

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KİMYASAL KATKILARIN ÇİMENTO BAZLI MALZEMELERİN DAYANIMINA,
REOLOJİSİNE VE MİKRO YAPISINA ETKİLERİ**

S.Gamze (YALÇIN) ERZENGİN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2010**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

KİMYASAL KATKILARIN ÇİMENTO BAZLI MALZEMELERİN DAYANIMINA, REOLOJİSİNE VE MİKRO YAPISINA ETKİLERİ

S. Gamze (YALÇIN) ERZENGİN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ

Eş-Danışman: Prof. Dr. Emin ARCA

Kimyasal katkılar betona dayanım, dayanıklılık ve uygulamada istenilen özellikleri kazandırmak amacıyla üretim sırasında eklenen malzemelerdir. Bu çalışmada, farklı tür ve yapılarıdaki kimyasal katkıların betonun basınç dayanımına, çimento hamurunun reolojik davranışına ve mikro yapısal özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Katkısız ve püskürtme beton katkısı (trietanolamin-TEA) içeren çimento hamuru yapay plastik akış davranışına uymakta iken; süperakışkanlaştırıcı (polimelamin sülfonat-PMS), süperakışkanlaştırıcı-hava sürükleyici (modifiye edilmemiş sodyum lauril sülfat-MSLS) ve priz hızlandırıcı (üre formaldehit-UF, sülfone melamin-üre formaldehit-SMUF, kalsiyum nitrat-KN, sodyum nitrat-SN) katkılı örneklerin Bingham plastiği davranışı sergilediği belirlenmiştir. Düşük kayma hızlarında TEA katkılı çimento hamurunun görünür viskozite değeri yaklaşık 1 saat içinde katkısız çimento hamurunun 10 katına çıkmakta iken, yüksek kayma hızında bu özellik 4-5 kata kadar düşmektedir. Hava sürükleyici katkının özellikle hidratasyonun ilerleyen sürelerinde eşik kayma gerilimi ve plastik viskoziteyi düşürdüğü görülmüştür. Priz hızlandırıcı katkıları, plastik viskozite ve eşik kayma gerilimini sırasıyla şöyle etkilemektedir: KN> SN> UF> SMUF. Çimento hamurunun gözenek yapısı malzemeye ait özellikleri etkileyen önemli bir unsurdur. Bu bölümde, çimento hamuru mikro yapısı SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile incelenerek, ikili görüntülerin FRAC-LAC-ImageJ (görüntü analizi için geliştirilmiş yazılım) ile fraktal analizi gerçekleştirilmiştir. Kütleli fraktal boyut- D_k , çimento hamurundaki taneciklerin ayrılma ve bağlanma gibi yapısal değişimlerini açıklamakta kullanılmaktadır. Erken hidratasyon sürecinde, katkısız ve katkılı örneklerin “kütleli fraktal boyut” değerlerinin zamanla değişmediği ve katkı kullanımından etkilenmediği belirlenmiştir. Bununla birlikte kimyasal katkı kullanımı, çimento bazlı malzemelerin basınç dayanımı ve reolojik davranışında önemli değişikliklere neden olmaktadır.

2010, 174 sayfa

Anahtar Kelimeler: süperakışkanlaştırıcı, hava sürükleyici, priz hızlandırıcı, püskürtme beton katkısı, basınç dayanımı, reoloji, SEM, kütleli fraktal boyut

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

THE EFFECTS OF CHEMICAL ADDITIVES ON STRENGTH, RHEOLOGY AND MICROSTRUCTURE OF CEMENT BASED MATERIALS

S. Gamze (YALÇIN) ERZENGİN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ
Co-Supervisor: Prof. Dr. Emin ARCA

Chemical additives are the substances which are added during the production of concrete for the purpose of bringing strength, durability and intended properties in application. In this study, the effects of different kinds and structures of chemical additives on the strength of concrete, rheological behavior and microstructural properties of cement paste were investigated. While the additive-free and shotcrete additive (triethanolamine-TEA) included cement paste obey the pseudoplastic flow behavior; on the other hand, superplasticizer (polimelamine sulphonate-PMS), superplasticizer-air entraining agent (unmodified sodium lauryl sulphate-MSLS) and accelerator (urea formaldehyde-UF, sulfone melamine-urea formaldehyde-SMUF, calcium nitrate-KN, sodium nitrate-SN) included samples exhibit Bingham plastic behavior was determined. While the apparent viscosity of TEA included cement paste arises to 10 times of the apparent viscosity of additive-free cement paste at low shear rates nearly in 1 hour; on the other hand, this property decreases to 4-5 times at high shear rates. It was observed that air-entraining agent decreases the yield stress and plastic viscosity of the cement paste especially advancing hydration period. Accelerators affect the plastic viscosity and yield stress respectively: $KN > SN > UF > SMUF$. The pore structure of cement paste is an important factor that affects the properties of the material. In this section, observing the cement paste microstructure by SEM (Scanning Electron Microscope), fractal analysis of binary images were achieved by FRACLAC-ImageJ (software developed for image analysis). Mass fractal dimension- D_k is used to explain the structural changes like separating and bonding of particles in cement paste. At early hydration period, “mass fractal dimension” values of additive-free sample and samples with additives did not changed by time and not affected by the usage of additive were determined. Besides the usage of chemical additive causes significant changes on the strength and rheological behavior of cement based materials.

2010, 174 pages

Key Words: superplasticizer, air-entraining agent, accelerator, shotcrete additive, strength, rheology, SEM, mass fractal dimension

TEŞEKKÜR

Çalışma ve araştırmalarımı bilgi ve görüşleri ile yönlendiren, tezimin oluşmasında emekleri olan danışman hocam sayın Prof.Dr.Afife GÜVENÇ ile eş-danışman hocam sayın Prof.Dr.Emin ARCA'ya, değerli birikimlerini ve katkılarını esirgemeyen sayın Prof.Dr.Güngör GÜNDÜZ'e (Ortadoğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü) , bilimsel yaklaşım ve değerlendirmeleri ile katkı sağlayan sayın Prof.Dr.Ülkü MEHMETOĞLU ve Prof.Dr.Süleyman Ali TUNCEL'e (Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü), Karayolları Genel Müdürlüğü Teknik Araştırma Daire Başkanlığı ile çalıştığım kurum Karayolları 1.Bölge Müdürlüğü'ne, deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Araştırma Başmühendisliği Beton ve Çimento Laboratuvarında yardım ve desteklerini gördüğüm Araştırma Başmühendisi sayın M.Fatih DOK ile tüm çalışma arkadaşlarım ve laboratuvar teknisyenlerimize, ürün tedariki için Mavi Kimya A.Ş.'ne, tez çalışması süresince sevgi, destek ve fedakarlıklarını her zaman hissettiğim aileme, değerli Annem ve Babam ile sevgili Eşim ve Kızım'a sonsuz teşekkür ederim.

S.Gamze ERZENGİN

Ankara, Eylül 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
2.1 Çimento Bazlı Malzemeler.....	5
2.1.1 Hidratasyon reaksiyonları.....	5
2.2 Çimento Hamuru-Beton Reolojisi.....	11
2.2.1 Reoloji kavramı.....	11
2.2.2 Reolojik ölçüm cihazları.....	13
2.3 Çimento Hamurunun Reolojik Davranışının Modellenmesi.....	15
2.4 Beton Üretiminde Kullanılan Kimyasal Katkılar.....	18
2.4.1 Süperakışkanlaştırıcılar.....	18
2.4.2 Hava sürükleyici katkıları.....	22
2.4.3 Priz hızlandırıcı katkıları.....	24
2.4.4 Püskürtme beton katkıları.....	25
2.5 Çimento Hamurunun Mikro Yapısal Özellikleri.....	26
2.5.1 Mikro yapıyı oluşturan bileşenler.....	26
2.5.2 Görüntü analizi.....	28
2.6 Fraktal Boyut Kavramı.....	30
2.6.1 Kütlesel fraktal boyut.....	33
2.6.2 Difüzyon kısıtlamalı kümeleşme.....	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	36
3.1 Malzemeler.....	36
3.2 Deney Metodları.....	37
3.2.1 Betonda basınç dayanımı	37
3.2.2 Çimento hamuru reolojisi.....	37

3.2.3 Çimento hamuru mikro yapısı.....	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
4.1 Beton Deneyleri.....	42
4.1.1 Süperakışkanlaştırıcı miktarının etkisi.....	45
4.1.2 Hava sürükleyici ile birlikte süperakışkanlaştırıcı miktarının etkisi.....	47
4.1.3 Süperakışkanlaştırıcı ile birlikte farklı miktarlardaki hava sürükleyicinin etkisi.....	49
4.1.4 Süperakışkanlaştırıcı ile birlikte farklı türlerdeki hava sürükleyicinin etkisi.....	52
4.2 Çimento Hamuru Deneyleri.....	54
4.2.1 Katkısız çimento hamurunun reolojik davranışı.....	58
4.2.2 Süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurunun reolojik davranışı.....	69
4.2.3 Süperakışkanlaştırıcı ve hava sürükleyici katkılı çimento hamurunun reolojik davranışı.....	76
4.2.4 Priz hızlandırıcı katkılı çimento hamurunun reolojik davranışı.....	82
4.2.5 Püskürtme beton katkısı içeren çimento hamurunun reolojik davranışı.....	92
4.2.6 Katkısız ve kimyasal katkılı çimento hamurlarının priz süresi.....	99
4.3 Çimento Taneciklerinin Büyüme Mekanizmasının Modellenmesi.....	103
4.3.1 Katkısız çimento hamurunda taneciklerin büyüme modeli.....	104
4.3.2 Süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurunda taneciklerin büyüme modeli.....	106
4.3.3 Süperakışkanlaştırıcı-hava sürükleyici katkılı çimento hamurunda taneciklerin büyüme modeli.....	109
4.3.4 Priz hızlandırıcı katkılı çimento hamurunda taneciklerin büyüme modeli.....	112
4.3.5 Püskürtme beton katkısı içeren çimento hamurunda taneciklerin büyüme modeli.....	114
4.4 Çimento Hamuru Mikro Yapısının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Görüntü Analizi Tekniğiyle İncelenmesi.....	119
4.4.1 Katkısız çimento hamurunun mikro yapısal özellikleri ve analizi.....	119
4.4.2 PMS katkılı çimento hamurunun mikro yapısal özellikleri ve analizi.....	129

4.4.3 PMS-MSLS katkılı çimento hamurunun mikro yapısal özellikleri ve analizi.....	132
4.4.4 UF katkılı çimento hamurunun mikro yapısal özellikleri ve analizi.....	134
4.4.5 TEA katkılı çimento hamurunun mikro yapısal özellikleri ve analizi.....	136
4.4.6 Katkısız ve katkılı çimento hamuru mikro yapısının fraktal analizi.....	138
5. SONUÇLAR.....	143
KAYNAKLAR.....	146
EKLER.....	155
EK 1.Dönüştür Viskozimetrede Kayma Hızı ve Kayma Geriliminin Hesaplanması.....	156
EK 2. Katkısız Çimento Hamurunun (ÇH0) Reolojik Terimleri.....	157
EK 3. Katkısız Çimento Hamurunun (ÇH0) Görünür Viskozite Değerleri.....	158
EK 4. PMS Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH1) Reolojik Terimleri.....	159
EK 5. PMS-MSLS Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH2) Reolojik Terimleri....	160
EK 6. UF Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH3) Reolojik Terimleri.....	161
EK 7. SMUF Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH4) Reolojik Terimleri.....	162
EK 8. SN Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH5) Reolojik Terimleri.....	163
EK 9. KN Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH6) Reolojik Terimleri.....	164
EK 10. TEA Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH7) Reolojik Terimleri.....	165
EK 11. TEA Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH7) Görünür Viskozite Değerleri.....	166
EK 12. Siyah-Beyaz İkili Görüntü İçin C Kodu.....	167
EK 13. Sınırların Oluşturulması İçin C Kodu	169
EK 14. FRACLAC'te Kutu Sayma Metodu Sonuçları (PMS katkılı, t=320.dakika).....	171
EK 15. FRACLAC'te Hull ve Daire Sonuçları (PMS katkılı, t=320.dakika).....	172
EK 16. BEROLAN LP-HW 10 Hava Sürükleyici Katkıya Ait Teknik Bilgi....	173
ÖZGEÇMİŞ.....	174

