

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GENLEŞEN TİP İNORGANİK BAĞLAYICILAR**  
**(ÇİMENTOLAR)**

**Mak. Yük. Müh. Işıl KUTBAY**

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Programında**  
**Hazırlanan**

**DOKTORA TEZİ**

**Tez Savunma Tarihi : 20. Mart. 2008**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM (YTÜ)**

**Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail DUMAN (İTÜ)**

**: Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)**

**: Prof. Dr. Cemalettin YAMAN (YTÜ)**

**: Prof. Dr. Niyazi ERUSLU (İTÜ)**

**İSTANBUL, 2008**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

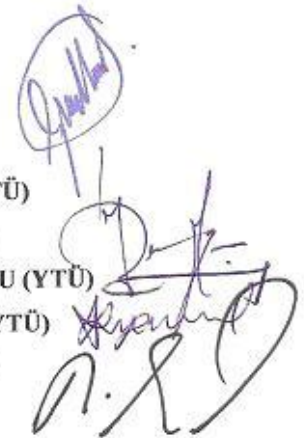
**GENLEŞEN TİP İNORGANİK BAĞLAYICILAR**  
**(ÇİMENTOLAR)**

**Mak. Yük. Müh. Işıl KUTBAY**

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**  
**Malzeme Programında Hazırlanan**

**DOKTORA TEZİ**

**Tez Savunma Tarihi** : 20. Mart. 2008  
**Tez Danışmanı** : Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM (YTÜ)  
**Jüri Üyeleri** : Prof. Dr. İsmail DUMAN (İTÜ)  
: Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)  
: Prof. Dr. Cemalettin YAMAN (YTÜ)  
: Prof. Dr. Niyazi ERUSLU (İTÜ)



**İSTANBUL, 2008**

# İÇİNDEKİLER

|                        | Sayfa |
|------------------------|-------|
| SİMGE LİSTESİ .....    | i     |
| KISALTMA LİSTESİ ..... | ii    |
| ŞEKİL LİSTESİ .....    | iii   |
| ÇİZELGE LİSTESİ .....  | vii   |
| ÖNSÖZ .....            | viii  |
| ÖZET .....             | ix    |
| ABSTRACT .....         | x     |

## 1. GİRİŞ

|                                            |   |
|--------------------------------------------|---|
| 1.1 Genel Bilgiler .....                   | 1 |
| 1.2 Doktora Tezinin Amacı ve İçeriği ..... | 5 |

## 2. İNORGANİK BAĞLAYICILAR

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| 2.1 Giriş .....                                       | 7  |
| 2.2 İnorganik Bağlayıcı Çeşitleri .....               | 7  |
| 2.2.1 Kolloidal Toz Tipi İnorganik Bağlayıcılar ..... | 7  |
| 2.2.2 Moleküler Tip İnorganik Bağlayıcılar .....      | 8  |
| 2.2.3 Hidrolik Tip İnorganik Bağlayıcılar .....       | 11 |
| 2.3 Çimento Üretimi .....                             | 16 |
| 2.3.1 Klinker Oluşumu .....                           | 17 |
| 2.3.2 Çimento Katkı Malzemeleri .....                 | 25 |
| 2.3.3 Çimentonun Hidratasyon Reaksiyonları .....      | 31 |

## 3. GENLEŞEN KARIŞIMLAR

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| 3.1 Giriş .....                             | 38 |
| 3.2 Genleşen Karışımların Özellikleri ..... | 40 |
| 3.3 Sülfat Atağı Mekanizması .....          | 48 |
| 3.3.1 Etringitin Oluşumu .....              | 49 |

|       |                                          |    |
|-------|------------------------------------------|----|
| 3.3.2 | Etringitin Yapısı .....                  | 51 |
| 3.3.3 | Etringitin Morfolojisi .....             | 52 |
| 3.3.4 | Etringitin Genleşmesi .....              | 54 |
| 3.3.5 | Sülfat Atağını Etkileyen Faktörler ..... | 58 |
| 3.3.6 | Sülfat Atağı Direnci.....                | 60 |

#### 4. DERECELİ HASSAS KALIBA DÖKÜM YÖNTEMİ

|       |                                               |    |
|-------|-----------------------------------------------|----|
| 4.1   | Genel Bilgi .....                             | 64 |
| 4.2   | Parça Modelinin Hazırlanması .....            | 67 |
| 4.3   | Dereceli Hassas Döküm Kalıbı Yapımı .....     | 69 |
| 4.3.1 | Modelin Kalıplanması .....                    | 69 |
| 4.3.2 | Mum Alma İşlemi .....                         | 75 |
| 4.3.3 | Kalıpların Pişirilmesi ve Ön Isıtılması ..... | 75 |
| 4.4   | Metalin Ergitilmesi ve Döküm .....            | 76 |
| 4.5   | Parçanın Kalıptan Çıkarılması.....            | 77 |
| 4.5.1 | Parçalarda Boyutsal Değişim .....             | 78 |

#### 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

|         |                                                                                                               |    |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1     | Trikalsiyum Alüminat (C <sub>3</sub> A) Üretimi .....                                                         | 80 |
| 5.1.1   | Trikalsiyum Alüminat (C <sub>3</sub> A) Üretiminde Kullanılan Hammaddeler .....                               | 81 |
| 5.1.2   | Homojen Karıştırma İşlemi .....                                                                               | 81 |
| 5.1.3   | Kalsinasyon ve Trikalsiyum Alüminat (C <sub>3</sub> A) Fazını Geliştirme İşlemi .....                         | 81 |
| 5.1.4   | Öğütme ve Eleme İşlemi .....                                                                                  | 82 |
| 5.1.5   | Trikalsiyum Alüminat (C <sub>3</sub> A) Tozunun XRD Analizi ve Tane Boyutu Ölçümü .....                       | 83 |
| 5.2     | Genleşen Tip İnorganik Bağlayıcılı Hassas Döküm Kalıp Tozlarının<br>Üretimi ve Karakterizasyon Deneyleri..... | 84 |
| 5.2.1   | Kullanılan Malzemelerin Özellikleri ve Karakterizasyon Deneyleri .....                                        | 84 |
| 5.2.1.1 | Kalsiyum Sülfatlar.....                                                                                       | 84 |
| 5.2.1.2 | Kuarsın (SiO <sub>2</sub> ) Özellikleri ve Tane Boyutu Ölçümü.....                                            | 85 |
| 5.2.1.3 | Islatıcı Malzemeler .....                                                                                     | 86 |
| 5.2.2   | Kullanılan İlave Katkı Malzemelerin Özellikleri .....                                                         | 86 |
| 5.2.2.1 | Portland Çimentosunun Özellikleri .....                                                                       | 86 |

|           |                                                                                    |    |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.2.2.2   | Alüminalı Çimentoların Özellikleri.....                                            | 87 |
| 5.2.2.3   | Sitrik Asit (Yavaşlatıcı).....                                                     | 87 |
| 5.2.2.4   | Kalsiyum Oksit (CaO).....                                                          | 87 |
| 5.2.2.5   | Laponit XLS .....                                                                  | 88 |
| 5.2.2.6   | SF.....                                                                            | 88 |
| 5.2.2.7   | Sodyum Sülfat (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....                              | 88 |
| 5.2.2.8   | Potasyum Sülfat (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....                            | 88 |
| 5.2.3     | Kompozisyon Seçimi .....                                                           | 88 |
| 5.2.4     | Kompozisyonun Hazırlanması .....                                                   | 91 |
| 5.2.5     | Hassas Döküm Kalıp Çamurunun Hazırlanması ve Karakterizasyon<br>Deneyleri .....    | 92 |
| 5.2.5.1   | Mekanik Karıştırma.....                                                            | 92 |
| 5.2.5.2   | Uygun Su/Toz Oranı Tayini .....                                                    | 92 |
| 5.2.5.3   | Uygun Halka Çapı Tayini (TS 3322) .....                                            | 92 |
| 5.2.5.4   | Prizlenme Genleşmesi (Boy Değişimi) Tayini (TS 3322) .....                         | 93 |
| 5.2.6     | Mikro Yapıda Gelişen Kristal Fazların Tayini.....                                  | 93 |
| 5.2.6.1   | XRD Analizi.....                                                                   | 93 |
| 5.2.6.2   | SEM İle Mikro Yapı Analizi .....                                                   | 94 |
| 5.2.6.3   | EDX Analizi .....                                                                  | 94 |
| 5.3       | Genleşen Tip Dereceli Hassas Kalıba Döküm Uygulaması.....                          | 94 |
| 5.3.1     | Parça Modelinin Hazırlanması .....                                                 | 94 |
| 5.3.2     | Dereceli Hassas Döküm Kalıbının Hazırlanması ve Karakterizasyon<br>Deneyleri ..... | 95 |
| 5.3.2.1   | Dereceli Hassas Döküm Kalıp Çamurunun Hazırlanması .....                           | 95 |
| 5.3.2.2   | Termal Analiz.....                                                                 | 96 |
| 5.3.2.2.1 | Dilatometre .....                                                                  | 96 |
| 5.3.2.2.2 | DTA-TGA Analizi .....                                                              | 96 |
| 5.3.2.6   | Dereceli Hassas Döküm Kalıplarında Mum Giderme ve Pişirme.....                     | 97 |
| 5.3.3     | Dereceli Hassas Döküm Kalıbına Metalin Dökülmesi.....                              | 98 |
| 5.3.3.1   | Kullanılan Metalin Özellikleri ve Metal Ergitme İşlemi.....                        | 98 |
| 5.3.3.2   | Döküm Parçasının Çıkarılması ve Parçanın Boyut Ölçümü .....                        | 99 |

## 6. DENEYSEL SONUÇLAR

|         |                                                                                                                                         |     |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.1     | Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Tozunun Tane Boyutu Ölçümü ve XRD Analizi Sonuçları .....                                               | 101 |
| 6.2     | Katkı Malzemelerinin ve Proses Değişkenlerinin İnorganik Bağlayıcı Hassas Döküm Kalıbı Özelliklerine Etkileri .....                     | 102 |
| 6.2.1   | Deneyde Kullanılan Kuvars ( $SiO_2$ ) Tozunun Tane Boyutu Dağılımı .....                                                                | 102 |
| 6.2.2   | Hassas Döküm Kalıp Çamurunda Halka Çapının Polimelamin Sülfanat Islatıcı Malzeme Oranı İle Değişimi .....                               | 103 |
| 6.2.3   | Boyutsal Değişim Değerleri .....                                                                                                        | 103 |
| 6.2.3.1 | Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Oranının Prizleme Genleşmesine Etkisi.....                                                              | 103 |
| 6.2.3.2 | Su/Toz Oranının Prizlenme Genleşmesine Etkisi .....                                                                                     | 104 |
| 6.2.3.3 | Islatıcı Malzeme İlavesinin Prizlenme Genleşmesine Etkisi .....                                                                         | 105 |
| 6.2.3.4 | Çeşitli Kalsiyum Sülfat Kaynaklarının Farklı Oranlarda İlavesinin Prizlenme Genleşmesine Etkisi .....                                   | 106 |
| 6.2.3.5 | Ön Çalışmalar Sürecinde Hazırlanan Çeşitli Kompozisyonların Prizlenme Genleşmesi Sonuçları.....                                         | 109 |
| 6.2.3.6 | Katkı Malzemelerinin Prizlenme Genleşmesine Etkisi.....                                                                                 | 111 |
| 6.2.4   | Hidratasyon Sürecinde Mikro Yapıda Gelişen Kristal Fazların Analizleri.....                                                             | 118 |
| 6.2.4.1 | XRD Analiz Sonuçları.....                                                                                                               | 118 |
| 6.2.4.2 | SEM Analizi Görüntüleri .....                                                                                                           | 121 |
| 6.2.4.3 | EDX Analiz Sonuçları.....                                                                                                               | 129 |
| 6.3     | Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Bağlı Dereceli Hassas Döküm Kalıplarına Alüminyum Alaşımının Döküm Uygulaması Sonuçları .....           | 131 |
| 6.3.1   | Prizlenme Genleşmesi .....                                                                                                              | 131 |
| 6.3.2   | Hidratasyon Süresince Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Bağlı Dereceli Hassas Döküm Kalıplarının XRD Analiz Sonuçları.....                | 132 |
| 6.3.3   | Hidratasyon Süresince Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Bağlı Dereceli Hassas Döküm Kalıplarının SEM İle Yapısal Muayene Gözlemleri ..... | 135 |
| 6.3.4   | Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Bağlı Dereceli Hassas Döküm Kalıplarının Termal Analiz Sonuçları .....                                  | 137 |
| 6.3.4.1 | Dilatometre Ölçüm (Termal Genleşme/Büzülme) Sonuçları.....                                                                              | 137 |
| 6.3.4.2 | DTA-TGA Analiz Değerleri .....                                                                                                          | 140 |

|       |                                                                                                            |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.3.5 | Dereceli Hassas Kalıbına Döküm Yöntemiyle Dökülen Alüminyum Alaşımılı Parçalarda Boyutsal Değişimler ..... | 143 |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## 7. TARTIŞMA

|     |                                                                      |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.1 | Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Tozunun Oluşum Reaksiyonları.....    | 145 |
| 7.2 | Genleşen İnorganik Karışımlar .....                                  | 146 |
| 7.3 | Dereceli Hassas Kalıba Döküm Uygulamasında Boyutsal Hassasiyet ..... | 153 |

## 8. GENEL SONUÇLAR

|     |                      |     |
|-----|----------------------|-----|
| 8.1 | Genel Sonuçlar ..... | 156 |
| 8.2 | Öneri.....           | 157 |

|                |     |
|----------------|-----|
| KAYNAKLAR..... | 158 |
|----------------|-----|

|               |     |
|---------------|-----|
| ÖZGEÇMİŞ..... | 174 |
|---------------|-----|

## SİMGE LİSTESİ

|                          |                                                                             |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha$                 | Alfa                                                                        |
| $\beta$                  | Beta                                                                        |
| $\Delta V$               | Çıkan ürünün hacmi ile giren ürünlerin toplam hacmi arasındaki fark         |
| $V_1$                    | Giren ürünlerin toplam hacmi                                                |
| $V_2$                    | Çıkan ürünün hacmi                                                          |
| $\% \Delta V / V_1$      | Hacim değişimi oranı                                                        |
| $V_{S1}$                 | Giren katı ürünlerin toplam hacmi                                           |
| $V_{S2}$                 | Çıkan katı ürün hacmi                                                       |
| $\Delta V_S$             | Çıkan katı ürün hacmi ile giren katı ürünlerin toplam hacmi arasındaki fark |
| $\% \Delta V_S / V_{S1}$ | Şişme oranı                                                                 |

## KISALTMA LİSTESİ

|             |                                                                          |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------|
| <b>A</b>    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Alüminyum oksit, alümina)                |
| <b>ACI</b>  | American Concrete Institute (Amerikan Beton Enstitüsü)                   |
| <b>ASTM</b> | American Society for Testing and Materials (Amerikan Standartları)       |
| <b>C</b>    | CaO (Kalsiyum oksit, kireç)                                              |
| <b>DPT</b>  | Devlet Planlama Teşkilatı                                                |
| <b>DTA</b>  | Diferantial Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)                |
| <b>EDX</b>  | Electron Dispersive X-Ray Analysis (Enerji Saçınımli X-Işınları Analizi) |
| <b>FA</b>   | Fly Ash (Uçucu Kül)                                                      |
| <b>GGBS</b> | Ground Granulated Blast-Furnace Slag (Granüllü Cüruf)                    |
| <b>H</b>    | H <sub>2</sub> O (Su)                                                    |
| <b>S</b>    | SiO <sub>2</sub> (Silisyum oksit, silika)                                |
| <b>SEM</b>  | Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)              |
| <b>TGA</b>  | Termogravimetry Analysis (Termogravimetrik Analiz)                       |
| <b>TS</b>   | Türk Standartları                                                        |
| <b>XRD</b>  | X-Ray Diffraction Analysis (X-Işınları Analizi)                          |

## ŞEKİL LİSTESİ

|            | Sayfa                                                                                                |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Şekil 2.1  | CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> üçlü faz diyagramı ..... 21                     |
| Şekil 3.1  | Genleşen karışımların diyagramı ..... 41                                                             |
| Şekil 3.2  | Alçıda meydana gelen teorik boyutsal değişim ..... 43                                                |
| Şekil 3.3  | Alçının prizlenme genleşmesi sürecinde kristal büyümesinin şematik gösterimi ..... 45                |
| Şekil 3.4  | Genleşen reaksiyonların şematik gösterimi ..... 47                                                   |
| Şekil 3.5  | Etringitin yapısı..... 52                                                                            |
| Şekil 4.1  | Dereceli hassas kalıba döküm işlemi şeması ..... 66                                                  |
| Şekil 5.1  | Trikalsiyum alüminatın üretim şeması..... 80                                                         |
| Şekil 5.2  | Yüksek sıcaklık fırınında trikalsiyum alüminatın (C <sub>3</sub> A) üretim rejimi ..... 82           |
| Şekil 5.3  | Genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp tozunun üretim şeması ..... 91                 |
| Şekil 5.4  | Döküm parçalarda boyutsal değişimi ölçmek amacıyla kullanılan mum model ve döküm ağacı ..... 95      |
| Şekil 5.5  | Dereceli hassas döküm kalıplarının pişirme rejimi..... 98                                            |
| Şekil 5.6  | Deneyde dökülen döküm parçası ..... 100                                                              |
| Şekil 6.1  | Trikalsiyum alüminatın (ASTM 140 üstü) tane boyutu dağılımı ..... 101                                |
| Şekil 6.2  | Trikalsiyum alüminat tozunun XRD analizi pik şiddetleri ..... 102                                    |
| Şekil 6.3  | Kuvarsın tane boyutu dağılımı..... 102                                                               |
| Şekil 6.4  | Polimelamin sülfanat oranının halka çapına etkisi ..... 103                                          |
| Şekil 6.5  | Kalıp malzemesinde trikalsiyum alüminat oranındaki değişimin prizlenme genleşmesine etkisi ..... 104 |
| Şekil 6.6  | Su/toz oranındaki değişimin prizlenme genleşmesine etkisi ..... 105                                  |
| Şekil 6.7  | H1 kodlu karışıma farklı ıslatıcı ilavelerinin prizlenme genleşmesine etkisi ..... 106               |
| Şekil 6.8  | Farklı oranlarda jipsit içeren karışımların prizlenme genleşmeleri ..... 107                         |
| Şekil 6.9  | Farklı oranlarda anhidrit içeren karışımların prizlenme genleşmeleri ..... 108                       |
| Şekil 6.10 | Farklı oranlarda α-alçı içeren karışımların prizlenme genleşmeleri ..... 108                         |
| Şekil 6.11 | Farklı oranlarda β-alçı içeren karışımların prizlenme genleşmeleri ..... 109                         |
| Şekil 6.12 | Çeşitli kompozisyonların prizlenme genleşmeleri..... 110                                             |
| Şekil 6.13 | Trikalsiyum alüminat ve β-alçıdan oluşan karışımların prizlenme genleşmeleri ..... 111               |

|            |                                                                                                              |     |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 6.14 | Standart karışıma değişen oranlarda yavaşlatıcı ilavesinin<br>prizlenme genleşmesine etkisi .....            | 112 |
| Şekil 6.15 | Standart karışıma değişen oranlarda kalsiyum oksit ilavesinin<br>prizlenme genleşmesine etkisi .....         | 113 |
| Şekil 6.16 | Standart karışıma değişen oranlarda Laponit XLS ilavesinin<br>prizlenme genleşmesine etkisi .....            | 113 |
| Şekil 6.17 | Standart karışıma değişen oranlarda SF ilavesinin<br>prizlenme genleşmesine etkisi .....                     | 114 |
| Şekil 6.18 | Standart karışıma değişen oranlarda sodyum sülfat ilavesinin<br>prizlenme genleşmesine etkisi .....          | 115 |
| Şekil 6.19 | Standart karışıma değişen oranlarda potasyum sülfat ilavesinin<br>prizlenme genleşmesine etkisi .....        | 115 |
| Şekil 6.20 | Standart karışıma değişen oranlarda fondu çimentosu ilavesinin<br>prizlenme genleşmesine etkisi .....        | 116 |
| Şekil 6.21 | Standart karışıma değişen oranlarda Secar71 ilavesinin<br>prizlenme genleşmesine etkisi .....                | 117 |
| Şekil 6.22 | Standart karışıma değişen oranlarda portland çimento ilavesinin<br>prizlenme genleşmesine etkisi .....       | 117 |
| Şekil 6.23 | Çeşitli kompozisyonlardaki karışımların XRD analizi sonuçları .....                                          | 118 |
| Şekil 6.24 | I-serisi XRD analizi sonuçları.....                                                                          | 119 |
| Şekil 6.25 | Standart (D5) karışımın XRD analizi sonucu .....                                                             | 119 |
| Şekil 6.26 | Değişik oranlarda yavaşlatıcı ilaveli standart karışımların<br>XRD analizi sonuçları.....                    | 120 |
| Şekil 6.27 | Farklı oranlarda C <sub>3</sub> A içeren karışımların XRD analizi sonuçları .....                            | 121 |
| Şekil 6.28 | Değişik oranlarda K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilaveli standart karışımların<br>XRD analizi sonuçları..... | 121 |
| Şekil 6.29 | I1 numunesinin SEM görüntüsü .....                                                                           | 122 |
| Şekil 6.30 | F2 numunesinin SEM görüntüsü .....                                                                           | 122 |
| Şekil 6.31 | F3 numunesinin SEM görüntüsü .....                                                                           | 123 |
| Şekil 6.32 | H1 numunesinin SEM görüntüsü.....                                                                            | 123 |
| Şekil 6.33 | %0.25 oranında β-alçı ilave edilen karışımın SEM görüntüsü .....                                             | 124 |
| Şekil 6.34 | %0.5 oranında β-alçı ilave edilen karışımın SEM görüntüsü .....                                              | 124 |
| Şekil 6.35 | %1 oranında β-alçı ilave edilen karışımın SEM görüntüsü .....                                                | 125 |
| Şekil 6.36 | %5 oranında β-alçı ilave edilen karışımın SEM görüntüsü .....                                                | 125 |

|            |                                                                                                             |     |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 6.37 | %0.025 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü .....                             | 126 |
| Şekil 6.38 | %0.05 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü .....                              | 126 |
| Şekil 6.39 | %0.1 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü .....                               | 127 |
| Şekil 6.40 | %0.2 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü .....                               | 127 |
| Şekil 6.41 | %1 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü .....                                 | 128 |
| Şekil 6.42 | %1.5 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü .....                               | 128 |
| Şekil 6.43 | %2 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü .....                                 | 128 |
| Şekil 6.44 | %0.25 oranında $\beta$ -alçı ilaveli numunede EDX analizinin yapıldığı bölgenin SEM görüntüsü .....         | 129 |
| Şekil 6.45 | %5 oranında $\beta$ -alçı ilaveli numunede EDX analizinin yapıldığı bölgenin SEM görüntüsü .....            | 129 |
| Şekil 6.46 | Trikalsiyum alüminat bağlı dereceli hassas döküm kalıplarının prizlenme genleşmeleri .....                  | 132 |
| Şekil 6.47 | Sitrik asit ve $\beta$ -alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin XRD analizi sonucu ..... | 133 |
| Şekil 6.48 | $\beta$ -alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin XRD analizi sonucu .....                | 134 |
| Şekil 6.49 | Sodyum sülfat ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin XRD analizi sonucu .....                | 134 |
| Şekil 6.50 | Potasyum sülfat ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin XRD analizi sonucu .....              | 135 |
| Şekil 6.51 | Sitrik asit ve $\beta$ -alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin SEM görüntüsü .....      | 135 |
| Şekil 6.52 | $\beta$ -alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin SEM görüntüsü .....                     | 136 |
| Şekil 6.53 | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin SEM görüntüsü .....          | 136 |

|            |                                                                                                                        |     |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 6.54 | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin SEM görüntüsü .....               | 137 |
| Şekil 6.55 | Sitrik asit ve β-alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin dilatometre analizi sonucu .....           | 138 |
| Şekil 6.56 | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin dilatometre analizi sonucu .....  | 138 |
| Şekil 6.57 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin dilatometre analizi sonucu ..... | 139 |
| Şekil 6.58 | β-alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin dilatometre analizi sonucu .....                          | 139 |
| Şekil 6.59 | Sitrik asit ve β-alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin DTA-TGA analizi sonucu.....                | 140 |
| Şekil 6.60 | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin DTA-TGA analizi sonucu.....       | 141 |
| Şekil 6.61 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin DTA-TGA analizi sonucu.....      | 142 |
| Şekil 6.62 | β-alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin DTA-TGA analizi sonucu.....                               | 142 |

## ÇİZELGE LİSTESİ

|                                                                                                                                | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1 Çimentodaki inorganik fazlar .....                                                                                 | 12    |
| Çizelge 3.1 CaO-SO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve CaO tiplerin fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimi..... | 48    |
| Çizelge 4.1 Model/parça çekme payları.....                                                                                     | 77    |
| Çizelge 5.1 α ve β-alçının özellikleri .....                                                                                   | 85    |
| Çizelge 5.2 Kuvarsın (SiO <sub>2</sub> ) kimyasal ve fiziksel özellikleri .....                                                | 85    |
| Çizelge 5.3 Genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm<br>kalıp tozlarının kompozisyonları .....                          | 89    |
| Çizelge 5.4 Etial-140 alüminyum alaşımasının kimyasal bileşimi .....                                                           | 98    |
| Çizelge 5.5 Etial-140 alüminyum alaşımasının özellikleri.....                                                                  | 99    |
| Çizelge 6.1 %0.25 oranında β-alçı ilaveli numuneden alınan EDX değerleri .....                                                 | 130   |
| Çizelge 6.2 %5 oranında β-alçı ilaveli numuneden alınan EDX değerleri .....                                                    | 131   |
| Çizelge 6.3 Farklı hassas döküm kalıp malzemeleriyle dökülen alüminyum alaşımlı<br>parçaların boyutsal değişim değerleri ..... | 144   |

## ÖNSÖZ

Doktora tez konumun belirlenmesini sağlayan, deneysel çalışmalarımı büyük bir dikkatle yönlendiren ve tez yazımına sabırla destek veren, değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM'e sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez aşamasında tezimin gelişmesini takip eden, tez konusu ile ilgili görüşleriyle konuya açıklık getiren değerli hocalarımızdan sayın Prof. Dr. İsmail DUMAN'a ve sayın Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU'na gönülden teşekkür ederim. Seramik alanında beni bilgilendiren sayın hocam Prof. Dr. Cemalettin YAMAN'a teşekkür ederim.

Doktora tezimin deneysel çalışmalarını yapmak için laboratuvar imkanlarından yararlanmama izin veren, değerli hocalarımızdan Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Ahmet EKERİM'e, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Orhan ŞAHİN'e ve Doç. Dr. Metin USTA'ya teşekkür ederim.

Tezimin deney aşamasında yardımcı olan, YTÜ çalışanlarından sayın Arş. Gör. Kerem Altuğ GÜLER'e, sayın Şaban CEYLAN'a ve GYTE çalışanlarından sayın Adem ŞEN'e, sayın Ali Rıza AYDEMİR'e ve Ahmet NAZIM'a teşekkür ederim.

Her an sevgi ve şefkatleriyle yanımda olan, her zaman bana güvenen, her konuda desteklerini esirgemeyen, başarılarımla gurur duyup yüreklendiren çok sevdiğim sevgili annem emekli Öğr. Gülsen KUTBAY'a, sevgili babam eski belediye başkanı Tuğrul KUTBAY'a ve sevgili ağabeyim Dz. Plt. Binbaşı Kerim KUTBAY'a gönülden sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZET

Günümüzde seramik şekillendirme/üretim proseslerinde iki tip bağlayıcı kullanılmaktadır. Bunlar organik ve inorganik bağlayıcılardır. Çimento ise refrakter, yapı ve yol dolgu malzemelerinde çok yaygın olarak kullanılan inorganik bir bağlayıcıdır. Bu malzemelerde zamanla oluşan kimyasal reaksiyonlar çeşitli hasarlara yol açabilmektedir. Bu hasarların başında gecikmiş etringit oluşumunun (GEO) neden olduğu çatlamalar yer almaktadır. Etringit çok yüksek oranda kimyasal su ihtiva eden yüksek dereceli bir kalsiyum sülfat alümina hidrat olup topo-kimyasal bir reaksiyonla iç boşluklarda teşekkül ederek büyük bir hacim artışına, yüksek gerilimlerin oluşmasına ve sonuçta yapıların parçalanmasına yol açmaktadır. Gecikmiş etringit oluşum mekanizmasının anlaşılmasını ve böylece hasarların önlenmesi için çok yoğun bilimsel araştırmalar yapılmıştır.

Öte yandan dökümle parça üretiminde karşılaşılan en önemli güçlüklerden biri parçalarda istenilen boyutsal hassasiyetin sağlanamamasıdır. Bunun ana nedeni çoğu metal ve alaşımın katılaşma sürecinde büzülme sergilemesidir. Çoğu zaman modellere büzülme payları ilavesi yapılarak bu güçlük aşılabilmektedir. Ancak protez üretimi ve parçaların doğrudan model olarak kullanıldığı durumlarda büzülme paylarının boyutlara ilave edilmesi olanaksızdır. Bu tür uygulamalarda metal ve alaşımların katılaşma büzülmesi termal ve prizlenme genleşmesiyle karşılanmaktadır. Termal genleşme uzun yıllardan beri kullanılan bir yöntemdir ve özellikle kristobalit ve kuvars gibi dönüşüm ile genleşme gösteren minerallerin kalıp üretiminde kullanılması ile gerçekleştirilmektedir. Prizlenme genleşmesi ise son yıllarda üzerinde durulan bir konudur ve özellikle ağız içi protez parçaları ve dökümünde kullanılan kalıplarda bu konuda bir hayli ilerleme sağlanmıştır.

Bu çalışmada prizlenme genleşmesi ile katılaşma büzülmesini karşılayarak istenilen boyutsal hassasiyette parça dökümünde kullanılmak üzere genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm tozu üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla üç adımdan oluşan bir deneysel program izlenmiştir. İlk aşamada yüksek hacimli hidrat oluşumunda büyük rol oynayan trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) üretimi gerçekleştirilmiştir. Kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ ) ve alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) 3:1 oranında karıştırılarak 1200-1300°C'de kalsinasyon ve yaklaşık 1350°C'de klinker işlemine tabi tutulmuştur. İkinci adımda üretilen trikalsiyum alüminat, alçı, kuvars ve çeşitli katkı malzemelerinin ilavesi ile harmanlanarak genleşen tip hassas kalıp tozu üretimi gerçekleştirilmiştir. Tezin son bölümünde ise farklı prizlenme genleşmesine sahip tozlardan hazırlanan dereceli hassas döküm kalıbına Etal-140 alüminyum alaşımı dökülerek, parçalardaki boyutsal değişiklikler belirlenmiştir.

Sonuç olarak, istenen boyutlarda parça üretiminde kullanılmak üzere genleşen tip inorganik bağlayıcılı bir hassas döküm kalıbı tozu üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Genleşen çimentolar, genleşen karışımlar, hassas döküm, dökümde boyutsal hassasiyet, prizlenme genleşmesi, etringit.

## ABSTRACT

Today, in ceramic forming processes two types of binders are used. These are organic and inorganic binders. Cement is an inorganic type binder and is used widely in ceramics, refractories, concrete productions and road filling operations. Several chemical reactions occurring in time in these materials could cause various damages. The most prominent among these is the delayed ettringite formation (DEF) which can result in huge volumetric expansion and thus cracking. Ettringite containing a very high percentage of chemical water is a calcium aluminate sulfo hydrate compound and forms by a topo-chemical reaction in internal voids perpendicular to void surface and cause a large increases in apparent volume and generates huge stresses which finally lead to cracking of these materials. In order to prevent defects associated with the DEF, a great deal of research have been done on the mechanism of ettringite formation in recent years.

On the other hand, in casting industry one of the most difficult task is the production of parts with sufficient dimensional accuracy. Most metals and their alloys exhibit shrinkage during the course of solidification and further cooling period to room temperature. This phenomena results in a size reduction of parts produced by casting processes. Generally, shrinkage allowances are given to models, but in some cases such as dental and body implants the only way to meet the solidification shrinkage is the usage of the thermal and setting expansion techniques. Mechanism of thermal expansion has long been used in the foundry industry by using minerals such as quartz and cristoballite which show inversion and volumetric expansion at elevated temperatures whereas usage of setting expansion is a rather new phenomenon and is nowadays widely practiced by dental and body implant producers and jewellery industry.

In the present work, an attempt has been made to produce a special type of cement bonded investment powder which expands significantly on setting to meet the thermal shrinkage of metals and alloys taking place in the course of solidification.

Experiments were carried out in three stages; in the first step, tricalcium aluminate ( $C_3A$ ) was produced. This compound plays a great role in the formation of high volume hydrates during the setting process.  $CaCO_3$  and  $Al_2O_3$  was mixed homogeneously (the weight ratio is 3:1) and then subjected to calcination ( $1200-1300^\circ C$ ) and to clinkering operation at high temperatures ( $1350^\circ C$ ) for five hours. In the second stage, an expansive type mixture was produced by mixing  $C_3A$ , quartz and plaster of paris. Small amounts of various control additives, such as wetting agents, accelerators, inhibitors and antisetling agents were also used to impart various properties. In the final stage of investigation, a number of investment casting molds were produced from various investment powders with vastly different setting properties. An Al-Si type Etial-140 alloy was melted and then poured into these molds and dimensional changes were determined for each casting.

In conclusion, it is believed that a new and expansive type cement bonded investment powder which can be used successfully in producing cast parts with great dimensional accuracy was developed.

**Keywords:** Expansive cements, expansive mixtures, investment casting, dimensional accuracy of castings, setting expansion, ettringite.

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Genel Bilgiler

Bağlayıcılar, tozların istenen şekilde paketlenmesi, birbirine yapışması, şekillendirme kolaylığı, ham mukavemet ve sinterlenmenin başlangıcına kadar şeklini koruyabilmesini sağlamaktadır (Shanefield, 1996). Bağlayıcılar, kum içinde kil gibi doğal olarak bulunan veya sonradan katılan, kum tanelerinin birbirine tutunmasını sağlayarak kalıp malzemesine de dayanım kazandıran malzemelerdir (Uzman, 1990). Bağlayıcı seçiminde; suda çözünbilme, cam geçiş sıcaklığı, nemin etkisi, organik bağlayıcıların polimerizasyon derecesi gibi özelliklerin değerlendirilmesi gerekir (Satapaty, 1997).

Bağlayıcı oranı, şekillendirme yöntemine bağlı olarak tayin edilmesi gerekir. Presleme için genellikle düşük oranlarda bağlayıcı kullanmak yeterliyken, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, asıltı ve şerit döküm gibi şekillendirme yöntemlerinde daha yüksek oranlarda bağlayıcı kullanmak gerekmektedir (Tang vd., 1996). Seramik bağlayıcıların en önemli verimlilik parametrelerinden biri ham mukavemet, diğeri ise ham yoğunluktur. Genellikle ham yoğunluk bağlayıcı ilavesi ile azalmaktadır. Bu nedenle; seramik yöntemlerinde kullanılan iyi bir bağlayıcı, düşük kullanım oranında, yüksek ham mukavemeti ve ham yoğunluğu sağlaması gerekir (Wu vd., 1996).

Seramik şekillendirme yöntemlerinde bağlayıcılar, aşağıdaki temel fonksiyonları yerine getirmek üzere kullanılırlar (Reed, 1995):

- **Islatma Elemanı Olarak:** Bağlayıcı, toz yüzeyine tutunarak toz tanelerinin ıslanmasını sağlar.
- **Kıvamlaştırıcı Olarak:** Bağlayıcı, seramik şekillendirme yöntemlerinin görünür viskozitesini artırır.
- **Süspansiyona Yardımcı Olarak:** Bağlayıcılar, toz tanelerinin süspansiyon veya seramik çamurunda çökmesini azaltabilirler.
- **Reolojiye Yardımcı Olarak:** Bağlayıcı, seramik çamurunun akma özelliklerini kontrol edebilecek tür ve konsantrasyonda seçilebilir.

- **Bünye Plastikleştirici Olarak:** Bağlayıcı, tozun preslenmesinde, kalıplanmasında veya şekillenmesinde gevrek toz taneleri içeren yapılar için plastik deformasyon kabiliyetini artırabilir.
- **Sıvı Tutma Ajanı Olarak:** Genellikle bu tür bağlayıcılar, yapıdaki sıvının kaybını engeller.
- **Ham Yoğunluğa Yardımcı Olarak:** Bağlayıcı belirli miktarda akma sağlayabilmesi için gerekli sıvı miktarını değiştirebilir.
- **Bağlayıcı Olarak:** Bağlayıcılar, sinterleme öncesi tozların birbirine yapışmasını sağlayarak seramik bünyeye ham mukavemet kazandırmak amacıyla kullanılırlar.

Eskiden seramik imal edilirken bağlayıcı olarak kolloidal kil mineralleri ve bazen hayvan gübresi kullanılırdı. Günümüzde kullanılan koloidal killer ise, ince kaolen, topak kil ve bentonittir. Killer, tutarlı davranışlar eldesi amacıyla kullanılan kolloidal toz tipi bağlayıcılardır. Mikro kristalin selüloz ise, organik bir kolloidal toz bağlayıcıdır. Mikro kristalin selüloz, yüksek saflıktaki selüloz hamurundan üretilir ve mikron altı gözeneklerin bulunduğu durumlarda kullanılabilir.

Moleküler bağlayıcılar, doğal veya sentetik madde içerebilen geniş bir kompozisyon aralığına sahiptir. Saflaştırılmış doğal malzemeler, killerden daha pahalıdır. Fakat saflaştırılmış ve sentetik organik polimerlerden daha ucuzdur. Çoğu organik bağlayıcılar, moleküler boyut dağılımlarına göre temin edilirler ve reolojik davranış esnekliği sağlarlar. Oksitlenme şartlarında ayrıışan sentetik organik bağlayıcıların ilk kısmında nispeten küçük inorganik empüritelere oluşur. İnorganik moleküler bağlayıcılar, kullanılan toz bileşikleriyle uyumluluk gösterdiği zaman pişirme sırasında bünyede olduğu gibi kalırlar ya da bünyedeki diğer toz bileşikleriyle reaksiyona girerler.

Genel olarak iki çeşit bağlayıcı vardır. Bunlar: organik bağlayıcılar ve inorganik bağlayıcılardır. Organik bağlayıcılar seramik bünyede kalmadan uçarlar ya da yanarlar. Suda çözünmediklerinden sıvı yöntemler için uygun değildirler. İnorganik bağlayıcılar seramik bünyede kalırlar. Suda çözündüklerinden sıvı yöntemler için uygundur (Reed, 1995).

İnorganik bağlayıcıların, günümüzde en yaygın olarak kullanılanları çimentolardır (Yalçın ve Gürü, 2002). Çimento; çimento klinkerlerinin, jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve istenilirse %10'a kadar

herhangi bir doğal veya yapay puzolanik madde ile birlikte öğütülmesi sonucu elde edilen bir hidrolik bağlayıcıdır.

Çimento klinkeri; kireç taşı, silisli kum ve kilin belli oranda karıştırılıp öğütülerek en az sinterlenmeye kadar pişirilmesiyle elde edilen bir üründür. Puzolanik maddeler ise; tek başına hidrolik bağlayıcı olmayan ancak ince olarak öğütüldüklerinde nemli ortamlarda ve normal sıcaklıkta kalsiyum hidroksitle reaksiyona girerek bağlayıcı özellikte bileşikler oluşturan doğal veya yapay maddelerdir (DPT, 2001).

Ülkemizde ve bütün dünyada kullanılan portland çimentoları her çeşit beton ve harç yapımı için uygundur. Kimyasal bileşimi belirli sınırlarda tutulan portland çimentolarının ham madde bileşiminde meydana gelen değişiklikler elde edilen çimentonun fiziksel özelliklerini de değiştirir. Böylece portland çimentosu çeşitlenebilir. Klinker içine değişik puzolanlar ilave edilip portland çimentosu daha da çeşitlenerek fiziksel ve mekanik özellikleri değişik özel çimento tipleri elde edilebilir.

Portland çimentolarının yaklaşık %90'nı kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ), kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve hematitten ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oluşur. Ayrıca; magnezyum oksit ( $\text{MgO}$ ), sülfür trioksit ( $\text{SO}_3$ ) ve alkali oksitler de bulunabilir. Çimentoyu oluşturan temel bileşenler, yüksek sıcaklıkta klinker bileşiklerini ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ) oluşturlar (Sanıgök, 1997; Yalçın ve Gürü, 2002). Hammadde karışımı içinde değişik stokiometrik oranlarda bulunan oksitlerin birbirini etkilemeleri ve bunların dışında yabancı maddelerin de bulunması, klinker bileşenlerinin ideal ve teorik durumlardan farklı bir şekilde oluşmasına yol açabilir. Optik mikroskop, X-Işınları difraksiyonu, elektron mikroskobu ile yapılmış incelemelerle klinker iç yapısı ortaya çıkarılmıştır (Yalçın ve Gürü, 2002). Son yıllarda yapılan çalışmalar ile portland çimentoları klinkerinde beş ayrı klinker fazının olduğunu göstermiştir. Silisin kireç ile birleşmesi sonucunda monokalsiyum silikat ( $\text{CS}$ ), trikalsiyum disilikat ( $\text{C}_3\text{S}_2$ ), dikalsiyum silikat ( $\text{C}_2\text{S}$ ), trikalsiyum silikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ) kalsiyum silikatları oluşur. Trikalsiyum silikatın ( $\text{C}_3\text{S}$ ) en önemli özelliği hızlı priz yapmasıdır. Alüminanın kireçle birleşmesi sonucunda trikalsiyum pentaalüminat ( $\text{C}_3\text{A}_5$ ), monokalsiyum alüminat ( $\text{CA}$ ), pentakalsiyum alüminat ( $\text{C}_5\text{A}_3$ ) ve trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) oluşur. Trikalsiyum pentaalüminat ( $\text{C}_3\text{A}_5$ ), priz yapma özelliği vardır ve prizleme sırasında meydana gelen hidrasyon ürünü yavaş bir şekilde dayanım kazanır. Monokalsiyum alüminat ( $\text{CA}$ ), çok hızlı priz yapma özelliğine sahiptir ve kısa zamanda yüksek bir dayanım kazanır. Pentakalsiyum alüminat ( $\text{C}_5\text{A}_3$ ), priz yapma özelliği

bulunmaktadır. Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ), çimentoda yalancı priz oluşturur. Üç bileşenli klinker tetra kalsiyum alümina ferrittir ( $C_4AF$ ). Bu bileşiğin hidratasyonu trikalsiyum alüminatinkine benzer şekildedir, fakat priz yapma özelliği daha yavaştır (Şensöz ve Yalçın, 2000).

Ülkemizde çeşitli tiplerde portland çimentosu üretilmektedir. Bunlar 28 günlük standart basınç dayanımları dikkate alınarak sınıflandırılmıştır. ASTM standartlarında portland çimentoları kimyasal bileşenleri ve mineralojik özellikleri dikkate alınarak sınıflandırılmıştır. Değişik tip portland çimentoları ile aynı koşullarda ve aynı dozajda hazırlanmış olan betonların basınç dayanımlarının zamana göre değişimi ve son dayanımları birbirinden oldukça farklıdır. Bu durum katılaşma hızlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Günümüzde portland çimentoların dayanımı, trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ) yüzdesinin ve çimento inceliğinin artmasıyla artış göstermiştir. Baraj inşaatları gibi büyük kütle betonlarda açığa çıkan ısı kısa sürede dışarıya atılmadığı için beton içinde sıcaklığın anormal yükselmesine neden olur. Bunu önleyen uygun çimentonun kullanılması gerekmektedir. Bu gibi problemleri azaltmak için çeşitli çimentolar üretilmiştir. Arz-talep ölçüsünde kullanım alanına ve içeriğine göre sınıflandırılan çimentolar geliştirilmiştir (Şensöz ve Yalçın, 2000).

Mesela; beton, kuruma nedeniyle büzülme ve daha küçük değerlerdeki basma gerilimi ile çekme gerilimini karşılaması gibi doğal iki özelliği içinde barındırır. Bu doğal özelliklerden dolayı çatlak oluşumu söz konusudur. Bir başka çatlak nedeni de kalsiyum ve silikaca zengin minerallerin çimento ile reaksiyona girerek, alkali agrega reaksiyonu olarak bilinen şişen kristallerin teşekkülüdür. Bu çatlaklar; yapıdaki görünümün bozulmasına, yağışlı havalarda suyun sızmasına ve betonarme yapılarda su girişi ile çelik parçaların korozyonunun hızlanmasına neden olur. Beton yapısında oluşacak bu kusurları gidermek için genleşen çimentoların geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Genleşen çimentolarda; hidratasyon kimyası ve etringitlerin oluşması için bileşim seçimi önem arz etmektedir. Genleşme parametresi beton için önemlidir ve etringit oluşumu ile aşırı genleşen çimento betonun kırılmasına neden olur. Bu yüzden çimentolarda hacim sabitliği istenir. Bunu kazandırabilmek için, Lossier tarafından 1936 yıllarında büzülme-dengeleme betonu veya kimyasal ön gerilme betonu olarak genleşen çimento betonu üretme çalışmaları yapmıştır. Daha sonra Lafuma ve Klevin genleşen çimentonun temel yapısını oluşturacak çalışmalar yapmışlardır. ACI standartları; K, M ve S tipi olmak üzere üç çeşit genleşen çimento tanımlamaktadır. Nagataki ve Gomi (1998) araştırmalarında; genleşen çimento betonunun tipik özellikleri ve kimyasal ön

gerilme ile genleşme mekanizmasını çalışarak, uygun genleşen karışımları ortaya koyan temelleri oluşturmuşlardır.

## 1.2 Doktora Tezinin Amacı ve İçeriği

Günümüzde; beton, refrakter, seramik, yapı ve yol dolgu malzemelerinde meydana gelen hasarın ana nedeni kimyasal bozunmalardır. Bu malzemelerde mikro yapıyı değiştirerek, streslere neden olan ve dayanımı olumsuz yönde etkileyen kimyasal bozulmayı belirleyerek durdurmak veya yararlı mekanizma olarak kullanmak amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Mevcut doktora çalışmasında; literatürde yer alan daha önceki çalışmalardan faydalanılarak, genleşmeye yardımcı olan ve bağlayıcılık özelliği bulunan fazın üretiminin sağlanması ve bu fazı kullanarak genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp malzemesini geliştirerek, daha yüksek boyutsal hassasiyette döküm parçası üretiminde kullanılma olanakları araştırılmıştır.

Bu tezdeki çalışmalar genel olarak üç ana kısma ayrılabilir; İlk kısımda; literatür araştırmasıyla çimento klinker bileşimleri ve klinker bileşiklerinin su ile reaksiyona girerek oluşturduğu hidrat fazlarının genleşmeye etkisi incelenmiş ve etringit oluşumuna yardımcı olan ana bileşikler belirlenmiştir. Genleşmeye yardımcı olan ve bağlayıcılık özelliği bulunan trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) fazı, kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ ) ve alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) tozları ağırlıkça 3:1 oranında karıştırılmış, 1200-1300°C’de kalsine edilip yaklaşık 1350°C sıcaklıkta pişirilerek üretilmiştir. Üretilen trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozunun bünyesindeki minerolojik fazlar XRD ile tanımlanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılmak üzere trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozu değirmende öğütülmüş ve ASTM 140 eleğinde kalan ortalama 127.014 µm tane boyutundaki kısmı kullanılmıştır.

İkinci kısımda; genleşen karışımların özellikleri, genleşme mekanizması, sülfat atağı, sülfat atağına neden olan faktörler, etringitin oluşumu, yapısı ve morfolojisi konuları incelenmiştir. Bu bilgilerin ışığında genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp malzemesi üretmek için trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) ve kuvars ( $SiO_2$ ) içeren karışımlar hazırlanmıştır. Başta alçı ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) olmak üzere çeşitli katkı malzemelerinin bu karışımın genleşme özelliklerine etkisi incelenmiş ve prizlemeden sonraki oluşan lineer boyut değişimi takip edilmiştir. Mikro yapıda mevcut bulunan nihai hidratasyon ürünlerinin ve yüksek hacimli hidratın (etringitin) çeşitli karakterizasyon metotları ile belirlenmesi sağlanmıştır.

Üçüncü kısımda;  $\beta$ -alçı ( $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>.½H<sub>2</sub>O), sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), potasyum sülfat (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ilaveli ve sitrik asit katkılı trikalsiyum alüminat (C<sub>3</sub>A) bağlı genleşen tip hassas döküm tozları ile kalıplar hazırlanarak prizlenme genleşmesi, mikro yapıdaki kristal fazların incelenmesi, dereceli hassas döküm kalıplarının pişirilme sürecinde ağırlık kaybının izlenmesi, bu kalıplara dökülecek üretilen parçalardaki lineer boyut değişimi gibi konular çalışılmıştır.

Sonuç olarak; üretimi yapılan trikalsiyum alüminat (C<sub>3</sub>A) tozu kullanılarak genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp tozu üretilmiş ve bu tozlardan yapılan kalıplarda istenilen boyutsal hassasiyette parça dökülebileceği deneysel olarak kanıtlanmıştır.

## 2. İNORGANİK BAĞLAYICILAR

### 2.1 Giriş

İnorganik bağlayıcılar, şekillendirilen bünyeye ham mukavemet kazandırarak seramik bünyede kalan ve toz tanelerinin birbirine tutunmasını sağlayarak oluşturduğu bünyeye dayanım kazandıran, suda çözündüklerinden dolayı da sıvı yöntemler ile kullanılabilen malzemelerdir.

İnorganik bağlayıcı çeşitleri: Kolloidal toz tipi olarak bilinen; kaolen, topak kil, bentonit, moleküler tip olarak bilinen; çözülebilir silikatlar, organik silikatlar, çözülebilir fosfatlar, çözülebilir alüminatlar ve hidrolik tip olarak bilinen; alçı ve çimentodur (Reed, 1995).

Günümüzde refrakter, yapı malzemeleri ve döküm için kalıp malzemelerinde en yaygın olarak kullanılan inorganik bağlayıcılar killer, silikatlar, alçı ve çimentolardır. Bunlar arasında en çok tercih edilen bentonit olup diğerleri montmorillonit, kaolin, halloysit ve illit gibi killerdir. Killerin bağlayıcı etkisi içerdiği su miktarına bağlı olarak değişir (Uzman, 1990).

### 2.2 İnorganik Bağlayıcı Çeşitleri

İnorganik bağlayıcılar: a) Kolloidal toz, b) Moleküler ve c) Hidrolik tip olmak üzere üç ana başlık altında ele alınmıştır.

#### 2.2.1 Kolloidal Toz Tipi İnorganik Bağlayıcılar

Bu tip inorganik bağlayıcılar; kaolen, topak kili, bentonittir. Günümüzde bu bağlayıcılar, çeşitli geleneksel seramik yöntemlerde yaygın olarak kullanılırlar. Bunlar seramik bünyede tutarlı davranışlar üretmek için karakterize edilen kolloidal toz tipi bağlayıcılardır (Reed, 1995).

Killer, bünyede yeterli nemin sağlanmasıyla toz tanelerini bir araya getirip bağlanması için yüzey gerilimine sahip bağlayıcılardır. Yüksek mukavemet, yüksek yüzey alanı için çok ince killer kullanılır (Shanefield, 1996). Killer; kil tanelerinin adsorbe olmasıyla kalınlaşarak topaklanabilir ya da seramik taneleri arasında köprüler kurabilir. Kolloidal kil taneleri kenar

yüzeyleri pozitif yüklü iken, düz yüzeyleri negatif yüklüdür. Bu nedenle kil tanelerinde kenar-yüzey çekimi nedeniyle aglomerasyon oluşur. Kaolen yüzeyin devamlı negatif olmasından dolayı, uygun elektrolitlerle deflokulasyon sağlanabilir. Defloküle olmuş süspansiyonlarda çift tabaka teorisi nedeniyle oluşan aglomeralarda yüksek derecede tane yönlenmesi söz konusudur. Düşük oranda alkali içeren ince killer ve montmorillonit içerikli killer daha güçlü bir flokulan ve bağlayıcıdır. Montmorillonit çok büyük yüzey alanına sahip kolloidal mineraldir. Montmorillonit içeren killer topaklanma eğilimi gösterirler ve değişen elektrolit miktarı için akıcılık davranışı daha az etkilidir.

Topak kili; hem kil minerali, hem de doğal organik malzemeler içerir (Reed, 1995). Dağıtıcı ve bağlayıcı olabilen bu kil, yaklaşık %1 oranında doğal olarak bulunan hümik asit içerir. Birçok geleneksel seramik kompozisyonuna bu bağlayıcı özelliğinden yararlanılarak kuru mukavemet sağlaması için yaklaşık %10 oranında topak kili eklenir (Shanefield, 1996).

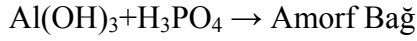
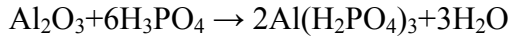
Bentonit, yüksek oranda montmorillonit minerali içeren kilimsi bir malzeme, güçlü bir flokulan ve bağlayıcıdır (Reed, 1995). Bağlayıcı özelliği yüksek, ateşe dayanıklılığı fazla, pişme rengi beyaz olan alkali bentonitler seramik bentoniti olarak kullanılırlar. Bentonitler, plastisiteyi ve kuru mukavemeti artırır. Bu özelliklere sahip bentonitlerin seramik sanayisinde kullanılabilmesi için kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), magnezyum oksit ( $\text{MgO}$ ) yüzdesinin bilinmesi ve çamur veriminin tespiti gerekir. Bentonitler tiksotropik özellik gösterirler (Kibici, 2002).

### **2.2.2 Moleküler Tip İnorganik Bağlayıcılar**

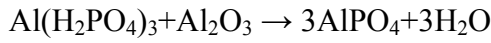
İnorganik bağlayıcı, seramik çamura ilave edilmeden önce çözündürülebilir, solüsyon olarak çamura eklenebilir veya hammaddelerle birlikte yaş karıştırılarak çözündürülebilirler. Moleküller arasındaki bağlanma derecesine göre bağlayıcı taneleri çözünür. Polar yan gruplu bağlayıcılar su moleküllerini kendisine çekmekte ve su molekülleri bağlayıcı tanesi içine girerek moleküler hidrasyonu sağlamaktadır. Çözünme işlemi, yoğunluğun düşük olduğu durumlarda daha hızlıdır. Yaygın olarak kullanım şekli, düşük sıcaklıkta sıvı içerisinde bağlayıcı taneleri ıslatıp dağıtmak, daha sonra sıcaklığı artırarak hızlı çözünme sağlamaktır. Çözünme işlemini geliştirmek için bazı bağlayıcılar yüzey işlemine tabi tutulurlar. İnorganik moleküler bağlayıcılar, genellikle bir prosesin içine sulu solüsyon veya kolloidal jel olarak ilave edilmektedir. İnorganik moleküler bağlayıcılar, seramik bünyedeki tanelerde çözünmesi

moleküller arasında birbirine bağlanmanın tesirine bağlıdır. Polar olmayan yan gruplara sahip moleküler bağlayıcılar polar olmayan çözücülerde ergir. İnorganik moleküler bağlayıcılar, inorganik bileşikler içeren tozlarla uyumlu olduğunda pişirme sırasında bünyede kalırlar veya diğer inorganik bileşiklerle reaksiyona girerler.

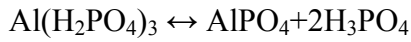
Refrakter ve yapı endüstrisinde kullanılan inorganik moleküler bağlayıcıların en önemlileri; çözülebilir alkali fosfatlardır. Bunlardan monoalüminyum fosfat ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ), asidik sulu solüsyon veya ortofosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ile alüminanın reaksiyona girmesiyle meydana gelir. Ortofosforik asit ile hidrate olmuş alüminanın ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) reaksiyonu egzotermiktir ve monoalüminyum fosfat ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ) veya amorf bağ oluşturmaktadır.:



Bağın ısıtılmasıyla, suyun uçması ve metafosfatın ( $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ) oluşumu gerçekleşir. Ancak alümina ile reaksiyona girdiğinde elde edilebilirliği daha yüksek olan  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  oranı ile fosfat üretilir.:

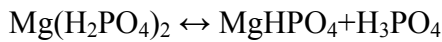


Monoalüminyum fosfat bağı ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ),  $\text{AlPO}_4$  ve  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  ile dengeli olan asit solüsyonunda oluşur.:



Isı verildiğinde, reaksiyona giren veya serbest  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tüketen temelli reaksiyonlar ve alüminyum fosfat fazları, çapraz-zincir halkalı polimer yapıyı hızlandırarak çökeltirler.

Monomagnezyum fosfat ( $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) bağ reaksiyonları;



Temel ürünler ile reaksiyonlar polimer yapıyı hızlandırarak çökeltirler.

Fosfat bağları, jelleşme ve reaksiyon ile bağ oluştururlar. Fosforik asit veya alüminat solüsyonunun viskozitesi, ısıtma ile azalır. Fakat, jelleşme nedeniyle tane yüzeyinde bağın çok azının göçü kuruma meydana getirir. Reaksiyon 250-300°C arasındaki düşük sıcaklıkta olursa fosfat bağları şekillenebilir. Fakat, 500°C üzerindeki sıcaklıklarda, kararlı alüminyum fosfat fazının oluşumu ve tamamen suyun uzaklaştırılması gerçekleşmiş olur (Reed, 1995). Fosfat bağlayıcılar suda çözündüğü için ısıtma esnasında suyla birlikte bir miktar fosfat yüzeye doğru gelir ve yüzeyde fosfat konsantrasyonunun artmasına neden olur. Bu bağ göçü fazla olduğu zaman seramik bünyede mukavemet yüzeyden içeri doğru değişir. Bu olay seramik bünye pişirilirken kabuklanma yapabilir. Bu yüzden pişirim işlemi yavaş yapılmalıdır. Nemin azlığı ve jelleşmenin hızlı olması bağ gücünü azaltan etmenlerdir.

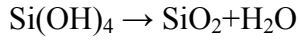
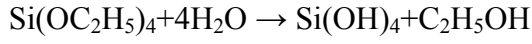
Fosfat bağlarının ilk kullanım alanlarından biri dişçiliktir. Özellikle dişçilik sektöründe kullanılan monomagnezyum fosfat, monoamonyum fosfat gibi fosfat bağlayıcılar ile bağlanma işlemi herhangi bir organik bağlayıcıya gerek kalmadan gerçekleşir. Temel itibari ile magnezyum oksit (MgO) ve asit içeriklidirler. Oda sıcaklığında fosforik asit ve çinko oksidin reaksiyonu diş çimentosu olarak kullanılmıştır (Yaman, 1996, 1997).

Silikat-fosforik asit bağlarıyla ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. Silikat bileşimleri ile fosforik asit solüsyonunun reaksiyonu, 250°C üzerindeki sıcaklıklarda metafosfat gibi silisik fosfat ( $\text{SiO}(\text{PO}_3)_2$ ) olarak şekillenen jel yapıyı üretirler. Diş seramikleri için patentli çimento, poliakrilik asit, polikarboksilik asit ve çinko oksit kullanılarak hazırlanmıştır. Metal oksitlerin fosforik asitle sıcakta veya soğukta sertleşen bağlar yaparlar ve metal ile fosfatlar kuvvetli bağlar oluştururlar. Poliakrilik asit ( $\text{CH}_2\text{CHCOOH}$ ), suda çözünür. Fakat, çözünmeyen kuvvetli bağı çinko oksitle reaksiyona girer. Prizlenme, çinko iyonları ile karboksil ( $-\text{COOH}$ ) yan gruplarının çapraz-zincir bağları ile meydana gelir (Reed, 1995; Yaman, 1996).

Karboksil ( $-\text{COOH}$ ) çapraz-zincir bağları olmayan gruplar, kimyasal tutunma (kemisorpsiyon) veya kıskaçlama ile dişin yüzeyi gibi oksit bir yüzeye bağlanabilir. Asidin polimerizasyon derecesine bağlı olarak bağın özelliklerini; çinko oksidin tane boyutu, diğer iyonların mevcudiyeti ve çinko oksit de magnezyum veya kalsiyum gibi ikinci katı fazın eklenmesi etkiler (Reed, 1995).

Çözünebilir silikatlar, sodyum silikat gibi alkali silikatlardır. Mükemmel akışkanlaştırıcı etki gösterirler. Ergime sıcaklıkları son derece düşüktür. Suda kolayca çözünürler. Aşındırıcı, temizleyici ve koruyucu olarak kullanılabilen inorganik moleküler bağlayıcılardır.

Refrakter malzemelerde en yaygın olarak kullanılan inorganik moleküler bağlayıcı etil silikatlardır. Etilsilikatlar suda doğrudan çözünmediğinden etil alkol solüsyonunda çözüldürülerek kullanılırlar. Sıcaklıkla birlikte bağlayıcı olan jel silika kristobalit haline döner.:



Tetraetil ortosilikatın bağlayıcı olarak hidrolize edilmesi sonucu silisik asit ve etil alkol elde edilir ve silisik asit suyunu kaybederek silikanın amorf şekline dönüşür.

Etilsilikat bağlayıcı, modeli ısılatması, uygun bir viskozitede olması, yüksek sıcaklıklara dayanıklılık göstermesi ve korozyon şartlara direnç göstermesi nedeniyle seramik bünyede tercih edilir. Havadaki mevcut bulunan nem, silikat çözeltisi ile etkileşmekte ve hidroliz tepkimesine yol açmaktadır. Suyun az kullanımı etilsilikatın hidroliz tepkimesini tamamlamada yeterli gelmekte ve esterin bir kısmı yoğun reçinemsî bir maddeye dönüşerek buharlaşmadan sonra silika filmi içinde esneklik sağlamaktadır (Sarıdikmen ve Kuşkonmaz, 2000; Yaman, 2002).

### 2.2.3 Hidrolik Tip İnorganik Bağlayıcılar

Bir hidrolik inorganik bağlayıcı olan çimento, mühendislikte kullanılan en önemli yapı malzemelerinden biridir (Yalçın ve Gürü, 2002). Çimento; üretim sırasında demir oksit, alümina, silika ve kalsiyum oksidin bileşikleriyle fırında klinkerler şeklinde ön tepkimeye girerler. Suyu karıştırıldığında, bu klinker bileşikleri, hacimde küçük oranda değişim ile hava veya su altında katılaşır. Volkanik kül veya katmanları gibi doğal hidrate malzemeleri içeren çimentolarda vardır (Reed, 1995). İlk önce portland çimentoları üretilmiştir. Daha sonra, tras, yüksek fırın cürufu, uçucu kül gibi puzolanik özellikte maddeler de klinkere katılarak farklı özellikler taşıyan çimento tipleri de üreilmeye başlanmıştır (Yalçın ve Gürü, 2002).

Çimentolarda başlıca inorganik fazlar Çizelge 2.1’de listelenmiştir. Pasta veya çamur üretmek için çimento tozları su ile karıştırılır. Çimento tozları suda çözünürken çimento prizlenir, toz yüzeylerinde suyla reaksiyon meydana getirir. Bu reaksiyonlar, jel gibi hidrat çökelme fazları biçimlenerek oluşur. Bu oluşan hidratasyon reaksiyonu egzotermiktir ve hidroksit gibi kimyasal olarak bağlı katı-su ürünleri de üretilmiş olur (Reed, 1995).

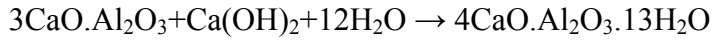
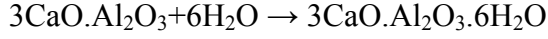
Çizelge 2.1 Çimentolardaki inorganik fazlar (Reed, 1995)

| <b>Portland Çimentolarının İnorganik Fazları</b> | <b>Oksit Formülü</b> |
|--------------------------------------------------|----------------------|
| Trikalsiyum Silikat ( $C_3S$ )                   | $3CaO.SiO_2$         |
| Dikalsiyum Silikat ( $C_2S$ )                    | $2CaO.SiO_2$         |
| Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ )                  | $3CaO.Al_2O_3$       |
| Tetrakalsiyum Alümina Ferrit ( $C_4AF$ )         | $4CaO.Al_2O_3.FeO_3$ |
| Jipsit                                           | $CaSO_4.2H_2O$       |
| Magnezyum Oksit                                  | $MgO$                |
| Kalsiyum Oksit                                   | $CaO$                |
| Sodyum Oksit, Potasyum Oksit                     | $Na_2O, K_2O$        |
| <b>Alüminalı Çimentoların İnorganik Fazları</b>  | <b>Oksit Formülü</b> |
| Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ )                  | $3CaO.Al_2O_3$       |
| Monokalsiyum Alüminat ( $CA$ )                   | $CaO.Al_2O_3$        |
| Mayenit ( $C_{12}A_7$ )                          | $12CaO.7Al_2O_3$     |
| Kalsiyum Dialüminat ( $CA_2$ )                   | $CaO.2Al_2O_3$       |

İlk defa Aspdin tarafından killi bir kireç taşının kalsinasyonu ile yapılan yapay çimento olan portland çimentosu en çok kullanılan çimento tipidir. Doğal çimento, kil ve kireçtaşı veya benzeri maddelerin karışımından elde edilen harmanın pişirilmesiyle sert klinker üretilir. Kalker ( $CaCO_3$ , kireçtaşı), kil veya kalkerli kil (marn) karışımları sinterleşinceye kadar pişirilirse ( $1400-1600^{\circ}C$ ) portland çimentosu, klinker denilen sert bir kütle olarak elde edilir ve sonra öğütülür. Prizlenme (sertleşme) süresini düzenlemek için az miktarda (%3-5) jipsit ( $CaSO_4.2H_2O$ ) ilave edilir. Portland çimentosu, yapımında kullanılan doğal maddeler kalsiyum (Ca), silisyum (Si), alüminyum (Al), demir (Fe) ve magnezyum (Mg) kimyasal maddelerinin bir karışımıdır. Bu maddeler; kalsiyum silikatlar, kalsiyum alüminatlar, kalsiyum alüminoferritler ve daha az miktarlarda sodyum ve potasyumlu sülfatlar veya

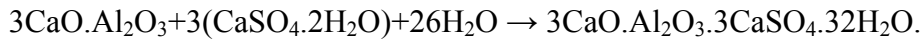
oksitler şeklinde kimyasal bileşimler halinde bulunurlar. Genellikle bir çimento yaklaşık %75 kalsiyum silikatlar, %5-10 kalsiyum alüminatlar, %5 kalsiyum sülfat, %1 veya daha az sodyum ve potasyum oksitler, %2-4 magnezyum oksit ve %5-10 kalsiyum alümina demir bileşiklerinden oluşur. Klinker maddeleri; dikalsiyum silikat, trikalsiyum silikat, trikalsiyum alüminat, tetrakalsiyum alüminoferrit ve serbest halde magnezyum oksitten oluşurlar (Sanıgök, 1997).

Portland çimentoları, çoklu faz sistemlerini ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ) içerir ve prizlenmeye başlama süresi ve sertliği çok karışıktır. Kalsiyum ile daha yüksek silikat ve alümina fazları çok hızlı olarak tepkimeye girme ve çözünme eğilimindedir. Bu yüzden hızlıca prizlenmesinin nedeni;

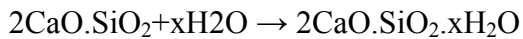
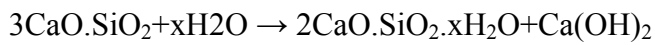


su içerisinde kalsiyum hidroksitin içeriğine bağlı olmadan, trikalsiyum alümina ( $3CaO.Al_2O_3$ ) suyla hızlıca tepkimeye girmesinden dolayıdır (Reed, 1995).

Jipsit (alçı taşı) ya da anhidritik jipsit karışımını içeren hammaddeler son öğütme prosesinde %3-5 oranında klinker ve diğer katkı maddeleri ile birlikte öğütülerek değişik tür çimentolar üretilmektedir. Jipsit gibi sülfat içerikli maddelerin katılması çimentonun donma süresinin ayarlanmasında etkili rol oynamaktadır (DPT, 1996, 2001). Jipsit, hidratasyonu geciktirerek, trikalsiyum alüminat taneleriyle reaksiyona girerek etringitin denilen ince iğnemsî kristal filmi oluşturarak donma süresini geciktirir;



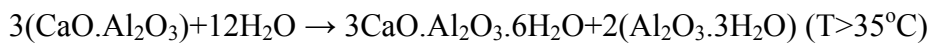
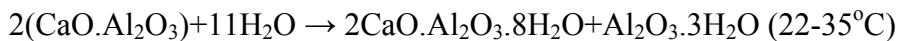
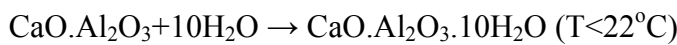
Çimentoda oluşabilecek diğer birkaç reaksiyonda  $3CaO.SiO_2$  ve  $2CaO.SiO_3$ 'ün hidratasyonu sonucunda oluşur (Reed, 1995).



Portland çimentosuna su ilave edildiğinde su, mevcut kalsiyum silikatların yapısı içine girerek kalsiyum silikat hidrat ve kalsiyum hidroksit oluşturur. Hidrasyon olayı birkaç gün sürer ve gittikçe azalarak çok daha uzun bir süre devam eder. Hidrasyon ilerlerken, betonun dayanıklılığı ve sertliği artar (Sanıgök, 1997). Çimentonun prizlenme bitip katılaştıktan sonra; trikalsiyum silikatın ( $C_3S$ ) hidratasyonu 30 günden fazla devam eder ve dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ) için hidratasyon zamanı 1 yılı aşar. Prizlenme zamanı, suyun sıcaklığının artması veya daha ince çimentonun kullanılmasıyla azaltılabilir. Çimento tozunda serbest kalsiyum ve magnezyum oksitlerinin minimum seviyede tutulması gerekir. Çünkü; bunların hidratasyonu büyük hacimsel genleşmeye neden olur ve seramik bünyede şişme yapar (Reed, 1995). Portland çimentoları, pişirilmeleri sırasındaki denge şartlarına erişme derecelerine kısmen bağlı olarak, bir bileşikler karışımı oluştururlar.

