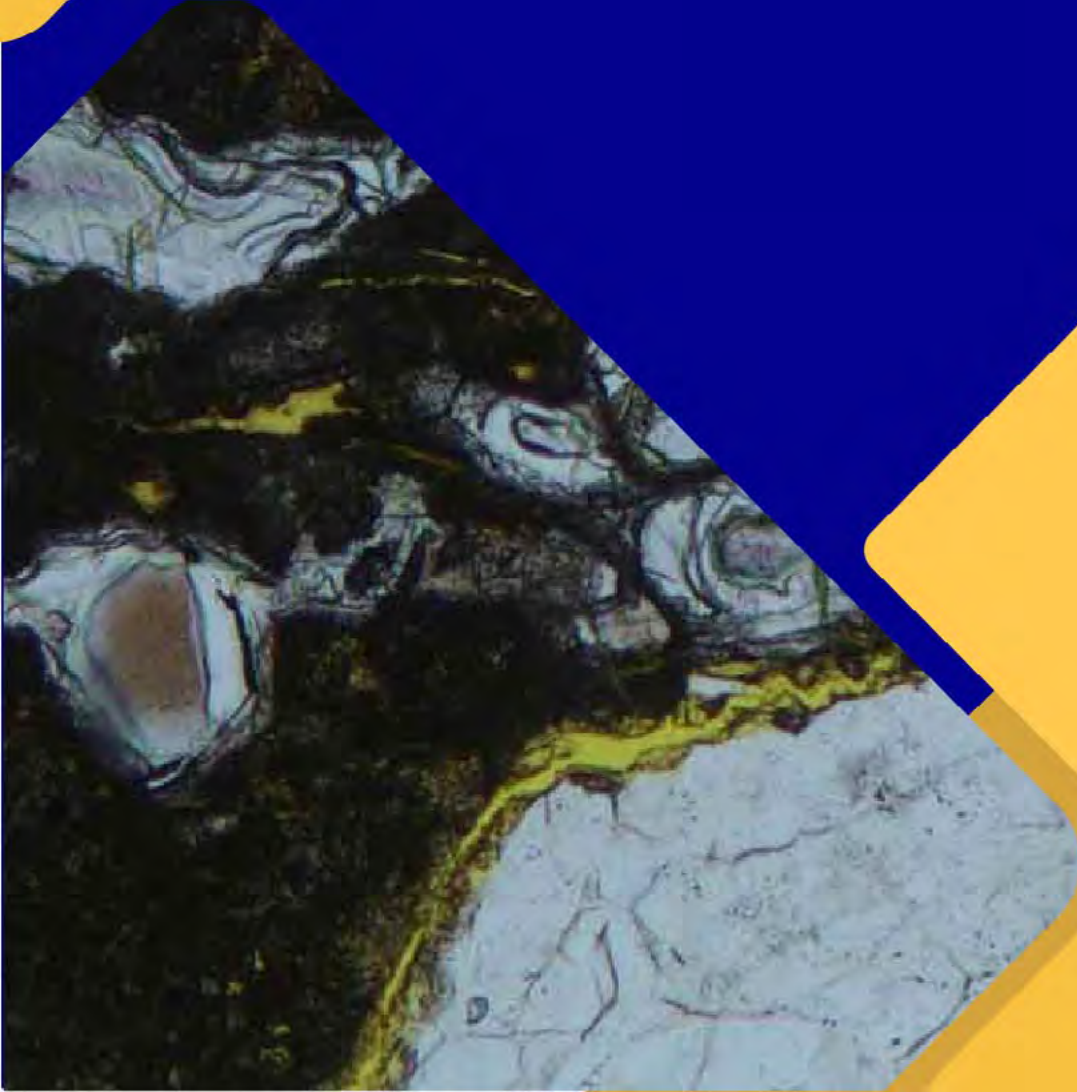


PORTLAND
ÇİMENTOSU
ESASLI
MALZEMELERDE
SÜLFAT ATAĞI
MEKANİZMASI
VE ETKİLERİ



TÜRKÇİMENTO

Hazırlayanlar:

Serkan Türk, TÜRKÇİMENTO AR-GE Enstitüsü Müdürü
Yasin Engin, TÜRKÇİMENTO Danışmanı

TÜRKÇİMENTO, 2025

Bu raporun 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.

1. GİRİŞ	2
1.1 Kireç	2
1.2 Portland Çimentosu	3
1.3 Çimentonun Hidratasyonu	3
1.4 Sülfat Atağı	5
1.5 Sülfat Atağının Belirtileri	8
2. SÜLFAT ATAĞI KAYNAKLARI	11
2.1 İç Kaynaklar	11
2.2 Dış Kaynaklar	14
3. SÜLFATLA İLGİLİ BOZULMA MEKANİZMALARI	15
4. GENLEŞME REAKSİYONLARI	15
4.1 Katı Hacminin Artması	16
4.2 Topokimyasal Reaksiyonda Genleşme	17
4.3 Yönlendirilmiş Kristal Büyümesi	18
4.4 Kristalleşme Basıncından Kaynaklanan Genleşme	18
4.5 Şişme Olaylarından Kaynaklanan Genleşme	19
4.6 Diğer Genleşme Süreçleri	19
5. İÇ SÜLFAT ATAĞI	19
5.1 Ortam Sıcaklığında İç Sülfat Atağı	20
5.2 Isı Kaynaklı Sülfat Atağı veya GEO	21
5.3 İç Sülfat Atağına İlişkin Değerlendirme	28
6. DIŞ SÜLFAT ATAĞI	29
6.1 Na ₂ SO ₄ ve K ₂ SO ₄ Kaynaklı Sülfat Atağı	30
6.2 CaSO ₄ Kaynaklı Sülfat Atağı	34
6.3 MgSO ₄ Kaynaklı Sülfat Atağı	34
6.4 H ₂ SO ₄ Kaynaklı Sülfat Atağı	37
6.5 (NH ₄) ₂ SO ₄ Kaynaklı Sülfat Atağı	38
6.6 SiO ₂ ve CO ₂ Varlığında Sülfat Atağı	39
6.7 Deniz Suyu Etkisi	40
6.8 Dış Sülfat Atağına İlişkin Değerlendirme	41
7. SÜLFATA DAYANIKLI ÇİMENTOLARIN ETKİ MEKANİZMASI	42
8. SÜLFAT ATAĞI İLE İLGİLİ VAKALAR	44
8.1 Cuma Betonu	44
8.2 ABD'de Pirotin Kaynaklı Sülfat Atağı	45
8.3 İrlanda'da Mika Krizi	46
8.4 Dugongling Tünelinde Tomasit Atağı	47
KAYNAKLAR	49

1. GİRİŞ

Beton, Dünya üzerinde sudan sonra en fazla tüketilen malzemedir. Suyun doğal bir kaynak olduğu göz önünde bulundurulduğunda; beton, üretilen malzemeler arasında en çok tüketilen ürün olarak öne çıkmaktadır. Bunun en önemli sebebi barınabilmek ve dış etkilerden korunmak için farklı ortamlarda çeşitli altyapı ve üstyapılara olan ihtiyaçtır. İnşa edilen bu yapılar, yorulma, çözülme, korozyon, aşınma, sıcaklık değişimi, yangın, kimyasal ataklar, nem/asidik/alkali çözeltilerin girişi ve farklı atmosfer koşulları nedeniyle hasar görebilmektedir [1,2]. Tarihsel olarak; taş, kil, kireç, alçı, puzolanik bağlayıcılar ve modern çimento gibi yapı malzemeleri binlerce yıldır çeşitli inşaat gereksinimlerini karşılamak için kullanılmaktadır. Modern inşaatlarda en yaygın kullanılan malzemelerden biri, mekanik özellikleri ve kullanım kolaylığı nedeniyle tercih edilen Portland çimentosu betondur [3,4]. Beton bileşenlerinin bir arada kalmasını ve betonun dayanım kazanmasını sağlayan, ayrıca betonun dayanıklılık performansı üzerinde en çok etkisi olan bileşen çimentodur. Beton ve dolayısı ile çimento, servis ömrü boyunca hem fiziksel hem de kimyasal olarak iç ve dış kaynaklı birçok farklı etkiye maruz kalmaktadır. Bu etkiler başlıca:

- Sülfat Atağı,
- Alkali-Silika Reaksiyonu,
- Donma-Çözülme,
- Klor Penetrasyonu ve
- Karbonatlaşmadır.

Bu etkilerden klor penetrasyonu ve karbonatlaşma çelik donatı içeren betonlarda korozyon açısından risk oluştururken; sülfat etkisi, alkali-silika reaksiyonu ve donma-çözülme gibi etkiler doğrudan betonda hasar oluşumuna neden olmaktadır. Sonuç olarak tüm bu etkiler betonarme yapı veya eleman üzerinde etkili olmaktadır.

Yukarıda belirtilen bu etkilerin, beton ile, aslında beton içerisinde kullanılan çimento ile, etkileşimi sonucunda reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Betonun farklı iklim koşullarında sergilediği performansındaki değişkenlik, özellikle sülfat atakları olmak üzere, uzun süreli maruz kalma süresi boyunca dış/iç kimyasal ataklara karşı savunmasız olmasından kaynaklanmaktadır [3-9]. Bu durum, araştırmacıları sülfat atağını tetikleyen kimyasal sentezi incelemeye ve dayanıklı ve sürdürülebilir malzemeleri formüle etmeye teşvik etmektedir [10,11].

Beton üretimi için kullanılan malzemeler; çimento, agrega, ince ve iri agrega, su, kimyasal ve mineral katkılarıdır. Çimentonun ana bileşeni olan klinkerin üretiminde kullanılan en önemli ham madde kireç taşıdır. Çimento üretiminde ise klinker, alçı, mineral ve kimyasal katkıları kullanılmaktadır. Klinker başta olmak üzere çimento üretiminde kullanılan mineral ve kimyasal katkıları çimento performansını etkilemektedir.

1.1. Kireç

Sönmemiş kireç (CaO) ve sönmüş kireç (Ca(OH)_2), Romalılar, Yunanlılar ve Mısırlılar gibi büyük medeniyetlerin başlangıcından bu yana binlerce yıldır kullanılan en eski inşaat malzemeleri arasında kabul edilmektedir. CaCO_3 içeren kireç taşının, saf kireç üretmek için pişirilmesi (kalsinasyon işlemi) sonucunda doğrudan CO_2 gazı açığa çıkmaktadır ve bu nedenle bu süreç ana karbon yayıcılarından biri olarak kabul edilmektedir [12]. Kireç

daha sonra suyla söndürülerek hidratlı (sönmüş) kireç olarak iç/dış duvarcılık, harç yapımı, yüzey işleri, boyalar vb. alanlarda kullanılmaktadır [13]. Doğal Hidrolik Kireç, TS EN 459-1 standardı uyarınca üretilmekte ve endüstride 2-5 MPa dayanımlı kireç harçları ve sıvalar şeklinde kullanılmaktadır. Bu hidrolik kireçler NHL2 (Doğal Hidrolik Kireç/Natural Hydraulic Lime), NHL3,5 ve NHL5 olarak piyasada mevcuttur. Yumuşak ve yavaş priz alan kireç hamuru olarak da bilinen hidrolik olmayan kireç, inşaatta kullanılan üçüncü tip endüstriyel kireçtir [13,14]. İnşaat malzemesi olarak kullanıldığında, sönmüş kireç, CO₂ ile reaksiyona girmekte ve yavaşça sertleşerek CaCO₃ oluşturmaktadır. Böylece aşağıdaki reaksiyon denklemlerinde (Reaksiyon 1, 2, 3) gösterildiği gibi kireç döngüsü tamamlanmaktadır [11-15].

Reaksiyon 1	$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{Isı}} \text{CaO} + \text{CO}_2$
Reaksiyon 2	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{Isı}$
Reaksiyon 3	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

1.2. Portland Çimentosu

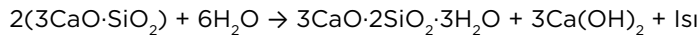
Çimento imalatının temel bileşeni olan kireç (yaklaşık kütlece %63) ve kil/alüminosilikatlar (yaklaşık kütlece %27) harmanlanarak 1600°C sıcaklığa erişen döner fırında pişirilir. Bu proses sonucunda üretilen klinker, mineral katkıları ve alçıtaşı ile birlikte öğütülerek farklı cinslerde çimentoları meydana getirir. Portland çimentosunda magnezyum (yaklaşık %2), sodyum ve potasyum gibi alkaliler (yaklaşık %1), alçı (yaklaşık %4) ve demir oksit (yaklaşık %3)'de bulunmaktadır [16-19]. Günümüz çimentosu öncelikle hidrolik ve hidrolik olmayan çimento olarak ikiye ayrılmaktadır. R. H. Bogue, çimentoda yaygın olarak görülen kimyasal reaksiyonu ilk olarak 1929 yılında dört ana bileşeni tanımlamış ve bunlar Bogue bileşikleri olarak bilinmektedir [10,18-20]. Bu bileşikler; alit (C₃S, trikalsiyum silikat, 3CaO·SiO₂), belit (C₂S, dikalsiyum silikat, 2CaO·SiO₂), selit (C₃A, trikalsiyum alüminat, 3CaO·Al₂O₃) ve ferrit veya felit (C₄AF, tetra kalsiyum alümina ferrit, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃) olarak bilinmektedir. Alit orta düzeyde priz süresi gösterir, oldukça ekzotermiktir ve hidratasyonun ilk aşamasında erken dayanım sağlamaktadır. Belit düşük priz süresi gösterir, daha az ekzotermiktir, ikinci hidratasyon aşamasında nihai dayanım sağlar ve kimyasal ataklara karşı savunma sağlamaktadır. Selit ani priz oluşturur, daha az ekzotermiktir, dayanıma katkıda bulunmaz ve iç/dış sülfat ataklarına karşı hassasiyet oluşturmaktadır. Ferrit yavaş bir priz süresi sergiler, daha az ekzotermiktir, dayanıma katkıda bulunmaz ve sülfat ataklarını önlemeye yardımcı olmaktadır [21-24].

1.3. Çimentonun Hidratasyonu

Çimento kuru halde iken herhangi bir dayanım oluşturmaz, hidratasyon ve kimyasal reaksiyonun başlatılması için suya ihtiyaç duymaktadır. Bu da yaklaşık 3-90 günlük bir kürlenme süresi boyunca sertleşmesine ve dayanım kazanmasına yol açmaktadır. Hidratasyon işlemi ekzotermiktir ve çimento suyla karıştırıldığında reaksiyonlar hızla başlamaktadır.

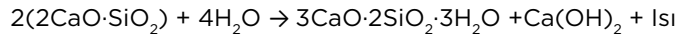
Kireç ve silika, çimento betonunun erken sertleşmesinden ve dayanım kazanmasından sorumludur [25]. Alit, ilk etapta suyla reaksiyona giren ve betonun dayanımından sorumlu olan kalsiyum silikat hidrati [C-S-H jelini, (3CaO·2SiO₂·3H₂O)] üreten bileşiktir. Portlandit veya [Ca(OH)₂]'in aşırı miktarı, betonun dayanımının azalmasından ve alçı oluşturmak için sülfatlarla reaksiyona girmesi nedeniyle uzun vadede olumsuz etkilerden sorumlu olmaktadır. C₃S, %61 C-S-H jeli ve %39 Ca(OH)₂ üreterek beton dayanımının %60'ını oluşturur ve 500 j/g hidrasyon ısıyı açığa çıkarmaktadır [10,25-26] (reaksiyon 4) [10].

Reaksiyon 4



Belit, hidrasyonun ikinci aşamasında %82 C-S-H jeli ve %18 Ca(OH)₂ üretir ve genellikle daha sonraki kürlenme süresinde dayanımın uzun süreli gelişmesinden sorumludur. Beton içerisinde %30'a kadar dayanım vermektedir ve 260 J/g hidrasyon ısıyı açığa çıkarmaktadır (reaksiyon 5) [10].

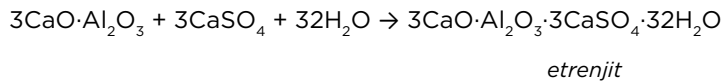
Reaksiyon 5



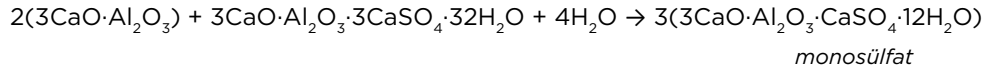
Alit ve belit tarafından C-S-H jeli ve portlandit oluşum miktarı göz önüne alındığında, alitin daha fazla dayanım ürettiği ancak aynı zamanda daha fazla hassasiyet sağladığı, belitin ise sırasıyla portlandit oluşum yüzdesi nedeniyle daha az dayanım ve daha az hassasiyet sağladığı sonucuna varılabilmektedir. Bu nedenle, çimentodaki alit ve belit bileşenlerinin oranları kritiktir ve genellikle hidrasyon sürecinin %70-80'ini oluşturmaktadır. Aliti artırmak, priz süresini ve dayanımı artırmakta ancak kimyasal ataklara karşı savunmayı azaltmaktadır. Beliti artırmak, geç dayanımı artırmakta, priz süresini geciktirmekte ve sülfat atağına karşı hassasiyeti iyileştirmektedir.

Selit, dayanım kazanmaya çok fazla katkıda bulunmaz ve hidrasyon sırasında çimentonun ani prizinden (flash setting) sorumludur. Bu nedenle, ani prizi önlemek için çimentoya alçı eklenmektedir. Yine de selit, alçı ile reaksiyona girerek betonda iç sülfat atağından sorumlu olan uzun çubuk tipi etrenjit kristalleri oluşturmaktadır (reaksiyon 6) [27-31].

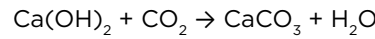
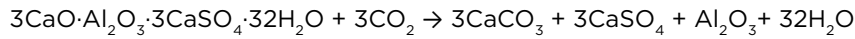
Reaksiyon 6



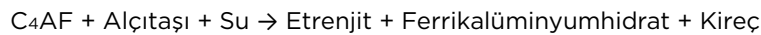
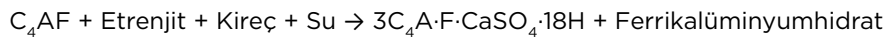
Alçıtaşı tamamen tükendiğinde, etrenjit, selit ve suyla reaksiyona girerek, etrenjitten 2,5 kat daha küçük olan ve etrenjitin daha fazla ani sertleşmesini ve yeniden oluşmasını önlemek için selit etrafında bir zar oluşturan monosülfat alüminat hidrata (3C₄AŠH₁₂) dönüşmektedir (reaksiyon 7) [27,32]. Monosülfat, yalnızca sülfat eksikliği olan çözeltide varlığını sürdürebilmekte ve atmosferden sülfat çözeltisinin emilmesiyle etrenjit haline dönüşmektedir. Dış sülfat atağı denilen bu durum, beton kütlelerinde çatlama neden olmaktadır [31].

Reaksiyon 7

Portlanditin varlığı, betonda aşırı miktarda hegzagonal kristaller şeklinde portlandit oluşmasına neden olmaktadır. Sülfatların atağı üzerine (MgSO_4), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile sülfatlar arasında katyon değişimi meydana gelmekte ve brüst [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] oluşmaktadır [25,33]. Aşırı miktarda portlandit genellikle betonun dayanıklılığı açısından istenmeyen bir durumdur. Ancak portlandit alkali çözeltiler üretmekte ve betonun pH değerini yüksek tutarak beton içindeki çelik donatıların korozyona uğramasını önlemektedir [25]. Bu arada, portlandit ve etrenjitin karbonizasyonu; çimento/kireç kompozitinin dayanımına, gözenek incelmeye, sertleşmesine katkıda bulunan ve geçirgenliği azaltan kireçtaşı ve monokarbonat kalsiyum alüminat hidratları ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$) oluşturmaya neden olmaktadır. Yine de aşırı miktarda üretilirse dayanım azalmaya başlamaktadır [33-34]. Reaksiyon 8 ve 9, reaksiyonların karbonizasyonunu göstermektedir [34].

Reaksiyon 8**Reaksiyon 9**

Ferit fazının hidratasyonu, gözenekler için dolgu malzemesi olarak çalışan ve dayanıma katkıda bulunmayan granatlar (monosülfat ferrik alüminyum hidratları) üretmektedir [26]. Reaksiyon iki basamakta tamamlanmaktadır. İlk basamakta, alçıtaşı ve su ile reaksiyona girerek; etrenjit, ferrik alüminyum hidratlar ve portlandit üretir (reaksiyon 10). İkinci basamakta, ferrit, granatlar ve ferrik alüminyum hidratları oluşturmak için etrenjit, su ve portlandit ile reaksiyona girmektedir (reaksiyon 11) [27-31]. Bogue bileşiklerinin tamamen hidratlanmasından sonra, çimento pastası %50-60 C-S-H jeli, %20-25 etrenjit, %20-25 portlandit ve %5-6 boşluk (hapsedilmiş hava) içermektedir [27].

Reaksiyon 10**Reaksiyon 11**

1.4. Sülfat Atağı

Sülfat atağı, betonun sülfatlara ve neme maruz kalmasıyla birlikte sülfat iyonları ile sertleşmiş betonun bileşenleri arasında, özellikle çimento pastası arasında, oluşan bir dizi kimyasal reaksiyonu tanımlamaktadır. Sülfatlar katı, sıvı ve gaz formlarda bulunabilmektedirler. Sülfatların sıvı veya gaz formları katı formuna göre beton için daha zararlı olmakla birlikte katı sülfat içeren kimyasalların atağı nadir olarak görülmektedir. Sülfat atağı kimyasal olarak sülfat kaynağından bağımsız olarak aynı fiziko-kimyasal reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir. Herhangi bir sülfat atağının sonuçlarındaki farklılıklar, bu reaksiyonların gerçekleştiği çevresel ve fiziksel koşullardan kaynaklanmaktadır.

Sülfat atağının kimyası oldukça karmaşıktır ve çok sayıda eş zamanlı ve ardışık reaksiyonu içermektedir. Bu karmaşıklık nedeniyle, beton dayanıklılığıyla ilgili literatürde karşılaşılan sorunlardan biri sülfat atağının tanımı sorusu olmaktadır. Sülfürik asit atağı sülfat atağı olarak kabul edilir mi? Sulu bir sülfat tuzunun susuz bir tuza dönüşmesi ve ardından tekrar kristalleşmesiyle oluşan hasar, sülfat atağının sonucu olarak kabul edilebilir mi? Deniz suyundan kaynaklanan $MgSO_4$ 'ın reaksiyon mekanizması, yeraltı suyundan gelen $MgSO_4$ 'ın mekanizmasından farklı mıdır? Kimyasal sülfat atağı olarak adlandırılanı, fiziksel sülfat atağı veya asit atağı olarak adlandırılardan ayırmak için herhangi bir neden var mıdır? Gecikmiş Etrejite Oluşumu (GEO, DEF-Delayed Etrejite Formation) olarak adlandırılan reaksiyon, özel bir iç sülfat atağı biçimi midir? GEO genişmesi klasik sülfat atağıyla aynı mekanizmadan mı kaynaklanmaktadır?

Sülfat atağının, çimento pastası (hamur ya da matris de denilmektedir) üzerinde iki ana etkisi vardır:

- Sülfatlar, özellikle monosülfat fazı olmak üzere hidratlı alüminat fazlarıyla ve reaksiyona girmemiş herhangi bir alüminatla reaksiyona girerek etrejit üretmektedir. Pasta içindeki etrejit oluşumu, çatlama neden olan bir genişleme kuvveti uygulamaktadır.
- Pasta içindeki portlandit, etrejit üretmek için kalsiyum sağlamaktadır; portlandit azaldığında, etrejitin sürekli oluşumu için gerekli kalsiyum, kısmen dekalsifiye olan C-S-H jeli tarafından sağlanmaktadır.

Genellikle sülfat atağı, agreganın reaksiyona girmemesiyle betondaki çimento pastasının bozulmasına neden olmaktadır. Ancak, bazen agrega, çözünebilir sülfat formları içeriyorsa, sorunun nedeni olabilmektedir [35].

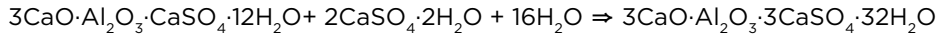
Amerikan Beton Enstitüsü (ACI) tarafından yayımlanan “Dayanıklı Beton Rehberi”ne göre [36-37], sülfat atağı olarak kabul edilebilecek iki mekanizma vardır. Bunlar alçıtaşı oluşumu ve etrejit oluşumdur. Bu reaksiyon ürünlerinin her ikisi de betona, genel katı hacmindeki artış nedeniyle zarar vermektedir. Bazı literatürlerde, bu atak biçimlerine sırasıyla alçıtaşı korozyonu ve sülfat alüminat korozyonu da denilmektedir. Sülfat atağının iki tezahürü genişleme (esas olarak etrejit, muhtemelen alçıtaşı oluşumundan kaynaklanır) ile kademeli dayanım ve kütle kaybı olmaktadır (çimento hidratasyon ürünlerinin kohezyonunun bozulmasından kaynaklanır) [38]. Literatür kaynakları ayrıca, sülfatların konsantrasyonuna ve biçimine, yerel çevre koşullarına ve işleme uygulamalarına bağlı olarak alçı ve etrejit oluşumlarının mutlaka genişlemek zorunda olmadığını ve katı hacim artışı dışındaki mekanizmalar tarafından betona verilen hasarın işlevsel hale gelebileceğini göstermektedir [39-41]. Bu konu Taylor tarafından iyi bir şekilde açıklanmıştır [39]:

Sülfat içeren yeraltı suyu genellikle magnezyum açısından da zengindir ve sülfat atağı genellikle çimento pastasındaki katı fazlar ile temas eden çözeltideki Na_2SO_4 veya $MgSO_4$ gibi çözülmüş bileşikler arasındaki reaksiyon açısından tartışılmıştır. Bu, o çözeltideki katyonların ve anyonların reaksiyonlarının esasen ayrı olduğu gerçeğini gizlemektedir. Na_2SO_4 ile reaksiyonda SO_4^{-2} iyonu reaksiyona girer, ancak $MgSO_4$ 'ta ise Mg^{+2} 'de reaksiyona girebilmektedir.

Sonuç olarak, Na_2SO_4 çözeltisi hem sülfat atağına hem de ASR'ye; $MgSO_4$ çözeltisi sülfat atağına ve brusit veya diğer Mg içeren bileşiklerin oluşumuna neden olabilmektedir. Bunlar ve ek bulgular, ilgili reaksiyon mekanizmalarının çok sayıda ve karmaşık olduğunu

göstermektedir. Çok sayıda literatür kaynağında, sülfat atağı kimyasal ve fiziksel, iç ve dış olarak kategorize edilmektedir. Kimyasal sülfat atağının, sülfat anyonu SO_4^{-2} içeren kimyasal reaksiyonların sonucu olduğu düşünülmektedir. Bu tür reaksiyonlara örnek olarak, aşağıdaki stokiyometrik reaksiyona göre monosülfat ve alçıdan etrenjit oluşumu verilebilir:

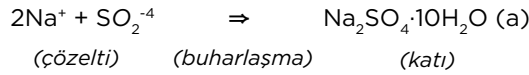
Reaksiyon 12



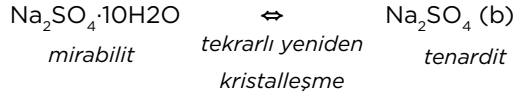
Gerçekleşen bu reaksiyon sonucunda sistemin katı hacminde bir artışla sonuçlanacağı ve betonun genişmesine yol açabileceği veya açmayabileceği bilinmektedir.

