

Portland Kalkerli Çimento Bölüm II - Sülfat Dayanıklılığı

Kamile TOSUN*
Burak FELEKOĞLU**
Bülent BARADAN***
İ. Akın ALTUN****

ÖZ

Bu makale TÜBİTAK tarafından desteklenen “Portland Kalkerli Çimento Üretiminde Mekanik Performans ve Sülfat Kaynaklı Durabilite Problemleri Açısından Optimum Kalker Oranının Belirlenmesi” konulu proje bulgularının sunulduğu çalışmanın ikinci bölümüdür. İlk bölümde farklı oranlarda kalker katkılı çimentolar hazırlanmıştır [1]. Bu bölümde ise aynı çimentolar kullanılarak harç örnekleri üretilip, çeşitli ortam koşullarında (standart su kürü, farklı sıcaklıklarda yüksek konsantrasyonlu Na₂SO₄ çözeltisi) bekletilmiştir. Örneklerin sülfat etkisi altında basınç dayanımları, boy değişimleri ve mikroyapılarındaki değişiklikler incelenmiştir. Hasar kaynağının genel olarak etrenjit kristali olduğu belirlenmiştir. Ancak alçıtaşı ve tomasit oluşumuna da rastlanmıştır. Sonuçta, özellikle soğuk ve sülfatlı ortamlarda inşa edilecek yapılar için, dayanım ve dayanıklılık açısından en fazla kalker ikame oranının %10 ile sınırlandırılması gerektiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: kalkerli çimento, sülfat etkisi, etrenjit, tomasit

ABSTRACT

Portland Limestone Cement Part II- Sulfate Resistance

This paper presents the second phase of a research project which is supported by TUBITAK titled “Determination of Optimum Limestone Content in Portland Limestone Cement Production from the View Point of Mechanical Performance and Sulfate Originated Durability Problems”. In the first stage of this research, blended cements incorporating limestone powders were prepared [1]. In this part, mortar samples were prepared with the same cements and subjected to different environmental conditions (standard water curing, Na₂SO₄ solutions at different temperatures). Their performances in these conditions were investigated by compressive strength tests, length change measurements and micro-structural analyses. The main deterioration cause was formation of ettringite crystal. Gypsum and thaumasite formations were

Not: Bu yazı

- Yayın Kurulu'na 14.07.2008 günü ulaşmıştır.
- 30 Eylül 2009 gününe kadar tartışmaya açıktır.

* Dokuz Eylül Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İzmir - kamile.tosun@deu.edu.tr
** Dokuz Eylül Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İzmir - burak.felegoglu@deu.edu.tr
*** Dokuz Eylül Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İzmir - bulent.baradan@deu.edu.tr
**** Dokuz Eylül Üniversitesi, Malzeme ve Metalürji Müh. Bölümü, İzmir - akin.altun@deu.edu.tr

also observed. It may be concluded that; from the view point of strength and durability, maximum limestone replacement should not exceed 10%, especially for the structures that are constructed in sulfate bearing environments in cold regions.

Keywords: limestone cement, sulfate attack, ettringite, thaumasite

1. GİRİŞ

Günümüzde halen sülfat ile ilgili araştırmalar yoğun olarak sürdürülmektedir. Aslında sahadaki karşılaşma oranına kıyasla bu konuda yapılan araştırma sayısı orantısız sayılacak derecede fazladır. Örneğin, sahadan rapor edilen alkali silika reaksiyonu sorunları, sülfat hasarı sorunlarından daha çoktur [2]. Ancak pek çok sülfat hasarı taşıyıcı olmayan beton elemanlarda meydana geldiği için rapor edilmemiş de olabilir. Bu denli çok sayıda araştırma yapılmasına karşın, sülfat etkisi mekanizmaları tam olarak açıklanabilmiş değildir. Etki mekanizmasının pek çok malzeme parametresine ve saha şartlarına bağlı olarak değişkenlik göstermesi, laboratuvar sonuçlarının sahaya yansıtılmasını güçleştirmektedir. Diğer taraftan, teknolojinin gelişimi ile geçmişten günümüze çimento özelliklerinin değişmesi ve yeni katkı çimento tiplerinin standartlarca kabul edilmesi, araştırmaların güncelliğini günümüzde de korumasını sağlamıştır. Katkı çimento üretiminin son yıllarda artması ile birlikte farklı mineral katkı çimento üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Uçucu kül, doğal puzolanlar, yüksek fırın cürufu, silika dumanı gibi bilinen mineral katkıların yanında %5'in üzerinde kalker kullanımı da özellikle TS EN 197-1 standardının Avrupa'da ve Türkiye'de kabulü ile birlikte artmıştır. Standardın öngördüğü kalker kullanım oranı %35'e kadar çıkmaktadır. Ancak kalker katkı çimentoların sülfat etkilerine karşı dayanıklılıkları ile ilgili bilgi birikimi daha yeni oluşmaya başlamıştır.

Bu bölümde çimento esaslı malzemelerde sülfat saldırısı ile ilgili genel bilgiler verilecek ve kalker katkı çimentoların çeşitli sülfat etkilerine karşı dayanıklılıklarına yönelik olarak yapılan araştırmalar özetlenecektir.

1.1. Çimento esaslı kompozitlerde sülfat etkisi

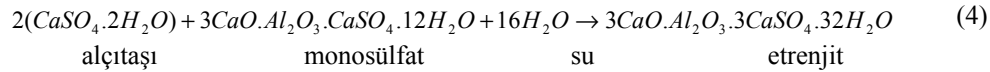
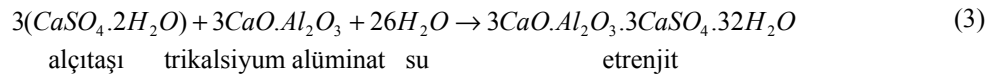
Sülfatın beton bileşenleri ile kimyasal reaksiyona girebileceği ilk olarak 1818 yılında Vicat tarafından açıklanmıştır. Candlot 1890 yılında kalsiyum alümina ve kalsiyum sülfatın sulu çözeltisinden genleşen bir ürün ortaya çıktığını belirlemiştir. Michealis 1892'de çimento bileşenlerinde C_3A ile sülfatın reaksiyona girerek etrenjiti meydana getirdiğini ortaya çıkarmıştır [3]. Sülfat etkisinde söz edilmesi gereken en önemli kimyasal reaksiyonlar, alçıtaşı ve etrenjit oluşumu ile ilgili olanlardır. Sertleşmiş betonda alçıtaşı oluşumunun kaynağı kalsiyum hidroksit ve dış ortamdan gelen sülfat iyonlarıdır [4]. Formül 1 ve 2'deki reaksiyonlar sülfat katyonundan bağımsız olarak verilmiştir. Kalsiyum hidroksit kaynağı da esas olarak C_3S 'dir. Bu yüzden sadece alçıtaşı oluşumu dikkate alındığında C_3S/C_2S oranı yüksek olan çimentolar uzun vadede sülfat etkisine maruz kalacak ise ve geçirimsizliklerini olumsuz etkileyecek ortamlarla karşılaşırlarsa hasar görme ihtimalleri oldukça yüksektir. Literatürde alçıtaşı oluşumunun genleşme oluşturmayacağını iddia eden araştırmacıların yanında, genleşme oluşturacağını savunan araştırmacılar da mevcuttur. Tian ve Cohen [5], yaptıkları literatür taramasında bu araştırmacıların görüşlerini bir araya getirmiştir. Hansen

alçıtaşının genleşme yaratıcı etkisi olmadığını belirtmiştir. Mehta ise alçıtaşının genişletirici etkisinin, etrenjite kıyasla daha az olduğunu ve dayanımı azaltıcı etkisinin daha belirgin olduğunu iddia etmektedir. Laboratuvar ortamında sentezlenen saf C_3S ile hazırlanan çimento hamuru sülfat çözeltisinde bekletildiğinde alçıtaşı olduğu ve genleşme meydana geldiği ispatlanmıştır. Ancak sahada daha farklı parametreler de işin içine girdiği için, C_3S oranı yüksek örneklerde mikroyapı incelemelerinde alçıtaşına rastlansa bile genleşme oluşmadığının rapor edildiği çalışmalar mevcuttur [5].



Alçıtaşının yanında etrenjit oluşumu da sülfat etkisi ile meydana gelen kimyasal reaksiyonlar arasındadır. Ancak etrenjit oluşumu her zaman hasar verici etki yaratmaz. Etrenjitin oluşum zamanı, boyutu ve bulunduğu ortam özellikleri genleşme yaratıp yaratmayacağını belirleyen parametrelerdir. Etrenjit aynı zamanda hidrasyon ürünlerinden biri olup, taze betonda oluşarak priz dengeleme işlevini yerine getirir. Bu yüzden sülfat hasarı görmemiş örneklerde de bir miktar etrenjite rastlanır [6-8]. Sertleşmiş betonda da etrenjit, termodinamik denge ve betonun boşluk yapısına bağlı olarak çözünüp yeniden oluşabilir. Üstelik ortamda ilave sülfat olması da gerekmez. Bu şekilde oluşan ve genleşme yaratmayan etrenjite “ikincil etrenjit” denir [2].

Dış ortamdan beton bünyesine sülfat girişi olması halinde (uygun boşluk suyu pH değeri de mevcutsa) alçıtaşı, C_3A ve/veya monosülfat ile sülfat reaksiyona girer ve etrenjit oluşturur (Formül 3,4). Belli bir konsantrasyona kadar etrenjit oluşumu yine iç yapıda hasara yol açmaz. Hatta basınç dayanımında boşluk tıkkama nedeniyle, artış da meydana gelebilir. Bu yüzden belli miktarın altındaki etrenjitle genleşme ve/veya dayanım arasında ilişki kurmak sağlıklı olmayabilir. Öte yandan yapılan karşılaştırma benzer boşluk yapısında (aynı su/ç oranı) örnekler kullanılarak yapılırsa yüksek sülfat konsantrasyonlarında bir sonuç elde edilebilir. Sülfat girişi sürekli devam ederse, boşluk yapısına bağlı olarak etrenjit oluşumundaki doygunlukla birlikte hızlı bir genleşme meydana gelir.