Analizler, portland çimentolarının bileşimlerinin genel bir yaklaşımla  $CaO.SiO_2$  sistemine ve daha detay bir yaklaşımla  $CaO.SiO_2.Al_2O_3$ ,  $CaO.SiO_2.Al_2O_3.FeO_3$  ve  $CaO.SiO_2.Al_2O_3.MgO$  sistemlerine uyduğunu göstermektedir. Portland çimentosunun tam olarak anlaşılabilmesi, yüksek-kireçli 2, 3, 4, 5 bileşenli sistemlerin tümünün faz-denge bağlantıları ile ilgili bilgilerin bilinmesini gerektirir. Bunlardan portland çimentosu bileşimlerinin yer aldığı, temeli oluşturan 2 ve 3 bileşenli sistemlerin 12'sinin tümü ve 4 bileşenli sistemlerden  $CaO.SiO_2.Al_2O_3.Fe_2O_3$ ,  $CaO.SiO_2.Al_2O_3.MgO$  kısımları bilinmektedir. 5 bileşenli sistem,  $CaO.MgO.Al_2O_3.Fe_2O_3.SiO_2$  çalışmaları da mevcuttur (Sanıgök, 1997). İnce harçlarda, kalsiyum karbonat şekillenirken, suda çözülen veya havada oluşan karbon dioksit ve kalsiyum oksit ( $CaO$ ) su ile reaksiyona girmesiyle kalsiyum hidroksit ( $Ca(OH)_2$ ) dönüşerek sertleşir. Magnezyum oksit ( $MgO$ ) içeren magnezyum kloridin ( $MgCl_2$ ) solüsyonunda şekillenmiş  $3MgO.MgCl_2.11H_2O$  (magnezyum oksiklorit) çimento bazı refrakterlerde geçici bağlanma için kullanılır.

Alüminalı çimentolar, dökülebilir refrakter üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Bu çimentolar portland çimentolarından daha hızlı prizlenir ve 24 saatte kullanım için hazır hale gelebilirler. Hidratasyon ürünleri; sıcaklığa bağlı olarak değişir ve egzotermiktirler.



Alüminalı çimentolar, yüksek sıcaklıkta suyunu kaybeder ve yaklaşık 800°C’de dayanımı azalır. Refrakter uygulamalarında kullanılan bu malzemeler; düşük geçirgenliğe sahip olmaları, boyutsal olarak kararlı olmaları ve yaklaşık 24 saatte kullanıma hazır olmaları yönünden tercih edilirler (Reed, 1995).

Diğer hidrolik inorganik bağlayıcılar, jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ) ve hızlı hidrate olan alçıyı ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) kapsar. Jipsit, kalıp ve yapı malzemelerinde kullanılır.

Jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) kimyasal bileşimi kalsiyum sülfat ve su olan bir mineraldir. Bileşiminde iki molekül kristalizasyon suyu bulunan kalsiyum sülfat türüdür. Susuz kalsiyum sülfat ise anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ) olarak adlandırılır. Gerek jipsit gerek anhidritik jipsit yarı kararlı oldukları için biri diğerine dönüşebilmektedir Jipsit minerali kalsine edildiğinde ortaya gözenekli, birbirine yapışmış tanelerden oluşmuş bir yapı çıkar. Az miktarda su eklendiğinde, su molekülleri bir film halinde tanecikler arasını ıslatır, aradaki havanın çıkmasını ve sonra da su ile dolmasını sağlar. Su eklemeye devam edildiği takdirde taneler birbirinden kopar ve alçı akışkan haline gelir. Alçı karıştırıldığında jipsit kolloidleri çöker. Oluşum zamanı esnasında, jipsit kristalleri büyür ve birbirlerinin hareketini engelleyerek sert bir yapı oluştururlar. Fazla miktarda su eklenmesi ise yapı içerisinde gözeneklerin oluşumlarını sağlar (DPT, 2001; Yaman, 2002). Jipsit düşük derecede ısıtıldığı zaman kristalizasyon suyunun yarısından fazlasını kaybeder. Böylece jipsit, beyaz bir toz olan alçıya dönüşür. Alçı yeniden su emme yeteneğindedir ve oldukça sert kütle haline gelir. Günümüzde çeşitli ilaveler eklenerek hem alçı hamurunun plastikliğini artırmak ve priz süresini istendiği gibi ayarlamak mümkün olmuş, hem de üretilen son ürünlerin istenilen sertlikte olmasını sağlamak bakımından büyük gelişmeler elde edilmiştir (DPT, 1996).

190°C civarında pişirilen jipsit, alçı dediğimiz toz haldeki malzemeye dönüşür;

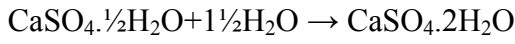


Alçının  $\alpha$  ve  $\beta$  olmak üzere iki farklı şekli bulunur.  $\alpha$ - $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; mikro yapısı iyi gelişmiş ve yoğun iğne yapılı kristallerden oluşur. Yüksek buhar basıncında otoklav altında yaşı kalsinasyon şartında oluşur. Daha az suya ihtiyaç duyarlar.  $\beta$ - $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; mikro gözenekli pirinç tanesine benzeyen ince yassı düzensiz taneli kristallerden oluşur. Atmosferde suyun uzaklaştırıldığı yanma şartında oluşur ve alçının normal atmosfer altında dehidratasyonu ile

elde edilir. Daha fazla suya ihtiyacı vardır. Donma süresi uzun, yoğunluğu düşük, hidrasyon ve yüzey enerjisi daha yüksektir (Yaman, 2002).

Sıcaklık 200°C'nin üstüne çıkarsa jipsit suyunun tümünü kaybeder, ancak elde edilen toz bağlayıcı değildir. Yani priz yapmaz. Ancak 600°C'yi aşarsa elde edilen alçı özel ve çok dayanıklı bir alçının üretiminde kullanılır. Bu kristal suyu içermeyen ve şapla veya jelatinle karıştırılmış alçılara döşeme alçısı (şap alçısı), kene çimentosu da denilir.

Alçının prizlenmesi ve sertleşmesi;



reaksiyonu ile meydana gelmektedir.

Hidrasyon, moleküler yapıya hidrat suyu almak demektir. Alçıdan itibaren elde edilen jipsit doğadaki jipsitten farklıdır; saftır, ince kristallidir, beyazdır.

Alçının hidrasyonu çok hızlıdır ve 3-15 dakika içinde prizlenme tamamlanır. Pratik açıdan bu bir sakıncadır. Prizi geciktirmek için yavaşlatıcı olarak adlandırılan zayıf asitler (limon asiti, sirke), tutkal, talk gibi katkıları kullanılır. Hidrasyon ne kadar hızlı ise kristaller o kadar büyük ve mukavemet o kadar düşük olur.

Görünüşte doluymuş gibi gözüken yapay jipsit aslında çok boşlukludur. Jipsitin gözenekliliği %25-%60 arasında değişir. Jipsitin suya dayanıklılığı zayıftır. Bu bakımdan açık yerlerde kullanılması tavsiye edilmez.  $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3$  (900°C) reaksiyonu ile oluşan sülfür trioksit ( $\text{SO}_3$ ) gazı silikalı yüzeyleri etkiler ve hamurda şişmelere neden olabilmektedir. Alçının kuvarsa ( $\text{SiO}_2$ ) bağlanması da iyi değildir. Bu bakımdan da harç için elverişli sayılmaz.

### 2.3 Çimento Üretimi

Çimento klinkeri, kireç taşı ve killi malzemelerin uygun oranlarda karıştırılması ile çamur veya toz halinde hazırlanan hammadde karışımının döner fırında yüksek sıcaklıkta (1300-1500°C arasında) pişirilmesi ile elde edilir. Döner fırından çıkan klinker soğuduktan sonra öğütülerek ince toz haline getirilir. Öğütme işlemi sırasında istenen özelliklerin elde edilmesi

amacıyla katkı malzemeleri ilave edilir. Yapılan araştırmalarla katkı malzemesi olarak bir çok yeni ürün geliştirilmiştir. Katkı malzemelerinin kullanılması hem kaliteyi artırmak, hem de önemli ölçüde ekonomik kazanç sağlamak açısından önemlidir (Erdoğan, 1995; Yalçın ve Gürü, 2002).

Çimento su ile karıştırıldığında, çimento hamuru denilen yumuşak, plastik bir karışım ortaya çıkar. Karıştırma işleminin başından itibaren kimyasal reaksiyonlar oluşmaya başlar. Bu reaksiyonlar devam ettikçe çimento hamuru giderek daha sert ve dayanımı artan bir yapıya kavuşmaktadır. Çimento ve suyun bir araya gelmesiyle oluşan kimyasal reaksiyonların (hidratasyonun) hızı, ortaya çıkan ısı miktarı, çimento hamurunun katılaşma ve sertleşme süresini tayin etmektedir. Çimento hamuru, beton yapmak için bir araya getirilmiş olan binlerce irili ufaklı agrega tanelerinin yüzeyini kaplayarak ve taneler arasındaki boşlukları doldurarak bağlayıcılık görevi yapar. Kullanılan çimentonun özellikleri, elde edilen betonun gösterebileceği genleşme veya büzülme gibi hacim değişikliklerini ve zamanla çevreden gelebilecek fiziksel ve kimyasal etkilere karşı betonun dayanıklılığını büyük ölçüde etkileyebilmektedir (Erdoğan, 1995).

İstenen özellikte kaliteli çimento üretebilmek için çimento üretimindeki klinker oluşumu, katkı malzemelerin etkileri ve hidratasyon reaksiyonlarının ayrıntılı olarak bilinmesi ve kontrol edilmesi gerekir.

### **2.3.1 Klinker Oluşumu**

Farin denilen ince öğütülmüş kireç, alümina, demir oksit ve silisli hammaddelerin uygun oranda karıştırılıp, yüksek sıcaklıkta (1300-1500°C arasında) sinterleşmeye kadar pişirilmeleri sonucunda elde edilen ürünlere klinker adı verilir. Klinker, yaklaşık 1-25 mm çapında, pürüzlü ve gözenekli yüzeye sahip, sert ve yuvarlak şekildedir (Erdoğan, 1995).

Çimento üretiminin en önemli konusu, hammadde karışımı bileşiminin uygun şekilde ayarlanmasıdır. Elde edilen çimentonun teknik özellikleri yalnız kimyasal bileşime değil, klinkerin mineralojik yapısına da bağlıdır. Bu nedenle klinkerin pişirilmesi ve oluşan klinkerin hızlı olarak soğutulması büyük önem taşır (Yalçın ve Gürü, 2002).

Döner fırına verilen hammaddeler içinde ana bileşenler kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), magnezyum karbonat ( $\text{MgCO}_3$ ), kil ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve su bulunur. Döner fırın içinde serbest suyun buharlaşması, kil bünyesinde bulunan bağlı suyun ayrışması, magnezyum karbonatın ayrışması, kalsiyum karbonatın ayrışması ve kireç ile kilin birleşmesi reaksiyonları vuku bulur. Bu reaksiyonlar ayrı ayrı olarak meydana gelmezler. Serbest suyun buharlaşması  $100^\circ\text{C}$ 'de, kilin bünyesindeki bağlı suyun serbest kalması ise  $500^\circ\text{C}$ 'de başlar. Kil  $500^\circ\text{C}$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda suyunu kaybeder. Killer değişik miktarlarda  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı olan ve kristal suyu içeren alümina silikatlarıdır. Kil mineral cinslerine göre fırın içinde kristal suyunun serbest kalma sıcaklıkları farklıdır. Magnezyum karbonat ( $\text{MgCO}_3$ ) ve kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) yaklaşık  $600\text{-}700^\circ\text{C}$ 'lerde ayrışmaya başlar, yine kullanılan ham madde cinsine göre sıcaklık değişebilir. Kireçtaşı  $900^\circ\text{C}$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda kalsine olur ve karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ) ile kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) meydana gelir. Kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ), alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) karışımları birbirlerine etki eder: alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ile monokalsiyum alüminat (CA) ve kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) ile dikalsiyum silikat ( $\text{C}_2\text{S}$ ) şeklinde bileşir. Monokalsiyum alüminat (CA), daha fazla kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) ile trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) bileşiğini oluşturur. Dikalsiyum silikat ( $\text{C}_2\text{S}$ ), kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) ile daha bazik olan trikalsiyum silikati ( $\text{C}_3\text{S}$ ) oluşturmak üzere reaksiyona girer. Döner fırında klinker minerallerinin oluşumu önce katı sonra sıvı faz olmak üzere iki ortamda oluşur (Erdoğan, 1995; Sanıgök, 1997; Yalçın ve Gürü, 2002). Fırındaki reaksiyonların büyük bir kısmı katı fazda meydana gelir, fakat sonuna doğru önemli bir ergime olur.  $1250^\circ\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda göze çarpar miktarda trikalsiyum silikati ( $\text{C}_3\text{S}$ ) oluşumunun meydana gelmediğini ileri sürülmektedir. Çimentonda dayanım kazandıran trikalsiyum silikatin ( $\text{C}_3\text{S}$ ) teşekkülü son aşamada gerçekleşir. Bu son reaksiyon ile serbest kireç, düşük bir seviyeye iner. Bu son sıvı faz reaksiyonu, reaksiyonların %20-30'unu oluşturur. Bütün bu reaksiyonlar kirecin pişmesi esnasında meydana gelirler (Erdoğan, 1995; Sanıgök, 1997).

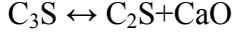
**Katı Faz Reaksiyonları:** Klinker minerallerinin oluşumu, trikalsiyum silikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ) hariç katı faz reaksiyonları sonucu meydana gelir. Hammaddede bulunan kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) ve diğer bileşenler arasındaki reaksiyonlar kalsiyum karbonatın ayrışma sıcaklığı olan  $900^\circ\text{C}$ 'nin altında, yaklaşık  $600^\circ\text{C}$ 'de başlar. Açığa çıkan bileşikler dikalsiyum silikat ( $\text{C}_2\text{S}$ ) ve monokalsiyum alüminat (CA) ve tetrakalsiyum alüminaferritleri ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) meydana getirirler. Serbest kireç ancak sıcaklık  $900^\circ\text{C}$ 'yi geçtiği zaman meydana gelir. Çünkü bu sıcaklıkta ayrışma basıncı atmosferik basınca ulaşır ve karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ), kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) başka bir bileşene bağlanmadan önce ayrılır. Daha sonra,  $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$  sıcaklık

aralığında trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) ve tetrakalsiyum alüminaferritin ( $C_4AF$ ) oluşumu büyük ölçüde gerçekleşir. 1200-1250°C’de katı faz reaksiyonları tamamlanmış olur (Yalçın ve Gürü, 2002).

**Sıvı Faz Reaksiyonları:** Klinker 1250-1280°C sıcaklıkları arasında eriyerek sıvı faz oluşturur. Sıvı fazda kalsiyum oksit ( $CaO$ ) ile dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ) bileşerek trikalsiyum silikatı ( $C_3S$ ) oluşturur. Bu reaksiyon sonucu 1280°C civarında serbest kirecin konsantrasyonu önemli ölçüde azalır. Trikalsiyum silikatı ( $C_3S$ ) oluşumu 1450°C’de tamamlanır. Reaksiyon ürünleri trikalsiyum silikatı ( $C_3S$ ), dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ), trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ), tetrakalsiyum alüminaferrit ( $C_4AF$ ) ve bileşime girmeyen serbest kireçtir. Genel olarak farklı sıcaklıklardaki klinker oluşum reaksiyonları şu şekilde özetlenebilir; 800°C altında monokalsiyum alüminat ( $CA$ ) ve dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ) oluşumu başlar. 800-900°C aralığında dikalsiyum alümina silikat ( $C_2AS$ ) oluşur ve tekrar ayrışır. 900°C üstünde trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) ve tetrakalsiyum alüminaferrit ( $C_4AF$ ) oluşumu başlar ve serbest kalsiyum oksit ( $CaO$ ) maksimum değere ulaşır. 1100-1200°C aralığında trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) ve tetrakalsiyum alüminaferritin ( $C_4AF$ ) büyük kısmı oluşur ve dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ) maksimum değere ulaşır. 1260-1450°C aralığında trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ) oluşması ile serbest kireç gittikçe azalır ve minimum değeri alır. 1450°C sıcaklıkta ilk sıvı faz oluşumu başlar. Bu reaksiyonlar birbiri ile çakışabilir ve hammaddedeki herhangi bir homojensizlik reaksiyon kademesini bozabilir. Trikalsiyum silikatın ( $C_3S$ ) oluşumu 1350-1450°C’de tamamlanır ve böylece serbest kalsiyum oksit değeri iyice azalır. Sinterleşme sıcaklığına ulaştığında, alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) ve demir bileşenlerinin büyük bir kısmı sıvı faza geçer ve burada trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ) oluşumu gerçekleşir. Sıvı fazda dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ) ve serbest kireç miktarı büyük ölçüde azalır (Yalçın ve Gürü, 2002).

**Klinkerin Soğutulması:** Çimento üretiminde yarı işlenmiş madde olan klinkerin mümkün olduğu kadar çabuk soğutulması gerekir. Çabuk soğutulan klinker billur gibi camsı faz oluşumuna izin verir. Bu durum klinkerin ufalanma direncini azaltarak öğütülme kabiliyetini azaltır. Klinker sıcakken öğütülecekse su veya su buharı ile temas ettirilerek soğutmanın etkisi artırılır. Böylece klinker tanelerinin şişmesi ve çabuk reaksiyonla birleşmesi önlenmiş olur. Parkers'in denemelerine göre: klinker hızlı soğutulursa, cam oluşumu daha fazla, sülfatlara karşı dayanma kabiliyeti daha iyi, mukavemeti daha yüksek, hidratlaşma ısısı daha yüksek olur ve klinkerin öğütülmesi zorlaşabilir (Wecke, 1947).

Fırın içinde sıcaklığın maksimum olduğu sinter bölgesinden itibaren klinkerin soğutulması başlatılır. Klinkerin soğutma işlemi sırasında 1250°C altındaki sıcaklıklarda uzun süre beklenirse oluşan trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ), tersinir bir reaksiyon ile dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ) ve kalsiyum oksite ayrışır.



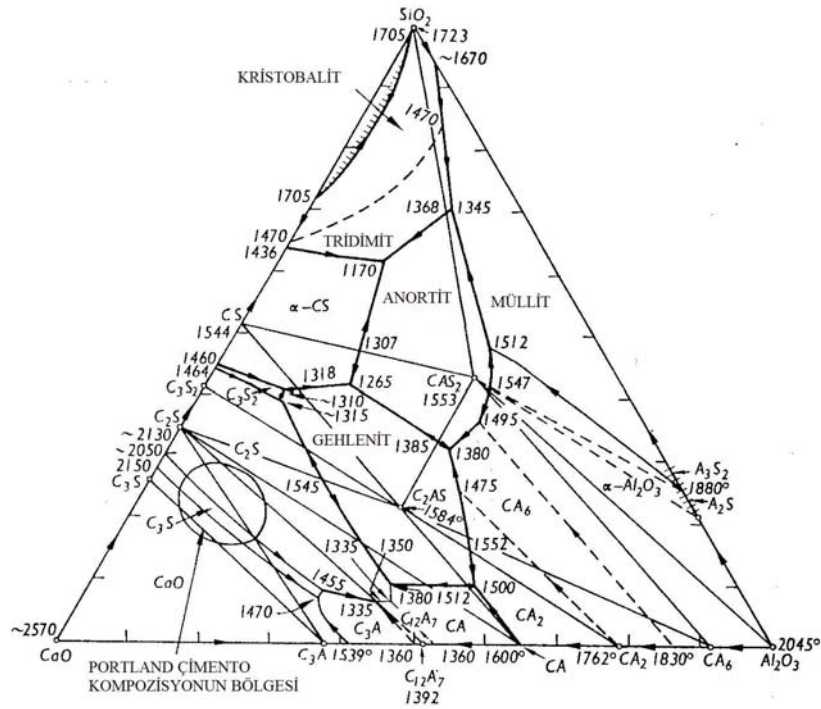
Bu reaksiyon klinkerin kalitesini düşürücü etki yapar. Ayrışma sonucu oluşan dikalsiyum silikat çimentonun mukavemetini azaltabileceği gibi, serbest kireçli betonun yapısında tehlikeli kalsiyum hidroksit ( $Ca(OH)_2$ ) oluşumundan dolayı genişlemeye neden olur. Bu reaksiyonda denge 1450°C dolayında sabittir ve ani soğutma ile tersinir reaksiyon önlenabilir. Bu nedenle klinker soğutma hızı çimento mukavemeti açısından büyük önem taşır (Yalçın ve Gürü, 2002).

Le Chatelier tarafından çimento klinkerlerinin ince kesit resimleri üzerinde yapılan mikroskobik araştırmalar klinkerin iç yapısı hakkında ilk fikri vermiştir. Törnebohm de klinker kesitlerini incelemiş ve aynı sonuçları elde etmiştir. Schott Jun. yaptığı deneylerde şişme özelliklerden dolayı kalsiyum oksit ( $CaO$ ) ve magnezyum oksit ( $MgO$ ) içeriklerinin belli sınırlarda kalmasını tavsiye etmiştir. Bununla birlikte Shepherd ve Rakin üçlü sistem olan  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  fazlarının diyagramını oluşturmaya çalışmışlardır. Rankin ve Wright klinkerin en önemli maddeleri olan, trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ), dikalsiyum alüminat ( $C_2A$ ) ve dikalsiyum silikatı ( $C_2S$ ) bulmuşlardır.  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  üçlü diyagramı Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

Guttman ve Gille dokuz klinker fazı tespit etmişlerdir. Bu fazlar: trikalsiyum silikat ( $C_3S$ , alit),  $\alpha$ -dikalsiyum silikat ( $\alpha$ - $C_2S$ , belit),  $\beta$ - dikalsiyum silikat ( $\beta$ - $C_2S$ , felit), serbest kalsiyum oksit ( $CaO$ ), tetrakalsiyum alüminaferrit ( $C_4AF$ , celit), trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ), pentakalsiyum alüminat ( $C_5A_3$ ), monokalsiyum alüminat ( $CA$ ), trikalsiyum pentaalüminat ( $C_3A_5$ )’dır (Wecke, 1947).

Klinker bileşiklerinin en önemli özelliği; klinker içinde çok sayıda bileşen bulunmasıdır. Klinker bileşikleri su ile reaksiyona girerek hidrate bileşikleri oluşturup hidrasyon özelliği ve çimentoya sertleşme özelliği kazandırır. Çimentonun karakterini belirleyen klinker

bileşenleri; trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ), dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ), trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) ve tetrakalsiyum alüminoferrit ( $C_4AF$ )'tir (Yalçın ve Gürü, 2002).



Şekil 2.1 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> üçlü faz diyagramı (Lea, 1971)

**Trikalsiyum Silikat ( $C_3S$ ):** Hidrolik özelliği ve mukavemeti en yüksek olan, çimentoya yüksek mukavemet kazandıran en önemli klinker bileşenidir. Bu bileşen portland çimento klinkerinin yapı taşı olup, hızlı hidrasyon reaksiyonu nedeniyle çimentonun erken dayanım kazanmasını sağlar. Normal portland çimentosu klinkerinde bu bileşenin %55-64 arasında olması istenir (Yalçın ve Gürü, 2002). Trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ), ilerleyen zaman dilimlerinde çimentonun bağlayıcılık özelliğini artırmaktadır (Erdoğan, 1995). Trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ) oda sıcaklığı ile 1100°C sıcaklığı arasında altı değişik allotropik kristal yapıya sahiptir. Trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ) meydana geldikten sonra soğumaya bırakılırsa, 1050°C'de monoklinik kristal yapısına ulaşır. Sıcaklığın azalması ile triklinik ve romboedrik yapıda kristallere dönüşebilir. Bu kristallerin hepsi de su ile reaksiyona girerek priz yapabilme özelliğine sahiptir. Trikalsiyum silikatın ( $C_3S$ ) en önemli özelliği hızlı priz yapmasıdır (Şensöz ve Yalçın, 2000).

**Dikalsiyum Silikat ( $C_2S$ ):** İlk dayanımı ve hidrasyon ısısı düşük olan bir klinker bileşimidir. Portland çimentosu klinkerinde %20-25 arasında bulunur. Dikalsiyum Silikat ( $C_2S$ )

çimentonun uzun süreli dayanım kazanmasında etkindir. Trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ) ve dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ) miktarları, farin bileşiminin ve pişirme sıcaklığının bir fonksiyonudur. Düşük sıcaklıkta sinterleşme dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ) fazla, trikalsiyum silikatın ( $C_3S$ ) az oluşmasına yol açtığı gibi, serbest kireç yüzdesinin de yüksek olmasına neden olur. Sinterleşme sıcaklığı farin özelliklerinin bir fonksiyonudur. Yüksek  $C_3S$  ( $C_2S$  düşük), hem hidrasyon ısısının hem de ilk dayanım değerinin yüksek olmasını sağlar.  $C_3S$  düşük ( $C_2S$  yüksek) ise, çimentonun hidrasyon ısı ve ilk dayanımı düşük olur (Yalçın ve Gürü, 2002).  $C_2S$ 'in dört veya beş allotropik kristal hali bulunur.  $1500^\circ\text{C}$ 'nin altında hekzagonal kristal yapısına sahip olan  $\alpha$ - $C_2S$  sıcaklığın azalmasıyla;  $1250^\circ\text{C}$ 'in altında kristal şekli hekzagonal olan  $\alpha$ - $C_2S'$ H'a,  $1000^\circ\text{C}$ 'in altında kristal şekli hekzagonal olan  $\alpha$ - $C_2S'$ L'ye,  $650^\circ\text{C}$ 'nin altında kristal şekli monoklinik olan  $\beta$ - $C_2S'$ ya,  $20^\circ\text{C}$  altında kristal şekli ortorombik olan  $\gamma$ - $C_2S'$ ya dönüşmektedir (Yeprem, 1988; Şensöz ve Yalçın, 2000). Burada  $\alpha$  kristal yapılarının birbirlerine çok yakın olduğu atomların çok küçük hareketleriyle, bir kırılma meydana gelmeden bir halden diğerine tersinir olduğunu söyleyebiliriz.  $C_2S$ 'in en önemli değişimi  $\beta$  silikatın  $\gamma$  silikata dönüşmesidir. Bu tek yönlü bir dönüşümdür.  $\gamma$  silikatının priz yapma özelliği yoktur. Bundan dolayı klinker içinde  $\gamma$  silikatının fazla bulunmaması istenir. Bunun için  $\beta$  silikatının ani bir şekilde soğutulması yoluna gidilmektedir. Başka bir önlem olarak hammaddelere az miktarda  $B_2O_3$  veya  $Cr_2O_3$  karıştırılmasıdır. Bu maddelerin varlığı,  $\beta$  silikatın  $\gamma$  silikata dönüşmesine büyük ölçüde engel olur.  $\gamma$  silikatu dışında diğer silikat türlerinin priz yapması su ile bu maddeler arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonunda gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon yavaş bir şekilde geliştiği için çimento özelliklerine önemli etkileri olur (Şensöz ve Yalçın, 2000).

**Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ):** Hidrasyon hızı en yüksek olan bir klinker bileşimidir. Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) priz süresi ve ilk mukavemet üzerinde etkili olmakla beraber, nihai mukavemet üzerinde etkisi çok azdır. Trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) bulunması klinkerin işlenebilirliğini sağlar. Portland çimentosu klinkerinde optimum trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) % 8-12 arasında olması istenir. Bu değer üzerinde trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bulunması çimentonun dayanımını azaltmaktadır (Yalçın ve Gürü, 2002).

Klinker birleşiminde en çok bulunan kalsiyum alüminat trikalsiyum alüminattır ( $C_3A$ ). Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ); kübik merkezli sistemde, ortorombik yapıda ve tetragonal yapıda kristallenir. Bu bileşenlerin büyük bir reaktivitesi vardır. Bu özellik Ca-O bağının düzensizliğinden ileri gelmektedir. Oksijen atomlarının distorsiyonu ve Ca-O kısa

bağlantılarının varlığı bir takım gerilmeler meydana getirir. Bu da sistemin potansiyel enerjisini artırır. Su ile reaksiyona girerek çözelti haline geçişte bu enerji serbest hale geçerek hidratasyonun hızlı bir şekilde başlamasını sağlar. Hidratasyonun başlamasıyla açığa çıkan fazla miktarda ısı henüz reaksiyona katılmamış olan suyun buharlaşmasına neden olur. Suyun kaybolması ile hamur kuru bir hal alır ve reaksiyon için gerekli miktarda suyun bulunmamasından dolayı başlayan priz olayı devam etmez. İşte bu yüzden trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) portland çimentosunda fazla miktarda bulunması çimentoda yalancı priz olayını meydana getirir (Şensöz ve Yalçın, 2000).

Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) oluşum kinetiğini, 1150-1350°C sıcaklık aralığında Mohamed ve Sharp çalışmışlardır. İlk sıcaklıkta trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ), mayenit ( $C_{12}A_7$ ) ve monokalsiyum alüminat (CA) olarak teşekkül ettiği ve 1350°C'ye ulaştığında ise tamamına yakını trikalsiyum alüminata ( $C_3A$ ) dönüştüğü belirlenmiştir. Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) oluşumun miktarı,  $C_3A > C_{12}A_7 > CA$  sıralamasıyla ifade edilebilir. Saf trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) çok büyük hücre parametrelili (15.263 Å) kübik birim hücreye sahiptir (Mohamed ve Sharp, 2002). Trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) kübik merkezli olan türü, diğerlerine göre daha hızlı bir şekilde hidratasyon yapar. Trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) portland çimentosunda belirli miktardan fazla bulunması prizin çok erken başlamasına neden olduğundan, böyle bir durumun meydana gelmemesi için klinker içine gereğinden çok jipsit ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) ilave edilmesi gerekebilir (Şensöz ve Yalçın, 2000). Jipsit miktarı çok fazla olduğu takdirde, jipsitin içerisindeki sülfat ile trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) reaksiyonu sonucunda kalsiyum sülfat alüminatların (monosülfat ve etringit) oluşmasına yol açar. Bu hidratasyon ürünleri de çok büyük miktarda genleşme eğilimi gösterir. Ayrıca sertleşmiş betonda çatlamaya ve kırılmaya yol açar (Erdoğan, 1995).

**Tetrakalsiyum Alüminaferrit ( $C_4AF$ ):** Belli sıcaklık ortamında üç bileşenli en önemli klinker bileşiği tetrakalsiyum alüminaferrittir ( $C_4AF$ ). Hidratasyon hızı çok yavaştır (Şensöz ve Yalçın, 2000). Çimentonun rengini etkileyen bir bileşendir. Çimento mukavemeti üzerinde olumlu bir etkisi yoktur. Optimum tetrakalsiyum alüminaferrit ( $C_4AF$ ) miktarı %10-13'tür, ancak bunu aşan değerlerde çimentonun mukavemeti üzerinde olumsuz etkisi görülür (Yalçın ve Gürü, 2002).

**Klinkerin çimentoya dönüştürülmesi:** Döner fırın çıkışında klinkerin tane büyüklüğü yaklaşık 0.5-2.0 cm arasında sert topaklar halindedir. Fırın çıkışında soğutulan klinker stok

alanına alınır ve içine ihtiyaca göre %5'e kadar jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) katıldıktan sonra bilyalı veya borulu değirmenlerde kuru olarak öğütülür. Çimentonun minimum inceliği için standartlarda limit değerler verilmiştir. Çimentonun inceliği pratikte elek analizleriyle kontrol edilir. Çimento değirmenlerde öğütme işlemine tabi tutulur. Daha sonra 900 delik/ $\text{cm}^2$ 'li elekten geçerek ve 4900 delik/ $\text{cm}^2$ 'li elek üstünde yaklaşık %15'i kalacak şekilde eleme işlemi yapılır. Bu uygulama sonunda klinker artık çimentoya dönüşmüş olur. Klinkere öğütme sırasında katılan jipsitin miktarı klinkerin alüminyum yüzdesine bağlıdır. Jipsitin görevi çimentonun priz süresini ayarlamaktır. Jipsitin katılmaması halinde çimento çok hızlı priz yaparak hemen katılaşıp (Yalçın ve Gürü, 2002).

**Klinkerin Minerolojik Bileşimi:** Ana bileşenlerin oluşumuna yol açan kimyasal reaksiyonlar denge durumuna gelmiştir ve soğuma şartları bu dengeyi değiştirmemektedir. Hammadde olarak kullanılan oksitler ana bileşenlerin oluşumunda tam olarak yer almakta ve hammaddelerin içerisindeki tali miktardaki maddeler ihmal edilmektedir. Kalsiyum silikat bileşenleri saf haldedir ve içeriğinde tali oksitler bulunmamaktadır (Erdoğan, 1995). Klinker kimyasal analizi yardımıyla, klinker mineralojik bileşimlerinin yüzdesi stokiometrik olarak hesaplanabilir. Bu amaçla kullanılmakta olan Bogue formülleri mevcuttur.

Trikalsiyum silikat yüzdesi ( $\%C_3S$ ):

$$\%C_3S = 4.071 (\text{CaO}) - 7.602 (\text{SiO}_2) - 6.715 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 1.430 (\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2.852 (\text{SO}_3)$$

Dikalsiyum silikat yüzdesi ( $\%C_2S$ ):

$$\%C_2S = 2.867 (\text{SiO}_2) - 0.754 (C_3S)$$

Trikalsiyum alüminat yüzdesi ( $\%C_3A$ ):

$$\%C_3A = 2.650 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 1.692 (\text{FeO}_3)$$

Tetrakalsiyum alüminaferrit yüzdesi ( $\%C_4AF$ ):

$$\%C_4AF = 3.043 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Yukarıdaki formüllerde kullanılan kalsiyum oksit toplam kalsiyum oksit olmayıp,  $\text{CaO} = \text{Toplam CaO} - \text{serbest CaO}$ 'dir. Bu formüller;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeO}_3 < 0.64$  ise, klinker mineralojik bileşiminin hesabında ve katkılı çimentoların mineralojik bileşiminin hesaplanmasında kullanılmaz (Erdoğan, 1995; Yalçın ve Gürü, 2002).

### 2.3.2 Çimento Katkı Malzemeleri

Katkı maddeleri, bazı özellikleri değiştirmek amacıyla karışıma hazırlanırken ilave edilen kimyasal maddelerdir. Bu maddeler fonksiyonlarını; su emme, yüzey gerilimini değiştirme, kolloid oluşturma, hidrasyon sırasında çimento su reaksiyonuna katalizör etkisi yapma gibi fizikokimyasal etkilerle yerine getirirler. Yapılan araştırmalarla bir çok katkı maddesi geliştirilmiştir. Katkı maddeleri kaliteyi artırmak ve önemli ölçüde ekonomik kazanç sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Ancak, katkı maddelerinin bilgisizce kullanımı da son derece tehlikelidir. Katkı maddeleri piyasada satılırken belirtilen doz ve önerilere uygun olarak kullanılması gerekir. Katkı maddelerinin kullanımından önce mutlaka bir laboratuvar deneyine tabi tutulması gerekebilir. Çünkü; değişik amaçlarla kullanılan katkı maddeleri, bazı özellikleri iyileştirirken, bazı özellikleri bozabilir.

**Suyu Azaltıcı Katkı Maddeleri:** Bu maddelerin temeli, sıvıların yüzey gerilimini düşürerek bileşik oluşturmalarıdır. Bu tür maddeler çimento taneleri tarafından adsorbe edilerek bunların eksi ve artı elektrik yüklenmesini sağlarlar. Su emme mekanizması yardımıyla çimento taneleri arasındaki çekim kuvvetlerini azaltan yüzey aktif maddelerdir. Yüzey aktif maddeler (lignosülfonik asit, hidrosillenmiş karboksilik asit, polisakkaritler gibi) genellikle uzun zincir moleküllerinden oluşan organik bileşiklerdir. Bu moleküllerin bir ucunda hidrofilik (suyu çeken,  $\text{SO}_3^-$ ), öteki ucunda hidrofobik (suyu iten,  $\text{R-COO}^-$ ) kimyasal gruplar bulunur. Bu organik bileşikler bir uçlarındaki polar gruplar ile suyu bağlarken, diğer uçları ile suyu iterek hava boşluğu yaratırlar. Bu bileşikler eksi yüklü uçları ile çimento partiküllerine yapışır. Polar özellikte olmayan diğer uçlarında ise, hava kabarcıkları toplanır. Bütün bu sonuçlar mukavemetin büyük ölçüde artmasına neden olur. Katkı miktarı çimento cinsine ve inceliğine, çevre sıcaklığına ve çimentonun alkali yüzdesine göre değişir. Suyu azaltıcı katkı maddeleri büzülme (rötre) ve geçirimsizlik üzerinde olumlu bir etki gösterir. Suyu azaltıcı katkı maddeleri sülfonatların organik bileşikleri veya karbon hidrat türevleridir. Sülfonatlı tipler genellikle bir miktar hava boşluğu yapmakta ve karışımın su salmasını önlemektedirler. Karbonhidrat şeklindeki tipler ise, karışımda hava boşluğu yapmazlar.

**Süper Plastikleştiriciler:** Bu maddeler, yüksek molekül ağırlıklı, zincir biçimli, eksi yüklü yüzey aktif maddelerdir. Zincir boyunca çok fazla polar aktif grup içerirler. Bu moleküller çimento taneciği üzerine yapışarak çevrelerinde bulunan suyun yüzey gerilimini çok düşürürler. Böylece sistem içinde tam bir dağılım ve akıcılık sağlarlar. Kimyasal temeli

melamin formaldehit sülfonat veya naftalin formaldehit sülfonat olan bu maddeler su miktarını büyük ölçüde azaltarak işlenebilme özelliğinin ve basma mukavemetinin artmasını sağlamaktadırlar. Karışımın su miktarını %25-35 azaltarak su/çimento oranını 0.30'a kadar düşürmektedir.

**Hava Katkı Maddeleri:** Yüzey aktif katkılar olup, karışımda hava kabarcıkları meydana getirirler ve boşlukların yapıda üniform şekilde dağılmasını sağlarlar. Bu katkılar, çimento hamurunun kıvamını ve hacmini artırmak suretiyle işlenebilme özelliğini ve kohezyonu artırmaktadırlar. Böylece dona karşı dayanımı artırırılar. Bu katkılar, plastik haldeki yapının ve sertleşmiş yapının özelliğini değiştirmektedir. Hacim ağırlığını azaltmak için yüksek oranda hava katkılı madde katılmalıdır. Hava katkı maddeleri genellikle doğal odun reçineleri, organik yağlar, çeşitli sülfonat bileşikler vb. kimyasal bileşiklerdir. Bunlardan bazıları suda çözünmediği için katkı maddesi olarak kullanabilmek üzere suda çözünebilir tuzları yapılmaktadır.

**Prizlenmeyi (Sertleşmeyi) Hızlandıran Katkılar:** Çimento ile su arasındaki hidratasyon reaksiyon hızını artıran katkılar olup, priz süresini kısaltıcı etki yaparlar. Prizi hızlandırıcı katkılar kullanılırken mukavemet azaltıcı etki yaptığı bilinmektedir. Bu maddeler bazen yüksek oranda (%1) kullanılması halinde prizi çabuklaştırıcı etki yapabilir. Bunun nedeni;  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  gibi kuvvetli katyon iyonu içeren katkılar çimento bileşiklerinden kalsiyum iyonunun çözünmesini yavaşlatıcı etki yaparlar. Bunun aksine  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi kuvvetli anyonlar çimento içinde bulunan alüminat ve silikatlar gibi zayıf anyonların çözünmesini güçleştirirken, kalsiyum iyonunun çözünmesini kolaylaştırırılar. Bu tür iyonları içeren katkı maddeleri eğer düşük konsantrasyonlarda bulunuyorlarsa, ikinci özellikleri, yani kalsiyum iyonu çözünme hızını artırıcı özellikleri ön plana çıkar. Bütün çözünür inorganik tuzlar yeterli miktarda kullanıldıklarında jipsit etkisi gösterdikleri halde, bazıları fazla miktarda kullanılmaları halinde bu etkiyi göstermez. Mesela; kalsiyum klorürün katkısı, kuvvetli bir asit ile nispeten zayıf olan bir bazın birleşmesinden oluşmuştur. Bu nedenle kalsiyum klorür katkısının çözelti içinde anyonik etkisi daha kuvvetlidir. Kalsiyum klorür genellikle çimento ağırlığının en fazla %2'si oranında suya karıştırılarak kullanılması önerilir. Kalsiyum klorür hem prizi hızlandırır, hem de yapının başlangıç mukavemetini artırıcı etki yapar. Kalsiyum klorürün kullanılması halinde hidratasyon olayı hızlandığından, hidratasyon ısısı çıkış hızında da artış gözlenir. Bu özelliğinden dolayı soğuk havalarda yapılan dökümde kullanılması halinde iyi sonuç verir.

**Prizlenmeyi Yavaşlatan Katkılar:** Çimento ve su arasındaki hidratasyon reaksiyon hızını yavaşlatan katkılardır. Genel olarak mukavemete fazla etki yapmayıp, yalnızca çimento harç ve yapının plastik durumdan katı hale geçiş süresini artırırlar. Su da çözünebilen türde olan bu katkı maddelerine bir katalizör olarak bakılabilir.

Katkı maddelerinin prizi yavaşlatması iki şekilde gerçekleşmektedir. Birincisi, katkı maddesi katılmak suretiyle klinker bileşiklerinin çözünmesi güçleştirilmektedir. Bunu sağlamak için karışımın içine sönmüş kireç katılarak  $\text{Ca}^{+2}$  konsantrasyonu artırılabilir. İkincisi, silikat taneleri yüzeylerini az geçirimli bir tabaka ile kaplayarak klinker bileşiklerinin su ile yaptıkları reaksiyonları yavaşlatmaktır. Prizi yavaşlatıcı olarak kullanılan başlıca maddeler; lignosülfonat, organik asitler, hidroksi karbosilik asit tuzları, genel formülü  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$  olan karbon hidratlar, çinko oksit, kurşun oksit, fosforik asit, hidrojen florür, gliserin ve boraktır. Bu maddeler genellikle çimento ağırlığının binde 0.5-2'si arasında kullanılarak kendilerinden beklenen etkiyi gösterirler. Mesela; kalsiyum klorür %0.1-0.3 oranında ilave edildiğinde prizlenmeyi yavaşlatıcı etki yapmaktadır (Yalçın ve Gürü, 2002).

Çözünür kalsiyum tuzları: Candlot (1980) kalsiyum klorür ve kalsiyum nitratın hızlı prizlenmeyi yavaşlattığını bulmuştur. Forsen ise diğer birçok kalsiyum tuzlarının da portland çimento klinkerine geciktirici olarak etki edebileceklerini bildirmiştir. Genel olarak, kalsiyum tuzlarının trikalsiyum alüminatın ( $\text{C}_3\text{A}$ ) hidrasyonunu geciktirici rol oynadıkları kabul edilmektedir. Forsen, kalsiyum tuzlarının kalsiyum alüminat, sülfat hidratlarına benzer kompleks tuzlar ve trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) ile çözünmeyen kompleksler oluşturarak prizlenmeyi düzenlediklerini göstermiştir. Bütün bu tuzların yavaşlatıcı özellikleri jipsitte benzer yani hepsi çözünmeyen tabakalar oluşturur ve trikalsiyum alüminatı ( $\text{C}_3\text{A}$ ) korurlar.

Jipsittin ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) kimyasal yapısı da kalsiyum klorüre benzer şekildedir. Ancak bu bileşik hem düşük miktarda, hem de yüksek miktarda prizi yavaşlatıcı etki gösterir. Bunun nedeni; jipsittin su içindeki çözünürlüğünün çok az olmasıdır. Jipsit çok miktarda katılmış olsa bile, çözelti içinde daima düşük konsantrasyonda bulunur. Böyle olunca jipsit daima düşük miktar etkisi yaparak prizi yavaşlatıcı olarak rol oynar. Çözünmüş olan kalsiyum sülfat da, klinker bileşiklerinden olan ve çabuk çözünen trikalsiyum alüminat ile bileşerek çöker. Nitekim klinker içine jipsit yerine çok kolay çözünebilen hemihidrat alçı ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) katılması halinde priz süresinin son derece kısaldığı görülür (Yalçın ve Gürü, 2002).

**Çimentonun tipini ve özelliklerini değiştiren katkılar:** Puzzolanik maddeler, kendi başlarına hidrolik bağlayıcı özelliğine sahip olmadıkları halde ince olarak öğütüldüklerinde nemli ortamda ve normal sıcaklıkta kalsiyum hidroksitle tepkimeye girerek bağlayıcı özellikte bileşikler oluşturan doğal veya yapay maddelerdir. Puzzolanik maddelerin özelliği; yüksek miktarda silis ve alümina içermeleridir. Bu nedenle kalsiyum hidroksit ile tepkimeleri kolaydır. Ve bu özellikleri nedeniyle bağlayıcı özellik gösterirler. Doğal puzzolanlar başta tras olmak üzere, volkanik küller ve opal vb. aktif silis içeren minerallerdir. Doğal puzzolanlar içinde bulunan silis genellikle amorf haldedir. Puzzolanik aktivite değerleri ile çözünmüş kalıntı oranları, katılabilirlik oranını belirleyen faktör olup, ilave oranı genellikle %10-40 arasında değişmektedir (DPT, 2001). Puzzolanik özelliği belirleyen en önemli etken puzzolanın içerdiği reaktif maddelerin amorf veya camsı yapıda olması ve silis ile alümina yüzdesidir. Burada hemen belirtelim ki, kimyasal koşulları sağlanmış olması bir maddenin puzzolan olduğunu göstermez. Zira puzzolanda silis ve alüminanın aktif halde bulunması gerekir. İçerdiği silis ve alümina amorf yapıya sahip değilse, o maddenin puzzolanik özelliği göstermesi beklenemez(Yalçın ve Gürü, 2002).

En önemli yapay puzzolan uçucu kül, öğütülmüş kömür yakan termik santrallerde baca gazı içine karışan toz halindeki küllerin baca çıkışında elektrostatik olarak tutulması ile elde edilir. Yaklaşık çimento inceliğinde olan bu küller yanma bölgesinden çabucak uzaklaştığı için ani olarak soğurlar ve puzzolanik aktivite kazanırlar. Uçucu küller, küresel biçimde olup, silis, alümina ve hematit içerirler. Kalsiyum hidroksit ile tepkimelerinde hidrolik bağlayıcı niteliğini kazanırlar. Diğer taraftan yanmış karbon kalıntılarını da içermesi olasıdır. Karbonun puzzolanik özellik üzerine hiçbir etkisi yoktur. Ancak, çimento ve beton mukavemetlerine olumsuz yönde etki yapar. Kül kalitesi ve özelliklerine bağlı olarak uçucu küllü çimento üretiminde %10-30 oranında, katkılı çimento üretiminde de diğer katkı maddeleri ile birlikte toplam %19 oranında katılabilmektedir (DPT, 2001). Uçucu külün incelik derecesi ve içinde bulunan yanmamış haldeki karbon partikülleri yüzdesi de büyük önem taşır (Yalçın ve Gürü, 2002).

Çimento sanayisinde genellikle jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) prizlenme geciktirici olarak kullanılmaktadır. Gerek jipsit gerek anhidrit hiçbir zaman saf halde bulunmazlar. Bu iki mineralden her biri yarı dengeli olup biri diğerine dönüşebilmektedir (DPT, 2001). Jipsit düşük sıcaklıkta ısıtıldığı zaman kristalizasyon suyunun yarısından fazlasını kaybeder. Böylece jipsit, beyaz bir toz olan alçıya dönüşür. Alçı yeniden su emme yeteneğindedir ve

oldukça sert kütle haline gelir (DPT, 1996). Jipsit ya da anhidritik jipsit karışımını içeren hammaddeler son öğütme prosesinde %3-5 oranında klinker ve diğer katkı maddeleri ile birlikte öğütülerek değişik tür çimentolar üretilmektedir (DPT, 1996, 2001). Sülfat iyonları beton bünyesi içinde bulunan trikalsiyum alüminat ile bileşerek sülfö alüminat oluşturur. Bu bileşik yaklaşık %209 hacim genişlemesi nedeniyle betonun çatlamasına hatta parçalanmasına neden olur. Buna benzer olarak, sertleşmiş beton bünyesine giren sülfat iyonları da orada bulunan serbest kireç ile bileşerek kalsiyum sülfat oluşturur. Bu bileşik beton boşlukları içinde jipsit halinde ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) halinde kristalleşerek %124 oranında hacim genişlemesi meydana getirir. Sülfat iyonundan kaynaklanan bu iki reaksiyon sertleşmiş betonlarda sülfat korozyonuna neden olur (Yalçın ve Gürü, 2002).

Demir doğada saf halinde bulunmadığından yapısında oksit, sülfür, sülfat ve karbonat içerebilirler. Çimento sanayide kullanılanlar ise; hematit-olijist ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), götit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ve limonittir ( $\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  veya  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Çimento sanayisinde kullanılan hematit ve limonitin mineralojik özellikleri önemlidir. Çimento sanayide kullanılacak olan demir cevherinin mineralojik ve kimyasal bileşiminde çimentoya zarar verecek maddelerin, zararlı empüritelerin bulunmaması gerekir. Demir cevherinden gelebilecek yabancı ve zararlı maddelerin çimento için genel düzeydeki sınırları belirlenmiştir. Bünyedeki sınır değerleri; kükürt %0.25-1.00, arsenik %0.5, serbest silis asidi %1, fosfor %0.5, klor %1'i geçmemeleri istenir (DPT, 2001). Bilindiği gibi portland çimentosu üretiminde hammadde içinde demir oksit bulunması klinkerin pişirilmesi sırasında akıcılık sağlar (Yalçın ve Gürü, 2002).

Beyaz portland çimentosu (TS 21): Kireç taşı ile pişirildiğinde beyaz olan kaolen ya da profilite ile bir miktar jipsitin birlikte öğütülmesi sonucu oluşan hidrolik bağlayıcıdır (DPT, 1996). Beyaz portland çimentosunda hammadde içinde demir ve mangan gibi renk verici bileşenlerin bulunmaması gerekir. Beyaz çimento üretiminde akıcılığı sağlamak için hammadde içine sodyum alümina florür katılır. Beyaz çimento üretiminde diğer bir farklılıkta, renk bozulmasını önlemek için beyaz portland çimentosunun öğütme işleminde çelik bilyalar yerine nikel-molibden bilyalı değirmenler kullanılmasıdır (Yalçın ve Gürü, 2002).

Ponza volkanik bir kayaç türü olup asidik ve bazik karakterli olabilir. Her iki türü de oluşum esnasında ani soğuma ve gazların bünyeyi ani olarak terk etmesi sonucu oldukça gözenekli bir yapı kazanmıştır. Gözenekler birbirleri ile bağlantılı değildir. Ponzanın fazla gözenekliliğinden dolayı ısı ve ses geçirgenliği oldukça düşüktür. Bünyesinde kristal suyu

yoktur. Ponzanın yoğunluğu düşüktür. Betonda kullanıldığında hafiftir. Ponzanın ısı geçirgenlik katsayısı yüksek ve gözenekli olduğundan izolasyon sağlamakta ve bu özelliğinden dolayı da ısı ve enerji tasarrufu sağlamaktadır (DPT, 1996).

Perlit, asidik ve volkanik bir camdır. Perlit ısı ile genleşme özelliği olan genleştiğinde çok hafif ve gözenekli bir hale geçen bir kayadır. Perlite en önemli özellik %2-6 oranında değişen içeriğindeki sudur ve bu su perlitin kararlılığını sağlamaktadır. Konsantre sıcak alkali ve hidroklorik asitte erir. Konsantre mineral asitlerinde az erir (%2). Seyreltik mineral veya konsantre zayıf asitlerde çok az erir (%0.1). Ham perlitin kimyasal bileşimi bakımından silisli ve alüminyumlu bileşikler içermesi nedeni ile kalsiyum esaslı bağlayıcılar ile kimyasal reaksiyona girerek hidrolik aktivite gösterdikleri için kullanımı yaygındır. Çimentoya dayanıklılıkla birlikte ekonomikte kazandırır. Ham perlit kayası kırılıp öğütüldüğü gibi, doğal olarak agrega halinde bulunan perlit kaynakları da kullanılabilir. Ham perlit agrega olarak çok hafif yapı malzemesi niteliğindedir (DPT, 1996).

Yüksek fırın cüruf çimentoları (TS 20): Ani soğutma ile granül hale getirilmiş bazik yüksek fırın cürufuyla portland çimento klinkeri ve alçısının belirli oranlarda karıştırılarak öğütülmesi sonucu elde edilen hidrolik bağlayıcıdır (DPT, 1996). Yüksek fırın cürufunun kimyasal bileşimi esas olarak  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'den oluşur. Cürufun kimyasal bileşimi kadar kristal yapısı da önemlidir. Cüruf su ile hızlı olarak soğutulacak olursa, granüle camsı bir yapı kazanır ve puzzolanik özelliğe sahiptir. Cürufların çimento özellikleri üzerine en önemli etkisi, hidratasyon ısını azaltmasıdır. Bu tip çimentoların hidratasyon ısı çıkış hızı düşük olduğundan, hem maksimum beton sıcaklığı düşmekte, hem de bu maksimum sıcaklığa erişilen süre uzamaktadır. Özellikle bu ikinci konu pratikte önem kazanır. Sülfat korozyonuna son derece dayanıklı olan süper sülfat çimentosu yüksek oranda cüruf içerir. Süper sülfat çimentosu, %80-85 oranında yüksek fırın cürufu, %10-15 oranında alçı ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) veya anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ) ve %5 oranında klinkerin birlikte öğütülmesi ile elde edilen ilginç bir çimento türüdür. Süper sülfat çimentosu düşük hidratasyon ısı çimento olarak kütle betonları dökümü için de tercih edilmektedir (Yalçın ve Gürü, 2002).

Boksit minerali ilave edilerek eritilinceye kadar pişirilmesi sonucunda elde edilen alüminalı çimentolar üretilir. Boksit denilen doğal malzemenin içinde genellikle %50'den fazla alüminanın bulunmasından dolayı bu çimentoların içinde bulunan alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) miktarı %30'dan fazladır. Alüminalı çimentoların hidratasyon reaksiyonları çok hızlı olurlar. Bu

nedenle alüminalı çimentolar çok çabuk priz alır. Bu çimentolarda prizlenme 4-5 dakika da başlar. Yarım saat içinde tamamlanır. Bu çimentoların çabuk priz alması ve sertleşmesine paralel olarak hidrasyon ısısının çıkış hızı da yüksektir. Bu nedenle bu çimentonun kütle betonu dökümlerinde kullanılması doğru değildir. Alüminalı çimentoların alkali etkilerine dayanıksızdır. Bunun temeli alkali hidroksitleri içeren suların beton içine girerek kalsiyum alüminat hidratlarının hidroliz olmalarına yol açmasıdır. Fakat bozulmada asıl etkili olan ortam sıcaklığının biraz yüksek ve nemin biraz fazla olmasıdır. Hidrasyon sonucu meydana gelen hidratlar sıcaklık  $25^{\circ}\text{C}$ 'nin üstünde iken kararlı bir durumda değildir. Reaksiyon sonunda suyun açığa çıkması betonun iç yapısında önemli boşluklar meydana getirerek mukavemetin zamanla %40'a varan oranda azalmasına yol açabilir (Yalçın ve Gürü, 2002).

**Çimentoya zarar veren kimyasal katkılar:** Çimentonun erimesine yol açan,  $\text{pH} < 7$  olan saf sular, bünyesinde asit etkisi meydana getiren  $\text{CO}_2$  ve  $\text{SO}_3$  gazı bulunan sular, fluorhidrit, nitrik, sülfürik ve klorhidrik asitler, bünyesinde genişleme yaparak dağılmasına sebep olan (%22.7 oranında hacim artışı –Candlot tuzu– çimento basili) amonyum ve kalsiyum sülfat (alçı) gibi maddeler kimyasal reaksiyon sonucu çimentoya zarar verirler. Ayrıca deniz suundaki  $\text{MgCl}_2$ 'ün de çimentoya zararlı etkileri vardır (Eriç, 1994).

### 2.3.3 Çimentonun Hidrasyon Reaksiyonları

Çimento ve suyun bileşerek kimyasal reaksiyonların yer alması olayına çimentonun hidrasyonu denmektedir. Çimentonun prizlenmesi bu reaksiyonların sonucunda meydana geldiğinden çimentonun hidrasyonu sözcüğü genellikle su ile birleşerek sertleşmesi olayını ifade etmektedir. Çimentonun hidrasyonunda, ana bileşenlerinin her birinin su ile ayrı ayrı kimyasal reaksiyona girerler. Çimento ve suyun birleşmesiyle ana bileşenlerin oluşturduğu kimyasal reaksiyonlar pratik amaçlarla, basit olarak şu şekilde açıklanabilir. Kalsiyum silikatlar ( $\text{C}_3\text{S}$  ve  $\text{C}_2\text{S}$ ) ve su ( $\text{H}_2\text{O}$ ) reaksiyona girerek kalsiyum-silikat-hidrat (C-S-H) denilen bir ürün ile kalsiyum hidroksit (CH) meydana getirirler.  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  jelinin ismi tobermorittir; ancak, son yıllarda C-S-H olarak isimlendirilmesi daha yaygındır. Çimentoya bağlayıcılık özelliği kazandıran C-S-H'nin oluşmasıyla bu taneler arasındaki çekim kuvveti bağlayıcılık özelliği yaratmaktadır (Erdoğan, 1995). Hidrasyon olayı çimentonun suyla bileşerek bağlayıcılık kazanmasını sağlayan bir kimyasal olay olduğundan portland çimentosunun ağırlıkça %20, alüminalı çimentonun %40 suya ihtiyacı vardır (Yalçın ve Gürü, 2002).

Kirece su katıldığı zaman ısı çıkışı ile bir kabarma olduğu ve toz halinde sönmüş kirecin meydana geldiği bilinmektedir. Daha çok su katıldığında, herhangi bir hızlı sertleşme görülmez. Fakat zamanla kendi haline bırakılan sönmüş kireçte veya kumla karıştırılmış olan sönmüş kireçte (harç), bir karbonatlaşma etkisi ile yavaş yavaş bir sertleşme olur. Kirecin bu özelliğine karşılık, gerek su kireçleri, gerek çimentolar ve gerekse alçı, su altında (havasız olarak) hızlı bir şekilde sertleşirler.

Çimentonun sertleşmesini ve donmasını açıklamak üzere birçok teoriler ortaya atılmışsa da (Le Chatelier teorisi, kolloidal teorisi vb. gibi ), hemen hemen bütün araştırmacılar tarafından hidrasyon ve hidrolizin meydana geldiği kabul edilmektedir. Hidrasyon ürünlerin sudaki çözünürlükleri çok düşüktür. Eğer bu doğru olmasaydı, beton su ile temas ettiğinde, hızlı bir şekilde sudan etkilenirdi. Çimentonun hidrasyonu sırasında açığa çıkan ısı üzerinde önemle durulmaktadır. 28 gün sonunda prizlenme ısısı veren çeşitli bileşenler ısı miktarına göre sırası  $C_3A > C_3S > C_4AF < C_2S$  şeklindedir (Sanıgök, 1997).

### **Teoriler:**

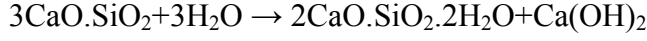
**Le Chatelier (Kristal) Teorisi:** Çimentonun hidrasyonu ve prizlenme özelliklerini 1882 yılında ilk inceleyen H. Le Chatelier, çimento bileşenlerinin su molekülleri ile kristalleşmesi sonucu hidrasyonun meydana geldiğini Le Chatelier (kristal) teorisi olarak ortaya koymuştur (Eriç, 1994). Sertleşme olayı bu teoriye göre iki adımda oluşur. Bunlar; bağlanma ve sertleşmedir. Bağlanma birkaç dakikada meydana gelebilir ve maddedeki bileşenlerin hidratlaşmasıyla oluşan aşırı doymuş bir çözeltinin ani olarak kristalleşmesinden, yani hidrat kristallerinin çökmesinden kaynaklanır. Reaksiyonlarda monokalsiyum silikat hidrat ile sönmüş kireç meydana gelmektedir. Böylece, çimentonun cinsine göre, birkaç dakikadan birkaç güne kadar değişen bir süre içinde viskozite artar ve sonunda hamur, şekil değiştiremez bir duruma gelir. Bağlanma adı verilen bu olay, aşırı doymuş sistemin, doymuş, hidratlı bir kararlı sistem haline geçmesi ve çözünürlüğün azalması yüzünden, birbirine karışmış iğnecikler halinde kristallenmesi ile açıklanmaktadır. Sertleşme de amorf hidrat veya hidratların çözünmesi ve tekrar kristalleşmesi olaylarının birbirini izlemesiyle meydana gelir. Bağlanma ile katılan maddenin mekanik direnci, günlerce ve haftalarca artmaya devam eder. Bu olaya da sertleşme denilmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi sertleşme amorf hidratların veya hidratların çözünmeleri ve tekrar kristalleşmeleri olaylarının birbirini izlemeleri ile meydana gelir. Sertleşmedeki reaksiyonlar şöyle özetlenebilir. Çimentonun

diğer önemli bir bileşeni olan trikalsiyum alüminat, su ile birçok hidrat verir ( $C_2AH_7$ ,  $C_3AH_6$ ,  $C_3AH_{12}$  ve  $C_4AH_{12}$  gibi.). Fakat çimentonun kireççe zengin ortamında bunlardan daha çok  $C_4AH_{12}$  ve bundan da su etkisiyle yavaş yavaş  $C_2AH_7$  meydana gelir. Yani hidratlı tetrakalsiyum alüminat ve dikalsiyum alüminat, hidrolize uğrayarak sertleşmeye neden olurlar. Bu iki alüminat,  $C_3A$  hidrasyonu sonucu meydana gelir. Şu halde bu teoriye göre çimentonun hidrolik temelli bileşenleri, biri bağlanmaya neden olan trikalsiyum silikat, diğeri sertlik veren trikalsiyum alüminattır. Fakat bu teori, meydana gelmesi gereken monokalsiyum silikat kristallerinin mikroskop ile görünmemesinden dolayı kesin bir surette doğrulanamamıştır.

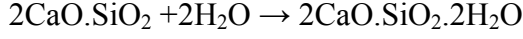
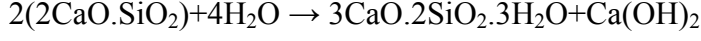
Herhalde Le Chatelier teorisini alçı ile doğrulamak mümkündür. Gerçekten alçının formülü bilindiği gibi,  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 'dur. Bu madde su ile karıştırılırsa, kristalleşen bir dihidrat ( $CH_2$ ) meydana gelir ve oluşan kristallerin birbirine bağlanması yüzünden ortam katılaşıp (Sanıgök, 1997).

**Kolloidal (Jel) Teorisi:** 1893 yılında W. Michaelis katılma olayının kolloidal bir kütle şeklinde (jel, pelte) zamanla büzülüp sertleşme sonucu meydana geldiğini kolloidal (jel) teorisi ile ileriye sürmüştür (Eriç, 1994). Su ile karıştırılan çimento tanelerinin yüzey kısımları çözünür ve taneleri birbirine bağlayan süngerimsi bir jel kütlesi oluşur. Geriye kalan tanelerin de su çekmesi, dolayısıyla bu jel taneleri gitgide sertleşir ve olay böylece tam bir hidratasyon meydana gelinceye kadar devam eder. Bu kolloidal teori hidrolik maddelerin gösterdiği bağlanma ve sertleşmenin; çözünme, kolloidleşme, kristalleşme olaylarıyla ilişkilendirilmesi mümkündür. Bununla beraber hidrolik bağlayıcılarda hidratasyon ve hidroliz ürünlerinin büyük kısmının kolloidal halde olup, oluşan jelin su etkisiyle yavaş yavaş çözündüğü ve daha sonra kristalleştiği kabul edilerek, Le Chatelier teorisiyle kolloidal teorinin birbirini tamamladığı söylenebilir. Böylece bağlanmayı kristalleşmenin başlaması, sertleşmeyi de jelin yavaş yavaş kristalleşmesi şeklinde açıklamak mümkündür. Bu hususlar elektron mikroskobu ile doğrulanmıştır (Sanıgök, 1997).

**Kalsiyum Silikatların Hidratasyonu:** Portland çimentosu belli miktarda su ile reaksiyona sokulacak olursa, önce trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ), daha sonra trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ) ve dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ) çözünerek reaksiyon denklemlerine göre hidroliz olurlar. Trikalsiyum silikatı ( $C_3S$ ) hidratasyonu;



Dikalsiyum silikatın ( $\text{C}_2\text{S}$ ) hidratasyonu;



Çözünmüş olan silikat hidrat bileşikleri, ortamın sıcaklığına ve oluşan jelin konsantrasyonuna bağlı olarak değişik  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranlarda hidrate kristaller oluşturur. Bu kristalleri genel olarak  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  formülü ile ifade etmek mümkündür. Yukarıda verilen reaksiyon denklemlerinden görüldüğü gibi, trikalsiyum silikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ) ve dikalsiyum silikat ( $\text{C}_2\text{S}$ ) hidratasyon sonunda aynı hidrate kristalleri oluşturur. Fakat açığa çıkan serbest kireç, kalsiyum hidroksit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) miktarları farklıdır (Erdoğan, 1995; Yalçın ve Gürü, 2002). Trikalsiyum silikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ), portland çimentosunun aktif bileşenlerinden biridir (Sanıgök, 1997). Trikalsiyum silikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ) ve dikalsiyum silikatın ( $\text{C}_2\text{S}$ ) hidratasyonları sonunda hemen hemen aynı ürünler elde edilmesine rağmen bu iki maddenin su ile yaptıkları reaksiyonda birinci fark; trikalsiyum silikatın ( $\text{C}_3\text{S}$ ) hidratasyonunda daha fazla miktarda serbest kireç oluşması ve ikinci fark; trikalsiyum silikatın ( $\text{C}_3\text{S}$ ) reaksiyonu için bir miktar daha fazla suya gerek duyulmasıdır. Yukarıdaki reaksiyonlarda görülmeyen üçüncü fark ise, trikalsiyum silikatın ( $\text{C}_3\text{S}$ ) hidratasyon reaksiyonunun, dikalsiyum silikatın ( $\text{C}_2\text{S}$ ) hidratasyon reaksiyonu hızından, yaklaşık olarak 5-6 kat daha fazla olmasıdır (Erdoğan, 1995; Yalçın ve Gürü, 2002). Trikalsiyum silikatların hidrolizi ile daha fazla serbest kireç açığa çıkar. Kalsiyum silikatların hidratasyonları sonucu serbest kirecin oluşması iki bakımdan önemlidir. Birincisi, kalsiyum hidroksit suda çok kolay çözünebilen bir bileşiktir. Bundan dolayı yapı devamlı su içinde bulunuyorsa, beton içindeki kalsiyum hidroksitin ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) devamlı bir şekilde çözünmesi sonunda boşluk yüzdesi gittikçe artacak, ortam koşullarına bağlı olarak uzun veya kısa bir süre sonunda, beton mukavemetinin büyük ölçüde azalmasıyla yapının emniyeti tehlikeli bir duruma girecektir. Beton içinde fazla miktarda kalsiyum hidroksitin ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) meydana gelmesi betonların kimyasal mukavemetinin, veya betonun zararlı ortamlara karşı dayanıklılığının azalmasına neden olur. Serbest kireç oluşumunun diğer bir sakıncası da, kalsiyum hidroksitin mekanik mukavemetinin düşük olmasıdır. Bundan dolayı serbest kalsiyum hidroksit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) aynı zamanda çimentonun mekanik mukavemetini düşürücü

etki yapar. Çimentonun yüksek bir mukavemete sahip olmasını sağlayan bileşikler kalsiyum silikat hidratlarıdır.

Trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ) ve dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ) bileşenlerinin bu hidratasyon reaksiyonları, çimentonun sertleşme özelliklerini belirleyen reaksiyonlardır. Katı halde bulunan klinker bileşiklerinin hidratasyon reaksiyon hızları, hidratasyon süresi boyunca sabit değildir. Başlangıçta klinker partikülünün ilk  $0.01\ \mu m$  kalınlığındaki kısmı hızla çözeltilmeye geçer. Bunun ardından bir durgun periyot gelir. Bu süre içinde hidratasyon son derece yavaştır. Bunun nedeni tane yüzeyinin bir jel tabakası ile kaplanmış olması ve klinker bileşiklerinin su ile temas etmesini önlemesidir. Bir süre sonra, bu jel tabakası çatlar ve oluşan çatlaklardan difüzyon yoluyla giren su hidratasyon reaksiyonunu yeniden başlatır. Çimento hamurunun mukavemeti de bu hidratasyon reaksiyonuna benzer şekilde gelişir. Bu nedenle hidratasyon reaksiyonu henüz tamamlanmadan önce, çimento hamuru mukavemetinin büyük bir kısmını kazanmış durumdadır. Daha sonra hidratasyon devam etmesine rağmen mukavemette daha az artış görülür (Yalçın ve Gürü, 2002).

