

Kalsiyum oksiklorür: Oluşumu, hasar mekanizması ve önlemler*



Calcium Oxychloride: Formation, Deterioration Mechanisms, and Mitigation Strategies

Deterioration of concrete pavements and structures in cold climates has long been regarded solely as a physical phenomenon caused by freeze-thaw cycles. However, recent research has demonstrated that the underlying mechanisms are considerably more complex.

However, recent research has demonstrated that the underlying mechanisms are considerably more complex.

olarak donma olmadan da gerçekleşebilmektedir. Şekil 1'de klasik donma-çözülme ve CAOXY mekanizmaları karşılaştırılmaktadır.

1. GİRİŞ VE KAPSAM

Soğuk iklimlerde beton kaplama ve yapılarıdaki bozulma, on yıllar boyunca yalnızca donma-çözülme döngülerine bağlı fiziksel bir problem olarak değerlendirilmiştir ancak son yıllardaki araştırmalar, bu tablonun çok daha karmaşık olduğunu ortaya koymuştur [1,2]. Özellikle yol ve köprü kaplamaları ile derz bölgelerinde gözlemlenen yerel ve ani hasarlar, **kalsiyum oksiklorür (CAOXY)** oluşumu olarak tanımlanan yeni bir bozunma mekanizmasını işaret etmektedir. CAOXY oluşumu klasik donma-çözülme hasarından farklı

Kriter	Klasik Donma-Çözülme Geleneksel mekanizma	CAOXY Oluşumu Yeni tanımlanan mekanizma
Tetikleyici etken	Su + düşük sıcaklık (donma gerekli)	$CaCl_2/MgCl_2$ + nem (donma gerekmez!)
Sıcaklık koşulu	0°C altı (donma)	0 ile +45°C pozitif sıcaklıkta da oluşur (özellikle derz bölgesi)
Hasar tipi ve yeri	Yüzey pullanması Yaygın, yüzey geneli	Dökülme + kopma Derz bölgesinde lokalize!
Önleme yöntemi	Hava sürüklemeye Düşük su/bağlayıcı	Mineral katkı kullanımı (puzolanik) + Hava sürüklemeye + Yüzey koruyucu
Test yöntemi	ASTM C666 Donma-çözülme döngüleri	AASHTO T 365 (LT-DSC) TGA - Hacimsel Özdengeç
Standartta durumu	TS 13515 / ACI 318 Kapsamlı biçimde yer alır	TS 13515'te YOK Kritik bir boşluk! XD sınıfında eklenmeli

İki mekanizma birlikte çalışır — her ikisi için de önlem alınmalıdır
Hava sürüklemeye + Mineral katkı kullanımı — her iki mekanizmaya karşı koruma sağlar

Şekil 1. Klasik donma-çözülme ve CAOXY mekanizmalarının karşılaştırılması [2,3]

Bu bültende, CAOXY'nin oluşum kimyasından hasar mekanizmalarına, test yöntemlerinden saha uygulamalarına kadar geniş bir perspektif sunmakta ve aşağıdaki başlıkları kapsamaktadır:

- Buz çözücü tuzların beton ile kimyasal etkileşimleri
- Kalsiyum oksiklorür oluşum kimyası ve faz diyagramları
- Hasar mekanizmaları
- Test yöntemleri
- Önleme stratejileri
- Karışım tasarımı önerileri ve eşik değerler

2. BUZ ÇÖZÜCÜ TUZLAR VE BETON

2.1. Buz Çözücü ve Buzlanma Önleyici Tuzlar

Soğuk bölgelerde kaplama yüzeylerinde donma koşullarını ortadan kaldırmak veya önlemek amacıyla buz çözücü ve buzlanma önleyici tuzlar yaygın biçimde kullanılmaktadır [2,4]. Erişilebilirlik ve maliyet avantajları nedeniyle en yaygın

(*) Türkiye Hazır Beton Birliği, 2026

tercih edilen tuzlar klorür bazlı olanlardır. Bunlar arasında sodyum klorür (NaCl), kalsiyum klorür (CaCl_2), magnezyum klorür (MgCl_2) ve bunların karışımları yer almaktadır [5]. Tablo 1'de farklı tuz türlerinin özellikleri belirtilmektedir.

Tablo 1. Yaygın buz çözücü tuzların beton üzerindeki etkileri

Tuz	CAOXY Riski	Donatı Korozyonu	Donma Noktası Etkisi	Not
NaCl	Düşük	Yüksek	İyi	En yaygın kullanılan tuz
CaCl_2	Yüksek	Yüksek	Çok iyi	CAOXY oluşumunda kritik rol
MgCl_2	Yüksek	Orta-Yüksek	Çok iyi	CAOXY ve Mg kaynaklı bozunma riski
Karışım Tuzlar	Orta-Yüksek	Değişken	İyi	Performans, karışıma bağlıdır.

2.2. Beton Kaplamalarda Derz Hasarları

In particular, localized and rapid deterioration observed in pavements, bridge decks, and joint regions has been attributed to a newly identified deterioration mechanism known as calcium oxychloride (CAOXY) formation.

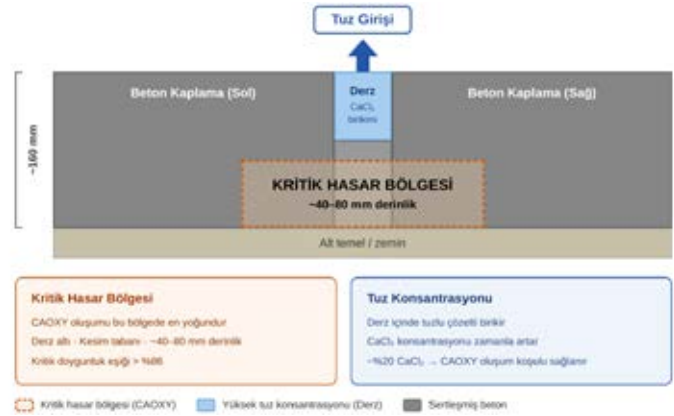
Soğuk bölgelerde beton kaplamaların bozulmasına neden olan üç temel mekanizma; 1) donma-çözülme, 1) donatı korozyonu ve 3) pullanmadır [2,6]. Bununla birlikte, daha az bilinen ancak donma-çözülme hasarı kadar zararlı olabilecek bir diğer bozulma mekanizması kalsiyum oksiklorür oluşumudur. Bölgesel nitelikteki hasarın özellikle derz

bölgelerinde oluşmasının temel nedenleri, tuz çözeltisinin bu bölgede birikmesi, yüksek doygunluk derecesine sahip olması ve geçirgenliğin yüksek olmasıdır [1,3].