Fiziksel sülfat atağı olarak adlandırılan, sıklıkla sülfat tuzu kristalleşmesi olarak da adlandırılan, genellikle (a) sodyum sülfat dekahidrat, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ oluşumu, ardından (b) sodyum sülfat anhidrit, Na_2SO_4 'e tekrar tekrar kristalleşmesi ve tam tersi olarak gerçekleşen reaksiyonlardır:

Reaksiyon 13



Reaksiyon 14



Sıcaklığa bağlı bu reaksiyon, hacimde tekrarlanan artışa, eğer reaksiyonlar beton matrisi içerisinde gerçekleşirse çimento pastasının yorulmasına ve sonrasında da kohezyon (yapışma) kaybıyolaçmaktadır. Tekrarlanan genişleme-büzülme, sülfat atağını tanımlamak için kullanılan fiziksel terimin kökenidir. Aslında bu reaksiyonu tanımlamak için "fiziksel" terimini kullanmak doğru görünmemektedir. Bunun sebebi sodyum sülfatın hidratlanması ve dehidratlanması, portlandit veya etrenjit veya alçıtaşı oluşumu reaksiyonlarının kimyasal süreçler olmasından kaynaklanmaktadır. Sülfatın beton üzerindeki etkisinin fiziksel ve kimyasal yönleri açıkça ayrılamamaktadır.

Sülfat atağı, iç sülfat atağı ve dış sülfat atağı olarak ikiye ayrılmaktadır. Bunun sebebi sülfatın kaynağının nereden geldiği ile ilgili olmaktadır.

İç sülfat atağı, sülfat kaynağının betonun içinde olduğu durumları ifade etmektedir. Sülfat kaynağı çimento, uçucu kül veya cüruf gibi ek malzemeler, sülfatça zengin agrega, kimyasal katkı maddeleri veya su olabilmektedir. Bu tür iç sülfat atağının iki örneği, çimento sülfatının (klinker alüminat fazı açısından) aşırı miktarda olması nedeniyle meydana gelen klasik sülfat atağı ve GEO formasyonudur.

Dış sülfat atağı ise beton içerisinde kullanılan malzemelerden değil, dış bir sülfat kaynağını tanımlanmaktadır. Bu kaynaklar; yeraltı suyu, deniz suyu, toprak, katı ve sıvı endüstriyel atıklar, gübreler veya atmosferik SO_3 olabilmektedir.

Sülfat atağı ile oluşan reaksiyon sonucunda, betonun mikro yapısında fiziksel ve kimyasal değişimler olmaktadır. Aşağıda belirtilen bu değişiklikler tür veya şiddet açısından farklılık gösterebilmektedir:

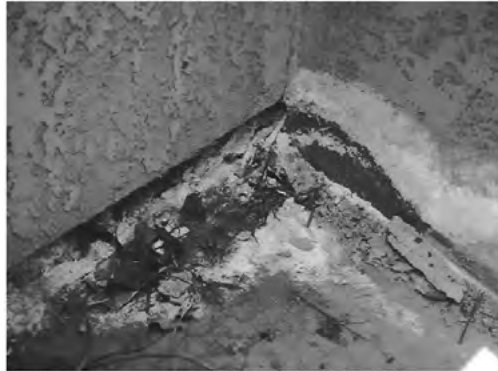
- Kapsamlı çatlak oluşumu
- Genleşme
- Çimento pastası ile agrega arasındaki bağ kaybı
- Pasta bileşiminin değişmesi, monosülfat fazının etrenjit ve daha sonraki aşamalarda alçı oluşumuna dönüşmesi [35].

Sülfat atağı sırasında genellikle aynı anda gerçekleşen iki süreç bulunmaktadır. Çatlak oluşumu genellikle çimento pastasının içindeki etrenjitin büyümesinin neden olduğu genleşme basıncından kaynaklanmaktadır. Betona dayanımını kazandıran C-S-H jelinin dekalsifikasyonu ile pastanın zayıflaması daha fazla hasara neden olmaktadır. Bu iki reaksiyonun sonucunda da beton parçalanmaktadır.

Sülfat atağı, kimyasal ve mekanik sonuçları yalnızca ilgili kimyasal türlerin konsantrasyonuna, biçimine ve çözünürlüğüne değil aynı zamanda beton işleme uygulamalarına, betonun genel kalitesine ve betonun hazırlandığı ve kullanıldığı ortama da bağlı, örtüşen kimyasal ve fiziksel süreçlerin karmaşık bir toplamı olarak karşımıza çıkmaktadır.

1.5. Sülfat Atağının Belirtileri

Sülfat atağının sonucunda betonda oluşan hasarlar göz ile görülebilmektedir. Bu görünür hasarlar arasında yüzeyde dökülme, delaminasyon (katman ayrışması), makro çatlaklar ve kohezyon (yapışma) kaybı bulunmaktadır. Tüm bu hasarlar, adsorpsiyon-desorpsiyon, koloidal ve kristal fazların çözünmesi-çökmesi, yeniden kristalleşme vb. dahil olmak üzere çıplak gözle görülemeyen kimyasal reaksiyonların sonuçları olmaktadır. Beton bileşenlerinin sülfatlarla reaksiyonu sonucu oluşan hasarların bazı örnekleri Şekil 1-4'te verilmiştir.



Şekil 1. Bir konutun beton temelinde sülfat tuzları içeren çiçeklenme [36]



Şekil 2. Yeraltı suyunda bulunan Na ve Mg esaslı sülfat tuzlarına maruz kalan beton bordürlerde görülen yüzey bozulması (Sodyum sülfat çiçeklenmesi) [36]



Şekil 3. Hasarlı ve hasarsız demiryolu traversleri [36]



Şekil 4. Sülfürik asitle muamele edilmiş laboratuvar beton numuneleri [36]

- a) Dolomitik (asitte çözünür) agrega içeren numune ve
b) Silisli (çözünmeyen) agrega içeren numune

Aşağıdaki fiziko-kimyasal süreçlerin bazıları veya tamamı bir sülfat atağında yer alabilmektedir [42-46]:

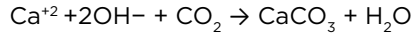
Çimento pastasından portlanditin çözünmesi veya uzaklaşması

Çimento pastasında portlanditin çözünmesi ve kalsiyum ile hidroksil iyonlarının sistemden uzaklaşması sonucunda pastanın alkalinitesinde (pH) olası bir azalma veya Ca^{+2} iyonlarının sülfatla reaksiyona girmesi etrenjit veya alçıtaşı gibi potansiyel olarak genleşen bileşikler oluşmaktadır.

Gözenek sıvı fazının iyonik bileşiminde karmaşık ve sürekli değişimler

Sıvının bileşimi, özellikle erken yaşlarda, normal hidrasyon süreçleri altında bile sürekli olarak değişmekte; ancak kimyasal atak ve/veya çevre koşullarındaki değişiklikler ile birlikte, bu değişimler pasta matrisinin bozulması için koşulların oluşmasına yol açabilmektedir. Bu tür bir değişime örnek olarak CO₂'in yüzey gözenek yapısına nüfuz etmesi verilebilir. Karbonizasyon, sıvı fazdan Ca⁺² ve OH⁻ iyonlarının uzaklaştırılmasına, pH'nin düşmesine ve daha sonra karbonatlı bölgedeki etrenjitin kararsızlığına yol açmaktadır.

Reaksiyon 15



Çimento sisteminde bulunan hidratlı katıların yüzeyinde gözenek sıvı fazında bulunan iyonik bileşenlerin adsorpsiyonu veya kemisorpsiyonu

Özellikle, sülfat ve alüminat iyonları bazı koşullar altında C-S-H jeli tarafından bünyesine alınabilmekte ve daha sonra koşullar değiştiğinde serbest bırakılabilmektedir. Bu mekanizma etrenjitin gecikmiş oluşumunda önemli bir sonuç gibi görünmektedir.

Hidrate olmamış klinker bileşenlerinin ayrışması

Sülfatların sisteme erken nüfuz etmesi durumunda, klinkerde bulunan susuz kalsiyum silikatların ayrışmasına veya daha iyisi dekalsifikasyonuna yol açabileceğini veya bunu teşvik edebileceğini gösteren bazı kanıtlar bulunmaktadır. Bu tür bir işlemin sonuçları gözeneklilikte artış ve çimento özelliklerine sahip olmayan sulu silika veya Mg-silikat hidrat bileşiklerinden birinin veya her ikisinin oluşabilmesidir. Bazı koşullar altında, genellikle sülfat atağı reaksiyonlarına dahil olduğu düşünülmeyen ferrit fazı daha reaktif hale gelebilir ve bu da daha sonra etrenjit oluşumuna katılabilecek alüminat ve ferrit iyonlarının salınmasına yol açabilmektedir.

Daha önce oluşan hidrasyon ürünlerinin ayrışması

Portlanditin dekalsifikasyonu ve hatta çimento sistemindeki temel bağlayıcı olan C-S-H jelinin ayrışmasıdır. Bu tür, kısmi veya hatta tam yıkım sonucunda çimento özelliklerinin (pasta kohezyonu, pasta-agrega bağı, dayanım ve dayanıklılık) kaybına yol açmaktadır.

Alçıtaşı oluşumu

Oluşumunun sınırlı bir hacim artışıyla ilişkili olduğuna inanılmaktadır ve yaklaşık 3.000 ppm'nin üzerindeki sülfat konsantrasyonlarında bir sorun haline gelmektedir. Ancak, oluşumu mevcut kalsiyum kaynaklarını tüketmektedir. Bu nedenle alçıtaşı oluşumu diğer sülfat reaksiyonlarına neden olarak ikincil sonuçlara sebep olabilmektedir.

Etrenjit oluşumu

Düşük çözünme özelliği nedeniyle etrenjit, nispeten düşük sülfat konsantrasyonlarında bile oluşabilmektedir. Bu nedenle etrenjit kaynaklı genleşme, alçı kaynaklı genleşmeden daha yaygın olarak görülmektedir.

Tomasit oluşumu

Tomasit esas olarak yaklaşık 5-10°C'nin altındaki sıcaklıklarda oluşmaktadır; ancak, yüksek sıcaklıklarda bile oluşabileceğine dair kanıtlar bulunmaktadır. Tomasit'in neden olduğu hasar, C-S-H jeli kaynaklı olduğu için etrenjite göre muhtemelen daha yıkıcı olduğu bildirilmektedir.

Brusit ve magnezyum silikat hidratının oluşumu

Mg⁺² kanyonları varlığında sülfat atağı reaksiyonları, kalsiyum veya sodyum kanyonlarının varlığında olduğundan daha zararlı olmaktadır, çünkü magnezyumun kendisi sülfat hidratlarının oluşumu ile zararlı süreçlere yol açmaktadır. Her iki reaksiyon da aynı anda gerçekleşmekte ve betondaki hasar çok yönlü hale gelmektedir. C-S-H jeli bünyesindeki Ca'nın Mg ile değiştirilmesi, çimento özelliklerinin kaybına yol açmaktadır. Brusit veya Mg-silikatların oluşumu, şiddetli Mg-sülfat atağını işaret etmektedir.

Sulu silika (silika jel) oluşumu

Silika jel oluşumu esas olarak Mg-sülfat varlığında şiddetli sülfat atağının başka bir göstergesi olmaktadır. Silika jelin şiddetli karbonizasyonun bir sonucu olarak da oluşabileceğinin unutulmaması gerekmektedir.

Sülfat anyonlarının betona nüfuz etmesi ve ardından sülfat tuzlarının oluşumu ve tekrar tekrar kristalleşmesi

Tenarditin mirabilite/mirabilitten yeniden kristalleşmesi bu olgunun bir örneğidir. Ancak, belirli koşullar altında diğer tuzların (kalsiyum karbonat (CaCO₃), trona (Na₃H(CO₃)₂·2H₂O), birunit (8,5CaSiO₃·8,5CaCO₃·CaSO₄·15H₂O), nahkolit (NaHCO₃), halit (NaCl) ve diğerleri) oluşumu gözlemlenmiştir. Bu bileşiklerin varlığı, bazı koşullar altında, sülfat atağının göstergesi veya bununla ilişkili olabilmektedir.

Çimento pastasının yüksek başlangıç geçirgenliği veya diğer eş zamanlı mekanizmalar nedeniyle oluşan hasar, atmosferik karbonizasyonu ve ortamda bulunan dış kimyasal türlerin penetrasyonunu veya her ikisini de artırmaktadır. Bu koşullar altında, yukarıdaki reaksiyonlardan bazıları hızlanabilmekte veya yavaşlayabilmektedir, böylece atağın genel karmaşıklığı artmaktadır. Örneğin, kapsamlı hacimsel genişlemenin olmadığı durumlarda sülfat atağı sebebiyle betonda ciddi bir bozulma olması mümkün olabilmektedir.

2. SÜLFAT ATAĞI KAYNAKLARI**2.1. İç Kaynaklar**

Klinkerin öğütülmesi aşamasında klinkere çeşitli kalsiyum sülfat (alçıtaşı) formları (anhidrit (CaSO₄), hemihidrat (CaSO₄·1/2H₂O), jips (CaSO₄·2H₂O), sülfat içeren endüstriyel yan ürünler) eklenmekte ve böylece çimento priz özelliklerinin kontrol altına alınması sağlanmaktadır. Bu bakımdan alçıtaşı, tüm Portland çimentolarının önemli bileşenlerinden bir tanesidir. Sülfatların ayrıca Portland klinkerlerinde bulunan kalsiyum silikatların hidratasyonunu hızlandırdığı ve böylece potansiyel olarak çimentonun erken dayanımını artırdığı bilinmektedir. Sülfat, doğal veya endüstriyel jips veya anhidrit formunda eklenebilmektedir.

Klinker üretimi sırasında kullanılan ham maddelerden ve yakıt yanması ile oluşan ürünlerden CaSO₄ dışında ilave sülfat kaynakları gelebilmektedir. Bunlar klinkerde ağırlıklı olarak alkali ve kalsiyum alkali sülfatlar şeklinde ve ara sıra CaSO₄ veya diğer fazlar şeklinde bulunmaktadır [47]. Klinkerde bulunan en yaygın sülfat fazları arkanit (K₂SO₄), kalsiyum langbeinit (KC₂S₃) ve aftitelit (K₃NS₄)'tir. Klinkerde bulunan sülfat fazlarına ilişkin önemli optik ve kristal veriler Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmektedir [39].

Tablo 1. Yaygın olarak kullanılan mineral katkıları

Sınıflandırma	Kimyasal ve mineralojik bileşim	Parçacık özellikleri
Çimentomsu ve puzolanik Granüllü yüksek fırın cürufu (çimentomsu)	Çoğunlukla kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve silika içeren silikat cam. Melilit grubunun kristalin bileşikleri az miktarda mevcut olabilir	İşlenmemiş malzeme kum boyutundadır ve %10-15 nem içerir. Kullanımdan önce kurutulur ve 45 µm'den (genellikle yaklaşık 500 m ² /kg blaine) daha küçük parçacıklara öğütülür. Parçacıklar pürüzlü bir dokuya sahiptir.
Yüksek kalsiyumlu uçucu kül (çimentomsu ve puzolanik)	Çoğunlukla kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve alkaliler içeren silikat cam. Mevcut az miktardaki kristal madde genellikle kuvars ve selitten oluşur; serbest kireç ve periklaz mevcut olabilir; yüksek kükürtlü kömürlerde anhidrit ve C ₄ A ₃ S ⁵ mevcut olabilir. Yanmamış karbon genellikle %2'den azdır.	45 µm'den büyük parçacıkların %10-15'ine karşılık gelen toz (genellikle 300-400m ² /kg blaine). Çoğu parçacık çapı 20 µm'den küçük katı kürelerdir. Parçacık yüzeyi genellikle pürüzsüzdür ancak düşük kalsiyumlu uçucu küllerdeki kadar temiz değildir.
Yüksek derecede aktif puzolanlar Yoğunlaştırılmış silika dumanı	Esas olarak kristal olmayan formda saf silikadan oluşur	0,1 µm ortalama çaplı katı kürelerden oluşan son derece ince toz (azot adsorpsiyonu ile yaklaşık 20m ² /g yüzey alanı)
Pirinç kabuğu külü	Esas olarak kristal olmayan formda saf silikadan oluşur	Parçacıklar genellikle 45 µm'den küçüktür ancak oldukça hüreseldir (azot adsorpsiyonu ile yaklaşık 60m ² /g yüzey alanı)
Normal puzolanlar Düşük kalsiyumlu uçucu kül	Çoğunlukla alüminyum, demir ve alkaliler içeren silikat cam. Mevcut olan az miktardaki kristal madde genellikle kuvars, mullit, sillimanit, hematit ve manyetitten oluşur	45 µm'den büyük parçacıkların %15-30'una karşılık gelen toz (genellikle 200-300m ² /kg blaine). Çoğu parçacık ortalama çapı 20 µm olan katı kürelerdir. Senosferler ve plerosferler mevcut olabilir.
Doğal malzemeler	Alüminosilikat camın yanı sıra doğal puzolanlar kuvars, feldspat ve mika içerir	Parçacıklar çoğunlukla 45 µm'nin altına öğütülür ve pürüzlü bir dokuya sahiptir.
Zayıf puzolanlar Yavaşça soğutulmuş yüksek fırın cürufu	Esas olarak kristal silikat malzemelerden ve sadece az miktarda kristal olmayan maddeden oluşur	Malzemeler, puzolanik aktivite geliştirmek için çok ince parçacık boyutuna toz haline getirilmelidir. Öğütülmüş parçacıklar doku olarak pürüzlüdür.

Tablo 2. Katkı maddeleri ve betonun dayanıklılığı

Sorun	Sorunun olası nedeni	Sorunu azaltmaya yardımcı olabilecek katkı maddesi
Donma-çözülme	Geçirgen beton. Donma sırasında gözenek suyunun genleşmesi	Hava-sürükleyici madde
Tuz etkisi	Geçirgen beton. Tuzların varlığında donma-çözülme hasarı	Mineral katkı maddesi (örn. mikrosilika) su azaltıcı, korozyon inhibitörü
Çelik donatı korozyonu	Geçirgen beton. Klorür veya karbonat girişi. İçeriklerde aşırı klorür	Su azaltıcı, korozyon inhibitörü, yüksek dayanımlı katkı maddesi (örn. mikrosilika)
Alkali-agrega reaksiyonu	Reaktif agrega, yüksek alkali çimento	Mineral katkı maddeleri, örn. cüruf, bazı uçucu küller, mikrosilika
Kimyasal atak	Geçirgen betona agresif kimyasalların girmesi	Seçilmiş mineral katkı maddeleri (geçirgenliği azaltmak için)
Sülfat atağı (sülfatları içeren kimyasal atak)	Geçirgen beton. Uygunsuz işleme. İç veya dış sülfatın çimento pastası bileşenleriyle reaksiyonu	Su azaltıcı katkı maddeleri. Seçilmiş mineral katkı maddeleri. Sülfata dirençli çimento kullanımı önerilir.

Bununla birlikte son yıllarda geliştirilen yeni teknolojiler ile birlikte klinkerlerin ve çimentoların kimyasal bileşimlerinin yanı sıra diğer özelliklerinin de değişebileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Örneğin, öncelikle betonun erken dayanımını artırabilmek için son yıllarda tipik çimentoların inceliği artırılmaktadır. Artan incelik, daha yüksek erken hidratasyon hızına ve ısısına yol açmakta, bununla birlikte bu artış dayanıklılık problemlerine sebep olabilmektedir. Buna karşılık, Bogue formülleri ile hesaplanan selit miktarı, son elli yıl veya daha uzun bir süre boyunca değişmeden kalmıştır. Sülfat içeriği ve yüzey alanındaki değişiklikler, sülfat atağı da dahil olmak üzere kimyasal bozulmaya maruz kalan modern betonun davranışı üzerinde bir etkiye sahip olabilmektedir. Tablo 3, 1950, 1990 ve 2024 yıllarındaki ASTM C150 standardındaki beş tip çimentonun sülfat içeriğindeki değişiklikleri özetlemektedir.

Tablo 3. 1950 ve 2024 yıllarında üretilen ASTM çimentolarının sülfat içeriği limitlerinin karşılaştırılması

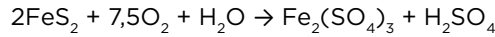
ASTM	1950 SO ₃	1990 SO ₃	2024 SO ₃
I	1,9	3,0	3,0
II	1,7	2,7	3,0
III	2,3	3,5	3,5
IV	1,7	2,2	-
V	1,6	2,3	2,3

Yukarıda verilen tablodaki sülfat içeriğindeki değişiklikler bir dereceye kadar kükürt ve diğer emisyonlar üzerindeki çevresel kısıtlamalarla birlikte değişen yakma ve toz geri dönüşüm uygulamalarıyla sonuçlanmıştır. Bu nedenle, klinkerden kaynaklanan alkali ve alkali-kalsiyum sülfatlar şeklinde tipik çimentoda bulunan sülfat oranı, bazı durumlarda geçmişte olduğundan daha yüksek olabilmektedir. Tip V çimentosunun ortalama SO₃ içeriğinin %2,3 olduğu söylenmesine rağmen, SO₃ aralığının %1,8-3,6 olduğu bildirilmiştir.

Sülfat içeriğindeki genel artış ve modern çimentolarda bulunan sülfatların mineralojisindeki değişiklikler, bazı yüksek sülfatlı çimento betonlarının ısı işlem kullanan uygulamalar için uygun olmadığına dair iddialara yol açmaktadır [48-50]. Bu iddiaların yakın zamanda yeniden değerlendirilmesi sonucunda yukarıdaki iddiayı destekleyecek bulgu elde edilememiştir [51-53].

Bazen, betondaki sülfat kaynağı agregada bulunan sülfatlar (örn. alçıtaşı) veya sülfürler olabilmektedir. Tipik bir sülfür örneği demir sülfürdür (pirit, FeS₂). Oksijen ve nem varlığında, pirit oksitlenerek düşük pH'lı bir sülfat çözeltisi oluşturabilmekte ve bu da hem sülfat hem de asit atağı ile betonun bozulmasına sebep olabilmektedir:

Reaksiyon 16



Sülfatlar mineral ve kimyasal katkı maddelerinin bileşenleri olabilmektedir. Potansiyel olarak sülfat etkisine maruz kalan beton uygulamalarında bilinmeyen veya yeni bir katkı maddesi kullanmaya başlamadan önce bu beton bileşenlerinin kimyasal veya mineralojik yapısının kontrol edilmesi önerilmektedir.

Son olarak, iç sülfat kaynağı beton karma suyu da olabilmektedir, ancak bu ciddi hasarın pek de olası olmayan bir kaynağı olarak kabul edilmektedir.

2.2. Dış Kaynaklar

Dış sülfat atağının birincil kaynakları, toprakta veya yeraltı suyunda bulunan çözünmüş doğal kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum sülfatlarıdır. Bazen, pirit gibi sülfidler bulunabilmekte ve bunlar oksitlenerek suda çözünen sülfatlar oluşturabilmektedirler. Kurak bölgelerde, yeraltı suyuyla temas halinde bir yüzeyi havaya maruz kalan beton yapılar, yüzey neminin buharlaşmasıyla havaya maruz kalan yüzeydeki sülfat konsantrasyonlarının artması nedeniyle özellikle tehlike altında olabilmektedir. Bu tür bir sülfat konsantrasyonunun artma olasılığı, beton geçirimsizliğiyle, yani su-çimento oranının düşürülmesi ile azaltılabilmektedir.

Yağışa maruz kalan veya yeraltı suyu ile temas eden katı endüstriyel atıklar da sülfat kaynakları olarak yer alabilmektedir. Örnekler arasında madencilik endüstrisinden gelen atıklar (cüruf, petrol-şeyl kalıntıları), kömürün yanması sonucu oluşan atıklar (yakma atığı, taban külü, toz yakıt külü) ve metalürji endüstrisinden gelen atıklar (düşük kaliteli yüksek fırın cürufu) sayılabilmektedir. Bu sülfatların betona zarar verebilmesi için betonun bünyesinde yer alması gerekmektedir. Oluşturacakları hasar, konsantrasyonlarına ve çözünürlüklerine, temas suyunun erişilebilirliğine ve hareketliliğine ve çevresel koşullara bağlı olmaktadır.

Endüstriyel veya tarımsal atık sular da sülfat içerebilmektedir. Örneğin, bazı soğutma kulelerinden gelen su, belirli koşullar altında nispeten yüksek sülfat konsantrasyonlarına ulaşabilmektedir. Tarımsal atıklar, agresif kimyasalların iyi bilinen bir kaynağıdır, ancak sülfat (örneğin gübreden) mevcut en yaygın iyonlardan biri olmadığı bilinmektedir.

Son olarak, sülfatlar atmosfer kirliliğinden de kaynaklanabilmektedir ve atmosfer koşullarına (sıcaklık, nem, rüzgâr vb.) bağlı olarak toprak ve yeraltı suyunda sülfat konsantrasyonunun artmasına katkıda bulunabilmektedir. Böylece sülfat atağına neden olma potansiyelini artırabilmektedir.

3. SÜLFATLA İLGİLİ BOZULMA MEKANİZMALARI

Önceki bölümde bahsedildiği gibi, sülfat atağı reaksiyon mekanizmaları karmaşıktır ve bazı durumlarda hala tam olarak anlaşılammıştır. Deneysel veriler, çoğunlukla laboratuvar numuneleri üzerinde elde edilmektedir ve genellikle birbirleriyle uyumludur, ancak yorumlanması zor olan ve bazı tartışmalara yol açan çeşitli deneysel veriler olabilmektedir.

Tartışılacak tüm sülfat atağı mekanizmaları, belirli fiziko-mekanik sonuçlara yol açan fiziko-kimyasal süreçler olarak ele alınmaktadır. Bu tür sonuçlar arasında gözeneklilik ve geçirgenlikteki değişiklikler, hacimsel kararlılık, basınç ve eğilme dayanımları, elastisite modülü, sertlik vb. yer almaktadır. Tüm bu değişiklikler nihayetinde dayanıklılık kaybına ve hizmet ömrünün kısalmasına neden olmaktadır.

