



TÜRKCİMENTO

**ÇİMENTO MÜHENDİSLİĞİ
EL KİTABI**

Kalite Bölümü

TÜRKCİMENTO
2021



TÜRKCİMENTO

**ÇİMENTO MÜHENDİSLİĞİ
EL KİTABI**

Kalite Bölümü

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Çimento Mühendisliği El Kitabı kapsamındaki "Kalite Bölümünü" hazırlarken günümüzdeki temel prensip ve uygulamaları ele almaya çalıştık. Bu kitabın önümüzdeki yıllarda yapılacak gözden geçirmelerinde, birçok standardın, teknolojinin ve uygulamalarının değişmesi mümkündür.

Çimento Mühendisliği El Kitabı kapsamındaki "Kalite Bölümünün" hazırlanmasına katkıda bulunan TÜRKÇİMENTO Ar-Ge Kalite ve İktisadi İşletmeler Alt Komitesinin aşağıda anılan mevcut ve eski üyelerine teşekkür ederiz (alfabetik sıralama):

Aslı Kesim – Votorantim Çimento Performans Geliştirme Müdürü
Burak Akyol – Aşkale Çimento (Eski) Ar-Ge ve Kalite Direktörü
Çınar Uysal – TÜRKÇİMENTO Ar-Ge Enstitüsü (Eski) Fiz. ve Mek. Test Lab. Sor.
Ebru Sipahioğlu – Limak Çimento Kalite Kontrol Direktörü
Elçin Ülker – Oyak Bolu Ankara Kalite Kontrol ve EYS Yöneticisi
Ender Derin – Oyak Aslan Kalite Kontrol ve EYS Yöneticisi
Evrin Fidan – Oyak Çimento Grup Kalite Yöneticisi
Evrin Şengün – TÜRKÇİMENTO Ar-Ge Enstitüsü Kim. ve Enst. Ana. Lab. Sor.
Gökçen Kaya – Adoçim Tokat Kalite Kontrol Şefi
H. Elif Pelvan – TÜRKÇİMENTO Ar-Ge Enstitüsü Yakıt Lab. Sor.
M. Gökhan Gümüş – Batıçim Kalite Kontrol ve Güvence Müdürü
Merve Uysal – TÜRKÇİMENTO Ar-Ge Enstitüsü (Eski) Min. ve Mikr. Lab. Sor. V.
Murat Çallı – Seza Çimento (Eski) Kalite Kontrol Müdürü
Mustafa Bolat – TÜRKÇİMENTO Ar-Ge Enstitüsü Kal. Lab. Sor.
Nilüfer Salbaş – KÇK Kalite Sistem ve Belgelendirme Bölüm Sorumlusu
Seher Ertaş – Bursa Çimento Kalite Müdürü
Selin Yoncacı – TÜRKÇİMENTO Ar-Ge Enstitüsü Fiz. ve Mek. Test Lab. Sor.
Serkan Türk – TÜRKÇİMENTO Ar-Ge Enstitüsü Müdürü
Toman Erenoğlu – Akçansa Büyükçekmece Kalite Kontrol Şefi
Tuğhan Delibaş – ÇİMSA Operasyonel Mükemmellik Grup Müdürü

Bu kitabın yayın ve dağıtım hakkı TÜRKÇİMENTO'ya aittir. Tamamı veya herhangi bir bölümü TÜRKÇİMENTO'nun yazılı izni olmadan fotokopi dahil mekanik ve elektronik ortamda transfer edilemez, çoğaltılamaz ve dağıtılamaz.

İÇİNDEKİLER

Şekil Listesi.....	xi
Tablo Listesi.....	xiii
1. KLİNKER ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER.....	1
1.1 Kalker.....	1
1.2 Kil.....	1
1.3 Marn.....	1
1.4 Demir Cevheri.....	1
1.5 Boksit.....	2
1.6 Yakıt.....	2
1.6.1 Kömür.....	2
1.6.2 Petrokok.....	2
1.6.3 Fuel oil ve Sıvı yakıt.....	3
1.6.4 Alternatif Yakıtlar.....	3
2. KLİNKER MODÜLLERİ ve FAZLARI.....	5
2.1 Kireç Doygunluk Faktörü (LSF).....	5
2.2 Silika Modülü (SM).....	5
2.3 Alümina Modülü (AIM; A.M).....	6
2.4 Klinker Üretimi için Ham Karışımın Hazırlanması.....	6
2.4.1 İki Bileşenli Karışım Hesabı.....	6
2.4.2 İki Bileşenli Karışım için Kind'in Kireç Doygunluk Faktörü ile Hesaplama.....	7
2.4.3 Üç Bileşenli Karışım için Kind'in Kireç Doygunluk Faktörü ve Silika veya Alümina Modülü ile Hesaplama.....	7
2.4.4 Dört Bileşenli Karışım için Kind'in Kireç Doygunluk Faktörü, Silika Modülü ve Alümina Modülü ile Hesaplama.....	8
2.4.5 Yakıt Külünün Etkisi.....	9
2.5 Klinker Fazları ve Oluşum Reaksiyonları.....	9
2.5.1 Alit (C_3S).....	11
2.5.2 Belit (C_2S).....	11
2.5.3 Alüminat (Trikalsiyum Alüminat) (C_3A).....	12
2.5.4 Ferrit (Tetrakalsiyum Alümina Ferrit) (C_4AF).....	12
3. ÇİMENTO.....	13
3.1 Çimentonun Tarihçesi.....	13
3.2 Çimentonun Tanımı.....	14
3.3 Çimento Bileşenleri.....	15
3.3.1 Portland Çimentosu Klinkeri (K).....	15
3.3.2 Mineral Katkılar.....	15
3.3.2.1 Granüle yüksek fırın cürufu (S).....	16
3.3.2.2 Puzolanik malzemeler (P, Q).....	16
3.3.2.2.1 Doğal puzolan (P).....	16
3.3.2.2.2 Doğal kalsine edilmiş puzolan (Q).....	16

3.3.2.3	Uçucu küller (V, W)	16
3.3.2.3.1	Silissi uçucu kül (V)	16
3.3.2.3.2	Kalkersi uçucu kül (W)	16
3.3.2.4	Pişmiş şist (T)	16
3.3.2.5	Kalker (kireç taşı) (L, LL)	16
3.3.2.6	Silis dumanı (silika füme) (D)	17
3.3.2.7	Minör ilave bileşenler	17
3.3.3	Kalsiyum sülfat	17
3.3.4	Çimento Kimyasal Katkıları	17
3.4	Çimento Hidratasyonu ve Hidratasyon Reaksiyonları	18
3.4.1	Hidratasyon Tepkimeleri	18
3.4.1.1	Kalsiyum Silikatlar - C_3S ve C_2S	19
3.4.1.1.1	C_3S – Trikalsiyum Silikat:	19
3.4.1.1.2	C_2S – Dikalsiyum Silikat:	19
3.4.1.2	C_3A -Trikalsiyum Alüminat	20
3.4.1.3	C_4AF Tetrakalsiyum Alümina Ferrit	20
3.4.1.4	Kalsiyum Oksit ve Magnezyum Oksit	22
3.4.1.5	Alkaliler	22
3.4.2	Hidratasyon Safhaları	22
3.5	Çimento Çeşitleri	25
3.5.1	Portland Çimentoları (CEM I, TS EN 197-1)	25
3.5.2	Beyaz Portland Çimentosu (BPÇ, TS 21)	25
3.5.3	Sülfata Dayanıklı Portland Çimentolar (SR, TS EN 197-1)	26
3.5.3.1	Sülfata Dayanıklı Portland Çimentosu	26
3.5.3.2	Sülfata Dayanıklı Yüksek Fırın Cürüflü Çimento	26
3.5.3.3	Sülfata Dayanıklı Puzolanik Çimento	26
3.5.4	Erken Dayanımı Yüksek Çimento (CEM I, TS EN 197-1)	26
3.5.5	Portland – Puzolan Tipi Çimentolar (CEM II, TS EN 197-1)	26
3.5.6	Özel Çimentolar	27
3.5.6.1	Kalsiyum Alüminat Çimentosu (TS EN 14647)	27
3.5.6.2	Sıva Çimentoları (Harç Çimentosu) (TS EN 413-1)	27
3.5.6.3	Petrol Kuyusu Çimentosu (API Specs 10A)	27
3.5.6.4	Süper Sülfat Çimentoları (TS EN 15743)	27
3.5.6.5	Çok düşük hidratasyon ısılı Çimentolar (TS EN 14216)	27
3.5.6.6	Borlu aktif belit (bab) çimentosu (TS 13353)	28
3.5.6.7	Sorel Çimentosu (MgO-esaslı bağlayıcı) (TS 1769)	28
3.5.6.8	Demir Oksitli Çimento	28
3.5.6.9	Metalürjik Artıklı Çimentolar	28
3.5.6.10	Renkli Çimentolar	28
3.5.6.11	Hidrofob Çimentolar	28

3.6	Çimento Kullanım Alanları.....	28
3.6.1	Hazır Beton.....	28
3.6.2	Prekast İmalatları.....	29
3.6.3	Yapı Kimyasalları.....	30
3.6.4	Yüksek Sıcaklık (Refrakter) Uygulamaları.....	30
4	STANDARTLAR VE YASAL ZORUNLULUKLAR.....	31
4.1	Yapı Malzemeleri Yönetmeliği.....	31
4.1.1	Sistem 1+.....	33
4.1.2	Piyasa Gözetimi ve Denetimi (PGD).....	35
4.2	Uygunluk Standartları.....	35
4.2.1	TS EN 197-1 ve TS EN 197-2.....	36
4.3	AB kapsamı dışı standartlar.....	40
4.3.1	ASTM C 150 Portland Çimentosu için Standart Gereklilikler (Standard Specification for Portland Cement).....	40
4.3.2	ASTM C595 Katkılı Hidrolik Çimentolar için Standart Gereklilikler (Standard Specification for Blended Hydraulic Cements).....	42
4.3.3	TS 21 (Beyaz Çimento).....	43
4.3.4	TS 13353 (Borlu aktif belit (bab) çimentosu).....	43
4.4	Deney Standartları.....	44
5	NUMUNE ALMA.....	47
6	ANALİZLER.....	48
6.1	Kimyasal Analizler.....	48
6.2	Mineralojik Analizler.....	51
6.2.1	Çimento Hammaddelerinin Mineralojik Yapıları.....	51
6.2.2	Klinker ve Çimentonun Mineralojik Yapıları.....	53
6.2.3	X Işınları Kırınımı.....	53
6.2.3.1	Kırınım İlkeleri.....	53
6.2.3.2	X Işınları Kırınımı Cihazı.....	55
6.2.4	Optik Mikroskop.....	56
6.2.4.1	Parlak Kesit Numune Hazırlanması.....	57
6.2.4.2	Klinker Minerallerinin Optik Mikroskop Görüntüleri.....	60
6.2.5	Klinker Kalitesini Etkileyen Faktörler.....	61
6.2.6	Taramalı Elektron Mikroskobu.....	62
6.3	Yakıt Analizleri.....	62
6.3.1	Genel Analizler İçin Numune Hazırlama Yöntemi ve Kaba Rutubet Tayini (ASTM D 2013 / D2013M ve ASTM D 3302 / D3302M).....	63
6.3.2	Bünye Rutubet Tayini.....	64
6.3.3	Uçucu Madde Tayini.....	64
6.3.4	Kül Tayini.....	64
6.3.5	Termogravimetrik Analiz Yöntemi ile Kısa (Proximate) Analiz (ASTM D 7582).....	64

6.3.6	Toplam Kükürt Tayini (Cihaz Yöntemi)	65
6.3.7	Toplam Kükürt Tayini (Yaş Metot)	66
6.3.8	Kalorifik Analiz (TS ISO 1928, ASTM D 5865).....	66
6.3.9	Elementel (CHN) Analiz (ASTM D 5373).....	67
6.3.10	Kömür Öğütülebilirliği (HardGrove İndeksi-HGI)	67
6.4	Fiziksel ve Mekanik Testler.....	67
6.4.1	Basınç Dayanımı Tayini.....	68
6.4.2	Priz Süresi Tayini.....	70
6.4.3	Hacim Genleşmesi	70
6.4.4	Özgül Ağırlık.....	70
6.4.5	İncelik.....	71
6.4.6	Beyazlık	72
6.5	Sürekli Analizler (On-line analizörler / At-Line Analizörler - Laboratuvar Otomasyon Sistemleri)	72
6.5.1	Laboratuvar Otomasyon Sistemleri	72
6.5.2	On Line Analizörler	73
6.5.3	At-Line Analizörler	74
6.6	Hidratasyon Isısı Tayin Yöntemleri.....	75
6.6.1	TS EN 196-8 Çözelti Yöntemi ile Hidratasyon Isısı Tayini	76
6.6.2	TS EN 196-9 Yarı Adyabatik Yöntem ile Hidratasyon Isısı Tayini	77
6.6.3	İzotermal İletim Kalorimetresi	77
7	KALİTE KONTROL ANALİZLERİNİN İZLENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	79
7.1	Kalite Planları	79
7.2	Kalite Performans Kriterleri	80
7.3	Verilerin Değerlendirilmesi.....	82
7.3.1	Ortalamanın doğru değer ile karşılaştırılması	83
7.3.2	İki kesinliğin karşılaştırılması, f-testi	84
7.3.3	Cochran testi (C testi).....	84
7.3.4	Validasyon.....	84
7.3.4.1	Doğruluk (Accuracy).....	85
7.3.4.2	Kesinlik (Precision).....	85
7.3.4.3	Gerçeklik (Trueness).....	86
7.3.4.4	Hata.....	87
7.3.4.4.1	Rastgele Hata (Tip A).....	87
7.3.4.4.2	Sistemik Hata (Tip B).....	87
7.3.4.5	Doğrusallık (Linearity).....	88
7.3.4.6	Dedeksiyon (Tespit) Limiti (Detection Limit; Limit of Detection)	88
7.3.4.6.1	Tayin Limiti (Limit of Quantification).....	88
7.3.4.7	Sağlamlık (Robustness)	89
7.3.4.8	Seçicilik (Selectivity)	89
7.3.5	Ölçüm Belirsizliği.....	89
7.3.5.1	Ölçüm Belirsizliğinin Hesaplanması.....	90

8	KALİTEDE GÜVENCE	93
8.1	Genel Metroloji ve Kalibrasyon	93
8.1.1	Metroloji.....	93
8.1.1.1	Temel Birimler.....	93
8.1.1.1.1	Uluslararası birimler sistemi (SI).....	93
8.1.1.1.2	Türetilmiş Birimler	95
8.1.2	Kalibrasyon.....	95
8.1.2.1	İzlenebilirlik Zinciri	96
8.1.2.2	Kalibrasyon İçin Gerekli Şartlar.....	97
8.1.2.3	Kalibrasyon Periyotları	97
8.1.2.4	Sapmalar.....	98
8.1.3	Kalibrasyonun Önemi.....	98
8.1.4	Sertifikalandırma	99
8.1.5	Kalibrasyon Kabul Kriterleri ve Değerlendirme.....	99
8.2	Sertifikalı referans malzeme (CRM/SRM) veya Referans malzeme (RM) kullanımı.....	103
8.3	Laboratuvarlararası Test Programı	104
Ekler	106

Şekil Listesi

Şekil 1. Fuel Oil örneği.....	3
Şekil 2. Klinker minerallerinin dayanım gelişimi.....	12
Şekil 3. C-S-H ve Ca(OH) ₂ kristalleri (SEM).....	21
Şekil 4. Portlandit kristali (SEM).....	21
Şekil 5. Etrenjit kristalleri (SEM), C ₃ A / C ₄ AF Hidratasyonu: Sülfatlı ortam.....	22
Şekil 6. Çimento hidratasyon ısısı reaksiyon aşamaları.....	22
Şekil 7. Çimento hidratasyonu aşamaları.....	23
Şekil 8. Hidratasyon ürünlerinin oluşum aşamaları.....	24
Şekil 9. Hidratasyon ürünlerinin hidratasyon dereceleri ve oluşum hacimleri.....	25
Şekil 10. 2010-2018 yıllarına ait çimento iç satışları satış oranları.....	29
Şekil 11. Örnek Rapor.....	41
Şekil 12. X-ışınları Dalga Boyu Dağılımlı Spektrometre.....	48
Şekil 13. Enerji Dağılımlı Spektrometre.....	49
Şekil 14. XRD cihazı şeması.....	53
Şekil 15. X-ışınlarının kristal yapı üzerinde kırınımı.....	54
Şekil 16. Bragg's yasası kırınımı.....	54
Şekil 17. XRD difraktogramı örneği, serbest kireç piki.....	55
Şekil 18. Optik Mikroskop.....	56
Şekil 19. Optik mikroskobun bileşenleri.....	56
Şekil 20. Tane boyutu kırıcı yardımı ile küçültülen klinker granülleri.....	57
Şekil 21. Klinker granüllerinin polyester içerisinde sabitlenmesi.....	57
Şekil 22. Polyester kalıp içerisinde sabitlenmiş klinker granülleri.....	57
Şekil 23. Zımparalanmış klinker yüzey görüntüsü.....	58
Şekil 24. Parlatma cihazı.....	58
Şekil 25. Parlatılmış klinker yüzeyi görüntüsü.....	59
Şekil 26. HF asit yardımıyla yüzeyin dağlanması.....	59
Şekil 27. Renklendirilmiş klinker yüzeyi.....	60
Şekil 28. Kahverengi altıgen şekilli alit (C ₃ S) kristalleri.....	60
Şekil 29. Mavi renkli dairesel belit (C ₂ S) kristalleri.....	61
Şekil 30. Kübik yapılu alüminat (C ₃ A) kristalleri.....	61
Şekil 31. Ortorombik yapılu alüminat (C ₃ A) kristalleri.....	61
Şekil 32. TGA cihazı genel şematik gösterimi.....	64
Şekil 33. TGA Numune Koyma Tablası.....	65
Şekil 34. Toplam Kükürt Cihazı Fırını.....	65
Şekil 35. Kalorimetre Bombası Şematik Gösterimi.....	66
Şekil 36. HardGrove İndeksi Tayini Cihazı.....	67
Şekil 37. Örnek harç kalıpları.....	68
Şekil 38. Kalıptan çıkarılmış harç prizmaları.....	69
Şekil 39. Örnek basma test makinası düzeneği.....	69
Şekil 40. Dijital He piknometresi.....	71

Şekil 41. Laboratuvar otomasyon sistemi.....	73
Şekil 42. Cross belt analizör.....	73
Şekil 43. Cross belt analizör (iç görüntüsü).....	74
Şekil 44. Sahada ölçüm cihazı.....	74
Şekil 45. Laboratuvar ölçüm cihazı	75
Şekil 46. Laboratuvar ölçüm cihazı	75
Şekil 47. Çözünme ısısı kalorimetre cihazı.....	76
Şekil 48. Yarı adyabatik kalorimetre cihazı	77
Şekil 49. İzotermal kalorimetre cihazı.....	78
Şekil 50. Hidratasyon ısısı izotermal yöntem grafiği.....	78
Şekil 51. Doğruluk bileşenleri.....	85
Şekil 52. Kesinlik ve Doğruluğun görsel olarak anlatılması.....	86
Şekil 53. Kesinlik ve Doğruluğun görsel olarak anlatılması.....	86
Şekil 54. Hata bileşenleri	87
Şekil 55. Normal dağılım grafiksel gösterimi	91
Şekil 56. Dikdörtgen dağılım grafiksel gösterimi.....	91
Şekil 57. Üçgen dağılım grafiksel gösterimi	92
Şekil 58. Temel(SI) Birimler.....	93
Şekil 59. Uluslararası kilogram prototipi	94
Şekil 60. Akım kuvveti.....	95
Şekil 61.Türetilmiş birimler şeması.....	95
Şekil 62. Etalon kütle temsili.....	96
Şekil 63. Laboratuvarlar için izlenebilirlik zinciri.....	96
Şekil 64. Örnek bir kalite kontrol grafiği.....	103

Tablo Listesi

Tablo 1. Hammadde bileşenlerinin belirlenmesi için hesaplama sembolleri.....	6
Tablo 2. Klinker fazlarının reaksiyon hızları ve dayanım üzerine etkileri	18
Tablo 3. Klinker minerallerinin hidrasyon ısıları.....	19
Tablo 4. Uygunluk değerlendirmesi sürecindeki mevcut sistemler ve uygulanacak işlemler.....	33
Tablo 5. Örnek Performans Beyanı Formu.....	34
Tablo 6. Çimento sektöründe yaygın olarak kullanılan uygunluk standartları.....	45
Tablo 7. Analizlerinde yaygın olarak kullanılan yöntemler.....	45
Tablo 8. Kömür analizlerinde yaygın olarak kullanılan yöntemler.....	63
Tablo 9. Hedef değerler.....	80
Tablo 10. Endüstriyel referans sınıf göstergeleri *.....	82
Tablo 11. t-tablo	106
Tablo 12. f-tablo (% 95 güven aralığı çift taraflı).....	107
Tablo 13. Dixon Q testi	108
Tablo 14. Grubbs testi.....	108
Tablo 15. Cochran test tablosu	109

1. KLİNKER ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER

Klinker üretiminde hammadde olarak genellikle kalker, kil veya marn kullanılmaktadır. Bunların yanında demir oksit miktarını düzenlemek amacı ile demir cevheri veya pirit külü; silisyum dioksit miktarını düzenlemek amacıyla yüksek silisli kum, alüminyum oksit miktarını düzenlemek amacıyla ise boksit hammadde karışımının bir bileşeni olarak kullanılabilir.

1.1 Kalker

Kimyasal bileşiminde en az % 90 CaCO_3 (kalsiyum karbonat) ve mineralojik bileşiminde en az % 90 kalsit minerali içeren kayalara kalker ya da kireçtaşı adı verilmektedir. Klinkeri oluşturan ana bileşiklerin hepsi CaO 'li bileşiklerdir. Kalker bu bileşiklerin oluşturulması için hammadde karışımında kullanılan ana kaynaktır. Kalkerler genellikle yüksek miktarda kalsit (CaCO_3) ve çok az miktarda kuvars (SiO_2) minerallerini ihtiva ederler. Kalkerlerin sertliği 1,8-3,0 Mohs sertlik derecesi aralığındadır. Yoğunlukları ise 2,6-2,8 g/cm^3 değerleri arasında değişir.

Kalker kaynakları kalsit yerine CaCO_3 'ün farklı kristal yapısındaki şekli olan aragonit mineralini ihtiva edebilir. Kalsit minerali hekzagonal kristal yapısındadır ve yoğunluğu 2,7 g/cm^3 'dür. Aragonit minerali ise rombik kristal yapısındadır ve yoğunluğu 2,95 g/cm^3 'dür.

1.2 Kil

Klinker üretiminde kullanılan ikinci önemli hammadde kildir. Killeri oluşturan ana bileşen sulu alüminyum silikat bileşikleridir. Killeri; kaolin, montmorillonit ve illit gibi kil minerallerinin yanında önemli ölçüde demir oksit, demir sülfür, kum ve kalsit gibi kil dışı mineraller ve az miktarda organik madde içermektedirler. Demir, killere rengini veren esas bileşendir. Bunun yanında organik maddeler de killerin renklenmesine katkıda bulunurlar. Bu şekilde safsızlık içermeyen kaolen gibi killerin rengi beyazdır.

Killer kütlece en çok SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içermektedir. Bunların yanında az miktarda MgO , CaO , K_2O ve Na_2O bileşiklerini de içerirler.

Killerin özellikleri içerdikleri kil minerallerine göre farklılık göstermektedir. Killerin yapılarında bir veya birkaç kil minerali birlikte bulunabilir. Kil örneklerinin içerdiği kil mineralleri çok çeşitlidir ve aşağıdaki gibi gruplandırılmışlardır:

- Kaolinit
- Mika
- Montmorillonit
- Klorit
- Karışık tabakalı

Killerin içerisinde kil minerallerinin yanı sıra genellikle feldspat ve kuvars gibi mineraller de bulunmaktadır.

1.3 Marn

İçinde değişik oranlarda SiO_2 , kil mineralleri ve Fe_2O_3 gibi safsızlıklar bulunan kireç taşına 'marn' denir. Hem kalker hem kil bileşenlerini yan yana içermesi nedeniyle marn da çimento hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Jeolojik olarak tortul kayalar grubuna giren marn, kalsiyum karbonat ve kilin aynı zamanda sedimantasyonu ile oluşur. Marn kalkere göre daha yumuşaktır. Marnlar kalker ve kil bileşenlerinin her ikisini de homojene olmuş bir şekilde ihtiva ettiğinden klinker üretimi için çok elverişli hammaddelerdir. Örneğin, kalkersi marnın kimyasal bileşimi portland çimentosunun hammadde karışımına çok yakındır.

1.4 Demir Cevheri

Çimento sanayisinde kullanılan hammaddelerden biri olan demir, saf halde gümüş parlaklığında olup kolayca oksitlendiğinden doğada serbest halde ender olarak bulunur. Demir cevherleri oksitler, sülfürler, sülfatlar ve karbonatlar olmak üzere dört grupta toplanırlar. Hematit, götit ve limonit çimento sanayiinde kullanılan demir cevheri mineralleridir. Doğada en yaygın bulunan demir cevheri minerali hematittir. Şamozit ve türingit, demir yanında alümina kaynağı olarak da çimento sanayiinde kullanılabilir. Hematit saf halde 5-6 sertliğe ve 4,6-5,3 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir.

1.5. Boksit

Boksit, değişik alüminyum-demir oksit ve hidroksitlerden oluşan, mohs sertliği 1,0-3,0, yoğunluğu 2,5-3,5 g/cm³ arasında değişen bir karışımdır. Genel olarak Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ ve TiO₂ içeren boksit, diyasporit (Al₂O₃·H₂O), böhmit (AlO(OH)), gipsit hidrarjilit (Al(OH)₃) minerallerinin bir karışımdır. Rengi, içerdieği demir miktarına bağlı olarak sarı, kahverengi ve kırmızı olabileceği gibi kirli-beyazdan, griye kadar değişmektedir. Boksit içerdieği Al₂O₃ ve Fe₂O₃ ile birlikte klinkerin sinterlenmesini ve klinkerin sıvı faza geçişini kolaylaştıran hammaddelerden biridir.

1.6. Yakıt

Klinkerin pişirilmesi için başta kömür olmak üzere doğal gaz veya fuel oil kullanılır. Son yıllarda bu yakıtların yanında lastikler, yanabilen atıklar, kimyasal proseslerden elde edilen atıklar, diğer yanabilen odun, odun kömürü turbası veya pirinç kabuğu gibi yanabilen maddeler de kullanım alanına girmiştir. Yakıtların birçoğu yandığı zaman SO₂ veren kükürt içerir. Bunun yanında katı yakıtların bünyesinde belirli miktarda kül vardır. Klinker üretimi için hammaddelerin seçiminde her ikisi de dikkate alınmalıdır. Yakıttaki kükürt, klinkerdeki toplam sülfat miktarını etkiler. Çünkü yanma sırasında oluşan bütün SO₂, hammadde içerisinde bulunan CaCO₃/CaO, K₂O ve Na₂O ile reaksiyona girer. Yakıttan gelen ilave kükürt miktarı, alkali sülfatlaşma derecesinin tayininden önce klinkerin hesaplanan sülfat miktarına ilave edilmelidir. Alkali ve sülfat konsantrasyonları yönünden hammaddelerin kalitesi incelenirken bu durum göz önüne alınmalıdır.

1.6.1. Kömür

Kömür başlıca karbon, hidrojen ve oksijen gibi elementlerin bileşiminden oluşmuş yanabilen sedimentler organik bir kaya olup, diğer kaya tabakalarının arasında damar haline uzunca bir süre (milyonlarca yıl) ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkilerin sonucunda meydana gelmiştir.

Kömürler organik olgunluklarına göre linyit, alt bitümlü, kömür, bitümlü kömür ve antrasit tiplerine ayrılırlar. Çimento sektöründe kullanılacak olan kömürlerin özelliklerinin belli aralıkta olması gerekmektedir. Kömürün, sahip olduğu kalorifik değerin çok düşük olmaması ve homojen, düzenli bir ısı işlem sürecinde kullanıldığında özelliklerinin değişmemesi önemlidir. Bunun sağlanması için yakıt harmanı hazırlanmalıdır.

1.6.2 Petrokok

Petrokok, yanma sonucunda bıraktığı kül miktarı düşük ve ısı değeri yüksek olan, bazı durumlarda doğal gaz veya fuel-oil ile aynı derecede verim sağlayan, petrol rafinasyonu ürünü, katı bir yakıttır. Belirli işlemlerden geçirildikten sonra çimento ve kireç üretiminde yakıt olarak kullanılmaktadır.

Petrokokun kalorifik değeri 7.500–8.500 kcal/kg, kükürt içeriği % 2-5 aralığındadır. Bünyesinde bulundurduğu kükürt miktarı kalsine edilerek düşürülebilmektedir. Ülkelerin çevre standartlarına göre kullanılan petrokokun içerdieği kükürt oranı da değişmektedir.

Sıvı yakıt türleri genel olarak mazot, benzin, hafif ve ağır fuel-oil' dir. Fuel oil (Şekil 1), vizkositesi yüksek, koyu renkli düşük kükürt ve yüksek kalorifik değeri bulunan sıvı bir yakıttır. Çimento fırınlarında ilk ateşleme esnasında fırını tavlama amacıyla kullanılan bir yakıt türüdür.



Şekil 1. Fuel Oil örneği

1.6.4 Alternatif Yakıtlar

Çimento sanayi dünya çapında yoğun enerji kullanan bir sektör olup yakıt maliyetleri işletme maliyetlerinin % 30-40'ına tekabül etmektedir. Bundan dolayı, maliyetlerin düşürülmesi amacı ile alternatif yakıtlar aranmaya başlanmıştır. Alternatif yakıtlar ikame sıvı ve katı yakıtlardan elde edilen yakıtlar olmak üzere çok çeşitli türlerden oluşmaktadırlar.

Alternatif yakıtların çimento fabrikaları tarafından kullanılması, Avrupa ve Amerika Birleşik Devletleri'nde son derece yaygındır. Ülkemizde de son yıllarda giderek artan oranda alternatif yakıt kullanılmaktadır. Avrupa'da farklı ülkelerdeki çimento fabrikalarında düzenli olarak lastik, plastik, kağıt, atıklardan kaynaklı yakıtlar, kurutulmuş kanalizasyon çamuru, hayvansal atıklar ve çok çeşitli atık kaynaklı yakıtlardan faydalanılmaktadır.

Çimento fırınlarında kullanılan alternatif yakıtlar tedarikçiler tarafından fabrika sahası dışında hazırlanarak doğrudan fırında yakılmaya uygun hale getirilebildiği gibi çimento şirketi tarafından fabrika sahasında işlenerek kullanıma hazır hale getirilebilmektedir. Kullanılan yakıtın homojenliği proses için çok önemli olduğundan, alternatif yakıtlarla çalışırken hazırlama yöntemi büyük önem arz etmektedir.

Alternatif yakıtlar çeşitli enjeksiyon sistemleri yardımı ile fırının farklı yerlerinden beslenerek yakılırlar. Kullanılan sistemler fırının ihtiyaç ve özelliklerine göre ayarlanmaktadır. Düşük ısıl değere ve fazla su içeriğine sahip ve/veya doğrudan yakmaya uygun yakıtlar, gaz üreteçleri kullanılarak zayıf gaza dönüştürülebilir. Dönüşüm sonucu elde edilen bu gaz alternatif yakıt olarak kullanılabilir.

Katı atık kaynaklı yakıtların kullanıldığı fırınların çoğunda, emisyonlarda dikkati çeken bir etkilenme tespit edilmemiş ya da düşüş olduğu görülmüştür. Alternatif yakıt kullanımı ile azot oksit emisyonlarında (NO_x) düşüş görülmüştür. Çimento fabrikalarında kullanılan bazı alternatif yakıt türleri:

- Lastik,
- Plastik,
- Kağıt,
- Katı belediye atıkları,
- Kanalizasyon çamuru,
- Hayvansal atıklar,
- SLF ve talaş
- Yanıcı otomobil ürünleri,
- Halı artık ve parçaları,
- Tekstil ürünleri,

-
- Ahşap,
 - Anod atıkları,
 - Enerji santralleri külleri,
 - Kömür tortusu olarak sıralanabilir.

Kaynakça

- Çimento ve Yan Mamulleri Sanayii Holding A.Ş. (1989). Çimento Teknolojisi. Ankara, 400 s.
- Devlet Planlama Teşkilatı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu (2001). Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu. Ankara, 54 s.
- Duda, W.H. (1976). Cement Data Book. Macdonald & Evans London.
- Perçin, M. (1992) Çimento Üretiminde Kullanılan Hammaddeler. Ankara. Çimento ve Beton Dünyası Dergisi. (2001) Ankara. 60 s.
- Toprak, S. Kömür Nedir. MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi. Ankara
- Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği (1999). Çimento ve Beton Araştırma-Geliştirme Enstitüsü Seminer Notları. Ankara, 104 s.
- Twigger, L., Ritchie, A., Hudson, B., Laban K., Dvies, C. (2007). Katı atık kaynaklı yakıtların çimento ve kireç fırınlarında kullanılması.
- Üşenmez, Ş., Koç, T. Çimento Türleri, Traslı Çimento ve Beton Kullanımı. Erciyes Üniversitesi Yozgat Mühendislik Fakültesi , 21 s.
- Yıldız, N. (2010). Çimento Üretimi. Ankara: Ertem Basım Ltd. Şti.

2 KLİNKER MODÜLLERİ VE FAZLARI

Çimento fabrikalarında, klinker üretimi yüksek sıcaklıklarda döner fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Hammaddelerin belli oranlar ile karıştırılması neticesinde istenilen özelliklerde klinker üretimi gerçekleştirilebilmektedir. İstenilen özelliklerde klinker üretimi için, her fabrikanın kendisine özel olan hammadde karışım oranlarının belirlenmesinde kullanılan kalite parametreleri bulunmaktadır. Fabrikalar tarafından takip edilen kalite parametreleri:

- Kireç Doygunluk Faktörü (Lime Saturation Factor, LSF)
- Silika Modülü (SİM; SM)
- Alümina Modülüdür (ALM; AM;).

2.1 Kireç Doygunluk Faktörü (LSF)

Kireç Doygunluk Faktörü (LSF) klinker hammadde karışımının hazırlanmasında, klinker fazlarının oluşabilmesi için gerekli olan CaO miktarının tespiti için kullanılan kalite parametresidir. İdeal koşullarda CaO'ın diğer elementler ile (SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3) bire bir reaksiyona girdiği kabul edilerek hesaplamalar yapılmaktadır. Klinker için ideal aralık 95-102 olarak kabul edilmektedir.

LSF,

- Al_2O_3/Fe_2O_3 oranının 0,64'ten büyük olduğu durumlarda aşağıdaki eşitlik kullanılarak;

$$LSF = \frac{CaO}{(2,8SiO_2 + 1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3)}$$

- Al_2O_3/Fe_2O_3 oranının 0,64'ten küçük olduğu durumlarda ise aşağıdaki eşitlik kullanılarak;

$$LSF = \frac{CaO}{(2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3)}$$

hesaplanır.

LSF'nin yüksek olması serbest kireç miktarının artmasına ve pişme zorluğuna neden olmaktadır. LSF'nin düşük olması ise pişmenin kolaylaşmasına, klinker kalitesinin düşmesine sebep olabilir.

Klinker oluşumu sırasında fırın içerisinde 1250 °C civarında sıvı faz oluşumu başlamaktadır. Oluşan sıvı faz miktarının % 25-30 aralığında ideal olduğu kabul edilmektedir. Sıvı faz miktarının düşük olması kaliteli klinker üretimini engellemektedir. Sıvı faz miktarının fazla olması da fırın içerisinde kalın kabuk oluşmasına neden olmakta, yakıt tüketimi ve toz miktarı azalmaktadır.

2.2 Silika Modülü (SM)

Silika modülü klinker oluşumu esnasındaki katı/sıvı oranını gösterir ve aşağıdaki formüle göre hesaplanır;

$$SM = \frac{SiO_2}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$$

2,2 – 2,6 arasındaki silika modülü ideal olarak kabul edilmekle birlikte, 1,2 – 4,0 arasında da olabilmektedir. Beyaz portland çimentosu için silis modülü 4,0'ün üzerine çıkabilmektedir.

Silika modülünün yüksek olması pişme zorluğuna, fırında kabuk oluşmasına, yakıt tüketiminin, toz miktarının artmasına ve çimentonun priz ve donma süresinin uzamasına neden olmaktadır.

2.4.2 İki Bileşenli Karışım için Kind'in Kireç Doymunluk Faktörü ile Hesaplama

Her iki bileşenin değerleri Kind'in doymunluk faktörü hesabına girilir.
Kind'in doymunluk faktörü;

$$LSF_k = \frac{CaO - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3)}{2,8SiO_2}$$

$$LSF_k = \frac{\frac{x C_1 + C_2}{x + 1} - \left(1,65 \frac{x A_1 + A_2}{x + 1} + 0,35 \frac{x F_1 + F_2}{x + 1}\right)}{2,8 \frac{x S_1 + S_2}{x + 1}}$$

ve x için çözersek;

$$x = \frac{(2,8LSF_k S_2 + 1,65A_2 + 0,35F_2) - C_2}{C_1 - (2,8LSF_k S_1 + 1,65A_1 + 0,35F_1)}$$

Bu eşitlik ile bir birim kil ile kaç birim kireçtaşının karıştırılması gerektiği bulunur.

2.4.3 Üç Bileşenli Karışım için Kind'in Kireç Doymunluk Faktörü ve Silika veya Alümina Modülü ile Hesaplama

Ham karışım hesabı için gerekli silika modülü ve Kind'in kireç doymunluk faktörü değerleri belirlenir.

Silika modülü için formül:

$$SM = \frac{S_m}{A_m + F_m}$$

Hesaplama, kireçtaşının ağırlıkça x birimi ve kilin ağırlıkça y biriminin üçüncü bileşenin ağırlıkça bir birimine karşılık geldiği varsayımı ile yapılır ve aşağıda yer alan eşitlikler ham karışımın oksit bileşenlerine uygulanır.

$$C_m = \frac{x C_1 + y C_2 + C_3}{x + y + 1} \quad S_m = \frac{x S_1 + y S_2 + S_3}{x + y + 1}$$

$$A_m = \frac{x A_1 + y A_2 + A_3}{x + y + 1} \quad F_m = \frac{x F_1 + y F_2 + F_3}{x + y + 1}$$

Yukarıdaki ifadeleri kireç doymunluk faktörü ve silika modülü için olan eşitliklere girerek, iki bilinmeyenli (x,y) iki eşitlik elde ederiz. Dönüşümden sonra;

$$\begin{aligned} x[(2,8LSF_k \cdot S_1 + 1,65A_1 + 0,35F_1) - C_1] + y[(2,8LSF_k \cdot S_2 + 1,65A_2 + 0,35F_2) - C_2] \\ = C_3 - (2,8LSF_k \cdot S_3 + 1,65A_3 + 0,35F_3) \\ x[SM(A_1 + F_1) - S_1] + y[SM(A_2 + F_2) - S_2] = S_3 - SM(A_3 + F_3) \end{aligned}$$

Daha basit bir görünüm için aşağıdaki kısaltma ve semboller kullanılır.

$$a_1 = (2,8LSF_k \cdot S_1 + 1,65A_1 + 0,35F_1) - C_1$$

$$b_1 = (2,8LSF_k \cdot S_2 + 1,65A_2 + 0,35F_2) - C_2$$

$$c_1 = C_3 - (2,8LSF_k \cdot S_3 + 1,65A_3 + 0,35F_3)$$

$$a_2 = SM(A_1 + F_1) - S_1$$

$$b_2 = SM(A_2 + F_2) - S_2$$

$$c_2 = S_3 - SM(A_3 + F_3)$$

Bu semboller kullanıldığında, yukarıda verilen eşitlikler aşağıdaki şekli alır;

$$a_1x + b_1y = c_1$$

$$a_2x + b_2y = c_2$$

Bu eşitlikler çözüldükten sonra, x ve y değerlerini alınız.

$$x = \frac{c_1b_2 - c_2b_1}{a_1b_2 - a_2b_1}$$

$$y = \frac{a_1c_2 - a_2c_1}{a_1b_2 - a_2b_1}$$

Silika modülü yerine alümina modülü ile hesaplama yapmak için, kireç doygunluk faktörü ve alümina modülünü hesaplarken a2, b2 ve c2 aşağıdaki değerleri alır (a1, b1 ve c1 değişmez):

$$a_2 = AM \cdot A_1 - F_1$$

$$b_2 = AM \cdot A_2 - F_2$$

$$c_2 = F_3 - AM \cdot A_3$$

Üçüncü bileşenin bir birimine karşılık gelen kireçtaşının x birimi ve kilin y birimini hesaplamak için yukarıda geliştirilen eşitlikler kullanılır. Öncelikle a1, b1, c1, a2, b2 ve c2 hesaplanmalıdır. Daha sonra bulunan değerler x ve y eşitliklerine konur. Bulunan sonuçlar % cinsinden bileşen miktarlarını bulmak için kullanılır.

2.4.4. Dört Bileşenli Karışım için Kind'in Kireç Doymuluk Faktörü, Silika Modülü ve Alümina Modülü ile Hesaplama

Dört hammadde bileşeni içeren ham karışımı hazırlamak için, kireç doygunluk faktörü, silika modülü ve alümina modülü seçilir.

Hammadde bileşenlerinin birbirlerine oranının, 1.bileşen: 2.bileşen: 3.bileşen: 4.bileşen= x:y:z:1 olduğu varsayılır. Oksit eşitlikleri daha sonra kireç doygunluk faktörü, silika modülü ve alümina modülü hesaplamaları içine girilir. Üç eşitliğin sonucu, üç bilinmeyenli üç lineer eşitliğin sadeleşmiş şekline dönüştürülür.

$$a_1x + b_1y + c_1z = d_1$$

$$a_2x + b_2y + c_2z = d_2$$

$$a_3x + b_3y + c_3z = d_3$$

Sadeleştirme amacı ile aşağıdaki eşitlikler kullanılır.

$$a_1 = (2,8LSF_k \cdot S_1 + 1,65A_1 + 0,35F_1) - C_1$$

$$b_1 = (2,8LSF_k \cdot S_2 + 1,65A_2 + 0,35F_2) - C_2$$

$$c_1 = (2,8LSF_k \cdot S_3 + 1,65A_3 + 0,35F_3) - C_3$$

$$d_1 = C_4 - (2,8LSF_k \cdot S_4 + 1,65A_4 + 0,35F_4)$$

$$a_2 = SM(A_1 + F_1) - S_1$$

$$b_2 = SM(A_2 + F_2) - S_2$$

$$c_2 = SM(A_3 + F_3) - S_3$$

$$d_2 = S_4 - SM(A_4 + F_4)$$

$$a_3 = AM \cdot F_1 - A_1$$

$$b_3 = AM \cdot F_2 - A_2$$

$$c_3 = AM \cdot F_3 - A_3$$

$$d_3 = A_4 - AM \cdot F_4$$

Yukarıdaki eşitlikleri x,y ve z için çözdükten sonra, dört bileşenli ham karışım bileşimini hesaplamak için aşağıdaki eşitlikler elde edilir;

$$x = \frac{d_1(b_2c_3 - b_3c_2) - d_2(b_1c_3 - b_3c_1) + d_3(b_1c_2 - b_2c_1)}{a_1(b_2c_3 - b_3c_2) - a_2(b_1c_3 - b_3c_1) + a_3(b_1c_2 - b_2c_1)}$$

$$y = \frac{a_1(d_2c_3 - d_3c_2) - a_2(d_1c_3 - d_3c_1) + a_3(d_1c_2 - d_2c_1)}{a_1(b_2c_3 - b_3c_2) - a_2(b_1c_3 - b_3c_1) + a_3(b_1c_2 - b_2c_1)}$$

$$z = \frac{a_1(b_2d_3 - b_3d_2) - a_2(b_1d_3 - b_3d_1) + a_3(b_1d_2 - b_2d_1)}{a_1(b_2c_3 - b_3c_2) - a_2(b_1c_3 - b_3c_1) + a_3(b_1c_2 - b_2c_1)}$$

2.4.5 Yakıt Külünün Etkisi

Klinker üretimi için hazırlanan farin içerisinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri düzenli olarak takip edilmekte ve kalite parametrelerine (kireç doygunluk faktörü, silika ve/veya alümina modülü) göre karışım oranları ayarlanmaktadır. Klinker üretimi için kullanılan yakıtların (kömür, sıvı yakıt veya alternatif yakıtlar) yanma sonrasında külleri, hazırlanan farin içerisine karışarak kalite parametrelerinde değişikliklere sebep olmaktadır. Bu bakımdan kullanılan yakıtların yanma sonrasında oluşan kül miktarının ve kimyasal analizlerinin de yapılarak, farin kalite parametrelerinin düzenlenmesi gerekmektedir.

2.5 Klinker Fazları ve Oluşum Reaksiyonları

Hammadde içerisindeki oksitler (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) yüksek sıcaklıkta birleşerek faz yapısını oluştururlar. Klinkerin ana bileşikleri olan bu fazların miktarı ve yapıları sinterleşme sıcaklığına ve soğutma şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Klinker yapısının % 90'ından fazlasını oluşturan bu ana fazlar silikatlar ve alüminatlar olarak ikiye ayrılmaktadır. Hammadde içerisindeki oksitlere ait kısaltmalar aşağıda verilmiştir.

C: CaO S: SiO₂ A: Al₂O₃ F: Fe₂O₃

Silikatlar CaO ve SiO₂ birleşmesi ile oluşmaktadır.

Trikalsiyum silikat - Alit (C₃S) → 3CaO·SiO₂

Dikalsiyum silikat - Belit (C₂S) → 2CaO·SiO₂

Alüminatlar, Al₂O₃, CaO ve Fe₂O₃ birleşmesi ile oluşmaktadır.

Trikalsiyum Alüminat- (C₃A) → 3CaO·Al₂O₃

Tetrakalsiyum alüminoferrite- (C₄AF) → 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃

Portland çimentosu klinkeri, farin karışımının fırındaki farklı sıcaklıklarda gerçekleşen katı katı reaksiyonları sonucunda oluşmaktadır. Bu reaksiyonların bazıları malzemedeki bozunma, bazıları oluşum ve bazıları da kristal yapı değişim reaksiyonlarıdır.

Klinker üretiminde en çok kullanılan hammadde olan karbonatlara bakıldığında zaman kalker 500-600 °C'de CO₂'i kaybetmeye başlar, dolomit ise 750 °C'de çok hızlı bir şekilde CO₂'ini kaybeder. Bu bozunma reaksiyonlarının sıcaklıkları malzeme içerisinde bulunan diğer maddeler tarafından etkilenebilmektedir.

CaCO₃ → CaO + CO₂

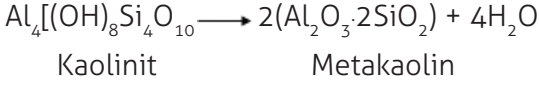
Kireçtaşı

CaMg(CO₃)₂ → CaO·MgO + 2CO₂

Dolomit

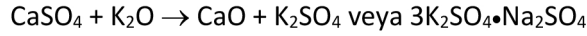
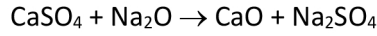
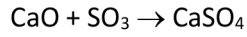
Kil minerallerinde sıcaklık ile meydana gelen reaksiyonlar ise minerallerin yapısına, mineral kompozisyonuna, kristal büyüklüklerine ve kristal yüzdesine doğrudan bağlıdır.

Kil yüzeyine tutunmuş olan rutubet 100-250 °C arasında buharlaşır. 300-400 °C arasında hidroksil gruplarının kaybı başlar ve 500-600 °C'de tamamlanır. Kaolinit ısı ile birlikte metakaolene dönüşebilir. 900 °C üzerinde yeni kristal form oluşmaya başlar bunlar Al-Si spinel, kristobalit ve 1100 °C üzerinde ise mullit mineralleridir.



Kuvarz 570 °C civarında hızlı ve geri dönüşebilir α-kuvarz formuna dönüşür. 870-1470 °C'de tridimit ve 1470 °C üzerinde kristobalit formlarına göre daha az stabildir. Bazı minerallerin yokluğunda bu dönüşümler çok yavaş olarak gerçekleşmektedir.

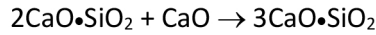
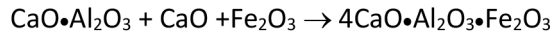
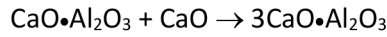
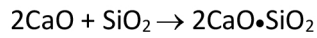
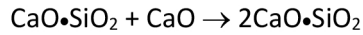
Kalsinasyon sonucunda serbest halde bulunan kalsiyum oksit (serbest kireç) sülfat ile tepkimeye girerek anhidrit (CaSO₄) oluşturur. Oluşan anhidrit kilden gelen alkaliler ile reaksiyona girerek alkali sülfatları oluşturur.



Siklon ön-ısıtıcıların içerisindeki numuneler üzerinde yapılan mineralojik incelemelerde şu minerallere rastlanmıştır:

- Kalsit, kuvars, az miktarda mika ve feldspat ile çok az miktarda kil mineralleri
- Serbest kireç, periklas, iyi kristallenmemiş belit (β-C₂S), ferrit, yeterince Al₂O₃ var ise C₁₂A₇ ve spurit.
- Arkanit (K₂SO₄), silvin (KCl), anhidrit (CaSO₄)
- Alit, nadirde olsa uçucu kül
- Kalsiyum hidroksit ve hemihidrat.

Döner fırın içerisindeki sıcaklıklarda, ön ısıtıcılardan gelmiş olan malzemede likit fazların oluşumu başlar. Serbest kirecin, reaksiyona girmemiş silikalalar ve bazı belit mineralleri ile reaksiyona girmesi sonucunda 1450 °C'de alit oluşumu gerçekleşir. Belit mineralinin α-formuna dönüş reaksiyonu oluşur. Alit ve belit minerallerinin kristal boyutlarında büyüme ve yeniden kristallenme reaksiyonları gerçekleşir. Bu sıcaklıklarda uçucuların buharlaşması gerçekleşir.



Klinkerin döner fırından atmosfere direkt olarak çıkması ile soğutulması gerçekleştirilir. Çimento kalitesine oldukça önemli etkisi olan klinker ana fazlarının miktarları ve kristal yapıları fırın şartları ve soğutma şartları ile değişmektedir. α formunda bulunan belit minerali soğutma işlemi sırasında daha kararlı olan β formuna dönüşür. Alüminat ve ferrit mineralleri kristal formuna geçerler. Ayrıca erimiş halde bulunan sülfat mineralleri de kristalleşirler.

Klinker ana fazlarının miktarları Bogue formülleri, mikroskop ve XRD Rietveld analizi ile tespit edilmektedir. Mikroskop yöntemi kesin metot olmakla birlikte proses kontrolünde uygulaması zor bir yöntemdir. Genellikle Bogue formülleri ile hesaplama ve XRD analizi yöntemleri kullanılmaktadır.