Kaplama yüzeyine uygulanan CaCl_2 ve MgCl_2 çözeltileri, trafik ve yüzey akışının yönlendirmesiyle derz boşluklarında ve derz çevresindeki mikro çatlaklarda birikmektedir. Bu birikim süreci pasif bir tuz depolanmasıyla sınırlı değildir. Buharlaşma döngüleri boyunca derz içindeki klorür konsantrasyonu giderek artmakta ve kritik eşiği aşmaktadır [1,3]. Bu koşulların belirli kombinasyonları kritik doygunluk eşiğini (%86) aşmakta ve şiddetli hasar oluşumuna yol açmaktadır [1].

Derz bölgesinin hasar açısından özellikle kritik olmasının birkaç yapısal nedeni vardır. Birincisi, testere kesimiyle oluşturulan derz yüzeylerinde beton mikro yapısı bozulmakta ve geçirgenlik artmaktadır. Bu durum tuz çözeltisinin derz tabanına ve çevresine hızla ulaşmasını kolaylaştırmaktadır. İkincisi, derz içindeki boşluk su ve tuz birikmesi için bir rezervuar işlevi görmektedir. Drenaj yetersizliği veya derz dolgularının hasar görmüş olması bu birikimi daha da artırmaktadır. Üçüncüsü, derz tabanında kesim yüzeyine yakın bölgedeki

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ kristalleri artan klorür konsantrasyonuna doğrudan maruz kalmakta ve CAOXY reaksiyonu öncelikle bu bölgede başlamaktadır [1,3]. Şekil 2'de belirtildiği gibi bu mekanizma, hasarın neden yüzey genelinde değil belirli noktalar etrafında – özellikle derz altında, testere kesim izinin tabanında – yoğunlaştığını açıklamaktadır.



Şekil 2. Derz bölgesinde tuz girişi kaynaklı hasar oluşumu [3]

Hasarın görsel belirtileri de bu bölgesel karakteri yansıtmaktadır. İlk aşamada derz çevresinde belirgin bir "gölgelenme" (koyulaşma) gözlemlenmekte, bu durum çözelti birikiminin ve başlayan kimyasal dönüşümün yüzey göstergesi niteliğini taşımaktadır. Süreç ilerledikçe yüzeyde kabarmalar ve ince tabaka ayrışmaları belirginleşmekte, ardından derz kenarlarında kopma ve dökülmeler ortaya çıkmakta; nihai aşamada ise kaplama derz boyunca yapısal bütünlüğünü yitirerek çökmektedir. Saha gözlemlerinde "soğan zarı soyulması" (onion peeling) olarak da tanımlanan bu aşamalı yüzey kaybı, CAOXY'nin kristalleşme basıncının yüzey tabakalarını alt kütleden ayırmasıyla oluşan katman ayrışmasının (delaminasyon) doğrudan sonucudur. İç delaminasyon sürecinde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin matristen süzülmesi betonun bağlayıcı yapısını zayıflatırken oluşan mikro-çatlaklar daha fazla klorür girişine zemin hazırlamakta ve bozunma kendini besleyen bir döngüye dönüşmektedir. Yüzey soyulması, kopma ve katman ayrışması, benzer görünüşleri nedeniyle zaman zaman klasik donma-çözülme hasarıyla karıştırılmaktadır; ancak CAOXY kaynaklı hasarın derzle olan güçlü mekânsal bağı, pozitif sıcaklıklarda dahi gelişebilmesi ve görece düşük çevrim sayısında dahi belirginleşmesi, iki mekanizma arasındaki temel farkı ortaya koymaktadır. Bu nedenle, sahada karşılaşılan derz bölgesi hasarlarının standart donma-çözülme değerlendirme kriterleriyle yorumlanması, yanlış teşhise ve yetersiz koruma stratejilerine yol açabilmektedir [1,2,3].

3. KALSİYUM OKSİKLORÜR OLUŞUM KİMYASI

3.1. Tarihsel Perspektif

Yüksek konsantrasyonlarda CaCl_2 'ye maruz kalan çimento esaslı malzemelerde ciddi hasarların oluştuğu, 1960'lı yıllardan bu yana bilinmektedir [7]. Önceki çalışmalar bu tür hasarın genellikle CaCl_2 ve MgCl_2 ile gözlemlendiğini, ancak NaCl ile gözlenmediğini ortaya koymuştur [8]. O tarihten bu yana soğuk bölgelerde beton kaplamalarda meydana gelen çok sayıda erken yaş hasarı bu mekanizmaya atfedilmiştir [1]. NaCl , CAOXY oluşumu açısından daha düşük risk taşısa da diğer dayanıklılık problemleri açısından kritik olmaya devam etmektedir.

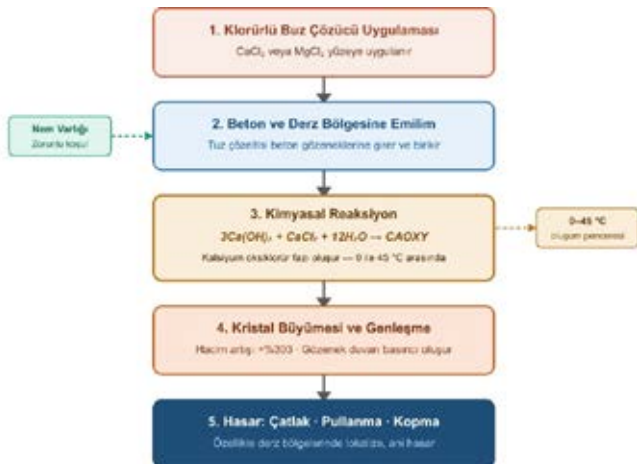
3.2. Temel Kimyasal Reaksiyon

Kalsiyum oksiklorür, beton matrisindeki kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2)'in nem varlığında CaCl_2 veya MgCl_2 buz çözücü tuzlarıyla reaksiyona girmesiyle oluşur. En yaygın raporlanan 3:1:12 formu Şekil 3'te görülmektedir [5,9]:



Şekil 3. CAOXY oluşumu

Bu stokiometri en yaygın raporlanan formdur, ancak $3\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibi başka formlar da bildirilmiştir [1,9]. CaCl_2 ve MgCl_2 'ye maruz kalma, Friedel tuzu ve Kuzel tuzu oluşumuna da yol açmaktadır [10,11]. MgCl_2 sistemlerinde ise brüsit (Mg(OH)_2) oluşabilmektedir. Şekil 4'te gösterildiği üzere, CAOXY kaynaklı beton hasarı birbiriyle bağlantılı beş aşamalı bir süreç olarak gelişmektedir.



