

ÇİMENTO KLİNKERİNDEKİ FAZLARIN OLUŞUMU VE MİKROYAPILARIN İNCELENMESİ

Akın ALTUN

AKÜ Uşak Mühendislik Fakültesi, AFYON

ÖZET

Çimento ham karışımına ısı işlem uygulandığında önce kil minerallerindeki su ayrışır ve karbonatlar kalsine olur. Sonra, yaklaşık 600 °C de katı hal reaksiyonları başlar. Katı hal reaksiyonları sonucunda C₃A, C₄AF ve C₂S fazları oluşur. CaO ile SiO₂ arasındaki katı hal reaksiyonları, yüzey alanı reaksiyonları ve difüzyon reaksiyonları olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. İlk eriyik fazı yaklaşık 1260-1310 °C' de ortaya çıkar. 1450 °C' de % 20-30 oranında eriyik faz vardır. Bu fazın miktarı kimyasal bileşime bağlıdır. Eriyik faz C₃S fazının oluşumunu kolaylaştırır.

Bu çalışmada, klinker fazlarının içyapısı mikroskopta incelenerek sinterleşme gradı yorumlanmıştır. Yuvarlak ve küçük gözenekler klinkerin iyi sinterleştiğinin, deney örneğinde gözlemlendiği gibi birbiriyle birleşen uzun ve büyük gözenekler yeterince sinterleşmediğinin işaretleridir. Mikroskopik araştırmalarda alit kristallerinin 10-40 µm, belit kristallerinin 20-75 µm, serbest kireç kristallerinin 47 µm ve serbest periklas kristallerinin 22 µm altında olduğu saptanmıştır. Klinker örneğinde alkalili aluminat fazının idiomorf olarak bulunduğu gözlenmiştir.

Sonuçta klinker fazlarının mikroyapıları incelenerek sinterleşme derecesi, fırın şartları ve ham karışımın fiziksel ve mineralojik özellikleri yorumlanabilir. Böylece klinkerin kalitesinden son ürün beton hakkında önfikirler elde edilir.

Anahtar Kelimeler: Çimento, Klinker, Faz, Reaksiyon

PHASE FORMATION IN CEMENT CLINKER AND ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE

ABSTRACT

When the heat treatment is applied to cement raw mixture, the water is decomposed and the carbonates are calcined at first. Then, at nearly 600 °C, solid state reactions are started. As a result of such reactions, C₃A, C₄ AF and C₂S phases are formed. The solid state reactions between CaO and SiO₂ take places as surface area reactions and diffusion reactions. Primary liquid phase is observed at 1260-1310 °C. At 1450 °C, the amount of liquid phase becomes 20-30 %. This value depends on chemical composition and makes the C₃S phase formation easier.

In this study, microstructure of clinker has been investigated by microscope and sintering grade has been interpreted. Round and small pores mean that the clinker is sintered well while as observed in the present samples, unified, long and large pores are the signs of inadequate sintering. The microscobic studies showed that alite crystals have sizes between 10-40 µm, belite crystalls 20-75 µm while the free calk crystals 47 µm and free periclase 22 µm sizes. In the clinker sample, the alkali aluminate phase has been observed as idiomorf.

As a conclusion, by investigating the microstructures of clinker phases, sintering grade, furnace conditions and physical and chemical properties of raw mixture can be interpreted. This gives preliminary information on concrete quality as a final product.

Keywords: Cement, Clinker, Phase Reaction, Microstructure

1. GİRİŞ

Hammaddelerden çimento klinkeri üretmek için ham karışım yaklaşık 1450 °C' de ısıtılır. H.Kühl [1], ham karışımın ısıtılma esnasındaki olaylarını frittung, sinterleme ve tam pişirim şeklinde sınıflandırmaktadır. Frittung, eriyik faz olmadan yapının sıklaşması, sinterleme ise eriyik fazlı yapının yoğunlaşmasıdır. Tam pişirim de klinker fazları oluşumunun tamamlanmış durumudur. Bugün genel olarak sinterleme, fazları oluşturan bileşenlerin yüzey enerjilerinin azalması, kimyasal bağın artması, bu esnada yapının yoğunlaşması anlamına gelmektedir. Bir başka deyişle, çimento ham karışımının sinterleşmesi kil minerallerinin dehidratasyonu ve kireçtaşının

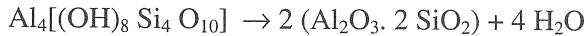
kalsinasyonu başlar ve klinkerin tam pişirimiyle sona erer [2]. Klinker oluşum reaksiyonları Tablo 1 'deki sıcaklık basamaklarında gerçekleşir.