Bogue yöntemine göre fazların hesaplanması:

Eğer $AlM (A.M) \geq 0,64$

$$\% C_3S = 4,071 (\% CaO - S.CaO) - 7,602 (\% SiO_2) - 6,718 (\% Al_2O_3) - 1,43 (\% Fe_2O_3)$$

$$\% C_2S = 2,867 (\% SiO_2) - 0,7544 (\% C_3S)$$

$$\% C_3A = 2,650 (\% Al_2O_3) - 1,692 (\% Fe_2O_3)$$

$$\% C_4AF = 3,043 (\% Fe_2O_3)$$

Eğer $AlM (A.M) \leq 0,64$

$$\% C_3S = 4,071 (\% CaO - S.CaO) - 7,602 (\% SiO_2) - 4,479 (\% Al_2O_3) - 2,859 (\% Fe_2O_3)$$

$$\% C_2S = 2,867 (\% SiO_2) - 0,7544 (\% C_3S)$$

$$\% C_3A = 0$$

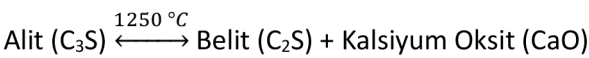
formülleri ile yapılır.

C_3S hesabının katkısız çimento için kullanımında ise, SO_3 miktarı değerlendirmeye alınarak her iki Alümina modülü koşulunda da SO_3 düzeltmesi yapılmaktadır. Aynı formülasyonla hesaplanan $\%C_3S'$ den ($2,852 \times \% SO_3$) çıkarılarak çimento için $\% C_3S$ hesaplanmaktadır.

2.5.1 Alit (C_3S)

Alit (Trikalsiyum Silikat) miktarı klinker içerisinde $\% 42-65$ arasında değişebilmektedir ve klinkerdeki majör fazdır. Klinker kalitesi alitin yalnızca miktarına değil, aynı zamanda kristal yapısına da bağlıdır. Alit kristalleri büyüdükçe öğütme gücü ortaya çıkar ve çimento değirmenlerinin enerji sarfını yükseltir. Çimentonun erken ve son dayanımındaki en etkin fazdır. Su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir ve hidrasyon ısısını kontrol eden fazdır. Renksiz kristaller yapısına sahip olan alit fazının hidrasyon kabiliyeti yüksektir. Erken dayanımlar üzerinde yükseltici etkisi bulunmaktadır. Çimentonun kalitesi ise genel olarak alit miktarı ile ölçülür.

$1250^\circ C$ 'nin altında C_3S fazı kararlı olmayıp C_2S ve serbest CaO olarak ayrışma eğilimi vardır.



Yavaş soğutma ile C_3S fazı çözünerek C_2S fazına dönüşebilmektedir. Bu sebeple klinkerde hızlı soğutma önemlidir.

2.5.2 Belit (C_2S)

Belit (Dikalsiyum Silikat) miktarı klinker içerisinde $\% 10-30$ arasında değişebilmektedir. Dairesel kesitli kristal yapıya sahip olan belit fazı alit fazına kıyasla daha az reaktif olup 7 günden sonraki dayanımları yükseltici etkisi bulunmaktadır. C_2S yavaş sertleşen bir hidrolik bağlayıcıdır, düşük hidrasyon ısısına sahiptir. Beton geçirimsizliğine olumlu etkileri bulunmaktadır.

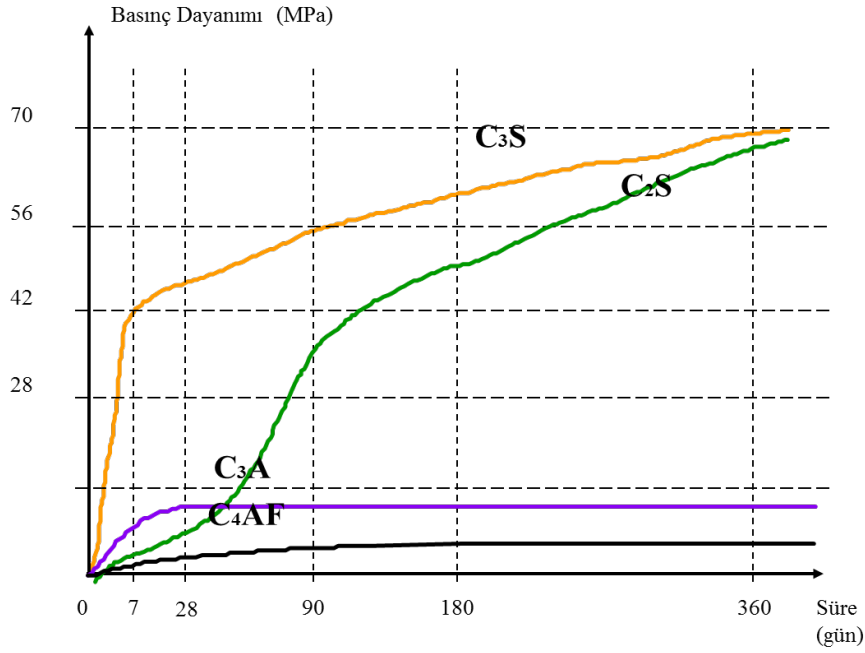
Belit kristallerinin farklı hidrolik özelliklere sahip 5 polimorfu vardır: α -belit, α' -belit, α'' -belit, β -belit ve γ -belit. C_2S 'in kristal yapıları arasında en çok mevcut olan $\beta - C_2S$ 'dir. $\alpha - C_2S$ yüksek sıcaklıkta kararlıdır; eğer klinker çok yavaş bir şekilde soğutulacak olursa C_2S α ve β şekliinden hiçbir hidrolik özellik taşımayan γ şekline dönüşerek tozlaşacaktır.

2.5.3 Alüminat (Trikalsiyum Alüminat) (C_3A)

Alüminat miktarı klinker içerisinde % 1-15 arasında değişebilmektedir. Kübik ve ortorombik formdadır. Su ile reaksiyonu çok hızlıdır ve amorf yapılıdır. Hidratasyon ısısı çok yüksek olup su ile kontrolsüz olarak hemen sertleşmektedir. C_3A sertleştikten sonra oldukça zayıf dayanımlı hidrat oluşturmaktadır. Sülfat etkisine karşı zayıftır. Cl^- iyonları ile kolayca reaksiyona girerek klorit korozyonuna sebep olabilmektedir.

2.5.4 Ferrit (Tetrakalsiyum Alümina Ferrit) (C_4AF)

Ferrit miktarı klinker içerisinde % 0-18 arasında değişebilmektedir. Kristal yapısı dendritik ve prizmatiktir. Dayanıma etkisi yok denecek kadar azdır ve bağlayıcılık etkisi zayıftır. Çimentonun gri rengini vermektedir.



Şekil 2. Klinker minerallerinin dayanım gelişimi

Kaynakça

Duda, W.H. (1976). Cement Data Book. Macdonald & Evans London.

Hewlett, Peter C. (Ed). (2003). Lea's Chemistry of cement and concrete. Fourth edition. John Wiley and Sons Inc., New York

Kuleli, Ö. (2010). Çimento Mühendisliği El Kitabı. Ankara.

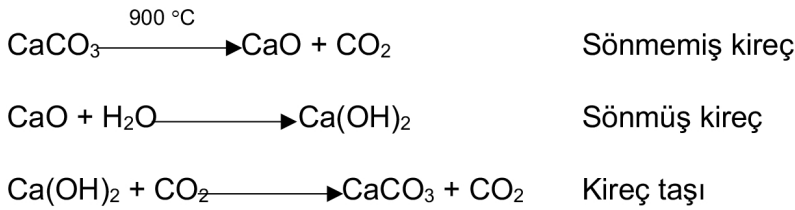
Yıldız, N. (2010). Çimento Üretimi. Ankara: Ertem Basım Ltd. Şti.

3. ÇİMENTO

İnsanoğlunun göçebe hayattan yerleşik düzene geçişi ile barınma ihtiyacı doğmuştur. Günümüze kadar olan süreçte, barınak yapımında farklı malzemeler kullanılmıştır. Yaşanan gelişmeler sonucunda, çimento günümüzde kullanılan en yaygın yapı malzemesi olmuştur. Çimento dünyada sudan sonra en çok kullanılan ikinci malzemedir.

3.1 Çimentonun Tarihçesi

“Çimento” kelimesi, yontulmuş taş kırıntısı anlamındaki Latince “caementum” sözcüğünden türemiş, sonraları “bağlayıcı” anlamında kullanılmaya başlanmıştır. İlk betonarme yapının tarihi 1852 olmakla birlikte, yapıların inşasında bağlayıcı malzemelerin kullanımı çok eskilere dayanır; bağlayıcı madde olarak kullanılan ilk madde kireçtir. Kireç, kireç taşının (CaCO_3 – Kalsiyum karbonat) ısıtılmasıyla elde edilmiş ve kullanılmıştır.

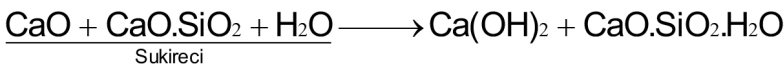


Bu konuda kesin bulgular olmamakla birlikte, kirecin bağlayıcı özelliğinin insanlık tarihinin erken dönemlerinde M.Ö. 2000’li yıllarda keşfedildiği söylenebilir. Eski Mısır, Kıbrıs, Girit ve Mezopotamya’nın değişik yörelerinde yapı malzemesi olarak kirecin kullanılmasına ait örneklerle rastlanılmıştır. Tarihte Mısır Piramitleri, Çin Seddi ve değişik zamanda yapılan kalelerde o dönemin medeniyetini simgeleyen birçok değişik bağlayıcı madde kullanılmıştır.

Anadolu’da ise Hitit kentlerinde, özellikle Çorum, Tokat ve Malatya illerindeki antik kentlerde, magneziyen kireç ile karıştırılmış puzolanik aktif doğal malzemelerin harç yapımında kullanıldığı görülmüştür.

Bunun dışında Güneydoğu Anadolu’da Asurlulardan kalma tarihi kalıntılarda normal kireç ile bazalitik puzolanik maddenin kullanılmış olması vb. örnekler, Anadolu’da Romalılar ve Yunanlılar’dan önce bağlayıcı harcın kullanıldığını göstermektedir. Teos- İzmir, Efes- İzmir, Afrodias- Aydın, Kinidas- Muğla antik kentlerinde de bağlayıcı harcın kullanıldığı görülmüştür. Araştırma sonuçları Anadolu’da Çatalhöyük’teki evlerin yapımında kullanılan sıvanın 7000 yıl öncesine tarihlendiğini ortaya koymuştur.

Romalılar ve eski Yunanlılar kireci hidrolik bağlayıcı olarak kullanmışlardır. Eski Romalılar, az killi kireç taşları yapılarak su kireci ($\text{CaO} + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) adı verilen malzeme elde edilmiştir.



Su kireci suyla karıştırıldığında kireçten daha sağlam bir yapı oluşturmaktadır. Bazı tarihi binalarda (özellikle kiliselerde) bu tip harca rastlanmaktadır.

Romalılar söndürülmüş kireci volkanik küllerle ve sonraları, pişirilmiş tuğladan elde edilen tozlarla karıştırarak bugünkü çimentonun özelliklerine benzer bir hidrolik bağlayıcı kullanmaya başlamışlardır. Eski Yunanlılar ise Santorini Adası’ndaki volkanik tüfleri kireçle karıştırarak veya killi kireç taşından elde ettikleri bir tür hidrolik kireçle harç yapmışlardır.

Horasan’daki Türkler, volkanik küllerin oluşturduğu kalkerli ve killi toprağı, kireç karıştırarak harç yapmışlardır. Bu tip harç benzerleri Romalılarda occiopesto, Mısırlılarda homra, Hintlilerde ise surki adıyla bilinmektedir. Sönmüş kirece [Ca(OH)_2] Horasan harcı katılarak, su kirecinden de daha sağlam bir karışım elde edilmiştir.



Günümüzde bu yapının, trasın bünyesinde bulunan reaktif SiO_2 'in kireçle birleşmiş mono kalsiyum silikat'tan oluştuğu saptanmıştır.

M.Ö. 70 - 25 yılları arasında yaşamış olan Mimar – Mühendis Marcus Vitruvius Pollio " De Architectura (On Architecture-Mimarlık Üzerine) adlı 10 ciltlik kitabında puzolan ve kireç karışımlarının hidrolik özelliklerinden bahsetmiş, nehir ve deniz kıyısında yapılacak olan yapılarda kullanılabilecek harç için karışım oranı bile vermiştir.

Eski Yunanlılar ve Romalılar kireç ve puzolan karışımlarının hidrolik özelliğinin farkına varmış ve bunları kullanmış olmakla birlikte, ne kirecin elde edilişi ne de puzolanik reaksiyonları kimyasal olarak açıklayacak bilgiye sahip olamamışlardır. Örneğin Pliny (Romalı bilgin Gaius Plinius) taşın ateşle yakılmasıyla elde edilen kirecin suyla temas edince neden tekrar yandığının anlaşılması yazmıştır.

Bağlayıcı malzemelerin kalitesi ve kullanımı konusunda ancak 18. Yüzyıl'da kayda değer bir gelişme olmuştur. 1756 yılında Eddystone Lighthouse'u yeniden inşa etmekle görevlendirilen John Smeaton, kirecin kimyasal özelliklerini ilk anlayan kişi olarak bilinir. Daha sonraki gelişme ise, 1780'lerde Joseph Parker tarafından "Roman Cement" (Roma Çimentosu) adı verilen bağlayıcının elde edilmesiyle olmuştur.

1824 yılında İngiltere'nin Leeds kentinde, Joseph Aspdin isimli bir duvarcı ustası hazırladığı ince taneli kil ve kalker karışımını pişirerek ve daha sonra öğütürerek bağlayıcı bir ürün elde etmiştir. Bu ürüne su ve kum katıldığında ve zamanla sertleşme olduğunda, ortaya çıkan malzemenin İngiltere'nin Portland adasından elde edilen yapı taşlarını andırdığını gören Joseph Aspdin, elde ettiği bu bağlayıcı için 21.10.1824 tarihinde "Portland Çimentosu" adı altında 5022 nolu patenti almıştır. Bu bağlayıcı daha sonraki yıllarda büyük gelişmeler gösterse de "portland" ismi aynen korunmuştur.

Aslında Joseph Aspdin tarafından üretilen bağlayıcı, üretim sırasında yeterince yüksek sıcaklıklarda pişirilmediği için bugünkü portland çimentosunun özelliklerine tamamen sahip olamamıştır. Yine de İngiltere Kirkgate İstasyonu'nun yanındaki halen ayakta olan "Wakefield Arms" binasının Joseph Aspdin'in yaptığı bağlayıcı ile yapıldığı belirlenmiştir.

Hammaddelerin yüksek sıcaklıklara kadar pişirilip öğütülmesi olayı daha sonra Isaac Johnson isimli bir İngiliz tarafından 1845 yılında gerçekleştirilmiştir.

Dünya'da ilk çimento fabrikası, İngiltere'de 1848 yılında kurulmuştur. İlk Alman Çimento Standardı 1860 yılında oluşturulmuştur. American Concrete Institute (ACI)'nin kuruluşu ve ilk Amerikan Yönetmeliklerinin oluşturulması ise 1913 yılına rastlamaktadır.

Türkiye'nin çimento ile tanışması ise yirminci yüzyılın başında özel sektör girişimi ile olmuştur. Üretime geç başlanması, su kireci imalının yeterli olmaması ve bu yılların Osmanlı İmparatorluğu'nun çöküş dönemlerine rastlamasından kaynaklanmaktadır. Türkiye'de çimento üretmek için, 1910 yılında "Arslan Çimento Şirketi", 1911'de "Eskihisar Suni Portland Çimentoları ve Su Kireci Anonim Şirketi" kurulmuştur. Birincisinin fabrikası 1911 yılında Darıca'da, diğerininki ise 1912 yılında Eskihisar'da işletmeye alınmıştır.

Günümüzde ise Türkiye, mevcut çimento fabrikaları ve öğütme-paketleme tesisleri ile birlikte Avrupa'nın birinci, dünyanın ise beşinci büyük üreticisi konumundadır.

3.2 Çimentonun Tanımı

Çimentonun değişik tanımları yapılabilmektedir. Burada TS EN 197-1: 2012 standardında yapılan tanımlama üzerinde durulacaktır:

"Çimento, su ile karıştırıldığında hidrasyon reaksiyonları ve prosesler nedeniyle priz alan ve sertleşen bir hamur (pasta) oluşturan ve sertleşme sonrası suyun altında bile dayanımını ve kararlılığını koruyan, ince öğütülmüş inorganik hidrolik bir bağlayıcıdır."

Çimentonun içeriğinde bazı minerallerin bulunma yüzdeleri ve/veya oranları standartta belirtilmiştir. Buna örnek olarak reaktif kalsiyum oksit (CaO) ve reaktif silisyum dioksit'in (SiO_2) bulunma yüzdeleri toplamı kütlece min. %50 olmalıdır. Çimentonun sertleşme işlemi kalsiyum silikatların hidrasyonu nedeniyle meydana gelmektedir

Çimento klinkeri farin adı verilen CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve az miktarda diğer oksitleri içeren hammadde karışımının sinterlenmesi ile hazırlanır. Farin karışımının ince öğütülmüş ve mümkün olduğunca homejen

olacak şekilde karıştırılmış olması gerekmektedir. Farinin pişirilmesi ile elde edilen çimento klinkeri ise kütlece en az 2/3 oranında kalsiyum silikatlardan ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ve $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) ve geri kalanı alüminyum ve demir içeren klinker fazları ile diğer bileşiklerden oluşan hidrolik bir maddedir. TS EN 197-1:2012 standardında belirtildiği şekilde kütlece CaO/SiO_2 oranı 2,0'den az olmamalıdır. MgO içeriği ise kütlece % 5,0'ten fazla olmamalıdır.

Yukarıda verilen tanımlamalardan sonra özetlenecek olursa; çimento geniş anlamda bağlayıcılık görevi gören bir malzemedir. Ancak mühendislik amaçları için kullanılan çimentolar "hidrolik bağlayıcılar"dır. Yani su ve havanın etkisi ile sertleşen inorganik maddelerdir. Bunlar kirecin (CaO), SiO_2 , Fe_2O_3 ve Al_2O_3 içeren malzemelerle sinterleşme derecesinde pişirilmesi sonucu elde edilen klinkere, bir miktar uygun CaSO_4 türevlerinin katılıp öğütülmesi ile elde edilirler.

3.3 Çimento Bileşenleri

Çimentonun bir diğer tanımı ise

"CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve az miktardaki MgO içeren hammaddelerin, sinterleşme sıcaklığında (~ 1450 °C) pişmesi ve soğutulması sonrası elde edilen klinkerlerin alçı ve/veya puzolanlar ile beraber belirli bir inceliğe kadar öğütülmesiyle elde edilmektedir."

Çimento yapısının % 90'ını CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 gibi temel oksitler ve kalan kısmını da MgO, SO_3 ve alkali oksitler (K_2O , Na_2O) oluşturmaktadır.

Çimento TS EN 197-1:2012 Genel Çimentolar - Bileşim, Özellikler Ve Uygunluk Kriterleri standardına göre üretilmektedir. TS EN 197-1 standardının 2012 yılındaki versiyonunda tanımlı 27 çeşit çimento tipi bulunmaktadır.

TS EN 197-1:2012 standardında çimentonun içerisinde bulunan ve çimentonun toplam kütleinin % 5'ini aşan oranlarda kullanılan inorganik maddeler ana bileşen olarak tanımlanmaktadır. Aynı şekilde çimentonun toplam kütleinin % 5'ini geçmeyecek oranlarda kullanılan inorganik maddeler ise minör bileşen olarak tanımlanmaktadır.

Çimento üretiminde kullanılacak tüm ana ve minör bileşenler TS EN 197-1:2012 standardında tanımlanmıştır. Bunlar aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

- Portland Çimentosu Klinkeri (K)
- Mineral Katkılar
 - Granüle yüksek fırın cürufu (S)
 - Puzolanik malzemeler (P, Q)
 - Uçucu küller (V, W)
 - Pişmiş şist (T)
 - Kalker (kireç taşı) (L, LL)
 - Silis dumanı (silika füme) (D)
- Kalsiyum sülfat

3.3.1 Portland Çimentosu Klinkeri (K)

Belli oranlarda hammaddelerin karıştırılması ile elde edilen farinin sinterleşme sıcaklığında pişirilmesi sonucu elde edilen hidrolik malzemeye klinker denmektedir. Portland çimentosu klinkerinin kütlece en az 2/3'ünü kalsiyum silikatlardan ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ve $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) oluşturmaktadır. Geri kalanını ise alüminyum ve demir ihtiva eden klinker fazları ile diğer bileşikler oluşturmaktadır. TS EN 197-1:2012 standardına göre min. CaO/SiO_2 oranı (kütlece) 2 olmalıdır. Kütlece MgO içeriği ise maks. % 5, klor miktarı ise maks. % 0.1 olmalıdır.

3.3.2 Mineral Katkılar

Puzolanik madde (puzolan) olarak da isimlendirilen mineral katkıları kendi başına bağlayıcılık özelliği olmayan ancak kireç hidrat ile karıştırıldığında hidrolik bağlayıcı özelliği kazanan silis ve/veya alüminyum silikat bileşimli maddelerdir. Mineral katkıları genellikle çimento üretiminde klinker ile birlikte öğütülerek kullanılmaktadır. Çimentoya katılan mineral katkıları;

- Klinker ve enerji tasarrufu,
- Doğal kaynakların ve çevrenin korunması, klinkerin daha az kullanılması sebebi ile sera gazlarının azaltılması,
- Çimento su ile reaksiyonu (hidratasyon) sırasında açığa çıkan hidratasyon ısısının azaltılması,
- Çimento ürünlerinde işlenebilirliğin, dayanıklılığın ve zamanla dayanımın artırılması gibi konularda fayda sağlamaktadır.

3.3.2.1 Granüle yüksek fırın cürufu (S)

Granüle yüksek fırın cürufu, yüksek fırınlarda demir cevheri eritilirken erimiş cürufun hızlı soğutulması ile elde edilmektedir. Granüle yüksek fırın cürufü kalsiyum oksit (CaO), magnezyum oksit (MgO) ve silisyum dioksit (SiO_2) içermeli bu oksitlerin toplamı ise kütlece en az 2/3'ünü oluşturmalıdır. Bu malzeme uygun bir şekilde aktifleştirildiği zaman hidrolik özellik göstermekte beraber yüksek bir miktarda (kütlece en az 2/3 oranında) camsı faz içermelidir.

3.3.2.2 Puzolanik malzemeler (P, Q)

Su ile etkileşime geçtiğinde sertleşmeyen fakat belli bir inceliğe öğütüldüğünde ve su ile karşılaştığında kalsiyum hidroksitle (Ca(OH)_2) reaksiyona girerek kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminat bileşiklerini oluşturan malzemeye puzolanik malzemeler denir. TS EN 197-1:2012 standardında geçtiği üzere doğal malzemeler olmakla beraber silissi, alüminyum silikatlı veya bileşimlerinden oluşan malzemelerdir.

3.3.2.2.1 Doğal puzolan (P)

Doğal puzolanlar genellikle volkanik kökenli ve/veya tortul kayalardan oluşmaktadırlar. Kimyasal ve mineralojik bileşimleri uygundur. Çimento üretiminde en çok kullanılan doğal puzolan trastır.

3.3.2.2.2 Doğal kalsine edilmiş puzolan (Q)

Aktifleştirilmiş volkanik kökenli malzemeler, killer, şistler ve tortul kayalar doğal kalsine edilmiş puzolanlar olarak tanımlanmaktadır.

3.3.2.3 Uçucu küller (V, W)

Puzolanik özelliğe sahip olan uçucu küller pulverize kömür yakma kazanlarından çıkan baca gazındaki ince taneciklerinin elektrostatik veya mekanik olarak tutulması ile elde edilir. Silissi ve kalkersi olarak ikiye ayrılır.

3.3.2.3.1 Silissi uçucu kül (V)

Silissi uçucu küller puzolanik özelliktedirler. Genellikle küresel şekilli ince tanecikler içermekte olup, çoğunluğu reaktif silisyum dioksit (SiO_2) ve alüminyum oksit (Al_2O_3), kalanı ise demir oksit (Fe_2O_3) ve diğer bileşiklerden oluşmaktadır.

3.3.2.3.2 Kalkersi uçucu kül (W)

Kalkersi uçucu küller ise puzolanik özelliklerinin yanı sıra hidrolik özelliklere de sahiptir. Silissi uçucu küller gibi ince parçacıklar içermektedir. İçerik olarak silissi uçucu küllerden farklı olarak reaktif silisyum dioksit (SiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve demir oksit (Fe_2O_3)'in yanı sıra yüksek oranda reaktif kalsiyum oksit (CaO) içermektedir.

3.3.2.4 Pişmiş şist (T)

Özel bir fırında 800 °C sıcaklıkta üretilen pişmiş şist, puzolanik ve belirgin hidrolik özellikler göstermektedir. dikalsiyum silikat, monokalsiyum alüminat, silisyum dioksit, az miktarda serbest kalsiyum oksit ve kalsiyum sülfat ihtiva etmektedir.

3.3.2.5 Kalker (kireç taşı) (L, LL)

Kalsiyum oksit muhtevassından hesaplanan kalsiyum karbonat (CaCO_3) muhtevası kütlece en az % 75 olan kireç taşıdır. Toplam Organik Karbon (EN 13639'a göre tayin edildiğinde) kütlece \leq % 0,20 ise LL, \leq % 0,50 ise L olarak isimlendirilir.

3.3.2.6 Silis dumanı (silika füme) (D)

Silis dumanının kütlece min. %85'ini küresel şekilli çok ince parçacıklar oluşturmaktadır. Bu parçacıklar amorf silisyum dioksit içermektedirler. Silis dumanı üretimi ise yüksek saflıktaki kuvarsın kömürle elektrik ark ocaklarında indirgenmesini kapsamaktadır. Bu işlem silisyum ve ferrosilisyum alaşımları üretimi sırasında gerçekleşmektedir.

3.3.2.7 Minör ilave bileşenler

Minör ilave bileşenler yukarıda tanımlanmış olan ve çimentoda ana bileşen olarak tanımlanmamış olan inorganik doğal mineral malzemelerdir. Bu malzemeler tane boyu dağılımı gibi kendi fiziksel yapıları sebebiyle çimentonun fiziksel özelliklerine olumlu katkı sağlarlar. Bu bileşenler inert olabilirler veya hafif hidrolik, gizli hidrolik veya puzolanik özelliklere sahip olabilirler.

3.3.3 Kalsiyum sülfat

Kalsiyum sülfat üretim esnasında donma (priz) süresini düzenlemek amacıyla diğer çimento bileşenlerine eklenir. Kalsiyum sülfat doğal halde bulunan jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) veya doğal halde bulunan anhidrit (CaSO_4) veya karışımları şekilde bulunabilir. Aynı zamanda diğer endüstriyel üretim proseslerinin yan ürünü olarak da bulunabilirler.

3.3.4 Çimento Kimyasal Katkıları

Kimyasal katkılar çimento üretim prosesini veya çimentonun özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmek için eklenen malzemeler/bileşenlerdir. Örnek olarak öğütme kolaylaştırıcı kimyasal katkıları, performans geliştirici öğütme kimyasalları, fonksiyon geliştirici öğütme kimyasal katkıları verilebilir. Suda çözünebilir kromu bağlayıcı kimyasallar fonksiyon geliştirici kimyasallar arasındadır.

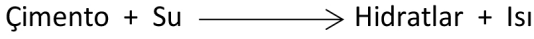
Çimento içerisinde suda çözünen krom, kromheksavalan veya krom (VI) olarak da isimlendirilir. Çimento içerisindeki suda çözünebilir krom klinkerin hammaddeleri ve üretim şartlarına bağlı olarak krom içeriği genelde 2-50 ppm arasında değişir. Krom (VI) çok hızlı okside olabildiğinden insan derisi üzerinde sulu karışımlarda hızlı olarak çözülebilmekte ve deriye direk temas ederek alerjik egzamaya sebep olabilmektedir. Elleçlenecek çimentolar içerisindeki Krom (VI) içeriği Avrupa Topluluğu REACH (Regisration, Evaluation, Authorization, Restriction of Chemicals; Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmelik) regülasyonu kapsamında 2 ppm'in altında olması istenir. Krom (VI)'nın çimento içerisinde bağlı kalmasını sağlamak için demir sülfat, antioman oksit ve kalay sülfat türü inorganik maddeler çimentoya eklenir. Bu kimyasallar çimento içerisindeki serbest krom (VI) tanelerini bağlayarak reaksiyon hızlarını düşürürler. Reaksiyon çift taraflı olduğundan sıcaklık ve neme bağlı olarak bağlanan krom (VI) taneleri tekrardan serbest hallerine geri dönerler. Bu nedenle bu kimyasalları etki süreleri çimento ambalajları üzerinde belirtilmesi zorunluluğu bulunmaktadır.

Öğütme yardımcı kimyasal kullanımı ile birlikte öğütmede harcanan enerji (kWh/ton çimento) azalır. Öğütme kapasitesi artarken değirmenin çalışma saati düşer dolayısı ile bakım maliyetlerinde azalma olur. Çimentonun taşınması, stoklanması ve paketlenmesi kolaylaşır. Ayrıca öğütme yardımcı kimyasalın tüm etkilerini tespit etmek uzun süreli testleri gerektirmektedir.

Öğütme yardımcı kimyasalların öğütmeye olan etkileri en hızlı şekilde verileri ile birlikte tespit edilir. Test boyunca çalışma koşullarının stabil olması sağlanmalıdır. Mevcut işletme verileri (değirmen akımı, elevator akımı, besleme tonajları, geri dönüş tonajı, değirmen doluluk oranları v.b.) tüm test boyunca en az saatlik kayıt edilmeli, enerji tüketim verileri sayaçlardan alınmalıdır. Normal çalışma şartlarının tespiti için en az 6 saatlik stabil çalışma koşulu sağlandıktan sonra test edilecek öğütme yardımcı kimyasal beslenmeye başlanmalıdır. Kimyasalın etkisi ilk iki saatten sonra daha net olarak görülmeye başlanır. Sürekli olarak stabil çalışma koşulları sağlandığı altı saatlik dönem öğütme yardımcı kimyasalın verilerinin karşılaştırmasını yapılacağı dönemdir. Kimyasal besleme öncesi ve sonrası 6'ar saatlik dönemlerin işletme verileri ve çimento test sonuçları bir tablo yapılarak karşılaştırılarak farklar net olarak görülür. Tüm çalışma boyunca stabil işletme şartlarının sağlanması karşılaştırma için esastır. Değişken koşullarda ve sekiz saatten daha kısa sürede yapılan testler yanlış sonuçlara sebep olacaktır.

3.4 Çimento Hidratasyonu ve Hidratasyon Reaksiyonları

Çimentonun su ile reaksiyonu sonucu oluşturduğu kimyasal değişimlerin tümüne hidratasyon denilmektedir. Termodinamik yönden çimentodaki karma bileşikler fırında aldıkları ısı nedeniyle yüksek entropiye sahip olmaktadır. Su ile karşılaştıkları zaman bu gizli enerjiyi açığa çıkarırlar ve ekzotermik (ısı veren) reaksiyonlar ile hidrate olurlar. Çimentonun karma bileşiklerinin su ile ayrı ayrı kimyasal reaksiyona girdikleri varsayılmaktadır ve hidratasyon sonunda her ana bileşen tarafından değişik hidratasyon ürünleri oluşmaktadır.



Çimentonun su ile oluşturduğu kimyasal değişim süreci plastik çimento macunu (hamuru) oluşumu ve bu macunun zamanla sertleşip son biçimini alması yani bağlayıcı maddelerin dayanım kazanması üç olayın birbirini izlemesi sonucunda meydana gelmektedir.

Bu evrede hidratasyon hidroliz tepkimelerinin ardından çözünme, kristalleşme oluşumu ve oluşan yeni bileşenlerin yüzey etkin kuvvetlerle birbirine bağlanması ile son bulmaktadır.

- 1. Hidratasyon Olayı:** Çimentoyu oluşturan maddelerin su ile kimyasal reaksiyonu ile başlayan ve kimyasal tepkimelerin başladığı evredir.
- 2. Katılma (Priz):** Çimentonun su ile karışması sonucunda oluşan plastik macunun koyulaşmasıdır. Bu aşamada karışıma biçim verilebilmektedir.
- 3. Sertleşme:** Çimento-su karışımı sertleşir, mekanik olarak dayanım kazanma meydana gelmektedir.

Hidratasyon sürecinin sonunda yüksek dayanıma sahip katılmış ürün elde edilmektedir. Çimento hidratasyonu etkileyen faktörler aşağıda sıralanmıştır.

- Çimentonun kimyasal kompozisyonu
- Çimentonun tipi
- Sülfat miktarı
- Çimentonun inceliği
- Çimentonun sıcaklığı
- Su/çimento oranı
- Kütleme sıcaklığı
- Katkı maddelerinin etkisi

3.4.1 Hidratasyon Tepkimeleri

Çimento üretiminde ara ürün klinkerlerin oluşumu sırasında meydana gelen mineraller hidratasyonun reaksiyon hızını etkilemektedir. Klinker fazlarının reaksiyon hızları ve dayanım üzerine etkileri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Klinker fazlarının reaksiyon hızları ve dayanım üzerine etkileri

	C ₃ S Trikalsiyum Silikat (Alit)	C ₂ S Dikalsiyum Silikat (Belit)	C ₃ A Trikalsiyum Alüminat (Alüminat)	C ₄ AF Tetrakalsiyum Alümina Ferrit (Ferrit)
Reaksiyon Hızı	Orta	Yavaş	Hızlı	Yavaş
Açığa Çıkan Isı Miktarı	Yüksek	Düşük	Çok Yüksek	Orta
İlk Dayanım	Yüksek	Düşük	Yüksek	Düşük
Son Dayanım	Yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük

Çimento minerallerinin hidratasyon üzerine etkisi ve açığa çıkan ısılar Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. Klinker minerallerinin hidratasyon ısıları

Mineraller	3 Gün (J/g)	28 Gün (J/g)	6,5 Yıl (J/g)
C ₃ S	245	380	490
C ₂ S	50	105	225
C ₃ A	890	1380	1380
C ₄ AF	290	495	495

**Holderbank Cement Seminer 1999 (klinkerin 21 °C deki (J/g) değerleri)*

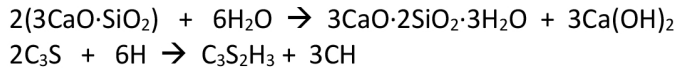
Her mineralin hidratasyonunun bağımsız olarak gerçekleştiği varsayılmaktadır. Fakat bu varsayım tamamı ile geçerli olmayıp, minerallerin kendi aralarındaki etkileşimleri de önemli sonuçlar doğurmaktadır.

3.4.1.1 Kalsiyum Silikatlar - C₃S ve C₂S

İki farklı kalsiyum silikatın hidratasyon reaksiyonları oluşan kalsiyum hidroksit miktarı dışında (C₃S, C₂S’ten daha fazla kalsiyum silikat hidrat oluşturur) stokiyometrik olarak çok benzeyen ve yaklaşık miktarlarda su ihtiyacı olan reaksiyonlardır. Ana hidratasyon ürünü kalsiyum silikat hidrattır. Kalsiyum hidroksit kristal yapıda ve belli kompozisyonda bir ürünken, kalsiyum silikat hidratın kompozisyonu değişken ve jel yapıdadır.

Kalsiyum silikat hidratlar dayanım gelişiminde birinci derecede rol oynarken, kalsiyum hidroksit çelik takviyenin pasifleştirilmesi, beton sızıntıları ve puzolan katkılardan gelen silis ve alüminyum oksit reaksiyonları üzerine etki etmektedir.

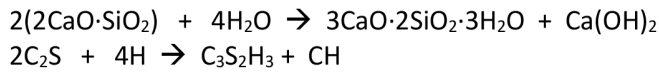
3.4.1.1.1 C₃S – Trikalsiyum Silikat:



C₃S hızlı hidrate olarak betonun erken dayanımı üzerinde etkili olmaktadır. Hidratasyon sırasında daha fazla ısı açığa çıkarmaktadır. C₃S içeriği yüksek olan çimentolar soğuk havada beton dökümü için daha uygundur.

Ca(OH)₂ hammaddelerden veya sudan gelen sülfatlarla reaksiyona girerek kalsiyum sülfatları oluşturur. Oluşan bu kalsiyum sülfatlar daha sonra C₃S ile reaksiyona girerek betonun bozulmasına neden olur, bu reaksiyon sülfat atağı olarak bilinmektedir.

3.4.1.1.2 C₂S – Dikalsiyum Silikat:



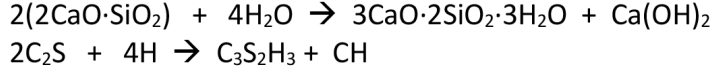
C₂S yavaş hidrate olarak nihai dayanım üzerinde etkili olmaktadır. Hidratasyonu sonucunda daha az ısı açığa çıkarmaktadır ve betonun nihai dayanımını veren fazdır.

C-S-H Jeli; Çimento pastasının % 70’lik bölümünü oluşturmaktadır. Çimento sistemlerinin dayanımından sorumlu fazdır. Geçirimsizdir. Beton üretiminde agrega ile bağ yaparak beton matrisini oluşturmaktadır.

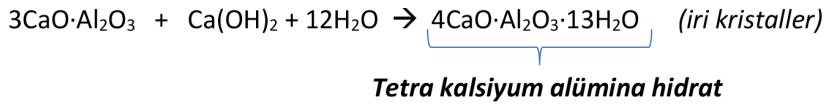
C-H; mineral adı Portlandit’tir. Çimento dayanıklılığını etkileyen en önemli parametrelerdendir. Su ile etkileşince çözülür. Çimento içerisinde boşluklu yapının oluşmasına sebep olmaktadır. Boşluk oluşturmadan tüketilmesinin tek yolu mineral katkıların kullanılmasıdır.

3.4.1.2 C₃A-Trikalsiyum Alüminat

Kalsiyum sülfatın (alçı) olmadığı ortamda trikalsiyum alüminatların su ile reaksiyonunda iri kristaller oluşmaktadır. C₃A su ile çok hızlı reaksiyona girerek hekzagonal kalsiyum alüminatların (C₂AH₈ ve C₃AH₁₃) oluşmasına ve dolayısıyla ani sertleşmeye sebep olmaktadır. Bu hidratlar kararlı olmadıkları için daha sonra kübik forma (C₃AH₆) dönüşmektedirler.

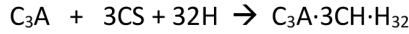
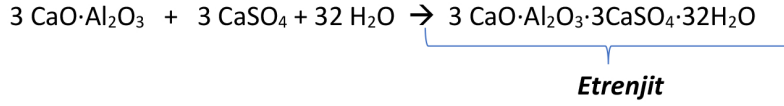


Oluşan iri kristaller alit/belit tepkimesinden gelen kalsiyum hidroksit ile birleşerek

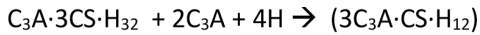
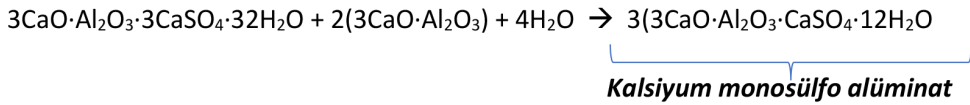


tetra kalsiyum alümina hidrata dönüşüm reaksiyonunu çok hızlı bir şekilde gerçekleştirir. Bu reaksiyon sonucunda ani sertleşme meydana gelmektedir. Tepkimenin kontrol altına alınması için çimento üretiminde alçıtaşı, anhidrit veya bunların karışımı olarak kalsiyum sülfat eklenmelidir.

Alçının varlığı alüminatların hidratasyonunu büyük ölçüde etkilemektedir. Çimentonun içinde yeterince alçı bulunduğu anda ani sertleşme olayı önlenmiş olmakta ve C₃A, kalsiyum trisülfat-alüminat hidratları (etrenjit) oluşturmak üzere alçıyla reaksiyona girmektedir.



Tepkime sonunda hacim genişlemesi olmakta ve çok fazla ısı açığa çıkmaktadır. Elyafli kristallerin oluşmaya başlaması ile sertleşme başlamaktadır. Alçının tamamı kullanılabilecek kadar reaksiyon devam eder. Alçı miktarı azaldıkça etrenjitler monosülfata dönüşmektedir. C₃A hidratasyonunun ürünü genellikle monosülfat-kalsiyum alüminat hidrattır.

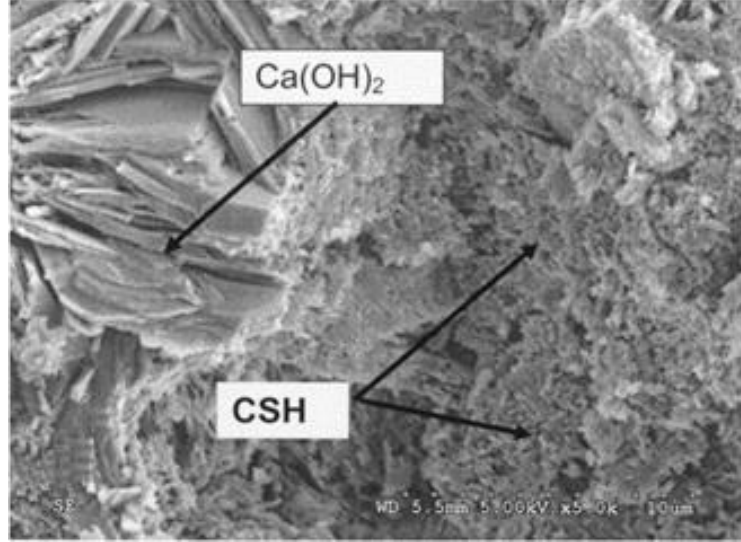
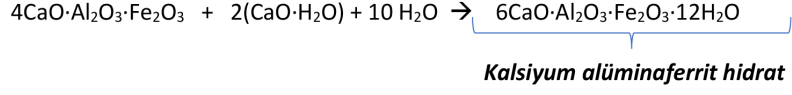


Kalsiyum sülfat kullanıldığında, C₃A kristalleri üzerinde etrenjit veya monosülfat çökmesi oluşur ve bu çökelmeler difüzyon bariyeri görevi görerek C₃A reaksiyonlarını yavaşlatmaktadır. Her iki reaksiyon adımı da ekzotermik reaksiyonlardır.

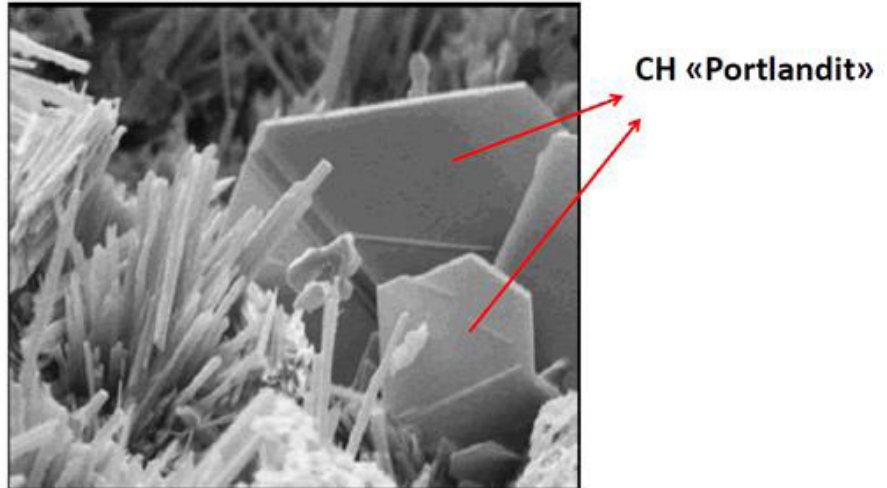
3.4.1.3 C₄AF Tetrakalsiyum Alümina Ferrit

C₄AF hidratasyonu alçının bulunması veya bulunmaması durumunda C₃A hidratasyonu ile aynı ürünleri oluşturmaktadır. Ancak C₄AF hızlı reaksiyon vermediği için ani sertleşmeye neden olmamaktadır. Alçının C₃A üzerinde gösterdiği yavaşlatma etkisi C₄AF'de çok daha fazladır. Ferritin bileşimindeki değişiklikler yalnızca hidratasyonunun hızına etki etmektedir, örneğin demir içeriği yükselirse hidratasyon yavaşlamaktadır.

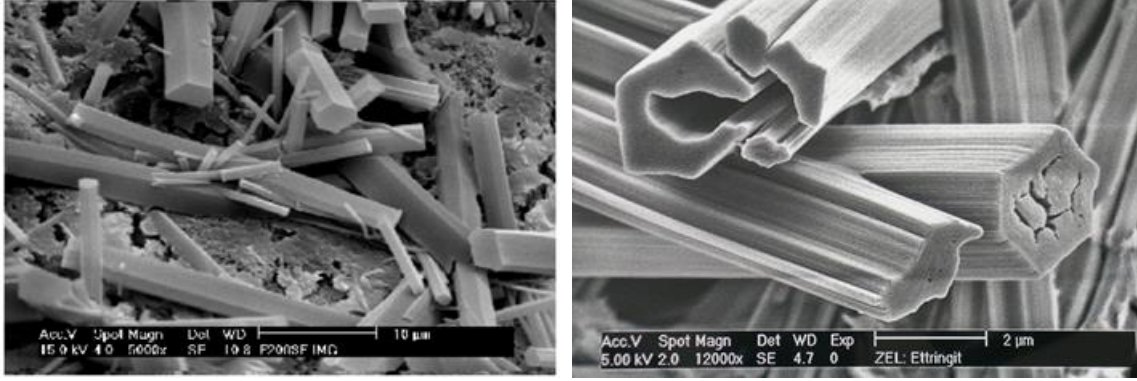
Araştırmalar C_3A içeriği düşük C_4AF içeriği yüksek çimentoların sülfat atağına karşı dayanıklı olduğunu göstermiştir. Bu, monoslfo-alminatlardan etrenjit oluşumu reaksiyonunun gerçekleşmediği anlamına gelmektedir.



şekil 3. C-S-H ve $Ca(OH)_2$ kristalleri (SEM)



şekil 4. Portlandit kristali (SEM)



Şekil 5. Etrenjit kristalleri (SEM), C_3A / C_4AF Hidratasyonu: Sülfatlı ortam

3.4.1.4 Kalsiyum Oksit ve Magnezyum Oksit

Çimentonun içinde yüksek miktarlarda serbest kalsiyum hidroksit ve magnezyum hidroksit bulunması, prizden sonra gerçekleşen yavaş hidratasyon reaksiyonları sonucu genişlemeye neden olabilmektedir. Genleşme derecesi, bu oksitlerin çimento içindeki durumu ve dağılımına bağlı olarak değişmektedir, özellikle magnezyum oksidin büyük kristalleri veya iyi pişmiş serbest kireç bozukluklara neden olabilmektedir.

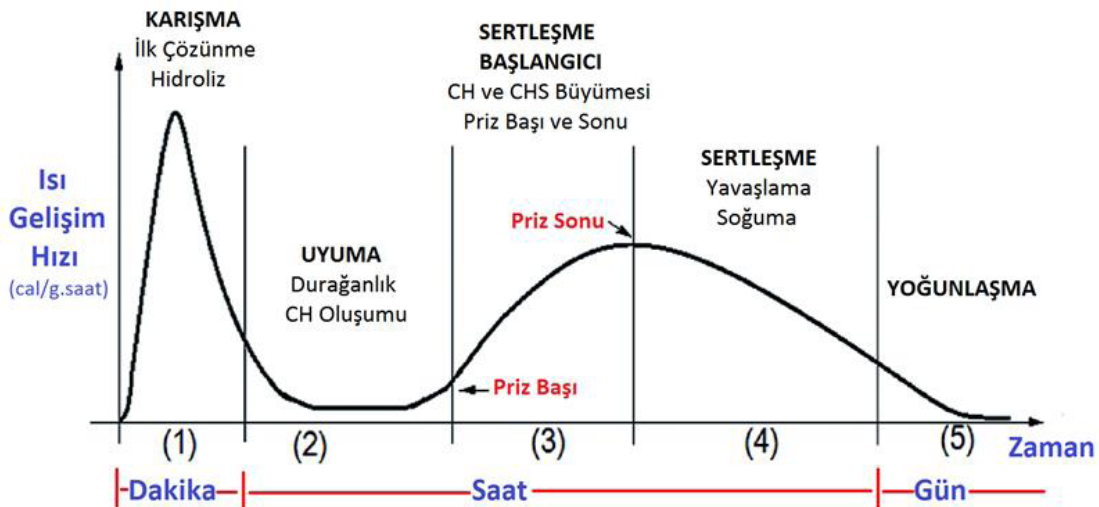
3.4.1.5 Alkaliler

Alkaliler, alkali sülfatlar olarak veya ana klinker fazlarıyla birleşmiş olarak bulunmaktadır. Alkali sülfatlar su ile karışıklarında doğrudan çözeltiliye geçerek erken hidratasyon reaksiyonlarını hızlandırmaktadırlar. Klinker fazları ile birleşik alkalilerin etkisi tam olarak bilinmemekle birlikte, zamanla çözelti içinde çözünmeleri sebebiyle hidratasyon reaksiyonlarına bir miktar etki etmektedirler.

Alkalilerin varlığı, beton için kullanılan bazı agregalar ile alkali-silikareaksiyonlarına sebep olabilmesi dışında önemli bir probleme yol açmamaktadır.

3.4.2 Hidratasyon Safhaları

Çimento hidratasyonu, çimentonun suyla teması ile başlamaktadır. Çimento hidratasyon ısısı reaksiyon aşamaları Şekil 6'de gösterilmiştir.



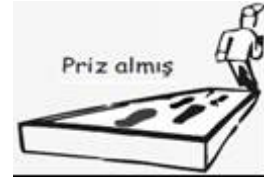
Şekil 6. Çimento hidratasyon ısısı reaksiyon aşamaları

Hidratasyon ısı reaksiyon aşamalarındaki 1. periyot (1) hızlıdır ve suyla ilk temas ile aşırı ısı oluşumu meydana gelir. Kalsiyum hidroksit ve hidroksil iyonları C_3S yüzeyinden hızlıca salınır, birkaç dakika içerisinde pH: 12'ye ulaşır. Hidroliz olayı hızlıca yavaşlar.

2. periyot (2) ise yavaş devam eder. Sıcaklık artışı çok azdır. Durağanlık periyodu olarak da tanımlanmaktadır. Betonun birkaç saat plastik durumda olduğu dönemdir. Betonun taşınması ve işlenmesi bu sırada tamamlanmak zorundadır.