Şekil 4. CAOXY oluşum reaksiyonu zinciri

3.3. Oksiklorür Fazlarının Kararsızlığı

Kalsiyum oksiklorür fazları termodinamik açıdan yalnızca belirli sıcaklık ve bağıl nem aralıklarında kararlı olup bu koşulların dışında hızla ayrışabilmektedir [1,9]. En yaygın görülen 3:1:12 formunun kararlılık penceresi; düşük sıcaklık, yüksek nem ve yeterli klorür konsantrasyonunun birlikte sağlandığı koşullarla sınırlıdır. LT-DSC (Düşük Sıcaklık Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ısıtma çevriminde bu fazın 30-40°C arasında dönüşüm göstermesi, söz konusu sıcaklığın üzerinde fazın artık kararlı olmadığını doğrudan ortaya koymaktadır. Sıcaklık yükseldiğinde ya da ortamdaki nem azaldığında 3:1:12 formu, önce daha az hidratlı olan 3:1:11 formuna, ardından Ca(OH)_2 ve CaCl_2 bileşenlerine geri ayrışmaktadır. Ca(OH)_2 - CaCl_2 - H_2O üçlü sisteminin faz diyagramı, sıcaklık ve konsantrasyona bağlı bu geçiş bölgelerini açıkça tanımlamaktadır [9].

Unlike conventional freeze-thaw damage, CAOXY formation can occur even in the absence of freezing temperatures. This bulletin provides a comprehensive overview of calcium oxychloride, covering its formation chemistry, deterioration mechanisms, testing methods, and practical field applications.

Bu termodinamik kararsızlık, CAOXY'nin laboratuvar koşullarında tespit edilmesini güçleştirmekte, saha koşullarında ise çok daha zorlaştırmaktadır [1,9]. XRD analizi doğrudan faz tespit yöntemi olmakla birlikte, numune alım zamanı ile analiz süresi arasındaki değişken sıcaklık ve nem koşulları fazın kısmen ya da tamamen ayrışmasına neden olabilmektedir. Numune hazırlama sürecinde karşılaşılan bağıl nem değişimleri bile tespit için yeterli miktarda oksiklorür fazını ortadan kaldırmaktadır. Bu nedenle, sahadan alınan hasarlı beton numunelerinde XRD analizi olumsuz sonuç vermiş olsa dahi hasarın CAOXY kaynaklı olmadığı sonucuna varmak doğru olmaz. Fazın zaten ayrılmış olması ihtimali göz önünde bulundurulmalıdır.

Bu kararsızlığın pratik sonuçları birkaç boyutta önem taşımaktadır. Birincisi, hasar oluşuktan sonra gerçekleştirilen analizlerde oksiklorür fazının belgelenememesi, hasar nedeninin yanlış tanımlanmasına yol açabilmektedir. İkincisi, gerçek hasarın boyutu anlık ölçümlerden elde edilen CAOXY miktarından daha büyük olabilmekte; çünkü oluşan fazın bir kısmı analiz aşamasına gelindiğinde çoktan ayrılmış olabilmektedir. Üçüncüsü, LT-DSC testinin hem numuneyi hem de CAOXY oluşum koşullarını kontrollü ortamda yeniden oluşturma prensibi, bu yöntemi diğer analitik teknikler karşısında üstün kılan başlıca etkidir; doğrudan ölçüm yerine yeniden oluşturma prensibi, fazın sahada kararsız olmasından kaynaklanan tespit güçlüğünü ortadan kaldırmaktadır [9,16].

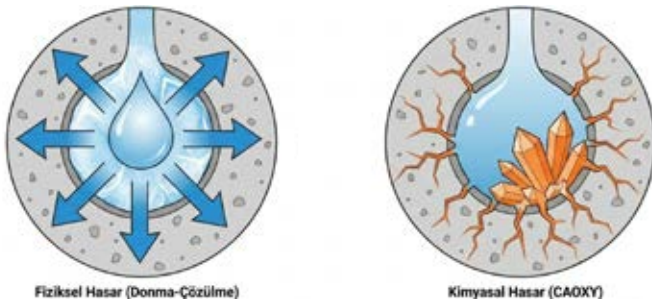
4. HASAR MEKANİZMALARI

4.1. Hacimsel Genleşme

Kalsiyum oksiklorür oluşumunun beton hasarındaki tam mekanizması tartışmalı olmaya devam etmektedir. Bazı araştırmacılar %303'e varan hacimsel genleşmeler tanımlamışken, bu açıklamanın tek başına yeterli olmadığı görülmektedir [1]. CaCl_2 'ye maruz kalan çimento pastalarında eğilme dayanımının önemli ölçüde azaldığı da deneysel olarak belgelenmiştir [12], ancak tek başına hacimsel genleşme mekanizması bazı gözlemleri açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Yüksek hava sürüklemeli betonlarda hasar çok daha az görülmektedir; oysa hava boşlukları CAOXY oluşumunu engellemez. Bu durum, mevcut boşluk hacminin genleşen kristallerin yarattığı gerilimi kısmen absorbe ettiğine işaret etmektedir. Başka bir deyişle hasar, yalnızca ne kadar CAOXY oluştuğuna değil, bu CAOXY'nin büyüyeceği yer olup olmadığına da bağlıdır [1,13]. Bu nedenle hacimsel genleşme, diğer mekanizmalarla birlikte değerlendirilmesi gereken kısmi bir açıklamadır.

4.2. Gözenek Duvarı Basıncı

Scherer (2004) tarafından ortaya konulan gözenek duvarı basıncı modeli, özellikle düşük geçirimli sistemlerde CAOXY hasarını açıklamada daha kapsamlı bir çerçeve sunmaktadır [14]. Bu modelde hasar, yalnızca reaksiyon ürününün toplam miktarına değil; gözenek yapısı, taşıyım özellikleri ve doygunluk derecesine bağlı bir süreç olarak ele alınmaktadır [13,14]. Mekanizmanın fiziksel temeli şu şekilde işler: Beton gözeneklerine sızan CaCl_2 çözeltisi, Ca(OH)_2 ile temas ettiğinde gözenek duvarlarına yakın bölgelerde lokal aşırı doygunluklar oluşur. Bu koşullarda büyümeye başlayan CAOXY kristalleri, sınırlı gözenek hacmi içinde çevreleyen matrise baskı uygular. Büyüyen kristaller, uzunlukları 1 mm'ye ulaşabilen sözde altıgen (pseudo-hexagonal) plaka ve iğne biçimli yapılar oluşturur. Bu yapıların yarattığı kristalleşme basıncı 10 MPa'yı aşabilecek düzeylere ulaşabilmekte; betonun çekme dayanımını aşması durumunda gözenek duvarlarında radyal çatlaklar ilerlemektedir [13,15].