Tablo 1. Klinker Fazlarının Oluşumu [3]

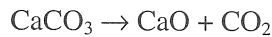
200 °C' ye kadar	Ham karışımdaki bağlanmamış nem yada granülasyon için verilen suyun uzaklaşması
700 °C' ye kadar	Kil minerallerindeki suyun ayrışması, böylece kafes değişimleri ve yüzey aktivitesinin azalması
700-900 °C	CaCO ₃ 'ün kalsinasyonu, ayrılan CaO ile alümina ve demir oksit in kalsiyum alüminat ferrit C ₂ (A, F), ve kalsiyum alüminat C ₁₂ A ₇ , ve CaO ile SiO ₂ ' nin aktif kısmıyla belit oluşumu
900-1200 °C	SiO ₂ 'in geri kalan kısmıyla CaO' e bağlanması ve kalsiyum alüminat ferrit in C ₃ A ve C ₄ AF dönüşümü
1250-1350 °C	Kalsiyum alüminat ferritlerin eriyik faz durumuna geçişi, belit ve serbest CaO in reaksiyonuyla alit oluşumunun başlaması
> 1350 °C	Belitin hemen hemen tüm serbest CaO ile reaksiyonu sonucu alit in oluşması
Klinker soğutulurken eriyik kristalleşir ve silikat fazları metakarardır.	

1.1. Kil minerallerinin suyunun uzaklaşması ve karbonatın ayrışması

100-400 °C arasında kil minerallerine adsorbif bağlanan su uzaklaşır. Ara tabaka suyu da bu sıcaklıklarda çıkabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 400-750 °C' de) hidroksit formda kimyasal bağlı bulunan suyun uzaklaşmasına dehidratasyon denir. Örnek reaksiyon olarak kaolinitin dehidratasyonu şöyledir:



Killerdeki suyun çıkışı kil mineralinin tipine, safsızlıkların tip ve miktarına, tane boyutuna, kilin kristalizasyon gradına, gaz atmosferine v.d. bağlıdır. Ham karışımda yaklaşık ağırlıkça % 75-80 oranında bulunan CaCO₃ teorik olarak ≥ 896 °C' de

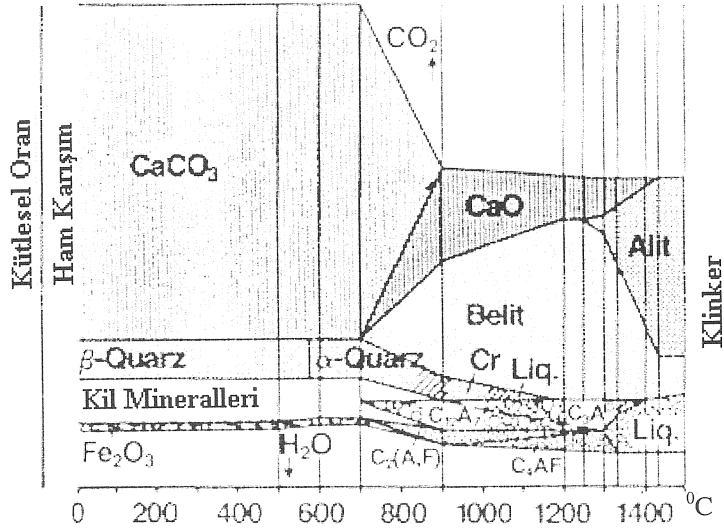


denklemleriyle ayrışır. Verilen sıcaklık saf kalsit için geçerlidir ve safsızlıkların

oranı arttıkça, ham karışımda olduğu gibi, termik ayrışma (disosiasyon) daha düşük sıcaklıklara kayar. Ayrışma pratikte 550-600 °C de başlar. Çünkü CaO ile SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ kimyasal reaksiyona girerek katı hal reaksiyonlarıyla CaO.Al₂O₃ (CA), C₁₂A₇, CS ve C₂S fazları oluşur [4].

