



Kalsiyum Sülfat Miktarı ve Çeşidinin Kalsiyum Alüminat Çimento Bazlı Kendiliğinden Yayılan Şaplara Etkileri

Shupeng Zhang , Xiaoxiao Xu, Shazim Ali Memonc, Zhijun Dong, Dongxu Li, Hongzhi

Çimsa Formülhane

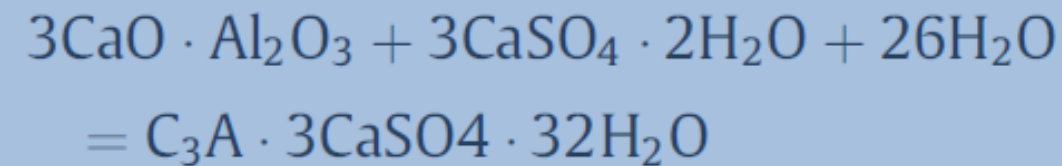
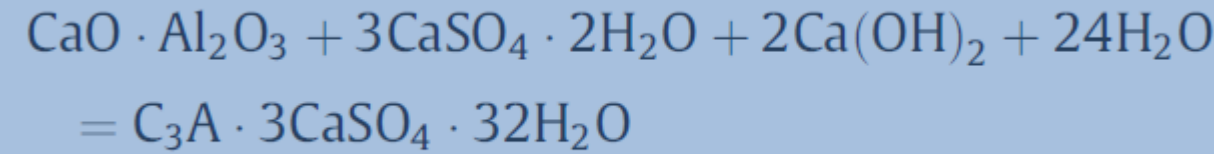
Haziran, 2018

Kendiliğinden Yayılan Şaplar

- Kendiliğinden yayılan şaplarda olması gereken özelliklerin başında;
- Yüksek akışkanlık
- Yüksek Erken Dayanım
- Düşük segregasyon (ayrışma)
- Boyutsal Kararlılık gelmektedir.
- Sadece portland çimentosu kullanılarak yapılan kendiliğinden yayılan şaplarda yüzeyde çatlaklar ve köşelerde bükülmeler meydana gelmektedir. Bunların nedeni portland çimentolarının hidrasyon hızının düşük olması , dayanımlarının düşük olması ve zamanla büzülme neden olmalarıdır.
- Bu nedenden dolayı; kalsiyum aluminat çimentosu ve sülfoaluminat çimentoları yüksek erken dayanım, hızlı sertleşme ve büzülme önleyici olduklarından dolayı tercih edilmektedirler.

Kendiliğinden Yayılan Şaplar

- Kalsiyum aluminat çimentolarında büzülme önleyicilik etrenjit oluşumu ile ilgilidir.
- Kalsiyum aluminat çimentolarının ; kalsiyum sülfat (C\$) ile veya ikili PÇ/KAÇ ve üçlü PÇ/KAÇ/(C\$) sistemleri ile etrenjit oluşumu sağlanmaktadır.



PÇ ve KAÇ'da etrenjit oluşumu

Kendiliğinden Yayılan Şaplar

- Kalsiyum sülfat çeşidi ve miktarı hidratasyon ürünlerinde oldukça etkilidir.
- Eğer kalsiyum sülfat tamamen biterse, kalan aluminat fazları etrenjit ile reaksiyona girerek monosulfoaluminat fazının oluşumunu sağlar. Monosulfat oluşumu porozite oluşumuna neden olarak dayanımların azalmasına sebep olur.
- Etrenjitten monosulfoaluminatlara dönüş, ortama kalsiyum sülfat eklenmesi ile azaltılabilir.

Kalsiyum Sülfat Çeşileri

- Alçı çeşitleri: α - hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$), anhidrat (CaSO_4) ve dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)'dır.

