

ÇİMENTO TEKNOLOJİSİNDE PETROGRAFİ

Bahattin AYRANCI

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara

GİRİŞ

Yakın zamanlara kadar petrografinin çalışma kapsamına tabii kayaçların incelenmesi konuları girmektedir. Bu meyanda tabii kayaçların ne miktarda, hangi minerallerden meydana geldikleri, özellikleri, kimyasal bileşimleri, tekstür ve strüktürleri, bulunuş nedenleri petrograflar tarafından incelenerek gerektiğinde petrolojik interpretasyonlara geçiliyordu ve geçilmektedir.

Endüstri alanındaki gelişmeler başka dallarda olduğu gibi çimento teknolojisinde de petrograflardan faydalanılmasını gerektirmiş, başka bir ifadeyle yeni koşullar petrografların tabii kayaçlardan sunî kayaçlara yönelmesini de gerektirmiştir. Bu bir yandan petrografların yeni çalışma sahaları bulmasına yardım ettiği gibi, diğer yünden özellikle çimento sanayiinde kalitenin kontrolü ve düzeltilmesi gibi çok önemli görevlerde büyük başarı sağlamıştır.

Günlük yaşantılarda oldukça kenara itilmiş veya kenarda kalmış gibi görülen bu konunun az tanınmasının nedenleri çok basittir: İlk hatıra gelenler, bu konudaki yayınların azlığı, akademik kuruluşlarda bu sahada çalışanların fazla bulunmayışları ve özellikle yapılan araştırmaların özel kuruluşlar içinde rekabet yüzünden rapor olarak saklanılmalarıdır.

Bugün teknolojik bir ilerleme çabasında bulunan Türkiye'de, özellikle çimento sanayiindeki ilerlemelere rağmen, klinkerlerin petrografisi çok az bilinmektedir. Makale sahibi, konuyu incelemek imkânını bulamayan meslektaşlarına genellikle konuyu tanıtmaya çalışacaktır.

Böylece teknolojik ve ekonomik yönlerden büyük önem taşıyan klinkerlerin petrografisini özetlemeden önce, sunî bir kayaç olan çimentonun ne olduğunu ve neden meydana geldiğini hatırlamakta fayda görülmektedir:

Çimento, killi kireçtaşları veya kireçtaşları ile kilin gayet iyi karışmış karışımlarının 1400°C ye kadar ısıtılması ve hâsıl olan klinkerlerin öğütülmesi ile elde edilir veya başka bir deyişle bazik karakterli kalsiyum silikat, kalsiyum alüminat ve kalsiyum ferritlerin karışımıdır. Portland çimentosunda bazik komponent olarak CaO esastır, ayrıca MgO ve alkali bulunur. Asit komponentleri de bilindiği üzere SiO₂ ve Al₂O₃ ve az olarak da FeO meydana getirmektedir. Bazik komponentlerin asitlere oranı=hidrolik modülü en iyi portland çimentosunda 2:1 olarak ideal olmakla beraber bu seviyeye tam ulaşamamaktadır. Çimento katılaşması sırasında kuvvetli baz olan kalsiyum silikat ilâve su ile bozularak yavaş yavaş mono kalsiyum silikat (CaSiO₃) ile kalsiyum hidroksit haline geçer, bilâhara kalsiyum hidroksit de karbonata çevrilmektedir. O halde klinkerlerle veya başka bir sözle klinker fazları veya minerallerini incelemek, ilk bakışta kalsiyum silikat, alüminat ve ferritlerle uğraşmak demektir.

KLİNKER MİNERALLERİ

Klinker mineralleri üç grup altında toplanmaktadır:

1. Esas grup mineralleri: Alit, belit, alüminat, ferrit.

2. Yardımcı grup mineralleri : Periklas, serbest kireç.
3. Aksesuarlar : Alkali sülfat, vüstit, metalik demir, kalsiyum sülfid, demir sülfid.