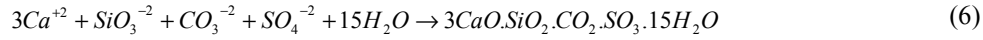
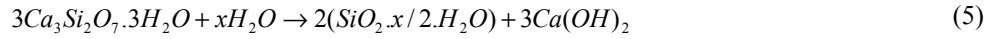
Etrenjitin yoğunluğunun 1.73 g/cm^3 , diğer hidrasyon ürünlerinin ortalamasının 2.50 g/cm^3 olması teorik olarak genleşme oluşabileceği izlenimini yaratmaktadır. Formül 3'teki C_3A 'nın etrenjite dönüşümünde %126'lık bir hacim genleşmesi meydana gelmektedir. Ancak aynı zamanda su ve alçıtaşı da tükenmektedir. Formül 4'deki monosülfatın etrenjite dönüşümünde ise %51'lik bir hacim genleşmesi olmaktadır. Ancak yine su ve alçıtaşı harcanmaktadır. Teorik hacim hesapları ile genleşme olup olmayacağını öngörmek betonun boşluk yapısını ve boşluk suyu konsantrasyonunu bilmeden sağlıklı sonuç vermeyecektir. Etrenjitin hasar verebilmesi için boşluk suyunda kompozisyon açısından doygunluğa ulaşış

mikro-kristalin yapıda oluşması gerekir. Kristalizasyon basıncının boşluk çeperlerini iterek matris çekme dayanımını aşması genleşmeyi ve hasarı ortaya çıkaracaktır.

1.2. Kalker katkılı çimentoların sülfat etkilerine karşı direnci

Kalker katkılı çimentolar, bünyelerindeki CaCO_3 'ün bir karbonat kaynağı olması nedeniyle özellikle sülfatlı ortamlarda kullanılmalarda durumunda, tomasit oluşumu kaynaklı dayanıklılık problemlerine yol açabilirler. Bu konuda yapılan deneysel incelemeler, saha bulguları ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Tomasit normal koşullar altında ender görülen bir sülfat etkisi ürünüdür. Özellikle hasarın en fazla olduğu (CSH'nin kalsiyum kaybederek zayıfladığı) en dış bölgede tomasit oluşumu için gerekli çoğu kaynak (zayıflayan CSH'tan Si, Ca, etrenjit ve alçıtaşından Ca, S) mevcuttur. Bu açıdan en dış bölgede CSH tamamen dekompoze olursa, SiO_2 sulu çözeltisi açığa çıkar (Formül 5). Ancak, tomasit oluşumu için ilave karbonat kaynağına (kalker katkısı veya karbonatlaşma) ve düşük alkaliniteye sahip ortama ihtiyaç vardır. Formül 6'da tomasit oluşumu formülize edilmiştir.



Tomasit oluşumunda düşük sıcaklıklar CO_2 'nin sudaki çözünürlüğünü arttırdığından olumlu etki yapmaktadır. Ancak son yıllarda yapılan araştırmalar, tomasitin normal sıcaklıklarda daha yavaş da olsa meydana geldiğini göstermiştir [9-11]. Tomasit etrenjit kristaline çok benzeyen bir kafes yapısına sahip olmasına karşın Al_2O_3 içermemekte, bu bileşen yerinde SiO_2 bulunmaktadır. Genleştirici etkisi etrenjite kıyasla daha zayıftır. Meydana getirdiği hacim genleşmesi etrenjitin %45'i kadardır. Özellikle Kuzey Avrupa ve İngiltere'de tomasit kaynaklı hasarlar sülfat içeren zeminlerde inşa edilmiş pek çok köprü ayağında gözlenmiştir [12].

Tomasitin oluşumunda karbonat kaynağının mevcudiyeti önemli bir rol oynamaktadır. Örnekler çözeltiler içinde beklendiği için karbonatlaşma dereceleri suda çözünen CO_2 ile sınırlıdır ve oldukça düşük mertebelere düşer. CO_2 'nin sudaki çözünürlüğü normal sıcaklıklarda ve pH koşullarında çok düşüktür. Düşük sıcaklıklarda beklenen örneklerde ise bir miktar artmaktadır. Ancak, kalker katkılı örneklerde bol miktarda CaCO_3 bulunduğu için çimento harçları için iç karbonat kaynağı olabilir. Suda sıcaklığın ve pH'nin etkisi ile çözünen CO_2 zayıf asit yaratma eğilimindedir (Formül 7) veya dış ortamdan boşluk suyu pH'ını azaltıcı bir etki (örneğin A serisinde olduğu gibi asidik çözeltide bekletme) olursa, CaCO_3 çözünerek asit baz dengesini sağlamak için ortama CO_3^{-2} iyonu verir (Formül 8). Bu olay ilave Ca^{+2} kaynağının da açığa çıkmasına yol açtığından sülfatlı çözeltilerde alçıtaşı ve etrenjit oluşumuna davetiye çıkaracaktır. Ortam pH dengesinin kurulamaması ve pH'nin aşırı düşmesi halinde ise CSH da stabilitesini kaybedebilmektedir. CSH'dan çözünen SiO_2 'de tomasit oluşumu için uygun ortam sağlanmış olur. Sülfürik asit çözeltisinde bekletilen örneklerde özellikle yüksek kalker ikameli örneğin hasarlı bölgelerinde gözlenen tomasit,

sülfat konsantrasyonu çok yüksek olmasa da yukarıda açıklanan mekanizmanın oluşabileceğini desteklemektedir [13].



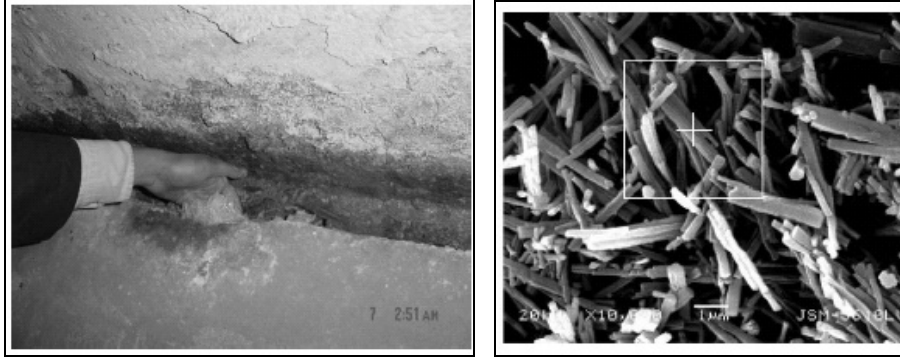
Torres vd. [10], 5 yıl boyunca $MgSO_4$ çözeltisinde beklemiş, farklı oranlarda kalker tozu içeren harç örneklerinde, mikroyapı incelemeleri yardımıyla tomasit kaynaklı hasarları araştırmışlardır. %5-15-35 oranlarında kalker tozu katkısının çimento ile yer değiştirildiği çalışmada, örnekler önce 4 yıl boyunca $MgSO_4$ çözeltisinde (%1.44 SO_4) 5°C sıcaklıkta ve sonra bir yıl boyunca da açık havada 5°C sıcaklıkta bekletilmiştir. Aynı araştırmanın ilk bir yıldaki sonuçlarına göre, özellikle yüksek oranda kalker katkısı içeren örneklerde hasar tespit edilmiştir [14]. Bu hasarın kaynağının mikroyapı incelemeleri ile etrenjit ve tomasit olduğu belirlenmiştir. Yazarların ilk bir yıllık süre boyunca $MgSO_4$ çözeltisinde ve 5°C sıcaklıkta bekleyen örneklerin özelliklerini inceledikleri geçmiş çalışmalarında, herhangi bir kalker katkısı içermeyen kontrol karışımlarında tomasit oluşumu gözlemlenmemiştir. İlginç olarak 5 yıllık çalışmada kontrol betonunda da tomasit oluşumu ve çatlak hasarı tespit edilmiştir. Bu çatlakların kaynağının tomasit oluşumu olduğu mikroyapı incelemeleriyle ortaya konulmuştur. Yazarlar bu durumu son bir yıl açıkta bekleyen örneklerin havadaki CO_2 etkisiyle karbonatlaşmasına ve tomasit oluşumu için gerekli olan $CaCO_3$ 'ün meydana gelmesine bağlamıştır. Atmosferdeki CO_2 gazı, tomasit oluşumu için uzun vadede potansiyel bir tehdit olarak görülebilir. Uzun süreli deneylerde tespit edilen hasarların ve mikroyapıda boşluk, hamur fazı ve çatlaklarda tomasit oluşumunun bir yıllık incelemede tespit edilenlere kıyasla çok daha yoğun olduğu görülmüştür.