- **Çözünme Hızları:**

α - hemihidrat > Dihidrat > Anhidrat

- Etenjit oluşturma miktarı çözünme hızı ile paralel olduğundan dolayı en fazla etrenjit oluşumu α - hemihidrat ile oluşturulan karışımlarda görülmektedir.
- Ayrıca α - hemihidratların yüksek çözünme hızlarından dolayı, harçlarda akışkanlığın azalmasına ve hidrasyon ısısının yükselmesine neden olur.
- Anhidrat ise hemihidrata göre düşük çözünme hızından dolayı etrenjit oluşumu daha düşüktür.

Kullanılan Malzemeler

Table 1

Chemical compositions of cements and calcium sulfates used in this study (wt%).

Materials	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	TiO ₂	LOI
PC	64.95	18.31	4.21	2.95	4.22	0.64	0.23	3.21
CAC	34.58	7.53	51.62	1.6	0.74	0.42	2.04	0.40
α -hemihydrate	37.18	0.21	0.09	0.05	55.72	0.04	0.02	6.58
Anhydrite	39.17	1.62	0.09	0.02	51.77	4.05	0.04	2.83
Dihydrate	22.80	15.52	5.34	1.41	32.18	3.85	0.19	16.58

Kendiliğinden Yayılan Şap- Formülasyon

Table 2

Composition of SLM mix formulations (wt%).

No.	PC	CAC	C\$	Aggregates	Limestone	Chemical admixtures
C	36	4	–	40	20	1.60
A2	34	4	2	40	20	1.60
A4	32	4	4	40	20	1.60
A6	30	4	6	40	20	1.60
N2	34	4	2	40	20	1.60
N4	32	4	4	40	20	1.60
N6	30	4	6	40	20	1.60
T2	34	4	2	40	20	1.60
T4	32	4	4	40	20	1.60
T6	30	4	6	40	20	1.60

A: α - hemihidrat: A2:%2 A4:%4 A6:%6

N: Anhidrat: N2:%2 N4:%4 N6:%6

T: Dihidrat T2:%2 T4:%4 T6:%6

Yayılma ve Priz Süresi

- Anhidrat ile yapılan formülasyonların yayılmaları diğerlerine göre daha yüksek (yaklaşık 160mm) iken; dihidrat ile yapılanların yayılmaları ise en düşüktür (yaklaşık 153 mm).
- α - hemihidrat ile hazırlanan harçların ise; iki alçı tipinin arasındadır.(yaklaşık 156mm)
- 4 dakika ve 20 dakika arasındaki yayılma kayıplarına bakıldığında; yayılma kaybının α - hemihidrat miktarına bağlı olmadığı görülmektedir.
- Anhidratta ise; yayılma kaybı anhidratın dozajına göre 14 ile 29 mm arasında değişmektedir. Yani anhidrat dozajı arttıkça yayılma kaybı düşmektedir.

Table 3
Flow value and setting time of SLM.

	No.	Flow value/mm			Setting time/min	
		Initial	20 min	Loss	Initial	Final
Control	C	159	131	28	75	80
α -hemihydrate	A2	156	123	33	80	108
	A4	155	122	33	86	113
	A6	156	122	34	84	110
Anhydrite	N2	160	131	29	100	110
	N4	160	142	18	104	109
	N6	159	145	14	115	122
Dihydrate	T2	158	110	48	58	71
	T4	153	117	36	63	77
	T6	153	113	40	69	79

Yayıma ve Priz Süresi

- Tüm karışımlarda ; alçı miktarı arttırılarak priz başlarının uzadığı görülmektedir.
- Priz başını en çok uzatan alçı anhidrattır. (110-115 dak.).Yani anhidratın diğer alçı türlerine göre daha çok geciktirici etkisi vardır.
- Diğer alçıların aksine, dihidrat referans karışımına göre priz başlarının kısalmasına neden olmuştur.(58-69 dak.)
- Priz sonu değişimleri de priz başı ile benzer eğilimdedir.

Table 3
Flow value and setting time of SLM.