**Trikalsiyum Alüminatın Hidratasyonu:** Portland Çimentosunda bulunan trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) hidratasyonu iki şekilde gerçekleşir. Bunlardan birisi trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) yalnız başına, diğeri ise jipsit ile birlikte yapmış olduğu reaksiyondur. Trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) yalnız olarak su ile yaptığı reaksiyon sonunda  $C_3AH_6$  meydana gelir. Bu reaksiyon çok hızlıdır. Trikalsiyum alüminatın tamamı ilk üç gün içinde  $C_3AH_6$  haline dönüşebilir. Eğer ortamda yeteri kadar jipsit bulunuyorsa, çözünmüş olan trikalsiyum alüminat kalsiyum sülfatlarla birleşerek kalsiyum sülfat alüminatları meydana getirir. Genellikle birisi yüksek sülfatlı, diğeri de düşük sülfatlı olmak üzere iki tür sülfat alüminat oluşur. Yüksek sülfatlı trikalsiyum sülfat alüminat: etringit ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ), düşük sülfatlı trikalsiyum sülfat alüminat ise: monosülfattır ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ). Bu kalsiyum sülfat alüminatlar çimento hamuru henüz prizlenmeden meydana gelirse, herhangi bir sakınca yaratmaz. Eğer prizlendikten sonra beton sülfatlı çözelti içinde bulunuyorsa  $C_3AH_6$  sülfatlarla birleşerek yukarıda bileşimi verilen yüksek sülfatlı sülfat alüminat haline dönüşür. Etringit olarak bilinen bu bileşik, kristal suyu olarak 32 mol su içerdiğinden büyük bir hacim artmasına yol açar. Bu olay sertleşmiş harç veya betonda gerçekleştiğinden hacim genişlemesi meydana getirerek betonu çok kısa bir zaman içinde tahrip edebilir (Erdoğan, 1995; Yalçın ve Gürü, 2002).

Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) çimento içinde az miktarda bulunmasına rağmen, çimento hidratasyonu ve priz süresi üzerine etkisi büyüktür. Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) su ile reaksiyona girer ve çimentonun çok erken priz almasına neden olur. Bu hızlı sertleşmeyi önlemek için klinker içine az miktarda jipsit katılır. Jipsit ile trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) hızlı bir şekilde reaksiyona girerek suda çözünmeyen bir bileşik olan kalsiyum sülfat alüminatı oluşturur. Bu bileşik klinker taneleri üzerinde çökelerek onların hidratasyonunu geciktirir. Ancak bu bileşik kararlı değildir. Hidratasyon sonucu yeni trikalsiyum alüminatlar ( $C_3A$ ) çözündükçe başlangıçtaki yüksek sülfat içeren trikalsiyum sülfat alüminat içindeki sülfat yüzdesi gittikçe azalır. Bu sülfat alüminatlar priz olayı sonuçlanana kadar kalsiyum alüminat hidrat haline dönüşür. Ancak bu dönüşme reaksiyonu, trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) çözünme reaksiyonuna göre daha yavaştır. Klinker içine hiç jipsit katılmaması halinde trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) yaklaşık 5 dakika içinde çözünür. Kalsiyum sülfat katılmasıyla trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) çözünme reaksiyonu yavaşlatılmış olur. Ayrıca trikalsiyum silikatın ( $C_3S$ ) hidratasyonu sırasında açığa çıkan kalsiyum hidroksit de trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) hidratasyonu üzerine geciktirici etki yapar. Çözünmüş olan trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ), ortamda bulunan kalsiyum hidroksit ile reaksiyonuna girerek  $C_4AH_n$  bileşiminde bir çökelti oluşturur. Bu çökelti henüz hidrate olmamış klinker partikülleri içinde bulunan trikalsiyum alüminatlar ( $C_3A$ ) için koruyucu bir kabuk oluşturur. Böylece trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) çözeltiye geçme hızı azalır.

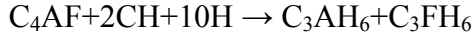
Prizlenme süresinin sonunda kalsiyum alüminat hidrat molekülleri kübik kristaller şeklinde ( $C_3AH_6$ ) kararlı hale gelir. Bu bileşik çimentonun başlangıç dönemindeki mukavemeti dışında mukavemeti etkilemez. Aksine sertleşmiş betonlarda sülfat korozyonu oluşturarak betonun parçalanmasına neden olur. Bu nedenle çimento içinde trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bulunması arzu edilmez. Fakat, trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) klinkerin pişirilmesi sırasında yararlı etkileri vardır. Akıcılığı artırarak kalsiyum oksit ile silikatın bileşmesini kolaylaştırır. Buna benzer şekilde tetrakalsiyum alüminaferrit ( $C_4AF$ ) de fırın içinde klinkere akıcılık kazandırır. Bu iki bileşen fırın içinde katı fazın daha düşük sıcaklıkta ergimesini sağlayarak, katı faz içinde silikatların oluşmasını kolaylaştırırlar.

Klinker içine prizi ayarlayıcı olarak katılan jipsit dozunun çok iyi ayarlanması gerekir. Fazla miktarda jipsit ilavesi prizlenme sonunda harcın genişleşerek parçalanmasına neden olabilir. En uygun jipsit katkı yüzdesi, hidratasyon ısısı kontrol edilerek sağlanabilir. Hidratasyon sırasında ısı çıkışı, biri yaklaşık dördüncü, diğeri de sekizinci saatte olmak üzere iki pik

noktadan geçerse katılan jipsit miktarının doğru olduğu anlaşılır. Hidratasyon ısısı çıkışında gözlenen birinci pik, ilk çözünen trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) kalsiyum sülfat ile reaksiyonu ile oluşur. İkinci pik ise, yeniden çözünen trikalsiyum alüminatların ( $C_3A$ ) hidratasyon ısısıdır. Bunlar için ortam artık kalsiyum sülfat ( $CaSO_4$ ) kalmamış olduğunu ifade eder. Jipsit ilavesi çimentonun trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) yüzdesi göz önüne alınarak ayarlanmalıdır. Ayrıca çimento inceliği arttıkça priz süresini belli bir düzeyde tutabilmek için jipsit dozunun artırılması gerekir (Yalçın ve Gürü, 2002).

**Tetrakalsiyum Alüminaferritin Hidratasyonu:** Tetrakalsiyum alüminaferritin ( $C_4AF$ ) hidratasyonu, hidratasyon hızı daha az olmak üzere, trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) hidratasyonu gibidir. Hidratasyon reaksiyonu sonunda jipsit miktarının belirli miktarda altında olmaması halinde sülfat ferritler elde edilir. Bu bileşikler sülfat alüminatlarda alüminyum oksit yerine hematitin ( $Fe_2O_3$ ) girmesiyle elde edilen bileşiklerdir. Jipsit az miktarda bulunuyorsa, tetrakalsiyum alüminaferritin ( $C_4AF$ ) hidratasyonu sonucu,  $C_3FH$  ( $3CaO.Fe_2O_3.H_2O$ ),  $CFH$  ( $CaO.Fe_2O_3.H_2O$ ) ve  $C_3AH$  ( $3CaO.Al_2O_3.H_2O$ ) gibi hidratasyon ürünlerinin meydana gelme olasılığı vardır (Yalçın ve Gürü, 2002).

Alçı ve su, tetrakalsiyum alüminaferrit ( $C_4AF$ ) ile de reaksiyonlara girerek;



oluşur. Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) gibi benzer özellikler gösteren fakat daha az etkili olan bir özellik gösterir (Erdoğan, 1995).

Çimento içinde bulunan klinker bileşikleri yalnız başlarına olmayıp, hidratasyon reaksiyonu sırasında birbirlerini etkiler. Zamanla reaksiyon ortamı ve konsantrasyonlar değişir. Priz olayı sırasında ilk olarak alüminatlar çözünür. Bu bileşiklerin hidratasyonu ile oluşan jel boşlukları içine yavaş yavaş kalsiyum silikat hidratlar dolmaya başlar. Böylece hidratlardan oluşan jel koyu bir kıvam kazanır. Bunun sonunda prizlenme olayı hızlı bir seyirle gerçekleşir. Bu nedenle portland çimentolarında belirli miktarda trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bulunması hidratasyonun seyri açısından da gereklidir (Yalçın ve Gürü, 2002).

### 3. GENLEŞEN KARIŞIMLAR

#### 3.1 Giriş

Genleşen tip karışımların ilk keşfi betonlarda karşılaşılan çatlakların ve korozyonun incelenmesi sonucu ortaya çıkmıştır. Beton, kuruma nedeniyle büzülme ve daha küçük değerlerdeki basma gerilimi ile çekme gerilimini karşılayamaması gibi iki doğal özelliği içinde barındırmaktadır. Bu özelliklerden dolayı çatlaklar oluşmaktadır. Bu çatlaklar; yapıdaki görünümün bozulmasına, yağışlı havalarda suyun sızmasına ve betonarme yapılarda çelik parçaların su girişi ile korozyonunun hızlanmasına neden olmaktadır. Beton yapısında oluşacak bu kusurları gidermek için genleşen çimentoların geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır.

ACI standartlarında; K, M ve S tipi olmak üzere üç çeşit genleşen çimento tanımlanmaktadır. Genleşen çimento, bileşim seçimi ve klinker işlemi genleşme mekanizmasını kontrol edebilecek şekilde yürütülen ve beton oluşturulmasında kullanılan bir üründür. Genleşen çimentolarda bileşim seçimi, genleşen çimentonun hidratasyon kimyası ve etringit oluşturması bakımından önem arz etmektedir. Genleşen çimento beton inşasında geniş bir ölçekte kullanılmaktadır. Genleşen çimentolar, betonda dayanımı artırmak, betondaki çatlakların oluşma eğilimini azaltmak, çimento hidratasyonunun ısısı nedeniyle oluşacak termal genleşme çatlağını kontrol etmek için tercih edilmektedir. Genleşme parametresi beton için önemlidir ve etringit oluşumu ile aşırı genleşen çimento betonun kırılmasına neden olur. Bu yüzden çimentolarda hacim sabitliği istenir. Bunu kazandırabilmek için, büzülme-dengeleme betonu veya kimyasal ön gerilme betonu olarak genleşen çimento betonu 1936 yıllarında Lossier tarafından üretilmeye çalışılmıştır. Daha sonra Lafuma ve Klewin genleşen çimentonun temel yapısını oluşturacak çalışmalar yapmışlardır (Nagataki ve Gomi, 1998).

Yan, Jian ve Beadoin 1995 yılında yüksek alüminalı çimento içerikli karışımlarda önceden hidrate olmuş çimentonun genleşmesini ve etringit oluşumunda kimyasal karışımın etkisini incelemişlerdir. Genleşen çimentoda, genleşmeye neden olan etringitin kontrol edilebileceğini belirlemişlerdir. Bu çalışmanın devamı olarak yüksek alüminalı çimento içerikli karışımlarda önceden hidrate olmuş çimentoya yeni ilavelerle oluşturdukları genleşen bileşenlerin genleşme karakteristiklerini çalışmışlardır. Çimentonun önceden hidrate olma sırasında sıcaklığın etkisini ve kurummasını incelemişlerdir. İlavelerle birlikte genleşen çimentonun

hacim sabitliğini, hızlı prizlenme mekanizmasını tartışmışlardır. Yüksek sıcaklığın yeterli genleşmeyi azaltacağını ve genleşmenin gelişmesini yavaşlattığını ortaya koymuşlardır. Daha sonraki çalışmalarında ise, genleşen çimentolarda yüksek alüminalı çimento içeriğindeki genleşmesini ve etringit oluşumu sırasında farklı kalsiyum alüminat hidratasyon ürünlerinin etkisini incelemişlerdir. Genleşen çimentonun etringit oluşum kapasitesinin genleşmeye etkisini tespit etmişlerdir (Yan vd., 1995a; 1995b; 1996).

Genleşen karışımların geliştirilmesiyle oluşturulan genleşen çimento çalışmalarından sonra Japonya'da genleşen beton oluşturma çalışmalarına başlanmıştır. Fakat Japonların ürettiği genleşen çimento kimyasal ön gerilmiş beton olarak kullanılırken, büzülme-dengeleme betonları olarak kullanılmaz. Japonya'da 1995 yıllarında kabaca genleşen karışım ürünleri değerlendirilmiştir.

Nagataki ve Gomi (1998) kireç esaslı ve kalsiyum sülfat alüminatın kimyasal bileşenlerini genleşen karışımlar olarak çalışıp, bu karışımları betonda kullanarak betonların özelliklerini incelemişlerdir. Genleşen çimento betonunun özelliklerini ve kimyasal ön gerilme ile oluşan genleşme mekanizmasını çalışmışlardır. Böylece araştırma ve geliştirme çalışmalarıyla genleşen karışımların uygunluğunu ortaya çıkararak genleşen çimento karışımlarının temellerini oluşturmuşlardır.

Odler ve Colan-Subauste (1999) genleşen çimentoda genleşme ile etringit oluşumunun ilişkisini incelemişlerdir. Etringitin teşekkül etme oranı ve kapasitesine bağlı olarak genleşme oluşumunda farklılıkların olduğunu göstermişlerdir.

Evju ve Hansen (2001) alüminalı çimento, portland çimentosu ve  $\beta$ -alçının karışımıyla oluşturulan bünyelerin genleşme özelliklerini incelemişlerdir. Teknik olarak dilatometre, izotermal ısı iletim kalorimetresi ve XRD kullanarak etringit teşekkülünün kristal büyümesiyle etkileşip %0.7 oranında bünyelerde genleşmeyi sağlamışlardır. Bu çalışmanın bir uzantısı niteliği taşıyan sülfat kaynağı olarak anhidrat ve  $\beta$ -alçı ile çimento karışımlarından hazırlanan betonda meydana gelen genleşme ve etringit oluşumunun kinetiğini 2004 yılında çalışmışlardır.  $\beta$ -alçılı karışımında çimento tanelerinde hacimce %50 etringit teşekkülünün kristal büyümesi nedeniyle genleşmeye eşlik ettiğini belirlemişlerdir. Anhidritli karışımlarda çimento pastası plastisitesini kaybetmeden etringit kristalleri büyüdüğünü ve genleşme oluşturmadığını göstermişlerdir.

Erdem, Günay ve Donat'ın (2003) birlikte yaptığı çalışmada, portland çimentosuna alüminyum endüstrisinden temin edilen eloksal atık ilave edilerek portland çimentosunun mekaniksel özelliklerini ve hidrasyonunu incelemişlerdir. Sonuç olarak portland çimentosunun hızlı prizlenmesinin ve yüksek dayanım gerektiren yerlerde kullanılmasının uygun olacağını tartışmışlardır.

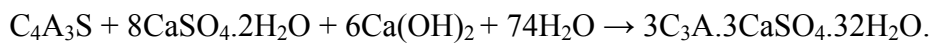
Orr, Dunne ve Quinn (2003) biyomalzeme çalışmalarında, çimentonun kemikteki büzülme gerilmelerine etkisini incelemişler ve genleşen karışım kullanılarak protezde gelişen çatlağın giderilmesi çalışmışlarına açıklık getirmişlerdir. Daha sonra Kraft, Engqvist ve Hermansson (2004) diş güçlendirme malzemelerin temeli olarak alüminalı çimentonun termal genleşme, kuruma büzülmesi ve erken yaşlanma deformasyonunu çalışarak ortam şartlarına göre boyutsal değişimini incelemişlerdir. 37°C sıcaklıkta nemli ve normal ortamda boyutsal değişim olmadığını, 25°C sıcaklıkta %55 nem içeren ortamda %0.35-0.40 büzülme belirlemişlerdir. Berglund, Hulterstrom, Gruffman ve Dijkey çalışmalarında (2005), sulu ve normal ortamda arka dişlerin onarımı için alüminalı çimento içerikli diş malzemesinin boyutsal değişimini incelemişlerdir. Alüminalı çimento içerikli diş malzemesinin 350 günlük sürede sulu ortamda %0.2-4.1 arasında değişen, normal ortamda %0.7-2.0 arasında değişen uzama gösterdiğini belirlemişler, ancak klinik kullanım için yeterliliği konusunda kesin bir karara varamamışlardır.

Genleşen karışımlar kullanım alanı olarak geniş bir spektrumda incelemeye başlanmış ve günümüzde de bu araştırmalara devam edilmektedir.

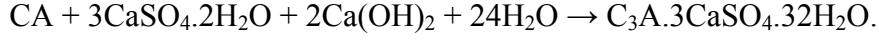
### 3.2 Genleşen Karışımların Özellikleri

Genleşen karışımlar; demir tozları, alümina tozları, magnezyum oksit, kalsiyum sülfat alüminat ve kalsiyum oksit içerirler. Ana gruplar kalsiyum sülfat alüminat esaslıdır. ACI standartları (hedef olarak) üç tip genleşen çimentoyu tanımlar. Bunlar:

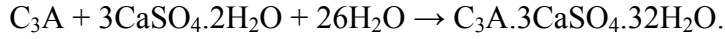
- 1) **K-Tipi:** Portland çimentosu, susuz haüyne ( $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ), jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve kireç taşından meydana gelen kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) karıştırılarak elde edilir. K tipi çimentonun hidrasyonu sonucu oluşan etringit:



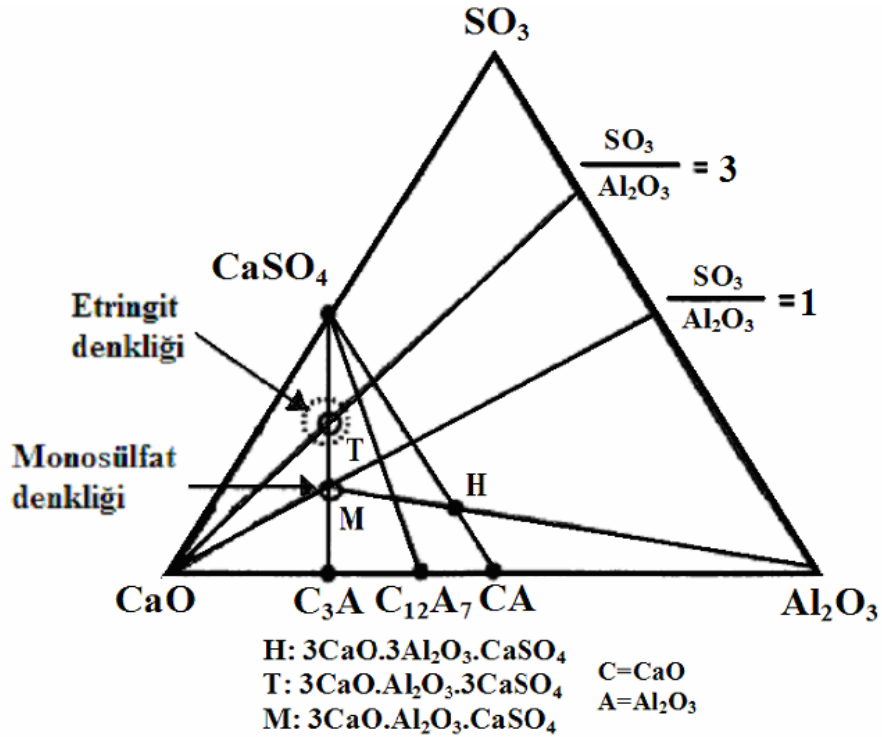
2) **M-Tipi:** Portland çimentosu, makul oranlarda alüminalı çimento ve jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) karıştırılarak elde edilir. M tipi çimentonun hidrasyonu sonucu oluşan etringit:



3) **S-Tipi:** Normal portland çimentosu, büyük miktarda trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) ve jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) karıştırılarak elde edilir. S tipi çimentonun hidrasyonu sonucu oluşan etringit:



Şekil 3.1’de kalsiyum sülfat alüminat serileri ile ilişkili olarak genişleyen karışımların üçlü-bileşenli sistemleri ( $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ ) gösterilmiştir. Bu kalsiyum oksit-alüminyum oksit-sülfür trioksit ( $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ ) üçlü sistemi içeren bileşenlerin hidrasyonu sırasında çeşitli hidrat ürünleri üretilmektedir. Genleşmeye neden olan hidrat ürünleri olarak Şekil 3.1’de; kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) noktasında kalsiyum hidroksit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , M noktasında mono sülfat ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) ve T noktasında etringit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) oluşacağı gösterilmektedir (Nagataki ve Gomi, 1998).



Şekil 3.1 Genleşen karışımların diyagramı (Nagataki ve Gomi, 1998)

Genleşen hidrat ürünlerinin hidratasyon sürecinde hacim değişimi oranı ve şişme oranı için basit bir hesaplama yöntemi kullanılmaktadır. Buna göre genleşmenin olup olmadığına karar verilebilmektedir. Bu hesaplamalar şöyle yapılmaktadır:

Hacim değişimi için; Hacim değişimi oranı  $(\% \Delta V/V_1) = [(V_2 - V_1)/V_1] \times 100$

Bu formülde  $V_1$ ; giren ürünlerin toplam hacmini,  $V_2$ ; çıkan ürünün hacmini ve  $\Delta V$ ; çıkan ürünün hacmi ile giren ürünlerin toplam hacmi arasındaki farkı göstermektedir.

Yüzde şişme değeri için; Şişme oranı  $(\% \Delta V_S/V_{S1}) = [(V_{S2} - V_{S1})/V_{S1}] \times 100$

Formülde belirtilen  $V_{S1}$ ; giren katı ürünlerin toplam hacmini,  $V_{S2}$ ; çıkan katı ürün hacmini ve  $\Delta V_S$ ; çıkan katı ürün hacmi ile giren katı ürünlerin toplam hacmi arasındaki farkı göstermektedir. Eğer oluşan kimyasal reaksiyonda  $V_1 < V_2$  ise, bünyede genleşme meydana gelmektedir.

#### Etringit Ürünler

|               |                                                                                               |      |      |      |             |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|-------------|
|               | $C_4A_3S + 8CaSO_4 + 6CaO + 96H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ |      |      |      |             |
| Ağırlık       | 610                                                                                           | 1088 | 336  | 1728 | 3762        |
| Özgül ağırlık | 2.61                                                                                          | 2.96 | 3.34 | 1    | 1.73        |
| Hacim         | 234                                                                                           | 368  | 101  | 1728 | [2431] 2175 |

Hidrat serisi için hacim değişimi oranı;  $[(2175 - 2431)/2431] \times 100 = -10.5\%$

$C_4A_3S$  taneleri için hacim değişimi oranı;  $2175/234 = 9.3$  kez

Etringit için şişme oranı;  $[(2175 - 703)/703] \times 100 = 209.38\%$

#### Monosülfat Ürünler

|               |                                                                                              |      |      |     |            |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|-----|------------|
|               | $C_4A_3S + 2CaSO_4 + 6CaO + 36H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ |      |      |     |            |
| Ağırlık       | 610                                                                                          | 272  | 336  | 648 | 1866       |
| Özgül ağırlık | 2.61                                                                                         | 2.96 | 3.34 | 1   | 1.95       |
| Hacim         | 234                                                                                          | 92   | 101  | 648 | [1075] 957 |

Hidrat serisi için hacim değişimi oranı;  $[(957 - 1075)/1075] \times 100 = -10.9\%$

$C_4A_3S$  taneleri için hacim değişimi oranı;  $957/234 = 4.1$  kez

Monosülfat için şişme oranı;  $[(957 - 427)/427] \times 100 = 124.12\%$

### Kalsiyum Hidroksit Ürünleri

|               |                                                               |           |                |
|---------------|---------------------------------------------------------------|-----------|----------------|
|               | $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ |           |                |
| Ağırlık       | 56                                                            | 18        | 74             |
| Özgül ağırlık | 3.34                                                          | 1         | 2.24           |
| <u>Hacim</u>  | <u>17</u>                                                     | <u>18</u> | <u>[35] 33</u> |

Hidrat serisi için hacim değişimi oranı;  $[(33-17)/17] \times 100 = \%94.11$

CaO taneleri için hacim değişimi oranı;  $33/17 = 1.9$  kez

Kalsiyum hidroksit için şişme oranı;  $[(33-17)/17] \times 100 = \%94.11$  (Nagataki ve Gomi, 1998).

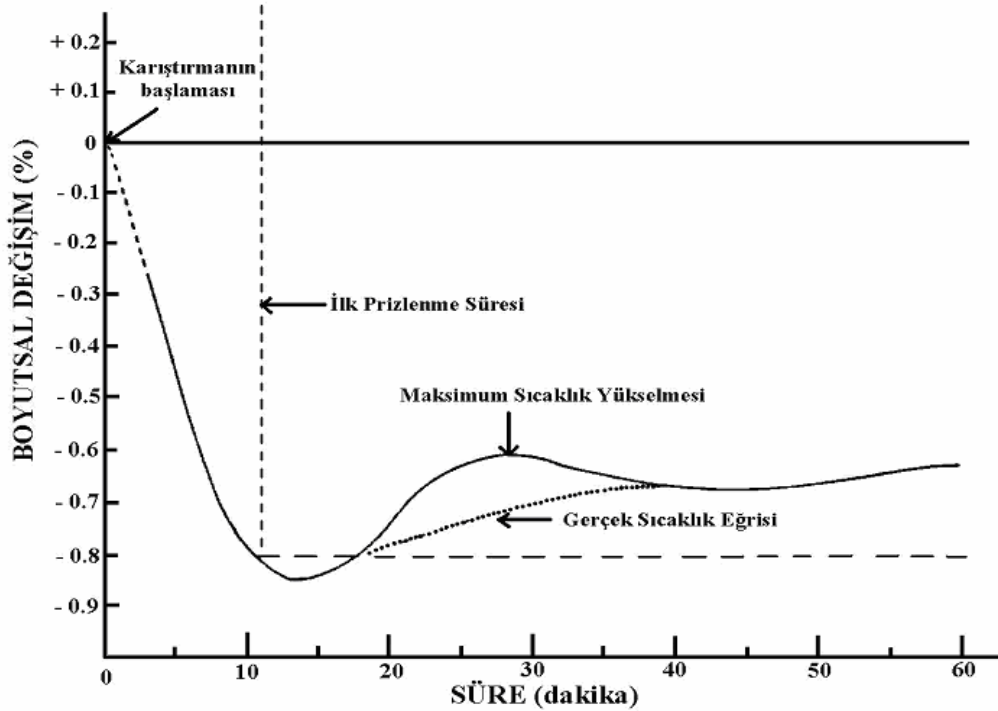
### Jipsitin Ürünleri

|               |                                                                                                                                 |    |         |       |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|---------|-------|
|               | $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 1.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |    |         |       |
| Ağırlık       | 145                                                                                                                             | 27 |         | 172   |
| Özgül ağırlık | 2.75                                                                                                                            | 1  |         | 2.32  |
| Hacim         | 52.72                                                                                                                           | 27 | [79.72] | 74.13 |

Hidrat serisi için hacim değişimi oranı;  $[(74.13-52.72)/52.72] \times 100 = \%40.6$

CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O taneleri için hacim değişimi oranı;  $74.13/52.72 = 1.406$  kez

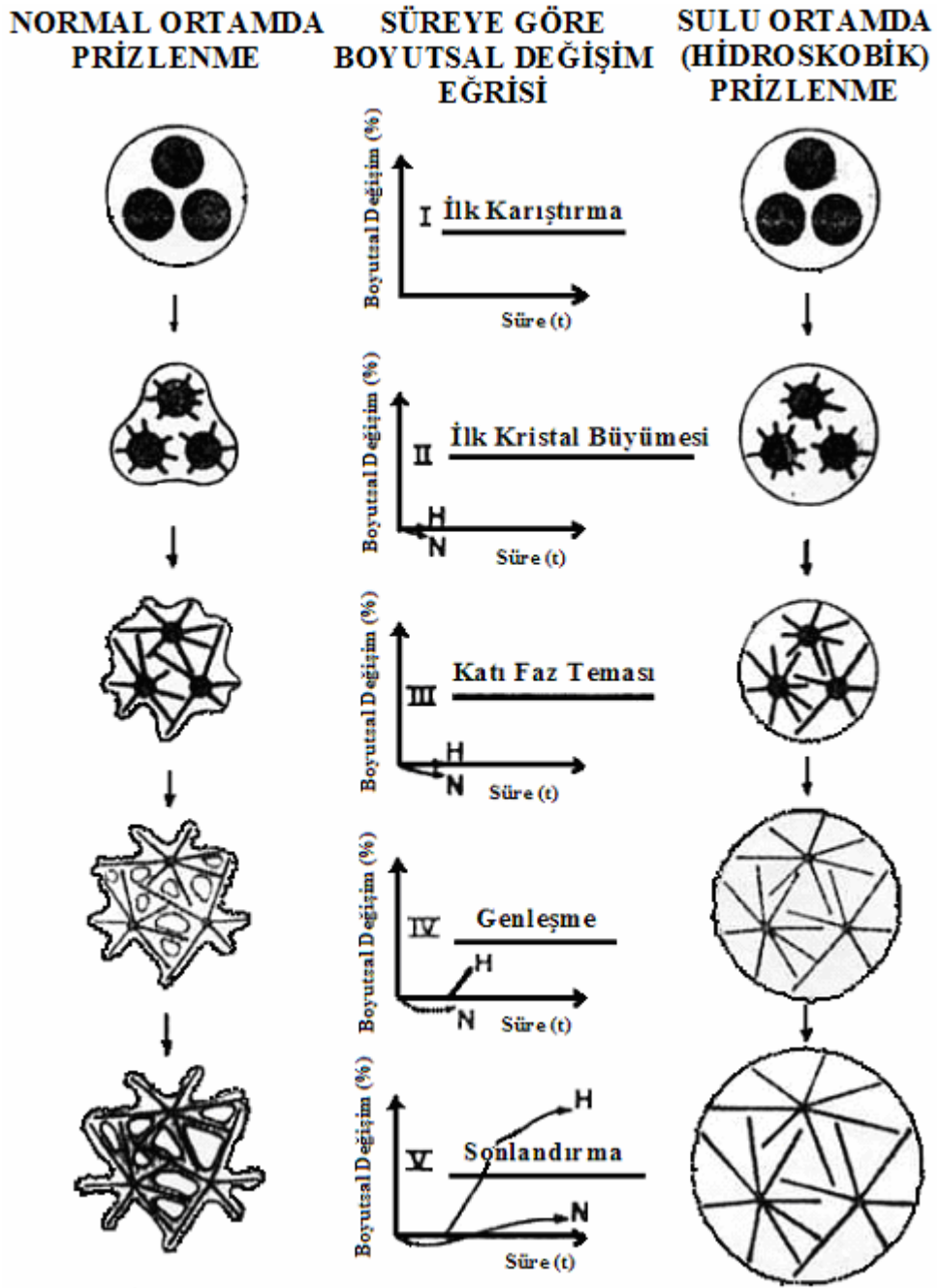
Jipsit için şişme oranı;  $[(74.13-52.72)/52.72] \times 100 = \%40.6$  olarak hesaplanmaktadır (Skinner vd., 1967; Obrein, 1986).



Şekil 3.2 Alçıda meydana gelen teorik boyutsal değişim (Skinner vd., 1967; Obrein, 1986)

Teorik olarak bir saat içerisinde alçıda meydana gelen boyutsal değişimler Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Bu boyutsal değişim çalışması, karıştırmanın başlaması, ilk prizlenme zamanı ile prizlenme tamamlandıktan sonraki genleşmeyi içine alan bir ölçümle yapılmıştır. Alçı suyla karıştırıldığında prizlenme başlamadan önce plastiklik özelliğinde (sıvı halde) iken, yüzde büzülmenin bir kısmı gerçekleşmektedir. Fakat malzemede prizlenme tamamlandıktan ve plastiklik özelliğini kaybettikten sonra jipsit kristallerinin büyüyerek birbirlerini dışarıya doğru itmesi sonucu hacimsel bir genleşme meydana gelir. Prizlenme gerçekleşen (prizlenen) bünyede ölçülen genleşme bu değerdir. Prizlenme genleşmesi normalde prizlenme tamamlandıktan sonra ölçülmektedir. İlk prizlenme başlamadan önce büzülmenin büyük bir kısmı gerçekleşmektedir. Prizlenme genleşmesinde görünür uzama ölçülebilmektedir (Obrein, 1986).

Kristal büyümesi mekanizması ile prizlenme genleşmesi sağlanmaktadır. Alçılı sistemlerde, prizlenme genleşmesi normal şartlarda kuru ortamda olursa normal prizlenme genleşmesi olarak, eğer sulu ortamda olursa hidroskopik prizlenme genleşmesi olarak ifade edilmektedir. Şekil 3.3’de alçının prizlenme genleşmesine neden olan kristal büyümesi teorisi şematik olarak gösterilmiştir. I. Adımda, başlangıç karışım su ile çevrelenmiş üç alçı taneciğiyle temsil edilmektedir. Şematik gösterimin tamamı bu temsili şekile göre ifade edilmektedir. II. adımda, hidratasyon reaksiyonu ile jipsit kristalleri şekillenmeye başlamaktadır. Normal ortamda alçı tanelerin etrafındaki su hidratasyon ile azalmaktadır. Taneler suyun yüzey gerilimi tesiriyle daha fazla büzülmemektedir. Sulu ortamda hidratasyon oluşmasına rağmen su azalmadığı için taneler arasındaki mesafe aynı kalmaktadır. Jipsit büyüme kristalleri olarak her biri diğerine temas eder ve prizlenme genleşmesi başlar. III. Adımda normal ortamda hidratasyon reaksiyonu tamamlanmadığı için tanelerin etrafındaki su azalmaya devam etmektedir. Su ile taneler büzülürken kristal büyümesi oluşmaktadır. Ancak büzülme kristal büyümesini dışarı doğru yönelmesine yol açmaktadır. Sulu ortamda taneler kristal büyümesi birbirlerini engellemeden devam etmektedir. Çünkü; sulu ortamda hidratasyon devam etmesine rağmen büzülme görülmemektedir. IV. ve V. adımlarda kristal büyümenin etkileri daha fazla belirginleşmeye başlamaktadır. Normal ortamda kristallerin büyümesi iç içe girerek ve birbirleriyle kesişerek porozite oluşturmaya başlamaktadır. Prizlenme genleşmesi oluşmaktadır. Sulu ortamda kristallerin büyümesi serbest bir şekilde devam etmektedir. Prizlenme genleşmesi gözlenmektedir. Kristallerin büyümesi sulu ortamda normal ortama göre daha büyük olmaktadır (Greener vd., 1978).



Şekil 3.3 Alçının prizlenme genişmesi sürecinde kristal büyümesinin şematik gösterimi  
(Skinner ve Phillips, 1967; Greener vd., 1978)

Hidrat serisi için % hacim değişim değerleri dikkate alındığında, ilk karıştırmadan prizlenme başlangıcına kadar hacimsel büzülmenin olduğu ve prizlenme tamamlandıktan sonra görünür hacimsel uzamanın gerçekleştiği görülmektedir. Teorik hesaplamalarda büzülme görülmesine rağmen gerçekte uzamanın gözlemlendiği bu durum kristal büyümesi teorisi esas alınarak açıklanabilmektedir. Genleşen hidrat tanelerinin hacimsel değişim ve şişme oranı hesapları ile desteklenmektedir. Genleşen hidrat kristalleri büyüme esnasında sadece birbiri ile iç içe

girmekle kalmayarak, aynı zamanda birbirleriyle kesişirler. Şayet bir kristalin büyümesi bir diğeri tarafından önlenirse, temas noktalarında bir gerilim gelişimi söz konusu olmaktadır. Büyüme esnasında kesişmenin binlerce kez oluşması durumunda bu dışarı doğru oluşan gerilim ve itme tüm bünyede genleşmeye neden olmaktadır. Teşekkül eden kristallerin gerçek hacmi reaksiyona giren ürünlerden daha az olmasına karşılık görünür veya gözlenen uzama oluşabilmektedir. Kristallerin birbiriyle kesişmesi ve büyümeye devam etmeleri gözeneklerin oluşmalarına neden olmaktadır. Reaksiyondan çıkan hidrat ürünlerinin reaksiyona giren ürünlerden küçük olmasına karşılık görünür hacimlerinin büyük olması nedeniyle prizlenmiş malzeme genleşmiş bir yapıya sahiptir. Dökümcüler açısından prizlenme tamamlandıktan sonra oluşan prizlenme genleşmesi önemlidir (Obrein, 1986).

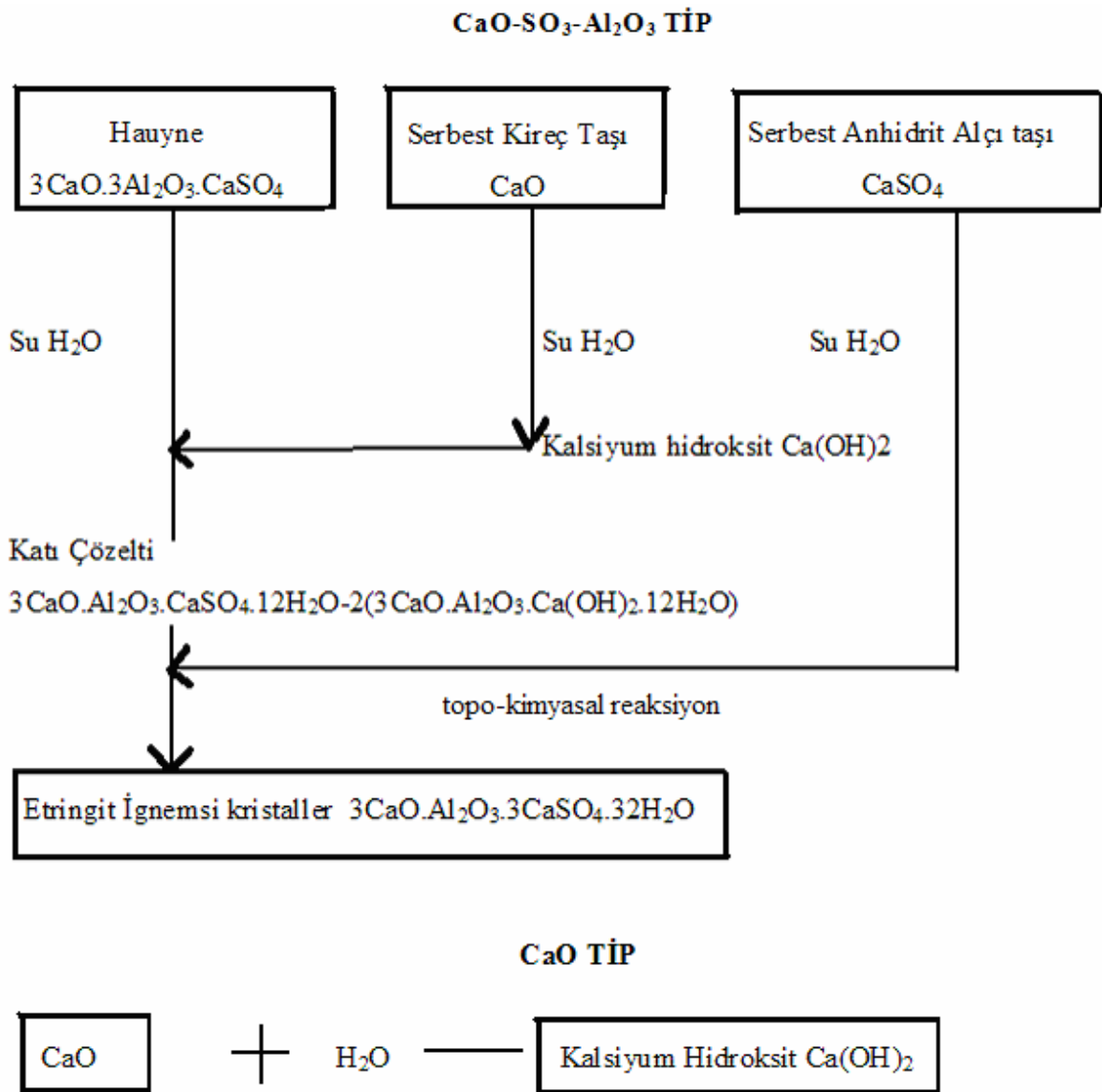
Hazırlanan pastanın plastik özelliği gösterdiği ilk karıştırma ve prizlenme başlangıcında oluşan büzülme döküm kalıplarının veya döküm parçaların boyutlarını etkilemez. Pasta plastik özelliğini kaybettiği ve prizlenme tamamlandığı zaman kristal büyümesinden dolayı her yönde oluşacak uzama döküm kalıplarının ve dökme parçalarının boyutlarını etkileyecektir (Obrein, 1986).

Genleşen karışımların su ile monokalsiyum alüminat (CA), tetrakalsiyum alümina silikat ( $C_4A_3S$ ) veya trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) gibi katı bileşenlerinin hidratasyon reaksiyonu sonucu etringit ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) oluşumu çalışmaları kristal büyüme teorisine dayandırılarak açıklanmıştır (Mehta 1973a; Odler ve Maula 1984; Baussant vd. 1989). Cody ve arkadaşları (2001) sadece etringit çekirdeklenmesi ve büyümesine ilişkin sıvı reaksiyonlar üzerine çalışılmışlardır. Sıvı çözeltiden etringit kristal büyümesi oluşturulmak için deneysel olarak belirlenmiş  $Al_2(SO_4)_3$  ile  $Ca(OH)_2$  karıştırıp hazırladığı çözeltilerle oluşturduğu Strubble ve Brown (1984) yöntemini ve  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ,  $Ca(OH)_2$  ile  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  karıştırıp hazırladığı çözeltilerle oluşturduğu Taylor (1990) yöntemini inceleyerek  $Ca(OH)_2$ ,  $CaO$  ile  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  karıştırıp hazırladığı çözeltilerle yeni Robert D. Cody yöntemini geliştirmişlerdir. Bu yöntemle çok kısa zamanda etringit oluşturmuşlardır (Cody vd., 2001).

Çimentolarda oluşan hacimsel değişimin nedenini araştırırken, hidratasyon ürünlerinin jel halini, kendi suyuyla büzülmesini, kristal büyümesini, gözeneklerin oluşumunu bilmek gerekmektedir. Genleşme mekanizmasını sağlamak için genleşen bileşenlerin yüzeyinde topokimyasal reaksiyonlar ile etringit oluşumu ve kalsiyum hidroksit ile genleşmeye götüren tüm çözünme reaksiyonları tercih edilmektedir. Genleşmede önemli faktör genleşme bileşenlerinin

sadece hidratasyonu değildir. Bununla birlikte; genleşme bileşenlerin yüzeyinde oluşan topo-kimyasal reaksiyonların basma kuvveti oluşturarak hidrat oluşumlarını ilerletmesidir. Buna göre; çimento ve genleşen karışımların hidratasyonu topo-kimyasal reaksiyonla tetiklenerek ilerlemesi bakımından önemlidir.

Genleşen karışımların hidrat ürünleri; kalsiyum hidroksit ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), monosülfat ( $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaSO}_4.12\text{H}_2\text{O}$ ) veya etringit ( $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.32\text{H}_2\text{O}$ )'dir. Şekil 3.2'de  $\text{CaO-SO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CaO}$ -tipi serilerinin kimyasal formülleri gösterilmiştir. Çizelge 3.1'de  $\text{CaO-SO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CaO}$ -tipi serilerinin fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimleri gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Genleşen reaksiyonların şematik gösterimi (Nagataki vd., 1998)

Çizelge 3.1 CaO-SO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO tiplerin fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimi  
(Nagataki vd., 1998)

| <b>Fiziksel Özellikler</b>              | <b>CaO-SO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tipi</b> | <b>CaO Tipi</b> |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------|
| Özgül ağırlık (%)                       | 3.00                                                       | 3.14            |
| Özgül Yüzey Alanı (cm <sup>2</sup> /gr) | 2500                                                       | 3500            |
| Kızdırma Kaybı (%)                      | 0.8                                                        | 0.4             |
| <b>Kimyasal Kompozisyon</b>             | <b>CaO-SO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tipi</b> | <b>CaO Tipi</b> |
| SiO <sub>2</sub> (%)                    | 4.0                                                        | 9.6             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)      | 10.0                                                       | 2.5             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)      | 1.0                                                        | 1.3             |
| CaO (%)                                 | 51.2                                                       | 67.3            |
| MgO (%)                                 | 0.6                                                        | 0.4             |
| SO <sub>3</sub> (%)                     | 31.9                                                       | 18.0            |
| Toplam (%)                              | 99.5                                                       | 99.5            |

### 3.3 Sülfat Atağı Mekanizması

Sülfat atağı mekanizması, geleneksel portland çimentosu üzerinde yapılan birçok araştırma çalışmalarında gözlenmiştir. Sülfat atağı; etringiti oluşturan bileşenlerden kalsiyum oksit ve alüminyum oksit yapısına sülfatın eklenmesi sonucu meydana gelmektedir. Etringitin kimyasal formülü  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ 'dır (Wang, 2002). Taylor (1997) tarafından etringitin moleküler hacmi açıklanmıştır. Etringitin hacminin, orijinal bileşenlerin (su ihmal edilerek) hacminin %209.38'ine eşit olduğu anlamına gelmektedir ki bu da yeterli etringit oluştuğunda bünyede büyük oranda şişkinlik ve çatlama meydana getirmektedir. Sülfat atağı mekanizmasını anlamak için etringitin bileşimini, yapısını ve özelliklerini incelemek gerekmektedir.

Çeşitli inorganik bağlayıcıların hidratasyonu sırasında etringit ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ ) teşekkül eder. Çimento kimyasında etringit oluşumu betonda hasar oluşturmaları bakımından problem oluştururken, çimentolardaki büzülmeleri önlemesi bakımından da yararlı olmaktadır. Çimentolardaki alüminat fazları, K tipi çimentoda tetrakalsiyum trialümina silikat ( $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ), M tipi çimentoda monokalsiyum alüminat (CA) ve S tipi çimentoda trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) klinkerleri ile etringit oluşumlarına neden olmaktadır (Cohen, 1983).

### 3.3.1 Etringitin Oluşumu

Etringit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) ve monosülfat ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) betonda yaygın olarak bulunan kalsiyum sülfat alüminat bileşikleridir. Çimento terminolojisinde, kalsiyum sülfat alüminat kristal yapı tipleri için monosülfat AFm terimi ile ve etringit AFt terimi ile simgelenmektedir. Beton plastik durumda iken, etringit ve monosülfat eğer oluşursa, pastayı çevreleyen bu hacimsel değişim bir biriyle uyumluluk göstermektedir. Bununla birlikte, beton prizlendikten sonra etringit teşekkül ederse, çatlamaya neden olmakta ve böylece yapısal hasar meydana gelmektedir (Clark ve Brown, 1999).

S tipi çimentolarda; portland çimentosunun klinker mineral fazlarının hidratasyonu, kalsiyum alüminat ve kalsiyum sülfatın miktarına ve çözünürlüğüne bağlı olarak etringit oluşumuna yol açmaktadır. Sülfatın varlığında,  $\text{C}_3\text{A}$  hidratasyonu sırasında hidrat ürünlerinden  $\text{C}_4\text{AH}_{12}$  ve  $\text{C}_2\text{AH}_8$  biri baskın gelerek etringit oluşturmaktadır. Çimento prizlemesini düzenlemek için üretim esnasında çok az miktarda jipsit ilave edildiğinde alüminatın bir kısmı etringit oluşturmak için reaksiyona girmektedir. İlk hidratasyon sırasında teşekkül eden etringit, çimento hamuru hala plastik durumdayken genişlemeye neden olmaz. Sülfatın eksikliği nedeniyle, alüminatın geri kalanı monosülfata ve kalsiyum alüminat hidratasyon ürünleri ile reaksiyona girmektedir. Ancak hidratlaşan kalsiyum alüminat ve monosülfat, çimento hamuru sertleştiğinde, diğer kaynaklardan (toprak veya sudan) gelen sülfat ile reaksiyona girerek tekrar etringit teşekkül etmesine neden olabilmektedir. Bu genişleme yapının bozulmasına neden olmaktadır ve bu durum sülfat atağı olarak adlandırılmaktadır.

Sülfat atağının oluşabilmesi, iki mekanizma ile mümkün olabilmektedir. Bunlardan birincisi; portland çimentosunun hidratasyon ürünleri, kalsiyum oksit, alüminyum oksit ve sülfatlarla reaksiyona girerek etringit oluşturmaya çalışmasıdır. Böylece geleneksel portland çimentolu betonda görülen atak yani geleneksel sülfat atağı gerçekleşmektedir. İkinci mekanizma ise; kil temelli sülfat atağıdır. Bu da, portland çimentosunun hidratasyon ürünleri, ortamdan alümina sağlayan kil mineralleri ve kalsiyum oksitlerin sülfatla reaksiyona girerek etringit oluşmasını sağlamasıdır (Wang, 2002).

Etringit oluşumu için gerekli bileşenler; kalsiyum oksit, alüminyum oksit, kalsiyum sülfat ve sudur. Kalsiyum oksit, çimento veya kireçten sağlanabilmektedir. Kirecin çözünmesiyle yüksek konsantrasyonda kalsiyum iyonları serbest kalmaktadır. Sıvı halinde  $\text{Ca}^{+2}$

konsantrasyonu hidratasyonun ilk aşamalarında aşırı doyuma ulaşmış olsa bile, kalsiyum iyonlarının çimentodan serbest kalmaları hidratasyonun oluşma hızına bağlıdır (Barnes, 1983). Çimento hamurunun nihai kalsiyum hidroksit içeriği ağırlıkça %13.2'dir (Taylor, 1987). Bu, stabilizasyon için ağırlıkça %9 portland çimentosu kullanılması halinde ağırlıkça %1'e kadar kalsiyum hidroksitin mevcut olabilmesi anlamına gelmektedir. Alüminyum oksit çimentodan veya kil minerallerinden sağlanabilmektedir.

Etringit oluşması için bileşenlerin kaynağı etringitin oluşumunu ve genişlemesini etkilediğinden dolayı önemlidir. Çimento hamurundaki sülfat iyonlarının kaynakları bünyenin içinden veya dış ortamdan gelmektedir (Chengsheng vd, 1988). Dış ortamdaki sülfat atakları sülfat iyonlarının bünyeye nüfuz etmesine bağlıyken, bünyedeki sülfat atağı yapının içinde bulunan sülfat iyonlarına bağlıdır. Kalsiyum iyonları, kirecin çözünmesinden veya çimentonun hidratasyonundan sağlanabilmektedir. Kalsiyum iyonlarının mevcudiyeti, temel olarak etringitin oluşumunu ve genişlemesini etkilemektedir. Kalsiyum, etringit oluşumu için gerekli bir elementtir. Yüksek  $Ca^{+2}$  konsantrasyonu ile pH ve kil tanecikleri atağı başlatabilmekte ve ikincil çimentolu malzemeleri şekillendirmek için kalsiyum ile birleşerek, amorf silika ve alüminanın çözünmesine neden olmaktadır (Herzog, 1963). Lambe (1960) de çimento hidratasyonu sırasında çimento bünyesindeki kilden alümina ve silikanın çözündüğünü ileri sürmüştür. Ayrıca çimento hidrolizi sırasında serbest kalmış kalsiyum iyonları, çözülmüş silika ve alümina ile reaksiyona girdiğini ileri sürmüştür. Kil minerallerinin çözünmesi, etringit kompozisyonuna alümina sağlamaktadır. Sherwood (1962) topraktaki çimentoda sülfatın oluşturduğu genişlemenin, topraktaki kil içeriği ile ilişkili olduğunu ve çimentodaki sülfat atağının sadece ikincil bir öneme sahip olduğunu ileri sürmüştür. Mitchell ve Dermatas'ın (1992) araştırmalarında da aynı sonuca ulaşılmıştır.

Sülfat, etringit oluşumu için önemli bir bileşendir. Karışımlarda ağırlıkça %10'dan fazla jipsitin bulunduğu durumda sülfat genişmesi riski sınırından oldukça uzak olduğu belirlenmiştir (McCallister ve Tidwell, 1997).

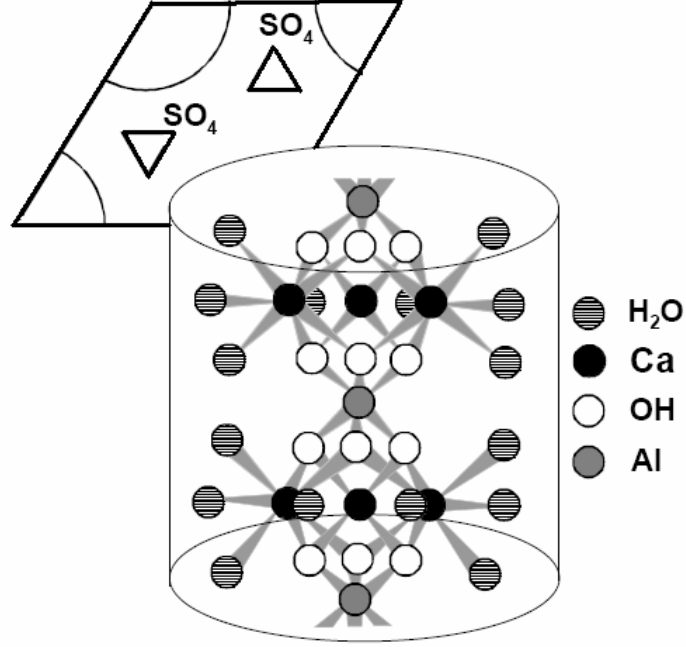
Etringitin miktarı ve sülfat atağının şiddeti, özellikle suyla reaksiyona giren kil minerallerinden gelen alümina içeriğiyle kontrol edilmektedir. Sherwood (1962) tuz, kum ve çimento ile stabilize edilmiş toprağın sülfat atağında kil içeriğinin önemli bir etkiye sahip olduğunu gözlemlemiştir.

Sülfata dayanıklı çimentolarda, trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) oranı düşüktür ve birinci tip sülfat atağına karşı koruma sağlayabilmektedirler. Ancak, ortamdaki kil minerallerinin sağladığı alüminanın oluşturduğu ikinci tip sülfat atağına karşı tamamen etkisizdirler. Kireç uygulaması da etringit oluşumuna neden olabilmekte ve genleşme ile sonuçlanmaktadır (Wang, 2002).

### 3.3.2 Etringitin Yapısı

Etringitin kristal yapısı, Moore (1970) ve Taylor (1974) tarafından açıklanmıştır. Moore ve Taylor,  $Ca^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  ve  $SO_4^{-2}$  iyonlarının pozisyonunun, zayıf oksijen iyonları pozisyonlarıyla değişmediğini tek kristalli yapının XRD incelemesi ile belirlemişlerdir. Hidrojen yerlerinde döteryum (hafif hidrojen) pozisyonu (Berliner, 1998), çözelti yapısıyla ilişkili olarak değişmektedir. Etringitin yapısal şeklinin ayrıntısı,  $Al^{+3}$  iyonu içeren merkez sütun ile değişmekte ve su molekülleri de  $SO_4^{-2}$  iyonu içeren sütunlar ile  $Ca^{+2}$  iyonu polihedra koordinatını değiştirmektedir (Michael ve Hartman, 2005). Su molekülleri ile polihedra koordinatlaşması tamamlanmış olarak ve her birine komşu olan üç  $Ca^{+2}$  iyon gruplarına bağlanarak oktahedra  $Al(OH)_6^{-3}$  içeren sütunların olduğu rapor edilmiştir. Böylece Moore ve Taylor tarafından, her bir  $Ca^{+2}$  iyonu, dört  $OH^-$  iyonu ve dört  $H_2O$  molekülleri ile sekiz koordinatlı,  $Al^{+3}$  iyonu, altı  $OH^-$  iyonu ile altı koordinatlı olarak düzenlendiğini ileri sürmüştür.  $OH^-$  iyonu,  $Al^{+3}$  iyonu polihedra koordinatının yan karşısındaki  $Ca^{+2}$  iyonu polihedra koordinatının yerine tayin edilen su moleküllerine hidrojen bağlanması ile elde edilmektedir. Hidrojen bağları;  $Ca^{+2}$  iyonu ve  $Al^{+3}$  iyonu polihedra koordinatlarını içeren sütunları desteklemeye ek olarak,  $OH^-$  iyonu ile şekillenmesinden sağlanmaktadır.  $Ca^{+2}$  iyonu polihedra koordinatında, su molekülleri  $SO_4^{-2}$  iyonu ve su molekülleri sütunları ile hidrojen bağları şekillenmektedir.  $Ca^{+2}$  iyonu gibi aynı eşit düzlemde yerine tayin edilen yatay düzenlemeye sahip bir su molekülü ile alternatif birleşmektedir (Michael ve Hartman, 2005). Bu sütunların deneysel formülü  $(Ca_3(Al(OH)_6) \cdot 12H_2O)^{+3}$ 'dur. Sütunların arasındaki kanallar,  $SO_4^{-2}$  iyonları ve su molekülleri içermektedir. Yukarıdaki deneysel formülün her iki bileşeni için, üç  $SO_4^{-2}$  içeren yerde dört kanal vardır. Bunlardan biri  $Ca_6(Al(OH)_6)_2 \cdot 24H_2O(3SO_4)(H_2O)$  veya daha çok tanınan etringit ( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) vererek su molekülleri içermektedir. Wang'a (2002) göre, etringit kompozisyonunda tahmini temel hesaplamalar; ağırlıkça %1 jipsit, ağırlıkça %2.5 etringit oluşmasına, ağırlıkça %1 alümina, ağırlıkça %12.5 etringit oluşmasına, ağırlıkça %1 kalsiyum oksit, ağırlıkça yaklaşık %7.5 etringit oluşmasına yol açtığını göstermektedir. Etringit yapılanması Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Etringit yapısında, su moleküllerinin; kanallardaki su, sütunlarda  $OH^-$  iyonları

olarak su, sütunlara bağlanmış su olmak üzere üç tipi vardır. Etringitin dehidratasyon şartları ve yapısal değişimleri, yapısındaki her tip su için farklılık oluşturacağı tahmin edilmektedir.



Şekil 3.5. Etringit yapısı (Cody, 2001)

Değişik pH değerlerinde etringitin termal ve kimyasal kararlılık değerleri bir grup araştırmacı tarafından belirlenmiştir (Ghorab, 1985, 1986; Gabrisova, 1991). Etringit,  $\text{pH} > 10.7$  ve oda sıcaklığında molar olarak  $3 \times 10^{-6}$  lt sülfat konsantrasyonunda kararlı bir fazdır (Wang, 2002).

### 3.3.3 Etringitin Morfolojisi

SEM incelemeleriyle etringit kristallerinin çeşitli morfolojilerde bulunabileceği ve etringit morfolojisinin genleşme özelliklerine etkisi yapılan araştırmalarla ortaya çıkarılmıştır. (Mehta 1973a; Cohen 1983; Charlotte ve Taylor, 2001).

Etringit kristallerinin morfolojisi üzerinde ve etringitin genleşme özelliklerinin tanımlanmasında  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarının etkili olabileceği araştırılmış ve Mehta (1973b), kireçli veya kireçsiz genleşen çimentoların hidrasyonunu çalışarak oluşan mikro yapısal genleşmeyi incelenmiştir. Okushima (1968) tarafından yapılan etringit kristal boyutları hakkındaki çalışmalar Mehta'nın çalışmalarıyla aynı sonuçları vermiştir. SEM görüntüleri

incelendiğinde, kireçli bünyelerde etringit kristalleri yaklaşık 0.25  $\mu\text{m}$  genişliğinde ve 1  $\mu\text{m}$  uzunluğundadır. Kireçsiz bünyelerde etringit kristalleri yaklaşık 6-8  $\mu\text{m}$  uzunlukta ve 1  $\mu\text{m}$  genişliğindedir. Daha küçük boyutlardaki etringit ile daha fazla genleşme elde edilmektedir. Mevcut araştırmalarda etringitin boyutları ve etringitin genleşme özelliklerinin tanımlanması SEM incelemeleriyle özdeştir (Wang, 2002).

Kireç veya çimento tanecikleri, toprak ve su ile karıştırıldıkları zaman oluşan çamurda çabuk çözünmektedir. Bu da  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarının konsantrasyonunun doyma sınırını geçmesine neden olmaktadır (Young ve Tong, 1977). Aynı zamanda, yapıdaki jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sülfat iyonu olarak çözünmektedir. Uygun miktarda jipsitin bulunması devamlı  $\text{SO}_4^{-2}$  iyonlarının tedarik edilmesi sağlandığından mevcut olan zengin  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarının  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kristallerine dönüşmesini sınırlandırmaktadır (Barnes, 1983). Bununla birlikte, çözeltide kil mineralleri veya çimentonun hidratasyonundan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  çözünürken,  $\text{SO}_4^{-2}$  iyonları belirli bir yerde biriken  $\text{C}_3\text{A}$  tanelerinin yüzeyine yaklaşmakta ve bunların yüzeylerinde yoğunlaşarak çok miktarda etringit çekirdeklenmektedir (Corstanje, 1973). Mehta (1973b), etringit oluşturma yönteminin çözelti mekanizması aracılığıyla takip edilebileceğini önermiştir. Sxhwiete (1966), Bentur ve Ish-Shalom (1974b), etringit kristallerinin, alümina veya trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) tanelerinin yüzeylerinde topo-kimyasal olarak teşekkül ettiğini rapor etmişlerdir. Açıklanan bu fikirler etringitin oluşumunun farklı aşamalarına uymaktadır. Eğer çözeltide  $\text{Ca}^{+2}$  konsantrasyonu düşükse, çok miktarda sınırlandırılmış etringit çekirdeği oluşacak ve hayli büyük billur kristalleri gelişecektir.

Etringit genleşme mekanizması çimentolu sistemlerde daha kolay açıklanabilmektedir. Kireç ile çimento karşılaştırıldığında, çimento hidratasyonu sırasında çözeltide  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarının serbest kalması, uzun aralıklı ve aşamalı bir yöntemdir. Çimentonun hidratasyonunun ilk aşamasında, oluşan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  çözeltide çözünmekte ve  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarını konsantrasyonunu doyma sınırına ulaştırmaktadır (Taylor, 1984). Bu yüksek  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları konsantrasyonu, etringit çekirdek oluşumunu azaltabilmektedir. Daha yüksek  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarının sağlanması çimento hidratasyonuna bağlıdır ve etringit çekirdek oluşumunu sınırlamaktadır. Gelişecek genleşmenin nedeni etringit kristallerin büyümesine bağlanmaktadır.

Bazı çalışmalarda (Budnikov ve Kravchenko, 1968; Richards ve Helmuth, 1977), kristaller zamanla lineer bir şekilde büyürken bünyede değişik noktalarda farklı oranlarda genleşme olduğu gözlenmiştir. Genleşme, birim hacimde çekirdeklenme sayısına ve kristallerin büyüme

hızına bağlıdır. Kristaller ne kadar büyürse, genleşme de o kadar büyük olacaktır. Çimento hidratasyonu ile  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları sürekli serbest kalarak, diğer bileşenlerle oluşturduğu etringit kristali büyümeye başlamakta ve genleşme meydana getirmektedir. Ortamda nem var olduğu sürece hidratasyon reaksiyonu tamamlanıncaya kadar genleşme devam etmekte, ancak genleşmenin büyüklüğü azalmaktadır. Bu durumda etringit çekirdeği kesişmenin olmadığı yerde serbest olarak büyümekte basma gerilimi oluşturmamakta ve kesişmenin olduğu yerde basma gerilimlerinin kenetlenmesiyle büyümenin engellenmesidir (Charlotte ve Taylor, 2001). Böylece, etringit kristalleri genleşmeye katkıda bulunmayacak gözeneklerde veya çukurlarda büyümeyi tercih ettikleri anlamına gelmektedir. Charlotte ve Taylor (2001) çimentolu betonda SEM incelenmesiyle bu konuya açıklık getirmiştir. Ayrıca herhangi önemli bir bozunmaya (genleşmeye) neden olmaksızın, hava boşluklarında ve çukurlarda etringit iğnelerinin oluştuklarını göstermişlerdir. Meydana gelen gerilimin büyüklüğüne ve gerilime karşı dayanma direncine bağlı gözenekli malzemelerde katı fazın büyümesi olan uzama genleşmeye neden olmaktadır. Küçük gözeneklerde büyüyen boyutu mikrometrenin altındaki kalın etringit kristalleri, önemli gerilim meydana getirirken, açık çatlaklarda veya diğer çukurlarda büyüyen uzun iğnemsî etringitler daha az gerilim meydana getirirler (Scherer, 1999; Wang, 2002).

Çimento ile stabilize edilmiş topraklarda, başlangıçta çözünen  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu konsantrasyonunun artışı ile önemli miktarda etringit çekirdeği oluşumu başlamakta ve nihayet genleşmeyle sonuçlanmaktadır.  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu konsantrasyonunun azalmasıyla etringit çekirdekleri olgun kristaller geliştirebilmekte ve sınırlandırılmış düşük oranlı genleşme üretebilmektedir. Etringit, büyük gözenek veya çukurlarda büyük kristal olarak gelişebilmekte ve düşük genleşme oluşturmaktadır. Bununla beraber, genleşme mekanizması hakkındaki sonuçların irdelenmesi için prizlenmedeki etringitin oluşum süreci, oluştuğu yer, ortam şartlarının ve morfolojisinin iyi tespit edilmesi gerekmektedir (Wang, 2002).

### 3.3.4 Etringitin Genleşmesi

Etringit genleşmesindeki en önemli faktörler; etringitin içeriği, morfolojisi (Ogawa ve Roy, 1982; Mehta, 1973a; Mehta ve Wang, 1982), içeriğini oluşturan bileşenlerin kaynakları (Odler ve Colan-Subauste, 1999; Chengsheng vd., 1988) ve ne zaman, nerede çekirdeklenip geliştiği (Lobo, 1992; Fu, 1996), bünyenin mikro yapısı (Charlotte ve Taylor, 2001) ve etringitin sınır şartlarıdır (Cohen, 1983).

Genleşme mekanizması bir grup araştırmacı tarafından incelenmiştir (Lafuma, 1952; Mikhailov, 1960; Mehta, 1974). Etringitin oluşumu daima genleşmeyi başlatmaz. Aslında bazı çimentolu sistemler etringit oluşsa da, daima hacim kararlılığı gösterebilmekte ve erken yüksek basma dayanımı sağlayabilmektedirler (Wang ve Glasser, 1986). Sülfat atağı, çimento kimyasının en önemli konularından biridir. Candlot (1890) tarafından bu olayın etringit oluşumuyla bağlantısının dile getirilmesi 19. yüzyıla dayandırılmaktadır. Bununla birlikte; etringit oluşumunun neden olduğu genleşme, sülfat atağı mekanizması olarak bilinmesine rağmen, ilk zamanlarda etringit genleşme mekanizması tüm detaylarıyla anlaşılamamıştır (Cohen, 1983). Genleşme mekanizması, genleşen bileşenlerin (etringitin) kristal büyümesi ve şişme teorileri ile açıklanmıştır (Cohen, 1983).

Kristal büyümesi teorisine göre; prizlenme sürecinde hidrasyon sonucu etringitin çekirdeklenmeye başlaması, etringit kristalinin büyümesiyle kesiştiği ve temas ettiği bölgelerde gerilim oluşturarak genleşme başlatmasıyla sonuçlanmaktadır. Genleşmeye neden olan etringitin çekirdeklenmesi, çözeltide veya genleşen tanelerin yüzeyinde topo-kimyasal reaksiyon sonucu oluşmaktadır. Uygun genleşme sağlamak için gerilim oluşturacak etringit kristallerinin büyümesini kontrol etmek gerekmektedir (Wang, 2002). Etringit genleşmesi, kristal sınırlarında etringit kristalinin büyümesi sonucunda temas ettiği yerlerin çevresinde oluşturduğu gerilmeler olarak tanımlanmaktadır (Nagataki ve Gomi, 1998). Bentur ve Ish-Shalom (1974a, 1974b)  $C_4A_3S$  küresel tanelerin yüzeyinde topo-kimyasal reaksiyon sonucu etringitin teşekkül ettiğini belirtmişlerdir. Ogawa ve Roy (1982) ilk kez etringitin  $C_4A_3S$  etrafında düzenli ve küçük kristaller şeklinde oluştuğunu bulmuşlardır. Hidrasyon devam ederken çimento klinker tanelerinin etrafında etringit çekirdekleri düzenlenmeye başlamakta ve etringit kristallerinin büyümesi nedeniyle her bir kristalin temas noktasında genleşme başlamaktadır (Evju ve Hansen, 2004).

Şişme teorisine göre; kolloidal boyutta olan etringit tanelerinin şişmesi ile genleşmeye neden olmasıdır. Genleşmeye, kolloidal özellikli yaklaşık 1µm boyuttaki etringit tanelerinin teşekkülü neden olmaktadır. Bu taneler yaygın olarak jel gibi davranmaktadır. Bu jel yapısı, büyük yüzey alanına sahiptir ve su alıp şişerek genleşmektedir. Su absorpsiyonu ile genleşen bileşenlerin jel halindeyken hacim artması olarak ifade edilebilmektedir. (Nagataki ve Gomi, 1998). Bu jelin oluşumu, genleşen taneler ve bu taneleri çevreleyen çözelti arasındaki reaksiyonlar nedeniyle meydana gelmektedir (Mehta, 1973b). Eğer çözeltide  $Ca(OH)_2$  varsa, etringit parçalarının boyutu da kolloidal boyutta olacaktır. Ancak  $Ca(OH)_2$  yoksa, etringit

tanelerinin boyutu da büyük olacaktır. Sadece,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ortamda mevcutken, kolloidal boyutta oluşan etringit kristalleri genleşme meydana getirebilmektedir. Mehta ve Wang (1982) büyük etringit kristalli harçlardan, küçük etringit kristalli harçların daha fazla genleştiğini göstermeleriyle bu teori desteklenmiştir.

Tüm şartlar özdeş iken, etringitin genleşmesi etringit içeriğiyle ilişkilidir. Bununla beraber, nicel olarak etringiti tanımlayabilecek tatmin edici bir metot henüz yoktur (Ludwig, 1993; Luke, 1995). Genleşme mekanizmaları tamamen anlaşılamamış olsa bile, bazı olaylar bellidir. Özellikle, etringit kristallerinin boyutu ve kirecin varlığı genleşmeyi etkiler. Kirecin, sülfatın, su ve alüminyum oksidin varlığında, etringit küçük kristaller olarak oluşur ve bunların oluşumu genleşmeyi sağlamaktadır. Kirecin eksikliğinde, sülfat ve su, büyük etringit kristalleri oluşturur ve bu oluşumlar genleşmeye daha az iştirak eder (Cohen, 1983). Deng ve Tang (1994) ince etringit kristallerine büyük miktarda su ile iyonların absorpsiyonunun neden olduğu şişme ve etringit büyümesi ile üretilen kristal büyüme geriliminin bileşiminin genleşmeyi sağladığı sonucuna varmışlardır. Yüksek alkalilerin genleşmeye neden olan ince etringit kristallerinin büyümesini ve düşük alkalilerin genleşmeye neden olmayan kaba etringit kristallerinin büyümesini sağladığı sonucuna varmışlardır.