Burada bahsedilen minerallerin özellikleri ve tanımları cevher mikroskopu yardımıyla oldukça kolaydır. Fazla derinliğe inmeden mühim olan esas grup mineralleri aşağıda kısaca gözden geçirilecektir:

Alit ($3CaO \cdot SiO_2$): Klinkerlerde bir monoklin ve bir de triklin faz bulunmaktadır ve klinkerin bağlantı özelliğini tayin eder. İnce kesitte renksiz ve zayıf polarizasyon gösterir, tek akslı olan pozitifdir, kırma indisi 1.720 civarında bulunmaktadır. Zon yapısı ve basit ikizleri bulunur. Alitin soğumasında polimorf dönüşmeden dolayı lamelleşme meydana gelir. Bunlar mızrak veya iğne şekillerinde monoklin fazdan triklin faza geçişi işaret ederler. Belitlerden ayrılışı, ekseriya görülen idiomorf taneler ve aşındırma anizotropisi ile kolaylıkla olur. Resorpsiyona, yavaş soğuyan klinkerlerde rastlanır. Ayrıca belit mantolu alitlere bilhassa kalkerce fakir eriyiklerden teşekkül edenlerde rastlanır. Resorpsiyon gibi belit mantoları, klinkerin yavaş soğutulduğunu işaret eder. Burada özellikle iri alit kristalleri görülür. Alit bir taraftan da, çok yüksek yanma derecesini gösterebilmesi itibarıyla, fırın sıcaklığı hakkında bilgi verir. 1200°C nin üzerinde stabil olan alit, soğurken belit ve serbest kirece ayrılır. Alitin bozulmasında alkalilerin yüksek oluşunun etkisi vardır.

Belit ($b-2CaO \cdot SiO_2$): Soluk san, parlak polarizasyon gösteren taneleri ekseriyetle ksenomorf, nispeten az olarak hipidiyomorf olarak görülür. Polisentetik ikizlere rastlanır, iki eksenli negatiftir, tipik lamelleri fazından alçak ısıda meydana gelen (3 fazına geçişi gösterir. Polisentetik ikizlerine bol raslanır; P fazından Y fazına geçiş hacmin artması nedeniyle klinkerin ufalanmasını doğurur. Kırma indisi $n_z = 1.717$ $n_x = 1.736$ dir. Belit çevresinde de duruma göre alit gelişmelerine rastlanılır. Belite tabii mineraller arasında rastlamak mümkündür: Meselâ, bredigt, larnit veya şanonit gibi.

Alüminat ya alkali bakımından serbest olarak klinkerlerde, zayıf refleksiyonlarından veya alkali alüminat şeklinde çubuk veya lameller şeklinde oluşumuyla tanınır.

Ferrit en yüksek refleksiyon gösteren mineral olup, polarizasyon mikroskopda sarı ve açık pleokroizması ile tanınır Alüminat ile matrikste bulunduğu gibi, çok defa da kapantı olarak bulunur. Ara dolgusu olarak alüminatla matrikste büyük yer işgal eder.

Gerek yardımcı grup mineralleri, periklas ve serbest kireç ve gerekse aksesuarlar petrograflar tarafından çok iyi tanındıklarından, bunların özelliklerini tekrarlamakta fayda görülmemiştir.

KLİNKERLERİN DOKULARI

Klinkerlerin incelenişlerinde şüphesiz en önemli noktalardan birisi de dokuların bilinmesidir. Bu işle uğraşan bilginler, tabii kayaçlara ait terminolojiyi çok kere haklı olarak, klinkerlerin de kayaç olduklarını göz önünde tutmakla, fakat bazan da belki mecburi olarak haksız (meselâ subofitik veya ofitik gibi petrografide belirli minerallerden tanımlanmış tekstürleri ferrit ve alüminatın durumları ile mukayese etmekle) kullanmışlardır. Bütün gayretlere rağmen klinkerlerin tabii kayaçlarınkine benzer, kantitatif olarak bir sınıflamaları bulunmamaktadır. Kullanılan ayrımlardan biri, magmatik kayaçların esas düzenlenmesine benzer (derinlik, gang, yüzey kayaçları şeklinde) bir tertiptir; buna göre, submikroskopik olan camsı maddenin göz önünde tutulmasıyla özellikle porfirik veya mozaik yapılı klinkerlerde:

1. Holokristalin (camsı madde sıfır civarında ve derinlik kayacına benzer)
2. Hipokristalin (camsı madde % 3 e kadar, hipabisal kayaçlara uygun)
3. Hiyalin (camsı madde % 25 civarında yüzey kayaçlarına benzer kaba bir sınıflama yapılmıştır).

