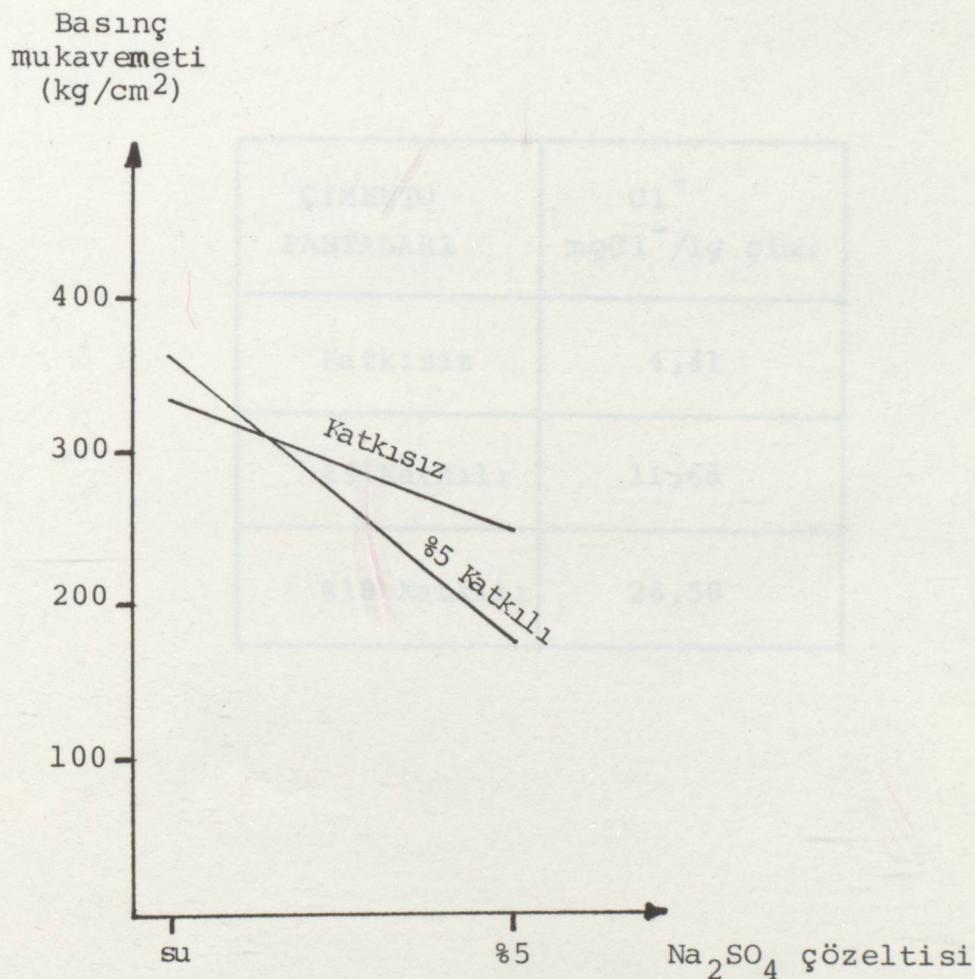
ÇİZELGE 3.2.2. 28 güne ilaveten 21 gün  $\%5\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 'lu suda kalan katkısız ve  $\%5$  katkılı çimento pastalarının basınç mukavemetleri sonuçları.

BASINÇ MUKAVEMETİ (kg/cm <sup>2</sup> )	
KATKISIZ	%5 KATKILI
256	182
260	145
234	204

Ortalama sonuçlar :

Katkısız : 250 (kg/cm<sup>2</sup>)  
 $\%5$  Katkılı : 177 (kg/cm<sup>2</sup>)

ŞEKLİ 3.2.1. Çimento pastalarından pastalarla devre  
Cl<sup>-</sup> iyonları miktarı.



ŞEKİL 3.2.1. 28 güne ilaveten 21 gün saf suda ve  
%5 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'lı suda kalan katkısız ve  
%5 katkılı çimento pastalarının ba-  
sınç mukavemetleri değişimleri.

ÇİZELGE 3.3.1. Çimento pastalarından çözeltilere geçen  
 $\text{Cl}^-$  iyonları miktarları.

ÇIMENTO PASTALARI	$\text{Cl}^-$ $\text{mgCl}^-/\text{lg çim.}$
Katkısız	4,41
%5 Katkılı	11,68
%10 Katkılı	26,50

ÇİZELGE 3.3.2. Çimento pastalarından çözeltilere geçen  
 $\text{Ca}^{2+}$  iyonları miktarları.

ÇIMENTO PASTALARI	$\text{Ca}^{2+}$ $\text{mgCa}^{2+}/\text{lg çim.}$
Katkısız	0,16
%5 Katkılı	0,25
%10 Katkılı	0,73

#### 4.1.1. Bileşiklerin ve Organik Dimerlerin Pastaları Üzerindeki Etkileri

İçinde sodyum, magnezyum, alüminyum ve hidroksitasyon  
maddesi, pastadaki  $\text{Ca(OH)}_2$  miktarının %10'da azaltıcı etkisi  
bu maddelerin organik dimerlerin pastalarında da geçerlidir. Ayrıca  
çözeltiye geçen  $\text{Ca}^{2+}$  miktarının da biraz da azaltıcı etkisi  
bu da  $\text{Ca(OH)}_2$ 'in etkisi miktarını artırmakta ve daha fazla  
azaltıcı etkisi göstermektedir. Hidroksitonun sonundan sodyum- $\text{Ca(OH)}_2$ 'in

İçinde olumsuz etkili sulara karşı dayanıklılığı, bu yüzden olumsuz bir durumdur.

## 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 4.1. TARTIŞMA

Bölüm 2.'de anlatılan şekilde hazırlanan çimento pastalarının katkı maddesi, katkı maddesi oranına göre diferansiyel termik analizi, X ışınları analizi, mukavemet ölçümü, fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları Bölüm 3.'deki çizelgeerde ve şekillerde toplu olarak gösterilmiştir.

Sonuçların değerlendirilmesiyle katkı maddesi ve oranının hidrate olmuş çimento pastalarının sağlamlığı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca sülfatlı sularında hidrate olmuş çimentoya olumsuz etkilerinin olduğu bilinmekle beraber, sözü edilen katkı maddesinin kullanılmasıyla elde edilen katkılı hidrate çimento örnekleri üzerindeki etkileri incelenmeye çalışılmıştır.

#### 4.1.1. Katkı Maddesi ve Oranının Çimento Pastaları Üzerine Etkisi

##### 4.1.1.1. DTA ve X Işınları İle İnceleme

Yapılan incelemelerde her iki çalışmada da hidrasyon sonunda, pastadaki  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  miktarının 7 ve 28 günlerde katkı maddesi oranı arttıkça azaldığı görülmektedir. Ayrıca gözeltiye geçen  $\text{Ca}^{2+}$  miktarında da bir artış görülmektedir.

Bu da  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in katkı miktarı arttıkça suda daha fazla çözündüğünü göstermektedir. Hidrasyon sonunda oluşan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in

fazla olması zararlı sulara karşı etkiyi fazlalaştırır, bu yüzden olumsuz bir durumdur.