Etringitin genleşme özellikleriyle etringit morfolojisinin ilişkisi, ilk olarak Mehta (1973a) tarafından incelenmiştir ve doymuş kalsiyum hidroksitin mevcudiyeti, kolloidal boyutta ve jelimsi nitelikte etringit kristallerine neden olduğunu ileri sürülmüştür. Kolloidal taneler büyük yüzey alanına sahip oldukları için, su molekülleri etringit parçalarının yüzeyinde adsorbe edilebilmektedir. Bu durum, sistemin genleşme ayrıntısını başlatarak güçlü şişme basıncını doğuracaktır. Genleşmenin büyüklüğü, doymuş kalsiyum hidroksitin mevcut olması ve küçük etringit kristallerinin meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Kota (1996) kireç ile stabilize edilmiş topraktaki genleşen etringitin XRD ile tanımlanamadığını, ancak SEM görüntüleriyle önemli miktarda iğne şeklinde etringit kristallerinin mevcut olduğunu ispat etmiştir. Etringit, XRD ile, sadece ağırlıkça %1'in altında olduğunda tanımlanamamaktadır (Ludwig, 1993). Bundan dolayı; kireç ile stabilize edilmiş toprak karışımında etringit kristalleri, küçük boyutta, jelimsi veya zayıf kristalin yapıda bulunursa XRD ile tanımlanamaz. Bu küçük zayıf kristaller genleşmeye neden olmaktadır. Charlotte ve Taylor (2001), etringitin küçük genleşen kristallerinin önemine dikkat çekmişlerdir.

Mehta ve Wang (1982) bünyedeki büyük miktarda absorbe edilmiş suyun hacimsel genişlemedeki artışı sağladığını gözlemlemişlerdir. İnce etringit kristallerinin büyük yüzey alanları daha fazla su absorbe ettiğinden şişerek genişleme oluşmaktadır. Kalousek ve Benton (1970); etringit hacminin pozitif olarak artmasından dolayı genişlemenin olabileceğini ifade etmişlerdir. Genleşme, etringit hacminde artışı ifade eder ve tanelerin etrafa basma gerilimi uygulamasının bir sonucu olarak oluşmaktadır (Wang, 2002).

Küçük etringit kristallerinin meydana gelmesi gerçek genişlemenin nedenidir. Bu genişleme; küçük etringit kristallerin büyük yüzey alanları nedeniyle suyu absorbe edebildiğini ve hacim artışına neden olduğunu ifade etmektedir. Etringit büyüklüğü onu sınırlayan şartlarla da ilişkilidir (Cohen, 1983). Toprak çimento ile stabilize edildiğinde, çimento bileşenleri su ile kristalleşmesi sonucu hidrasyon ürünleri çökmekte ve topraktaki çimento bağlayıcılık özelliği kazanmaktadır. Bu durumda birbirine iç içe girmiş iğnemi etringit kristalleri oluşacak etringitin büyümesini engelleyerek genişlemeyi sınırlayacaktır. Toprak kireçle stabilize edildiğinde ise, topraktaki kil mineralleri ile kalsiyum hidroksit arasındaki puzzolanik reaksiyonlar oluşmaktadır. Bünyede oluşan serbest etringit kristallerinin büyümesi genişlemeye neden olacaktır. Cordon (1962) etringit kristal büyümesi sınırlandığında betonlarda önemli bir hasara yol açmayacağını savunmuştur.

Kalsiyum sülfat alüminatın su ile oluşturduğu hidratlar iki çeşittir. 12 mol su içerene mono sülfat ve 32 mol su içerene etringit adı verilmektedir. Monosülfat kristalleri kararlı yapıya sahip iken, etringit kristalleri yarı kararlı bir yapıya sahiptir. Prizlenme tamamlanmış betonda suyla dolmuş gözeneklerde hidrasyon reaksiyonu sonucu etringit oluşmakta ve monosülfata dönüşebilmektedir (Brown ve Bothe, 1993).

1990 yılında Taylor etringit ve monosülfatın dışında klorit, karbonat veya alkaliler kullanılarak bünyede gelişen diğer genişleyen bileşenlerin listesini oluşturmuştur. Bir başka çalışmada, U-fazı denilen sodyumlu bir çeşit genişleyen bileşen geliştirilmiştir. Bu geliştirilmiş U-fazı  $4\text{CaO}.0.9\text{Al}_2\text{O}_3.1.1\text{SO}_3.0.5\text{Na}_2\text{O}.16\text{H}_2\text{O}$  formülü ile ifade edilmektedir. 1968'de Dorsch ve Zur Strassen tarafından U-fazı ilk kez rapor edilmiştir. Li ve arkadaşlarının çalışmasında, sertleştirilmiş betonda oluşabilecek hasarların nedenlerini ve U-faz oluşumunun kinetiği incelenmiştir. U-fazının genişlemeye neden olduğu bulunmuştur (Li vd., 1996, 1997).

### 3.3.5 Sülfat Atağını Etkileyen Faktörler

Sülfat atağını; pH değeri, mevcut nem, sıcaklık, sülfat miktarı ve kil mineralojisi etkileyebilmektedir. Sülfat miktarı, etringitin yapısı için her zaman önemli bir faktör ve gerekli bir unsurdur. Ferris (1991) tarafından belirtildiği gibi, sülfat içeriği, hangi etringitin oluşacağını belirleyen en önemli faktördür. Çözünebilen  $\text{SO}_4^{-2}$  iyonları arttıkça, etringitin büyüme kapasitesi de artmaktadır. Bu, Mitchell ve Dermatas'ın (1992) belirttikleri gibi, var olan sülfat içeriği ile kil içeriğine bağlıdır. Çözünebilen  $\text{SO}_4^{-2}$  iyonlarının beton içinde problem teşkil edebilecek durumları tartışılmıştır. Petry (1994) kireç ile stabilize edilmiş karışımlarda, ağırlıkça %0.2 sülfat ilavesinin şişmeye sebep olacak potansiyele sahip olduğunu ve ağırlıkça %1 sülfat ilavesinin ise ciddi hasara yol açabileceğini ileri sürmüştür. Petry'in bu çalışması, Hunter (1988) tarafından belirtilen, kireç ile stabilize edilmiş karışımlarda, ağırlıkça %1 sülfat oranında sülfat atağına elverişli şartlar oluştuğu bulgusuyla tutarlı olmaktadır. Mitchell ve Dermatas'ın (1992), Thomas, Kettle ve Morton (1989) ve Perrin (1992) tarafından önerilen limitlere de destek olur nitelikteki bulgularına göre, sülfat ağırlıkça %0.3 oranındayken etringit oluşmaktadır. Laboratuvar çalışmalarına dayanarak, 1997 yılında McCallister, kireç ile stabilize edilmiş toprakta sülfat atağı için, düşük limitlere gerek duymuştur. Buna göre ağırlıkça %0.01-0.50 sülfat oranında, yeterli derecede kabarma riski vardır. Ağırlıkça %0.50-1.2 sülfat oranında, daha fazla kabarma riski mevcuttur. Ağırlıkça %1.2'den büyük sülfat oranında ise çok ciddi kabarma riski söz konusudur. Burada belirtilen araştırmacıların hepsi, kireç ile stabilize edilmiş karışımlarda sülfat atağının, düşük sülfat oranında meydana gelebileceğini ileri sürmektedirler (Wang, 2002).

Portland çimentosuyla stabilize edilmiş karışımlar hakkında Neville (1981) tarafından verilen bilgiler ışığında kil miktarı az olan iri taneli toprakta sülfat atağının neden olduğu kabarma görülebilmektedir. Dunlap (1975), ağırlıkça %0.09'dan büyük sülfat oranında çimento ile stabilize edilmiş iri taneli topraklarda, sülfat atağına karşı sülfata dirençli çimentoların kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir. Fakat bu limit hakkında deneysel bir bilgi mevcut değildir. Çimento ile stabilize edilmiş topraklar, geleneksel betondan daha geçirgendirler, bu da onları sülfat atağı için daha elverişli hale getirmektedir. Çimento ile stabilize edilmiş toprakların içinde daha fazla boşluk bulunursa, etringit kristalinin büyümesi etkili bir kabarma riski oluşturmaz. Sherwood (1962), ağırlıkça %10 klasik portland çimentosu ile stabilize edilmiş, kil mineralleri içermeyen, kum örneklerine ait dayanım değerlerinin, ağırlıkça %0.25-3 sülfat oranlarında kalsiyum ve magnezyum sülfat çözeltilerine batırıldıklarında

genelde etkilenmediği bulgusuna ulaşmıştır. Bu sonuçlar, sülfat atağının aslında önemli miktarda kil içermeyen, çimento ile stabilize edilmiş topraklarda meydana gelmesinin mümkün olmadığını göstermektedir. Ancak, Sherwood'un (1962) ortaya koyduğu bu derece radikal sonuçları doğrulaması için daha fazla deney ve test yapılması gerekmektedir.

Sülfat atağı, çimento ile stabilize edilmiş kil ve dolayısıyla alümina içeren topraklar için tehlike bir kabarma riski oluşturmaktadır. Sherwood'un (1962) bulgularına göre, ağırlıkça %0.2 gibi düşük sülfat oranında ağırlıkça %10 çimento ile stabilize edilmiş killi toprakta, dayanım düşmektedir. Çimento ile stabilize edilmiş killi topraklar, sülfat atağına çok fazla elverişlidirler. Ancak, çimento ile stabilize edilmiş killi topraklarda müsaade edilebilen sülfat oranına yönelik limit belirlemek için yeterli bir bilgi mevcut değildir.

Kil miktarı ve kil mineralleri; stabilize edilmiş karışımlar için kabul edilebilir sülfat oranını belirleyen başlıca faktörlerden biridir. Hunter (1988), kireç ile stabilize edilmiş topraklar için, kilin ağırlıkça %10'dan az ve sülfatın ağırlıkça %2.5 oranında olması durumunda, kirecin ufak çapta şişmesinin söz konusu olabileceğini tespit etmişlerdir. Sherwood'un (1962) gözlemlerine göre, çimento ile stabilize edilmiş kum-kil karışımlarında sülfat atağı üzerinde kil miktarının önemli bir etkisi olduğunu savunmuş ve kil oranı yükseldikçe, dayanımın azaldığını göstermiştir. Mitchell ve Dermatas (1992) kaolinit veya montmorillonite ile karıştırılmış, kireç ile stabilize edilmiş kumlu malzemeleri incelemişlerdir. Alüminyum oksit açısından zengin kil minerallerinin, yüksek pH'lı ortamlarda etringitin yapısına katılması için, düşük oranlı alüminyum oksit ihtiva eden kil minerallerinden daha elverişli olduklarını deneysel çalışmalarla ispatlamışlardır. Ancak Mehta ve Klein (1966) düşük oranda alüminyum oksit ihtiva eden kil minerallerinin daha fazla sülfat atağına maruz kalacakları sonucuna ulaşmıştır. Bu anlaşmazlık farklı tepkime şartlarından kaynaklanmış olabilir. Yine de, kil mineralojisinin tepkimedeki rolünü daha iyi ve daha doğru anlayabilmek için daha fazla inceleme gerektiği düşünülmektedir.

Kireç ve portland çimentosu ile stabilize edilmiş toprakta  $pH > 12$  olur. pH değeri hemen hemen 9'u geçerse (Rollings, 1999), silisyum ve alüminyum oksidin çözünürlüğü üssel olarak artar. Bu pH değeri, puzzolanik tepkimelere katılmak için kilden ayrıışan oksitler konusunda, kritik bir faktördür. Fakat aynı zamanda, kimyasal olarak stabilize edilmiş karışımlarda, sülfat atağı sırasında oluşan etringit için gerekli kimyasal alüminyum oksidin üretilmesi anlamına gelir. Ancak, yüksek pH'lı ortamlarda, geleneksel portland çimentosu veya kireç ile işlenmiş

malzemelerde alüminyum oksidin, etringit oluşumu için serbest kalması kaçınılmazdır. pH değeri aynı zamanda, etringitin oluşumunu ve genleşmesini tespit etmek için önemli bir faktördür. Gabrisova ve Havlika (1991) tarafından etringitin kararlılığı üzerine yapılan bir çalışmada, etringitin oluşmaması için pH=10.7 değerinde olması gerektiğini ispatlamışlardır. Bu nedenle, pH<10 değerlerinde, sadece jipsit ve alüminyum sülfat kararlı haldedir. Öte yandan, Wang ve Glasser (1986) tarafından, NaOH'in, etringitin oluşumunu ve genleşmesini hızlandığını ve NaOH arttıkça, CaO azalırken çimento hamurundaki etringit miktarının ve genleşmesinin arttığını rapor etmişlerdir. Bu da gösteriyor ki, genleşme, CaO konsantrasyonundan daha çok pH'a bağlıdır.

Nem; etringitin oluşumu için gereklidir. Genellikle sağanak yağışlarda su sızmasından, su buharı hareketlerinden vs. kaynaklanan nem, beton ve yol yapısında, etringit oluşum reaksiyonunu desteklemek için mevcuttur. Gölleşme, su birikimi ve kötü kanalizasyon gibi şartlara bağlı yapılarda gözlenmiş genleşme, bünyenin sülfat atağına maruz kalmasından kaynaklanmaktadır (Mitchell, 1989; Hunter, 1988; Perin, 1992). Nem yüksek geçirimli malzemelerde, genleşme mekanizmasının gerçekleşmesi için gerekli bir şart olmamasına rağmen, yapıda şişmeye neden olmaktadır.

Etringitin oluşması, sıcaklığa bağlıdır (Mehta ve Klein, 1966; Mitchell ve Dermatas, 1992). Genellikle 20-40°C sıcaklıklarda, beton ve yol bünyelerinde etringit teşekkül etmektedir. Genleşmeye neden olan ürünlerin oluşum oranı ve genleşmeleri, ılık havalı ortamlarda en yüksek seviyeye ulaşmaktadır (Wang, 2002).

### 3.3.6 Sülfat Atağı Direnci

Günümüze kadar birçok çalışmada, çimento klinker tanelerinin üzerinde topo-kimyasal reaksiyonlarla  $SO_4^{-2}$ ,  $OH^-$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  iyonları ile iyonik bağlanarak kalsiyum sülfat alüminat bileşenlerinin oluşumunun açıklaması yapılırken, kalsiyum sülfat alüminat bileşenlerinin oluşumu sırasında sıcaklık ve alkalinin etkisi de araştırılmıştır. Glasser ve arkadaşlarının (Glasser ve Marinho, 1984; Glasser vd., 1995) çalışmalarında, kalsiyum sülfat alüminat bileşenlerinin iyonik bağlanma özelliklerini incelemişlerdir. Brown ve Bothe (1993) ağırlıkça %0.5-2.0 oranında potasyum hidroksit konsantrasyonu ile yavaşlayan etringit oluşumunu göstermişlerdir. Ong ve Diamond (1993) sodyum hidroksit ve Brown ve Bothe (1993) potasyum hidroksit çözeltisinin betonun prizlenmesi esnasında gözenekler oluşturduğunu

tespit etmişlerdir. Ong ve Diamond (1993) düşük oranda sodyum hidroksit sülfat miktarını artırmasına rağmen,  $\text{OH}^-$  ve  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarını azaltarak etringit oluşumunu geciktirdiğini bulmuşlardır. Brown ve Bothe (1993) 1 molar potasyum hidroksit konsantrasyonu etringit oluşumunu engellediğini ispat etmişlerdir. Clark ve Brown (1999), düşük sodyum hidroksit konsantrasyonlarında ve 40-80°C sıcaklıklarda trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) ve jipsitin hidratasyonu sonucu kalsiyum sülfat alüminat bileşenleri oluşumunu incelemişlerdir. Buna göre; etringitin oluşma oranı, distile su ile oluşturduğu hidratasyon reaksiyonu sonucu bütün sıcaklıklarda düşük oranlı sodyum hidroksit çözeltisinde yavaşlamıştır.

Clark ve Brown'un 1999 yılında yapmış olduğu çalışma gibi birçok çalışmada sülfat atağı mekanizması incelenerek etringit oluşumu geciktirilmeye çalışılmıştır (Taylor, 1990, Odler ve Jawed, 1991). Bu çalışmalar genellikle hidratasyon reaksiyonu üzerine çalışmalar yapıldığını göstermektedir. Karışıma ilave edilen alkali oranına bağlı olarak mevcut hidratasyon ürünleri değişebilmektedir. Li ve arkadaşları (1997) sodyum hidroksit çözeltisinde genleşmeye neden olan U-fazını ( $4\text{CaO}.0.9\text{Al}_2\text{O}_3.1.1\text{SO}_3.0.5\text{Na}_2\text{O}.16\text{H}_2\text{O}$ ) üretmişlerdir. Clark ve Brown (2000) çalışmalarında, trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) ve jipsit hidratasyonu süresince 1 molar sodyum hidroksit konsantrasyonunda U-fazı ve monosülfat oluşumunun arttığını belirlemişlerdir. Sodyum hidroksit oranı düşük tutularak kalsiyum sülfat alüminat bileşenlerinin oluşumu yavaşlatılabilmektedir.

Granüllü cüruf veya uçucu kül içeren çimentolu betonların, sülfat atağına karşı portland çimentolu betonlardan daha yüksek dayanım sergiledikleri ileri sürülmektedir. Bir çok yayınlanmış veri bu sonuçları doğrulamaktadır (Locher, 1966; Dikeou, 1970; Regourd, 1980; Pierce, 1982).

Cürufli çimentolardaki yüksek sülfat atağı direnci, genellikle çimento hamurundaki düşük oranlarda serbest kalsiyum hidroksitin bulunması ile ilişkilendirilmektedir. Frearson (1989) cürufli harmanlanmış çimentolarda, cüruf oranları yükseldikçe sülfat dirençlerinin arttığını ve ağırlıkça %70 cüruf ihtiva eden harçların portland çimentolulara göre sülfat atağına karşı daha dirençli olduğunu ispat etmiştir. Regourd (1980) ise, cürufli çimentolardaki etringit morfolojisinin ve kinetiğinin, portland çimentosundakilerden farklı olduğunu keşfetmiştir. Çözeltiden etringite geçiş işlemi daha yavaş meydana gelmekte ve etringitler büyük iğnemsî kristaller olarak büyümeye başlamaktadır.

Uçucu kül sülfat atağı dayanımına doğrudan ve dolaylı olarak yararlı etkilerde bulunmaktadır (Swamy 1986). Uçucu külün  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile reaksiyonu ve alümina içeriğinin artan su oranı ile seyreltilmesi, sülfat atağı direncini artırmak için doğrudan bir etki olarak görülmektedir. Dolaylı etkisi ise betonun geçirgenliğini azaltarak sülfat iyonlarının beton bünyesine girişlerini kontrol etmesi şeklinde olmaktadır.

Lea (1998) ağırlıkça %60 cüruf ilave edilmiş çimentonun deniz suyuna direnci artıracağını, granüllü cüruf muhtevasının da sülfat atağı direncine önemli katkısı olacağını ileri sürmektedir. Bu çalışmada, aynı zamanda çimento özelliği gösteren destekleyici malzeme içeren bünyedeki etringit kristallerinin morfolojilerinin, kireç veya çimento içerikli bünyelerden daha farklı olduğu kanıtlanmıştır. Çimento, granüllü cüruf ile yer değiştirdiği zaman, kalsiyum hidroksit muhtevası azalmaktadır. Bu kristaller daha sonraki hidratasyon sürecinde büyük kristallere dönüşebilirler ve böylelikle toplam genleşmeye daha az katkı sağlamaktadırlar. Büyük etringit kristallerinin, çimento özelliği gösteren malzemelerin sertliğinin artmasında, kenetlenme hareketlerinden dolayı pay sahibi oldukları da ayrıca belirtilmektedir.

Uçucu kül eklenmesi de bir yere kadar sülfat yayılmasını engellemektedir. Ağırlıkça %50 çimento ile uçucu külün yer değiştirmesi, puzzolanik reaksiyonlarla,  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu konsantrasyonunu azaltması sonucu, uçucu kül ilave edilmiş çimentolu toprağın sülfat atağı direnci artmaktadır.

Portland çimentosu, bilindiği gibi trikalsiyum silikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ), dikalsiyum silikat ( $\text{C}_2\text{S}$ ), trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) ve tetrakalsiyum alüminoferrit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) içermektedir. Toprağın stabilize edilmesinde, trikalsiyum silikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ) ve dikalsiyum silikat ( $\text{C}_2\text{S}$ ) önemlidir. Bu iki klinker, hidratasyon esnasında, puzzolanik tepkime için gerekli kalsiyum hidroksiti, çimentolu bünyenin prizlenmesini ve dayanımını oluşturan kalsiyum silikat hidratı ( $\text{C-S-H}$ ) üretirler. Bununla birlikte, sülfat atağıyla ilgili (Mitchell, 1989; Petry, 1994; ACI, 1998), alümina hidratlar ve kalsiyum hidroksit, çimentolu betonda olduğu gibi yol, zemin çalışmalarında baş rol oynamaktadır.

Sülfat atağı, çimentolu betonun hasarına yol açmaktadır. Etringit oluşumu, uzun zaman sülfat atağı mekanizmasıyla ilişkilendirilmiştir. Bu gerçekten de karışık bir olgudur. Sülfatın

oynadığı rol ve genişmesinin altında yatan mekanizma hala birçok çalışmanın tartışma konusunu oluşturmaktadır (Cohen, 1983; Charlotte ve Taylor, 2001).

Diğer bir taraftan, çimento özelliği gösteren destekleyici malzemelerle harmanlanmış çimentoların sülfata karşı dirençleri uzun zamandır bilinmektedir ve uçucu kül de dahil olmak üzere bu malzemeler, sülfat atağına karşı koruyucu unsurlar olarak kullanılmaktadır (Swamy, 1986). Lang Wang (2002) çalışmasında, çimento özelliği gösteren destekleyici malzemeler kullanarak veya kullanmadan iç ve dış sülfat atağına maruz kalan çimentolu zeminin davranışlarını incelemiştir. Çimentolu zeminde ve çimento özelliği gösteren destekleyici malzemeler ilave edilmiş çimentolu zeminde, sülfat atağının etkileri, lineer genişmenin ölçülmesiyle belirlenmiştir. Dış etmenlerden oluşan sülfat atağı mekanizması ve harmanlanmış çimentolu zeminin direnç özellikleri değerlendirilmiş ve tartışılmıştır. Buna göre, kalsiyum hidroksitin mevcudiyeti sülfat atağının oluşmasında ve etringitin teşekkülünde rol oynadığı için toprağın genişmesinde önemli bir faktör olarak belirlemiştir. %100 nem içeren ortamda 40°C sıcaklıkta kireçli stabilize edilmiş toprakta lineer %7.7 prizlenme genişmesi ve çimentolu zeminde lineer %3.0 prizlenme genişmesi tespit etmiştir. Granüllü cüruf ve uçucu kül ilave edilmiş çimentolu zeminde sülfat atağına karşı direncin arttığını ve toprakta genişmenin azaldığı sonucuna varmıştır.

## 4. DERECELİ HASSAS KALIBA DÖKÜM YÖNTEMİ

### 4.1 Genel Bilgi

Sıvı haldeki metalin, üretilmek istenen parçanın biçimindeki bir boşluğa sahip kalıplara dökülerek katılaştırıldığı üretim yöntemine metal döküm denilmektedir. Metalin katılaşmasından sonra kalıp bozularak, kalıcı kalıplarda ise kalıp açılarak dökülen parça çıkarılır. İstenen özelliklere sahip ve sağlam bir döküm elde etmek için: Seçilen döküm yöntemine göre kalıp ve maça hazırlama, özelliklerinin belirlenmesi ve kontrolü, uygun ergitme ünitesini seçerek istenen alaşımın hazırlanması, sıvı metalin kalıba uygun şekilde ve akışkanlıkta girişinin sağlanması, çekirdeklenme, katılaşma ve dolayısıyla döküm yapısının kontrolünün sağlanması, kalıp içinde katılaşan metaldeki büzülmeyi karşılayacak sıvı metalin uygun şekilde beslenmesi gerekmektedir (Uzman, 1990; Çavuşoğlu, 1992).

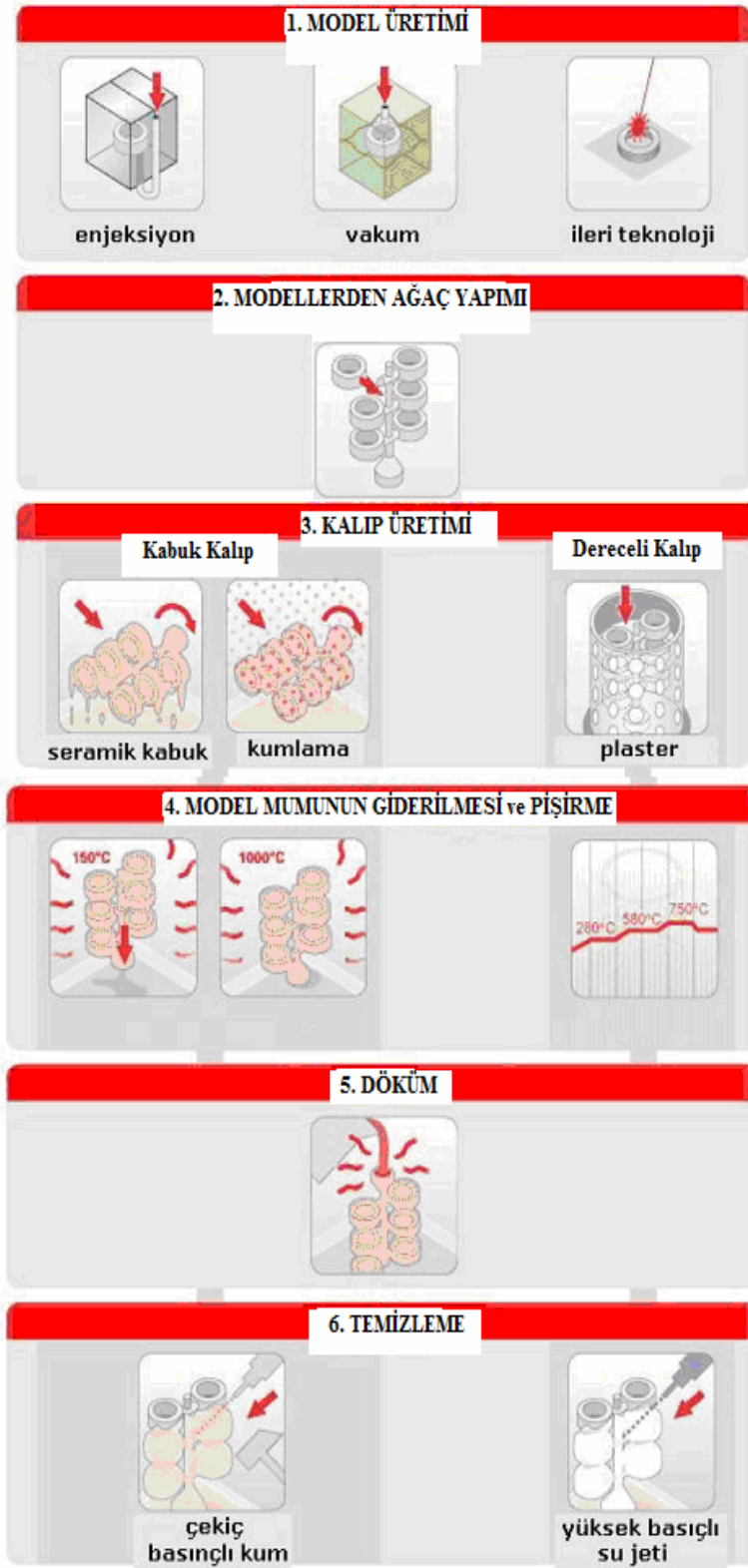
Döküm ürünlerinde, yöntem-yapı-özellik ilişkisi ve buna göre yöntemin belirlenmesi döküm teknolojisinin konularını oluşturmaktadır. Günümüz döküm endüstrisi, endüstrinin ihtiyaçlarına cevap vermek için; ergitme, kalıplama, sıcaklık ve bileşim kontrolünden başka metal makro ve mikro yapısı, katılaşma kinetiği, malzeme özelliklerinin gelişimi v.b. konulara eğilen bilimsel bir araştırma alt yapısına sahiptir.

Metallere şekil verme yöntemlerinden biri olan metal döküm yönteminin belli başlı avantajları vardır. Bu avantajlar sırasıyla; talaş kaldırma, kaynak v.b. işlemlere az ihtiyaç duyularak veya duyulmadan karışık şekilli parçalar üretilebilmesi, konstrüksiyonda basitlik kazandırması, istenen ürünler tek parça halinde elde edilebilmesi, seri üretime uygun olup çok sayıda parça üretilebilmesi, bazı metal ve alaşımların döküm halindeki mühendislik özelliklerinin tercih edilebilmesi, metalürjik özellikleri nedeniyle metal döküm yöntemiyle şekillendirilmesi, üretimi zor veya ekonomik açıdan imkansız olan büyük parçalar metal döküm yöntemi ile üretilmesi, diğer metallere şekil verme yöntemlerine ve işlemlerine göre ekonomik olması sayılabilir (Çavuşoğlu, 1992).

Döküm yöntemleri kalıp malzemesi veya yöntemin özelliği göz önünde tutularak sınıflandırılabilir. Döküm yöntemleri, harcanabilir kalıba döküm ve kalıcı kalıba döküm yöntemleri olarak genel iki gruba ayrılmaktadır.

Hassas kalıba döküm yöntemi, harcanan tipte kalıp kullanılan yöntemlerden biridir. Hassas kalıba döküm tekniği, seramik kabuklu kalıba döküm ve dereceli hassas kalıba döküm olmak üzere iki çeşittir. Dereceli hassas kalıba döküm tekniğinde, istenen özelliklerde parça üretimi için uygun model hazırlanıp, modelin etrafına silindirik bir gömlek (fanus) geçirilerek oluşturulan boşluk dökülebilir kalıp çamuru ile doldurulur. Kalıbın prizlenmesi tamamlandıktan sonra model ergitilerek kalıp boşluğu hazırlanır. Kalıp boşluğuna ergitilmiş metalin döküm işlemi yapılarak katılaştırma ve parçanın kalıptan çıkarılması işlemleri yapılır. (Şekil 4.1) Bu yöntemde uygun malzemeden yapılmış ve gerekli şekilde hazırlanmış bir model olduğu sürece oldukça karmaşık parça üretimi, yüksek hassasiyet ve yüzey kalitesi elde edilebilir. Bu özelliği sayesinde birçok talaşlı imalat işleminin gerekliliği ortadan kalkmaktadır (Çavuşoğlu, 1992; Altınbay, 2005). Hassas kalıba döküm yönteminin; uzay, havacılık ve savunma sanayi, tıbbi ve ortopedik cihaz sanayi, otomotiv ve motor sanayi, tekstil sanayi, mekanik ve elektro mekanik sanayi, kuyumculuk ve takı sektörü, implant ve kalıpcılık gibi çok çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır (Çavuşoğlu, 1992; Altınbay, 2005).

Geleneksel döküm yöntemleri ve talaşlı imalat, toz metalurjisi gibi imal usulleri ile toplu üretimi zor ve bazen imkansız olan parçaların üretimi hassas kalıba döküm yöntemiyle yapılır. Ayrıca hassas kalıba döküm yöntemiyle ergitilebilen tüm metal ve alaşımlar dökülebilir. Yüksek boyutsal hassasiyet, daha düzgün yüzey ve ince kesitler elde edilebilmektedir. Bu yöntem kullanılarak tane boyutu, tane yönlenmesi ve yönlendirilmiş katılaşma gibi metalürjik özellikler kolaylıkla kontrol edilebilir ve bu sayede mekanik özellikler istenen düzeylere getirilebilir. Bu yöntemde tek parça kalıp kullanıldığından ayırma yüzeyi veya mala işlem yüzeyi yoktur. Dolayısıyla diğer döküm yöntemlerinde olduğu gibi parça üzerinde bu tarz izler bulunmaz. Özellikle ergiyik halde hava ortamından kolaylıkla gaz kapabildiklerinden, dökümü esnasında vakum veya koruyucu atmosfer gerektiren metal ve alaşımlarının dökümü için uygun bir yöntemdir. Hassas kalıba dökümle üretilen parçaların, katılaşma sonrasında hemen hemen yüzey zımparalama, vibrasyon, talaşlı imalat vb. gibi ek işlemler gerektirmemesi kolay işlenebilir alaşım seçimi konusunu ortadan kaldırmaktadır. Bunların hepsi, hassas kalıba döküm yöntemini avantajlı hale getirmektedir.



Şekil 4.1 Dereceli hassas kalıba döküm işlemi şeması (Campbell, 2004)

Hassas kalıba dökümle parça imalatı adımları oldukça yavaş ve uzun zaman almaktadır. Sistem gerektiği takdirde otomatikleştirilebilir. Ancak, ilk yatırım maliyetleri oldukça yüksek olduğundan birçok firma bu yatırımı gerçekleştirememektedir. Bu yöntemle üretilen parça boyutu ve ağırlığı hem fiziksel hem de ekonomik nedenlerle sınırlı haldedir. Bu yüzden 5 kg ağırlığa kadar olan parçaların imalatı bu yöntemin en avantajlı durumudur. Yöntemin yatırım ve işletme maliyetleri oldukça yüksek olduğundan bu yöntemle üretilen parçaların fiyatları da yüksek olmak zorundadır. Bu yüzden ekonomik olarak fiyatı uygun olmayan parçalar hassas dökümle üretilemezler. Bu gibi nedenlerden dolayı hassas dökümün dezavantajlı olduğunu da belirtmek gerekir.

Hassas kalıba dökümde çeşitli döküm parametrelerinde değişiklik yapılarak döküm yapılarında iyileştirmeler sağlamak mümkündür. Bu parametrelerden sadece atmosfer, sıcaklık ve kimyasal reaksiyonları kontrol ederek yüksek kalitede döküm yapıları elde etmek mümkündür.

#### **4.2 Parça Modelinin Hazırlanması**

Hassas kalıba döküm işleminde ilk basamak model hazırlama işlemidir. Bu yöntemde model mumu, plastik ve civa malzemelerinden yapılan modeller kullanılmaktadır. Bu modellerin içinde en çok tercih edileni balmumu modelidir. Genellikle model olarak kullanılan mumlar karmaşık bileşiklerden oluşur. Bunlar doğal veya sentetik mum, doğal veya sentetik reçine, katı organik katkıları ve sudan ibarettir. Her bir bileşenin boyutsal değişimi üzerine belirgin bir etkisi vardır. Bu etkiler doğrultusunda da çok karmaşık termo mekanik ve termal davranışlar sergiler. Sonuç olarak özelliklerin karakterizasyonu oldukça zordur (Fidaner vd., 1981; Campbell, 2004). Mum modeller içinde de en yaygın kullanılanı; parafin mumları ve mikro kristalli mumlardır. Parafin mumlarının ergime sıcaklığı 52-62°C arasında değişmektedir. Maliyetlerinin düşük olmasına rağmen kırılabilirler ve yüksek büzülme oranına sahiptirler. Mikro kristalli mumlar ise genellikle parafin mumlarıyla birlikte kullanılmaktadır. Mikro kristalli mumlar yüksek yumuşama sıcaklığına ve yüksek tokluğa sahiptirler (Yılmaz, 2004). En önemli adım olan model oluşturmada mumun özelliklerinin; model şeklini hassas bir şekilde koruması için termal iletkenliği düşük olmalı, genişleme ve enerji tasarrufunu azaltmak için ergime sıcaklığı düşük olmalı, kalıp içerisinde bekleme süresini, çekilme boşluğu miktarını ve yüzey pürüzlülüğünü minimuma indirmek için kalıp içerisinde hızla ve kısa zamanda katılaşabilmeli, kalıplamada şeklini koruması ve kırılmaması için, oda

sıcaklığında yeterli mukavemete sahip olmalı, döküm sonrası metal yüzeyinin kaliteli olması için düzgün ve dökülen kalıbı tutunmasını sağlamak için ıslatabilir bir yüzeye sahip olmalı, sıvı halde kolayca akabilme ve en ince kesiti doldurabilmesi için düşük viskoziteli olmalı, kalıptan kolaylıkla ayrılabilmesi ve şekil bozulmaması, kalıpta kalıntı bırakmaması, çevreye zararlı bir malzeme içermemeli, ekonomik olmalı kolay tedarik edilebilir olmalı, geri kazanılabilir olmalıdır. Plastik modellerden polistiren en çok tercih edilendir. Polistiren modellerle yüksek imalat hızında en ince kesitler zarar görmeden başarılı bir şekilde elde edilebilmektedir. Bu yüzden özellikle çok ince kesitlerin gerektiği durumlarda tercih edilirler. Mum modeller zamanla bozularak kullanılmaz hale gelebilmektedirler. Ancak plastik modellerde böyle bir sorun yoktur, uzun süre bozulmadan depolamak mümkündür. En önemli dezavantajları ise model çıkarma esnasında ısıyla genişerek kalıp çatlatma riski taşımalarıdır. Civa modeller ise civa zehirli olduğu için en az tercih edilen model türüdür. Bu modeller civanın  $-57^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulmuş metal bir kalıba dökülmesiyle elde edilir. Civa doldurulmuş kalıplar, asetonla  $-57^{\circ}\text{C}$  veya daha düşük bir sıcaklıkta civanın donmasına kadar bekletilir. Donma işleminden sonra yapılan tüm işlemler de civanın ergime derecesi olan  $-39^{\circ}\text{C}$ 'nin altında gerçekleştirilmektedir (Campbell, 2004).

Model malzemesinin başarılı sonuç vermesi için malzemenin özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekir. Model malzemesinden beklenen özellikler; genişleme katsayısı, donma esnasında çekme, yanma ve kül miktarı, esneklik, saklama ömrü, ergime noktası, donma aralığı, elastik özelliği, zehirliliği, ısı stabilizesi, buhar basıncı, akışkanlığı, yüzey gerilimi, sertliği, çekme mukavemeti, homojen olması, ısı geçirime karakteristikleridir. Bu özelliklerin hepsi; katı halde uygun mukavemet sağlamak, kalıplanmaya veya işlenmeye uygun olmak, kalıp içinde artık bırakmadan yanabilmek gibi durumlar hakkında bize bilgi vermektedir ve uygun model malzemesi seçmemizi sağlamaktadır.

Hava kabarcıkları, gaz kabarcıkları (mum aşırı ısıtıldığı durumlarda ve yüksek buhar basıncında), buhar kabarcığı (ham mum ve içinde yabancı maddeler bulunduğunda), çukur mum yüzeyi (fazla pudra ve silikon ayırıcı malzemeler kullanıldığında ve mumun tekrar kullanıldığında) hataları yanlış model seçimi ve uygun olmayan ekipmanlardan kaynaklanmaktadır. Modelin çok sıcak olması; büzülme, basık yüzeyler, kalıba yapışma, uzun soğuma zamanı, mumun yolluktan geri akarak kayıp vermesi, gibi problemleri ortaya çıkarır. Modelin aşırı soğuk olması halinde de; eksik dolma, kötü şekil alma, detayların kaybolması,

akış noktalarında tam kaynamama problemleri oluşur. Bunlar model oluştururken dikkat edilmesi gereken unsurlardır.

Dökümü yapılacak parçanın modelleri mum ve diğer polimer malzemelerden gerekli toleranslar verilmiş model kalıplarına enjeksiyon presle basılır. Presler genellikle 300-2000 psi arasında basınç yapabilecek kapasitede ve 20-80 saniyede bir model çıkarabilecek özelliktedirler. Mum modeller katılaşma esnasında %3'e (bazen %10'a) varan hacimsel büzülme gösterebilirler. Oluşturulan modellerden salkımlar yapılır. Modeller havya veya benzeri bir ısıtıcıyla eritilerek, çubuk şeklinde farklı ölçülerdeki mum ana yolluklara giriş kanalları oluşturularak bağlanır. Dökümün yapılacağı havşa kısmının yapıştırılmasıyla salkımlar oluşturulur. Böylece bir kalıp ile mümkün olan en fazla sayıda parça üretimi sağlanmış olur. Ana yolluk (koçan), düz veya konik olabilir. Genellikle konik biçimde olması tercih edilir. Bunun avantajı; salkımın tepesine doğru sıvı metal basıncını artırmaktır. Sıvı metalin istikrarlı katılaşmasına yardım eder ve verimi yükseltir. Düz ana yolluktan daha hafiftir. Giriş kanalının amacı; sıvı metali kalıp boşluğuna göndermek, kalıbı tamamen dolmasını ve sağlam, kabarcıksız döküm elde edilmesini sağlamaktır. Giriş kanalının ana yolluğa bağlantısı tam ve yuvarlak (radyüslü) olmalı, ayrıca döküme birleştiği yerde hafif yassılaştırılmalıdır. Bağlantı kısmında boşluklar olmamalıdır. Giriş kanalı bir döküm parçasının en kalın kısmına yerleştirilmelidir. Giriş kanalı kesiti, besleyeceği dökümün en kalın kesitinden daha büyük olmalıdır. Y şeklindeki giriş kanalı da tercih edilebilir. Döküm parçalarının çok fazla ve sık dizilmesi dökülebilir kalıplarda gerilmelere ve kalıpta farklı sıcaklık bölgeleri oluşmasına sebep olur. Uzun giriş kanalı kullanımından kaçınılmalıdır. Bunlar; dökümde mikro boşluk, makro boşluk ve gaz kabarcıkları oluşturmaktadırlar (Aras, 1996).

### **4.3 Dereceli Hassas Döküm Kalıbı Yapımı**

#### **4.3.1 Modelin Kalıplanması**

Dereceli hassas kalıba döküm yönteminde kalıp hazırlama işlemi uygun bir derece yardımıyla yapılır. Bu yöntemde hazırlanan model salkımının etrafına bir derece yerleştirilir. Daha sonra derece içine dökülebilir kalıp malzemesinden çamur hazırlanarak dökülür ve katılaşması (prizlenmesi) sağlanır. Bu işlemi takiben mum modelin kalıptan uzaklaştırılmasıyla kalıp boşluğu elde edilmiş olur.

Kalıplar, içine alaşımın döküleceği kalıp boşluğunu oluşturduğundan, parça hassasiyeti kalıbın özelliklerinden doğrudan etkilenir (Nayır, 1999; Çalikkocaoğlu, 2000). Kalıpta aranan özellikler; mum modelin şeklini, boyutunu ve üzerine işlenmiş detayları oluşturabilmesi (Shillingburg vd., 1999, Nayır, 1999), mum modelin etrafına kolaylıkla uygulanabilmeli ve kısa sürede sertleşmesi (Çalikkocaoğlu, 2000), oda sıcaklığına ve yüksek sıcaklıklara dayanabilecek güçte olması (Shillingburg vd., 1999; Nayır, 1999; Çalikkocaoğlu, 2000), yüksek ısılarda, ergimiş alaşımın döküm boşluğuna bırakılabilmesi için gerekli yüksek sıcaklığa ve döküm kuvvetine karşı koyabilecek yeterli dayanıklılığa sahip olması (Shillingburg vd., 1999; Çalikkocaoğlu, 2000), döküm sıcaklığında, ergimiş metalle reaksiyona girecek gazlar çıkartmaması (Çalikkocaoğlu, 2000), ısı artışıyla ortaya çıkan reaksiyon gazlarının çıkışına izin verecek şekilde, gözenekli yapıda olması (Ballard vd., 1975; Nayır, 1999; Çalikkocaoğlu, 2000), metal alaşımının büzülmesini karşılayabilecek genleşme değerlerine sahip olması (Lacy vd., 1983; Hutton ve Marshall, 1993; Shillingburg vd., 1999; Nayır, 1999; Çalikkocaoğlu, 2000, Luk ve Darwell, 2003), döküm yüzeyinin pürüzsüz, kenarlarının net ve keskin çıkabilmesini sağlaması (Hutton ve Marshall, 1993; Shillingburg vd., 1999; Çalikkocaoğlu, 2000), dökümden sonra metalden kolaylıkla ayrılabilmesi, metal yüzeyiyle reaksiyon vermemesi (Hutton ve Marshall, 1993; Çalikkocaoğlu, 2000), dökümden sonra kalıp kırılıp atılacağından, fiyatının ucuz olması (Çalikkocaoğlu, 2000) gibi sıralanabilir. Sıralanan tüm bu özellikler ideal bir kalıp için geçerlidir. Kalıbın yapısını oluşturan kimyasal maddelerin çeşidi ve miktarı kalıpta bulunması gereken özellikleri doğrudan etkilemektedir (Takahashi vd., 1988).

Kalıp yapımında kullanılan toz karışımların bileşimi, kalıpta olması istenen tüm özellikleri karşılayacak biçimde optimize edilmelidir. Kısacası; homojenlik, uygun su miktarı, yeterli akışkanlık, yeterli dayanım, ısı kararlılık ve kolay kalıp bozulması gibi özellikler optimize edilmelidir (Güler, 2004). Kalıp malzemesi kuvars ise %1.4, kristobalit ise %1.6 , tridimit ise %1 oranında kalıpta ve oluşturduğu boşlukta termal genleşmeye neden olmaktadır (Nayır, 1999). Genleşme kimyasal bağların düzelmesi sonucu daha seyrek bir yapının oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kuvars uygun fiyatlı olması nedeniyle fazla genleşme gerektirmeyen işlemlerde, tridimit en az genleşmeyle lehim dökümlerinde ve kristobalit ise en yüksek genleşmeyle hassas dökümlerde kullanılmaktadır (Nayır, 1999; Çalikkocaoğlu, 2000). Kristobalit içeren kalıplar kuvars içerenlere göre daha fazla termal genleşme göstermektedir (Çalikkocaoğlu, 2000). Gerçekte tüm bu özellikleri bir arada taşıyan bir kalıp bulunmadığı

için, kalıba yeni kimyasal maddeler ilave edilmesi yönünde araştırmalar halen devam etmektedir.

Kullanılan kalıp tozları; genellikle %70-75 kuvars ve  $\beta$ -kristobalit karışımına, alçı, fosfat, etilsilikat veya özel çimento bağlayıcılar kullanılarak hazırlanmaktadır. Dereceli hassas dökümde kalıplama işlemi ilk olarak su ile tozu karıştırmakla başlar. Bu işlemde amaç hava kabarcıkları içermeyen homojen ve akıcı bir çamur elde edebilmektir. Kullanılan suyun iyonize ve damıtık su olması tercih edilir. Uygun bir karışım; tozun suyun içine iyice serpilmesi sonucu tamamen ıslanması ve homojen bir karışım haline gelmesi demektir (Yaman, 2002). Kalıp malzemesinin seçimindeki belirleyici faktör, dökülecek alaşımın ergime derecesidir (Nayır, 1999; Johnson vd., 2003). Her alaşım için, döküm sıcaklığında, bütünlüğünü koruyabilen ve alaşımın büzülmesini karşılayabilen bir kalıp malzemesi kullanılmalıdır.

Dereceli hassas döküm kalıbı yapımında kullanılan malzemeler, alçı, fosfat , etilsilikat ve özel çimento bağlı malzemeler olmak üzere dört sınıfa ayrılır. Bunlar:

**Alçı bağlı kalıp malzemeleri;** eskiden dişçilikte ve günümüzde kuyumculukta dereceli hassas dökümde kullanılırlar. Yüksek sıcaklıklarda ayrıştıkları için 700-1100°C ergime sıcaklığına sahip alaşımların dökümünde kullanılırlar (Obrein, 1997). Piyasada bulunan ve altın ve altın alaşımlarının dökümlerinde kullanılan alçı bağlayıcılar alfa veya beta kalsiyum sülfat hemihidratlardır (Çalikkocaoğlu, 2000). Alçı bağlı kalıp malzemeleri, ağırlıkça %30-35 oranında alfa veya beta kalsiyum sülfat hemihidrat, ağırlıkça %60-65 silika (kuvars ve kristobalit) ve ağırlıkça %5 oranında bazı modifiye edici maddeler içerir (Shillingburg vd., 1999; Çalikkocaoğlu, 2000). Alçı kristallerinin suyla karşılaşması sonucu kapiller hareket oluşur ve kristaller dışarı doğru itilir (Özyeğin, 1985). Bu yüzden, alçı bağlı kalıplar prizlenme genleşmesi gösterir. Sıcaklığın yükselmesiyle silikatlarda geçiş reaksiyonları oluşmaya başlar. Sıcaklığın etkisiyle kalıp bileşenlerinin kristal yapısının değişmesi sonucu, termal genleşme gerçekleşir (Nayır, 1999). Sıcaklık 800°C dolaylarına geldiğinde kalsiyum sülfatlar silisyumla aktif olarak birleşir ve yoğun olarak sülfür trioksit gazı çıkarmaya başlar. Kalıptan gaz çıkışını sağlamak ve belli oranda gözenekli bir yapı oluşturmak için karbon eklenir. Sıcaklığın tekrar artmasıyla oluşan kalsiyum oksitler silikatlarla birleşir ve kalsiyum silikatları oluşturur. Çıkan gazlar ilk önce kılcak çatlaklar halindeki kanallardan tahliye olur. Sonra çatlakların boyutları artar ve dökümün santrifüj gücünü taşıyamayacak hale gelir. Bu

nedenle, 1100°C üstünde ergiyen metal alaşımları alçı bağlı kalıplara dökülemez (Kontstantoulakis vd., 1998; Nayır, 1999; Shillingburg vd., 1999; Çalikkocaoğlu, 2000). Son zamanlarda alçı bağlı kalıp malzemelerine eklenen az miktarda borik asit kalıbın termal genleşmesini arttırırken, kalsiyum oksalat kalıbın 1000°C dolaylarına kadar dayanmasını sağlamaktadır. Yine de bu sıcaklık bazı metal alaşımlarının dökümü için yeterli değildir (Earnshaw, 1975; Nayır, 1999). Alçı bağlı kalıp malzemelerin lineer prizlenme genleşmesi %0.5-1.50 arasında değişmektedir.

**Fosfat bağlı kalıp malzemeleri;** 1200°C'ye kadar ergiyen metal alaşımların dökümünde kullanılır, fakat katkı malzemesi olarak karbon içermesinden dolayı gevrek kırılma olacağından pladyum içeren alaşımların dökümünde kullanılmazlar (Obrein, 1997). Piyasada bulunan ve paladyum, platin, bazı dökülebilir porselenlerin dökümünde kullanılan fosfat bağlayıcılar magnezyum oksit ve amonyum dihidrojen fosfattır (Çalikkocaoğlu, 2000). Suyla karıştırıldıklarında fosfatla oksit arasındaki reaksiyonla magnezyum amonyum fosfat oluşur. Sıcaklık 300°C ulaştığında amonyum silika fosfat parçalanarak magnezyum pirofosfat, amonyak ve su oluşur. Su molekülleri ortamdan uzaklaşırken amonyağı da sürükleyerek atar. Amonyak gazı kalıptan tahliye edilmezse, bu gaz baloncuklar halinde mum modelin yüzeyine yapışır ve döküm yüzeyinde hatalar oluşturur. Ortamdaki diğer fosfatlar ve magnezyum pirofosfat silikayla reaksiyona girer ve dayanıklı magnezyum silika fosfat yapılarını oluştururlar. Güçlü silika fosfat yapı tüm kütleyi santrifüj gücüne karşı korur (Lacy vd., 1983). Bu nedenle, fosfat bağlı kalıplar yüksek sıcaklıklarda döküm gerektiren yerlerde kullanılır (Barreto vd., 1980; Lacy vd., 1983; Yeşil, 1994; Nayır, 1999; Çalikkocaoğlu, 2000; Blackman, 2000; Johnson vd., 2003). Ancak fazla sertleşmiş kalıp döküm sonrası parçanın çıkartılmasında deformasyon sorunlarına yol açacağı için, sadece santrifüj basıncına karşı koyacak kadar sertlik içeren kalıp istenir. Fosfat bağlı kalıp malzemenin suyla karıştırılması sonucunda oluşan kristallerin dışa doğru büyümesiyle prizlenme genleşmesi meydana gelir. Ancak bu genleşme bazı metal alaşımlarının soğumaları esnasında gösterdikleri büzülmeyle karşılayacak boyutlarda gerçekleşmez. Bu nedenle, fosfat bağlı kalıplar su yerine, üretici firmaların önerdiği oranlarda kolloidal silika içeren bir solüsyonla karıştırılır (Hutton ve Marshall, 1993; Nayır, 1999; Soo vd., 2001). Kalıp malzemesinin su yerine kolloidal silikayla karıştırılması sonucunda, prizlenme ve termal genleşme miktarı artarken, kalıbın dayanıklılığı da artar (Shillingburg vd., 1999; Nayır, 1999; Soo vd., 2001). Oluşan genleşme, saf kolloidal silika solüsyonunun kullanılmasıyla artarken, solüsyonun bir miktar distile suyla seyreltilmesiyle istenilen oranlarda azaltılabilir. Bu şekilde, dökümde kullanılacak olan

alaşımın büzülme miktarına ve yapılacak restorasyonun tipine bağlı olarak genleşme miktarı artırılıp azaltılabilir (Kontstantoulakis vd., 1998). Kuron, köprü gibi restorasyonlarda genleşme istenirken kanal pimi, inley, onley gibi kuron veya kök içi restorasyonlarda bir miktar büzülme tercih edilir (Shillingburg vd., 1999). Dökümden önce kalıbın pişirilmesiyle, kristal yapının faz değiştirmesine bağlı olarak termal genleşme meydana gelir. Kalıbın diğer özelliklerini düzenlemek amacıyla, formülasyonlarına ağırlıkça %5 oranında farklı kimyasal maddeler eklenir. Fosfat bağlı kalıplarda lineer prizlenme genleşmesi %2.26-2.73 arasında değişir (Takahashi vd., 1999).

**Etilsilikat bağlı kalıp malzemeleri;** bu malzemelerin pişirme derecesi 1090-1180°C olduğundan 1200°C'den yüksek sıcaklıkta ergiyen metal alaşımlarında kullanılır (Obrein, 1997). Piyasada bulunan ve titanyum, yüksek ergime derecesine sahip metallerin dökümünde kullanılan bağlayıcı etilsilikattır (Çalikkocaoğlu, 2000). Etilsilikat bağlı kalıplar, kuvars veya kristobalitin silika jeliyle reaksiyon vermesi sonucu oluşur. Isının yükselmesiyle jelle bağlanan yapı güçlü silikat bağlarına dönüşür. Bağlayıcı solüsyon, genellikle etilsilikat seyreltik hidroklorik asit ve etil alkolle karıştırılmasından elde edilir. Döküm ısısında kalıp malzemesinin yeterli dayanıklılıkta olabilmesi için, bağlayıcı solüsyon içine mümkün olduğu kadar toz katılması ve biraz koyuca karıştırılması gerekmektedir (Nayır, 1999; Çalikkocaoğlu, 2000). Bu, büyük ve küçük partikül büyüklüğündeki tozların beraberce kullanılmasıyla sağlanır. Böylece, küçük tozlar büyükler arasındaki boşlukları doldurur. Sonuçta, dayanıklı bir kalıp elde edilir. Etilsilikat bağlı kalıplar dayanıklı yapılarından dolayı tercih edilmektedirler (Oda vd., 1996; Çalikkocaoğlu, 2000). Etilsilikat bağlı kalıplarda, kalıp pişirilirken ilk aşamada bir miktar ön büzülme meydana gelir. Bu büzülmenin nedeni, jel içindeki suyun ve alkolün buharlaşmasıdır. Büzülme, ısının artmasıyla yerini kristal yapının faz değişimine ve termal genleşmeye bırakır (Nayır, 1999; Çalikkocaoğlu, 2000). Sıcaklık istenen değerlere geldiğinde, beklenen genleşme meydana gelir.

**Özel çimento bağlı kalıp malzemeleri,** yüksek sıcaklıkta ergiyen metal alaşımlarında kullanılır (Obrein, 1997). Özel çimento bağlı kalıp malzemelerinde kullanılan çimentonun özelliğinden dolayı su ile karıştırıldığı ilk durumda kolayca karışır ve istenilen şekilde bir kalıba yerleştirilir. Zamanla bu yapı hidrasyon reaksiyonları nedeniyle sertleşir ve dayanım kazanır. Suyun karıştırılmasıyla meydana gelen hidrasyonun hızı, ortaya çıkan ısı, kalıbın katılma ve sertleşme süresi, kazanılan bağlayıcılık değeri (dayanım) kullanılan özel çimentonun özellikleri ile yakından ilgilidir. Bu yüzden çimentonun özellikleri, genleşme

veya büzülme gibi hacim değişiklikleri ve zamanla çevreden gelebilecek fiziksel ve kimyasal etkilere karşı kalıbın dayanıklılığını etkileyebilmektedir (Erdoğan, 1995). Çimento bileşenleri yüksek sıcaklıklarda elde edildiğinden ve özellikle alüminalı çimentolar refrakter olarakta kullanıldığından dolayı yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir. Kalıpta sıcaklıktan dolayı çatlamaya rastlanmamaktadır. Özel çimento bağlı kalıp malzemeleri birçok araştırma ile geliştirilmeye çalışılmaktadır. Kraft ve arkadaşları kalsiyum alüminatlı çimentolarda ıslak ortamda 37°C sıcaklıkta boyutsal değişmediğini ispat etmişlerdir (Kraft vd., 2004). Bu tip çimentolar daha da çok geliştirilerek Berglung ve arkadaşları alüminalı çimento içerikli dış malzemelerinde boyutsal kararlılıklarını değerlendirmişlerdir. 350 günlük sürede sulu ortamda %0.2-4.1 ve kuru ortamda %0.7-2.0 lineer prizlenme genleşmesi gözlemlemişlerdir (Berglund vd., 2005).

Kalıp malzemesine karıştırılmış fazla su, daha sonra buharlaşıp bünyeyi terk eder. Bu nedenden dolayı su/toz oranı arttıkça gözenek yüzdesinde önemli oranda artış meydana gelir ve mukavemet düşer. Pratikte mukavemet üzerine etki yapan en önemli faktörlerden biri su/toz oranıdır. Su/toz oranının artması bünyedeki gözeneğin artmasına neden olduğu için hidrasyon olayları sırasında ürünler ile doldurulamayan gözlekler kapiler basınç oluşturur. Başlangıçta toz kuru halde iken katı maddelerin kapladığı hacim, hidrasyon sonucu kapladığı hacimden iki katından fazla artış gösterir. Bu durum kalıp çamuru içinde bulunan gözenek hacminin hidrasyon derecesi ve su/toz oranına bağlı olduğunu göstermektedir. Hidrasyon ilerledikçe gözeneğin içi gittikçe dolar. Eğer uygun su/toz oranı kullanılmış ve hidrasyonun başlangıç döneminde yeterli kür uygulanmış ise, çatlak biçiminde süreklilik gösteren kapiler boşluklar oluşturmazlar. Su/toz oranı arttıkça kapiler boşlukları daha geç dolar.

Hem sağlamlığı, hem de kaliteyi artırmak için gözeneğin mümkün olduğu kadar düşük tutulması gerekmektedir. Kalitenin artırılması için bir çok önlemler alınabilir. Bunlar; kalıp tozunun tane boyut dağılımı, su/toz oranı, kimyasal katkı maddeleri ve sıcaklıktır. Sıcaklık artışı bütün kimyasal reaksiyonların hızını artırır. Bu genel kurala uygun olarak sıcaklığın artması ile hidrasyon reaksiyonu hızlanır ve bağlayıcı maddenin mukavemeti hızla artar. Ortam koşulları olarak güneş ve rüzgarda mukavemet artışının seyrini belirli derecede değiştirir. Güneşin veya rüzgarın varlığı buharlaşmayı önemli derecede kolaylaştırdığından kuru havaya benzer şekilde zararlı etkiye neden olurlar. Üretimde ince, orta ve kaba olmak üzere üç tip toz boyutu mevcuttur. Kalıpta kullanılacak tozlarda kullanılan kimyasal katkı

maddeleri istenilen özelliğe uygun olmalıdır. Tane boyut dağılımı mukavemet üzerine de etki yapar. Maksimum tane boyutu (kaba) mukavemeti etkiler. Bu etki birbiri ile çelişen iki farklı sonuç doğurur. Aynı toz karışımı ve aynı kıvamda hazırlanan çamur maksimum tane boyut dağılımının artması su/toz oranını azaltıcı yönde etki eder. Buna karşılık kalıp bünyesinde maksimum tane boyut dağılımı artışı, boşlukların ve mikro çatlakların artmasına neden olur (Yalçın ve Gürü, 2002).

#### **4.3.2 Mum Alma İşlemi**

Dereceli hassas kalıba dökümde kalıp hazırlandıktan sonra kalıp içindeki mumun ergitilerek uzaklaştırılması ve kalıp boşluğunun elde edilmesi amacıyla mum alma işlemi uygulanır. Bu işlem modelin düşük ergime sıcaklığından yararlanılarak belirli bir sıcaklığa ısıtılıp ergiyen modelin kalıptan uzaklaştırılarak boşluk elde edilmesine dayanır. İşlem buharla veya kuru olarak yapılabilir. Mum modeli alma işleminde ani ergitme yöntemi; çözündürme, ısı şoku, otoklavda mum alma olarak üç çeşittir.

Çözündürme yöntemi; modelin kalıpla temas eden yüzeyinin bir kimyasal madde ile çözündürülerek boşluk oluşturulmasına dayanır. Pek tercih edilmez. Isı şoku yönteminde kalıp ve model 800-900°C arasında ani bir sıcaklık dalgalanmasına maruz bırakılır. Ani sıcaklık değişimi ile kalıp boyunca meydana gelen yüksek ısıl değişimler modelin üst cidarında ani ergimeye neden olur. Bu ön ergime mumun genişmesi esnasındaki basıncı sıfıra düşürerek çatlama ve kırılma riskini oldukça azaltmaktadır. Otoklavda mum alma işleminde ise üst ısıtılmış su buharı, soğuk kabuk yüzeyinde yoğunlaşırken aniden serbest hale geçen enerji, kabuk kırılmaya vakit bulamadan mum alma için gerekli ısının elde edilmesini sağlar. Bu yöntem endüstride en çok kullanılan yöntemdir (Çiğdem, 1996; Yılmaz, 2004).

#### **4.3.3 Kalıpların Pişirilmesi ve Ön Isıtılması**

Kalıplar mum arındırma işleminden sonra pişirme ve ön ısıtma işlemine tabi tutulur. Isıtma işlemi sürekli veya kesintili bir şekilde yapılabilir. İşlem brülörlü veya elektrikli fırınlarda gerçekleştirilir. Hassas kalıba döküm yönteminde döküm öncesi kalıbın ön ısıtılması gereklidir. Bunun nedeni; mum giderme esnasında modelden kalan artık mum veya plastiği gidermek, ısıtılmamış kalıpta doldurma güclüğü çıkabilecek çok ince kesitli bölgelerde

ısıtarak sıvı metalin ilerlemesini kolaylaştırmak, sıcak yırtılmayı azaltmak, besleyici boyutlarını küçültmek gibi sıralanabilir.

Bu işlem yapılırken dikkat edilmesi gereken hususlar; ön ısıtma sıcaklığı yüksek tutulursa özellikle kalın kesitlerde çekilme boşluğu oluşma olasılığı artar. Yavaş soğuma bazı alaşımların mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebilir; mesela arzu edilmeyen fazların çökmesi gibi. Gaz gözeneği oluşumu artabilir. Bu yüzden optimum sıcaklık tespit edilmesi gerekir (Campbell, 2004).

Dereceli hassas kalıba dökümde pişirme ve ön ısıtma işlemi tek basamakta yapılabilir. Bu sayede organik malzemelerin yanması, kalıbın sertleşmesi kolaylaşır ve kalıp içinde herhangi bir kalıntı olmasının da önüne geçilmiş olur. Dereceli hassas kalıba döküm yönteminde mum alma işleminden sonra pişirilerek mukavemet kazandırmak ve son mum kalıntılarını gidermek için ısıtmaya 150°C'den 690°C'ye kadar aşamalı olarak devam edilir. Daha sonra sıcaklık en fazla 730-750°C'ye kadar çıkarılır ve bu sıcaklıkta 2-3 saat bekletilerek döküm esnasında kalıbın termal şok nedeniyle çatlaması ve gereksiz hızlı katılaşmanın önüne geçilmiş olur (Çiğdem, 1996). Kalıplar pişirilme ve ön ısıtma sırasında kalıbın sertleşirken genleşmesi, kalıbın termal genleşmesi söz konusudur. Bu durum iyi karakterize edilmeli ve dökümden sonraki parçanın istenen boyuta sahip olması sağlanmalıdır (Campbell, 2004).

#### **4.4 Metalin Ergitilmesi ve Döküm**

Kalıplar pişirildikten sonra döküm işlemine hazır hale gelirler. Demir dışı alaşımlar da ergitme genellikle indüksiyon veya vakum indüksiyon yöntemleriyle gerçekleşirken, ergime derecesi daha düşük olan metaller ise brülörlü veya elektrikli fırınlarda gerçekleşir (Zalensas, 1997). Sıvı metalin kalıba doldurulması; basınçsız, düşük basınçlı, basınçlı, vakumlu, santrifüj şeklinde olabilir. Endüstriyel uygulamalarda santrifüj döküm çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemin en klasik şekli kalıbın bir çubuk ucuna bağlanarak çevrilmesidir. Alaşım çubuğun çevrilmesiyle elde edilen savurma etkisiyle kalıp içine doldurulur. Ergitilmiş metal kalıp boşluğuna doldurularak soğuması beklenir (Çiğdem, 1996; Yılmaz, 2004).

Metallerin çoğunda katılaşma sırasında büzülme oluşur. Metallerin çekme payları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Model/parça çekme payları (Uzman, 1990)

| <b>Döküm Malzemesi</b>                   | <b>Model/parça Çekilme Sınır Değerleri (%)</b> | <b>Ortalama Büzülme (%)</b> |
|------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------|
| Lamel Grafitli Dökme Demir               | 0.5-1.3                                        | 1.0                         |
| Küresel Grafitli Dökme Demir (Tavsız)    | 0.8-2.0                                        | 1.2                         |
| Küresel Grafitli Dökme Demir (Tavlanmış) | 0.0-0.8                                        | 0.5                         |
| Beyaz Temper Döküm                       | 1.0-2.0                                        | 1.6                         |
| Siyah Temper Döküm                       | 0.0-1.5                                        | 0.5                         |
| Çelik Döküm                              | 1.5-2.5                                        | 2.0                         |
| Manganlı Çelik Döküm                     | 2.3-2.8                                        | 2.3                         |
| Alüminyum Döküm Alaşımları               | 0.8-1.5                                        | 1.3                         |
| Magnezyum Döküm Alaşımları               | 1.0-1.5                                        | 1.2                         |
| Bakır Dökümü (Elektrolitik)              | 1.5-2.1                                        | 1.9                         |
| Cu-Sn Döküm Alaşımları (Döküm Bronzu)    | 0.8-2.0                                        | 1.5                         |
| Cu-Sn-Zn Döküm Alaşımları (Kızıl Döküm)  | 0.8-1.6                                        | 1.3                         |
| Cu-Zn Döküm Alaşımları (Pirinç Döküm)    | 0.8-1.8                                        | 1.2                         |
| Cu-Zn (Mn, Fe, Al) Alaşımları            | 1.8-2.3                                        | 2.0                         |
| Cu-Al (Ni, Fe, Mn) Alaşımları            | 1.9-2.3                                        | 2.1                         |
| Çinko döküm Alaşımları                   | 1.1-1.5                                        | 1.3                         |
| Beyaz Metal (Pb, Sn) Dökümü              | 0.4-0.6                                        | 0.5                         |

Kalıbın döküm esnasındaki sıcaklığı dökülen malzemeye göre değişiklik gösterir. Örneğin; alüminyum alaşımları için 200-350°C, altın alaşımları için 450-750°C, Ni-Cr alaşımları için 700-900°C, Co-Cr alaşımları için 1000°C, demir esaslı alaşımlar için 900-1000°C sıcaklık arasında değişir. Döküm esnasında kalıbın sıcaklığının yüksek olması avantaj sağlar. Fakat; çok yavaş soğuma hızı kaba taneli bir yapının oluşumuna neden olarak parçanın mekanik özelliğini düşürmeye, kalın kesitlerde çekilme boşluğu ve gaz gözenekliliğinin oluşması gibi dezavantajları da beraberinde getirir (Çiğdem, 1996; Yılmaz, 2004).

#### 4.5 Parçanın Kalıptan Çıkarılması

Döküm sonrasında, kalıp içinde katılaştıran metalin kalıptan çıkarılması işlemine geçilir. Bu işlemin en ucuz yolu kalıbın insan gücüyle bir çekiçe kırılarak kalıbın içinden parçanın çıkarılmasıdır. Ancak bu iş oldukça dikkat ve ustalık gerektirmektedir. Kırma esnasında

yapılabilecek herhangi bir yanlışlık parçaya zarar verebilir. Bu yüzden kırma işlemi için pnomatik kırıcılar geliştirilmiştir. Bu kırıcılar yardımıyla daha seri ve hasarsız kırma işlemi yapmak mümkündür. Kırma işleminin yanında özellikle dereceli hassas döküm kalıplarında basınçlı su ile de parça çıkarılması işlemi gerçekleştirilebilir.

Parçalar kalıptan çıkarıldıktan sonra salkım halindedirler. Bu yüzden parçalara salkım kesme işlemi uygulanır. El matkabı veya taş motorlarıyla parçalar salkımdan kesilerek ayrılır. Taş motorlarında yapılan kesim daha düzgün ve seri bir üretim sağlamaktadır.