	No.	Flow value/mm			Setting time/min	
		Initial	20 min	Loss	Initial	Final
Control	C	159	131	28	75	80
α -hemihydrate	A2	156	123	33	80	108
	A4	155	122	33	86	113
	A6	156	122	34	84	110
Anhydrite	N2	160	131	29	100	110
	N4	160	142	18	104	109
	N6	159	145	14	115	122
Dihydrate	T2	158	110	48	58	71
	T4	153	117	36	63	77
	T6	153	113	40	69	79

Çözünürlük Hızları ve Etrenjit Oluşumu

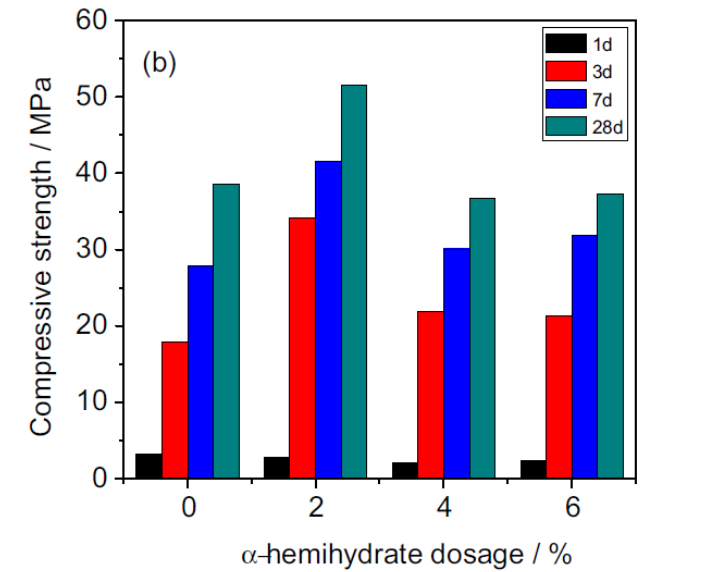
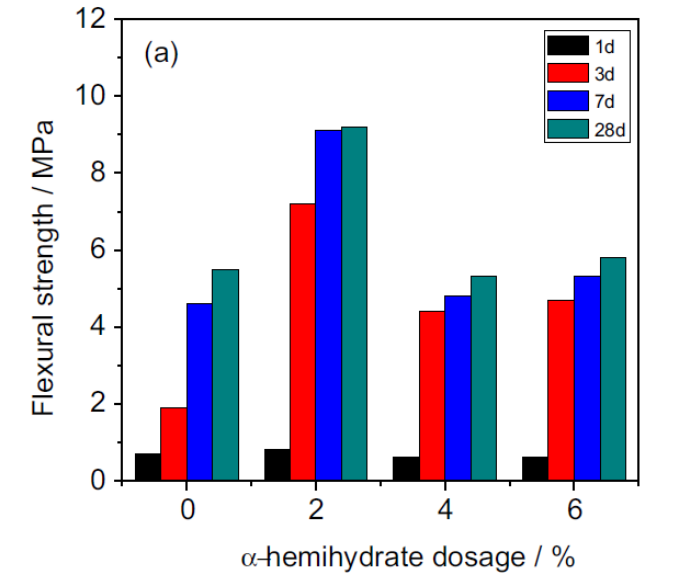
- Alçıların çözünürlükleri;

α - hemihidrat :6.7g/l , 20 °C , dihidrat: 2.1g/l , 20 °C , anhidrat : 2.7g/l , 20 °C

- α - hemihidrat ve dihidratın çözünme hızı anhidrata göre daha yüksektir. Bu yüzden hidrasyon sırasında daha hızlı etrenjit oluşumu görülür.
- Anhidratlı sistemler çözünme hızları düşük olduğundan daha yavaş etrenjit oluşumu görülür. Çimento tanecikleri arasında serbest su molekülleri bulunur. Bu durum priz uzamalarına neden olur.