Etringit ve CSH miktarları 7 günlük çalışmada katkı maddesinin artış oranında az miktarda artmakta, 28 günlük çalışmada ise %5 ve %10 katkılıının katkısına göre daha fazla etringit oluşturduğu görülmektedir. Bu da zararlı sulara karşı olumsuz bir özellikleştir. Ayrıca %5 ve %10 katkılı pastalarda  $3,47 \text{ \AA}^{\circ}$  civarında X ışınlarında pik veren  $\text{CaSO}_4$  varlığında gözlenmiştir.

$\text{C}_3\text{AH}_6$  (kararlı ürün) %5 ve %10 katkılı örneklerde görülmüştür. Bu da gösteriyor ki çimentonun hidroliz olayı katkısına göre daha çabuk olmuş ve sertleşme ara kademeleri ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ )'ı çabuk atlayarak gerçekleşmiştir.

$\text{CaCO}_3$  ise, 28 günlüklerde 7 günlüklerde göre daha fazladır. Bunun nedeni hava ile daha uzun süre temas etmesinden dir. 28 günlük çalışmada %5 ve %10 katkılı pastadaki  $\text{CaCO}_3$  pikleri katkısına göre biraz daha fazladır.

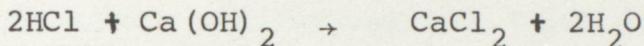
#### 4.1.1.2. Mukavemet Yönünden İnceleme

Yapılan çalışmada %5 katkılı pastanın katkısız pastaya göre mukavemetinin ~ %13 arttığı, %10 katkılı pastanın ise mukavemetinin ~ %16 azaldığı tesbit edilmiştir. Bu sonuçların çeşitli nedenleri olabilir :

1-  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ara kademeleri çabuk geçerek oluşmuş ve arada bazı boşluklar meydana gelmiştir. Etringit bu boşlukları doldurarak geçici bir mukavemet sağlamış olabilir. Yani pasta oluşan etringiti bünyesinde barındırabilecek durumdadır denilebilir.

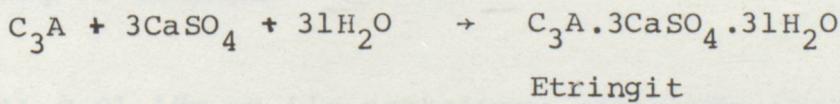
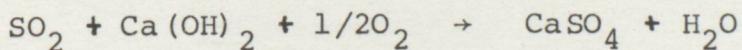
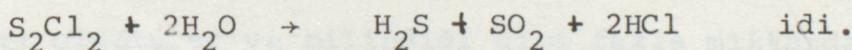
2-  $S_2Cl_2$ 'ün su ile reaksiyonunun en son kademesinde oluşan kükürt ( $S^O$ ) pastadaki kılcal boşlukları doldurup mukavemet artısına neden olabilir.

3- Yine  $S_2Cl_2$ 'ün su ile reaksiyonu sırasında oluşan HCl, çözünen  $Ca(OH)_2$  ile reaksiyona girmesiyle,



oluşan  $CaCl_2$  belli bir yüzdede (çimento miktarına göre %1-2) mukavemet artışı sağlamış olabilir. Bilindiği gibi çözeltiye geçen  $Ca^{2+}$  ve  $Cl^-$  miktarları oran arttıkça artmaktadır. Ve bu belli yüzdeden farklı  $CaCl_2$  zararlı etkiyi göstermektedir (%10 katkılı pastadaki gibi).

4- Çizelge 3.1.3.4.'de görüldüğü gibi %10 katkılıda gözeneklilik ve ortalama su emme en fazladır. Bu yüzden de mukavemeti en düşüktür denilebilir. Ayrıca aşağıdaki reaksiyonlara göre fazla  $CaSO_4$  oluşması dolayısıyla etringit miktarının fazla olması, geniş hacimli etringitin oluşan bağları parçalaması sonucu mukavemet düşüşüne neden olabilir.



#### 4.1.2. Sülfatlı Suların Çimento Pastalarının Mukavemeti Üzerine Etkisi

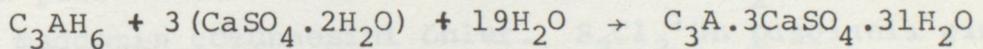
Yapılan çalışmada daha önceden de bilinen sülfatlı suların zararlı etkisi pekiştirilmiş ve kullanılan katkı

maddesinin sülfatlı sulara karşı pek yararlı etki sağlama-  
diği mukavemet denemelerinde görülmüştür. Saf suda ve %5  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'lı suda bekletilen çimento pastaları karşılaştırıldır-  
ında, sülfat etkisine karşı bırakılan katkısız çimento pas-  
tasının saf sudakine göre mukavemetinin ~ %25 azaldığı,  
aynı şekildeki %5 katkılı çimento pastasının mukavemetinin  
ise ~ %51 azaldığı görülmüştür.

Katkılı çimento pastasının mukavemetinin daha fazla  
miktarda azalmasının nedeni,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nın dolayısıyla et-  
tringitin daha fazla oluşmasıyla açıklanabilir. Önceden be-  
lirtildiği gibi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  katkılı örneğin bulunduğu çözelti-  
de katkısızdan daha fazla oluşmaktadır. Oluşan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   
%5'lik  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ile birleşerek,



$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (jibs)'i oluşturur (41). Jibs belirgin bir şekilde  
oluşan  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ile birleşerek,



estringiti oluşturur ve bilindiği gibi fazla miktarda etringit  
hacim artmasına ve mukavemet azamasına neden olmaktadır.

#### 4.2. SONUÇ VE ÖNERİLER

1)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ 'ün su ile reaksiyonu sırasında oluşan  $\text{HCl}$   
ile hidrate çimentoda bulunan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in reaksiyonu sonucu  
oluşan  $\text{CaCl}_2$ 'den dolayı katkı maddesi olarak kullanılan kü-  
kürt klorür dolaylı olarak priz hızlandırıcı etki göstermek-  
tedir.

2) Normal şartlardaki çalışmada %5 ve %10 katkılı pastalarda  $C_3AH_6$  oluştuğu gözlenmiştir. Bu, çözeltide  $SO_4^{2-}$  eksikliğini gösterir ve eğer çözeltide  $SO_4^{2-}$  eksik ise yapıda daha fazla etringit oluşur demektir. pH'ın katkılı pastaların bulunduğu çözeltide daha fazla olması da  $SO_4^{2-}$ 'ın eksildiğini kanıtlar.

3) Normal şartlardaki çalışmada en yüksek mukavemet %5 katkılı pastada elde edilmiştir. %10 katkılı pastada ise mukavemetin en düşük olduğu görülmüştür. Böylece katkı maddesi oranının %10'u geçmemesi gereği anlaşılmıştır. %0-10 arasında katkı oranı azar azar arttırılarak ve çok denemeyle optimum katkı maddesi oranı saptanabilir.

4) Katkı oranı arttıkça çözeltiye fazla miktarda  $Ca^{2+}$  geçmiştir. DTA ve X ışınları sonuçlarında ise  $Ca(OH)_2$ 'ın gözle görülür bir şekilde azalduğu gözlenmiştir. Böylece  $Ca(OH)_2$ 'in suda çözündüğü sonucuna varılmıştır. Buysa kimyasal ve mekanik mukavemeti azaltır. Çimentoya bir miktar puzolan karıştırmak genelde mukavemet açısından iyi sonuçlar verir. Eklenen puzolanda bulunan aktif silis  $Ca(OH)_2$  ile birleşerek bu maddenin çözünmesini önler.  $S_2Cl_2$ 'ün puzolanlı çimentolarda denenmesi yararlı olabilir.