#### 4.5.1 Parçalarda Boyutsal Değişim

Boyutsal tolerans; hassas döküm yönteminde boyutsal değişiklikler mum modelde, kalıpta ve alaşımın kendisinde oluşmaktadır. Mum model, ısıtılarak metal kalıp içerisinde şekil aldıktan sonra katılaşma sonucu tıpkı metallerde olduğu gibi boyutsal değişikliğe yani çekilmeye neden olur. En yüksek boyutsal değişiklik bu kısımda gerçekleşir. Daha sonra kalıplar pişirilme ve ön ısıtma işleminde sinterlenerek sertleşir ve kalıp malzeme bir seri termal etkileşim sonucu boyutsal değişikliğe maruz kalır. En son olarak, ergimiş halde kalıba dökülen metal katılaşması sonucunda boyutsal değişikliğe uğrar. Sonuç olarak tüm bu üç faktörün bir arada düşünülerek ve gerekli hesaplamalar yapılarak döküm parçasında boyutsal hassasiyetin sağlanması gerekir (Campbell, 2004).

İstenen boyutta parça üretmek için boyut tolerans hesaplarının yapılması gerekir. Ayrıca kalıp genleşme miktarı etkileri mutlaka hesaplanmalıdır. Boyut tolerans hesabı için kalıp yapım aşamasından başlayarak kullanılan mum, dökülen kalıp malzemesi ve döküm alaşımına bağlı olarak ölçüsel sapmaların toplamıdır. Ölçülerin tekrarlanabilirliği, ayrıca parça formuna, kütlesine ve boyutlarına bağlıdır. Basit bir şekilde hesaplama yapılırsa;  $\text{Prizlenme genleşmesi} + \text{Termal genleşme} = \text{Metalin büzülmesi}$  olmalıdır.

Ergimiş metaller katılaşırken büzülürler. Bu yüzden istenilen boyutta bir parça elde etmek için mum modeller daha büyük ebatlarda yapılmalıdır. Bu sayede büzülmenin telafisi sağlanmış olur. Büzülmenin telafisi için genleşen tip kalıplar da kullanılabilir. Kalıp malzemesi suyla karıştırıldıktan sonra hava ortamında sertleşmeye bırakılır. Silika taneleri birbirine bağlanmış kristallerin arasına girerek ısıtma sürecinde kristalleri dışa doğru iter. Bu itiş kalıbın genleşmesini artırır. Suyla oluşan reaksiyonlarla kristallerin büyümesi ve genleşme devam

eder. Silika oranının fazla olması genleşmeye yardım eder. Su/toz oranının düşük olması genleşme de avantajdır. Uygun karıştırmada reaksiyonun gerçekleşmesi için önemli bir faktördür. %0.2-2.73 kadar prizlenme genleşmesi sağlanabilmektedir. Kalıplar pişirilme ve ön ısıtma sırasında termal genleşme meydana gelir. Kuvars ve kristobalit; yüksek sıcaklık fazının düşük sıcaklık fazına göre daha az yoğun oluşu genleşmeye neden olur. Termal genleşme %1-1.6 oranları arasında gerçekleşir (Obrein, 1997; Takahashi vd., 1999).

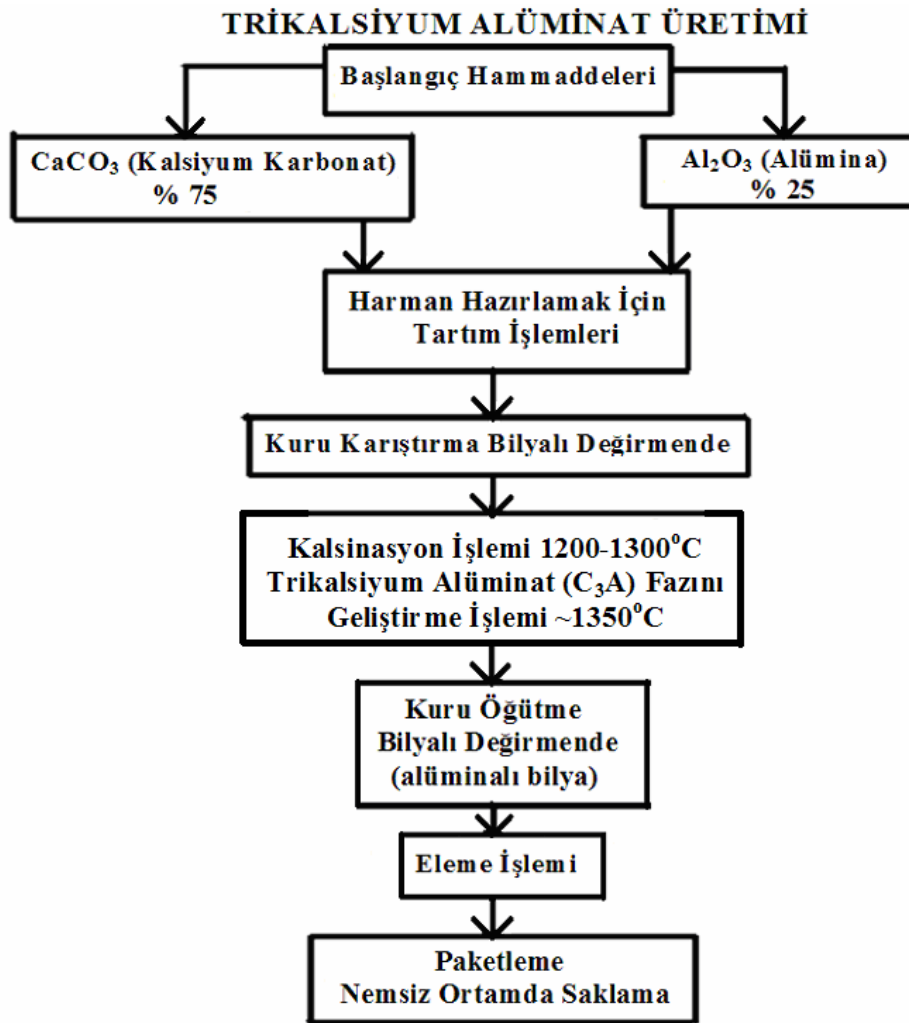
Bu yöntemle, yüksek sıcaklığa dayanıklı çelikler, gaz türbünü kanatları ve kesici takımlar için nikel ve kobalt tabanlı (alaşımlı) elikler ile ölçüleri çok küçük ve dökümü zor olan parçalar dökülmektedir. Hesap makineleri, yazı ve dikiş makineleri için birçok küçük parça, işlenmeye gerek kalmaksızın temiz olarak dökülürler. Bu yöntemle çok küçük parçalardan 50 kg'lık parçalara kadar döküm yapılabilir (Fidaner vd., 1981).

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölüm; **a)** Genleşme mekanizmasına yardımcı olan trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) üretimi, **b)** Yeni tip genleşen inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp tozlarının üretimi ve **c)** Yeni tip hassas döküm tozları ile hazırlanan dereceli hassas döküm kalıplarına parça dökümlerinde boyutsal değişimin incelenmesi olmak üzere üç ana başlık altında toplanmıştır. Her aşamada karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Aşağıda bu akışa uygun olarak yapılan deneysel çalışmalar ve karakterizasyon yöntemleri izah edilmiştir.

### 5.1 Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Üretimi

Genleşme mekanizmasına yardımcı olması amacıyla trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) üretimi deneysel çalışmaların ilk aşamasını oluşturmuştur.



Şekil 5.1 Trikalsiyum alüminatın üretim şeması

Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) üretimi akım şeması Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Şekil 5.1’deki akım şemasına göre trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) toz üretimi alt başlıklar altında açıklanmıştır.

### 5.1.1 Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) üretiminde kullanılan hammaddeler sırasıyla, kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ ) Balmumcu firmasından ve alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) Alcao firmasından temin edilmiştir. Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) üretimi için hammaddelerin ağırlıkça %75 kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ ) ve %25 alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) oranlarında olmak üzere hassas terazide tartılarak bir toz karışımı harmanı hazırlanmıştır.

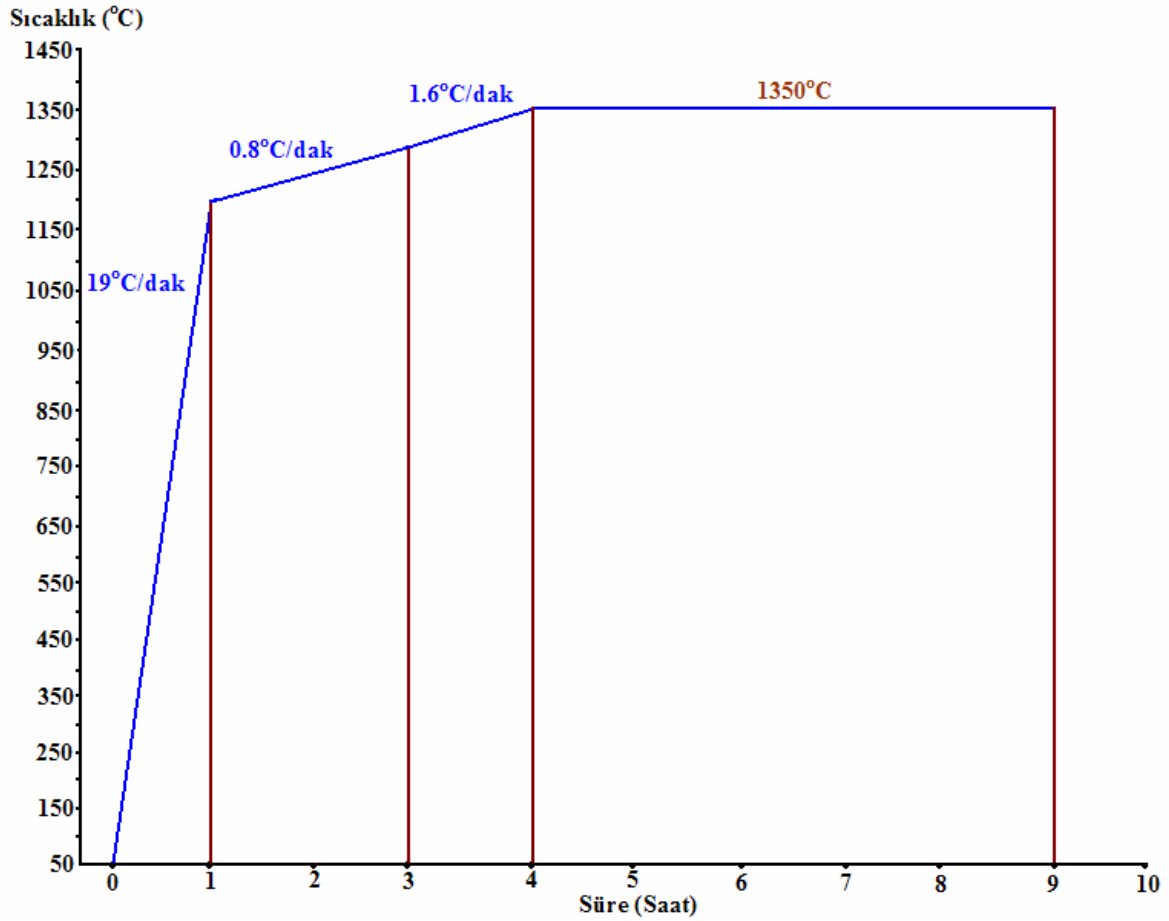
### 5.1.2 Homojen Karıştırma İşlemi

Hazırlanan harmanın her bölgesinde hemen hemen aynı bileşimin elde edilmesi için homojen karıştırma işlemine tabi tutulması gerekir. Bu işlemde, kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ ) ve alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) tozlarının homojen bir şekilde karıştırılması 1600 VS-A tipindeki 500 g ile 5 kg arasında değişen porselen öğütücü kapları bulunan bilyalı değirmende yapılmıştır. Burada önemli bir nokta da, özellikle kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ ) tozu daha önce, alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) tozu daha sonra ilave edilerek 100 g toz karışımı için 4 adet alüminalı bilya kullanılarak 300 devir/dak dönme hızıyla 1 saat karıştırılma işlemi yapılmıştır.

### 5.1.3 Kalsinasyon ve Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Fazını Geliştirme İşlemi

Karıştırma işleminden sonra homojen toz karışım alüminalı potaya yerleştirilerek Nabertherm HT 16/18 model maksimum  $1800^{\circ}C$  çıkan yüksek sıcaklık fırınında  $1200-1300^{\circ}C$ ’de kalsinasyon işlemine ve  $\sim 1350^{\circ}C$ ’de trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) fazını geliştirme işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 5.2). Kalsinasyon işlemindeki amaç; yapıda bulunan kristal suyunu uzaklaştırmak, kristal yapıyı değiştirmek ve yapıda mevcut olan karbonatı parçalamaktır. Bu işlemler; sıcaklık, zaman, atmosferik basınç, tane büyüklüğü v.b. şartlara bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu ısıl yöntem; toz yüzeyindeki reaksiyon hızı, oksit tabakası içinde gaz difüzyonu veya nüfuziyeti ve ısı transferine bağlı olarak ısıl kinematiği kontrol edilebilmektedir (Kingery vd., 1976). Kalsinasyon işlemi ile kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ ) parçalanarak kalsiyum okside ( $CaO$ ) dönüşmüştür. Mohamed ve Sharp (2002) trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) oluşum mekanizması ve kinetiği konusunu çalışmışlardır. Literatürdeki bu

çalışmanın ışığında trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) fazını geliştirme işlemi, kalsinasyon işlemi bitiminde toz karışımı yüksek sıcaklık fırınından çıkarılmadan  $\sim 1350^\circ C$ 'de 5 saat bekletilerek kalsiyum karbonattan ( $CaCO_3$ ) oluşan kalsiyum oksit ( $CaO$ ) ve alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) tozlarının yüzeydeki reaksiyon ve difüzyonundan trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozunun üretimi sağlanmıştır.



Şekil 5.2 Yüksek sıcaklık fırınında trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) üretim rejimi

#### 5.1.4 Öğütme ve Eleme İşlemi

Kalsinasyon işleminden sonra üretilen trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozunun tane boyutunu küçültmek için 1600 VS-A tipindeki öğütücü bilyalı değirmende kuru ortamda 600 devir/dak dönme hızıyla 1 gün öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi, 500 g'lık porselen kabın  $\frac{1}{4}$ 'ünü dolduracak şekilde yüksek yoğunlukta sinterlenmiş farklı ebatlarda alümina bilyalar kullanılarak yapılmıştır.

Öğütülen trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozunun boyutsal sınıflandırmasının yapılması için eleme işleminden geçirilmiştir. Eleme işlemi; ASTM (1974) C 371-71 kod no'lu standart yöntemine göre, 110°C etüvde kurutulan trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozu ASTM 60-150 numaralarına göre dizilen eleğin üzerine boşaltılmıştır. Elekler elek sarsıtıcıda birkaç dakika sarsılmıştır. Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozları tane küçüklüğüne göre elek aralığından aşağıya doğru geçmiş ve geçemeyenler elek üzerinde kalmıştır. Elek vibrasyon motoru ile devamlı hareket ettirilmiştir. Her eleğin üstünde kalan trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozu ile tane boyutu sınıflandırması sağlanmıştır. Bu işlemde, ASTM 140 eleğin üzerinde kalan trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozları ayrılmış ve deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

### 5.1.5 Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Tozunun XRD Analizi ve Tane Boyutu Ölçümü

Bu çalışmada XRD analizleri, grafit monokromatorlu Rigaku 2000 gonyometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Burada tüp voltajı 40 kV ve akımı 40 mA olacak şekilde ayarlanıp  $Cu_{K\alpha}$  monokromatik radyasyonu kullanarak numune analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz edilecek numune son ürün olduğu gibi numune tutucu üzerine yerleştirilmiş ya da agat havanda öğütülerek toz haline getirildikten sonra XRD cihazı için özel numune tutucusuna yerleştirilmiştir. Öğütülen numuneler un şeklinde toz haline getirilmiştir. Daha sonra bu tozlar bir mikroskop camı ile üzerinden bastırılarak numune tutucudan düşmeyecek şekilde sıkıştırılmıştır. Numune tutucu, cihaza dikey konumda yerleştirilmiştir. Numuneler 2°/dak tarama hızı ve 0.01 tarama kademesinde 10–70 (2 $\theta$ ) arasında taramaya tabi tutulmuştur. Bir  $Cu_{K\alpha}$  ( $Cu_{K\alpha}=1.54050\text{\AA}$ ) X-Işını kaynağından üretilen X-ışını demeti numune tarafından kırınıma uğratılmıştır. Numunenin her 2 $\theta$  için 1° dönmesiyle birlikte herhangi bir 2 $\theta$  açısında ölçülen kırınıma uğramış ışınların şiddeti, kırınım desenlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Karakteristik bir kırınım indeks deseni farklı açılarda ve farklı şiddetlerdeki pikleri içeren bir grafik şeklinde elde edilmiştir. Farklı açı ve şiddette açığa çıkan piklere karşılık gelen kristal kafesi düzlemler arası mesafe değeri söz konusu kristale ait standart (J.C.P.D.S.: Join Community for Powder Diffraction Standart) değerler ile karşılaştırılarak yapıda oluşan kristal fazların tayini sağlanmıştır.

Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozunun tane boyut dağılımı ölçümü için lazer sistemli, bilgisayar kontrollü Malvern Instruments Master Sizer cihazı kullanılmıştır. Toz numunenin distile su içerisinde homojen dağılımını sağlanmıştır. Ölçüm sonuçlarında olası hataları minimum düzeye indirmek veya hatayı tamamen ortadan kaldırmak ve olası topaklanmaları önlemek

için homojen karışım ultrasonik banyoda 15 dakika bekletilmiştir. Daha sonra ölçüm için hazırlanan homojen karışımdan pipet vasıtasıyla bir miktar alınarak ölçüm cihazının besleme ünitesine ilave edilmiştir. Ölçüm için gerekli olan karışım miktarı cihazın monitöründe görülmüş ve ilave edilen karışım miktarı cihaz tarafından sürekli kontrolü sağlanmıştır. Yeterli miktarda karışım ilavesi yapıldığında cihaz otomatik olarak ölçme işlemine başlamıştır. Ölçme işlemi 90 saniyede tamamlanmıştır. Bunu takiben cihaz sahip olduğu matematiksel modüller yardımıyla parçacık boyut dağılım hesabını yapabilmış ve analiz sonuçlarını grafik veya istatistiksel döküm şeklinde vermiştir. Tane boyut dağılımı ölçümü için cihaza üçer ölçüm yaptırılmış ve ölçüm değerlerinin ortalaması alınmıştır.

## **5.2 Genleşen Tip İnorganik Bağlayıcılı Hassas Döküm Kalıp Tozlarının Üretimi ve Karakterizasyon Deneyleri**

Deneysel çalışmanın ilk adımında üretilen trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ), kuvars, sülfatlı bileşikler ve diğer katkı malzemelerin ilavesiyle belirli oranlarda karıştırılarak genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp tozu üretimi için bir dizi deneysel çalışma yapılmıştır. Aşağıda kullanılan malzemeler tanıtılmış ve takiben yapılan işlemler sırasıyla ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

### **5.2.1 Kullanılan Malzemelerin Özellikleri ve Karakterizasyon Deneyleri**

#### **5.2.1.1 Kalsiyum Sülfatlar**

Genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp malzemesi geliştirebilmek için deneysel çalışmalarda sülfat kaynağı olarak kalsiyum sülfatlar kullanılmıştır. Buharlaşmada ilk çökelen mineral olan, monoklinik kristal yapısına sahip, sertliği 2 ve özgül ağırlığı  $2.32 \text{ g/cm}^3$  olan, deniz suyundaki çözünürlüğü anhidrit mineraline göre zayıf bulunan jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) tozu Merck kalitesinde temin edilmiştir. Alçı ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) alçı fabrikası olan Baldudak firmasından  $\alpha$  ve  $\beta$  yarı hidrat olarak temin edilmiştir. Bu  $\alpha$  ve  $\beta$  yarı hidrat alçıların genel özellikleri aşağıdaki Çizelge 5.1’de verilmiştir. Nuh çimentodan temin edilmiş olan jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) öğütülüp Protherm fırında  $300^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 4 saat bekletildikten sonra  $\text{CaSO}_4$  (anhidrit) elde edilerek deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Çizelge 5.1  $\alpha$  ve  $\beta$ -alçının özellikleri (Baldudak)

| Özellikler                                                   | $\alpha$ -alçı | $\beta$ -alçı |
|--------------------------------------------------------------|----------------|---------------|
| Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )                                | 2.757          | 2.637         |
| Hidrtasyon sıcaklığı (25°C kal mol g)                        | 4.1            | 4.6           |
| Karma suyu (ASTM C26) (cm <sup>3</sup> su /100g yarı hidrat) | 35             | 90            |
| Priz süresi (dak)                                            | 15-20          | 25-35         |
| Kuru halde çekme dayanımı (MPa)                              | 6.47           | 1.47          |
| 20°C’de suda çözünürlük (8g/100ml çözelti)                   | 0.63           | 0.74          |
| Kuru halde basma dayanımı (MPa)                              | 54.72          | 5.49          |
| Su/alçı Oranı (%)                                            | 30-35          | 65-70         |

### 5.2.1.2 Kuvarsın (SiO<sub>2</sub>) Özellikleri ve Tane Boyutu Ölçümü

Deneysel çalışmalarda kullanılan kuvars (SiO<sub>2</sub>) agrega olarak düşünülmüş, ısı iletkenliği artırmak ve termal genleşme sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Kuvars (M10), Sibelco firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 5.2 Kuvarsın (SiO<sub>2</sub>) kimyasal ve fiziksel özellikleri (Sibelco)

| Kimyasal Analiz                             | M10 Sibelco (SiO <sub>2</sub> ) |
|---------------------------------------------|---------------------------------|
| SiO <sub>2</sub> (%)                        | 99.5                            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)          | 0.03                            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)          | 0.20                            |
| TiO <sub>2</sub> (%)                        | 0.03                            |
| K <sub>2</sub> O (%)                        | 0.04                            |
| CaO (%)                                     | 0.02                            |
| Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )               | 2.65                            |
| Yığın (bulk) yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> ) | 0.9                             |
| Yüzey alanı (cm <sup>2</sup> /g)            | 3600                            |
| pH                                          | 7                               |
| Yağ absorpsiyonu (g/100gr)                  | 17.5                            |
| Kızdırma Kaybı (% ağırlık)                  | 0.12                            |
| Kırılma indisi                              | 1.55                            |

Bilyalı veya vibrasyonlu (titreşimli) değirmende, yüksek SiO<sub>2</sub> içeren kuvarsın öğütülmesiyle üretilmiş silika unudur. Havalı separatör (ayırıcı) ile sürekli aynı tane boyut dağılımlarına sahip olacak şekilde üretilmiştir. Kuvarsın (M10) kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

### 5.2.1.3 Islatıcı Malzemeler

Endüstriyel amaçlı dereceli hassas döküm kalıplarının hazırlanmasında kullanılan su/toz oranı genelde 0.30 ile 0.50 arasında değişmektedir. Akışkanlık, prizlenme genişmesi, mukavemet, döküm yüzeyi kalitesi açısından gözenek boyutlarının istenen değerde olması için optimum su/toz oranının belirlenmesi gerekmektedir. Belirlenen veya hedeflenen su/toz oranında çalışabilmek ve uygun akışkanlığın elde edilmesi amacıyla çeşitli ıslatıcı veya su azaltıcı malzemeler kullanılmıştır.

Endüstride sırasıyla; polimelamin sülfanat olarak adlandırılan ıslatma ajanı ve su azaltıcı malzeme Baldudak alçı firmasından, dispersol FRL olarak adlandırılan ve ıslatıcı olarak kullanılan polinaftalin sülfonat Forelforteks firmasından, DS-7S diye adlandırılan su azaltıcı olarak kullanılan Darvan 7S poliakrilat esaslı sodyum polimetakrilat Eral Proteks firmasından temin edilmiştir. Bu ıslatıcı malzemelerin prizlenme genişmesine etki incelenmiştir. Sistemantik deneylerin tamamında ise ıslatma ajanı olarak polimelamin sülfanat kullanılmıştır.

## 5.2.2 Kullanılan İlave Katkı Malzemelerin Özellikleri

### 5.2.2.1 Portland Çimentosunun Özellikleri

Deneyisel çalışmalarda portland çimentosu, gerekli mukavemeti sağlamak ve genişmeye etkisini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Genel kullanım amaçlı bir çimento olan ve ASTM Tip I özelliklerini taşıyan portland çimentosu Nuh Çimento’dan temin edilmiştir. Portland çimentosunun kimyasal analizi; %20.9 SiO<sub>2</sub>, %5.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %2.3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %64 CaO, %2.8 MgO, %2.9 SO<sub>3</sub> ve klinker bileşimleri; %55 C<sub>3</sub>S, %19 C<sub>2</sub>S, %10 C<sub>3</sub>A, %7 C<sub>4</sub>AF olarak verilmiştir. Beton kaplama, betonarme binalar, köprüler, su depoları, su kanalları, harçlar ve bunun gibi herhangi bir koşul aranmayan her çeşit beton yapımında kullanıldığı çimento fabrikası tarafından belirtilmiştir.

### 5.2.2.2 Alüminalı Çimentoların Özellikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan TS 6271 (4. sınıf) alüminalı çimentolardan Fondu çimentosu (ISIDAÇ 40) ÇİMSA çimentodan temin edilmiştir. Firma tarafından yapılan Fondu çimentosunun kimyasal analiz sonuçları; %40.7  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %38  $\text{CaO}$ , %17.2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %2.2  $\text{SiO}_2$ , %0.8  $\text{MgO}$ , %2.1  $\text{TiO}_2$  ve özgül yüzey alanı  $3100 \text{ cm}^2/\text{g}$ , priz başlangıcı 225 dakika, priz sonu 240 dakika olan fiziksel özelliklerine sahip, 6 saatlik basma dayanımı 52 MPa, 24 saatlik basma dayanımı 62 MPa olan mekanik özelliklerinin sahip olduğu belirtilmiştir.

Bir diğer alüminalı çimentolardan Secar 71 Lafarge'den temin edilmiştir. Firma tarafından yapılan Secar 71'in fiziksel özellikleri; özgül yüzey alanı  $5500 \text{ cm}^2/\text{gr}$ , özgül ağırlığı  $2.9\text{-}3.3 \text{ gr/cm}^3$ , priz başlangıcı 30 dakika, priz sonu 360 dakika olduğu, kimyasal analizinin; %68  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %30  $\text{CaO}$ , %0.5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %0.5  $\text{SiO}_2$  olduğu ve mekanik özellikleri; 1 günlük basma dayanımı 35 MPa, 3 günlük basma dayanımı 45 MPa, 1 günlük çekme dayanımı 5.5 MPa, 3 günlük çekme dayanımı 6.5 MPa olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, Secar 71 refrakter ve yapı kimyasalları kullanımı için ideal olduğu ve başlangıç mineralojik fazları CA,  $\text{CA}_2$  olarak bulunduğu ve harçta, betonda mükemmel mekanik özellikler sağladığı belirtilmiştir. Secar 71, refrakter endüstrisinde, yaygın olarak karmaşık deflokule edilmiş dökülebilir sistemlerde çok iyi kullanılmıştır.

### 5.2.2.3 Sitrik Asit (Yavaşlatıcı)

Saydam ve renksiz kristal olan sitrik asit Anhidrat-BP93'ün ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  formülün) moleküler ağırlığı;  $192 \text{ mol/g}$ 'dır. Çin'de üretilmiştir. Endüstriyel kalitede Balmumcu firmasından temin edilen sitrik asit; deneylerde yavaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Sitrik asit, alçının çözünmesini ve dihidratın kristalizasyonunun gecikmesini sağlamaktadır.

### 5.2.2.4 Kalsiyum Oksit ( $\text{CaO}$ )

Deneysel çalışmada Merck kalitesinde kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) kullanılmıştır. Genleşen tip inorganik bağlayıcı kalıp tozuna ilave edilen kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) yapıdaki su ile birleşerek  $\text{Ca(OH)}_2$  meydana getirerek yapıda şişmeyi sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

#### 5.2.2.5 Laponit XLS

Laponit XLS, boya sektöründe sulu emülsiyon ve su bazlı boyalarda kullanılabilen lityum oksit ve magnezyum oksit içerikli bir kimyasaldır. Deneysel çalışmalarda çökelme önleyici olarak kullanılan Laponit XLS Rockwood kimyasalları temsilcisi Alsa kimya firmasından temin edilmiştir.

#### 5.2.2.6 SF

Süper Ateşten temin edilmiş SF, sodyum karbonat içeren bir seramik flaksıdır. Deneylerde prizlenme hızlandırıcısı olarak kullanılmıştır.

#### 5.2.2.7 Sodyum Sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Deneysel çalışmalarda, Merck kalitesinde sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) temin edilmiş olup, sülfat kaynağı olarak kullanılmıştır.

#### 5.2.2.8 Potasyum Sülfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )

Deneysel çalışmalarda, Merck kalitesinde potasyum sülfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) temin edilmiş olup, sülfat kaynağı olarak kullanılmıştır.

### 5.2.3 Kompozisyon Seçimi

Genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıbı oluşturmak için; trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ), kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) ve çeşitli kalsiyum sülfatları içeren toz karışımlar hazırlanmıştır. Değişik sülfat kaynakları ve katkı malzemelerinin genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp malzemesinin prizlenme özelliklerine etkisi de incelenmiştir. Prizlenme genleşmesi değeri göz önünde bulundurularak genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp toz kompozisyonunun seçimi yapılmıştır. Aşağıdaki Çizelge 5.3'te deneysel çalışmalar için hazırlanan genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp tozları kompozisyonları verilmiştir.

Çizelge 5.3 Genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp tozları kompozisyonları

| <div>BİLEŞİMLER</div> <div>KARIŞIMLARIN KODLARI</div> | C <sub>3</sub> A (%) | SiO <sub>2</sub> (%) | CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (%) | CaSO <sub>4</sub> (%) | α-CaSO <sub>4</sub> ·½H <sub>2</sub> O (%) | β-CaSO <sub>4</sub> ·½H <sub>2</sub> O (%) | Su/Toz Oranı (%) | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%) | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%) | Polimelamin Sülfanat (%) |
|-------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| A1                                                    | 20                   | 79.75                | 0.25                                     |                       |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| A2                                                    | 20                   | 79.5                 | 0.50                                     |                       |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| A3                                                    | 20                   | 79                   | 1                                        |                       |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| A4                                                    | 20                   | 78                   | 2                                        |                       |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| A5                                                    | 20                   | 77                   | 3                                        |                       |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| A6                                                    | 20                   | 75                   | 5                                        |                       |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| A7                                                    | 20                   | 70                   | 10                                       |                       |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| B1                                                    | 20                   | 79.75                |                                          | 0.25                  |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| B2                                                    | 20                   | 79.5                 |                                          | 0.50                  |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| B3                                                    | 20                   | 79                   |                                          | 1                     |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| B4                                                    | 20                   | 78                   |                                          | 2                     |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| B5                                                    | 20                   | 77                   |                                          | 3                     |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| B6                                                    | 20                   | 75                   |                                          | 5                     |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| B7                                                    | 20                   | 70                   |                                          | 10                    |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| C1                                                    | 20                   | 79.75                |                                          |                       | 0.25                                       |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| C2                                                    | 20                   | 79.5                 |                                          |                       | 0.50                                       |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| C2                                                    | 20                   | 79                   |                                          |                       | 1                                          |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| C4                                                    | 20                   | 78                   |                                          |                       | 2                                          |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| C5                                                    | 20                   | 77                   |                                          |                       | 3                                          |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| C6                                                    | 20                   | 75                   |                                          |                       | 5                                          |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| C7                                                    | 20                   | 70                   |                                          |                       | 10                                         |                                            | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| D1                                                    | 20                   | 79.75                |                                          |                       |                                            | 0.25                                       | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| D2                                                    | 20                   | 79.5                 |                                          |                       |                                            | 0.50                                       | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| D3                                                    | 20                   | 79                   |                                          |                       |                                            | 1                                          | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| D4                                                    | 20                   | 78                   |                                          |                       |                                            | 2                                          | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| D5                                                    | 20                   | 77                   |                                          |                       |                                            | 3                                          | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| D6                                                    | 20                   | 75                   |                                          |                       |                                            | 5                                          | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| D7                                                    | 20                   | 70                   |                                          |                       |                                            | 10                                         | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| E1                                                    | 25                   | 72                   |                                          |                       |                                            | 3                                          | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| E2                                                    | 30                   | 67                   |                                          |                       |                                            | 3                                          | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| E3                                                    | 35                   | 62                   |                                          |                       |                                            | 3                                          | 0.35             |                                     |                                    | 1                        |
| F1                                                    | 37                   | 7                    |                                          |                       |                                            | 56                                         | 0.35             |                                     |                                    |                          |
| F2                                                    | 37                   | 8                    |                                          |                       |                                            | 55                                         | 0.35             |                                     |                                    |                          |
| F3                                                    | 20                   | 65                   |                                          |                       |                                            | 15                                         | 0.35             |                                     |                                    |                          |
| F4                                                    | 20                   | 68                   |                                          |                       |                                            | 12                                         | 0.35             |                                     |                                    |                          |
| F5                                                    | 20                   | 70                   |                                          |                       |                                            | 10                                         | 0.35             |                                     |                                    |                          |
| H1                                                    | 20                   | 80                   |                                          |                       |                                            |                                            | 0.35             |                                     |                                    |                          |
| I1                                                    | 38                   |                      |                                          |                       |                                            | 62                                         | 0.35             |                                     |                                    |                          |
| I2                                                    | 39                   |                      |                                          |                       |                                            | 61                                         | 0.35             |                                     |                                    |                          |
| İ                                                     | 20                   | 77                   |                                          |                       |                                            |                                            | 0.35             | 3                                   |                                    | 1                        |
| J                                                     | 20                   | 77                   |                                          |                       |                                            |                                            | 0.35             |                                     | 3                                  | 1                        |

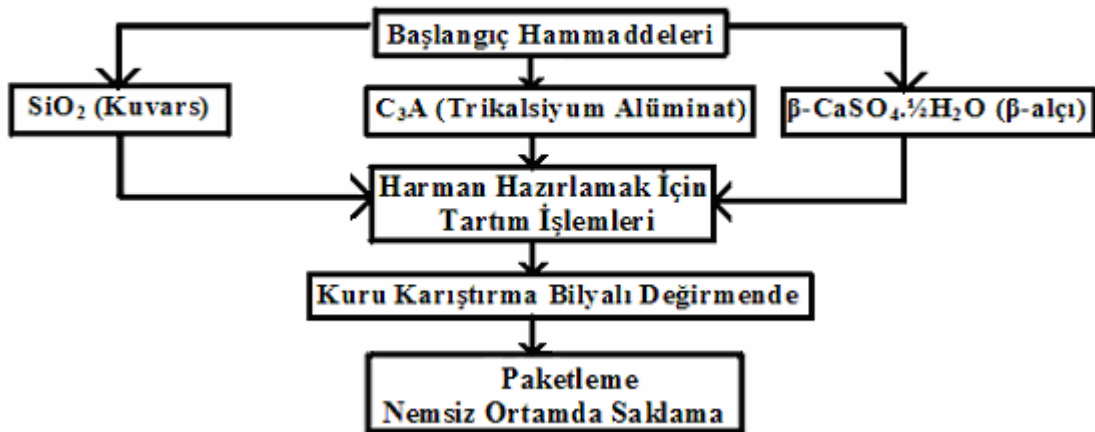


| <b>BİLEŞİMLER</b><br><b>KARIŞIMLARIN KODLARI</b> | <b>C<sub>3</sub>A (%)</b> | <b>SiO<sub>2</sub> (%)</b> | <b>β-CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O (%)</b> | <b>Su/Toz Oranı (%)</b> | <b>Polimelamin Sülfanat (%)</b> | <b>Dispersol FRL (%)</b> | <b>DS-7S (%)</b> |
|--------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|--------------------------|------------------|
| D5-1                                             | 20                        | 77                         | 3                                             | 0.30                    | 1                               |                          |                  |
| D5-2                                             | 20                        | 77                         | 3                                             | 0.40                    | 1                               |                          |                  |
| F 6                                              | 20                        | 75                         | 5                                             | 0.35                    |                                 |                          |                  |
| HL-1                                             | 20                        | 80                         |                                               | 0.35                    | 1                               |                          |                  |
| HL-2                                             | 20                        | 80                         |                                               | 0.35                    |                                 | 1                        |                  |
| HL-3                                             | 20                        | 80                         |                                               | 0.35                    |                                 |                          | 1                |

#### 5.2.4 Kompozisyonun Hazırlanması

Yapılan deneylerde; kompozisyon olarak D5 (standart) yeni geliştirilen genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp tozu olarak kullanılmıştır. D5 (standart) kompozisyonu; kuvars (SiO<sub>2</sub>), trikalsiyum alüminat (C<sub>3</sub>A) ve β-alçı (β-CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O) tozları kullanılıp kuru ortamda bilyalı değirmen ile homojen karıştırma yapılarak hazırlanmıştır. Homojen karıştırma işleminden sonra genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp tozları karakterizasyon ve döküm için hava almayacak şekilde ağızları kapatılarak paketlenmiştir. Genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp tozunun üretim şeması Şekil 5.3'te verilmiştir.

### GENLEŞEN TİP İNORGANİK BAĞLAYICILI KALIP TOZU ÜRETİMİ



Şekil 5.3 Genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp tozunun üretim şeması

## **5.2.5 Hassas Döküm Kalıp Çamurunun Hazırlanması ve Karakterizasyon Deneyleri**

### **5.2.5.1 Mekanik Karıştırma**

Mekanik karıştırma işlemi, ilk önce su/toz oranı 0.35 olacak şekilde distile su plastik bir beher içine doldurulmuştur. Daha sonra yeni geliştirilen genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp tozları yavaş yavaş ilave edilmiştir. Islanmanın sağlanması amacıyla yavaş ilave edilen bu tozlar plastik behere dik olarak sarkıtılan milin ucundaki pervane aracılığıyla karıştırılmıştır. Mekanik karıştırma cihazı IKA Labortechnik RW 20.n model olup, süratle dönebilen, değişik şekil ve boyutlarda pervanesi olan bir mekanizmadan oluşmuştur. İki farklı devirde ve torkta dönme sağlayarak homojen bir çamur karışımı sağlanmıştır. Bu karıştırma işlemi yaklaşık 3 dakika süre ile yapılarak karışım akışkan bir çamur haline getirilmiştir.

### **5.2.5.2 Uygun Su/Toz Oranı Tayini**

Deneysel çalışmalarda su/toz oranları 0.30-0.40 arasında değiştirilerek yeni geliştirilen inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıbının prizlenme genleşmesine etkileri araştırılmıştır. Hassas döküm kalıbının fiziksel ve kimyasal mukavemetini artırmak için su/toz oranının mümkün oldukça düşük tutulmuştur. Su/toz oranı artıkcı mukavemeti düşüren porozite miktarında artış söz konusudur.

### **5.2.5.3 Uygun Halka Çapı Tayini (TS 3322)**

Halka çapı ölçümü için çapı 3.5 cm ve yüksekliği 4 cm olan metal bir silindir boru kullanılmıştır. Su/toz oranı 0.35 değerinde sabit tutulmuş ve %0.1 ila 2 oranında polimelamin sülfanat ıslatıcı malzemesi ilave edilerek hazırlanan çamur karışımlar sarsma tablasına konan cam zemin üzerindeki içi boş silindire dökülmüştür. Silindire doldurulan akışkan çamur miktarı 94 g olarak sabit tutulmuştur. Karıştırma işleminin başlangıcından itibaren 5 dakika sonra silindir zeminden 3 cm yüksekliğe kaldırılmış ve cam zeminde çamur yayılmıştır. Prizlenme tamamlandıktan sonraki cam zeminde oluşan çaplar ölçülmüştür. %0.1-2 oranında polimelamin sülfanat ıslatıcı malzeme ilave edilerek hazırlanmış çamurların oluşturduğu halka çapı değerleri belirlenerek grafik halinde gösterilmiştir.

#### 5.2.5.4 Prizlenme Genleşmesi (Boy Değişimi) Tayini (TS 3322)

Prizlenme genleşmesi (boy değişimi) tayini genellikle çimento harcı ve beton numunelerinde uygulanan TS 3322'ye göre düzenlenmiş deneysel bir yöntemdir. Buradaki amaç çimento harcı ve betonda dış yükler ve sıcaklık değişimi nedenleri dışında oluşan boyutsal değişimleri belirlemektir. Böylece hidrasyon, ıslanma, kuruma, beton bileşenlerinin kimyasal reaksiyonları vb. nedenlerle oluşan boy değişimleri tayini yapılabilmektedir. Bu deneyde betondaki boy değişimleri, kuru ortamda (havada) betonun prizlenmesi tamamlandıktan sonraki ölçüm başlangıç kabul edilerek gün (1, 3, 7, 28gün gibi) olarak geçen sürede alınan ölçüm değerleriyle belirlenmektedir. Numunenin başlangıçtaki ölçülen boyu ile belirli günlerde ölçülen boyu arasındaki fark büyükse boy uzaması veya küçükse boy kısılması söz konusudur.

Deneyde kullanılan deney numunesi kalıpları kare kesitli prizma şeklinde ve boyutları 2.5x2.5x10 cm'dir. Ölçüm alabilmek için deney numunelerine paslanmaz ölçüm bilyaları yerleştirilmiştir. Çamur haline getirilen genleşen tip inorganik bağlayıcı hassas döküm kalıp numuneleri kare kesitli prizma şeklinde kalıplara dökülmüştür. Prizlenme 1 günde tamamlanmıştır. Daha sonra kalıplardan çıkarılan deney numunelerinin 1, 3 ve 7 günlük sürede sergiledikleri boyutsal değişimler ölçülmüştür. Ölçülen boyut değişimi, % boyutsal değişim oranı olarak hesaplanmış ve grafik şeklinde sonuçlar gösterilmiştir. Kalıpların prizlenme genleşmesi değeri olarak, hesaplamalarda 7 günlük % boyutsal değişim oranı alınmıştır.

#### 5.2.6 Mikro Yapıda Gelişen Kristal Fazların Tayini

##### 5.2.6.1 XRD Analizi

Genleşen tip inorganik bağlayıcı hassas döküm kalıp toz kompozisyonlarından F1, F2, F3, F4, F5, F6, H1 numunelerinin, standart karışımın (D5) ve standart karışıma farklı oranlarda trikalsiyum alüminat (E-1, E-2, E-3), sitrik asit (D5-3A, D5-3B, D5-3C, D5-3D, D5-3E, D5-3F, D5-3G) ve potasyum sülfat (D5-8A, D5-8B, D5-8C, D5-8D) katkı malzemeleri ilavelerinde oluşan karışımların hidrate olduktan sonraki yapıda gelişen kristal fazları XRD analizi grafit monokromotorlu Rigaku 2000 gonyometresi cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlı; sodyum sülfat (İ), potasyum sülfat (J),  $\beta$ -alçı (D5) ilaveli

ve sitrik asit katkılı (D5-3F) genleşen tip inorganik bağlayıcılı dereceli hassas döküm kalıp çamurlarının prizlenmeleri tamamlandıktan sonraki mikro yapıda gelişen kristal fazların XRD analizi, Philips Panalytical X'Pert Pro markalı cihaz kullanılarak yapılmıştır.

#### **5.2.6.2 SEM İle Mikro Yapı Analizi**

Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntü alınabilmesi için I1, F2, F3, H1, D1, D2, D3, D6, D5-3A, D5-3B, D5-3C, D5-3D, D5-3E, D5-3F, D5-3G, kodlu genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp toz kompozisyonlarından özel olarak numuneler hazırlanmıştır. Numuneler ufalanıp dağılmamaları için özel bir tutucuya yerleştirilmiştir. Numuneler üzerine elektron demetinin yüzeyde yüklenmemesi ve yüzey iletkenliğini sağlaması için gümüş pasta sürülerek 8 dakika Polaron-SC7610 Sputter Coater marka kaplama cihazında altın kaplanmıştır. Mikro yapısal analizler için Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektro mikroskobu (SEM) ile ikincil elektron detektörü kullanılmıştır. Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlı Sodyum sülfat (İ), potasyum sülfat (J),  $\beta$ -alçı (D5) ilaveli ve sitrik asit katkılı (D5-3F) genleşen tip inorganik bağlayıcılı dereceli hassas döküm kalıp malzemelerinin prizlenme tamamlandıktan sonraki hazırlanan numunelerin mikro yapısal analizleri de ayrıca SEM'de yapılmıştır.

#### **5.2.6.3 EDX Analizi**

Numunede incelenen alan içerisindeki farklı elementlerin dağılımı ve belli bölgelerin yarı kantitatif kimyasal analizlerini yapmak amacıyla JEOL JSM-54 10 LV markalı ve EDX IXRF sistemli (Enerji Saçınımlı X-Işınları) SEM cihazı kullanılmıştır. Malzemenin mikro yapısal muayenesi ve oluşan fazların elementel analizi yapılmıştır. Deneysel çalışmada %0.25 ve %5  $\beta$ - $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  içerikli (D1, D6) numuneler incelenmiş ve sonuçlar Çizelgeler halinde gösterilmiştir.

### **5.3 Genleşen Tip Dereceli Hassas Kalıba Döküm Uygulaması**

#### **5.3.1 Parça Modelinin Hazırlanması**

Hassas kalıba döküm ile parça üretiminde kullanmak amacıyla önce mum modeller üretilmiştir. Model mumu etüvde 100-150°C'de eritilmiş ve 1.5x1.5x8 cm'lik kare prizma

kalıba dökülerek iki adet mum model yapılmıştır. Mum model kalıpları prizlenme genleşmesi ölçümünde olduğu gibi iki tarafında ölçüm bilyası formu bulunacak şekilde tasarlanmıştır. Bu mum modeller aynı mum malzemeden yapılmış bir ana (düşey) yolluğa yapıştırılmıştır. Böylelikle mum salkımı oluşturulmuştur (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Döküm parçalarda boyutsal değişimi ölçmek amacıyla kullanılan mum model ve döküm ağacı

### 5.3.2 Dereceli Hassas Döküm Kalıbının Hazırlanması ve Karakterizasyon Deneyleri

Genleşen tip hassas döküm tozlarından hazırlanan çamur, fanus olarak adlandırılan bir derece içine yerleştirilen mum model ağacının üzerine dökülerek kalıplar üretilmiştir. Prizlenme tamamlandıktan sonra mum model ergitilerek kalıptan dışarı akıtılarak mum giderme işlemi yapılmıştır. Pişirme işlemini takiben dereceli hassas döküm kalıbına Etial-140 alüminyum alaşımının dökümü yapılmıştır. Genleşen tip dereceli hassas döküm kalıbın prizlenme genleşmesi tayini, XRD analizi, SEM analizi bölüm 5.2’de açıklandığı üzere gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kalıpların termal uzama testleri (dilatometre) ve ağırlık kaybı analizleri (TGA) de gerçekleştirilmiştir.

#### 5.3.2.1 Dereceli Hassas Döküm Kalıp Çamurunun Hazırlanması

Sodyum sülfat (İ), potasyum sülfat (J),  $\beta$ -alçı (D5) ilaveli ve sitrik asit +  $\beta$ -alçı katkılı (D5-3F) genleşen tip inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıp tozunun her birinden 1 kg’lık karışımlar

hazırlanmış, 0.35 su/toz oranında su ile mekanik karıştırıcıda karıştırılarak çamur haline getirilmiştir. Daha sonra hazırlanan çamurlar derece içindeki mum modellerden oluşturulan mum salkımının çevresine dökülmüştür. Kalıplama vibrasyonlu tabla üzerinde yapılmıştır. Prizlenmenin tamamlanması için kalıplar bir süre bekletilmiştir.

Ayrıca termal genleşmesi bilinen ve prizlenme genleşmesi ölçülen alçı bağlı ticari bir hassas döküm tozu ile laboratuarda üretilmiş alçı bağlı adi bir tozda kalıp üretiminde kullanılmış ve döküm parçasının boyutsal değişimi ölçülmüştür.

### **5.3.2.2 Termal Analiz**

Termal analiz yöntemleriyle malzemenin ısıtıldığı ve soğutulduğu sıcaklıklar arasında gösterdiği davranışların analizi yapılmıştır. Malzemenin sıcaklık etkisiyle özelliklerindeki değişimler, entalpi ve ağırlık değişimleri olarak verilmiştir. Genleşen tip inorganik bağlayıcılı dereceli hassas döküm kalıplarının (İ, J, D5, D5-3F) dilatometre, DTA-TGA ölçümleri yapılmıştır. Aşağıda sırasıyla termal analiz yöntemleri ve cihazlar ele alınmıştır.

#### **5.3.2.2.1 Dilatometre**

Dereceli hassas döküm kalıplarının pişirme süreçleri için uygun rejimin saptanması ve termal genleşme değerlerinin belirlenmesi amacıyla dilatometre ile artan sıcaklıkla beraber kalıplardaki boyutsal değişimler kaydedilmiştir. Bunun için uygun kıvamdaki çamur 0.3 cm çapında 2.5 cm boyutunda silindirik kalıplara dökülmüştür. Prizlenme tamamlandıktan 7 gün sonra her bir kalıp numunesi Netzsch marka DIL 402 PC serili dilatometre cihazı kullanılarak 10°C/dak'lık ısıtma hızında 750°C sıcaklığa kadar çıkarıldıktan sonra boyutsal değişim değerleri tespit edilmiştir.

#### **5.3.2.2.2 DTA-TGA Analizi**

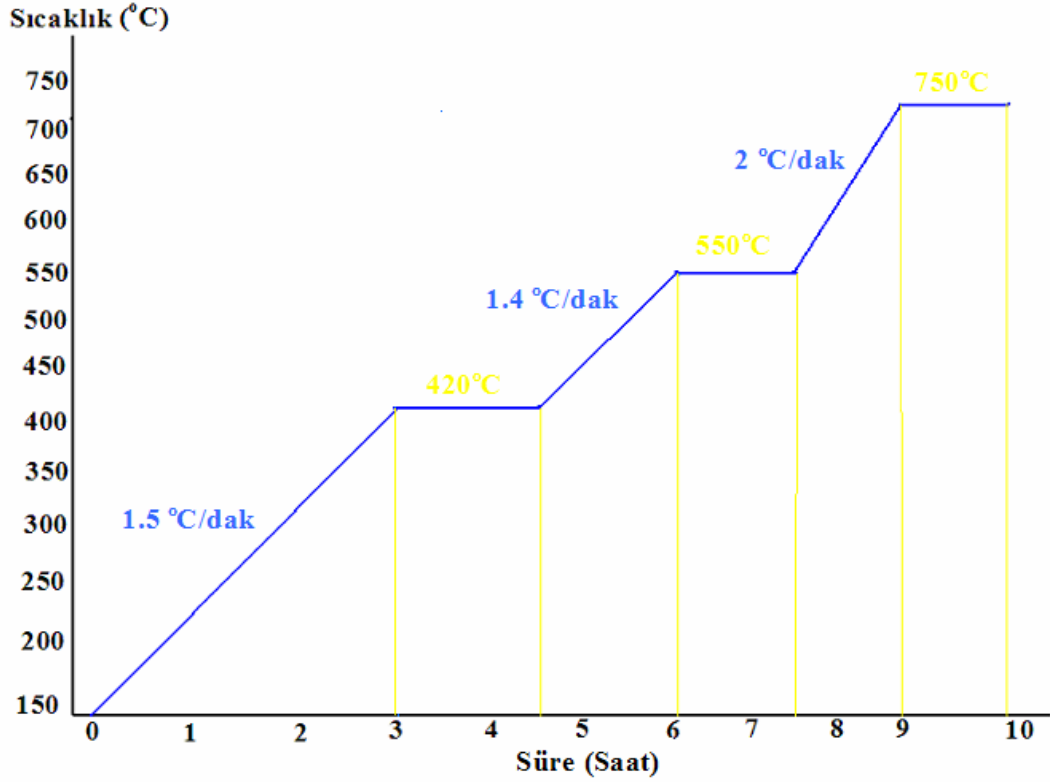
DTA yönteminde, test edilecek malzeme ile referans malzeme kapalı bir yerde ısıtılarak her ikisi arasındaki sıcaklık farkı kaydedilmiştir. TGA tekniğinde numune ısıtılması sırasında bünyesinde oluşan reaksiyonlar sonucu eksilen fiziksel ve kimyasal su ile çıkan gazlar dolayısıyla oluşan kayıplar tespit edilmiştir.

Genleşen tip inorganik bağlayıcılı kalıplardan alınan tozlar Thermal Analyser SDT Q-600 marka serili diferansiyel termal analiz cihazında azot atmosferi altında teste tabi tutulmuştur. Bu kalıp tozlarının hidrate olmuş numuneleri toz haline getirilerek alümina kap içine 51.5 mg olacak şekilde tartılmış ve referans malzemesi de inert  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olmak üzere DTA cihazına yerleştirilmiştir. DTA cihazı azot atmosfer altında 30-600°C sıcaklıklar arasında ve 10°C/dak ısıtma hızında programlanmıştır. DTA-TGA pikler şeklinde kayıt edilen değerler % ağırlık kaybı ve sıcaklık farkı grafik şeklinde verilmiştir.

### 5.3.2.3 Dereceli Hassas Döküm Kalıplarında Mum Giderme ve Pişirme

Metal dökümün gerçekleştirilebilmesi için dereceli hassas döküm kalıpları mum giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem için Simmart markalı maksimum 300±1°C hassasiyetindeki etüvde kalıp 100-150°C'a ısıtılarak mumun eritilerek ve geri boşaltılması sağlanmıştır.

Model mumu kalıntıların yakılarak tamamen uzaklaştırılması, termal genleşme oluşturmak ve sıvı metalin akışını kolaylaştırmak amacıyla dereceli hassas döküm kalıbı aşamalı ısıtma ile pişirilmiştir. Bu işlem için maksimum 900°C'a çıkabilen bir elektrik direnç ocağı kullanılmıştır. 100°C sıcaklıkta mum erimiş olduğundan geride kalan mum artıklarının tamamen giderilmesi için ısıtmaya devam edilmiştir. 100-150°C'da, kalıptaki fiziksel suyun uzaklaşması sağlanmıştır. Bu süreç yavaştır ve sıcaklık çok yavaş olarak artırılmalıdır. Kalıp fırında 1.5°C/dak ısıtma hızıyla 150°C'den 420°C'ye çıkarılmıştır. 420°C de 1.5 saat bekletilerek kalıptaki ısısal reaksiyonların tamamlanması sağlanmıştır. Termal genleşmeye neden olan hacim artışları görülebildiğinden, homojen olarak gerçekleşmesi için bekletilmiştir. 1.4°C/dak ısıtma hızıyla 420°C'den 550°C'ye çıkarılmıştır. 550°C kuvarsın dönüşümünün tamamlanması amacıyla kalıplar 1.5 saat bekletilmiştir. 2°C/dak ısıtma hızıyla 550°C'den 750°C'ye çıkarılmıştır. Isıtmaya 750°C'ye kadar devam edilmiş ve bu sıcaklıkta kalıplar 1 saat bekletilmiştir (Şekil 5.5). Kalıplar fırından çıkarıldıktan sonra döküm kumuna gömülmüştür. Metal dökümü yapılacak kısma reçine bağlı kumdan havşa yapılmıştır. Hassas döküm için kalıpların desteklenmesi sağlanmıştır ve kalıp metal döküme hazır hale getirilmiştir.



Şekil 5.5 Dereceli hassas döküm kalıplarının pişirme rejimi

### 5.3.3 Dereceli Hassas Döküm Kalıbına Metalin Dökülmesi

#### 5.3.3.1 Kullanılan Metalin Özellikleri ve Metal Ergitme İşlemi

Deneysel çalışmada Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş.'den temin edilen bir Al-Si döküm alaşımı olan Etial-140 alüminyum alaşımı kullanılmıştır. Bu alaşımın kimyasal bileşimi ve özellikleri Çizelge 5.4 ve 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Etial-140 alüminyum alaşımının kimyasal bileşimi (Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş.)

| ETİNORM   | Fe (%) | Si (%)      | Cu (%) | Mn (%) | Mg (%) | Zn (%) | Ni (%) | Ti (%) | Pb (%) | Sn (%) |
|-----------|--------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ETİAL-140 | 0.60   | 11.50-13.50 | 0.10   | 0.40   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.15   | 0.10   | 0.05   |

Çizelge 5.5 Etial-140 alüminyumun alaşımasının özellikleri (Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş.)

|                                                          |                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ergime Noktası</b>                                    | 660.1°C                                                                                          |
| <b>Yoğunluk</b>                                          | 2.698 gr/cm <sup>3</sup>                                                                         |
| <b>Akışkanlık (662°C’de)</b>                             | 0.01378 poise                                                                                    |
| <b>Sertlik (%99.99, 25°C)</b>                            | 12-16 BHN                                                                                        |
| <b>Çekme Dayanımı (%99.99)</b>                           | 4.82 MPa                                                                                         |
| <b>Kullanım yerleri</b>                                  | İnce kesit ve karışık dökümler, motor kutuları, ölçme kutuları, pompa parçaları, deniz atmosferi |
| <b>750°C döküm sıcaklığı için malzeme çekme payı (%)</b> | 1.3                                                                                              |

Etial-140 alüminyum alaşımı Lepel marka indüksiyon ergitme fırınında silisyum karbür (SiC) içerikli pota içinde ergitilerek, sıcaklık 750°C’ye çıkarılmış, cüruf çekme ve sıvı metal işlemlerinin ardından dereceli hassas döküm kalıbı içine dökülmüştür. Katılaşmanın tamamlanması için kalıp 20-30 dakika havada soğutulmuştur. Daha sonra kalıp suya daldırılarak bozulması ve döküm parçasının kalıptan çıkarılması sağlanmıştır.

### 5.3.3.2 Döküm Parçasının Çıkarılması ve Parçanın Boyut Ölçümü

Dereceli hassas döküm kalıbı bozulduktan sonra döküm parçası çıkarılmış (Şekil 5.6) ve boyut ölçümü yapılmıştır. Döküm parçasında güvenilir ve hassas boyut ölçümünün yapılabilmesi için, döküm kalıbı yapımında, prizlenme genleşmesi ölçümünde olduğu gibi iki tarafında ölçüm bilyası bulunan özel bir mum model kullanılmıştır. Kalıplamadan hemen önce mum modellerin boyutları ölçülmüştür. Hassas kalıba döküm yöntemiyle elde edilen döküm parçalarında kumpas yardımıyla boyut ölçümü tekrarlanmıştır. Buna göre sodyum sülfat (İ), potasyum sülfat (J),  $\beta$ -alçı (D5) ilaveli, sitrik asit katkılı (D5-3F) trikalsiyum alüminat (C<sub>3</sub>A) bağlı genleşen tip inorganik bağlayıcılı kalıplara dökülerek elde edilen döküm parçaların boyut değişimi belirlenmiştir. Ayrıca prizlenme ve termal genleşme değerleri bilinen ticari alçı ve adi alçı bağlı toz ile hazırlanan kalıplara Etial-140 alüminyum alaşımından parça dökümü yapılarak boyutsal değişimler ölçülmüştür.



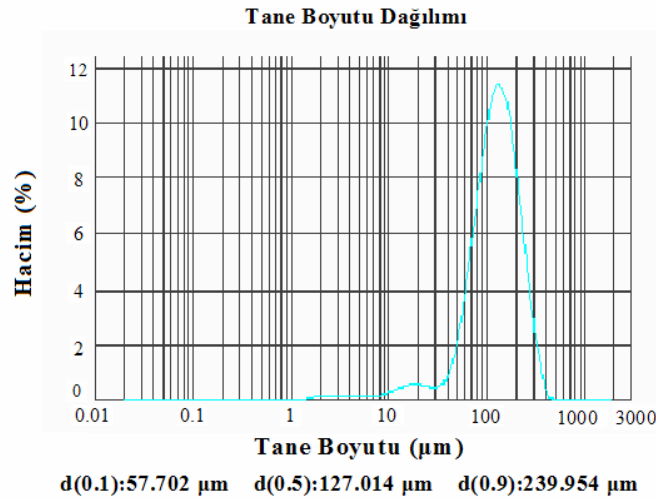
Şekil 5.6 Deneyde dökülen döküm parçası

## 6. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar: **i)** Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozunun karakterizasyon sonuçları, **ii)** Katkı malzemelerinin ve proses değişkenlerinin yeni geliştirilen inorganik bağlayıcılı hassas döküm kalıbı özelliklerine etkileri (prizlenme genleşmesi ve yapısal karakterizasyon sonuçları) ve **iii)** Yeni geliştirilen genleşen tip inorganik bağlayıcılı kalıba dökülen parçalardaki boyutsal değişim sonuçları olmak üzere üç ana başlık altında genel akışa uygun bir şekilde sunulmuştur.

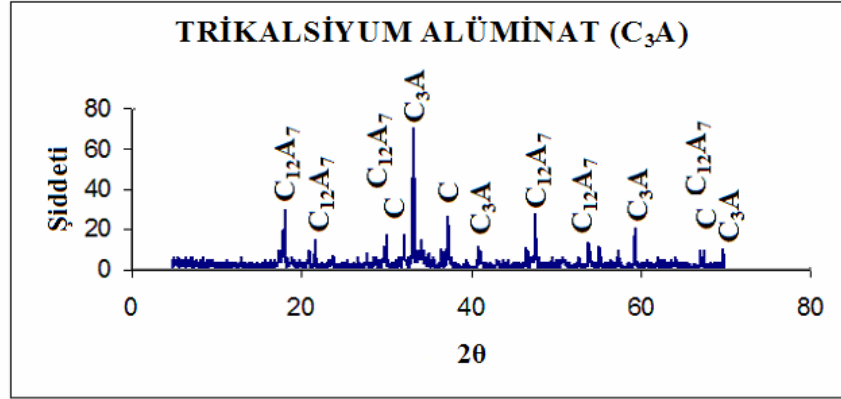
### 6.1 Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Tozunun Tane Boyutu Dağılımı ve XRD Analizi Sonuçları

Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozunun tane boyutu dağılımı Şekil 6.1’de gösterilmiştir. Buna göre; ASTM 140 eleğinde kalan trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozunun  $d(0.1)$ ,  $d(0.5)$ ,  $d(0.9)$  değerleri sırasıyla 57.702, 127.014 ve 239.954  $\mu m$ ’dir.



Şekil 6.1 Trikalsiyum alüminatın (ASTM 140 üstü) tane boyutu dağılımı

XRD analizi ile elde edilen piklere göre trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tozunun; tri kalsiyum alüminat ( $Ca_3Al_2O_6$ ), mayenit ( $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ) ve kalsiyum oksit ( $CaO$ ) içerdiği belirlenmiştir (Şekil 6.2).

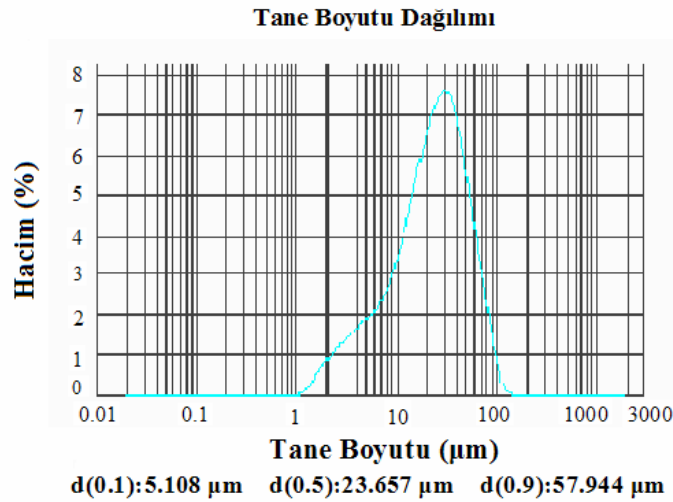


Şekil 6.2 Trikalسيوم alüminat tozunun XRD analizi pik şiddetleri

## 6.2 Katkı Malzemelerinin ve Proses Değişkenlerinin İnorganik Bağlayıcılı Hassas Döküm Kalıbı Özelliklerine Etkileri

### 6.2.1 Deneyde Kullanılan Kuvars (SiO<sub>2</sub>) Tozunun Tane Boyutu Dağılımı

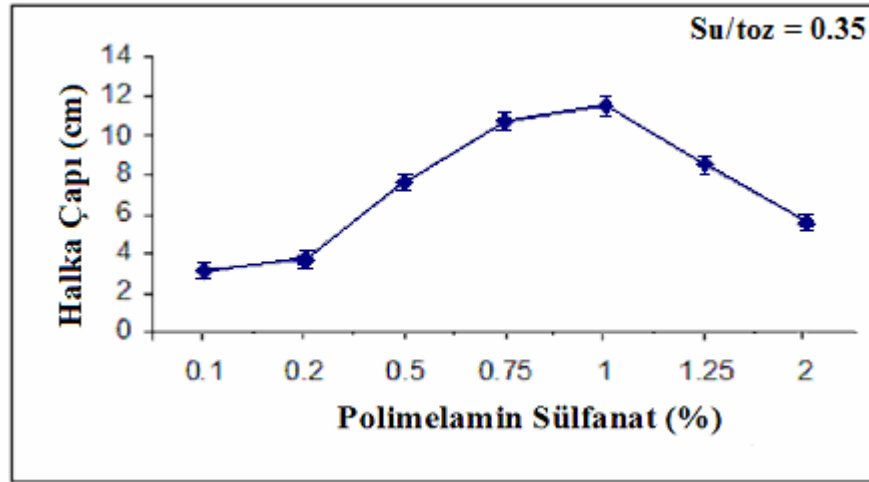
Kuvarsın (SiO<sub>2</sub>) tane boyut ölçümü ile d(0.1), d(0.5), d(0.9) değerlerinin sırasıyla 5.108, 23.657 ve 57.944  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.3'te kuvarsın tane boyutu dağılımı grafiği verilmiştir.



Şekil 6.3 Kuvarsın tane boyutu dağılımı

### 6.2.2 Hassas Döküm Kalıp Çamurunda Halka Çapının Polimelamin Sülfanat Islatici Malzeme Oranı İle Değişimi

Hassas döküm kalıbı tozuna ilave edilen polimelamin sülfanat oranına bağlı olarak halka çapının değişimi grafik halinde Şekil 6.4’de gösterilmiştir. Bu şekilden görülebileceği gibi halka çapı değerleri %1 polimelamin sülfanat ıslatici malzeme ilavesine kadar artış gösterirken, %1’in üzerindeki ilave oranlarında azalma göstermiştir. Hassas döküm kalıp çamurunun akıcılığının ve yayılmasının en iyi olduğunu halka çapı değeri 11.5 cm olarak belirlenmiştir. Bu değer %1 polimelamin sülfanat ilavesi ile mümkün olabilmektedir. Sistematik olarak yapılan deneylerin tamamında ıslatici malzeme olarak %1 oranında polimelamin sülfanat kullanılmıştır.



Şekil 6.4 Polimelamin sülfanat oranının halka çapına etkisi

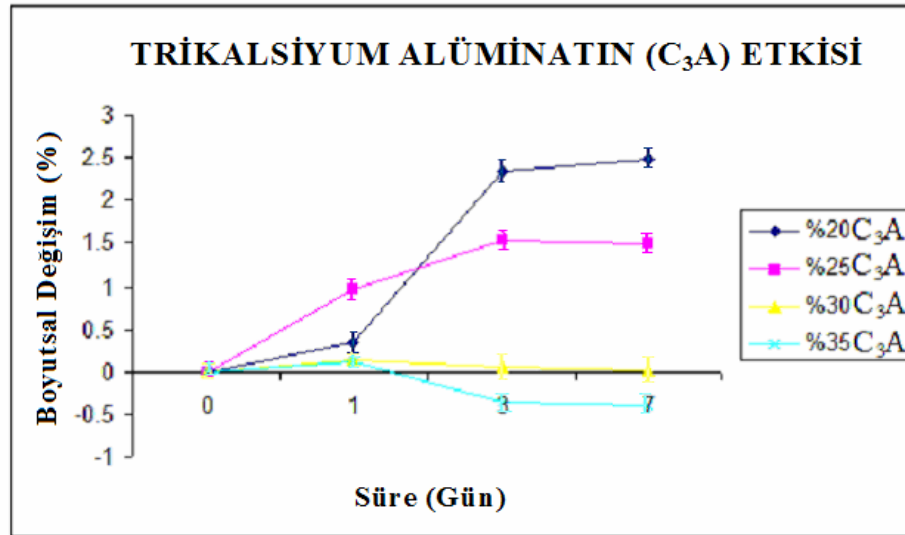
### 6.2.3 Boyutsal Değişim Değerleri

Bu kısımda her bir değişken grubu için tespit edilen % boyutsal değişim sonuçları grafik şeklinde ve çeşitli alt başlıklar altında verilmiştir.