Şekil 5. CAOXY kristallerini gösteren illüstrasyon

Düşük geçirimli sistemlerde bu basıncın özellikle kritik olmasının nedeni taşıyım kısıtlamasıdır. Yüksek geçirimli bir sistemde, gözenek içindeki basınç artışı çevredeki boşluklara kısmen dağılabilir; ancak geçirimliliği düşük ve hava boşluk sistemi yetersiz olan betonlarda bu basınç dağılamaz, gerilim yoğunlaşmaları hasar eşiğini çok daha hızlı aşar. Bu durum, yüksek geçirimli fakat düşük Ca(OH)_2 içerikli sistemlerin neden bazen daha az hasar gösterdiğini de açıklamaktadır. Yani hasar riski, reaksiyon ürünü miktarı ile taşıyım özelliklerinin ortak bir fonksiyonudur [13,14].

Bu model, saha gözlemleriyle de tutarlıdır. Derz bölgelerinde konsantre olan tuz çözeltisi, betonun kritik doygunluk eşiğini aşmasına yol açmakta ve lokal gözenek basıncı artışları bölgesel olarak yoğunlaşmaktadır. Bu mekanizma aynı zamanda neden aynı maruziyet koşulları altında bazı betonların erken dönemde şiddetli hasar görürken bazılarının çok daha uzun süre direnç gösterebildiğini açıklamaktadır. Sonuç olarak dayanıklılık tasarımında düşük su/bağlayıcı ile sağlanan geçirgenlik azalımı ve hava sürüklemeye ile sağlanan boşluk sistemi, CAOXY hasarına karşı birbirini tamamlayan iki koruma katmanını oluşturmaktadır [13,14].

4.3. Kristalleşme Basıncı

Chatterji (1978) tarafından önerilen kristalleşme basıncı mekanizması [15], Scherer (2004) modelinden [14] farklı bir perspektif sunar. Scherer modelinde basınç, büyüyen kristallerin gözenek duvarlarına uyguladığı kuvvetten kaynaklanır; Chatterji modelinde odak nokta, kristalleşme sürecinde çözeltiden katı faza geçişin yarattığı yerel kimyasal potansiyel farkıdır. Bu fark, çevre matrise çekme gerilimi uygulayan bir kuvvet olarak ortaya çıkar. Bu mekanizma özellikle kısmi doygunluk koşullarında yani gözeneklerin yalnızca bir bölümünün dolu olduğu durumlarda ve kısmi drenajın mümkün olduğu sistemlerde belirleyici olmaktadır. Derz bölgelerinde tuz çözeltisinin sürekli yenilenmesi ve nem döngülerinin yarattığı değişken doygunluk ortamı, bu koşulları sık sık yeniden oluşturmaktadır [15]. Her iki modelin birbirini dışlamadığı, aksine farklı ölçek ve koşullarda birlikte çalıştığı değerlendirilmektedir.

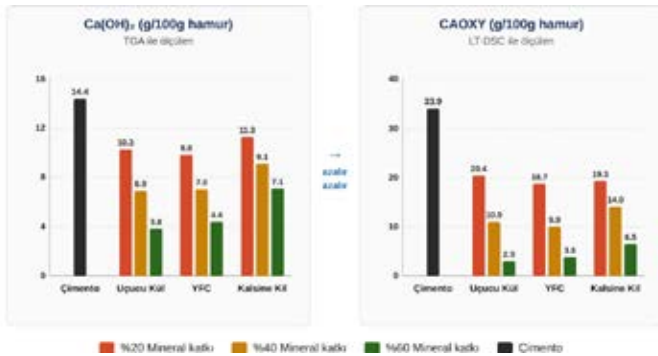
4.4. Aktif Risk Bileşeni: Ca(OH)_2

Klasik beton yaklaşımında genelde "pasif" kabul edilen Ca(OH)_2 'nin aslında aktif bir bozunma bileşeni olduğu anlaşılmaktadır. Ca(OH)_2 yalnızca liç (kalsiyum çözünmesi) ile kaybedilen bir faz değil, aynı zamanda genleşen reaksiyon ürününe dönüşebilen bir risk bileşenidir [1,5]. Bu nedenle dayanıklılık tasarımında Ca(OH)_2 içeriği birincil bir kontrol parametresi olarak ele alınmalıdır.

5. TEST YÖNTEMLERİ

5.1. Düşük Sıcaklık Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (LT-DSC)

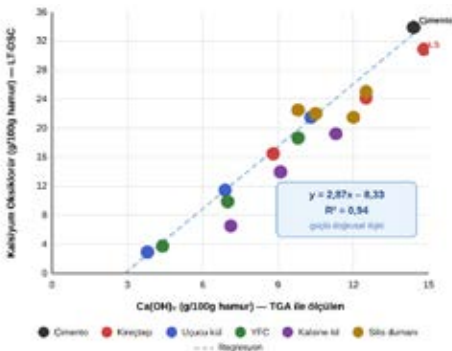
AASHTO T 365 standardında tanımlanan LT-DSC, çimento esaslı malzemelerin CAOXY direncini doğrudan değerlendirmek için kullanılan standart yöntemdir [16]. Pasta/harc/beton numuneleri kür edilerek ince toz şeklinde öğütülür ve %20'lik CaCl_2 çözeltisi ile karıştırılır. Bu testte kütlece 1:1 toz:çözelti oranı kullanılır. Isıtma çevrimi sırasında 30-40°C'de gözlemlenen CAOXY faz dönüşümü enerjisi ölçülür ve miktarı hesaplanır [5,17]. Normal Portland çimentosu hamurunda CAOXY miktarı yaklaşık 34 g/100 g hamur seviyesindeyken, çimentonun %60'ının mineral katkılarla ikame edilmesiyle bu değer yaklaşık 3 g/100 g hamura düşebilmektedir [5,17].



Şekil 6. Farklı mineral katkılar için Ca(OH)_2 ve CAOXY değerleri (su/bağlayıcı=0,36) [5,17]

5.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA, Ca(OH)_2 'nin 350-500°C arasındaki ayrışmasından kaynaklanan kütle kaybını ölçerek dolaylı bir CAOXY göstergesi sunar. TGA, Şekil 6'daki verilere dayanan Şekil 7'de görüleceği üzere LT-DSC ile güçlü korelasyon göstermektedir [5,17]. TGA için gerekli ekipman birçok çimento laboratuvarında LT-DSC'ye kıyasla daha yaygın bulunmaktadır [16].