Benzer bir çalışma, %20 oranında kalker katkısı eklenmiş normal Portland çimentosu ve sülfata dirençli Portland çimentosu (iki farklı C_3S içerikli %40 ve %74) kullanılarak hazırlanan örneklerin, sodyum sülfat çözeltisinde 20°C'de (0.352 M) 2 yıl bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir [9]. Çalışmada dış yüzeyden itibaren örnek alınıp, XRD analizi yapılarak derinlik boyunca oluşan ürünlerin değişimi araştırılmıştır. Hem normal Portland çimentosu hem de sülfata dirençli Portland çimentosunda %20'lik kalker ilavesi ile üretilen örneklerde, 2 yıl sonunda sülfat etkisi kaynaklı hasarın, kalker katkısı içermeyenlere kıyasla daha çok olduğu görülmüştür. Yüksek oranda C_3S içeren sülfata dirençli çimentolu karışım, düşük oranda C_3S içeren karışıma kıyasla kalker ilavesinden daha olumsuz etkilenmiştir. Bunun nedeni, uzun vadede CSH'ın ayrışarak serbest bıraktığı silis miktarının artması ve açığa çıkan silisin tomasit oluşumunda rol oynaması olarak gösterilmektedir. Meydana gelen hasarın nedenlerinin incelenmesi için yapılan mikroyapı incelemelerinde, hem kalker katkılı hem de katkısız karışımlarda sülfat etkisinin ilk iki periyodunun aynı şekilde seyrettiği; önce etrenjit olduğu ve bunu takip ederek alçıtaşı olduğu belirlenmiştir. Daha uzun vadede ise kalker katkılı karışımlarda etrenjitin ayrışarak tomasit oluşumu meydana geldiği görülmüştür [9].

Son on yılda tomasit etkisi ile hasar gören yapılardan örnekler alınarak yapılan incelemeler, Tsivilis vd. [15], Ma vd. [16] ve Mingyu vd. [17] tarafından rapor halinde sunulmuştur. Ma vd. [16] Batı Çin'de 1969-75 yılları arasında inşaa edilen Bapanxia Baraj gövdesindeki tünelde meydana gelen tomasit hasarını incelemiştir. XRD, SEM, EDX, Raman spektroskopisi ve FTIR ile etkinin tomasit oluşumu ile ilgili olduğu, yeraltı sularındaki

Portland Kalkerli Çimento Bölüm II - Sülfat Dayanıklılığı

yüksek sülfat içeriğinin etkiyi arttırdığı görülmüştür (Şekil 1). Bu olay Çin’de farkedilen ilk tomasit kaynaklı hasar olarak rapor edilmiştir.



Şekil 1. Bapanxia Baraj gövdesindeki tünelde meydana gelen tomasit hasarı (sol), hasarlı bölgeden alınan örneklerde görülen tomasit kristalleri

Yukarıda sözü edilen olaya benzer bir durum yine Çin’de Yongan Barajında rapor edilmiştir [17]. Söz konusu baraj 2003 yılında hizmete açılmıştır. Ancak 2004 kışında boşaldığı ve barajın birbirini izleyen birkaç yıl boyunca dolup boşaldığı rapor edilmiştir. Barajda kullanılan çimentonun kalker katkılı olduğu ve kumunda kireçtaşı kökenli olduğu belirtilmiştir. Yapılan mikroyapı incelemelerinde hasarın tomasit kaynaklı sülfat saldırısı olduğu tespit edilmiştir. Barajın coğrafik koşulları ve yeraltı suyunun betonla teması, tomasit oluşumunu hızlandıran etkenler olarak belirtilmiştir. Etkinin beklenmedik derecede kısa sürede, 1 yılda ortaya çıkması da Yongan barajının bulunduğu bölgede gece gündüz arası sıcaklık farklarının yüksek olmasına bağlanmaktadır. Dünya genelinde pek çok yapı tomasit kaynaklı sülfat saldırısı ile karşı karşıyadır. Bu etkinin doğrudan CSH’ı hedef aldığı dikkate alınmalıdır. Tüm saha incelemelerinde tomasit hasarı gören örneklerde ortam pH’ını düşürücü etkilerin (ıslanma – kuruma, hareketli su, asidik yer altı suyu ortamı) belirgin şekilde gözlemlendiğini belirtmekte yarar vardır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Birinci bölümde [1] fiziksel ve mekanik özellikleri ayrıntılı olarak incelenen kalker katkılı çimentolar (%0, 5, 10, 20 ve 40 kalker ikameli) kullanılarak standart harç karışımları hazırlanmıştır. Harç karışımlarının hazırlanması, kullanılan yöntemler ve deney sonuçları bu bölümde sunulacaktır.

2.1. Çimento harcı örneklerinin hazırlanması (basınç dayanımı ve boy değişimi incelemeleri) ve deney programı

Harç karışımları TS EN 196-1 standardına göre, ağırlıkça kum/çimento/su oranı 3/1/0.5 olacak şekilde hazırlanmıştır. Öncelikle uzun vadede farklı ortam koşullarında basınç

dayanım değişiminin belirlenmesi için 50 mm küp formunda örnekler hazırlanmıştır. Ayrıca boy değişimi ölçümü için her koşulda ikişer adet 25x25x285 mm ayrıtlı prizmatik örnek, uçlarına pim yerleştirilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan örnek sayıları ve örneklerin bekletildiği ortam özellikleri Çizelge 1 ve 2’de listelenmiştir. Hazırlanan tüm örnekler ilk 56 gün normal koşullarda bekletilmiştir ve daha sonra Çizelge 2’de listelenen ortam koşullarında bekletilmeye başlanmıştır. Uzun ön bekleme süresinin amacı, örneklerin potansiyel dayanımlarına ulaşmasından sonra etkilere maruz bırakılmasının sağlanmasıdır. Ayrıca çözeltilerin sülfat konsantrasyonları çok yüksek tutularak (200 g/l) sülfat etkisinin hızlandırılması amaçlanmıştır. Bekleme süresince çözelti değişikliği yapılmamıştır. Ancak Na₂SO₄ çözeltisinde bekletilen örneklerde ise zaman içinde bekleme kabının tabanına Na₂SO₄ tuzu kristallerinin çöklediği gözlenmiştir. Deney başlangıcında kullanılan çok yüksek Na₂SO₄ konsantrasyonu nedeniyle, suda çözünemeyen Na₂SO₄, zaman içinde çökerek kristalize olmuştur. Böylece suyun sülfat doygunluğu sağlanmıştır. Bu kristallerin çıtalar üzerinde bekleyen örneklerle temasını engellemek için çökelen kristaller çözeltiden çıkartılmıştır. Azalan hacim yeniden çözelti hazırlanarak tamamlanmıştır. Çözeltilerin pH değerlerinin değişimi ölçülmüştür.

Çizelge 1. Her çimento tipi için hazırlanan örnek sayıları ve örneklerin 56 günlük standart kür sonrası bekletildiği ortamlar.

Klinker III	A	B	N
III-0	24■, 2≡	24■, 2≡	24■, 2≡
III-5	24■, 2≡	24■, 2≡	24■, 2≡
III-10	24■, 2≡	24■, 2≡	24■, 2≡
III-20	24■, 2≡	24■, 2≡	24■, 2≡
III-40	24■, 2≡	24■, 2≡	24■, 2≡

■ küp, ≡ prizma

Çizelge 2. Örneklerin bekletildikleri ortam özellikleri

Ortam kodu	Ortam sıcaklığı	Ortam özellikleri ve çözelti konsantrasyonu
A	20±2°C	Saf su
B	20±2°C	Sodyum sülfat çözeltisinde (200g/l)
N	5±1°C	Sodyum sülfat çözeltisinde (200g/l)

2.2. Mikroyapı analizleri için hazırlanan örnekler

Mikroyapı analizleri kapsamında, farklı sülfat ortamlarında bekletilen örneklerin X- ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri yapılmıştır. Proje kapsamında hazırlanan çimento harçlarının XRD analizleri için Rigaku D/Max-200/PC

Model Cukα ışınımlı difraktometre kullanılmıştır. Ölçümler 40 kV voltaj ve 36 mA akım altında gerçekleştirilmiştir. Veri toplama aralığı $2\theta=5-60^\circ$ olup, tarama hızı 2°/dakika olarak alınmıştır. Altı aylık örneklerden alınan parçalar kum boyutuna (yaklaşık 3-4 mm çaplı) ufalanmış ve öğütülmüştür.

Kalker katkılı çimento harçlarının mikroyapı değişikliklerini görsel olarak da incelemek amacıyla, taramalı elektron mikroskobu incelemeleri yapılmıştır. Bu kapsamda altı aylık örneklerden alınan parçalar kullanılmıştır. İncelemeler kırık yüzeyler üzerinde yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu analizleri JEOL-JSM 6060 marka SEM (Scanning Electron Microscope) cihazı ile ikincil elektron (SE - secondary electron) modunda yapılmıştır.

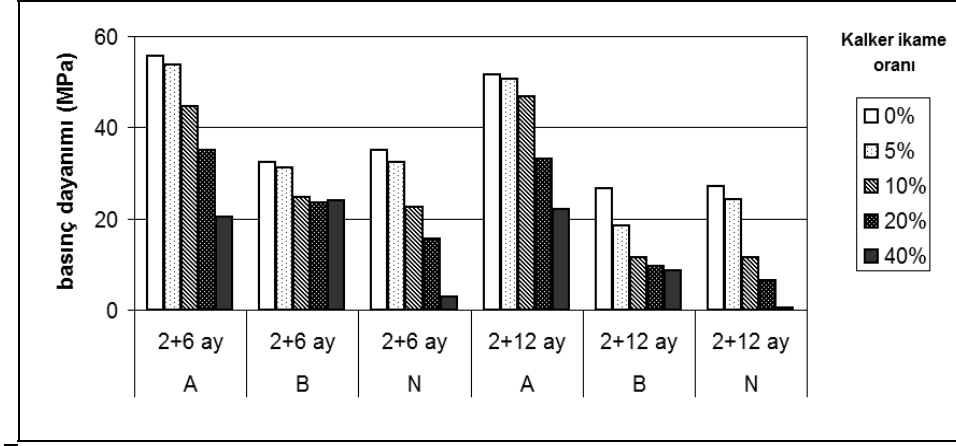
2.3. Deney sonuçları ve tartışma

2.3.1. Çözeltilerde bekletilen çimento harçlarının 1 yıllık basınç dayanımı değişimi ve örneklerin yüzeysel görünüşleri