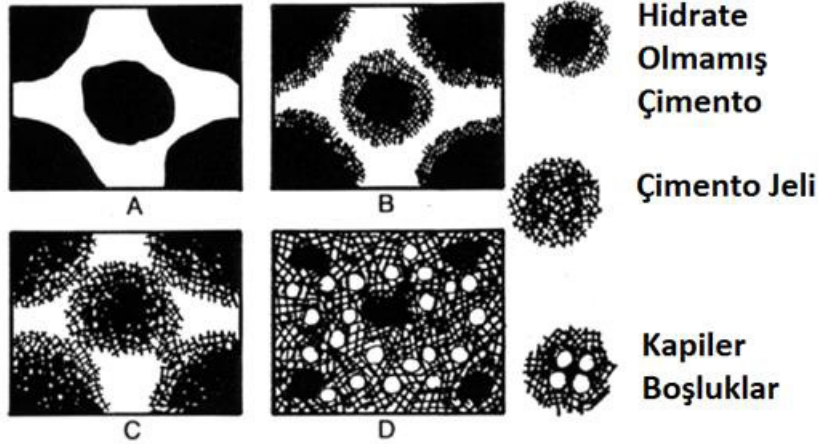
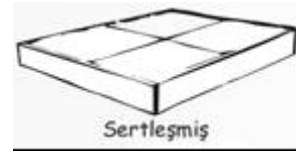
3. periyotta (3) silikatlar hızlı bir şekilde hidrate olurlar. C_3S 'lerin hidratasyonu nedeniyle ısı artışı meydana gelir. CH ve CSH kristalleri oluşur. Priz almanın ve sertleşmenin başladığı, priz almanın tamamlandığı bölgedir.



Priz alma ve sertleşme çimento ve su arasındaki fiziko-kimyasal bir işlemin sonucudur.

4. periyotta (4) sertleşme devam eder. C_3S yüzeyindeki CSH suyun çekirdek kısmına difüze olmasını engeller. Hidratasyon devam ederken yüzeydeki CSH kalınlığı artar. Böylece C_3S 'in hidrate olmamış kısmına su ulaşamaz. Bu kısımda reaksiyonu CSH tabakası kontrol eder.

5. periyotta (5) çimentonun hidratasyonu çok büyük oranda tamamlanmıştır. Beton dayanım kazanmıştır.



Şekil 7. Çimento hidratasyonu aşamaları

Şekil 7'te gösterilmiş olan çimento hidratasyon aşamaları aşağıda listelenmiştir.

- Karıştırıldıktan hemen sonra
- Hidratasyon başlangıcı (parçacıklar etrafında reaksiyon başlangıcı)
- Hidratasyon devam ediyor, gözenekler azalıyor, ilk sertleşme, priz başlangıcı (iskelet yapının oluşumu)
- İleri yaş - sertleşme

Çimentonun hidratasyonu, klinker bileşenleri, mineral katkıları, kalsiyum sülfat ve suyun kimyasal reaksiyonlarıdır.

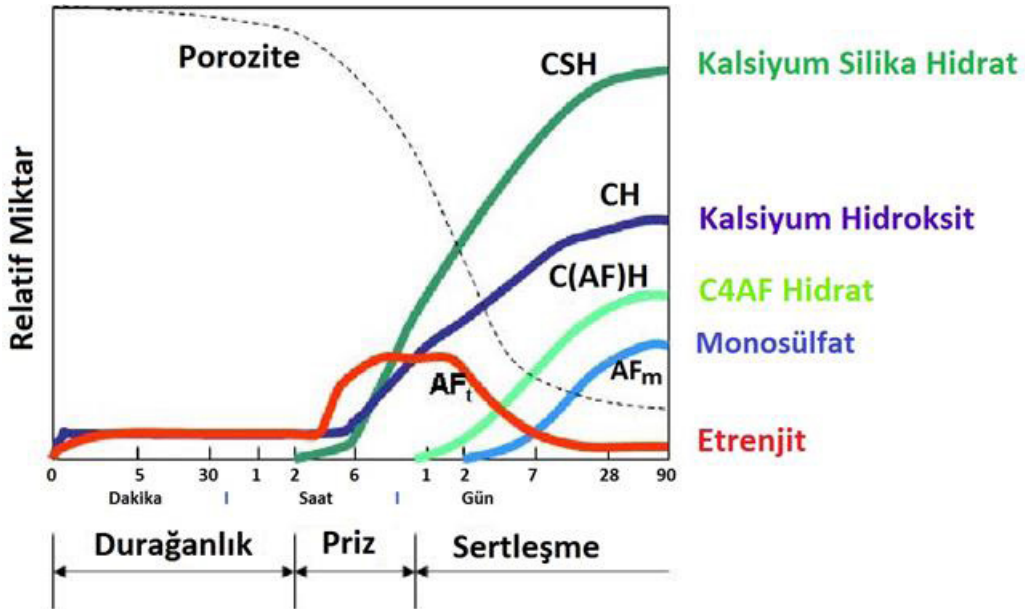
Birinci kademede etrenjit ve kalsiyum hidroksit oluşmaktadır. Etrenjit, alüminat parçacıklarını kaplayarak çimento hamurunun donmasını engellemektedir. Birinci kademe reaksiyonlardan sonra durağanlık dönemi olarak adlandırılan 4 ile 6 saat süren ve dikkate değer herhangi bir hidratasyon reaksiyonunun gerçekleşmediği (Ca^{+2} konsantrasyonunda keskin artış) dönem başlamaktadır.

Durağanlık dönemi, genellikle portland çimentosunun ana bileşeni olan C_3S 'in davranışları ile ilgilidir. Bu davranışlar, sırasıyla koruyucu tabaka ve gecikmeli çekirdeklenmeye dayanan iki temel teoriyle açıklanmaktadır. Birinci teori, C_3S parçacıkları üzerinde zamanla yok olan koruyucu bir tabakanın oluşmasını, ikinci teori ise geciken çekirdeklenmeyi C_3S reaksiyonundaki gecikmenin nedeni olarak görmektedir.

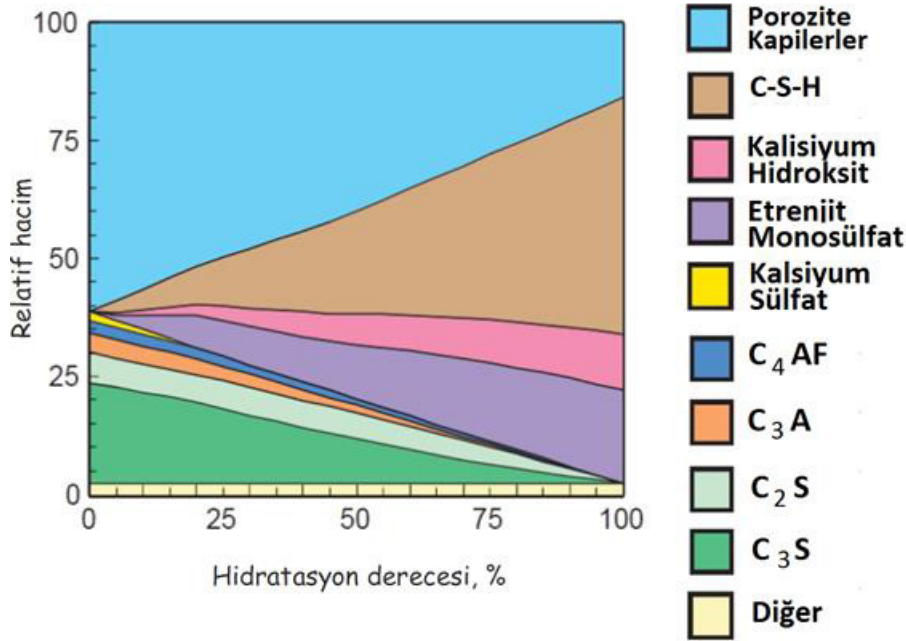
Durağanlık döneminden sonra hidratasyonun yeniden başlamaktadır. Silikat fazının yüzeyinde, uzun lifler halindeki CSH çökeltisi ve kalsiyum hidroksit oluşumları meydana gelir ve tüm klinker fazları için reaksiyon hızla gerçekleşir. Bu kademe, etrenjit oluşumunun bitmesi ve temel yapının yaklaşık 24 saat devam eden gelişimi ile sona ermektedir.

Bu evrelerden sonra katı parçacıklar arasındaki alanlarda köprüler oluşarak CSH fazının kısa lifleriyle dolmaktadır. Alüminat, ferrit ve silikatların hidratları ile oluşan başlangıç yapı yoğunlaşır ve çimento hamurunun dayanımı artar. Büyük kristaller halindeki kalsiyum hidroksit CSH jel yapısına katılır. Bu aşamada etrenjit, monosülfatlara dönüşür, bununla birlikte henüz hidrate olmamış alüminat ve ferrit fazlarının hidratasyon ürünleri açığa çıkar.

Hidratasyon devam ettikçe reaksiyon hızı düşer ve reaksiyon, gitgide daha fazla difüzyon kontrollü bir reaksiyon haline gelmeye başlar. Hidratasyon reaksiyonları, öncelikle C_2S reaksiyonları olmak üzere, alan ve reaktantlar izin verdikçe devam eder ve bu yıllarca sürebilmektedir. Pratikte çimentonun hidratasyonu hiçbir zaman bitmez ve sertleşmiş çimento hamurunun içinde her zaman hidrate olmamış çimento kalır.



Şekil 8. Hidratasyon ürünlerinin oluşum aşamaları



Şekil 9. Hidratasyon ürünlerinin hidratasyon dereceleri ve oluşum hacimleri

3.5 Çimento Çeşitleri

Çimentolar, üretim şekilleri ve gösterdikleri değişik özelliklere göre çeşitlendirilmektedir. Genel çimento özellikleri ise hidratasyon ısı, prizlenme süresi, dayanım, renk, hacim genleşmesi ve incelik gibi kriterlerinden oluşmaktadır. Çimento çeşitleri aşağıda detaylı şekilde açıklanmıştır.

3.5.1 Portland Çimentoları (CEM I, TS EN 197-1)

Portland çimento çeşitlerinin tümünde ana bileşen olarak portland çimentosu klinkeri kullanılmaktadır. Klinkerin ana girdisi olan CaO (kalsiyum oksit), SiO₂ (silisyum oksit), Al₂O₃ (alüminyum oksit) ve Fe₂O₃ (demir oksit) miktarları değiştirilerek C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF ana bileşenlerin oranlarını değiştirmek sureti ile değişik özellikte portland çimento klinkerleri üretilebilmektedir. Dolayısıyla bunlardan üretilen çimentoların özellikleri de farklı olmaktadır.

Portland çimentoları, portland çimentosu klinkerinin, bir miktar alçı taşı (CaSO₄·2H₂O) ile birlikte öğütülmesi sonucu elde edilen hidrolik bağlayıcılardır. Portland çimentoları bir sınıf olmakla birlikte 28 günlük basınç dayanımlarına göre üç tipi vardır. Gereksinim ve şartlar gereği dayanım sınıfları bazı ülke standartlarına göre değişebilmektedir.

- Portland Çimentosu 32,5 (CEM I 32,5): 28 günlük dayanım min. 32,5 N/mm² maks. 52,5 N/mm²
- Portland Çimentosu 42,5 (CEM I 42,5): 28 günlük dayanım min. 42,5 N/mm² maks. 62,5 N/mm²
- Portland Çimentosu 52,5 (CEM I 52,5): 28 günlük dayanım min. 52,5 N/mm²

3.5.2 Beyaz Portland Çimentosu (BPÇ, TS 21)

Beyaz portland çimentosu, özel nitelikli kil (kaolen, pirofillit gibi) ile kireç taşının birlikte pişirilmesiyle elde edilen beyaza yakın renkteki klinkerin bir miktar alçı taşı (CaSO₄·2H₂O) ile birlikte öğütülmesiyle elde edilen beyaz renkli bir hidrolik bağlayıcıdır. Beyaz portland çimentosu klinkerinin üretiminde kullanılacak hammaddelerde renk verici metal oksitlerinin (örneğin, demir oksit, mangan oksit ve krom oksit gibi) ya hiç ya da çok az bulunması gerekmektedir. Bunların çok az miktarları dahi, çimentonun beyazlığını etkilemektedir.

Portland çimentosu klinkerine grimsi siyah rengini veren C₄AF (tetrakalsiyum alümina ferrit, brownmillerite) bileşeni, beyaz portland çimentosu klinkerinde çok az bulunduğu için rengi beyaza yakındır.

Beyaz portland çimentosu; beyazlığına göre, Beyaz Portland Çimentosu 70 (BPÇ 70), Beyaz Portland Çimentosu 85 (BPÇ 85) olmak üzere iki sınıf ve 28 günlük basınç dayanımına göre her sınıfın, Beyaz Portland Çimentosu 32,5 (BPÇ 32,5), Beyaz Portland Çimentosu 42,5 (BPÇ 42,5) olmak üzere iki tipi vardır.

Betonlarda beyaz renk istenen yerlerde, ayrıca inşaatlarda dekoratif amaçlı işlerde ve renk katılmak suretiyle renkli beton üretimlerinde kullanılmaktadır.

3.5.3 Sülfata Dayanıklı Portland Çimentolar (SR, TS EN 197-1)

Çok etkin korozyonların söz konusu olduğu yerlerde, özellikle deniz suyu ile teması olan inşaatlarda, tuz ve sülfat içeren arazilerde dökülen betonlarda kullanılır.

3.5.3.1 Sülfata Dayanıklı Portland Çimentosu

Sülfatlara Dayanıklı Çimento, C_3A (trikalsiyum alüminat) miktarı en çok % 5 olan portland çimentosu klinkerinin bir miktar alçı taşı ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ilavesi ile öğütülerek elde edilen hidrolik bağlayıcıdır. C_3A içeriği % 5'in altında olan bu çimento CEM I – SR5 olarak isimlendirilmektedirler. Ayrıca standartta C_3A içeriği en fazla % 3 olan çimento CEM I – SR3, % 0 olan çimento da CEM I – SR0 olarak isimlendirilmektedirler. Söz konusu çimento için bazı uluslararası standartlarda da ($C_4AF + 2C_3A$) bileşenlerinin toplamı için bazı kriterler tanımlanabilmektedir. Örneğin; API Specs 10A-ISO 10246-1 standardında ($C_4AF + 2C_3A$) toplamının % 24'i geçmemesi gerekmektedir.

3.5.3.2 Sülfata Dayanıklı Yüksek Fırın Cürufu Çimento

CEM III/B-SR (% 66-80 yüksek fırın cürufu içeriği) ile CEM III/C-SR (% 80-95 yüksek fırın cürufu içeriği) olarak iki tip üretilebilmektedirler. Bu tip çimentolarda klinkerin C_3A içeriği için limit bulunmamaktadırlar. Şiddetli sülfat etkisi olan yerlerde bu tip çimentolar kullanılabilirler.

3.5.3.3 Sülfata Dayanıklı Puzolanik Çimento

CEM IV/A-SR ve CEM IV/B-SR olmak üzere iki tip üretilebilmektedirler. Bu tip çimentoların üretiminde kullanılan klinkerin C_3A içeriği maksimum % 9'dur.

3.5.4 Erken Dayanımı Yüksek Çimento (CEM I, TS EN 197-1)

Standartlarda iki tür dayanım sınıfından söz edilmektedir. Bunlardan bir tanesi standart dayanım olup, 28 günlük basınç olarak ifade edilen 32,5, 42,5 ve 52,5 olmak üzere üç standart dayanım sınıfı olarak belirlenmiştir. Diğer dayanım sınıfı, erken dayanım olup, 2 veya 7 günlük basınç dayanımı olarak ifade edilmektedir. N ile belirtilen normal erken dayanım sınıfı ve R ile belirtilen yüksek erken dayanım sınıfı olmak üzere her bir standart dayanım sınıfı için iki erken dayanım sınıfı tanımlanmıştır.

Erken dayanımı yüksek çimento, özel olarak üretilmiş Portland çimento klinkeri ve alçı taşının ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) birlikte öğütülmesi sonucu elde edilen erken dayanımı, muadil normal çimento cinslerine göre yüksek olan ve standartlarda dayanım limitleri belirtilen hidrolik bağlayıcılardır.

Erken dayanımı yüksek çimentolara CEM I 42,5 R ve CEM I 52,5 R örnek verilebilir: CEM I 42,5 R çimentosunun 2 günlük erken dayanımı en az 20 MPa iken, CEM I 42,5 N çimentosunun 2 günlük erken dayanımı en az 10 MPa, CEM I 52,5 R çimentosunun 2 günlük erken dayanımı en az 30 MPa iken, CEM I 52,5 N çimentosunun 2 günlük erken dayanımı en az 20 MPa'dır. Yüksek dayanım ve aynı zamanda erken yüksek dayanıma gereksinim duyulan betonlarda kullanılır. Bu tip çimentoların üretimi genelde, % C_3S miktarı yüksek olan klinkerlerin, çok ince öğütülmesi ile gerçekleşmektedir.

3.5.5 Portland – Puzolan Tipi Çimentolar (CEM II, TS EN 197-1)

Portland çimentosu klinkeri ile değişik miktarlarda puzolanik aktiviteye sahip olan veya olmayan doğal veya yapay maddelerin priz düzenleyici olarak da kalsiyum sülfatın katılarak öğütülmesi neticesinde elde edilen hidrolik bağlayıcılardır.

Bu tip çimentolar aşağıda listelenmiştir:

- Portland–Cürufu Çimento (CEM II/A-S, CEM II/B-S)
- Portland–Silis Dumanlı Çimento (CEM II/ A-D)
- Portland–Uçucu Küllü Çimento (CEM II/A-V, CEM II/B-V, CEM II/A-W, CEM II/B-W)
- Portland-Kalkerli Çimento (CEM II/A-L, CEM II/B-L, CEM II/A-LL, CEM II/B-LL)

- Portland-Kompoze Çimento (CEM II/A-M, CEM II/B-M)
- Portland-Puzolanlı Çimento (CEM II/A-P, CEM II/B-P, CEM II/A-Q, CEM II/B-Q)
- Portland-Pişmiş Şistli Çimento (CEM II/A-T, CEM II/B-T)

Bu sembollerde; S granüle yüksek fırın cürufunu, P doğal puzolanları, Q doğal kalsine edilmiş puzolanları, V silissi uçucu külleri, W kalkerli uçucu külleri, T pişmiş şistleri, L ve LL kalkerli ifade etmektedir.

3.5.6 Özel Çimentolar

Özel çimentolar kapsamında Sorel çimentosu (Magnezyum oksit klorür), Alüminyum çimentosu (Ateş çimentosu), Demir oksitli çimento, Metalürjik artıklı çimentolar, Sıva çimentoları (Harç çimentosu), Renkli çimentolar, Hidrofob çimentolar ve petrol kuyusu çimentosu anlatılmıştır.

3.5.6.1 Kalsiyum Alüminat Çimentosu (TS EN 14647)

Yüksek sıcaklığa dayanıklı bir çimento olup, prosesi gereği ergimiş çimento adını da almaktadır. Portland çimentosunun kullanıldığı her yerde kullanılabilir. Hammaddesi kalker ve boksit olup, yaklaşık kimyasal analizi:

- % Al_2O_3 : 40 – 45
- % CaO: 52 – 45
- % Fe_2O_3 : 8 – 10

Portland çimentosunun 28 günde verdiği dayanıma ateş çimentosu bir günde ulaşmaktadır. Prizi ve sertleşmesi sırasında önemli derecede ısı açığa çıkmasından dolayı, büyük hacimli beton yapılarda kullanılması uygun değildir. Yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdır. Bu sebeple fırınlarda, bacalarda vb. yerlerde kullanılmaktadırlar. Asit karakterli olmasından dolayı ($Ca(OH)_2$ oluşmadığından) kimyasal etkilere çok dayanıklıdır. Fiziksel aşınmaya karşı da yüksek dayanıklılığa sahiptir. Alüminli çimento klinkeri bünyesinde trikalsiyum alüminat (C_3A) olmadığından öğütülürken klinkere alçı taşı ilave edilmemektedir.

Kalsiyum alüminat çimentosu sülfat ataklarına karşı direnç sağlayabilmek amacıyla geliştirilmiştir. Sülfat direnci sağlamanın yanı sıra hızlı priz alma özelliği de mevcuttur. Bu sayede prefabrik uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilir.

3.5.6.2 Sıva Çimentoları (Harç Çimentosu) (TS EN 413-1)

Normal portland çimentosuna göre daha plastik, çalışılması daha kolay harç yapılmasına elverişli olan çimento tipleridir. Adına duvarcı çimentosu da denilen bu çimento, portland çimentosuna % 60'a varan oranda çeşitli katkıları (sönmüş kireç, kalker tozu, tebeşir tozu, diyatome toprağı, cüruf, uçucu kül, tras gibi) katılarak üretilmektedirler.

3.5.6.3 Petrol Kuyusu Çimentosu (API Specs 10A)

Bu çimento yer altında binlerce metreye pompalandığı halde, buradaki yüksek basınç ve sıcaklık altında uygun işlenebilirlik göstererek priz yapmadan ulaşabilmelidir. Ayrıca yeniden sondaj işlemine izin verecek kadar da hızlı dayanım kazanması gerekmektedir. Petrol kuyusu çimentosu Amerikan Petrol Enstitüsü tarafından birkaç sınıfta tanımlanmıştır.

3.5.6.4 Süper Sülfat Çimentoları (TS EN 15743)

Süper sülfat çimentoları granüle yüksek fırın cürufu kalsiyum sülfattan oluşmaktadır. Dolayısı ile bu tip çimentoların sertleşmesi granüle yüksek fırın cürufunun kalsiyum sülfat ile aktivasyonuna bağlıdır. Portland çimento klinkerine göre daha düşük hidratasyon ısıları ve portland çimentosuna göre daha düşük erken dayanım değerlerine sahiptir. Ayrıca sülfatlar gibi kimyasal olarak agresif ortamlara karşı dirençli beton üretiminde kullanılabilirler.

3.5.6.5 Çok düşük hidratasyon ısılı Çimentolar (TS EN 14216)

Çok düşük hidratasyon ısılı çimentoların üretim prosesi ve hidratasyon reaksiyonları TS EN 197-1:2012 standardında geçen çimentolarla aynı olmasına rağmen, bileşimi, bileşenlerinin inceliği veya reaktivitesi nedeniyle hidratasyon işlemi daha yavaştır. Hidratasyon reaksiyonları esnasında oluşan ısı dağılımının çok yavaş olması nedeniyle sıcaklıkta büyük artışlar oluşmaktadır. Bu özellikleri sayesinde barajlarda kullanılmaya elverişlidir.

3.5.6.6 Borlu aktif belit (bab) çimentosu (TS 13353)

Borlu aktif belit çimentosu klinkerini oluşturan ana bileşen dikalsiyum silikattır (α ve/veya α' - C_2S modifikasyonları). İçerisinde ayrıca C_3A ve C_4AF fazlarını da barındırmaktadır. BAB çimentosunun Portland çimentosundan esas farkı alit fazı yerine aktif belit fazının bu çimentoyu oluşturan ana bileşen olmasıdır. Çok düşük hidratasyon ısısına sahip olmaları nedeniyle kütle beton imalatında ve baraj uygulamalarında kullanılmaya uygundur.

3.5.6.7 Sorel Çimentosu (MgO-esaslı bağlayıcı) (TS 1769)

Sorel çimentosu klinkeri (TS 1769) ile magnezyum klorür ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) çözeltisinin testere unu veya herhangi bir mineral agrega ile karıştırılmasıyla elde edilen hidrolik bağlayıcı bir malzemedir. Sorel çimentosunun klinkeri, magnezyum karbonat veya başka bir magnezyum bileşiğinin yüksek sıcaklıkta kızdırılması sonucu elde edilen MgO 'tir. Sorel çimentosu kurduktan sonra iyi cila kabul eden mükemmel bir döşeme kaplaması olarak kullanılmaktadır.

3.5.6.8 Demir Oksitli Çimento

Portland çimentoları gibi kalker ve killi kayaçlardan yapılan $\% Fe_2O_3$ miktarı çok fazla olan bir çimento türüdür. Portland çimentolarına göre priz süreleri daha uzun olmakla birlikte, deniz sularına karşı dayanıklılıkları çok fazladır.

3.5.6.9 Metalürjik Artıklı Çimentolar

Metalürji fırınlarında artık madde olarak meydana gelen cürufların sönmüş kireç [$Ca(OH)_2$] ile karıştırılarak öğütülmesi sonucu oluşan bu çimentoların sulu ortamda sertleşme özellikleri bulunmaktadır.

3.5.6.10 Renkli Çimentolar

Beyaz çimento içerisine inceliği çimento ile aynı olan renk pigmentlerinin $\% 1,0- 5,0$ arasında eklenmesiyle üretilmektedirler. Pigmentler çimentonun dayanımına ve sürüklenmiş hava üzerine olumsuz etki yapabilmektedirler.

3.5.6.11 Hidrofob Çimentolar

Bu tip çimentolar, rutubete karşı dayanıklı olması amacıyla, klinkere hidrofob bir eleman ($\% 0,1 - 0,4$ oranında stearik asit, oleik asit) eklenip öğütülmesi ile elde edilmektedirler. Çimento taneleri etrafında oluşan su itici film tabakası, betonun karışımı sırasında bozularak normal hidratasyon meydana gelmektedir. Ancak bu çimentoların erken dayanımları oldukça düşüktür.

3.6 Çimento Kullanım Alanları

Portland Çimentonun Dünya üzerindeki coğrafi yaygınlığı ve kullanım alanları hakkında ilk verilen bilgi; insanlar tarafından sudan sonra en çok tüketilen malzeme olduğudur. Bu bağlamda bakıldığında portland çimentonun inşaat malzemesi sektörünün tamamına yakınında kullanıldığı ve tüm Dünya'da yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Portland çimentosunun kullanıldığı alanlar aşağıdaki kısımlarda detaylıca anlatılmıştır.

3.6.1 Hazır Beton

Portland çimento olarak bilinen gri çimentonun en yaygın kullanımı hazır beton alanındadır. 1980'li yıllarda Almanya'da ilk kez kullanılan hazır beton şu an gelişmekte olan ve gelişmiş ülkelerdeki temel yapı malzemesidir. Hazır beton su, çimento, agrega, kimyasal katkı ve bazı durumlarda mineral katkılardan oluşan kompozit bir yapı malzemesidir. Bunun temel sebebi beton bileşenlerinin Dünyanın tamamında bulunabilir olması, üretim prosesin diğer alternatiflere göre kolaylığı ve betonun dayanıklılığıdır.

Betonun içerisindeki temel bağlayıcı çimentodur. Betonun taze ve sertleşmiş özelliklerinde içeriğindeki tüm malzemelerin etkisi mevcuttur. İyi bir beton taze ve sertleşmiş özellikler taşımakta, dayanıklılık ve dayanım özelliklerini hizmet ömrü boyunca muhafaza etmelidir. Betonun taze özellikleri şu şekildedir;

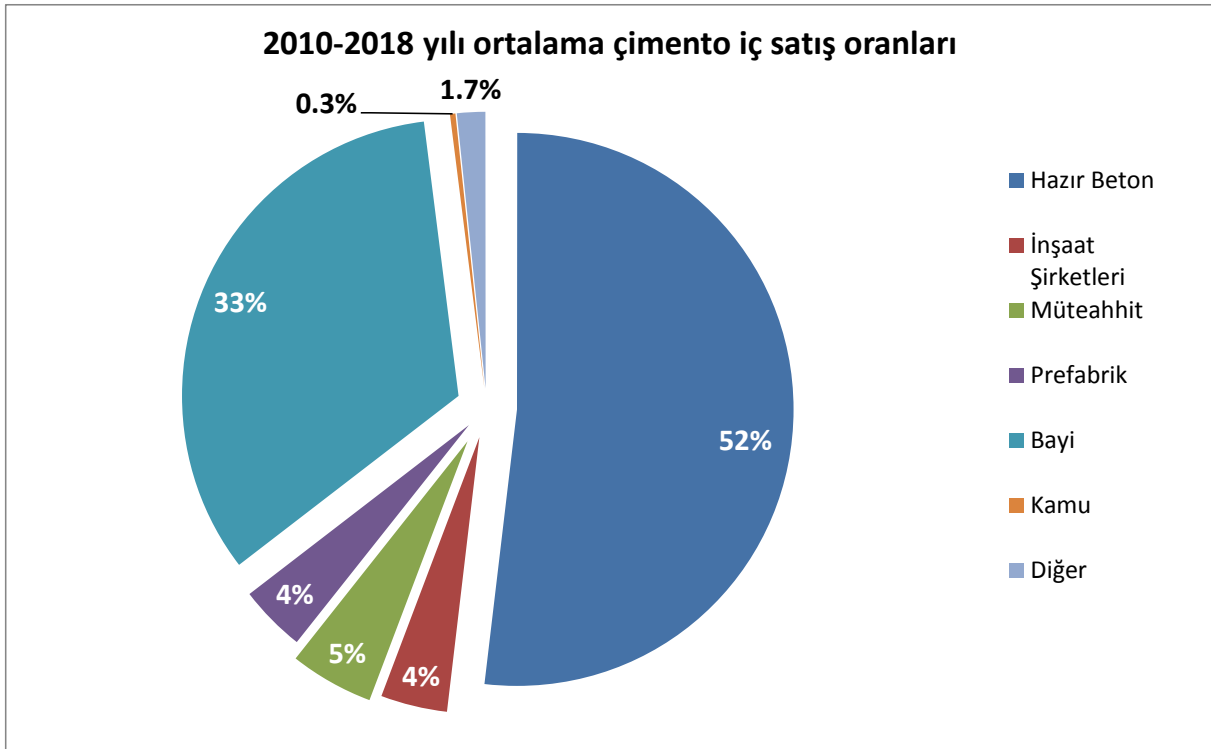
- Karıştırılabilir olmalı
- Yerine yerleştirilebilir olmalı
- Taşınabilir olmalı
- Homojenliğini kaybetmemesidir.

Sertleşmiş betondan beklenen özellikler ise;

- Dayanım göstermesi
- Servis ömrü boyunca iç ve dış etkilere karşı dayanıklılığını korumasıdır.

Türkiye’de beton, TS EN 206 standardı ve yerel standart olan TS 13515’e göre üretilmektedir. Üretiminde C 15-100 arasındaki basınç dayanımı temelli sınıflandırma kullanılmaktadır. Bunun yanında çevresel etki sınıflarına yönelik sınıflandırma ve isimlendirme de yine ilgili standartlarda yer almaktadır.

Türkiye’de gri çimento tüketiminin yarısı hazır beton sektörüne aittir. 2010-2018 yıllarına ait ortalama çimento satış oranları dağılımları Şekil 10’da verilmiştir.



Şekil 10. 2010-2018 yıllarına ait çimento iç satışları satış oranları

Özellikle son yıllarda betonda sadece dayanım özelliği değil dayanıklılık parametreleri de ön plana çıkmaktadır. Marmaray Tüp Geçidi, Avrasya Köprüsü ya da Yavuz Sultan Selim köprülerinin inşasında mineral katkı içeren çimentolar tercih edilmiş, betonun dayanıklılığı önemli ölçüde artırılmıştır. Dayanım odaklı yaklaşım neticesinde katkılı çimentoların betondaki kullanımları da yıllar içinde artış göstermektedir.

3.6.2 Prekast İmalatları

Prekast kelime anlamı olarak ön döküm anlamına gelmektedir. Fabrikalarda önceden belirli bir dizaynda hazırlanmış beton karışımlarının yine önceden tariflenen şartlarda özel olarak hazırlanmış kalıplara dökülmesi ile gerçekleştirilen imalatlardır. Avrupa İnşaat Sektöründe prekast ürünler sahada imalat hızını arttırmaları ve işçilik maliyetlerini düşürmeleri sebebi ile tercih edilmektedir. Ülkemizde de yapısal prekast imalatları 2010-2015 yılları arasında % 50 oranında artış göstererek 1.2 milyon m³'e ulaşmıştır. Prekast ürünler kalite kontrol süreçlerinin endüstriyellemesi ile sahada beton imalatına göre daha kontrollüdür. Prekast üretiminde genellikle katkısız CEM I sınıfındaki çimentolar tercih edilmektedir. Bunun temel sebebi kalıpların hızlı bir şekilde sökülebilmesi için gerekli olan erken dayanıma sahip olmalarıdır. Erken dayanımını hızlı kazanan prekast betonlar işletmenin kapasite hızını belirledikleri için sektörde tercih edilmektedir.

Estetik özelliklerin ve dayanımın ön plana çıktığı bazı prekast uygulamalarında beyaz portland çimento tercih edilmektedir.

Prekast imalatlar kendi içinde alt sektörler ayrılmaktadır, söz konusu sektörler içinde öne çıkanlar,

- Bims, briket ve parke taşı imalatları
- Endüstriyel ağır prekast
- Çimento esaslı dış cephe kaplamaları
- Beton kiremitler
- Yer karosu
- Gaz beton imalatlarıdır.

3.6.3 Yapı Kimyasalları

Çimentonun geleneksel kullanım alanları incelendiğinde önde gelen kullanım alanlarından birinin sıva imalatları olduğu görülecektir. Torbalı halde son kullanıcıya sunulan çimentolar belirli oranda kum, su ve kireç ile karıştırılarak duvara uygulanmaktadır. Çimentonun tarihi ile birlikte başlayan bu uygulama halen inşaatlarda sıklıkla tercih edilmektedir. Ancak 20. Yüzyıl ortasında Orta Avrupa'da başlayan yapı kimyasalları endüstrisi söz konusu karışımı torbalı hale getirmiş ve uygulama alanlarını genişletmiştir. Günümüzde çimento, dolgu, polimer esaslı katkıların hepsi fabrikalarda karıştırılarak torbalanmakta ve şantiyelere sevk edilmektedir. Söz konusu uygulamalar ile torbalı çimento kullanımının bir kısmı yapı kimyasallarına kaydığı görülmektedir. Bilinen kuru karışım yapı kimyasalı ürünleri

- Seramik yapıştırıcı, derz dolgular
- Sıvalar
- Su yalıtım harçları ve sıvaları
- Kendiliğinden yayılan şaplar
- Tamir harçları gibi kategorilere ayrılmaktadır

3.6.4 Yüksek Sıcaklık (Refrakter) Uygulamaları

Bazı özel tip çimentoların (kalsiyum alüminat çimentoları) sahip olduğu özel faz yapısı ve kimyasal kompozisyonları neticesinde ısıya karşı dayanıklı oldukları bilinmektedir. Bu tür çimentolar yapı kimyasalı uygulamalarına benzer şekilde özel ısıya dayanıklı agregalar ve polimer katkılarla karıştırılarak püskürtme yöntemi ile fırınların içine uygulanmaktadır. Çimento, cam, demir çelik gibi ağır sanayi fırınlarında kalsiyum alüminat çimentosu esaslı harç ve tuğlalar kullanılmaktadır.

Kaynakça

Anna, B., Tiziano, C., Mariagrazia, G., Matteo, M. Grinding Aids: A Study on Their Mechanism of Action

Lowrison, G. C. (1974). Crushing and Grinding: The Size Reduction of Solid Materials. London.

Summer, M. & Stoppa R. (2009). Cement Additives Application. Grace Construction Products

TS EN 197-1: 2012 Çimento - Bölüm 1: Genel Çimentolar - Bileşim, Özellikler Ve Uygunluk Kriterleri

Toprak, N.A., Altun, O., Aydoğan, N., Benzer, H. (2014). The influences and selection of grinding chemicals in cement grinding. Construction and Building Materials (68). 199-205.

www.tcma.org.tr

4. Standartlar ve Yasal Zorunluluklar

Bu kısımda yapı malzemeleri yönetmeliği, CE işareti yönetmeliği, bu yönetmeliklerin amaçları ve kapsamı, piyasa gözetimi ve denetimi, uygunluk standartları, AB kapsamı dışında olan standartlar ve deney standartları anlatılacaktır. Deney standartlarında bahsedilen metot ve yöntemler "Analizleri" başlığı altında anlatılacağı için bu başlık altında çok ayrıntıya girilmeyecektir.

4.1 Yapı Malzemeleri Yönetmeliği

Ülkelerin kendi iç pazarları için ürünlere dair birbirinden farklı teknik düzenlemeler, standartlar ve uygunluk değerlendirme işlemleri uygulaması (teknik engel) benzer ürünlerin her bir pazar için birden fazla test ve belgelendirme prosedürüne tabi tutulmasına yol açmaktadır. Bu yüzden malların serbest dolaşımı kısıtlanmaktadır.

Avrupa Birliği (AB)'nin malların serbest dolaşımını temin eden ürün mevzuatı klasik yaklaşım ve yeni yaklaşım olmak üzere 2 ana başlık altında toplanabilir.

i. Klasik yaklaşım: Bu yaklaşıma sahip ürün mevzuatları, AB'nin 1960'larda uygulamaya başladığı ayrıntılı, standart benzeri teknik mevzuatlardır. Bunların güncelliğini korumak ve sürekliliğini sağlamak zordur. AB, klasik yaklaşım kapsamına giren mevzuatları geliştirmeyi uzun süredir terk etmiştir. Bunun nedeni bu mevzuatların güncellenmesinin yetersiz kalması, kullanışlı olmaması, fazlasıyla bürokratik ve ayrıntılı olması gibi gerekçelerdir.

Bu yaklaşıma sahip mevzuatların,

- Eski mevzuat hazırlama yöntemi (1969) içermesi,
- Aşırı detay ve teknik ayrıntı içermesi,
- Ekonomik ve teknolojik gelişmelere uyum sağlayacak şekilde güncellenmesinin zor olması,
- Ürün güvenliğinin yanı sıra kaliteye de vurgu yapılması ve
- Ortak işaret bulunmaması

gibi özellikleri bulunmaktadır.

ii. Yeni Yaklaşım: 1985'ten sonra geliştirilen mevzuat türüdür. Buna göre, yasal teknik mevzuat esasen temel gerekleri belirler, bu gereklere uygunluk ihtiyari standartlara atıf yapılarak sağlanır. Ürünün mevzuatla belirlenen temel gereklere uygunluğundan ve gerekli uygunluk değerlendirme prosedürüne tabi tutulmasından imalatçı sorumludur.

Bu yaklaşıma sahip mevzuatlar,

- Yeni mevzuat hazırlama yöntemi (1985) içermekte,
- Ürünlerin taşınması gereken genel gerekleri özetleyen metinler (standartlara atıf) içermekte,
- Güncellenmesi kolay,
- Ürün güvenliğine atıf yapılmakta ve
- Ortak işaret bulundurmaktadır.

CE İşareti; yeni yaklaşım politikası çerçevesinde bu mevzuata uygunluğu ortaya koymuş ve AB üyesi ülkeler arasında malların serbest dolaşımı sağlanmıştır.

"CE" yönetmeliğinin amacı, ürüne "CE" işareti konulması yöntemlerini düzenleyen uygunluk değerlendirme modülleri ile bu işaretin kullanılmasına dair usul ve esasları belirlemektir. CE İşareti Yönetmeliğinin hükümleri, ürüne CE İşareti konulmasını öngören teknik mevzuat ile birlikte uygulanmaktadır.

CE İşaretinin kullanımı ile ilgili bilgiler aşağıda sıralanmıştır:

- "CE" işareti ürün üzerinde görünür, okunabilir ve silinmeyecek şekilde, ürün piyasaya arz edilmeden önce ve sadece imalatçı veya yetkili temsilcisi tarafından konulur.
- Ürüne "CE" işaretinin anlamı ve şekli hakkında üçüncü şahısları yanıltacak başka işaretler veya betimlemeler konulamaz. Diğer her türlü işaret, ürüne ancak "CE" işaretinin görünebilirliğini, okunabilirliğini ve anlamını bozmayacak şekilde konulabilir.

- "CE" işareti sadece teknik düzenlemelerin konulmasını öngördüğü ürünlerde kullanılabilir, başka ürünlerde kullanılamaz.
- Oranlara uyarak küçültülmesi ve büyütülmesi dışında "CE" işaretinin tasarımı değiştirilemez.

AB'nin malların serbest dolaşımını tam olarak sağlayan Yeni Yaklaşım Politikası AB Komisyonu tarafından 2008 yılında yayınlanan üç yeni mevzuat (765/2008, 768/2008 ve 764/2008) ile güncellenmiştir. AB bu mevzuat yapısına, "Yeni Yasal Çerçeve" adını vermiştir. 1985 yılından bu yana uygulanan Yeni Yaklaşım Politikası çerçevesinde edinilen bilgi ve tecrübelerle dayanarak uygulama ve metotlar daha rafine (işler) bir hale getirilmiştir. İlgili mevzuat ise bu "Yeni Yasal Çerçeveye" göre güncellenmektedir. Yapı Malzemeleri Yönetmeliği 305/2011 bu yeni yaklaşıma göre güncellenmiştir.

Avrupa Komisyonu tarafından 89/106/EEC Yapı Malzemeleri Direktifinin (CPD) yerine geçmesi amacıyla hazırlanan 305/2011/EU sayılı Yapı Malzemeleri Regülasyonu (CPR) 24 Nisan 2011 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Yönetmelik AB genelinde 1 Temmuz 2013 tarihinden itibaren mecburi uygulamaya girmiştir. Bu Yönetmelik ülkemizde AB mevzuat uyum yükümlülükleri çerçevesinde 10 Temmuz 2013 tarihinde yayınlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmelik yapı ürünlerinin CE işareti kullanımı ile AB üyesi ülke pazarlarında serbest dolaşımına olanak sağlamaktadır.

Yeni Yönetmelik'te, yapı malzemelerinin "beyan edilen performans değerlerine uygunluğu" gibi daha teknik ve kesinlik içeren yeni hükümler getirilmiştir. Yeni yönetmelik,

- Yapı işlerinin temel gerekleri,
- Yapı malzemelerinin temel karakteristikleri,
- Performans beyanı ve CE işaretlemesi,
- İktisadi işletmelerin (imalâtçı, ithalâtçı, dağıtıcı veya yetkili temsilci) yükümlülükleri,
- Uyumlaştırılmış teknik şartnameler,
- Basitleştirilmiş prosedürler ve
- Piyasa gözetim ve denetimine ilişkin mevcut Yönetmeliğe (89/106/EEC) göre daha detaylı ve kapsamlı maddeler içermektedir.

Yapı Malzemeleri Yönetmeliği ile amaçlanan yapı malzemelerinin tek başına standarda ve mevzuata uygunluğu ile malzemenin beyan edilen performansa uygunluğu, Uygunluk değerlendirmesi ile de Performans değişmezliğinin değerlendirilmesi ve doğrulanması yaklaşımı benimsenmiştir.

Performans değişmezliğinin değerlendirilmesi ve doğrulanması kapsamındaki ürünler için takip edilecek uygunluk değerlendirmesi sürecindeki mevcut sistemler ve uygulanacak işlemler Tablo 4'te verilmiştir.

Yapı Malzemeleri Yönetmeliği altında çimento sektörünü doğrudan ilgilendiren ve mevzuat şartlarına uygunluğun ortaya konmasında kullanılan harmonize AB standartları sırasıyla; TS EN 197-1 Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri, TS EN 413-1 Harç çimentosu- Bölüm 1: Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri, TS EN 14647 Çimento- Kalsiyum alüminatlı- Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri, TS EN 14216 Çimento - Özel çimentolar - Çok düşük ısı - bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri, TS EN 15743 Süper sülfat çimentoları - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri standartlarıdır. Bu standartların tamamı yukarıda verilen tablo incelendiğinde Sistem 1+ kapsamında değerlendirilmektedir. Bu çerçevede, Sistem 1+ gereklilikleri aşağıda açıklanmıştır.

Tablo 4. Uygunluk değerlendirmesi sürecindeki mevcut sistemler ve uygulanacak işlemler

Sistemler İşlemler		1+	1	2+	3	4
		Tip Testi (TT)	OK	OK	i	OK
Fabrika Üretim Kontrolü (FÜK)		i	i	i	i	i
FÜK Sürekli gözetimi		OK	OK	OK	X	X
FÜK İlk Tetkiki		OK	OK	OK	X	X
Planlı deneyler		i	i	i	X	X
Takip deneyleri		OK	X	X	X	X
İşlem Çıktıları	OK	Performans Değişmezliği Belgesi	Performans Değişmezliği Belgesi	Fabrika Üretim Kontrolü Uygunluk Belgesi	Deney / hesaplama Raporu	X
	İmalatçı	Performans Beyanı	Performans Beyanı	Performans Beyanı	Performans Beyanı	Performans Beyanı

i = İmalatçı

OK = Onaylanmış Kuruluş

4.1.1 Sistem 1+

Sistem 1+ kapsamındaki imalatçının ve onaylanmış kuruluşun görevleri aşağıda verilmiştir.

i. İmalatçının görevleri

İmalatçının görevleri

- FÜK sistemini oluşturmak ve
- Daha önceden belirlenen bir deney planı uyarınca fabrikadan alınan numuneler üzerinde rutin deneyleri yapmak (otokontrol) olarak sıralanabilir.

ii. Onaylanmış kuruluşun (OK) görevleri

- Ürünün tip testlerini yapmak,
- Fabrika ve FÜK'ün ilk incelemesini yapmak,
- FÜK'ü devamlı olarak gözetim altında tutmak ve değerlendirmesini yapmak,
- Ayrıca, fabrikadan, pazardan veya inşaat sahasından numuneler alarak denetleme niteliğinde deneylerini yapmak (tetkik numuneleri)

olarak sıralanabilir.

Tablo 5. Örnek Performans Beyanı Formu

PERFORMANS BEYANI	
NO:.....	
1. Ürün Tipi Kimlik Kodu:	
2. Kullanım Amacı:	
3. İmalatçı:.....	
.....	
4. Yetkili Temsilci:	
5. Performansının değişmezliğinin değerlendirilmesi ve doğrulanması sistemi/leri:	
.....	
6. a) Uyumlaştırılmış Standard/lar	
.....	
Onaylanmış Kuruluş/lar:	
.....	
6. b) Avrupa Değerlendirme Esası:	
.....	
Avrupa Teknik Değerlendirmesi:	
.....	
Teknik Değerlendirme Kuruluşu:	
.....	
Onaylanmış Kuruluş/lar:	
.....	
7. Beyan edilen performans'lar:	
.....	
8. Uygun Teknik Belge ve/veya Özel Teknik Belgelendirme:.....	
.....	
<p>Yukarıda tanımlanan yapı malzemesi beyan edilen performans/lar grubuna sahiptir. Yapı Malzemeleri Yönetmeliği (305/2011/AB) uyarınca hazırlanan bu performans beyanı sadece yukarıda tanımlanan imalatçının sorumluluğu altında yayımlanır.</p>	
İmalatçı adına imzalayan:	
<i>İsim</i> :
<i>Düzenlenen Yer</i> :.....	<i>Düzenlenme Tarihi</i> :.....
<i>İmza</i> :

FÜK, imalatçı tarafından yapılan sürekli iç üretim kontrolünü ifade eder ve ürünlerin, TT'de beyan edilen performanslarına uygunluğunu temin için, imalatçı tarafından yapılan deneyleri (otokontrol deneylerini) de içerir. FÜK'ün teknik şartname ve Yapı Malzemeleri Yönetmeliğinde istenen gereksinimlere uyduğunu takip etmek için, OK tarafından hem FÜK'ün başlangıç muayenesi, hem de sürekli gözetimi yapılır. Ürün belgelendirme, bu bakımdan, değişik kaynaklardan gelen bilgileri (TT sonuçları, FÜK değerlendirmesi ve ürün gözetimi) kullanan bir "şemsiye aktivite" olarak nitelendirilebilir.

Doğrulama sistemi 1+'nın +'sı olarak tabir edilen faaliyet ise OK tarafından üründen gözetim niteliğinde fabrikadan numuneler alınması ve deneye tabi tutulmasını içerir. İmalatçı çimentosuna almış olduğu Performans Değişmezliği Belgesi sonrasında ürüne ait torba, irsaliye, fatura vb. dokümanlara CE işareti ilişitirerek piyasa arz eder. CE işaretinin ilişitirilmesi ürünlerin standartlarında yer alan ek ZA ve öncelikli olarak Yapı Malzemeleri Yönetmeliğinin ilgili maddelerindeki tanımlamalara uyarak gerçekleştirilmelidirler.

Performans Beyanı (Tablo 5) ve hazırlanması ile ilgili talimatlar 02.10.2014 tarihli 29137 No'lu Resmi Gazete ile yayınlanmıştır. Örnek Performans Beyanı Formu Tablo 5.2'te verilmiştir.

OK tarafından gerçekleştirilen TT'nin sonuçlarına göre imalatçı performans beyanı yapar. Bu beyan FÜK ile birlikte değerlendirildiğinde bu kapsamda sonradan üretilen belgeli ürünlerin geçerliliğinin göstergesi olmaktadır.

Yapı Malzemeleri yönetmeliği kapsamında yer almayan yapı malzemeleri için ulusal bir mevzuat düzenlenmiştir. Harmonize EN standartlarının bulunmadığı ürünler 26.06.2009 tarihli 27270 No'lu Resmi Gazetede yayımlanan "Yapı Malzemelerinin Tabi Olacağı Kriterler Hakkında Yönetmelik" hükümlerine tabidir. Bu yönetmelik ile TS 21 Beyaz Portland Çimentosu, TS 13353 Borlu Aktif Belit Çimentosu gibi ulusal standardı bulunan çimentolar piyasaya G işareti ilişitirilerek sunulur. G işareti ürünün "Güvenli" olduğunun göstergesi olarak mevzuatta tanımlanmıştır. Bu yönetmelik kapsamında G Uygunluk Belgesi alınan çimentolarda G İşaretinin kullanımı, G Uygunluk Beyanın hazırlanması ile ilgili şartlar Yönetmeliğin EK-1'in de verilmiştir.

4.1.2 Piyasa Gözetimi ve Denetimi (PGD)

Piyasa gözetimi ve denetimi, yeni yaklaşım politikasının ürünlere dair teknik mevzuata uygunluğun ve ürünlerin uygunluk değerlendirme sürecinin kontrol mekanizması karşılığını oluşturmaktadır. Piyasaya sunulan yerli ve ithal malların güvenli ve kaliteli olmasını sağlayarak tüketicinin can ve mal güvenliğini temin etmektedir.

PGD ayrıca,

- Piyasanın sağlıklı işleyişini sağlar, piyasaya olan güveni pekiştirir,
- Herkesin mevzuata uymasını sağlayarak gerek yerli üreticiler arasında, gerekse yerli ve ithal mallar arasında haksız rekabeti önler,
- Malların evrak ve dosyalarını inceleyerek kayıt-dışı ile mücadeleye destek verir,
- İhraç edilen ürünlerin daha kaliteli ve güvenli olmasını sağlayarak yurtdışındaki Türk malı imajının geliştirilmesine katkıda bulunur.

Bu bağlamda, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Piyasa Gözetimi ve Denetimi Şube Müdürlüğü, piyasa gözetimi ve denetimi çalışmalarını illerde bulunan İl Çevre Müdürlükleri aracılığı ile gerçekleştirmekte ve ürünlerin güvenliği ile ilgili denetimleri gerçekleştirmektedir. Bu kapsamda, özellikle İmalatçı tarafından oluşturulması gereken Teknik Dosyanın içeriğinin güncel ve eksiksiz olması beklenmektedir.