#### 6.2.3.1 Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Oranının Prizlenme Genleşmesine Etkisi

Sırasıyla %20, %25, %30 ve %35 oranında trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) içeren hassas döküm tozlarının hidrasyon sürecindeki boyutsal değişim değerleri Şekil 6.5’de verilmiştir. Bu şekilden görülebileceği üzere %35 trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) içeren tozlara ait numunelerde

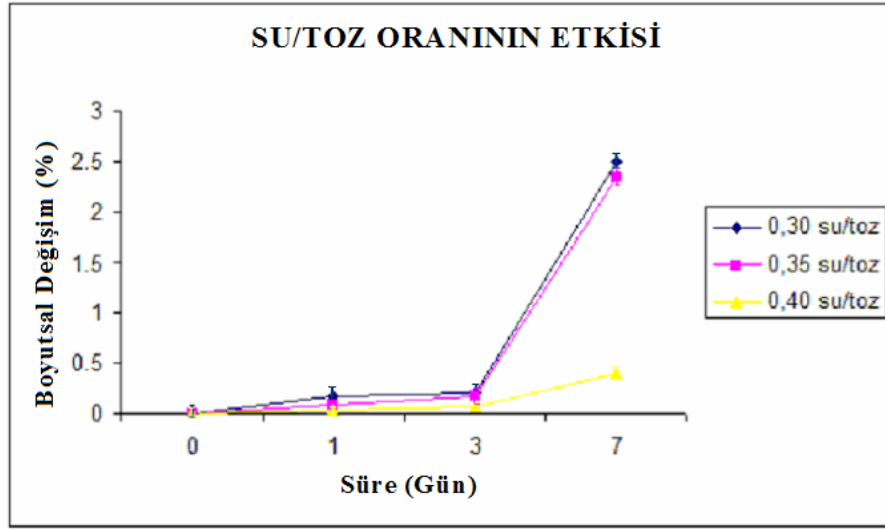
(E3) 1. günde uzama görülürken (%0.12), 3. günde büzülme eğilimi göstermiş ve 7 güne kadar büzülme sabitlenmiştir (%-0.40). %30 trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) ihtiva eden numunelerde (E2) 7 günlük süreçte gözle görünür bir boyutsal değişim gözlenmemiştir. %25 trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) içeren numunelerde (E1) 1. günde boyutsal uzama gözlenirken (%0.97), 1. günden sonra genleşme eğilimi artmıştır ve 3 gün sonra genleşmenin sabitlendiği görülmüştür (%1.49). %20 trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) oranındaki numunelerde (D5) 1 gün içinde düşük uzama eğilimi gözlemlenirken (%0.34), 1 günden sonra hızla artan genleşme eğilimi göstermiş (%2.34) ve 3 günden sonra genleşmenin düşük hızla devam ettiği gözlenmiştir (%2.48). En yüksek prizlenme genleşmesi değeri, %20 oranında trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) içeren numunede 7 gün sonunda %2.48 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.5 Kalıp malzemesine ilave edilen trikalsiyum alüminat oranındaki değişimin prizlenme genleşmesine etkisi

#### 6.2.3.2 Su/Toz Oranının Prizlenme Genleşmesine Etkisi

Su/toz oranı ile boyutsal uzama miktarının zamana göre değişimi Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Şekilden anlaşılacağı gibi 7 günlük süreç takip edildiğinde; 0.40 su/toz oranında distile su ilave edilerek hazırlanan numunelerde (D5-2) 3 güne kadar boyutsal değişim gözlenmezken, 3 günden sonra artan uzama eğilimi izlenmiştir (%0.36). Ancak 0.30 ve 0.35 su/toz oranlarında hazırlanan numunelerde (D5-1 ve D5) 3 güne kadar numunelerin boyutlarında herhangi bir değişim gözlenmezken, 3 günden sonra sırasıyla hızla artan genleşme eğilimleri gösterdikleri belirlenmiştir (%2.48 ve %2.34).



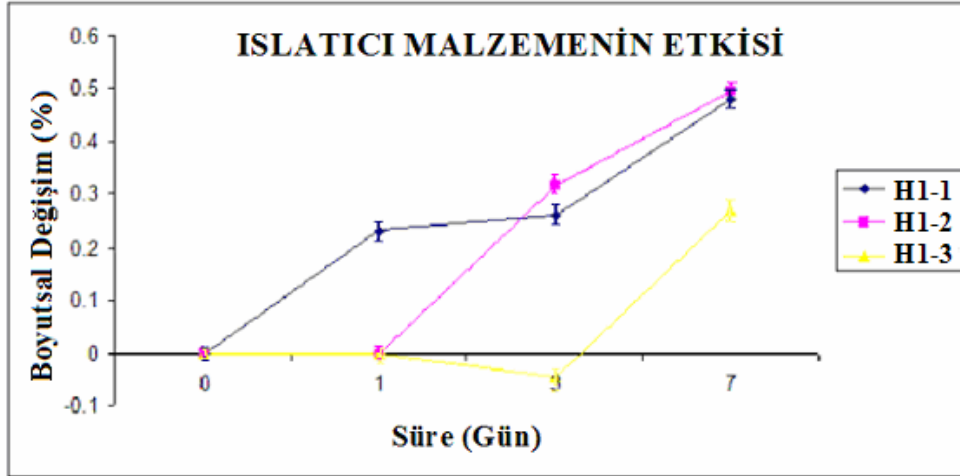
Şekil 6.6 Su/toz oranlarındaki değişimin prizlenme genleşmesine etkisi

0.30 su/toz oranında hazırlanan hassas döküm kalıp çamurunun akıcılığının kalıplama yapabilmek için yeterli olmadığı görülmüştür. 0.35 su/toz oranında distile su ilave edilerek hazırlanan hassas döküm kalıp çamurunun kıvam ve akıcılığının kalıplama için uygun olduğu belirlenmiştir. Deneysel çalışmaların tümünde su/toz oranı 0.35 olarak sabit tutulmuştur.

#### 6.2.3.3 Islatıcı Malzeme İlavesinin Prizlenme Genleşmesine Etkisi

Çizelge 5.3’de kompozisyonları verilen ve ıslatıcı olarak ağırlıkça %1 oranında polimelamin sülfanat (\*) veya dispersol FRL (\*\*) ya da DS-7S (\*\*\*) ilave edilmiş H1 grubu karışımların hidrasyon sürecindeki % boyut değişimleri Şekil 6.7’de sunulan grafikte sunulmuştur.

Şekil 6.7’den anlaşılabileceği gibi sülfat içermeyen karışımlara %1 oranında DS-7S ıslatıcı ilave edilen numunelerde (H1-3) 1 gün içinde boyutsal değişim gözlenmezken (%0.01), 1 günden sonra büzülme tespit edilmiş (%-0.46), 3 günden sonra ise hızla artan genleşme eğilimi görülmüştür (%0.26). Islatıcı olarak dispersol FRL kullanılan numunelerde (H1-2) ise 1 gün içinde boyutsal değişim gözlenmezken (%0.01), 1 günden sonra hızla artan genleşme eğilimi izlenmiştir (%0.49). 3 gün sonra ise genleşme eğiliminin yavaşladığı belirlenmiştir. Polimelamin sülfanat ıslatıcı ihtiva eden numunelerde (H1-1) de, 1 gün içinde boyutsal uzama görülürken (%0.23), 1-3 gün arasında boyutsal uzama sabitlenmiş ve 3 günden sonra artan genleşme eğilimi göstermiştir (%0.48).

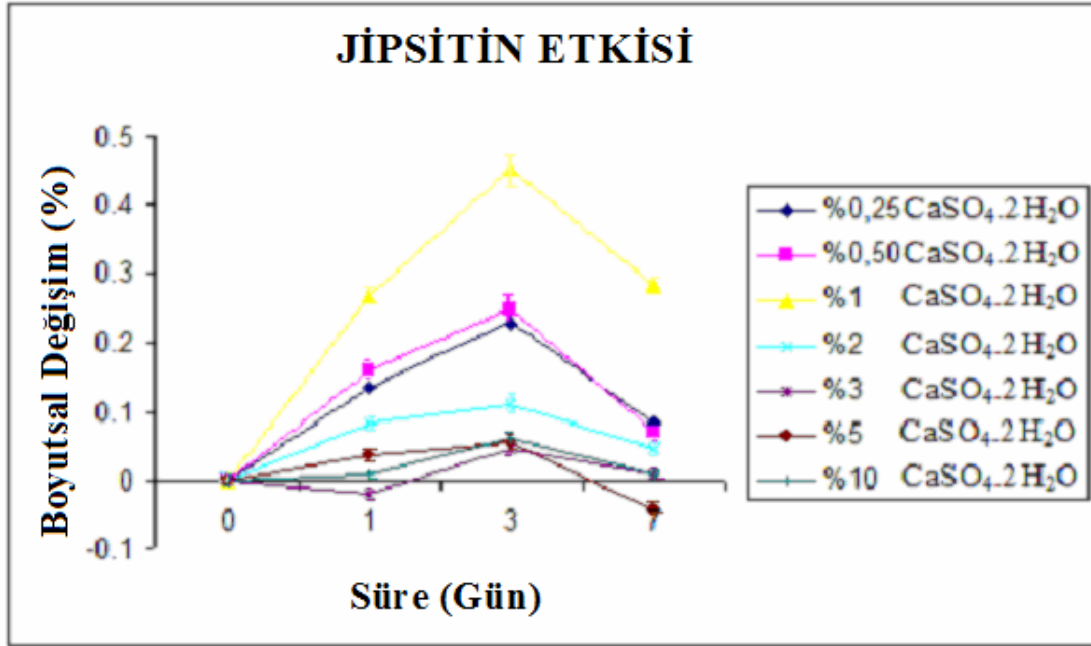


Şekil 6.7 H1 kodlu karışıma farklı ıslatıcı ilavelerinin prizlenme genişlemesine etkisi

#### 6.2.3.4 Çeşitli Kalsiyum Sülfat Kaynaklarının Farklı Oranlarda İlavesinin Prizlenme Genişlemesine Etkisi

Kalsiyum sülfatlardan; jipsit, anhidrit,  $\alpha$ -alçı,  $\beta$ -alçı değişen oranlarda ilave edilerek boyutsal değişime etkisi araştırılmış ve her birinin kendi grubu içinde prizlenme genişlemesine etkileri grafikler halinde verilmiştir.

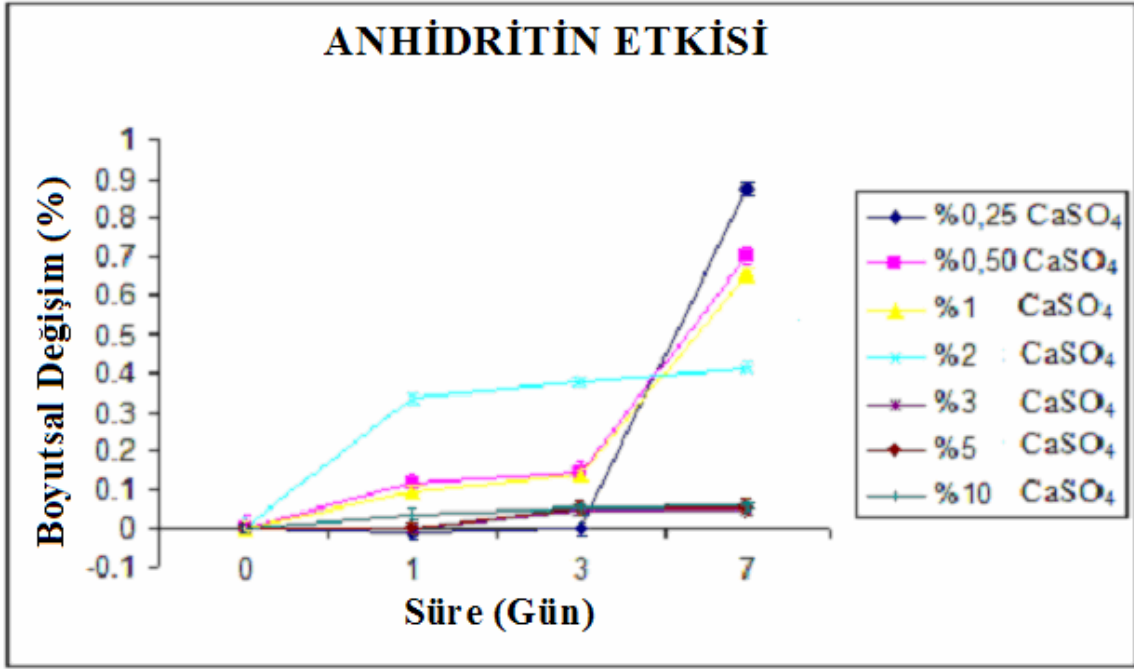
%0.25-10 arasında değişen oranlarda jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ilave edilerek hazırlanan numunelerde (A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7) prizlenmeden sonraki boyut değişimi sonuçları Şekil 6.8’de verilmiştir. Şekil 6.8’den anlaşıldığı gibi ağırlıkça %3 oranında jipsit içeren numuneler (A5) hariç diğerlerinde 1 gün içerisinde boyutsal uzama eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. 1 günden sonra A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7 kodlu numunelerin genişleme eğilimi gösterdiği ve 3 günden sonra büzülme eğilimi gösterdiği saptanmıştır. 3 günlük süreçte %1 oranında jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) içeren numunelerin diğer jipsit içerikli numunelere göre daha yüksek oranda prizlenme genişlemesi gösterdiği belirlenmiştir (%0.45).



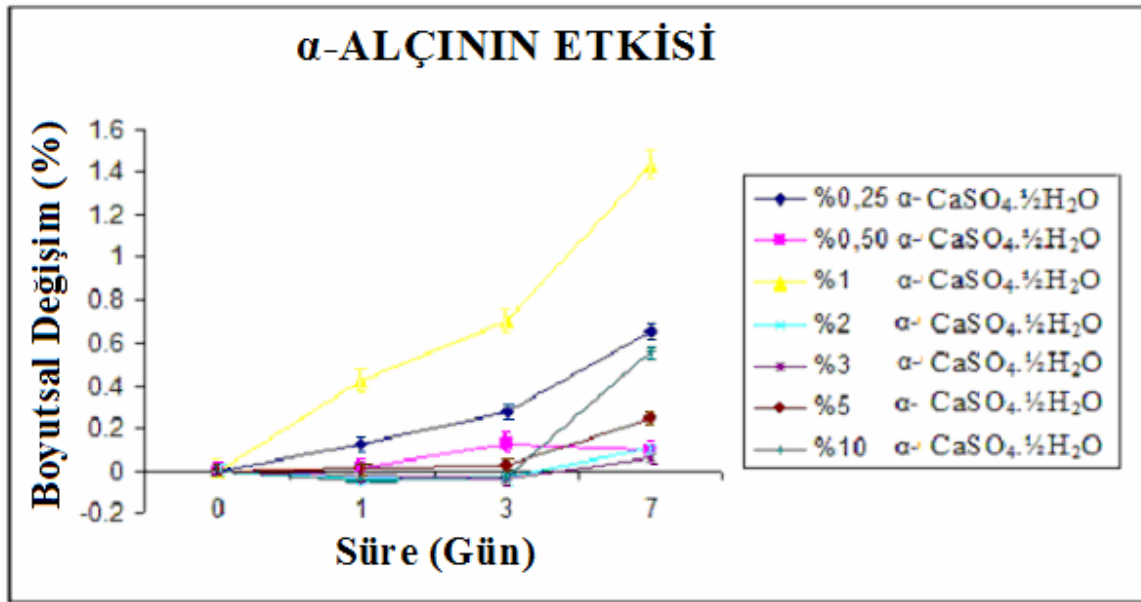
Şekil 6.8 Farklı oranlarda jipsit içeren karışımların prizlenme genleşmeleri

Anhidritin ( $\text{CaSO}_4$ ) %0.25-10 arasında değişen oranlarda ilave edildiği numunelerde (B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7) boyut değişimi sonuçları Şekil 6.9'da verilmiştir. Şekil 6.9'daki grafiğe göre %0.25, %0.50 ve %1 oranında anhidrit içeren numuneler (B1, B2, B3) 1 gün içinde boyutsal uzama gösterirken (%0.09, %0.11 ve %0.10), özellikle 3 gün sonra hızla artan bir genleşme eğilimi göstermişlerdir (%0.87, %0.69 ve %0.64). %2 oranında anhidrit ihtiva eden numunelerde (B4) ise 1 günde hızlı bir genleşme eğilimi oluşurken (%0.33), 1 günden sonra yavaşlayan genleşme eğilimi sergiledikleri saptanmıştır (%0.41). Diğer anhidritli numunelerde (B5, B6, B7) belirgin bir boyutsal değişim gözlenmemiştir. 7 günlük süreçte %0.25 oranında anhidrit içeren numunelerde %0.87 değerinde boyutsal değişim tespit edilmiş ve bu grup numunelerde en yüksek prizlenme genleşmesi olarak belirlenmiştir.

%0.25-10 arasında değişen oranlarda  $\alpha$ -alçı ( $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) ilave edilen numunelerde (C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7) boyut değişimi sonuçları Şekil 6.10'da verilmiştir. Şekil 6.10'da görüldüğü gibi %0.25 ve %1 oranlarında  $\alpha$ -alçı ihtiva eden numunelerde 1 günde hızlı artan boyutsal bir uzama belirlenmiş, ancak diğer  $\alpha$ -alçı içeren numunelerde çok az boyutsal uzama saptanmıştır. 1 ila 7 gün içerisinde %0.25 ve %1 oranında  $\alpha$ -alçı içeren numunelerde hızla artmaya devam eden genleşme eğilimi belirlenmiştir (%0.66 ve %1.42). Bu grupta en yüksek prizlenme genleşmesi 7 günlük süreçte %1 oranında  $\alpha$ -alçı içeren numunelerde %1.42 değerinde boyutsal değişim tespit edilmiştir.



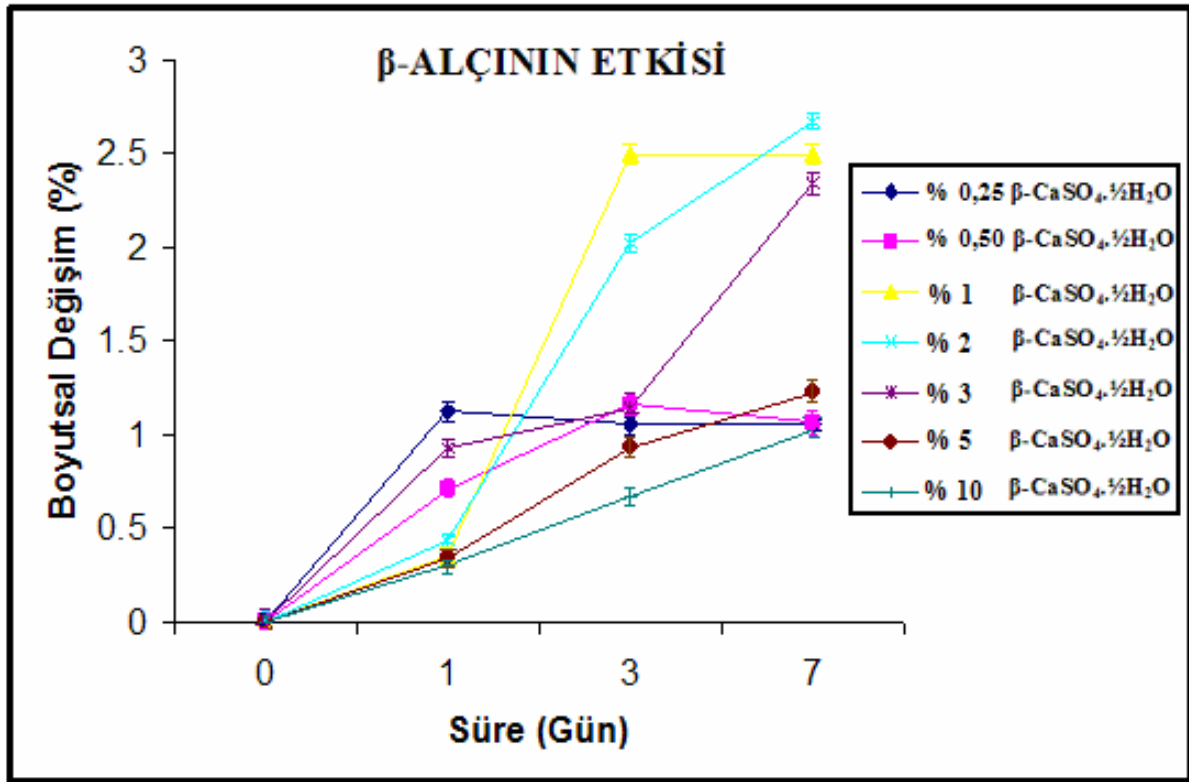
Şekil 6.9 Farklı oranlarda anhidrit içeren karışımların prizlenme genleşmeleri



Şekil 6.10 Farklı oranlarda  $\alpha$ -alçı içeren karışımların prizlenme genleşmeleri

%0.25-10 arasındaki oranlarda  $\beta$ -alçı ilave edilen numunelerde (D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7) boyutsal değişim sonuçları Şekil 6.11'de gösterilmiştir. Şekil 6.11'deki grafikte %0.25 oranında  $\beta$ -alçı içeren numunelerde sırasıyla 1 günde %1.13 oranında uzama değeri ölçülürken, bu değer 3. günde %1.05'e ve %1.16 yükselerek 7. güne kadar aynı değerde

sabitlendiği saptanmıştır. %0.50 oranında  $\beta$ -alçı içeren numunelerde sırasıyla 1 günde %0.71 oranında uzama değeri ölçülürken, bu değer 3. günde %1.16'ya ve 7. günde %1.06 değerine yükseldiği saptanmıştır. %1, %2 ve %3 oranında  $\beta$ -alçı ihtiva eden numunelerde 1 günden sonra artan genleşme eğilimi sırasıyla %0.35, %0.43 ve %0.93 uzama değerleri olarak belirlenmiştir. %5 ve %10 oranındaki  $\beta$ -alçılı numunelerde 1 günden sonra artan genleşme eğilimi ile %0.34 ve %0.30 değerlerinde boyutsal uzama gözlenirken, 7. günde bu değerler %1.22 ve %1.25'e yükselmiştir. Bu grupta en yüksek prizlenme genleşmesi 7 günlük süreçte %2.67 değerinde boyutsal değişim gösteren %2 oranında  $\beta$ -alçı içeren numunelerde saptanmıştır.

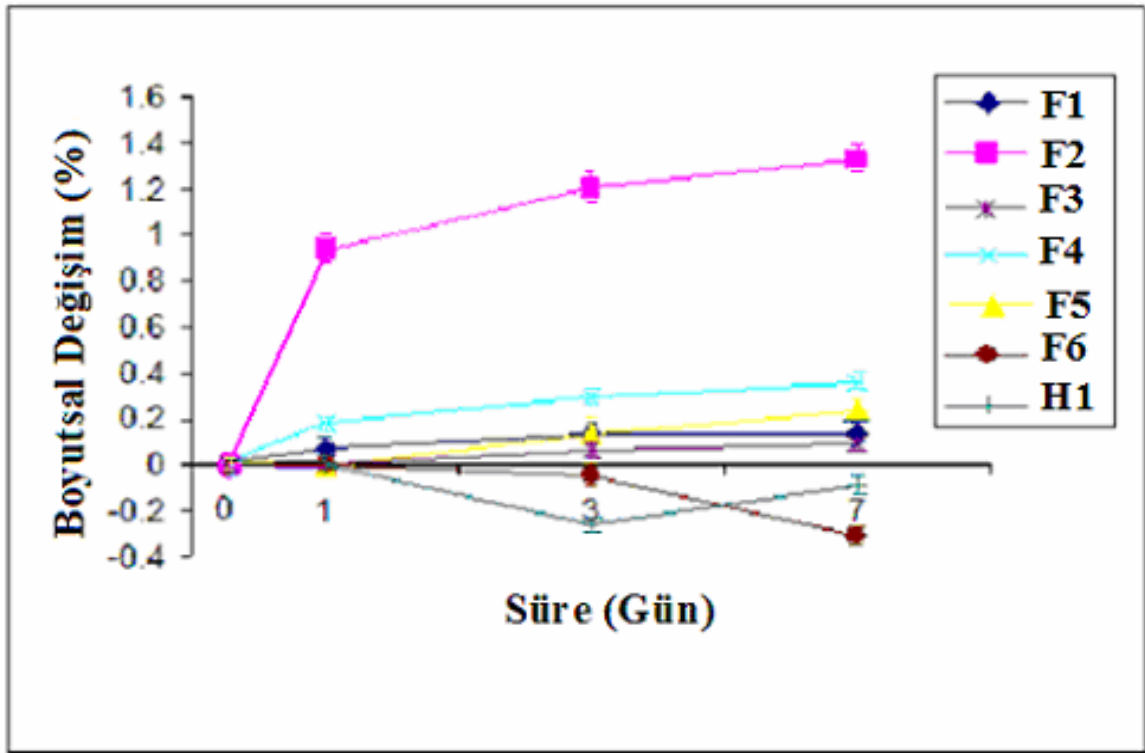


Şekil 6.11 Farklı oranlarda  $\beta$ -alçı içeren karışımların prizlenme genleşmeleri

#### 6.2.3.5 Ön Çalışmalar Sürecinde Hazırlanan Çeşitli Kompozisyonların Prizlenme Genleşmesi Sonuçları

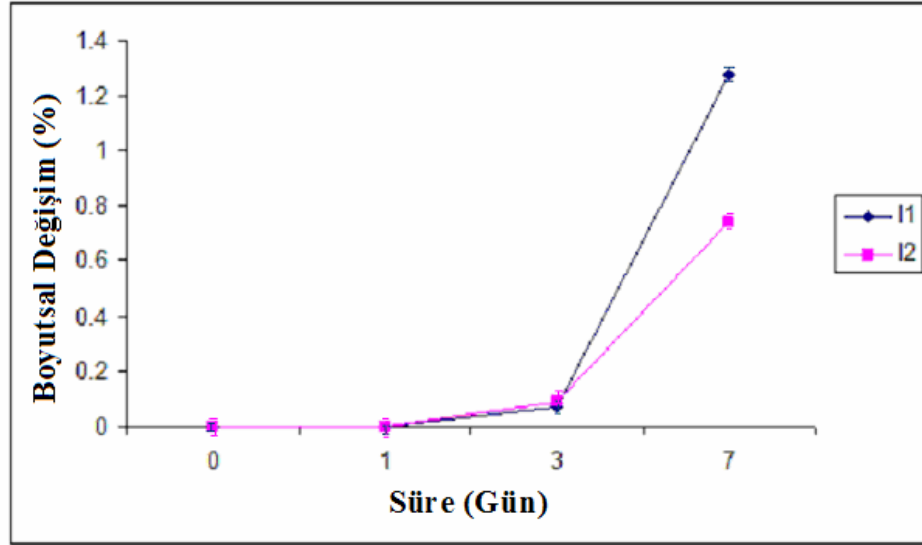
Değişik oranlarda trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ),  $\beta$ -alçı ( $\beta-CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) ve kuvars ( $SiO_2$ ) tozlarından hazırlanan kompozisyonlarda (F1, F2, F3, F4, F5, F6, H1, Çizelge 5.3) 7 günlük süreçte belirtilen boyutsal değişim değerleri Şekil 6.12'de grafik olarak verilmiştir. Genleşen

tip inorganik bağlayıcı hassas döküm kalıp malzemesinin seçiminde bu kompozisyonların prizlenme genleşmesi sonuçlarından yararlanılmıştır. Sadece H1 kodlu karışım  $\beta$ -alçı ilave edilmeden hazırlanmıştır. Şekil 6.12 incelendiğinde F6 no'lu numunelerde boyutsal değişim gözlenemezken, 3 günden sonra büzülme eğilimi göstermişlerdir. H1 no'lu numunelerde 1 gün içinde boyutsal değişime rastlanmazken, 1 gün sonra büzülme eğilimi ve 3 gün sonra genleşme eğilimi sergilemişlerdir. F2 nolu numuneler 1 gün içinde hızlı boyutsal uzama gösterirken, 1 günden sonra yavaşlayan genleşme eğilimi göstermeye devam etmişlerdir. Diğer numunelerde (F1, F3, F4, F5) 7 günlük süreçte çok düşük seviyede boyutsal uzama olduğu saptanmıştır.



Şekil 6.12 Çeşitli kompozisyonların prizlenme genleşmeleri

Çizelge 5.3'te kompozisyonları verilen I1 ve I2 numunelerinin 7 günlük süreçte boyutsal değişimi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 6.13'te grafik olarak verilmiştir. Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) ve  $\beta$ -alçı ( $\beta-CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) içerikli numunelerin prizlenme genleşmesi araştırılmış ve %1 oranından daha fazla  $\beta$ -alçı içeren (I1) numunelerde diğer numunelere (I2) göre boyutsal uzama eğiliminin fazla olduğu belirlenmiştir.



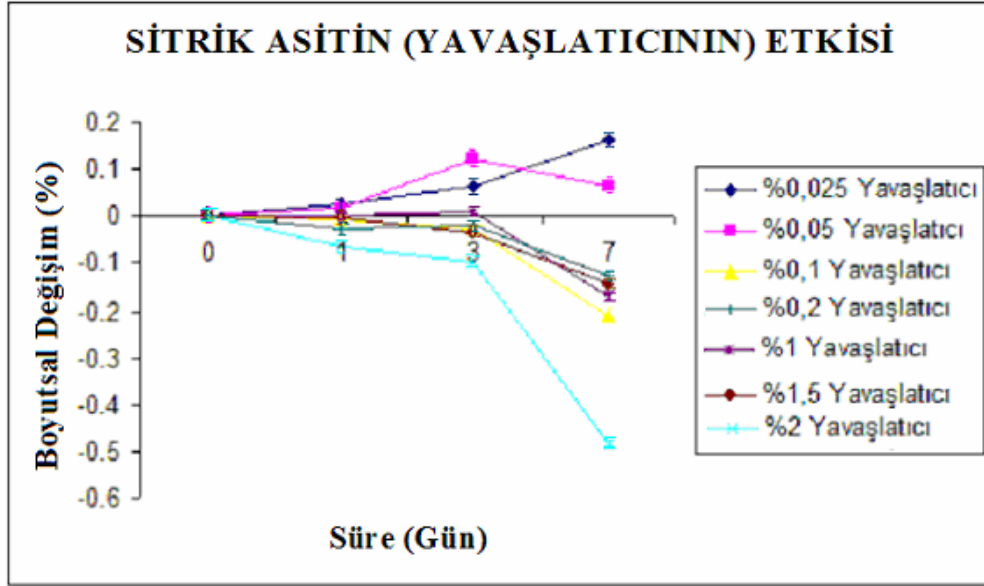
Şekil 6.13 Trikalsiyum alüminat ve  $\beta$ -alçıdan oluşan karışımların prizlenme genleşmeleri

Elde edilen deneysel bulgulara dayanarak D5(Standart) karışımı yeni geliştirilen genleşen tip hassas döküm kalıp tozu olarak seçilmiştir.

#### 6.2.3.6 Katkı Malzemelerinin Prizlenme Genleşmesine Etkisi

Değişik ve farklı oranlarda katkı malzemeleri ihtiva eden standart karışımların (D5) hidrasyon sürecindeki boyutsal değişim değerleri sunulmuştur.

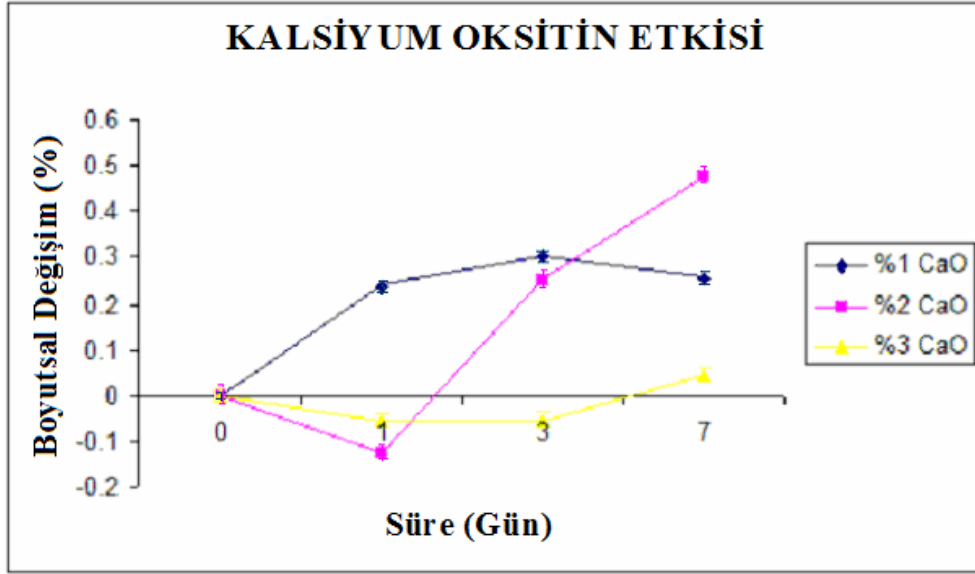
Şekil 6.14'te sitrik asittin (yavaşlatıcının) %0.025-2 arasında değişen oranlarda ilave edildiği standart numunenin (D5-3A, D5-3B, D5-3C, D5-3D, D5-3E, D5-3F, D5-3G) boyutsal değişim sonuçları verilmiştir. Şekil 6.14'te görüldüğü gibi 7 günlük süre içerisinde standart toz karışımına, %0.025 oranında yavaşlatıcı ilave edilen numunelerin (D5-3A) genleşmesinde istikrarlı bir artış gözlenmiştir (%0.15). %2 oranında yavaşlatıcı ilave edilen numunelerde (D5-3G) ise büzülme eğilimi tespit edilmiştir (%-0.58). İlave edilen yavaşlatıcı oranı arttıkça boyutta büzülme tespit edilirken, azaldıkça boyutta uzama saptanmıştır. Yavaşlatıcının standart numune bünyesindeki sülfatlı bileşiklerin çözünmesini engelleyerek genleşmeyi sağlayan fazın oluşumunu önlediği ve önemli bir süreçte prizlenme genleşmesinin oluşumunu önlediği belirlenmiştir.



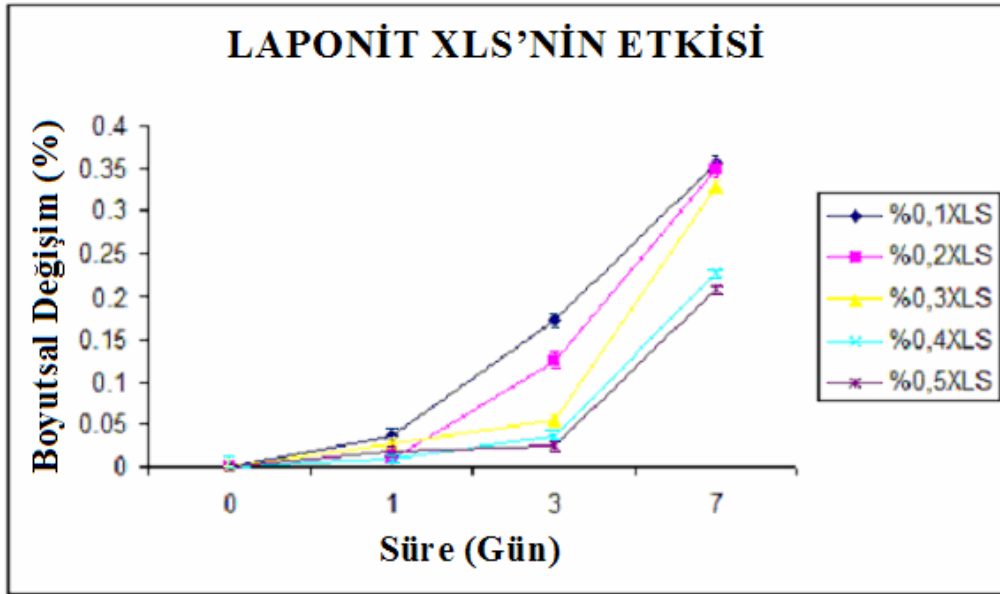
Şekil 6.14 Standart karışıma değişen oranlarda yavaşlatıcı ilavesinin prizlenme genleşmesine etkisi

Şekil 6.15’de %1-3 arasında değişen oranlarda kalsiyum oksit’in ilave edildiği standart numunelerdeki (D5-4A, D5-4B, D5-4C) boyutsal değişim sonuçları verilmiştir. Şekil 6.15 incelendiğinde, 7 günlük süreçte standart karışıma %3 oranında kalsiyum oksit (CaO) ilave edilen numunelerde (D5-4C) büzülme eğilimi tespit edilirken, %2 oranında CaO ilave edilen numunelerde (D5-4B) ise 1 gün sonra genleşme eğilimi göstermiştir (%0.47). %1 oranında CaO ilave edilen numunelerde (D5-4A) da genleşme eğilimi tespit edilmiştir (%0.25).

Şekil 6.16’da Laponit XLS’in %0.1 ila 0.5 arasında değişen oranlarda ilave edildiği standart numunelerin (D5-5A, D5-5B, D5-5C, D5-5D, D5-5E) boyutsal değişim sonuçları verilmiştir. Şekil 6.16’da görüldüğü gibi düşük oranlarda Laponit XLS ilave edilen standart numunelerde 7 günlük süreçte istikrarlı bir genleşme eğilimi saptanmıştır. %0.5 ve %0.1 oranlarında Laponit XLS ilaveli numunelerde boyutsal değişim değerleri sırasıyla %0.09 ve %0.35 olarak saptanmıştır. Bu değerlere göre Laponit XLS oranı azaldıkça boyutsal uzama miktarının arttığı belirlenmiştir.



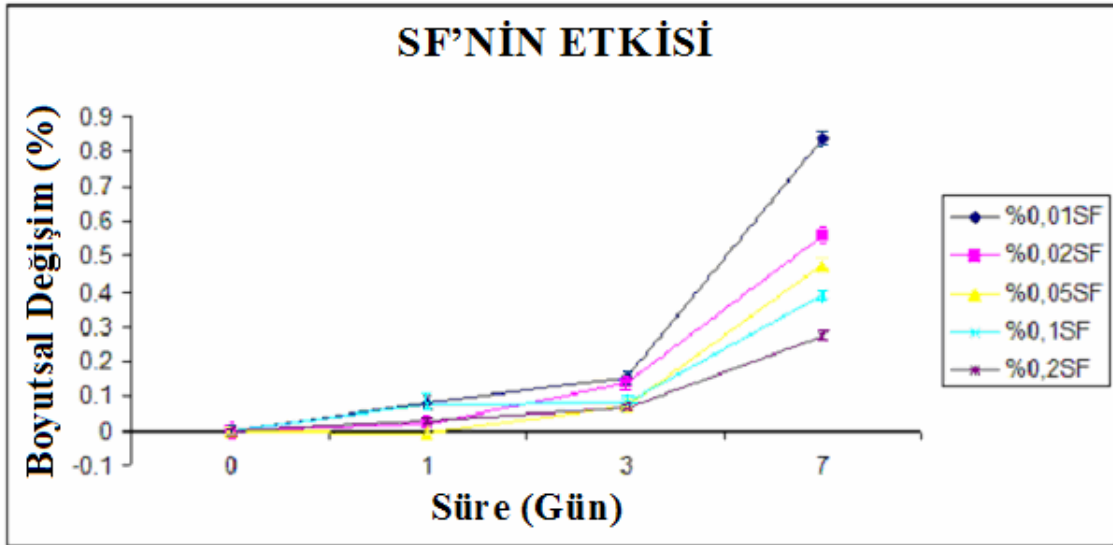
Şekil 6.15 Standart karışıma değişen oranlarda kalsiyum oksit ilavesinin prizlenme genişlemesine etkisi



Şekil 6.16 Standart karışıma değişen oranlarda Laponit XLS ilavesinin prizlenme genişlemesine etkisi

Şekil 6.17’de %0.01-0.2 arasında değişen oranlarda SF ilave edilen standart numunelerdeki (D5-6A, D5-6B, D5-6C, D5-6D, D5-6E) boyutsal değişim sonuçları verilmiştir. Şekil 6.17’den anlaşıldığı gibi düşük oranlarda SF ilave edilen standart numunelerde 7 günlük

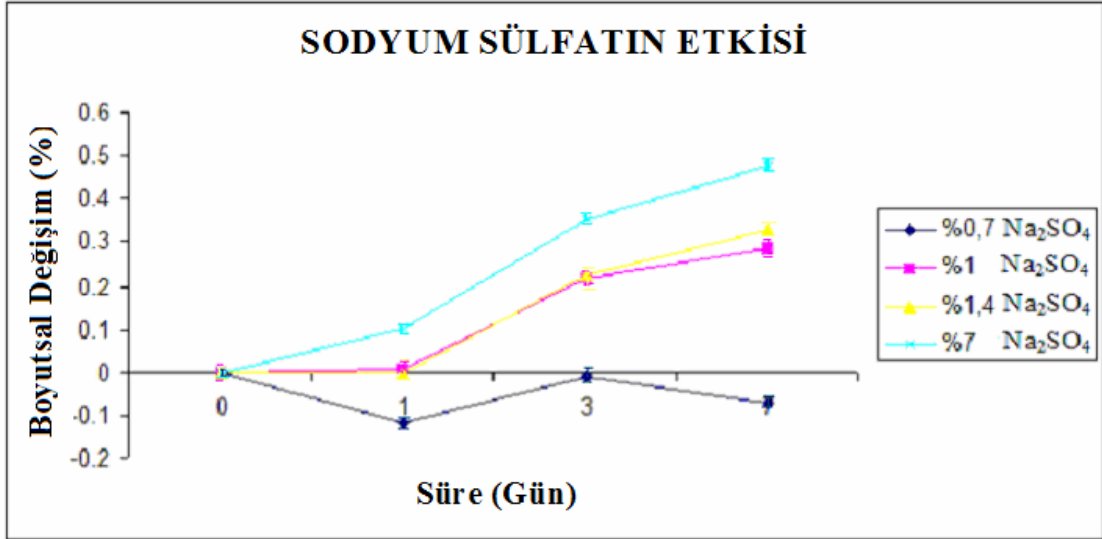
süreçte istikrarlı bir genişleme eğilimi saptanmıştır. %0.01 ve %0.2 oranlarında ilaveli numunelerde boyutsal değişim değerleri sırasıyla %0.83 ve %0.27 olarak saptanmıştır. Standart karışımında SF oranı azaldıkça genişleme eğilimi artmıştır.



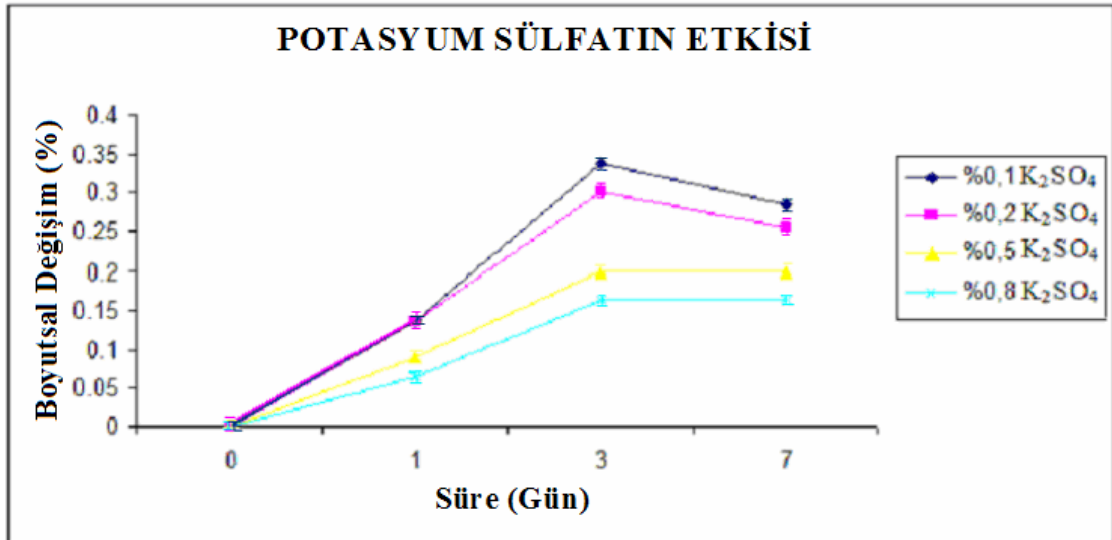
Şekil 6.17 Standart karışıma değişen oranlarda SF ilavesinin prizlenme genişlemesine etkisi

Şekil 6.18'de %0.7-7 arasında değişen oranlarda potasyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ilave edildiği standart numunelerdeki (D5-7A, D5-7B, D5-7C, D5-7D) boyutsal değişim sonuçları gösterilmiştir. Şekil 6.18'de görüldüğü gibi 7 günlük süreçte %7 oranında  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ilave edilen standart numunelerde %0.36 değerinde boyutsal değişim saptanmıştır. 7 günlük süreçte %0.7 oranında  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ilave edilen standart numunelerde ise 1 gün içerisinde boyutsal büzülme (%-0.11), 1 günden sonra boyutsal uzama (%-0.008) ve 3 günden sonra boyutsal büzülme gösterdiği belirlenmiştir (%-0.07). Sodyum sülfat oranı arttıkça istikrarlı bir şekilde artan genişleme eğilimi tespit edilmiştir.

Şekil 6.19'da %0.1-5 arasında değişen oranlarda potasyum sülfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) ilave edildiği standart numunelerdeki (D5-8A, D5-8B, D5-8C, D5-8D) boyutsal değişim sonuçları verilmiştir. Şekil 6.19 incelendiğinde 7 günlük periyotta %0.1 oranında  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ilave edilen standart numunelerde ise 1 gün içerisinde boyutsal büzülme (%0.13), 1 günden sonra boyutsal uzama (%0.33) ve 3 günden sonra boyutsal büzülme gösterdiği belirlenmiştir (%0.28). Düşük oranda potasyum sülfat ilave edilen numunelerde boyutsal uzamada artış gözlenmiştir.



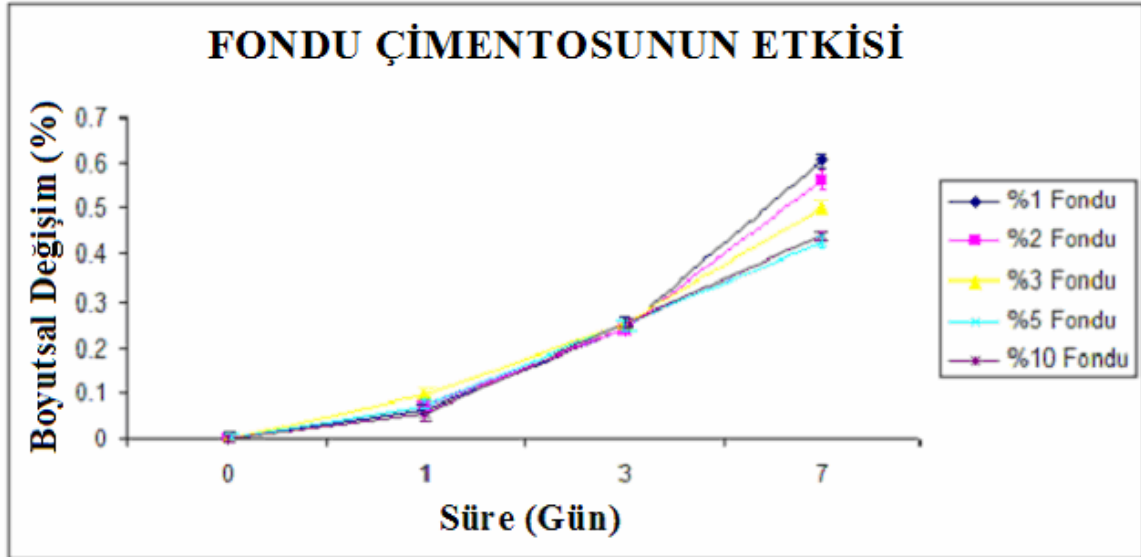
Şekil 6.18 Standart karışıma değişen oranlarda sodyum sülfat ilavesinin prizlenme genleşmesine etkisi



Şekil 6.19 Standart karışıma değişen oranlarda potasyum sülfat ilavesinin prizlenme genleşmesine etkisi

Şekil 6.20’de %1-10 arasında değişen oranlarda fondu çimentosu ilave edilen standart numunelerdeki (D5-9A, D5-9B, D5-9C, D5-9D, D5-9E) boyutsal değişim sonuçları gösterilmiştir. Şekil 6.20’de görüldüğü gibi 7 günlük periyotta standart karışıma düşük oranlarda fondu çimentosu ilave edilen numuneler genleşme eğilimi göstermiş ve fondu çimentosunun oranı azaldıkça numunelerde boyutsal uzama tespit edilmiştir. %1 oranında

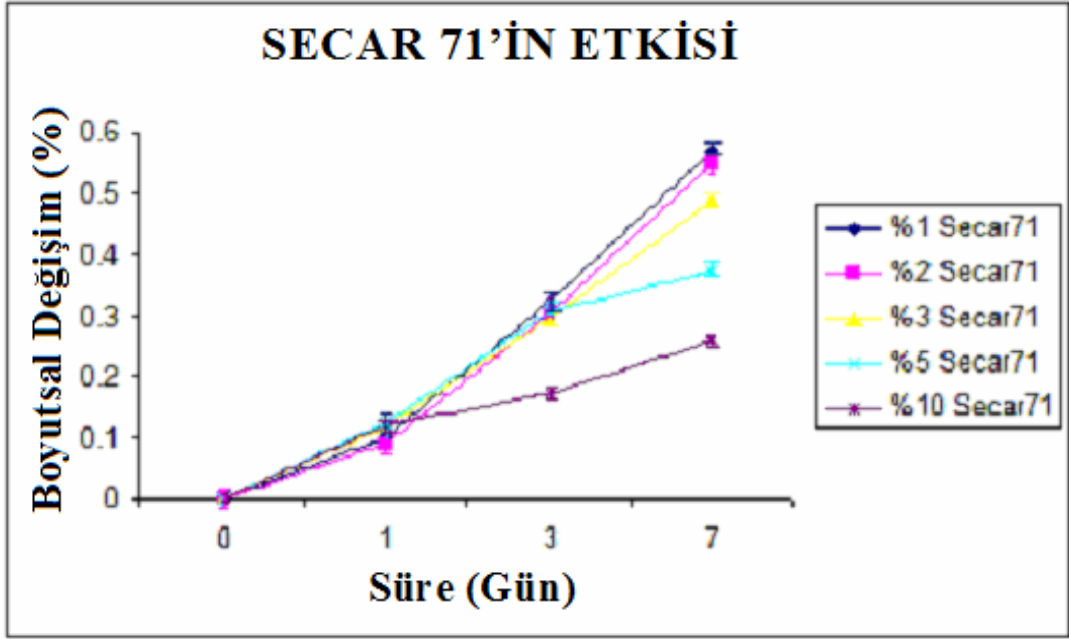
fondü çimentosu ilaveli numunelerde 1 günde %0.06 boyutsal uzama değeri ölçülürken, bu değeri 3. günde %0.24 ve 7. günde %0.60'a yükselmiştir.



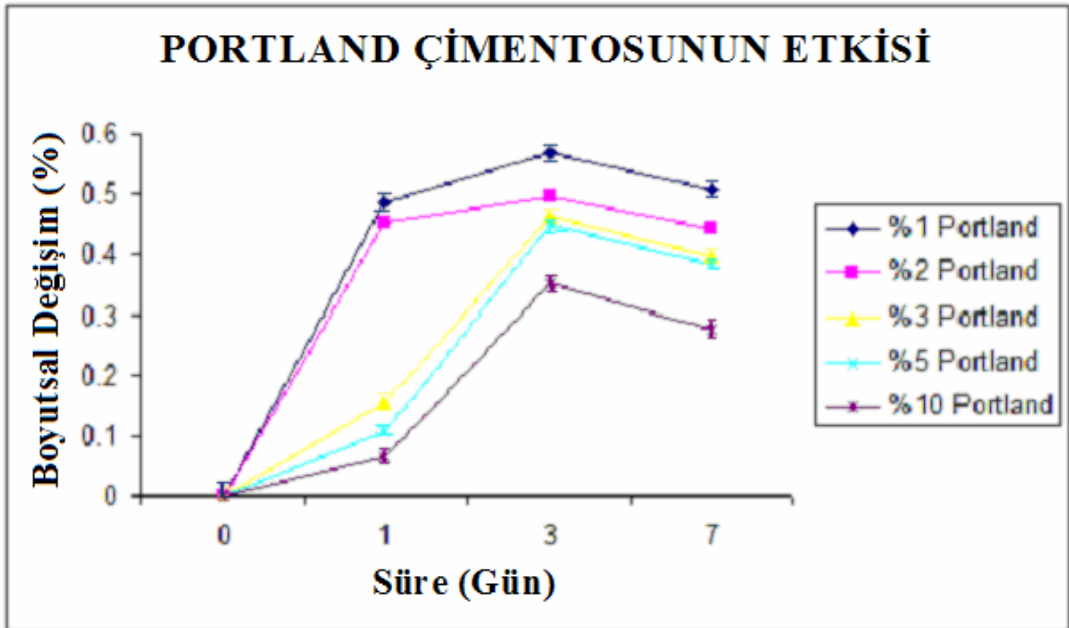
Şekil 6.20 Standart karışıma değışen oranlarda fondü çimentosu ilavesinin prizlenme genleşmesine etkisi

Şekil 6.21'de %1-10 arasında değışen oranlarda Secar 71 ilave edilen standart numunelerdeki (D5-10A, D5-10B, D5-10C, D5-10D, D5-10E) boyutsal değışim sonuçları verilmiştir. Şekil 6.21'de görüldüğü gibi 7 günlük süreçte düşük oranlarda Secar 71 ilave edilen standart numunelerde artan genleşme eğilimi saptanmış (%0.56) ve Secar 71 oranı azaldıkça boyutsal uzamanın arttığı gözlenmiştir.

Şekil 6.22'de portland çimentosundan %1-10 arasında değışen oranlarda ilave edildiği standart numunelerin (D5-11A, D5-11B, D5-11C, D5-11D, D5-11E) boyutsal değışim sonuçları gösterilmiştir. %1 ve %2 portland çimentosu içeren numunelerde 1 günde hızlı bir genleşme gözlenmiş, 1. günden sonra genleşmenin devam ettiği ve 3. günden sonra numunelerin büzölmeye başladığı gözlenmiştir. %3, %5 ve %10 portland çimentosu içeren numunelerde ise ilk gün düşük oranda genleşme 1 ila 3 gün arasında daha yüksek oranda genleşme gözlenmiştir. Bu grup numunelerde de 3. günden sonra büzölme meydana gelmiştir.



Şekil 6.21 Standart karışıma değişen oranlarda Secar 71 ilavesinin prizlenme genişlemesine etkisi



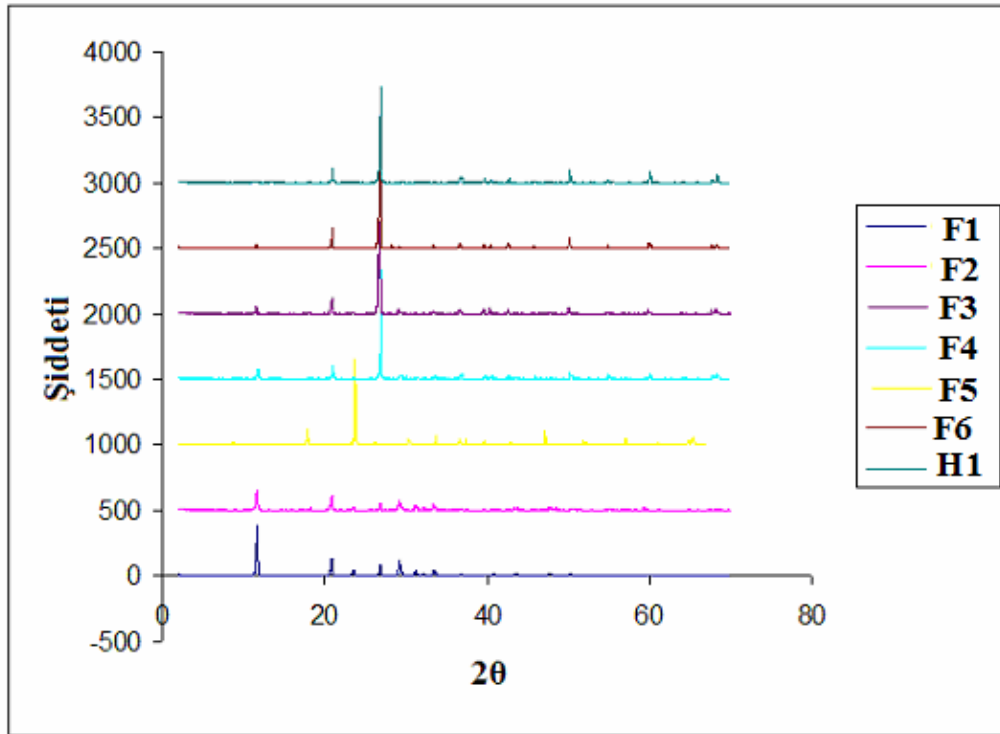
Şekil 6.22 Standart karışıma değişen oranlarda portland çimento ilavesinin prizlenme genişlemesine etkisi

## 6.2.4 Hidratasyon Sürecinde Mikro Yapıda Gelişen Kristal Fazların Analizleri

### 6.2.4.1 XRD Analiz Sonuçları

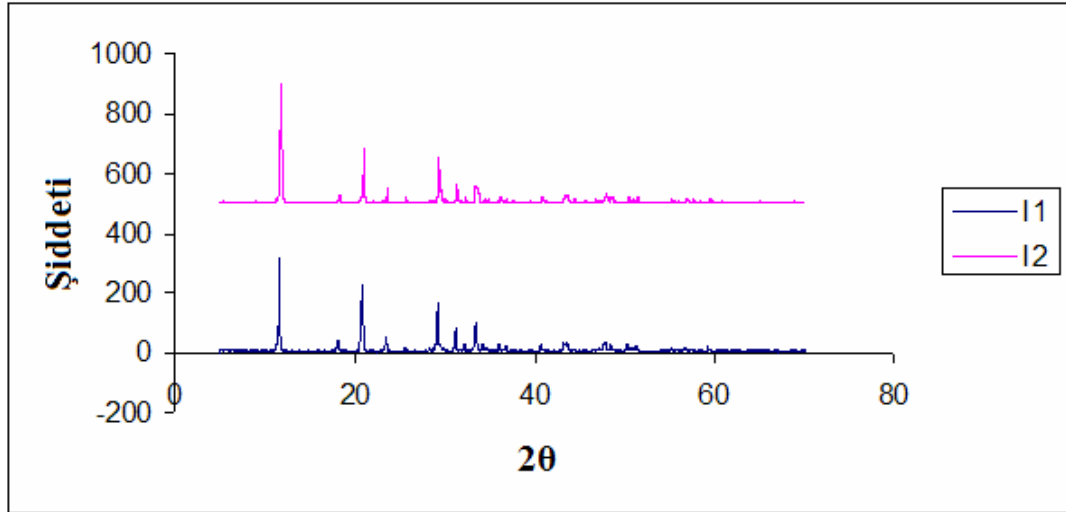
Yeni geliştirilen inorganik bağlayıcı hassas döküm tozlarından hazırlanan numuneler üzerinde 7 günlük hidratasyon sürecinin ardından yapılan XRD analizi sonuçları aşağıda sunulmuştur.

Şekil 6.23'deki trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ),  $\beta$ -alçı ( $\beta-CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) ve kuvars ( $SiO_2$ ) tozları karışımlarından hazırlanan hassas döküm kalıp numunelerinin (F1, F2, F3, F4, F5, F6, H1) XRD analiz sonuçları verilmiştir. Bu numunelerin XRD analiz sonuçları tek tek incelenirse; H1, F3, F4 ve F6 no'lu numuneler de pikler ve pik şiddetleri aynı olduğundan, kuvars ( $SiO_2$ ), jipsit ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), alüminyum sülfat hidrat ( $3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 8H_2O$ ) piklerine uyumluluk göstermektedir. F1, F2 numuneleri ise, jipsit ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), kuvars ( $SiO_2$ ) ve gismodin ( $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$ ) pikleri ile örtüşmektedir. F5 numunesinde ise, kuvars ( $SiO_2$ ), jipsit ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), portlandit ( $Ca(OH)_2$ ) pikleri yer almaktadır.



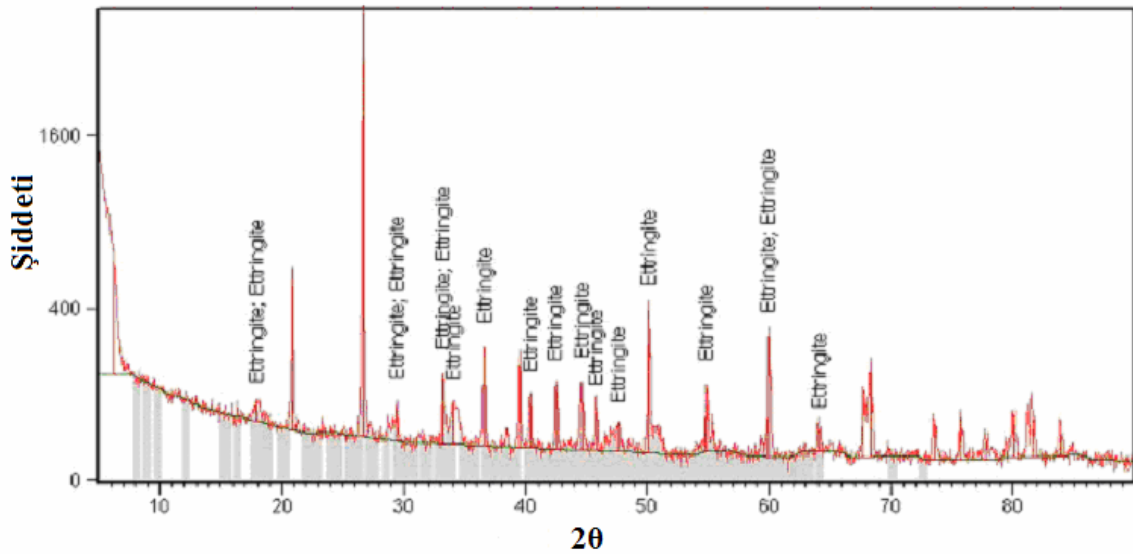
Şekil 6.23 Çeşitli kompozisyonlardaki karışımların XRD analizi sonuçları

Şekil 6.24'te I1 ve I2 hassas döküm kalıp numunelerinin XRD analiz sonuçları verilmiştir ve numunelerdeki pikler, jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), mayenit ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) pikleriyle uyumluluk sergilemektedir.



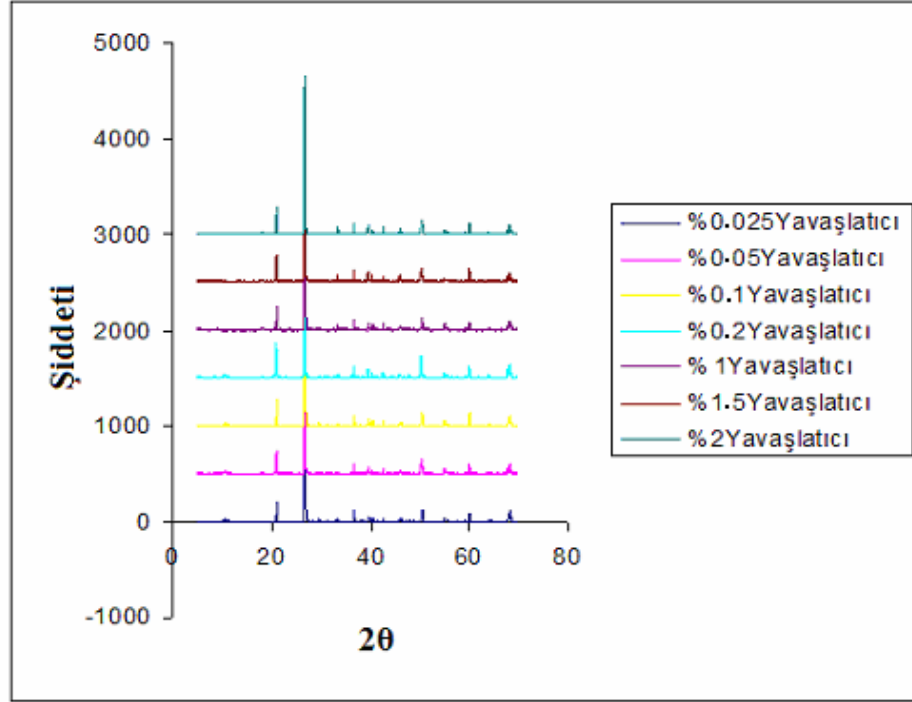
Şekil 6.24 I-serisi XRD analiz sonuçları

Şekil 6.25'deki standart (D5) karışımının XRD analiz sonuçları verilmiştir. Bu XRD patternlerinden yapıda; kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), mayenit ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ), kalsiyum alüminyum oksit sülfat hidrat, etringit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{25.7}$ ) fazlarının bulunduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.25 Standart (D5) karışımının XRD analizi sonucu

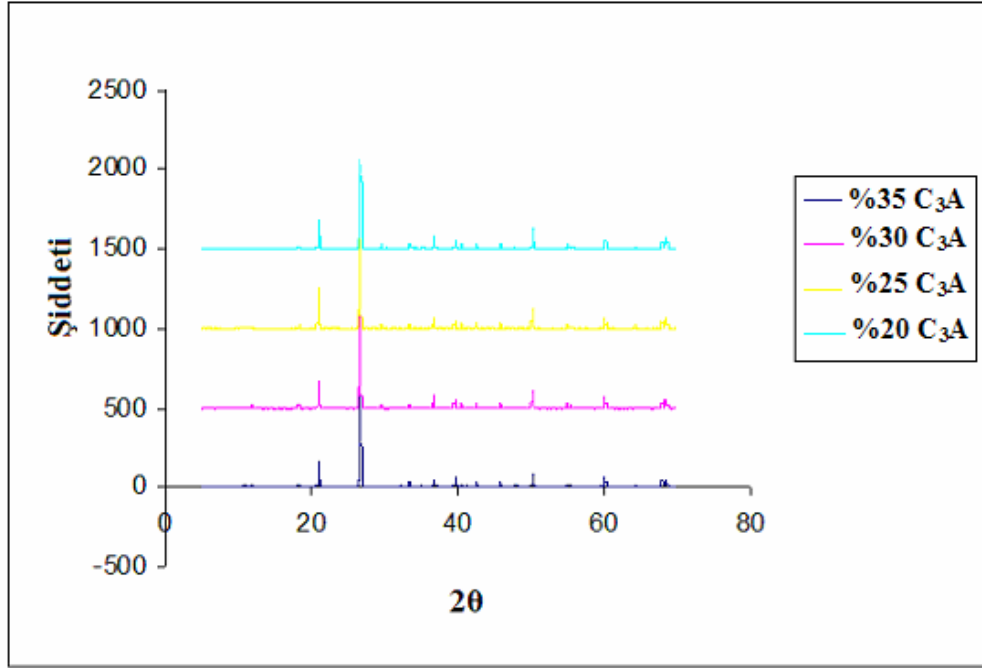
Şekil 6.26’da standart karışıma farklı oranlarda sitrik asit ilave edilmesine rağmen pik ve pik şiddetlerinde değişim olmadığı görülmüştür. XRD analizi ile kalsiyum alüminyum oksit sülfat hidrat, etringit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{25.7}$ ), kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), mayenit ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) patternleri tespit edilmiştir.



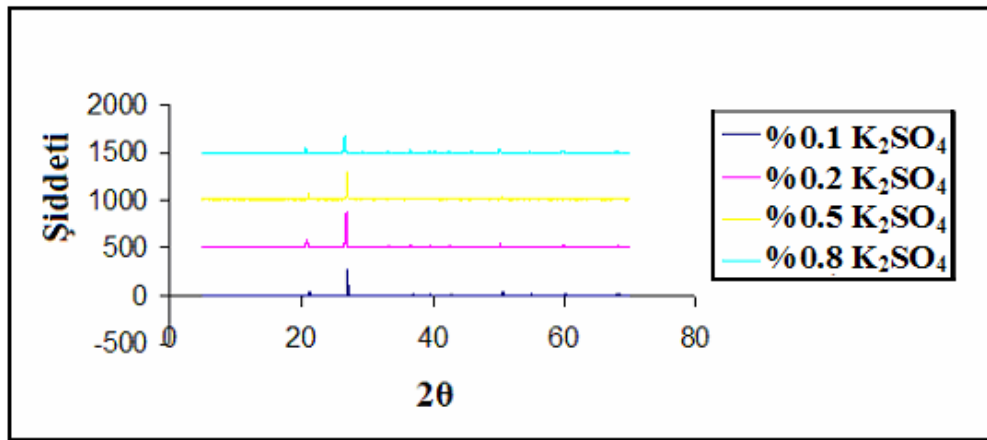
Şekil 6.26 Değişik oranlarda yavaşlatıcı ilaveli standart karışımların XRD analizi sonuçları

Şekil 6.27’deki farklı oranlarda trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) içeren tozlardan hazırlanan numunelere ait XRD paternleri verilmiştir. Aynı açı ve şiddetlerde pikler oluşmaktadır. Bu numunelerde XRD analiziyle, kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ), grossular ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$ ), kalsiyum alüminyum oksit sülfat hidrat, etringit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{25.7}$ ) fazlarının yapıda bulunduğu tespit edilmiştir.

Şekil 6.28’deki standart karışıma farklı oranlarda potasyum sülfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) ilave edilmesine rağmen pik ve pik şiddetlerinde değişim olmadığı saptanmıştır ve kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), kalsiyum silikat ( $\text{CaSiO}_3$ ), kalsiyum alüminyum oksit sülfat hidrat, monosülfat ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4, \text{SiO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), etringit  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , afganit ( $\text{Na, Ca, K}_8(\text{Si, Al})_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{Cl, CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) patternleriyle uyumluluk göstermiştir.



Şekil 6.27 Farklı oranlarda  $C_3A$  içeren karışımların XRD analizi sonuçları

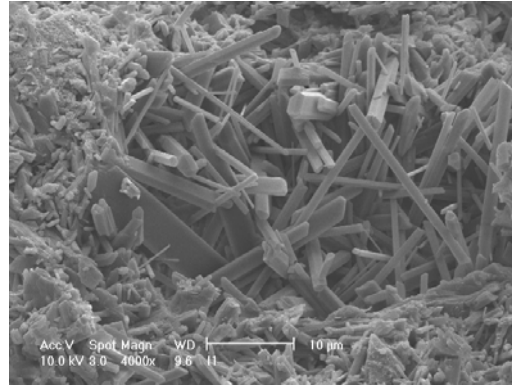


Şekil 6.28 Değişik oranlarda  $K_2SO_4$  ilaveli standart karışımların XRD analizi sonuçları

#### 6.2.4.2 SEM Analizi Görüntüleri

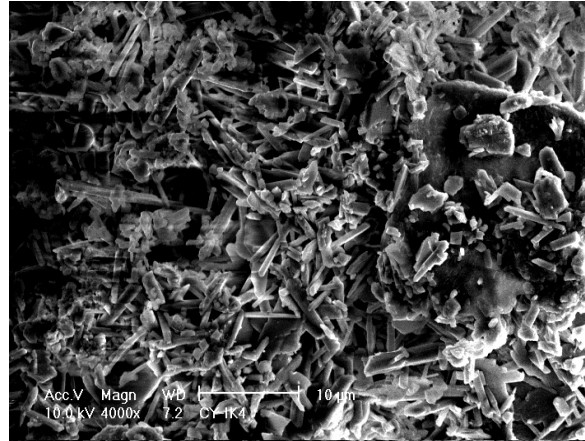
Hazırlanan numunelerin SEM görüntüleri incelenerek hidrasyon süresince oluşan kristal fazların morfolojisi izlenmiş ve oluşan faz türleri tayin edilmeye çalışılmıştır. Şekil 6.29'da %38 trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) ve %62  $\beta$ -alçı ( $\beta-CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) içeren I1 numunesine ait

SEM resmi sunulmuştur. Bu resimde çubuklar şeklinde içi içe girmiş prizmatik jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) kristalleri ve mayenit ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) fazları görülmektedir.