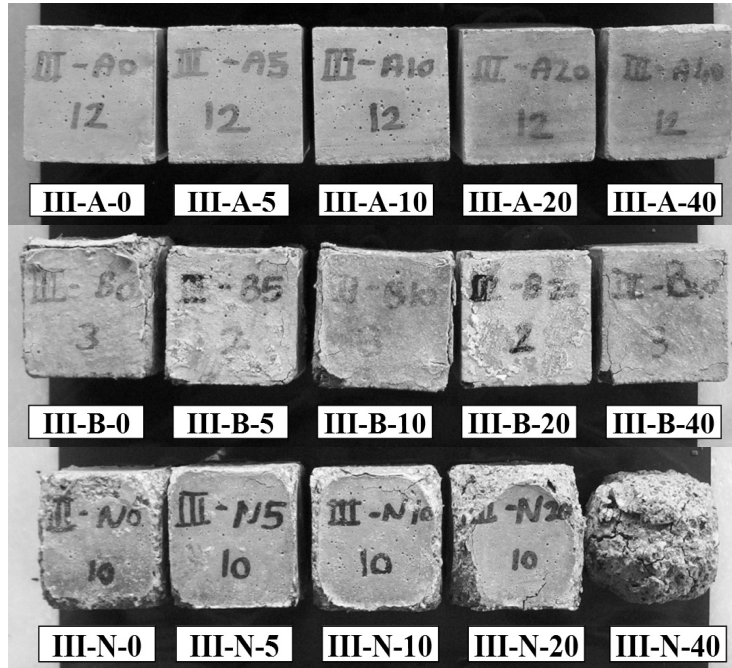
Farklı sıcaklıklardaki (5-20°C) sodyum sülfat çözeltilerinde bekletilen örneklerin altı aylık ve 1 yıllık bekleme sonrası basınç dayanımları Şekil 2a'da toplu olarak verilmiştir. Dayanım grafikleri incelendiğinde, 1 yıllık sürede basınç dayanımı açısından en olumsuz etkilenen serilerin, yüksek oranda kalker içeren N serileri (5°C Na₂SO₄ çözeltisinde bekletilen) olduğu söylenebilir. Kalker ikamesi, her iki bekleme koşulu için etkilenme şiddetini arttırmaktadır. Çözeltilerin hazırlanmasında seçilen sülfat konsantrasyonunun çok yüksek olması nedeniyle tüm örneklerin basınç dayanımları bir yıl sonunda önemli derecede etkilenmiştir. Her iki sıcaklıktaki sülfat koşullarından en az etkilenen örnekler, kalker katkısı içermeyenler olmasına rağmen, bir yıllık dayanım kayıpları bu örneklerde bile %50 mertebelerindedir [1]. Bir yıl sonunda yüksek kalker ikame oranlarında ise örneklerin basınç dayanımı deneyi yapamayacak kadar hasar gördükleri tespit edilmiştir. Bu örneklerdeki çimento bağlayıcılık özelliğini tamamen kaybetmiştir. Ayrıca küp örneklerin 1 yıllık yüzey görünüşleri de Şekil 2b'de sunulmuştur. Örneklerin görünüşleri incelendiğinde en fazla etkilenen serinin N serisi, en fazla hasar gören örneğin ise III-N-40 örneği olduğu görülmektedir.

Şekil 3'de ise kalker ikame oranı artışı ile olumsuz koşullarda, altı aylık (Şekil 3a) ve bir yıllık (Şekil 3b) örneklerde kalan dayanım oranlarının nasıl değiştiği incelenmiştir. Kalker ikame oranı artışı ile soğuk sodyum sülfat çözeltisinde bekletilen örneklerin 6 ay ve 1 yıl için kalan dayanımlarının önemli derecede azaldığı görülmektedir. Ancak 20°C sodyum sülfat çözeltisinde bekleyen örneklerde ise, 6 ayda %40 kalker içeren örneklerin dışındaki örneklerin dayanımlarının değişmediği, 1 yılda ise kalker oranı arttıkça kalan dayanımların bir miktar daha azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum sülfat iyonlarının harç bünyesine girerek kristalize olma derecesine bağlıdır. Aynı zamanda sülfat hidratasyon ürünleri ile reaksiyona girerek yeni ürünlerin oluşmasına yol açmaktadır (Formül 2,3 ve 4). Böylece çimento harcının basınç dayanımında değişiklikler meydana gelmektedir.

Önceki makalede [1] incelenip ortaya konulan kalker katkılı çimentolu harçların başlangıçtaki yüksek su emme yüzdesi değerleri, daha geçirimli bir mikroyapıya sahip olduklarını göstermektedir. Bu durum mikroyapı analizlerinde de gözlenmiştir. Geçirimli içyapı sülfat iyonlarının harç bünyesine girişini kolaylaştırmaktadır.

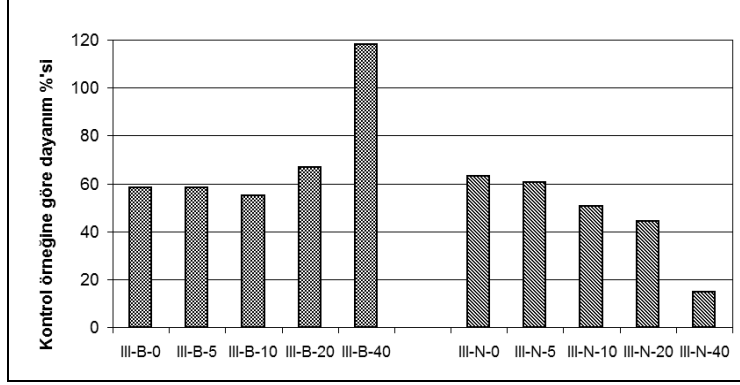


(a)

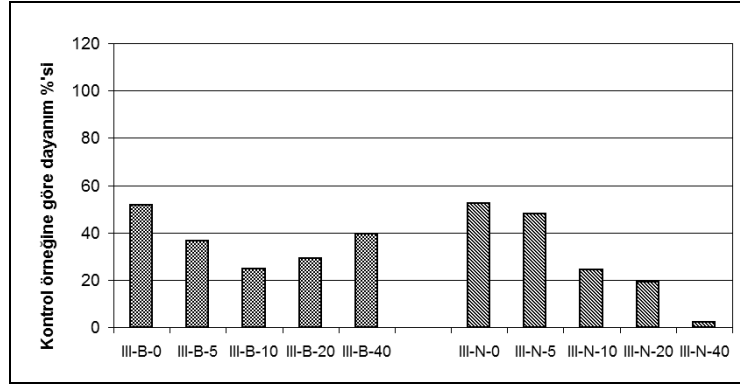


(b)

Şekil 2. Farklı çözellilerde ve ortamlarda bekletilen örneklerin;
(a) basınç dayanımlarının kalker ikame oranı ile değişimi
(b) örneklerin bir yıllık görünümleri
(A: 20°C su, B: 20°C Na₂SO₄, N: 5°C Na₂SO₄)



(a)



(b)

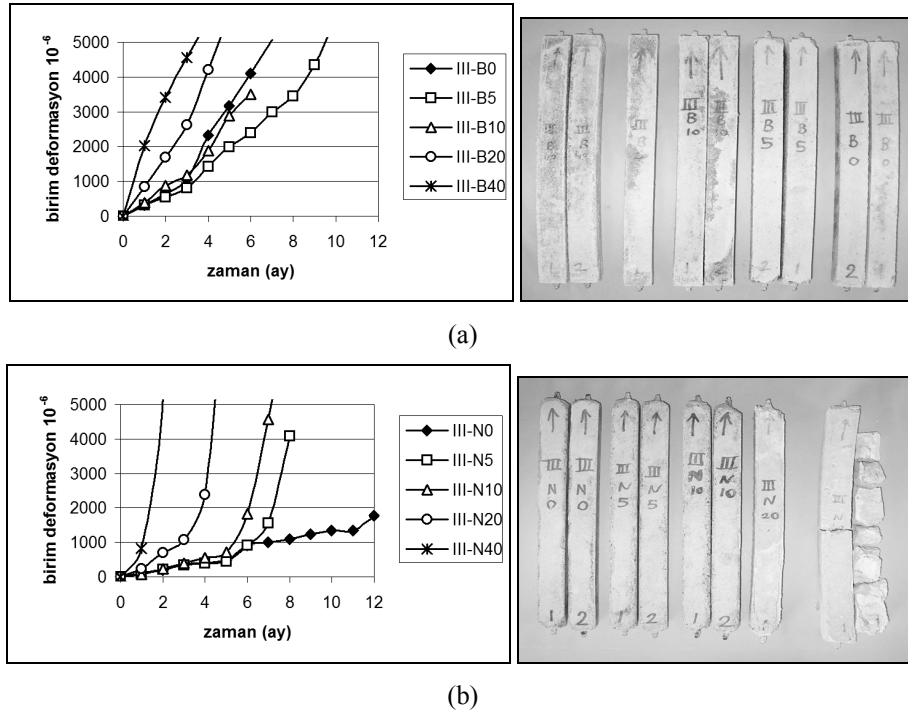
Şekil 3. Farklı kalker ikamesi oranları ve klinker tipi için tüm bekleme koşullarında elde edilen kalan dayanımların ortalaması (a: altı aylık, b: bir yıllık)

2.3.2. Çözeltilerde bekletilen harç çubuklarının bir yıllık boy değişimi ve örneklerin yüzeysel görünüşleri

Farklı ortamlarda bekletilen harç çubuğu örneklerinin bir yıllık süreçteki boy değişimleri birer aylık periyotlarla ölçümler alınarak incelenmiştir. Tüm çimento harçlarında 20°C'de suda bekleyen örneklerde önemli bir genleşme tespit edilmemiştir. Kalker katkılı örneklerde ise suda şişme etkisi nedeniyle oluşan çok küçük miktardaki genleşme, sodyum sülfat çözeltilerinde bekletilen örneklere kıyasla ihmal edilebilecek kadar düşük değerlerdedir. Şekil 4a ve 4b'de sırasıyla Na₂SO₄ çözeltisinde 20°C'de (B) ve Na₂SO₄ çözeltisinde 5°C'de (N) bekletilen harç çubuklarının zamana bağlı boy değişimleri ve 6 aylık görünüşleri verilmiştir.