4. GENLEŞME REAKSİYONLARI

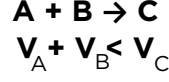
Sülfatlar ile hidrate olmamış çimento veya hidrate olmuş çimento pastasının bileşenleri arasındaki etkileşimler çok karmaşıktır ve çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmektedir [54-55]. Eş zamanlı veya ardışık olarak gerçekleşen çok sayıda kimyasal reaksiyon söz konusu olabilmektedir. Süreci etkileyen faktörler aşağıda belirtilmiştir:

- Çimentonun veya sertleşmiş çimento pastasının bileşimi;
- Sürece katılan sülfatın biçimi;
- Etkileşimin türü, yani sülfatın hidratasyona uğrayan çimento veya beton karışımının bir bileşeni olup olmadığı (iç sülfat atağı) veya sertleşmiş pastaya/harca/betona dışarıdan girip girmediği (dış sülfat atağı);
- Etkileşimin gerçekleştiği sıcaklık vb.

İlgili reaksiyonlar şu şekilde sonuçlanabilir:

- Pastanın genleşmesi,
- Sertleşmiş çimento pastasının içsel dayanım özelliklerinin kötüleşmesiyle ilişkili mevcut hidratasyon fazlarının kimyasal bozulması,
- Sertleşmiş malzemede çatlak oluşumu, sertleşmiş malzemenin yüzeyinin pullanması, dökülmesi veya delaminasyonu.

Pasta içerisinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardan herhangi biri genel hacim artışı ile ilişkili ise, çimento pastasının genişmesinin meydana geldiğine şüphe bulunmamaktadır. Dolayısıyla, denklemle şematik olarak tanımlanan bir reaksiyon:



Burada:

VA = A'nın hacmi

VB = B'nin hacmi

VC = C'nin hacmi

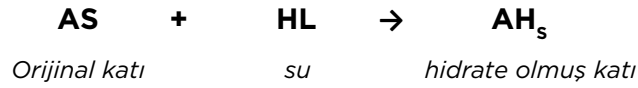
Ancak çimento sistemlerinde, sülfat iyonlarının dahil olduğu reaksiyonların hemen hemen hepsi bir genişleme yerine kimyasal rötreyle ilişkilidir. Bu da şu anlama gelmektedir:



Çimentolu sistemlerde meydana gelen bu tür reaksiyonların bazıları hacimde önemli değişikliklere neden olmamakla birlikte bazı reaksiyonlar gerçekleştikleri yere ve koşullara bağlı olarak hacimde değişikliğe sebep olabilmekte veya olmayabilmektedirler.

4.1. Katı Hacminin Artması

Bu teori, çimento pastasının genişmesinin, söz konusu malzemelerin toplam hacmi azalsa bile, mevcut katıların hacminin artmasından kaynaklanabileceğini varsaymaktadır. Bu durum, şematik olarak aşağıdaki denklemle ifade edilebilen hidratasyon reaksiyonlarındaki gibidir:



Burada:

S = katı

L = sıvı



Burada:

VH = H'nin hacmi

VAH = AH'nin hacmi

Açıkça söylemek gerekirse, katı hacminin artması, yeterli plastisiteye sahip taze bir çimento pastasında genişmeye neden olmaz, bunun yerine reaksiyonla ilişkili kimyasal rötreyle paralel olarak dış hacmini azaltmaktadır.

Sertleşmiş bir pastada, gözenek sıvısından rastgele bir çekirdeklenme olduğunda kristal büyümesi için boş alan mevcut olduğu sürece, yeni oluşan katı fazın çekirdekleri serbestçe büyümekte ve çevreye baskı uygulamaktadır. Kristaller mevcut alana sığamayacak kadar büyük ve/veya çok sayıda olursa, çevreleyen duvarlara basınç uygulanabilmektedir. "Normal" su-çimento oranına sahip çimento pastalarında, mevcut gözenek alanı,

bağlayıcının tamamen hidrate olmasına izin verecek kadar büyüktür ve doldurulmamış bir gözenek alanı bırakmaktadır. Bu durum, bu tür pastalarda gerçekleşen hidratasyon sürecinin neden dış hacimde bir artışa neden olmadığını açıklamaktadır.

Pastanın belirgin bir şekilde genişlemesi yalnızca son derece düşük su-çimento oranlarında düşünülebilir, çünkü burada mevcut gözenek alanı, bağlayıcının tam bir hidratasyonu ile oluşan tüm hidrat miktarını barındıracak kadar büyük olamamaktadır. Ancak, hidratasyon süreci bu koşullar altında devam edip bir genişlemeye neden olmak yerine, hidratasyon tamamlanmadan önce durma eğiliminde olmaktadır. Hidratasyon sürecinin devam etmesi için üstesinden gelmesi gereken malzemenin kohezyonunun neden olduğu mekanik kısıtlamalardan kaynaklanmaktadır.

4.2. Topokimyasal Reaksiyonda Genleşme

Topokimyasal reaksiyonlar, reaksiyon sırasında katı fazın başlangıçtaki katı malzemelerden birinin işgal ettiği alanda oluşan kimyasal reaksiyonlar olarak çok geniş bir şekilde tanımlanmaktadır. β -dikalsiyum silikatın γ -dikalsiyum silikata dönüşümü gibi katı faz geçişleri açıkça bu tanıma karşılık gelmektedir. Bu geniş tanıma göre, birçok hidratasyon reaksiyonu da topokimyasal olarak kabul edilebilir. Su moleküllerinin orijinal malzemenin kristal kafesine girdiği reaksiyonlar buna örnek olarak verilebilmektedir. Bu tür reaksiyonlara bir örnek, kalsiyum alüminat hidrat C_4AH_{12} 'nin, C_4AH_{19} 'a dönüşümüdür. Burada kristal kafes içindeki her birim hücreye ek bir su molekülü tabakası eklenmektedir.

Çimento kimyasında, başlangıç malzemesi önce çözünse bile, reaksiyon ürünü yalnızca çözünme süreciyle veya hemen yakınında oluşan boşlukta çökeldiği sürece, bir hidratasyon reaksiyonu topokimyasal olarak adlandırılabilir.

Bir topokimyasal reaksiyonun aksine, genellikle bir çözünme yoluyla reaksiyon olarak adlandırılan bir süreçte, reaksiyon ürünü, yeterli miktarda başlangıç malzemesi çözüldükten ve yeterince yüksek bir aşırı doygunluk elde edildikten sonra, sıvı fazdan rastgele çökmektedir. Ayrıca, bir katı reaksiyon ürününün sıvı fazdan başka bir katı fazın yüzeyine çökmesi bir topokimyasal süreç oluşturmamaktadır.

Topokimyasal hidratasyon reaksiyonları, reaksiyon ürününün kristalleşme kabiliyeti, başlangıç susuz malzemenin çözünme hızından belirgin şekilde daha büyükse tercih edilmektedir. Bu tür koşullar altında, çözülmüş iyonların sıvı faza göç etmek için zamanı olmaz, bunun yerine reaksiyon ürünü, susuz fazın yüzeyinde veya yakınında hemen çökmektedir. Reaksiyon ilerledikçe, bu şekilde oluşan topokimyasal ürün, altta yatan susuz faza erişimi kısmen engelleme eğilimindedir, ancak yine de çevreleyen sıvı faz, önceden oluşmuş hidrat tabakasının gözeneklerinden kalan başlangıç malzemesine doğru göç etmeye devam etmektedir. Böylece, başlangıç malzemesi reaksiyon ürünü tarafından tamamen değiştirilene kadar, genellikle parabolik olarak azalan bir oranda, anhidrit-hidrat ara yüzünde ek miktarlarda hidrat fazı oluşmaktadır.

Daha büyük kütlesi ve daha düşük yoğunluğu nedeniyle, yerinde oluşan hidrat, "ana" susuz katı fazdan önemli ölçüde daha büyük bir hacim kaplar ve dolayısıyla zorunlu olarak ikincisinin orijinal sınırlarını aşmaktadır. Böylece, yeni oluşan katı, yerel bir genişlemeye yol açabilmektedir. Bu genişleme, sertleşmiş bir çimento pastası gibi gözenekli bir katının kısıtlı alanında meydana gelirse, sertleşmiş malzeme içinde rastgele dağılmış yerel gerilimler üretilebilmektedir. Bunlar da sırayla malzemenin dış hacminin artmasına veya hatta çatlakların oluşmasına neden olabilmektedir. Topokimyasal hidratasyona, yüksek

MgO içeriğine sahip çimentoların hidrasyonunda gerçekleşen periklazın [MgO] brusit dönüşümü örnek olarak verilebilmektedir.

4.3. Yönlendirilmiş Kristal Büyümesi

Yönlendirilmiş anizotropik kristal büyümesi, susuz ana faz ile hidrat arasındaki arayüzde topokimyasal bir reaksiyonda kristalin bir reaksiyon ürünü oluşursa gelişebilmektedir. Bu koşullar altında, hidrat fazının yeni oluşan miktarları, halihazırda var olan ve daha önce oluşan miktarlar üzerinde basınç uygulamaktadır. Bu, reaksiyon ürününün kristallerinin büyüdüğü ve orijinal katı-sıvı arayüzüne dik bir yönde basınç uygulayabileceği bir duruma neden olabilmektedir. Bu tür kristal büyümesi, gözenekliliğin ve dolayısıyla dış hacmin artmasıyla veya priz almış çimento pastası içinde çatlak oluşumuyla ilişkili olmaktadır. Genleşme, reaksiyon ürünü iğnemi bir morfolojiye sahipse ve uzunlamasına büyüyorsa özellikle önemli olabilmektedir. Açıkça, çimento pastasının genleşmesi yalnızca genişleyen kristaller birbirleriyle temas ettiğinde ve birbirlerine basınç uyguladığında başlamaktadır. Dışsal bir genleşme, çevreden su alınmadan da gerçekleşebilmektedir.

4.4. Kristalleşme Basıncından Kaynaklanan Genleşme

Gözenekli bir gövdede aşırı doymuş gözenek çözeltisinde oluşan kristaller, uygun bir boyuta ulaştıktan sonra gözenek duvarlarında basınç oluşturabilmektedir [56-58]. Tek bir kristal tarafından uygulanan maksimum basınç aşağıdaki denklemle ifade edilebilmektedir [40,58]:

$$\rho = \frac{RT}{V} \times \ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$$

ρ = MPa cinsinden basınç

R = gaz sabiti 8,3 J·K⁻¹·mol⁻¹

T = °K cinsinden sıcaklık

V = m³ cinsinden molar hacim·mol⁻¹

C = çözünen maddenin konsantrasyonu

C₀ = denge çözünürlüğü

Denklemden, çözünenin aşırı doymunluk derecesinin gözenek duvarına uygulanan basıncın büyüklüğünü belirleyen en önemli faktör olduğu açıktır, ancak diğer faktörler de söz konusu olmaktadır [57-58]. Gözenek içine büyüyen bir kristal tarafından uygulanabilecek basınç, kristal-sıvı ara yüzünün eğriliği tarafından belirlenen kristal ile gözenek duvarı arasındaki temas açısına da bağlı olmaktadır. Temas açısı küçükse, gerilim azalırken, kristal tamamen ıslanmıyorsa maksimum basınç sergilenmektedir.

Kristalleşme basıncı ayrıca gözenek boyutuna bağlıdır ve gözenek boyutu arttıkça küçülmektedir.

Büyüyen kristal eksik bir sınırlamayla (örneğin bir gözenek duvarı) karşı karşıya kalırsa, tercihen sınırlanmamış yüzünde (yani sıvı faza doğru) büyümektedir. Böylece, dış bir genişleme yalnızca katı ürün sınırlı bir alanda oluşup büyürse gerçekleşebilmektedir.

İğne biçimli bir kristal bir gözenek boyunca büyüdüğünde, her bir ucundan basınç uygulayabilmektedir. Bununla birlikte, iki faktör buna müdahale edebilir: 1) Kristal,

oluşturulan gerilim altında esneyebilir. Bu gerçekleşirse, kristal, kesiti boyunca değil, gözenekte yanal olarak büyümektedir. 2) Alternatif olarak, kristal kendi büyümesinin oluşturduğu yük altında bükülebilmektedir.

Gerçek koşullar altında, bir çimento pastasının genişlemesi ve fark edilir şekilde bozulması, tek bir kristalin tek bir gözenekte kristalleşmesiyle üretilemez, çünkü üretilen gerilim, büyük olsa bile, çok küçük bir hacimde etki etmektedir. Genişleme ve nihayetinde çatlak oluşabilmesi için kristal büyümesi, gözenek boşluğunun büyük bir hacminde gerçekleşmelidir. Böylece pastada bulunan ve nihayetinde malzemenin kohezyonunu belirleyen en büyük kusurlar da dahil edilmektedir.

4.5. Şişme Olaylarından Kaynaklanan Genleşme

Hidrofilik bir yüzeye sahip sistemler, yüzey adsorpsiyonu yoluyla çevreden su alabilmektedir ve bu da dış hacmin artmasına ve genleşme basıncının oluşmasına neden olmaktadır. Bu etki büyük ölçüde malzemenin özgül yüzey alanına bağlıdır ve yalnızca yüksek özgül yüzey alanlarında önemli hale gelmektedir.

Diğer sistemler, çoğunlukla ara katman boşluklarına, kristal kafeslerine ek su molekülleri ekleyerek su alabilmektedir. Ayrıca bu duruma genellikle dış hacimde bir artış eşlik etmekte ve bu bazı durumlarda önemli olabilmektedir.

4.6. Diğer Genleşme Süreçleri

Bir çimento pastası içindeki bir genleşmenin ozmotik olaylardan kaynaklanabileceğine dair bir teori sunulmuştur [59]. Bu teoride, hidrasyon ürününün, yüzeye doğrudan temas halinde olan sıvı ile toplu çözelti arasındaki iyonların serbestçe göçünü engelleyen, başlangıçtaki susuz malzemenin tanecikleri etrafında yarı geçirgen bir zar oluşturduğu varsayılmaktadır. Zarın iki tarafındaki konsantrasyondaki sonuç farkı, ozmotik basınçta fark yaratır ve bu da iç gerilimlere ve nihayetinde pastanın dış hacminde bir artışa neden olabilmektedir.

Bölgesel kurummanın tersine çevrilmesiyle oluşan bir genleşme olasılığı da tartışılmıştır [40]. Tartışmalı bir mekanizmada, sınırlı su mevcudiyeti nedeniyle etrenjit fazının başlangıçta kısmen susuz bir fazda olduğu varsayılmaktadır. Genleşme, daha sonra bu fazın dış bir kaynaktan ek su almasıyla gerçekleşmektedir. Alternatif olarak, tam olarak hidratlanmış etrenjit üretmek için, suyun çevredeki C-S-H jelinden alındığı ve ikincisinin çevreden su geri aldığı bir genleşmenin meydana geldiği varsayılmaktadır.

5. İÇ SÜLFAT ATAĞI

Çoğu ulusal ve uluslararası standart, çimentoların hem sülfat hem de selit içerikleri için kısıtlayıcı sınırlar koymaktadır. Bu çift kısıtlamanın amacı, diğerlerinin yanı sıra, iç kaynaklı sülfat atağının önlenmesi için yapılmaktadır. Bu tür kısıtlamaların önemi, dış sülfat kaynağı olmadığında genleşmenin meydana gelebileceği gözlemlendiği zaman fark edilmiştir. Tip V sülfat dirençli çimento için ASTM standardı, C_3A içeriğini %5, $C_4AF + 2(C_3A)$ içeriğini %25 ve SO_3 içeriğini %2,3 ile sınırlamaktadır [60]. TS EN 197 Standardı ise CEM I tipi sülfata dayanıklı çimentolarda C_3A içeriğini en çok %5 ile sınırlandırmıştır. Diğer standartlar tarafından da benzer kısıtlamalar getirilmiştir. Bogue denklemleriyle hesaplanan ferrit ve selit içeriklerinin deneysel olarak elde edilen değerlerle (örneğin, kantitatif X-ışını kırınımı

veya optik mikroskop ile elde edilen) uyumlu olamayabileceğinin de unutulmaması gerekmektedir. Bu nedenle klinker bileşimi ile sülfat direnci arasındaki ilişki biraz belirsiz kalmaktadır. Sülfatlar ayrıca agrega veya diğer beton bileşenlerinden de gelebilmektedir. Bu nedenle karışım suyu dahil tüm beton bileşenlerinin bileşimi karışım tasarımında dikkate alınması gerekmektedir.

Uygun şekilde tasarlanmış, kürlenmiş ve bakımı yapılmış betonda iç sülfat atağı vakaları nadir olarak görülmektedir. Ancak, modern çimentoların nispeten yüksek ortalama sülfat içeriği [61-62] dikkate alındığında, iç sülfat atağı koşulları potansiyelinin yakından izlenmesi gerekmektedir (bkz. Tablo 3). Bu, özellikle buhar kürlenme ile işlenen ve yüksek sıcaklıklara yerleştirilen veya her ikisine birden sahip betonda yüksek sülfatlı çimentoların kullanıldığı durumlarda önem arz etmektedir. "Sülfat konsantrasyonu ile işleme sıcaklığı" ilişkisinin bazı ayrıntıları şu anda bilinmese de literatürde GEO olarak adlandırılan ısı kaynaklı iç sülfat atağı formunun gözlemlenmesi daha ayrıntılı bir tartışmayı gerektirecek kadar ciddi olmaktadır.

5.1. Ortam Sıcaklığında İç Sülfat Atağı

Ortam sıcaklığında iç sülfat atağında, sertleşmiş betonun bozulması, orijinal karışımda aşırı miktarda bulunan sülfatların veya başlangıç malzemesinde bulunan sülfat dışındaki kükürt bileşiklerinin etkisiyle meydana gelmektedir.

Portland çimentosundaki ana sülfat bileşeni, üretim sırasında çimentoya katılan alçıtaşından kaynaklanmaktadır. Klinker minerallerinin kristal kafeslerine belirgin ancak sınırlı miktarda sülfat iyonları da dahil edilmektedir. Sülfat iyonlarının çoğu, alit ve selit tarafından takip edilen belit fazına dahil edilirken, ferrit fazında bulunan miktar göz ardı edilebilecek kadar küçüktür. %3'e kadar sülfat içeren klinkerlerde, konsantrasyonlar alit içinde %0,5'in altındadır ve belit içinde nadiren %2,0'yi aşmaktadır [39]. Klinker mineralleri içinde bağlı olan sülfatlar sıvı faza yavaşça salınır ve bu nedenle zararlı etki gösterme potansiyeline sahiptirler, ancak bu durum yalnızca karışımdaki toplam SO_3 içeriğinin aşırı yüksek olması durumunda geçerli olmaktadır. SO_3 , (arkanit [K_2SO_4], aftitalit [$3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$], tenardit [Na_2SO_4] ve kalsiyum langbeinit [$K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$] gibi) klinker içinde iyi çözünen ve bu nedenle potansiyel olarak daha az zararlı sülfatlar şeklinde bağlanabilmektedir.

Kompozit (karışım) çimentolarda, klinker ve alçıtaşına ek olarak bağlayıcıda bulunan gizli hidrolitik veya puzolanik katkı maddesinde de sülfat bulunabilmektedir. Baca gazlarından kükürt dioksiti gidermek için tasarlanmış yanma odalarında üretilen bazı küller, anhidrit yerine kısmen veya tamamen kalsiyum sülfat formunda önemli miktarda kükürt içerebilmektedir.

Portland çimentosunda bulunabilecek toplam sülfat miktarı, sertleşmiş çimento pastasının istenmeyen genleşmesini önlemek için bir üst sınırı aşmaması gerekmektedir. ASTM C 150 standardı [60], Portland çimentoları için kabul edilebilir en yüksek genel sülfat içeriği, çimento türüne bağlı olarak %2,3 ile %4,5 arasında değişmektedir. TS EN 197-1, TS EN 197-5 ve TS EN 197-6 standartları içerisinde tanımlanan çimento tipine bağlı olarak izin verilen kabul edilebilir sülfat miktarı ise %3,0 ile %4,5 arasında değişmektedir [63-65].

Beton karışımlarında kullanılan agrega karışım içerisine ek sülfat katkısı sağlayabilmektedir. Açıkçası, belirgin miktarlarda SO_3 içeren kayalardan sülfat, örneğin fazla çözünmeyen barit [$BaSO_4$] formunda olduğu gibi beton agregası olarak endişe duyulmadan kullanılabilirken, anhidrit gibi orta derecede çözünen bir sülfat fazı içeren agregalar

kullanılmaması gerekmektedir. Ayrıca, bazı kayalar piritte olduğu gibi sülfür formunda kükürt içerebilmektedir. Beton agregası olarak kullanılırsa, bu bileşenin havadaki oksijen tarafından sülfata kademeli olarak oksitlenmesi, bu tür agregaların genleşmesine neden olabilmekte ve çimento bileşenleriyle kimyasal bir etkileşim başlamadan önce bile zararlı etki gösterebilmektedir [68].

Son olarak, karıştırma suyunda bulunan SO_3 'te iç sülfat atağına katkıda bulunabilmektedir, ancak beton karışımının bu bileşenin katkısı çoğu durumda ihmal edilebilir düzeydedir ve yalnızca aşırı yüksek SO_3 konsantrasyonlarında fark edilebilir hale gelebilmektedir.

SO_3 içeriği kabul edilen sınırlar içinde olan çimentolarla, çözünebilir SO_3 içeriği ihmal edilebilir düzeyde olan bir agregayla ve "normal" suyla yapılan karışımlarda, SO_3 ile ilgili genleşme ve beton hasarı meydana gelmemektedir. Bu koşullar altında, mevcut SO_3 arzının tükenmesi nedeniyle, etrenjit oluşumu neredeyse tam olarak sertleşme anında, yani bu fazın oluşumunun malzeme içinde herhangi bir gerilime neden olabileceği aşamadan önce tamamlanmaktadır. Öte yandan, karışımdaki SO_3 miktarı aşırıysa, etrenjit oluşumu daha sonraki aşamalarda bile devam edebilecektir (sertleştikten sonra) ve betonun genleşmesine ve hatta çatlamasına neden olabilecek gerilimler gelişebilmektedir.

5.2. Isı Kaynaklı Sülfat Atağı veya GEO

GEO terimi, Heinz ve Ludwig'in yüksek sıcaklıklara maruz bırakılan ve daha sonra nemli koşullar altında oda sıcaklığında kürlenmiş laboratuvar ve saha harçları ve betonlarının genleşmesiyle ilgili bir dizi makale yayınladığı 1980'lerin sonlarında bir terminus technicus (teknik terim) haline gelmiştir [67-69]. O zamandan beri, hem ilgili mekanizmaları açıklamak için gerçekleştirilen laboratuvar çalışmaları hem de sahadaki deneysel bulguları açıklamak için hasarlı beton yapılar hakkında yüzlerce makale yayımlanmıştır.

Öncelikle, olgunun açıkça bir sülfat atağının içsel bir biçimi olduğu kabul edilmelidir, çünkü betonun içindeki sülfat tarafından tetiklenmektedir. Beton üretildiği anda sistemde tüm gerekli bileşenler (sülfat, alümina, kalsiyum ve su) mevcuttur, ancak hasar verici genleşmeyi üretmek için ek su gerekebilir. Bu tür su, kürlenme sonrası depolama veya saha kullanımı sırasında sağlanmaktadır. Sistemin toplu bileşimi değişmeden kaldığı için bu tür işlemlerden "izokimyasal" olarak bahsedilmektedir [70]. İşlem, beton matrisinin gerçek genişlemesinin teorik olarak en az iki mekanizma tarafından tetiklenebilmesine rağmen içseldir. Bu mekanizmalar ya iç sülfatın (çimento, agrega, katkı maddeleri, vb.) fazlalığıyla ya da sistemde bulunan etrenjitin tamamının veya bir kısmının ayrışması ve ardından yeniden oluşmasıyla meydana gelmektedir.

İkincisi, birçok literatür, olguyu tanımlamak için çok sayıda ifade kullanmaktadır: ikincil etrenjit oluşumu, geç etrenjit oluşumu, GEO, geri dönüşümlü etrenjit oluşumu, ısı kaynaklı iç sülfat atağı, ısı kaynaklı harç genleşmesi (HIME, Heat-Induced Mortar Expansion), vb. bazıları için gecikmiş ve ikincil aynı anlama gelmektedir. İkincil etrenjit, yanlışlıkla gecikmiş olarak adlandırılmasının yanı sıra zararsız olarak da adlandırılmaktadır. Diğerleri için geç, gecikmenin bir alt kategorisidir. Birincil etrenjit "iyi ve normal" etrenjit olarak da adlandırılmaktadır, ancak aynı zamanda genleşmeye neden olabilecek etrenjit olarak kabul edilmektedir. Bazı araştırmacılara göre, ısı kaynaklı etkiyi tanımlamak için "ikincil etrenjit oluşumu" ifadesinin kullanılması yanlış bir seçimdir, çünkü artık gerçek genleşmenin "ikincil" etrenjit oluşumundan kaynaklanmadığı bilinmektedir. Benzer şekilde, "gecikmiş" etrenjit oluşumu ifadesi, "gecikmiş" etkinin klinkerden yavaş çözünen sülfatların varlığı

ve salınımından mı yoksa daha önce ısıyla ayrılmış birincil etrenjitin yavaşça yeniden oluşumundan mı kaynaklandığını açıklığa kavuşturmamaktadır. Mehta'ya göre, etrenjit ile ilgili tüm genleşmeler gecikmiş reaksiyondan kaynaklanmaktadır [41]. Yukarıdaki isimlendirme sorunları, fenomene belirli kimyasal mekanizmayı doğru bir şekilde tanımlayan ve diğer süreçleri veya fenomenleri tanımlamak için kullanılan terminoloji açısından kafa karıştırıcı olmayan bir isim atamak için ciddi bir girişimde bulunulması gerektiğini göstermektedir [71].

Üçüncüsü, çimentolu malzemelerde oluşan etrenjit veya diğer fazlar ile ilgili olarak birincil ve ikincil terimlerinin kullanımı konusunda bazı karışıklıklar bulunmaktadır. Birincil ifadesini, kimyasal bir reaksiyonun doğrudan ürünü olarak oluşan bir faz için kullanılmaktadır. Çimentolu bir malzemede, birincil ürünler normalde ve belki de her zaman, çimento pastası içinde submikroskopik kristalitler veya jelatinimsi malzeme olarak dağılmaktadır. Örnekler arasında, klinker fazlarının hidrasyon ürünleri olarak oluşan C-S-H jeli, portlandit veya etrenjit ve dış sülfat atağı veya GEO ile oluşan mikrometre veya daha küçük boyutlardaki etrenjit kristalleri yer almaktadır. Birincil fazların yeniden kristalleşmesiyle oluşan fazlar için ikincil ifadesini kullanılacaktır; örnekler arasında, harç veya betonda veya başka bir yerdeki çatlaklarda veya diğer boşluklarda bulunan portlandit veya etrenjit yer almaktadır. Yeniden kristalleşme genellikle Ostwald olgunlaşmasından kaynaklandığı için, kristalin ikincil fazlar normalde oluştukları birincil fazlardan daha büyük kristallerden oluşmaktadır. Birincil ve ikincil terimlerinin bu şekilde kullanılması, petrolojide yaygın olarak kullanılanla tutarlı görünmektedir.