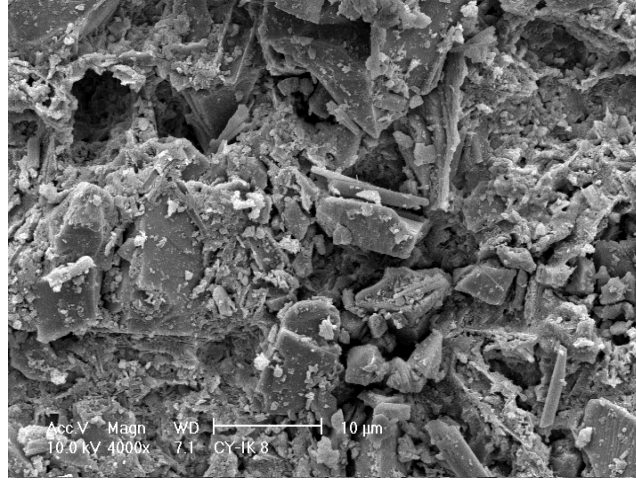
Şekil 6.29 I1 numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 6.30'da %37 trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ), %55  $\beta$ -alçı ( $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) ve %8 kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) ihtiva eden F2 numunesine ait SEM görüntüsü sunulmuştur. Yapıda çubuklar formunda içi içe girmiş jipsit kristalleri, kuvars agrega ve trikalsiyum alüminat ile kuvarşın birleşerek oluşturduğu gismodin ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) kristallerinin yer aldığı görülmektedir.



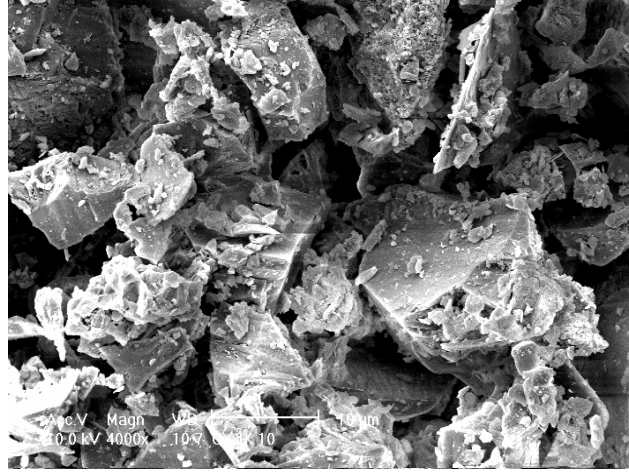
Şekil 6.30 F2 numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 6.31'de görüldüğü gibi %20 trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ), %65 kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) ve %15  $\beta$ -alçı ( $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) içerikli F3 numunesinde kuvars agregalarının çevresinde morfolojisi değişmiş jipsit kristalleri ve alüminyum sülfat hidrat ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) ara yapı kristalleri bulunmaktadır.



Şekil 6.31 F3 numunesinin SEM görüntüsü

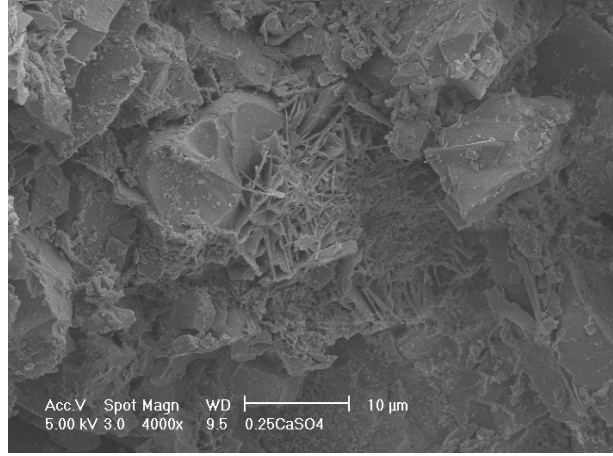
Şekil 6.32'deki SEM görüntüsüne göre %20 trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) ve %80 kuvars ( $SiO_2$ ) içeren H1 numunesinde kuvars agregalarının çevresinde trikalsiyum alüminat ile oluşan ara fazlar tespit edilmiştir.



Şekil 6.32 H1 numunesinin SEM görüntüsü

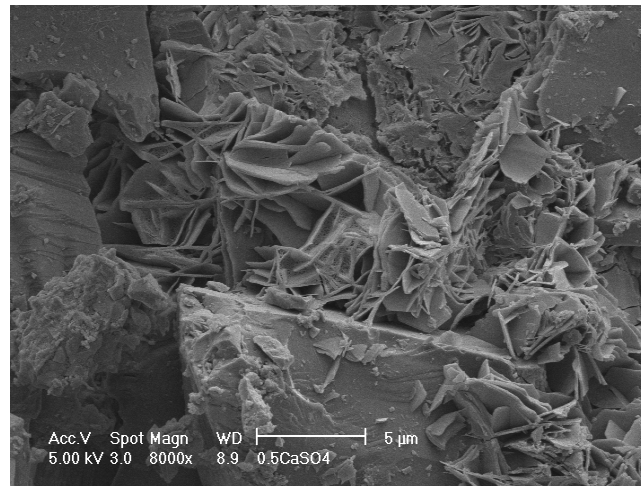
%0.25-5 arasında değişen oranlarda  $\beta$ -alçının ( $\beta-CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) ilave edildiği kuvars ( $SiO_2$ ) ve trikalsiyum alüminatlı ( $C_3A$ ) karışımlarda agregalar ve agregaların çevresinde değişen morfolojide ara yapıların varlığı saptanmıştır. Şekil 6.33 incelendiğinde %0.25  $\beta$ -alçı ilavesinde agregaların çevresinde oluşan ara yapılardan özellikle hızlı bir etringit oluşumu gözlenmiştir. %0.25  $\beta$ -alçı içeriğinde etringitin morfolojisi iğnemsî örümcek ağı şeklinde olduğu SEM görüntüsü ile belirlenmiştir. Kuvars agregasının yüzeyinde çekirdeklenen

etringit kristalleri topo-kimyasal bir reaksiyonla agrega yüzeyine dik olarak boşluğun içine doğru iğne şeklinde büyüdüğü ve karşılıklı birbirlerine girerek genişlemeye neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.33 %0.25 oranında  $\beta$ -alçı ilave edilen karışımın SEM görüntüsü

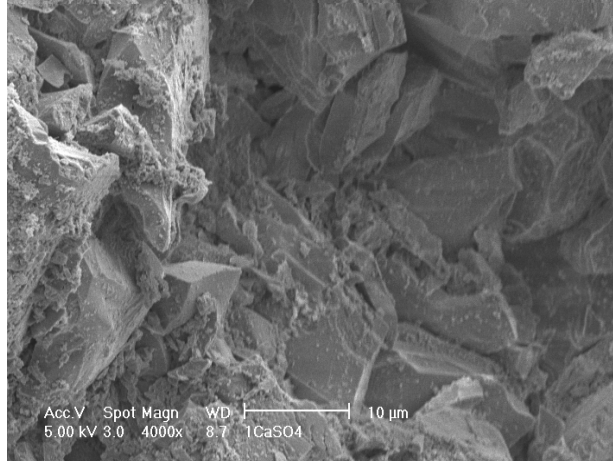
Şekil 6.34'deki %0.5  $\beta$ -alçı içeriğinde agregaların çevresinde ara yapılar oluşmuş ve özellikle etringit yapıların gözenekleri çok hızlı doldurduğu gözlenmiştir. Buradaki etringit morfolojisi yapraksı bir şekil almış ve örümcek ağı gibi gözeneği doldurduğu görülmüştür.



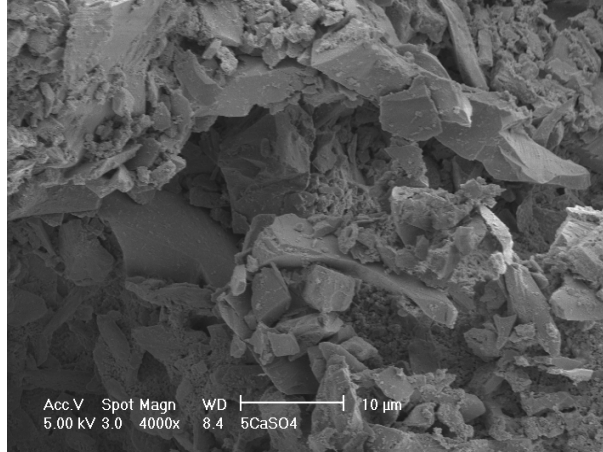
Şekil 6.34 %0.5 oranında  $\beta$ -alçı ilave edilen karışımın SEM görüntüsü

Şekil 6.35'de sunulan %1  $\beta$ -alçı ilaveli numunenin taramalı elektron mikroskobu görüntüsünden agrega yapılarının çevresinde ara yapıların oluştuğu ve gözenekleri doldurduğu görülmektedir. Etringit morfolojisi iğnemsî ve yaprağımsî özelliğini kaybederek

yumrumsu hale dönüştüğü saptanmıştır. Şekil 6.36 incelendiğinde %5  $\beta$ -alçı ilavesinde agegaların çevresinde ara yapılar oluşmuş ve gözeneklerin içini sıkı bir şekilde doldurmuş olduğu anlaşılmaktadır. SEM resimlerine göre  $\beta$ -alçı oranının belirli bir değeri aşması halinde etringit oluşumuna veya prizlenme genişlemesine müsaade etmediği veya etringitin sadece belirli noktalarda teşekkül etmesine neden olmaktadır.



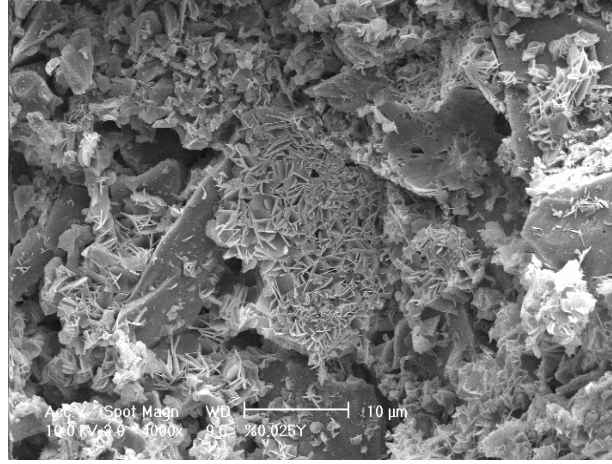
Şekil 6.35 %1 oranında  $\beta$ -alçı ilave edilen karışımın SEM görüntüsü



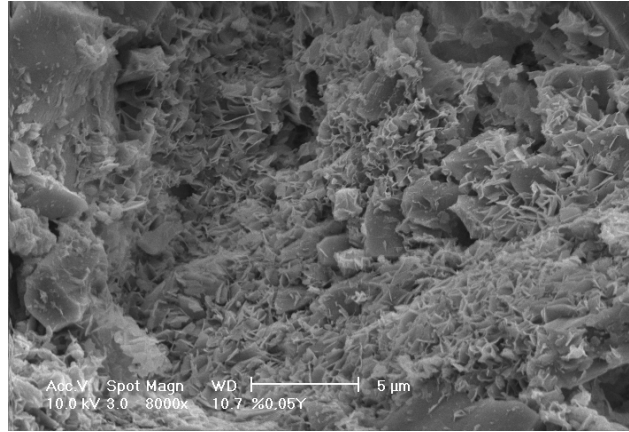
Şekil 6.36 %5 oranında  $\beta$ -alçı ilave edilen karışımın SEM görüntüsü

%0.025 ila %2 arasında değişen oranlarda sitrik asit ilave edilmiş numunelerde sitrik asit oranı arttıkça prizlenme genişlemesinin yavaşladığı, hatta büzülmelerin görüldüğü tespit edilmiştir. Bu grup malzemede oluşan ara yapılardan etringitlerin morfolojisi taramalı mikroskop ile incelenmiştir. %0.025 (Şekil 6.37) ve %0.05 (Şekil 6.38) oranlarında sitrik asit ilavelerinde etringit oluştuğu görülmüş ve prizlenme genişlemesini yavaşlatmadığı tespit

edilmiştir. Bu oranlardaki yavaşlatıcı ilavesinin iğnemsî ve örümcek ağı şeklindeki etringit morfolojisini değiştirmedeği anlaşılmaktadır.

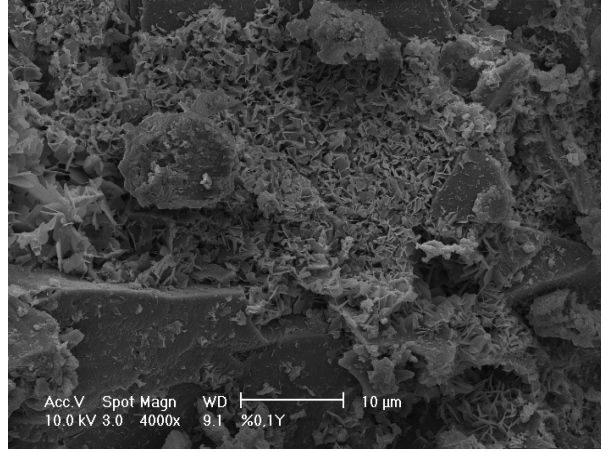


Şekil 6.37 %0.025 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü

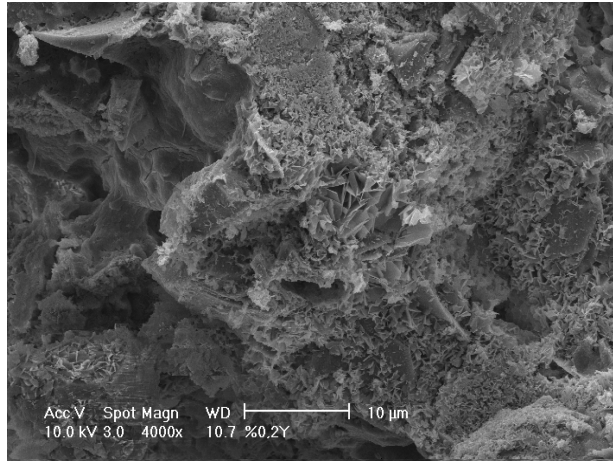


Şekil 6.38 %0.05 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü

%0.1 (Şekil 6.39) ve %0.2 (Şekil 6.40) oranlarında sitrik asit ilavesinde ise iğnemsî etringit morfolojisinin değişmeye başladığı ve yaprağımsı örümcek ağı şekline dönüştüğü saptanmıştır.

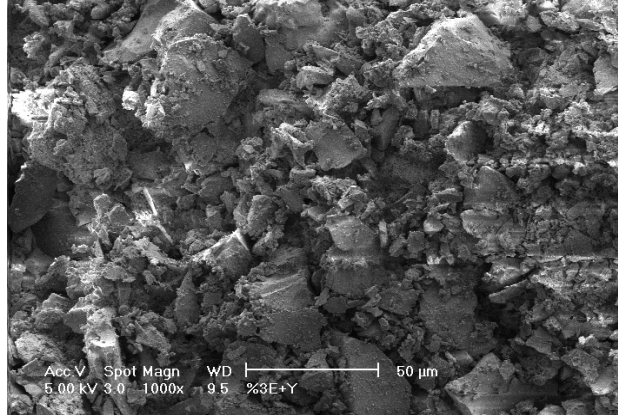


Şekil 6.39 %0.1 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü

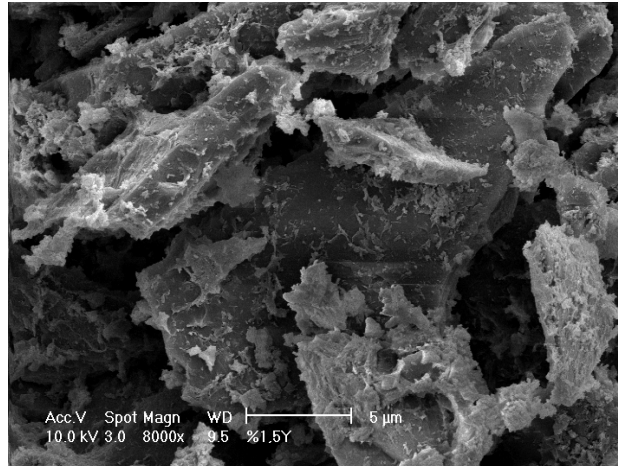


Şekil 6.40 %0.2 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü

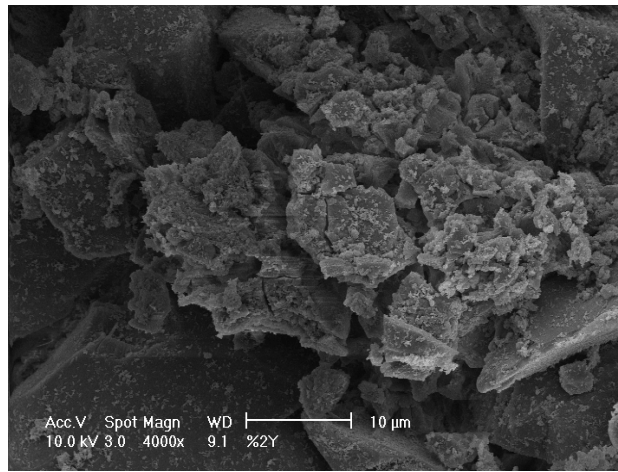
%1 (Şekil 6.41) ve %1.5 (Şekil 6.42) oranlarında sitrik asit ilave edildiği standart numunelerde ise agregaların çevresinde çeşitli ara fazlar ve etringit oluştuğu tespit edilmiştir. Etringitin morfolojisi değişmiş ve prizlenme genişmesini yavaşlattığı gözlenmiştir. %2 (Şekil 6.43) sitrik asit ilavesinde ise etringitin sınırlandığı, agregalarla ara yapılar oluştuğu ve agregaları çatlatmaya başlattığı saptanmıştır.



Şekil 6.41 %1 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü



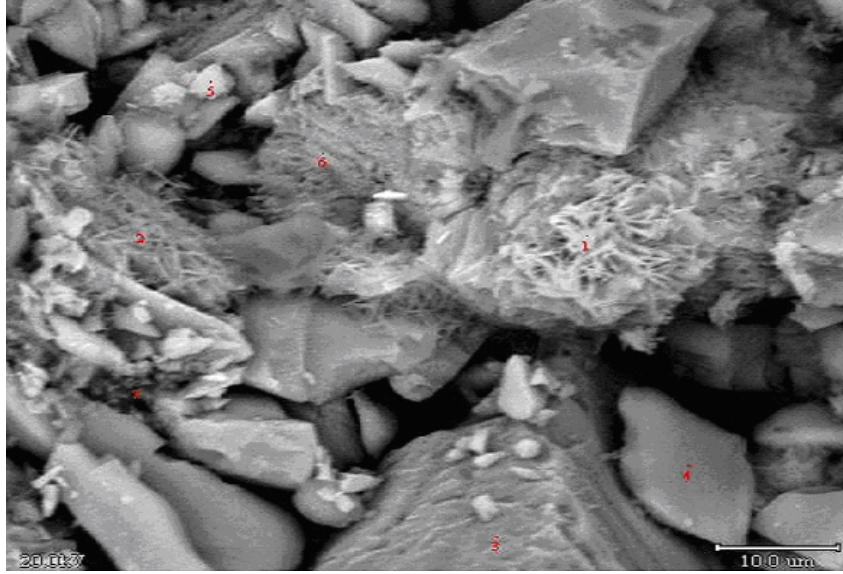
Şekil 6.42 %1.5 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü



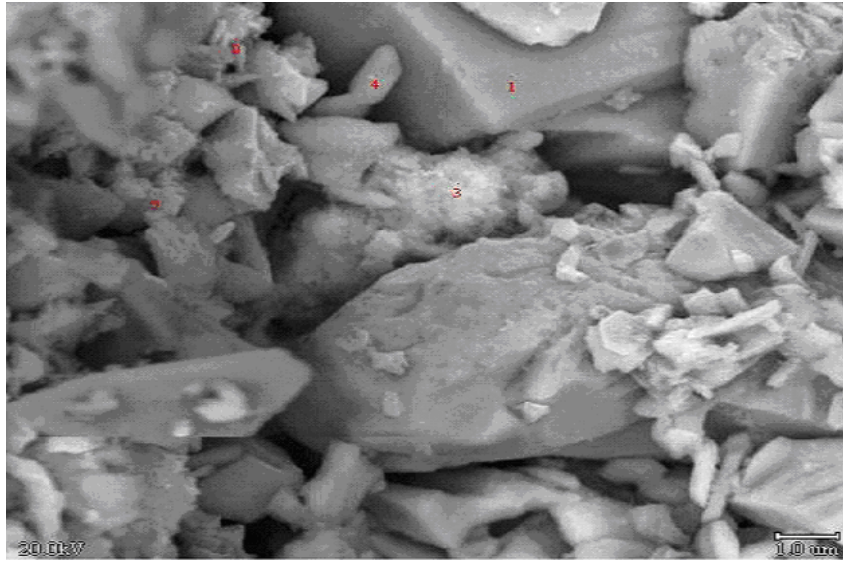
Şekil 6.43 %2 oranında yavaşlatıcı ilave edilen standart karışımın SEM görüntüsü

### 6.2.4.3 EDX Analiz Sonuçları

Su/toz oranı 0.35 olacak şekilde dökülen genleşen tip inorganik bağlayıcılı dökülebilir kalıp numuneleri üzerinde 7 gün sonra EDX analizi yapılmıştır. SEM görüntüsünde belirlenen ve işaretlenen noktaların analiz sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.44 %0.25 oranında  $\beta$ -alçı ilaveli numunede EDX analizinin yapıldığı bölgenin SEM görüntüsü



Şekil 6.45 %5 oranında  $\beta$ -alçı ilaveli numunede EDX analizlerinin yapıldığı bölgenin SEM görüntüsü

%0.25 oranında  $\beta$ -alçı ( $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O) ilaveli numune için alınan EDX değerlerine göre; SEM görüntüsündeki kırmızı ile gösterilen 1. ve 2. noktaların bulunduğu bölgede iki farklı etringit tespit edilmiştir (Şekil 6.44, Çizelge 6.1). %5 oranında  $\beta$ -alçı ( $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O) ilaveli numunede yapılan EDX analizi sonuçlarına göre; SEM görüntüsündeki kırmızı ile gösterilen 2. ve 3. noktaların bulunduğu bölgede iki farklı etringit tespit edilmiştir (Şekil 6.45, Çizelge 6.2).

Çizelge 6.1 %0.25 oranında  $\beta$ -alçı ilaveli numuneden alınan EDX değerleri

| EDX Uygulanan Noktalar         |                             | Element |       |        |       |        | Çizgi  |
|--------------------------------|-----------------------------|---------|-------|--------|-------|--------|--------|
|                                |                             | O       | Al    | Si     | S     | Ca     | (line) |
| <b>1.Nokta</b><br>(Ara yapı 1) | Şiddet (c/s)                | 12,68   | 43,71 | 153,42 | 29,12 | 211,39 | Ka     |
|                                | Ağırlıkça Konsantrasyon (%) | 31,360  | 6,190 | 21,699 | 4,757 | 35,994 | Ka     |
| <b>2.Nokta</b><br>(Ara yapı 2) | Şiddet (c/s)                | 10,43   | -     | 81,40  | 38,20 | 302,35 | Ka     |
|                                | Ağırlıkça Konsantrasyon (%) | 32,452  | -     | 11,248 | 5,649 | 50,651 | Ka     |
| <b>3.Nokta</b><br>(Ara yapı 1) | Şiddet (c/s)                | 23,81   | 30,46 | 233,09 | -     | 137,74 | Ka     |
|                                | Ağırlıkça Konsantrasyon (%) | 41,706  | 4,140 | 31,163 | -     | 22,991 | Ka     |
| <b>4.Nokta</b><br>(Agrega 1)   | Şiddet (c/s)                | 4,44    | 8,20  | 83,91  | -     | 54,33  | Ka     |
|                                | Ağırlıkça Konsantrasyon (%) | 31,094  | 3,542 | 35,658 | -     | 29,706 | Ka     |
| <b>5.Nokta</b><br>(Agrega2)    | Şiddet (c/s)                | 19,70   | 9,31  | 314,01 | -     | 37,13  | Ka     |
|                                | Ağırlıkça Konsantrasyon (%) | 37,026  | 1,570 | 52,503 | -     | 8,901  | Ka     |
| <b>6.Nokta</b><br>(Ara yapı 2) | Şiddet (c/s)                | 6,42    | 4,26  | 58,35  | -     | 54,04  | Ka     |
|                                | Ağırlıkça Konsantrasyon (%) | 42,490  | 2,005 | 25,852 | -     | 29,653 | Ka     |
| <b>7.Nokta</b><br>(Ara yapı 2) | Şiddet (c/s)                | 13,90   | 11,54 | 226,65 | -     | 97,70  | Ka     |
|                                | Ağırlıkça Konsantrasyon (%) | 35,421  | 2,084 | 39,706 | -     | 22,788 | Ka     |

Çizelge 6.2 %5 oranında  $\beta$ -alçı ilaveli numuneden alınan EDX değerleri

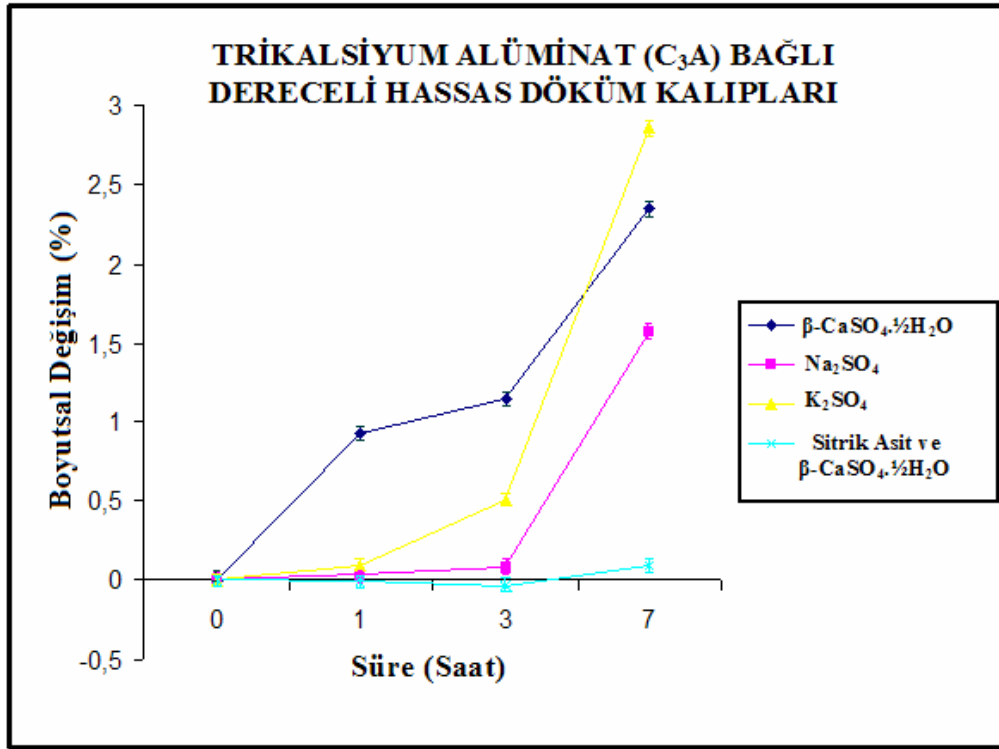
| EDX Uygulanan Noktalar         |                             | Element |        |        |        |        | Çizgi  |
|--------------------------------|-----------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                |                             | O       | Al     | Si     | S      | Ca     | (line) |
| <b>1.Nokta</b><br>(Agrega 1)   | Şiddet (c/s)                | 20,88   | 9,31   | 407,06 | -      | 39,40  | Ka     |
|                                | Ağırlıkça Konsantrasyon (%) | 33,840  | 1,302  | 56,772 | -      | 8,087  | Ka     |
| <b>2.Nokta</b><br>(Ara yapı 1) | Şiddet (c/s)                | 10,01   | 153,93 | -      | 40,16  | 380,03 | Ka     |
|                                | Ağırlıkça Konsantrasyon (%) | 25,355  | 18,523 | -      | 4,866  | 51,256 | Ka     |
| <b>3.Nokta</b><br>(Ara yapı 2) | Şiddet (c/s)                | 11,81   | 12,75  | 106,34 | 49,73  | 101,10 | Ka     |
|                                | Ağırlıkça Konsantrasyon (%) | 37,456  | 2,699  | 21,466 | 11,992 | 26,387 | Ka     |
| <b>4.Nokta</b><br>(Agrega 2)   | Şiddet (c/s)                | -       | 3,12   | 48,42  | -      | 26,17  | Ka     |
|                                | Ağırlıkça Konsantrasyon (%) | -       | 3,440  | 54,621 | -      | 41,939 | Ka     |
| <b>5.Nokta</b><br>(Ara yapı 3) | Şiddet (c/s)                | 17,99   | 12,10  | 238,61 | -      | 131,33 | Ka     |
|                                | Ağırlıkça Konsantrasyon (%) | 35,600  | 1,643  | 30,905 | -      | 22,905 | Ka     |

### 6.3 Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Bağlı Hassas Döküm Kalıplarına Alüminyum Alaşımının Döküm Uygulaması Sonuçları

#### 6.3.1 Prizlenme Genleşmesi

Daha önceki deneysel bulgulardan yararlanılarak dört çeşit bileşim seçilmiştir ve bu tozlarla dereceli hassas döküm kalıpları hazırlanarak prizlenme tamamlandıktan sonraki 1, 3, 7 günlük süreçlerde boyutsal değişim değerleri ölçülmüş ve bu değerlere göre % boyutsal değişim hesaplanarak grafik halinde gösterilmiştir. Şekil 6.46'da trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlı genleşen tip dereceli hassas döküm kalıplarının (D5, D5-3F, İ, J) % boyutsal değişim oranları verilmiştir. Şekilden 7 günlük süreçte trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlı dereceli hassas döküm kalıplarından sitrik asit katkılı ve  $\beta$ -alçı ( $\beta$ - $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) ilaveli kalıp malzemesinin hemen hemen hiç genleşme göstermediği gözlenmiştir. Ancak  $\beta$ -alçı ( $\beta$ - $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ), sodyum sülfat ( $Na_2SO_4$ ), potasyum sülfat ( $K_2SO_4$ ) ilaveli kalıp malzemeleri 3 güne kadar çok az

boyutsal uzama gösterirlerken, 3 günden sonra artan bir hızla genleşme eğilimi içine girmişlerdir. Her üç sistemde de prizlenme genleşmesi ölçümlerinde genleşme mekanizmalarının çalıştığı gözlenmiştir.



Şekil 6.46 Trikalsiyum alüminat bağlı dereceli hassas döküm kalıplarının prizlenme genleşmeleri

Sonuç olarak, 7 günlük prizlenme genleşmeleri sırasıyla; sitrik asit ve  $\beta$ -alçı ( $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O) ilaveli kalıpta %0.09,  $\beta$ -alçı ( $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O) içerikli kalıpta %2.34, sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ilaveli kalıpta %1.56 ve potasyum sülfat (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ihtiva eden kalıpta %2.85 olarak saptanmıştır.

### 6.3.2 Hidratasyon Süresince Trikalsiyum Alüminat (C<sub>3</sub>A) Bağlı Dereceli Hassas Döküm Kalıplarının XRD Analiz Sonuçları

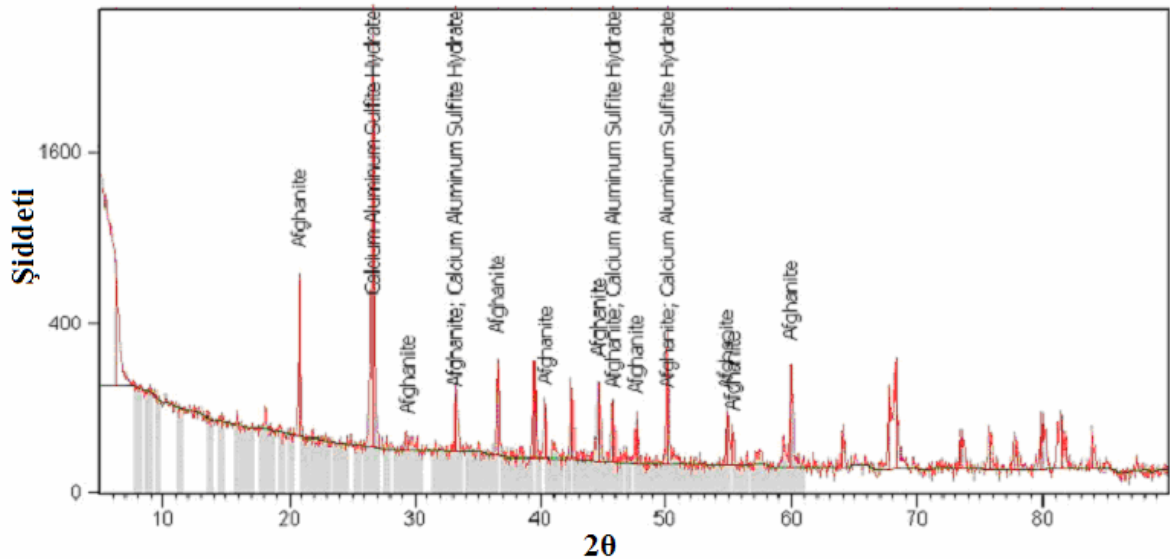
Deneylerde kullanılan trikalsiyum alüminat (C<sub>3</sub>A) bağlı dereceli hassas döküm malzemelerinde hidratasyondan sonra XRD analizleri yapılarak oluşan kristal fazları tespit edilmiştir.

Sitrik asit ve  $\beta$ -alçı ( $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O) ilaveli dereceli hassas döküm kalıp malzemesi numunesinin XRD analiz sonucu Şekil 6.47’de verilmiştir. XRD analizi ile kalsiyum alüminyum oksit sülfat hidrat, afghanit ((Na,Ca,K)<sub>8</sub>(Si,Al)<sub>12</sub>O<sub>24</sub>(SO<sub>4</sub>,Cl,CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O), kalsiyum alüminyum sülfat hidrat (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>15</sub>·33H<sub>2</sub>O) patternleri tespit edilmiştir.

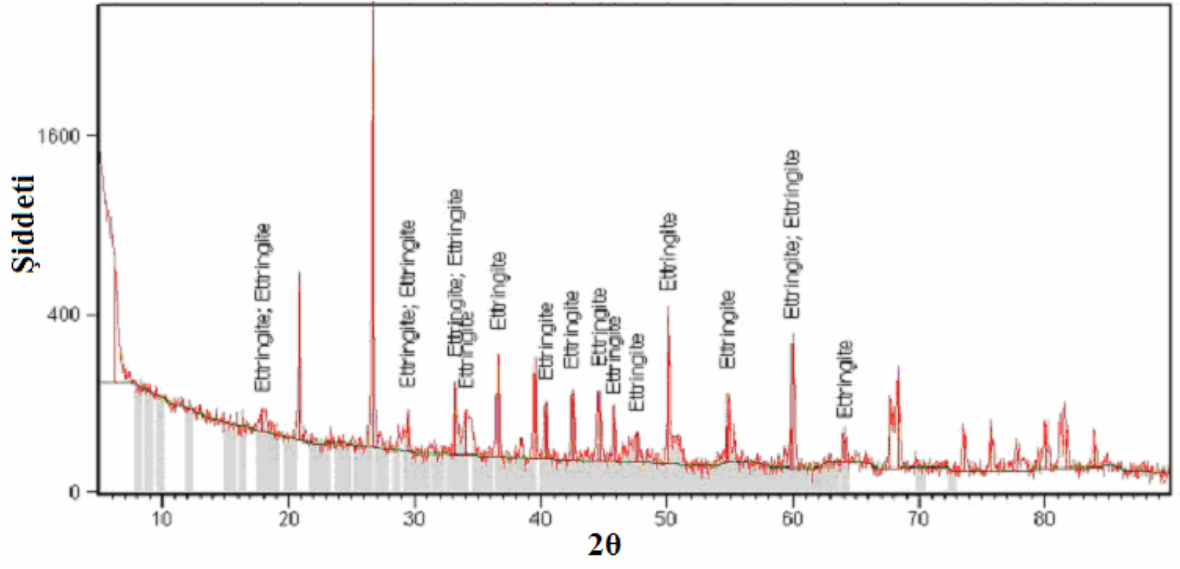
$\beta$ -alçı ( $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O) ilaveli dereceli hassas döküm kalıp malzemesi numunesinin XRD analiz sonucu Şekil 6.48’de verilmiştir. Bu numunede; kalsiyum alüminyum oksit sülfat hidrat, etringit (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O, Ca<sub>6</sub>(Al(OH)<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>25.7</sub>) fazlarının yapıda bulunduğu tespit edilmiştir.

Sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ilaveli dereceli hassas döküm kalıp malzemesi numunesinin XRD analiz sonucu Şekil 6.49’da gösterilmiştir. Bu numunede; kalsiyum X(dehidrat,H<sub>2</sub>S kompleks), sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sodyum sülfat hidrat (Na<sub>2</sub>S·2H<sub>2</sub>O), etringit (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O) patternlerinin olduğu belirlenmiştir.

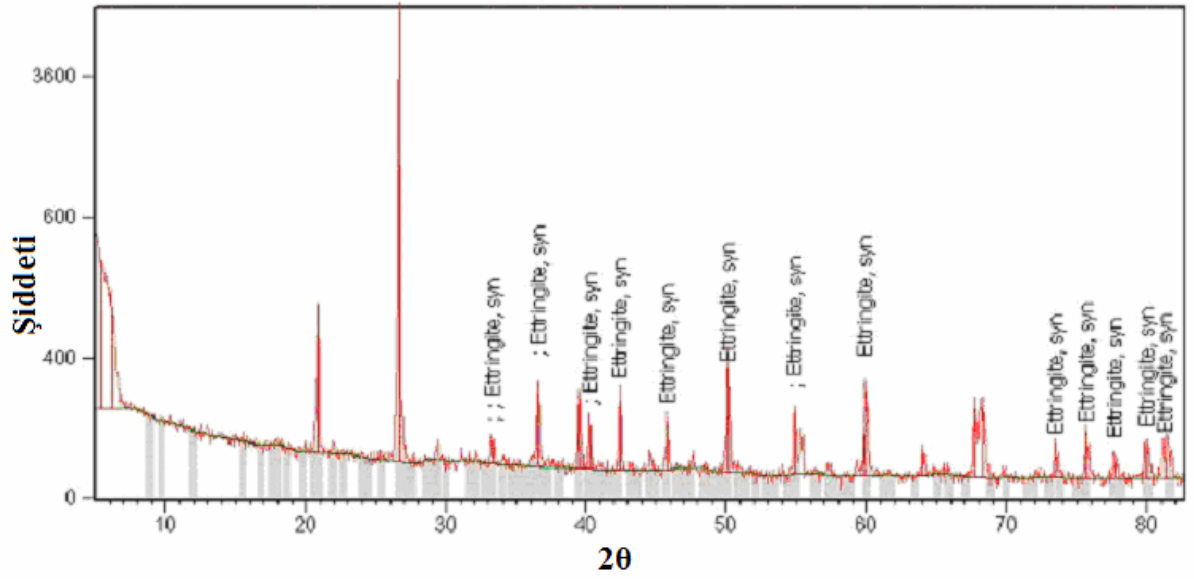
Şekil 6.50’de potasyum sülfat (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ilaveli dereceli hassas döküm kalıp numunesi XRD analiz sonuçları verilmiştir. Bu numunede; kuvars (SiO<sub>2</sub>), mayenit (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>), etringit (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O), monosülfat (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>,SiO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·12H<sub>2</sub>O), afghanit ((Na,Ca,K)<sub>8</sub>(Si,Al)<sub>12</sub>O<sub>24</sub>(SO<sub>4</sub>,Cl,CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) XRD paternleri olarak saptanmıştır.



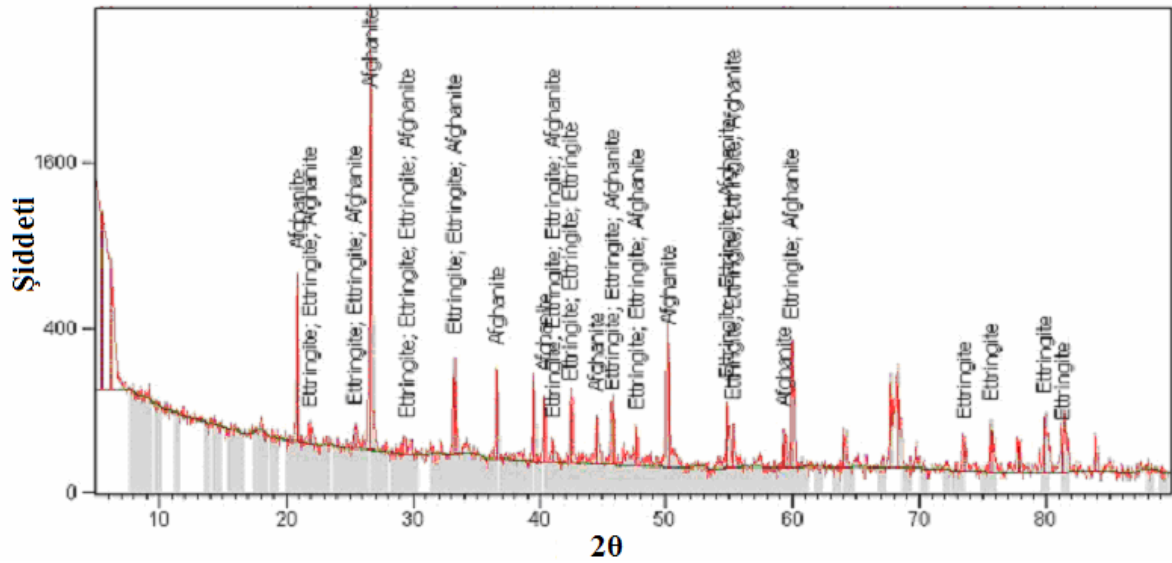
Şekil 6.47 Sitrik asit ve  $\beta$ -alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin XRD analizi sonucu



Şekil 6.48  $\beta$ -alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin XRD analizi sonucu



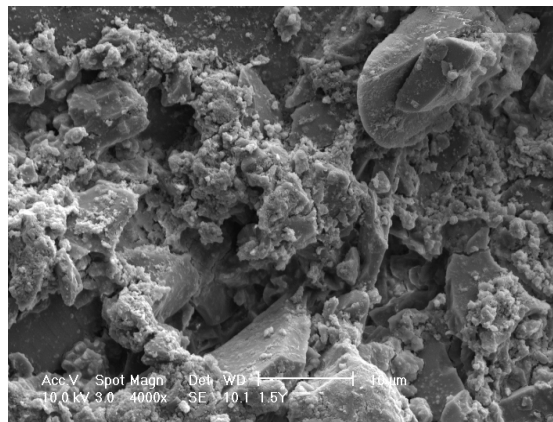
Şekil 6.49 Sodyum sülfat ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin XRD analizi sonucu



Şekil 6.50 Potasyum sülfat ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin XRD analizi sonucu

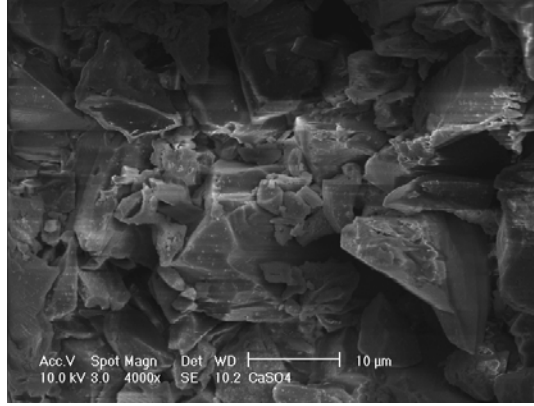
### 6.3.3 Hidratasyon Süresince Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Bağlı Dereceli Hassas Döküm Kalıplarının SEM İle Yapısal Muayene Gözlemleri

Şekil 6.51’de sunulan sitrik asit ve  $\beta$ -alçı ( $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>.½H<sub>2</sub>O) ilaveli trikalsiyum alüminat (C<sub>3</sub>A) bağlı kalıp malzemesine ait SEM görüntüsü incelendiğinde, kuvars ve kuvars-kalsit agregalarının çevresinde oluşan ara yapılar görülmektedir. Bu ara yapılardaki etringit oluşumunu sitrik asitin yavaşlattığı ve etringit morfolojisini değiştirdiği için prizlenme sürecinde genleşmeye katkıda bulunmadığı tespit edilmiştir.



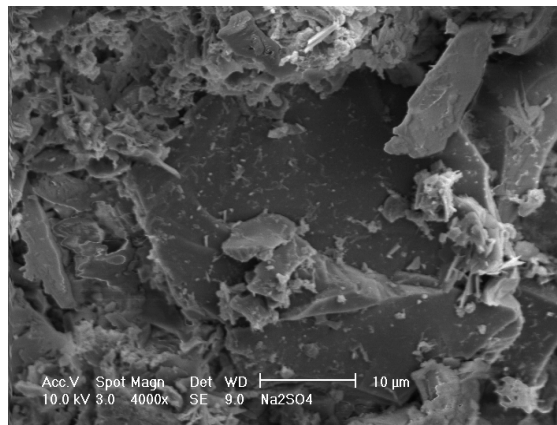
Şekil 6.51 Sitrik asit ve  $\beta$ -alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin SEM görüntüsü

Şekil 6.52’de  $\beta$ -alçı ( $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O) içerikli trikalsiyum alüminat (C<sub>3</sub>A) bağlı kalıp malzemesinin SEM görüntüsü incelendiğinde, kuvars ve kuvars-kalsit agregalarının çevresinde ara yapı ve etringit oluşumları saptanmıştır. Bu ara yapılardaki gözeneklerdeki yumrumsu formdaki etringit oluşumu prizlenme genişlemesine neden olmaktadır.



Şekil 6.52  $\beta$ -alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin SEM görüntüsü

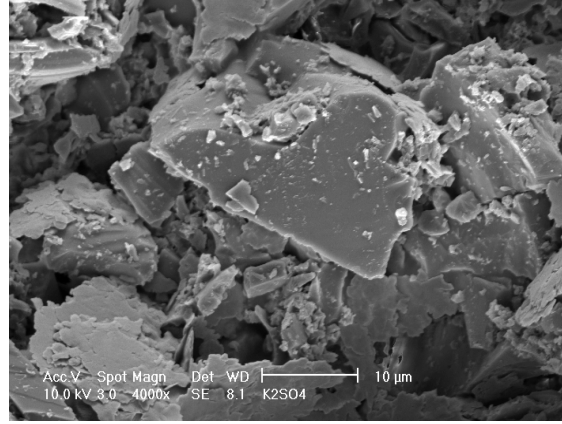
Şekil 6.53’de sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ilaveli trikalsiyum alüminat (C<sub>3</sub>A) bağlı kalıp malzemesinin SEM görüntüsü sunulmuştur. Bu resme göre, gelişmiş ara yapılar ve etringit teşekülü söz konusudur. Oluşan bu fazların prizlenme genişlemesine neden olduğu anlaşılmaktadır. 7 günden fazla beklendiği sürece yapıda çatlağa neden olabilecek türden etringit oluşumu tespit edilmiştir.



Şekil 6.53 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin SEM görüntüsü

Şekil 6.54’te potasyum sülfat (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ilaveli trikalsiyum alüminat (C<sub>3</sub>A) bağlı kalıp malzemesinin SEM görüntüsü verilmiştir. İncelenen SEM görüntüsünde diğer numunelerde

olduğu gibi kuvars ve kuvars-kalsit agregalarının çevresinde oluşan ara yapılar ve çeşitli etringitler saptanmış ve bunların prizlenme genişlemesini tetiklediği belirlenmiştir. 7 günden fazla beklenmesi halinde yapıda pul pul dökülmeye neden olabilecek türden etringit ve ara yapı oluşumu tespit edilmiştir.



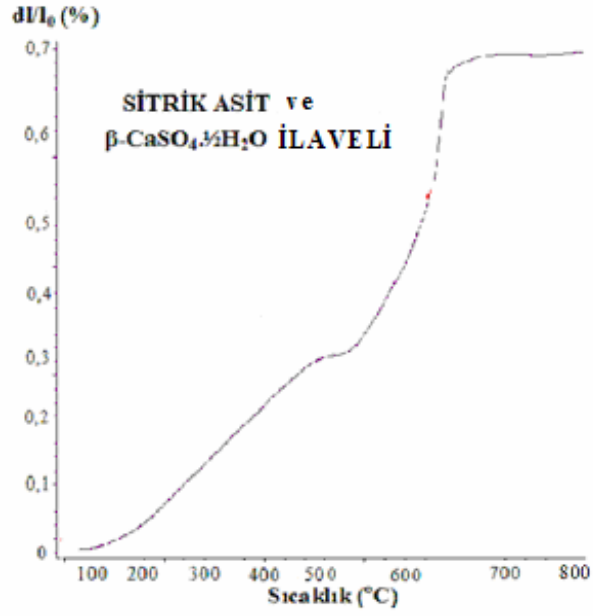
Şekil 6.54  $K_2SO_4$  ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin SEM görüntüsü

### 6.3.4 Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Bağlı Dereceli Hassas Döküm Kalıplarının Termal Analiz Sonuçları

#### 6.3.4.1 Dilatometre Ölçüm (Termal Genleşme/Büzülme) Sonuçları

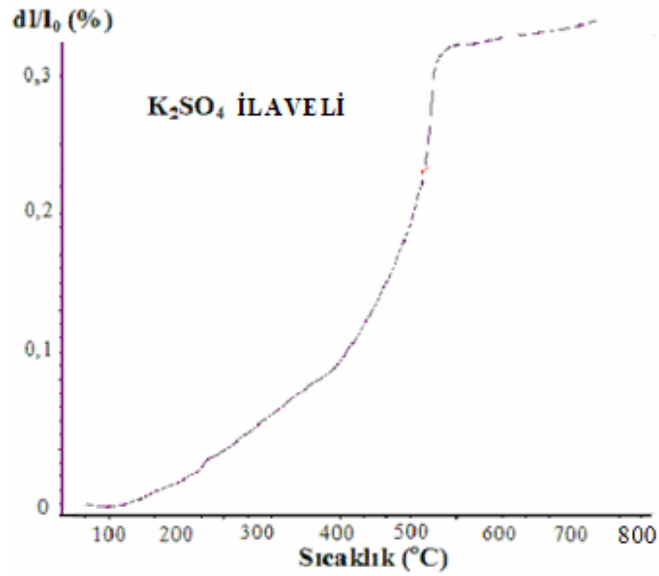
Dereceli hassas döküm işlemi sırasında kalıp  $750^{\circ}C$ 'ye kadar pişirilmiş ve bu sıcaklığa kadar aşırı ısıtılan Etial-140 alüminyum alaşımı sıvı haldeyken dökülmüştür. Bu işlem göz önüne alınarak trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlı hassas döküm kalıp malzemelerinin her biri için dilatometre ölçümüyle termal genleşme sırasındaki % boyut değişimi tespit edilmiştir. Buna göre trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlı dereceli hassas döküm kalıplarında sıcaklık değişimlerinde farklı uzama göstermelerine rağmen en önemli uzama artışı  $550-600^{\circ}C$ 'de oluşmuştur. Bu da malzemenin içeriğinde bulunan kuvarstan kaynaklanmıştır.

Şekil 6.55'de sunulan eğri sitrik asit ve  $\beta$ -alçı ( $\beta-CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) ilaveli trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlı kalıp malzemesinin  $750^{\circ}C$ 'deki % boyut değişim değeri %0.69 olarak tespit edilmiştir.



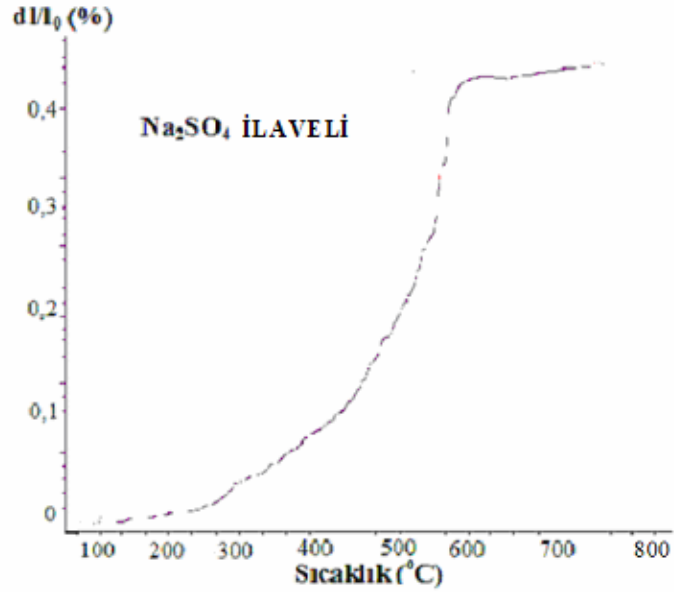
Şekil 6.55 Sitrik asit ve  $\beta$ -alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin dilatometre analizi sonucu

Şekil 6.56 incelendiğinde potasyum sülfat (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ilaveli trikalsiyum alüminat (C<sub>3</sub>A) bağlı kalıp malzemesine ait dilatometre eğrisi, 750°C'de bu numunenin boyutsal termal genleşme değerinin %0.35 olduğunu göstermektedir.



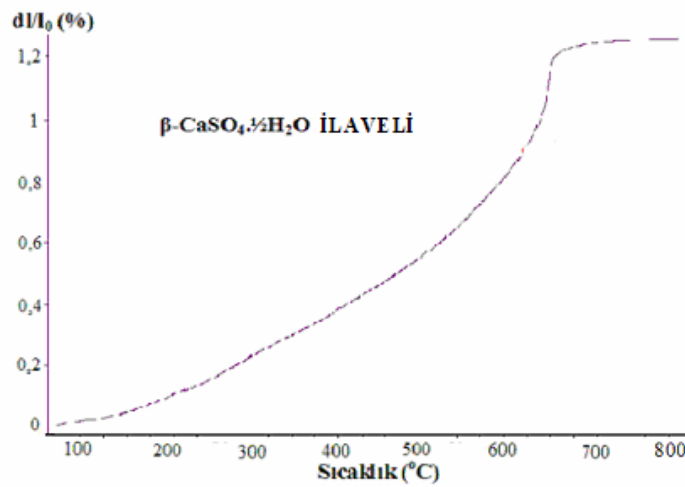
Şekil 6.56 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin dilatometre analizi sonucu

Şekil 6.57'deki sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) içerikli trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) bağlı kalıp malzemesinin dilatometre analizinden  $750^\circ\text{C}$ 'deki % boyutsal termal genleşme değerinin 0.46 olduğu saptanmıştır.



Şekil 6.57  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin dilatometre analizi sonucu

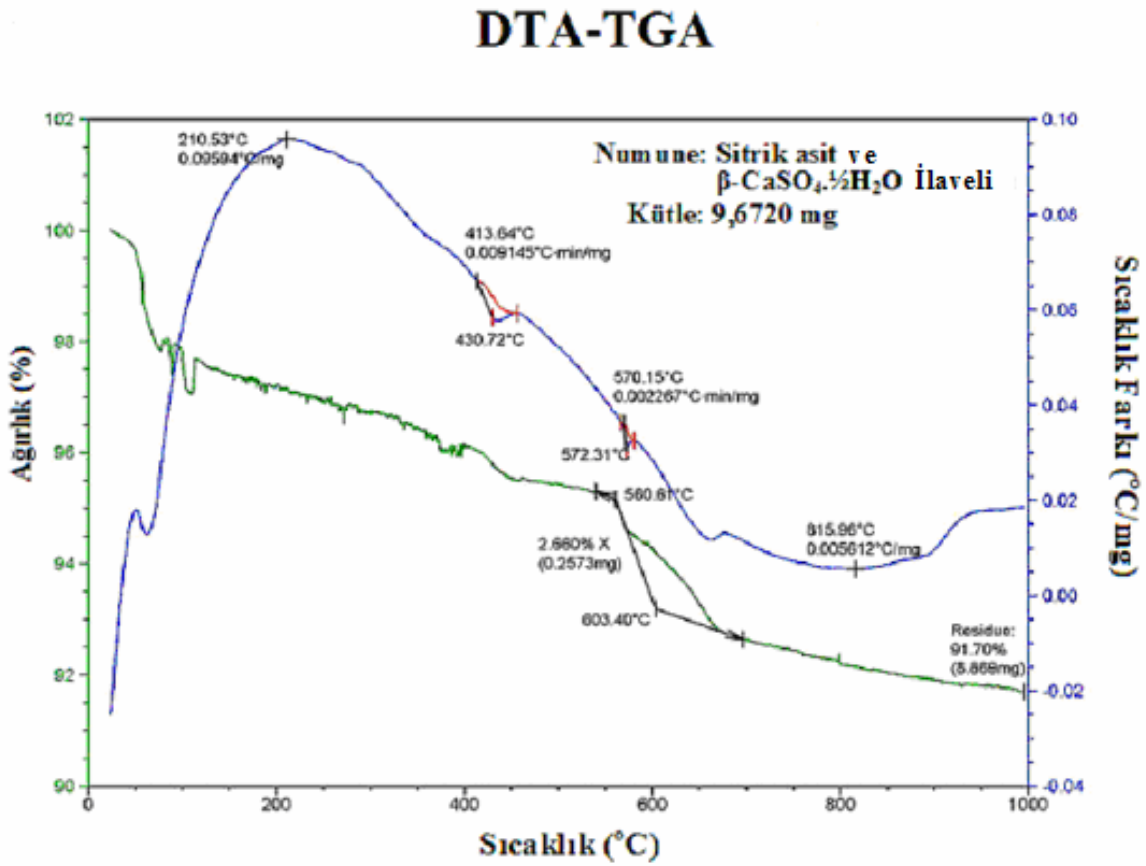
Şekil 6.58'deki grafiğe göre ise,  $\beta$ -alçı ( $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) ilaveli trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) bağlı kalıp malzemesinin  $750^\circ\text{C}$ 'deki boyutsal termal genleşme değerinin %1.27'dir.



Şekil 6.58  $\beta$ -alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin dilatometre analizi sonucu

### 6.3.4.2 DTA-TGA Analiz Değerleri

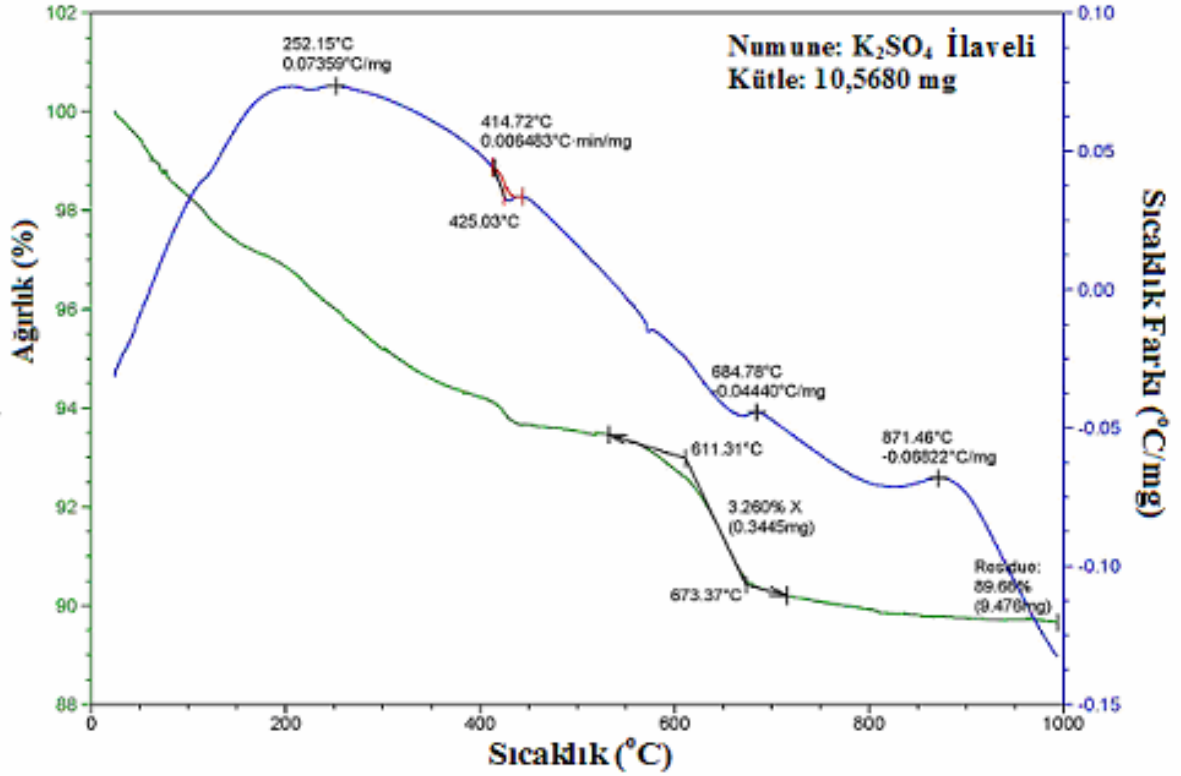
DTA-TGA analiz sonuçları incelenerek trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlı dereceli hassas döküm kalıp malzemelerinde sıcaklıkla beraber ağırlık kaybı tespiti yapılmıştır. Buna göre Şekil 6.59'dan görüldüğü gibi sitrik asit ve  $\beta$ -alçı ( $\beta-CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) ilaveli trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlı kalıp numunesi  $750^\circ C$ 'ye kadar  $560-603^\circ C$  sıcaklıklar arasında %2.66 civarında ağırlık kaybına uğramaktadır.



Şekil 6.59 Sitrik asit ve  $\beta$ -alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin DTA-TGA analizi sonucu

Şekil 6.60 incelendiğinde ise  $750^\circ C$  sıcaklığa yükselinceye kadar potasyum sülfat ( $K_2SO_4$ ) ilaveli trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlı kalıp numunesi  $611-673^\circ C$  sıcaklıklar arasında %3.26 oranında ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir.

## DTA-TGA

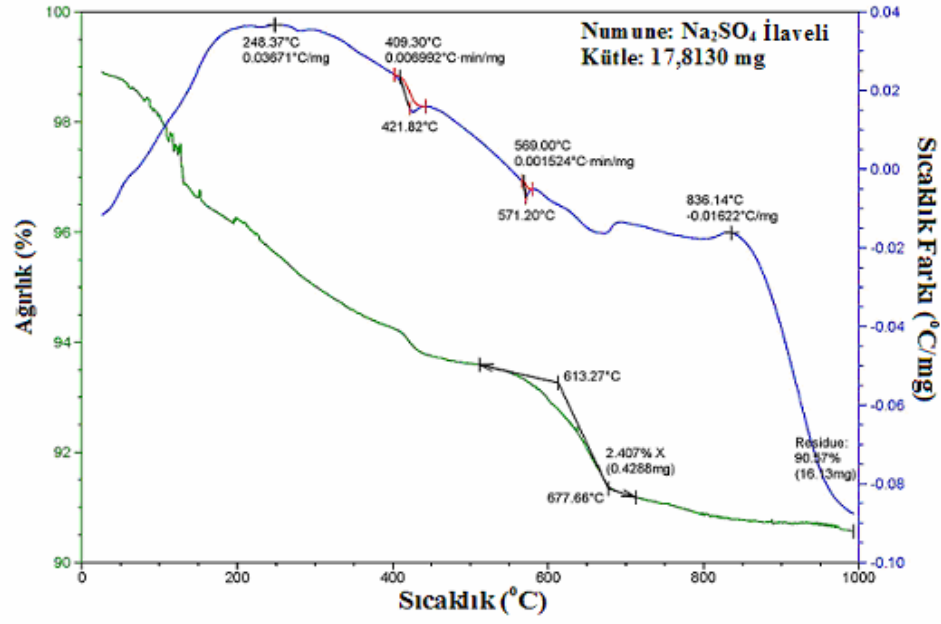


Şekil 6.60  $K_2SO_4$  ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin DTA-TGA analizi sonucu

Şekil 6.61’de görüldüğü gibi sodyum sülfat ( $Na_2SO_4$ ) ilaveli trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlı kalıp numunesi 613-677°C sıcaklık aralığında ağırlık kaybı %2.40 değerindedir.

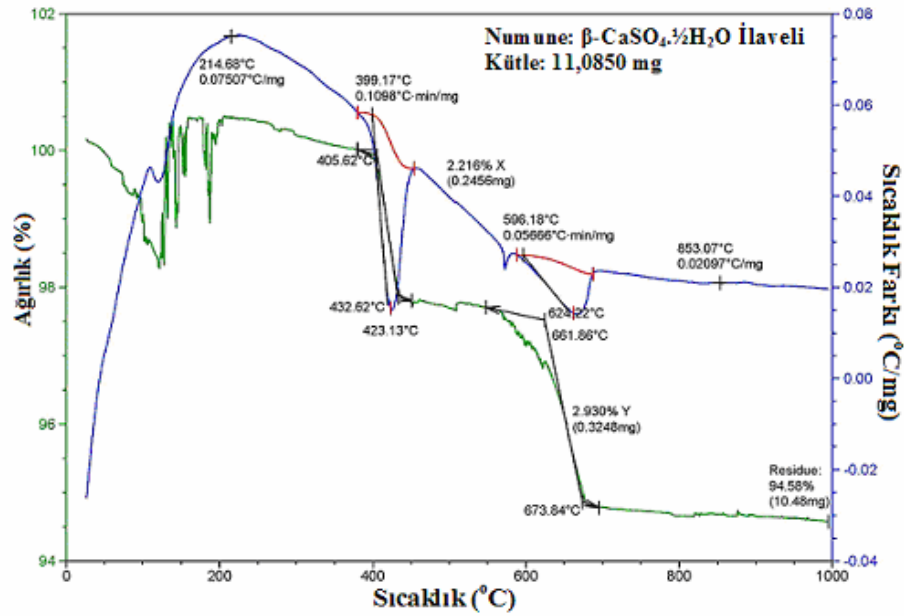
Şekil 6.62’deki DTA-TGA analiz sonuçlarından  $\beta$ -alçı ( $\beta-CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) ilaveli trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlı kalıp numunesinin 405-432°C ve 624-673°C sıcaklık aralıklarında sırasıyla %2.21 ve %2.93 ağırlık kaybına uğradığı saptanmakta ve 750°C’ye ulaştığında bu numunenin ağırlık kaybının toplam %5.14 değerine ulaştığı anlaşılmaktadır.

## DTA-TGA



Şekil 6.61  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin DTA-TGA analizi sonucu

## DTA-TGA



Şekil 6.62  $\beta$ -alçı ilaveli trikalsiyum alüminat bağlı kalıp malzemesinin DTA-TGA analizi sonucu

### 6.3.5 Dereceli Hassas Kalıba Döküm Yöntemiyle Dökülen Etial-140 Alüminyum Alaşımı Parçalarda Boyutsal Değişimler

Altı farklı hassas döküm tozu ile hazırlanan kalıpların yedi günlük prizlenme genleşmesi değerleri, 750°C'daki termal genleşme değerleri ve Etial-140 alüminyum alaşımının % katılaşma büzülmesi değeri Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Dereceli hassas kalıba dökülerek üretilen parçalarda boyutsal değişim aşağıdaki şekilde teorik olarak hesaplanmaktadır:

% Prizlenme Genleşmesi + %Termal Genleşme - %Katılaşma Büzülmesi= % Boyutsal Değişim

Her bir kalıp için teorik % boyutsal değişim değerleri sırasıyla ;

1. Kuyumculuk sektöründe kullanılan alçı bağlayıcılı ticari hassas döküm tozu  
 $0.85+0.75-1.3=+0.25$
2. Laboratuarda üretilen adi alçı bağlayıcılı hassas döküm tozu  
 $0.195+0.80-1.3=-0.305$
3. C<sub>3</sub>A bağlı ve β-alçı katkılı hassas döküm tozu  
 $2.34+1.27-1.3 = +2.31$
4. C<sub>3</sub>A bağlı sodyum sülfat kaynaklı inorganik bağlayıcılı hassas döküm tozu  
 $1.56+0.46-1.3=+0.72$
5. C<sub>3</sub>A bağlı ve potasyum sülfat ilaveli hassas döküm tozu  
 $2.85+0.35-1.3=+1.90$
6. C<sub>3</sub>A bağlı, sitrik asit ve β-alçı katkılı hassas döküm tozu  
 $0.09+0.69-1.3=-0.52$  olarak hesaplanmıştır.

Hesap yoluyla bulunan değerler ve mum model boyutları ile döküm parçaların boyutları arasındaki fark kullanılarak belirlenen % boyutsal değişim değerleri (ölçüm yoluyla tespit edilen) Çizelge 6.3'de sunulmuştur.