5) Kullanılan katkı maddesinin çimento mukavemetini sülfatlı suların zararlı etkisine karşı korumadığı bilakis azalttığını gözlenmiştir. Ancak bu kesin bir sonuç değildir. Sülfat konsantrasyonu azar azar arttırılarak ve çok uzun bir süre çalışılarak daha kesin sonuçlar alınabilir.

6) Basınç mukavemeti deneylerinde kullandığımız küçük silindirik kalıplar yerine bir kenarı 7cm olan kübik kalıplar kullanmakla daha kesin sonuçlar elde edilebilir. Ayrıca her bir örnek için paralel olarak hazırlanan çimento pastası sayısının en az 6 adet olmasında da yarar vardır.

## KAYNAKLAR

- 1- Batı Anadolu Çimento Sanayi A.Ş.'den Bilgiler.
- 2- Terem, N.H., "Anorganik Sınaî Kimya", İstanbul, 1968.
- 3- TRT Kurumu, "Çimento Sanayimiz" Çalışanlar İçin Programı, 1987.
- 4- Neville, A.M., "Properties of Concrete", Pitman Publishing, London, 1973.
- 5- Postacıoğlu, B., "Yapı Malzemesi Dersleri", İTÜ Yayınları, İstanbul, 1969.
- 6- Taylor, H.F.W., "The Chemistry of Cements", Vol:1, Academic Press London and Newyork, 1964.
- 7- Bernal, J.D., Jeffery, J.W. and Taylor, H.F.W., "Mag. Concrete Res.", 1952.
- 8- Chalmers, Christion and Massalski, "Progress in Materials Science", Vol:15, Newyork, 1973.
- 9- Brunauer, S., Kantro, D.L. and Copeland, L.E., "J.Am.Chem. Soc.", 1958.
- 10- Taylor, H.F.W., "J. Chem. Soc.", 1950.

- 11- Van Bemst, A., "Bull. Soc. Chim. Belges", 1955.
- 12- T.C. Müstahsilleri Birliği, "Çimento Bülteni", Cilt:18,  
Sayı: 171, 1981.
- 13- Jones, F.E., "J.Phys. Chem.", 1944.
- 14- Eitel, W., "J.Am. Concrete Inst.", 1957.
- 15- Taylor, H.F.W., "Ind. Chim. Belges," 1955.
- 16- Greene, K.T., "Proc.4th Intern. Symp.Chem.Cements",  
Washington, 1960.
- 17- Copeland, L.E., Kantro, D.L. and Verbeck, G., "Proc. 4th  
Intern. Symp.Chem. Cements", Washington, 1960.
- 18- Taylor, H.F.W., "27th Congr. of Industrial Chem.",  
Brussels, 1960.
- 19- Turriziani, R., "Ind. Ital.Cemento", 1959.
- 20- Taylor, H.F.W., "The Chemistry of Cements", Vol:1,  
Academic Press, London, 1964.
- 21- Yamaguchi, G., Takemoto, K., Uchikawa, H. et.al., "Proc.  
4th Intern. Symp.Chem.Cements,"Washington, 1960.
- 22- Copeland, L.E. and Bragg, R.H., "Determination of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   
in Hardened Pastes With The X-Ray Spectrometr", Portl.  
Cem. Assoc. Rep., Chicago, 1953.
- 23- Ramachandran et.al., "Applications of Differen. Ther.  
Analysis in Cement Chemistry", 1969.

- 24- Lepingle, M., "Inst. Tech. Batiment Bul.", 7 and 11, Paris, 1941, 1943.
- 25- Kalousek, G.L., Davis, C.W. and Schmertz, W.E., "J.Am. Concrete Inst.", 1949.
- 26- Petzold, A. and Göhlert, I., "Tonind.-Z.Keram Rundschau", 1962.
- 27- Gökmen, S., "Organik Boyar Madde Adsorpsiyonu İle Hidrate Olmuş Portland ve Alüminyumlu Çimento Pastalarında Spesifik Yüzey Alan Tayini", Doçentlik Tezi, İstanbul, 1978.
- 28- Taylor, H.F.W., "J. Chem.Soc.", 1953.
- 29- Kalousek, G.L., "Proc.3rd Intern. Symp.Chem. Cements", London, 1952.
- 30- Midgley, H.G. and Rosaman, D., "Proc. 4th Intern. Symp. Chem. Cements", Washington, 1960.
- 31- Kocataşkin, F., "Çimento ve Özellikleri Hakkında Ne Biliyorsunuz ?" İTÜ Yayınları, İstanbul, 1965.
- 32- Ashworth, R., "Proc.Inst.", Vol:31, 1965.
- 33- Bloem, D.L., "Nat.Ready-mixed Concr. Assoc. Publ. ", Washington, 1959.
- 34- T.C. Müstahsilleri Birliği, "Çimento Bülteni", Cilt:19, Sayı:179, 1982.

- 35- Akman, M.S., Uyan, M., "Priz Geciktirici Katkilarin Bazi Türk Çimentolari Üzerine Etkileri".
- 36- U.S. Breau of Reclamation, "Materials Laboratory Report", No:C-444, Denver, 1949.
- 37- Shideler, J.J., "J. Amer. Concr.Inst.", Vol:48, 1952.
- 38- Niel, E.M.M.G., "Sym.", Tokyo, 1968.
- 39- Onaran, K., "Malzeme Bilgisi", İTÜ Yayınları, İstanbul.
- 40- TSE "Portland Çimentolari", TS 19, 1974.
- 41- Lea, F.M., "The Chemistry of Cement and Concrete", London, 1970.
- 42- Gupta, P., Chatterji, S. and Jeffery, J.W., "Studies of the Effects of Various Additives on the Hydration Reaction of Tricalcium Alüminate", Part 2, London, 1972.
- 43- Brown, T.G. and Baluch, M.H., "Mix Design, Durability and Creep Characteristics of Sulphur Infiltrated Concrete", V:10, No:5, Department of Civil Engineering University of Petroleum Minerals, Saudi Arabia, 1980.
- 44- Malhotra, V.M., "Sulphur Infiltrated Concrete", Canada, 1975.
- 45- Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Second Edition, V:19, U.S.A., 1969.

- 46- Baykut, F., "Modern Genel Anorganik Kimya", İÜ Yayınları, İstanbul, 1979.
- 47- Midgley, H.G., "A Compilation of X-Ray Powder Diffraction Data of Cement Minerals", Magazine of Concrete Research, Washington, 1957.
- 48- TSE "Portland Çimentoları Kimyasal Analiz Metodları", TS 687, 1974.
- 49- Baykut, F., "Analitik Kimya", İÜ Yayınları, İstanbul, 1978.
- 50- Kantitatif Laboratuvarı Deney Föyü, Fen-Ed.Fak., Kimya Böl., İstanbul, 1983.
- 51- Gökmen, S., "Alüminli Çimentoda Konversiyon ve Mukavemet Kaybının Önlenmesi Üzerinde Çalışmalar", İstanbul, 1982.

## EK I: ANALİZ YÖNTEMLERİ

### 1. İÇMİKKİ ANALİZLERİ

Portland cementde kullanılan analizleri Türk Standartları ENSTİTÜÜ TS 687 no/2 standardından faydalananarak yapmaktadır. Kullanılan reaktifler hava ve saf su ile birlikte plomberde saf su kullanılmıştır. Deneyinde kullanılan deşikatörde karabuğum olacak şekilde siltirik suit kullanılmıştır. Sayısal ölçülü desifikasyon analizleri için yeterlidir (45).