Birincil fazların oluşumu bazı durumlarda genleşmeye neden olabilmektedir. Genleşmenin ikincil fazların oluşumundan kaynaklanıp kaynaklanmadığı konusunda görüş ayrılıkları bulunmaktadır.

Yukarıdaki örnekler, etrenjit genleşmesi olgusunun karmaşık olduğunu ve ilgili süreçlerin sağlam mekaniksel anlayışına dayalı uluslararası kabul edilebilir bir adlandırma geliştirilmesi gerektiğini açıkça göstermektedir. İki iç sülfat atak mekanizması genleşme mekanizmalarının kendileri aynı veya ilişkili olsa bile-aşırı sülfat kaynaklı genleşme ve ısı işlem kaynaklı genleşme-karıştırılmamalı ve tercihen, sırasıyla bileşim kaynaklı iç sülfat atağı ve ısı kaynaklı iç sülfat atağı olarak adlandırılmalıdır.

Görsel gözlemler

Mevcut bilgiler, tüm lokalize mikroskobik altı hacim artışlarıyla uyumlu olarak GEO harita çatlakları, uzunlamasına çatlama, beton yapı veya ürünün ara sıra eğrilmesi ve bir miktar dökülme ile karakterize olduğunu göstermektedir. Bilinen vakaların çoğunda iç sülfat atağı ve ASR aynı anda çalıştığı için, yalnızca sülfat reaksiyonlarının neden olduğu "GEO" hasarını güvenilir bir şekilde karakterize eden kesin bir ifade kullanmak zor olmaktadır.

Şekil 3, ASR veya ısı kaynaklı sülfat atağı veya her ikisi tarafından hasar gördüğü iddia edilen bir demiryolu traversini göstermektedir. Traversin omuzlarındaki desene veya harita çatlamasına (a) ve ray omuzları arasındaki uzunlamasına çatlaklara (b) dikkat ediniz. Benzer çatlama örüntüsü büyük boyutlu prefabrik kirişlerde ve diğer yapılarda (aynı zamanda ASR ve ısı kaynaklı iç sülfat atağı; Şekil 5) gözlemlenmiştir. Betonda alkali reaktif agrega bulunmamasına rağmen benzer harita çatlamasının fark edildiği ancak iç sülfat atağının açıkça gösterildiği bildirilen en az bir vaka bulunmaktadır. Bu gözlemler şaşırtıcı değildir, çünkü hacimsel genleşmenin tüm vakalarında çatlaklar her zaman gerilimlere tercihen paralel olacaktır.



Şekil 5. Bir konutun beton temelinde sülfat tuzları içeren çiçeklenme [36]

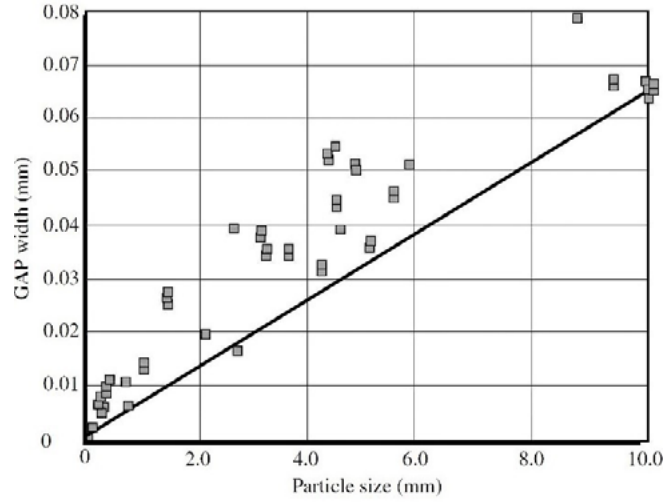
Mikroskopik gözlemler

Mevcut mikroskopik bilgilerin çoğu, geri saçılmış elektron (BSE) modunda ışık optik mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak elde edilmiştir. Bildirilen beton hasarı mikroskopik gözlemleri şunları içermektedir:

1. agrega parçacıkları etrafında yaklaşık 25-30 mikrometre genişliğe kadar kısmi veya tam kenarların (boşluklar, bantlar, çevresel çatlaklar) oluşumuyla ortaya çıkan çimento pastasının genişlemesi [72],
2. bu boşlukların ikincil etrenjit ile kısmen veya tamamen doldurulması,
3. çimento pastasında etrenjit "yuvalarının" oluşumu [73],
4. iki farklı tonlu C-S-H jeli özelliklerinin oluşumu [74], ve
5. pastanın mikro çatlaması.

En önemlisi, hidrasyon ürünlerinin bileşimi üzerinde 6 mikroanalitik çalışma yapılması mümkündür. Böylece pastanın mikro ölçeğinde fiziko-kimyasal süreçlerle ilgili daha iyi bir anlayış geliştirilebilmektedir [75-76].

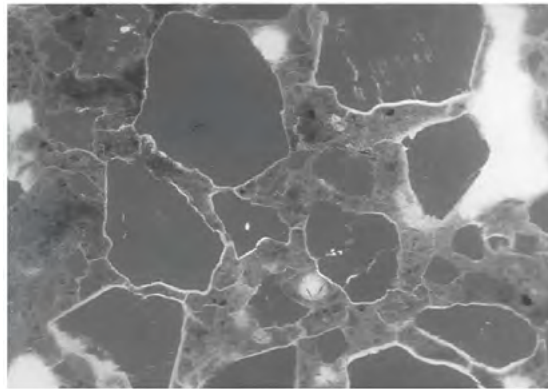
Isı kaynaklı sülfat atağının karakteristik özelliklerinden biri, agrega parçacıkları etrafında dairesel veya çevresel çatlakların (boşluklar, bantlar) oluşmasıdır. Bu boşlukların genişliğinin agrega boyutuyla orantılı olduğunu gösteren bazı kanıtlar bulunmaktadır. Bu gerçek boşlukların oluşumunun çimento pastasının homojen genişlemesiyle ilişkili olduğunu göstermektedir [72,77-79]. "Homojen" terimi tam anlamıyla düşünülmemelidir, çünkü pastanın kendisi homojen değildir ve pasta içindeki mikro koşullar açıkçası bölgeden bölgeye değişmektedir. Bu nedenle deneysel ölçümler her durumda mükemmel olmayabilmektedir. Bu yerel değişimler açıkça genleşme ve çatlak yoğunluğunda değişimlere yol açmaktadır ve "homojen" genleşme olgusunu destekler nitelikte olduğu görülmektedir [80-81]. Ayrıca ölçümleri yapmak için kullanılan ince kesitlerin üç boyutlu parçacıkların iki boyutlu temsilleri olduğu da unutulmamalıdır; bu nedenle, her parçacık çapı için parçacık çapının doğrusal bir fonksiyonu olan boşluk genişliği için daha düşük bir sınır değeri bulunmaktadır (Şekil 6'daki veri noktalarına bakınız).



Şekil 6. Agrega parçacıkları etrafındaki boşluk genişliklerinin agrega boyutuna bağlı ilişkisi [36]

Herkes pasta genişmesi fikriyle tamamen aynı fikirde değildir [82-84] ve veriler, genel genişmeyi kontrol eden şeyin pasta genişmesi değil, pasta ve pasta-agrega arayüzünde etrenjit kristallerinin büyümesi olduğunu göstermek için sunulmaktadır [85-86]. Başka bir deyişle, ikincil etrenjitin pastanın genişlemesiyle oluşan boş alanlara (genleşme mekanizması ne olursa olsun) birikmediği, ancak en azından bir dereceye kadar pasta genişlemesinin nedeni olduğu iddiası ortaya atılmaktadır.

Erlin'e göre ve diğer literatürlerle uyumlu olarak, pastanın genişlemesi ve bunun sonucunda oluşan çevresel pasta-agrega ayrışmaları, donma ve çözülme ve serbest kireç veya serbest magnezyum pastasında genişme gibi diğer mekanizmalar tarafından da meydana gelebilmektedir [87]. Bu nedenle, agrega parçacıkları etrafındaki etrenjit dolu veya kısmen dolu boşlukların tespiti GEO'nun yeterli bir özelliği olmamaktadır. Agrega parçacıkları etrafındaki boşluklar, içlerinde etrenjit olmasa bile oluşabilmektedir. Agrega çevresi etrafında boş boşluklar gösteren bir beton örneği Şekil 7'de gösterilmektedir.



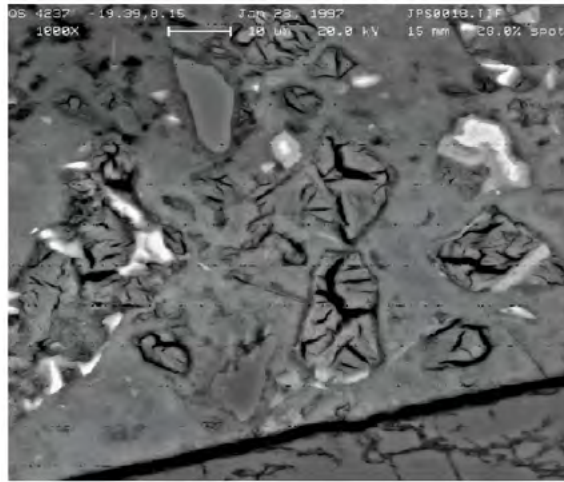
Şekil 7. İskandinavya'dan bir beton demiryolu traversindeki agrega parçacıklarının etrafındaki boşluklar. Görüş alanı: 6,3 x 4,1 mm, optik ışık mikroskobu: floresan ışık [36]

Yang ve arkadaşlarına göre, ısıyla kürlenme olmadığında, pasta içindeki görünür etrenjit nadiren tanımlanmaktadır. Tespit edilen kalsiyum sülfoalüminatın çoğu kalsiyum monosülfoalüminat hidrat veya monosülfat formunda bulunmaktadır [85]. Isı ile kürlenmiş numunelerde ısıtmanın hemen ardından etrenjit bulunamamıştır ve pasta ve arayüzlerdeki

etrenjit morfolojileri ortam sıcaklığında kürlenmiş numunelerdekiyle aynı olmaktadır. Etrenjit başlangıçta sadece oda sıcaklığında yaklaşık doksan günlük su depolamasından sonra hem pasta matrisinde hem de ara yüzlerde gözlemlenebilmektedir. Yaklaşık 155 günlük kürlenmeden sonra, özellikle test numunelerinin yüzeylerinin yakınında ve paralelinde daha da gelişmiş etrenjit bantları bulunmaktadır. Arayüzlerdeki bantların arayüzlerdeki çevresel çatlakları tamamen doldurduğu nadiren gözlemlenmektedir. Genleşme etkisinin numune boyutuna bağlı olduğunu ve bu nedenle laboratuvar numunelerinin saha betonuyla karşılaştırılmasının karmaşık olduğunu unutmamak gerekmektedir.

Önceden var olan C-S-H jelinde (pastadaki ikincil etrenjitin yuvaları) biriken etrenjit örneği Şekil 8'de sunulmaktadır. Bu tür etrenjit birikiminin olduğu alanlara genellikle yerel genişleme ve mikro çatlaklardan oluşan bir ağ gelişimi eşlik etmektedir. Bu tür etrenjit açısından zengin pastanın morfolojisi hem iç hem de dış sülfat atağı formlarında aynı görünmektedir.

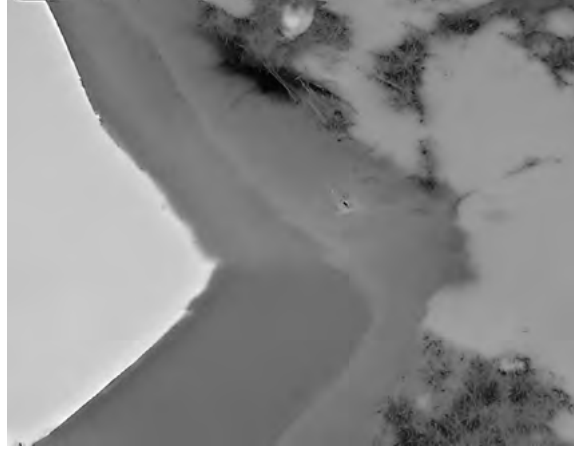
Sıcaklığın çimento ve bileşenlerinin hidrate olma kinetiği üzerindeki etkisi, kürlenme koşullarının betonun mekanik özellikleri üzerindeki etkisi gibi iyi bilinmektedir. Ancak, sıcaklığın hidrasyon sırasında oluşan hidratların mikro yapısını ve kristal alışkanlığını da etkilediği ve bu etkilerin de en azından bir dereceye kadar gözlemlenen fiziksel değişikliklere neden olduğu daha az bilinmektedir. Sıcaklık kaynaklı değişikliklere örnek olarak hidrasyon ürünlerinin kısmi veya tam ayrışması, hidratların molar bileşiminde değişiklik (örneğin kalsiyum-silika oranı, C/S), değişen reaktivite, pastanın agrega bağının zayıflaması vb. verilebilmektedir.



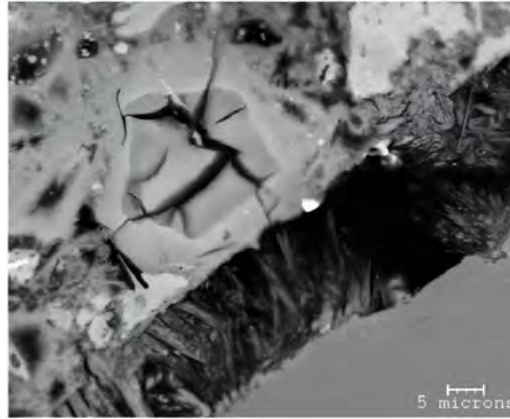
Şekil 8. Yerel pasta morfolojisine hâkim olan ikincil etrenjit yuvaları [36]

Gelişmiş numune hazırlama tekniklerinin ve modern bilgisayarlı tarama cihazlarının mevcudiyeti artık hidrasyon ürününün mikro yapısındaki ince değişikliklerin tespit edilmesine olanak tanımaktadır ve daha da önemlisi, bu gözlemlerin beton işleme uygulamalarıyla ilişkilendirilmesini sağlamaktadır. Bu tür bir ilişkinin örneği, belirli mikroskobik özelliklerin yalnızca pasta veya beton yüksek sıcaklıklarda kürlendiğinde hidrate olmuş çimento pastasında ortaya çıkmasının gözlemlenmesi ile ortaya çıkmaktadır. Yüksek sıcaklığa maruz kalan beton için tipik olduğuna inanılan bir özellik, aynı zamanda yüksek sıcaklık "kalıntıları" veya "çimento tanelerini çevreleyen yoğun kabuklar" vb. olarak da adlandırılan sözde "iki tonlu" C-S-H jelidir.

"İki tonlu" C-S-H jeli özelliği ilk olarak 1980'lerin sonu ve 1990'ların başında bildirilmiştir [74,76,88-90]. Buhar kürlenmesi gibi yüksek sıcaklıklarda, portlanditin azalan çözünürlüğü ve hızlı hidrasyonun, alit ve belit parçacıkları etrafında yoğun hidrasyon halkalarının oluşumuna yol açtığına inanılmaktadır. Sonuç olarak, özellikle daha uzun hidrasyon sürelerinde, hidrasyon dereceleri azalır; bu, yüksek sıcaklıklarda kürlenmiş pastaların, ortam koşullarında kürlenmiş pastalara kıyasla daha düşük bir hidrasyon derecesine ve daha az miktarda oluşan portlandite sahip olduğu gözlemlenmektedir [89-90]. Isı kürlenmesinin tamamlanmasından sonra, beton ortam sıcaklıklarında kürlenmeye devam eder ve bu koşullar altında üretilen yeni hidrasyon ürünleri, biraz farklı yoğunluğa ve muhtemelen molar C/S bileşimine sahip olabilmektedir (bkz Şekil 9 ve 10). Sıcaklığın C-S-H jeli bileşimi, yüzey alanı ve C/S ve H/S oranları dahil olmak üzere üzerindeki böyle bir etkisi, yıllar önce belirlenmiştir [91-93]. Yoğunluktaki (ve muhtemelen bileşimdeki) bu farklılıklar, SEM'in geri saçılmış modunda görülebilmektedir, bu nedenle işleme sıcaklığını tahmin etmede nitel "parmak izleri" olarak önerilmektedir. 1998'de Diamond ve diğerleri, oda sıcaklığında işlenen pastalarda "iki tonlu" hidrasyon özelliklerinin gözlemlendiğini bildirmiştir; ancak, gözlemi açıklayamamaktadırlar [82].

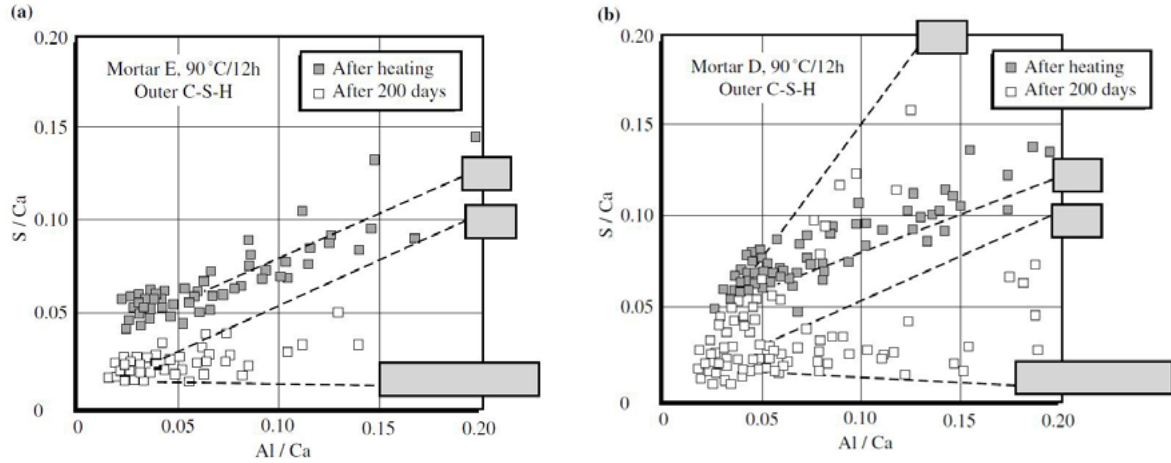


Şekil 9. Alit çekirdeğinin (sol) tamamen reaksiyona girmemiş ve iki tonlu iç C-S-H ile çevrelenmiş, daha koyu iç C-S-H çevresi, alit reaksiyona girmeye devam ettikçe daha kalın hale gelir [36]



Şekil 10. İki tonlu C-S-H kenarları gösteren içten çatlamış tam hidratlanmış çimento tanesi. Mikro çatlaklar daha koyu C-S-H çekirdeğinden başlamış ve daha açık kenarda daha da yayılmıştır. Pasta-agrega arayüzlerindeki boşlukta etrenjit gözlemlenmiştir [36]

Isı kaynaklı sülfat atağı koşulları altında oluşan C-S-H bileşimine ilişkin mikroanalitik verileri yayınlamıştır [74-76,94-95]. BSE görüntüleri kullanılarak, görüntü analiziyle birlikte, çimentolu bir sistemin en önemli bileşenlerini belirgin geri saçılma katsayıları ve görüntülerinin gri seviyeleriyle ayırt etmek mümkün olabilmektedir. Susuz bileşikler genellikle en parlak, boş gözenekler en koyu görünür; hidratların gri seviyesi ikisinin arasında yer almaktadır (bknz. Şekil 11).



Şekil 11. EDS mikroanaliz (S/Ca ile Al/Ca atom oranlarının belirlenmesi) GEO mekaniği
(a) genleşen harç; (b) genleşmeyen harç [36]

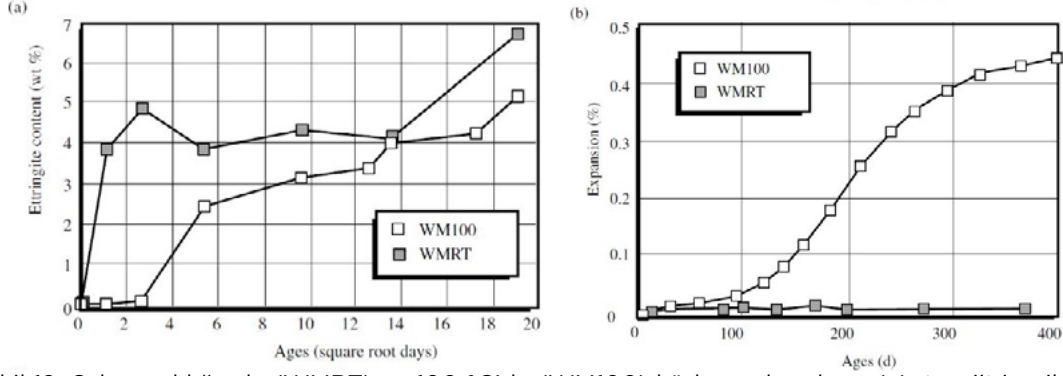
Diğer analitik verilerle birlikte, bu tür mikroskobik bilgiler beton hasar mekanizmalarının tanımlanmasında kullanılabilir. Söylemeye gerek yok, bu yaklaşım yalnızca nitel veya en iyi ihtimalle yarı niceldir ve en azından şu anda, öncelikle daha geleneksel nicel tekniklerle elde edilen verileri desteklemek veya doğrulamak için kullanılmaktadır.

Fiziksel özelliklerin bozulması

Aşırı ısıtmaya maruz kalan betonun derinlemesine incelenen fiziksel özellikleri; pasta genişmesi, mikro çatlakların oluşumu, harç ve beton numunelerinin genişmesidir. Betondaki pasta genişmesi arttıkça, oluşan mikro çatlaklar birbirine bağlanmakta ve betonun genel hacmi artmaktadır. Tüm çimento bileşimlerinin yüksek sıcaklıklarda kürlendiğinde her zaman genişmediğinin unutulmaması gerekmektedir. Lawrence, Siedel ve çalışma arkadaşları, diğer hasar mekanizmalarının yokluğunda etki eden ısı kaynaklı iç sülfat atağının 80°C ve üzeri sıcaklıklarda kürlenen bazı ürünlerde genişmeye neden olabileceğini, ancak hepsinde genişmeye neden olmayacağını gösteren veriler yayınlamıştır [80-81,96-101]. Benzer laboratuvar sonuçları başka araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir.

Yang ve çalışma arkadaşları tarafından yayımlanan laboratuvar harç prizmaları verileri, ısıyla kürlenen kontrol prizmaları arasındaki genişleme ve etrenjit gelişim oranındaki farklılıkları Şekil 12'de belirtildiği gibi açıkça göstermektedir [86]. Kontrol numuneleri önemli bir genişleme göstermezken, 100°C'de on iki saat ısıtılan numunelerin genişmesi doksan gün içinde başlamış ve bir yıl içinde tamamlanmıştır. Oda sıcaklığında kürlenen numunelerde etrenjitin çoğu hidratasyonun ilk aşamalarında (yedi gün içinde) oluşurken, ısıyla işlenmiş numunelerde etrenjit ısı işleminden hemen sonra tespit edilememiştir. Etrenjitin saptanabilir düzeyde oluşumu, ancak oda sıcaklığında su içerisinde tutulmasından yaklaşık yedi gün sonra başlamış ve daha sonra artmaya devam etmiştir. Oluşan etrenjitin genel miktarı ısıyla işlenmiş numunelerde her zaman daha düşük görünmektedir. Diğer araştırmacıların gözlemleriyle uyumlu olarak, soğutulduktan sonra etrenjit oluşumu genellikle ölçülebilir

genleşmeden haftalar hatta aylar önce gerçekleşmektedir.



Şekil 12. Oda sıcaklığında (WMRT) ve 100 °C'de (WM100) kürlenmiş harçların (a) etrenjit içerikleri ve (b) genleşmeleri [36]

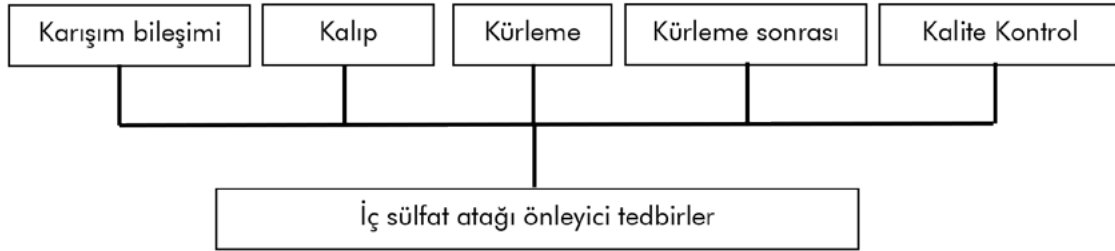
5.3. İç Sülfat Atağına İlişkin Değerlendirme

Klinker ve çimentoda veya diğer beton yapım malzemelerinde bulunan aşırı sülfattan kaynaklanan iç sülfat atağı nadir olarak görülmektedir. Ancak, modern çimentolarda artan sülfat miktarları, özellikle alkali sülfatlar nedeniyle, gerekli önlemlerin alınmasını gerektirmektedir. Bu tür önlemler arasında kaliteli beton bileşenlerinin seçimi, beton karışımının uygun şekilde hazırlanması, yoğun ve iyi beton kullanımı sağlamak için en iyi kürlenme uygulamalarına uyulması yer almaktadır. Bu, özellikle ısıyla kürlenebilecek veya değişen sıcaklık ve neme maruz kalabilecek betonlar için önerilmektedir.

Bazı durumlarda ısıyla işlenmiş beton yapıların ve ürünlerin bozulmasından sorumlu olduğuna inanılan sözde GEO mekanizması hala tartışmalı bir konu olarak kabul edilmektedir. Bu konudaki çok sayıda farklı görüşlerle makalelerin yayımlanması bu gerçeği yansıtmaktadır. Ancak, mekanizmanın en temel yönlerinin artık açık olduğuna ve mevcut bilginin, uygun şekilde dağıtılıp benimsendiğinde, betonun ısı kaynaklı genleşmeye ve çatlamaya karşı korunması için yeterli bir çözüm olacağına inanılmaktadır.

Şekil 13, ısı kaynaklı sülfat atağının en önemli yönlerini şematik olarak yeniden vurgulamaktadır.

GÖZLEMLENEN OLAYLAR	OLASI HASAR
Pasta içindeki birincil etrenjitin yeniden oluşumu (mikroskopik olarak görülemez)	Pastada mikro çatlama Beton çatlamasına yol açan genleşme
Pasta içindeki etrenjitin agrega "yuvaları" etrafındaki boşluklar	Dayanıklılık kaybı
Çatlaklarda, gözeneklerde, boşluklarda ikincil etrenjit	Kısalmış hizmet ömrü



Şekil 13. İç sülfat atağı ile ilgili sorunların özeti [36]

6. DIŞ SÜLFAT ATAĞI

Dış sülfat atağında, dış bir kaynaktan gelen sülfatlar sertleşmiş betonun yapısına girerek bozunmasına neden olmaktadır. Zararlı etki aşırı genleşme, çatlak oluşumu, dayanım kaybı veya yüzey dökülmesi ve delaminasyon içerebilmektedir.