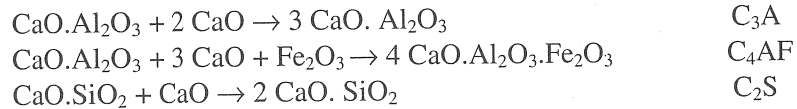
1.2. Katı hal reaksiyonları

Yaklaşık 550-600 °C de klinker oluşumunda katı hal reaksiyonları başlar. CaCO₃ ayrışma ürünleri kiler ile reaksiyona girerek düşük kireçli bileşikler (CA, C₂S) oluşturur. C₃A ve C₂(A,F) formasyonu yaklaşık 800 °C' de başlar [4].



Şekil 1. Sıcaklığa bağlı olarak teknik çimento ham karışımındaki faz reaksiyonları [3]

Reaksiyonlar



olarak gerçekleşir. Katı maddeler olan CaO ve SiO₂ arasındaki reaksiyonlar R. Jagitsch tarafından araştırılmıştır [5]. Bu araştırmada iki reaksiyon fazı saptanmıştır:

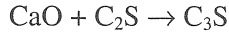
1. Yüze yalanı reaksiyonları: Yüksek enerjili Ca-partikülleri CaO-kafesinden koparak SiO₂ yüzeyine gelirler ve orada reaksiyon tabakası oluşturarak Ca-partikülleri geçirmez hale gelir.
2. Difüzyon reaksiyonları: Burada reaksiyon hızları değil difüzyon hızları önemlidir.

R. Lindner [6] de aynı görüşleri belirtmektedir. CaO ve SiO₂ temas ettiğinde bir reaksiyon zonu oluşmaktadır ve CaO , SiO₂' e doğru yayılmaktadır (difüzyon). W.L. de Keyser [7] ise zıt olarak, aynı reaksiyonda SiO₂'in CaO taneleri içine doğru difüzyonunu savunur ve önemli iki sonuca ulaşır:

1. 1200 °C' ye kadar yalnız oksitlerin difüzyonuyla reaksiyonlar gerçekleşir.
2. Reaksiyonun yönü ve sırası oksitlerin konsantrasyonundan bağımsızdır.

1.3. Klinker eriyiğinin oluşumu

İlk eriyik fazı yaklaşık 1260-1310 °C'de oluşur. Klinker eriyiğinin oranı sıcaklık arttıkça yükselir ve 1450 °C' de kimyasal bileşime bağlı olarak yaklaşık ağırlıkça % 20-30'a ulaşır. Silikat Modülü (SM) arttıkça eriyik fazın oranı düşer. Portland çimentonun esas içeriği olan C₃S oluşumunu bu sıcaklıklar sağlar. Sinterleşmenin başladığı anda C₂S yanında yüksek miktarda bağılı olmayan CaO ortaya çıkar. Eriyik faz ile CaO ve C₂S katı çözeltiliye geçer. Eriyik faz reaksiyon partnerlerinin difüzyonunu kolaylaştırır ve sonunda C₃S kristalleşir. Burada aşağıdaki reaksiyon geçerlidir [4] :



Klinker eriyiğinin oluşumu endoterm bir reaksiyondur ve klinker soğurken eriyik ısısının büyük bir bölümü tekrar açığa çıkar. Kolay sinterleme için yalnız eriyiğinin mümkün olduğu kadar düşük sıcaklıkta oluşması değil, aynı zamanda oranının da yeterli büyüklükte olması gerekir.