SİMGELER DİZİNİ

A	kuvvete paralel düzlemin alanı (m^2)
A	kayma sabiti (Pa/ dak. ^d)
AFm	Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -mono (Alumina, Ferric oxide, mono-sulfate)
AFt	Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -tri (Alumina, Ferric oxide, tri-sulfate)
AP	polikarboksilik asit
BEI	geri taramalı elektron görüntüsü (Backscatter Electron Image)
BET-teori	Brunauer, Emmett, and Teller theory
CEM	çimento (Cement)
CH	kalsiyum hidroksit
C-S-H	kalsiyum silikat hidrat
C ₃ A	trikalsiyum aluminat
C ₃ A.CSH ₁₂	monosülfat
C ₃ A.3CSH ₃₂	etrinjit
C ₄ AF	tetrakalsiyum alumino ferrit
C ₂ S	dikalsiyum silikat
C ₃ S	trikalsiyum silikat
CSH ₂	alçı taşı
ÇH	çimento hamuru
d	ölçeklenme üssü (scaling power)
D	kutu sayma metodu ile belirlenen fraktal boyut (box counting fractal dimension)
DLA	difüzyon kısıtlamalı kümeleşme (Diffusion Limited Aggregation)
$d_{maks.}$	beton agregalarının maksimum tane çapı (mm)
DSC	diferansiyel taramalı kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry)
D_{ϕ}	çevresel fraktal boyut
D_k	kütlesel fraktal boyut
D_k (ortalama)	ortalama kütlesel fraktal boyut (mean mass fractal dimension)
dv/dr	kayma hızı (1/s)
dx/dr	deformasyon

D_y	yüzeysel fraktal boyut
F	kayma kuvveti (N)
HMW-Na	yüksek molekül ağırlıklı sodyum lignosülfonat (High Molecular Weight Sodium Lignosulphonate)
HS	hava sürükleyici (Sika Aer)
K	kıvam (consistency) indeksi (Pa.s^n)
KN	kalsiyum nitrat
L	iç silindirin boyu (m)
M_A	küme kütlesi
MHI-teori	Modifiye Hattori-Izumi teorisi
MIP	civa giriş porozimetresi (Mercury Intrusion Porosimetry)
MSLS	modifiye-edilmemiş sodyum lauril sülfat (Berolan LP-W1)
N	kutu sayısı
n	akış davranışı indeksi
NMR	nükleer manyetik rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
P	priz süresi (dakika)
PC	polikarboksilat ester
PFI	akışkan-tanecik iç etkileşimi (Particle-Flow Interaction)
PMS	polimelamin sülfonat
PNS	polinaftalin sülfonat
R_A	küme yarıçapı
r_1	iç silindirin yarıçapı (m)
r_2	dış silindirin yarıçapı (m)
s	saçılma diagramında noktaları çevreleyen kutuların sayısı
S	saçılma diagramında tüm ızgara yapısındaki kutuların sayısı
SEM	taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SLS-1	sodyum lauril sülfat (Berolan LP-HW 10)
SLS-2	sodyum lauril sülfat (Berolan LP-50)
SMUF	sülfone melamin-üre formaldehit
SN	sodyum nitrat
SNF	sülfone naftalin formaldehit
t	erken hidratasyon zamanı (dakika)

TEA	trietanolamin
UF	üre formaldehit
XRD	X-ışını diffraktometresi (X-Ray Diffraction)
β	üstel katsayı (1/dak.)
Γ	tork (Nm)
ε	kutu boyutu
μ	plastik viskozite (Pa.s)
μ_g	görünür viskozite (Pa.s)
v_i	hız (m/s)
τ	kayma gerilimi (Pa)
τ_0	eşik kayma gerilimi (Pa)
τ^*	ilk kayma gerilimi (Pa)
ω_i	açısal hız (devir/ s)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Akışkanlarda kayma hızına bağlı kayma gerilimi ilişkisi (Newtonian, Bingham plastiği, Yapay plastik (kayma incelmesi), Dilatant (kayma kalınlaşması)).....	11
Şekil 2.2 Polimelamin sülfonatin kimyasal yapısı.....	19
Şekil 2.3 Polinaftalin sülfonatin kimyasal yapısı.....	19
Şekil 2.4 Sodyum laurilsülfatın ($C_{12}H_{25}NaO_4S$) kimyasal yapısı.....	23
Şekil 2.5 Difüzyon kısıtlanmalı kümeleşme modelinde taneciklerden ağaçsı yapı oluşumu.....	34
Şekil 3.1 Dönüşlü viskozimetrenin (rotational viscometer), (MLW Rheotest 2) görünümü.....	38
Şekil 3.2 SEM JEOL 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu.....	40
Şekil 4.1 Beton küp numunelerinin ($15 \times 15 \times 15 \text{ cm}^3$) hazırlanma basamakları.....	42
Şekil 4.2 PMS miktarının basınç dayanımının yüzdesel değişimine etkisi.....	46
Şekil 4.3 PMS miktarının karışım suyunun yüzdesel azalmasına etkisi.....	47
Şekil 4.4 PMS miktarının hava sürükleyici kullanımında basınç dayanımının yüzdesel değişimine etkisi.....	48
Şekil 4.5 PMS miktarının hava sürükleyici kullanımında karışım suyunun yüzdesel azalmasına etkisi.....	49
Şekil 4.6 PMS ile farklı miktarlarda kullanılan hava sürükleyicinin basınç dayanımının yüzdesel değişimine etkisi.....	51
Şekil 4.7 PMS ile farklı miktarlarda kullanılan hava sürükleyicinin karışım suyunun yüzdesel azalmasına etkisi.....	51
Şekil 4.8 PMS ile farklı türlerde kullanılan hava sürükleyicinin basınç dayanımının yüzdesel değişimine etkisi.....	53
Şekil 4.9 PMS ile farklı türlerde kullanılan hava sürükleyicinin karışım suyunun yüzdesel azalmasına etkisi.....	53
Şekil 4.10 Dönüşlü viskozimetrenin kesit görünümü ve viskozimetredeki akış profili.....	57
Şekil 4.11 Katkısız çimento hamurunda (CH_0) kayma geriliminin erken	

hidratasyon zamanına göre değişimi.....	58
Şekil 4.12 Farklı hidratasyon zamanlarında, katkısız çimento hamuru (ÇH0)	
kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi.....	60
Şekil 4.13 Farklı hidratasyon zamanlarında, kayma hızının kayma gerilimine	
etkisi (ÇH0, logaritmik ölçek).....	61
Şekil 4.14 Maksimum noktalarda kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi	
(erken hidratasyon süresi: 40, 80, 150, 210.dakika).....	62
Şekil 4.15 Logaritmik ölçekte maksimum noktalarda kayma hızı-kayma gerilimi	
ilişkisi (erken hidratasyon süresi: 40, 80, 150, 210.dakika).....	63
Şekil 4.16 Minimum noktalarda kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi	
(erken hidratasyon süresi: 60, 120, 180, 240.dakika).....	64
Şekil 4.17 Logaritmik ölçekte minimum noktalarda kayma hızı-kayma gerilimi	
ilişkisi (erken hidratasyon süresi: 60, 120, 180, 240.dakika).....	65
Şekil 4.18 Katkısız çimento hamurunda görünür viskozitenin erken hidratasyon	
zamanına bağlı değişimi.....	68
Şekil 4.19 PMS katkılı çimento hamurunda (ÇH1) kayma geriliminin erken	
hidratasyon zamanına göre değişimi.....	70
Şekil 4.20 Farklı hidratasyon zamanlarında, PMS katkılı çimento hamuru (ÇH1)	
kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi.....	71
Şekil 4.21 PMS katkılı çimento hamuru eşik kayma geriliminin zamana bağlı	
değişimi.....	73
Şekil 4.22 PMS katkılı çimento hamuru plastik viskozitesinin zamana bağlı	
değişimi.....	73
Şekil 4.23 PMS-MSLS katkılı çimento hamuru (ÇH2) kayma geriliminin erken	
hidratasyon zamanına göre değişimi.....	77
Şekil 4.24 PMS ve PMS-MSLS etkilerinin bir kayma hızında (57.42 s^{-1})	
karşılaştırılması.....	78
Şekil 4.25 Farklı hidratasyon zamanlarında, PMS-MSLS katkılı çimento hamuru	
(ÇH2) kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi.....	79
Şekil 4.26 PMS ve PMS-MSLS katkılı çimento hamurlarının plastik	
viskozitelerinin zamana bağlı karşılaştırılması.....	80
Şekil 4.27 PMS ve PMS-MSLS katkılı çimento hamurlarının eşik kayma	

gerilimlerinin zamana bağlı karşılaştırılması.....	80
Şekil 4.28 UF katkılı çimento hamurunda (ÇH3) kayma geriliminin erken hidratasyon zamanına göre değişimi.....	83
Şekil 4.29 Farklı hidratasyon zamanlarında, UF katkılı çimento hamuru (ÇH3) kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi.....	84
Şekil 4.30 PMS ve UF katkılı çimento hamurlarının eşik kayma gerilimlerinin karşılaştırılması.....	85
Şekil 4.31 PMS ve UF katkılı çimento hamurlarının plastik viskozitelerinin karşılaştırılması.....	86
Şekil 4.32 KN katkılı çimento hamurunda (ÇH6) kayma geriliminin erken hidratasyon zamanına göre değişimi.....	87
Şekil 4.33 Farklı hidratasyon zamanlarında, KN katkılı çimento hamuru (ÇH6) kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi.....	88
Şekil 4.34 Farklı türlerdeki priz hızlandırıcıların etkilerinin 11.00 s^{-1} kayma hızında karşılaştırılması.....	89
Şekil 4.35 Farklı türlerdeki priz hızlandırıcıların etkilerinin 57.42 s^{-1} kayma hızında karşılaştırılması.....	90
Şekil 4.36 Farklı priz hızlandırıcı katkıları içeren çimento hamurlarına ait eşik kayma gerilimlerinin karşılaştırılması.....	91
Şekil 4.37 Farklı priz hızlandırıcı katkıları içeren çimento hamurlarına ait plastik viskozitelerin karşılaştırılması.....	92
Şekil 4.38 TEA katkılı çimento hamurunda (ÇH7) kayma geriliminin erken hidratasyon zamanına göre değişimi.....	93
Şekil 4.39 Farklı hidratasyon zamanlarında, TEA katkılı çimento hamuru (ÇH7) kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi.....	94
Şekil 4.40 TEA katkılı çimento hamurunda görünür viskozitenin erken hidratasyon zamanına bağlı değişimi.....	97
Şekil 4.41 Zamana bağlı görünür viskozite değerlerinin karşılaştırılması (kay.hızı: 1.20 s^{-1}).....	98
Şekil 4.42 Zamana bağlı görünür viskozite değerlerinin karşılaştırılması (kay.hızı: 32.54 s^{-1}).....	98
Şekil 4.43 Geç katılan çimento hamurlarının reolojik ölçümlerle elde edilen	

priz süreleri.....	99
Şekil 4.44 Geç katılaştan çimento hamurlarının vikat deneyi ile elde edilen priz süreleri.....	100
Şekil 4.45 Hızlı katılaştan çimento hamurlarının reolojik ölçümlerle elde edilen priz süreleri.....	101
Şekil 4.46 Hızlı katılaştan çimento hamurlarının vikat deneyi ile elde edilen priz süreleri.....	101
Şekil 4.47 Katkısız ve katkılı çimento hamurlarının vikat deneyi ile elde edilen priz süreleri.....	102
Şekil 4.48 Çimento taneciklerinin büyüme basamaklarının temsili görünümü.....	103
Şekil 4.49 Katkısız çimento hamurunun (ÇH0) farklı hızlarda kayma gerilimi-zaman ilişkisi.....	105
Şekil 4.50 PMS katkılı çimento hamurunun (ÇH1) farklı hızlarda (A)-kartezyen ve (B)-yarı logaritmik gösterimle kayma gerilimi-zaman ilişkisi.....	107
Şekil 4.51 PMS-MSLS katkılı çimento hamurunun (ÇH2) farklı hızlarda (A)-kartezyen ve (B)-yarı logaritmik gösterimle kayma gerilimi-zaman ilişkisi.....	110
Şekil 4.52 KN katkılı çimento hamurunun (ÇH6) farklı hızlarda (A)-kartezyen ve (B)-yarı logaritmik gösterimle kayma gerilimi-zaman ilişkisi.....	113
Şekil 4.53 TEA katkılı çimento hamurunun (ÇH7) farklı hızlarda (A)-kartezyen ve (B)-yarı logaritmik gösterimle kayma gerilimi-zaman ilişkisi.....	115
Şekil 4.54 (A,B) TEA katkılı çimento hamurunun 19.62 s^{-1} kay.hızında saçılma diagramları.....	117
Şekil 4.55 TEA katkılı çimento hamurunda fraktal boyutun kayma hızına bağlı değişimi.....	118
Şekil 4.56 Farklı büyütme ölçeklerinde katkısız örneklerin SEM fotoğrafları (t=1.dakika)	120
Şekil 4.57 Farklı büyütme ölçeklerinde katkısız örneklerin SEM fotoğrafları (t=360.dakika).....	121
Şekil 4.58 Katkısız çimento hamurunun 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri (A:1.dakika, B:120.dakika, C:210.dakika, D:360.dakika).....	123
Şekil 4.59 Katkısız çimento hamurunun 4 farklı zaman değerindeki siyah-beyaz ikili görüntüleri (A:1.dakika, B:120.dakika, C:210.dakika,	