Genellikle bir klinkerin dokusu bir porfirik kayaç ilâ bir volkanik kayaç görünümündedir. Eğer bir matriks ve tanelerden meydana gelen—taneler ekseriyetle farklı büyüklükte—klinkeri mikroskopla incelensek, taneleri veya daha iyi ifade edebilmek için, fenokristalleri ekseriyetle idiomorf ilâ hipidiyomorf, nadiren ksenomorf yapıları *alitle* r, nadiren idiomorf ekseriyetle ksenomorf ilâ hipidiyomorf *belitle* r, ekseriyetle yuvarlak şekilli kalker bakiyeleri, bazı opak mineraller getirirken, matrikste az çok ayrılabilen bir camsı kısım, fakat çok defa, cevher mikroskopuyla, iyi ayırt edilen hipidiyomorf ilâ ksenomorf *alüminat* ve bunun yanı sıra kuvvetli refleksiyonuyla ferrit ve zaman zaman belit, kalker (dendritler şeklinde) ve alit, periklas da bulunur. Kristalizasyon sırasındaki ısı derecesine ve kristalleşmenin süresi ile kimyasal bileşime uygun olarak, klinkerlerdeki dokular oldukça farklıdır; geçiş devreleri gibi bazan aynı klinkerde iki farklı dokuyu da görmek mümkün olabilmektedir.

Yukarıda işaret edildiği gibi, alışılmış dokular yanında bazı yeni terminolojilere de rastlanır. Meselâ, ayrılmamış matriksten, anı soğutulan klinkerlerde görülen ve alüminat ile ferritin optik olarak görünür hale gelmemiş olduğu ifade edilmekte; çok ince taneli matrikslerin süratli soğumayı karakterize ettiği beyan edilmektedir. Halbuki normal soğutulan klinkerlerin matriksinde, ferrit, alüminat, serbest kalker, periklas (eğer hammaddede yeter derecede MgO varsa) ve sekonder olarak alit ile belit geçiş safhalarına rastlanılır. Neticelerin daha fazla interpretasyonu gerekli literatürde bulunduğu için bunlar üzerinde fazla durulmayacaktır.

Matriksin teşekkülü ile ilgili genetik interpretasyon hakkında verilen bu ufak misalden sonra fenokristaller için de bir iki örneği gözden geçirebiliriz: Tanelerde bulunan kapantılar, *fınlarda ya hammaddelerin yanma temperatürlerinin alçak oluşu -veya fınlarda bekletilme durumunun kısa oluşu veyahut da hammaddenin karışımındaki homojensizliğin fonksiyonu olarak bilinmektedir*. Bu arada serbest kalker ve belit yuvalarının bulunuşu *iyi hazmedilmemiş hammadde içerisinde normal tane büyüklüğünü aşan tanelerin mevcudiyeti ile ilgilidir. Poroziteleri zenginliği farklı şekillerde yorumlanabilmektedir*: Yakma şartları, hammadde ununda bulunan tane büyüklüklerinin dağılışı, kimyasal reaksiyonların tamamlanmayışları, klinkerin kimyası ile ilgili bulunmaktadır.

O halde mikroskopik veriler, mevcut teknolojik şartlarla karşılaştırılarak ve bunların kombinasyonu yapılmak suretiyle gerek mevcut hataların düzeltilmesi ve gerekse kalitenin iyileştirilmesi, ayrıca inşaat için yeni tiplerin hazırlanabilmesi mümkün olacaktır.

Sonuç olarak, petrolojik neticelerden, genellikle çimento teknolojisinde bugün için ne bekleyebiliriz?:

Mikroskopik incelemeler sonucunda klinkerdeki dengesizliğin sebepleri, yapı kinetiği, kimyasal etkilerin teknolojik nedenleri, bunların büyüklükleri yanında kalitenin kontrolü ve düzeltilmeleri, yeni tip çimento hazırlanabilmesi için yapılan ön çalışmaların daha ekonomik olarak yürütülmesi.