### 1.1. SEM TANIMI

## E K L E R

1.1.1. İnceleme: İnceleme 100 g çöküntüyü 100 ml su ile karıştırılır. Desifikatörde yoğunluklar arasında kalan partiler, remdir.

### DEĞAP

1.1.2. İnceleme: 100 g

D = Çökük test TS 687

S = Nasil alabileceğini söylemek istenir (45)

### 1.1.3. SEM İLE İNCELEME

### REAKTİFLER

- Anorganik klorit : Kristal.

## EK I ANALİZ YÖNTEMLERİ

### 1. KİMYASAL ANALİZLER

Portland çimentosu kİmyasal analizleri Türk Standartları Enstitüsü TS 687 nolu standardından faydalananlarak yapılmıştır. Kullanılan reaktifler kimyaca saf olmalı ve bütün işlemlerde saf su kullanılmalıdır. Deneylerde kullanılan desikatörde kurutucu olarak sÜlfirik asit kullanılmıştır. Kalısiyum klorürlü desikatör bu analizler için yetersizdir (48).

#### 1.1. NEM TAYINI

##### İŞLEM

1 g örnek tartılıp, 100-105°C'lik etüvde yarım saat tutulur. Desikatörde soğutulur, tartılır. Aradaki tartı farkı, nemdir.

##### HESAP

$$\%(\text{Nem}) = (P-M) \times 100$$

P = Örnek tartımı (g),

M = Nemi alındıktan sonraki tartım (g).

#### 1.2. SİLİS ( $\text{SiO}_2$ ) TAYİNİ

##### REAKTİFLER

- Amonyum klorür : Kristal.

- Hidroklorik asit : Derişik, ( $d=1,19$ ).  
%37
- Nitrik asit : Derişik, ( $d=1,39$ ).  
%65
- Asitli yıkama suyu : Hidroklorik asit hacim olarak  
1/100 oranında seyreltilir.
- Hidroflorik asit : Derişik, ( $d=1,15$ ).  
%40
- Sülfirik asit : Hacim olarak 1/l oranında sey-  
retiltilir.

#### İŞLEM

50 ml.'lik bir beher içine yaklaşık olarak 0,5g örnek duyarlılıkla tartılır ve içine 0,5 g amonyum klorür katılarak iyice karıştırılır. Beherin üstü bir saat camı ile kapatılarak kenarından dikkatle 5 ml derişik hidroklorik asit katılır ve beherin ağızı kapatılır. Reaksiyon bittikten sonra kapak açılarak bir-iki damla derişik nitrik asit katılır, cam bagetle karıştırılır, kapak kapatılıp, 30 dakika su banyosunda bekletilir. Çözünme tamamlandıktan sonra, mümkün olduğu kadar seyreltmeden orta gözenekli bir süzgeç kağıdından süzülür. Lastikli bir baget ile beher etrafına yapışan parçalar alınır.

Çökeltti asitli yıkama suyu ile iki veya üç kez, sonra sıcak saf su ile 10-12 kez yıkanır. Yıkama küçük kısımlar hâlinde ve bir yıkama tamamen bitip iyice süzüldükten sonra ikinci kez olmak üzere yapılır. Süzüntü ve yıkama suları aynı behere alınır ve demir ve alüminyum oksitleri tayini için saklanır.

Çökeltti süzgeç kağıdı ile birlikte kurutulup bir platin krozede yakılır ve  $1000-1100^{\circ}\text{C}$  sıcaklığındaki fırında bir

saat kızdırılır. Desikatör içine alınır, soğutulur, tartılır.

Krozeye 1 ml saf su, iki damla 1/1 oranında seyreltilmiş sülfirik asit ve 10 ml hidroflorik asit katılarak bir çeker ocakta kuruluğa kadar buharlaştırılır. Böylece bütün silis uzaklaştırılmış olur. Kalıntı  $1000-1100^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar birkaç dakika kızdırılır, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu ağırlık ile silisi uzaklaşmadan önceki tartılan ağırlık arasındaki fark silisyum dioksit miktarını verir.

#### HESAP

$$\%(\text{SiO}_2) = \frac{M}{P} \times 100$$

P = (Örnek tartımı - nem) (g),

M = Silis tartımı (g).

### 1.3. DEMİR (3) OKSİT ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) TAYİNİ

#### REAKTİFLER

- Kalay(2) klorür çözeltisi : 5 g kalay(2) klorür ( $\text{SnCl}_2$ ) tartılır. 10 ml derişik hidroklorik asitte çözülür ve saf su ile 100 ml.'ye tamamlanır.

- Civa(2) klorür çözeltisi : 6 g civa(2) klorür ( $\text{HgCl}_2$ ) saf suda çözülür, 100 ml.'ye tamamlanır.

- Orta fosforik asit : Hacim olarak 1/1 oranında seyreltilir.

- Potasyum dikromat çözeltisi : Kesinlikle tartılmış 2,4570 g potasyum dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) saf suda çözülür ve litreye tamamlanır. Bu çözeltinin 1 ml.'si 0,004 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'e karşı

gelir.

- Baryum difenilamin sülfonat indikatörü : 0,3 g baryum difenilamin sülfonat 100 ml saf su içinde çözülür.

### İŞLEM

Demir(3) oksitin tayini ayrıca tartılan bir örnek üzerinden yapılır.

Yaklaşık 1,0 g çimento örneği duyarlıkla tartılır ve 400 ml.'lık bir behere konulur. 40 ml soğuk saf su ve 10 ml derişik hidroklorik asit katılır, ısıtılır. Çimento tamamen çözülünceye kadar bir bagetle ezerek karıştırılmaya devam edilir.

Çözünme tamamlanınca, sıcak haldeki çözeltinin sarı rengi gidinceye kadar çözeltiye damla damla kalay(2) klorür çözeltisi katılır. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra 10 ml civa(2) klorür çözeltisi katılır. Bu anda beyaz bir bulanıklık meydana gelmelidir. Aksi halde kalay(2) klorür çözeltisinin eksik konulmuş olduğu anlaşılır ve yeniden tartım alınarak işlem tekrarlanır.

Çözelti kuvvetle karıştırılarak, 10 ml 1/1 oranında fosforik asit katılır ve yaklaşık olarak 100 ml.'ye kadar saf su ile seyreltilir. 2 damla baryum difenilamin sülfonat indikatörü ilave edilerek, standart potasyum dikromat çözeltisi ile koyu pembe renk elde edilinceye kadar titre edilir.

### HESAP

$$\%(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0,004 \times V}{P} \times 100$$

V = Kullanılan potasyum dikromat çözeltisi hacmi (ml),  
P = (Örnek tartımı - nem) (g).

#### 1.4. DEMİR(3) OKSİT ALÜMİNYUM OKSİT TOPLAMI ( $R_2O_3$ ) TAYINI

##### REAKTİFLER

- Hidroklorik asit : Derişik, ( $d=1,19$ ), %37.
- Hidroklorik asit : Hacim olarak 1/3 oranında seyreltilir.
- Bromlu su: Yaklaşık olarak 5 g brom 500 ml saf suda çözülür.
- Metil kırmızısı indikatörü : 0,2 g metil kırmızısı 100 ml %60'lık etil alkolde çözülür.
- Amonyak çözeltisi : Hacim olarak 1/1 oranında seyreltilir.
- Amonyum nitratlı yıkama suyu : 20 g saf amonyum nitrat bir miktar saf suda çözülür ve litreye tamamlanır.