Şekil 7. TGA ve LT-DSC korelasyonu [17,18]

5.3. Hacimsel Özdirenç

Hacimsel özdirenç (AASHTO T 402 veya ASTM C1876), beton karışımlarının CAOXY hasarına karşı taranmasında kullanılabilecek bir yöntem olarak önerilmektedir. Hacimsel özdirenç ile hava içeriğinin karekökünün çarpımından oluşan Performans İndeksi ($\text{PI} = R \times \sqrt{\text{Hava}}$), nihai hasar durumunu ve basınç dayanımını tahmin etmektedir [13,18].



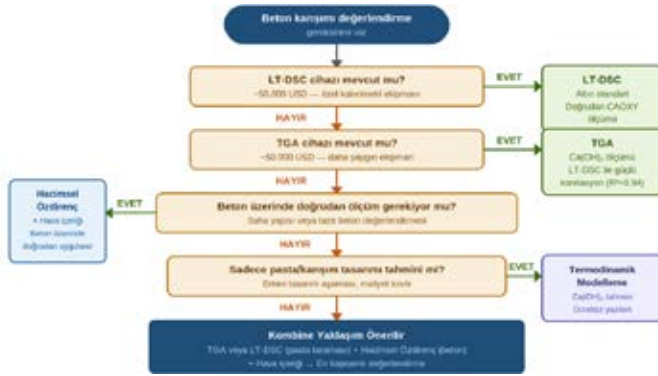
Şekil 8. Hasar durumu ve performans indeksi ilişkisi - 150 çevrim, %20 CaCl_2 [13,18]

5.4. Diğer Yöntemler

X-ışını kırınımı (XRD), CAOXY fazının doğrudan belirlenmesi için kullanılabilir [9]. Elektron mikroskobu (SEM/EDS), reaksiyon mekanizmalarını ve hasar morfolojisini ortaya koymak açısından değerlidir [3]. Kütle değişimi ve görsel gözlem, uzun süreli maruziyet (yaklaşık 600 gün) çalışmalarında geçerli göstergeler olarak kullanılmıştır [13,18]. Termodinamik modelleme ise pasta karışımlarındaki Ca(OH)_2 miktarını tahmin etmek için kullanılabilir ancak CAOXY termodinamik sabitleri henüz tam olarak belirlenmemiştir [5].

5.5. Test Yöntemlerinin Karşılaştırılması

LT-DSC, doğrudan CAOXY ölçümü sağlayan altın standart yöntem olmakla birlikte oldukça maliyetli özel ekipman gerektirmektedir. LT-DSC cihazına erişilememesi durumunda, Ca(OH)_2 ile CAOXY miktarı arasındaki güçlü korelasyondan yararlanılarak TGA ile dolaylı değerlendirme yapılabilmektedir. Beton üzerinde doğrudan ölçüm gereken saha koşullarında hacimsel özdirenç pratik bir alternatif sunmaktadır. Erken tasarım aşamalarında ise termodinamik modelleme, düşük maliyetli bir ön tahmin aracı olarak kullanılabilir; ancak taşıma ve hava etkilerini dikkate almadığından tek başına yeterli değildir. Hiçbir tek yöntemin tüm koşulları karşılayamadığı durumlarda TGA/LT-DSC ile hacimsel özdirenç ölçümünü birleştiren kombine yaklaşım önerilmektedir [16].



Şekil 9. CAOXY direncinin değerlendirilmesine yönelik test yöntemi seçim karar ağacı [16]

6. ÖNLEME VE AZALTMA STRATEJİLERİ

6.1. Mineral Katkı (SCM) Kullanımı

Mineral katkıları, Şekil 10'da görüleceği üzere iki temel mekanizma ile CAOXY hasarını azaltmaktadır. Birincisi kimyasal etki sonucu puzolanik reaksiyon aracılığıyla Ca(OH)_2 tüketilmesi ve reaksiyon potansiyelinin düşmesidir [5,17,19]. İkincisi fiziksel etki sonucu gözenek yapısını inceltmesi ve klorür difüzyonunu azaltmasıdır [13,18]. Bu çift mekanizma, mineral katkıları diğer önleme yöntemlerinin üstünde kılmaktadır. Mineral katkıları yeterli dozajda kullanıldığında CAOXY hasarını azaltmaktadır [5,17,19].



Şekil 10. Mineral katkı kullanımının çift etkili koruma mekanizması
Mineral katkının türü, CAOXY azaltımındaki etkinliği doğru-
dan belirlemektedir. Uçucu kül ve yüksek fırın cürufu (YFC)
gibi puzolanik katkıları %40 ikame oranında CAOXY mikta-
rını OPC referansına kıyasla yaklaşık %70, %60 ikamede ise

yaklaşık %90 oranında azaltmaktadır. Kalsine kil, daha dü-
şük ikame oranlarında (%15) dahi benzer düzeyde etki gös-
termektedir. Buna karşın kireç taşı gibi inert katkılar %60
ikamede bile CAOXY değerini yalnızca yaklaşık %47 düşü-
rebilmekte; bu oran, eşdeğer puzolanik katkı dozajının çok ge-
risinde kalmaktadır [5,17,19]. Kritik çıkarım şudur: seyreltme
etkisi değil, puzolanik reaktivite belirleyicidir.

6.2. Hava Sürüklenme

Hava sürüklenme, CAOXY oluşumunu doğrudan engelleye-
mez; ancak betonun doygunluk derecesini azaltır ve genle-
şen CAOXY kristalleri için büyüme boşluğu sağlar [13,18,21].
Hava sürüklenme, donma-çözülme hasarı açısından zaten zo-
runlu bir parametre olduğundan ek maliyet içermez.

6.3. Yüzey Koruyucular

Yüzey koruyucular, beton ile tuz çözeltisi arasında nem ba-
riyeri oluşturarak Ca(OH)_2 - CaCl_2 temasını engelleyebilir. Bu
yöntem özellikle kritik derz bölgelerinde destekleyici bir ön-
lem olarak değerlendirilebilir ancak periyodik yeniden uygu-
lama gerekebilir ve etkinliği belirleyen parametrelerin stan-
dardizasyonu henüz tamamlanmamıştır [16,22].