Na₂SO₄ çözeltisinde 20°C'de bekletilen tüm örneklerin yaklaşık 10 aylık bir sürede aşırı miktarda uzadığı ve birim deformasyon değerlerinin 5000x10⁻⁶ üzerine çıktığı belirlenmiştir. Bu örneklerin büyük bir çoğunluğunun kırılmadan eksele olarak uzadığı ve

çok büyük uzama göstermelerine rağmen, formlarını koruyup eğilmedikleri ve kırılmadıkları gözlenmiştir (Şekil 4a). Diğer taraftan, Na_2SO_4 çözeltisinde 5°C 'de bekletilen örneklerdeki genişleme değerleri Şekil 4b'de incelendiğinde, yüksek kalker ikamesi oranlarında 20°C 'ye benzer şekilde genişmeler gözlenmiştir. Üstelik genişmenin ortaya çıkışı ve oluşum hızı zaman zaman 20°C 'dekilere kıyasla daha şiddetlidir. Ancak, kalker ikame oranı düşük örnekler bu sıcaklıkta Na_2SO_4 çözeltisinden daha az etkilenmiş ve bu örneklerde daha düşük genişleme değerleri ölçülmüştür. Bu durum kalker katkısının yüksek oranda kullanılmasının soğukta daha tehlikeli olduğunu göstermektedir. Ayrıca soğuk Na_2SO_4 çözeltisinde bekletilen örneklerin, aynı çözeltinin 20°C 'de bekletilenlerine kıyasla daha fazla eğildiği ve yüksek genişleme değerlerinde kırılmaların arttığı gözlenmiştir (Şekil 4a, 4b). Boy değişimlerinden elde edilen sonuçlar, bir önceki bölümde incelenen dayanım kayıpları ile karşılaştırıldığında her zaman paralellik görülmediği söylenebilir. Soğuk ortamın sülfat etkisini artırıcı ve dayanım düşürücü olumsuz etkisi, sadece yüksek kalker ikameli örneklerde boy değişimlerine yansımıştır. Örneklerin genişleme formlarında sıcaklığa bağlı olarak farklılık tespit edilmiştir. Bu farklılığın nedeni, soğukta dayanım açısından zayıflayan örneklerin kolayca eğilmesi olabilir.



Şekil 4. Na_2SO_4 çözeltisinde; a) 20°C 'de, b) 5°C 'de bekletilen örneklerin zamana bağlı boy değişimleri ve 6 aylık görünüşleri

2.3.3. Örneklerin XRD analizlerinin değerlendirilmesi

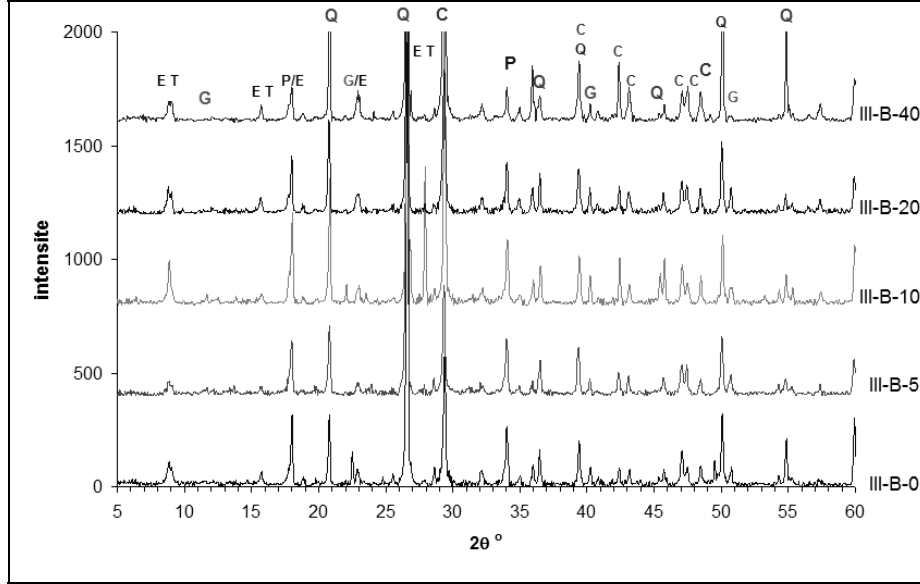
Normal sıcaklıktaki ve 5°C'deki Na₂SO₄ çözeltisinde bekletilen örneklerin XRD analiz sonuçları sırasıyla Şekil 5a ve 5b'de görülmektedir. Etrenjit (E), tomasit (T), alçıtaşı (G), portlandit (P), kalsit (C), kuvars (Q) kristallerinin piklerinin yerleri şekiller üzerinde işaretlenmiştir. Grafikler incelendiğinde kalsit piklerinin bekleneceği üzere kalker ikame oranı artışı ile arttığı tespit edilmiştir. Kuvars pikleri ise harç içinden ayıklanamayan kumdan kaynaklanmıştır.

XRD incelemelerinde özellikle etrenjit ve tomasit oluşumları üzerinde durulmuştur. Saf etrenjit ve tomasit sentezlenerek yapılan incelemelerde piklerin açılarının oldukça yakın olduğu ve kristaldeki çeşitli safsızlıkların bu açıları birbirine daha da yaklaştırabildiği bulunmuştur [18]. En güçlü ve diğer kristaller tarafından baskılanmayan etrenjit (9.08°) ve tomasit (9.15°) piki 9-10° arasındadır. Bu yüzden incelemeler sözü edilen bölgedeki pikler kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca etrenjit ve tomasitin pik verdiği 18° civarı, 23° civarı, 15-16° arası ve 28-29° civarı da yakından incelenmiştir. Ancak özellikle 18° civarı ve 28-29° civarındaki tomasit piki portlandit piki ile baskılanmakta ve yorumu güçleştirmektedir. 23° civarında aynı zamanda kalsit piki olması da bu açının yakınındaki etrenjit ve tomasit piklerinin yorumlanmasını zorlaştırmaktadır.

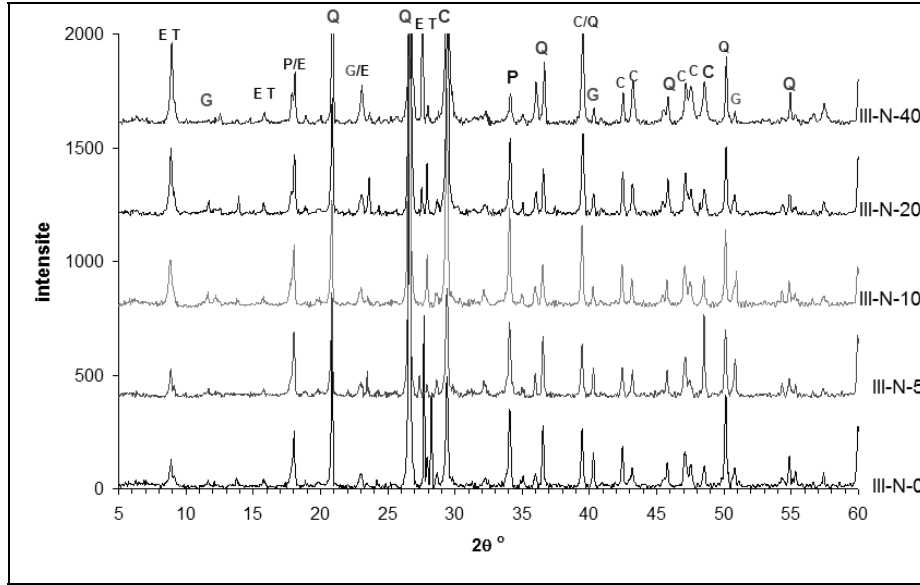
Na₂SO₄ çözeltisinde 20°C'de (B serisi) bekletilen örneklerde kalker ikamesi ile etrenjit ve tomasit pik intensitesi dalgalanmakta, kesin bir eğilim görülmemektedir. Ayrıca, az miktarda alçıtaşı oluşumuna da rastlanmıştır (Şekil 5a).

Na₂SO₄ çözeltisinde 5°C'de (N serisi) bekletilen örneklerde ise etrenjit pikinin şiddeti kalker ikamesi ile belirgin şekilde artmaktadır. Tomasit piki ise daha az artmıştır. Alçıtaşı oluşumu incelendiğinde ise, ikame oranına bağlı olarak küçük miktarlarda artış ve azalışlar olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5b). Etrenjit pikinin intensite şiddeti kalker ikamesi artışı ile 20°C'de bekletilen örneklerden (B serisi) çok daha fazla artmaktadır. Bu durum yüksek kalker ikameli örneklerde etrenjit oluşumunun soğukta daha belirgin olarak arttığını göstermektedir.

Etrenjit oluşumu açısından en yoğun intensite 5°C'de Na₂SO₄ çözeltisinde bekletilen örneklerde gözlenmiştir. Soğuk ortamda etrenjitin tomasite dönüşümü sınırlı kalmıştır. Etrenjit stabilitesini korumuş hatta miktarı artmıştır. Tüm bu gözlemler, kalker ikamesinin ve soğuk ortamın bu çalışmada tomasit oluşumunu çok fazla arttırmadığını göstermiştir. Yapılan pH ölçümleri, tomasitin beklenildiği kadar çok gözlenmemesinin nedenini ortaya koymaktadır (Şekil 6). Ortam pH'nın, deney süresi boyunca çözelti değiştirilmediği için sürekli yüksek kalması, etrenjitin tomasite dönüşümünü veya ilave tomasit oluşumunu engellemiştir. Etrenjit, pH'ın 10'un üzerine kalması nedeniyle stabil kalmıştır. Oysa sahada gerçekleşen pek çok sülfat saldırısında ortam pH'ı da düşmektedir. Bu durum deneysel çalışmalarda kullanılan yöntemin de sülfat mekanizmasını ve oluşan ürünleri önemli derecede etkileyebileceğini göstermiştir. Elde edilen sonuçların gerek dayanım, gerekse boy değişimi verileri ile birlikte değerlendirilip yorumlanması, aynı zamanda SEM analizleri ile harmanlanması amacıyla bu bölümün tartışma kısmı bir sonraki bölümle birleştirilerek sunulacaktır.