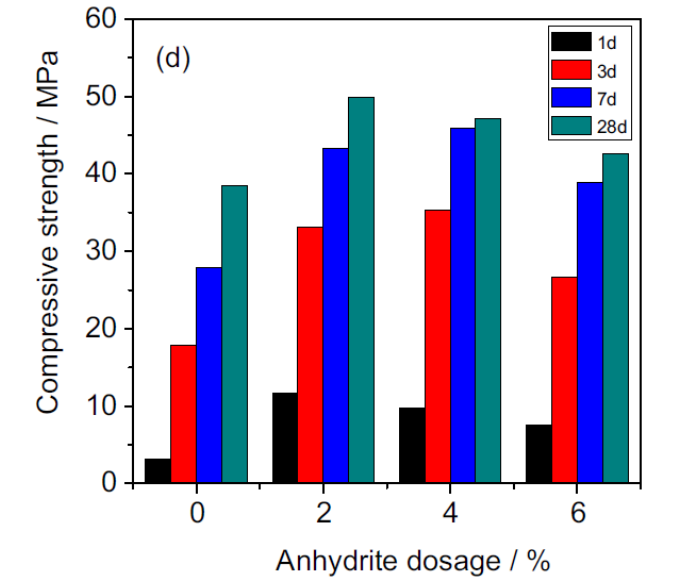
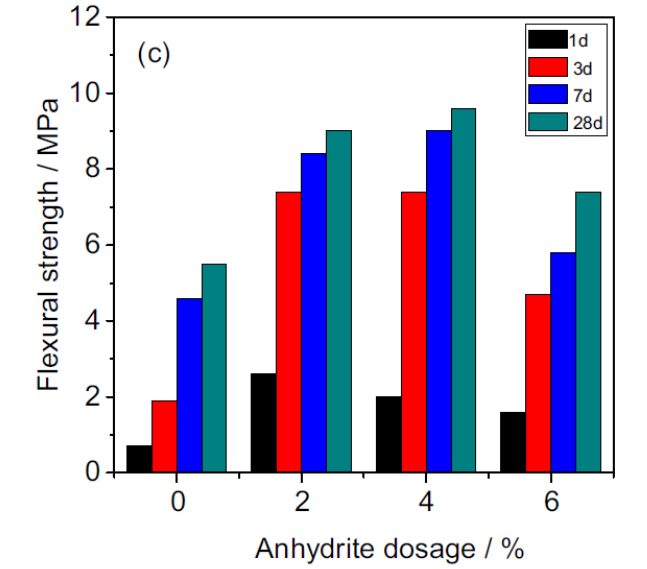
Basınç ve Eğilme Dayanımı- (α - hemihidrat)

- α - hemihidrat için 1 günlük basınç ve eğilme dayanımları alçı miktarına bağlı değildir.
- 3 günlük basınç ve eğilme dayanımları en yüksek %2 α - hemihidrat ile elde edilmiştir. (Eğilme dayanımı:7.2MPa, basınç dayanımı: 34.1MPa).
- 3 günlük basınç ve eğilme dayanımları alçı miktarı %2' nin üzerindeki dozajlarda azalmıştır. Fakat yine de referansa göre daha yüksektir.
- 7 ve 28 günlük dayanım değişiklikleri de 3 günlük ile aynı trendi göstermektedir.