1.4. Klinkerin soğutulması

Çimento klinkeri sinterleşme sıcaklığından öyle hızlı soğutulmalıdır ki C₃S miktarı mümkün olduğu kadar korunabilsin. Yavaş soğutmada klinker eriyiğinin C₃S in belirli oranıyla real çimento'na girmesi sonucu C₂S ve C₃A oluşur. Ayrıca 1250 °C'nin altında C₃S kararlı olmayıp C₂S ve serbest CaO'ya ayrışma eğilimi vardır. C₃S kristal kafesinin içindeki iki değerlikli demir bu ayrışmayı destekler. Dolayısıyla klinker bu reaksiyonların olamayacağı kadar hızlı soğutulma gerekmektedir. Ayrıca C₃A'nın reaksiyon

kabiliyetini (çimentonun katılma hızını) uygun şekilde etkileyebilmek için de hızlı soğutulmalıdır. MgO miktarı % ağırlıkça 2,5'dan büyük olduğu zaman hızlı soğutmada avantajlıdır. Çünkü böylece küçük periklaslar oluşur.

Yüksek soğutma hızının (> 40 K/dak.) etkileri şunlardır [4]

- Klinkerdeki gerilme çatlaklarından dolayı öğütme iyileşir
- Alit çözülmesi yoktur ve bu fazın miktarı yüksektir
- Klinkerin şok soğutulmasıyla oluşan ince kristalli alüminat ve ferrit fazların çimento katılması yavaşlar
- Daha küçük genişleme MgO miktarı % ağırlıkça 2,5'tan büyük ise hacimsel kararlılık daha iyidir, çünkü serbest MgO periklas olarak ince kristallidir.

A. Stahel v.d. [8] ise araştırmalarında üç farklı duruma dikkat çekmişlerdir:

1. Orta-yavaş soğutmada (10-20 K/dak.) yeterli süre olduğu için periklaslar tamamen kristalleşir,
2. Orta hızlı soğutmada periklasın idiomorf kristallerinin oluşumunu sağlayacak kadar zamanı yoktur, daha çok dendritik veya küçük kristaller meydana gelir.
3. Çok hızlı soğuyan klinkerde periklaslar eriyikte hemen hemen kristalleşemezler, en fazla tek tek ve çok küçük boyutta dendritler şeklinde oluşurlar.

2. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada, laboratuvarında üretilen klinker örnekleri incelenmiştir. Klinker fazlarının ve gözeneklerin içyapısı taramalı elektron mikroskopu ve polarizan mikroskopta araştırılmıştır. Kristallerin ve gözeneklerin şekil, boyut ve dağılımına da bakılmıştır. Ayrıca Mikroskopik çalışmalarla sinterleşme gradı araştırılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 2' de klinker örneğinin taramalı elektron mikroskopunda çekilmiş fotoğrafı gözlenmektedir. Buradaki gözeneklerin büyüklüğü, şekli ve dağılımı klinker örneğinin ne derece sinterleştiği hakkında fikir vermektedir. Örnekte hem küçük ve hem de büyük gözenekler (P) vardır. Ayrıca iri gözenekler birbirleriyle birleşmekte ve uzun bir formu almaktadırlar.

Gözeneklerin bu tipteki oluşumları klinker sinterleşmesinin tamamlanmadığını göstermektedir. Yuvarlak ve kapalı gözeneklerin büyüklüğü yaklaşık 20 µm ile 550 µm arasında değişmektedir. Birbirleriyle birleşen gözeneklerin uzunluğu yaklaşık 1500 µm' ye kadar ulaşmaktadır.

Şekil 2' de alit ve belit fazları görülmektedir. Alit kristallerinin büyüklüğü yaklaşık 10 µm' den başlayıp 40 µm' ye kadar çıkmaktadır. 20 µm altındaki alit kristalleri öğütmeyi kolaylaştırdığı için tercih edilir [9]. Ayrıca küçük alit kristalleri yüzey alanları büyük olduğu için reaksiyona çabuk girerler ve erken mukavemetleri yüksek olur.

Şekil 2' de iri belit kristalleri dikkati çekmektedir. Belit kristallerinin genelde gözeneklerin etrafında toplandığı gözlenmiştir. Bu kristallerin boyutu yaklaşık 20-75 µm arasında değişmektedir. İri belit kristalleri ham karışımdaki büyük kuvars taneleri veya ısıtma rejiminin bir sonucudur. Daha yüksek ısıtma hızıyla belit kristallerinin boyutu azalabilir [10-13].