D:360.dakika).....	125
Şekil 4.60 İkili görüntülerin A-(normal) ve B-(filtrelenmiş) görünüşleri (t=360.dakika).....	126
Şekil 4.61 Sınırları çevrelenmiş ikili görüntü (katkısız çimento hamuru, t=360.dakika).....	127
Şekil 4.62 PMS katkılı çimento hamurunun 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri (A:1.dakika, B:160.dakika, C:320.dakika, D: 480.dakika).	130
Şekil 4.63 PMS-MSLS katkılı çimento hamurunun 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri (A:1.dakika, B:160.dakika, C:320.dakika, D:480.dakika)...	133
Şekil 4.64 UF katkılı çimento hamurunun 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri (A:1.dakika, B:160.dakika, C:320.dakika, D:480.dakika).....	135
Şekil 4.65 TEA katkılı çimento hamurunun 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri (A:1.dakika, B:20.dakika, C:40.dakika, D:70.dakika).....	137

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Kayma gerilimi ve kayma hızı ilişkileri.....	13
Çizelge 3.1 Agregâ özellikleri.....	36
Çizelge 4.1 Farklı miktarda süperakışkanlaştırıcı katkılı beton örneklerine ait özellikler.....	43
Çizelge 4.2 Ağırlıkça farklı PMS ile sabit HS katkı kullanımında betonun özellikleri.....	43
Çizelge 4.3 Ağırlıkça sabit PMS ile farklı HS katkı kullanımında betonun özellikleri.....	44
Çizelge 4.4 Sabit miktarda PMS ile farklı türlerde HS katkı kullanımında beton özellikleri.....	44
Çizelge 4.5 Farklı miktarlarda PMS'in kullanıldığı çalışma sonuçları.....	45
Çizelge 4.6 Farklı miktarlarda PMS ile hava sürükleyici katkının kullanıldığı çalışma sonuçları.....	48
Çizelge 4.7 PMS ve farklı miktarlarda hava sürükleyici katkının kullanıldığı çalışma sonuçları.....	50
Çizelge 4.8 PMS ve farklı türlerdeki hava sürükleyici katkının kullanıldığı çalışma sonuçları.....	52
Çizelge 4.9 Çimento hamuru örneklerinin deney kodları ve özellikleri.....	55
Çizelge 4.10 Dönüşlü viskozimetrenin iç silindirine ait açılma hız ile buna bağlı kayma hızı değerleri.....	56
Çizelge 4.11 Katkısız çimento hamurunun akış davranışını temsil eden değerler...	67
Çizelge 4.12 Çimento hamuru, çimento harcı ve betonun reolojik özellikleri.....	74
Çizelge 4.13 TEA katkılı çimento hamurunun akış davranışını temsil eden değerler	96
Çizelge 4.14 Süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurunda (ÇH1) taneciklerin doğrusal olmayan büyüme mekanizması.....	109
Çizelge 4.15 Süperakışkanlaştırıcı ve hava sürükleyici katkılı çimento hamurunda (ÇH2) taneciklerin doğrusal olmayan büyüme mekanizması.....	111
Çizelge 4.16 Püskürtme beton katkısı içeren çimento hamurunda (ÇH7) taneciklerin doğrusal olmayan büyüme mekanizması.....	116

Çizelge 4.17 Saçılma diagramının verileri.....	116
Çizelge 4.18 Katkısız çimento hamurunun kütlesele fraktal boyutları.....	128
Çizelge 4.19 PMS katkılı çimento hamurunun kütlesele fraktal boyutları.....	131
Çizelge 4.20 PMS-MSLS katkılı çimento hamurunun kütlesele fraktal boyutları.....	134
Çizelge 4.21 UF katkılı çimento hamurunun kütlesele fraktal boyutları.....	136
Çizelge 4.22 TEA katkılı çimento hamurunun kütlesele fraktal boyutları.....	138
Çizelge 4.23 Katkısız ve katkılı çimento hamurunun kütlesele fraktal boyutları.....	139
Çizelge 4.24 Kütlesele fraktal yapılar ve kütlesele fraktal boyut değeri.....	141

1. GİRİŞ

En önemli yapı malzemelerinden biri olan betona dayanım, dayanıklılık ve kullanım amacına uygun özellikler kazandırabilmek için günümüzde çok çeşitli kimyasal katkıları kullanılmaktadır. Beton üretiminde kullanılması gereken çimento miktarında bir azaltmaya gitmeden su/çimento oranını düşürerek akıcı, kolay işlenebilir ve yüksek dayanımlı bir malzeme elde edebilmek amacıyla süperakışkanlaştırıcı katkıları tercih edilmektedir. Hava sürükleyiciler, taze betonun hava miktarını arttıran, hava boşluklarının birbirinden ayrı olarak yaklaşık 0.20 mm çapında üniform bir şekilde dağılmasını sağlayan ve bu boşlukların kararlılığını beton prizi tamamlanıncaya kadar sürdüren katkı maddeleridir (TS 3456). Priz hızlandırıcı katkıları, çimento ve su arasındaki reaksiyonu hızlandırarak çimento taneciklerini birbirine bağlayan jel oluşum hızını artırır. Püskürtme betonunun uygulandığı yüzeye yapışması, kalın katmanlar halinde dikeyde ve tavanda uygulanabilmesi için püskürtme beton katkıları tercih edilmektedir.

Basınç dayanımı, betonun basınç altında dayanabileceği maksimum gerilmedir. Beton tasarımı yapılırken, mümkün olan en yüksek kuvvete dayanabilecek betonun üretilmesi amaçlanmaktadır. Süperakışkanlaştırıcı katkıları bu açıdan bakıldığında, malzemenin işlenebilirliğini ve mukavemetini arttıran kimyasallardır. Ayrıca, hava sürükleyici katkıların beton malzemenin uzun dönem dayanımı üzerinde önemli etkileri bilinmektedir.

Çimento hamuru, betonun bağlayıcılığını sağlayan önemli bir yapısal bileşendir. Çimento hamurunun reolojik davranışının bilinmesi beton uygulayıcılarına üretim sırasında büyük kolaylıklar sağlamaktadır.

Newton kuralına uymayan akışkanların kayma gerilimine karşı davranışının incelenmesi, ölçülmesi ve modellenmesi reoloji biliminin konusudur. Reoloji, taze betonun taşınması, pompalanması, işlenip şekil verilmesi ve uygun olarak yerleştirilmesine kadar olan basamaklarında akışkanla ilgili önemli bilgiler sunan bir bilim dalıdır. Bir akışkan olan taze haldeki çimento hamurunun “eşik kayma gerilimi”, “plastik viskozite”, “görünür viskozite”

değerleri ve akış profiline ait detaylara sahip olunması hem iş gücü kayıplarının önlenmesi hem de beton imalatında kalitenin yakalanabilmesi için gerekli verilerdir.

Çimento hamurunun reolojik özellikleri ve betonun basınç dayanımına ilişkin verileri ne kadar önemliyse, çimento hamurunun mikro yapısal boyutta incelenmesi de o kadar önem taşımaktadır. Katılaşmış çimento hamuru mikro yapısı, içerdiği çeşitli türlerdeki katı bileşenleri, farklı boyut ve şekillerdeki gözenekleri ile sudan oluşan yüksek bir heterojen sistemdir. Çimento hamurundaki katı hacmin çoğunluğunu, zayıf kristal yapıya sahip, bileşim ve şekil açısından çeşitlilik gösteren en temel hidratasyon ürünü olan C-S-H (kalsiyum silikat hidrat) jeller oluşturmaktadır. Diğer önemli hidratasyon ürünü olan kalsiyum hidroksit (CH) kristal bir yapıya sahiptir ve çimento hamuru bileşiminde nispeten saf olarak yer almaktadır. Yapıda Aft ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$) ve AFm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$) fazları (etrinjit ve monosülfat) gibi bileşikler de az miktarda bulunmaktadır.

Çimento hamurunun gözenek yapısı malzeme özelliklerini önemli oranda etkileyen bir faktördür. Gözenek yapısı, “Civa Giriş Porozimetresi - Mercury Intrusion Porosimetry (MIP)” gibi dolaylı yöntemlerle belirleneceği gibi, “Taramalı Elektron Mikroskobu – Scanning Electron Microscope (SEM)” ile direkt olarak tespit edilebilmektedir. Gözenek yapısının direkt olarak incelendiği mikroskopik yöntemin dolaylı yöntemlere göre belirgin avantajları bulunmaktadır. Mikroskop ile alınan fotoğraflar, mikro yapıdaki farklı fazların şekil ve boyutları hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır.

Katılaşmış çimento hamurunda gözenekler başlıca bileşenlerdendir ve gözenekler iki sınıfta incelenebilmektedir. İlki, C-S-H jel yapısındaki karakteristik çapı 10 nm’den küçük olan jel gözeneklerdir. Diğerisi ise, 10 nm ile 10 μm aralığındaki geniş kapiler gözenekleri içermektedir. Bu gözeneklerin, yapıdaki hidratasyon ürünlerinin dolduramadığı ancak su ile dolan boşluklardan veya başlangıçta çimento taneciklerinin yer aldığı alanlarda hidratasyonun ardından oluşan oyuklu kabuklardan meydana geldiği düşünülmektedir. Ayrıca, tesadüfen veya tasarlanarak hapsolan hava boşlukları ve çimento hamurunun iyi yerleştirilmemesinden meydana gelen büyük boşluklar da olabilmektedir (Wang 1995).

Çimento hamurundaki gözenekleri oluşturan jel yapısı klasik Euclide geometrisi ile açıklanamamaktadır. Literatürde bu yapıların fraktal boyut kavramı ile yorumlanması gerekliliği birçok yayında bahsedilmiştir. Fraktal boyutlar “çevresel fraktal boyut- D_c ”, “yüzey fraktal boyut- D_y ” ve “kütlesel fraktal boyut- D_k ” olmak üzere çeşitli başlıklarda incelenmektedir.

Yaptığımız çalışma, temelde üç ana basamaktan oluşmaktadır: (1) Katkısız ve kimyasal katkılı betonların basınç dayanımlarının belirlendiği ilk bölüm, (2) Süperakışkanlaştırıcı (polimelamin sülfonat-PMS), süperakışkanlaştırıcı-hava sürükleyici (modifiye edilmemiş sodyum lauril sülfat-MSLS), priz hızlandırıcı (üre formaldehit-UF, sülfone melamin-üre formaldehit-SMUF, kalsiyum nitrat-KN, sodyum nitrat-SN) ve püskürtme beton katkısı (trietanolamin-TEA) içeren çimento hamurlarının akış profillerinin ve reolojik terimlerinin elde edildiği ikinci bölüm, (3) Yine aynı katkılarla hazırlanan örneklerin SEM ile incelendiği, görüntü analizi tekniği ile fraktal yapısının analiz edildiği ve ortalama “kütlesel fraktal boyut- D_k ”larının belirlendiği son bölüm.

Literatürde basınç dayanımı ve reoloji çalışmaları kapsamında birçok yayın bulunmasına karşın; katkısız ve katkılı betonların basınç dayanımı-çimento hamurlarının reolojisi-mikro yapısal analizini oluşturan üçgende karşılaştırılarak değerlendirilmesi açısından bu çalışma orijinallik taşımaktadır. Bahsi geçen katkılar ile hazırlanan çimento hamurlarının reolojik akış profilleri ile “eşik kayma gerilimi”, “plastik viskozite” ve “görünür viskozite” gibi terimlerinin ayrıntılı olarak ortaya konması açısından da yenilik içermektedir.