En yaygın dış sülfat kaynağı yeraltı suyudur. Burada, sülfat anyonları en yaygın olarak alkali veya kalsiyum katyonlarıyla birleşmektedir. Bazı sularda mevcut Mg iyonlarının miktarı da önemli olabilmektedir. Diğer kaynaklar, gübre olarak kullanıldıktan sonra suya giren $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ formundan gelen sülfatlar ve nadiren yeraltı suyunda bulunabilen sülfürik asittir. Betonda beklenebilecek hasar, yalnızca bu türlerin suda konsantrasyonuna değil; aynı zamanda beton yapıya bitişik toprağın su geçirgenliğine ve beton yüzeyiyle temas eden su miktarına da bağlı olmaktadır [39,102-103].

Yeraltı suyuna ek olarak, nehir ve göl suları da dışarıdan sülfat atağına neden olabilecek sülfat kaynağı olabilmektedir. Bu suların kimyasal bileşimi, çoğu durumda yeraltı sularında da yaygın olarak görülen aralıklarda değişmektedir. Burada, betonda beklenen hasar, suda çözünen sülfat miktarına ek olarak, büyük ölçüde suyun durgun mu yoksa akan su mu olduğuna ve akan su ise akış hızına bağlı olmaktadır.

Endüstriyel atık suların özel bir durum olarak düşünülmesi gerekmektedir. Bileşimleri, söz konusu endüstrinin türüne bağlı olarak büyük ölçüde değişebilmekte ve bununla birlikte zararlılıkları da değişmektedir.

Deniz suyuna özel bir önem verilmelidir, çünkü sülfat iyonları da dahil olmak üzere çeşitli bileşenler içermekte ve genel çözülmüş tür içeriği yer altı, göl veya nehir sularında yaygın olandan önemli ölçüde daha yüksek olmaktadır.

Bazı coğrafi bölgelerde yağmur suyu belirgin miktarlarda sülfürik asit içerebilmektedir. Bu durum özellikle enerji kaynağı olarak katı yakıt kullanan ve kükürt giderme üniteleri ile donatılmamış elektrik santrallerinin yakınında görülmektedir.

Sülfat tuzlarına maruz kalan sular, aşırı miktarda sülfatın yanı sıra betona zararlı olabilecek bileşenler içerebilmektedir. Bu gibi durumlarda sülfatların zararlı etkisi diğer bileşenlerle birleşmekte ve genel etki her zaman olmasa da daha zararlı olabilmektedir.

Yeterince sıkıştırılmış bir beton gövdenin maruz kalacağı dışsal bir kimyasal atakta, sülfat-çimento pastası etkileşimi malzemenin yüzeyinde başlamaktadır ve süreç devam ederken kademeli olarak içeriye doğru hareket etmektedir. Korozif etki birden fazla adımdan oluşuyorsa, ilk adımın gerçekleştiği bölge orijinal yüzeyden en uzakta yer almakta, ardından 2. adımın gerçekleştiği bölge gelmektedir. Bu işleme korozif maddenin içeriye doğru göçü ve bazı durumlarda bu reaksiyonların bazı ürünlerinin ters yönde göçü de eşlik etmektedir. Göç oranı, pastanın gözenekliliğine ve bazı durumlarda mevcut gözeneklerin reaksiyon ürünleriyle dolmasıyla da etkilenebilecek sıvılara geçirgenliğine bağlı olmaktadır [104]. Düşük su-çimento oranına sahip bir çimento harcı, 0,25 molar Na_2SO_4 çözeltisine daldırıldığında, reaksiyonun altı ay sonra yaklaşık 0,5-1,0 mm derinliğe nüfuz ettiği bildirilmektedir [105]. 0,5 mol Na_2SO_4 çözeltisine daldırılmış sülfata dayanıklı bir çimentodan yapılmış bir pastada aşağıdaki ortalama korozyon derinlikleri 3 gün sonunda 0,26 mm, 28 gün sonunda 0,60 mm ve 106 gün sonunda 1,1 mm olarak bulunmuştur [106].

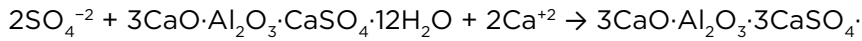
Kimyasal atağa uğrayan beton yeterince sıkıştırılmamışsa, aşındırıcı madde nüfuz ederek daha derin bir hasara neden olabilmekte, böylece betondaki hasar daha da büyük olabilmektedir.

Çoğu durumda, harici bir kimyasal atak yalnızca betonu oluşturan sertleşmiş çimento pastasını içermektedir. Ancak nadir durumlarda, mevcut agrega da zararlı bir kimyasal etkileşimin parçası olabilmektedir.

6.1. Na_2SO_4 ve K_2SO_4 Kaynaklı Sülfat Atağı

Alkali sülfatların neden olduğu sülfat atağında, sodyum veya potasyum sülfat içeren sulardaki sülfat iyonları betona nüfuz ederek hidrasyon sürecinde oluşan monosülfatla reaksiyona girmektedir:

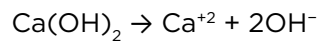
Reaksiyon 17



Daha nadiren, tepkimeye girmemiş selit kalıntıları gibi diğer alüminyum içeren türler, Al^{+3} iyonlarının kaynağı olabilmektedir.

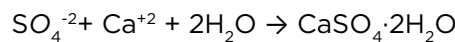
Bu reaksiyon için gereken Ca^{+2} iyonları, mevcut portlanditin çözünmesiyle veya bu fazın tükenmesinden sonra mevcut C-S-H jelinin ayrışmasından da oluşabilmektedir. Bu işlemde bu fazdaki CaO/SiO_2 oranı azalmakta ve bu, bağlanma özelliklerinin kademeli olarak kaybolmasıyla ilişkili olabilmektedir. Ancak, ikinci reaksiyon yalnızca betonla temas halindeki suda çok yüksek alkali sülfat konsantrasyonunda önemli hale gelebilmektedir.

Reaksiyon 18



SO_4^{-2} iyonlarıyla etkileşime giren bölgedeki Al^{+3} miktarı tüketilirse, ancak yine de ek miktarda sülfat iyonu mevcutsa, etrenjit yerine alçıtaşı oluşmaya başlar.

Reaksiyon 19



Bu nedenle, sülfat atağına uğrayan betonda, bu faz etrenjitten daha çok beton yüzeyine yakın bulunabilmektedir. Ancak bazı durumlarda, beton yüzeyinin hemen altında, ihtiyaç duyulan Ca^{+2} iyonlarının bulunmaması nedeniyle dekalsifikasyon artık alçıtasının bile oluşamayacağı bir dereceye ulaşabilmektedir.

Sonuç olarak, alkali sülfat atağına uğrayan bir Portland çimento pastasında aşağıdaki bölgeler ayırt edilebilmektedir:

- korozyon sürecine dahil olmayan orijinal pasta,
- monosülfatla reaksiyonda etrenjitin olduğu bir bölge (portlandit miktarı azalır),
- alçı içeren bir bölge (portlandit yoktur, C-S-H jeli kısmen dekalsifiye olmuştur ve bu bölgede yatay çatlaklar oluşur),
- ana bileşeni olarak önemli ölçüde azaltılmış bir C/S oranına sahip C-S-H jeli içeren bir bölge (adsorbe edilmiş formda sınırlı miktarda sülfat da mevcut olabilmektedir).

Korozif çözeltideki sülfat iyonlarıyla birleşmiş alkali iyonlar çimento pastasının gözenek sistemine göç etme eğilimindedir. Böylece alkali konsantrasyonunu ve gözenek çözeltisinin pH değerini artırmaktadır. Bu, elverişsiz koşullar altında betonda eş zamanlı bir alkali-silika reaksiyonuna neden olabilmektedir [107]. OH^- iyonlarının dışarıya doğru sınırlı bir göçü de gerçekleşebilmektedir. Bu, laboratuvar koşullarında, test numunelerinin daldırıldığı sülfat içeren çözeltinin pH'nın artmasına neden olmaktadır. Portland çimentosunda alkali sülfatların atağı sonucu gerçekleşen tüm reaksiyonlar Şekil 14'te özetlenmiştir.

Sıvı	Reaksiyon Bölgesi	Gözenek çözeltisi	Orijinal çimento pastası
Na^+		Na^+	
OH^-		OH^-	$Ca(OH)_2$
SO_4^{2-}	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Ca^{+2}	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O$ (monosülfat)
	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$ (etrenjit)	$Al(OH)_4^-$	

Şekil 14. Portland Çimentosu bileşenleri ile sodyum sülfat arasında gerçekleşen reaksiyonlar [36]

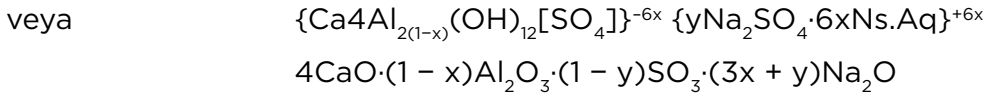
Portland çimentosu ile yapılan betonda alkali sülfatların etkisinin ilk belirtisi, mevcut gözeneklerin etrenjit ile dolmasıyla oluşan, etkilenen bölgedeki geçici bir dayanım artışı olmaktadır [40,108]. Ancak, bu fazın oluşumu devam ettikçe ve mevcut gözenek boşluğu ek miktarda etrenjit barındırma kapasitesini kaybettiğçe, malzeme içinde potansiyel olarak zararlı genleşme kuvvetleri oluşmaya başlamaktadır.

Zarar verici etkinin ana tezahürü, alttaki bölgede etrenjit oluşumuyla ilişkili genişlemenin neden olduğu yüzey ölçeklenmesi olmaktadır. Ayrıca, alçıtaşı sertleşmiş çimento pastasının gözeneklerinde çöktüğünde oluşan kristalleşme basıncının, özellikle Al₂O₃ oranı düşük ve sülfat konsantrasyonları yüksek çimentolarda bu süreçte önemli bir rol oynayabileceği öne sürülmektedir [105].

Genleşme reaksiyonlarının neden olduğu hasara paralel olarak, sülfatlara maruz kalan yüzeye bitişik bölgelerde beton, mikro çatlakların oluşumu, C-S-H jelinin dekalsifikasyonu ile ilişkili bağlanma kapasitesinin kaybı nedeniyle dayanımını kaybetmektedir [105,109]. Portland çimentosuyla yapılan betonda, ikinci etki genellikle genleşme reaksiyonlarının neden olduğu etkiden daha az kritik olmaktadır.

Gözenek çözeltisinin çok yüksek sodyum konsantrasyonlarında ve özellikle yüksek sıcaklıklarda, sözde U-fazının oluşumuyla ilişkili ayrı bir sülfat atağı biçimi meydana gelebilmektedir. Bu fazın oluşumu için koşullar, beton gövdesinin, gövdenin karşı tarafında buharlaşan Na₂SO₄ açısından zengin suyla süzülmesi veya taze beton karışımına yüksek Na⁺ içeriğine sahip büyük miktarlarda beton katkı maddesi eklenmesi durumunda mevcut olmaktadır. U-fazının oluşumu, yüksek miktarda Na₂SO₄ içeren çimento stabilize atıklarda da gözlemlenmektedir [110-111].

U-fazı [4CaO·0,9Al₂O₃·1,1SO₃·0,5Na₂O·16H₂O], yapısal formülü [112] olarak yazılabilen bir Na-ikameli AF_m fazıdır:

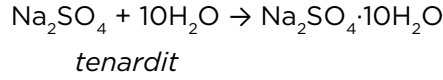


Termodinamik çalışmalar [113], Na₂O varlığında CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O sisteminde U-fazının kararlılığını ve etrenjit fazının kararlılığının kaybolduğunu ortaya koymaktadır. Laboratuvar deneylerinde U-fazının oluşumu, hem 20°C hem de 80°C'de 1M NaOH çözeltisinde hidratasyona bırakılan beton numunelerinde görülebilmektedir [112].

U-fazı, iki mekanizma yoluyla betonun bozulmasına neden olabilmektedir:

Birinci mekanizma, U-fazı aşırı miktarda oluşursa bozulmaya neden olmaktadır. İkinci mekanizmadaki bozulma ise U-fazının etrenjite dönüşmesi durumunda meydana gelmektedir [110-112]. U-fazını içeren çimento pastasının alkalinitesi azalır ise etrenjite dönüşüm meydana gelebilmektedir. Bu da, bu fazı içeren betonun suyla teması durumunda meydana gelebilmektedir.

Gözenek çözeltisi yüksek miktarda alkali sülfat içeren betonun yüzeyinden su buharlaşırsa, bu tuzların kristalleşmesi yüzeye yakın bölgelerde oluşabilmektedir. Bu koşullar altında, işlemde oluşan kristalleşme basıncı malzeme üzerinde bozucu etki gösterebilmektedir [107]. Gözenek çözeltisinde bulunan sodyum sülfatın yaklaşık 32°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kristalleşmesine izin verilirse ve oluşan susuz katı daha sonra daha düşük sıcaklıklarda suyla (veya sülfat çözeltisinin ek miktarlarıyla) temas ederse özellikle olumsuz bir durum ortaya çıkabilmektedir. Bu koşullar altında susuz sodyum sülfatın sulu formunda yeniden kristalleşmesi gerçekleşebilmekte ve bu reaksiyon katı hacminin %315,4 oranında artmasıyla ilişkili olmaktadır.

Reaksiyon 20

Mevcut sıcaklık yukarıdaki kritik sıcaklık civarında dalgalanırsa beton üzerindeki bozucu etki özellikle artabilir, çünkü bu koşullar altında tenarditten mirabilite ve tersine dönüşüm kendini tekrarlayabilmektedir.

Portland çimentosunun alkali sülfat atağına karşı direnci, bileşimine bağlı olarak değişebilmektedir. Genel olarak direnç, klinkerdeki Al_2O_3 içeriğinin azalmasıyla, özellikle de selit formunda bulunanlarla artmaktadır. Bu koşullar altında, hidrate olmuş çimento pastasında daha az monosülfat (alkali sülfatlar içeren suyla temas ettiğinde daha sonra etrenjite dönüşebilen) bulunmaktadır. Aynı zamanda, C-S-H jelinin dekalsifikasyonu/ayrışmasından kaynaklanan kohezyon ve dayanım kaybı da etrenjit veya alçı oluşumu için daha az CaO tüketileceği için azalmaktadır [105]. Genel bir sonuç olarak, çimento pastasını bozma eğiliminde olan genleşme kuvvetleri azaltılarak ve pastanın bu kuvvetlere dayanma kapasitesi daha az ölçüde engellenebilmektedir.

Çimentonun alkali sülfat direnci, kabul edilebilir SO_3 aralığında kalırken alçı içeriği artırılarak da iyileştirilebilmektedir [105]. Bu önlemlerle, çimento pastasında etrenjit formunda kalacak ve hidratasyon sırasında monosülfata dönüşmeyecek olan Al_2O_3 miktarı artmaktadır. Sonuç olarak, beton sülfat içeren suyla temas ederse daha sonra etrenjit haline dönüştürülmek üzere mevcut olan ikinci fazın miktarı daha da azalmaktadır.

Portland cürüflü çimentoda alkali sülfat atağı, Portland çimentosunda olduğu gibi genel olarak benzer şekilde ilerler, ancak bazı belirgin farklılıklar bulunmaktadır. Al_2O_3 'ün hidratlı çimento pastasında bulunabileceği çeşitli formlardan sadece monosülfat, beton gövdesine dışarıdan giren sülfat iyonlarıyla reaksiyona girerek etrenjit oluşumu için önemli bir doğrudan Al^{+3} kaynağı olabilmektedir. C-S-H jeline dahil olan Al^{+3} veya hidrotalkitte bulunan Al^{+3} , böyle bir reaksiyon için mevcut değildir, tıpkı etrenjitte bulunan Al^{+3} 'ün sülfat atağından bağımsız olarak oluşması gibidir [105]. Granüle cürufun cam fazında başlangıçta bulunan Al^{+3} iyonlarından sadece cüruf hidratasyon sürecine katıldıktan sonra monosülfat fazına dahil olanlar etrenjite dönüşebilmektedir. Cürufun hidratasyonunda, genellikle aynı miktarda klinkerin hidratasyonunda olduğundan daha az monosülfat oluştuğundan, yeni oluşan etrenjit miktarı ve dolayısıyla genleşme ve ölçeklenme derecesi, çimento içindeki cüruf içeriğinin artmasıyla azalmaktadır. Aynı zamanda, çimentodaki eşit miktarda cürufta, oluşan etrenjit miktarı ve betonda gözlenen hasar, orijinal cüruftaki Al^{+3} içeriğinin artmasıyla artmaktadır [105].

Etrenjit oluşumu için portlanditte gerektiğinden, alkali sülfat atağında serbest portlanditin tüketimi ve ardından C-S-H jelinin dekalsifikasyonu da gerçekleşmektedir. Nispeten düşük miktarda etrenjit oluşmasına rağmen, yüksek cüruf içerikli çimentolarda dekalsifikasyon derecesi oldukça kapsamlı olabilmektedir, çünkü oluşan C-S-H jeli miktarı ve özellikle serbest portlandit miktarı cüruf içeren çimentoların hidratasyonunda da azalmaktadır. Aynı nedenlerden dolayı, alkali sülfat atağına uğramış Portland-cüruf çimentosunun korozyon bölgesindeki alçı miktarı da düşük olma eğiliminde olmaktadır.

Genellikle, alkali sülfat atağında oluşan beton hasarı, Portland çimentosu yerine cüruf-Portland çimentosu kullanılırsa azalmaktadır. Aynı zamanda, C-S-H jeli matrisinin

zayıflaması, ikinci bağlayıcıdakinden nispeten daha önemli görülmektedir. Bu nedenle, matrisin parçalanması ve yumuşaması, Portland cürufllu çimentoyla yapılan betonun hasarında ön plandadır, oysa Portland çimentosu kullanılırsa çatlama, ölçeklenme ve genişleme hâkim olmaktadır.

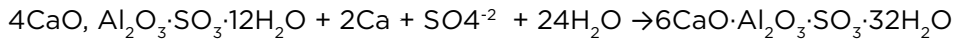
Doğal veya yapay puzolanlar içeren çimentolarda sülfat atağına verilen tepki, sıradan Portland çimentosunda görülen tepkiden çok az farklı olmaktadır. Başlıca farklar, çimentoda bulunan selit miktarının azalması ve dolayısıyla oluşan etrenjit miktarının azalması olmaktadır.

6.2. CaSO₄ Kaynaklı Sülfat Atağı

Sülfat iyonu yükünün yalnızca veya ağırlıklı olarak Ca⁺² iyonları tarafından dengelendiği sülfat taşıyan sulara, sülfat konsantrasyonu, 20°C'de 15,2 mmol/l CaSO₄ (= 1,46 g SO₄⁻²/l) olan alçıtaşının sudaki çözünürlüğü ile sınırlı olmaktadır. Bu tür sular, doğada anhidrit veya alçıtaşının bulunduğu bölgelerde bulunabilmektedir.

CaSO₄ içeren suya maruz kalan betonda, mevcut monosülfat fazı, kalınlığı zamanla artan yüzeye yakın bir bölgede etrenjit haline dönüşmektedir:

Reaksiyon 21



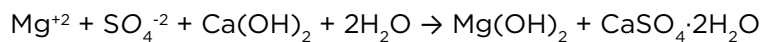
Monosülfatın, etrenjit haline dönüşmesi için gereken tüm Ca⁺² CaSO₄ tarafından sağlandığından, portlandit veya C-S-H jelinden kaynaklanan ek Ca⁺²'ye gerek kalmamaktadır. Bu nedenle, alkali sülfatların aksine, CaSO₄ atağında C-S-H jelinin dekalsifikasyonu gerçekleşmez ve fazın bütünlüğü korunmaktadır.

Portland çimento pastası ile CaSO₄ çözeltisi arasındaki etkileşimin ilk belirtisi, pastanın gözenekleri önemli bir gerilim oluşturmadan yeni oluşan etrenjit ile dolduğu için dayanımın artması olmaktadır. Ancak, gözenek boşluğunun bu fazın ek miktarlarını barındırma kapasitesi tükendikten sonra bile etrenjit oluşumu devam ederse, genişleme gerilimleri gelişir ve bu da malzemenin içinde bir genişlemeye ve sonunda çatlama neden olabilmektedir. Gözenek boşluğunu doldurduktan sonra, pastanın yüzeyinden suyun buharlaşması gerçekleşirse, gözenek boşluğunda alçıtaşı kristalleşmesi de meydana gelebilmekte ve bu da kristalleşme basıncı oluşturarak malzemenin hacim kararlılığını ve kohezyonunu olumsuz yönde etkilemektedir.

6.3. MgSO₄ Kaynaklı Sülfat Atağı

Hidratlı çimento pastası ile MgSO₄ çözeltisi arasındaki etkileşimin birincil adımı, sülfatın portlandit ile reaksiyonudur ve sonuçta brusit ve jips formunda CaSO₄ elde edilir:

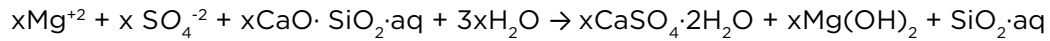
Reaksiyon 22



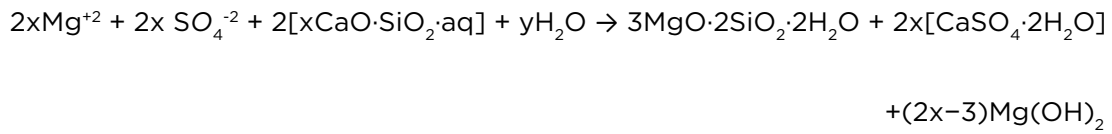
Bunlardan brusit pratik olarak çözünmezken, CaSO₄ sınırlı ancak belirgin bir çözünürlüğe sahiptir.

Hem portlandit ile reaksiyona paralel olarak hem de reaksiyonu takiben, C-S-H jelinin kademeli bir ayrışması da gerçekleşmektedir. Sonuç olarak, bu faz amorf bir sulu silikaya $[\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}]$ veya zayıf kristalin serpantin $[\text{M}_3\text{S}_2\text{H}_2]$ olarak tanımlanan bir magnezyum silikat hidrat fazına veya her ikisine birden dönüşmektedir [40,105,114]. Aynı zamanda ek miktarda alçı, brüsit ve magnezyum silikat hidrat da oluşmaktadır.

Reaksiyon 23



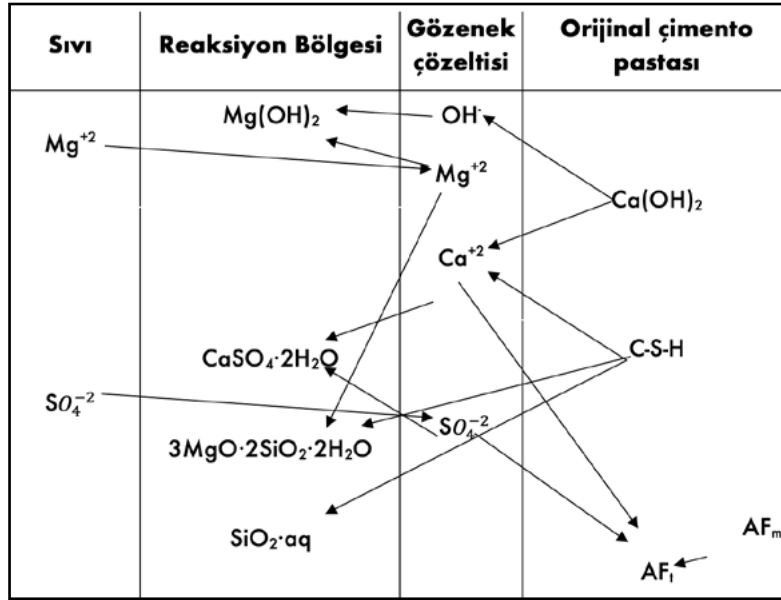
Reaksiyon 24



Bu reaksiyonların bir sonucu olarak, kısmen aşınmış bir betonda mevcut C-S-H jelinin C/S oranı sabit değildir; merkezi çekirdekte en yüksektir ve numune yüzeyine doğru düşerek, korozyon sürecinin tamamlandığı bölgelerde sıfır değerine ulaşmaktadır.

MgSO_4 varlığında C-S-H jelinin bozunması, diğer sülfat bileşiklerine göre önemli ölçüde daha hızlı ve daha kapsamlı olmaktadır. Bunun nedeni brüstitin suda çözünürlüğünün aşırı düşük olması ve bu fazla dengede olan çözeltinin düşük pH'ı kaynaklı olmaktadır. Ortam sıcaklığında suda, sadece yaklaşık 0,01 g/l brüsit çözünür ve doymuş çözeltinin pH'ı 10,5'tir, bu da C-S-H jelinin stabilitesini korumak için çok düşük görünmektedir. Bu nedenle, tüm serbest portlandit tüketildikten ve sıvı fazın pH'ı C-S-H jelinin stabilite aralığının altına düştükten sonra, bu faz denge pH'ını oluşturma çabasıyla portlandit açığa çıkarmaktadır. Ancak bu portlandit, serbest MgSO_4 mevcut olduğu sürece hemen brüsit ve anhidrite dönüşür, böylece sonunda C-S-H jelinin tamamen bozulmasına yol açmaktadır.

MgSO_4 'ün kimyasal atağının pH değerinde önemli bir düşüşe neden olduğu bölgelerde, kalsiyum alüminat sülfat fazları da ayrışır ve açığa çıkan Ca^{+2} ve SO_4^{-2} iyonları alçıtaşı olarak çökelmektedir [40,105]. Sadece MgO içeren fazların çökelmediği bölgelerden yeterince uzakta olan bölgelerde, pH değeri, sülfat iyonlarının içeriye doğru göç etmesiyle, monosülfat ve portlandit ile reaksiyona girerek etrenjit oluşumuna izin verecek kadar yüksek kalmaktadır. Ancak, oluşan etrenjit miktarı düşüktür, çünkü sertleşmiş çimento pastası, önemli miktarda etrenjit oluşmadan önce C-S-H jelinin bozulması nedeniyle parçalanma eğiliminde olmasından kaynaklanmaktadır. MgSO_4 bağlanmasında gerçekleşen tüm kimyasal reaksiyonlar Şekil 15'te şematik olarak gösterilmiştir.