Şekil 3' te alit ve belit kristalleri daha belirgin olarak görülmektedir. Burada alit kristallerinin içinde belitcikler dikkati çekmektedir. Şekil 4' te reçine ile dolu gözeneklerin çevresinde bulunan altıgen ve yuvarlak idiomorf belit kristalleri verilmiştir. Ayrıca belit kristalleri lamelli yapıda oluşmuşlardır.

Şekil 5' de alit kristalleri detaylı olarak görülmektedir. Yine aynı şekil etrafında belitcikler (SB) bulunan alit kristalleri görülmektedir. Siyah olarak görülen (P) yer hava boşluğu olan gözenek, gri renkteki reçine ile dolu olan gözenektir. Alit kristalleri çoğunlukla idiomorf olarak poligonal şeklinde oluşmuşlardır.

Şekil 6' da serbest kireç (C) ve serbest periklaslar (M) görülmektedir. Serbest kireç kimyasal olarak diğer klinker fazlarına bağlanmayan CaO' dir. CaO 'in bağlanmama nedenleri sinterleşmenin iyi olmaması, aşırı yavaş soğutma, yüksek kireç doygunluk faktörü, ham karışımın yeterli hazırlanmaması (iyi öğütülmemiş kireçtaşı taneleri yada homojen olmayan ham karışım) olabilir. Klinkerde bulunan serbest kireçin havadaki nem ile etkileşmesi sonucu $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ reaksiyonu gerçekleşir [14,15].

Şekil 6 da hava ile dağlanmış serbest kireçler görülmektedir. Serbest kireç kristallerinin büyüklüğü yaklaşık 10 ile 47 µm arasında değişmektedir. Serbest kireç miktarı % 2,5' dan büyük olduğu zaman hem harçta hem de betonda hacim genişlemelerine yol açar. Aynı sonuca, serbest kireç miktarı % 2' den küçük olmasına rağmen bir araya toplanmış kireç kristalleri de

neden olabilir. Bunun için serbest kireç kristallerinin boyutu ve dağılımı mikroskopta incelenmelidir.

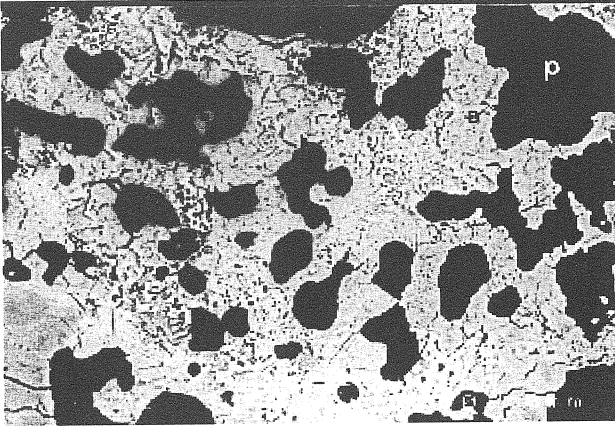
Klinkerde MgO konsantrasyonu % 2,5' u geçtiği zaman periklas kristalleri oluşur. Ayrıca ham karışımdaki lokal homojensizlik, iri dolomit taneleri veya bazik refrakter malzeme ile temas sonucu da periklaslar ortaya çıkabilirler [10]. Deney örneklerindeki periklas kristallerinin boyutu yaklaşık 22 µm' ye kadar ulaşmaktadır.

Şekil 7' de % 10' luk potasyum hidroksit çözeltisi ile dağlanmış koyu renkli alüminat fazları (ok ile işaretli) ile açık renkli ferrit fazları görülmektedir. Burada alkalili alüminat fazları olduğu için kristaller idiomorfudur. Ferrit fazının dağlanmasına gerek yoktur. Çünkü ferrit fazının mikroskopta refleksiyonu çok kuvvetli olduğu için çok parlak görülür [16,17]. Şekil 7' de alüminat ve ferrit fazları iki gözenek arasında bulunan belit kristallerinin arafazları olarak gözlenmektedir.