Bunun yanında çalışmanın “mikro yapısal analiz” bölümünde gözenek yapılarından yola çıkarak, SEM fotoğraflarının ikili görüntüleri FRACLAC-ImageJ güncel yazılımı ile fraktal açıdan analiz edilmiştir. Katkısız ve kimyasal katkılı çimento hamurlarının fraktal mikro yapısına ait ortalama “ D_k ” değerleri analizler sonucunda belirlenmiştir ve bu açıdan da bulgular yenilik taşımaktadır. Kütlesel fraktal boyut, kümeleri oluşturan taneciklerin ayrılma ve birleşmelerine bağlı yapısal değişimlerini açıklamak için kullanılan bir değerdir.

Sonuç olarak bu çalışma, imento bazlı yapılar olan beton ve imento hamurunun kimyasal katkıları varlığında makro ve mikro boyuttaki özelliklerini inceleyen ve yorumlayan bir çalışma olmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Çimento Bazlı Malzemeler

Çimentonun su ile karışımına “çimento hamuru” denmektedir. Bu karışıma kum katıldığında “çimento harcı”, kum ve agrega birlikte katıldığında “beton” elde edilmektedir.

Çimento su ile karıştığında “hidratasyon” başlar ve kimyasal reaksiyonlar devam ederken hamurda “priz” denilen katılaşma meydana gelir. Bir süre sonra da hamur tamamen sertleşir. Priz başlangıcına kadar hamur, harç veya beton taze haldedir yani “plastik”tir, kolayca şekillendirilmeleri ve kalıplanmaları mümkündür.

Çimentonun hidratasyonu, kalsiyum silikatların hidratasyonu (C_2S ve C_3S), trikalsiyum aluminatın hidratasyonu (C_3A) ve tetrakalsiyum alumino ferritin hidratasyonu (C_4AF) olmak üzere farklı gruplarda incelenmektedir.

2.1.1 Hidratasyon reaksiyonları

Çimentoyu oluşturan bileşenlerin hidratasyon reaksiyonları 4 ana başlıkta incelenmiştir.

1) Trikalsiyum Silikat

Trikalsiyum silikat ve dikalsiyum silikat birlikte portland çimentosunun % 75-80’ini oluşturmaktadır. C_3S ’in su ile reaksiyonları aşağıda verilmektedir.



Yukarıdaki kimyasal denklik çoğu zaman yaklaşık alınmaktadır, bunun nedeni olarak oluşan C-S-H ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) miktarının zor tayin edilmesi gösterilmektedir. Yine benzer problemler $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in (CH) miktar tayininde de yaşanmaktadır. C_3S hidratasyonunda, C_3S ve CH yapıları X Işını Diffraktometresiyle – XRD (X-Ray Diffraction) analiz edilmektedir. Ayrıca, CH için kimyasal ve termal metodlar da mevcuttur. Ancak, her bir metodun kısıtlamaları vardır (Ramachandran ve Beaudoin 2001).

Hidratasyon mekanizması

Çimento bileşenlerinin ayrı ayrı veya çimentonun bir bütün olarak hidratasyonu incelenirken, birçok tartışma ve görüş ayrılığı da beraberinde gelmiştir. İlk teoride, hidratasyon mekanizması Le Chatelier tarafından anhidrat bileşenlerin çözülmemesine bağlı çökmesi ile kristallenmiş hidrat bileşenlere kilitlenmesi olarak açıklanmıştır. Michaelis, kimyasal reaksiyonlar sonucu jel oluşumu ile kohezyon (birbirini tutma) mekanizmasını açıklamıştır (Taylor 1966). Son yıllarda ise topokimyasal veya katı faz mekanizması önerilmektedir (Ramachandran ve Beaudoin 2001).

Çimentonun en önemli bileşeni olan trikalsiyum silikatın hidratasyon mekanizması, yapılan birçok çalışmaya rağmen hala tam olarak açık değildir. İzotermal İletimli Kalorimetrik çalışmalarda mekanizmayla ilişkin beş basamak öne çıkmaktadır.

C_3S 'ın su ile karşılaştığı ilk basamakta 15-20 dakika içinde hızlı bir ısı yayılması olmaktadır. Bu basamak “önindüksiyon basamağı (preinduction period)” olarak adlandırılmaktadır. Birkaç saat süren ikinci basamakta ise, reaksiyon hızı çok yavaştır ve “indüksiyon basamağı” olarak adlandırılmaktadır. Bu aşamaya gelen malzeme plastik ve işlenebilirdir. Daha sonra reaksiyonlar aktifleşerek zamanla hızlanan bir yapıya bürünür. Malzemenin ulaştığı maksimum hız, üçüncü basamak olan “hızlandırma basamağı (accelerating period)”nın sonlarına denk gelmektedir. Reaksiyon hızı güçlü olduğunda ilk çökme (initial set) oluşur. Son çökme ise, üçüncü basamağın sonlanmasından önce

gerçekleşir. Dördüncü basamak yavaşlama basamağıdır. Reaksiyonların ilk iki basamağını anlamak, hidratasyonun ileriki aşamaları hakkında görüş vermesi açısından oldukça önemlidir. Kullanılan kimyasal ve mineral katkıları bu basamakların seyrini değiştirmektedir. Priz geciktirici katkıların (şeker, kalsiyum glukonat, sodyum heptonat vb.) indüksiyon basamağını uzattığı ve maksimum hızın gözlemlendiği tepe noktasını düşürdüğü bilinmektedir (Ramachandran 1995).

Hidratasyon basamaklarında oluşan prosesler özetlenirse, trikalsiyum silikatın su ile reaksiyonu sonucu ortama kalsiyum ve hidroksil iyonları salınmaktadır. İkinci basamakta pH yüksek bir değer olan 12.5 olmakta ve daha fazla silika çözülmesi gerçekleşmemektedir. Ortamda yeterli kalsiyum ve hidroksil iyonları bulunduğundan, hızlı bir kristallenme reaksiyonu ile CH ve C-S-H oluşmaktadır. Dördüncü basamakta, hidratasyon ürünleri oluşmaya devam etmektedir. Son basamak, ürünlerin oldukça yavaş oluştuğu ve reaksiyonların difüzyon kontrollü gerçekleştiği basamaktır (Ramachandran ve Beaudoin 2001).

Bununla birlikte, gözlemle uyumlu teoriler arasında Pratt ve Jennings (1981) tarafından yapılan çalışma belirtilebilir. Çimentonun hidratasyonu ile ilgili geniş yorumlamalar Gartner ve Gaidis (1989) tarafından da yapılmıştır (Ramachandran ve Beaudoin 2001).

2) Dikalsiyum Silikat

C₂S hidratasyonu, C₃S hidratasyonuna benzemesine rağmen daha yavaştır. Reaksiyonlar sonucu ortama verilen ısı trikalsiyum silikata göre çok düşüktür. Priz hızlandırıcı katkıları, C₂S'ın reaksiyon hızını artırır.



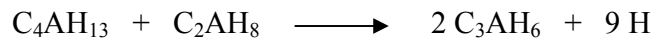
Trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikata göre daha reaktiftir ve oluşan CH miktarı C₃S'in hidratasyonunda oluşan miktardan daha düşüktür.

Dayanım oranı açısından her bir bileşen Bogue ve Lerch (1934) tarafından yürütülen çalışmada incelenmiştir. Beaudoin ve Ramachandran (1992), çimento mineral hamurlarındaki dayanımı zaman ve hidratasyon derecesine göre açıklamışlardır. Beaudoin ve Ramachandran, 10 günlük hidratasyon sonucu dayanım açısından sıralamayı şöyle yapmışlardır: C₄AF > C₃S > C₂S > C₃A. 14 gün sonra durum şu şekilde değişmiştir: C₃S > C₄AF > C₂S > C₃A. Bogue ve Lerch çalışmalarının sonucunda, 10 ve 14 günlük dayanımların sırasıyla C₃S > C₂S > C₃A > C₄AF olduğunu belirtmişlerdir (Ramachandran ve Beaudoin 2001).

3) Trikalsiyum Aluminat

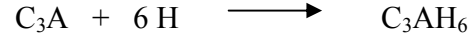
Portland çimentosunda C₃A bileşeninin oranı yaklaşık % 4-11 aralığındadır. Bu bileşen erken reaksiyonlarda etkili bir bileşendir.

Trikalsiyum aluminatın reaksiyonları sonucu oluşan kalsiyum aluminat hidratlar ile kalsiyum karbo- ve sülfö-aluminatlar çimento hamurunda ani çökme oluşumuna neden olmaktadır. Portland çimentosundaki C₃A oranının fazlalığı, beton için gelecekte durabilite sorunlarını ortaya çıkarabilmektedir.



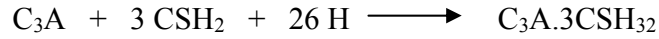
Trikalsiyum aluminatın su ile reaksiyonu sonucu oluşan 4CaO.Al₂O₃.13H₂O (C₄AH₁₃) ve 2CaO.Al₂O₃.8H₂O (C₂AH₈) bileşenleri hegzogonal fazdadır, bu bileşenler termodinamik açıdan kararsız olmalarından ötürü kübik fazlı C₃AH₆ yapısına dönüşmektedir.

Doygun CH çözeltilerinde, C_2AH_8 ile CH reaksiyona girerek C_4AH_{13} veya C_3AH_6 bileşenlerini oluşturmaktadır. Ayrıca, 80 °C ve üzeri sıcaklıklarda da C_3A 'ın hidratasyonu ile kübik formu C_3AH_6 oluşmaktadır.

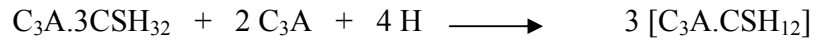


Normal koşullarda C_3A hamurları silikat fazlılara göre düşük dayanım sergilemektedir. C_3AH_6 'ın oluşumu ile tanecikler arasında doğrudan bağlanma gerçekleşmektedir ve bu yapı malzemenin dayanımını artırmaktadır.

Portland çimentosuna C_3A bileşeninden kaynaklanan ani çökmeyi engellemek için ortama alçıtaşı- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (CSH_2) eklenmektedir.



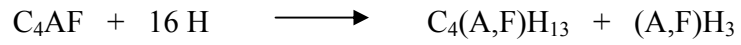
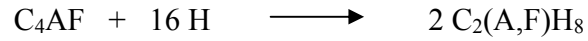
Ortamda bulunan tüm alçıtaşının etrinjite ($C_3A \cdot 3CSH_{32}$) dönüşmesinden sonra, kalan C_3A ile etrinjitin reaksiyonu sonucu sülfat-alüminat hidratlar ($C_3A \cdot CSH_{12}$) oluşmaktadır. Çimentodaki bu ekzotermik dönüşüm 12-36 saat sürmektedir (Ramachandran ve Beaudoin 2001).



Etrinjit, AFt (Al_2O_3 - Fe_2O_3 -tri; Alumina, Ferric oxide, tri-sulfate) fazı olarak bilinen grubun bir üyesidir. Monosülfat ($C_3A \cdot CSH_{12}$) ise, AFm (Al_2O_3 - Fe_2O_3 -mono; Alumina, Ferric oxide, mono-sulfate) olarak adlandırılan mineral grubundan birini temsil etmektedir.

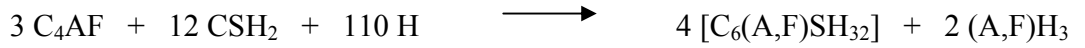
4) Ferrit Fazı

Ferrit faz bileşenleri, portland çimentosunda % 8-13 oranında bulunmaktadır. Ferrit fazı hidratasyon ve fiziko-mekanik davranış açısından çimento mineralleri içerisinde daha az rol oynamaktadır.



Tetrakalsiyum alumino ferritin (C_4AF) hidratasyon reaksiyonları yavaştır. Demir ve alüminyum amorf hidroksitleri, C_4AF 'in reaksiyonları sonucu oluşmaktadır (Ramachandran ve Beaudoin 2001).

Alçıtaşının varlığında C_4AF reaksiyonları C_3A 'a göre daha yavaştır ve hidratasyon daha etkin gecikmektedir. Alçıtaşının tetrakalsiyum alumino ferrit ile reaksiyonları aşağıda belirtilmektedir (Young 1981).



Düşük sülfö-alüminat faz ile tetrakalsiyum alumino ferritin reaksiyonu sonucu, yüksek sülfö-alüminat faz oluşmaktadır. Düşük su/çimento oranlarında ve yüksek sıcaklıklarda düşük sülfö-alüminatlar doğrudan meydana gelmektedir (Ramachandran ve Beaudoin 1980).