4.2 Uygunluk Standartları

Çimentolar için bileşim, özellikler ve uygunluk kriterlerinin belirlenmesi standartlarla tanımlanmaktadır. Genel çimentolar için TS EN 197-1:2012, Çok düşük ısı çimentolar için TS EN 14216, Süper sülfat çimentoları için TS EN 15743, Kalsiyum alüminatlı çimentolar için TS EN 14647 ve Harç çimentoları için TS EN 413-1 standardında tanımlanmıştır. Bu çimentoların piyasaya arz edilebilmeleri için CE İşareti ilişitirilmesi gerekmektedir. Tüm bu çimentoların uygunluk değerlendirilmeleri TS EN 197-2 standardına göre yapılmakta ve bu standartta geçen ibarelere uygun olmak zorundadır.

4.2.1 TS EN 197-1 ve TS EN 197-2

TS EN 197-1:2012 Standardı 27 farklı genel çimento, 7 farklı sülfata dayanıklı genel çimento ve 3 farklı düşük erken dayanımlı yüksek fırın cürüflü çimento ile 2 farklı sülfata dayanıklı düşük erken dayanımlı yüksek fırın cürüflü çimento ve bileşenlerinin tarifini ve özelliklerini kapsar. Her çimentonun tarifini, 9 dayanım sınıfının bulunduğu aralık içinde, ilgili çimentonun üretimi için bileşenlerin katılma oranını ihtiva eder. Tanımlama içerisinde bileşenlerin karşılayacağı gerekleri de kapsar. Bir diğer deyişle, tanımlama aynı zamanda 27 farklı çimentonun ve dayanım sınıflarının gerekli mekanik, fiziksel ve kimyasal gereklerini belirtir. Ayrıca bu standart, ilgili kuralları ve uygunluk kriterlerini tarif eder ilaveten dayanıklılık için ilgili gerekleri vermektedir. 27 genel çimento tipleri TS EN 197-1:2012 Çizelge 1'de tanımlanmıştır. Bu tabloda, ana bileşenler ve minör ilave bileşenin % olarak bileşim miktarları gösterilmektedir.

- CEM I Portland çimentosu,
- CEM II Portland kompoze çimento (CEM II/B-L; Portland Kalkerli Çimento, CEM II/A-M; Portland Kompoze Çimento, CEM II/A-W; Portland Uçucu Küllü Çimento gibi)
- CEM III Yüksek fırın cürüflü çimento,
- CEM IV Puzolanik çimento ve
- CEM V Kompoze çimento olarak adlandırılır.

Sülfata dayanıklı çimentolar CEM I-SR ve CEM IV-SR için klinkerin C_3A içeriği için sınır değerler bulunmaktadır. Sülfata dayanıklı genel çimento ailesinde bulunan 7 ürün için TS EN 197-1 standardındaki Çizelge 2'de çimento tiplerine bağlı olarak ana bileşenler ve minör ilave bileşenlerin % olarak bileşimleri verilmektedir.

Çimentoların erken dayanımı TS EN 196-1'e göre tayin edilen 2 veya 7 günlük basınç dayanımları olarak ifade edilmektedir. N ile belirtilen normal erken dayanım sınıfı, R ile ifade edilen yüksek erken dayanım sınıfını ve L ise düşük erken dayanım sınıfını belirtir. L sınıfı sadece CEM III tip çimentolara uygulanabilir. 32,5 L, 32,5 N ve 42,5 L dayanım sınıfı için 7 günlük erken dayanım, 32,5 R, 42,5 N, 42,5 R, 52,5 L, 52,5 N ve 52,5 R tip dayanım sınıfları içinde 2 günlük erken dayanım sonuçları dikkate alınır. (TS EN 197-1:2012 Çizelge 3)

Çimentolar için fiziksel gerekliliklerden olan Priz başlangıç süresi ve hacim genişmesi değerleri TS EN 197-1 standardındaki Çizelge 3'teki gerekliliklere uymak zorundadır.

Düşük ısılı genel çimentolar için hidrasyon ısı TS EN 196-8 (7 gün) veya TS EN 196-9 (41 saat) standardına göre tayin edilmelidir. Bu tip çimentolar düşük ısılı çimento (LH) olarak tanımlanmaktadır.

Çimento tiplerine bağlı olarak değeri değişen kimyasal özelliklerden olan kızdırma kaybı, çözünmeyen kalıntı, sülfat miktarı, klorür muhtevası ve puzolanik özellikler TS EN 197-1:2012 standardındaki Çizelge 4'te karakteristik olarak tanımlanmıştır.

Sülfata dayanıklı çimentolar için ilave gerekliliklerden olan Sülfat içeriği, Klinkerde C_3A ve puzolanik özellikler ise TS EN 197-1:2012 standardındaki Çizelge 5'te tanımlanmıştır.

TS EN 197-1:2012 kapsamında bulunan çimentoların işaretlenmesinde çimento içeriğinin kütlece % aralıklarında kullanılan bileşenler, normal ya da erken dayanımlı, dayanım sınıfı ile belirlenir. Sülfata dayanıklı çimentolar Klinkerin C_3A değerine göre adlandırılır (CEM III-SR dışında).

TS EN 197-1:2012 standardındaki Çizelge 6'da imalatçı tarafından yapılacak otokontrol deneyleri için özellikler, deney yöntemleri, başlangıç döneminde ve rutin dönemde gerçekleştirilecek deney sıklıkları ve istatistiksel değerlendirme işlemleri tanımlanmıştır.

Uygunluk kriterleri ve değerlendirme işlemi çimentonun standarttaki kimyasal, fiziksel ve mekanik gerekleri uygun olup olmadığının kontrolü için yapılmaktadır. Uygunluk, çıkış noktalarından sürekli olarak anlık numune alma esasına ve kontrol periyodu içinde alınan bütün otokontrol numunelerinden elde edilen deney sonuçlarına dayanarak değerlendirilir. Kontrol aralığı (periyodu) otokontrol deney sonuçlarının değerlendirilmesi için tanımlanmış olan üretim ve sevkiyat aralığını ifade eder (12 ay).

İstatistiksel uygunluk değerlendirmesi

- TS EN 197-1:2012 standardında belirtilen fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler için belirtilmiş karakteristik değerler (belirlenmiş bir aralık dışındaki bir özellik değerinin, birleşimin dağılım değeri üzerinde yüzde olarak ifadesidir),
- TS EN 197-1:2012 Çizelge 7'de belirtilen karakteristik değere dayanan frekans yüzdeleri P_k ,

- İzin verilebilen Kabul Edilebilirlik (verilmiş bir numune alma planı için, belirlenmiş karakteristik sınır değerinin dışında bir karakteristik değere sahip olan çimentonun izin verilen kabul edilebilirliği) CR' ye göre yapılır.

Numune alma planı kullanılacak numune sayısının (istatistiksel), izin verilebilir CR ve P_k yüzde kısmını ifade eden özel plandır. Otokontrol deneyi ise Fabrika/depo çıkış noktasından/noktalarından anlık (spot) olarak imalatçı tarafından alınan çimento numunelerinin sürekli olarak yapılan deneylerini ifade eder. Anlık (spot) numune, planlanan deneylerle ilgili olarak aynı ve tek yerden, aynı zamanda alınan numuneleri ifade eder. Anlık numune, tek numune olabileceği gibi art arda alınan numunelerin birleştirilmesi ile de elde edilebilir (TS EN 196-7). Tek sonuç sınır değeri ise tek deney sonucu için kimyasal, fiziksel veya mekanik özelliklerin dışına çıkılmaması gereken üst veya alt sınır değerini ifade eder. Bu sınır değerler TS EN 197-1:2012 standardındaki Çizelge 10'da tanımlanmıştır.

Uygunluk kriteri periyodu 12 aydır. Değişkenlere ve niteliklere göre kontrol edilmelidir. Değişkenlere göre kontrol edilecek özellikler erken ve standart dayanımdır. Niteliklere göre kontrol ise diğer özellikler için uygulanır (TS EN 197-1:2012 Çizelge 6'da belirtildiği üzere numune sayısı kontrol periyodu içerisinde en az hafta 1 olarak tanımlandı ise, değerlendirme değişkenlere göre yapılabilir). Değişkenlere göre ve niteliklere göre yapılan değerlendirmeler aşağıda açıklanmıştır.

i. Değişkenlerle Kontrol

Değişkenlerle kontrolde deney sonuçlarının normal (Gauss) dağılım gösterdiği kabul edilir. Aşağıda bulunan 2 bağıntı sağlandığında uygunluğun doğrulandığı sonucuna varılır.

$$x - k_A x SD \geq \text{Alt Limit (L)}$$

$$x + k_A x SD \geq \text{Üst Limit (U)}$$

Burada,

x, kontrol periyodu içinde otokontrol deney sonuçlarının tümünün aritmetik ortalamasını

SD, kontrol periyodu içerisindeki otokontrol deney sonuçlarının tümünün standart sapmasını

Alt limit (L) mekanik gerekler ile ilgili TS EN 197-1:2012 Çizelge 3'te ifade edilen gerekleri

Üst Limit (U) mekanik, fiziksel ve kimyasal gereklikler ile ilgili TS EN 197-1:2012 Çizelge 3, 4 ve 5'te verilen üst sınırları

k_A kabul edilebilirlik sabitini ifade eder.

Erken ve standart dayanım alt limiti P_k % 5, diğer özellikler için P_k % 10 k_A sabiti kullanılır (TS EN 197-1:2012 Çizelge 7). Kabul edilebilirlik sabiti karakteristik değerinin dayandığı frekans yüzdelik değeri P_k'ya, izin verilebilen kabul edilebilirlik CR'ye ve deney sonuçlarının sayısı n'ye bağlıdır. k_A değeri TS EN 197-1:2012 Çizelge 8'de listelenmiştir.

ii. Niteliklerle Kontrol

Karakteristik değerinin dışında kalan deney sonuçlarının sayısı olan CD hesaplanır ve TS EN 197- 1 Çizelge 9'da belirtildiği gibi, otokontrol deney sonuçlarının sayısı n ve frekans yüzdelik değeri P_k'dan hesaplanan kabul edilebilir değer sayısı CA ile karşılaştırılır. Aşağıdaki bağıntı ile uygunluk doğrulanmış olur.

$$C_D \leq C_A$$

Burada,

C_A, P_k %10'daki deney sonucu sayısına göre kabul edilebilir kusurlu deney sayısıdır.

TS EN 197-2 Standardı imalatçı tarafından fabrika üretiminin kontrolü için teknik kuralları, numunelerin otokontrol deneylerini ve belgelendirme kuruluşunun görevlerini içeren esasları belirler. Aynı zamanda, ürünlerin uygun olmaması durumunda takip edilecek kuralları ve uygunluk belgesi için prosedürleri ve sevkiyet merkezleri için gerekleri belirtir.

Fabrika üretim kontrolü, imalatçı tarafından üretiminin sürekli iç kontrolünü ifade eder. TS EN 197-2 Madde 4'te imalatçı tarafından yapılacak fabrika üretim kontrolü gereklilikleri tanımlanmıştır. Belgelendirme kuruluşunun görevlerine ise TS EN 197-2 Madde 5'te yer verilmiştir. İmalatçı tarafından yapılan fabrika üretim kontrolünün gözetimini, değerlendirilmesini ve kabulünü, muayene, çimentonun fabrika üretim kontrolü ile ilgili olarak kalite el kitabındaki bir majör değişkenliğin imalâtçı tarafından bir ay içinde belgelendirme kuruluşuna rapor edilip edilmediğinin kontrolünü kapsar.

Denetim, fabrika üretim kontrolünün TS EN 197-2 standardındaki madde 4'teki gerekleri yerine getirdiğini ve fabrika kalite el kitabında belirtildiği şekilde yapıldığını doğrulamalıdır. Denetim sıklığı yılda 1 kez olmalıdır. Numunelerin otokontrol deney sonuçlarının değerlendirilmesi, fabrika üretim kontrolünün gözetimi, değerlendirilmesi ve kabulü, imalatçının otokontrol deney sonuçlarının, ilgili ürün standardındaki istatistiksel uygunluk kriterlerine ve tek sonuç limit değerine göre uygunluğunu kontrol etmek için yapılan değerlendirmedir. Numunelerin otokontrol deney sonuçlarının değerlendirilme sayısı yılda en az defadır. Her değerlendirme, belgelendirilmiş çimentoya ait olmak üzere, son değerlendirmeyi takip eden kontrol periyodu içinde veya duruma göre başlangıç periyodu süresinde alınan ve seçim yapmadan tüm oto kontrol numunelerinden elde edilen deney sonuçları ile yapılır.

Anlık numuneler (tettik) belgelendirme kuruluşunun sorumluluğu altında fabrikadan çimento çıkış ve/veya fabrika tarafından çimentonun verildiği depolardaki çıkış noktalarından alınmalıdır. Bunlar prensip olarak, imalâtçının deney sonuçlarının doğruluğunu kontrol etmek için alınır.

Fabrika tarafından sürekli olarak sevk edilen her belgelenmiş çimentodan numune alma sayısı yılda en az altıdır. Belgelenmiş belirli çimentolar sürekli olarak sevk edilmediğinde, numune alma noktası ve sıklığı belgelendirme kuruluşu ve imalâtçı arasındaki anlaşma ile değiştirilebilir. Belgelendirilecek olan ilk numune başlangıç periyodu deneyleri için kullanılır.

Alınan her numune homojen duruma getirilmeli ve üç alt numuneye bölünmelidir. Numune alma ve hazırlama da kullanılan metotlar EN 196-7'ye uygun olmalıdır. Alt numunelerden biri deneye tabi tutulmak üzere imalâtçıda kalmalı, bir diğeri paketlenmeli, mühürlenmeli, etiketlenmeli ve deney laboratuvarına gönderilmelidir. Üçüncü alt numune mühürlenmeli ve imalatçı tarafından en az üç ay saklanmalıdır. Bu numune ilk iki alt numuneden herhangi birisi kaybedilir, bozulur veya kirlenirse ya da bir anlaşmazlık durumunda daha fazla deney yapmak için kullanılır. İlk iki alt numuneden biri imalatçı tarafından, diğeri deney laboratuvarı tarafından ilgili ürün standardında belirtilen gerekli özellikler için ve yine aynı standartta belirtilen deney metotları kullanılarak deneye tabi tutulur. Elde edilen deney sonuçlarının değerlendirilmesi TS EN 197-2, Ek-A'da tanımlanmıştır.

Yeni bir fabrikanın denetimi ve çimentonun belgelendirilme süreci içerisinde fabrikada yapılacak denetim esnasında üretim ekipmanlarının değerlendirilmesi, laboratuvarın değerlendirilmesi için kriterler tanımlanmıştır. Yeni belgelenmiş bir çimento için başlangıç periyodu 3 aydır. Başlangıç dönemi içerisinde imalatçı otokontrollerini TS EN 197-1 Çizelge 6'daki 5 nolu kolondaki sıklıkta yerine getirmelidir.

Uygun olmayan çimentonun kontrolü ve alınacak olan düzeltici önlemler imalâtçının sorumluluğu altındadır. Şikayet ve ikaz durumunda, belgelendirme kuruluşu uygunsuzluk durumunun başlangıcından çözümüne kadar olan sürede uygun tedbirlerin alındığına ikna edilmedikçe, ikazı takip eden iki aylık periyotta otokontrol deneyinin en az sıklığını iki katına çıkması da dahil olmak üzere gerekli çalışmaların yapılmasını ister.

İmalâtçının, otokontrol deney sonuçları, ilgili ürün standardının "Uygunluk Kriterleri" maddesindeki gerekleri karşılamadığı durumda, belgelendirme kuruluşunun alacağı önlemler TS EN 197-2 Çizelge 1'de verilmiştir. Belgelendirme kuruluşu şikayet ve ikaz durumunda, uygunsuzluk gösteren özelliklere ait otokontrol deneyinin en az sıklığının, ikazı takip eden ilk iki aylık periyot içinde iki katına çıkarılmasını kontrol etmektedir.

Otokontrol ve/veya tettik deneylerinin sonuçlarının uygun olmaması durumunda belgelendirme kuruluşu tarafından alınacak önlemlerin tanımlandığı TS EN 197-2 Çizelge 1'de Belirlenmiş Karakteristik değer kriteri otokontrol deneyi üzerinden (kontrol periyodu içerisindeki tüm sonuçlar) yapılan kontrol sırasında deney sonuçlarının ilgili ürün standardında belirtilen istatistiksel uygunluk kriterlerinin gereklerine uymaması durumu ile karşılaşırsa, deney sonuçlarının ilk uygun olmaması durumunda **şikayet bildirim, aynı özellik için** birbirini takip eden iki istatistiksel değerlendirmedeki deney sonuçlarının uygun olmaması durumunda şikayet ve ikaz bildirim yapılır, **aynı özellik için** birbirini takip eden üç istatistiksel değerlendirmedeki deney sonuçlarının uygun olmaması durumunda ise **uygunluk belgesi iptal edilir**.

Tek sonuç limit değeri kriteri kontrolünde, otokontrol deneyi ve tetkik deneyi üzerinden yapılan kontrol sırasında herhangi bir sonucun ilgili ürün standardında belirtilen uygunluk kriterinin tek sonuç limit değerinin gereklerine uymaması durumunda **şikayet bildirim**i, 12 ay içinde **aynı özellik için** deney sonucunun ikinci kez uygun olmaması durumunda **şikayet ve ikaz bildirim**i yapılır, 12 ay içinde **aynı özellik için** deney sonucunun üçüncü kez uygun olmaması durumunda ise **uygunluk belgesi iptal edilir**.

Farklı özellikler için, uygun olmama durumlarında ayrı işlem uygulanır. Şikayet bildirim ve ikazın alınmasını müteakip iki aylık periyot için otokontrol deneyinin en az sıklığı iki katına çıkarılır. Belge, süreç içindeki durum değerlendirilmesi esas alınarak iptal edilebilir. İstisnai olarak harç çimentosu için süreç 12 ay değil 24 ay olarak belirlenmiştir.

İmalatçı, belgelendirilmiş belli bir çimentonun üretimini sürekli olarak durdurursa, belgelendirme kuruluşunu bundan haberdar etmeli ve ilgili uygunluk belgesi iptal edilmelidir. Son otokontrol numunesinin alındığı tarihten sonra on iki aylık süre geçtiğinde, imalatçı çimentonun üretimini sürekli olarak durdurmuş kabul edilmektedir.

Sevk merkezi, aracı kuruluşun, çimento kalitesinden her yönüyle sorumlu olduğu ve çimentonun depolama ve sevki için kullanılan (fabrika dışındaki) dökme çimento yükleme-boşaltma tesisidir. Sevk merkezi için gerekler TS EN 197-2 Madde 9'da tanımlanmıştır. Sevk merkezlerinden alınan belgelenmiş çimento numunelerinin uygunluk deneyi, özellikleri ve en az deney sıklığı TS EN 197-2 Çizelge 2'de belirlenmiştir.

28 günlük dayanım değerlerinin temsil edilebilirliğinin ve doğruluğunun değerlendirilmesi (TS EN 197-2 Ek A), otokontrol sonuçları (A) ve tetkik deneyi için alınan numunelerin üretici tarafından yapılan deney sonuçları (B) ve tetkik deneyi için alınan numunelerin deney laboratuvarı tarafından yapılan deney sonuçlarının (C) karşılaştırılması ile yapılır.

A ve B serilerinin aynı gruba dahil olup olmadığının değerlendirilmesi için aşağıdaki bağıntılar kullanılır.

$$|M_A - M_B| \leq 2,0 \text{ MPa}$$

olduğunda iki sonuç serilerinin aynı gruba dahil olduğu kabul edilir.

$$|M_A - M_B| > 2,0 \text{ MPa}$$

olduğunda,

$$|M_A - M_B| \leq 2,58xS_A/(N_B)^{1/2}$$

Yukarıdaki bağıntıyı sağlıyor ise, iki sonuç serisinin aynı gruba dahil olduğu kabul edilir.

Burada,

M_A , Söz konusu periyot içindeki bütün otokontrol deney sonuçlarının ortalamasını,

M_B , Tetkik deneyi numunelerinin, imalatçı tarafından yapılan deney sonuçlarının ortalamasını,

M_C , Tetkik deneyi numunelerinin, deney laboratuvarı tarafından yapılan deney sonuçlarının ortalamasını,

N_B , Tetkik deneyi için alınan numune sayısını,

S_A , Söz konusu periyot içindeki bütün otokontrol deney sonuçlarının standart sapmasını ifade etmektedir.

Otokontrol deneyinin doğruluğunun kontrolü için B ve C serilerinin karşılaştırılma yapılır. Başka bir deyişle deney hatasının kontrolü aşağıda bulunan aşağıdaki bağıntılarda verilmiş olan iki şart kullanılarak yapılmaktadır.

$$S_D \leq 3,4 \text{ MPa}$$

$$|M_B - M_C| \leq 4,0 \text{ MPa}$$

Burada,

S_D , Tetkik deneyi için alınan numunelerde, aynı numuneden yapılan deney sonuçları arasındaki farkın standart sapmasıdır. Bu standart sapma ise $d_i = B_i - C_i$ olarak ifade edilir.

Burada,

B_i imalatçının tek deney sonucu,

C_i deney laboratuvarının tek deney sonucuna tekabül eden deney sonuçlarını ifade eder.

S_D 'ye ait eşitlik ise aşağıda verilmiştir.

$$S_D = \left[\frac{\left(\sum d_i^2 - \frac{(\sum d_i)^2}{N_B} \right)}{N_B - 1} \right]^{1/2}$$

Harç çimentosu için A ve B, B ve C serilerinin karşılaştırılması için TS EN 197-2 Ek-A 3.5 dikkate alınır.

4.3 AB kapsamı dışı standartlar

Çimento sektöründe sıklıkla kullanılan ve AB kapsamı dışında olan standartlar ASTM standartları ve TS 21, TS 13353 standartları gibi yerli standartlardır. ASTM (American Society for Testing and Materials) Amerika'da geçerli olan standartları temsil etmektedir. Bu başlık altında ASTM C 150, ASTM C 595, TS 21 ve TS 13353 numaralı standartlar anlatılacaktır.

4.3.1 ASTM C 150 Portland Çimentosu için Standart Gereklilikler (Standard Specification for Portland Cement)

ASTM C 150 Portland çimento için gereklilikleri tanımlamakta olup, 10 farklı çimento tipi tanımlanmıştır. Bunlar;

1. Tip I—Özel özellikler belirtildiği durumlardaki çimento
2. Tip I A—Hava sürükleyici çimento (Tip I için)
3. Tip II—Genel kullanım için özellikle orta derecede sülfata dayanıklı çimentolar,
4. Tip II A— Hava sürükleyici çimento (Tip II için)
5. Tip II (MH)—Genel kullanım için, özellikle orta düzeyde hidrasyon ısı ve orta derecede sülfata dayanıklılık için
6. Tip II (MH) A— Hava sürükleyici çimento (Tip II (MH) A için)
7. Tip III—Yüksek erken dayanımlı çimento
8. Tip III A— Hava sürükleyici çimento (Tip III için)
9. Tip IV—Düşük hidrasyon ısı çimento
10. Tip V—Yüksek sülfat dirençli çimentolardır.

Çimento tiplerinin standart kompozisyon içerikleri (kimyasal gereklilikler) ASTM C 150 standardı içerisinde yer alan Tablo 1'de verilmiştir. Bu tabloda alüminyum oksit (Al_2O_3), demir oksit (Fe_2O_3), magnezyum oksit (MgO), sülfat (SO_3), kızdırma kaybı, çözünmeyen kalıntı, C_3S , C_2S , C_3A gibi gerekliliklerin sınır değerleri tanımlanmıştır.

C150/C150M					
ABC Çimento Fabrikası					
.... ANKARA					
Fabrika:.....	Çimento Tipi: II(MH)		Tarih: 14.08.20.....		
Üretim Periyodu: 02 Ağustos 20.....-08 Ağustos 20.....					
Standart Gereklilikler					
ASTM C150 Tablo 1 ve 3					
Kimyasal			Fiziksel		
Özellikler	Standart Limiti	Deney sonucu	Özellikler	Standart Limiti	Deney sonucu
SiO ₂ (%)	NA		Hava içeriği (hacimsel %)	12 maks	
Al ₂ O ₃ (%)	6.0 maks		Blaine incelik (m ² /kg)	260 min	
Fe ₂ O ₃ (%)	6.0 maks		430 maks		
CaO (%)	NA		Otoklav genişleme (%)	0.80 maks	
MgO (%)	6.0 maks		Basınç Dayanımı (MPa)	Min:	
SO ₃ (%)	3.0 maks		1 günlük	NA	
Kızdırma Kaybı	3.5 maks		3 günlük	7.0	
Na ₂ O (%)	NA		7 günlük	12.0	
K ₂ O (%)	A		28günlük	NA	
Çözünmeyen Kalıntı	1.5 maks		Priz başlangıç süresi (Vicat)	Min 45	
CO ₂ (%)	NA			Maks 35	
Kireçtaşı (%)	5.0 maks		Hidratasyon ısı 3 günlük (kJ/kg) (ASTM C 1702'ye göre)	*	
Kireç taşındaki CaCO ₃ (%)	70 min		C1038' e göre harç çubuklarının uzaması (%)	**	
İnorganik ilave (Öğütülmüş yüksek fırın cürufu)	5.0 maks		* Deney sonucu en güncel veriyi temsil eder ve sadece bilgi amaçlı verilir.		
Faz kompozisyonu			** Bu sonuç SO ₃ değeri Tablo 1'de verilmiş olan limitleri aştığında gerekmektedir. Bu durumda da ASTM C 1038'e göre yapılan uzama 14. Günde % 0.020'yi geçmemelidir.		
C ₃ S	NA				
C ₂ S	NA				
C ₃ A	8 maks				
C ₄ AF	NA				
C ₄ AF+2(C ₃ A)	NA				
C ₃ S+4.75C ₃ A	100 maks				
Operasyonel Gereklilikler					
ASTM C 150 Tablo 2 ve Tablo 4					
Kimyasal			Fiziksel		
Özellikler	Standart Limiti	Deney sonucu	Özellikler	Standart Limiti	Deney sonucu
Alkali (%)	***		Yalancı priz (%)	Min. 50	
Klor (%)	***		28 günlük basınç dayanımı (MPa)	Min. 28.0	
*** Limit alıcı tarafından belirtilebilir.					
Yukarıda tanımlanan çimentonun sevkiyat sırasında ASTM C150 - XX veya (diğer) _____ şartnamesinin kimyasal ve fiziksel gerekliliklerini karşıladığını onaylıyoruz.					
İmza:		Ünvan:			

Şekil 11. Örnek Rapor

ASTM C 150 standardındaki Tablo 2’de de trikalsiyum alüminat ve alkali miktarı gibi opsiyonel kompozisyon içerikleri tanımlanmıştır.

Standartta test metotları yine ASTM standartları özelinde tanımlanmıştır (hidratasyon ısısı için Test Metodu C114 gibi).

ASTM C 150 standardındaki Tablo 3’te fiziksel gereklilikler tanımlanmış olup; hava içeriği, incelik, hava geçirgenlik testi, otoklav genişleme, 1-3-7-28 günlük basınç dayanımı, priz başlangıç süresi (vicat testi ile) için sınır değerler tanımlanmıştır. Standarttaki Tablo 4’te ise opsiyonel olarak belirlenmiş fiziksel gereklilikler tanımlanmıştır. Bunlar; 3-7 günlük hidratasyon ısısı, son penetrasyon, 14. gündeki sülfat direnci, 28 günlük basınç dayanımı, priz başlangıç ve bitiş süresi (Gillmore testi ile) analizleridir.

ASTM C 150 standardında belgelendirme sürecinde **herhangi bir belgelendirme kuruluşuna gerek kalmaksızın** (müşteri ile yapılan anlaşma ile) üretici müşterisi ile yapmış olduğu sözleşme veya sipariş üzerine belirtilen sevkiyat zaman aralığında yapacağı ya da yaptıracığı deneylerin sonuçlarını kendisi beyan ederek gerçekleştirmektedir. ASTM C 150’nin Ek X1’de örnek rapor verilmektedir. Bu örnek rapor Şekil 11’de görülmektedir.

4.3.2 ASTM C595 Katkılı Hidrolik Çimentolar için Standart Gereklilikler (Standard Specification for Blended Hydraulic Cements)

Bu standart katkılı hidrolik çimentoların hem genel hem de özel uygulamaları içindir. Bir başka deyişle, cüruf veya puzolan veya her ikisinin de bulunduğu portland çimentosu veya portland çimento klinkeri veya kireçli cürufla ilgilidir.

ASTM C 595 Genel Beton Yapımı için Katkılı Hidrolik Çimentolar

- Tip IS - Yüksek Fırın Cürufllu Portland Çimento
- Tip IP- Portland-Puzolan Çimento
- Tip IL- Portland-Kalkerli Çimento
- Tip IT- Üç Katkılı Çimento

tip çimentolar için hazırlanmış bir standarttır.

Katkılı çimentoların adlandırma uygulamaları, yukarıda isimleri verilen çimentoların isimlerinin yanına katkının miktarının yazılması ile yapılmaktadır, burada (X) hedeflenen cüruf yüzdesi veya ürün içindeki puzolan kütlelerinin tam sayı olarak ifade edilmiş halidir. Aşağıda örnekler verilmiştir.

- % 80 portland çimentosu ve % 20 cüruf bulunan ikili karışımlı çimento; Tip IS (20).
- % 85 portland çimentosu ve % 15 puzolan içeren ikili karışımlı çimento; Tip IP (15) şeklindedir.

Üç katkılı çimentolar için adlandırma Tip IT tanımına ek olarak (AX) ve (BY) eklenerek yapılır. A, cürufllu çimento için "S", puzolan için "P"dir. Hangisi daha büyük miktarda mevcut ise önce o yazılır ve X olan yere yazılır. A ise, bileşen için hedeflenen yüzdendir. B, cürufllu çimento için "S", puzolan için "P" ve Y, B’nin kütleyle göre hedeflenen yüzdendir. Hem X hem de Y değerleri tam sayı olarak ifade edilir. X ve Y aynı ise, önce puzolan içeriği dikkate alınır. Aşağıda örnekler verilmiştir.

- Üç katkılı çimento, % 70 portland çimentosu, % 20 cürufllu çimento ve % 10 puzolan var ise çimento; Tip IT (S20) (P10).
- Üç katkılı çimento, % 65 portland çimentosu, % 25’i bir puzolan ve % 10’u başka bir puzolan var ise çimento; Tip IT (P25) (P10).
- Üç katkılı çimento,% 60 portland çimentosu ve % 20 cüruf çimentosu ve % 20 puzolan var ise çimento; Tip IT (P20) (S20) şeklinde gösterilir.

ASTM C 595 standardı içerisinde Tablo 1’de Kimyasal, Tablo 2’de de Fiziksel özellikler ve gereklilikler tanımlanmıştır. Tablo 3’te özel niteliklere sahip olan katkılı çimentoların fiziksel gereklilikleri, Tablo 4’te ise Portland Çimento Tipi IS (<25) ve Üç Katkılı Çimento Tipi IT (S <25)’de Kullanılan Katkılı Çimento Kullanımı için Puzolan ve Cüruf için şartlar tanımlanmıştır. Standartta ayrıca, ASTM C 227 standardına göre yapılan harç çubukları uzama miktarı için kullanılacak olan agregaların boyutlarını ve buna bağlı olarak miktarlarının tanımlandığı tablo da (ASTM C 595- Tablo 5) yer almaktadır.

ASTM C 595 standardında belgelendirme sürecinde **herhangi bir belgelendirme kuruluşuna gerek kalmaksızın** üretici müşterisi ile yapmış olduğu sözleşme veya sipariş üzerine belirtilen sevkiyat zaman aralığında yapacağı ya da yaptıracığı deneylerin sonuçlarını kendisi beyan ederek gerçekleştirmektedir.

Satın alanın talebi üzerine imalatçı, ürettiği çimento imalatında kullanılan temel bileşenlerin ve satın alınan katkılı çimento kompozisyonunun kaynağını, miktarını ve kompozisyonunu yazılı olarak belirtmesi gerekmektedir. İmalatçı, satın alanın talebi üzerine, kullanılan işleme, fonksiyonel veya hava sürükleyici gibi ilave edilen katkının niteliğini, miktarını ve kimliğini yazılı olarak bildirmek zorundadır. İmalatçı, satın alanın talebi üzerine, üretilen çimento içerisindeki puzolan veya cüruf miktarının üretilen çimento miktarının \pm % 5,0'inden fazla veya çok fazla olmamasını yazılı olarak bildirmek zorundadır.

4.3.3 TS 21 (Beyaz Çimento)

TS 21, beyaz portland çimentosunun ve bileşenlerinin tarifi ile özelliklerini kapsamaktadır. Ayrıca beyaz portland çimentosunun üretiminde kullanılacak bileşenlerin oranları, dayanım sınıflarının sağlaması gereken mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikler ile bunlara ilişkin gereklere uygunluğunu değerlendirmek için kullanılacak uygunluk kriterleri ve ilgili kurallar da bu standart kapsamındadır. İlave olarak, bu standartta beyaz portland çimentosunun dayanıklılık gerekleri de verilmiştir.

Beyaz portland çimentosunun (BPC) bileşimi ve işareti, TS 21 Çizelge 1'de verilmektedir. BPC ana tipteki çimento Beyaz portland çimento olarak adlandırılır % 95 - 100 beyaz çimento klinkeri ve % 0-5 minör ilave bileşen olacak şekilde tanımlanmaktadır.

Beyaz portland çimentosu, 32,5 sınıfı, 42,5 sınıfı ve 52,5 sınıfı olmak üzere üç standart dayanım sınıfında üretilir. Erken dayanımı, EN 196-1'e göre tayin edilen 2 veya 7 günlük basınç dayanımları olarak ifade edilmektedir. N ile belirtilen normal erken dayanım sınıfı ve R ile ifade edilen yüksek erken dayanım sınıfını belirtir. 32,5 N dayanım sınıfı için 7 günlük erken dayanım, 32,5 R, 42,5 N, 42,5 R, 52,5 N ve 52,5 R tip dayanım sınıfları içinde 2 günlük erken dayanım sonuçları dikkate alınır (TS 21 Çizelge 2). Ayrıca beyazlık sınıfı ve % olarak beyazlık miktarlarının limiti % 70 ve % 85 olarak tanımlanmıştır.

Fiziksel gereklilikler olan priz başlangıç süresi, hacim genleşmesi için TS 21 Çizelge 2'deki gerekliliklere uymak zorundadır. Kimyasal özelliklerden olan kızdırma kaybı, çözünmeyen kalıntı, sülfat miktarı ve klorür muhtevası TS 21 Çizelge 3'te karakteristik olarak tanımlanmıştır.

Beyaz portland çimentoları TS 21 Çizelge 1'de verilen çimento tipi ile Çizelge 2'de verilen dayanım sınıfını belirten 32,5; 42,5 veya 52,5 rakamları ile kısa şekilde gösterilir. Çimentonun yüksek erken dayanım sınıfı veya normal erken dayanım sınıfında olduğunu göstermek için, R veya N harflerinden uygun olanı ile beyazlık özelliği kısa gösterilişe ilâve edilir (Örnek: BPC 42,5 R-85).

Çizelge 4'de imalatçı tarafından yapılacak otokontrol deneyleri için özellikler, deney yöntemleri, başlangıç döneminde ve rutin dönemde gerçekleştirilecek deney sıklıkları ve istatistiksel değerlendirme işlemleri tanımlanmıştır. Tek sonuç sınır değeri, tek deney sonucu için kimyasal, fiziksel veya mekanik özelliklerin aşmaması gereken üst veya alt sınır değeridir ve TS 21 Çizelge 8'de tanımlanmıştır.

Beyaz portland çimentosunun uygunluk kriterleri ve değerlendirme işlemi çimentonun standarttaki kimyasal, fiziksel ve mekanik gereklere uygun olup olmadığının kontrolü için TS EN 197-1:2012 standardında tarif edildiği gibi yapılmaktadır. Beyaz portland çimentosunun standarda uygunluğunun değerlendirilmesi için TS EN 197-2 standardı uygulanır.

Ulusal düzeyde bulunan beyaz portland çimentosu 26.06.2009 tarihli 27270 No'lu Resmi Gazetede yayımlanan "Yapı Malzemelerinin Tabi Olacağı Kriterler Hakkında Yönetmelik" hükümlerine tabidir. Bu kapsamda bu ürünler piyasa "G" uygunluk işareti ile arz edilebilirler.

4.3.4 TS 13353 (Borlu aktif belit (bab) çimentosu)

TS 13353, TS EN 197-1:2012 kapsamı dışında kalan ve TS EN 206'ya uygun, yerinde dökme beton ve/veya kütle betonlarında çok düşük hidratasyon ısı çimento olarak kullanılan Borlu Aktif Belit (BAB) Çimentosunun özelliklerini, bileşimini ve uygunluk kriterlerini kapsar.

BAB çimentosunun bileşimi ve işareti, TS 13353 Çizelge 1'de verilmektedir. Ana tipteki çimento Borlu Aktif Belit Çimentosu BABÇ olarak adlandırılır. BABÇ % 95 -100 BAB çimento klinkeri ve 0-5 minör ilave bileşen olacak şekilde tanımlanmaktadır.

BAB çimentosu, 32,5 sınıfı ve 42,5 sınıfı olmak üzere iki standart dayanım sınıfında üretilir. Erken dayanımı EN 196-1'e göre tayin edilen 2 veya 7 günlük basınç dayanımları olarak ifade edilmektedir. N ile belirtilen normal erken dayanım sınıfı ve R ile ifade edilen yüksek erken dayanım sınıfını belirtir. 32,5 N dayanım sınıfı için 7 günlük erken dayanım, 32,5 R, 42,5 N ve 42,5 R tip dayanım sınıfları içinde 2 günlük ve 7 günlük erken dayanım sonuçları dikkate alınır (TS 13353 Çizelge 3).

Kimyasal özelliklerden olan kızdırma kaybı, çözünmeyen kalıntı, C_3A (trikalsiyum alüminat), α veya α' - C_2S (belit, di-kalsiyum silikat), B_2O_3 , SO_3 , MgO ve klorür muhtevası TS 13353 standardındaki Çizelge 2' de karakteristik olarak tanımlanmıştır. Fiziksel ve mekanik gerekliliklerden priz başlama süresi, hacim genleşmesi ve hidrasyon ısısı ise standartta bulunan Çizelge 3'teki gerekliliklere uymak zorundadır.

BAB çimentoları en azından TS 13353 Çizelge 1'de verilen çimento tipi ile Çizelge 3'te verilen dayanım sınıfını belirten 32,5 veya 42,5 rakamları ile kısa gösterilmelidir. Çimentonun yüksek erken dayanım sınıfı veya normal erken dayanım sınıfında olduğunu göstermek için, R veya N harflerinden uygun olanı ilâve edilir (Örnek: TS 13353 BABÇ 42,5 N).

TS 13353 Çizelge 4'te imalatçı tarafından yapılacak otokontrol deneyleri için özellikler, deney yöntemleri, başlangıç döneminde ve rutin dönemde gerçekleştirilecek deney sıklıkları ve istatistiksel değerlendirme işlemleri tanımlanmıştır.

Tek sonuç sınır değeri, tek deney sonucu için kimyasal, fiziksel veya mekanik özelliklerin dışına çıkılmaması gereken üst veya alt sınır değeridir ve TS 13353 Çizelge 8'de tanımlanmıştır.

BAB Çimentosunun uygunluk kriterleri ve değerlendirme işlemi çimentonun standarttaki kimyasal, fiziksel ve mekanik gereklere uygun olup olmadığının kontrolü için TS EN 197-1 standardında tarif edildiği gibi yapılmaktadır. BAB Çimentosunun standarda uygunluğunun değerlendirilmesi için TS EN 197-2 standardı uygulanır.

Ulusal düzeyde bulunan BAB çimentosu, 26.06.2009 tarihli 27270 No'lu Resmi Gazetede yayımlanan "Yapı Malzemelerinin Tabi Olacağı Kriterler Hakkında Yönetmelik" hükümlerine tabidir. Bu kapsamda bu ürünler piyasa "G" uygunluk işareti ile arz edilebilirler.

4.4 Deney Standartları

Üretim sürecini ve kalitesini kontrol edebilmek için çimento, çimento bileşenleri ve hammaddeler üzerinde yapılacak olan analizlere gereksinim duyulmaktadır. Çimentonun kalitesi çoğunlukla TS EN 196 serisi standartlarında belirtilen kimyasal, fiziksel ve mekanik testler ile belirlenir. Çimento sektöründe yaygın olarak kullanılan uygunluk standartları Tablo 6'da analizlerde yaygın olarak kullanılan standartlar/metotlar ise Tablo 7'de listelenmiştir. İlerleyen bölümler analizler ayrıntıları ile anlatılacağı için bu kısımda sadece standart isimleri verilecektir.

Tablo 6. Çimento sektöründe yaygın olarak kullanılan uygunluk standartları

TS EN 197-1	Çimento - Bölüm 1: Genel Çimentolar - Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri
TS EN 197-2	Çimento- Bölüm 2: Uygunluk değerlendirmesi
TS 21	Çimento - Beyaz Portland çimentosu - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri
TS EN 15743	Süper Sülfat Çimentoları - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri
TS EN 413-1	Çimento - Kâgırde kullanım için - Bölüm 1: Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri
TS EN 14216	Çimento - Özel çimentolar - Çok düşük hidrasyon ısısı - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri
TS EN 14647	Kalsiyum Alüminat Çimentosu : Bileşim, Özellikler Ve Uygunluk Kriterleri
TS EN 450-1	Uçucu kül - Betonda kullanılan - Bölüm 1: Tarif, özellikler ve uygunluk kriterleri
TS EN 15167	Öğütülmüş Yüksek Fırın Cürufu - Beton, harç ve şerbette kullanım için - Bölüm 1: Tarifler, özellikler ve uygunluk kriterleri
TS EN 1008	Beton-Karma Suyu-Numune Alma, Deneyler ve Beton Endüstrisindeki İşlemlerden Geri Kazanılan Su Dahil, Suyun, Beton Karma Suyu Olarak Uygunluğunun Tayini Kuralları
TS 25	Doğal Puzolan (tras)- Çimento ve betonda kullanılan-Tarifler, gerekler ve uygunluk kriterleri
TS 13353	Borlu aktif belit (BAB) çimentosu - Tarifler, bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri
ASTM C 150	Standard Specification for Portland Cement
ASTM C 595	Standard Specification for Blended Hydraulic Cements

Tablo 7. Analizlerinde yaygın olarak kullanılan yöntemler

	Parametre Adı	Standartı/Metodu
Fiziksel Parametreler	Basınç Dayanımı	TS EN 196-1 / ASTM C-109
	Priz Süresi	TS EN 196-3 / ASTM C-191
	Hacim Genleşmesi	TS EN 196-3
	Hidrasyon Isısı	TS EN 196-9
	Özgül Ağırlık	Piknometre metodu Le Chatelier balonu metodu
	Özgül Yüzey Alanı	TS EN 196-6
	Beyazlık	Spektral Renk Ölçüm Cihazı
	Hidrasyon Isısı – Yarı adyabatik yöntem	TS EN 196-9
	Hidrasyon Isısı – Çözelti Yöntemi	TS EN 196-8
	Hava miktarı	TS EN 413-2
	Bünyede su tutma	TS EN 413-2
Kimyasal Parametreler	Kızdırma Kaybı, SO ₃ , Çözünmeyen Kalıntı, Sülfür, Klorür, Alkali (Na ₂ O, K ₂ O), CO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, vb. oksitler	TS EN 196-2
	Puzolanik Özellik	TS EN 196-5
	Suda Çözünen Krom (Cr VI)	TS EN 196-10
	Toplam Katkı	TSE CEN/TR 196-4

Yakıt analizleri	Genel Analizler İçin Numune Hazırlama Yöntemi	ASTM D 2013/D 2013M / TS 4744 / ISO 18283
	Kömür-Toplam nem	ASTM D 3302 TS 690 ISO 589 (metot C) TS ISO 579
	Bünye Nem Miktarı	ASTM D 3173 / D3173M
	Kül Miktarı	ASTM D 3174 / TS ISO 1171
	Uçucu Madde Miktarı	ASTM D 3175 / TS 711 / ISO 562
	Nem, Kül, Uçucu Madde ve Sabit Karbon Miktarı - Termogravimetrik Yöntem	ASTM D 7582
	Toplam Kükürt (S) Miktarı	ASTM D4239 / ISO 334
	Üst Isıl Değer	ASTM D 5865
	Üst Isıl Değer Tayini ve Alt Isıl Değerin Hesaplanması	ISO 1928
	Karbon (C), Hidrojen (H) ve Azot (N) Miktarı (Enstrü- mental Yöntem İle)	ASTM D 5373
	Kömürün Öğütülebilirliği - HGI (Hardgrove Yönte- miyle)	TS 3536 / ISO 5074 ASTM D 409/D409 M

Kaynakça

- TS EN 197-1: Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri
TS EN 197-2: Çimento - Bölüm 2: Uygunluk değerlendirmesi
TS 21: Çimento - Beyaz Portland Çimentosu - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri
TS 13353: Borlu Aktif Belit (BAB) Çimentosu - Tarifler, bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri

5. NUMUNE ALMA

Çimento üretim prosesi genel endüstri içerisinde yüksek tonajlarla çalışılan büyük ölçekli tesisler sınıfındadır. Bir saatlik üretim sırasında tonlarca malzeme işlenmektedir. Klinker üretimi de göz önüne alındığında kalker, kil, demir cevheri, boksit, alçı taşı, tras v.b. doğal malzemelerin yanı sıra başka sektörlerin atık malzemeleri de alternatif hammadde olarak değerlendirilmektedir.

Çimento prosesinde her safhadan numune almak ve analiz etmek prosesin verimini ve maliyetini, ürünün kalitesini etkileyen parametrelerin başında gelmektedir. Tüm hammadde ve yakıtların elde edilmesi ve/veya alınması, satılması, proses içerisinde kullanılması, klinker ve çimentoya döndürülmesi, ürün olarak satılması sırasında numuneler alınarak analiz edilmektedirler. Analiz sonuçlarının doğruluğunu numune alımı ve analiz kaliteleri belirlemektedir. Numune alma ve analiz sırasında rastgele ve/veya sistematik hatalar meydana gelebilmektedir. Rastgele hatalar numune sayısı, numune miktarı ve analiz sayısını artırarak azaltılabilmektedir. Sistematik hatalar ise numune alma veya analiz metodundaki yanlışlıklar, bozulan cihaz ve ekipmanlar gibi süreklilik arz edebilmektedirler.

Numune alınacak malzeme homojen bir yapıdaysa numune alımından gelecek hatalar olmamaktadır. Heterojen yapıdaki malzemelerde ise numune almak büyük önem kazanmaktadır. Heterojen malzemelerden alınan numune yöntemi, miktarı ve sayısı kütlenin tamamını ifade etmez, çok yakın bir sonuçla ifade edilmesini sağlamaktadır. Çimento proses girdileri ve çıktıları ile neredeyse tamamına yakın bir kısmı heterojen özellikteki malzemelerden oluşmaktadır. Bu nedenle de her fabrikada kalite kontrol organizasyonları önemli bir ağırlığa sahip olmaktadır.

Kamyondan numune alabilmek (iri taneli numuneler) için rastgele olarak kasanın değişik bölgelerinden ve derinliklerinden numune almak gerekmektedir. Kamyon kasasının üzerinde ve arka kapağın bir noktadan numune alınması ile kamyon içerisindeki yığılı temsil etme ihtimali çok düşük olmaktadır. Bir noktadan alınan numune kamyon muhtevasını kesinlikle temsil etmemektedir.

Kamyondan numune alınacak ise en az üç farklı noktadan kamyon yüzeyine mümkün olduğunca yakın çukurlar kazılarak alınmalıdır. Bunun mümkün olmadığı durumlarda yığılı kamyonun temiz bir bölgeye boşaltılarak yığılından numune alınması esastır. Numune alımında yapılacak hataları önlemek için alınacak numune miktarının hesaplanması gerekmektedir.

Kaynakça:

Sarıçimen, H. Numune Alma Teorisi ve Uygulaması. Madencilik Dergisi, Sayı 6.

6. ANALİZLER

Üretim sürecini ve kalitesini kontrol edebilmek için çimentonun, çimento bileşenlerinin ve hammaddelerinin analizine ihtiyaç duyulmaktadır. Çimentonun kalitesi TS EN 197-1 standardında belirtilen ve TS EN 196 serisi standartlarında tarif edilen kimyasal, fiziksel ve mekanik testler ile belirlenmektedir. Tüm çimento tiplerinde sülfat, klor, priz başlangıcı, hacim genleşmesi, erken ve standart dayanım değerleri tespit edilerek çimento kalitesi takip edilmektedir. Bu testlere ilave olarak, CEM I ve CEM III tip çimentolarda kızdırma kaybı ve çözünmeyen kalıntı, CEM IV tip çimentolarda puzolanik özellik, CEM III hariç sülfata dayanıklı çimento tiplerinde C_3A ve düşük hidratasyon ısılı çimentolarda 7 günlük hidratasyon ısısı değerleri belirlenmektedir.

6.1 Kimyasal Analizler

Çimento fabrikalarında bulunan kalite kontrol laboratuvarlarında çimento üretiminde kullanılan tüm malzemelerin rutin olarak kimyasal analizleri yapılmaktadır. X ışını floresans (XRF) spektrometresi cihazları üretim sürecini kolay ve hızlı bir şekilde yönetebilmek için çimento ve diğer malzemelerin elementel kompozisyonunu belirlemede kullanılmaktadır. SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O , Cl^- gibi bileşenlerin miktarları tam kantitatif olarak tayin edilmektedir. XRF cihazı ile yarı kantitatif olarak Bor elementinden Uranyum elementine kadar element taraması yapılabilmektedir. Yapılan bu tarama kesin sonuç vermemekle birlikte malzemenin genel yapısını anlamak için bilgi verebilmektedir.

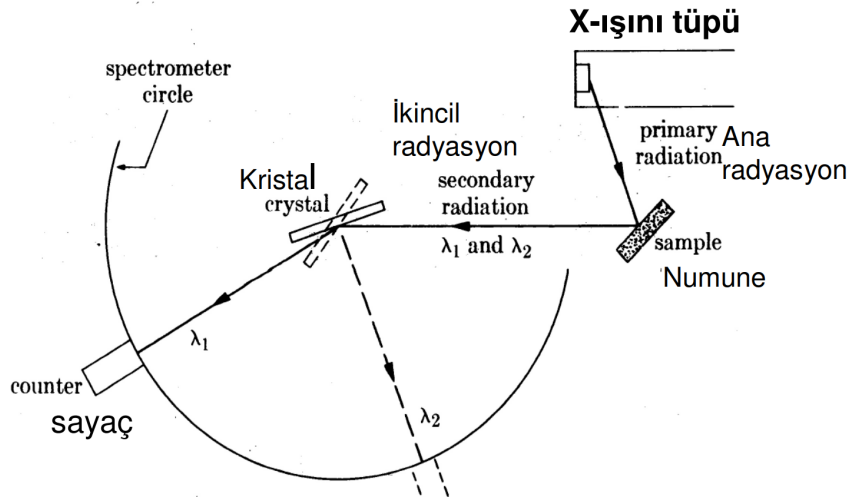
XRF spektrometresinin çalışma prensibi özet olarak şu şekildedir;

Atomlar X-ışınları gibi yüksek enerjili bir radyasyonla uyarıldığında iç yörüngelerindeki elektronlar daha yüksek enerji düzeyine çıkarlar. Bu durumdaki atomlar kararsız halde olduklarından, uyarılan elektronlar kazanmış oldukları fazla enerjiyi X ışınları şeklinde geri vererek ilk enerji düzeylerine dönerler. Bu ikincil X-ışınları yayımına floresans ışımaya adı verilmektedir. Elementlerin verdiği bu ışımaların dalga boyu her element için farklıdır. Işımanın dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi, saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle de element konsantrasyonu belirlenmektedir.