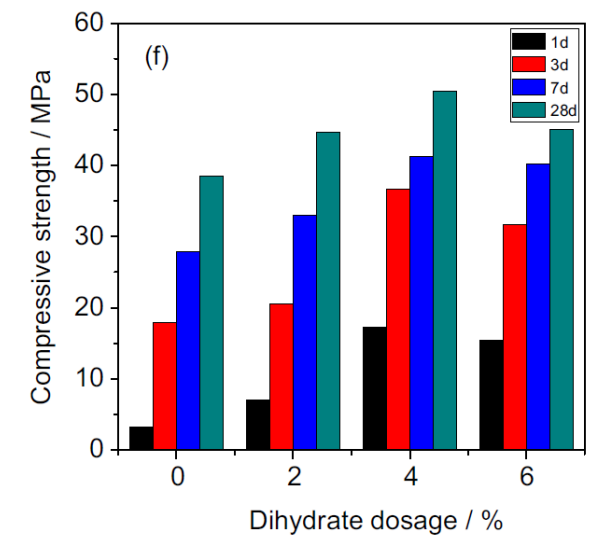
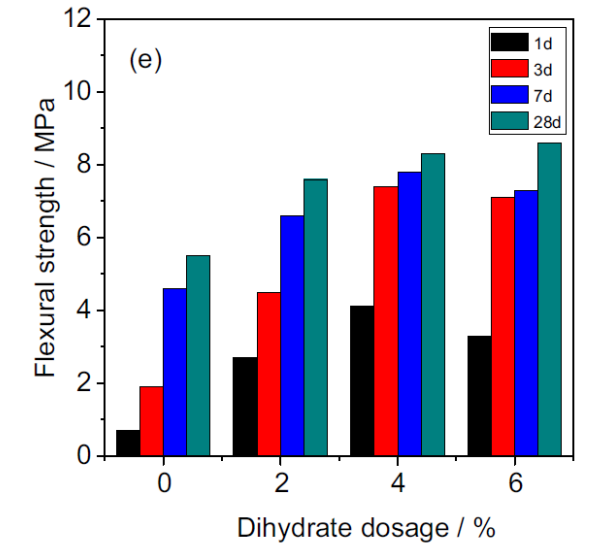
Basınç ve Eğilme Dayanımı- (anhidrat)

- α - Hemihidrat 'dan farklı olarak 1 günlük basınç ve eğilme dayanımları anhidrat eklenmesi ile artırılmıştır. Max 1 günlük dayanım %2 alçı miktarı ile elde edilmiştir.(Eğilme dayanımı:2.6MPa, Basınç dayanımı: 11.7MPa.)
- %6 'lık anhidratlı karışımda dayanımlar %2 'ye göre %38.46 ve %35.9 azalmıştır.
- Ancak yine de basınç ve eğilme dayanımları tüm alçı dozajlarında referensa göre artış göstermiştir.
- 7 ve 28 günlük dayanımlarda da aynı trend görülmektedir.



Basınç ve Eğilme Dayanımı- (dihidrat)

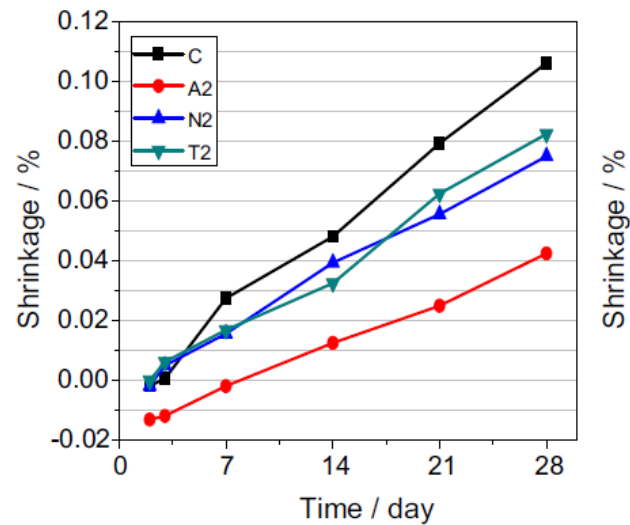
- Dihidrat ile yapılan karışımlarda basınç ve eğilme dayanımları tüm yaşlarda %4 alçı dozajına göre artmaktadır.
- α - hemihidrat ve anhidrattan farklı olarak en yüksek dayanım %4'lük dihidrat miktarı ile elde edilmiştir.
- 1 günlük eğilme ve basınç dayanımı %4 'lük dihidrat alçı ile 4.1MPa ve 17.2 MPa 'a yükselmiştir.
- Kendiliğinden yayılan şaplarda, erken dayanım istiyorsak dihidrat alçı tercih edilebilir.
- Dihidratta erken dayanım artışı , SO_3 miktarının düşük olmasından dolayı daha az etrenjit oluşumundan kaynaklanmaktadır.