Bu yazı konuyu tanıtmaya gayesini güttüğü için fazla teferruata geçilmeden bazı esaslar özetlenmeye çalışılmıştır, gerek interpretasyon ve gerekse ileri araştırmalar için literatüre müracaat edilebilir. Yukarıda da ifade edildiği gibi daha çok büyük çimento şirketlerinde, kendi tecrübelerine ait sayısız çalışmalar yayınlanmış değildir.

Nesre verildiği tarih, 10 temmuz 1971

B İ B L İ Y O G R A F Y A

- ALE'GRE, R. & TERRIER, P. (1957) : La microscopie du clinker. *Centre d'Etude et de Recherche de l'industrie des Lians Hydrauliques, Publ. Techn.*, no. 88.
- BROWN, L.S. (1959) : Petrography of cement and concrete. *Portland Cement Association, Journal of the Research and Development Laboratories*, vol. 1.

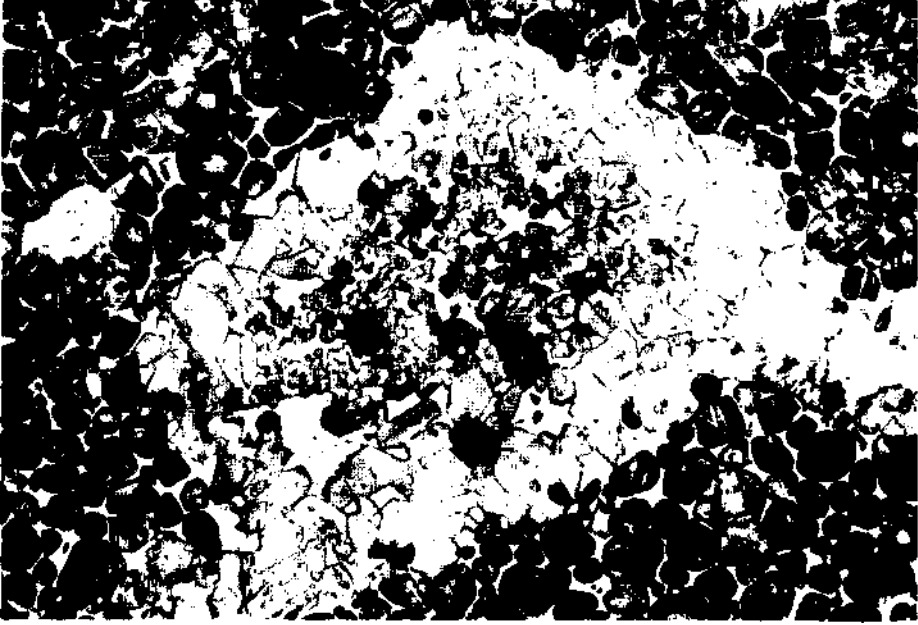


Foto 1 - Orta kısımda açık renkli idiomorf alit-kristalleri, kısmen belit kapantılı. Çevrede koyu renkli hipidiyomorf-ksenomorf ekserisi çapraz lamelli belitler. Refleks ışıkta aşınma anizotropisi ile çekilmiştir.