XRF spektrometresi ile iki farklı yöntemle analiz yapılmaktadır;

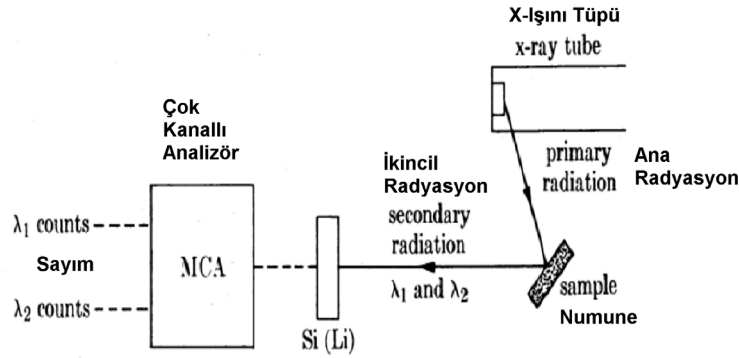
- Dalga Boyu Dağılımlı Spektrometre
- Enerji Dağılımlı Spektrometre

X-ışınları dalga boyu dağılımlı spektrometre yönteminde, farklı dalga boylarına sahip ışın fiziksel olarak dağılmaktadır. Numuneden çıkan karakteristik ışınlar, düzlemler arası uzaklığı bilinen tek kristal tarafından kırınıma (difraksiyona) uğratılmaktadır (Şekil 12). Bragg Yasasına göre meydana gelen karakteristik ışınlar ancak kristal belli açılarda iken kırınıma uğramaktadır. Uygun bir dedektör tarafından kırınıma uğrayan ışının şiddeti ölçülmektedir.



Şekil 12. X-ışınları Dalga Boyu Dağılımlı Spektrometre

Enerji dağılımlı spektrometrede ise kırınım meydana gelmemektedir (Şekil 13). Numuneden yayılan farklı dalga boylarına sahip ışınlar çok kanallı analizör (MCA) ve dedektör ile enerji olarak tespit edilmektedir. Dedektör, numuneden gelen ışının enerjileri ile orantılı sinyaller üretirken, çok kanallı analizör bu sinyalleri dalga boyu veya enerji olarak sınıflarına ayırır.



Şekil 13. Enerji Dağılımlı Spektrometre

XRF spektrometresi ile analiz yönteminde, saf reaktifler veya referans malzemeler kullanılarak kalibrasyon eğrileri oluşturulur. Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında esas amaç, analize alınacak numunelerin analizlerinin aynı matriks yapıda ve doğru aralıkta yapılabilmesidir. Bu kapsamda matriks tanımlanarak ölçüm koşulları belirlenmeli, tayin edilecek her bir bileşen için kalibrasyon eğrileri oluşturulmalıdır. Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında sertifikalı referans malzemeler, CO₂ veya rutubet haricinde en az % 99,95 saflıkta olan oksit veya karbonatlar, endüstriyel referans malzemeler ve bunların kombinasyonları kullanılabilir. Kalibrasyon standartları analiz edilen her bir element için en büyük ve en küçük değerler aralığında düzgün dağılım sağlayacak şekilde formüle edilmelidir. Bir kalibrasyon eğrisinde en az yedi kalibrasyon standardı olmalıdır. Bu yöntemde; referans malzemeler ve numunenin ergitilmesi ile hazırlanan cam tabletler kullanılarak, analitik geçerliliğin performans kriterleri ile birlikte sağlanması esas alınır. Analitik performansın aynı kriterleri karşılması şartıyla, numuneye ait sıkıştırılmış toz tabletlerin (peletlerin) kullanıldığı yöntem, ergitme yöntemi ile eşdeğer kabul edilebilir.

Ergitme yönteminde, numuneler lityum tetraborat, lityum metaborat veya %66 lityum tetraborat-% 34 lityum metaborat karışımı gibi ergitme malzemeleri ile ergitilerek cam tablet haline getirilir. Ergitme işlemi için fırın ya da otomatik ergitme cihazları kullanılır. Ergitme kabı ve döküm kalıbı olarak Pt/%5 Au veya Pt/Rh gibi platin alaşımları kullanılır. Kalıba dökülen numunenin üst yüzeyinde yüzey gerilimi nedeni ile hafif bir şişkinlik görüldüğünden, ölçüm için kalıp ile temas halindeki alt yüzeyin kullanılması tercih edilir. Bu nedenle kalıbın ara yüzeyi düz ve pürüzsüz olmalıdır. Ergimiş numunenin soğutulurken çatlamaması için, kalıp döküm yapılmadan önce ısıtılmış olmalıdır.

Numunenin kuvars içermesi durumunda, yeterli ergimeyi sağlamak için 90 µm'lik elekten geçecek şekilde öğütülmesi gerekebilir. Numunenin inceliği, yeterli ergitmeyi sağlamak için gerekli sıcaklık ve süreyi etkiler. 1100 °C'yi aşan ergitme sıcaklıklarında kükürt trioksit buharlaşması önemli hâle gelir. Kükürt trioksit içeren numunelerde, sıcaklığın bu derecenin altında tutulması gerekmektedir.

Ergitme malzemesi olarak kızdırma kaybı % 0,50'den düşük olan ön ergitmeli malzemelerinin kullanımı tercih edilir. Ergitme malzemesi tayin edilecek elementler açısından saf olmalıdır. Ergitme malzemesinin safsızlığının olumsuz etkisi, ergitme malzemesi/numune oranı büyüdükçe artar. Kalibrasyonda kullanılan ergitme malzemesi/numune oranı ve toplam kütle sonraki analizlerde de aynı tutulmalıdır. Ergitme malzemesi harmanı değiştiğinde, cam tablet hazırlama gözetim kontrolü gerçekleştirilmelidir. Gerekli görülmesi halinde kalibrasyon eğrisi yeni harman ile yeniden oluşturulmalıdır.

Ergitilmiş cam tabletler soğuma sırasında kalıba yapışıp çatlayabilmektedir. Kalıbı hafifçe sert bir yüzey üzerine vurarak cam tabletlerin kalıbı bırakmasına yardımcı olmak gerekebilir. Bu durumu önleyebilmek için eriyiğe lityum iyodür, lityum iyodat, amonyum iyodat, lityum bromür veya amonyum bromür gibi ıslaklık önleyici bir malzeme ilave edilebilir. Islaklık önleme malzemesi cam tabletlerin tamamına aynı miktarda ve aynı eriyik hazırlama aşamasında katılarak kullanılmalıdır. Islaklık önleyici malzemenin çözelti olarak

kullanılması hâlinde, malzeme pipetle eklenir. Bazı ergitme şartlarında brom ve iyot cam tablet içinde kalabilir ve Ti K üzerinde L 2 veya Al K üzerinde Br L gibi izlerin üst üste binmesine sebep olabilir. Kullanılacak ıslaklık önleme malzemesi seçilirken, XRF cihazlarının farklı özellikler ve hassasiyetlere sahip olmaları nedeni ile cihaz üreticisinden onay alınmalıdır.

Cam tabletler, laboratuvar ortam şartlarının uygun şekilde kontrol altında tutulması halinde sızdırmaz polietilen kaptaki desikatör içinde saklanabilir. Ortam şartlarının kontrol altında tutulamaması hâlinde ise etüv içinde 25-30 °C sıcaklıkta saklanabilir. Uzun süreli saklama sonrasında, cam tabletlerin ölçüm yüzeyi, etanol veya asetonla tamamen temizlenmelidir.

Ergitilmiş cam tabletlerin hazırlanması için iki yöntem bulunmaktadır. İlk yöntemde, numune 950 °C'de sabit kütleye ulaşıncaya kadar kızdırılarak yapısında bulunan karbondioksit ve su uzaklaştırılır. Desikatörde soğutulan kızdırılmış numune, kirlenmeden korunmak için fazla bekletilmeden, cam tablet hazırlamak için belirlenmiş miktarda tartılır. Kızdırılmamış numunenin ergitildiği ikinci yöntemde ise, gözlenen kızdırma kaybı ve cam tablet hazırlamak için gerekli olduğu belirlenmiş kızdırılmış numune kütlesi değerleri kullanılarak, ergitmeye alınacak olan kızdırılmamış numune kütlesinin miktarı belirlenir ve tartılır. Numuneler, belirlenen ve kontrol edilen sıcaklıkta tamamıyla çözününceye ve eriyik homojen olana kadar aralıklı şekilde döndürülerek karıştırılmak suretiyle eritme malzemesi yardımı ile ergitilir. Her iki yöntemde göre ergitilen numunelere ait deney sonuçlarının, numunelerin teslim alındığı kızdırılmamış hallerine ait sonuçlara dönüştürülmesinde kullanılacak çarpan faktörünü elde etmek için, gözlenen kızdırma kaybı değeri kullanılır. Deney sonuçlarının tamamı, her bir sonucun faktör değeri ile çarpılması suretiyle numunenin teslim alındığı durum esas alınarak analitik sonuçlara dönüştürülür.

Ergitme yöntemi daha doğru sonuç vermesine karşın pahalıdır. Buna karşılık, daha ucuz olan toz tablet yönteminin kullanılmasının istenildiği durumda, sertifikalı ve endüstriyel referans malzemelerden hazırlanmış bir kalibrasyon eğrisi, mineralojik etkiler nedeni ile tatmin edici olmayan sonuçlar verebilir. Bu durumda, kalibrasyon, ergitilmiş cam tabletler kullanılarak X ışını floresans yöntemi ile en az bir (tercihen iki) kere analiz edilmiş olan ve laboratuvar tarafından rutin şekilde analiz edilen numunelerden yapılmış ikincil standartlar kullanılarak yapılabilir.

Toz tabletlerin esas alındığı yöntemde, numuneler gerekli görülürse parafin veya trietanol amin gibi bir bağlayıcı madde ilavesi ile 90 µm'den daha ince öğütülür. İstenen parçacık boyutuna getirildikten sonra uygun hızda ve sürede presle sıkıştırılır. Kalıp olarak genellikle dayanıklı ve XRF cihazına girebilecek uygun boyuta sahip çelik halkalar kullanılır. Bağlayıcı malzeme/numune oranı tüm işlemlerde sabit tutulmalıdır. Bağlayıcı malzeme harmanı değiştiğinde, tablet hazırlama gözetim kontrolü uygulanır. Sülfat, alkali ve klor gibi uçucu bileşenlerin ölçümünde kesinliği sağlamak için numunenin sıkıştırılmış toz tablet olarak hazırlanması veya düşük sıcaklıkta ergitilmesi gerekir. Sıkıştırılmış toz tabletler sarılmamış halde desikatör içinde sınırlı bir süre boyunca saklanabilir.

Cihazın x ışını tüpü, detektörleri, vb. kısımlarından kaynaklanan eskimeyi dikkate almak için, hassas olmayan ışın yoğunluğu ölçümlerine uygulanacak düzeltme faktörünün hesaplanmasında ışın yoğunluğu düzeltme (gözetim) numuneleri kullanılmalıdır. Numunelerin her biri, analiz edilen her bir elemente ait kalibrasyon değeri aralığına benzer ışın yoğunluğu seviyesi vermelidir. Bu işlem için bir veya daha fazla numune (cam tabletler veya diğer bir kararlı malzeme) kullanılabilir.

Cihazdan kaynaklanan kaymanın ışın yoğunluğu düzeltme işlemi ile yeterince düzetimelemediği durumda kalibrasyon eğrisi bağıntısının ayarlanması için tekrar kalibrasyon (drift) standartları kullanılmalıdır. Her bir element için, kalibrasyon standartlarından en büyük ve en küçük değerlere sahip ikisi seçilmelidir. Başlangıç kalibrasyonu sırasında donanıma bağlı olarak ilgili standartların tanımlanması gerekebilir.

Kalibrasyon eğrisi oluşturulduktan sonra geçerliliği, kalibrasyon eğrisinde kullanılmamış ve değerleri kalibrasyon eğrisi aralığında kalan bir veya daha fazla referans malzemenin analizi ile teyit edilir. Sadece bir adet referans malzeme kullanılması durumunda, derişim değeri aralıklarının ortasındaki derişim değerine sahip bir numune seçilir. Birden fazla referans malzeme kullanılması durumunda ise en büyük ve en küçük derişim değerlerini kapsayan numuneler seçilmelidir. Analiz sonuçlarının tekraredilebilirlik ve doğruluk limitleri içerisinde kalması, kalibrasyonun geçerliliğini göstermektedir.

Çimentonun kalitesini arttırabilmek için bazı kimyasal özelliklere sınırlamalar getirilmiştir;

Çimento uzun süre rutubet ve havaya maruz kalarak depolanırsa içerisinde bulunan serbest CaO ve MgO rutubetin etkisi ile kısmen hidrate olur, havanın etkisi ile de karbonatlaşır. Çimento 950 °C'de ısıtılarak

rutubetin buharlaşmasından ve karbonatlardan karbondioksitin uzaklaşmasından kaynaklanan kızdırma kaybı tespit edilir. Sülfür içeren çimentoların kızdırmadan önce ve sonra sülfat tayini yapılarak kızdırma kaybı tayin sonuçlarında düzeltme yapılır.

Sülfat çimentoya kullanılan hammaddeler, mineral katkıları ve yakıtlardan girmektedir. Ayrıca C_3A hidratasyonunu kontrol ederek prizi geciktirmek amacıyla klinkere kalsiyum sülfat ilave edilmektedir. Fazla sülfatın neden olduğu etrenjit oluşumu betonda hacim genişlemesine ve çatlaklara sebep olabilmektedir. Analiz için çimento hidroklorik asit çözeltisinde çözülüp filtre kağıdından süzildikten sonra, çözelti içerisinde bulunan sülfat baryum klorür çözeltisi ilavesiyle baryum sülfat olarak çöktürülür. Çökeleğin miktarından sülfat tespit edilir.

C_3A 'nın sülfatlara karşı direnci azaltması nedeni ile sülfata dayanıklı çimentolarda C_3A miktarı sınırlandırılmıştır. XRF metodu veya titrimetrik metotlar ile belirlenen Al_2O_3 ve Fe_2O_3 miktarlarından hesaplanarak, XRD Rietveld veya polarize mikroskop ile miktarı tayin edilmektedir. CEM I'in özel durumunda analiz doğrudan çimento numunesi üzerinde gerçekleştirilir. CEM IV tip çimentoda ise C_3A analizi çimentonun üretildiği klinker numunesi üzerinde gerçekleştirilmelidir. Sadece sülfata dayanıklı CEM III tip çimentolarda C_3A için limit bulunmaz.

Klor, beton içerisinde bulunan çelik donatıda ve metallerde korozyon riskini arttırmaktadır. Higroskopik özelliği nedeni ile de betonu rutubetli tutar. Klor analizinde, nitrik asit çözeltisi içerisinde çözünen çimentonun üzerine gümüş nitrat çözeltisi ilave edilir. Çözeltideki klor iyonları gümüş klorür olarak çöktürülür. Klor iyonu ile birleşmeyen gümüş nitratın fazlası amonyum tiyosiyanat çözeltisi ile geri titre edilerek tespit edilir. Başlangıçta ilave edilen gümüş nitrat ile aradaki farktan gümüş klorür olarak birleşen kısmın miktarı belirlenerek klor miktarı tayin edilir.

Klinkerin hammaddesi olan kireç taşı ve kilde bulunan silisli mineraller hidroklorik asitte çözünmezken, pişme reaksiyonu sonucunda oluşan klinker bileşenleri çözünmektedirler. Döner fırında tamamlanmamış pişme reaksiyonları ve çimentoya ilave edilen mineral katkıları çimentoda tespit edilen çözünmeyen kalıntının iki kaynağıdır. Çimentonun sırasıyla hidroklorik asit ve sodyum karbonat çözeltisinde çözünmeyen kısmının tespit edilmesi ile çözünmeyen kalıntı miktarı belirlenir.

Puzolanik malzemeler çimento ile temas halindeki suda bulunan çözünmüş kalsiyum hidroksitle reaksiyona girerler. Kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminat bileşikleri oluşturarak dayanımı geliştirirler. Kalsiyum hidroksiti oluşturan hidroksil ve kalsiyum oksit iyonlarının miktarları, çimento ile temas eden suyun hidroklorik asit ve EDTA çözeltileri ile ardışık olarak titre edilmesi ile bulunur. Kalsiyum hidroksit miktarı aynı pH değerine sahip doygun çözeltideki miktardan daha az ise analiz sonucu yeterli kabul edilmektedir. CEM IV tipi çimentoların 15 günlük analiz süresi sonucunda ilgili analizden yeterli olması gerekirken sülfata dayanıklı CEM IV tipi çimentoların analiz sonucunun 8 günde yeterli gelmesi istenir.

6.2 Mineralojik Analizler

6.2.1 Çimento Hammaddelerinin Mineralojik Yapıları

Mineraloji bilimi doğal katı kristalin malzemelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini inceler. Çok sayıda doğal kayaç çimento sektöründe hammadde veya mineral katkı olarak kullanılmakta, yapı malzemesi olarak sınıflandırılmaktadır.

Doğal olarak oluşan, katı, homojen, genellikle inorganik, oldukça düzenli atom dizilimine ve belirli bir kimyasal bileşime sahip olan maddelere mineral denir (Altın, Gümüş, Elmas, Florit, Kalsit, Halit (NaCl), Kuvars vb...). Yapıtaşları üç boyutlu, düzenli bir geometrik dizilim gösteren homojen nitelikteki katı maddeler ise kristal olarak adlandırılır. Kristalin, mineralden farkı doğal olma şartının olmamasıdır.

Mineraller fiziksel özelliklerine, içerdikleri dominant elemente, bulunduğu yere, rengine veya bulan bilim adamının ismine göre farklı şekillerde isimlendirilmektedirler. Doğada bol miktarda bulunan,

- Kalsiyum oksit,
- Silisyum dioksit,
- Alüminyum oksit,
- Demir oksit içeren mineraller

çimento hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Kireç yönünden zengin olan minerallere kireç bileşeni (Kalker, dolomit gibi CaO kaynağı); daha az oranda kireç, fazla miktarda silis, alüminyum oksit ve demir içeren mineraller kil bileşeni (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ kaynağı) olarak adlandırılmaktadırlar.

Çimento için gerekli CaO, yeryüzünün % 10'unu oluşturan, kalkerden elde edilir. İnorganik veya organik olarak çökelmiş kireçtaşları;

- Kalsit (CaCO₃)
- Aragonit(CaCO₃)
- Dolomit [CaMg(CO₃)₂]
- Kuvars (SiO₂)
- Ankerit [CaCO₃·(Mg,Fe,Mn)CO₃]

mineralleri yanı sıra çeşitli sülfür, sülfat, kil minerali, Na₂O ve K₂O da içerebilmektedirler. Klinker üretim sürecinde CO₂'in açığa çıkışı en kolay ankerit ve dolomit oluşumlarında gerçekleşmekte, kalsite doğru gidildikçe çözünme sıcaklığı ve CaO'in açığa çıkışı zorlaşmaktadır.

Ankerit < Dolomit < Kalsit ~ Aragonit

Dolomitin ayrışması ile elde edilen kireç kristallerinin boyutları, kalsitin ayrışması ile elde edilen kireç kristallerinin 1,5-2,0 misli daha küçük olmaktadır. Bu sebeple, dolomitten elde edilen kalsiyum oksit kristallerinin toplam tepkime yüzeyleri kalsit ve aragonite oranla daha geniş olmaktadır ve bu özellik, dolomitten ayrılan CaO'in diğer oksitlerle faz oluşturmak üzere klinkerleşmede daha hızlı tepkimeye girmesine yol açmaktadır.

Ana bileşimi silis ve alüminyumlu (alüminyum silikatlar) bileşikler olan killer, önceleri kayaç halinde iken havalandırma ve/veya erozyon sonrası parçalanma sonucu oluşmuş olup; çok küçük tane boyutuna (<0.002 mm) sahiplerdir. İki, üç veya karışık tabakalı, zincir yapılı farklı kil mineralleri mevcuttur. Kil minerali örnekleri:

- Kaolinit [Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O]
- Montmorillonit [(Mg,Ca)O·Al₂O₃·5SiO₂·nH₂O]
- Klinoklor (Klorit) [Mg₅(Al,Fe)(OH)₈(Al,Si)₄O₁₀]

Kil ve kalkerin eş zamanlı olarak ve birlikte çökmesi ile meydana gelen marn, kalkere göre daha yumuşak malzeme olup, kil ve kalkerin doğal olarak homojene edilmiş şeklini oluşturduğu için kolay öğütme ve pişirme özelliklerine sahiptir.

Demir kaynağı olarak kullanılan demir cevheri minerallerine;

- Manyetit [Fe₃O₄]
- Hematit [Fe₂O₃]
- Limonit [2Fe₂O₃·2H₂O]
- Götit [Fe₂O₃·H₂O]
- Siderit [FeCO₃]
- Pirit [FeS₂] mineralleri örnek verilebilir.

Sülfürik asit fabrikalarında, pirit cevherinden sülfürik asit üretimi esnasındakuru bazda pirit külü (Demir Oksit/Kalsine Pirit) elde edilmektedir. Yüksek miktarda demir (Fe, Fe₂O₃) içermesi sebebi ile demir cevheri ikamesi olarak klinker üretiminde kullanılabilir.

Kil içerisindeki alüminyumun yetersiz olması durumunda hammadde karışımına boksit eklenebilmektedir. Boksit, alüminyum oksit (Al₂O₃) ve hidroksitlerinin karışımı olup, içerisinde silis, farklı demir oksitler ve TiO₂ içerebilmektedir. Boksit mineralleri:

- Diyasporit (Al₂O₃·H₂O)
- Böhmit [Al(OH)₃]
- Gibsit [Al(OH)₃]

6.2.2 Klinker ve Çimentonun Mineralojik Yapıları

Farinin yaklaşık 1450°C'ye kadar döner fırında pişirilmesi sonrasında fırın çıkışında meydana gelen taneler halindeki ürün "klinker" olup, klinkerin % 2-5 civarında alçı taşı ile birlikte karıştırılıp öğütülmesi sonucunda, "çimento" üretilmektedir. Portland çimentosu klinkerini, kütlece en az 2/3 oranında içerdiği kalsiyum silikatların yanı sıra, alüminyum ve demir içeren klinker fazları ve diğer bileşenler oluşturur. Farinin yaklaşık 1450°C'ye kadar döner fırında pişirilmesi ile oluşan klinker ana fazları;

- Trikalsiyum silikat (Alit) C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$)
- Dikalsiyum silikat (Belit) C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$)
- Trikalsiyum alüminat C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$)
- Tetrakalsiyum alüminoferrit C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)

Bu fazlar haricinde klinker içerisinde ayrıca serbest kireç, serbest MgO ve alkali sülfatlar da bulunabilmektedir.

Klinkerin komple kimyasal analizi, yaş analiz veya XRF analizi ile yapılabilmektedir. Bogue tarafından verilen formüller kullanılarak klinkerin "potansiyel faz bileşimi" hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamadaki varsayım klinkerdeki sıvı fazın katı fazlarla dengede olarak kristalleştiği ve klinker fazlarının kimyasal olarak saf ve stokiometrik bileşimde olduğu varsayımı üzerinedir. Soğutma sırasındaki reaksiyonlardan dolayı kristalleşme dengesinin oluşması mümkün değildir ve aynı zamanda klinker fazları yabancı iyonlar ile birlikte bulunurlar. Gerçekte klinker minerallerinin miktarları, Bogue formülleri ile hesaplandan farklı olmaktadır.

Klinkerin alçı taşı ile birlikte karıştırılıp öğütülmesi sonucunda, çimento üretilmektedir. Bu nedenle, çimentoda klinkerden farklı olarak aşağıdaki mineraller bulunabilmektedir:

- Jips [$CaSO_4 \cdot 2H_2O$]
- Basanit [$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$]
- Anhidrit [$CaSO_4$]

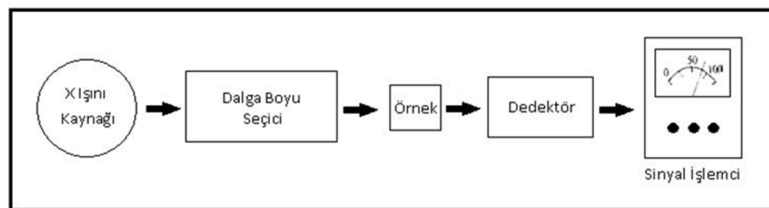
Klinker içerisinde oluşan fazların miktarlarının, kalitelerinin incelenmesi için farklı analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Bu metotlar ayrıca oluşan klinkerin kalitesi ve üretim süreci üzerine de incelemelerin yapılmasını sağlamaktadır. Bu metotlar:

- X-Işınları Kırınımı
- Mikroskop

6.2.3 X Işınları Kırınımı

6.2.3.1. Kırınım İlkeleri

Her madde kendi içerisinde belirli dizilimlere sahip atomların oluşturduğu paralel düzlemlerden oluşmaktadır. Bu düzlemlere çarpan X ışını sadece o maddenin içeriğine bağlı olarak, belirli düzlemlerden farklı şiddetlerde yansımaktadır. Analiz edilecek toz madde X-Işını Kırınımı (XRD) cihazına (Şekil 14) konularak üzerine istenilen açılarda X-ışını gelmesi sağlanmaktadır. Üzerine X-ışını gönderilen malzemeden yansıyan ışınlar dedektör yardımı ile anlamlandırılarak difraktogram adı verilen kırınım desenleri ile gösterilmektedir. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. Yaklaşık 400.000 referans difraktograma sahip olan uluslararası veritabanı ICDD veya benzeri bir veritabanı kullanılarak malzeme içeriği bilgisayar ortamında belirlenmektedir.

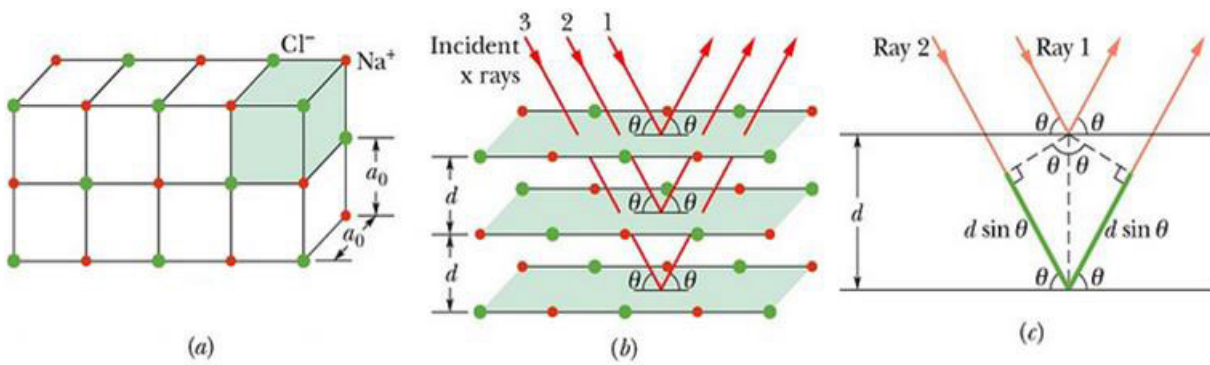


Şekil 14. XRD cihazı şeması

XRD Cihazı temel olarak,

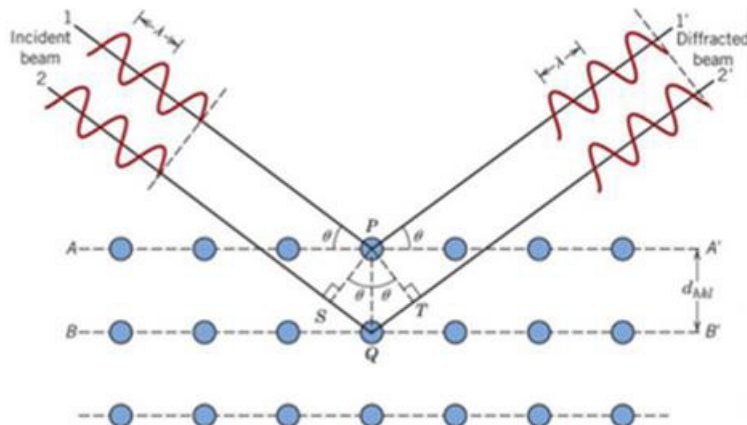
- X-ışını tüpü olarak kullanılan bir kaynak,
- Kaynaktan gelen ışını sınırlandırıcı olarak kullanılan bir filtre veya monokromatör,
- Numune tutucu,
- Yansıyan ışını tutan bir dedektör,
- Sinyal işlemcisi ve okuma düzeneğinden oluşur.

X-ışınının elektrik vektörüyle ışının içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşime sonucu saçılma meydana gelmektedir. (Şekil 15) X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe ışın dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar girişim yapmaktadır. Bu durumda kırınım meydana gelmektedir.



Şekil 15. X-ışınlarının kristal yapı üzerinde kırınımı

X ışını demeti bir kristal yüzeyine θ açısı ile çarptığında, bir kısmı yüzeydeki atom tabakası tarafından saçılmaktadır. Işın demetinin saçılmayan kısmı ikinci atom tabakasına ulaşarak bu tabakada yine bir kısmı saçılırken, geriye kalan ışın üçüncü tabakaya geçmektedir. Aralarında d mesafesi bulunan tabakalara θ açısı ile gelen ışın demeti için Bragg Yasası gereği, olumlu girişim şartı:



Şekil 16. Bragg's yasası kırınımı

Bu eşitlik gereği, X-ışınlarının kristalden yansıtılmış olarak gözlenebilmesi için geliş açısının, olumlu girişim şartını yerine getirmesi gerekmektedir, diğer tüm açılarda olumsuz girişim meydana gelmektedir (Şekil 16).

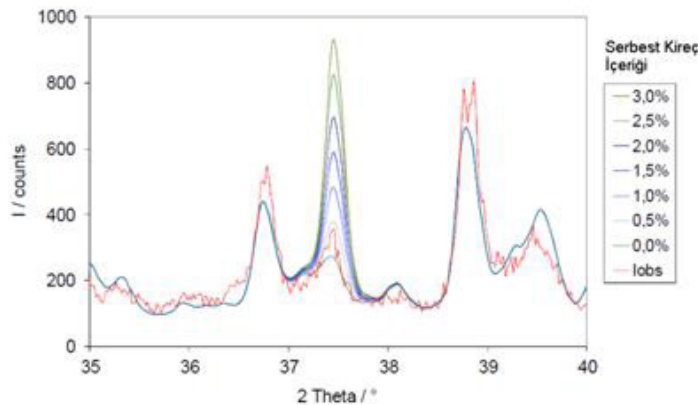
6.2.3.2 X Işınları Kırınımı Cihazı

XRD cihazı ile yapılan ölçümlerde numune tahrip olmaz, cihaz çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasına olanak sağlamaktadır. İncelenmek üzere gelen numunedan (numunenin tamamını temsil edecek şekilde) örnek alınarak, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre öğütülmesi gerekiyorsa öğütülüp analize hazır hale getirilir. En basit yöntemle, numuneler agat havanda iyice öğütülüp toz haline getirilir. Toz haline getirilmesinde laboratuvar tipi diskli değirmen vs. de kullanılabilir. Toz haline getirilen numuneler analiz edilmek üzere plastik kaplarda saklanırlar. Analiz edilecek örnekler özel numune tutuculara konularak yüzeyleri düz hale getirilmek üzere inert (aktif olmayan malzemeler ile, örneğin cam) düzeltilir. Numuneler XRD cihazının örnek tutucusuna yerleştirilerek analiz edilmektedirler.

XRD kırınım deseni pik pozisyonlarından kristallerin kafes parametreleri, uzay grupları ve minerallerin nitel olarak tanımlanması için gerekli bilgiler edinilebilmektedir. Pik şiddetleri; kristal yapısı, örgüsü ve numunedeki mineral miktarları ile ilgili bilgiyi sağlamaktadır. Pik şekilleri ise kristaller ve gerinim ile ilgili bilgi vermektedir.

Fazların (minerallerin) belirlenmesi piklerin pozisyonları ve şiddetlerinin birlikte değerlendirilmesi yolu ile sağlanmaktadır. Pik şiddetinin değerlendirilmesi yoluyla aşağıdaki analizlerin yapılması mümkündür:

- Minerallerin kalitatif (*nitel*) metot ile tayini
- Minerallerin yarı kantitatif metot kullanılarak miktarsal tahmini
- Bilinen kompozisyondaki malzemelerin karşılaştırılması/Kalibrasyonu (*Örneğin: Serbest kireç*) (Şekil 17)
- ek minerali fazların teorik kırınım desenin matematiksel olarak hesaplanması. (*Rietveld için ön adım*)



Şekil 17. XRD difraktogramı örneği, serbest kireç piki

XRD; jeolojide minerallerin ve kayaçların tanımlanmasında, metal ve alaşım analizlerinde, seramik ve çimento sanayiinde, ince film kompozisyonu tayininde, polimerlerin analizinde, ilaç endüstrisinde belli bir malzeme içindeki polimorfaların ve safsızlıkların tespitinde, arkeolojide tarihi yapıları oluşturan malzemelerin tayininde, sentezlenen malzemelerin yapısının aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Özellikle optik yöntemler (polarize mikroskop altındaki incelemeler) ile incelemelerin sınırlı veya imkansız olduğu kayaç, cevher, kil mineralleri, endüstriyel hammaddeler ve kristal yapıları malzemeler ile böbrek taşlarının nitel ve nicel olarak analizleri yapılmaktadır.

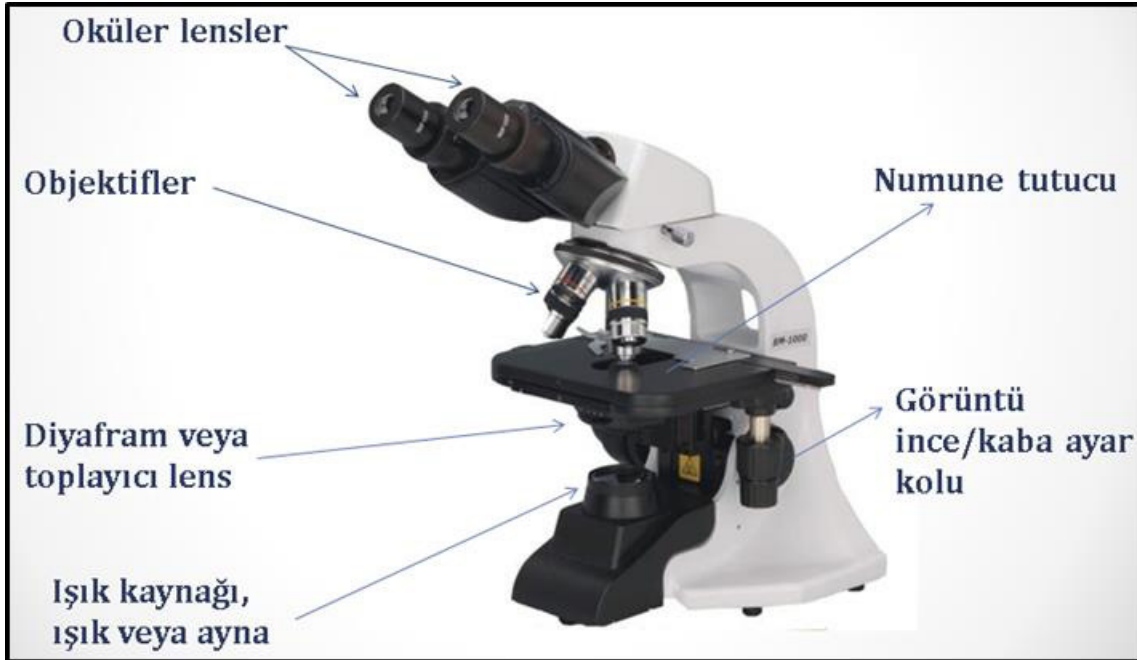
Çimento hammaddeleri ve çimentonun yanı sıra, çimento prosesinin farklı aşamalarında pişen malzemede oluşabilen arkanit, spurrit, langbeinit, silvit gibi minerallerin tespitinde, agregaların, hidrasyon ürünlerinin mineralojik analizlerinde kullanılabilir.

6.2.4 Optik Mikroskop

Optik mikroskoplar genellikle görünür ışığı kullanır, bundan dolayı ışık mikroskobu olarak adlandırılırlar. Küçük nesnelerin, objektif ve oküler adı verilen mercekler sistemiyle büyütülen görüntülerinin detaylı olarak incelenmesini sağlarlar. Optik polarize mikroskoplar, petrografik incelemelerde kullanılan polarize filtrelili, dönen tablalı, farklı yönelimlere göre değişen optik özellikler sayesinde kristalin malzemelerin incelenmesine olanak sağlayan mikroskoplardır (Şekil 18).



Şekil 18. Optik Mikroskop



Şekil 19. Optik mikroskobun bileşenleri

Optik mikroskobun büyütme gücü okülerlerin gücünün objektiflerin gücü ile çarpımı kadar olmaktadır (Şekil 19). Optik mikroskop klinker numunelerinin incelenmesinde kullanılabilir. Bu amaç ile incelenecek klinker granüllerinin parlak kesitleri hazırlanır.

Optik ışık mikroskopunda incelenecek olan klinker granülleri, kesit elde edilmesi amacıyla elmas testere ile kesilmekte veya kırıcı ile tane boyutu küçültülerek analizleri yapılabilmektedir. Polyester içerisine yerleştirilerek dondurulan numuneler donma sonrasında yüzey düzeltme amaçlı olarak zımparalanmakta, ardından parlatma işlemi ile minerallerin görünür hale gelmeleri sağlanmaktadır. Ardından numune hidroflorik asit buharına tutularak mineraller renklendirilmektedir.

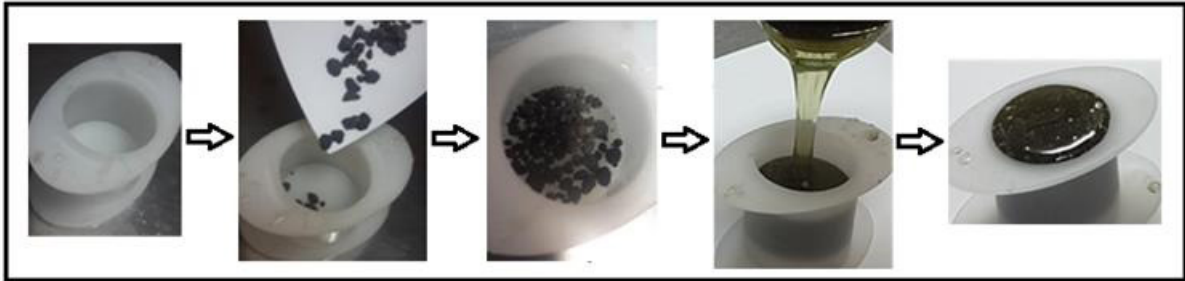
6.2.4.1 Parlak Kesit Numune Hazırlanması

Parlak kesit numunesinin hazırlanma aşamaları aşağıdaki gibidir:

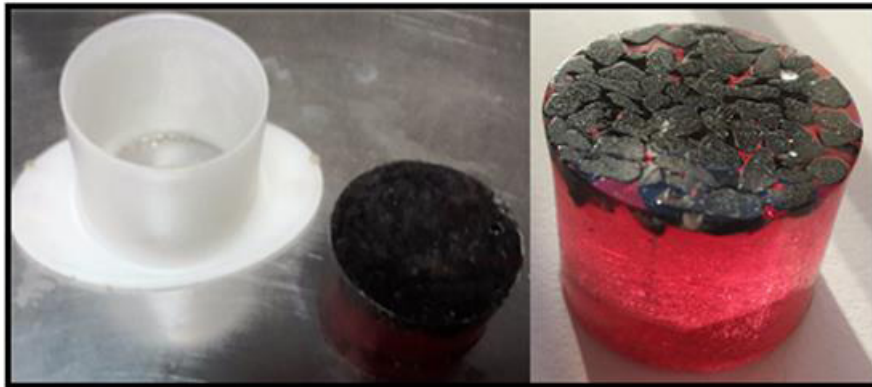
- Klinker granülleri çeneli kırıcıdan geçirilir.
- 1-4 mm arasında tane boyutuna sahip olanlar elekler yardımıyla ayrılır (Şekil 20)
- İçerisine hızlandırıcı ve peroksit (başlatıcı) eklenen polyester reçine oda sıcaklığında bekletilir (Şekil 21-Şekil 22).



Şekil 20. Tane boyutu kırıcı yardımı ile küçültülen klinker granülleri

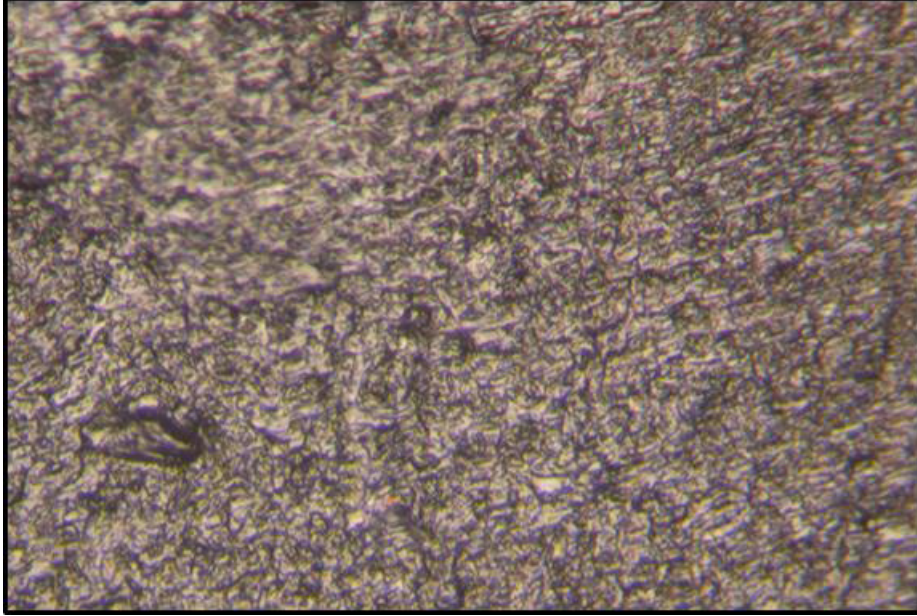


Şekil 21. Klinker granüllerinin polyester içerisinde sabitlenmesi



Şekil 22. Polyester kalıp içerisinde sabitlenmiş klinker granülleri

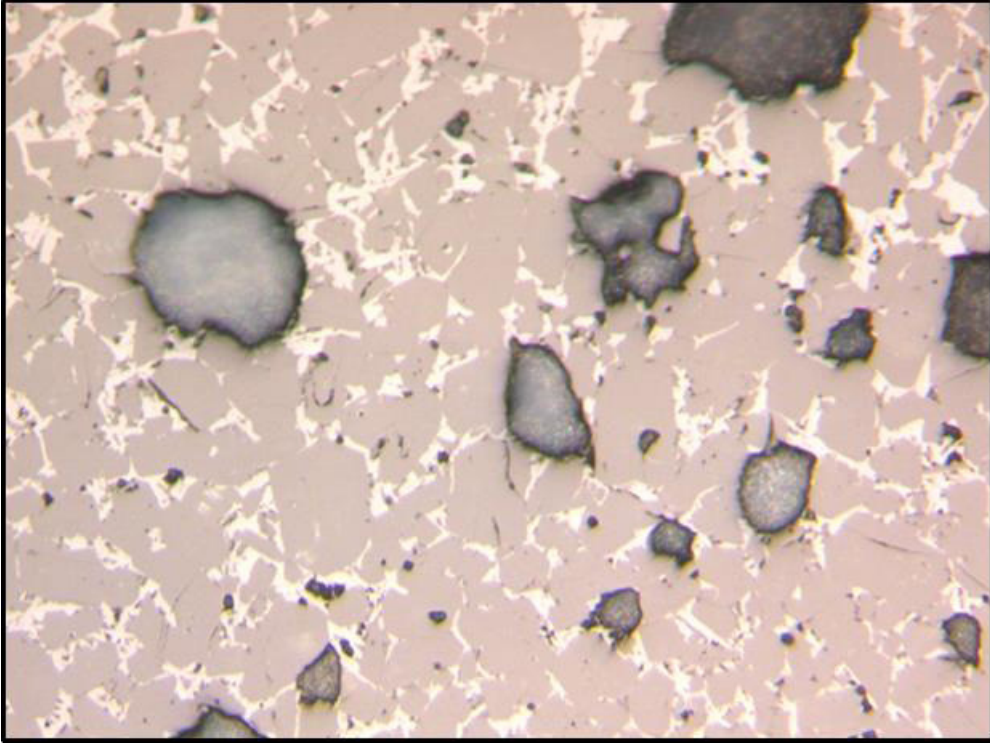
-
- Polyester içerisindeki klinker granüllerinin yüzeyleri zımparalanır (Şekil 23)
 - Gliserin ve alüminyum pasta yardımıyla yüzeyleri parlatılır (Şekil 24-Şekil 25).
 - Alüminyum pastanın fazlası etil alkol ile temizlenir.
 - Parlatma işleminin düzgün yapılması renklendirmeyi (yüzeyin dağlanması) kolaylaştıracaktır.



Şekil 23. Zımparalanmış klinker yüzey görüntüsü



Şekil 24. Parlatma cihazı

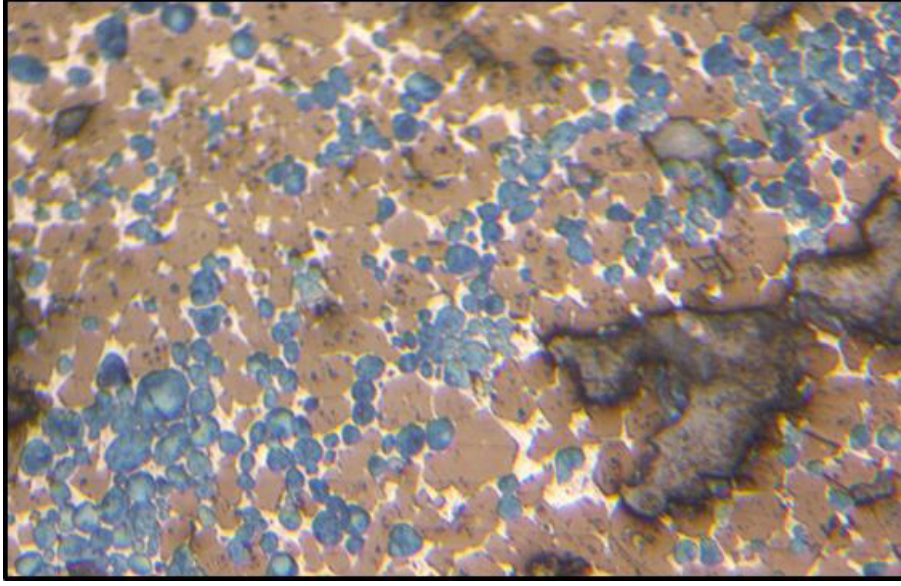


Şekil 25. Parlatılmış klinker yüzeyi görüntüsü

- Petrol eteri ile yüzeydeki yağ birikintileri temizlenir.
- Yüzey renklendirme için uygun hale getirilmiş olur.
- Yüzeydeki boşluklara yerleşen alüminyum kalıntıları ultrasonik banyo kullanılarak en aza indirilebilir.
- Hidroflorik asit buharına tutularak kesit yüzeyinin renklenmesi sağlanır (Şekil 26-Şekil 27)
- Yüzeydeki granüllerle etkileşen asidin fazlası, numune yüzeyine hava tutularak uzaklaştırılır (Şekil 26).



Şekil 26. HF asit yardımıyla yüzeyin dağlanması

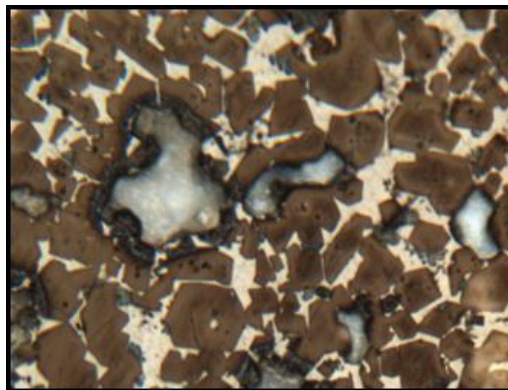


Şekil 27. Renklendirilmiş klinker yüzeyi

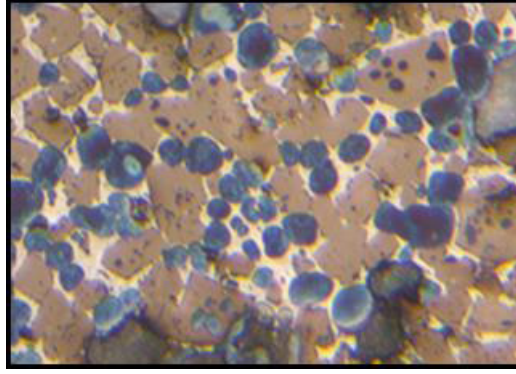
Alit ve belit kristallerinin renklendirilerek belirgin hale gelmeleri için HF asit buharı haricinde farklı yöntemler de kullanılabilir. Salisilik asit –metil alkol çözeltisi; Nitrik asit ile etil, metil veya izopropil alkol çözeltisi(Nital); aseton-su çözeltisi ve izopropil alkol-su çözeltisi gibi yöntemler kullanılarak da renklendirme (yüzey dağlama) işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Renklendirme yapılan malzemenin özelliğine göre kristaller farklı renkler alabilmekte; örneğin Nital çözeltisi ile renklendirme yapıldığında alitler kahverengi, belitler mavi olarak renklenmektedir.