2.2 Çimento Hamuru-Beton Reolojisi

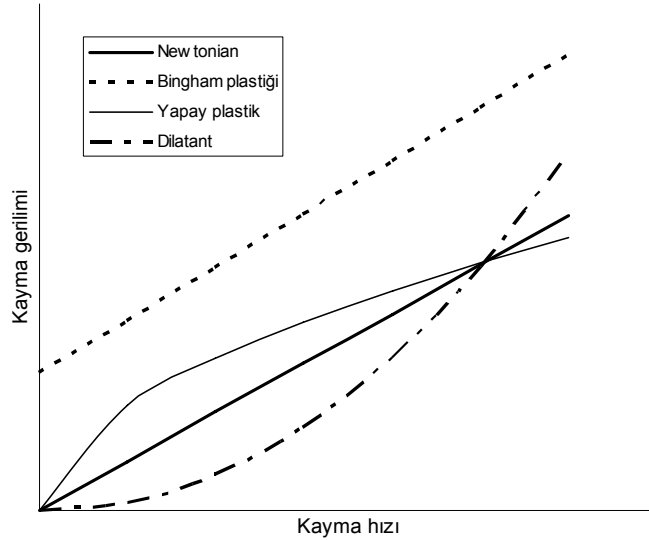
2.2.1 Reoloji kavramı

Dış kuvvetlerin etkisi altında akışkanın nasıl davranacağı tümüyle moleküler yapısına bağlıdır. Basit, küçük moleküllerden oluşan akışkanların uğradığı deformasyon ($-dx/dr$), kayma gerilimiyle doğru orantılıdır. Kuvvet sürekli olarak uygulandığı zaman, oluşan hız gradyanı ($-dv/dr$) da kayma gerilimiyle doğru orantılı olarak değişir.

$$\tau = \mu(-dv/dr) \quad (1)$$

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2)$$

τ : kayma gerilimi
 F : kayma kuvveti
 A : kuvvete paralel düzlemin alanı
 μ : plastik viskozite
 dv/dr : kayma hızı (*silindirik koordinatlar*)



Şekil 2.1 Akışkanlarda kayma hızına bağlı kayma gerilimi ilişkisi (Newtonian, Bingham plastiği, Yapay plastik (kayma incelmesi), Dilatant (kayma kalınlaşması))

Uygulanan kayma gerilimiyle oluşan hız gradyanı arasında doğrusal ilişki bulunan akışkanlar *Newtonian Akışkanlar* olarak tanımlanır. *Reoloji*, Newton kuralına uymayan akışkanların kayma gerilimine karşı davranışının incelenmesini, ölçülmesini ve modellenmesini kapsayan bilim dalıdır.

Betonun reolojik veya akış özellikleri, genellikle betonun yerleştirilmesi, durabilitesi (dayanıklılık) ve dayanımı üzerinde etkilerinden dolayı önemlidir. Betonun taze hali akışkan davranış sergilemektedir ve çoğunlukla Bingham akışkan özelliklerini gösterdiği varsayılmaktadır (Ferraris vd. 2001). Bu tip bir akışkan profilinde, eşik (kritik) kayma gerilimi ve viskozite olmak üzere en az iki parametre akış davranışını açıklamakta kullanılmaktadır (Ferraris 1999).

Eşik kayma gerilimi, malzemenin akışa başlaması için uygulanması gereken gerilimdir. Bu gerilim, Bingham tipi akışkanların kayma gerilimi – kayma hızı grafiğinde doğrunun y-eksenini kestiği değerdir. Ayrıca, grafikte doğrunun eğimi plastik viskoziteyi vermektedir. Çizelge 2.1 genellikle beton için kullanılan eşitlikleri içermektedir.

Herschel-Bulkley eşitliğinde üç parametre yer almaktadır, bunlardan “n” değeri fiziksel bir değer değildir.

Reolojik ölçümler, betonun içerdiği geniş boyut dağılımına sahip tanecikli yapısından (1 µm boyutlu çimento taneciğinden, 10 mm veya daha büyük boyuta sahip iri agregalara kadar) ötürü kolaylıkla yürütülememektedir (Ferraris 1999).

Çizelge 2.1 Kayma gerilimi ve kayma hızı ilişkileri (Ferraris 1999)

Eşitlik Adı	Eşitlik
Newtonian (<i>Bartos 1992</i>)	$\tau = \eta \dot{\gamma}$
Bingham (<i>Tattersall 1976</i>)	$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}$
Herschel ve Bulkley (<i>Atzeni vd. 1985</i>)	$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$
Üs Yasası (<i>Atzeni vd. 1985</i>)	$\tau = A \dot{\gamma}^n$
	n = 1 Newtonian akış
	n > 1 kayma kalınlaşması
	n < 1 kayma incelmesi
von Berg (<i>von Berg 1979</i>)	$\tau = \tau_0 + B \sinh^{-1}(\dot{\gamma}/C)$
Ostwald-deWaele (<i>Tattersall 1976</i>)	$\tau = a \dot{\gamma} + B \sinh^{-1}(\dot{\gamma}/C)$
Eyring (<i>Atzeni vd. 1985</i>)	$\tau = a(\dot{\gamma} + C)^b$
Robertson-Stiff (<i>Atzeni vd. 1985</i>)	$\dot{\gamma} = \alpha \tau^2 + \beta \tau + \delta$
Atzeni vd. (<i>Atzeni vd. 1983</i>)	
Değişken tanımları	
τ : kayma gerilimi	η : viskozite
τ_0 : eşik kayma gerilimi	$\dot{\gamma}$: kayma hızı
	A, a, B, b, C, K, α , β , δ : sabitler

2.2.2 Reolojik ölçüm cihazları

1) “İki Nokta Deney Düzenegi”

Taze betonun akış özelliklerinin, ilk olarak ve geniş çapta bilinen bir deney düzenegi ile belirlenmesi Tattersall (1976) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu deney düzeneginde, betonun içerisinde deneye tabi tutulacağı bir kova ile örnek içerisine daldırılacak özel geometriye sahip bir pervane bulunmaktadır. Deney sırasında, pervanenin dönmesi ile beraber pervane üzerinde malzemedan kaynaklanan direnç yani tork kaydedilmektedir. Pervanenin açisal hızındaki artışla birlikte tork değerleri okunarak, hıza bağlı direnç grafiği oluşturulmaktadır (Ferraris 1999).

Tattersall ve Banfill (1983) alışmalarında Bingham akış modelini kullanarak taze betonun reolojik davranışını incelemişlerdir. Bu model temelde iki katsayı “plastik viskozite ve eşik kayma gerilimi” içeren basit doğrusal bir matematiksel modeldir. Modelin beton reolojisine uygulanması bir yaklaşımdır, ancak düşük kayma hızlarında iyi uyum sağladığı belirtilmektedir (Wong vd. 2001).

Tattersall’ın ilk deney düzeneğini tasarlamasının ardından, Wallevik ve Gjorv (1988) ile Beaupré (1994) bunu geliştirmiş ve ticarileştirmiştir. Daha sonra reolojik verilerin toplandığı yeni model cihazlar ve parçalar üreilmeye başlanmıştır. Tattersall tarafından oluşturulan “İki Nokta Deney Düzeneği”, sadece Newtonian akış için değil heterojen yapıdaki beton için de modifiye edilmiş cihazlar olan dönüşlü viskozimetrelerin tasarımına öncülük etmiştir.

2) BML viskozimetre

BML viskozimetre (Wallevik 1996) genelde eş eksenli silindirik viskozimetrelere benzemektedir (Wong vd. 2001). Bu cihazda farklı olarak, betonun içindeki iri malzemelerin kayma mesafesini (gerçek ve farzedilen hız arasında) engellemek için silindirler yerine bıçaklar kullanılmıştır. Dört takım iç ve dış bıçak farklı boyuttaki agregaların test edilmesine olanak sağlamaktadır. Otomatik kontrol, ölçüm ve veri indirgeme için bir bilgisayar sisteme bağlıdır. Sonuçlar, Tattersall’i veya reolojik birimleri temsil etmektedir. Beton viskozitesinin ölçümünü gerçekleştiren gelişmiş cihazlardan biridir.

3) Dönüşlü viskozimetre (rotational viscometer)

Eş eksenli iki silindir ve elektronik düzenekten oluşmaktadır. Hareketli bir iç silindir ile ölçümü yapılacak örneğin yerleştirildiği sabit bir dış silindirden, ya da sabit bir iç silindir

ile hareketli bir dış silindirden oluşabilmektedir. Hareketli olan silindir belirli açısal hızlarda dönerken kayma düzlemine paralel kuvvet (tork değeri de olabilir) göstergeden veya bilgisayar kontrollü ise ekrandan okunmaktadır. Dönüslü viskozimetreler sahip oldukları silindirler nedeniyle, agrega içeren beton örneklerinin reolojik ölçümlerini gerçekleştirememektedir.

Bunların dışında dönüslü viskozimetrelerden farklı olarak tasarlanan viskozimetreler de mevcuttur. “Hareketli Top Viskozimetresi” Powers (1968) tarafından ve “Serbest Orifis Viskozimetresi” Bartos (1978) tarafından geliştirilmiştir. Fakat bu cihazlar ile yeterince araştırma çalışmaları yapılmamış olduğundan hala beton teknolojisinde yeterince bilinmemektedir (Wong vd. 2001).

2.3 Çimento Hamurunun Reolojik Davranışının Modellenmesi

Wallevik (2009) tarafından yürütülen çalışmada, çimento hamurunun reolojik davranışını simüle eden yeni bir malzeme modeli önerilmiştir. Bu malzeme modeli, Tattersall ve Banfill (1983) ile Hattori ve Izumi’nin (1982) birleştirilmiş kavramlarına dayanmaktadır. Çimento taneciklerinin kümeleşmesi, dağılması ve tekrar kümeleşmesi (gerçek tiksotropik davranış) ile tanecikler arasındaki kimyasal bağların kırılmasının (yapısal bozunma davranışı) çimento hamurunun zamana bağlı tüm davranışlarını oluşturmakta önemli görevler üstlendiği belirtilmiştir. Tiksotropik davranış, kayma gerilimi altında viskozitede gözlenen düşüşün gerilim ortadan kalktığında belirli miktarda geri kazanılmasıdır (Barnes vd. 1989).

Yapısal bozunma kavramı Tattersall tarafından (Tattersall 1955) 1954 yılında ortaya atılmıştır. 1983 yılında Tattersall ve Banfill’in yayınladıkları kitapta yapısal bozunma mekanizması açıklanmıştır. Hidratasyon süreci sırasında çimento tanecikleri arasında oluşan sabit bağların kırılması tersinmez ve tiksotropik olmayan bir proses olarak belirtilmiştir (Wallevik 2009).

Kimyasal katkılardan SNF (sülfone naftalin formaldehit) kullanılan çimento hamurunun reolojik davranışı Modifiye Hattori-Izumi teorisi (MHI-teori) ile açıklanabilirken, HMW-Na (yüksek molekül ağırlıklı sodyum lignosülfonat) polimerinin kullanıldığı çimento hamuru için bu teori anlamlı bulunmamıştır. Wallevik'in çalışmasında, yukarıda bahsedilen sistemlerdeki problemlerin çözülebileceği yeni bir model "Akışkan Tanecik İçetkileşimi Teorisi (Particle Flow Interaction Theory, PFI)" incelenmiştir (Wallevik 2009).

Tanecikler arasındaki tersinir ve kalıcı köprüler

Çimento hamurunun tiksotropik davranışı çimento taneciklerinin kümeleşmesi, dağılması ve tekrar kümeleşmesi ile ilişkilendirilmiştir (Wallevik 2003, Wallevik 2005). Bu bakış açısı, temelini Hattori ve Izumi'nin (1991) orijinal fikirlerinden almaktadır. Kümeleşme basamağında, iki veya daha fazla çimento taneciği temas ederek birbirine yapışır ve ayrılabilmeleri için güç uygulamak gerekir. Taneciklerin birbirine yapışması aralarındaki toplam potansiyel enerji etkileşiminin bir sonucudur. Van der Waals kuvveti, elektrostatik çekim ve sterik etki (Tattersall ve Banfill 1983, Hunter 2001, Wallevik 2003) bu durumun temelini oluşturmaktadır. Polimerik katkılar genellikle çimento taneciklerinin yüzeyinde adsorplanırlar. Özellikleri ise, kümeleşmeyi engelleyerek dağılmayı sağlamak amacıyla toplam potansiyel enerjiyi değiştirmektir (Wallevik 2009).