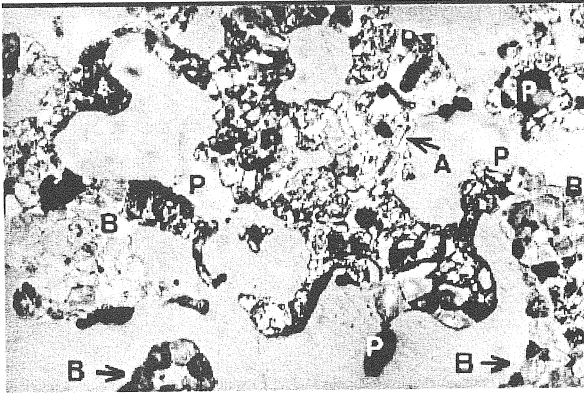
4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Deney örneklerinin mikroskopik incelemelerinde sinterleşmenin henüz tamamlanmadığı, klinker fazlarının tipi, oluşumu ve dağılımı saptanmıştır. Klinker fazlarının oluşumu ve dağılımı ham karışımın tane boyutu ve dağılımına, en büyük taneye, homojenliğine, ısıtma ve soğutma hızına, sinterleşme sıcaklığı ve süresine, kimyasal ve mineralojik bileşimine v.d. üretim şartlarına bağlıdır.

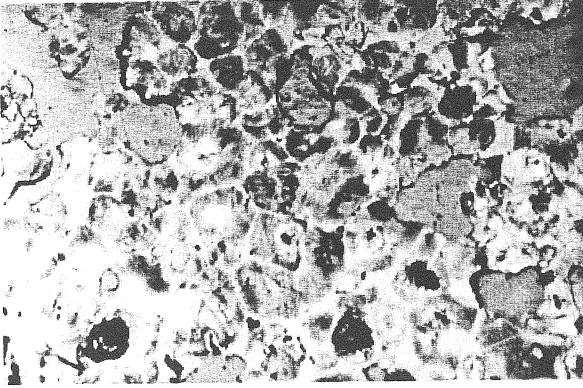
Hamkarışımın fiziksel ve mineralojik özellikleri ve fırın koşulları klinkerin mikroskopik araştırmalarından yorumlanabilir. Kimyasal ve fiziksel testleri olumlu klinker, kristal boyutuna ve dağılımına bağlı olarak olumsuz sonuçlar doğurabilir. Bundan dolayı klinkerin kalite kontrolünde fiziksel ve kimyasal testlerin yanında klinkerin iç yapısı mikroskop ile incelenmelidir.



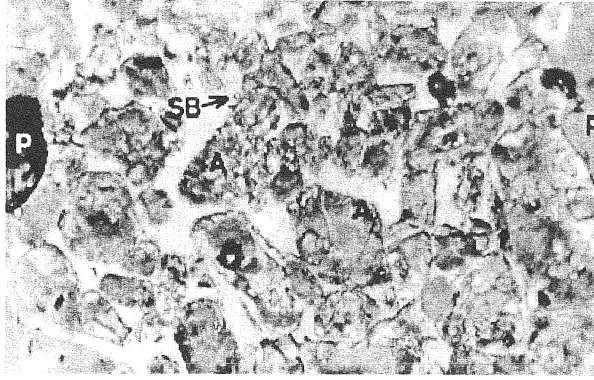
Şekil 2. Laboratuvar klinker örneğindeki gözenekler (P), alitler (A) ve belitlerin (B) taramalı elektron mikroskobundaki fotoğrafları, silikat fazları $(NH_4)_2S_{1+x}$ çözeltisi ile dağlanmıştır.



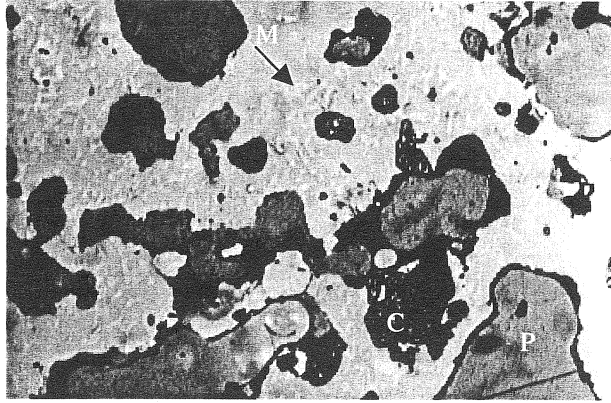
Şekil 3. Klinkerdeki alit (A), belit (B) fazları ve gözeneklerin polarizan mikroskobundaki görünüşü, silikat fazları amonyum polisülfid ile dağlanmıştır.