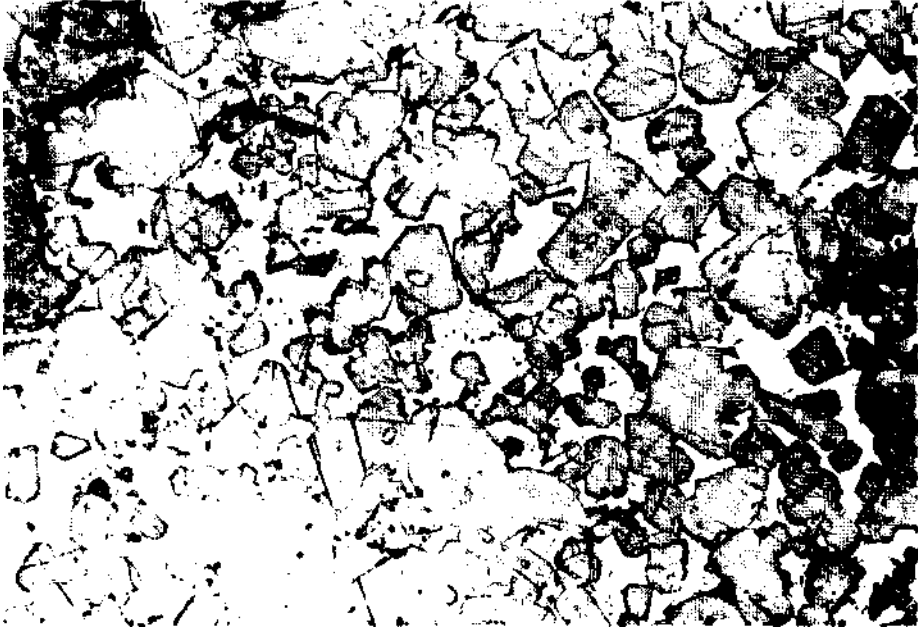


Foto 2 - idiomorf görünümlü alit kristalleri, kısmen belit mantolu veya belite dönüşme göstermektedir. Matrikste geniş alanlı alüminat açık gri ve kuvvetli refleksiyon gösteren beyaz - açık grimsi ferrit.

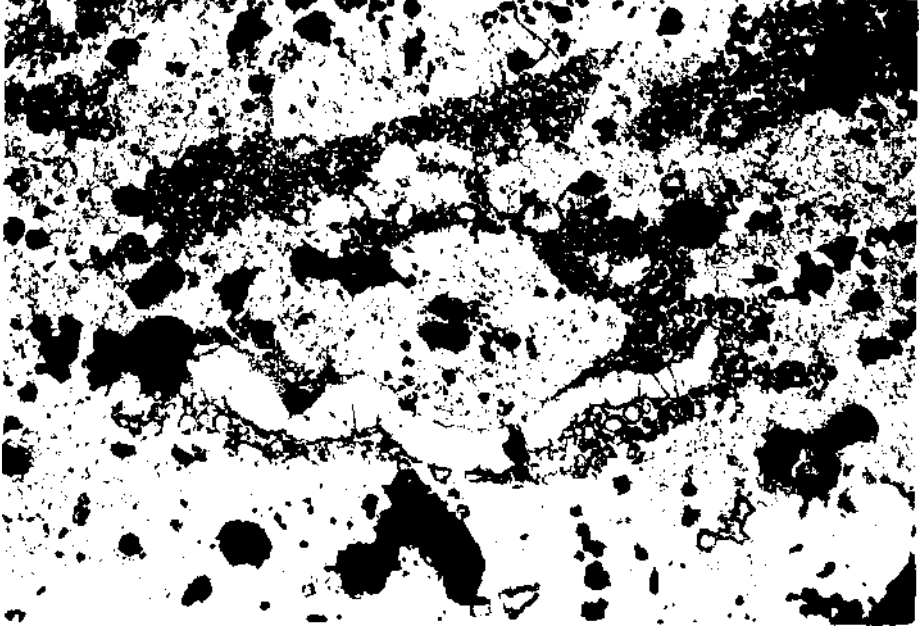


Foto 3 - Solucan şekilli, belit ile kuşatılmış alit, ona paralel olarak uzanan koyu renkli belit yuvaları; köşede siyah renkli ufak dairelerden meydana gelmiş gibi görünen serbest kalker.