Büzülme

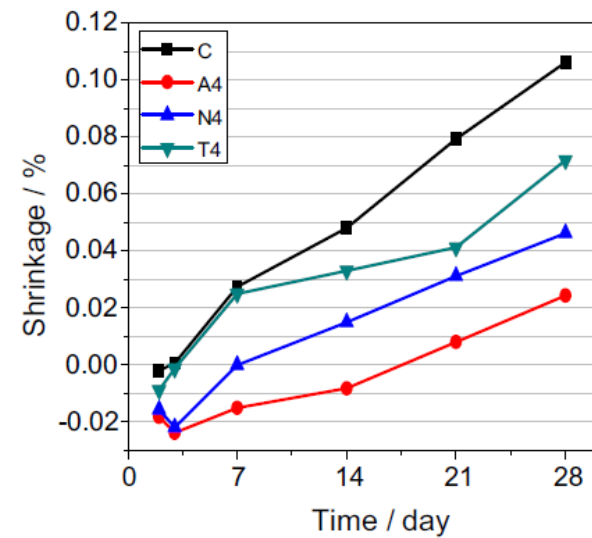
- α - hemihidratın (A) değerlerine göre genişmesi yüksektir. Yüksek çözünme hızı sebebiyle, yüksek ettrenjit oluşumuna neden olarak büzülme önlemede diğer alçılara göre daha iyidir.
- Alçı miktarı artırılarak büzülme miktarı azalmıştır.
- **Büzülme önleyici olarak alçı tipleri sıralandığında;**

α - hemihidrat > anhidrat > dihidrat



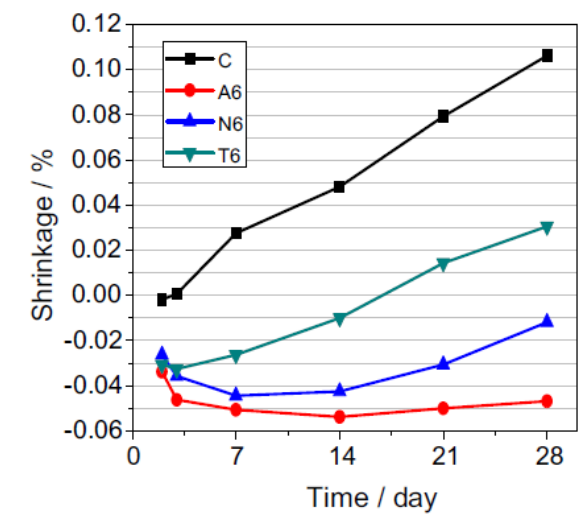
(a)

%2 Farklı Tip Alçı Eklenmesi



(b)

%4 Farklı Tip Alçı Eklenmesi

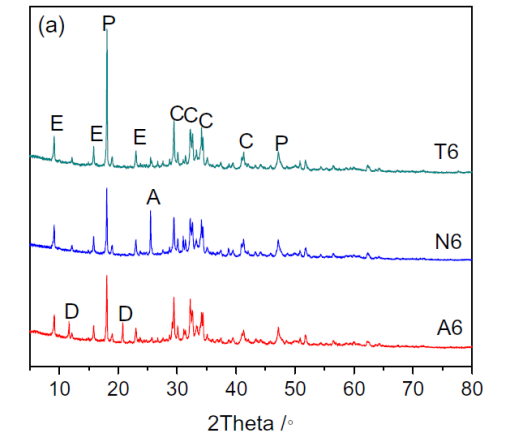


(c)