Orijinal teoriye (Hattori ve Izumi 1991) ek olarak, iki tür kümeleşme (Wallevik 2003, Wallevik 2005) olduğu ifade edilmiştir. İlki, tersinir kümeleşmedir burada süspansiyonda yapılan iş (viskozimetre motorunun gücü) iki birleşmiş çimento taneciğini birbirinden ayırabilmektedir. İkinci durumda ise, kalıcı kümeleşme söz konusudur ve uygulanan güç çimento taneciklerini birbirinden ayıramaz. Fonksiyonel olan ve fonksiyonelliğini kaybetmiş polimerler sırasıyla tersinir ve kalıcı kümeleşmenin oluşmasına etki etmektedir. Tersinir ve kalıcı köprüler, çimento taneciklerinin kümeleşip kümeleşmemesine göre meydana gelmektedir (Wallevik 2009).

Tanecikler arasındaki kırılabilen ve kalıcı bağlar

Çimento ve suyun karşılaştığı ilk birkaç saniye içinde, çimento taneciklerinin yüzeyi kalsiyum silikat/ sülfoaluminat hidrat jelatinimsi zar ile kaplanmaktadır. Eğer birbirine bağlı iki veya daha fazla çimento taneciği su ile etkileşirse çevrelerinde yine benzer jelatinimsi zar oluşur ve birbirlerine bu zarlar ile bağlanırlar. Çimento hamuru karıştırıldığı takdirde çimento tanecikleri arasındaki bağlar kırılır. Bu bağlar, ilk olarak Tattersall tarafından ortaya atılmıştır (Banfill 2003).

Eğer süspansiyona uygulanan güç ile çimento tanecikleri arasındaki yapı kırılıyor ise “kırılabilen bağ”, tam tersi söz konusu ise “kalıcı bağ” olarak adlandırılır. Çimento tanecikleri arasındaki bağ uzunluğu aralarındaki zarın kalınlığına ve temas geometrisine bağlıdır (Tattersall ve Banfill 1983).

Sonuçta, toplam potansiyel enerji etkisi ile çimento taneciklerinin kümeleşmesi (köprü oluşumu), hidrat zarın varlığı ile tanecikler arasında bağ oluşumu söz konusu olmaktadır (Wallevik 2009).

Tanecik boyutu

Çimento tanecikleri çok boyutlu bir yapıya sahiptir. Malzeme ağırlığının % 7-9’u 2µm çap boyundan küçük, % 0-4 arası miktarı ise 90µm çap boyundan büyüktür. Çimento hamurunda toplam potansiyel enerjiden etkilenen taneciklerin kolloidal tanecikler olduğu söylenebilir. Genel tanımla, kolloidal taneciklerin en az bir boyutunun 1nm ile 1µm aralığında olması beklenir. Büyük boyutlara sahip taneciklerin davranış biçimlerine ait açık görüşler mevcut değildir. 40µm çap boyutuna kadar çimento taneciklerinin çeşitli kısıtlamalar olsa da kolloidal tanecikler gibi bir davranış modeli sergileyebildikleri belirtilmiştir (Wallevik 2009).

Çap boyutu 40 µm'den büyük çimento taneciklerinde taneciklerin sahip olduğu kinetik enerji (atalet), kümeleşme ve dağılmaya karşı çift taraflı enerji engellerini yenmektedir. Bu durumda kümeleşme oluşmaz ve çimento tanecikleri birbirleriyle katı kürelerin çarpışması şeklinde etkileşir. Bu tanecikler, toplam potansiyel enerji etkilerinden uzaktır ve kümeleşmezler. Bununla birlikte, büyük çap boyutuna sahip tanecikler hidratasyon reaksiyonları sonucu küçük tanecikler gibi hidrat zar ile kaplanmaktadır. Sonuç olarak, büyük çap boyutuna sahip çimento tanecikler arasında kimyasal bağların oluşabileceği ancak kümeleşmeye bağlı olan köprü oluşumunun gerçekleşmeyeceği belirtilmiştir (Wallevik 2009).

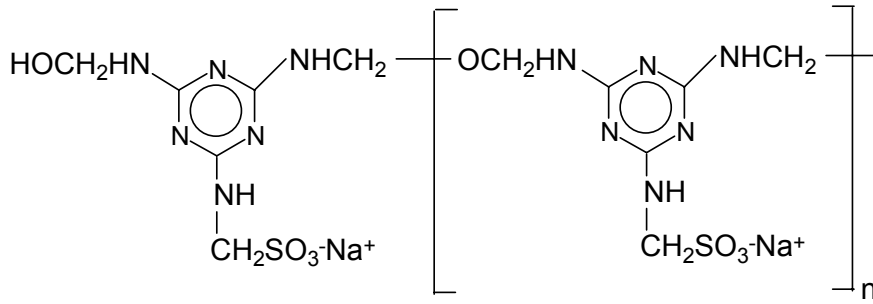
2.4 Beton Üretiminde Kullanılan Kimyasal Katkılar

2.4.1 Süperakışkanlaştırıcılar

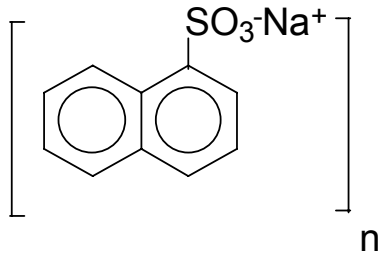
Beton üretiminde kullanılması gereken çimento miktarında bir azaltmaya gitmeden su/çimento oranını düşürerek akıcı, kolay işlenebilir ve yüksek dayanımlı bir malzeme elde edebilmek amacıyla süperakışkanlaştırıcı katkıları tercih edilmektedir.

Süperakışkanlaştırıcı katkıları, sülfone melamin formaldehit polikondensesi, sülfone naftalin formaldehit polikondensesi, modifiye linyosülfonatlar, poliakrilatlar, polikarboksilatlar, amino aromatik sülfoneik asit, fenol formaldehit kondensesi vb. kimyasal yapılara sahiptir. Bu katkıları, betona sabit işlenebilirlikte %12-16'dan fazla su azaltma, basınç dayanımında %15'in üzerinde artış, korozyon ortam direncinde ve geçirimsizlikte artış ve işlenebilirlik kolaylığı kazandırmaktadır (Akman, www.e-kutuphane.imo.org.tr, 2010).

Su azaltıcı katkılardan süperakışkanlaştırıcıları, sülfonat bazlı (SO_3^-) ve karboksilat (COO^-) bazlı olanlar olmak üzere iki grupta toplanmıştır. Polinaftalin sülfonat (PNS), bu alanda üretilen ilk süperakışkanlaştırıcıdır (Spiratos vd. 2003). Sülfonat grubuna sahip olan diğer önemli süperakışkanlaştırıcı ise polimelamin sülfonattır (PMS).



Şekil 2.2 Polimelamin sülfonatin kimyasal yapısı



Şekil 2.3 Polinaftalin sülfonatin kimyasal yapısı

Yukarıdaki Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'te açıkça görüleceği üzere, PMS ve PNS'nin temel içerikleri suda çözünebilen sentetik sülfone edilmiş melamin formaldehit polikondensesi ve sülfone edilmiş naftalin formaldehit polikondensesidir. Polimer yapıları düzenli olarak tekrarlanan grubun oluşturduğu ana zincir ve buna bağlı negatif yüklü sülfone gruplarından oluşmaktadır.

Süperakışkanlaştırıcı içeren çimento hamurunda, çimento taneciklerinin dağılma özelliği genel olarak “elektrostatik” ve “sterik” etki mekanizmasıyla açıklanmaktadır (Ramyar 2007).

Elektrostatik etki

Süperakışkanlaştırıcılar, çimento taneciklerinin kümeleşmesini önler ve bu etkiyle çimento hamurunun akışkanlığı artar. Çimento üzerinde yer alan ve kümeleşmeye de neden olan çekim kuvvetleri, negatif yüklü anyonik polimerlerin sülfone gruplarının (PMS veya PNS) çimento taneciği üzerinde tutunmasıyla nötrlenmektedir. Çimento taneciklerinin dağılımı, polimer zincirinin diğer tarafında yer alan negatif yüklü (SO_3^-) gruplarının oluşturduğu elektriksel itme gücüyle sağlanmaktadır (Shonaka vd. 1997, Mindess vd. 2003, Collepari 2005). Çimento taneciklerinin kümeleşmesi engellendiğinden su ile tanecikler arasındaki etkileşim artar sonuçta, düşük dozlarda kullanılan süperakışkanlaştırıcılar bile çimento hidrasyon hızını artırmaktadır (Simard vd. 1993).

Sterik etki

Polikarboksilat esaslı katkıların dağıtma etkisi elektrostatik etkiden çok sterik (fiziksel-geometrisel) engelleme etkisi ile açıklanmaktadır. Polimer molekülündeki yan zincirler çimento tanecikleri arasında fiziksel bir etki oluşturmakta ve kümeleşmeyi önlemektedir. Sterik etkide ana zincir uzunluğu, yan zincirlerin uzunluğu ve yan zincirler arası mesafe önemli rol oynamaktadır (Ramyar 2007).

Reoloji

Rixom (1974) tarafından yapılan çalışmada, polinaftalin sülfonat bazlı katkının çimento harcının eşik kayma gerilimini ve plastik viskozitesini düşürdüğü belirtilmiştir. Yüksek dozlarda (çimento ağırlığının % 0,8 ve üzeri) malzemenin kritik kayma geriliminin “0” olduğu ve sistemin Newtonian davranış gösterdiği ifade edilmiştir.

Nawa vd. (1989) çimentonun bileşiminin sistemin reolojik davranışını etkilediğini, yüksek C_3S/ C_2S ve C_3A/ C_4AF oranlarına sahip çimentolarda süperakışkanlaştırıcı kullanımı geciktirildiğinde karışımın yüksek viskozite değerine sahip olduğunu göstermişlerdir.

Çimento üzerine tutunan süperakışkanlaştırıcı miktarı ile görünen viskozite arasındaki ilişki Diamond (1972) ve Asakura vd. (1992)'nin çalışmalarında belirtilmiştir.

Çimento-kimyasal katkı etkileşimi, çimentonun hidratasyonu ve taze betonun reolojisi açısından önemlidir. Hanehara ve Yamada tarafından yürütülen çalışmada lignin sülfonat, naftalin sülfonat, melamin sülfonat, amino sülfonat ve polikarboksilat bazlı katkılar incelenmiştir. Polikarboksilatların çimento ile uyumluluklarının diğer katkılara göre daha iyi olduğu sonuçta, katkı uyumluluğunda çimentodaki alkalin sülfat miktarının önemli olduğu belirtilmiştir (Hanehara ve Yamada 1999).

Süperakışkanlaştırıcıların performansı, süperakışkanlaştırıcıların türü (naftalin sülfonik asit (SNF), polikarboksilik asit (AP), polikarboksilat ester (PC)), süperakışkanlaştırıcı miktarı, su/çimento oranı, çimento türü, çimentonun fiziksel ve kimyasal özellikleri ile sıcaklığa bağlı olarak araştırılmıştır (Golaszewski ve Szwabowski 2004). Beton harcının eşik kayma gerilimi (τ_0) ve plastik viskozitesi VISCOMAT PC- reometre ile belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda, AP ve PC bazlı katkıların SNF bazlı katkılardan daha etkin olduğu, aynı miktarlarda çalışıldığında AP ve PC katkılarının beton harcının kritik kayma gerilimini düşürdüğü ve iş gücü kaybını önlediği bulunmuştur.

Fernandez-Altable ve Casanova (2006) tarafından yapılan çalışmada, polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcı kullanılarak sıcaklığın (5-45 °C) taze betonun reolojik davranışına etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak, PC miktarının sıcaklığa fazla bağlı olmadığı gösterilmiştir.

Hidratasyon

Ridi vd. (2003) çalışmalarında süperakışkanlaştırıcı varlığında C_3S 'in hidratasyon kinetiğini Diferansiyel Taramalı Kalorimetre – DSC (Differential Scanning Calorimetry) ile belirlemişlerdir. Bu çalışmada, beton endüstrisinde bilinen katkılardan sülfone naftalin formaldehit, polikarboksilat ve poliakrilat incelenmiştir. Saf su ile kür edilmiş C_3S ile süperakışkanlaştırıcı kullanılmış çimento hamurları karşılaştırılmıştır. Avrami-Erofeev çekirdeklenme ve büyüme yasasına göre, süperakışkanlaştırıcı varlığında hidratasyon proseslerinin kinetik yasalarının değişmediği belirtilmiştir. Trikalsiyum silikatın priz süresinin kimyasal katkılardan etkilendiği ifade edilmiştir. Polikarboksilat ve poliakrilat katkıların reaksiyonların sıcaklığa bağımlılığını azalttığı aktarılmıştır. Süperakışkanlaştırıcı varlığında çekirdeklenme ve büyüme basamağının aktivasyon enerjisinin iki kat arttığı, bu durumun poliakrilat katkıda en yüksek seviyede olduğu belirtilmiştir.