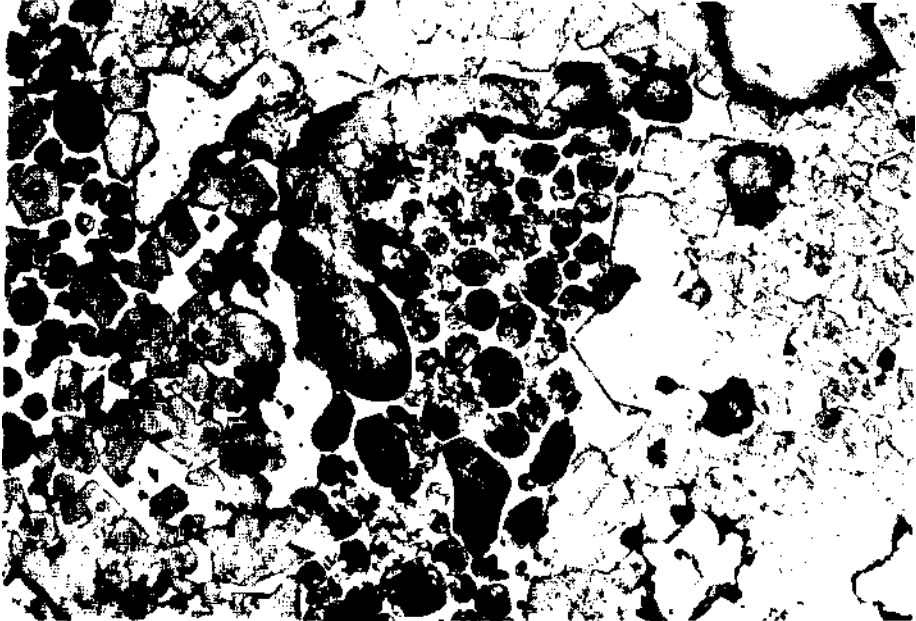


Foto 4 - İdiyomorf alitler ve içerisinde kısmen alite dönüş gösteren relik şekilli, budinaja benzeyen bir büyük ve ufak çok sayıda koyu renkli belitler. Matrikste hafif gri renkli büyük yüzeyli alüminat ile çok açık renkli ferritler.

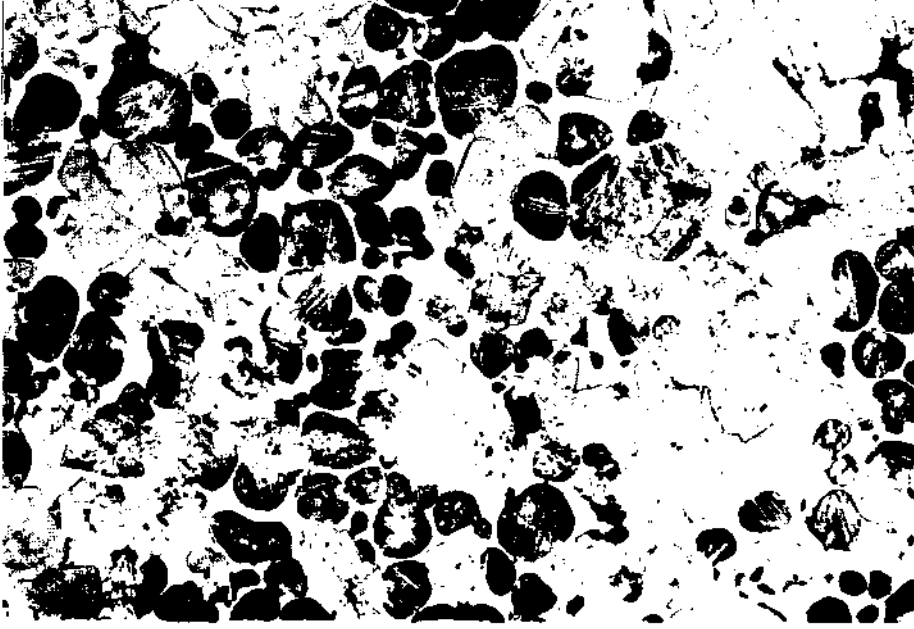


Foto 5 - Ksenomorf çapraz lamellerle kısmen alite geçiş gösteren belitler (koyu renkli), açık renkli idiomorf alitler; kısmen ayrılmamış fakat kısmen de iyice belli olan matrikste alüminat ve ferritler görülmektedir.