Kullanılma sırasında metil kırmızısı indikatörünün renk değişene kadar amonyak katılır.

##### İŞLEM

1.2.'de elde edilen silisten ayrılan süzüntü 200 ml kalıncaya kadar buharlaştırılır. 5-10 ml bromlu su ve 10-15 ml hidroklorik asit katılıp bromlu suyun tamamı uçuncaya kadar kaynatılır.

Sıcak çözelti içine birkaç damla metil kırmızısı indikatörü ilave edilir. 1/1 oranında seyreltilmiş amonyak çözeltisi, renk sarıya dönünceye kadar damla damla eklenerek demir ve alüminyum hidroksitleri beraberce çöktürülür, yaklaşık olarak bir dakika kaynatılır, beş dakikadan fazla olmamak üzere

çökelmenin tamamlanması beklenir ve geniş gözenekli bir süzgeç kağıdından süzülür. Çökelti, amonyum nitratlı sıcak yıkama suyu ile iki kez yıkanır. Çökelti süzgeç kağıdı ile birlikte alınarak bir behere konur ve yaklaşık olarak 100 ml, bire üç oranında seyreltilmiş hidroklorik asitte çözülür. Önce olduğu gibi tekrar çöktürülür, süzülür ve yıkanır. İki süzüntü birleştirilir ve kalsiyum tayini için saklanır.

Çökelti tartımı belli bir platin krozeye konulup, süzgeç kağıdı yanına kadar hafifçe ısıtılır. Sonra 1000-1100°C'lık fırında sabit tartıma kadar kızdırılır. Bir desikatörde soğutulur ve tartılır.

#### HESAP

$$\%(\text{R}_2\text{O}_3) = \frac{\text{M}}{\text{P}} \times 100$$

P = (Örnek tartımı - nem) (g),

M = Demir(3) oksit + alüminyum oksit tartımı (g).

#### 1.5. ALÜMİNYUM OKSİT ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) TAYINI

#### İŞLEM

1.4.'de elde edilen  $\% \text{R}_2\text{O}_3$  değerinden 1.3.'de elde edilen  $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  değeri çıkarılarak  $\% \text{Al}_2\text{O}_3$  değeri bulunur.

#### HESAP

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \% \text{R}_2\text{O}_3 - \% \text{Fe}_2\text{O}_3$$

## 1.6. KALSIYUM OKSİT (CaO) TAYİNİ

### REAKTİFLER

- Amonyak çözeltisi : 1/1 oranında seyreltilir.
- Amonyum oksalat : Kristal.
- Amonyum oksalatlı yıkama suyu : 1 g amonyum oksalat bir miktar saf suda çözülür, litreye tamamlanır.
- Metil kırmızısı indikatörü : 0,2 g metil kırmızısı, 100 ml % 60'lık etil alkolde çözülür.

### İŞLEM

1.4.'de  $R_2O_3$  tayininden ele geçen süzüntü yaklaşık olarak 300 ml.'ye kadar buharlaştırılır. Bir kaç damla amonyak ilavesi ile alkali yapılır. Yaklaşık olarak  $90^{\circ}\text{C}$  sıcaklığı kadar ısıtıldıktan sonra 3 g amonyum oksalat kristali ve amonyak katılır.

Beş dakika karıştırılarak kaynatılır, 20 dakika su banyosu üzerinde çökmeşe bırakılır. Çökelti orta gözenekli süzgeç kağıdından süzülür.

Amonyum oksalatlı soğuk yıkama suyu ile yıkanır. Yıkama tamamlandıktan sonra süzgeç kağıdı cam baget ile delinir ve kalsiyum oksalat çökeltisi önce 50 ml sıcak hidroklorik asit ile sonra saf su ile yıkanarak ayrı bir behere alınır. Çözelti 200 ml oluncaya kadar saf su katılır ve kaynayıncaya kadar ısıtılır. Birkaç damla metil kırmızısı indikatörü ve bir kaç kristal amonyum oksalat, sonra renk sarıya dönünceye kadar amonyak katılır. Su banyosu üzerinde iki saat çökmeye terkedilir. Oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra süzülür ve amonyum oksalatlı su ile yıkanır. Süzüntü ve yıkama suları birleştirilir ve magnezyum oksit tayini için saklanır.

Süzgeç kağıdı önce kurutulur, sonra yakılır ve  $1100^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta bir fırında değişmez ağırlığa kadar kızdırılır. Desikatörde soğutulur ve tartılır.

#### HESAP

$$\%(\text{CaO}) = \frac{M}{P} \times 100$$

M = Kalsiyum oksit tırtımı (g),

P = (Örnek tırtımı - nem) (g).

### 1.7. MAGNEZYUM OKSİT ( $\text{MgO}$ ) TAYİNİ

#### REAKTİFLER

- Diamonyum hidrojen fosfat çözeltisi : 100 g diamonyum hidrojen fosfat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  bir miktar saf suda çözülür, litreye tamamlanır.

- Amonyaklı yıkama suyu : 25 ml derişik amonyak 225 ml damıtık suda çözülür.

- Hidroklorik asit : 1/1 oranında seyreltilir.

- Amonyak derişik, ( $d=0,910$ ).

#### İŞLEM

1.6.'da kalsiyum oksit tayininde elde edilen çözelti seyreltik hidroklorik asit ile hafifçe asitlendirilir. 400 ml kalıncaya kadar buharlaştırılır. Sıcak çözeltiye 20 ml doygun diamonyum hidrojen fosfat çözeltisi ve 50 ml derişik amonyak konulur. Bu sırada çözelti soğuk su altında oda sıcaklığına kadar soğutulur ve bir karıştırıcı ile 20-30 dakika karıştırılır.

30 dakika bekletilir, orta derecede gözenekli bir süzgeç kağıdından süzülür. Çökelti amonyaklı yıkama suyu ile yıkanır.

Süzgeç kağıdı ve çökelti bir porselen kapsüle konulur, üstüne 1-2 damla derişik nitrik asit damlatılır, yakılır ve 20 dakika  $1000^{\circ}\text{C}$ 'lik fırında kızdırılır. Soğutulur ve tartılır.

#### HESAP

$$\%(\text{MgO}) = \frac{0,3625 \times M}{P} \times 100$$

M =  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  tartımı (g),

P = (Örnek tartımı-nem) (g).

#### 1.8. KÜKÜRT TRIOKSİT( $\text{SO}_3$ ) TAYINI

##### REAKTİFLER

- Baryum klorür çözeltisi : 100 g baryum klorür ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) bir miktar saf suda çözülür, litreye tamamlanır.

- Hidroklorik asit : Derişik, ( $d=1,19$ ), %37.

##### İŞLEM

Yaklaşık 1 g çimento örneği duyarlıkla tartılır, porselen bir kapsüle konulur. Üzerine 25 ml saf su ve 5 ml derişik hidroklorik asit konulur, ısıtılır ve bir baget yardımıyla cimentonun tam olarak çözünmesi sağlanır. 20 ml saf su katılarak su banyosunda 15 dakika bekletilir, süzülür ve sıcak su ile iyice yıkanır.