6.4. Tercihli Karbonatlaşma

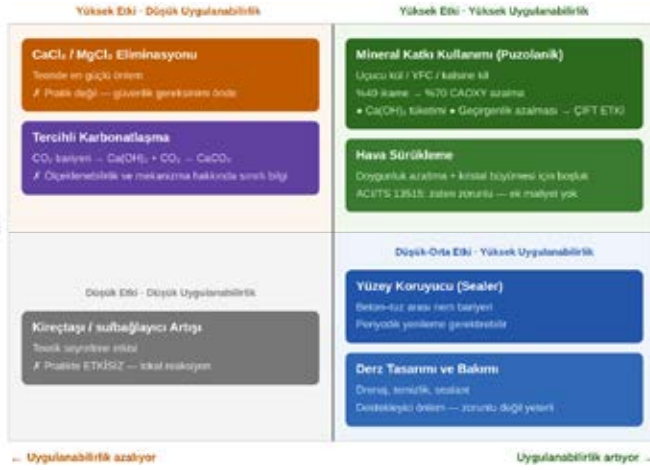
Betonun CO_2 'ye maruz bırakılması yoluyla sağlanan tercihli
karbonatlaşma, Ca(OH)_2 'yi CaCO_3 'a dönüştürerek CAOXY olu-
şumunu ortadan kaldırmaktadır. Sistemde artık Ca(OH)_2 bulun-
sa dahi CAOXY oluşmamakta ve muhtemelen oluşan CaCO_3 ,
 Ca(OH)_2 yüzeyinde bariyer tabakası oluşturmaktadır [20].

6.5. Kireç taşı ve su/bağlayıcı oranı

Kireç taşı ikamesi ve su/bağlayıcı artışı, teorik olarak sistemde-
ki Ca(OH)_2 miktarını seyretebilir ancak bu yöntemlerin CAOXY
içeriği veya hasar üzerinde anlamlı bir azalma sağlamadığı tu-
tarlı biçimde ortaya konulmuştur [5,19]. Temel neden, CAOXY
oluşumunun bölgesel bir reaksiyon olmasıdır. Klorür çözelti-
si beton gözeneklerine sızdığında Ca(OH)_2 ile temas, gözenek
duvarlarında ve Ca(OH)_2 kristallerinin bulunduğu noktalarda
gerçekleşmektedir. Kireç taşı ikamesi toplam Ca(OH)_2 miktarını
bir ölçüde düşürse de bu bölgelerdeki konsantrasyon ve erişi-
lebilirliği etkilememektedir. Dolayısıyla reaksiyonun önüne ge-
çememektedir [5,17]. %60 kireç taşı ikamesinde CAOXY değeri
17,9 g/100 g hamur düzeyinde kalırken aynı oranda uçucu kül
kullanımında bu değer 2,9 g/100 g hamura inmektedir.

Su/bağlayıcı artışı ise yalnızca etkisiz olmakla kalmamakta,
ek risk de oluşturmaktadır. Su/bağlayıcı arttıkça geçirgenlik
yükselmekte ve betona giren klorür miktarı artmaktadır [1].
Seyreltme yoluyla Ca(OH)_2 derişimini düşürmeye çalışırken
klorür taşınımını hızlandırmak, iki etkiyi birbirini götürmekte;
net sonuç olarak CAOXY riski azalmamaktadır [1,5].

Şekil 11'de farklı yöntemlerin etki ve uygulanabilirlik özellikle-
ri belirtilmektedir.



Şekil 11. CAOXY önleme yöntemleri [13,19,20]

7. TASARIM KILAVUZU

7.1. Risk Düzeyine Göre Karışım Tasarımı

Kalsiyum oksiklorür hasarına karşı dayanıklı bir beton karışımı tasarlamak için Şekil 12'de görüleceği üzere aşağıdaki adımlar takip edilmelidir [16,19]:

- İlk adımda yapının CaCl₂/MgCl₂ içeren buz çözücü tuzlara maruziyeti değerlendirilerek dört risk düzeyinden biri (düşük, orta, yüksek, çok yüksek) belirlenmektedir.
- Her risk düzeyi için mineral katkı ikame oranı, su/bağlayıcı oranı ve hava içeriğine ilişkin tasarım parametreleri ayrı ayrı tanımlanmış olup seyrek tuz maruziyetinde minimum %20 mineral katkı ve su/bağlayıcı ≤ 0,45 yeterli bulunurken, yoğun tuz ve zayıf drenaj koşullarında en az %60 mineral katkı, su/bağlayıcı ≤ 0,36 ve koruyucu kaplama birlikte önerilmektedir.
- Tasarım parametreleri belirlendikten sonra TGA veya LT-DSC ile hacimsel öz direnç ve hava içeriği ölçümlerini kapsayan deneysel doğrulama aşaması gelmektedir.
- Tasarımın kabul edilebilir sayılması için LT-DSC < 10 g/100g, TGA Ca(OH)₂ < 5 g/100g ve performans indeksi PI > 400 eşik değerlerinin sağlanması gerekmektedir.
- Tüm bu koşulları karşılayan karışım, CAOXY direnci onaylanmış dayanıklı karışım tasarımı olarak kabul edilmektedir.



Şekil 12. CAOXY riskine göre karışım tasarımı [16,18,19]

7.2. Performans İndeksi ile Değerlendirme

Beton karışımının CAOXY direncini hacimsel öz direnç ile tahmin etmek için aşağıdaki performans indeksi kullanılabilir [13,18]:

$$PI = \text{Hacimsel Öz direnç (kN·cm)} \times \sqrt{\text{Hava İçeriği (\%)}}$$

Referans eşik değerleri: PI > 700 → yüksek direnç, PI 400-700 → orta direnç, PI 200-400 → düşük direnç, PI < 200 → çok düşük direnç [13,18].

Not: Bu değerler referans niteliğindedir; standardizasyon veya normalleştirme yapılması önerilmektedir [16].

8. TÜRKİYE PERSPEKTİFİ VE TS 13515

8.1. Türkiye'de CAOXY Riski

Kalsiyum oksiklorür hasarı, literatürde ağırlıklı olarak Kuzey Amerika ve Kuzey Avrupa iklim kuşaklarına özgü bir sorun olarak ele alınmıştır ancak Türkiye'nin coğrafi ve iklimsel çeşitliliği, bu mekanizmanın yalnızca belirli bölgeler için değil, ülke genelinde birden fazla kesişim noktasında değerlendirilmesini gerektirmektedir. CAOXY oluşumu için gerekli üç temel koşul klorür kaynağı, nem ve pozitif sıcaklıkta Ca(OH)₂ ile temas Türkiye'nin farklı bölgelerinde ve altyapı türlerinde bağımsız veya birlikte ortaya çıkabilmektedir.

Kıyı ve denizel ortam: Akdeniz, Ege ve Marmara kıyılarındaki köprü, viyadük ve liman yapıları yoğun denizel klorür baskısına maruz kalmaktadır. Bu yapılarda XS (deniz suyu klorürü) sınıfındaki maruziyet koşulları, beton matrisine klorür girişini hızlandırmaktadır. Deniz suyu kaynaklı klorür tek başına CAOXY oluşturmak için Ca(OH)₂ ile reaksiyona giren CaCl₂ düzeyine ulaşmasa da uzun vadeli birikimle kritik konsantrasyon bölgeleri oluşabilmektedir. Karadeniz kıyılarındaki ise yüksek nem ve ılımlı kış koşulları, klorür birikim hızını artıran ek bir etken olarak öne çıkmaktadır.