6.2.4.2 Klinker Minerallerinin Optik Mikroskop Görüntüleri

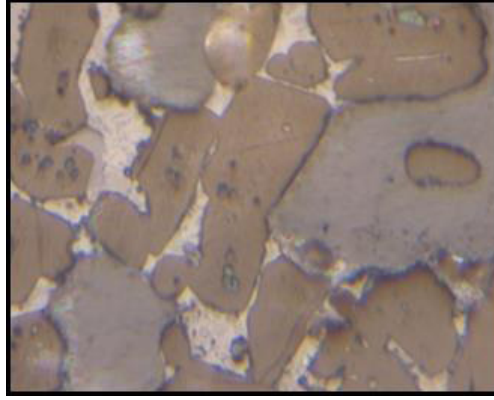
Çimento mukavemetinin ana kaynağı olan alit (C_3S) kristalleri erken dayanımda etkili olup, kristal yapıları genellikle altıgen levha şeklinde ve köşelidir (Şekil 28). Belit (C_2S) kristalleri ise alitlerin aksine daireseldir (Şekil 29). HF ile renklendirildikleri takdirde alit mineralleri kahverengi, belit mineralleri ise mavi renk alırlar (Şekil 27). Klinker pişmesinin ölçüsü olarak kabul edilen serbest kireç minerali ise siyah ve daireseldir. Alit ve belitlerin arka planında gözlenen krem renkli zemin alüminat (C_3A), ferrit (C_4AF) ve diğer minerallerin (alkali sülfatlar, periklas) bulunduğu sıvı fazı oluşturmaktadır. Numune yakından incelendiğinde daha rahat gözlemlenen alüminat fazı, küçük noktalı yapıdaki kübik C_3A minerali ve uzun şeritli yapıya sahip ortorombik C_3A minerali olarak oluşabilmektedir. C_3A 'nın kübik (Şekil 30) yapıda olması alkalilerin malzemede düşük miktarda bulunduğunu, sülfatlara bağlandıklarını ve az reaktif olduklarını göstermektedir. Alüminat içerisinde alkali oranı yükseldikçe sülfatlaşma oranı azalmakta, malzemenin reaktifliği artarken C_3A yapısı ortorombik (Şekil 31) olmaktadır.



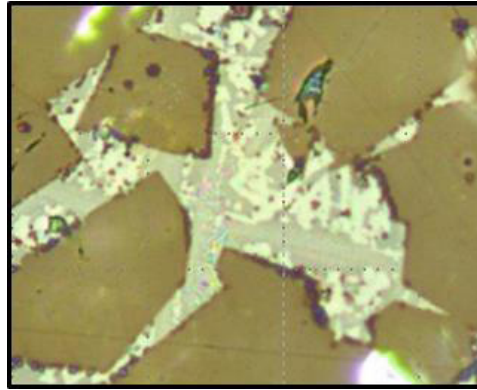
Şekil 28. Kahverengi altıgen şekilli alit (C_3S) kristalleri



Şekil 29. Mavi renkli dairesel belit (C₂S) kristalleri



Şekil 30. Kübik yapılı alüminat (C₃A) kristalleri



Şekil 31. Ortorombik yapılı alüminat (C₃A) kristalleri

6.2.5 Klinker Kalitesini Etkileyen Faktörler

Klinker kalitesini etkileyen ham karışım faktörleri ve fırın koşulları, mineralojik yorumlamaların temelini oluşturmaktadır. Malzemenin mineralojik ve kimyasal bileşimi, granülometrisi, akışkanlaştırıcı ve mineralizatör gibi katkı maddelerinin kullanılması klinker yapısı üzerinde etkili olmaktadır. Fırın atmosferi, yakıt tipleri, sinterleşme sıcaklığı ve süresi, ısıtma ve soğutma hızı sebebiyle oluşabilecek değişimler klinkerin mineralojik analizi yapılırken yorumlanabilmektedir.

Kimyasal bileşenler ile Bogue denklemleri kullanılarak potansiyel faz miktarları [C_3S (alit), C_2S (belit), C_3A ve C_4AF] hesaplanmaktadır. Pratikte yabancı iyonlar klinker fazlarının içine girerler; gerçek alit ve belit miktarları Bogue denklemleri ile hesaplanan değerlerden farklılık gösterebilmektedir.

Klinker numuneleri Optik Mikroskopta incelenerek;

- Ham karışımın öğütülmesi,
- Klinkerin pişme kalitesi,
- Fırının yapısı (İndirgen, yükseltgen koşulların etkisi vb.)
- Soğutma hızı

konularında bilgi edinilebilmektedir.

Klinker mineral miktarı tayini, alit ve belit minerallerinin boyutsal analizleri yapılabilmektedir.

6.2.6 Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu, görüntü oluşturmak için ışık yerine elektronları kullanan ve malzemelerin çok yüksek ölçekli büyütmelerde incelenmesini sağlayan bir cihazdır. Topografik yüzey incelemelerinde, morfolojik incelemelerde, şekil ve büyüklük analizinde, malzeme kompozisyonunun tespitinde, kristalografik bilgi edinilmesinde kullanılmaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu ışık mikroskobuna göre daha iyi çözünürlük ve daha iyi net alan derinliğine sahiptir. Küçük alanlardan kompozisyonel bilgi alınmasını (haritalama yapılmasını) sağlar. Ancak vakum altında çalışması gerekmesi, vakum altında bozulmayan numunelerle çalışması gerekmesi, elektronları iletebilmesi için numunenin iletken hale getirilmesi gerekmesi ve pahalı olması dezavantajlarıdır.

6.3 Yakıt Analizleri

Kömürün çimento sektöründe yakıt olarak kullanılması, proses ve farin kalitesine olan etkilerini kontrol edebilmek amacı ile özellikleri takip edilmektedir. Bu özellikler, kontrol edilirken en çok kullanılan analiz yöntemleri ASTM, EN ve ISO standartlarında tanımlanmaktadır. Kömür analizlerinde yaygın olarak kullanılan yöntemler Tablo 8'de listelenmiştir.

Tablo 8. Kömür analizlerinde yaygın olarak kullanılan yöntemler

Standart Numarası			Analiz
TS 4744	ISO 18283	ASTM D 2013/D 2013M	Genel Analizler İçin Numune Hazırlama Yöntemi
TS 690 ISO 589 (metot C)	TS ISO 579	ASTM D 3302	Kömür-Toplam nem tayini
-	-	ASTM D 3173/D3173M	Bünye Nem Miktarı Tayini
-	TS ISO 1171	ASTM D 3174	Kül Miktarı Tayini
-	TS 711 ISO 562	ASTM D 3175	Uçucu Madde Miktarı Tayini
-	-	ASTM D 7582	Nem, Kül, Uçucu Madde ve Sabit Karbon Miktar Tayini Termogravimetrik Yöntem
-	ISO 334	ASTM D4239	Toplam Kükürt (S) Miktarı Tayini
-	-	ASTM D 5865	Üst Isıl Değer Tayini
-	-	ISO 1928	Üst Isıl Değer Tayini ve Alt Isıl Değerin Hesaplanması
-	-	ASTM D 5373	Enstrümental Yöntem İle Karbon (C), Hidrojen (H) ve Azot (N) Miktarı Tayini
TS 3536	ISO 5074	ASTM D 409/D409 M	Kömürün Öğütülebilirliğinin Hardgrove Yöntemiyle (HGI) Tayini

6.3.1 Genel Analizler İçin Numune Hazırlama Yöntemi ve Kaba Rutubet Tayini (ASTM D 2013 / D2013M ve ASTM D 3302 / D3302M)

Kömür numunelerinin boyutları, fiziksel ve kimyasal testler için genellikle fazla büyüktür. Bir numunenin bölünmesi ve boyutunun küçültülmesi bir veya daha fazla kez genellikle mekanik bir örnekleme sistem kullanılarak yapılmaktadır.

Laboratuvara gelen kömür numunesinin miktarı tartımı yapılacak miktardan fazla ise veya iri parçalara sahip ise çekiç veya çeneli kırıcı yardımı ile kırılarak küçültülebilmektedir. Küçültülen kömür numunesi, hızlı bir şekilde 4,75 mm elek ile elenerek, elek üzerinde kalan numunelerden numune ayrılarak saklanır.

4,75 mm elekten elendikten sonra 2,36 mm elek üzerinden minimum 500 gr numune ayrılır ve alta geçirilen numuneden yaklaşık 500 g kömür numunesi etüve kurutulmak üzere alınır. 40 °C' yi aşmayacak etüvde sabit tartıma getirilen numune kömür değirmeninde öğütülerek 250 mikronluk elekten geçirilir ve numune analizler için nem kapmayacak şekilde ağzı kapaklı bir kaba alınır.

6.3.2 Bünye Rutubet Tayini

Standarda göre bünye (higroskopik) nem, sıcaklık, zaman ve atmosfer koşullarının kontrol altında olduğu bir ortamda, numune ağırlığında meydana gelen kaybın gravimetrik hesabı ile tespit edilmektedir. Bu test metodu ile belirlenen bünye rutubeti, kömür için yapılan diğer analizlerin sonuçlarının kuru baza geçiş hesaplamaları için kullanılır.

6.3.3 Uçucu Madde Tayini

Uçucu madde, standartta tarif edildiği gibi bulunduğunda, kömürün yaşının, karbonizasyon prosesinde kok veriminin belirlenmesinde ve kömürün yanma özelliklerinin oluşturulmasında kullanılmaktadır. Uçucu madde çimento döner fırınında alev borusunun uzunluğunun ayarlanmasında önemli rol oynamaktadır.

Uçucu madde analiz ASTM standardına göre 950 ± 20 °C, EN standardına göre 900 ± 10 °C sıcaklıktaki fırın içerisine kapaklı krozelerde yapılır.

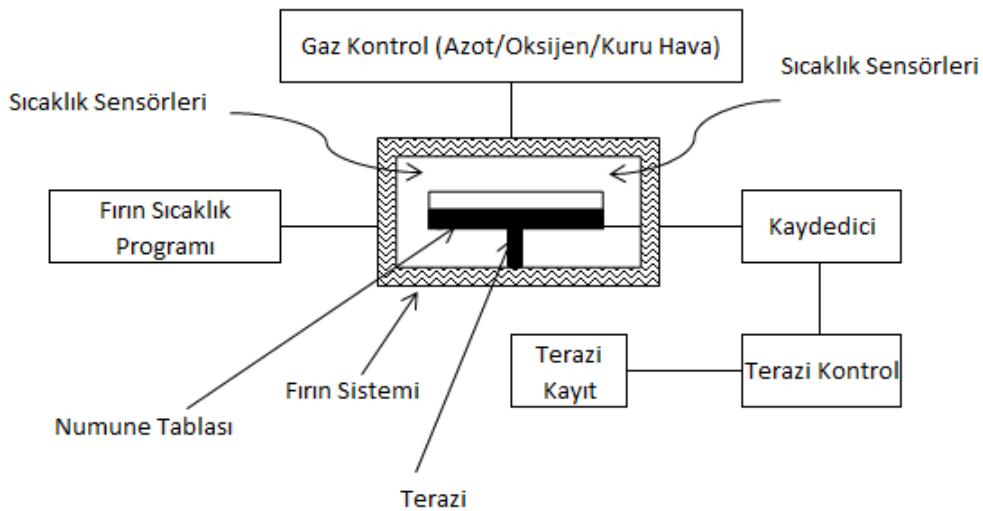
6.3.4 Kül Tayini

Kül, kömür veya kok numunesinin yakılmasından sonra kalan kalıntıdır. Kömür numunesinin inorganik bileşenlerinden dolayı, kül içeriği farklılık göstermektedir. Yakma, tüm suyun atılmasına, karbonatlardan karbon dioksit kaybına, demir piritlerin ferrik okside dönüşmesine ve diğer kimyasal reaksiyonlara neden olur. Kül eldesi, fırında yapıldığında diğer ateşleme sistemlerinde üretilen külden farklı olacaktır, çünkü yakma koşulları külün kimyasını ve miktarını etkiler.

Kül analizi ASTM standardına göre 750 °C, EN standardına göre 800 °C'ye belirli bir programla çıkacak şekilde ayarlanmış fırınlarda gerçekleştirilir. Krozeye tartılmış olan kömürün hepsi kül olana kadar analiz devam eder. Analiz tamamlandıktan sonra yapılan gravimetrik hesaplama ile kömürün kül yüzdesi bulunur.

6.3.5 Termogravimetrik Analiz Yöntemi ile Kısa (Proximate) Analiz (ASTM D 7582)

Bu enstrümantal test metodu bünye rutubeti, kül ve uçucu madde içeriğinin tespitini ve sabit karbon miktarının hesaplanmasını kapsamaktadır. Bu test metodu, numunedeki, sıcaklık değişimiyle meydana gelen kütle kaybının ölçülmesi prensibine göre çalışmaktadır. Bünye rutubeti, kül ve uçucu madde parametreleri kömür kalitesinin belirlenmesinde yapılan temel analizlerdendir. TGA cihazının temel şematik gösterimi Şekil 32'de verilmiştir.



Şekil 32. TGA cihazı genel şematik gösterimi

Sabit karbon, aynı bazda bulunan kül, uçucu madde ve rutubet değerlerinin toplamının 100'den çıkarılması ile hesaplanarak tespit edilmektedir. TGA cihazının numune koyma tablası Şekil 33'de gösterilmiştir.



Şekil 33. TGA Numune Koyma Tablası

Bu yöntemle göre cihazda sırasıyla, bünye rutubeti, uçucu madde ve kül analizleri yapılmaktadır. Öğütülerek analize hazır hale getirilen numune cihazın özel krozelerine tartılır. Bünye rutubeti için azot veya argon gazı ile inört bir atmosfer oluşturularak analize başlanır. Ardından uçucu madde analizi için sıcaklık yükselir ve belli bir süre sabit sıcaklıkta bekletilir. Ardından krozeler sabit tartıma gelene kadar analize devam eder ve oluşan kütle kaydından uçucu madde yüzdesi hesaplanır. Kül analizi içinse, oksijen atmosferi altında, kömür numuneleri ve petrokok numuneleri için farklı sıcaklıklarda olacak şekilde fırın ısıtılır ve bu sıcaklıklarda bir süre bekler. Bu süre sonundaki kütle kaybı kül içeriğini verir.

6.3.6 Toplam Kükürt Tayini (Cihaz Yöntemi)

Kükürt, kömür ve kok için yapılan nihai analizlerin bir parçasıdır. Kükürt analizinin sonuçları, kömür hazırlaması, kömür ve kok yanması veya dönüştürme proseslerinden kaynaklanan potansiyel kükürt emisyonlarının değerlendirilmesinde ve bu bilimsel amaçların dışında sözleşme şartnamelerine göre kömür ve kok kalitesi değerlendirmesinde kullanılır.

Bu metot, yüksek sıcaklıkta yakma metodu ile toplam kükürt tayinini kapsar. Analiz için gerekli inceliğe getirilerek hazırlanmış havada kuru kömür numunesinin ASTM D 4239 Metot A'da bahsi geçen yüksek sıcaklıkta (minimum 1350 °C) oksijen ile yakılması sonucu SO₂'ye dönüşen kükürt IR dedektöründe tespit edilir.



Şekil 34. Toplam Kükürt Cihazı Fırını

6.3.7 Toplam Kükürt Tayini (Yaş Metot)

Standarda göre, eschka karışımı ile temas halinde bulunan numune, yanıcı maddeleri uzaklaştırmak ve kükürdü sülfata dönüştürmek için 800 °C'deki oksitleyici bir atmosferde tutuşturulur. Bu daha sonra hidroklorik asit çözeltisi ile çözünmesi sağlanarak, baryum klorür ile çöktürülerek gravimetrik olarak tayin edilir.

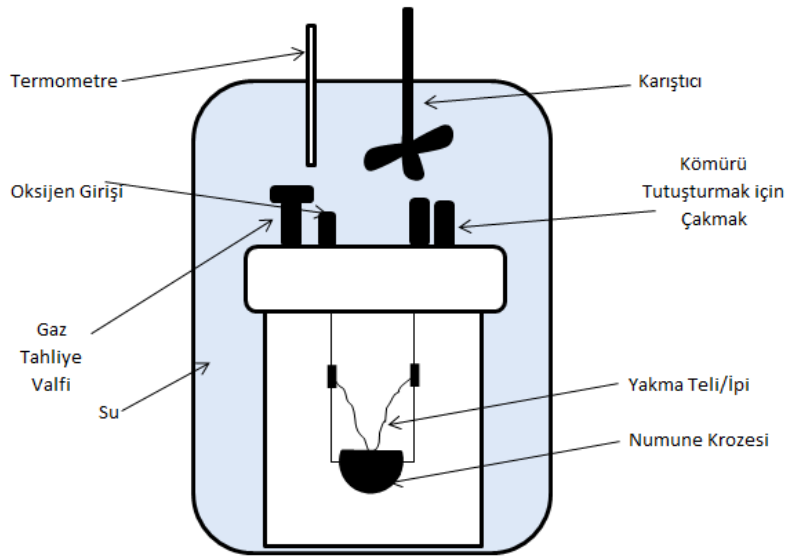
Platin kroze içerisine eschka ($MgO + Na_2CO_3$ karışımından oluşur) karışımı ile kömür homojen olarak karıştırılarak fırında belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Numune, maksimum sıcaklıkta bütün siyah parçalar kayboluncaya kadar fırın içerisinde bekletilir. Tamamen yandığında emin olunduktan sonra krozeler fırından çıkartılır ve bir behere yerleştirilerek üzerine sıcak su eklenir. Ardından derişik HCl eklenerek çözeltinin çözünmesi sağlanır ve ısıtılarak karıştırılır. Çözelti sıcak su ile süzülür ve uygun indikatör kullanılarak renklendirilir. Çözelti rengi değışene kadar NH_3 eklenir bu yolla çözelti nötr hale getirilir, ardından bir miktar HCl eklenir ve yeniden renk değışimi gözlemlenir. Renk değışimi gözlemlendikten sonra çözelti bir süre daha ısıtılır ve $BaCl_2$ eklenerek çökelme sağlanır. Çökelme işlemleri tamamlandıktan sonra çökelek süzülerek gravimetrik olarak tayini sağlanır.

6.3.8 Kalorifik Analiz (TS ISO 1928, ASTM D 5865)

Kömürün yandığı zaman dışarıya vermiş olduğu enerjiyi tespit etmek amacıyla yapılan analizdir. Bu test yöntemi, bir izoperibol veya adiyabatik bomba kalorimetresi ile kömürün ve kokun brüt kalorifik değıerinin tespit edilmesidir.

Kalorimetre cihazı, katı (kömür) yakıtların "havada kuru üst ısıl değıerini" kalori/gram (cal/g) cinsinden verir. Cihaz, bombalı yakma prensibine göre çalışmaktadır. Deneyde kaba rutubeti alınmış ve analiz için gerekli inceliğe getirilerek hazırlanmış olan kömür numunesi kullanılmaktadır.

Analizi yapılacak olan kaba rutubeti alınarak öğütülmüş katı yakıt numunesi, bomba kalorimetre yakma kabına tartılır. Kalorimetre kabı içine su eklendikten sonra yakma kabı yerine yerleştirilir ve yakma teli veya ipi takılarak kalorimetre kabının ağızı kapatılıp, kalorimetrenin kapağından özel aparat yardımı ile oksijen eklenir. Kalorimetre kabı yerine yerleştirildikten sonra kalorimetrenin kapağı kapatılarak analiz başlatılır. Cihaz yanma tamamlandıktan sonra, ilk ve son sıcaklık farkından yanan malzemenin kalorisini verir.



Şekil 35. Kalorimetre Bombası Şematik Gösterimi

Cihazda analiz tamamlandıktan yaklaşık 10 dakika sonra kalorimetre kabı açılarak içerisi yıkanarak bir behere alınarak yabancı ısı düzeltmesi yapılır.

6.3.9 Elementel (CHN) Analiz (ASTM D 5373)

Bu test yöntemi sayesinde kömür ve kok numunesinin içeriğindeki karbon-hidrojen-azot yüzdesi tayin edilir. Karbon ve hidrojen değerleri, yanma prosesinde gerekli olan oksijen miktarının hesaplamasında ve yanma prosesinin veriminin hesaplanmasında kullanılır. Karbon ve azot değerleri emisyon ticareti hesaplamalarında kullanılmaktadır.

Analiz, 950 ile 1150 °C sıcaklık arasında bulunan fırında oksijen gazı sayesinde numunenin yanması sonucu çıkan CO₂, H₂O, ve NO_x gazlarının IR dedektöründe ölçümü temeline dayanmaktadır.

6.3.10 Kömür Öğütülebilirliği (HardGrove İndeksi-HGI)

Kömürün öğütmeye karşı direncine kömürün öğütülebilirliği denilmektedir. Kayaç numunelerinde öğütülebilirlik parametresi genel olarak Bond formülü kapsamında değerlendirilmektedir. Farklı öğütülebilirlik metotları bulunmaktadır. Kömür numunelerinde ise farklı bir ampirik indeksleme yöntemi olan Hardgrove İndeksi (HGI) testi ile belirli bir ölçekte birimsiz olarak kömür sınıflandırılmaktadır. 1929 yılında Ralph Hardgrove tarafından geliştirilen bu yöntem, kömür öğütme enerjisi ve öğünme kapasite ile ilgili bilgi sağlamaktadır. HGI değeri kömürün yapısına bağlıdır. Örnek olarak düşük uçucu madde ve nem içeren kömürlerin HGI değeri daha yüksek, öğünmesi daha kolay anlamına gelebilmektedir. HGI değeri azaldıkça öğünme zorlaşmaktadır.

HGI'leri belirli referans numunelerle oluşturulan kalibrasyon eğrisi üzerinden deney değerlendirmesi yapılmaktadır. ASTM D-409 veya TS 3536 standardına göre yürütülen deneyde elek seti, kurutma ve HGI cihazı kullanılmaktadır. Temsili numune 0,560-1,12 mm arasında olacak şekilde hazırlanmaktadır. 50 gram'lık numune cihaz içerisinde 8 demir bilya ile numune 60 tur döndürülmekte, öğütme sonrasında 75 mikron elek analizi üzerinden test sonuçlandırılmaktadır. 75 mikronun temel alındığı bu deneyde Elek Bakiyesi sonucu ile HGI indeksi ters orantılıdır. Örnek deney cihazı Şekil 36'da gösterilmiştir.



Şekil 36. HardGrove İndeksi Tayini Cihazı

6.4 Fiziksel ve Mekanik Testler

Çimento sınıflandırması, Harmonize Avrupa Standardı olan "Genel Çimentolar" standardı EN 197-1:2012 'de belirtilen tiplere ve kriterlere göre değerlendirilerek piyasaya arzı gerçekleştirilmekte ve CE işareti taşıması gerekmektedir. Ürün performans kontrolü farklı ülkelerde farklı standartlara göre yapılmaktadır. Belgelendirme sürecinde ürünler tetkik edilmekte olup tetkikler kapsamında çalışılan bazı teknik kalite parametreleri limit değerleri ile birlikte ilgili standartlar içerisinde belirtilmektedir. Bu parametreler, TS EN 197-1:2012 standardı kapsamında fiziksel ve mekanik deneyler özelinde incelendiğinde:

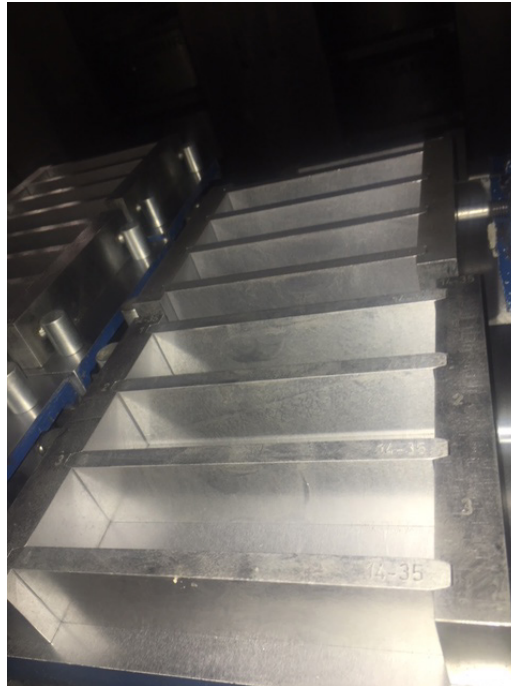
- 2 Günlük veya 7 Günlük Erken Basınç Dayanımı(N, R veya L) ve 28 Günlük Standart Basınç Dayanımı
 - Priz Başlama Süresi
 - Genleşme (Hacim Genleşmesi)
 - Hidratasyon Isısı (Düşük Hidratasyon Isılı (LH tipi) çimentolarda geçerlidir.)
- olarak yer almaktadır.

Kalite parametresi olarak kullanılan fiziksel ve mekanik testler ile çimento sektöründe yaygın şekilde kullanılan diğer analizler de aşağıda detaylıca açıklanmıştır.

6.4.1 Basınç Dayanımı Tayini

Çimento harcının kalıplara doldurulup belirli bir yaşa kadar kürlenmesi sonrasında eksenel basınç yükü altında sertleşmiş harcın gösterdiği direnme özelliğidir. Çimento endüstrisi için en önemli parametrelerden biridir ve EN 197-1:2012 standardına göre dayanım sınıfı belirleyicisidir. Çimento dayanımı ile beton dayanımı arasında birebir olmasa da önemli bir korelasyon mevcuttur. Çok fazla değişken tarafından etkilenebilen bir parametre olması sebebiyle test süreci kontrollü yürütülmelidir.

Deney, TS EN 196-1 standardına göre yürütülmektedir. Çimento basınç dayanımı deneyi için hazırlanan harç içerisinde çimento, su ve belirli bir tane boyu dağılımına sahip TS EN 196-1 standardında belirtilen ölçütlere uygun standart kum kullanılmaktadır. Standart kapsamında malzeme karışım oranları bir birim çimento, 0,50 birim su ve üç birim standart kum olarak yer almaktadır. Malzemeler mikser içerisinde standartta belirtilen karıştırma süreleri kullanılarak birlikte karıştırılırlar. Karışımı tamamlanan taze harç öncelikle kalıplara yerleştirilir. Kalıplara yerleştirme işlemi yayıcı ve yerleştirme cihazları (Şok/Sarsma tablası veya titreşim tablası) ile sağlanmaktadır. Yerleştirme aşaması tamamlanınca kalıp yüzeyinde biriken fazla harç tesviye edilir. Bu süreçler içerisinde özel bir sıkıştırma yapılmaması ve personelin yetkinliği önem arz etmektedir. Kalıplara dökümü sağlanan harç 20-24 saat aralığında belirli bir nem ve sıcaklıkta iklimlendirilmiş kabinlerde kalıp içerisinde bekletilir. 20-24 saat sonunda numuneler, kalıptan çıkarıldıktan sonra boşluk oranının gözlemlenmesi amacıyla, tartılır. Daha sonra kürlenme işlemi belirli bir sıcaklıkta şartlandırılan su içerisinde talep edilen yaşa kadar kürlenme işlemi devam ettirilir (Genel olarak: 1-2-7-28-90 Günlük Kürlenme). Örnek harç kalıpları Şekil 37'de gösterilmiştir.



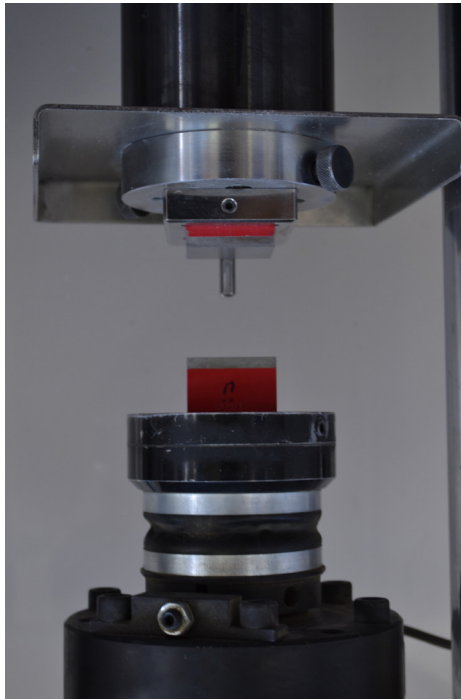
Şekil 37. Örnek harç kalıpları

Kürden çıkarılan harç çubukları basınç dayanımı deneyi öncesinde eğilme çekme deneyine tabi tutulur (Şekil 38). Eğilme deneyi kalite parametresi değildir. Eğilme deneyi ile hedeflenen, harç prizmasının ikiye bölünmesidir. Böylece üç gözlü kalıplardan çıkacak üç harç çubuğu altı parçaya ayrılmış olacaktır. altı adet numune pres yardımıyla ayrı ayrı basma testine tabi tutulur.



Şekil 38. Kalıptan çıkarılmış harç prizmaları

Örnek bir çimento numuneleri basma test makinası Şekil 39'de gösterilmiştir. Basma testi sonuçları altı değer in ortalaması olarak ifade edilmektedir. Altı sonucun uygunluğunun değerlendirilmesi TS EN 196-1 standardı kapsamında yapılmalıdır. Ortalama sonuç ise TS EN 197-1:2012 standardında belirtilen limitlere göre erken ve nihai dayanım özelinde değerlendirilir.



Şekil 39. Örnek basma test makinası düzeneği

6.4.2 Priz Süresi Tayini

Hidrolik bir bağlayıcı olan Portland Çimentosunun su ile reaksiyona girdiğinde ortaya çıkardığı ürüne "çimento hamuru"(cement paste) denir. Bu kimyasal reaksiyon sürecinde zamana bağlı olarak hamur plastikliğini kaybetmekte ve katılaşma (sertleşme) başlamaktadır. Çimentonun su ile temasından itibaren plastikliğini kaybetmeye başladığı ilk zamana kadar geçen süreye priz başlama süresi denilmektedir. Priz bitiş süresi ise çimento ile suyun bir araya gelmesi ile oluşan hamurun sertleştiği ilk an arasındaki süreye denmektedir.

Priz deneyi, nihai ürün olan beton karışımında betonun uygulamalarda işlenebilirliği (yerleştirme ve sıkıştırma) açısından yol göstermekte ancak betonun priz süresi ile çimento priz süresi arasında farkların olduğu bilinmektedir. Bu sebeple çimentonun, beton priz süresini etkileyen parametrelerden bir tanesi olduğu değerlendirilerek yorum yapılması gerekmektedir.

Priz süresi tayini için kullanılan standart TS EN 196-3'tür. İlgili standart kapsamında oluşturulacak hamur için gerekli su miktarı standart içerisinde belirlenen bir sonda batma derinliğine göre tayin edilir. Belirli bir kıvamı sağlayan su miktarına "Normal Kıvam" veya "Kıvam Suyu" denir. Normal kıvamda hazırlanan çimento hamuruna batırılan iğnenin batma derinliğine göre priz başlangıç süresi ve priz bitiş süresi belirlenmektedir. Sonda ve iğnelerin batmasını sağlayan mekanizmayı oluşturan cihaza vikat (Vicat) aleti, hazırlanan çimento hamurunun sabitlendiği kalıba vikat halkası veya vikat kalıbı denir. Vikat aleti batma derinliği ölçümlemesinde kullanılmaktadır. Hareketli parçalar sürtünme olmadan serbest düşüş yapabilecek özellikte üretilmiş olmalıdır. Priz bitiş süresi ürün muayenesi açısından kalite parametresi olarak değerlendirilmemektedir.

6.4.3 Hacim Genleşmesi

Yarı mamül klinkerin üretimi sonrasında karma oksitlerle birleşmeden mikroyapı içerisinde belirli bir miktar serbest halde bulunan CaO ve/veya MgO ihtiva etmesi durumunda ortaya çıkabilen zararlı bir deformasyondur. Bu fenomen, çimentonun su ile girdiği reaksiyon sonucunda hacim genleşmelerine ve dolayısıyla iç gerilmelere ve çatlamalara sebep olabilmektedir. Bu reaksiyonların ortaya çıkması için bazen aylar bazen yıllar gerekmektedir.

TS EN 196-3 standardına göre normal kıvama sahip çimento hamuru "le Chatelier" olarak adlandırılan iki çubuğun ucu açık bir silindire lehimlendiği bir alet kullanılmaktadır. Normal kıvamda hazırlanan çimento hamuru bir günlük küre tabii tutulur. Kür sonrasında silindire bağlı iki çubuğun arasındaki mesafe ölçülür. Ölçüm sonrasında belirli bir süre numune su içerisinde kaynatılır ve laboratuvar şartlarında soğumaya bırakılır. bir günlük küreleme sonrasında ölçülen çubuklar arası mesafe ile, soğuma sonrasında ortam sıcaklığına ulaşmış numunedeki çubuklar arası mesafe aralarındaki fark, o numunenin hacim genleşmesini temsil etmektedir. TS EN 197-1:2012 standardı kapsamında bu fark 10 mm'yi aşmamalıdır.

6.4.4 Özgül Ağırlık

Çimento'da özgül ağırlık parametresi, genel olarak, beton karışımında kullanılacak malzeme miktarını hesaplamak için kullanılmaktadır. Diğer bir kullanım yeri ise özgül yüzey deneyi için gereken malzeme miktarının hesaplanmasıdır. Portland çimentolarının genel olarak yoğunluğu 3.10-3.15 arasında seyretmektedir. Katkılı çimentolarda ise klinker yerine ikame edilen katkıların yoğunluk değerleri düşük olması sebebiyle genel olarak katkılı çimentoların özgül ağırlıkları portland çimentosuna göre daha düşüktür. Çimento numunelerinde özgül ağırlık parametresi genel olarak iki farklı metot ile belirlenmektedir.

a) Le chatelier balonu: Deney, balon şeklinde sert plastik veya saydam camdan yapılan ölçülü kaplar kullanılarak yapılmaktadır. Çimento ile reaksiyona girmeyen gaz yağı veya terebentin kullanılarak özgül ağırlık belirlenmektedir. Kısaca balon içerisine konulan çimento ile reaksiyona girmeyen malzeme ile belirli bir miktar eklenen çimentonun hacim değiştirmesi prensibine dayanmaktadır. Belirli miktar çimentonun hacim değişimine oranı özgül ağırlık değerini vermektedir. Günümüzde bu yöntem yerini dijital piknometrelere bırakmıştır.

b) Piknometre metodu: Dijital piknometreler çimento endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 40). Kullanılan bu cihazların çalışma prensibi: Hacimleri bilinen haznelere belirli bir basınçta gönderilen helyum gazının vana yardımıyla dağıtılması sonucunda haznelerde oluşan basınçların okunması ve daha sonra hacimler arası ilişki kurularak toz numunenin hacminin bulunması esasına dayanmaktadır. Belirli bir gramaja tekabül eden bu hacim ile özgül ağırlık kısa bir süre içerisinde tayin edilmektedir. Özellikle

fabrikalarda analiz süreleri önem arz etmektedir. Ürün kontrolü için özgül yüzey ile incelik tayini yapılmakta ve özgül yüzey hesaplamaları için ilk olarak özgül ağırlık deneyinin yürütülmesi gerekmektedir.



Şekil 40. Dijital He piknometresi

6.4.5 İncelik

Çimento inceliği, mukavemet ve öğütme enerjisi açısından en önemli parametrelerden biridir. Çok ince veya çok kaba taneli çimentoların farklı problemlere sebep olabilmektedir. Örnekleme gerekirse; çok ince taneli çimentolarda su ihtiyacı yüksek olabilmekte ayrıca depolama alanlarında veya silolarda bekletilme esnasında ön hidrasyon reaksiyonları olabilmektedir. Aynı şekilde kaba tanelerin yoğunlukta olduğu çimentolarda ise hidrasyon reaksiyonlarının istenilen seviyede olmaması sebebiyle çimentonun bağlayıcılık özelliği olumsuz yönde etkilenmektedir. İncelik parametresi çimento sektörü özelinde iki farklı metot ile değerlendirilmektedir. Bu kapsamda;

a) Özgül Yüzey Alanı: Malzemelerin özgül yüzey alanı çok farklı yöntemlerle tespit edilebilmektedir. Çimento endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan yöntem "Hava Geçirgenlik metodu" olarak tanımlanan Blaine metodudur. Sıkıştırılmış bir çimento yatağından geçen sabit hava miktarının geçtiği sürenin gözlenmesiyle çimentonun özgül yüzeyinin bulunmasıdır. Özgül yüzey arttıkça çimento inceliği artmaktadır. Özgül yüzeyi bilinen bir malzeme ile mukayese eden bir yöntem olması sebebiyle cihazın kalibrasyonunda özgül yüzeyi bilinen bir referans malzeme kullanılmaktadır. Deney esnasında kullanılacak çimento miktarı, numune yoğunluğu, cihaz kulp hacmi ve malzemenin yatak içerisinde oluşturduğu poroziteye bağlıdır. TS EN 196-6 standardına göre yürütülen bu deneyde; belirli bir porozitede miktarı belirlenen çimento numunesi cihaza konur. Deney süresince geçen sabit havanın zamansal değerlendirilmesi, cihaz sabiti (K), sıcaklık ve hava viskozitesi dikkate alınarak özgül yüzey değeri hesaplanmaktadır.

b) Tane Boyu ve Tane Boyu Dağılımı: Belirli bir yığılda kütlece yüzdesel boyut dağılımı olarak tanımlanabilir. Mekanik, lazer, optik veya farklı yöntemlerle tayin edilebilmektedir. Mekanik yöntemlerle tane boyu elekler vasıtasıyla belirlenmektedir. Mekanik eleme işlemi elek sallama makinaları veya elle yapılmaktadır. TS EN 196-6 standardı kapsamında mekanik eleme ilk olarak elde eleme yöntemi ile tanımlanmakta olup alternatif yöntem olarak hava jetiyle eleme yöntemi belirlenmiştir. İki yöntem de tek bir boyut üzerinden analizi yürütme prensibine dayanmaktadır. Çimento sanayinde özellikle 90, 45 ve 32 mikron tane boyları takip edilmektedir. Daha ince açıklığa sahip eleklerde mekanik eleme elek göz açıklığı küçülmesi sebebiyle zor

olmaktadır. Daha ince tane boylarının değerlendirilmesi amacıyla lazerli tane boyu dağılımı ölçen cihazlar yaygın olarak hem on-line sistemlerde hem de kalite kontrol laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Lazerli sistemler ile mekanik eleme yöntemi arasında ölçüm prensibi farklılıkları mevcuttur. Bu sebeple iki ölçüm arasında sonuç farklılıkları olabilmektedir. Bunun en önemli sebebi toz numune içerisindeki tanelerin en-boy arasındaki bağıntısıdır. Lazerli ölçüm sistemleri eşdeğer küre prensibine dayalı malzeme kırılma indisi ve absorpsiyon kullanılarak yapılan değerlendirmelerdir. Mekanik elemelerde ise göz açıklığından geçebilen veya kalan malzemenin kütle üzerinden yüzdesel ifadesidir.

Çimentonun hidratasyonuna, mukavemet kazanmasına ve hatta dayanım kazanma hızına çimentonun tane boyu dağılımının etkisi özgül yüzeye göre daha yüksektir. Tane boyu dağılımı açısından çimento numunelerinin dar veya geniş tane boyu dağılımına sahip olması farklı yorumlanmaktadır. Ayrıca birlikte ve ayrı öğütme kaynaklı oluşan farklılıklar tane boyu dağılımı ve malzeme boşluk oranı ile ilişkilidir. Özellikle 3-32 mikron aralığındaki dağılım, mukavemeti etkileyen tane boyutu aralığıdır. Farin ve çimento öğütme kontrolüne ek olarak fabrikalarda ayrıştırımayı sağlayan seperatörlerin randımanının incelenmesi açısından kullanılan önemli bir parametredir.

6.4.6. Beyazlık

G tebliği ile piyasaya arz edilen Beyaz Portland Çimento (BPÇ)'sunun kalite kontrolü TS 21 standardı "Çimento - Beyaz portland çimentosu - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri" kapsamında yapılmaktadır. TS 21 standardına göre fiziksel ve kimyasal değerlendirmeler, TS EN 197-1:2012 standardı içerisinde CEM I sınıfı çimentoların değerlendirmeleri ile örtüşmektedir. Ek olarak üretilen ürünün beyazlık derecesi sınıflandırılmalıdır. Yüzdesel olarak yapılan bu beyazlık sınıflandırması en az % 70 ve en az % 85 olarak standart içerisinde ayrılmaktadır. Ülkemizde mevcut üretimlerde CEM I 52,5 R tipi çimentolara göre mekanik özellikler özelinde herhangi bir farklılık içermeyen BPÇ'ler daha çok görsel (mimari, dekoratif, sanat, dış cephe, vb.) amaçla kullanılmaktadır.

CEM II tipi çimentolar içerisinde kalker katkılı çimentolar beyaz olarak üretilmekte olup beyazlık değerleri için herhangi bir limit bulunmamaktadır.

Renk spektrofotometreleriyle ölçümler yapılmaktadır. Öncelikle ölçümde kullanılan cihazların kalibrasyonu sağlanmakta olup daha sonra ölçüm yapılacak numune cihaza okutulurken referansa göre mukayese yöntemiyle analiz sonucu belirlenmektedir. Bu ölçümlerde kullanılan formülasyonların çıkış noktası RGB (Red (Kırmızı), Green (Yeşil), Blue (Mavi)) sistemine dayanmaktadır. CIE RGB sistemi belirli bir koordinat düzleminde üç rengin köşelerini oluşturduğu bir üçgendir (CIE Renk Bileşenleri Diyagramı). 1931 yılında bu sistem ekstrapolasyon yöntemiyle CIE XYZ sistemine dönüştürülmüştür. İlerleyen dönemlerde ise Hunter L,a,b ve CIE L*a*b sistemleri bulunmuştur. Hunter L, a, b ve CIE L*a*b sistemleri, CIE XYZ sisteminin sırasıyla karekökü ve küp kökü olarak hesaplanmaktadır. CIE sistemine göre Y koordinatı % beyazlık değerini vermektedir. Bu ölçümleri yapan cihazlar sabit veya elle taşınabilir seçenekleriyle temin edilebilmektedir.

L= aydınlık veya karanlık

a=kırmızılık veya yeşillik

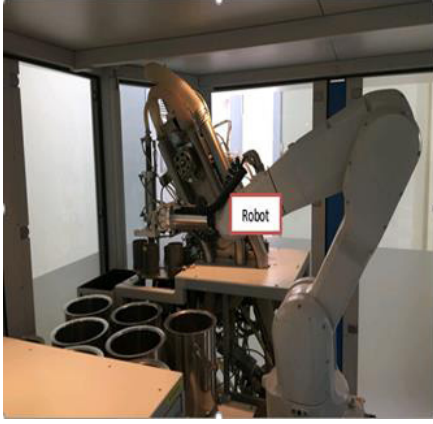
b=sarıklık veya mavilik

6.5 Sürekli Analizler (On-line analizörler / At-Line Analizörler - Laboratuvar Otomasyon Sistemleri)

6.5.1 Laboratuvar Otomasyon Sistemleri

Laboratuvar otomasyon sistemleri otomatik numune alma, numune hazırlama, analiz cihazı ve robot gibi ekipmanları içeren sistemlerdir. Sektörde sadece otomatik numune alma, numune alma-analiz etme, numune alma-analiz etme-proses müdahale etme gibi değişik konfigürasyonlarda tercih edilmektedir. Bu sistemler; üretim prosesinde, hammadde kırma-öğütme, siklonlar, döner fırınlar, çimento değirmenleri ve silolara entegre edilebilmektedir.

Laboratuvar tam otomasyon sistemlerinde; numune alınacak üniteye otomatik numune alıcı bulunmaktadır. İstenilen sıklıkta numune alıcıda biriktirme yapılmakta ve numune bir kapsül içerisinde pinomatik olarak laboratuvara sevk edilmektedir. Gelen numune otomasyon sisteminde giriş ünitesine döküldükten sonra robot kolu yardımı ile öğütücü prese verilmektedir. Preslenen tablet konveyör bant ve robot ile XRF cihazına gönderilmektedir. Sistem çıkan analiz sonuçlarına göre istenilen set değerlerini baz alarak besleme kantarları oranlarına müdahale etmektedir.



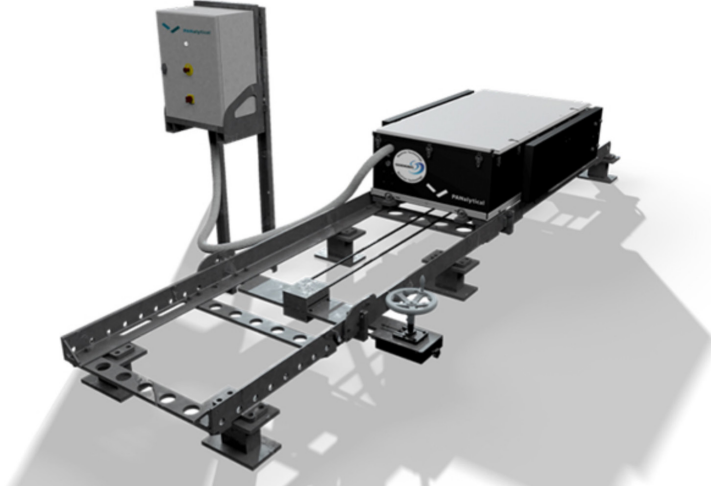
Şekil 41. Laboratuvar otomasyon sistemi

6.5.2 On Line Analizörler

On-line analizörler proseste bantlar üzerine yerleştirilerek altlarından geçen malzemenin analizini tayin ederler. Kırıcı çıkışları, Farin değirmeni girişleri ve klinker uygulamaları bulunmaktadır. Herhangi bir numune hazırlama işlemine gerek duymazlar. Bu cihazların yazılımları da expert sistemlere entegre olarak çalışarak analiz sonuçlarına göre belirlenen hedefler doğrultusunda besleme sistemlerine ve proses parametrelerine müdahale edebilmektedirler. Laboratuvar otomasyon sistemlerine göre ölçüm hassasiyetleri daha düşüktür. Çok sık analiz yapabilmeleri en büyük avantajlarıdır.



Şekil 42. Cross belt analizör



Şekil 43. Cross belt analizör (iç görüntüsü)

6.5.3 At-Line Analizörler

At-Line analizörler on line analizörler gibi sahaya kurulurlar. Otomatik numune alıcılar vasıtasıyla alınan numune sahada kurulu analiz odasına gelir ve burada otomatik olarak hazırlanır. Sahaya kurulan insansız bir laboratuvar olarak düşünülebilir. Analize alınan numunenin sonuçlarına göre yazılım yardımıyla belirlenen hedefler doğrultusunda besleme sistemlerine ve proses parametrelerine müdahale ederler. Farin değirmeni çıkışları ve klinker uygulamaları bulunmaktadır. Laboratuvar otomasyon sistemlerine göre ölçüm hassasiyetleri daha düşük on line analizörlere göre yüksektir. Analiz sıklıkları da Laboratuvar otomasyonuna göre daha yüksektir. Belli aralıklarla Laboratuvar tarafından doğrulanmaları gerekmektedir.



Şekil 44. Sahada ölçüm cihazı



Şekil 45. Laboratuvar ölçüm cihazı



Şekil 46. Laboratuvar ölçüm cihazı

6.6 Hidratasyon Isısı Tayin Yöntemleri

Çimentonun hidratasyonu esnasında ortaya çıkan ısı, özellikle düşük yüzey/hacim oranına sahip kütle betonlarında, betonun ısı iletiminin çok düşük olması nedeniyle yapı içinde yüksek sıcaklık artışlarına sebep olmaktadır. Beton yapının iç ve dış kısımları arasında farklı ısı dağılımları meydana gelmekte ve oluşan iç gerilmeler betonun çekme dayanımını aştığında beton çatlamaktadır. Sıcaklık yükselmesinin kontrolü için çimentoların hidratasyon ısısı belirlenmektedir. Düşük hidratasyon ısısına sahip çimentolar için standartlarda farklı limitler bulunmaktadır.

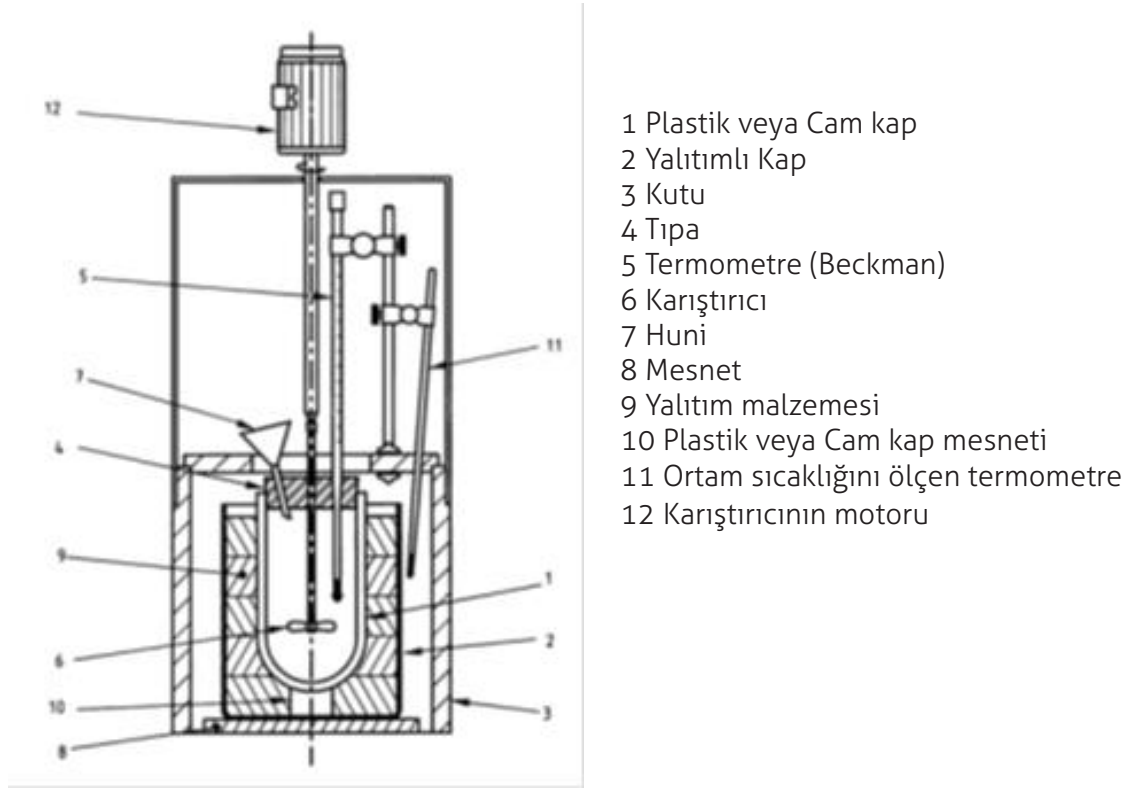
Hidratasyon ısısı 7 gün için TS EN 196-8 standardına göre veya 41 saat için TS EN 196-9 standardına göre belirlendiğinde, sonucun TS EN 197-1:2012 standardında LH (Low Heat) tip çimento için 270 J/g, TS EN 14216 ve TS EN 15743 standartlarında 220 J/g değerini aşmaması istenir. TS 13353 standardı, 7 gün/41

saatlik değerin tespiti için iki analiz standardı dışında izotermal analiz metodunun kullanımına da izin verir. Bu standarda göre 7 gün/41 saatlik değerin 52,5 cal/g'ı, TS EN 196-8 veya izotermal metotla tespit edilen 28 günlük değerin ise 70 cal/g'ı geçmemesi istenir.