Süzüntü 250 ml'ye kadar saf su ile seyreltilir, kaynatılır. Karıştırılarak 10 ml baryum klorür çözeltisi damla

damla katılırlar. Birkaç dakika kaynatıldıktan sonra su banyosunda 3 saat bırakılır. Sık gözenekli bir süzgeç kağıdından süzülür. Süzgeç kağıdı ve çökelti süzüntü klorür reaksiyonu vermeyinceye kadar sıcak saf su ile yıkanır. Bir porselen krozede önce hafif olarak ısıtılır, sonra yaklaşık olarak  $90^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta kızdırılır. Desikatörde soğutulur ve tartılır.

#### HESAP

$$\%(\text{SO}_3) = \frac{0,343 \times M}{P} \times 100$$

M = Baryum sülfat tartımı (g),  
P = (Örnek tartımı - nem) (g).

#### 1.9. KIZDIRMA KAYBI

##### İŞLEM

Yaklaşık olarak 1,0 g çimento örneği duyarlıkla tartılır. Önceden darası alınmış bir porselen kroze içinde 15 dakika yaklaşık olarak  $1000^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta kızdırılır. 10 dakika desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme çimento değişmez ağırlığa gelinceye kadar devam edilir.

#### HESAP

$$\%(Kızdırma kaybı) = \frac{P - P_1}{P} \times 100$$

P = (Örnek tartımı - nem) (g),

$P_1$  = Değişmez tartıma geldikten sonraki ağırlık (g).

## 1.10. ÇÖZÜNMЕYEN KALINTI

### REAKTİFLER

- Sodyum hidroksit çözeltisi : 10 g sodyum hidroksit (NaOH) bir miktar saf suda çözülür, litreye tamamlanır.
- Amonyum nitratlı yıkama suyu : 20 g amonyum nitrat ((NH4)NO3) bir miktar saf suda çözülür, litreye tamamlanır.
- Hidroklorik asit : Derişik, ( $d=1,19$ ), %37.
- Metil kırmızısı indikatörü : 0,2 g metil kırmızı 100 ml %60'lık etil alkolde çözülür.

### İŞLEM

Duyarlılıkla tartılan yaklaşık 1 g çimento örneği bir porselen kapsüle alınır ve 20 ml soğuk saf su katılır. Kuvvetle karıştırılarak 5 ml derişik hidroklorik asit katılır ve yavaşça ısıtılır. Bu sırada bagetle çimento ezilerek tam olarak çözünmesine yardım edilir. 25 ml sıcak saf su ilave edildikten sonra elektrik ocağında kaynama sıcaklığı civarında ısıtılır ve sıcak halde 15 dakika dinlendirilir, süzülür ve altı kez sıcak saf su ile yıkanır.

Süzgeç kağıdı ve kalıntı 100 ml sodyum hidroksit çözeltisi içine konulur ve 15 dakika su banyosu üzerinde bekletilir. Metil kırmızısı indikatörü kullanılarak çözelti rengi kırmızıya dönünceye kadar hidroklorik asit ile asitlendirilir. Süzülür, 12-15 kez sıcak amonyum nitratlı yıkama suyu ile yıkanır. Suzgeç kağıdı ve kalıntı bir porselen krozede yakılır.  $900-1000^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta bir fırında değişmez ağırlığa kadar kızdırılır. Desikatörde soğutulur ve tartılır.

## HESAP

$$\% \text{ (Çözünmeyen kalıntı)} = \frac{M}{P} \times 100$$

M = Çözünmeyen kalıntı (g),

P = (Örnek tartımı - nem) (g).

## 1.11. SERBEST KİREÇ (CaO) TAYİNİ

### REAKTİFLER

- Etil alkol : Mutlak alkol kullanılır.

- Gliserin :  $25^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta özgül ağırlığı 1,249'dan az olmamalıdır.

- Amonyum asetat çözeltisi : Kimyaca saf amonyum asetat en az iki hafta desikatörde bekletilerek iyice kurutulur. 16,0 g tartılır, bir litre etil alkolde çözülür. Bu çözelti aşağıdaki şekilde ayarlanır.

0,1 g kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) platin kroze içinde  $900-1000^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta kızdırılır. Desikatörde soğutulur, tartılır. Yeniden kızdırılır, soğutulur ve tartılır. Değişmez ağırlığa gelinceye kadar bu işleme devam edilir. En son tımdan sonra değişmez ağırlığa gelmiş olan kalsiyum oksit platin kroze ıslatılmadan, 250 ml.'lik bir erlene alınır. Kroze tekrar tartılarak alınan kalsiyum oksit miktarı bulunur.

Erlene, 60 ml gliserin-etil alkol çözeltisi ve cam kaynama bilyeleri konulur. İyice çalkalanarak kalsiyum oksitin çözelti içinde dağılması sağlanır. Erlenin ağızına geri soğutucu takılarak elektrik ocağında kaynatılır. Çözelte pembe renk hasıl olunca, soğutucu çıkarılır, kaynama sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta standard amonyum asetat çözeltisi ile

pembe renk kayboluncaya kadar titre edilir.

Çözelti içinde kalsiyum gliserid kristallerinin meydana gelmesini önlemek amacıyla ilk 20 dakika içinde beş dakika aralıklarla titrasyon yapılmalıdır. Bundan sonra titrasyonun yapılacağı zaman aralıkları çözeltinin rengine göre seçilir. Bir saat devamlı kaynatma sonunda pembe renk görülmemezse titrasyon tamamlanmıştır.

Kullanılan kalsiyum oksidin ağırlığı harcanan çözelti hacmine bölünerek amonyum asetat çözeltisinin g/ml cinsinden serbest kireç karşılığı bulunur. Çözelti tam yapılmışsa, 1 ml.'si 0,005 g CaO'e karşı gelir.

- Gliserinin etil alkoldeki nötr çözeltisi : Kuru bir şişe içine 360 ml gliserin ve 1800 ml etil alkol konur. Gliserinin tamamını almak için gliserin kabı etil alkol ile çalkalanarak şişeye aktarılır. Bu karışımı 0,18 g fenolftalein katılır. Şişe ağızı kapatılır. Bu karışım hafifçe alkali olup, oda sıcaklığına kadar soğutulduğunda çok hafif pembe renktedir. Eğer karışım renksiz ise, alkolde çözülmüş sodyum hidroksit damla damla ilave edilerek hafif pembe rengin oluşumu sağlanır. Bu çözeltiden alınan 60 ml.'lik bir örnek kaynatıldığında veya bir damla asetat çözeltisi ilave edildiğinde pembe renk kayboluyor ise hazırlanan çözeltinin nötr olduğu anlaşılır. Eğer hazırlanan çözeltinin rengi çok koyu pembe renkli ise, az miktarda amonyum asetat çözeltisi katılması ile renk hafif pembe yapılır.

Bu çözeltinin nem ve karbon dioksit almamasına dikkat edilmelidir. Bürete konulduktan sonra havadan nem ve karbon dioksit almasını önlemek için büretin üst ucuna sodaasbest ve susuz kalsiyum sülfat karışımı bulunan bir nem tutucusu konulmalıdır.

## İŞLEM

Yaklaşık 1,2 g çimento örneği agat havanda beş dakika ezilir. Eğer deney hemen yapılmayacaksa, ağızı çok iyi kapanabilen bir kapta saklanır.