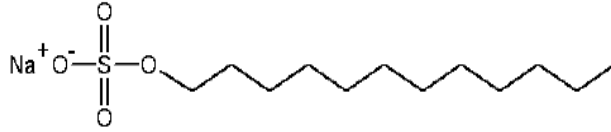
Naftalin, melamin ve kopolimer bazlı süperakışkanlaştırıcıların kullanıldığı çalışma, çimento hamurlarının hidratasyon karakteristiklerinin XRD ve Nükleer Manyetik Rezonans - NMR (Nuclear Magnetic Resonance) ile hidratasyondan sonraki 28.güne kadar incelenmesini kapsamaktadır (Roncero vd. 2002). Süperakışkanlaştırıcıların, hidratların büyüme ve silikatların polimerleşme miktarlarının artışına büyük oranda etki ettiği ifade edilmiştir.

2.4.2 Hava sürükleyici katkılar

Hava sürükleyici katkı maddeleri, taze betonun hava miktarını artırarak, hava boşluklarının birbirinden ayrı olarak yaklaşık 0.20 mm çapında boşluklar halinde üniform bir şekilde dağılmasını sağlayan ve bu boşlukların kararlılığını beton prizi tamamlanıncaya kadar sürdüren katkı maddeleridir (TS 3456).

Hava sürükleyicilerin amacı, betonun donma-çözünme dayanımını artırma, kılcal su emmeyi azaltma, yüzey görünümünü düzeltme, işlenebilmeyi geliştirme ve su geçirimsizliğini azaltmadır (Akman, www.e-kutuphane.imo.org.tr, 2010). Çimento taneciği iriliğinde (10-100 mikron) milyonlarca hava kabarcığının beton içinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlayarak betonu donma - çözünme olaylarından korumaktadır.

Lignosülfonatlar, betonların içerisine sürüklediği hava nedeniyle bu alanda da kimyasal katkı araştırmalarının yapılmasını sağlamıştır. Buradaki en önemli problem hava kabarcıklarının sürekliliğini koruması, küçük boyutta olması ve homojen dağılmasıdır. Köknar reçinesi kökenli vinsol reçinesi (sodyum abietat) beklentileri sağlayan bir katkı olmuştur. Lignosülfonatlar ve petrol kraking ürünü olan alkil asit sülfonatlar hava sürükleyici katkılara örnek olarak sayılabilirler (Akman ve Akçay 2005).



Şekil 2.4 Sodyum lauril sülfatın (C₁₂ H₂₅ NaO₄ S) kimyasal yapısı

Beton karışımlarda işlenebilirlik hava sürükleyici ve su azaltıcı kimyasal katkıların kullanımıyla iyileşmektedir (Cordon 1955, Malek ve Roy 1992). Hava sürükleme çimento hamuru hacmini artırmakta, betonun segregasyonunu düşürmekte ve kıvamını düzenlemektedir. Su azaltıcı kimyasal katkılar çimento taneciklerinin dağılımını sağlayarak işlenebilirliği artırmaktadır ve segregasyonu düşürmektedir (Mehta 1986, Scanlon 1994).

2.4.3 Priz hızlandırıcı katkıları

Çimento bazlı malzemelerde, başlangıçta akışkan olan sistemin oluşan hidrasyon reaksiyonları sonucunda katı bir hale gelmesine “priz” adı verilmektedir. Betonda prizi kontrol eden kimyasal katkıları, taze beton karışımında reolojik değişimlere neden olmaktadır. Priz düzenleyici katkıları çimento üzerindeki etkisi, anyon (silika ve alüminat) ve katyonlardan (kalsiyum) oluşan susuz bileşenleri çözmesi olarak açıklanabilmektedir (Subaşı 2009). Priz hızlandırıcıları görevi çimentodaki anyon ve katyonların çözünmesini artırmak, priz geciktiricilerin görevi ise anyon ve katyonların çözünmesini engellemektir (Mehta ve Monteiro 1997, Rixom ve Mailvaganam 1999, Paiva vd. 2009).

Priz hızlandırıcı katkı sınıfında yer alan ani priz yapıcı katkıları ile betonda erken yüksek dayanımları sağlayan katkıları yapıları ve çimento üzerindeki etkileri farklıdır. Ani priz yapıcı katkıları daha çok püskürtme betonlarda (shotcrete) kullanılır. Bu tür katkıları, çimentonun C_3A grubu ile reaksiyona girerek ani hidrasyon oluşumu sağlar ve katılaşma üzerinde etkili olur. Betonda erken dayanım ve donma-çözünme etkilerine dayanıklılık sağlayan katkıları ise çimentonun C_3S grubu ile reaksiyona girerek erken katılaşırlar.

Priz hızlandırıcılardan kalsiyum klorür ($CaCl_2$) etkin ve ekonomik bir hızlandırıcı olmasına rağmen, betonun içerisine yerleştirilen çelik donatıya verdiği aşındırıcı etkiden ötürü kullanımı kısıtlanmış ve uygulayıcıları klorür içermeyen priz hızlandırıcılara yönlendirmiştir. Sülfatlar, formatlar, nitratlar ve trietanolamin içeren birçok bileşen bu amaç için geliştirilmiştir (Rixom ve Mailvaganam 1986).

Priz hızlandırıcı katkıları, çimento ve su arasındaki reaksiyonu hızlandırarak çimento taneciklerini birbirine bağlayan jel oluşum hızını artırır. Jel oluşumu sırasında, ilk saatlerde yoğun hidrasyon ısısının açığa çıkması nedeni ile soğuk havalarda beton donma etkisinden korunmaktadır. Ayrıca, ilk mekanik dayanımı artırma özellikleri de bulunmaktadır. Ancak betonda işlenebilme kaybına neden olma, nihai dayanımını azaltma, alkali-agrega reaktivitesini artırma ve hidrasyon ısısını yükseltme (sıcak hava

dökümlerinde sorun) priz hızlandırıcıların olumsuz özelliklerindendir (Akman, www.e-kutuphane.imo.org.tr, 2010).

2.4.4 Püskürtme beton katkıları

Püskürtme beton, yüksek hava basıncı sayesinde uygun araçlar ile bir yüzeye püskürtülen ve kendi momentumu ile sıkışan betondur. Püskürtme betonunun uygulandığı yüzeye yapışması, daha kalın katmanlar halinde dikeyde ve tavanda uygulanabilmesi için hızlı priz alması ve dayanım kazanması gerekmektedir. Bu amaçla püskürtme beton üretiminde priz hızlandırıcı katkıları kullanılmaktadır.

Püskürtme beton hızlandırıcıları suda eriyebilir, sodyum veya potasyum aluminat, hidroksit ve karbonatlar ile florosilikatlar, ferrik sülfat, sodyum florid, kalsiyum aluminat vb. bileşenlerden oluşmaktadır. Katkıların etkisi genellikle C_3A alçı taşı reaksiyonunu hızlandırmak, erken dönemde büyük oranda etrinjit oluşumunu sağlamaktır (Akman, www.e-kutuphane.imo.org.tr, 2010).

Karbonat, alüminat ve silikat içeren katkıları, portland çimentosuyla üretilen püskürtme betonun nihai dayanımını düşürmektedir. Silikatlar, çimento tanecikleri arasındaki suda çözünerek, burada kalsiyum silikat hidratlar halinde çökmeye yani hızlı priz almaya neden olmaktadır.

Priz hızlandırıcılardan organik alkali bir madde olan TEA-trietanolamin ($N(C_2H_4OH)_3$) yağsı yapıda ve suda çözünen bir sıvıdır. Amonyak ile etilen oksitin reaksiyonundan üretilmektedir. Bu bileşik, normalde diğer katkı türlerinin formüllerinde de bir bileşen olarak kullanılmaktadır (Rixom ve Mailvaganam 1986).

Püskürtme beton kimyasal katkıları, taze betonun yapışmasını artırmaktadır. Betonda priz 3-4 dakikada başlayıp, 10-15 dakika içerisinde sona ermektedir. Katılaşma aşamasında basınç dayanımı hızla artarken, kontrol betonlarına göre nihai dayanım ise % 20-25

oranında düşmektedir. Üretilen beton boşluklu bir yapıya sahiptir ve bu bakımdan durabilitesi yetersizdir, özellikle donma-çözünme direnci zayıftır (Akman, www.e-kutuphane.imo.org.tr, 2010).

2.5 Çimento Hamurunun Mikro Yapısal Özellikleri

2.5.1 Mikro yapıyı oluşturan bileşenler

Katılaşmış çimento hamuru, beton performansının temelini oluşturan bir yapısal elemandır. Betonun davranışını anlamak, özelliklerini ve kullanım verimini tahmin edebilmek için öncelikli olarak mikro yapı ile özellik bağlantısını anlayabilmek gereklidir.

Katılaşmış çimento hamuru mikro yapısı, içerdiği çeşitli türlerdeki katı bileşenleri, farklı boyut ve şekillerdeki gözenekleri ile sudan oluşan yüksek bir heterojen sistemdir. Çimento hamurundaki katı hacmin çoğunluğunu, zayıf kristal yapıya sahip, bileşim ve şekil açısından çeşitlilik gösteren en temel hidratasyon ürünü olan C-S-H jeller oluşturmaktadır. Diğer önemli hidratasyon ürünü olan kalsiyum hidroksit (CH) kristal bir yapıya sahiptir ve çimento hamuru bileşiminde nispeten saf olarak yer almaktadır. Yapıda AFt ve AFm fazları (ettrijit ve monosülfat) gibi bileşikler de az miktarda bulunmaktadır, bu bileşikler genellikle kristal yapıda olup şekil ve boyutları çeşitlilik göstermektedir. Ayrıca, hidrate olmadan kalan çimento tanecikleri de su/çimento oranı ve zamana bağlı olarak önemli bir hacmi kaplamaktadır (Wang 1995).

Katılaşmış çimento hamurunda gözenekler başlıca bileşenlerdendir ve gözenekler iki sınıfta incelenebilmektedir. İlki, C-S-H jel yapısındaki karakteristik çapı 10 nm'den küçük olan jel gözeneklerdir. Diğer ise, 10 nm ile 10 µm aralığındaki geniş kapiler gözenekleri içermektedir. Bu gözeneklerin, yapıdaki hidratasyon ürünlerinin dolduramadığı ancak su ile dolan boşluklardan veya başlangıçta çimento taneciklerinin yer aldığı alanlarda hidratasyonun ardından oluşan oyuklu kabuklardan meydana geldiği düşünülmektedir. Ayrıca, tesadüfen veya tasarlanarak hapsolan hava boşlukları ve çimento hamurunun iyi

yerleştirilmemesinden meydana gelen büyük boşluklar da olabilmektedir. Sonuç olarak toplam gözenek hacminin karışımın su/çimento oranına, hidrasyon derecesine, kür olma koşullarına ve katkı eklenmesine bağlı olarak değiştiği ifade edilmiştir (Wang 1995).

Hidrasyonunu tamamlamış çimento hamurunda C-S-H jeller, sistemdeki en büyük hacmi kapsayan fraksiyondur. CH oranı hacimsel olarak yüzde birkaç değerden mineral katkılarla birlikte %20'lere yükselmektedir. Aft ve AFm fazları, diğerlerine kıyasla çimento hamurunda daha düşük miktarda bulunan bileşenlerdir ve çimento hamuru hacminin %5'ini geçmemektedir. Su/çimento oranına bağlı olarak hidrate olmamış çimento tanecikleri miktar olarak toplam hacmin %5 ile %20 aralığındadır.

Çimento hamuru mikro yapısındaki en önemli bileşenlerden biri gözenektir. Gözenekler, çimento hamurunun özelliklerini kontrol eden en önemli faktörlerdendir. Hidrasyonunu büyük oranda tamamlamış çimento hamurunda toplam gözeneklilik sistemin hacimsel olarak %20 ile %30'una karşılık gelmektedir (Mindess ve Young 1981, Diamond 1986, Taylor 1990).