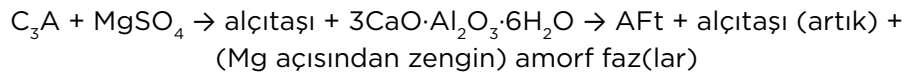


Şekil 15. Portland çimento bileşenleri ile MgSO₄ çözeltisi arasında gerçekleşen reaksiyonlar [36]

MgSO₄'ün etkisi, çözünmeyen brusit üretmek için hidroksit iyonlarının yüzeye doğru göçü ve alçıtaşı oluşturmak için sülfat iyonlarının içeriye doğru göçü ve daha derin bölgelerde ve daha küçük miktarlarda etrenjit ile birlikte gerçekleşmektedir. Bu fazların oluşumu için gereken kalsiyum iyonları, öncelikle portlanditin ayrışması ve özellikle bu fazın tükenmesinden sonra, ayrıca C-S-H jelinin dekalsifikasyonu ile sağlanmaktadır. Sonunda, brusit dış tabakası ve ardından alçıtaşı tabakasından oluşan çift yüzeyli bir tabaka oluşmaktadır.

Clark ve Brown yayınlarında, farklı MgSO₄ çözeltilerinde C₃A-MgSO₄ etkileşimlerinin reaksiyon mekanizmalarını tartışmaktadır [115]. 3,0 M MgSO₄'te selit hidratasyonu etrenjit ve alçıtaşı oluşumuyla sonuçlanmıştır.

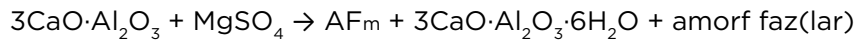
Reaksiyon 25



Genel olarak, reaksiyon hızı sıcaklıkla artmakta ve bu da arayüz kontrollü bir süreci göstermektedir. C₃AH₆, son hidratasyon ürünü olarak gözlemlenmektedir.

Hidratasyon 0,5 M ve 1,0 M MgSO₄ çözeltilerinde gerçekleştirildiğinde monosülfat ve C₃AH₆ üretilmiştir.

Reaksiyon 26



Bu, monosülfat ve C₃AH₆'nin dengede bir arada bulunmasının beklenmemesi ve bir arada bulunmalarının magnezyum kationlarının varlığından kaynaklandığı varsayılması açısından ilginç görünmektedir. XRD ile sıcaklık veya magnezyum konsantrasyonundan bağımsız olarak magnezyum açısından zengin faz tespit edilmemiştir, bu da bunların amorf olduğunu göstermektedir.

Alçıtaşı ve etrenjit oluşumuna eşlik eden C-S-H jelinin eş zamanlı önemli ayrışması nedeniyle, MgSO₄'ün genel aşındırıcı etkisi alkali veya kalsiyum sülfatlarından (eşit SO₄⁻² konsantrasyonlarında) daha fazla olmaktadır. Alkali sülfatların ataklarının aksine,

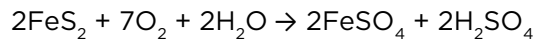
MgSO₄ atağı esas olarak bir genleşme ve ölçeklenmeden ziyade, atak altındaki betonun dayanım kaybı ve parçalanması ile karakterize edilmektedir.

6.4. H₂SO₄ Kaynaklı Sülfat Atağı

Beton yapılara temas edebilecek çeşitli sülfürik asit kaynakları bulunmaktadır:

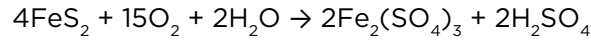
- Bazı yeraltı sularında serbest sülfürik asit bulunabilmektedir. Burada, özellikle bazı topraklarda bulunan piritin bünyesindeki sülfürlerin havadaki oksijenle oksidasyonunda, havanın oksijeniyle, aşınma koşulları altında oluşabilmektedir [66,116-117]

Reaksiyon 27



veya

Reaksiyon 28

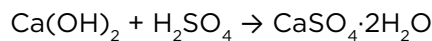


- Endüstriyel bir işlemde üretildikten sonra bazı endüstriyel atık sularda sülfürik asit bulunabilmektedir.
- Kanalizasyonlarda sülfürik asit oluşabilmektedir. Bu asidin oluşumu, sülfat indirgeyici bakterilerin etkisiyle başlar. Örneğin desulfovibrio, kanalizasyonda bulunan kükürt bileşiklerini H₂S'ye indirger ve bu bileşik kanalizasyon atmosferine karışmaktadır. Burada H₂S, oksijenle reaksiyona girerek kanalizasyon duvarına biriken temel kükürte dönüşür ve burada oksitleyici bakteriler olan Thiobacilli için bir substrat olarak kullanılabilir hale gelmektedir ve bu bakteriler onu sülfürik aside dönüştürmektedir.
- Fosil yakıtların yakılmasıyla oluşan SO₂'nin oksidasyonu ile oluşan yağmur suyunda sülfürik asit bulunabilmektedir. Bu asidin varlığıyla yağmur suyunun pH'ı düşebilmekte ve aşırı koşullar altında pH değeri 4 olabilmektedir.

Diğer sülfat ataklarının aksine, sülfürik asitle oluşan kimyasal korozyon saf bir sülfat atağı değil, asit bileşeninin genel korozyon mekanizmasında önemli bir rol oynadığı birleşik bir asit-sülfat atağı olmaktadır [118].

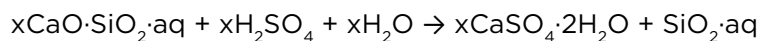
Sülfürik asidin neden olduğu bir atakta, ilk adım olarak asidin portlandit ve C-S-H jeli ile reaksiyonu sonucu alçıtaşı oluşur ve bu faz en sonunda amorf hidratlı silikaya dönüşmektedir.

Reaksiyon 29



veya

Reaksiyon 30



Asit varlığıyla ortaya çıkan düşük pH koşulları altında, pastada bulunan kalsiyum sülfat hidrat fazları AF_m ve AF_t kararlılıklarını kaybeder ve alçı ile alüminyum sülfata dönüşmektedir. Bununla birlikte, aynı anda, ilk oluşan alçıtaşı bu bölgelere göç edebildiği sürece, beton gövdesinin yeterince yüksek bir pH değerinin korunduğu daha derin kısımlarında sınırlı bir etrenjit oluşumu meydana gelebilmektedir.

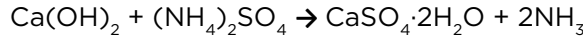
Gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar, dayanım kaybıyla ilişkili olarak hidratlı çimento pastasının derin bir şekilde bozulmasına neden olmaktadır. Sülfürik asitle korozyona uğrayan beton yüzeyi aynı anda akan suya maruz kalırsa, bozulma ürünleri, özellikle alkali sülfatlar, alüminyum sülfat ve daha az ölçüde kalsiyum sülfat, önemli ölçüde taşınmaktadır.

Asitle çözünen bir agrega kullanılan beton karışımlarında, bu agrega çimento pastasıyla birlikte sülfürik asit atağında ayrışmaya uğrayabilmektedir. Bu tür ataklara karşı hassas olanlar, kireçtaşı [CaCO₃], dolomit [CaMg(CO₃)₂], manyezit [MgCO₃] vb. gibi tüm karbonat bazlı kayalardır. Genellikle, serbest sülfürik asit atağı, nötr sülfat çözeltisiyle olan atağından daha şiddetli olmaktadır.

6.5. (NH₄)₂SO₄ Kaynaklı Sülfat Atağı

Sülfürik asit atağı gibi, betonun amonyum sülfatla ((NH₄)₂SO₄) aşınması da doğası gereği birleşik bir sülfat-asit atağı olmaktadır [119-120]. İşlemin ilk adımı, sülfatın, pastanın portlandit fazıyla reaksiyonudur. Bunun sonucunda alçıtaşı oluşur ve gaz halindeki amonyağın salınması gerçekleşmektedir:

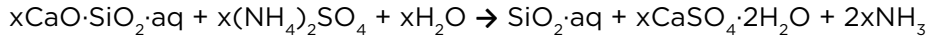
Reaksiyon 31



Bu reaksiyon, portlandit tamamen tükenene kadar devam eder ve bu da mevcut pH'ın azalmasına neden olmaktadır.

Portlandit ile reaksiyona paralel olarak veya sonrasında, (NH₄)₂SO₄, C-S-H jeli ile de reaksiyona girerek başlangıçta C/S oranında bir azalmaya ve sonunda bu fazın amorf sulu silikaya dönüşmesine neden olmaktadır:

Reaksiyon 32



Malzemenin dayanım kaybına bağlı olan bu reaksiyon, gözenek çözeltisinin pH değerinin, portlanditin önceki kaybolmasından kaynaklanan C-S-H jelini stabil tutmak için gereken değerin ötesine düşmesiyle teşvik edilmektedir [120].

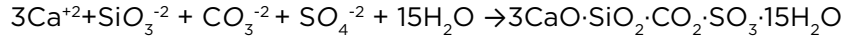
pH'ın düşmesi nedeniyle, mevcut AF_m ve AF_t kararsız hale gelir ve alçı ile alüminyum sülfata dönüşmektedir. Ancak, yeterince yüksek bir pH'ın hala korunduğu çimento pastasının daha derin bölgelerinde, birincil oluşan alçı ve monosülfat arasındaki bir reaksiyonda bir miktar etrenjit oluşumu hala gerçekleşebilmektedir.

Genel olarak, betonun (NH₄)₂SO₄ tarafından bozulması alkali sülfatlardan daha şiddetli, ancak sülfürik asidin neden olduğu korozyondan daha az şiddetli olarak gerçekleşmektedir [120].

6.6. SiO₂ ve CO₂ Varlığında Sülfat Atağı

Yeterli miktarda SO₄⁻² ve CO₃⁻² iyonu bulunduğu ve yeterince düşük sıcaklık ve 10,5'in üzerindeki pH seviyelerinde, tomasit, Portland çimentosu bazlı bir betonda oluşabilmektedir:

Reaksiyon 33



tomasit

Ciddi Tomasit Sülfat Atağı (TSA) vakalarında, sertleşmiş çimento pastası matrisi tamamen tomasit ile değiştirilmekte, betonu bir arada tutan ve bir zamanlar güçlü olan "tutkal", yapışkan olmayan bir malzemeye dönüşmektedir.

Şimdiye kadar araştırılan tüm saha ve laboratuvar çalışmalarında, sülfat atağının tomasit formunu oluşturmak için gereken sülfatlar, hiçbir zaman bir çimento pastasından kaynaklanmamaktadır. Bunlar yalnızca çimento veya agrega alçı veya benzeri sülfat içeren malzeme ile kirlenmişse, betonun dahili bir bileşeni olarak mevcut olabilmektedir. Sahadaki TSA olaylarının çoğunda, sülfatlar dış bir kaynaktan gelmektedir. Örneğin yeraltı suyu, sülfat içeren tuğlalar, alçı sıva ve alçı içeren tarihi harçlar [123]. Ancak, sülfat içeren yeraltı suyuyla temas, betonda TSA'nın en yaygın nedeni olmaya devam etmektedir [121-122].

Karbonat iyonları genellikle beton agregasını oluşturan karbonat kayalarından kaynaklanmaktadır [122-125], ancak çimento ile öğütülmüş kalsiyum karbonat, atmosferik CO₂ veya yüksek miktarda çözünmüş CO₂/HCO₃⁻ içeren yeraltı suyu da karbonat iyonlarının kaynağı olabilmektedir. İnce bölünmüş formda kireçtaşı içeren beton karışımlarında, tomasit oluşumu özellikle kapsamlı ve hızlı olmaktadır [124]. Tomasit oluşumunu başlatmak için agregadaki karbonatların eşik miktarı, agrega parçacıklarının inceliğine bağlı olmaktadır. Bu miktarın, 5-20 mm parçacıklı bir agrega için %50 ile %75 arasında ve 5 mm'den küçük parçacıklı bir agrega için %25'in altında olduğu tahmin edilmektedir [121]. Çimentoya gelince, laboratuvar deneylerinde sülfat direncinin kireçtaşı dolgu içeriğinin artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir [126].

TSA için gereken silikat iyonları C-S-H jelinden ve çimento pastasının bu bileşeninin bozunması, malzemenin bağlanma kapasitesinin kaybıyla ilişkilendirilmektedir [122,124].

Saf tomasit, Al₂O₃ içermese de tomasit yapısında sınırlı miktarda alüminat iyonunun bulunmasının mümkün olduğu ve az miktarda reaktif alüminanın tomasit oluşumu için yararlı bir bileşen olduğu anlaşılmaktadır. Tomasit için bir nükleasyon (çekirdeklenme) ajanı olarak hareket etmek için önceden etrenjit oluşumunun gerekli olabileceği ve bunun bir Al₂O₃ kaynağına olan ihtiyacı açıklayabileceği öne sürülmektedir.

Tomasit oluşumu düşük sıcaklıklarda tercih edilir ve yaklaşık 5°C'lik bir sıcaklık en uygunu kabul edilmektedir. Bununla birlikte, bu fazın yaklaşık 25°C'ye kadar sıcaklıklarda oluşması mümkün görülmektedir. Tomasit oluşum hızı 15°C ile 20°C arasında bir yerde belirgin şekilde düşmektedir [122,124,126-128]. Tomasit oluşumu genellikle etrenjit oluşumundan önce veya ona eşlik etmektedir [128].

Tomasit, etrenjite yapısal olarak benzer bir fazdır. Yapısında Al(OH)₆⁻³ iyonları Si(OH)₆⁻² iyonlarıyla ve (3 SO₄⁻² + 2H₂O) (2CO₃⁻² + 2 SO₄⁻²) ile yer değiştirmektedir.

Bununla birlikte, mevcut benzerliklere rağmen, her iki faz da X-ışını kırınımı ile kolayca ayırt edilebilmektedir [121,129]. Saha koşulları altında, tomasit ve etrenjit yakın karışımlar ve katı çözeltiler oluşturabilmektedir.

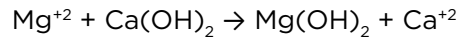
Betonda TSA nedeniyle oluşan hasar genellikle derindir ve esas olarak C-S-H jelinin ayrışmasından kaynaklanır ve bu da malzemenin dayanımının kaybolmasına neden olmaktadır. Bu işlem alüminat bileşenini içermediğinden, Sülfata dayanıklı Portland çimentosunun kullanımı, bu tür sülfat atağına karşı direnci artırmamaktadır [122,125,127]. Öte yandan, yüksek miktarda granüle yüksek fırın cürufu içeren çimentolarla yapılan beton karışımlarının, mevcut kireçtaşı agregası yüksek kalitede olduğu sürece makul derecede iyi performans gösterdiği bildirilmektedir [127].

6.7. Deniz Suyu Etkisi

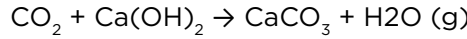
Betonun deniz suyuyla aşınması, suda farklı konsantrasyonlarda bulunan birkaç iyonun eş zamanlı etkisinin sonucu olmaktadır. Mevcut ana iyonlar Na^+ , Mg^{+2} , Cl^- ve SO_4^{-2} 'tür, ayrıca daha az miktarda K^+ , Ca^{+2} , HCO_3^{-} ve Br^- bulunmaktadır. Deniz suyundaki tipik SO_4^{-2} konsantrasyonu 2.700 mg/l'dir.

Betona deniz suyunun atağının ilk ürünü, Mg^{+2} ve çözülmüş CO_2 'nin etkisiyle oluşan brusit ve aragonittir [CaCO_3] [130-132].

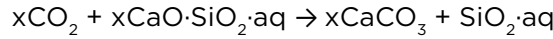
Reaksiyon 34



Reaksiyon 35



Reaksiyon 36

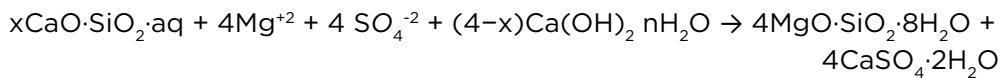


Kalsit yerine metastabil aragonit oluşumu, Mg^{+2} iyonlarının varlığıyla desteklenmektedir.

Yukarıdaki reaksiyonların ürünleri, yaklaşık 30 μm kalınlığında bir brusit tabakası ve bunun üzerinde bir aragonit tabakasından oluşan bir yüzey kabuğu üretebilmektedir. Bu kabuk, iyi üretilmiş bir betonu kalıcı olarak su altında kalan bölgelerde daha fazla atağa karşı koruyabilir veya daha çok korozyonun oluşmasını yavaşlatabilmektedir. Deniz suyu atağında oluşan ek fazlar arasında magnezyum silikatlar, alçıtaşı, etrenjit ve kalsit ve karbonat bazlı bir agregaya ile yapılan beton karışımlarında da tomasit bulunabilmektedir [132].

Deniz suyu atağında/temasında etrenjit oluşumu tipik olarak betonun genişlemesine ve çatlamasına yol açmaz ve bu fazın oluşumunun aşırı miktarda klorür iyonu varlığında genişlemediğine inanılmaktadır [131-132]. Başlıca zararlı etkiler C-S-H jelinin bozulmasından ve nihai olarak magnezyum silikata dönüşmesinden kaynaklanmaktadır [131-133].

Reaksiyon 37



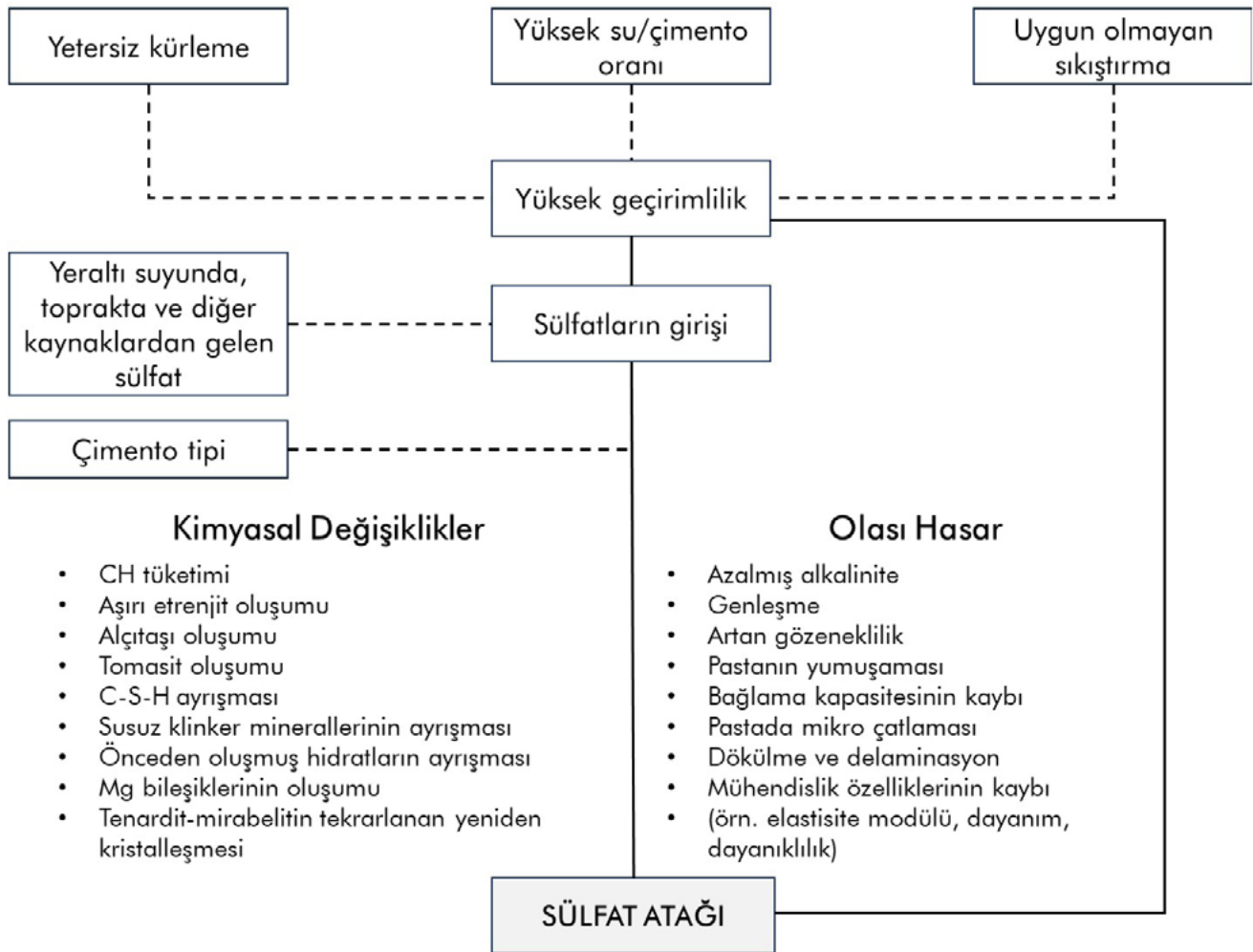
Bu dönüşüm nihai olarak çimento pasta matrisinin yumuşamasından ve kademeli olarak dayanım kaybından sorumlu olmaktadır.

Gelgit bölgesinde ve üzerinde, tekrarlanan su alımı ve buharlaşması tuz kristalleşmesine neden olabilir ve böylece betonun bozulmasını artırabilmektedir. Ayrıca dalgalar, katı döküntüler veya buz sebebi ile oluşan mekanik erozyon nedeniyle ek hasar meydana gelebilmektedir.

Çelik donatılı betonda, beton gövdesine göç eden klorür iyonları tarafından donatıda önemli bir korozyon meydana gelebilmektedir.

6.8. Dış Sülfat Atağına İlişkin Değerlendirme

İç sülfat atağına benzer şekilde, dış sülfat atağına ilişkin çok fazla vaka bildirilmemiştir. Literatürde bildirilenler çoğunlukla uygun beton uygulamasının temel ilkelerinden bazılarının ihlal edildiği vakalar olarak görülmektedir. Birincil ihlaller aşırı su-çimento ve yetersiz veya uygunsuz kürlenme ile ilgilidir ve bu da dış sülfat iyonlarının açık gözenek yapısı aracılığıyla gözenekli betona nüfuz etmesine olanak tanımaktadır. Dış sülfat atağıyla ilgili sorunların kısa bir özeti Şekil 16'da verilmiştir.



Şekil 16. Dış sülfat atağıyla ilgili sorunların özeti [36]

7. SÜLFATA DAYANIKLI ÇİMENTOLARIN ETKİ MEKANİZMASI

Farklı çimento tiplerinin sülfat atağına direnç kapasitesi geniş bir aralıkta değişmektedir. Bu farklılıklar, hidrasyon kimyasındaki farklılıkların yanı sıra oluşan sertleşmiş çimento pastasının geçirgenliğindeki farklılıkların sonucundan kaynaklanmaktadır. Temel olarak, çimentolar üç kategoriye ayrılabilir:

- sülfat atağına karşı hassas çimentolar,
- sülfat atağına karşı artan dirence sahip çimentolar (bu çimentolar, sülfat atağına ilk kategorideki çimentolardan daha iyi direnç göstermekte, ancak çok yüksek sülfat konsantrasyonlarında veya sülfatların uzun süreli etkisi altında veya sülfat iyonları Mg^{+2} kanyonlarıyla birleştiğinde başarısız olabilmektedir.),
- ve sülfatlara dayanıklı, yüksek konsantrasyonlarda sülfatlara kalıcı olarak maruz kalsalar bile herhangi bir bozulma belirtisi göstermeyen çimentolar.

Portland çimentosunun sülfat direnci, esas olarak önemli miktarda selit bulunması nedeniyle oldukça sınırlı olmaktadır. Hidrasyon sırasında bu faz, eklenen alçıtaşı tüketildikten sonra tamamen veya önemli ölçüde monosülfata dönüşen birincil etrenjitleri oluşturmaktadır. Daha sonra, hizmet (servis ömrü) sırasında, sertleşmiş beton harici bir kaynaktan gelen sülfatlara maruz kalırsa, mevcut monosülfat tekrar etrenjit haline dönüşür ve bu reaksiyon, beton yüzeyinde bozulma, çatlama ve kohezyon kaybına neden olan genişlemeyle ilişkilendirilmektedir.

Sülfata dayanıklı Portland çimentosu klinkerinde, Al_2O_3 içeriği azalmakta ve bu oksit ağırlıklı olarak veya sadece ferrit fazına bağlanmaktadır. Selit miktarı azalır veya bu faz hiç oluşmayabilmektedir. Bu önlemler nedeniyle, bu çimentonun hidrasyonunda oluşan etrenjit (AF₁-fazı) miktarı önemli ölçüde azalır ve - ferrit fazı Al^{+3} 'nin ana kaynağı olduğundan - bu faz kristal kafesinde Al^{+3} 'nin yerini alan önemli miktarda Fe^{+3} içermektedir. Bu etrenjitin monosülfata dönüşme eğilimi azaldığından, olgun çimento pastalarında bile çoğu korunmaktadır [134-135]. Sonuç olarak, dış bir kaynaktan giren sülfat iyonlarıyla reaksiyon için mevcut monosülfat miktarı önemli ölçüde azalmaktadır.

Ferrit fazının hidratlanması oldukça yavaş olduğundan, olgun pastalarda bile belirgin miktarlarda bulunabilmektedir. Dış bir kaynaktan gelen sülfat iyonlarıyla temas ettiğinde, ferrit fazının bu kısmı etrenjit vermek üzere reaksiyona girebilmektedir. Bu reaksiyon genişlemeyle ilişkilidir, ancak bu demir katkılı etrenjitin genişmesi oldukça küçüktür. Sülfata dayanıklı Portland çimentolarının bile özellikle elverişsiz koşullar altında genişleyebileceği açık olarak görülmektedir. Ancak, bir genişleme meydana gelirse, daha yavaş ilerler ve genellikle daha az şiddetli olmaktadır. "Sülfata dayanıklı Portland çimentosunun" sülfat direncinin artmasının ana nedeni, olgun pastada bulunan monosülfat miktarının azalması gibi görünmektedir [135-137]. Ayrıca, ferrit fazından üretilen Fe^{+3} -doplu etrenjitin azaltılmış genişlenebilirliği de önemli olabilmektedir [137-139]. Son olarak, ferrit fazı Al^{+3}/Fe^{+3} kaynağı olarak hizmet ederse etrenjitin oluşma hızının azalması da bir rol oynayabilmektedir. Ayrıca, "Sülfata dayanıklı Portland çimentosunun" geliştirilmiş performansının yalnızca azaltılmış genişlenebilirliği için geçerli olduğu vurgulanmaktadır. $MgSO_4$ atağı için tipik bir hasar mekanizması olan C-S-H jelinin bozulmasına direnme kabiliyeti için geçerli olmamaktadır.