6.6.1 TS EN 196-8 Çözelti Yöntemi ile Hidratasyon Isısı Tayini

Bu standart, çözelti yöntemi olarak da bilinen çözelti kalorimetresiyle çimentoğun hidratasyon ısısının tayini için uygulanacak deney yöntemini kapsamaktadır.

Bu yöntem, önceden belirlenen süreyle (örneğin, 7 gün), standart şartlar altında hidrate olmuş ve hidrate olmamış (kuru) çimentoğun ayrı ayrı olarak asit karışımı içerisindeki çözünme ısısının ölçümüne dayanır. Analizde su/çimento oranı: 0,40 alınmaktadır ve asit karışım çözeltisi olarak nitrik asit (HNO_3) ve hidroflorik asit (HF) karışımı kullanılmaktadır. Aşağıda gösterilen çözünme ısısı kalorimetre cihazı kullanılarak hidratasyon ısısı tayin edilmektedir (Şekil 47).



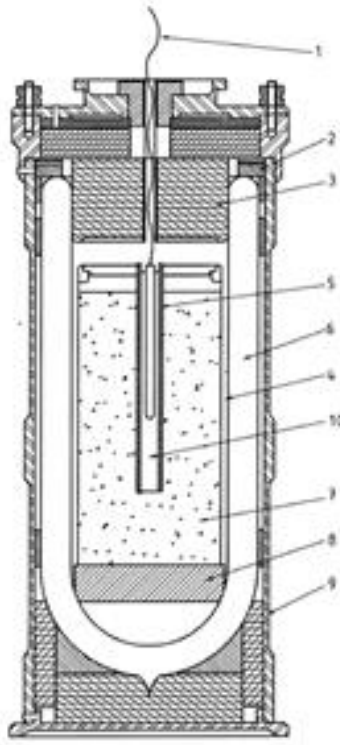
Şekil 47. Çözünme ısısı kalorimetre cihazı

Öncelikle ısı kapasite ve ısı kaybı katsayısının tayini için kalorimetre kalibre edilmelidir. Kızdırılmış çinko oksit asit karışımı içinde (HNO_3 -HF) çözülerek ve belirlenmiş aralıklarla kalorimetrenin sıcaklığı ölçülerek bu karakteristikler tayin edilir. Hidrate olmamış çimento kalorimetre cihazı kullanılarak aynı yöntemle çözünme ısısı tayini gerçekleştirilir. Viallerde hava almadan 20 °C 'de bekletilmiş (ör: 7 gün) hidrate çimento, hava ile teması mümkün olduğu kadar az olacak şekilde ezme ve azaltma işlemi yapılarak yalıtımlı bir kap içine alır. Homojene edilen hidrate çimento tartılır ve hidratasyon cihazı kullanılarak asit karışımında çözünme ısısı tayin edilir. Hidratasyon ısısı, her bir gram çimento için joule olarak ifade edilir ve her yaş (gün) için hidrate olmamış ve hidrate olmuş çimento çözünmesinin ısıları arasındaki fark olarak hesaplanır.

6.6.2 TS EN 196-9 Yarı Adyabatik Yöntem ile Hidratasyon Isısı Tayini

Bu standart, Langavant yöntemi olarak da bilinen yarı adyabatik kalorimetreyle çimentonun hidratasyon ısısının ölçüm yöntemini kapsar.

Yarı adyabatik yöntemde, hazırlanan harç numunesinde oluşan sıcaklık yükselmesi nedeni ile yayılan ısının miktarı, harcın hazırlanır hazırlanmaz bir kalorimetreye yerleştirilmesiyle tayin edilir (Şekil 48).



- 1 Platin dirençli termometre
- 2 Conta
- 3 Yalıtım Tıpası
- 4 Harç Kutusu
- 5 Termometre cebi
- 6 Dewar şişesi
- 7 Harç Numunesi
- 8 Lastik Disk
- 9 Rijit kasa
- 10 Yağ

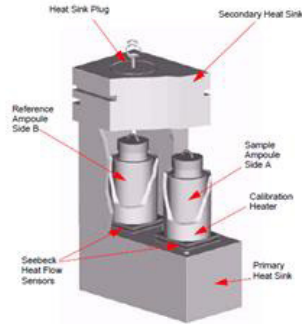
Şekil 48. Yarı adyabatik kalorimetre cihazı

Deney süresi boyunca kalorimetrede toplanan ısı ve ortamdaki atmosfere yayılan ısı kaybının toplamı çimentonun hidratasyon ısısına eşittir. Deneyde ilk birkaç gün süresince (41 saat) çimentonun hidratasyon ısısı sürekli olarak ölçülür. Harcın sıcaklık artışı bir referans kalorimetredeki inert bir numunenin sıcaklığı ile karşılaştırılır. Sıcaklık değişimleri kaydedilir ve hesap modeli kullanılarak hidratasyon ısısı tayin edilir.

6.6.3 İzotermal İletim Kalorimetresi

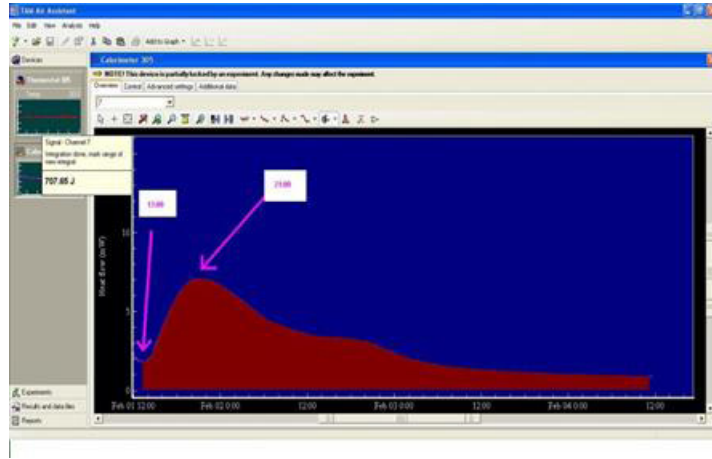
Test yöntemi, çimentonun su ile sabit sıcaklık koşullarında bir kalorimetre içerisinde karıştırılarak hidrasyon ısısının ölçülmesi sistemine dayanır.

İzotermal ısı iletim kalorimetresi, üzerine iki ısı akış sensörünün yerleştirildiği bir termostatik ısı emiciden oluşur (Şekil 49). Çimento, ısı akış sensörlerinden biri ile temas halinde olan ampul tutucuya yerleştirilmiş bir ampule konulur. Çimentonun ve inert referans malzemenin bulunduğu ampuller ısı akış sensörleriyle termostatik bir ısı emiciye termal olarak bağlanır. İzotermal kalorimetre cihazı Şekil 49'da detaylıca gösterilmiştir.



Şekil 49. İzotermal kalorimetre cihazı

Çimentonun su ile temasının başladığı andan talep edilen güne kadar geçen zamandaki ısıl değişimler kaydedilir. Çimento ve referansın ısı akış sensörlerinden gelen fark hidrasyon ısısının tespitinde kullanılır. Isı değişimi ile meydana gelen grafiğin alt alanı hesaplanarak hidrasyon ısısı bulunur (Şekil 50).



Şekil 50. Hidrasyon ısısı izotermal yöntem grafiği

Kaynakça

- Erdoğan, Turhan Y. (2004). Sorular ve Yanıtlarıyla Beton Malzemeleri. THBB
- Eroğlu, Ş. X Işınlı Spektrometresi ile Kimyasal Analiz. İstanbul Üniversitesi AVYS.
- Kılıçkaya, S. (1996) Temel Fizik. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları
- TS EN 196-1 Çimento deney metotları - Bölüm 1: Dayanım tayini
- TS EN 196-2 Çimento deney yöntemleri - Bölüm 2: Çimentonun kimyasal analizi
- TS EN 196-3 Çimento deney yöntemleri - Bölüm 3: Priz süreleri ve genleşme tayini
- TS EN 196-5 Çimento deney yöntemleri - Bölüm 5: Puzolanik çimentolarda puzolanik özellik deneyi
- TS EN 196-6 Çimento Deney Yöntemleri - Bölüm 6: İncelik Tayini
- TS EN 196-8 Çimento Deney Yöntemleri - Bölüm 8: Hidrasyon Isısı - Çözelti Yöntemi
- TS EN 196-9 Çimento Deney Yöntemleri - Bölüm 9: Hidrasyon Isısı - Yarı Adyabatik Yöntem
- Yeniboğanlı, A., Ertün, T. (2005). Çimentoda Yeni Standartlar ve Mineral Katkılar. TÜRKÇİMENTO-Ar-Ge Enstitüsü Yayınları

7. KALİTE KONTROL ANALİZLERİNİN İZLENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Kalite kontrol analizlerinin izlenmesi ve değerlendirilmesi kapsamında kalite planları, kalite performans kriterleri ve bu verilerin istatistiki olarak nasıl değerlendirileceği anlatılmıştır.

7.1. Kalite Planları

Çimento üretiminde nihai ürün kalitesi ve verimli bir proses yönetiminin en etkili anahtarı girdi, ara ürün ve nihai ürünlerdeki performans sürekliliğinin sağlanmasıdır. Hammadde ocakları veya dışarıdan temin edilen tüm bileşen malzemeler, proses parametreleri ve dolayısıyla çimento kalitesine etki etmektedir. Kalite düzenliliğinin sağlanması amacıyla çimento fabrikalarında belirlenmiş olan kalite planları dahilinde çalışmalar yürütülmektedir. Söz konusu kalite planları temelde üç ayrı kategoride uygulanmakta olup, plan dahilinde elde edilen verilerden yapılan istatistiki hesaplamalar neticesinde kalite düzenliliği takip edilmektedir.

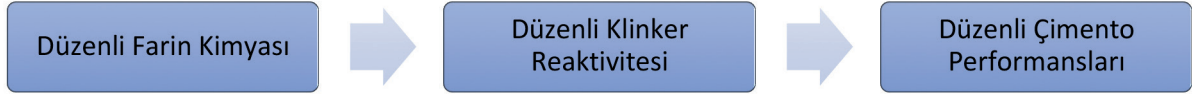
Kalite planları, her bir fabrikalarda farklı adlandırmalarla anılabilir. Genel olarak, 'Girdi Kalite Planı', 'Proses Kalite Planı' ve 'Nihai Ürün Kalite Planı' olarak sıralanabilmektedir. Kalite planlarında; incelenecek malzeme türü, numune alma noktaları, numune alma periyotları, analiz periyotları ve analiz parametreleri veya gerekli diğer bilgiler tanımlanmaktadır. Örneğin, kullanılacak olan deney metodu/standartı, deney ekipmanı, kayıtların saklanacağı yer gibi bilgiler de yer alabilir.

Kalite planları hakkında detaylı içeriklerden örnekler aşağıda sunulmuştur.

- 1. Girdi Kalite Planı:** Takip edilen malzemeler doğal hammaddeler (kalker, kil, demir cevheri, boksit, fedspat, marn, tras, alçı taşı, kömür vb.), kimyasal katkılar, kağıt torba, basınç dayanımı için çimento dökümlerinde kullanılan standart kum olarak sıralanabilir. Her bir malzemenin numune alım istasyonları örneğin patlatma delikleri, açık/kapalı stok sahaları, kırıcı besleme veya çıkış noktaları, ambar, katkı yağı tankeri olarak tanımlanmaktadır. Analiz sıklıkları, prosese etkileri göz önüne alınarak belirlenmekte ve gerekli durumlarda sıklaştırılması ilgili prosedürlerde yer almaktadır. Her bir malzemeye ait takip edilecek olan analiz parametreleri doğal hammaddeler için kimyasal analizler, yakıt parametreleri, kimyasal katkıda yoğunluk, pH ve gerekli görülmesi halinde FTIR cihazı ile içerik kontrolü, standart kum için elek analizi, rutubet ve SiO₂ içeriği, kraft torba için boyut ve baskı kontrolü, CE ve diğer işaretlemelerin kontrolü olarak sıralanabilir.
- 2. Proses Kalite Planı:** Proses kalite planı dahilinde direkt olarak prosese beslenen malzemeler tanımlanmaktadır. Genel olarak, kömür, farin, klinker ve çimento olarak sıralanabilir. Söz konusu malzemelerin analiz periyotları oldukça sıkı takip edilmekte olup fırına beslenen kömür için en az günde bir defa, farin, klinker ve çimento için saatte bir, iki saatte bir veya her vardiya olmak üzere planlanmaktadır. Planların oluşturulmasında fabrika yönetimi ve kalite birimi, üretim biriminden de fikir alarak ortak bir çalışma yürütmektedir. Ayrıca, farin numunesi, farin değirmeni çıkışında alınan farin numunesi, farin silosundan alınan fırın besleme numunesi ve bazı fabrikalarda ayrıca kalsinatörden alından siklon numunesi olarak üç ayrı numunede analiz edilmektedir. Ürünlerin kontrolü fabrika tarafından belirlenmiş olan hedef kartları veya teknik spesifikasyonlar çerçevesinde değerlendirilerek proses sürekliliğinin sağlanması amacıyla gerekli müdahaleler yapılmaktadır.
- 3. Son Ürün Kalite Planı:** Son ürün kalite planı kapsamında satışa sunulan çimento paketleme ünitesinden veya silodan alınarak analiz edilmektedir. Bunun yanın sıra, aynı plan dahilinde klinker numuneleri de klinker silosundan, sevkiyat silosundan veya açık stoktan alınarak takip edilmektedir. Çimento değirmenine beslenecek olan klinker proses yönetimi çerçevesinde proses kalite planında olduğu gibi oldukça sık periyotlarla takip edilmektedir. Çimento silolarından alınan nihai ürünler, TS EN 197-2 ürün belgelendirme kapsamında belirlenen periyotlarla analize alınmaktadır. Çimento numunelerinin TS EN 197-1:2012 standardı gerekliliklerini sağladığının kontrolü otokontrol deneyleri altında ürün belgelendirme kuruluşu ile paylaşılmaktadır ve yıl içerisinde 2 kez istatistiki uygunluk değerlendirmesine tabii tutulmaktadır. Çimento temel kalite parametreleri yanı sıra fabrikalarda kimyasal analizleri, yoğunluk, incelik gibi diğer parametrelerde önem arz etmektedir.

7.2. Kalite Performans Kriterleri

Çimento üretiminin kesintisiz bir üretim hattına sahip olması anlık veya saatlik yapılan analizlerin düzenliliğinin de incelenmesi gerekliliğini beraberinde getirmektedir. Çimento Kalite düzenliliği aşağıdaki şekilde özetlenebilir.



Bu kapsamda anahtar performans göstergeleri (Key Performance Indicators - KPI*) veya düzenlilik indeksleri olarak adlandırılan takip parametreleri kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan KPI parametreleri aşağıda özetlenmiştir.

- **Standart Sapma:** Düzenlilik indekslerinde en çok kullanılan metot standart sapma ile takip sistemidir. Bu yöntem ile Kireç doygunluk faktörü (LSF), klinker C_3S ve çimento basınç dayanımı vb. bir çok parametre takip edilebilmektedir. Kireç doygunluk faktörü (LSF) standart sapması klinker C_3S standart sapması, her fırında her gün aynı saatte alınan günlük örnekler yoluyla veya fabrikanın belirleyeceği saatlerdeki ölçüm sonuçlarının hesaplanması yoluyla belirlenir.
- **Varyasyon Katsayısı:** Aynı değişkenlere sahip olan iki veya daha fazla örnekleme üzerinde yapılan çalışmalarda değişkenliklerin karşılaştırılması için kullanılan ölçüm yöntemlerinden biridir.

Çimento basınç dayanımı standart sapma ve varyasyon katsayısı (CV) ile hedef değerlere örnekler Tablo 9'da verildiği gibidir.

Tablo 9. Hedef değerler

	Standart sapma (σ)
1 Günlük Basınç Dayanımı	< 1,8
2 Günlük Basınç Dayanımı	< 2,0
7 Günlük Basınç Dayanımı	< 2,5
28 Günlük Basınç Dayanımı	< 2,5

	CV
2 Günlük Basınç Dayanımı	< % 7
28 Günlük Basınç Dayanımı	< % 4

Farin LSF standart sapması genellikle 1,5 olarak hedeflenmektedir.

$$\text{Aylık Standart Sapma } (\sigma) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^s (X_i - \bar{X})^2}{s - 1}}$$

X_i : Her bir numuneye ait değer
 \bar{X} : Ortalama değer (Ör. aylık)
 s : Numune sayısı

$$\text{Yıllık Standart Sapma } (sd) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m [\sigma_i * s_i]}{\sum_{i=1}^m s_i}}$$

σ_i : Her bir aya ait standart sapma değeri
 s_i : Her bir aya ait numune sayısı
 m : Ay sayısı (Ör. 12)

$$\text{Tüm Fırınlara ait Yıllık Standart Sapma } (sd_{kl}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k [sd_i * s_i]}{\sum_{i=1}^k s_i}}$$

sd_i : Her bir fırına ait yıllık standart sapma değeri
 s_i : Her bir fırına ait numune sayısı
 k : Fırın sayısı (Ör. 2)

İstenen ürün kalitesine ve proses performanslarına göre hedeflenen düzenlilik indeksleri işletmeler tarafından belirlenerek, bu kriterlere göre performanslar takip edilmelidir.

Fırın Besleme C_3S Düzenlilik İndeksi: Farin silosundan fırına beslenen malzeme içeriğinde henüz C_3S olmamasına rağmen elde edilecek klinkeri ön görmek amacıyla teorik olarak hedeflenen C_3S miktarının fiili C_3S ile farkından yola çıkarak hesaplanır.

$$\text{Fırın Besleme } C_3S \text{ Düzenlilik İndeksi} = \frac{\sum (C_3S^{\text{ölçüm}} - C_3S^{\text{hedef}})^2}{\text{ölçüm sayısı}}$$

Klinker C_3S Düzenlilik İndeksi: Klinkerde Alit (C_3S : $3CaO.SiO_2$) mineralinin düzenliliğin takibi amacıyla kullanılmaktadır. Hedeflenen C_3S miktarının fiili C_3S ile farkından yola çıkarak hesaplanır.

$$\text{Klinker } C_3S \text{ Düzenlilik İndeksi} = \frac{\sum (C_3S^{\text{ölçüm}} - C_3S^{\text{hedef}})^2}{\text{ölçüm sayısı}}$$

Klinkerde SO_3 Düzenlilik İndeksi: Klinkerde % SO_3 içeriğinin düzenliği takip edilmektedir.

$$SO_3 \text{ Düzenlilik İndeksi} = \frac{\sigma_{SO_3}}{1 + \text{aylık ortalama } SO_3} * 100$$

Klinkerde Serbest Kireç Varyasyon Katsayısı: Tüm fırınlar için klinkerdeki serbest kireç oranının standart sapması, her fırının belirli bir periyot süresince klinkerin (ana ürün tipi) üretilen miktarı ile ağırlıklandırılan klinkerdeki serbest kirecin yüzdesinin standart sapması ortalamasıdır.

Klinkerde Serbest Kireç Düzenlilik İndeksi: Serbest kireç düzenlilik indeksi, yanma koşullarının stabilitesini karakterize eden ana göstergedir. Çok kararlı yanma koşullarında, serbest kirecin standart sapması gerçekleşen ortalamanın mutlak değerinin % 20'sini aşmaması önerilir.

Tablo 10. Endüstriyel referans sınıf göstergeler

Malzeme	Parametre	Hedef
Fırın besleme	LSF - standart sapma	$\leq 1,0$
Klinker	LSF - standart sapma	$\leq 1,0$
	C_3S - standart sapma	$\leq 1,0$
	C3A - standart sapma	$\leq 0,3$
	S/A - standart sapma	$\leq 0,1$
	2 gün basınç dayanımı - standart sapma	$CV < 7 \% (CV = st.sap./\bar{X})$
	28 gün basınç dayanımı - standart sapma	$CV < 4 \% (CV = st. sap./\bar{X})$
Çimento	2 gün basınç dayanımı - standart sapma	$CV < 7 \% (CV = st. sap./\bar{X})$
	28 gün basınç dayanımı - standart sapma	$CV < 4 \% (CV = st. sap./\bar{X})$
	SO_3 - standart sapma	st. sap. $< 0,1\%$
	Priz başlangıç süresi - standart sapma	st. sap. < 10 min.
	Özgül yüzey (Blaine) - standart sapma	st. sap. < 100 cm ² /g
	Normal kıvam - standart sapma	St. sap. $< 0,1\%$

* Tablodaki değerler Uluslararası firmaların "En iyi uygulamaları" ndan derlenmiştir.

7.3. Verilerin Değerlendirilmesi

Sonuçların güvenilirliğine bağlı olarak ölçüm sonuçlarının doğru değerlendirilmesi mümkündür. Aynı büyüklük için yapılan her ölçümde ölçülen büyüklükler farklılık göstermektedir. Her ölçüm sonucunda elde edilen sayı mutlaka belli bir şüphe içerir. Bu bakımdan analiz sonuçları verilirken ölçülen veya hesaplanan değerlerin belirsizliği verilmelidir.

Ölçüm belirsizliği, ölçülen büyüklüğe mantıklı şekilde atfedilebilecek bütün değerlerin dağılımını karakterize eden ve ölçüm sonucuyla ilişkili olan bir parametre olarak tanımlanmaktadır.

Aritmetik Ortalama:

Tüm verilerin toplanması ve bu toplamın veri sayısına bölünmesi ile elde edilen bir sayıdır. Aritmetik ortalama bir merkezi eğilim ölçüsüdür.

Standart Sapma:

Bir veri grubunda bulunan sayılan birbirine olan yakınlığını ve uyumunu ölçen yöntem standart sapma denir. Veri grubundaki sayıların aritmetik ortalamaya göre nasıl bir yayılım gösterdiğini anlamamızı sağlar.

Medyan (Ortanca):

Veriler sıraya konulduktan sonra tam ortaya düşen (yani verileri tam ortadan iki eşit parçaya bölen) değer medyan denir. Bir veri grubunu tam ortadan ikiye ayıran değerdir.

Laboratuvarda işe yeni başlayan personelinin performansını, laboratuvarda yapılmış olan analizlerin sonuçlarını değerlendirmek için birçok zaman istatistik kullanılır. İstatistiksel analizler sonucunda değerlendirmeler yapılarak, personeline ilgili deneyi yapabileceği konusunda yetki verebilir veya yapılan analizlerin doğruluğu konusunda bir karara varabilir.

Laboratuvarlarda numune üzerinde yapılan tekrar analizlerin sonuçlarında farklılıklar oluşabilmektedir. Bu farklar analizler sırasında meydana gelen rastgele ve sistematik hatalar sebebi ile oluşmaktadır.

Laboratuvarda yapılan testlerin, farklı personellerin veya çok sayıdaki analizlerin değerlendirilmesinin yapılması için istatistiksel olarak farklı testler ve teknikler bulunmaktadır.

7.3.1. Ortalamanın doğru değer ile karşılaştırılması

Yapılan bir çalışma sonucunda elde edilen sonuçların ortalamasının alınarak doğru değer ile karşılaştırılması bilinen en yaygın karşılaştırma yöntemlerinden biridir. Çalışma sonucunda bulunan ortalama (\bar{x}) ile doğru değer arasındaki fark (μ), seçilen bir güven seviyesi (genellikle % 95 güven aralığı kullanılmaktadır) ile serbestlik derecesi (n) ve standart sapma (s) ile karşılaştırılmaktadır.

Bu karşılaştırma için aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır:

$$x - \mu = \pm \frac{txs}{\sqrt{n}}$$

Yukarıdaki eşitlikte kullanılan "t-değeri" t-dağılım tablosundan alınmaktadır. En az 5–6 tekrar ile elde edilen analiz sonuçlarının ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanır ve eşitlikte yerine konularak hesaplama yapılır. Burada, ortalama ve doğru değer arasındaki farkın eşitliğin sağından daha küçük olması istenmektedir. Böylece yapılan analizlerde sistematik bir hata olmadığı kabul edilmektedir.

Çimento içerisindeki sülfat tayini için işletme içi metot geliştirilmiştir. Bu metodun sistematik hata içerip içermediğinin kontrol edilebilmesi için sülfat değeri (% 2,85) bilinen bir çimento numunesi kullanılarak 5 farklı sülfat analizi gerçekleştirilmiştir.

Örnek:

Analiz sonuçları: 2,50 ; 3,00 ; 2,80; 2,75 ; 2,68

Ortalama (\bar{x}): 2,75

Standart sapma (s): 0,2

Değer (μ):

t: 2,78 (% 95 güven aralığı ve serbestlik derecesi 4 olarak "t tablosu" değeri)

n: 5

$$2,85 - 2,75 = \pm \frac{2,78 \times 0,2}{\sqrt{5}}$$

0,10 = ± 0,25

Analiz sonuçlarının ortalama değeri ve bilinen değer arasındaki farkın eşitliğin sağ tarafından küçük olması nedeni ile işletme içi metotta sistematik hata bulunmadığı tespit edilmiştir.

7.3.2. İki kesinliğin karşılaştırılması, f-testi

İşe yeni alınacak bir personelin işe alınması veya yeni başlamış bir personelin herhangi bir analizde yetkilendirilmesi için performansının değerlendirilmesi amacı ile f testi kullanılabilir. Bu test yönteminde, varyanslar karşılaştırılmaktadır.

$$f\text{-test: } \frac{s_1^2}{s_2^2} ; s_1 > s_2$$

s_1 ve s_2 = standart sapma değerleri (personel-personel veya personel-metot)

Yukarıdaki eşitlik ile ilgili olarak analizler "f-tablosundan" bulunan değerler ile karşılaştırılır. Bulunan değer tablo değerinden küçük ise personelin bu deneyi başarı ile yaptığı kabul edilir.

7.3.3. Cochran testi (C testi)

Analizcilerin değerlendirilmesi için kullanılacak bir diğer yöntem Cochran testidir. Bu yöntemin kullanılabilmesi için analizcilerin aynı metot ile yaptıkları analiz sonuçlarına ihtiyaç duyulmaktadır ve analizlerin neticesinde elde edilen varyanslar karşılaştırılmaktadır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen en büyük standart sapmanın varyansı, diğer standart varyansların toplamına bölünerek C değeri hesaplanır. Cochran testi tablosundan kritik değer ile karşılaştırılır, eğer C değeri C kritik değerinden küçük ise analizcinin diğer analizcilerden performans olarak farkı yoktur, fakat değer büyük çıkarsa performans açısından önemli bir fark vardır denir. Cochran testi, analizcilerin performanslarının değerlendirilmesinin yanı sıra metotların veya laboratuvarların değerlendirilmelerinde de kullanılabilir.

Örnek:

Aynı numune üzerinde aynı analiz metodu ile yapılan çalışmalar neticesinde bulunan standart sapmalar, 0,135 ; 0,162 ; 0,191 ; 0,211 ; 0,481'dir (6 deney tekrarı ile).

$$C = \frac{0,481^2}{(0,315^2 + 0,162^2 + 0,191^2 + 0,211^2 + 0,481^2)} = 0,649$$

5 farklı laboratuvar ve 6 deney tekrarı ile C kritik değeri 0,506'dır.

Bu durumda 5 nolu laboratuvarın performansı diğer laboratuvarlardan farklıdır.

7.3.4. Validasyon

Bir ölçüm metodunun deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen objektif deliller ile doğruluğunun gösterilmesidir. 3 ayrı şekilde yapılabilir.

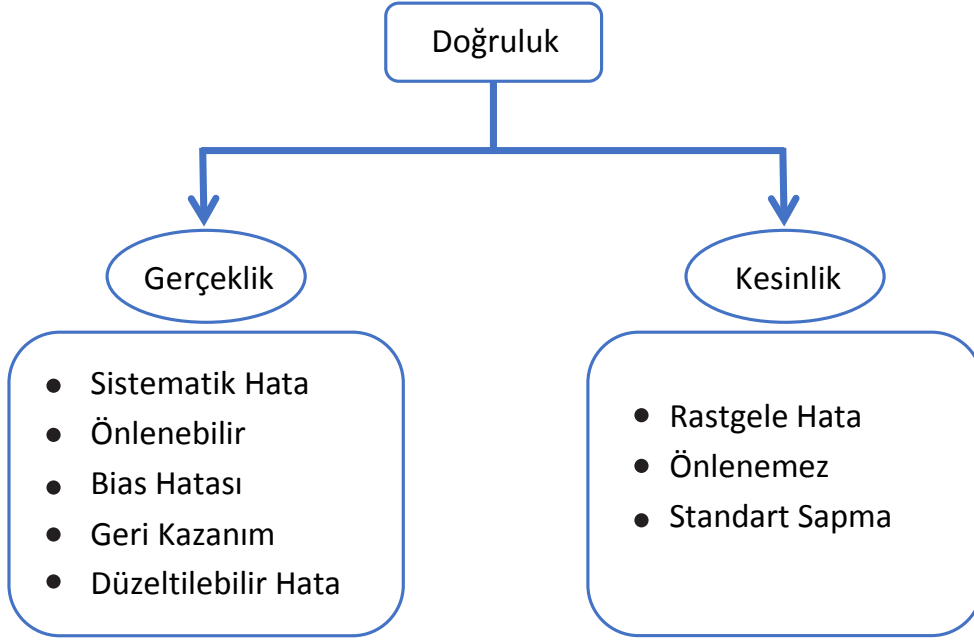
1. Tam validasyon
bütün performans parametreleri incelenmesi ile.
2. Kısmi validasyon
Performans parametrelerinden bazıları incelenmesi ile.
3. Konfirmasyon

Daha önceden valide edilmiş standart metotlar için kullanılmaktadır. yeniden geçerli kılınmasına gerek yoktur.

Kantitatif analitik metotlarla ilgili olarak yapılacak olan metot validasyon çalışmalarında aşağıdaki performans özelliklerinden bazılarını veya tamamını test edilir.

7.3.4.1. Doğruluk (Accuracy)

Bir sonucun gerçek veya gerçek olduğu kabul edilen değere ne kadar yaklaştığının ölçütüdür.



Şekil 51. Doğruluk bileşenleri

7.3.4.2. Kesinlik (Precision)

Uzlaşılan koşullar altında bağımsız deney sonuçları arasındaki yakınlık derecesi olarak ifade edilmektedir. Kesinlik sadece rastgele hataların dağılımına bağlıdır, doğru değere ya da referans değere bağlı değildir.

• Tekraredilebilirlik (Repeatability)

Aynı malzeme üzerinde, aynı test metodu ile aynı laboratuvarında aynı donanımın kullanılması ile aynı kişinin kısa zaman içerisinde deneyleri yapması sonucunda elde edilen test sonuçlarının arasındaki kesinliktir.

Örneğin; TS ISO 1928 standardına göre yapılan kömürde kalori analizi için tekraredilebilirlik limiti havada kuru üst kalori için 120 J/g (yaklaşık 29 cal/g) dir. Bu durumda aynı laboratuvarında aynı numune ile yapılan analizler arasında maksimum fark 29 cal/g olabilir. Yani laboratuvar ilk analiz sonucu 6000 cal/g olarak bulduysa ikinci analizde de 6029 ile 5971 cal/g arasında bir sonuç bulmalıdır. Bu aralıkta çıkmayan sonuçlar için analizler tekraredilir.

• Tekrarüretilebilirlik (Reproducibility)

Aynı malzeme üzerinde aynı test metodu ile farklı laboratuvarların, farklı kişilerin farklı test cihazları kullanarak elde ettiği test sonuçlarının arasındaki kesinliktir.

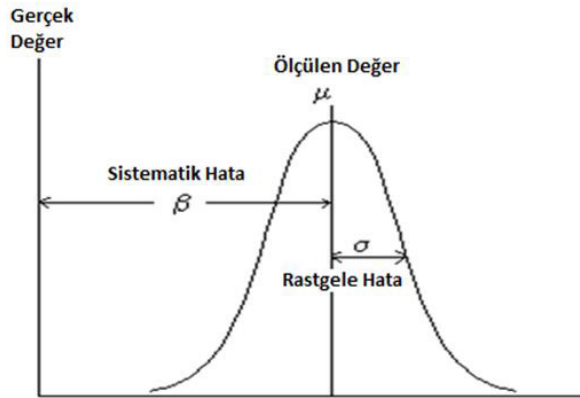
Örneğin; Yine TS ISO 1928 standardına göre yapılan kömürde kalori analizi için tekrarüretilebilirlik limiti havada kuru üst kalori için 300 J/g (yaklaşık 72 cal/g) olarak belirtilmiştir. Bu durumda farklı laboratuvarında aynı numune ile yapılan analizler arasında maksimum fark 72 cal/g olabilir. A laboratuvarı analiz sonucunu 6000 cal/g bulduysa B laboratuvarı aynı numune için analiz sonucunu 6072 ile 5928 cal/g aralığında bulmalıdır.



Şekil 52. Kesinlik ve Doğruluğun görsel olarak anlatılması

7.3.4.3 Gerçeklik (Trueness)

Geniş bir seri ölçümünden elde edilen ortalama değer in gerçek veya gerçek olduğu kabul edilen değere ne kadar yaklaştığının ölçütüdür. Sistematik hatayı değerlendirir.

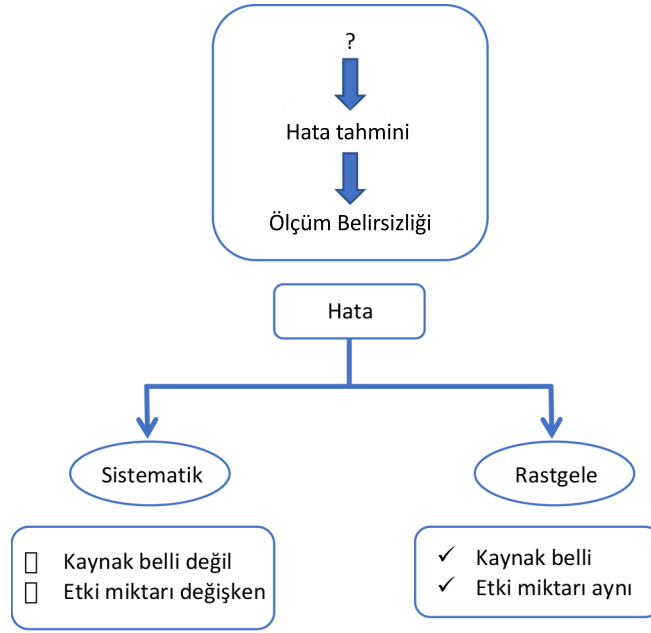


Şekil 53. Kesinlik ve Doğruluğun görsel olarak anlatılması

7.3.4.4 Hata

Deney sonuçlarından bulunan değer ile kabul edilen bir referans arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır.

$$\begin{aligned} \text{HATA} &= \text{Ölçüm sonucu} - \text{Gerçek değer} \\ \text{Gerçek değer} &= \text{Ölçüm sonucu} \pm \text{HATA} \end{aligned}$$



Şekil 54. Hata bileşenleri

7.3.4.4.1 Rastgele Hata (Tip A)

- Rastgele hatalar, ölçüme etki eden tesirlerin tesadüfen meydana gelmesine bağlıdır,
- Rastgele hatalar ölçülemez, miktar ve büyüklüğü tespit edilemez,
- Rastgele hataların dağılımı eşit değildir,
- Rastgele hatalar için, tekrarlanabilirlik ölçümleri sayesinde yaklaşık bir değer bulunabilir.

Rastgele hataların kaynakları:

- Ölçme Parçası,
- Çevre Şartları (sıcaklık, nem, hava basıncı, ışık, elektromanyetik alanlar),
- Yükleme sistemlerindeki sürtünme ve aşınmalar,
- Ölçüm cihazı (yaşlanma, çalışma geriliminin değişimi, çevre şartları),
- Ölçümü yapan (yorgunluk, dış tesirlerden etkilenme).

7.3.4.4.2 Sistemik Hata (Tip B)

Tahmin yöntemi:

- Laboratuvarlar arası karşılaştırma,
- Kalibrasyon,
- Aynı numunede farklı metotlar,
- Etkenlerin tek tek analiz edilmesi.

7.3.4.5 Doğrusallık (Linearity)

Kantitatif analizlerin farklı konsantrasyonlara sahip olan analitler kullanılarak kabul edilebilir ölçüm belirsizlikleri ile bir çalışma aralığı belirlenerek bu konsantrasyonlar ile bir fonksiyon ifadesi elde edilir. Ölçümler doğrusal ilişkinin devam ettiği konsantrasyon aralığında yapılabilir.

7.3.4.6 Dedeksiyon (Tespit) Limiti (Detection Limit; Limit of Detection)

Numune de analiz ile elde edilen en alt miktar ya da konsantrasyon olarak adlandırılmaktadır.

pH, redoks potansiyeli gibi fiziksel parametrelere tespit limiti uygulanmaması nedeni ile tespit çalışmaları gerçekleştirilmez.

3 farklı şekilde tespit limiti hesaplanabilir:

- Kör örnekleri sonuçlarının standart sapmaları üzerinden,
- Metodun standart sapmasından,
- Gürültü (background üzerinden).

a. Kör örneklerin sonuçlarının standart sapmaları üzerinden aşağıdaki formülle hesaplanır;

$$X_{LD} = 3 * S_o + X_{kör}$$

S_o = kör örneklerin sonuçlarının standart sapmaları

$X_{kör}$ = kör örneklerin ortalaması

Yukarıdaki eşitlik eğer analiz sonuçlarından körün çıkartılması temeline dayanıyorsa $X_{kör}$ eşitliğe konulmamalıdır.

b. Metodun standart sapması üzerinden hesaplamada lineer kalibrasyon eğrisinin değerleri kullanılarak aşağıdaki formülle tespit limiti hesaplanır.

$$X_{LD} = 4 * S_{xo}$$

$$S_{xo} = S_y / b$$

$$S_y = \sqrt{\sum (y_i - y'_i)^2 / (N - 2)}$$

S_{xo} = proses veya metot standart sapması

S_y = residual standart sapma

y'_i = eğrinin formülünde "x" değerinin yerine konulduğu zaman elde edilen "y" değeri (varsayılan "y" değeri)

c. Tespit limiti hesabındaki 3. yöntem sinyal/gürültü oranı üzerinden hesaplamadır. Burada, hazırlanan en düşük konsantrasyondaki "spike örneğinin" sinyal/gürültü (S/N) oranı bulunur. Kullanılan "spike konsantrasyonu" (C_{spk}) bu orana bölünerek 3 katı alınır.

$$X_{LD} = (C_{spk} / C_{S/N}) * 3$$

7.3.4.6.1 Tayin Limiti (Limit of Quantification)

Analitin analiz edilebilen minimum konsantrasyonuna tayin limiti adı verilir (türklab rehber, kimyasal analizlerde metot validasyonu ve verifikasyonu).

$$X_{LQ} = 10 * S_o + X_{kör}$$

S_o = kör örneklerin sonuçlarının standart sapmaları

$X_{kör}$ = kör örneklerin ortalaması

7.3.4.7 Sağlamlık (Robustness)

Laboratuvarın kendilerinden kaynaklanan bazı küçük sapmaların ve bu küçük sapmaların analizlere olan etkilerinin araştırılmasıdır. Analizleri etkileyen faktörlerden bazıları:

- Örnek bileşimi,
- Üretim tarihi farklı kimyasallar,
- pH
- Ekstraksiyon süresi,
- Sıcaklık,
- Basınç,
- Akış hızı,
- Uçuculuk,
- Kolon sıcaklığı v.b.

Faktörlerin tanımlanmasının ardından her bir faktörde bazı küçük değişiklikler yapılır. Yapılan bu küçük değişikliklerin analiz üzerinde olan etkileri az ise metodun sağlam olduğu kabul edilir.

7.3.4.8 Seçicilik (Selectivity)

Seçicilik, metodun aranan bir analitin diğer analitlerden ayırt edebilme yeteneğine denilmektedir.

Seçiciliğin belirlenebilmesi için kör numune ve aranan analit eklenerek girişim oluşturup oluşturmadığı incelenir.

7.3.5 Ölçüm Belirsizliği

Ölçüm belirsizliği, "değerlerin, ölçülen büyüklük ile ilişkilendirilebilecek dağılımını tanımlayan, ölçüm sonucu ile ilgili bir parametredir"

Tüm ölçümler belirli bir hatadan etkilenir. Ölçüm belirsizliği, bize ölçüm hatasının ne kadar büyük olabileceği hakkında bilgi verir. Bu nedenle ölçüm belirsizliği, raporlanan sonucun önemli bir parçasıdır.

Ölçümleri etkileyen ve doğru değerden sapmalarına neden olan bazı kaynaklar bulunmaktadır. Ölçüm belirsizliğini etki eden kaynaklar:

1. Numune Alma (Sampling)

İşletme içinde veya sahadan numune alımı için tanımlanmış numune alma prosedürü farklı numunelerin alınması veya örnekleme için potansiyel bias analiz sonuçlarında etki edebilmektedir.

2. Saklama Koşulları (Storage Conditions)

Numuneler analizlere başlamadan önce saklanıyorsa, bu saklama işlemi analiz sonuçlarını etki edebilmektedir.

3. Enstrümental Etkileri (Instrument Effects)

Analitik terazinin kesinlik değerinin sınırlı olması, sıcaklık kontrol ünitesinden dolayı tanımlanmış olan sıcaklık değerinde salınım gerçekleşmesi ve buna benzer etkilerden dolayı analiz sonuçlarına direkt etki edebilmektedir.

4. Kullanılan Kimyasalların Saflıkları (Reagent Purity)

Kullanılan çözeltilerin konsantrasyon değerleri hiçbir zaman tam olarak bilinmemektedir çünkü prosedüründe bazı belirsizlikler bulunabilmektedir, birçok organik boyar maddeler % 100 saf değildir bünyelerinde izomerlerini veya inorganik tuzlar bulundurabilirler.

5. Ölçüm Koşulları (Measurement Conditions)

Analizin yapıldığı ölçüm koşullarının analizleri etkileyebileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Örneğin cam malzemelerin kalibrasyonlarının yapıldığı sıcaklık ile kullanıldıkları sıcaklıklar arasında fark olması ölçüm belirsizliğini etkileyebileceği unutulmamalıdır. Yine aynı şekilde neme duyarlı malzemeler çalışılırken neme dikkat edilmesi önem arz etmektedir.

6. Numune Etkisi (Sample Effects)

Analitin bulunduğu matriksten geri kazanılması veya kullanılan analiz cihazının özellikleri nedeni ile etkilenebileceği, Numune içerisinde bulunan analitin stabilliğinin, ortamın sıcaklığı ile veya ışık etkileri dolayısı ile etkilenebileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

7. Sayısal Etkiler (Computational Effects)

Kullanılan kalibrasyon modelinin yanlış seçilmesi sonucu kalibrasyon eğrisinin uyumu düşük olacaktır ya da ölçüm belirsizliğine etkisi büyük olacaktır. Örneğin, eğri olarak seçilmesi gereken bir kalibrasyon eğrisi yerine lineer kalibrasyon eğrisinin seçilmesi gibi...

8. Kör Düzeltmesi (Blank Correction)

Analizlerde yapılan kör düzeltmesi sırasında hem körün değerinden hem de kör düzeltmesinin ölçüm belirsizliği olabilmektedir. Özellikle eser elementlerin analizlerinde bu konu çok önemlidir.

9. Kullanıcı Etkisi

Personelin metreyi veya bir skalayı yüksek veya düşük okuma ihtimali bulunmaktadır. Ayrıca, metodun yanlış uygulanması ya da yorumlanması gibi ihtimaller de bulunmaktadır.

7.3.5.1. Ölçüm Belirsizliğinin Hesaplanması

Ölçüm belirsizliğinin hesaplanabilmesi için yapılması gereken bazı işlemler bulunmaktadır. Bu işlemler:

1. Ölçümü gerçekleştirecek olan büyüklüğün tanımlanmalıdır,
2. Ölçümü yapılacak olan büyüklüğün belirlenmesinden sonra bu ölçümü etkileyebilecek belirsizlik kaynaklarının belirlenmelidir, Ölçümü etkileyebilecek olan parametreler:
Personel,
Çevre,
Metot,
Cihaz,
Örnekleme, vb...
3. Standart belirsizlerin hesaplanması,
Ölçümü etkileyen her bir parametrenin belirsizliği standart belirsizlik olarak hesaplanır ve $u(x)$ olarak gösterilmektedir.

Standart belirsizlikler iki farklı hesaplama yöntemi ile belirlenebilmektedir.

- i. Tip A: istatistiksel hesaplama ile değerlendirilen grup, standart sapma olarak nitelendirilir. Tekrarlı ölçümlerde tespit edilen analiz sonuçları rastgele hata nedeni ile küçükte olsa farklılık göstermektedirler. Analiz sonuçlarının ortalamadan göstermiş oldukları farklılıkların dağılımı belirsizliği vermektedir. Dağılımın fazla olması belirsizliğin büyümesine neden olmaktadır. Standart belirsizlik ortalamasının standart sapmasına eşittir.

$$U(x) = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

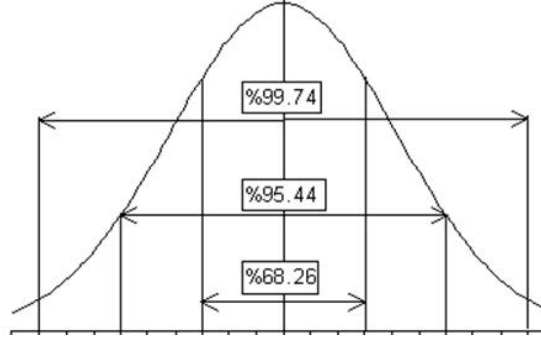
- ii. Tip B: istatistiksel olmayan yöntemlerle değerlendirilen grup, standart sapmaya yakın olduğu düşünülen u_j olarak nitelendirilir. Tip B belirsizlik için daha önceden hesaplanan ve verilen bir belirsizlik değeri kullanıldığı için kullanıcı standart belirsizliğe dönüştürerek kullanır. Bu dönüşümü yapmak için hangi dağılım ile dönüştürüleceğine karar vererek dağılım özelliğine göre dönüşümü gerçekleştirir. Tip B belirsizlik dönüşümlerinde 3 farklı dönüşüm modeli kullanılmaktadır:

- **Normal dağılım**

Belirsizlik belli bir güven aralığında verildiğinde kullanılır ve belirsizlik aşağıdaki formül ile bulunmuştur:

$$U(x) = \frac{t x s}{\sqrt{n}}$$

t değeri belli güven aralıklarında belli değerler almaktadır, buradaki güven aralığı % 95 ise t değeri 1.96'dır.



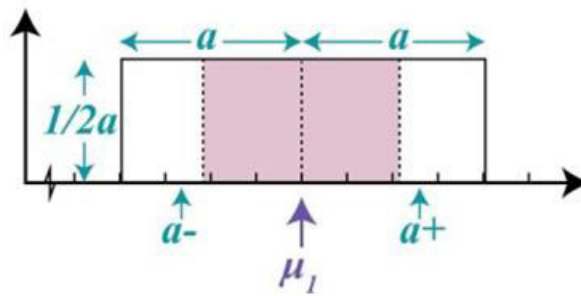
Şekil 55. Normal dağılım grafiksel gösterimi

- **Dikdörtgen dağılım**

Hesaplanan belirsizlik değeri herhangi bir güven aralığı verilmeden verilmiş ise standart belirsizlik

$$U(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

olarak bulunur.



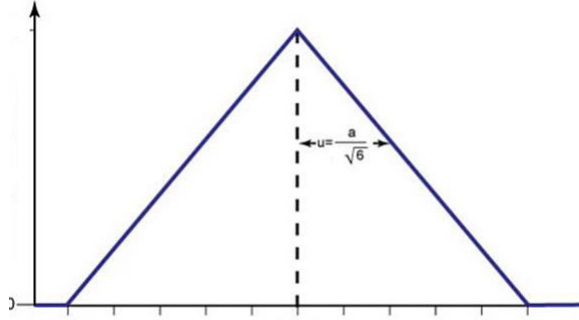
Şekil 56. Dikdörtgen dağılım grafiksel gösterimi

• Üçgen dağılım

Değerler ortalama değere yakın olduklarında veya uç noktalarda olma olasılıkları az olduğunda dağılım üçgen dağılıma uyar ve standart belirsizlik

$$U(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

olarak bulunur.



Şekil 57. Üçgen dağılım grafiksel gösterimi

4. Birleşik belirsizliğin hesaplanması,
Ölçümün belirsizliğini etkilediğini düşünülen bütün parametrelerin standart belirsizliklerinin hesaplanmasından sonra birleştirilmiş belirsizlik $u(y)$ aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$u(y) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots}$$

5. Genişletilmiş belirsizliğin hesaplanması gerekmektedir.
Birleşik belirsizliğin bulunmasının ardından son olarak genişletilmiş belirsizlik değeri hesaplanır.
 $U(y) = k * u(y)$
Güven aralıklarına göre genişletilmiş belirsizlik çarpanı değişmektedir.
% 95 güven aralığı için $k = 2$
% 99 güven aralığı için $k = 3$ olarak alınır.

Kaynakça

- Çevre Laboratuvarlarında Ölçüm Belirsizliği Hesaplamaları için El Kitabı. (2013).
Eurochem CITAC Guide CG 4. (2012). Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Third Edition
Eurochem CITAC Guide. (2016). Guide to Quality in Analytical Chemistry, An aid to Accreditation .Third Edition .
Gündüz. T. Kimyacılar için İstatistik.
Güngör. M. (2008). Klinik biyokimyada ölçüm belirsizliği. İstanbul.
Sadikhov, E., Kangı, R., Sevilay U., Ölçüm Belirsizliği, Ulusal Metroloji Enstitüsü, UME 95-014
ISO/TS 13530: 2009 Water quality -- Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis
Türklab rehber, Kimyasal Analizlerde Metot Validasyonu Ve Verifikasyonu
ISO 5725-1 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions

8. KALİTEDE GÜVENCE

8.1. Genel Metroloji ve Kalibrasyon

Çimento fabrikalarında ve kalite kontrol laboratuvarlarında, kalite kontrol faaliyetleri için farklı tipte birçok terazi, kantar, etüv, fırın, basma test makinesi, kür dolabı gibi cihaz ve ekipman kullanılmaktadır. Bu tarz cihazların doğru ve tekrarlanabilir çalışıp çalışmadığı kalibrasyon ve doğrulama çalışmaları ile kontrol edilebilmektedir.

8.1.1 Metroloji

Metroloji, metreden türetilmiş anlamı taşımaktadır, ölçme bilimidir. Ölçü ve ölçüm metotları ile ilgilenen bu bilim sahasıdır. Uluslararası Temel Birimlerin (SI) tarif ve tanımını yapar.

Metrolojinin faaliyet alanları;

- Bilimsel Metroloji

Ulusal sığata sahip birincil seviyede laboratuvarları olan kuruluşların etkinliğidir (Tübitak UME). Ulusal düzeyde düşünöldüğünde izlenebilirlik zincirinin en üst noktasıdır.