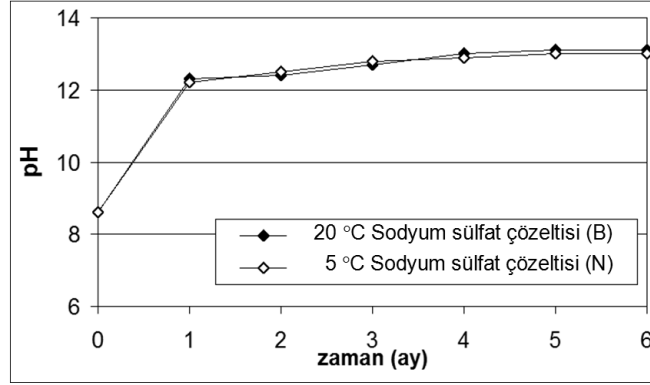


(a)



(b)

Şekil 5. Farklı koşullarda bekletilen örneklerin kalker ikamesi ile oluşan etrenjit, tomasit ve alçıtaşı piklerinin kıyaslanması



Şekil 6. Örneklerin bekletildiği çözeltilerin zamana bağlı pH değişimi

2.3.4. Çimento harçlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri

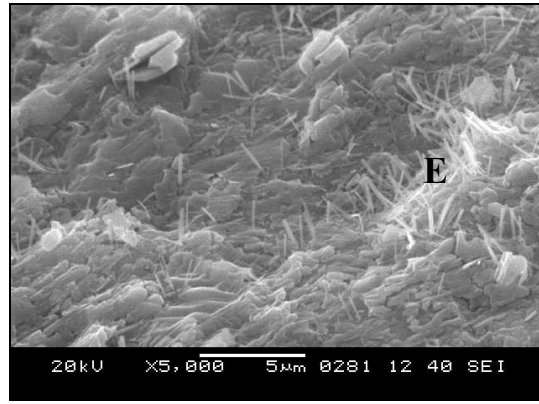
Çözeltilerde bekleme sonrası hasar gören örneklerden alınan parçalar kullanılarak taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDS) incelemeleri yapılmıştır. Çizelge 3’de incelenen örneklerin listesi verilmiştir. Kalkersiz ve en yüksek kalker oranlı örnekler seçilmiştir. Örneklerin dışa yakın yüzeylerinden alınan parçalar kırık yüzey incelemelerinde kullanılmıştır. Çizelge 3’de ayrıca örneklerin 6 aylık XRD analizlerinden elde edilen pik intensite dereceleri, 6 aylık ve 1 yıllık dayanım kayıpları ve 6 aylık genleşme değerleri de karşılaştırma yapmak amacıyla sunulmuştur. Kırık yüzey incelemelerinde ürünlerin morfolojik yapıları net bir şekilde gözlenebilmektedir. Kırılan yüzey örneğin zayıf kesiti olduğu için zayıflık yaratıcı ürünleri daha yoğun olarak gözlemek mümkündür. Örneklerde gözlenen morfolojik oluşumlar Çizelge 3’deki son sütunda listelenmiştir. Her örneğin taramalı elektron mikroskobu ile çekilen fotoğraflar aşağıda başlıklar halinde verilerek bulgular ayrıntılı olarak yorumlanmıştır.

Çizelge 3. İncelenen örneklerin listesi ve diğer analizlerden elde edilen bilgiler

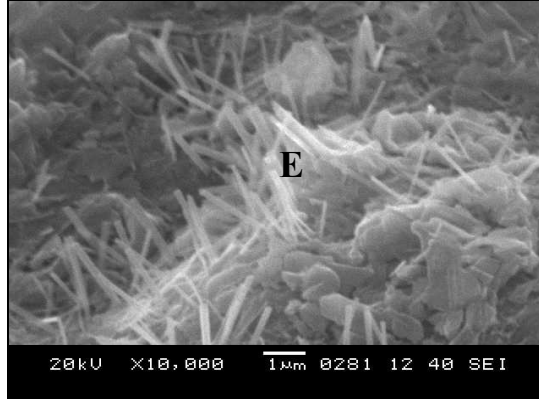
Örnek kodu	XRD pik intensiteleri			Kalan dayanım oranı		Genleşme 6 aylık (10 ⁻⁶)	SEM’de gözlenen ürünler (6 aylık)
	E	T	A	6 aylık (%)	1 yıllık (%)		
III-B - 0	xx	xx	o	58	52	>5000	İğnemsiz etrenjit
III-B - 40	xx	xx	o	118	40	>5000	Etrenjit-tomasit arası oluşum kümeleri (woodfordite), kalsit,
III-N - 0	xx	x	x	63	52	~900	Kalsit
III-N - 40	xxxxx	x	o	15	0	>5000	Etrenjit, kalsit

Normal sıcaklıkta (20°C) bekletilen örnekler

Kalker içermeyen 6 ay 20°C'de Na₂SO₄ çözeltisinde bekletilen örneğin (B-0), 5000 ve 10000 kat büyütme SEM görüntüleri Şekil 7'de verilmiştir. Bu örnekte, iğnemi yapıda etrenjit kristallerinin (5 mikron ve daha kısa) kırık yüzeydeki matrise yayıldığı belirlenmiştir (Şekil 7a, 7b). Basınç dayanımı değerinde 6 ayda %42 kayıp gözlenen ve birim genişleme değeri 5000x10⁻⁶'dan fazla olan örnekte hasar belirgindir. Etrenjitin boşlukları doldurduktan sonra boşlukta içsel gerilme yaratması, büyük ihtimalle hasarın temel nedenidir. Ayrıca mikrokristalin etrenjitin boyutunun küçüldükçe hasar yaratma olasılığının arttığı da literatürde belirtilmektedir [2, 19].



(a)



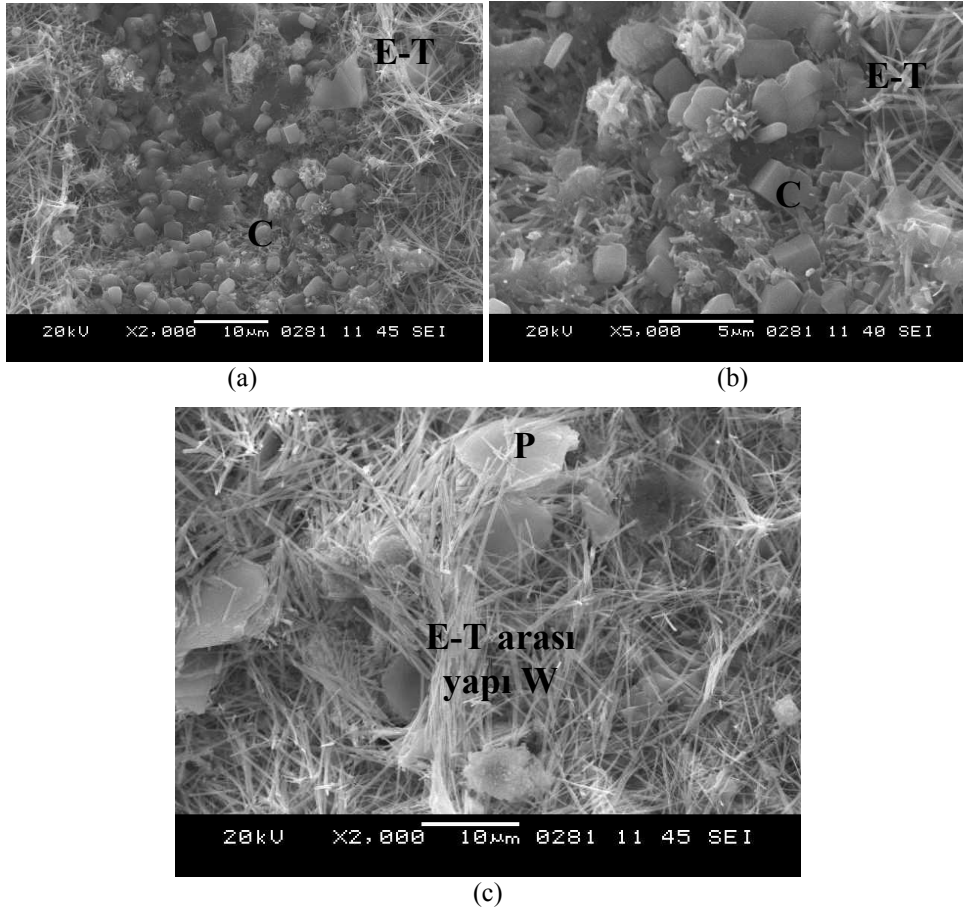
(b)

Şekil 7. Kalker içermeyen 6 ay 20°C'de Na₂SO₄ çözeltisinde bekletilen örneğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları (E: etrenjit)

Kalker ikame oranı %40 olan çimento harçlarında 6 ay boyunca 20°C'de Na₂SO₄ çözeltisinde bekleme sonrası gözlenen ürünler ise Şekil 8'de verilmiştir. Örneğin 6 aylık basınç dayanımı, suda bekleyen örneğe göre %18 artarken, 1 yıldaki dayanım kaybı %60 olmuştur. Genleşme değeri de 6 ay sonunda 5000x10⁻⁶'nın üstündedir. Matrisin bazı