Klinkerin yaklaşık %30'unun uçucu kül ile değiştirildiği Portland çimentoları, sülfat atağına karşı sıradan Portland çimentosundan daha iyi direnç göstermektedir [120,140-146]. Ancak farklı uçucu küller eşit derecede etkili olmayabilir. F sınıfı (silissi) küllerin C sınıfı (kalkersi)

küllerden daha etkili oldukları görülmektedir [146-147]. Uçucu küllerde olduğu gibi benzer bir etki, klinkerin doğal puzolanlarla [148] veya silis dumanıyla birleştirilmesiyle de elde edilebilmektedir [141-149]. Puzolanik malzemelerin sülfat direnci üzerindeki yararlı etkisi, hidrasyon ürünleri arasındaki portlandit miktarının azalmasından ve ek miktarlarda C-S-H jelinin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu, sertleşmiş çimento pastasının daha düşük gözenekliliğine ve geçirgenliğinin azalmasına neden olur, böylece sülfat çözeltisinin beton yapının daha derin bölgelerine nüfuz etme kapasitesi sınırlanmaktadır. Çimentodaki azaltılmış selit içeriği de sülfat direncinin artmasına katkıda bulunmaktadır. Ancak uygun bir performans elde etmek için sülfat çözeltilerine maruz kalmadan önce yeterli bir kütleme süresi esas olmaktadır. Portland çimentosunda olduğu gibi, puzolanik katkı maddeleri ilave edilmiş çimentolar da diğer sülfat formlarına göre $MgSO_4$ 'a karşı daha hassastır, ancak çok yüksek kül içeriklerinde (%70) çimento yine de kabul edilebilir düzeyde iyi performans gösterebilmektedir [119-143].

Yeterince yüksek cüruf içeriğinde (%60 ve üzeri) Portland-cürufllu çimento, Portland çimentosundan sülfat atağına karşı daha iyi bir direnç gösterirken, direnç düşük ikame seviyelerinde neredeyse hiç etkilenmemektedir [105,109,141,143,148]. Bu gelişmiş performans esas olarak çimentodaki selit içeriğinin azalmasından kaynaklanmaktadır ve bu, klinkerin bir kısmının granüle yüksek fırın cürufu ile değiştirilmesiyle ortaya çıkmaktadır. Bu şekilde, etrenjit oluşumu için kolayca bulunabilen tek Al^{+3} formu olan sertleşmiş pastadaki monosülfat miktarı azalmaktadır. Cüruf içindeki bağlı Al^{+3} 'a gelince tıpkı sülfat atağından bağımsız olarak etrenjitin oluşması gibi, bunun çoğu hidrasyon sırasında C-S-H jelin ve hidrotalsit tipi faza dahil olur ve etrenjit oluşumu için elverişli olmayacaktır [105]. Sadece cürufta başlangıçta bulunan Al^{+3} 'ün geri kalanı, azaltılmış bir oranda da olsa, monosülfata dönüşür ve nihayetinde dış bir kaynaktan kaynaklanan sülfat iyonlarıyla reaksiyon için uygun olabilmektedir. Sonuç olarak, sabit bir ikame seviyesinde bile, cürufllu Portland çimentolarının sülfat atağına karşı duyarlılığı değişmekte ve cüruftaki Al_2O_3 içeriğinin artmasıyla artmaktadır [105-109]. Cürufllu Portland çimentosunun sülfat direncinin artması, yalnızca alkali veya $CaSO_4$ atağında gözlemlenebilmektedir. Burada zararlı etkinin ana modu etrenjit oluşumudur. Buna karşın, C-S-H fazının bozunmasının ön planda olduğu $MgSO_4$ atağında bu tip çimentonun performansı düşük olup tavsiye edilememektedir.

Süpersülfat çimentosunun sülfat atağına karşı yüksek sülfat direnci ($MgSO_4$ hariç): Tamamen hidratlanmış bir pastada neredeyse tüm Al_2O_3 etrenjit formunda bulunur veya C-S-H jeline dahil edilir. Bu nedenle sülfat iyonlarıyla reaksiyona girmek için uygun olmamaktadır. Ancak, saha koşullarında, süpersülfat çimentosu pastaları yıllarca hidrasyondan sonra bile eksik hidratlanma eğiliminde olmaktadır. Bu koşullar altında bile, sülfatların varlığında önemli bir etrenjit oluşumunu önleyen çok düşük serbest portlandit içeriği nedeniyle mükemmel sülfat direnci göstermektedirler.

Kalsiyum alüminat çimentosuyla yapılan yapılar, özellikle yüksek çimento içeriği ve düşük su-çimento oranıyla yapılmışlarsa, sülfat çözeltilerine maruz kaldıklarında oldukça iyi performans göstermektedirler. Bu iyi performans, sertleşmiş malzemenin yüzey yoğunlaştırılmasına atfedilmekte ve bu da yüzey tabakasının çok düşük geçirgenliğine ve/veya sistemde portlandit bulunmamasına neden olmaktadır [150]. Portland çimentosu ve ilgili bağlayıcıların aksine, $MgSO_4$ çözeltileri kalsiyum alüminat çimento bazlı betona alkali sülfat çözeltilerinden daha az agresif olmaktadır. Bunun nedeni, hidratlı çimento pastasında C-S-H jelinin bulunmamasıdır, çünkü bu bileşen $MgSO_4$ atağına karşı özellikle hassas olmasından kaynaklanmaktadır.

Ayrıntılı literatür incelemesi ve farklı deneysel çalışmaların incelenmesine dayanarak, sülfat atağı ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlar önerilmektedir:

- a) İnşaat malzemelerinin evrimi ve iyileştirilmesi sürekli bir süreçtir ve çevre dostu, uygun maliyetli ve sağlam malzemeler üretmek için keşfedilmesi gereken daha fazla yol gerekmektedir.
- b) Çimentonun hidratasyonu, en belirgin iki bileşiğin, yani portlandit ve C-S-H jelinin oluşumunu içermektedir. C-S-H jeli, betonun dayanımından sorumludur ve alit, belit ve puzolanların hidratasyonu ile üretilmektedir. Portlandit, korozyon önleyici alkali bir ortamdan sorumludur. Yine de sülfat atağında reaktif metal katyonlarla reaksiyona girerek dayanımda bir azalmaya neden olur ve alçıtaşı ve brusite dönüşmektedir [10, 20-21,25-26].
- c) İç sülfat atağı, çimentonun hidratasyonu sırasında üretilen alçıtaşı ve etrenjit tarafından meydana gelmektedir. Dış sülfat atağı şiddetlidir ve atmosferden ve toprak suyundan sülfat çözeltilerinin emilmesiyle uzun bir süre boyunca meydana gelmekte, monosülfat alüminat hidratlarını etrenjit haline dönüştürmekte ve nihai başarısızlığa yol açan genleşme ve çatlaklara neden olmaktadır.
- d) Sülfat çözeltilisinin konsantrasyonu, geçirgenlik, maruz kalma süresi ve çimento bileşimi sülfat atağının/bozulmasının derecesini etkilemektedir.
- e) 0,45'ten fazla su-çimento (s/ç) oranı betonu dış sülfat atağına karşı hassas hale getirmektedir. Buna karşılık, 0,35 ve daha düşük bir s/ç oranı, onlarca yıllık maruziyetten sonra bile dış sülfat atağına karşı en az hassas olarak görünmektedir [151-157].
- f) Çimentomsu malzemelerin kullanılması, silikatlar ve portlanditin kimyasal reaksiyonunda daha fazla C-S-H jeli üreterek CO₂ emisyonlarını azaltmada ve dayanımı artırmada faydalı kabul edilmektedir [158,162].
- g) Puzolan bazlı beton kompozitleri, portlandit tükenmesi ve azalan gözeneklilik nedeniyle sülfat direncinde daha iyi kabul edilmektedir [163-164].
- h) Yüksek sülfatlı çimentonun kullanılması ve çeşitli puzolanik malzemelerin harmanlanması, çimento beton kompozitlerinin sülfat ataklarına karşı dayanıklılığını artırmaktadır [165-171].
- i) SEM ve XRD kullanan mikro yapısal çalışmalar, hidratasyon ve sülfat atağındaki kimyasal senteze göre, puzolanlarla gözenek yapılarının ve sülfat direncinin iyileştirilmesini desteklemektedir [158].

8. SÜLFAT ATAĞI İLE İLGİLİ VAKALAR

8.1. Cuma Betonu

Bazı kaynaklarda "Cuma Betonu" olarak adlandırılan bu iç sülfat atağı vakası, 1980'lerin başında Almanya'da meydana gelmiştir. [172]. Almanya'da prekast demiryolu traverslerinde daha önce görülmeyen oldukça tehlikeli çatlaklar gözlenmiştir. Aslında, 1980'den önce bazı Avrupa ülkelerinde de benzer çatlaklar rapor edilmiştir. Araştırmacılar, çatlakların temel nedenini belirlemeye çalışmıştır. Şaşırtıcı bir şekilde cuma günü gerçekleşen dökümlerde diğer günlerdeki üretime kıyasla minimum seviyede çatlaklar oluşmaktadır.

Demiryolu traversleri, hızlıca üretim için erken dayanımı artıran buhar kürüne tabi tutulmaktaydılar. Prekast üreticisi haftada beş gün aralıksız çalışıyordu, hafta sonu ise tatildi. Cuma günleri üretilen traversler, sonraki iki gün tatil olduğu için buhar kürüne tabi

tutulmuyor ve pazartesi gününe kadar beton, buhar kürü olmadan gerekli dayanımı elde edebiliyordu. Bu sayede biraz da tasarruf edilmiş oluyordu.

Araştırmacılar, traverslerde görülen çatlakların buhar kürü esnasında tatbik edilen yüksek sıcaklıktan kaynaklanabileceğini belirlemiştir. Hidratasyon ürünü olan etrenjitler hidratasyonun erken aşamasında ve yüksek sıcaklıkta (>70°C) kararsız formda oluşmakta ve daha sonraki gün ve aylarda çözeltideki sülfat tuzları ile birleşerek yeniden etrenjit oluşturmaktadır. “GEO” olarak adlandırılan bu durumun sonucunda beton genişerek çatlamaktadır.

8.2. ABD’de Pirotin Kaynaklı Sülfat Atağı

Pirotin minerali içindeki sülfür, oksitlenerek sülfata dönüşme eğilimindedir. Sülfat ise bilindiği üzere betonda çok ciddi hasarlara yol açacak reaksiyonları tetikleyen bir bileşendir. Sülfatın neden olduğu reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünler hacimsel olarak genişlemeye neden olmakta ve yapısal bütünlüğü bozmaktadır. Bu etki bazen birkaç yıl bazen de 5-10 yıl gibi uzun bir süre sonra görülebilmektedir.

Betonda sülfat etkisi dış veya iç ortamdan dolayı kaynaklanmaktadır. Bu vakaya konu olan durum ise betonun kendi bünyesinden yani bileşenleri kaynaklı olan bir türdür. Konu literatür açısından yeni olmamasına rağmen ABD’nin iki eyaletinde son yıllarda ilginç gelişmeler yaşanmaktadır.

Betondaki pirotin minerali, Connecticut ve Massachusetts’in bazı bölgelerindeki ev sahipleri için çok ciddi sorunlara neden olmaktadır. Sadece Massachusetts eyaletinde bu mineral yüzünden temelleri hasar gören 2000 adet evin onarılması için 350 milyon dolar gerektiği tahmin edilmektedir [173].



Şekil 17. Betonda pirotin kaynaklı hasar [173]

Bir demir sülfür minerali olan pirotin, yaygın olarak “aptal altını” olarak bilinen pirit ile ilişkilidir ve piritin yeniden kristalleşmesi sırasında kükürt kaybetmesiyle oluşmaktadır. Bununla birlikte, piritin aksine, pirotin hem daha nadir bulunur hem de daha reaktiftir. Suya ve oksijene maruz kaldığında, sülfürik asit ve alçı taşı gibi çeşitli ikincil mineraller oluşturmak için tepkimeye girmektedir. Bu oluşan maddeler bir nevi yerine geçtikleri pirotin mineralinden daha büyük hacim kaplamaktadırlar. Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü’ne göre bu durum, Massachusetts ve Connecticut’ta binlerce evin hasar görmesine neden olmuştur [174].

Pirotin minerali içeren kayaçların beton üretiminde agrega veya dolgu maddesi olarak kullanılması durumunda; betonda hacimsel genişleme, betonun çatlaması ve bozulması gibi ciddi sorunlar görülebilmektedir.

Çalışma kapsamında birçok eyalete ait jeolojik haritalar ve anket çalışmaları, veri tabanı olarak kullanılmıştır. Mineral nadir olduğu ve tüm ABD'deki kesin dağılımı bilinmediği için, araştırmacılar bunun yerine, pirotin oluşması için orta ila yüksek derecede metamorfize edilmiş jeolojik ortamlarda kükürt açısından hangi zengin kayaların oluştuğunu belirlemişlerdir. Özellikle piritin bulunabileceği kükürt açısından zengin deniz çökeltilerinden oluşan metamorfik kayalar ilgi çekici olmuştur. Araştırmacılar, pirotin mineralinin çoğunlukla Appalachian Dağ zinciri boyunca metamorfik kayalarda ve batı ABD'deki küçük ceplerde bulunduğu sonucuna varmıştır. Ekip haritanın sıkıntılı minerallere sahip olduğu bilinen kaya oluşumlarını açığa çıkarmayacağını ancak risk altında olanların bulunabileceği konusunda açıklama yapmıştır. Connecticut eyaletinde bulunan bir ocaktan çıkarılan agregalarda beton için son derece zararlı olan pirotin minerali yer almaktadır. 1983 yılından beri inşa edilen 34.000 adet evde bu malzeme ile üretilen hazır beton kullanıldığı tahmin edilmektedir. 2016 yılında maden ocağı ile eyalet arasında pirotin içeren agregaların beton sektörüne satışının yapılmaması için bir anlaşma imzalanmıştır [174].

Hem Avrupa Birliği ülkeleri hem de Kanada beton üretimi için toplam agreganın sülfür içeriği için standartlar belirlemiştir ancak ABD standartlarında belirlememiştir. Bununla birlikte Connecticut eyaleti 2019 yılı sonunda "Testing Structural Concrete Aggregate for Pyrrhotite" isimli bir araştırma raporu yayımlamıştır [175].

8.3. İrlanda'da Mika Krizi

Beton bloklar, İrlanda Cumhuriyeti'nde ev inşaatında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu evler genellikle beton temeller üzerinde inşa edilmekte ve yapının dış yüzeyinde, koruma amacıyla sıva kaplı bir beton blok katmanı, iç katman ve arada bir yalıtım tabakası bulunmaktadır. 1990'ların sonlarından itibaren batı ve kuzeybatı İrlanda'da bu şekilde inşa edilen evler, giderek artan şekilde ciddi çatlama sorunlarıyla karşı karşıya kalmıştır. Kuzeybatıda, Donegal County'de, 2013 yılından bu yana dış duvarlarda ağ benzeri çatlamlar sergileyen evler yaygın olarak görülmektedir. Şu anda tahmini olarak etkilenen 5000 evdeki bozulma derecesi, bloklar ve kaplamaları boyunca yüzeye dik olarak devam eden çatlaklardan, tamamen parçalanma ve dayanım kaybına kadar uzanarak ciddi yapısal hasara yol açmaktadır. Aynı tür hasar, birçok ticari mülk ve kamu binalarında da gözlemlenmektedir [176].

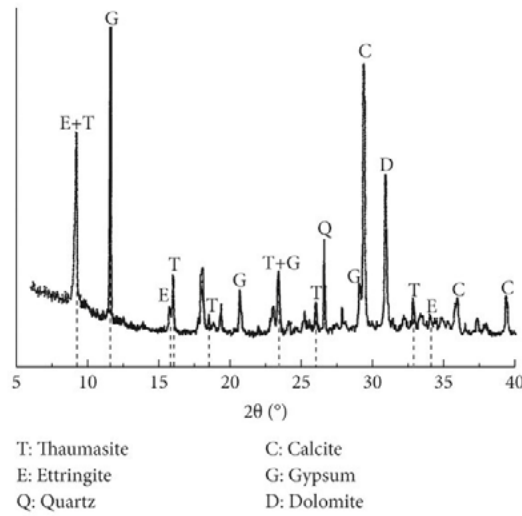
2016 yılında dönemin İskân ve Kentsel Yenileme Bakanlığı tarafından kurulan bir uzman komitesi, hem Donegal hem de Mayo ilçelerindeki nedenleri araştırmış ve hasarın başlıca nedeninin kusurlu beton blokların kullanımından kaynaklandığı sonucuna varmıştır [177]. Donegal ilçesi'nde bu durum, başlangıçta 2011 yılında Mika skandalı olarak adlandırılmıştır. "Mika skandalı" terimi, uzman komitenin Donegal İlçesi'ndeki kusurlu beton blokların bağlayıcı içinde serbest kalan aşırı miktarda mineral mika içerdiğini gözlemlemesi nedeniyle ortaya çıkmıştır. Mayo Bölgesi'ndeki uzman komitesi bloklardaki kusurun, agrega içindeki framoidal pirotin nedeniyle oluşan iç sülfat atağından kaynaklandığı sonucuna varmıştır [178].

Skandal, hasardan etkilenen ev sahiplerinin evlerini onarmaları veya yıkıp yeniden inşa etmeleri için fon sağlama planının oluşturulmasına yol açmıştır [179]. Pirotin varlığıyla ilgili benzer bir sorun da 2007'de İrlanda'nın doğusundaki taş ocaklarından kaynaklandığı tespit edilmiştir [180] ve her iki sorunu da benzer şekilde ele almak için mevzuat çıkarılmıştır. 2023 yılı boyunca, bloklarla ilgili sorunların kaynağına ilişkin yeni teoriler öne sürülmüş, özellikle Donegal Kontluğu'nda yüksek pirotin konsantrasyonlarının sorunun başlıca nedeni olduğu,



Şekil 19. Aşınmış tünel kaplama betonunun fotoğrafları [181]

2016 yılında tünel hasarlarının ek araştırmasında, 119 kesitli birincil destek betonundan 223 örnek toplanmıştır. Betonun mineral bileşimleri çoğunlukla kalsit, dolomit, kuvars, potasyum feldspat, plajiyoklaz, etrenjit, alçıtaşı ve tomasittir. 119 kesitin 60 kesiti TSA ile tespit edilmiş ve bu toplam numunelerin %50,4'ünü oluşturmaktadır; 223 birincil destek betonu numunesinin 84'ü tomasit ile tespit edilmiştir, Şekil 20 ve bu toplam numunelerin %37,7'sini oluşturmaktadır. Dugongling tünelineindeki hasarın tipik bir TSA vakası olduğu görülebilmektedir [183].



Şekil 20. Tünel kaplama beton numunesinin XRD deseni [183]

Dugongling Tüneli'ndeki problem, esas olarak tomasit sülfat atağı, çoklu türleri ve geniş ölçeği olan uzun bir süreçtir. Problemin ilk keşfinden tünel problemlerinin çözülmesine kadar geçen süre 6 yıl olmuştur. Bu süre zarfında problemler gelişmeye devam etmiş, problem türlerinin sayısı ilk olarak 3'ten 8'e çıkmış ve inşaatın üçüncü yılında (yani 2014'te) problemler patlak vermiştir. En ciddi problem olan astar yapısının çökmesi, inşaattan beş yıl sonra (yani 2016'da) gerçekleşmiştir.

Problemlerin oluşum süreci: Yüzey suyu, yüzey madencilik çukurlarından toplanarak yer altına sızmış ve daha sonra karst mağaraları, çözülme boşlukları ve eklem çatlakları yoluyla marn tabakasına dolaşarak askıda suyu oluşturmuştur; bileşik kıvrımlı yapı ve tünelin drenaj sistemi etkisi altında yer altı suyu toplanmış ve tünelin çevresine sızmıştır; yer altı suyunun düşük sıcaklık ortamı ve içindeki sülfat iyonları ile karbonat iyonları, tünel astar yapısına TSA yapmış, bu da astarın dayanımını bozmuş ve yapısal hasarları tetiklemiştir;

yer altı suyunun etkisi altında tünel çevresindeki kaya yumuşamış ve genişlemiş, tünel astar yapısının yükü artmış ve sonunda astarda çatlaklar meydana gelmiştir.

TSA'nın oluşum koşulları ve tünelin çevre kayasının özellikleri göz önüne alındığında, tünel problemlerinin tedavi önlemleri "su akışını engellemek, beton yapıların su geçirmezliğini artırmak ve dış iyonlar ile yer altı suyunun yayılmasını azaltmak" olarak önerilebilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Nadir, H.M., Ahmed, A., The Mechanisms of Sulphate Attack in Concrete – A Review. Mod App Matrl Sci 5(2)- 2022.
2. Nadir, H.M., Ahmed, A. (2020) Causes and Monitoring of Delays and Cost Overrun in Construction Projects in Pakistan. International Journal of Engineering Invention 8: 20-33.
3. Britannica (2020) The Editors of Encyclopaedia. "Concrete". Encyclopaedia Britannica.
4. Rehan, R., Nehdi, M. (2005) Carbon dioxide emissions and climate change: policy implications for the cement industry, Environmental Science & Policy 8(2): 105-114.
5. Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C., Meida, L.O., et al. (2001) Carbon dioxide emissions from the global cement industry. Annu Rev Energy Environ 26: 303-329.
6. Climate change: The massive CO₂ emitter you may not know about, Lucy Rodgers, BBC News, 17 December 2018
7. Rajkumar, M.R. (2017) Recent Advances in Materials, Mechanics and Management, in: 3rd Conf. Mater. Mech. Manag Trivandrum (India) pp. 450.
8. Vashisht, P., Paliwal, M.C., (2020) Partial Replacement of Cement with Rice Husk Ash in Cement Concrete, International Journal of Engineering Research & Technology 9(12):2278-0181.
9. Ahmed, A., Hyndman, F., Kamau, J., Fitriani, H. (2020) Rice Husk Ash as a Cement Replacement in High Strength Sustainable Concrete, Materials Science Forum, 1007: 90-98.
10. Nadir, H.M., Ahmed, A. (2021) Comparative Evaluation of Potential Impacts of Agricultural and Industrial Waste Pozzolanic Binders on Strengths of Concrete. Journal of Material Sciences & Manufacturing Research p. 1-8.
11. Akça, K.R., Çakır, O., Ipek, M. (2015) Properties of polypropylene fibre reinforced concrete using recycled aggregates. Construct Build Mater 98(15): 620-630.
12. Ahmed, A., Nadir, H., Colin, Y., Lee, Y. (2020) Use of Coconut COIR in Fibre Reinforced Concrete, Soil and Lime 4: 391-399.
13. Ty-Mawr Lime Industries Ltd, Sustainable building materials for healthier homes.
14. Oates, J.A.H. (1998) Projet de. Lime and Limestone - Chemistry and Technology, Production and Uses.
15. Peter, B. (201 3) The lime cycle for high-calcium lime.
16. Conserve (2020) STONE TECH (Cleve land) Ltd.t/a Conserve available at <https://www.lime-mortars.co.uk/>.
17. Cement's basic molecular structure finally decoded (MIT, 2009) Archived 21 February

2013 at the Wayback Machine.

18. "EPA Overview of Greenhouse Gases". 23 December 2015.
19. "The History of Concrete". Dept. of Materials Science and Engineering, University of Illinois, Urbana-Champaign. Archived from the original on 27 November 2012. Retrieved 8 January 2013.
20. Johannes, F. (2021) Chemistry of Setting Chapter 10.2.3 in Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids (Third Edition).
21. Anon (2022) Bogue's Compounds | Know 4 Types Of Major Components Of Cement Quickly- Civil Giant.
22. constructionhow.com (2020) Chemical Composition Of Cement - Construction How.
23. Show, D. (2020) Cement || Definition, Introduction, Types, Composition and Tests. Mechanical Notes.
24. PRODYOGI (2018) Bogue Compounds- Hydration Reactions.
25. Anon (2022) What Is Hydration of Cement? Know Heat of Hydration & Products of Cement Hydration Here - Civil Giant. [online] Available at: [Accessed 19 Jun. 2022].
26. Shweta G, Devender S (2020) CO₂ Sequestration on cement Chapter 6.2.1.1 in Start-Up Creation (Second Edition),
27. www.engr.psu.edu. (n.d.). Hydration.
28. Sidney, M., Francis, Y. (1981) Concrete, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs NJ pp. 671.
29. Steve, K. & William, P. (1988) Design and Control of Concrete Mixes, Portland Cement Association, Skokie Ill pp. 205.
30. Michael, M., John, Z. (1999) Materials for Civil and Construction Engineers, Addison Wesley Longman, Inc., Jeremy P. Ingham, 5 - Concrete, Editor(s): Jeremy P. Ingham, Geomaterials Under the Microscope, Academic Press, 2013, pp. 75-120.
31. Scribd(2018)Hydration of Cement | PDF.
32. Eldidamony H El-Sokkari T, Khalil Kh, Heikal, Mohamed, et al. (2012). Hydration Mechanisms Of Calcium Sulphoaluminate C₄A₃S overbar, C₄A₃S over-bar Phase and Active Belite beta-C₂S. Ceramics Silikaty 56: 389-395.
33. Cefis, Claudia C (2017) Chemo-mechanical modelling of the external sulfate attack in concrete, Cement and Concrete Research p. 57-70,
34. Lei, M., Peng, L., Shi, C. and Wang, S. (2013) Experimental study on the damage mechanism of tunnel structure suffering from sulfate attack. Tunnelling and Underground Space Technology 36: 5-13.
35. Winter, Nicholas B., Understanding Cement An introduction to cement production, cement hydration and deleterious processes in concrete, 2009, WHD Microanalysis Consultants Ltd
36. Skalny, J., Marchand, J. and Odler, I., Sulfate Attack on Concrete, 2002, Spon Press, Taylor & Francis Group
37. ACI (1992) ACI 201.2R-92, Guide to Durable Concrete, ACI.
38. Mehta, P.K. and Monteiro, P. (1993) Concrete, 2nd edn, McGraw-Hill.