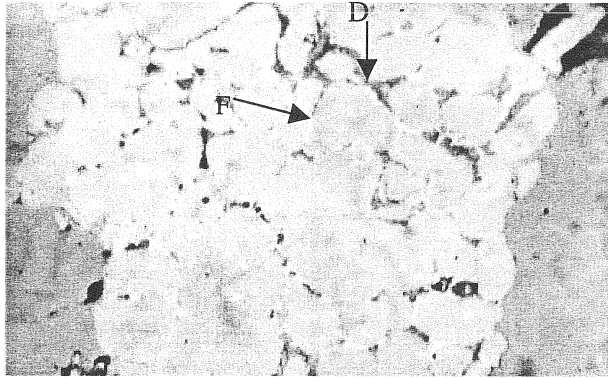
Şekil 4. İri belit kristalleri (B), gözenekler (P)



Şekil 5. Alit (A) kristallerinin etrafındaki belitciler (SB)



Şekil 6. Serbest kireç (C) ve periklas (M) kristalleri hava ile dağlanmış, gözenekler (P)



Şekil 7. % 10 KOH ile dağlanmış alüminat (D) fazları ve yüksek refleksiyonlu ferrit (F) fazı

5. KAYNAKLAR

1. Kühl, H.: "Zementchemie". Band II, , Verlag Technik, Berlin, 1951
2. Ludwig, U.: "Einflüsse auf das Sinterverhalten von Zementrohmehl". ZKG. 1981. Heft 4. S. 175-186.
3. Wolter, A.: "Einfluß des Ofensystems auf die Klinkereigenschaften". ZKG, Nr. 10, 1985, S. 612-614.
4. Labahn, O.; Kohlhaas, B.: "Ratgeber für Zementingenieure". Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin, 1982, S. 121-132.
5. Jagitsch, R.: "Untersuchungen über die Kinetik Ca-Silikatbildung". Z. Physik. Chemie Abt. B36, 1937, S. 339-346
6. Lindner, R.: "Silikatbildung durch Reaktion im festen Zustand". Z. Phys. Chemie G, 1956, S. 129-142.
7. W. L. De Kayser (Ruckensteiner, G.: "Einflüsse auf die Brennbarkeit von Zementrohmehlen". Dissertation, RWTH Aachen, 1972 den alıntidir
8. Stahel A., Schraemli W., Zum Verhalten des Magnesiums im Klinker unter verschiedenen Abkühlbedingungen, ZKG 22, (1969)
9. Sprung, S., Ellerbrock, H. G., Mahlbedingungen und Eigenschaften von Zement, ZKG Nr. 5/1982, S. 267-268
10. Zednicek W., Mitschrift aus der Vorlesung Bindemittel, Montanuniversitaet Leoben, 1991
11. Duda W.H.,Cement data-book, Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin, (1977)
12. Jung H., Mitschrift aus der Vorlesung Norm und Prüfmethode von Bindemitteln, Montanuniversitaet Leoben, 1992
13. Sprung S., Technologische Probleme beim Brennen des Zementklinkers.Ursache und Lösung . VDZ, Schriftenreihe der Zementindustrie, H.43, (1982)
14. Gille F.,Dreizler I., Grade K., Kraemer H.,Woermann E., Mikroskopie des Zementklinkers- Bilderatlas, Betonverlag Düsseldorf, (1965)
15. Altun A.İ., Brennbarkeit von Zementrohmehlen in abhaengigkeit vom Aufheizgradienten und von diversen Zusatzen (Mineralisatoren bzw.

- Flußmittel), Diplomarbeit Montanuniversitaet Leoben, (1993)
16. Locher F.W., Verfahrenstechnik und Zementigenschaften, ZKG Nr.6, (1978)
 17. Trojer F., Freund H.- Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Band IV, Teil 3, (1957)