Portland Kalkerli Çimento Bölüm II - Sülfat Dayanıklılığı

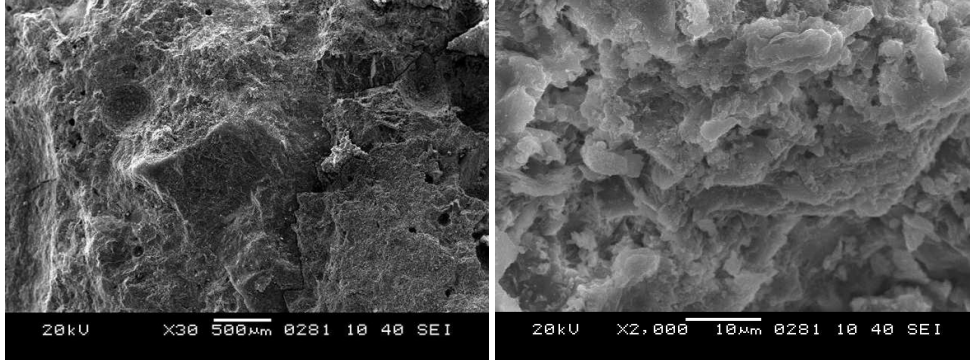
bölgelerinde öbeklenmiş oluşumlar fark edilmiştir. Bu oluşumlar 2000 ve 5000 kat büyütmelelerde incelendiğinde; yoğun kalsit, portlandit ve etrenjit-tomasit arası bir yapı tespit edilmiştir (Şekil 8a-8b). Etrenjit-tomasit arası yapının boyu 5 mikrondan 20 mikrona kadar çıkabilen ince uzun kristaller şeklinde olup, uç kısımları klasik etrenjit yapısına göre daha küttür. Literatürde “woodfordite” olarak da isimlendirilen bu yapı bünyesinde S, Al ve Si atomlarını birlikte barındırmaktadır (Şekil 8c). Kohler vd. [20], bu konuda yaptıkları çalışmalarda önceden oluşan etrenjitin tomasit oluşumu için zemin hazırlayabildiğini göstermiştir. Kohler vd. [20]'ye göre etrenjit kristallerinin kafes yapısındaki $[Al_2O_3]$, CSH bünyesinden çözünen $[SiO_2]$ ile yer değiştirerek tomasite dönüşebilmektedir. Bu dönüşüm tam olarak gerçekleşemeyince etrenjit ile tomasit arasında ara bir kimyasal kompozisyona sahip “woodfordite” adlı bir ürünün de oluştuğunu saptamışlardır. Dönüşüm, düşük pH değerlerinde etrenjit daha kolay stabilite kaybettiğinden kolayca gerçekleşmektedir.



Şekil 8. Kalker ikame oranı %40 olan çimento harçlarında 6 ay boyunca 20°C'de Na_2SO_4 çözeltisinde bekletilen örneğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları (E-T: etrenjit-tomasit arası ürün, C:kalsit, P:portlandit, W: Woodfordite)

Soğukta (5°C) bekletilen örnekler

Kalker ikamesiz örnekler 6 ay 5°C'de Na₂SO₄ çözeltisinde bekleme sonrası 20°C'de bekletilenlere kıyasla daha az etkilenmiştir (Şekil 9). Bu örneklerin 6 aylık dayanım kaybı %37 olup, genleşme değeri ~900x10⁻⁶ mertebelerindedir.



Şekil 9. Kalker ikamesiz örneklerin 6 ay 5°C'de Na₂SO₄ çözeltisinde bekleme sonrası taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları

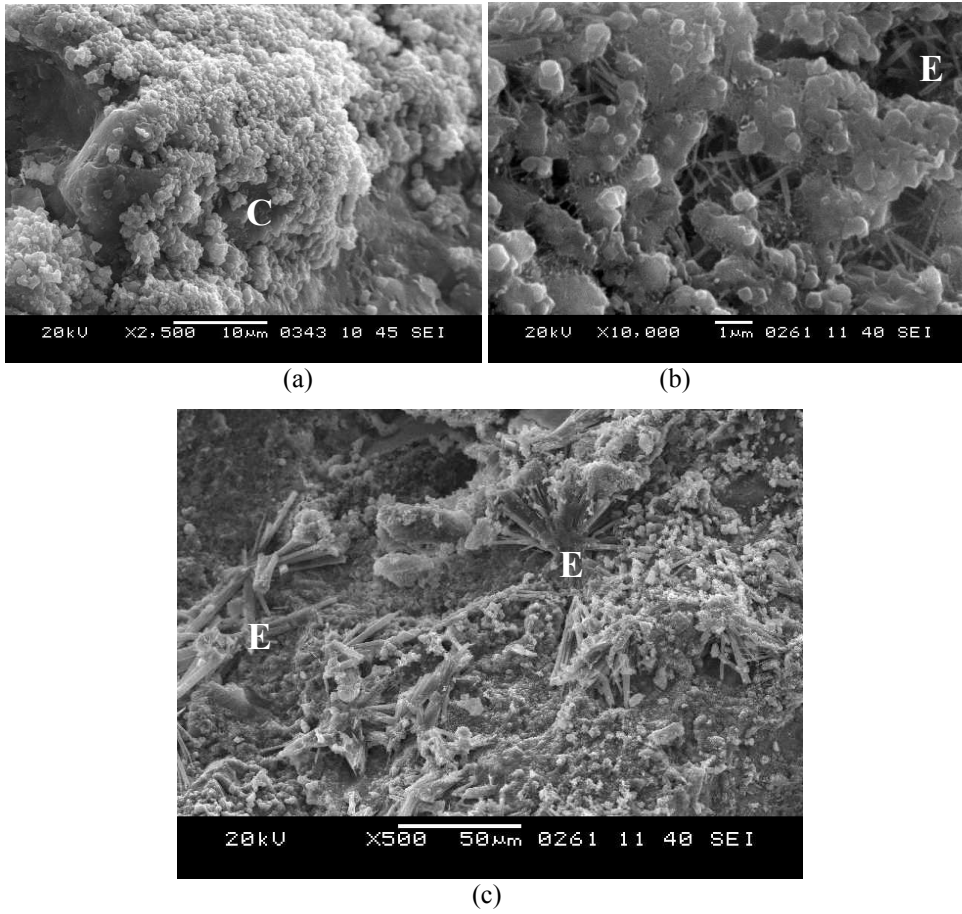
Kalker ikamesi oranı %40 olan çimento harçlarının 6 ay boyunca 5°C'de Na₂SO₄ çözeltisinde bekledikten sonraki içyapı fotoğrafları Şekil 10'da verilmiştir. Bu örnekler kalan dayanım ve genleşme değerleri açısından en kötü durumdaki örneklerdir. Matris yüzeyi incelendiğinde kalsit öbeklerinin yoğun olarak bulunduğu (Şekil 10a) ve yakın çekim tetkiklerde bu öbeklerin arasında çok ince iğnemsî etrenjit oluşumları görülmüştür (Şekil 10b). Öte yandan matrisin yüzeyine yayılmış olarak tek noktadan büyüyen ve daha kalın (30 mikrona kadar uzunluğu olan) bir yapıda olan etrenjit kristalleri de belirlenmiştir (Şekil 10c).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve XRD incelemeleri sonucunda genel bir değerlendirme yapılacak olursa iki farklı durum (20°C-Na₂SO₄, 5°C-Na₂SO₄) için şu bulgular sunulabilir:

Na₂SO₄ çözeltisinde 20°C bekletilen tüm örneklerde iğnemsî etrenjit oluşumuna rastlanmıştır. Kalker oranı artışı ile iğnemsî etrenjit yoğunluğu artmakta ve kalsit kristalleri de gözlenmektedir. Aynı çözeltide 5°C'de bekletilen kalker içermeyen örneklerde de yoğun kalsit oluşumuna rastlanmıştır. Bunun nedeni yüzeye yakın kısımların çözeltiden çıkarıldıktan sonra analiz için bekleme süresinde karbonatlaşmasıdır. Örneklerde gözlenen ürünlerin morfolojik yapıları ile XRD analizleri ve fiziksel-mekanik özelliklerindeki değişimler Çizelge 3'de karşılaştırıldığında, çözeltilerin yarattığı hasar mekanizmaları da anlaşılmaktadır. Na₂SO₄ çözeltisinde 20°C bekletilen tüm örneklerde 6 aylık genleşme değerleri oldukça yüksektir. Ancak basınç dayanımı kayıpları 6 aylık dönemde belirgin değildir. Hatta dayanım artışları dahi olmaktadır. Etrenjitin boşlukları doldurma işlevi bu artışa yol açmış olabilir. Bir yıllık bekleme süresi sonunda ise basınç dayanımlarının düşüşe geçtiği görülmektedir. Öte yandan 5°C'de Na₂SO₄ çözeltisinde bekleyen ve kalker içermeyen örneklerde 6 aylık genleşme değerleri düşük iken, basınç dayanımları önemli

Portland Kalkerli Çimento Bölüm II - Sülfat Dayanıklılığı

derecede düşmüştür. Bu durum soğukta oluşan etrenjit yapısının iç yapıya daha fazla hasar verebileceğini göstermektedir. Tomasitin oluşması için yeterli pH düşüşü olmadığından ortamda yüksek oranda karbonat kaynağı bulunmasına rağmen tomasit oluşumu yoğunlaşmamış, hasar mekanizmasındaki etkisi sınırlı kalmıştır. Diğer taraftan etrenjit ve etrenjit-tomasit arası bir yapıya sahip woodfordite kristallerinin oluşumu ile örneklerde sülfat kaynaklı hasarlar meydana gelmiştir.