- Yasal (Legal) Metroloji

Koşulları yasal mevzuatlarla belirlenmiş konularda faaliyet gösteren metroloji sınıfıdır. Yasal metroloji çalışmalarını T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı yürütür. Ticari alışverişlerde satıcı ve alıcının yanlış ölçüm sonuçlarından dolayı aldatılmalarını önler

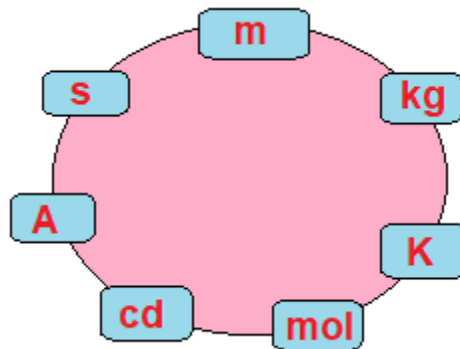
- Endüstriyel Metroloji

Endüstride kaliteyi güvence altına alma, doğru, tekrarlanabilir ve kalite kontrolün sağlanması ihtiyacı ile gündeme gelmiştir. Bu hizmeti, akredite kalibrasyon laboratuvarları yerine getirmektedir (TÜRKÇİMENTO Ar-Ge Enstitüsü Kalibrasyon Laboratuvarı bu metroloji türüne örnektir).

8.1.1.1 Temel Birimler

8.1.1.1.1 Uluslararası birimler sistemi (SI)

- | | | |
|------------|-------|---------------------|
| • Metre | (m) | Uzunluk Birimi |
| • Kilogram | (kg) | Kütle Birimi |
| • Saniye | (s) | Zaman Birimi |
| • Kelvin | (K) | Sıcaklık Birimi |
| • Amper | (A) | Akım Şiddeti Birimi |
| • Mol | (mol) | Molar Kütle Birimi |
| • Kandela | (cd) | Işık Şiddeti Birimi |



Şekil 58. Temel(SI) Birimler

- Metre (m), uzunluğa ait temel ölçüm birimidir.

- Metre, ışığın boşlukta saniyenin $1/299\,792\,458'$ i kadar sürede kat ettiği mesafenin uzunluğudur.

BIPM ve Ulusal Metroloji Laboratuvarları birlikte çalışarak, Dünya çapında ölçüm birliğine ve metrolojideki koordineli çalışmaya katkıda bulunur. Endüstrileşmiş bütün ülkelerde modern metroloji laboratuvarları ve bu laboratuvarları koordine eden ve uluslararası izlenebilirliği sağlayan milli metroloji enstitüleri bulunmaktadır. Bu laboratuvarların bazıları:

NIST	(Amerika)
PTB	(Almanya)
NPL	(İngiltere)
NRLM	(Japonya)

olup, bu laboratuvarlar 1887-1903 yılları arasında kurulmuştur. Türkiye' de uluslararası ölçme birliğine uzanan çalışmalar, 1875 yılında Paris' te toplanan Metre Konvansiyonuna katılmak ve bu konvansiyonu imzalamak suretiyle başlatılmıştır.

Ulusal Metroloji Enstitüleri neredeyse tüm ülkelerde metroloji için en yüksek otoritedir. Genelde o ülkedeki fiziksel büyüklükler için izlenebilirlik kaynağı olan ulusal standartları bulundurlar. Bünyesinde bulundurduğu primer standartların uluslararası karşılaştırılabilir olmasını sağlar. Bir ülkedeki kalibrasyon hiyerarşisinin en üstündedirler.

Batı Avrupa Ulusal Metroloji Enstitüleri, EURAMET adı altında iş birliği yapmışlardır.

- Kilogram (kg), kütleyle ait temel ölçüm birimidir.

- Bir kilogram, uluslararası kilogram prototipinin kütlesidir.

Uluslararası kilogram prototipi, yoğunluğu $21,5\text{ kg/m}^3$ olan, % 90 Platin ve % 10 İridyum alaşımından yapılmış, 39 mm yüksekliğinde, 39 mm çapında bir silindir ve Paris-Sèvres'de bulunan BIPM'de muhafaza edilmektedir. Türkiye'ye ait ulusal kilogram prototipinin numarası 54'tür ve UME' de bulunmaktadır. Bu prototipin kütlesi BIPM' de en son 1990 ile 1993 yılları arasında yapılan uluslararası mukayeseli ölçümler neticesinde $0,000\,000\,024\text{ kg}$ 'lık bir belirsizlik ile $1,000\,000\,234\text{ kg}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 59. Uluslararası kilogram prototipi

- Saniye (s), zamana ait temel ölçüm birimidir.

- Bir saniye, Sezyum ^{133}Cs atomunun temel enerji durumunda iki süper ince düzeyi arasındaki geçişe karşılık gelen ışımaya $9\,192\,631\,770$ periyotluk süresidir.

- Kelvin (K), termodinamik sıcaklığa ait temel ölçüm birimidir.

- Bir Kelvin, suyun üçlü noktasının termodinamik sıcaklığının, $1/273,16$ kesridir.

- Amper (A), elektriksel akım şiddetine ait temel ölçüm birimidir.
 - Amper, boşlukta birbirlerinden bir metre uzaklıkta bulunan ihmal edilebilir dairesel kesitli sonsuz uzunluktaki paralel iki doğrusal iletkenin geçirildiğinde, bu iletkenler arasında metre başına 2×10^{-7} Newton'luk bir kuvvet oluşturan, zamanla değişmez elektrik akım şiddetidir.

$$1 \text{ Amper} = 1 \text{ Coulomb} / 1 \text{ Saniye}$$

$$1 \text{ A} = 1 \text{ C} / 1 \text{ s}$$



Şekil 60. Akım kuvveti

- Mol (mol), madde miktarına ait temel ölçüm birimidir.
 - Karbon 12'nin, 0.012 kg'da atom sayısını içeren madde miktarıdır (Kaynak-<https://www.bipm.org/en/measurement-units/>).

8.1.1.1.2 Türetilmiş Birimler

- Newton (N) Kuvvet Birimi
- Pascal (Pa) Basınç Birimi
- Metreküp (m³) Hacim Birimi
- Hertz (Hz) Frekans Birimi

$$F = ma$$

↑ ↑ ↑
 N kg m/s²

Şekil 61. Türetilmiş birimler şeması

8.1.2. Kalibrasyon

Önceden belirlenen koşullar altında, bir ölçme cihazı veya ölçme sisteminin gösterdiği değerler ile, ölçülen bilinen değerleri arasındaki ilişkiyi kuran işlemler dizisi olarak tanımlanır. Kalibrasyon, bir ölçümler dizisidir, işlem tekrarlandığında aynı veya birbirine yakın sonuçlar üretilmesi gerekmektedir; doğruluğu bilinen bir ölçüm standardını veya sistemini kullanarak diğer test ve ölçüm aletlerinin doğruluğunun ölçülmesi, sapmalarının belirlenmesi ve dokümanite edilmesi işlemidir. Belirlenmiş koşullar altında, ilk aşamada ölçüm standartları tarafından sağlanan büyüklük değerleri ve ölçüm belirsizlikleri ile bunlara karşılık gelen gösterge değerleri ve ilgili ölçüm belirsizlikleri arasında bir ilişkinin oluşturulduğu, ikinci aşamada ise bu bilginin ölçüm sonucunun göstergeden elde edilmesinde kullanıldığı işlemler dizisi olarak tanımlanır.

• Ölçme

Bir fiziki büyüklüğün özel veya referans değerinin deneysel olarak tespit edilmesi işlemine ölçme denir. Ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesini kapsar.



- **Test**

Bir test objesinin (Numune, ölçüm cihazı, vb) önceden belirlenen veya beklenen şartları (bilhassa önceden belirlenmiş sapma sınırları veya toleransları) sağlayıp sağlamadığının tespit edilmesidir. Test sonucunda devamlı bir karar vardır.

- **Ayar**

Bir cihaz veya bir ölçü malzemesinin değerini doğru bilinen değere yaklaştırma veya sapmaların toleranslar içerisine getirme işlemine *ayar* denir.

- **Ölçüm Standardı – Etalon**

Bir büyüklüğün bir veya birden fazla değerini veya bir birimi mukayese yolu ile diğer ölçme cihazlarına aktarmak amacıyla; tanımlayan veya gerçekleştiren ölçme cihazı veya ölçme sistemidir. Örnek olarak:

- 1 kg' lık kütle
- Uzunluk mastarı
- 100 Ω ' luk standard direnç
- Sezyum atomik frekans standardı

sayılabilir.



Şekil 62. Etalon kütle temsili

- **İzlenebilirlik**

Doğruluğu en kaba ölçümden, primer standarda kadar uzanan mukayeseli ölçme işlemine izlenebilirlik denir. İzlenebilirliğin olmadığı ölçme işlemlerinin geçerliliği kabul edilmez.

8.1.2.1 İzlenebilirlik Zinciri

- **Uluslararası Ölçüm Standardı**

Uluslararası bir anlaşma ile kabul edilmiş, yaygın olarak kullanılması hedeflenen ölçüm standardı



Şekil 63. Laboratuvarlar için izlenebilirlik zinciri

- **Ulusal Ölçüm Standardı**

Ulusal makamlarca kabul edilmiş, büyüklük değerlerinin ilgili büyüklük türüne ait diğer ölçüm standartlarına atanmasında temel olan ölçüm standardı. Ele alınan büyüklüğe ait, ülkedeki diğer bütün standartların değerlerinin temelini oluşturduğu; resmi, ulusal bir kararla kabul edilen standarttır.

- **Birincil Seviye Ölçüm Standardı**

Bir birincil seviye referans ölçüm prosedürü kullanılarak veya özel olarak üretilen bir nesnenin özelliklerine dayanarak, genel kabul görmüş ölçüm standardı. Belirli bir bölgede en yüksek metrolojik vasma sahip standarttır.

- **İkincil Seviye Ölçüm Standardı**

Aynı türdeki bir büyüklük için birincil seviye ölçüm standardı ile kalibre edilerek değeri belirlenmiş olan ölçüm standardı.

- **Referans Ölçüm Standardı**

Belirli bir kurum veya mekanda bulunan belirli tür büyüklüklere ilişkin diğer ölçüm standartlarının kalibrasyonu için belirlenmiş ölçüm standardı.

- **Çalışma Ölçüm Standardı**

Ölçüm cihazları veya ölçüm sistemlerinin kalibrasyonu ya da doğrulanmasında rutinde kullanılan ölçüm standardı.

8.1.2.2 Kalibrasyon İçin Gerekli Şartlar

- Uygun referans cihaz
- Daha doğru
- İzlenebilir
- Uygun ortam
- Uygun metot
- Eğitilmiş personel

sağlandıktan sonra dikkat edilmesi gereken diğer hususlar,

- Çevre şartları dengede(stabil) olmalıdır,
- Kullanılan referans büyüklüğün ulusal ve uluslararası birincil seviye etalonlara izlenebilirliği sağlanmış olmalıdır,
- Kalibrasyonda kullanılan referans etalonun ve teçhizatın sapması bilinmelidir,
- Cihazın ölçüm (kullanım) aralığı belirlenmeli ve aralık taranmalıdır,
- Kalibrasyonda kullanılan referans etalonun sapması kalibre edilecek cihazın sapmasından çok küçük olmalıdır (Yaklaşık 10 kat daha küçük),
- Kalibre edilecek cihaz kalibre edilebilirlik özelliğinde olmalıdır,
- Cihaz tam fonksiyonel olmalıdır,
- Cihaz tekrarlanabilir ölçme sonuçları vermelidir,
- Kalibre edilecek cihaza ait teknik özellikler belirlenmiş olmalıdır,
- Kalibre edilecek cihaz kalibre edilebilirlik özelliğinde olmalıdır,
- Cihaz tam fonksiyonel olmalıdır,
- Cihaz tekrarlanabilir ölçme sonuçları vermelidir,
- Kalibre edilecek cihaza ait teknik özellikler belirlenmiş olmalıdır.

8.1.2.3 Kalibrasyon Periyotları

- Cihazın fiziksel özellikleri
- Kullanım şartları
- Kullanım sıklığı
- Kararlılığı
- Uluslararası ölçüm standardı veya rehberlerin tavsiyeleri
- Üretici tavsiyeleri

ILAC G24 Ölçüm Cihazlarının Kalibrasyon Aralıklarını Belirlemeye Yönelik Rehber Dokümanından daha detaylı bilgilere ulaşılabilir. Temel olarak ölçüm metodu kullanılan cihaza veya cihazın ölçüm bölümüne zarar veriyorsa (Sıcaklık kaynaklı ölçüm sisteminde bozunmalar, basma tipi cihazlarda uygulanan kuvvet dolayısıyla okuma ünitesinin uğrayacağı erozyonlar, vb); belirlenecek kalibrasyon/doğrulama periyodunun bir yılı aşmaması önerilir. Tüm bunlardan anlaşılacağı üzere kalibrasyonun bir ömrü bulunmamaktadır. Alınmış olan kalibrasyon sertifikalarının belirlenmiş bir geçerlilik tarihi bulunmamaktadır. Kalibrasyonu yapıldıktan 1 hafta sonra altyapı, yanlış kullanım, bakım vs. gibi nedenlerle kalibrasyon geçerliliğini yitirebilir, ya da kullanım ve şartlara bağlı olarak 2 yıl sonra dahi ölçüm metodu ve sonuçları kaynaklı kalibrasyon sertifikası geçerliliğini koruyabilir.

Kalibrasyon sadece belirlenen periyotlarda yapılmayıp, aşağıdaki durumlar meydana geldiği zaman da kalibrasyona ihtiyaç vardır;

- Cihaz hiç kullanılmamış ise veya yeni satın alınmışsa,
- Cihaz arızalanmış veya mekanik bir darbe görmüşse,
- Cihaz kullanma talimatlarında belirlenen kurallara uygun kullanılmamışsa,
- Cihazda fonksiyon arızaları meydana gelmiş ise,
- Belirlenen periyotlarda bakımı yapılmamışsa,
- Ayar mekanizmalarına müdahale edilmişse,
- Cihazdan alınan sonuçlardan şüphe duyuluyorsa,
- Özellikle çok hassas ölçüm yapan cihazlarda, imalatçı firmanın belirttiği değer ve toleranslarda çalışabilmesi için düzenli bir bakım ve kalibrasyona ihtiyacı vardır,
- Bir kalibrasyon periyodu içinde bir cihazda tamir veya bakım yapılması halinde, cihaza yapılan müdahale, genellikle cihazdaki bilgilerin değişmesine neden olduğundan, akabinde kalibrasyon işlemi yapılması gerekir.

8.1.2.4 Sapmalar

Her ölçüm sonucunda:

- Ölçülen parçanın,
- Ölçen cihazın,
- Ölçme metodunun,
- Çevre şartlarının,
- Ölçümü yapan kişinin

kusursuz olmaması ve bu sayılan hata kaynaklarının zamana bağlı olarak değişmesinden dolayı sapmalar meydana gelir.

Ölçüm yapılan cihazın gösterdiği değere doğru sonuç diyebilmek için yalnızca referans değer ile arasında sapma olmaması yeterli değildir. Tekrarlanabilir ve tekraredilebilir sonuçlar okunması da gerekmektedir.

8.1.3 Kalibrasyonun Önemi

Kalibrasyon, referans değer veren hassas cihazlar ile karşılaştırma temeline dayandığından kalibrasyonu yapılan cihazın gösterge sapması, sıfır noktası, ölçümün doğruluğunu gösteren en önemli metottür. Sıfır ayarı olmayan hiçbir cihazın ölçüm değeri doğru sonuç üretmemektedir. Kalibrasyon, cihazlar için sıfır noktasıdır.

Metroloji ve kalibrasyonun, önemini ve gerekliliğini günlük hayattan örnekler vererek açıklamak istersek;

- Yanlış ölçüm yapan polis radar cihazından kaynaklı trafik cezaları,
- Tıp sektöründe hatalı ölçüm yapan cihazlar ile yanlış teşhis ve tedavilerin yol açabileceği sonuçlar,
- Ticari alışverişlerde (Kuyumculuk, manav...) hatalı ölçüm yapan hassas terazilerin kullanılması ile alıcı veya satıcının uğrayacağı maddi zararlar,
- Yerden yükseklik ölçümünü yanlış yapan bir helikopter veya uçağın içerisinde seyahat edenlerin uğrayacağı can kayıpları,
- Yanlış ölçüm yapan çimento pres cihazından kaynaklı, daha fazla kalite parametrelerini artırarak oluşacak maddi kayıplar,
- Hatalı ölçüm yapan incelik ölçüm cihazından kaynaklı gereğinden fazla öğütme yaparak oluşacak zaman ve maddi kayıplar,

- Fabrikalarda yanlış ölçüm yapan sıcaklık ölçerden kaynaklı fırınlara gereğinden fazla ısıtma işlemi uygulayarak oluşacak maddi kayıplar veya gereğinden daha az ısıtma işlemi yaparak kalite parametrelerini sağlayamamak.

Maddi, manevi, hastalık veya ölüm ile sonuçlanan ve sektörel bazda örnekler çoğaltılabilir.

8.1.4 Sertifikalandırma

- Doğruluk

Bir ölçüm cihazının gösterdiği ölçüm değeriyle, gerçek değer arasındaki yakınlık derecesidir.

- Çözünürlük

Bir gösterge sisteminin, gösterdiği büyüklüğün birbirine çok yakın art arda olan değerleri arasında (art arda olan değerlerin minimum değişim miktarı) anlamlı bir ayırım yapılabilmesi kabiliyeti.

- Sapma

Bir ölçüm sonucundaki gerçek değer(ölçülen) ile referans değer arasında ölçülen farktır.

- Mutlak Sapma

$$f_{Mutlak} = X_{Gerçek (Ölçülen)} - X_{Referans}$$

- Relatif Sapma: Mutlak sapmanın ölçülen değere bölünerek yüzdesi ile bulunur.

$$f_{Relatif} = \frac{f_{Mutlak}}{X_{Gerçek (Ölçülen)}} \times 100 (\%)$$

- Full Skala Sapması: Mutlak Sapmanın cihazın tam kapasitesine bölünerek yüzdesi ile bulunur.

$$f_{FS} = \frac{f_{Mutlak}}{X_{FS}} \times 100 (\% FS)$$

- Ölçüm Belirsizliği

Bir ölçümde hatanın varabileceği limitlerin tahminidir. Ölçülene makul düzeyde atfedilebilen değerlerin dağılımını karakterize eden, bir ölçümün sonucuna eşlik eden parametredir.

Cihazın işletme şartlarında ölçme doğruluğunu gösteren bir ölçüdür. Ölçüm Belirsizliği sabit bir değer olmayıp, her cihaz için özel hesaplamalar ile tespit edilir. Fiziksel bir büyüklük ölçüldüğünde, kullanıcının güvenini sağlamak amacıyla ölçümün kalitesini gösteren bir işaret bulunmalıdır. Böyle bir bilgi verilmediğinde ölçüm değerlerini birbirleri ile kıyaslamak imkansız olacaktır. Ölçümün kalitesini gösteren bu bilgi, ölçümün belirsizliğidir.

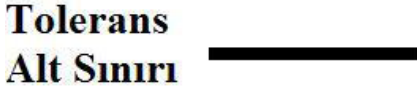
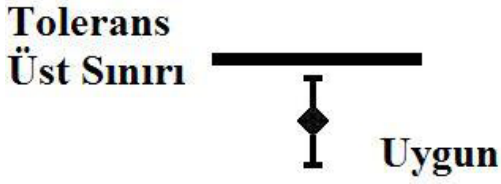
8.1.5 Kalibrasyon Kabul Kriterleri ve Değerlendirme

Kalibrasyon kabul kriterleri her cihaz için ayrı ayrı belirlenir. Kriterlerin belirlenmesinde; yapılacak olan analizin/deneyin/cihazın standardı, üretici tavsiyeleri, kullanıcı tecrübeleri, kullanım sıklığı ve kullanım hassaslığı önem arz etmektedir. Kabul kriterlerinin alt ve üst sınırları tolerans olarak tanımlanır.

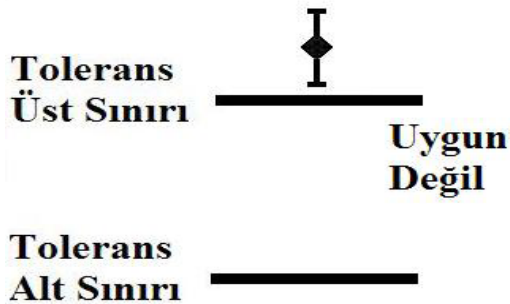
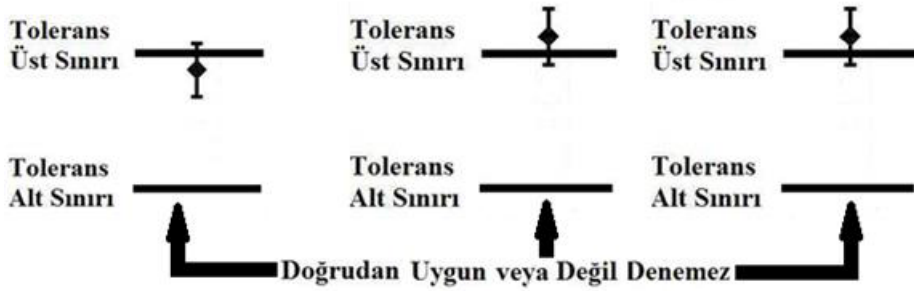
Kalibrasyon sertifikalarının değerlendirmesi, belirlenen cihaz için daha önceden belirlenmiş kalibrasyon kabul kriterleri göz önüne alınarak gerçekleştirilir.

◆ : Belli yönteme göre yapılmış ölçümün sonuç değeri

I : Seçilmiş yönteme göre bulunmuş ölçüm belirsizliği aralığı



Ölçülerin kriterlere uygun olduğu ifade edilir.



Ölçülerin kriterlere uygun olmadığı ifade edilir.

Ölçüm belirsizliği ve kalibrasyon ölçüm değerleri sertifikalandırma işlemlerinde farklılıklar göstermektedir. Belirsizlik değerleri; değişkenlik gösteren ve sabit değerler olarak ayrılabilir. Değişkenlik gösteren belirsizlik hesaplamalarına teraziler, uzunluk ölçümleri, sıcaklık ölçer ölçümleri, direnç ölçümleri örnek gösterilebilir. İnterpolasyon denklemi verilerek ölçümü yapılacak değerdeki belirsizliğini hesaplamak istediğimiz bütün cihazlarda interpolasyon formülünün kullanımı aynıdır. Belirsizlik değeri değişkenlik gösteren cihazlara çimento fabrika laboratuvarlarında sıklıkla kullanılmakta olan teraziler için sertifikanın değerlendirmesine ilişkin örnek verecek olursak:

- **Örnek 1 – Terazi/Elektriksel direnç/Kumpas**

Teraziye ait global ölçüm belirsizliği, U_{gl}

$$U_{gl} = 8.16 \text{ E-05 g} + 3.82 \text{ E-06} \times W^* \text{ g} \text{ (} W^*: \text{Uygulanan Ağırlık)}$$

Ölçüm belirsizliği değerini verdiğimiz terazi ile 225 g'lık bir ağırlık tarttığımızı düşündüğünde, ölçüm değerinin bu terazide gerçekte hangi aralıkta olduğu, ölçüm belirsizliği ile birlikte gerçek değeri:

$$\text{GERÇEK DEĞER} = 225 \text{ g} \pm U$$

$$\begin{aligned} U &= 8.16\text{E-05 g} + 3.82 \text{ E-06} * 225 \text{ g} \\ U &= 8.16\text{E-05 g} + 0.0008595 \text{ g} \\ U &= 0.0009411 \text{ g} \end{aligned}$$

Bu durumda

$$\text{Gerçek Değer} = 225 \text{ g} \pm 0.0009411 \text{ g}$$

Terazi ile tartımını yaptığımız cismin gerçek ağırlığı aslında terazinin göstergesinde okuduğumuz

$$\begin{aligned} &225.0000\text{..... g kesin olmamakla birlikte,} \\ &224.9990589 \text{ g} - 225.0009411 \text{ g} \end{aligned}$$

arasında bir değerde de olabilir. Analiz için hassas bir deney olduğunu varsayarak, ilgili deney standardında belirlenen tolerans " $\pm 0,5 \text{ mg}$ " olarak belirtilirse;

$$\text{Ölçüm belirsizliği } U = 0.0009411 \text{ g} = 0.9411 \text{ mg} > 0.5 \text{ mg} \text{ (Uygun Değil)}$$

kalibrasyonu yapılan terazi standart ile belirlenen tolerans değerlerini sağlamadığı için örnek verilen analiz için kullanımı uygun değildir. Ölçülen değer ile referans değer aynı olsa dahi, hesaplanan ölçüm belirsizliği değeri, önceden belirlenen tolerans değerinden büyük olduğundan uygun sonuç verilemez. Çünkü yapılacak çoklu ölçümlerde tolerans dışı çıkma olasılığı yüksektir.

Aynı terazi başka bir deney için, deney standardında belirlenen tolerans " $\pm 1 \text{ mg}$ " olarak belirtilmişse;

$$\text{Ölçüm belirsizliği } U = 0.0009411 \text{ g} = 0.9411 \text{ mg} < 1 \text{ mg} \text{ (Uygundur)}$$

tolerans değerlerinin içerisinde olduğundan belirtilen deney için kullanımı uygundur. Ancak kullanımı yapılan ağırlık değerinde sapma olmamasına dikkat edilmelidir. Aksi halde sapma \pm ölçüm belirsizliği ile tolerans arasındaki ilişkinin değerlendirmesinin yapılması gerekecektir.

Belirsizlik değeri sabit gösteren cihazlara çimento fabrika laboratuvarlarında sıklıkla kullanılmakta olan etüvler için sertifikanın değerlendirmesine ilişkin örnek verecek olursak:

- **Örnek 2 – Etüv/Fırın**

Etüve ait genişletilmiş ölçüm belirsizliği, $U = 3.4 \text{ }^\circ\text{C}$

Ölçülen değer, $T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$

olarak belirtilmiş ve ilgili deneyin standardına göre $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta analiz gerçekleştirilmesine izin verilmiş ise;

Ölçüm sonucu; $108 \pm 3.4 \text{ }^\circ\text{C}$

GERÇEK DEĞER= $104.6 - 111.4 \text{ }^\circ\text{C}$

arasında bir değerde de olabilir.

İzin verilen tolerans aralığının dışında kaldığı ve bu şartlarda kullanımının uygun olmadığı söylenebilir. Böyle bir durumda yapılacak seçenekler ise;

- Etüv bakıma alınarak sıcaklık okuyucu ayarı(offset) yapılabilir,
- Etüv sıcaklık okuyucusu(ısı çift) değiştirilebilir(yeniden kalibrasyon gerektirir),
- Şartlı kullanım prosedürü uygulanarak, etüv set değeri " $-3 \text{ }^\circ\text{C}$ "

Aynı deney için kullanılan etüvün kalibrasyon sertifikası değerleri,

Etüve ait genişletilmiş ölçüm belirsizliği, **U=** $8.4 \text{ }^\circ\text{C}$

Ölçülen değer, **T=** $105 \text{ }^\circ\text{C}$

olarak belirtilmiş ve ilgili deneyin standardına göre $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta analiz gerçekleştirilmesine izin verilmiş ise;

Ölçüm sonucu; $105 \pm 8.4 \text{ }^\circ\text{C}$

GERÇEK DEĞER= $96.6 - 113.4 \text{ }^\circ\text{C}$

arasında bir değerde de olabilir. Ölçüm sonucu ve referans değer aynı olmasına rağmen hesaplanan ölçüm belirsizliği tek başına, belirlenmiş olan izin verilen tolerans aralığının dışında kaldığı ve bu şartlarda kullanımının uygun olmadığı söylenebilir. Böyle bir durumda yapılacak seçenekler ise;

- Etüv iç yapısı komple bakıma alınabilir, havalandırma, okuyucu, kontrolcü bakımı gerekebilir,
- Daha kaba ölçümler için kullanımı sağlanabilir,
- Kullanım dışı cihazlar için kullanılan prosedürler uygulanabilir.

Belirsizlik değeri değişken, tolerans aralığı sınıf ile sınırlanan cihazlara çimento fabrika laboratuvarlarında kullanılmakta olan basma test makineleri (Çimento pres cihazı) için sertifikanın değerlendirmesine ilişkin örnek verecek olursak:

• Örnek 3 – Basma Test Makinesi

Basma test makinelerinde kabul kriteri önceliği cihazın sınıf aralığıdır. TS EN ISO 7500-1 standardına göre doğruluk tekrarlanabilirlik ve cihaza ait çözünürlük bilgisine göre hesaplamalar yapıldığında 0.5 ve 1. sınıf aralığında bulunan cihazlar kullanıma uygundur. 2 ve 3. sınıf aralığında ölçüm sonucu alınan cihazlar için ölçüm durdurulmalı ve mümkünse yapılacak çalışma ile en az 1. sınıf düzeyine getirilmelidir(Doğruluk hatası kaynaklı ise yük hücrelerine ayar verilebilir, tekrarlanabilirlik hatası kaynaklı ise yağ kontrolü, denge/terazi kontrolü, yük hücresi değişimi, hidrolik siteminde bakım vb. müdahaleler uygulanabilir).

Basma Test Makinesinde 60 kN için Cihaz Sınıfı= 0.5 Sınıf

Basma Test Makinesinde 60 kN için ölçülen değer= 60.03 kN

Basma Test Makinesine ait genişletilmiş ölçüm belirsizliği, U= %0.21 (F= 60 kN)

U= %0.21 ise 60 kN' daki belirsizlik değeri

$U_{60} = 60 \text{ kN} * 0.21 / 100$

$U_{60} = 0.126 \text{ kN}$

Ölçüm sonucu= $60.03 \pm 0.13 \text{ kN}$ (0.5 Sınıf)

olarak hesaplanır. Cihaz ölçüm sonucu sertifikada 0.5 sınıf cihaz olarak verildiğinden kullanımı uygundur. Ölçüm belirsizliği ile kontrol edildiğinde ölçüm sonucu, tahmin edilen aralığı ile birlikte yukarıdaki şekilde belirlenen kriterler ile karşılaştırılabilir.

8.2 Sertifikalı referans malzeme (CRM/SRM) veya Referans malzeme (RM) kullanımı

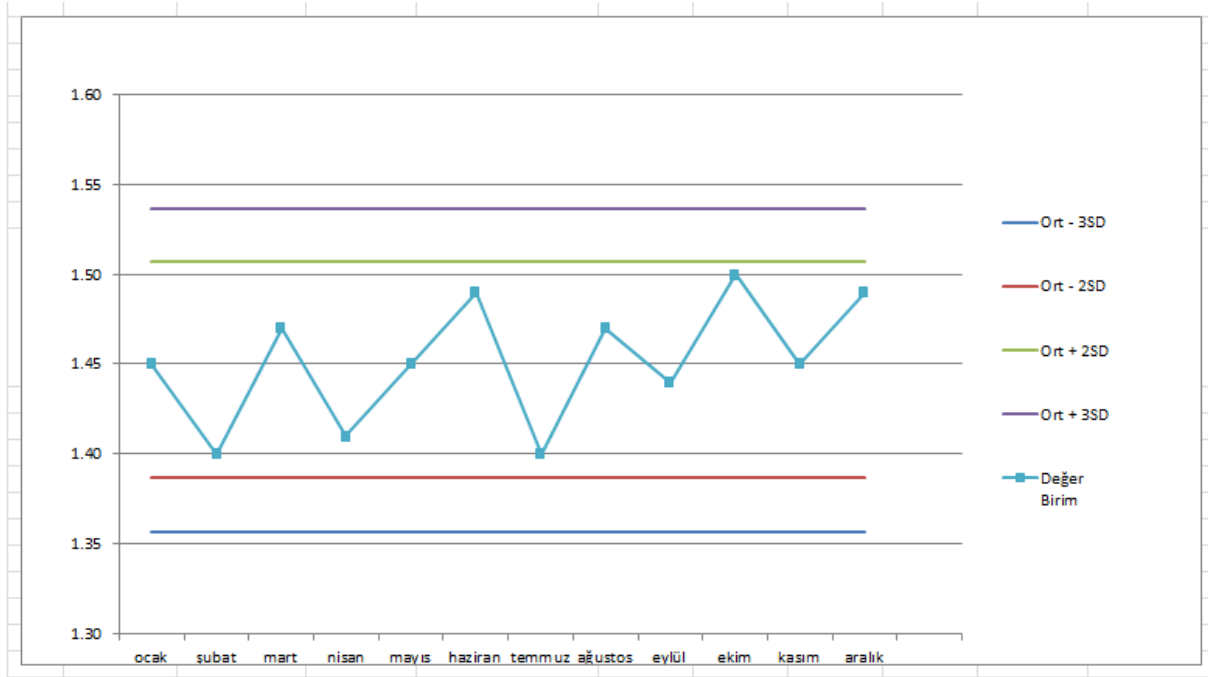
Sertifikalı referans malzeme (CRM/SRM); İzlenebilirliği sağlanan uygun ve geçerli prosedürlere göre hazırlanmış, belirsizlik değeri bulunan bir veya daha fazla özellik değeri belirtilerek yetkinliği kanıtlanmış bir kurum tarafından sertifikalandırılan malzemelere denir. Kalibrasyon, metodun doğruluğunun, kesinliğinin/tekraredilebilirliğinin kontrolü, metot validasyonu metot geliştirme ve kalite kontrol çalışmaları SRM ile yapılmalıdır.

Referans malzeme (RM); Kalibrasyon, metodun kesinliğinin/tekraredilebilirliğinin kontrolü, metot validasyonu ve kalite kontrol çalışmaları için kullanılabilen yeterince homojen ve kararlı olan saf veya matris yapıda malzemelere denir. Yeterlilik çalışmalarının numuneleri referans malzeme için en güzel örnektir.

Sertifikalı referans malzemeyi, referans malzemedan ayıran en önemli fark, homojenlik/kararlılık çalışmalarının varlığı, sertifika değerine ait ölçüm belirsizliği değerinin olması ve metrolojik izlenebilirliğin sağlanmasıdır.

Laboratuvarlarda yapılan analizlerin veya cihazların performansını izlemek amacı ile periyodik ve sistematik olarak sertifikalı referans malzemelerle ya da referans malzemeler ile kalite kontrol çalışmaları yapılmaktadır. Bunların sonuçlarının değerlendirilmesi için de kalite kontrol grafikleri kullanılır.

Kalite kontrol grafikleri (Şekil 64) ilk oluşturulurken SRM ya da RM ile en az 12 adet analiz yapılır. Elde edilen sonuçların ortalaması ve standart sapması alınır. Ortalama $\pm 2SD$ ile alt ve üst uyarı limitleri, ortalama $\pm 3SD$ ile de alt ve üst hareket limitleri belirlenir. Bu değerler kullanılarak kalite kontrol grafikleri oluşturulur.



Şekil 64. Örnek bir kalite kontrol grafiği

Veriler eğilimlerin tespit edilmesine imkân verecek sıklıkla grafiklere kaydedilmeli ve grafikler istatistiksel yöntemlerle önceden belirlenen koşullara göre gözden geçirilmelidir.

Kalite kontrol grafiklerinin değerlendirilmesinde kullanılacak istatistiksel yöntemler için bir örnek aşağıda verilmiştir.

- 1 değer hareket limiti dışında ise,
- ardı ardına 2 değer uyarı limitleri dışında ise,
- ardı ardına 7 değer artan bir eğilimdeyse,
- ardı ardına 7 değer azalan bir eğilimdeyse,
- ardı ardına 10 değer ortalama değer aynı yönündeyse,

kontrol değeri belirlenen koşullara göre değerlendirildiğinde verilen koşullardan herhangi birini sağlıyor ise analiz sonuçları raporlanmamalı ve hata kaynağının belirlenerek giderilmesine yönelik düzeltici faaliyetler yapılmalıdır.

8.3 Laboratuvarlararası Test Programı

Laboratuvarlararası Karşılaştırma programı iki veya daha fazla sayıda laboratuvar tarafından önceden belirlenmiş kriterlere uygun olarak aynı veya benzer numuneler üzerinde yapılan ölçüm veya deneylerin organizasyonu, performansı ve değerlendirilmesidir.

Laboratuvarlararası Karşılaştırma programının faydaları;

- Laboratuvarların spesifik test ve ölçümleri yetkin şekilde yerine getirme yeteneğini değerlendiren test sonuçları kalitesinin sağlanmasında çok önemli bir araç olması,
- Laboratuvar performansını diğer laboratuvarlarla karşılaştırma olanağı sağlaması,
- Laboratuvarlara sürekli iyileştirme için sağlam bir temel oluşturmalarını sağlaması,
- Laboratuvarlararası Karşılaştırma programları ölçümlerin doğruluğunun garanti edilebilmesinde önemli rol oynaması,
- Laboratuvarların kendi iç kalite kontrol prosedürlerini ek bir dış denetim sağlayarak test edebilme kapasitelerini desteklemesi,
- Laboratuvarlararası Karşılaştırma programı laboratuvarın yeterliliğini göstermek ve faaliyetlerinin kalitesinin sürdürülmesine katkı sağlamak için önemli bir araç olması,
- Ölçümlerin ve metotların doğruluğunun takip edilmesinde, personelin ve analiz cihazlarının da test edilmesinde de rol oynayan bu tür programlar laboratuvarlar için bağımsız ve tarafsız bir değerlendirmeye olanak sağlamaktadır.
- Laboratuvarlararası Karşılaştırma programı uygun bir şekilde kullanıldığında, laboratuvarlara önemli kazançlar sağlama imkanı,
- Hizmet standartının tutarlılığını ve devamlılığını sağlayabilmesi,
- Laboratuvar performansını üçüncü şahıslara-kurumlara karşı göstereceği tarafsız bir kanıt olarak kullanılabilirliği

sağlayarak sürekli iyileştirme faaliyetlerini destekler.

Deney ve kalibrasyon sonuçlarının kalitesinin güvencesini sağlamak, metotları geçerli kılmak ve doğrulaması yapılmış metotların güvenilirliğini test etmek için kullanılan önemli tekniklerden biri olan Laboratuvarlararası Test Programları; TS EN ISO/IEC 17025 Standardında da belirtildiği gibi mümkün olduğunda, uygun bir laboratuvarlar arası karşılaştırma programına düzenli olarak ve belli aralıklarla katılmak Laboratuvarların akreditasyonunun da bir gerekliliğidir.

Laboratuvarlararası Karşılaştırma programına katılım için;

Uygun Yeterlilik testleri TS EN ISO/IEC 17043 akreditasyonuna sahip kuruluşların programına katılarak program düzenleyicilerin gönderdikleri test numunesi ile özellikle belirtilmiş bir metot yok ise kendi metot ya da prosedürlerine göre rutinde yaptığı gibi terslerini yapar ve sonuçları program organizatörüne istenilen süre içerisinde iletir. Organizatör tarafından katılımcılardan toplanan bütün sonuçlar istatistiki değerlendirmesi yapılarak değerlendirme sonucunu katılımcıların performansları bir rapor ile bütün katılımcıları ile paylaşır. Raporda katılımcılar kodlu olarak gösterilir ve katılımcıların aksini talep etmedikleri sürece katılımcı gizliliği korunur.

Kaynakça

1. CGPM Toplantı Tutanağı, 1889
 3. CGPM Toplantı Tutanağı, 1901
 17. Ağırlıklar ve ölçüler genel konferansı (<https://www.bipm.org/en/measurement-units/>).
 - GUM:2008–Guide to the expression of Uncertainty in Measurement
 - Internal Quality Control - Handbook for Chemical laboratories, Nordtest NT TR 569 Edition 4.0
 - TS EN ISO/IEC 17043 Uygunluk değerlendirmesi - Yeterlilik deneyi için genel kurallar
 - Tübitak UME JCGM 200:2008 Uluslararası Metroloji Sözlüğü (VIM - International Vocabulary of Metrology) 2.39
 - Tübitak UME JCGM 200:2008 Uluslararası Metroloji Sözlüğü (VIM - International Vocabulary of Metrology) 6.2).
 - Tübitak UME JCGM 200:2008 Uluslararası Metroloji Sözlüğü (VIM - International Vocabulary of Metrology) 6.3
 - Tübitak UME JCGM 200:2008 Uluslararası Metroloji Sözlüğü (VIM - International Vocabulary of Metrology) 6.4
 - Tübitak UME JCGM 200:2008 Uluslararası Metroloji Sözlüğü (VIM - International Vocabulary of Metrology) 6.5
 - Tübitak UME JCGM 200:2008 Uluslararası Metroloji Sözlüğü (VIM - International Vocabulary of Metrology) 6.6
 - Tübitak UME JCGM 200:2008 Uluslararası Metroloji Sözlüğü (VIM - International Vocabulary of Metrology) 6.7
- <https://www.bipm.org/en/bipm/mass/ipk/>
- <https://www.bipm.org/en/measurement-units/>
- <http://www.huray.com.tr/e-1-e-2-etalon-kutle-ve-kutle-setleri.php>

Ekler

Tablo 11. t-tablo

Serbestlik Derecesi	Tek Yönlü Hipotez		Çift Yönlü Hipotez	
	,05	,01	,05	,01
1	6,314	31,821	12,706	63,56
2	2,920	6,965	4,303	9,925
3	2,353	4,541	3,182	5,841
4	2,132	3,747	2,776	4,604
5	2,015	3,365	2,571	4,032
6	1,943	3,143	2,447	3,707
7	1,895	2,998	2,365	3,499
8	1,860	2,896	2,306	3,355
9	1,833	2,821	2,262	3,250
10	1,812	2,764	2,228	3,169
11	1,796	2,718	2,201	3,106
12	1,782	2,681	2,179	3,055
13	1,771	2,650	2,160	3,012
14	1,761	2,624	2,145	2,977
15	1,753	2,602	2,131	2,947
16	1,746	2,583	2,120	2,921
17	1,740	2,567	2,110	2,898
18	1,734	2,552	2,101	2,878
19	1,729	2,539	2,093	2,861
20	1,725	2,528	2,086	2,845
21	1,721	2,518	2,080	2,831
22	1,717	2,508	2,074	2,819
23	1,714	2,500	2,069	2,807
24	1,711	2,492	2,064	2,797
25	1,708	2,485	2,060	2,787
26	1,706	2,479	2,056	2,779
27	1,703	2,473	2,052	2,771
28	1,701	2,467	2,048	2,763
29	1,699	2,462	2,045	2,756
30	1,697	2,457	2,042	2,750
40	1,684	2,423	2,021	2,704
50	1,676	2,403	2,009	2,678
60	1,671	2,390	2,000	2,660
80	1,664	2,374	1,990	2,639
100	1,660	2,364	1,984	2,626
120	1,658	2,358	1,980	2,617
Sonsuz	1,645	2,326	1,960	2,576

Tablo 12. f-tablo (% 95 güven aralığı çift taraflı)

	df ₁ =1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120
df ₂ =1	647.8	799.5	864.2	899.6	921.9	937.1	948.3	956.7	963.3	968.7	976.8	984.9	993.1	997.2	1001.4	1005.5	1009.8	1014.0
2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.42	39.43	39.45	39.46	39.46	39.47	39.48	39.49
3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.74	14.62	14.54	14.47	14.42	14.34	14.25	14.17	14.12	14.08	14.04	13.99	13.95
4	12.22	10.650	9.979	9.604	9.365	9.197	9.074	8.980	8.905	8.844	8.751	8.656	8.556	8.511	8.461	8.411	8.360	8.309
5	10.01	8.430	7.764	7.388	7.146	6.978	6.853	6.757	6.681	6.619	6.524	6.428	6.329	6.278	6.227	6.175	6.123	6.069
6	8.813	7.260	6.599	6.227	5.988	5.820	5.696	5.600	5.523	5.461	5.366	5.269	5.168	5.117	5.065	5.012	4.959	4.904
7	8.073	6.542	5.890	5.523	5.285	5.119	4.995	4.899	4.823	4.761	4.666	4.568	4.467	4.415	4.362	4.309	4.254	4.199
8	7.571	6.060	5.416	5.053	4.817	4.652	4.529	4.433	4.357	4.295	4.200	4.101	4.000	3.947	3.894	3.840	3.784	3.728
9	7.209	5.715	5.078	4.718	4.484	4.320	4.197	4.102	4.026	3.964	3.868	3.769	3.667	3.614	3.560	3.505	3.449	3.392
10	6.937	5.456	4.826	4.468	4.236	4.072	3.950	3.855	3.779	3.717	3.621	3.522	3.418	3.365	3.311	3.255	3.198	3.140
11	6.724	5.260	4.630	4.275	4.044	3.881	3.759	3.664	3.588	3.526	3.430	3.330	3.226	3.172	3.118	3.061	3.004	2.944
12	6.554	5.096	4.474	4.121	3.891	3.728	3.606	3.512	3.436	3.374	3.277	3.177	3.073	3.019	2.963	2.906	2.848	2.787
13	6.414	4.965	4.347	3.996	3.767	3.604	3.483	3.388	3.312	3.250	3.153	3.053	2.948	2.893	2.837	2.780	2.720	2.659
14	6.298	4.857	4.242	3.892	3.663	3.501	3.380	3.285	3.209	3.147	3.050	2.949	2.844	2.789	2.732	2.674	2.614	2.552
15	6.200	4.765	4.153	3.804	3.576	3.415	3.293	3.199	3.123	3.060	2.963	2.862	2.760	2.701	2.644	2.585	2.524	2.461
16	6.115	4.687	4.077	3.729	3.502	3.341	3.219	3.125	3.049	2.986	2.889	2.788	2.681	2.625	2.568	2.509	2.447	2.383
17	6.042	4.619	4.011	3.665	3.438	3.278	3.156	3.061	2.985	2.922	2.825	2.723	2.616	2.560	2.502	2.442	2.380	2.315
18	5.978	4.560	3.954	3.608	3.382	3.221	3.100	3.005	2.929	2.866	2.769	2.667	2.559	2.503	2.445	2.384	2.321	2.256
19	5.922	4.508	3.903	3.559	3.333	3.172	3.051	2.956	2.880	2.817	2.720	2.617	2.509	2.452	2.394	2.333	2.270	2.203
20	5.872	4.461	3.859	3.515	3.289	3.128	3.007	2.913	2.836	2.774	2.676	2.573	2.464	2.408	2.349	2.287	2.223	2.156

Tablo 13. Dixon Q testi

n	Q_{kritik} % 90 Güven Aralığı	Q_{kritik} % 95 Güven Aralığı	Q_{kritik} % 99 Güven Aralığı
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,493	0,598
10	0,412	0,466	0,568

Tablo 14. Grubbs testi

N	0,10	0,075	0,05	0,025	0,01
3	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
4	1,42	1,44	1,46	1,48	1,49
5	1,60	1,64	1,67	1,71	1,75
6	1,73	1,77	1,82	1,89	1,94
7	1,83	1,88	1,94	2,02	2,10
8	1,91	1,96	2,03	2,13	2,22
9	1,98	2,04	2,11	2,21	2,32
10	2,03	2,10	2,18	2,29	2,41
11	2,09	2,14	2,23	2,36	2,48
12	2,13	2,20	2,29	2,41	2,55
13	2,17	2,24	2,33	2,46	2,61
14	2,21	2,28	2,37	2,51	2,66
15	2,25	2,32	2,41	2,55	2,71
16	2,28	2,35	2,44	2,59	2,75
17	2,31	2,38	2,47	2,62	2,79

Tablo 15. Cochran test tablosu

<i>k</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	0.9985	0.9750	0.9392	0.9057	0.8772	0.8534	0.8332	0.8159	0.8010	0.7880
	0.9999	0.9950	0.9794	0.9582	0.9373	0.9172	0.8988	0.8823	0.8674	0.8539
3	0.9669	0.8709	0.7977	0.7457	0.7071	0.6771	0.6530	0.6333	0.6167	0.6025
	0.9933	0.9423	0.8831	0.8335	0.7933	0.7606	0.7335	0.7107	0.6912	0.6743
4	0.9065	0.7679	0.6841	0.6287	0.5895	0.5598	0.5365	0.5175	0.5017	0.4884
	0.9676	0.8643	0.7814	0.7212	0.6761	0.6410	0.6129	0.5897	0.5702	0.5536
5	0.8412	0.6838	0.5981	0.5441	0.5065	0.4783	0.4564	0.4387	0.4241	0.4118
	0.9279	0.7885	0.6957	0.6329	0.5875	0.5531	0.5259	0.5037	0.4854	0.4697
6	0.7808	0.6161	0.5321	0.4803	0.4447	0.4184	0.3980	0.3817	0.3682	0.3568
	0.8828	0.7218	0.6258	0.5635	0.5195	0.4866	0.4608	0.4401	0.4229	0.4084
7	0.7271	0.5612	0.4800	0.4307	0.3947	0.3726	0.3535	0.3384	0.3259	0.3154
	0.8376	0.6644	0.5685	0.5080	0.4659	0.4347	0.4105	0.3911	0.3751	0.3616
8	0.6798	0.5157	0.4377	0.3910	0.3595	0.3362	0.3185	0.3043	0.2926	0.2829
	0.7945	0.6152	0.5209	0.4627	0.4226	0.3932	0.3704	0.3522	0.3373	0.3248
9	0.6385	0.4775	0.4027	0.3548	0.3286	0.3067	0.2901	0.2768	0.2659	0.2568
	0.7544	0.5727	0.4810	0.4251	0.3870	0.3592	0.3378	0.3207	0.3067	0.2950
10	0.6020	0.4450	0.3733	0.3311	0.3029	0.2823	0.2666	0.2541	0.2439	0.2353
	0.7175	0.5358	0.4469	0.3934	0.3572	0.3308	0.3106	0.2945	0.2813	0.2704
12	0.5410	0.3924	0.3264	0.2880	0.2624	0.2439	0.2299	0.2187	0.2098	0.2020
	0.6528	0.4751	0.3919	0.3428	0.3099	0.2861	0.2680	0.2535	0.2419	0.2320
15	0.4709	0.3346	0.2758	0.2419	0.2195	0.2034	0.1911	0.1815	0.1736	0.1671
	0.5747	0.4069	0.3317	0.2882	0.2593	0.2386	0.2228	0.2104	0.2002	0.1918
20	0.3894	0.2705	0.2205	0.1921	0.1737	0.1602	0.1501	0.1422	0.1357	0.1303
	0.4799	0.3297	0.2654	0.2288	0.2048	0.1877	0.1748	0.1646	0.1567	0.1501
24	0.3434	0.2354	0.1907	0.1656	0.1493	0.1374	0.1286	0.1216	0.1160	0.1113
	0.4247	0.2871	0.2295	0.1970	0.1759	0.1608	0.1495	0.1406	0.1338	0.1283
30	0.2929	0.1980	0.1593	0.1377	0.1237	0.1137	0.1061	0.1002	0.0958	0.0921
	0.3632	0.2412	0.1913	0.1653	0.1454	0.1327	0.1232	0.1157	0.1100	0.1054

Kaynakça:

- <http://mustafaotrar.net/istatistik/t-degerleri-tablosu/>
- http://www.socr.ucla.edu/applets.dir/f_table.html
- <http://radiokimia.blogspot.com.tr/2011/05/statistic-q-test.html>
- <http://www.statisticshowto.com/wp-content/uploads/2016/05/g-critical-value-table.png>
- <https://www.philadelphia.edu.jo/academics/ajaber/uploads/0501522-Chapter%203-Statiscal%20tests.pdf>