Kesinlikle 1,000 g örnek 250 ml.'lik kuru bir erlene konulur. 60 ml gliserin etil alkol-çözeltilisi ve bir kaç tane cam kaynama bilyesi ilave edildikten sonra çalkalanarak örnekin çözelti içinde dağılması sağlanır. Erlen üzerine geri soğutucu takılır ve elektrik ocağında kaynatılır (Çıplak alevde kaynatılmamalıdır). Kaynama düzenli ve kesiksiz olmalıdır.

Pembe renk ortaya çıktıktan sonra geri soğutucu alınır ve çözelti kaynama sıcaklığına yakın iken derhal amonyum asetat standard çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon sonunda hafif pembe bir renk kalmalıdır. Zira asetat çözeltisinin fazlası örnekte bulunan kalsiyum alüminat ve kalsiyum silikatlarla reaksiyona girer. Titrasyon sonunda geri soğutucu tekrar takılır ve çözelti önceki gibi kaynatılır. Çözelti serbest kalsiyum oksidin çözünme hızına bağlı olarak koyu pembe renge döndükçe titrasyon ve kaynatma işlemleri tekrarlanır. Titrasyonlar beşer dakikalık aralıklarla yapılmalıdır. Ancak ilk kademeerde renk çıkmaz ise, 20 dakikayı aşmamak üzere rengin çıkması beklenmelidir. Bu işleme bir önceki titrasyonda bırakılmış olan zayıf pembe renkte bir artış olmayıncaya kadar en çok iki saat devam edilmelidir.

Titrasyonda dönüm noktasını iyi görebilmek için, titrasyon kuvvetli bir ışık altında yapılmalı ve bir miktar amonyum asetat bulunan aynı büyüklükte bir kap içinde konulmuş çözelti tanık olarak kullanılmalıdır.

## HESAP

$$\%(\text{Serbest CaO}) = E \times V \times 100$$

E = Amonyum asetat çözeltisinin bir ml.'sine eşdeğer  
CaO miktarı (g) ,

V = Örnek için kullanılan amonyum asetat hacmi (ml.) .

## 2. ÇÖZELTİYE GEÇEN KLORÜR ( $\text{Cl}^-$ ) VE KALSIYUM ( $\text{Ca}^{2+}$ ) İYONLARININ VOLUMETRİK ANALİZLERİ

### 2.1. VOLHARD YÖNTEMİ İLE KLORÜR ( $\text{Cl}^-$ ) TAYİNİ

Volhard yöntemi "geri titre" yöntemi olarak çok uygun  
olup pratikte pek sık kullanılır (49, 50) .

#### REAKTİFLER

- 0,1 N Gümüş nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) çözeltisinin hazırlanması  
ve ayarlanması : Böyle bir çözeltinin litrede 16,989 g gümüş  
nitrat içermesi gereklidir. Yaklaşık olarak 17 g saf gümüş sabit  
kalana kadar  $150^\circ\text{C}$ 'de kurutularak tartılır. Bir litrelilik bir  
balonda çözülmerek balonun çizgisine kadar seyreltilerek bir  
litreye tamamlanır. Ayarlanması Mohr metodu ile olur. Kurutul-  
muş saf NaCl'den alınan 0,15'er g'lik birkaç tartım erlenma-  
yerde çözülür ve %5'lik potasyum kromat çözeltisinden bir mik-  
tar indikatör olarak ilave ve titre edilir. Bütün  $\text{Cl}^-$  çöktük-  
ten sonra sarı  $\text{CrO}_4^{2-}$ ten kırmızı bir  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  çökeltisi mey-  
dana gelir.

$$F = \frac{T \times 1000}{S \times E \times N}$$

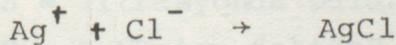
dan gümüş nitrat çözeltilerinin faktörleri belirlenir. Ortala-  
ma faktör hesaplanarak kullanılır.

- 0,1N Amonyum rodanür ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması : Amonyum rodanürün etkime değerliği 1 olduğundan normal bir çözelti hazırlamak için bir formül gramı gereklidir. 0,1 N çözelti hazırlamak için formül tartısının  $1/10$ 'u gereklidir. Fakat amonyum rodanür fazla nem çekici bir madde olduğundan 8g civarında bir tartsım alınarak saf suda çözülür, litreye tamamlanır. Ayarlanması ayarı bilinen 0,1 N gümüş nitrat çözeltisiyle yapılır. Eylem için  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinden değişik 3 hacim alınarak %20'lik Demir amonyum şapi indikatörlüğünde, bir bürete doldurulmuş 0,1 N amonyum çözeltisiyle titre edilir. İndikatördeki  $\text{Fe}^{3+}$  iyonunun, son gelen damladaki  $\text{SCN}^-$  iyonlarıyla verdiği kırmızı renk görünene kadar titrasyona devam edilir.

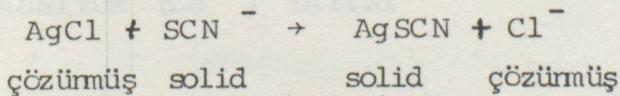
$S_1 \times F_1 = S_2 \times F_2$  'den amonyum rodanür çözeltilerinin faktörleri belirlenir. Ortalama faktör hesaplanarak kullanılır.

#### İŞLEM

$\text{Cl}^-$  iyonu içeren örnek balon jojede 100 ml.'ye tamamlanır. Analiz için bu çözeltiden 25 ml.'lik kısımlar alınır. Örnek çözeltisinin üzerine belli hacim (10 ml)  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ilave edilerek,



reaksiyonuna göre  $\text{Cl}^-$  iyonları çöktürülür.



reaksiyonundan anlaşılabileceği gibi göken  $\text{AgCl}$ 'ün ortamda bulunması titrasyon esnasında güçlük çıkarmaması için

uzaklaştırılması gereklidir. Bunun için çözelti süzülerek alınır. Süzüntü üzerine demir amonyum şapı ilave edilerek kırmızı renk görülene kadar titrasyona devam edilir. Hataları en aza indirmek için titrasyon bir kaç kez yinelenir. Ortalama sarfiyat hesaplanarak  $\text{Cl}^-$  iyonlarının örnek çözeltisindeki miktarı belirlenir.

### HESAP

$$F_{\text{SCN}} \times N_{\text{SCN}} \times S_{\text{SCN}} = F_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} \times S_{\text{AgNO}_3}$$

Buradan  $S_{\text{AgNO}_3}$  bulunur.

$$S = \frac{S_{\text{Başlangıç}} - S_{\text{AgNO}_3}}{\text{AgNO}_3}$$

$$T = \frac{E \times S \times F \times N}{1000} \times 100$$

T = Çözeltideki  $\text{Cl}^-$  miktarı (g),

E = Çözeltideki  $\text{Cl}^-$  eşdeğer gram (eşd.g),

S = Titrasyonda bulunan  $\text{AgNO}_3$  hacmi (ml),

F =  $\text{AgNO}_3$ 'in faktörü,

N =  $\text{AgNO}_3$ 'in normalitesi (g/eşd.gxlt).

### 2.2. KALSIYUM ( $\text{Ca}^{2+}$ ) TAYINI

E.D.T.A gibi kompleks maddeler yardımcı ile yapılan titrasyonlara "Kompleksometrik titrasyonlar" denir (49,50).