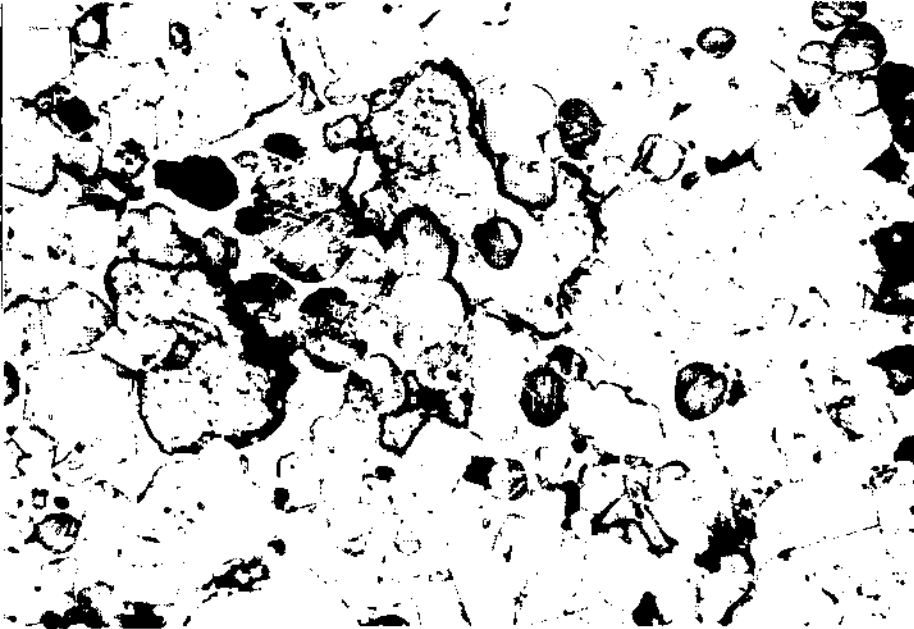


Foto 6 - Alitçe zengin klinker arada koyu renkli çapraz lameller gösteren belitler, kısmen ikizli, bulunmaktadır. Burada matriks ofitik doku tipine yaklaşmaktadır.

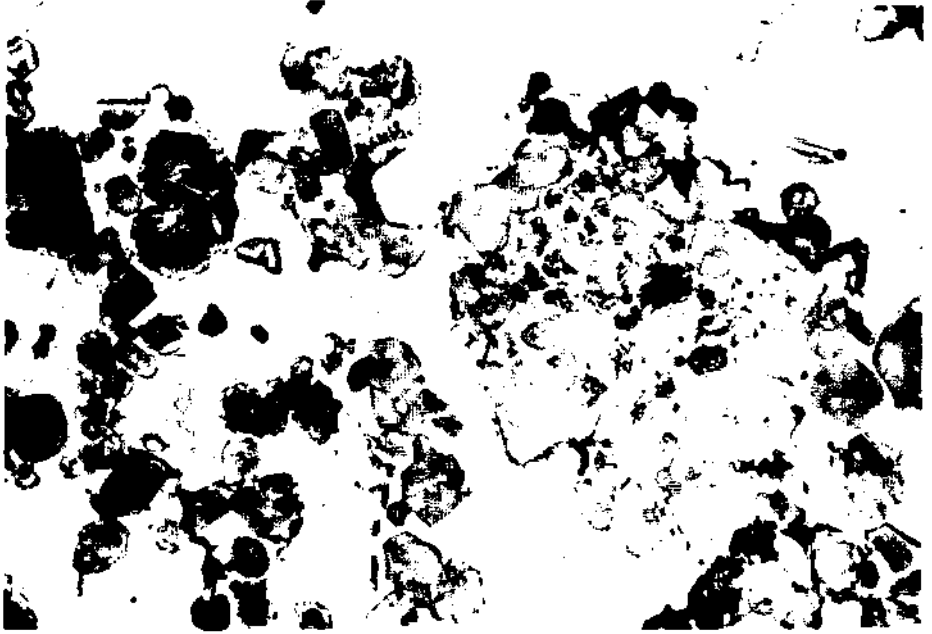


Foto 7 - Kısmen ayrılmamış matriksli klinker ve idiomorf alitler, çapraz lameller gösteren yuvarlak hudutlu belitler, zengin porozite.

- ENGEL, A. (1961) : Minerogenese und Gefügebildung der Portlandzementklinker. *Silikatechnik*, Bd. 12.
- GILLE, F. (1955) : Zur Mikroskopie des Zementes. *ZKG* 8.
- et al.* (1965) : Mikroskopie des Zementklinkers, Bildatlas. *Betonverlag GmbH*, Düsseldorf.
- KRAEMER, H. (1960) : Vergleichende mikroskopische Untersuchungen an Zementklinkern. *ZKG* 13.