Karayolu altyapısı ve kış bakımı: Doğu Anadolu, Kuzeydoğu Anadolu ve İç Anadolu'nun yüksek rakımlı kesimlerinde kış aylarında yoğun tuz uygulaması yapılmaktadır. Önemli dağ geçitleri ve otoyol koridorlarında CaCl₂ ve MgCl₂ içeren buz çözücüler güvenli trafik sürekliliği için zorunlu görülmektedir. Bu uygulamalar kapsamında özellikle beton kaplama derz bölgelerinde tuz çözeltisi birikimi, derz sealerlerinin yetersiz olduğu ya da drenajın tıkanmış olduğu durumlarda kritik klorür konsantrasyonlarına ulaşabilmektedir. Karayolları ağının son yirmi yılda büyük ölçüde genişlemiş olması ve bu kapsamda inşa edilen çok sayıda köprü ve viyadükün bulunması, risk altındaki yapı stoğunun büyüklüğünü artırmaktadır.

Kombine maruziyet senaryosu: Türkiye’de en yüksek CAOXY riskini taşıyan senaryolar, klorür kaynaklarının çakıştığı noktalardır. Kıyı otoyollarında veya köprülerinde denizel klorür etkisine ek olarak kış bakım tuzlaması yapılması, iki klorür kaynağının birleştiği bu bölgeleri özellikle kritik kılmaktadır. Derz bölgelerinde hem deniz suyu hem de CaCl_2 kökenli klorürün biriktiği koşullarda oluşan yüksek konsantrasyon, CAOXY oluşumu için gerekli eşiği çok daha hızlı aşabilmektedir. Bu tür bölgelerde hasarın donma-çözülme kaynaklı bozulmadan ayırt edilmesi de güçleşmektedir. Bu durum, CAOXY’ye özgü test yöntemlerinin Türkiye’deki inceleme süreçlerine dahil edilmesinin önemini ortaya koymaktadır.

8.2. TS 13515 Standardı Bağlamında Değerlendirme

Mevcut TS 13515 standardında klorür kaynaklı donatı korozyonu riski XD ve XS çevresel etki sınıfları kapsamında tanımlanmakta; donma-çözülme etkileri ise XF sınıfında ele alınmaktadır. Bununla birlikte, kalsiyum oksiklorür (CAOXY) oluşumu; klasik donma-çözülme mekanizmasından farklı olarak, buz çözücü tuzların çimento hamurundaki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile doğrudan kimyasal reaksiyonu sonucu gelişen özgün bir bozunma mekanizmasıdır. Bu nedenle mevcut çevresel etki sınıfları içerisinde doğrudan tanımlanmamaktadır. Özellikle CaCl_2 ve MgCl_2 içeren buz çözücülerin kullanıldığı köprü tabliyeleri, viyadük derz bölgeleri, otoyol rampaları, havalimanı beton kaplamaları ve yüksek rakımlı karayolu uygulamalarında CAOXY oluşumu açısından ilave risk oluşabilmektedir. Bu tür bölgelerde hasarın çoğunlukla derz çevresinde oluşması, yüksek doygunluk derecesi, tekrarlı tuz birikimi ve yüksek geçirgenlik özellikleri ile ilişkilendirilmektedir.

TS 13515 kapsamında dayanıklılık performansını artırmaya yönelik olarak önerilen düşük su/bağlayıcı oranı, hava sürüklenme ve mineral katkı kullanımı gibi parametreler, CAOXY riskinin azaltılması açısından da önemli faydalar sağlamaktadır. Özellikle düşük klinkerli ve mineral katkılı sistemler yalnızca karbon emisyonlarının azaltılması açısından değil, aynı zamanda CAOXY kaynaklı dayanıklılık problemlerine karşı da avantaj sağlayabilmektedir [5,17].

9. ÖNERİLER

CAOXY hasarına karşı alınabilecek önlemler, etkinlik ve uygulanabilirlik bakımından birbirinden farklıdır; bu nedenle doğru önceliklendirme kritik önem taşımaktadır. Şekil 13’t e özetlenen saha önerileri, aşağıda gerekçeleriyle birlikte açıklanmaktadır.

Konu	Eylem	Öncelik
Karışım tasarımı	Mineral katkı kullanımını arttırın (min. %20, tercihen %40)	ZORUNLU
Sulubastlayıcı kontrolü	Maksimum 0,40 sınırnı koruyun	ZORUNLU
Hava içeriği	Maruziyet koşullarına göre %5-8 hava sürükleyin	ZORUNLU
Test yöntemi	Tasarım aşamasında TGA veya LT-DSC ile tarama yapın	ÖNERİLER
İzleme	Saha betonlarında hacimsel özdirenç + hava içeriği ölçümü yapın	ÖNERİLER
Yüzey koruma	Derz bölgelerinde uygun koruyucu kaplama uygulamayı değerlendirin	DURUMA GÖRE

Şekil 13. Saha mühendisleri için uygulama önerileri

Karışım tasarımı aşamasında en yüksek öncelik puzolanik mineral katkı veya uygun katkılı çimento kullanımına verilmelidir. Uçucu kül, cüruf veya kalsine kil gibi puzolanik mineral katkılar; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ’yi kimyasal olarak tüketerek reaksiyon potansiyelini düşürmekte, aynı zamanda gözenek yapısını incelterek klorür difüzyonunu kısıtlamaktadır. Bu çift mekanizma, mineral katkıları diğer tüm önleme yöntemlerinin önüne geçirmektedir. Düşük maruziyet riskinde en az %20, yoğun tuz uygulaması ve zayıf drenaj koşullarında ise en az %60 puzolanik mineral katkı ikamesi hedeflenmelidir. Su/bağlayıcı oranı maruziyet koşuluna göre 0,36 ile 0,45 arasında tutulmalı; yüksek riskli bölgelerde üst sınır 0,40 olarak uygulanmalıdır. Hava sürüklenme, CAOXY oluşumunu doğrudan durduramasa da betonun kritik doygunluk eşiğini aşmasını geciktirir ve oluşan kristallerin büyümesi için boşluk sağlar; donma-çözülme açısından zaten zorunlu olan bu parametre, CAOXY direnci için ek bir güvence katmanı oluşturmaktadır.