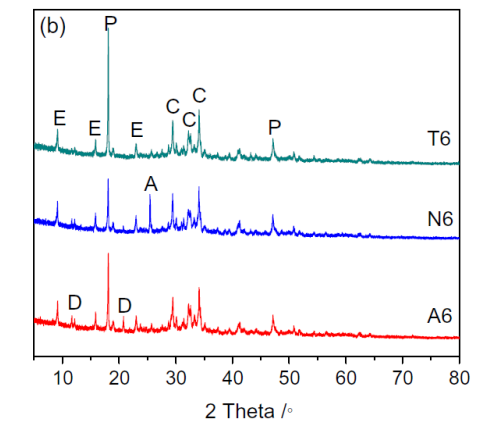
%6 Farklı Tip Alçı Eklenmesi

XRD Sonuçları

- Dihidrat (T6) içeren karışımdaki portlandit miktarının diğerlerinden fazla olmasının nedeni dihidratın C_3S hidratasyonu üzerindeki etkisinin az olduğunu göstermektedir.
- Bunun nedeni de; yapısında daha az SO_3 içerdiğinden dolayı az miktarda etrenjit oluşumuna neden olmasıdır.
- %6 anhidratlı karışımda 24 saat ve 3 gün sonrası bile reaksiyona girmemiş anhidratlar bulunmaktadır. Çözünme hızı düşük olmasına rağmen , çözünürlüğü yüksek olduğundan dolayı yeterli sülfat oluşumunu sağlar.



XRD- 24 saat kürleme sonrası



XRD- 3 gün kürleme sonrası

E:Etrenjit
P:Portlandit
C: C3S or C2S
A:Anhidrat
D:Dihidrat

XRD Sonuçları

- Harç içerisindeki hava boşluğu etrenjit oluşumu nedeniyle, alçı miktarı arttıkça artmaktadır.
- α - Hemihidrat ve dihidratta 50 nm 'den küçük boşluklar anhidrata göre daha fazladır. 100 nm den büyükler ise daha azdır. Bu durumun nedeni de; yüksek SO_4^{2-} çözünürlüğünden dolayı oluşan etrenjitlerin boşlukları doldurmasıdır.

Table 4
Pore size distribution of hardened SLM.

Sample No.	Age/d	Total porosity /%	Pore size distribution /%		
			<50 nm	50–100 nm	>100 nm
A2	1	19.11	20.93	12.49	66.58
A6		16.32	37.70	19.02	43.28
N2		19.76	12.56	11.67	75.77
N6		18.66	8.92	9.29	81.79
T2		19.08	20.32	12.03	67.65
T6		15.76	28.46	14.67	56.87
A2	28	18.03	30.26	16.48	53.26
A6		15.74	45.51	26.13	28.36
N2		18.95	15.98	9.19	74.83
N6		18.56	13.99	11.10	74.91
T2		18.02	25.74	8.8	65.46
T6		14.50	56.71	12.23	31.06

Sonuçlar

- Yüksek eğilme ve basınç dayanımları için maksimum alçı tipi ve miktarı vardır. Kalsiyum sülfat miktarı artırılarak; eğilme ve basınç dayanımları maksimum değerine yükselir , sonra azalır.
- **Dihidrat** diğer alçılara göre harca daha yüksek erken dayanım kazandırır.
- Büzülme önleyici olarak en çok tercih edilen alçı tipi yüksek çözünme hızından dolayı ; **α -hemihidrattır.**
- Düşük çözünme hızından dolayı, **anhidrat** priz sürelerinin uzamasında ve düşük yayılma kayıplarına neden olur.
- Kendiliğinden yayılan şaplar için en uygun alçı tipi **anhidrattır.** Optimum dozajı ise bağlayıcı miktarının %4 'ü dür.



Çimsa Formülhane

TEŞEKKÜRLER...

Her türlü soru ve bilgi için..

Çimsa Formülhane

Toroslar Mah. Tekke Cad.

33013 Yenitaşkent/MERSİN

T: 00.90.324 241 23 37 / 241 23 44

F: 00.90.324 454 00 52