Çizelge 6.3 Farklı hassas döküm kalıp malzemeleriyle dökülen Etial-140 alüminyum alaşımı parçaların boyutsal değişim değerleri

| Kalıpta Kullanılan Bağlayıcının Türü                                | Prizlenme Genleşmesi (7 günlük %) | Döküm Sıcaklığında Toplam Termal Genleşme ile Boyutsal Değişim (%) | Etial-140 Alaşımında Katılaşma Büzülmesi (%) | Etial-140 Alüminyum Alaşımı Döküm Parçalarında Hesaplanan Boyutsal Değişim (%) | Etial-140 Alüminyum Alaşımı Döküm Parçalarında Ölçümle Tespit Edilen Boyutsal Değişim (%) |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Alçı bağli ticari toz                                               | +0.85                             | +0.70                                                              | 1.3                                          | +0.25                                                                          | +0.25                                                                                     |
| Alçı bağli adi toz                                                  | +0.195                            | +0.80                                                              | 1.3                                          | -0.305                                                                         | -0.32                                                                                     |
| Trikalsiyum alüminat bağli $\beta$ -alçı İlaveli toz                | +2.34                             | +1.27                                                              | 1.3                                          | +2.31                                                                          | +2.10                                                                                     |
| Trikalsiyum alüminat bağli $\text{Na}_2\text{SO}_4$ İlaveli toz     | +1.56                             | +0.46                                                              | 1.3                                          | +0.72                                                                          | +0.77                                                                                     |
| Trikalsiyum alüminat bağli $\text{K}_2\text{SO}_4$ İlaveli toz      | +2.85                             | +0.35                                                              | 1.3                                          | +1.90                                                                          | +2.08                                                                                     |
| Trikalsiyum alüminat bağli sitrik asit ve $\beta$ -alçı ilaveli toz | +0.09                             | +0.69                                                              | 1.3                                          | -0.52                                                                          | -0.46                                                                                     |

## 7. TARTIŞMA

### 7.1 Trikalsiyum Alüminat ( $C_3A$ ) Tozunun Oluşum Reaksiyonları

Kalsiyum oksit ( $CaO$ ) ile alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) tozlarının farklı oranlarda karıştırılarak pişirilmesi sürecinde trikalsiyum alüminat fazının gelişiminin yanı sıra çeşitli kalsiyum alüminat fazları da oluşmaktadır (Mohamed ve Sharp, 1997). Mohamed ve Sharp (2001) kalsiyum alüminat fazlarının SEM görüntüleriyle tanımlanmasına çalışmışlar ve bu çalışmadaki deneylerde kalsiyum oksit ( $CaO$ ), alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) hammaddelerinin değişen konsantrasyonlarındaki toz karışımlarından hazırlanmış peletlerin pişirilmesi sırasında trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ), mayenit ( $C_{12}A_7$ ), monokalsiyum alüminat ( $CA$ ), monokalsiyum dialüminat ( $CA_2$ ), monokalsiyum heksalüminat ( $CA_6$ ) olmak üzere beş kalsiyum alüminat fazının teşekkül ettiğini belirlemişlerdir.

Repenko (1963) trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) fazının oluşumunda monokalsiyum alüminat ( $CA$ ) fazının da rol oynadığını rapor etmiştir. Mackenzie ve Banerje (1978) trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) pişirilmesi sırasında oluşan mayenit ( $C_{12}A_7$ ), monokalsiyum alüminat ( $CA$ ), monokalsiyum dialüminat ( $CA_2$ ), dikalsiyum alüminat ( $C_2A$ ) fazlarını tanımlamışlar, ancak monokalsiyum dialüminat ( $CA_2$ ) ve dikalsiyum alüminat ( $C_2A$ ) fazlarının her zaman oluşmadığı sonucuna ulaşmışlardır. Singh ve arkadaşlarının (1990) çalışmalarında ağırlıkça 3/1 oranında kalsiyum oksit ( $CaO$ ) ile alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) toz karışımı  $1380^\circ C$  sıcaklıkta 240 dakika pişirildiğinde XRD incelemelerinde trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) ve mayenit ( $C_{12}A_7$ ) pikleri net olarak mevcut iken, monokalsiyum alüminat ( $CA$ ) ile monokalsiyum dialüminat ( $CA_2$ ) fazlarının şiddetli piklerine rastlanılmadığını rapor etmişlerdir.

Mohamed ve Sharp trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) fazı (1997; 2001) gibi mayenit ( $C_{12}A_7$ ) ve monokalsiyum alüminat ( $CA$ ) fazlarının da oluşum reaksiyonlarını ve kinetiğini incelemişlerdir (2002). Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) fazının oluşumu sırasında monokalsiyum alüminat ( $CA$ ) ve mayenit ( $C_{12}A_7$ ) fazlarının da oluştuğu Williamson ve Glasser (1962) tarafından rapor edilmiş ve Mohamed ve Sharp'ın (2002) çalışmalarındakilere benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kalsiyum oksit ( $CaO$ ) ve alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) tozlarının temas ettikleri noktalarda mayenit ( $C_{12}A_7$ ) husule gelirken, ilk olarak çok az miktarda monokalsiyum alüminat ( $CA$ ) oluşmuş ve takiben trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) fazı teşekkül etmiştir (Mohamed ve Sharp, 2002).

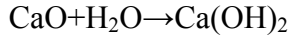
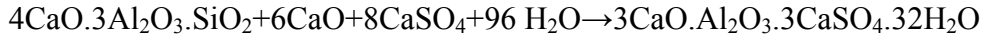
Mevcut araştırmadaki deneysel çalışmada ağırlıkça %75 kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) ve %25 alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oranlarında hammaddeler toz şeklinde karıştırmış ve 1200-1300°C'de kalsinasyon ve ~1350°C'de faz geliştirme işlemine tabi tutularak pişirildikten sonra XRD incelemeleri sonucu net olarak trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) ve mayenit ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) fazları ile çok az miktarda kalsiyum oksit (C) pikleri elde edilmiştir. Böylece Singh ve arkadaşlarının (1990) yaptığı XRD analiz sonuçları ile Mohamed ve Sharp'ın (2002) çalışmalarına benzer sonuçlar elde edilmiştir.

## 7.2 Genleşen İnorganik Karışımlar

Genleşen inorganik karışımlar, yapı ve yol dolgularında meydana gelen çatlaklar, şişme veya genleşme ve korozyon gibi hasarların incelenmesi sonucu ortaya çıkmıştır. Bu oluşumlardan faydalanarak özel amaçlı kullanımlar için genleşen çimentolar geliştirilmiştir. Büzülmesiz harç veya kendi kendine yayılan, sızmayı ve gerilimi önleyen taban örtülerinde, betonda kuruma büzülmesi ve çatlakların oluşumunu önlemek için genleşen çimentolarda kullanılmıştır. Genleşen inorganik karışımlar ve genleşen çimentoların temelinde hidrasyon sürecinde etringit gibi genleşen bileşenlerin oluşması yatmaktadır. Özellikle yapı malzemelerinden betonda bu tür genleşen bileşenlerin oluşması halinde betonun hacmi önemli oranda artar. Nagataki ve Gomi (1998), genleşen inorganik karışımların kimyasal kompozisyonlarını belirlemek için kireç esaslı karışımlarla kalsiyum sülfat alüminat karışımların hidrasyon mekanizmasını incelemişlerdir. Araştırma ve geliştirme çalışmalarıyla genleşen çimento bileşenlerinin temellerini belirlemişler ve genleşen inorganik karışımlarla benzerliklerini ortaya çıkarmışlardır.

Odler ve Yan (1994), etringitli çimento yapılarını incelemişlerdir. Bu çalışmada, kalsiyum hidroksit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve kalsiyum oksit-alüminyum oksit-silisyum oksit ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) camı, veya tetrakalsiyum alümina ferrit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), tetrakalsiyum alümina silikat ( $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ), monokalsiyum alüminat (CA), trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) fazları içeren çimento karışımlarına su ilave edilerek çimento pastaları hazırlamışlar ve hidrasyonun temel ürünleri ile etringitin ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) teşekkül ettiğini ispatlamışlardır.

Genleşen inorganik karışımların hidrasyonu sonucu aşağıdaki reaksiyonlara göre önemli miktarlarda etringit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) ve kalsiyum hidroksit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ürünleri teşekkül etmektedir (Odler ve Yan, 1994; Collepardi vd., 2005);



Ferris (1991) tarafından belirtildiği gibi, sülfat içeriği, hangi kalsiyum sülfat alüminatın (etringit ve monosülfat gibi) oluşacağını belirleyen en önemli özelliktir. Çözünebilen  $\text{SO}_4^{-2}$  iyonları arttıkça, etringitin büyüme kapasitesi de artmaktadır. Mitchell ve Dermatas (1992) çözünebilen  $\text{SO}_4^{-2}$  iyonlarının beton içindeki etringit oluşumlarına etkilerini tartışmışlardır. Bu çalışmada belirtilen, etringit oluşumu bünyedeki sadece var olan sülfat içeriğine bağlı değildir. Sülfat içeriğinin yanı sıra bünyedeki kil içeriğine de bağlıdır. Petry (1994) kireç ile stabilize edilmiş karışımların, ağırlıkça %0.2 sülfat içermesi durumunda şişmeye sebep olacak potansiyele sahip olduğunu ve ağırlıkça %1 sülfat ilavesinde ise ciddi hasara yol açabilecek genleşmelerin oluşabileceğini ileri sürmektedir. Petry'nin bu çalışması, Hunter (1988) tarafından belirtilen, kireç ile stabilize edilmiş karışımların, ağırlıkça %1 sülfat içermesi halinde sülfat atağına elverişli şartların oluştuğu bulgusuyla uyum içindedir. Mitchell ve Dermatas'ın (1992), Thomas, Kettle ve Morton (1989) ve Perrin (1992) tarafından önerilen limitlere de destek olur nitelikteki bulgularına göre, ağırlıkça %0.3 sülfat içeriği etringit oluşumunu sağlamaktadır. Laboratuvar çalışmalarına dayanarak, 1997 yılında McCallister, kireç ile stabilize edilmiş toprakta sülfat atağı için, düşük limitlere gerek duymuştur. Buna göre ağırlıkça %0.01-0.50 sülfat oranında, yeterli derecede kabarma riski vardır. Ağırlıkça %0.50-1.2 sülfat oranında, daha fazla kabarma riski mevcuttur. Ağırlıkça %1.2'den büyük sülfat oranında ise çok ciddi kabarma riski söz konusudur. Burada belirtilen araştırmacıların hepsi, kireç ile stabilize edilmiş karışımlarda sülfat atağının, düşük sülfat oranında meydana gelebileceğini söylemektedirler (Wang, 2002). Sherwood'un (1962) bulgularına göre, %0.2 gibi düşük sülfat oranında %10 çimento ile stabilize edilmiş killi toprakta, dayanımın düşmesi anlamına gelmektedir. Çimento ile stabilize edilmiş killi topraklar, sülfat atağına bilhassa elverişliler. Hunter (1988), kireç ile işlenmiş topraklar için, kil tanelerinin %10'dan az ve sülfat miktarının %2.5 oranında olması durumunda, kirecin sadece ufak çapta şişmeye neden olabileceğini tespit etmiştir.

Wang ve Glasser (1986) tarafından, NaOH'in, etringitin oluşumunu ve genleşmeyi hızlandırdığını ve NaOH arttıkça, CaO azalırken çimento hamurundaki etringit ( $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.32\text{H}_2\text{O}$ ) miktarının ve genleşmesinin arttığını rapor etmişlerdir.

El-Didamong ve arkadaşları (1976), genleşen çimentolarda hacim değişimlerini çalışmışlardır. Genleşen çimento klinkerleri üretmek için alüminalı hammaddeler ve kaolin kullanılmıştır. Farklı molar oranlarda hazırlanmış genleşen çimento pastalarında lineer genleşme incelenmiş ve molar oranı 8/6/1 olan kalsiyum sülfat, kalsiyum oksit ve tetrakalsiyum trialümina silikat ( $\text{CaSO}_4/\text{CaO}/\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ) içerikli çimento pastasında genleşebilirliğin en yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Ogawa ve arkadaşları (1981), tetrakalsiyum trialümina silikat ( $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ) hidratasyonunun etringit oluşumu, genleşme mekanizmasını ve termal dengesini tanımlamışlardır. Kuzel ve Pöllmann (1991), kalsiyum hidroksit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) bulunan karışımlarda trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) hidratasyonunu çalışmışlardır. Etringit reaksiyonunun mevcut olduğu pastalarda, trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) ile karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ) ve monosülfat ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) hidratasyonlarının oluştuğunu savunmuşlardır. Mehta (1973), portland çimentosunda etringit oluşumu ile genleşme mekanizmasını incelemiş ve kireçli yapılarda etringit oluşumunun kolloidal, ama iğnemsisi değilken, su molekülleri ile etkileşip agregatlarda gelişerek genleşmeyi artırdıklarını savunmuştur. Young (1998), literatür araştırması ile çimento esaslı malzemelerde etringit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ), thaumasit ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) gibi genleşen bileşenlerin genleşmeye neden olduğunu ortaya koymuştur. Sakai ve arkadaşları (2004) hızlı sertleşen çimentonda etringit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) oluşumu ve mikro yapısını incelemişlerdir. Buna göre, hızlı sertleşme bileşimleri olan kalsiyum flüoroalüminat ve amorf kalsiyum alüminat bileşenlerinin anhidritle reaksiyona girmeleri sonucunda etringit ürettiğini SEM görüntüleriyle göstermişlerdir.

Yan, Jian ve Beadoin 1995 yılında yüksek alüminalı çimento içerikli karışımlarda önhidratasyon ile oluşturulmuş çimentonun genleşmesini ve etringit oluşumunda kimyasal karışımın etkisini incelemişlerdir. Genleşen çimentoda, genleşmeye neden olan etringitin kontrol edilebileceğini belirlemişlerdir. Bu çalışmanın devamı olarak yüksek alüminalı çimento içerikli karışımlarda önhidratasyon ile oluşturulmuş çimentoya yeni ilavelerle oluşturdukları genleşen bileşenlerin genleşme karakteristiklerini çalışmışlardır. Çimentonun önhidratasyonuna sıcaklığın etkisini ve kurummasını incelemişlerdir. İlavelerle birlikte genleşen çimentonun hacim sabitliğini, hızlı prizlenme mekanizmasını tartışmışlardır. Yüksek sıcaklığın genleşmeyi azaltacağını ve genleşmenin gelişmesini yavaşlattığını ortaya koymuşlardır. Daha sonraki çalışmalarında ise, genleşen çimentolarda yüksek alüminalı çimento içeriğindeki genleşmesini ve etringit oluşumu sırasında farklı kalsiyum alüminat

hidratasyon ürünlerinin etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak  $CAH_{10}$  ve  $C_2AH_8$  hidratasyon ürünlerinin genleşme sağladığı, ancak  $C_3AH_6$  hidratasyon ürününün genleşmeyi geciktirdiğini belirtmişlerdir (Yan vd., 1995a; 1995b; 1996).

Cohen (1983) ve Lobo (1992), K tipi genleşen çimentolarda silika dumanının etkisini çalışmışlardır. Etringitin silika dumanı yüzeylerinde daha fazla teşekkül ettiğini ve hidratasyon reaksiyonunu hızlandırdığını öne sürmüşlerdir. Mevcut çalışma sonuçları ile paralellik sergilemektedir.

USP 6447597 sayılı patent (2002) genleşen tip kalsiyum alümina hidrat ürünlerini kapsamaktadır. Portland çimentosu, uçucu kül, K, S, M tipi çimentoların teknolojik uygulama alanları incelenmiş ve bu patentte K tipi genleşen çimentolarda hegzagonal düzlemde oluşan genleşmenin tamamen kontrolünün sağlanmasının mümkün olabileceği belirlenmiştir. Bu patentteki K tipi genleşen çimento kompozisyonu kalsiyum alümina hidrat (CAH), jipsit ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), kalsiyum oksit (CaO), hegzagonal  $CAH_{10}$  tanecikleri ve kübik  $C_3AH_6$  taneciklerini kapsamaktadır.

Li ve arkadaşları (1996) yüksek sodyum sülfat ( $Na_2SO_4$ ) içerikli çimento esaslı sistemlerde U-fazının ( $4CaO \cdot 0.9Al_2O_3 \cdot 1.1SO_3 \cdot 0.5Na_2O \cdot 16H_2O$ ) geliştiğini ve bu fazın genleşmeye neden olduğunu bulmuşlardır. Bir diğer çalışmada, çimentodaki alkali reaksiyonlar sonucunda U-fazının ( $4CaO \cdot 0.9Al_2O_3 \cdot 1.1SO_3 \cdot 0.5Na_2O \cdot 16H_2O$ ) sentezlenebileceğini keşfetmişlerdir (Li vd., 1997).

Colleparidi ve arkadaşları (1978), kalsiyum hidroksit ( $Ca(OH)_2$ ), jipsit ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) ve sodyum sülfat ( $Na_2SO_4$ ) ilavelerinin trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) hidratasyonuna etkisini incelemişler ve trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) hidratasyonuna kireç ve jipsit ilavesinin geciktirici etki yaptığını ortaya koymuşlardır. Mantanora ve Negro (1988), jipsit ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), kalsiyum hidroksit ( $Ca(OH)_2$ ) ve silis tozları bulunduran trikalsiyum alüminatlı ( $C_3A$ ) karışımlarla, ferrit fazları ( $C_6A_2F$ ,  $C_4AF$ ,  $C_6AF_2$ ) içeren karışımların genleşmesini kıyaslamışlardır. Buna göre genleşmeye neden olan monosülfatın, jipsit ile trikalsiyum alüminatın hidratasyonu sırasında daha hızlı oluştuğunu, ancak jipsit ile ferrit fazlarının hidratasyonu sırasında ise daha az ve yavaş teşekkül ettiğini saptamışlardır. Odler ve Colan-Subauste (1999), alüminalı pastalarda trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ) ve jipsit ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) ilavelerinin etringit ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) oluşturarak genleşmeye neden olduğunu

ifade etmişlerdir. Genleşmeyi oluşturan etringitin morfolojisi ve oranında büyük farklılıklar olduğunu ayrıca not etmişlerdir.

Locher ve arkadaşları (1980), portland çimentosu pastasına alümina ve sülfat oranının etkisini araştırmışlardır. Alümina katkılı portland çimentosuna sülfat ilavesinin hidrasyon reaksiyonunu geciktirdiğini, silikalı katkılılarda ise hidrasyon reaksiyonunu hızlandırıcı bir etkiye sahip olduklarını göstermişlerdir. Portland çimentosuna özel alçı ilavesinin optimum değerlerini belirlemişlerdir. Bu çalışmaya göre portland çimentosunda; düşük oranda trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) fazı ve alçı ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) bulunursa, trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) tanecikleri sülfat ( $SO_4^{2-}$ ) iyonları ile reaksiyona girerek etringit ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) kristalleri oluşturmaya başlamaktadır. 1-2 saat içinde çimento pastasının plastikliği azalmakta ve 2-3 saat içinde prizlenme tamamlanmaktadır. Yüksek oranda trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) fazı ve alçı ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) bulunursa, etringit hızlıca teşekkül etmekte, 10-45 dakika içinde çimento pastasının plastikliği azalmakta ve 1-2 saat içinde prizlenme tamamlanmaktadır. Yüksek oranda trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) fazı ve düşük oranda alçı ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) bulunursa, çabuk prizlenme nedeniyle kalsiyum alüminat hidratlar, hegzagonal düzlemde monosülfatlar oluşmakta, 9 dakikada çimento pastasının plastikliği azalmakta, 10-45 dakika içinde prizlenme tamamlanmaktadır. Sadece yüksek oranda trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) fazı ve çok çok düşük oranda alçı ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) bulunursa, ani prizlenme nedeniyle hegzagonal düzlemde kalsiyum alüminat hidratlar ( $C_4AH_{19}$ ,  $C_4ASH_{18}$ ) oluşmakta, 9 dakikada prizlenme tamamlanmaktadır. Düşük oranda trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) fazı ve yüksek oranda alçı ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) bulunursa, ani prizlenme nedeniyle alçıdan jipsit ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) oluşmakta, 9 dakikada prizlenme tamamlanmaktadır.

Evju ve Hansen (2001), portland çimentosu ve alüminalı çimentoya  $\beta$ -alçı ( $\beta-CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) ilave edilmesinin genleşmeye etkisi incelenmişlerdir. Oluşan hidrasyon reaksiyonları ile etringit ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ), monosülfat ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ) ve jipsit ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) oluşumu ile %0.7'ye ulaşan oranlarda lineer prizlenme genleşmesi değerleri saptamışlardır. Daha sonraki çalışmalarında çimentolarda anhidrit ( $CaSO_4$ ) ve  $\beta$ -alçı ( $\beta-CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) ilavelerinin etringit ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) oluşumuna etkisini araştırmışlardır. Anhidratlı yapılarda çimento prizlenmeden etringit gelişirken genleşme gözlememişler, sadece  $\beta$ -alçılı ( $\beta-CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) yapılarda genleşmeyi etkileyen hacimce %50 etringit oluşturduğunu gözlemlemişlerdir (2004). Kovler (1998), alçı-portland çimentosu-silika dumanlı harçların prizlenmesini ve sertleşmesini araştırmıştır. Alçı-portland çimentolu

yapıda thaumasit ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) ve etringit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) oluşturarak genleşmenin gerçekleştiği ispatlamışlardır.

Radwan ve Heikal (2005), kalsiyum hidroksit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), kuvars ( $\text{SiO}_2$ ),  $\beta$ -alçı ( $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) ve fosforik asit üretiminde oluşan jipsit içerikli karışımlarda trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) fazının hidrasyon karakteristiklerini çalışmışlardır. Kireçli bileşimlerde jipsit oranının artmasıyla hidrasyon ürünlerinde ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ , monosülfat ) artış gözlenmiştir. Jipsit içeren çimentolu sistemlerde prizlenmenin yavaşlatılmasına neden olan kalsiyum sülfat alüminat hidratları şekillenirken, kalsiyum hidroksit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) bulunan bünyelerde trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) ile reaksiyona girdiğini belirlemişlerdir. Trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) ile  $\beta$ -alçı hidrasyonu ile prizlenme yavaşlatıldığı gibi,  $\beta$ -alçı yerine jipsit kullanılarak aynı işlemin yapılabileceğini savunmuşlardır. Trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) bulunan sistemlerde hidrasyon sonucu oluşan monosülfat ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) etringit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) dönüşümünden daha kararlıdır.

Lagosz ve Malolepszy (2003), alçı bulunan sistemlerde ( $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ) trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) hidrasyonu çalışmışlardır.  $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  sistemlerde hızlı reaksiyonlar oluşarak hegzagonal düzlemde oluşan etringit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) kristalleri geliştirmişlerdir.  $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  sistemlerde trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) taneciklerine kalsiyum hidroksit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) kaplanması sonucu suda çözünmesi azaldığından zayıf etringit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) kristalleri oluştuğunu savunmuşlardır.  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  fazı ile monosülfat ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) fazlarının daha fazla geliştiğini belirtmişlerdir.

Tahaski ve arkadaşları (1988) silika taneleri boyutunun prizlenme genleşmesini etkilediğini savunmuşlardır. Craig (1980), alçı tane boyutunun çok az etkili olduğunu, ancak silika tane boyutunun çok etkili olduğunu belirtmiştir. Locher ve arkadaşları (1980) silika boyutunun azalmasının hidrasyonu hızlandırdığı ve daha fazla etringit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) oluşturarak genleşmeyi artırdığını öne sürmektedirler. Obrein ve Ryge (1978), silikatın ince taneleri prizlenme sırasında çözünmediklerinden hızlı hidrasyona neden olduğu ve alçı kristallerinin çözünmesiyle etringit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) oluşumunu hızlandırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca ince taneli silikalar yapıda sıkı paketlemeyi sağladığından düzgün yüzey elde edilmektedir. Munechika (1966), silika tane boyutunun termal genleşmeyi de

etkilediğini ve Watanabe (1968), büyük silika tane boyutunun termal genişmeyi artırdığını ortaya koymuştur.

Bu çalışmada, %20 trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) ve %80 kuvars ( $SiO_2$ ) içeren ana karışıma çeşitli sülfat kaynakları farklı oranlarda ilave edilerek hidrasyon sürecinde genişme karakteristikleri ile gelişen yapılar ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Trikalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) hidrasyonu düşük seviyelerde genişmenin oluşmasını sağlamaktadır. Temel karışıma %0.25 oranında kalsiyum sülfat ilavesi durumunda su ile doldurulmuş agrega taneleri arasındaki boşluklarda ve agrega yüzeylerinde etringit fazları oluşmakta ve prizlenme genişmesi değerinin aniden artmasına neden olmaktadır. Diğer bir deyimle %0.25 oranında alçı ilavesi genişmeyi başlatmak için yeterlidir. Kalsiyum sülfat oranındaki artışla birlikte taneler arası boşluklarda oluşan etringit oranı artmakta birbiriyle kesişen ve basınç üreten iğnesel, yaprağımsı, levha ve prizmatik formdaki hidrasyon ürünleri ile bu bölgeler tamamen doldurulmaktadır. Mevcut çalışmadaki bulgular Petry (1994), Hunter (1998), Mitchell ve Dematas (1992), Tohamas, Kettle ve Morton (1989), Perrin (1992), McCallister (1992), Wang (2002), Sherwood'un (1962) tespitleri ile örtüşmektedir.

Sülfat oranının belirli bir değeri geçmesi halinde (yaklaşık %5) etringit morfolojisinin tamamen değiştiği ve etringit oluşumunun engellendiği görülmektedir. %10 sülfat içeriğinde ise yapıda belirgin bir şekilde jipsit ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) kristallerinin oluştuğu ve buna bağlı olarak prizlenme genişmesi değerinin düştüğü görülmektedir. Kalsiyum sülfat ilavesindeki artışla birlikte çözünen kalsiyum sülfat doymuşluk sınırına (su içindeki) ulaşılmakta ve takiben jipsit kristalleri çökmeye başlamaktadır. Çözünme ve çökme reaksiyonu tüm sistemdeki sülfat iyonları bitene kadar devam etmektedir. Jipsit etringitten daha hızlı bir şekilde oluşarak genişme oranının düşük değerlerde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Düşük oranlardaki sülfat ilavelerinde etringit fazının boyut oranı (uzunluk, L/ kalınlık, D) yüksek, hacim oranı düşüktür. Artan sülfat içeriğiyle birlikte etringitin hacim oranı artmakta ancak buna karşılık L/D boyut oranı azalmaktadır. Sülfat oranının belirli bir değeri aşması halinde ise etringit oluşumu engellenmekte ve jipsit kristalleri oluşmaya başlamaktadır. Bu sonuçlardan prizlenme genişmesinde iki faktörün çok önemli olduğu anlaşılmaktadır. Bunlar; hidrate fazın (etringit) boyut oranı (L/D) ve % hacim oranıdır. L/D değerindeki ve % hacim oranındaki artış prizlenme genişmesini artırmaktadır. Sitrik asit ilaveleriyle birlikte kalsiyum sülfatın suda çözünmesi gecikmekte ve etringit kristal morfolojisi değişmektedir. Etringitin L/D oranı

azalmakta, düşük oranlarda yavaşlatıcı ilavelerinde düşük genleşme elde edilirken, ilave oranındaki artışla birlikte büzülme meydana gelmektedir.

### 7.3 Dereceli Hassas Kalıba Döküm Uygulamasında Boyutsal Hassasiyet

Dereceli hassas kalıba dökülerek üretilen parçalarda boyutsal hassasiyet son derece önemlidir. Çoğu metal ve alaşımların katılaşma sürecinde hacimsel büzülme sergiledikleri bilinmektedir. Bu nedenle uygulamada istenen boyutta parça üretimi için harcanabilen kalıp veya sabit kalıba dökümde model veya kalıp boşluğu boyutları, büzülme ve işleme payları dikkate alınarak büyütülmektedir. Hassas döküm kalıplarının toplam genleşmesi; termal genleşme ile prizlenme genleşmesini kapsamaktadır.

Lyon ve arkadaşları (1955), dişçilikte hassas kalıba döküm uygulamasında kullanılan alçı kalıpların prizlenme genleşmesi mekanizmasını incelemiştir. Alçı kalıp malzemesine ağırlıkça %60 inert madde (talk, grafit, silika jel gibi) ilave ederek suyun daha fazla tutulması sağlanarak %0.75-8.1 oranında prizlenme genleşmesi elde etmişlerdir. Ayrıca yavaşlatıcı ilavelerinde hidrasyon yavaşladığı için ve karışım uzun süre plastik halde kalmadığından kristal büyümesi nedeniyle %1.2-2.2 prizlenme genleşmesi elde edilebilirken, hızlandırıcı ilavelerinde hidrasyon hızlı olduğu için kristaller birbirine çabuk bağlanmış ve numune plastik davranışını kaybettiği için prizlenme genleşmesi de %0.6 değerine ulaşabilmiştir. Ancak kalıpların pişirilmesinde termal büzülme ve mukavemette düşme olduğu belirtilmiştir. Jorgensen ve Posner (1959), alçının prizlenmesini çalışmışlardır. Alçının farklı tuz çözeltisi ilaveleriyle kristal morfolojisi değişerek prizlenme genleşmesini azaltıcı etkisi olduğunu savunmuşlardır. Tuz ilavesi iğnesel formdaki jipsit kristallerinin prizmatik forma dönüşmesini sağlamış ve genleşme miktarını düşürmüştür.

Takahashi ve arkadaşları (1999), fosfat bağlı hassas döküm kalıplarında prizlenme genleşmesini incelemişler ve gözenek oranına bağlı olarak %2.26-2.73 arasındaki değerlerde prizlenme genleşmesi elde edilebileceğini belirlemişlerdir.

Kraft ve arkadaşları (2004), diş güçlendirme malzemelerinin temeli olan alüminalı çimentonun termal genleşme, kuruma büzülmesi ve erken yaşlanma deformasyonunu çalışarak ortam şartlarına göre boyutsal değişimini incelemişlerdir. 37°C sıcaklıkta nemli ve kuru ortamda boyutsal değişim olmadığını, 25°C sıcaklıkta %55 nem içeren ortamda %0.35-

0.40 büzülme belirlemişlerdir. Orr ve arkadaşları (2003), biyomalzeme çalışmalarında, çimentonun kemikteki büzülme gerilmelerine etkisini incelemişler ve genleşen karışım kullanılarak protezde gelişen çatlağın giderilmesi alışmışlarına açıklık getirmişlerdir. Kemik bünyesinde kullanılan çimentolu numunelerde %-7.27 ila %-1.95 arasında değerlerle boyutsal büzülme belirlemişlerdir.

USP 5718749 sayılı patentte (1994) dişçilikte kullanılan çeşitli  $\alpha$ -alçı bağlı hassas döküm kalıp tozları ele alınmakta ve  $\alpha$ -alçı bağlı hassas döküm kalıp tozunda 2  $\mu$ m altında kalan tane boyutunun prizlenme genleşmesine etkisi incelenmektedir. Ayrıca  $\alpha$ -alçı-kuvars,  $\alpha$ -alçı-kristobalit,  $\alpha$ -alçı-kuvars-kristobalit içerikli tozlarda sırasıyla prizlenme genleşmesi %0.73-0.85, %0.50, %0.85-0.90 ve termal genleşme %0.71-0.81, %1.44, %1.20-1.35 değerleri belirlenmiştir. Bu patente göre tozların taşınması ve paketlenmeden önceki toz çekme işlemi ile 2  $\mu$ m altında tane boyutu oranı azalmakta ve karışımların prizlenme genleşmesi düşmektedir. Alçı bağlı hassas döküm tozlarında tane boyutu dağılımının önemi ve etkisi ortaya çıkarılmıştır. Hassas döküm tozlarında d(0.1) değerinin 2  $\mu$ m olması gerektiği, 0.38 su/toz oranında ve altın, gümüş dökümünde kullanılacak alçı bağlı tozlarda parçaların tam istenen boyutta çıkması için prizlenme ve boyutsal termal genleşmesi toplamı %1.50 olmalıdır. Bu değerler sağlanmadığı takdirde parçalarda büzülme meydana gelmektedir.

Seramik, refrakter ve döküm kalıpları ısıtıldıkları zaman sıcaklığa bağlı olarak termal genleşme gösterirler. Metallerin çoğunluğu ise katılaşma sürecinde hacimsel büzülme sergilemektedirler. Bu nedenle istenen boyutta parça üretimi için harcanabilen kalıp veya sabit kalıba dökümde model veya kalıp boşluğu boyutları, büzülme ve işleme payları dikkate alınarak büyütülmektedir. Protez, takı, ayakkabı kalıbı ve doğrudan parçanın model olarak kullanıldığı durumlarda model payının (büzülme ve işleme payı) verilmesi mümkün olmamaktadır. şayet genleşmeyen veya büzülen bir kalıba döküm yapılırsa döküm parçası istenen boyutlardan daha küçük olacaktır ve fonksiyonunu yerine getirmemesi söz konusudur. Bzlmeyi karşılamak için termal genleşme tekniği ve prizlenme genleşmesi yöntemi kullanılmaktadır. Bu çalışmadaki asıl amaç hem vücut protezi (implant) dökümü hem de klasik kalıp dökümünde tam istenen boyutlarda parça dökümünü sağlayabilecek kalıp malzemesinin geliştirilmesidir.

Mevcut çalışmada,  $\beta$ -alçı, sodyum sülfat, potasyum sülfat ve sitrik asit +  $\beta$ -alçı katkılı tozlardan üretilen dereceli hassas döküm kalıplarının 7 günlük süreçte % prizlenme

genleşmesi değerleri sırasıyla %2.34, %1.56, %2.85 ve %0.09 olarak gerçekleşmiş, bu kalıpların 750°C sıcaklıktaki % termal genleşmesi değerleri ise sırası ile %1.27, %0.46, %0.35 ve %0.69 olarak belirlenmiştir. Dereceli hassas kalıplara dökülen Etial-140 alüminyum alaşımı parçalarda % boyutsal değişim değerleri sırasıyla %2.10, %0.77, %2.08 ve %-0.46 olarak tespit edilmiştir. Dört farklı tozdan yapılan kalıplar için teorik olarak hesaplanan % boyutsal değişim değerleri %2.31, %0.72, %1.90 ve %-0.52'dir. Benzer şekilde ticari alçı bağlı ve adi alçı bağlı tozlardan üretilen kalıplarda 2 saatlik prizlenme genleşmesi değerleri %0.80 ve %0.195'dir. Bu kalıpların 750°C'daki termal genleşme değerleri %0.70 ve %0.80'dir. Alçı bağlı kalıplar için teorik olarak hesaplanan % boyutsal değişim değerleri %0.25 ve %-0.305 iken ölçüm yoluyla belirlenen değerler %0.25 ve %-0.32'dir. Bu sonuçlara göre tüm kalıplar için, ölçümle belirlenen ve hesap yoluyla bulunan % boyutsal değişim değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Aradaki küçük farkların deneysel hatalardan ve çalışma şartlarının (ortamın % nem oranı ve sıcaklık) değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlayıcılı hassas döküm kalıp tozu bileşimine müdahale ederek dereceli hassas kalıba döküm yöntemi ile vücut protezleri (implant), altın ve gümüş takılar ve alüminyum esaslı malzemelerin dökümle istenen boyutta üretimlerinin mümkün olabileceği ortaya koyulmuştur. Çalışmanın yeni olması ve endüstriyel uygulamaya aktarılabilirlik açısından elde edilen sonuçların gayet başarılı ve ümit verici olduğu düşünülmektedir.

## 8.GENEL SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel çalışmalar ile elde edilen genel sonuçlar verilmiş ve ilerideki çalışmalar için öneride bulunulmuştur.

### 8.1 Genel Sonuçlar

1.  $\text{CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı 3:1 ve  $1350^\circ\text{C}$ 'de yapılan faz geliştirme işlemi ile yeterli kalitede klinker olan trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) tozu ve genişleyen tip dereceli hassas döküm kalıplarında kullanılabilen trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) esaslı inorganik bağlayıcı (çimento) üretilebilmektedir.
2. Trikalsiyum alüminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) ile kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) karışımına düşük oranlarda ( $<10\%$ ) alçı ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) ilavelerinde kalsiyum sülfat alüminat hidratların oluşumu sağlanırken, yüksek oranlarda alçı ilavelerinde jipsit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) oluşmaktadır. Jipsit oluşumu arttıkça düşük prizlenme genişmesi elde edilmektedir.
3. Sülfat kaynağı olarak  $0.25\%$   $\beta$ -alçı ( $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) ilavesi ile birlikte agrega yüzeylerinde ara boşluklara doğru iğnesel formda etringit oluşumu başlamakta ve hassas döküm kalıplarında yeterli genişleme oluşmaktadır.
4. Su/toz oranı arttıkça prizlenme genişmesi azalmış ve numunelerde çökme gözlenmiştir. Optimum su/toz oranı 0.35 olarak belirlenmiştir.
5. Sitrik asit (yavaşlatıcı) ilavesi sülfat çözümlerini azaltarak prizlenme genişmesini uzun süre engellemekte ve etringitin morfolojik yapısını bozmaktadır.
6. Prizlenme genişmesi topo-kimyasal reaksiyonlarla özellikle kuvars veya kuvars-kalsit agregalarının yüzeyine dik çok ince etringit kristallerin oluşumu ile sağlanmaktadır.
7. Sülfat kaynağı olarak alçı ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) yerine  $\text{K}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanılması halinde önemli oranlarda prizlenme genişmesi elde edilmektedir.
8. Sülfat kaynağı olarak  $\beta$ -alçı ( $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılan kalıp malzemesine ilave edilen katkılardan sadece  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oranı düşüldükçe ve  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , laponit XLS, SF oranları yükseldikçe genişleme mekanizmasında olumsuzluk yaratmakta prizlenme genişmesini düşürmektedir.
9. Sülfat kaynağı olarak  $\beta$ -alçı ( $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılan kalıp malzemesine ilave edilen fondu çimentosu, Secar 71 ve portland çimentosu oranları arttıkça prizleme genişmesine olumlu yönde bir etkide bulunmamaktadırlar.

10. Yeni geliştirilen genleşen tip inorganik bağlayıcılı dereceli hassas döküm kalıplarından trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) bağlı  $\beta$ - $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  ilaveli dereceli hassas döküm tozları ile Etial 140 alaşımının dökümünde katılaşma büzülmesi tamamen karşılanarak istenen boyut ve toleranslarda bu alaşımlardan parça dökülebilmektedir.
11. Yeni geliştirilen genleşen tip inorganik bağlayıcılı dereceli hassas döküm kalıp tozlarından hazırlanan kalıplarda pişirme ve döküm sürecinde büyük bir ağırlık kaybı ve termal çatlama oluşmamaktadır.
12. Yeni geliştirilen genleşen tip inorganik bağlayıcılı dereceli hassas döküm kalıplar döküm sonrasında su içinde (10 dakika bekletilerek) kolayca bozulabilmektedir. Parça kalıptan kolaylıkla çıkabilmektedir.
13. Kalıp hazırlama ve döküm işlemi için yeterli sürenin tanınması halinde ( $> 7$  gün) yeni geliştirilen kalıp tozları alüminyum parça dökümünde kullanılabilmekte, istenilen boyut hassasiyeti elde edilebilmekte ve döküm sonrası parçada çok yüksek yüzey kalitelerine ulaşılabilmektedir.

## 8.2 Öneri

İlk prizlenme süresinin azaltılması (kalıptan çıkarma) ve prizlenme genleşmesinin hızlandırılması için çalışmalara devam edilmelidir.

## KAYNAKLAR

ACI 201-2R-92 (1998), ACI Manual of Concrete Practice, vol. 1, American Concrete Institute, Detroit.

Altınbay, A. (2005), “Yüksek Sıcaklık Dereceli Hassas Döküm Kalıp Malzemeleri”, YTÜ, Yüksek Lisans Tezi.

Aras, N. (1996), Modern Kuyumculuk, Tübitak, İstanbul.

ASTM C 371-71(1974), Handbook, vol. 3-4, American Society for Testing and Materials.

Ballard, G. T., Leinfelder, K. F., Taylor, D. F.(1975), “Permeability and Porosity of Dental Casting Investments”, J. Prosthet Dent., vol. 34: p 170-178.

Barnes, P. (1983), “Structure and Performance of Cement”, Applied Science Publishers.

Barreto, M. T., Goldberg, A. J., Nitkin, D. A. (1980), “Mumford G. Effect of Investment on Casting High-Fusing Alloys”, J. Prosthet Dent., vol. 44: p 504-507.

Baessant, J.B., Vernet, C., and Defosse, C. (1989), “Growth of Ettringite in Diffusion Controlled Conditions Influence of Additives on The Crystal Morphology”, Proceeding of The 11<sup>th</sup> International Conference on Cement Microscopy, New Orleans, p 186-197.

Blackman, R. B. (2000), “Evaluation of The Dimensional Changes and Surface Roughness of Gold Crowns Cast with Rapidly Prepared Phosphate-Bonded Investment: A Pilot Study” , J. Prosthet Dent., vol. 83: p 187-193.

Bentur, A., Ish-Shalom, M. (1974), “Properties of Type K Expansive Cement of Pure Components: II. Proposed Mechanism of Ettringite Formation and Expansion in An Unrestrained Paste of The Pure Expansive Component, Cem. Concr. Res., vol. 4: is. 5: p 709-721.

Berglund, A., Hulterstrom, A.K., Gruffman, E., and Dijkey, J.W.V.V. (2005), "Dimentional Change of a Calcium Aluminate Cement for Posterior Restorations in Aqueous and Dry Media", *Dental Materials*, p 1-7.

Berliner, R. (1998), "The Structure of Ettringite", *The American Ceramic Society*, p 127-141.

Brown, P.W., and Bothe, J.V. (1993), "The Stability of Ettringite", *Adv. In Cem. Res.*, vol.18: p 47-63.

Budnikov, P.P., Kravchenco, I.V. (1968), *International Symposium of Chemistry of Cement* 5th, vol.4: p 319-330.

Canodlot, E. (1890), "Properties of Cement and Hydraulic Binders", *Bullentin de la Society DIN*, vol.5: p 682-716.

Campbell, J. (2004), *Casting Practice*, Elsevier Butterworth-Heinemann.

Charlotte, F., Taylor, F.W. (2001), "Ettringite in Hydration of Portland Cement Concrete and Its Occurrence in Mature Concretes", *ACI Materials Journal*, No 98-M38, vol.99: p 350-356.

Chengsheng, O., Antonio, N., and Chang, W.F. (1988), "Internal and Extarnal Sources of Sulfate Ions in Portland Cement Mortar: Two Types of Chemical Attack", *Cement and Concrete Research*, vol.18: p 699-709.

Clark, B.A., Brown, P.W. (1999), "The Formation of Calcium Sulfoaluminate Hydrate Compound Part I", *Cement and Concrete Research*, vol.29: p 1943-1948.

Clark, B.A., Brown, P.W. (2000), "The Formation of Calcium Sulfoaluminate Hydrate Compound Part II", *Cement and Concrete Research*, vol.30: p 233-240.

Craig, R.G., (1980), *Restorative Dental Materials*, St. Louis: CV Mosby, p 242-246.

Cody, R.D., Cody, A.M., Spry, P.G., and Lee, H. (2001), "Reduction of Concrete Deterioration by Ettringite Using Crystal Growth Inhibition Techniques", Iowa State University, Ames, DP..

Cohen, M.D. (1983), "Theories of Expansion in Sulfoaluminate-type Expansive Cements: schools of thought", *Cement and Concrete Research*, vol.13: p 809-818.

Collepari, M., Baldini, G., and Pauri, M. (1978), "Tricalcium Aluminate Hydration in The Presence of Lime, Gypsum or Sodium Sulfate", *Cement and Concrete Research*, vol.8: Is.5: p 571-580.

Collepari, M., Borsoi, A., Collepari, S., Olagot, J.J.O., Troli, R. (2005), "Effect of Shrinkage Reducing Admixture in Shrinkage Compensating Concrete Under Non-wet Curing Conditions", *Cement and Concrete Composites*, vol.27: p 704-708.

Cordon, W.A. (1962), "Resistance of Soil Cement Exposed to Sulfates", Highway Research Board Bulletin 309, Washington, DC..

Corstanje, W.A. (1973), "Hydration Reaction in Pastes  $C_3S+C_3A+CaSO_4.2H_2O$  at  $25^{\circ}C$ ", *Cement and Concrete Research*, vol.13: p 791-806.

Çalikkocaoğlu, S. (2000), *Dişhekimliğinde Maddeler Bilgisi (Metal Olmayan Maddeler)*, Mor Ajans, İstanbul, No. 3, Böl. 2, s 47-61.

Çavuşoğlu, E.N. (1992), *Döküm Teknolojisi I*, İTÜ, İstanbul.

Çiğdem, M. (1996), *İmal Usulleri*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.

Deng, M., and Tang, M. (1994), "Formation and Expansion of Ettringite Crystals", *Cement and Concrete Research*, vol.24: p 119-126.

Dikeou, J.T. (1970), "Fly Ash Increases Resistance of Concrete to Sulfate Attack", Tech. Pub. Res. Report 23.

DPT (1996), Çimento Ham Maddeleri ve Yapı Malzemeleri, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, Cilt- 1 ve Cilt- 2.

DPT (2001), Madencilik ( Endüstriyel Ham Maddeler: Toprak Sanayii ham maddeleri ), Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, Cilt- 4.

Dunlap, W.A. (1975), United States Air Force Soil Stabilization Index System: A Validation, Rep. No. AFWL-TR-73-150, Air Force Weapons Laboratory, Kirtland Air Force Base, Mexico.

Earnshaw, R. (1975), “The Effects of Additives on The Thermal Behaviour of Gypsum-Bonded Casting Investments: Part I.”, Dent., vol. 20: p 27-31.

El-Didamong, H., Mostafa, N., and Mostafa, M.Z. (1976), “Studies on Expansive Cement 1-Volume Changes”, Cement and Concrete Research, vol:6: Is: 5: p 707-710.

Erdem, E., Günay, M.E. ve Donat, R. (2003), “Hydration and Mechanical Properties of Portland Cement Containing Eloxal Waste From Aluminium Industry”, Journal of Materials Processing Technology, vol.136: p 35-38.

Eriç, M. (1994), Yapı Fiziği ve Malzemesi, Literatür yayıncılık, İstanbul, s 214-222.

Erdoğan, T.Y. (1995), Beton Oluşturan Malzemeler, ODTÜ, Ankara.

Evju, C., Hansen, S. (2001), “Expansive Properties of Ettringite in A Mixture of Calcium Aluminate Cement, Portland Cement and  $\beta$ -calcium Sulfate Hemihydrate”, Cement and Concrete Research, vol.31: p 257-261.

Evju, C., Hansen, S. (2004), “The Kinetics of Ettringite Formation and Dilatation in a Blended Cement with  $\beta$ -hemihydrate and Anhydrite as Calcium Sulfate”, Cement and Concrete Research.

Ferris, G.A. (1991), "Improved Characteristics in Sulfate Soil Treated with Barium Compounds Before Lime Stabilization", Transportation Research 1295, TRB, National Research Council, Washington, DC.

Fidaner, S., Çelik, S., Doğmuş, H., Süzen, C., ve Duran, A.D. (1981), Genel Dökümcülük Bilgisi, İstanbul.

Frearson, J.P.H. (1989), "Sulfate Resistance of Combinations of Portland Cement and Ground Granulated Blast Furnace Slag", Proceedings of The 2<sup>nd</sup> International Congress on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and natural Pozzalans in Concrete, American Concrete Institute Special Publication, 91, vol. 2: p 1495-1524.

Fu, Y. (1996), "Microcracking as a Precursor to Delayed Ettringite Formation in Cement Systems", Cement and Concrete Research, vol.10: p 1493-1498.

Gabrisova, A., Havlika, J. (1991), "Stability of Calcium Sulfoaluminat Hydrates in Water Solution with Various pH Values", Cement and Concrete Research, vol.21: p 1023-1027.

Ghorab, H.Y., Kishar, A.E. (1985), "Studies on The Stability of The Calcium Sulfoaluminat Hydrates Part I: Effect of Temperature on The Stability of Ettringite in Pure Water", Cement and Concrete Research, vol.15: p 93-96.

Ghorab, H.Y. (1986), "The Stability of The Calcium Sulfoaluminat Hydrates in Aqueous Solutions", International Congress on The Chemistry of Cement 8th, vol.5: p 104-109.

Glasser, F.P., Marinho, M.B. (1984), "Early Stages of The Hydration of Tricalcium Aluminate and Its sodium Containing Solid Solutions", Br. Crem. Proc., vol.35: p 221-236.

Glasser, F.P., Damidot, D., Moranville, M. (1995), "Phase Development in Cement in Relation to The Secondary Ettringite Problem", Adv. in Crem. Res., vol.26: p 57-68.

Greener, E.H., Harcourt, J.K. and Lutenschlager, E.P. (1978), Materials Science in Dentistry, The Williams and Wilkins Co. Batimore, p 76-77.

Güler, K.A. (2004), “Dökülebilir Kalıplarda Segregasyon”, YTÜ, Yüksek Lisans Tezi.

Herzog, A. (1963), “Reaction Accompanying Stabilization of Clay with Cement”, Highway Research Board Bulletin, 283: p 146-171.

Horiuchi, H., Iiyama, K., Mamada, K. (1994), “Dental Gypsum Bonded Investment Composition”, United States Patent 5718749.

Hunter, D. (1988), “Lime-Induced Heave in Sulfate-Bearing Clay Soils”, Journal of Geotechnical Engineering, No. 2, vol. 114: p 150-167.

Hutton, J. E., Marshall, G.W. (1993), “Expansion of Phosphate-Bonded Investments: Part I-Setting Expansion”, J. Prosthet Dent., vol. 70: p 121-5.

Ish-Shalom, M., Bentur, A. (1974), “Properties of Type K Expansive Cement of Pure Components: I. Hydration of Unrestrained Paste of The Pure Expansive Components”, Cem. Concr. Res., vol.4: ıs. 4, p 519-532.

Johnson, A., Van, N.R., Hatton, P.V., Walsh, J.M. (2003), “The Effect of Investment Material and Ceramming Regime on The Surface Roughness of Two Castable Glass-Ceramic Materials”, Dental Materials, vol. 19: p 218-225.

Jorgensen, K.D., and Posner, A.S., (1959), “Study of The Setting of Paster”, J. Dent. Res., p 491-499.

Kalousek, G.L., and Benton, E.J. (1970), Journal of American Concrete Institute, No. 67, p 187-192.

Kibici, Y. (2002), Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri, Afyon.

Kingery, W.D., Bowen, H.K., and Uhlmann, D.R. (1976), “Introduction to Ceramics”, John Wiley and Sons, p-381, USA.

Kontstantoulakis, E., Nakajima, H., Woody, D.R. (1998), "Miller A. W. Marginal Fit and Surface Roughness of Crown Made with Accelerated Casting Technique", J. Prosthet Dent., vol. 80: p 337-45.

Kota, P.B.V.P. (1996), "Sulfate-bearing Soils: Problems with Calcium-based Stabilizer", Transportation Research Record 1546, p 62-69.

Kovler, K., (1998), "Setting and Hardening of Gypsum-Portland Cement-Silica Fume Blends, Part I: Temperature and Setting Expansion", Cement and Concrete Research, vol.28: Is.3: p 423-427.

Kraft, L., Engqvist, H., and Hermansson, L. (2004), "Early-age Deformation, Drying Shrinkage and Thermal Dilation in a New Type of Dental Restorative Material Based on Calcium Aluminate Cement", Cement and Concrete Research, vol.34: p 439-446.

Kuzel, H.J., Pöllmann, H., (1991), "Hydration of  $C_3A$  in The Presence of  $Ca(OH)_2$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  and  $CaCO_3$ ", Cement and Concrete Research, vol.21: Is. 5: p 885-895.

Lacy, A.M., Fukui, H., Jendresen, M.D. (1983), "Three Factors Affecting Investment Setting Expansion and Casting Size", J. Prosthet Dent., vol. 49: p 52-58.

Lafuma, H. (1952), "Expansive Cements", International Symposium on The Chemistry of Cement, p 581-592.

Lagosz, A., Malolepszy, J. (2003), "Tricalcium Aluminate Hydration in The Presence of Calcium Sulfite Hemihydrate", Cement and Concrete Research, vol.33: p 333-339.

Lambe, T.M. (1960), "Improvement of Soil Stabilization with Alkali Metal Compounds", Highway Research Board Bulletin, 241: p 67-108.

Lea, M.F., K.T., C.B., C.B.E., D.S.C., F.R.I.C., (1971), The Chemistry of Cement and Concrete, Chemical Publishing Co., New York.

Lea, M.F. (1998), Chemistry of Cement and Concrete (4<sup>th</sup> Edition), Arnold Press, London.

Li, G., Beskop, P.L., Moranville, M. (1996), "The U-phase Formation in Cement-based Systems Containning High Amounts of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ", Cement and Concrete Research, vol.26: p 27-33.

Li, G., Beskop, P.L., and Moranville, M. (1997), "Synthesis of The U-phase ( $4\text{CaO}.0.9\text{Al}_2\text{O}_3.1.1\text{SO}_3.0.5\text{Na}_2\text{O}.16\text{H}_2\text{O}$ )", Cement and Concrete Research, vol.27: p 7-13.

Lobo, C. (1992), "Hydration of Type K Expansive Cement Phase and Effect of Silica Fume", Cement and Concrete Research, vol.22: p 961-969.

Locher, F.W. (1966), "The Problem of The Sulfate Resistance of Slag Cements", Zement-Kalk-Gips, vol.55: p 395-401.

Locher, F.W., Richartz, W., Sprung, S., (1980), "Influence of The Aluminate/Sulfate Ratio in The Solution Phase on The Setting Charecteristics of Portland Cement Pastes", Zement-Kalk Gips, vol.6: p 271-277.

Ludwing, U. (1993), "Quantitative Determination of Ettringite in Cement Pastes", Zement-kalk-Gips, vol.46: p 153-156.

Luk, W.K., Darwell, B.W. (2003), "Effect of Burnout Temperature on Strength of Gypsum-Bonded Investments", Dental Materials, vol. 19: p 552-557.

Luke, K. (1995), "New Techniques for Monitoring Cement Hydration Under Simulated Well Conditions", Proceedings on Oilfield Chemistry, San Antonia, p 137-144.

Lyon, H.W., Dickson, G., and Schoonover, I.C., (1955), "The Mechanism of hygroscopic Expansion in Dental Casting Investment", J. Dent. Res., p 44-50.

Mackenzie, K.J.D., Banerjee, R.K., (1978), Trans. J. Br. Ceram. Soc., vol. 77: p 88-92.

Mantanora, L., Negro, A., (1988), "Expansion Dela Phase Ferrite en Presence de Gypse et Chaux: Comparaison Avec l'aluminate Tricalcique", Cement and Concrete Research, vol.18: is.5: p 812-818.

Mccallister, L.D., Tidwell, L. (1997), "Double Lime Treatment to Minimize Sulfate Lime Induced Heave in Expansive Clays", Waterways Experiment Station, U.S. Army Engineers.

Mehta, P.K., and Klein, A. (1966), "Investigation on The Hydration Products in The System  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ ", Hwy-Res. Board Spec. Rep., No. 90, National Research Council, DC., p 328-352.

Mehta, P.K. (1973), "Mechanism of Expansion Associated with Ettringite Formation", Cement and Concrete Research, vol.3: p 1-2.

Mehta, P.K. (1973), "Effect of Lime on Hydration of Pastes Containing Gypsum and Calcium Aluminate or Calcium Sulfoaluminate", Journal of America Ceramic Society, vol.56: p 315-319.

Mehta, P.K. (1974), "Expansive Cements", International Congress on The Chemistry of Cement, vol.3: p 45.

Mehta, P.K., Wang, S. (1982), "Further Evidence for Expansion of Ettringite by Water Absorption", Cement and Concrete Research, vol.12: p 121-127.

Michael, R.H., and Hartman, R.D. (2005), "Investigation of The Crystalline Structure of Ettringite with in Situ Measurement of Its Evolution During Formation and Thermal Decomposition", The University of Michigan, D.P..

Mikhailov, V.V. (1960), "Stressing Cement and The Mechanism of Self –stressing Concrete Regulation", International Symposium on The Chemistry of Cement 4th, vol.2: p 927-954.

Mitchell, J.K. (1989), Practical Problems from Surprising Soil Behavior", Journal of Geotechnical Engineering, No. 3, vol. 112: p 259-289.

Mitchell, J.K., and Dermatas, D. (1992), "Clay Soil Heave Caused by Lime-sulfate Reactions", ASTM, p 41-64.

Mohamed, B.M., Sharp, J.H., (1997), J. Mater. Chem., vol.7: p 1595-1599.

Mohamed, B.M., Sharp, J.H., (2001), Proceedings of The 2nd International conference on Calcium Aluminate Cements, Edingburg, p 65-76.

Mohamed, B.M., Sharp, J.H. (2002), “Tri Calcium Aluminate ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) of Formation of Mechanism and Kinetics”, *Thermochimica Acta*, vol. 388: p 105-114.

Moore, A.E. (1970), “Crystal Structure of Ettringite”, *Acta Crystallographica*, vol.26: p 386-393.

Munehika, H., (1966), “Studies on The New Composition of Investment Material for Dental Precision Casting with Reference to High Thermal Expansion Materials as Binder with The Phosphate”, *J. Jpn. Res. Soc. Dent. Mat. and Appl.*, vol. 15: p 1-14.

Nagataki, S., and Gomi, H. (1998), “Expansive Admixtures (mainly ettringite)”, *Cement and Concrete Composites*, vol.20: p 163-170.

Nayır, E. (1999), *Dişhekimliğinde Maddeler Bilgisi*, 7. Baskı, İ. Ü Basımevi, İstanbul, s 35-39.

Neville, A.M. (1981), *Properties of Concrete*, Pitmen Books, London.

Obrien, W.J., and Ryge, G., (1978), *An Outline of Dental Materials and Their Selection*, Philadelphia: W.B. Saunders, p 263-269.

Obrein, W.J. (1986), *Dental Materials Properties and their Selection*, W.B. Saunders Co., p 51-57: 269-270.

Obrein, W.J. (1997), “Dental Materials and their Selection 2nd ed.”, Quintessence Publishing co., p 51-57: 237-247.

Oda, Y., Kudoh, Y., Kawada, E., Yoshinari, M., Hasegawa, K. (1996), “Surface Reaction Between Titanium Castings and Investments”, *Bull. Tokyo Dent.*, vol. 37: p 129-36.

Odler, I., and Maula, A. (1984), "Possibilities of Quantitative Determination of The Aft-(Ettringite) and AFm-(Monosulphate) Phases in Hydrated Cement Pastes", Cement and concrete Research, No. 1, vol 14:p 133-141.

Odler, I., Jawed, I. (1991), "Expansive Reactions in Concrete", American Ceramic Society, p 221-247.

Odler, I., Yan, P., (1994), "Investigation of Ettringite Cements", Advances in Cement Research, vol.6: is. 24: p 165-171.

Odler, I., Colan-Subauste, J., (1999), "Investigation on Cement Expansion Associated with Ettringite Formation", Cement and Concrete Research, vol.29: p 731-735.

Ogawa, K., and Roy, D.M. (1982), " $C_4A_3S$  Hydration, Ettringite Formation, and Its Expansion Mechanism", Cement and Concrete Research, vol.12: p 101-109.

Okushima, M. (1968), International Symposium of Chemistry of Cement 5th, vol.4: p 419-438.

Ong, S., and Diamond, S. (1993), Unexpected Effects of Alkali Hydroxide Added to Cement Mix Water, Cement-Based Materials: Present, Future and Environmental Aspects, Ceramic Transactions, vol. 37, p 37-48.

Orr, J.F., Dunne, N.J., and Quinn, J.C. (2003), "Shrinkage Stresses in Bone Cement", Biomaterials, vol.24: p 2933-2940.

Özyeğin, S. (1985), "Jips Mineralinden Elde Edilen Alfa Hemihidrat Alçıların Kristal Etki Eden Faktörler Üzerine Araştırmalar", İstanbul Üniversitesi, Doktora tezi.

Perrin, L. (1992), "Expansion of Lime-treated Clays Containing Sulfates", Int. Conf. On Expansive Soils 7th, vol.1: p 409-414.

Petry, T.M. (1994), "Studies of Factors Causing and Influencing Heave of Lime Treated Clay Soils", Contract Rep., Waterways Experiment Station, Miss.

Pierce, J.S. (1982), "Use of Fly Ash in Combating Sulfate Attack in Concrete", International Symposium on Fly Ash Utilization 6th, p 208-281.

Radwan, M.M., Heikal, M. (2005), "Hydration Characteristics of Tricalcium Aluminate Phase in Mixes Containing  $\beta$ -hemihydrate and phosphogypsum", Cement and Concrete Research, vol.35: 1601-1608.

Reed, J.S. (1995), Principles of Ceramics Processing, New York.

Regourd, M. (1980), "Physical-Chemical Studies of Cement Pastes, Mortars, and Concretes Exposed to Sea Water", ACI Spec. Pub., SP-65, p 65-82.

Repenko, K.I., (1963), Sb. Nauchn. Tr. Ukr. Nauchn. Issled Inst. Ogneuporov, vol.7: p 318-329.

Richards, C.W., and Helmuth, R.A. (1977), TR 191 (Jan.) Dept. of Civil Engineering, Standford University, California.

Rollings, R.S. (1999), "Sulfate Attack on Cement-stabilized Sand", Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, p 364-372.

Sakai, E., Nikaido, Y., Itoh, T., Daimon, M., (2004), "Ettringite Formation and Microstructure of Rapid Hardening Cement", Cement and Concrete Research.

Sanıgök, Ü. (1997), Anorganik Endüstriyel Kimya, İstanbul, s 481-520.

Sarıdikmen, H. ve Kuşkonmaz, N. (2000), "Seramik Kalıp Yapımının İncelenmesi", Metal Dünyası.

Satapaty, L.N. (1997), "Effect of Water Soluble Binders on The Gren Properties of Alumina Ceramics", Interceram, vol.49: p-448.

Scherer, G.W. (1999), "Crystallization in Pores", Cement and Concrete Research, vol.29: p 1347-1358.

Shanefield, D.J. (1996), "Organic Additives and Ceramic Processing", Kluwer Academic Publication, USA.

Sherwood, P.T. (1962), "Effect of Sulfates on Cement and Lime-stabilized soils", Highway Resarch Board Bulletin, 353: p 98-107.

Shillingburg, H.T., Hobo, S., Whitsett, L.D., Jacob, R., Brackett, S.E. (1999), Fundamentals of Fixed Prosthodontics, 3<sup>rd</sup> Edition, Quintessence Publishing Co. Inc., Chapter 21, p 365-383.

Singh, V.K., Ali, M.M., Mandal, U.K. (1990), J. Am. Ceram. Soc., vol. 73: p 872-876.

Soo, S., Palmer, R., Curtis, R.V. (2001), "Measurement of The Setting and Thermal Expansion of Dental Investments Used for The Superplastic Forming of Dental Implant Superstructures", Dental Materials, vol. 17: p 247-252.

Strubble, L.J., and Brown, P.W. (1984), An Evaluation of Ettringite and Related Compounds for Use in Solar Energy Storage: National Bureau of Standards, Progress Report, NBSIR 84-2942, 42p, Cement Chemistry, Academic Press limited, p 475, New York.

Sxhwiete, H. (1966), Series Report No.90, Highway Research Board, Wash., DC, p 353-367.

Swamy, N.R. (1986), Cement Replacement Materials, Surrey University Pres, Glasgow.

Şensöz, B.Ö. ve Yalçın, S. (2000), Çimento ve Beton, İzmir, s 1-54.

Takahashi, J., Okazaki, M., Kimura, H., Haeuchi, Y., and Kubo, F. (1988), "Effect of The Porosity of The Filler Aggregates on The Setting Expansion of Investment Material", J. Dent. Res., vol. 67: Is. 10: p 1278-1283.

Takahashi, J., Okazaki, M., Taira, M., and Kubo, F., (1999), "Nonuniform Vertical and Horizontal Setting Expansion of a Phosphate-Bonded Investment", J. Prosthet Dent., vol.4: is. 81: p 386-91.

Tang, X., Donato, A.T., Whitman, D.W., and Fu, Z. (1996), "Acrylic Binders with Gradual Burnout", Annual Meeting of The Am. Ceram. Soc..

Taylor, H.F.W. (1974), "Crystal Chemistry of Portland Cement Hydration Products", The Sixth International Congress on The Chemistry of Cement, vol.2: p 46.

Taylor, H.F.W. (1984), *Materiux et Construction*, 17(102):p 457.

Taylor, H.F.W. (1987), *Materials Resarch Society of Symposium Proceeding* 85: p47.

Taylor, H.F.W. (1990), *Cement Cemistry*, Academic Pres. Limited, New York.

Taylor, H.F.W. (1997), *Cement Chemistry*, p 459.

Thomas, M.D.A., Kettle, J.R., and Morton, A.J. (1989), "Expansion of Cement-Stabilized Minestone Due to The Oxidation of Pyrite", *Transportation Research Record*, No. 1219, p 113-120.

TSE TS3322 (1979), *Çimento Harcı ve Beton Numunelerinde Boy Değişimi Tayini*, (Türk Standartları Enstitüsü), Ankara.

Uzman, İ. (1990), *Döküm Teknolojisi*, KOÜ, İzmit.

Wang, L., Glasser, P.F. (1986), "Hydration of Calcium Sulphoaluminate Cement", *Advances in Cement Research*, vol.31: p 127-134.

Wang, L. (2002), "Cementitious Stabilization of Soils in The Presence of Sulfate", *Wuhan University of Technology*, D.P..

Watanabe, M., (1968), "Study on Phosplate Bonded Investments: Part I. The Relationship Between Silica Particle Size and Thermal Expansion", *J. Jpn. Res. Soc. Dent. Mat. and Appl.*, vol. 18: p 12-15.

Wecke, F. (1947), *Cement*, s78-80.

Wellington, L., Repette, N., Mailvaganam, P. (2002), “Hydrated Calcium Aluminate Based Expansive Admixture”, United States Patent 6447597.

Wu, X.K., Arnold, D.I, Kaufell, W.L., and Dona, W. (1996), “Comperison Study of Polivinil Alcohol, Polyethylene Glycol and Polyacrylic Binders for Dry Pressing Ceramics”, Annual Meeting of The Am. Ceram. Soc..

Yalçın, H. ve Gürü, M. (2002), Malzeme Bilgisi, Ankara.

Yaman, C. (1996), “Fosfat Bağlı Alümina Refrakterler”, Metal Dünyası, MMO, sayı 44,s 62-68.

Yaman, C. (1997), “Refrakter Malzemeler İçin Kimyasal Bağlayıcılar”, Metal dünyası, MMO, sayı 59, s 38-39.

Yaman, B. (2002), “Demir Dışı alaşımların Dereceli Hassas Dökümde Kullanılan Kalıp Malzemeleri”, Y.T.Ü., Yüksek lisans tezi.

Yan, F., Jian, D., and Beadoin, J.J. (1995), “Expansion Characteristics of a Compounded-expansive Additive and Pre-hydrated High Alumina Cement Based Expansive Additive”, Cement and Concrete Research, vol.25: p 1295-1304.

Yan, F., Ping, G., Ping, X., and Beadoin, J.J. (1995), “Effect of Chemical Admixtures on The Expansion of Shrinkage-compansating Cement Containing a Pre-hydrated High Alumina Cement-based Expansive Additive”, Cement and Concrete Research, vol.25: p 29-38.

Yan, F., Jian, D., and Beadoin, J.J. (1996), “Effect of Different Calcium Aluminate Hydrates on Ettringite Formation and Expansion of High Alumina Cement-based Expansive Cement Pastes”, Cement and Concrete Research, vol.26: p 417-426.

Yeprem, A. (1988), “Portland Çimentosunun Sülfatlı Sulara Karşı Kimyasal Dayanıklılığının Artırılması”, İTÜ, Yüksek lisans tezi.

Yeşil, Z. (1994), “Üç Fosfat Bağlı Revetmanın İki Farklı Metal Alaşımının Dökülebilirliği Üzerine Etkisinin İncelenmesi”, Atatürk Üni. Diş Hek. Fak. Derg., Cilt 4, Sayı:2: s 64-69.

Yılmaz, Ö. (2004), “Ni-Cr ve Co-Cr Esaslı Dental Alaşımlar ve Hassas Dökümü”, YTÜ, Yüksek lisans Tezi.

Young, J.F., Tong, H.S. (1977), “Composition of Solution in Contact with Hydrating Dicalcium Silicate”, Journal of America Ceramic Society, vol.60: p 321-323.

Young, J.F., (1998), “Cemend-Based Materials”, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol.3: p 505-509.

Zalensas, D.L. (1997), “Aluminum Casting Technology”, American Foundrymen’s Society, vol.12: p 251-261.

## ÖZGEÇMİŞ

**Doğum tarihi:** 05.05.1975

**Doğum yeri:** Konya–Beyşehir

### Öğrenim Durumu:

|               |           |                                                                                                                     |
|---------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| İlkokul       | 1981-1986 | Cumhuriyet İlkokulu                                                                                                 |
| Ortaokul      | 1986-1989 | Alaaddin Ortaokulu                                                                                                  |
| Lise          | 1989-1992 | Beyşehir Lisesi                                                                                                     |
| Lisans        | 1992-1996 | Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi<br>Makina Mühendisliği Bölümü                                            |
| Yüksek Lisans | 1996-2000 | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü FBE<br>Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD,<br>Seramik Proses Programı              |
| Doktora       | 2002-.... | Yıldız Teknik Üniversitesi FBE<br>Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ABD,<br>Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı |

### Stajlar:

|                            |      |                                           |
|----------------------------|------|-------------------------------------------|
| Atölye stajı               | 1993 | ETİBANK Alüminyum Fab. (Seydişehir/Konya) |
| Fabrika organizasyon stajı | 1994 | ETİBANK Alüminyum Fab. (Seydişehir/Konya) |

### Çalıştığı Kurum:

|           |                                                                                                  |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1996-.... | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü<br>Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü<br>Araştırma Görevlisi |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|