Tasarım doğrulama aşamasında, TGA veya LT-DSC ile gerçekleştirilen çimento hamuru taraması önerilen ilk adımdır. Bu testlerde LT-DSC < 10 g/100 g hamur ve TGA $\text{Ca}(\text{OH})_2$ < 5 g/100 g hamur eşik değerlerinin sağlanması hedeflenmelidir. Laboratuvar ekipmanına erişim kısıtlıysa, hacimsel özdirenç ve hava içeriği ölçümünden elde edilen Performans İndeksi ($\text{PI} = R \times \sqrt{\text{Hava}}$) alternatif bir gösterge olarak kullanılabilir. $\text{PI} > 400$ değeri kabul edilebilir direnç düzeyine işaret etmektedir. Bu eşik değerlerin referans niteliğinde olduğu ve kür koşulları ile beton yaşına göre normalleştirme yapılması gerekebileceği unutulmamalıdır.

Saha uygulama ve bakım aşamasında, özellikle köprü ve yol kaplaması derzleri gibi kritik noktalarda yüzey koruyucu uygulaması destekleyici bir önlem olarak değerlendirilebilir ancak yüzey koruyucular tek başına yeterli değildir. Etkinliklerini sürdürebilmesi için periyodik yeniden uygulama gerektirebilir. Derz drenajının işlevselliğinin korunması, tuz birikimini önleyerek lokalize konsantrasyon artışını sınırlandırmaktadır. Mevcut yapılarda periyodik hacimsel özdirenç veya yüzey özdirenç ölçümleri, karışım performansının izlenmesi için pratik ve düşük maliyetli bir araç sunmaktadır.

10. Kaynaklar

1. Jones, W. A., Farnam, Y., Imbrock, P., Speck, J., Villani, C., Lucero, C., Bentz, D. P., Olek, J., & Weiss, W. J. (2020). An overview of joint deterioration in concrete pavement: Mechanisms, solution properties, and sealers (Joint Transportation Research Program Publication No. FHWA/IN/JTRP-2013/11). Purdue University.
2. Van Dam, T. (2018). Chemical deicers and concrete pavement: Impacts and mitigation (Tech Brief FHWA-HIF-17-008). U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration.
3. Taylor, P. C., Sutter, L., & Weiss, W. J. (2012). Concrete pavement mixture design and analysis (MDA): Effect of deicing chemical exposure on concrete pavement (DTFH61-06-H-00011 Work Plan 19). Applied Pavement Technology.
4. Claros, G., Weiss, W. J., & Schaefer, V. R. (2021). Deicer selection and application guide (InTrans Project 18-586). Iowa State University, Institute for Transportation.
5. Suraneni, P., Azad, V. J., Isgor, O. B., & Weiss, W. J. (2016). Calcium oxychloride formation in pastes containing supplementary cementitious materials: Thoughts on the role of cement and supplementary cementitious materials reactivity. RILEM Technical Letters, 1, 24-30. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2016.3>
6. American Concrete Institute (ACI). (2019). ACI 201.2R-16: Guide to durable concrete. American Concrete Institute.
7. Lawrence, C. D., & Vivian, H. E. (1961). The effects of calcium chloride on the composition of hardened cement pastes. Magazine of Concrete Research, 13(38), 65-72. <https://doi.org/10.1680/mac.1961.13.38.65>
8. Smolczyk, H. G. (1968). Effect of chemistry of slag on strength of slag cements. In Proceedings of the 5th International Symposium on Chemistry of Cement (Vol. 4, pp. 274-280). Cement and Concrete Association.
9. Galan, I., Baldermann, A., Kusterle, W., Dietzel, M., & Mittermayr, F. (2015). Stability of motorway concrete lining – Chemistry, mineralogy and numerical modelling of the deterioration processes. Cement and Concrete Research, 77, 55-68. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.06.012>
10. Balonis, M., Lothenbach, B., Le Saout, G., & Glasser, F. P. (2010). Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. Cement and Concrete Research, 40(7), 1009-1022. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.002>
11. Qiao, C., Suraneni, P., Chang, M.-T., Bentz, D. P., & Weiss, J. (2018). Damage in cement pastes exposed to $MgCl_2$ solutions. Construction and Building Materials, 163, 38-48. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.056>
12. Qiao, C., Suraneni, P., & Weiss, J. (2018). Flexural strength reduction of cement pastes exposed to $CaCl_2$ solutions. Cement and Concrete Composites, 86, 297-305. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.11.016>
13. Hosseinzadeh, N., & Suraneni, P. (2021). Calcium oxychloride damage in concrete: Influence of supplementary cementitious materials (SCMs), air entrainment, and aging. Cement and Concrete Composites, 124, 104234. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104234>
14. Scherer, G. W. (2004). Stress from crystallization of salt. Cement and Concrete Research, 34(9), 1613-1624. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.12.034>
15. Chatterji, S. (1978). Mechanism of the $CaCl_2$ attack on Portland cement concrete. Cement and Concrete Research, 8(4), 461-467. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(78\)90008-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(78)90008-5)
16. Suraneni, P. (2024). Test methods to screen concrete mixtures for calcium oxychloride damage resistance (CP Tech Center Tech Brief, December 2024). National Concrete Pavement Technology Center, Iowa State University.
17. Suraneni, P., Monical, J., Unal, E., Akono, A.-T., & Weiss, J. (2018). Calcium oxychloride formation potential in cementitious pastes exposed to blends of deicing salt. ACI Materials Journal, 115(4), 535-544. <https://doi.org/10.14359/51701897>
18. Hosseinzadeh, N., Montanari, L., Hu, Q., & Suraneni, P. (2022). Mass change and bulk resistivity as metrics to evaluate concrete resistance to calcium oxychloride damage. Construction and Building Materials, 325, 126780. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126780>
19. Monical, J., Van Dam, T., & Suraneni, P. (2016). Calcium oxychloride formation and damage mitigation strategies for concrete pavements. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2590(1), 53-62. <https://doi.org/10.3141/2590-06>
20. Ghantous, R. M., Sanchez, T., Farnam, Y., & Weiss, W. J. (2016). Effect of carbonation on the formation of calcium oxychloride. Cement and Concrete Composites, 73, 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.07.012>
21. Ghantous, R. M., Nguyen, M., Zayed, A. M., & Suraneni, P. (2022). Effect of air entrainment on resistance of cement pastes to calcium oxychloride damage. Construction and Building Materials, 341, 127733. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127733>
22. Wang, X., Sadati, S., Taylor, P., Li, C., Wang, X., & Sha, A. (2019). Material characterization to assess effectiveness of surface treatment to prevent joint deterioration from oxychloride formation mechanism. Cement and Concrete Composites, 104, 103394. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103394>