39. Taylor, H.W.F. (1997) *Cement Chemistry*, 2nd edn, Thomas Telford, London.
40. Brown, P.W. and Taylor, H.F.W. (1999) "The role of ettringite in external sulfate attack", in J. Marchand and J. Skalny (eds) *Materials Science of Concrete Special Volume: Sulfate Attack Mechanisms*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, pp. 73-98.
41. Mehta, P.K. (2000) "Sulfate attack on concrete: Separating the myth from reality", *Concrete International* 22(8): 57-61.
42. Skalny, J., Diamond, S. and Lee, R.J. (1998) "Sulfate attack, interfaces and concrete deterioration", in A. Katz, A. Bentur, M. Alexander and G. Arliguie (eds) *Proceedings, RILEM 2nd International Conference on The Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites*, NBRI Technion, Haifa, pp. 141-151.
43. Diamond, S. and Lee, R.J. (1999) "Microstructural alterations associated with sulfate attack in permeable concretes", in J. Marchand and J. Skalny (eds) *Materials Science of Concrete Special Volume: Sulfate Attack Mechanisms*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, pp. 123-173.
44. Glasser, F.P. (1999) "Reactions between cement paste and sulfate ions", in J. Marchand and J. Skalny (eds) *Materials Science of Concrete Special Volume: Sulfate Attack Mechanisms*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, pp. 99-122.
45. Diamond, S. (2000) "Microscopic features of ground water-induced sulfate attack in highly permeable concretes", presented at the ACI/CANMET mtg., Barcelona, Spain, June.
46. Brown, P.W. and Doerr, A. (2000) "Chemical changes in concrete due to ingress of chemical species", *Cement and Concrete Research* 30: 411-418.
47. Skalny, J. and Klemm, W.A. (1981) "Alkalis in clinker: origin, chemistry, effects", *Proc. Conf. Alkali-aggregate Reaction in Concrete*, Cape Town, CSIR, S252/1-7.
48. Hime, W.G. (1996a) "Clinker sulfate: a cause for distress and a need for specification", in R.K. Dhir and T.D. Dyer (eds) *Concrete for Environment Enhancement and Protection*, London: E&FN Spon, pp. 387-395.
49. Hime, W.G. (1996b) "Delayed ettringite formation", in *Proc. 18th Int. Conf. Cement Microscopy, ICMA*, p. 378.
50. Collepardi, M. (1997) "A holistic approach to concrete damage induced by delayed ettringite formation", *Proc. 5th CANMET/ACI Int. Conf. on Superplasticizers and Other Chem. Admixtures in Concrete*, ACI SP-173, American Concrete Institute, Detroit, pp. 373-396.
51. Klemm, W.A and Miller, F.M. (1997) "Plausibility of delayed ettringite formation as a distress mechanism - considerations at ambient and elevated temperature", in H. Justnes (ed.) *Proc. 10th Int. Congress on the Chemistry of Cement*, vol. 4, Gothenburg, Sweden, paper 4iv059.
52. Skalny, J., Johansen, V. and Miller, F.M. (1997) "Sulfates in cement clinker and their effect on concrete durability", in V.M. Malhotra, (ed.) *Proc. 3rd CANMET/ACI Int. Symp. On Advances in Concrete Technology*, ACI SP 171-30, 2: 625-631.
53. Thomas, M.D.A. (1998) "Delayed ettringite formation in concrete: Recent developments and future directions", University of Toronto, 1998; to be published in S. Mindess and

- J. Skalny (eds) *Materials Science of Concrete*, vol. VI, The American Ceramic Society, Westerville, OH (in press).
54. Gartner, E.M. and Gaidis, J.M. (1989) "Hydration Mechanisms I", in J. Skalny (ed.) *Materials Science of Concrete I*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, pp. 95-125.
55. Odler, I. and Jawed, I. (1991) "Expansive reactions in concrete" in J. Skalny and S. Mindess (eds) *Materials Science of Concrete*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, pp. 221-247.
56. Chatterji, S. and Thaulow, N. (1997) "Unambiguous demonstration of destructive crystal growth pressure", *Cement and Concrete Research* 27: 811-816.
57. Ping, X. and Beaudoin, J.J. (1992) "Mechanism of sulfate expansion, I. Thermodynamic principles of crystallization pressure, II. Validation of thermodynamic theory", *Cement and Concrete Research* 22: 631-640, 845-854.
58. Scherer, G.W. (1999) "Crystallization in pores", *Cement and Concrete Research* 29: 1347-1358.
59. Thorvaldson, T. (1952) "Chemical aspects of the durability of cement products", *Proc. 3rd International Symposium on the Chemistry of Cements*, London, UK, pp. 436-484.
60. ASTM (1995) *ASTM C 150-95, Standard Specification for Cement*, Table 1.
61. Gebhardt, R.F. (1995) "Survey of North American Portland cements: 1994", *Cement, Concrete, and Aggregate*, 17(2): 145.
62. PCA (1996) "Portland cement: past and present characteristics", *Concrete Technology Today*, July.
63. Çimento- Bölüm 1: Genel çimentolar- Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri
64. Çimento - Bölüm 5: Portland-kompozit çimento CEM II/CM ve Kompozit çimento CEM VI
65. Çimento - Bölüm 6: Geri dönüştürülmüş yapı malzemeleri içeren çimento
66. Casanova, I., Agullo, L. and Aguado, A. (1996) "Aggregate expansivity due to sulfide oxidation - I. Reaction system and rate model", *Cement and Concrete Research* 26: 993-998.
67. Heinz, D. (1986) *Doctoral Thesis*, Technical University of Rhein-Westfalen, Aachen, Germany.
68. Heinz, D. and Ludwig, U. (1986) "Mechanisms of subsequent ettringite formation in mortars and concretes after heat treatment", *Proc. 8th Int. Conf. Chem. Cem.*, vol. 5, Rio de Janeiro, p. 189.
69. Heinz, D. and Ludwig, U. (1987) "Mechanism of secondary ettringite formation in mortars and concretes subjected to heat treatment", in J.M. Scanlon (ed.) *Concrete Durability: Katherine and Bryant Mather International Conference ACI SP-100*, 2: 2059-2071.
70. Glasser, F.P. (1996) "The role of sulfate mineralogy and cure temperature in delayed ettringite formation", *Cement and Concrete Composites* 8: 187-193.
71. Odler, I. (1997) "Ettringite nomenclature (letter to the Editor)", *Cem. Concr. Res.* 27(3):

473-474.

72. Johansen, V., Thaulow, N., Jakobsen, U.H. and Palbol, L. (1993) "Heat-curing induced expansion", Proc. 3rd Beijing Int. Symp. on Cement and Concrete, p. 144.
73. Marusin, S.L. (1993) "SEM studies of DEF in hardened concrete", in Proc. 15th Int. Conf. Cement Microscopy, Dallas, TX, pp. 289-299.
74. Scrivener, K.L. (1992) "The effect of heat treatment on inner product C-S-H", Cem. and Concr. Res. 22: 1224-1226.
75. Scrivener, K.L. and Taylor, H.F.W. (1993) "Delayed ettringite formation: a microstructural and microanalytical study", Advances in Cement Research 5: 139-146.
76. Famy, C. (1999) "Expansion of heat-cured mortars", Ph.D Thesis, University of London, September.
77. Johansen, V., Thaulow, N. and Skalny, J. (1995) "Internal reactions causing cracking of concrete", Beton + Fertigteile Technik 11: 56-68.
78. Skalny, J., Johansen, V., Thaulow, N. and Palomo, A. (1996) "DEF as a form of sulfate attack", Materiales de Construcción 46: 244, 5-29.
79. Johansen, V. and Thaulow, N. (1999) "Heat curing and late formation of ettringite", in B. Erlin (ed.) Ettringite: The Sometimes Host of Destruction, ACI SP-177, pp. 47-64.
80. Odler, I. and Chen, Y. (1995) "Effect of cement composition on the expansion of heat-cured cement paste," Cem. Concr. Res. 25: 853-862.
81. Odler, I. and Chen, Y. (1996) "On the delayed expansion of heat cured Portland cement pastes and concretes", Cement and Concrete Composites 18: 181-185.
82. Diamond, S., Olek, J. and Wang, Y. (1998) "The occurrence of two-tone structures in room-temperature cured cement paste", Cem. Concr. Res. 28: 1237-1243.
83. Diamond, S. (1996b) "Delayed ettringite formation - microstructural studies of occurrences in steam cured and non-steam cured concretes", in Proc. 18th Int. Conf. Cement Microscopy, ICMA, p. 379.
84. Zhaozhou Zhang (1999) Delayed Ettringite Formation in Heat Cured Cementitious Systems, Ph.D Thesis, Purdue University, December.
85. Yang, R., Lawrence, C.D., Lyndsedale, C.J. and Sharp, J.H. (1999a) "Delayed ettringite formation in heat-cured portland cement mortars", Cem. Concr. Res. 29: 17-25.
86. Yang, R., Lawrence, C.D. and Sharp, J.H. (1999b) "Effect of type of aggregate on delayed ettringite formation", Adv. Cem. Res. 11(2): 1-14.
87. Erlin, B. (1996) "Ettringite - whatever you may think it is", in Proc. 18th Int. Conf. Cement Microscopy, ICMA, pp. 380-381.
88. Thaulow, N. (1987) "Microscopy - the inside story of concrete", 1st Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Copenhagen, June.
89. Clark, B.A., Draper, E.A., Lee, R.J., Skalny, J., Ben-Bassat, M. and Bentur, A. (1992) "Electron-optical evaluation of concrete cured at elevated temperatures", in C. McInnis (ed.) ACI SP-139-3 American Concrete Institute, pp. 41-59.
90. Jie, Y., Warner, N., Clark, B.A., Thaulow, D.A. and Skalny, J. (1993) "Temperature relics

- in steam cured concrete”, in Proc. Inc. Cem. Microscopy Assoc., pp. 289–299.
91. Kantro, D.L., Brunauer, S. and Weise, C.H. (1963) “Development of surface in the hydration of calcium silicates”, *J. Phys. Chem.* 66: 1804.
92. Skalny, J. and Odler, I. (1972) “Pore structure of hydrated calcium silicates: III. influence of temperature on the pore structure of hydrated tricalcium silicate”, *J. Colloid Interface Sci.* 40: 199.
93. Odler, I. and Skalny, J. (1973) “Hydration of C3S at elevated temperatures”, *Appl. Chem. Biotechnol.* 23: 661–667.
94. Lewis, M.C. (1996) Heat curing and delayed ettringite formation in Concrete, Ph.D Thesis, Imperial College, Materials Department, London.
95. Taylor, H.F.W., Famy, C. and Scrivener, K.L. (2001) “Delayed ettringite formation”, *Cement and Concrete Research* 31 (in press).
96. Lawrence, C.D., Myers, J.J. and Carrasquillo, R.L. (1999) “Premature concrete deterioration in Texas department of transportation precast elements”, in B. Erlin (ed.) *Ettringite – The Sometimes Host of Destruction*, ACI, SP-177, pp. 141–158.
97. Lawrence, C.D. (1993) “Laboratory studies of concrete expansion arising from delayed ettringite formation”, Technical Report C/16, British Cement Association.
98. Lawrence, C.D. (1995a) “Mortar expansions due to delayed ettringite formation”, *Cem. Concr. Res.* 25: 903–914.
99. Lawrence C.D. (1995b) “Delayed ettringite formation: an issue?”, in J. Skalny and S. Mindess (eds) *Material Science of Concrete*, vol. IV, The American Ceramic Society, Westerville, OH, p. 113.
100. Lawrence, C.D. (1999) “Long-term expansion of mortars and concretes”, in B. Erlin, (ed.) *Ettringite – The Sometimes Host of Destruction*, ACI SP-177, 105–123.
101. Siedel, H., Hempel, S. and Hempel, R. (1993) “Secondary ettringite formation in heat treated portland cement concrete: influence of different w/c ratios and heat treatment temperatures”, *Cem. Concr. Res.* 23: 453–461.
102. Ferraris, C.F., Clifton, J.R., Stutzman, P.E. and Gaboczi, E.J. (1997) “Mechanism of degradation of Portland cement-based systems by sulfate attack”, in K. Scrivener and J.F. Young (eds) *Mechanism of Chemical Degradation of Cement-based Systems*, E & FN Spon, London, pp. 185–172.
103. Marchand, J. and Skalny, J. (eds) (1999) *Materials Science of Concrete Special Volume: Sulfate Attack Mechanisms*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 371pp.
104. Gospodinov, P.N., Kazandjiev, R.F., Partalin, T.A. and Mironove, M.K. (1999) “Diffusion of sulfate ions into cement stone regarding simultaneous chemical reaction and resulting effects”, *Cement and Concrete Research* 29: 1591–1596.
105. Gollop, R.S. and Taylor, H.F.W. (1992–1996) “Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack I. Ordinary cement paste. II. Sulfate resisting Portland cement: Ferrite composition and hydration chemistry. III. Sulfate-resisting Portland cement: Reactions with sodium and magnesium sulfate solutions. IV. Reactions of a slag cement paste with sodium and magnesium sulfate solutions. V. Comparison of different slag blends”, *Cement and Concrete Research* 22: 1027–1038; 24: 1347–1358; 25: 1581–1590; 26: 1013–1028; 26: 1029–1044.

106. Werner, K.-C., Chen, Y. and Odler, I. (2000) "Investigation on stress corrosion of hydrated cement pastes", *Cement and Concrete Research* 30: 1443-1452.
107. Pettifer, K. and Nixon, P.J. (1980) "Alkali metal sulphate - a factor common to both alkali aggregate reaction and sulphate attack on concrete", *Cement and Concrete Research* 10: 173-181.
108. Brown, P.W. (1981) "An evaluation of the sulfate resistance of cements in a controlled environment", *Cement and Concrete Research* 11(5/6): 719-727.
109. Mehta, P.K. (1992) "Sulfate attack on concrete - a critical review" in J. Skalny (ed.) *Material Science of Concrete*, American Ceramic Society, Westerville, OH, pp. 105-130.
110. Li, G., Le Bescop, P. and Moranville, M. (1996) "The U-Phase formation in cementbased systems containing high amounts of Na_2SO_4 ", *Cement and Concrete Research* 26: 27-33.
111. Li, G., Le Bescop, P. and Moranville, M. (1996) "Expansion mechanism associated with the secondary formation of the U-phase in cement-based systems containing high amounts of Na_2SO_4 ", *Cement and Concrete Research* 26: 195-201.
112. Moranville, M. and Li, G. (1999) "The U-phase - formation and stability", in J. Marchand and J. Skalny (eds) *Materials Science of Concrete; Sulfate Attack Mechanism*, The American Ceramic Society, Westerville OH, pp. 175-188.
113. Damidot, D. and Glasser, F.P. (1993) "Thermodynamic investigation on the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C and the influence of Na_2O ", *Cement and Concrete Research* 23: 221-238.
114. Bonen, D. and Cohen, M.D. (1992) "Magnesium sulfate attack on portland cement paste. I. Microstructural analysis. II. chemical and mineralogical analysis", *Cement and Concrete Research* 22: 169-180 and 707-718.
115. Clark B.A. and Brown, P.W. (2000) "The formation of ettringite from tricalcium aluminate and magnesium sulfate", *Adv. In Cement Research* 12(4): 137-142.
116. Hobbs, D.W. and Taylor, H.F.W. (2000) "Nature of the thaumasite sulfate attack mechanism in field concrete", *Cement and Concrete Research* 30: 529-534.
117. Oberholster, R.E., van Aardt, J.H.P. and Brandt, M.P. (1983) "Durability of cementitious systems" in P. Barnes (ed.) *Structure and Performance of Cements*, London and New York: Applied Science publishers, pp. 365-413.
118. Allahverdi, A. and Škvara, F. (2000) "Acidic corrosion of hydrated cement based materials - part 1: mechanism of the phenomenon; part 2: kinetics of the phenomenon and mathematical models", *Ceramics - Silikaty* 44: 81-120, 121-160.
119. Guerrero, A., Goni, S. and Macias, A. (2000) "Durability of new fly ash-belite cement mortars in sulfated and chloride medium", *Cement and Concrete Research* 30: 1231-1238.
120. Miletic, S.R. and Ilic, M.R. (1997) "Effect of ammonium sulphate corrosion on the strength of concrete", *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Gothenburg, paper 4iv023.
121. TEG Report (1999) "The thaumasite form of sulfate attack: risks, diagnosis, remedial works and guidance on new construction", Report of the Thaumasite Expert Group, Department of the Environment, Transport and the Regions.
122. Crammond, N.J. and Nixon, P.J. (1993) "Deterioration of concrete foundation piles as

a result of thaumasite formation”, Proceedings 6th International Conference on Durability of Building Materials, Tokyo, pp. 295–305.

123. Bickley, J.A., Hemmings, R.A., Hooton, R.D. and Belinski, J. (1994) “Thaumasite related deterioration of concrete structures” in P.K. Mehta (ed.) Concrete Technology: Past, Present and Future, American Concrete Institute, Detroit, MI, SP-144, pp. 159–175.

124. Crammond, N.J. and Halliwell, M.A. (1995) “The thaumasite form of sulfate attack in concretes containing a source of carbonate ions – microstructural overview”, Proceedings 2nd Symposium on Advances in Concrete Technology, ACI, P154-19, pp. 357–380.

125. Sibbick, R.G. and Crammond, N.N. (1999) “Two case studies into the development of the thaumasite form of sulfate attack (TSA) in hardened concretes”, Proceedings 7th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Delft, Holland.

126. Halliwell, M.A. and Crammond, N.J. (1996) “Deterioration of brickwork retaining walls as a result of thaumasite formation” in C. Sjorstrom (ed.) Durability of Building Materials and Components 7, vol. 1, E & FN Spon, London, pp. 235–244.

127. Halliwell, M.A. and Crammond, N.J. (1999) “Avoiding the thaumasite form of sulfate attack”, Proceedings 8th DBMC, Vancouver, Canada.

128. Gaze, M.E. (1997) “The effects of varying gypsum content on thaumasite formation in a cement-lime-sand-mortar at 5 °C”, Cement and Concrete Research 27: 259–265.

129. Crammond, N.J. (1985a) “Quantitative X-ray diffraction analysis of ettringite, thaumasite and gypsum in concretes and mortars”, Cement and Concrete Research 15: 431–441.

130. Mehta, P.K. and Haynes, H. (1975) “Durability of concrete in seawater”, Journal of the American Society of Civil Engineers Structural Division 101(ST8): 1679–1686.

131. Mehta, P.K. (1999) “Sulfate attack in marine environment”, in J. Marchand and J. Skalny (eds) Materials Science of Concrete Special Volume: Sulfate Attack Mechanisms. The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1999, pp. 295–300.

132. Thomas, M.D.A., Bleszynski, R.F. and Scott, C.E. (1999) “Sulphate attack in marine environment”, in J. Marchand and J. Skalny (eds) Materials Science of Concrete Special Volume: Sulfate Attack Mechanisms, The American Ceramic Society, Westerville, OH, pp. 301–313.

133. Mehta, P.K. (1991) Concrete in Marine Environment, Elsevier Applied Science, London.

134. Chen, Y. and Odler, I. (1992) “The progress of Portland cement hydration: Effect of Clinker composition”, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, pp. 25–30.

135. Lota, L.S, Pratt, P.L. and Bensted, J. (1995) “A discussion of the paper ‘Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack’ by R.S. Gollop and H.F.W. Taylor”, Cement and Concrete Research 25: 1811–1813.

136. Eglinton, M. (1998) “Resistance of Concrete to Destructive Agents”, in P.C. Hawlett (ed.), Lea’s Chemistry of Cement and Concrete, Arnold, London, pp. 300–342.

137. Odler, I. and Gasser, M. (1988) “Mechanism of sulfate expansion in hydrated Portland cement”, Journal of the American Ceramic Society 71: 1015–1020.

138. Odler, I. and Collan-Subauste, J. (1999) "Investigation on cement expansion associated with ettringite formation", *Cement and Concrete Research* 29: 731-735.
139. Regourd, M., Hornain, H. and Mortureux, B. (1980) "Microstructure of concrete in aggressive environments", in *Durability of Building Materials and Components*, ASTM, Philadelphia, PA, pp. 253-268.
140. Djuric, M., Ranogajec, R., Omorjan, R. and Niletic, S. (1996) "Sulfate corrosion of portland cement - pure and blended with 30% of fly ash", *Cement and Concrete Research* 26: 1295-1300.
141. Giergiczny Z. (1997) "Sulphate resistance of cements with mineral admixtures", *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Gothenburg, paper 4iv019.
142. Irassar, D.F. and Ans-Batic, O. (1989) "Effect of low calcium fly ash on sulfate resistance of Portland cement", *Cement and Concrete Research* 19: 194-202.
143. Krizan, D. and Zivanovic, B. (1997) "Resistance of fly ash cement mortars to sulphate attack", *Proceeding of the 10th International Congress on Cement Chemistry*, Gothenburg, paper 4iv020.
144. Mangat, P.S. and Khatib, J.M. (1992) "Influence of initial curing on sulphate resistance of blended cement concrete", *Cement and Concrete Research* 22: 1089-1100.
145. Mangat, P.S. and Khatib, J.M. (1995) "Influence of fly ash, silica fume and slag on sulfate resistance of concrete", *ACI Materials Journal* 92: 542-552.
146. Soroushian P. and Alhozami A. (1992) "Correlation between fly ash effects on permeability and sulfate resistance of concrete", *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, 5: 196-202.
147. Biricik, H. Akoz, F., Turker, F. and Berktaş, I. (2000) "Resistance to magnesium sulfate and sodium sulfate attack of mortars containing wheat straw ash", *Cement and Concrete Research* 30: 1189-1197.
148. Sersale, R., Cioffi, R., de Vito, B., Frigione, G. and Zenone, F. (1997) "Sulphate attack on carbonated and uncarbonated Portland and blended cements", *Proceedings of the 10th International Congress of the Chemistry of Cement*, Gothenburg, paper 4iv17.
149. Akoz, F., Turker, F., Koral, S. and Yuzer, N. (1999) "Effects of raised temperature of sulfate solutions on the sulfate resistance of mortar with and without silica fume", *Cement and Concrete Research* 29: 533-537.
150. Scrivener, K.L. and Capmas, A. (1998) "Calcium aluminate cements", in P.C. Hawlett (ed.) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold, London, pp. 709-778.
151. Anon (2022) Sulphate Attack On Concrete | How To Prevent Sulphate Attack On Concrete? - Civil Giant.
152. Ahmed, A., Kamau, J. (2017) Performance of Ternary Class F Pulverised Fuel Ash and Ground Granulated Blast Furnace Slag Concrete in Sulfate Solutions. *European Journal of Engineering Research and Science* p. 2-8.
153. Tixier, R., Mobasher, B. (2003) Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack, I: Formulation pp. 305- 322.

154. Idiart, A.E., Lopez, C.M., Carol, I. (2011) Chemo-mechanical analysis of concrete cracking and degradation due to external sulfate attack: a meso-scale model., *Cem. Concr. Compos* 33: 411-423.
155. Marchand, I., Older, J.P. (2003) *Sulfate Attack on Concrete*, CRC Press, USA.
156. Santhanam, M., Cohen, M.D., Olek, Jb. (2022) Mechanism of sulfate attack: a fresh look: part 1: summary of experimental results, *Cem. Concr. Res* pp. 915-921.
157. Stutzman, P.E., Bullard, J.W., Feng, P. (2016) Phase Analysis of Portland Cement by Combined Quantitative X-Ray Powder Diffraction and Scanning Electron Microscopy. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* p. 47.
158. Ahmed, A., Kamau, J. (2017) Performance of Ternary Class F Pulverised Fuel Ash and Ground Granulated Blast Furnace Slag Concrete in Sulfate Solutions. *European Journal of Engineering Research and Science*.
159. Divya, C., Rafat, S., Kunal, (2015) Strength permeability and microstructure of self-compacting concrete containing rice husk ash, *Biosystems Engineering* p. 72-80.
160. Kamau, J., Ahmed, A., Hirst, P., Kangwa, J. (2016) Suitability of Corncob Ash as a supplementary Cementitious Material. *International Journal of Materials Science and Engineering* 4(4): 215-228.
161. Kavitha, O.R., Shanthi, V.M., Arulraj, G., Prince, Sivakumar, V.R. (2016) Microstructural studies on eco-friendly and durable Self-compacting concrete blended with metakaolin, *Applied Clay Science* pp.143-149
162. Najimi, M., Sobhani, J., Ahmadi, B., Shekarchi, M. (2012) An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. *Construction and Building Materials* 35: 1023-1033.
163. Yuan, Q., Liu, Z., Zheng, K Ma C (2021) Inorganic cementing materials. *Civil Engineering Materials* pp. 17-57.
164. Higgins, D.D. (2003) Increased sulfate resistance of ggbs concrete in the presence of carbonate. *Cement and Concrete Composites* 25(8): 913-919.
165. Jawahar, J., Lavanya, D., Sashidhar, Chundpalle (2016) Performance of Fly Ash and GGBS Based Geopolymer Concrete in Acid Environment. *International Journal of Research and Scientific Innovation* 3: 101-104.
166. Thomas, M. (2007) *Optimizing use of PFA in cement concrete*, published by Portland Cement Association USA in 2007.
167. Chi M.C., Huang, R. (2014) Durability Performance of Concrete Containing CFBC Fly Ash and Coal-Fired Fly Ash. *Applied Mechanics and Materials* pp. 683-287.
168. Shannag, M.J., Shaia, H.A. (2003) Sulfate resistance of high-performance concrete. *Cement and Concrete Composites* 25(3): 363-369.
169. Suresh, D., Nagaraju, K. (2015) Ground Granulated Blast Slag (GGBS) in concrete : A review, *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering* 4: 76-82
170. Shumuye, Eskinder, ZHAO (2018) A Review on Ground Granulated Blast Slag GGBS in Concrete. P. 5-10.

171. Desta, E., Jun, Z. (2018) A Review on Ground Granulated Blast Slag GGBS in Concrete. Eighth International Conference On Advances in Civil and Structural Engineering - CSE 2018.
172. <https://www.linkedin.com/pulse/friday-concrete-ties-adiabatic-core-temperature-rise-manilal-vasavan/>
173. <https://www.masslive.com/news/2020/01/massachusetts-estimates-350m-needed-to-fix-2000-homes-with-crumbling-foundations.html>
174. <https://www.chemistryworld.com/news/mineral-map-hopes-to-end-concrete-that-has-damaged-thousands-of-us-homes/4011751.article?adredir=1>
175. <https://www.cga.ct.gov/2019/rpt/pdf/2019-R-0225.pdf>
176. Leemann, A., Lothenbach, B., Münch, B., Campbell, Dunlop, P. The “mica crisis” in Donegal, Ireland – A case of internal sulfate attack?, Cement and Concrete Research, Volume 168, 2023, 107149, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107149>.
177. <https://translate.google.com/website?sl=en&tl=tr&hl=tr&client=srp&u=https://assets.gov.ie/41388/962cea6b9fdb467498d3b790ad1b3b62.pdf>
178. McCarthy, D., Kane, N. Lee, F., Blaney, D. Report of the Expert Panel on Concrete Blocks, Department of Housing, Local Government and Heritage, 2017. <https://www.gov.ie/en/publication/0218f-report-of-the-expert-panel-on-concrete-blocks/>
179. <https://www-thejournal-ie.translate.goog/mica-explainer-5467214-Jun2021/>
180. <https://www-gov-ie.translate.goog/en/publication/58bec3-report-of-the-pyrite-panel-june-2012/>
181. Chongbang, X., Xingyu, Z., Hualao, W., Xiaojing, G., Xuefeng, L., A Case Study of Thaumasite Sulfate Attack in Tunnel Engineering, Advances in Civil Engineering, 2021.
182. Xu, C. B. and Wang, H. L., “Analysis on geological characteristics of gypsiferous marl strata in tunnel,” Chinese Journal of Underground Space and Engineering, vol. 16, no. 1, pp. 227–233, 2020.
183. Xu, C., Gao, X., Zhang, K., Liu, Z., and Zhao F., “Constitutive model of swelling gypsum rock,” Advances in Civil Engineering, vol. 2020, p. 1, Article ID 8878005, 2020.



TÜRKCİMENTO

Tepe Prime A Blok Kat: 18-19
Eskişehir Devlet Yolu
(Dumlupınar Bulvarı) 9. km
No: 266 06800 Ankara
T : 444 50 57 - F : 0 (312) 265 09 06-05
www.turkcimento.org.tr - info@turkcimento.org.tr