### REAKTİFLER

-0,01 N E.D.T.A çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması : 3,73 g E.D.T.A tartılarak saf suda çözülür ve balon jede bir litreye tamamlanır. Ayarlanması standart  $\text{Fe}^{3+}$  çözeltisinden 10 ml bir erlene alınarak saf su ilavesiyle 75-100 ml.'ye seyreltilir. Çözeltinin pH'ı 2,5'a ayarlanır. İndikatör olarak 2 ml %5'lik sülfosalisil asidi çözeltisinden ilave edilerek 40 - 50°C'a kadar ısıtılır.  $\text{Fe}^{3+}$  çözeltisinin kırmızı rengi kayboluncaya kadar 0,01 N E.D.T.A çözeltisiyle titre edilir. İşlem üç kez tekrarlanır ve bulunan sarfiyatların ortalaması alınarak 0,01 N E.D.T.A çözeltisinin faktörü hesaplanır.

- Tampon çözelti:  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  karışımı pH=10 olacak şekilde ayarlanır.

- İndikatör : Müreksit.

### İŞLEM

Örnek seyreltilir, 60-70°C'ye ısıtılır. İçine 10 ml tampon çözeltisi konur. İndikatör ilavesiyle renk pembe olur. E.D.T.A çözeltisiyle titrasyon yapılır. Dönüm noktasında renk viole olur. İşlem üç kez tekrarlanır ve bulunan sarfiyatların ortalaması alınarak  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarının örnek çözeltideki miktarı belirlenir.

### HESAP

E.D.T.A titrasyonlarında E.D.T.A'nın ve metal iyonlarının tesir değerliği 1'dir.

$$T = \frac{E \times S \times F \times N}{1000} \times 100$$

T = Çözeltideki  $\text{Ca}^{2+}$  miktarı (g),  
E = Çözeltideki  $\text{Ca}^{2+}$  eşdeğer gram (eşd.g),  
S = Titrasyonda bulunan E.D.T.A hacmi (ml),  
F = E.D.T.A'nın faktörü,  
N = E.D.T.A'nın normalitesi (g/eşd.gxlt).

## REABI, ES'LİK SODIUM SİLFAT ÇÖZELTİSİNDEN MAZIRLAMASI

### 1. PIKNOMETRE İLE YOGUNLUK TESTİ

$$\rho_1 = \frac{m}{V} = 1 \quad V = V_1 = m$$

$$\rho_2 = \frac{m_2}{V} = \frac{m_2}{m_1} \times \rho_1$$

m = boy pikenmetre firtımı (g),

m<sub>1</sub> = Saf su e pikenmetre (g),

m<sub>2</sub> = Saf su e pikenmetre (g),

$\rho_1$  = Dökme suyun yoğunluğu (g/ml),

$\rho_2$  = Dökme suyun yoğunluğu (g/ml),

V = Pikenmetre hacmi (ml).

### 2. GÜCÜ İNTEKTİYONUNU TESTİ

Güç testi miktarı = 4.56 (g),

Saf su miktarı = 1.25 (ml),

Saf su miktarı = 1.25 (ml)

- 105 -

EK II KATKI MADDESİ YOĞUNLUĞUNUN VE MİKTARININ  
HESABI, %5'LİK SODYUM SÜLFAT ÇÖZELTİSİNİN  
HAZIRLANMASI

1. PIKNOMETRE İLE YOĞUNLUK TAYİNİ

$$\rho_1 = \frac{m_1 - m}{V} = 1 \quad V = m_1 - m$$

$$\rho_2 = \frac{m_2 - m}{V} \times \rho_1 = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} \times \rho_1$$

$m$  = Boş piknometre tartımı (g) ,

$m_1$  = Saf su + piknometre (g) ,

$m_2$  =  $S_2Cl_2$  + piknometre (g) ,

$\rho_1$  = Saf suyun yoğunluğu (1 g/ml) ,

$\rho_2$  =  $S_2Cl_2$ 'ün yoğunluğu (g/ml) ,

$V$  = Piknometre hacmi (ml) .

2.  $S_2Cl_2$ 'ÜN MİKTARLARININ HESABI

Çimento miktarı : 50 (g) ,

Saf su miktarı : 25 (ml) ,

$S_2Cl_2$  oranı : %5.

100g çimentoda      5g  $S_2Cl_2$

50g çimentoda       $x=2,5$  g  $S_2Cl_2$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2,5}{1,777} = 1,4 \text{ (ml)}.$$

Çimento miktarı : 50(g),

Saf su miktarı : 25(ml),

$S_2Cl_2$  oranı : %10.

100 g çimentoda      10 g  $S_2Cl_2$

50 g çimentoda       $x=5$  g  $S_2Cl_2$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{5}{1,777} = 2,8 \text{ (ml)}.$$

$Ca^{2+}$  ve  $Cl^-$  tayini için;

Çimento miktarı : 10(g),

Saf su miktarı : 5(ml),

$S_2Cl_2$  oranı : %5.

100 g çimentoda      5 g  $S_2Cl_2$

10 g çimentoda       $x=0,5$  g  $S_2Cl_2$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0,5}{1,777} = 0,28 \text{ (ml)}.$$

Çimento miktarı : 10(g),

Saf su miktarı : 5(ml),

$S_2Cl_2$  oranı : %10.

100 g çimentoda	10 g S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
10 g çimentoda	x=1 g S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1}{1,777} = 0,56 \text{ (ml)}.$$

### 3. %5'LİK 0,35 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ÇÖZELTİSİNİN HAZIRLANMASI

100 g saf su	5 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
2000 g saf su	x=100 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

$$\text{Molarite} = \frac{m}{M \times V} = \frac{100}{142 \times 2} = 0,35 \text{M}$$

m = Çözünen madde miktarı (g),

M = Mol tartısı (g/gmol),

V = Çözelti hacmi (lt),

Molarite = Molar konsantrasyon (gmol/lt).

100 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bir miktar saf su içinde ısıtılarak eritilir ve 2 lt.'ye tamamlanır.

### EK III SU EMME VE GÖZENEKİLİK HESAPLAMALARı

$$\% \text{ (Su emme-ağırlıkça)} = \frac{W_w}{W_k} \times 100 = \frac{W_d - W_k}{W_k} \times 100$$

$W_k$  = Kuru ağırlık (g),

$W_d$  = Suya doygun ağırlık (g),

$W_w$  = Emilen su miktarı (g).

$$\% \text{ (Su emme-hacimce)} = \frac{V_w}{V_k} \times 100 = \frac{W_d - W_k}{V_T - V_w} \times 100 = \frac{V_w}{V_T - V_w} \times 100$$

$V_T$  = Toplam hacim,  $(\frac{\pi r^2 h}{4})$  ( $\text{cm}^3$ ),

$V_k$  = Kuru hacim ( $\text{cm}^3$ ),

$V_w \equiv W_w \equiv$  Emilen su hacmi ( $\text{cm}^3$ ).

$$\% \text{ (Gözeneklilik)} = \frac{V_w}{V_T} \times 100$$

## ÖZGECMİŞ

1964'de İstanbul'da doğdu. İlk öğrenimini Ahmet Hamdi Tanpınar İlkokulunda, orta öğrenimini Bakırköy Ortaokulunda, lise öğrenimini Ataköy Lisesinde tamamladı. 1981 yılında Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başlayarak, 1985 yılında tamamladı. Aynı yıl Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliğinde Yüksek Lisansa başladı.