Şekil 10. Kalker ikamesi oranı %40 olan çimento harçlarının 6 ay boyunca 5°C'de Na₂SO₄ çözeltisinde bekledikten sonraki taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları

3. SONUÇLAR VE GENEL DEĞERLENDİRME

- Kalker ikamesi oranı artışı ile çimento harçlarının hem birim hacim ağırlık değerleri azalmakta, hem de su emme oranları artış göstermektedir. İkame oranı %5'in üzerindeki çimentolarda aynı zamanda basınç dayanımında da azalma meydana gelmektedir. Bu azalmaya rağmen, CEM I 42.5 sınıfı çimento üretiminde kullanılan

aynı klinkeri kullanarak, %20 kalker ikamesi ile bir düşük sınıf (CEM II/B-L 32.5) çimento üretmek mümkündür [1]. Ancak, bu tip çimento ile üretilen betonların kalıcılık özellikleri, bazı koşullardan olumsuz etkilenmektedir. Örneğin, bu çalışmada soğukta ve sodyum sülfat çözeltilerinde bekletilen örneklerin, kalker ikame oranı %20 ve üzerinde olması halinde, hem basınç dayanımı hem de genleşme açısından olumsuz etkilendikleri hızlandırılmış deneylerle kanıtlanmıştır. Söz konusu deney koşullarında yaklaşık %10'un üzerindeki kalker kullanım oranı TS EN 197-1'de öngörülen dayanım sınıfını sağlamaktadır. Ancak olumsuz ortam koşullarında kısa zamanda problem yaratmaya da adaydır. CEM II/B-L 32.5 sınıfı çimento, ayrıca sıva harcında da kullanılacağından, hem S/Ç oranı yüksek karışımlarda kullanılacak, hem de dış ortam koşullarına en açık kısımlarda servis verecektir. Bu amaçla üretilmesi halinde, kalker oranı yüksek bu tip çimentoların potansiyel bir risk taşıdığı söylenebilir. Oysa standartlarda mekanik ve fiziksel özellikleri sağlama dışında herhangi bir sınırlama yoktur. Bu durum, %40'lara varan oranlarda kalker katkısının kullanılabilmesine izin vermektedir.

- Na_2SO_4 çözeltisinde bekletilen örneklerin genleşme değerleri ile basınç dayanımları arasında zamana bağlı bir ilişki söz konusu değildir. Performans karşılaştırmalarında hangisinin ne zaman kullanılacağına karar verirken, örneklerin bozulma mekanizmaları doğru yorumlanmalıdır. Örneğin, sülfat saldırısı ilk aylarda bazı küp örneklerin basınç dayanımını artırırken prizmatik örneklerde genleşmeye yol açmıştır. Oysa bir yıl sonra sözü edilen çoğu örneğin hızla dayanım kaybettiği görülmüştür. Bu açıdan özellikle daha düşük sülfat konsantrasyonlarında, basınç dayanımı deneyleri sülfat saldırısını yorumlamada kısa ve orta vadede yanıltıcı olmaktadır. İçyapıdaki boşluk dağılımı ve zamanla oluşan etrenjit, tomasit ve alçıtaşı kristallerinin sözü edilen özellikleri farklı şekillerde etkilemesi nedenleriyle bir genelleme yapmak doğru olmayacaktır.
- Çimento harçlarının çözeltilerde bekletildikten sonraki XRD incelemelerinde, özellikle etrenjit, tomasit ve alçıtaşı intensitelerinin kalker oranına göre değişkenlik göstermekte oldukları tespit edilmiştir. En yoğun etrenjit intensiteleri Na_2SO_4 çözeltisinde 5°C 'de bekletilen örneklerde gözlenmiştir.
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve XRD yöntemleri ile gerçekleştirilen mikroyapı incelemelerinde kalker katkılı çimentolarla hazırlanan harçların hasar görmesine yol açan, kristal yapılı ürünlerin de ortam sıcaklığına göre değiştiği sonucu elde edilmiştir. Genel olarak Na_2SO_4 çözeltisinde bekletilen ve hasar gören örneklerde etrenjit bakımından yoğun bir mikroyapı gözlenmiştir.
- Soğuk ortamda ve Na_2SO_4 çözeltisinde bekletilen örneklerin XRD analizlerinden elde edilen bulgularda, kalker artışı ile etrenjitin de arttığı gözlenmiştir. Bu örneklerde tomasit oluşumu da söz konusudur, ancak kalker artışı ile belirgin bir artış söz konusu değildir. Yapılan incelemelerde hasar kaynağının genel olarak etrenjit kristali olduğu, alçıtaşı ve tomasit oluşumunun ise çözelti pH'larının yüksek olması nedeniyle sınırlı kaldığı belirlenmiştir. Na_2SO_4 çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen bu bulgular, soğukta etrenjitin her zaman tomasite dönüşebileceğini göstermiştir. Tomasitin oluşabilmesi için ortamda karbonat kaynağının bulunmasının yanı sıra, pH'ın da düşmesi gerektiği, aksi takdirde etrenjit ve/veya woodfordite oluşumu ile hasarın meydana geldiği tespit edilmiştir.

Teşekkür

Yazarlar, “Portland Kalkerli Çimento Üretiminde Mekanik Performans ve Sülfat Kaynaklı Durabilite Problemleri Açısından Optimum Kalker Oranının Belirlenmesi” konulu projeyi (MAG-104I083) destekleyen TÜBİTAK’a ve ayrıca projenin sanayi ortakları olan İzmir ÇİMENTAŞ Türk A.Ş. ve ÇİMBETON A.Ş.’ye projeye verdikleri malzeme ve deneysel çalışma altyapısı desteği nedeniyle teşekkürlerini sunar.

Kaynaklar

- [1] Tosun, K., Felekoğlu, B., Baradan, B., Altun, İ.A., Portland Kalkerli Çimento *Bölüm I: Üretim*, Teknik Dergi, Sayı: Temmuz, Sayfa:4717-4736 ,2009.
- [2] Neville, A.M., The Confused World of Sulfate Attack on Concrete. *Cement and Concrete Research*, 34, 1275–1296, 2004.
- [3] Al-Amoudi, O.S.B., Attack on Plain and Blended Cements Exposed to Aggressive Sulfate Environments. *Cement and Concrete Composites*, 24, 305–316, 2002.
- [4] Skalny, J., Marchand, J. ve Odler, I., *Sulfate Attack on Concrete*. London; New York: Spon Press, Taylor & Francis e-Library, 2003.
- [5] Tian, B., Cohen, M.D., Does Gypsum Formation During Sulfate Attack on Concrete Lead to Expansion? *Cement and Concrete Research*, 30, 117–123, 2000.
- [6] Skalny, J., Odler, I., Young, F., Discussion of the paper “Sulfate Attack,” or Is It? by Hime, W.G. and Mather, B., *Cement and Concrete Research*, 30, 161–162, 2000.
- [7] Santhanam, M., Cohen, M.D., Olek, J., Sulfate Attack Research – Whither Now? *Cement and Concrete Research*, 31, 845-851, 2001.
- [8] Odler, I., Ettringite Nomenclature. *Cement and Concrete Research*, 27, 473-474, 1997.
- [9] Irassar, E.F., Bonavetti, V.L., Trezza, M.A., Gonzalez, M.A., Thaumasite Formation in Limestone Filler Cements Exposed to Sodium Sulphate Solution at 20°C. *Cement and Concrete Composites*, 27, 77-84, 2005.
- [10] Torres, S.M., Lynsdale, C.J., Swamy, R.N., Sharp, J.H., Microstructure of 5-Year-Old Mortars Containing Limestone Filler Damaged by Thaumasite. *Cement and Concrete Research*, 36, 384-394, 2006.
- [11] İnan Sezer, G., Kalker ve Klinker Özelliklerinin Kalkerli Çimento Özelliklerine Etkisi. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2007.
- [12] Slater D., Floyd M., Wimpenny D.E., A summary of the Highways Agency Thaumasite Investigation in Gloucestershire: the scope of work and main findings. *Cement and Concrete Composites* 25, 1067–1076, 2003.
- [13] Zhou Q., Hill J., Byars E.A., Cripps J.C., Lynsdale C.J., Sharp J.H., The role of pH in thaumasite sulfate attack. *Cement and Concrete Research* 36, 160-170, 2006.
- [14] Torres, S.M., Lynsdale, C.J., Swamy, R.N., Sharp, J.H., Thaumasite Formation in Limestone Filler Cement Mortar Under Sulfate and Chloride Exposure. *International*

Kamile TOSUN, Burak FELEKOĞLU, Bülent BARADAN, İ. Akın ALTUN

Seminar: The Thaumasite Form of Sulfate Attack of Concrete. Centre for Cement and Concrete, University of Sheffield, 2003.

- [15] Tsivilis, S., Sotiriadis, K., Skaropoulou, A., Thaumasite Form of Sulfate Attack (TSA) in Limestone Cement Pastes. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1711-1714, 2007.
- [16] Ma, B., Gao, X., Byars, E.A., Zhou, Q., Thaumasite Formation in a Tunnel of Bapanxia Dam in Western China. *Cement and Concrete Research*, 36, 716-22, 2006.
- [17] Mingyu, H., Fumei, L., Mingshu, T., The Thaumasite Form of Sulfate Attack in Concrete of Yongan Dam. *Cement and Concrete Research*, 36, 2006-08, 2006.
- [18] Collepardi, M., Thaumasite Formation and Deterioration in Historic Buildings. *Cement and Concrete Composites*, 21, 147-154, 1999.
- [19] Tosun, K., Farklı Çimento Tiplerinin Gecikmiş Etrenjit Oluşumu Üzerindeki Etkileri. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2007.
- [20] Kohler, S., Heinz, D., Urbonas, L., Effect of Ettringite on Thaumasite Formation, *Cement and Concrete Research*, 36, 697-706, 2006.