Diamond (1986) çalışmasında, çimento hamuru mikro yapısındaki gelişmeleri üç basamakta açıklamaktadır. (1) Hidrasyonun erken basamaklarında reaksiyonlar ayrı ayrı her bir çimento taneciğinin yüzeyi ile sınırlıdır. (2) İkinci basamakta hidrasyon ürünleri, çimento tanecikleri arasındaki çözelti dolu boşlukta birirmektedir. Biraraya gelen yapılar çimento hamurunu dengeleyen ve çökmesine neden olan birbirine yapışık bir iskelet yapısı oluşturmaya başlarlar. (3) Üçüncü basamakta ise, iskeletsel yapı daha fazla hidrasyon ürünü ile dolmakta ve çimento hamuru daha da yoğun bir hale gelmektedir. İlk iki basamak, hidrasyonun ilk saatlerinde gerçekleşmekte ancak üçüncü basamak ise hemen hemen tüm hidrasyon prosesini kapsamaktadır.

İlk basamakta birçok çalışmada belirtildiği gibi (Pratt ve Jennings 1981, Barnes vd. 1980, Orr 1982) amorf veya jelatinimsi film bazı çimento taneciklerinin etrafında meydana gelen Aft yapılarına yaklaşmaktadır. Bu amorf film tabakası C₃A ile alçıtaşı arasındaki

reaksiyonun bir ürünüdür. Bir çalışmada (Dalglish vd.) erken hidratasyonun bir etkisinin çimento taneciklerinin yüzeyindeki oyuklaşma olduğu belirtilmiştir. Erken hidratasyon devam ederken bu oyuklaşma derinleşmektedir, hidratasyon ürünleri yüzeydeki bu alanlara birikmekte ve diğer alanlar kaplanmamaktadır.

Bir sonraki basamakta Hadley (1972)'in çalışmasında ifade edildiği gibi, hidratasyonun başlamasını takip eden birkaç saat içerisinde birçok çimento taneciği reaksiyondan arta kalan çekirdek çevresinde kabuk oluşturmaktadır. Yüksek su/çimento oranı veya dış alanın geniş olduğu bazı durumlarda kabuk ile çekirdek arasında boşluklar oluşmaktadır. Bu hidratasyon kabuklarının kalınlıkları 1 μm 'den düşük değerden 10 μm 'ye kadar çıkabilir. Bu kabukların bir çoğu çekirdek çevresini tam kuşatmamakta ve arada oluşan boşluklar difüzyonun gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu kabuklar temelde C-S-H ile CH ortak yapılarından oluşmaktadır.

Üçüncü basamakta, C-S-H ve CH'nin çoğunlukta olduğu hidratasyon ürünleri kabuk dışındaki açık alanlarda çökmeye başlarlar ve hamurun yapısı yoğunlaşmaya başlar. Özellikle düşük su/çimento oranlarına sahip sistemlerde boşlukların bulunabilirliği ile hidratasyon prosesi sınırlanmaktadır.

2.5.2 Görüntü analizi

Görüntü analizi genellikle beş basamaktan oluşmaktadır: (1) görüntünün elde edilmesi, (2) görüntünün işlenmesi, (3) yüzeyin ayrımı, (4) yüzeyin düzenlenmesi ve (5) nicel ölçüm.

“Görüntü elde etme” basamağında, örneğe ait görüntü BEI (Backscatter Electron Image), SEM gibi metodlarla alınmakta ve tarama işlemi yapılarak resim elemanları veya piksel dizileri olarak sayısallaştırılmaktadır. Sayısallaştırılan görüntü 512×512 pikselden meydana gelmektedir. Genellikle pikseller kare şeklindedir, yani alan x ve y yönünde eşit olarak sayısallaştırılmaktadır.

Görüntünün içindeki parlaklık ve koyuluğu her bir piksel 0'dan 255'e kadar ölçeklendirilmiş sayılarla belirtmektedir. Sayısallaştırılmış görüntünün çözünürlüğü içerdiği piksellerin sayısı ile sınırlanmaktadır. Örneğin 1024×1024 piksellik bir görüntü daha yüksek çözünürlüğe sahiptir ancak, 512×512 piksellik görüntüler pekçok pratik uygulama için yeterli görüntülerdir.

“Görüntünün işlenmesi”, görüntü hatalarının giderilmesi veya ilgilenilen yüzeyin belirli özelliklerinin artırılması demektir. Görüntünün işlenmesi orijinal görüntüde yer alan bir bilginin sadece tanınmasının artırılabilirdiği bir işlemdir. Orijinal görüntüde yer almayan bir bilgi dışarı alınamaz fakat yapay dokular görüntüye yerleştirilebilir. Çok çeşitli görüntü işleme teknikleri vardır. Aşındırma (erosion), genişletme (dilation), matematiksel dönüşüm, çeşitli filtreler ve karmaşık özel programlar bu kapsamda yer almaktadır (Russ 1991, Wang 1995).

“Yüzeyin ayrımı” basamağında, seçilen eşiklerin (thresholds) uygulanmasıyla ilgilenilen yüzey izole edilir veya parlatılır. Bir fazın çevresinden ayrılması için en yaygın kullanılan yöntem gri-seviye eşiklenmesi yöntemidir. Burada, işlemci eşik değerler yerleştirilerek gri seviyede verilen farklı türdeki yüzeylerin ayrımını yapmaktadır. Eğer bir faz çevresinden gri seviye eşiklenmesi ile ayrılmıyorsa dokusal olarak, işlemsel olarak veya diğer yöntemlerle ayrılabilir (Russ 1991, Russ 1990).

Bir veya birden fazla ikili görüntüler (binary image) yüzeyin ayrımı basamağında elde edilmektedir. Her bir ikili görüntü, ayrılmış yüzeylerdeki farklı türlere ait piksellerin tamamen parlak, diğer piksellerin ise kapalı bulunduğu bir görüntüdür.

“Yüzeyin düzenlenmesi” basamağında bir önceki basamakta oluşturulan ikili görüntü modifiye edilmektedir. Burada işlem elle veya otomatik olarak gerçekleştirilebilir. Görüntü yüzeyinin düzenlenmesinde genellikle aşındırma, genişletme, tane-sınır yeniden yapılandırılması, boşluk doldurma gibi otomatik işlemler tercih edilmektedir.

Görüntü yüzeyinin düzenlenmesi amacıyla kullanılan diğer yöntem, çeşitli yüzeylerin birleştirilmesi ve ayrılmasında AND, OR, ADD, SUBTRACT, IF gibi Boolean işlemlerini içermektedir. SUBTRACT komutu çok çeşitli işlemlerde kullanılmaktadır, örneğin aşındırılmış bir görüntü orijinal görüntüden çıkarılırsa yüzeye ait hatların çevrelenmiş görüntüsü ortaya çıkmaktadır.

Son olarak, ikili görüntü elde edilip düzenlendikten sonra ikili görüntüdeki yüzeyler üzerinde “nicel ölçümler” uygulanabilmektedir.

2.6 Fraktal Boyut Kavramı

Fraktal, parçalanmış ya da kırılmış anlamına gelen Latince “fractus” kelimesinden türetilmiştir. İlk olarak 1975'de Polonya asıllı matematikçi Benoit Mandelbrot tarafından ortaya atıldığı varsayılmaktadır. Kendi kendini tekrar eden ama sonsuza kadar küçülen şekillerin, kendine benzer bir cisimde cismi oluşturan parçalar ya da bileşenler bütününcü incelenmesidir. Fraktal yapıda düzensiz ayrıntılar ya da desenler giderek küçülen ölçeklerde yinelenir ve tümüyle soyut nesnelerde sonsuza kadar sürebilir; tam tersi de söz konusudur yani, bir parçanın her bir parçası büyütüldüğünde yine cismin bütününe benzemesi olayıdır (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Fraktal>, 2010).

“Fraktal boyut” olarak adlandırılan matematiksel parametre, fraktalların bir başka önemli özelliğini temsil etmektedir. Bu cisim ne kadar büyütülürse büyütülsün ya da bakış açısı ne kadar değiştirilirse değiştirilsin, hep aynı kalan fraktal boyut özelliğidir. Euclide boyutunun tersine fraktal boyut, genellikle tam sayı olmayan bir sayıyla yani bir kesir ile ifade edilmektedir.

Çimento hamurundaki jel yapısı klasik Euclide geometrisi ile açıklanamamaktadır. Sonuçta, bu yapıların fraktal boyut “D” kavramı ile yorumlanması gerektiği ifade edilmiştir (Lasic 1989). D ise, $0 < D < 3$ aralığında tamsayı olmayan bir değerdir (Mandelbrot 1984).

Fraktal boyut kavramı, jelleşme ve düzgün olmayan jel yapılarını anlayabilmek için yararlı olmaktadır. Birçok gözenekli obje gibi kısa uzunlukların ölçeklenmesi fraktal boyutlara sahip bir yapı gibi görünmektedir, çünkü kümelerin birbiri ile bağlandığı büyük uzunluklarda yapı homojen hale gelmektedir (Lasic 1989).

Katılaşmış çimento hamurunun amorf, gözenekli, jel yapısındaki doğası ve gözenekli kayalarla benzeşmesinden ötürü fraktal boyutu $D \sim 2.8$ olan (Allen ve Schofield 1985, Allen vd. 1987) bir fraktal yapı olabileceği Nötron Kırınımı yöntemi ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuç NMR ölçümleri ile desteklenmiştir. NMR deneylerinde fraktal boyutlara sahip yapı yüzeydeki serbest su molekülleriyle gözlenmektedir (Lasic 1989). Malzemenin değiştirilebilir su moleküllerinin NMR cevabı takip edilmiştir. Bu sistemde zamana bağlı manyetikleşme geri kazanımı (M - magnetization recovery) aşağıdaki üstel ifadeyle açıklanmıştır (Blinc vd. 1988).

$$M(t) = M_0(1 - e^{-(t/T_1)^\alpha})$$

M : manyetikleşme geri kazanımı

M_0 : başlangıç manyetikleşme geri kazanımı

α : manyetikleşme geri kazanımı üssü

T_1 : proton kafes-dönüş gevşeme süresi (proton spin-lattice relaxation time) (ms)

t : hidratasyon süresi (saat)

“ α ” parametresi 0 ile 1 aralığında değer almaktadır ve fraktal boyuta şu şekilde dönüşmektedir:

$$\alpha = D_v - D_s$$

D_v ve D_s sırasıyla hacimsel fraktal boyut ve yüzeysel fraktal boyuttur. Bunun yanında α teorik olarak “süzülme teorisi” ve tanecik kümelerinin yüzey/hacim oranları dağılımından da hesaplanabilmektedir (Blinc vd. 1988).

Trikalsiyum silikat reaksiyonunun faz dönüşüm kinetiği, hidratasyon hızının tepe noktası için dört parametrelili üstel çekirdeklenme ve büyüme modeliyle açıklanabilmektedir. Bu modelde üs tamsayı olmayan bir sayı değeri alabilmektedir. Fraktal boyuta sahip modelin uygulaması “Difüzyon Kısıtlamalı Kümeleşme” (Diffusion Limited Aggregation - DLA) prosesinin sonucu olan fraktal boyuta sahip çekirdeklenme ve büyüme modelidir. Bu modelde, mikro yapısal boyutta Küçük-Açı Nötron Saçılması (Small-Angle Neutron Scattering) ve kinetik anlamda Quasi-Elastik Nötron Saçılması (Quasi-Elastic Neutron Scattering) ölçümlerinin birbirleriyle uyumlu oldukları belirtilmiştir (Livingston 2000).

Hidratasyona uğramış portland çimento hamurunun 1-1000 nm boyut ölçeğinde fraktal bir mikro yapıya sahip olduğu ifade edilmiştir (Allen vd. 1987, Kriechbaum vd. 1994, Winslow vd. 1995). Fraktal boyut kavramı cisimlerin tamsayı olmayan boyutlarıyla ilgilenmektedir.

$$C(\lambda r) = \lambda^\alpha C(r)$$

C : korelasyon fonksiyonu
 λ : ölçeklenme faktörü
 α : fraktal eş-boyut
 r : cismin bulunduğu konum (yarıçap)

$$\alpha \equiv d - D$$

“ d ” Euclide boyutudur (doğru ise $d=1$, yüzey ise $d=2$, hacim ise $d=3$). “ D ” ise gerçek fraktal boyuttur. Eğer $2 < D < 3$ ise nesne fraktal boyuta sahip bir hacimdir, belirli boyutlardaki gözenekli malzemelere uygulanabilir. $1 < D < 2$ ise nesne fraktal boyuta sahip bir yüzeydir, farklı boyutlarda delikler içeren bir sayfaya benzemektedir. Bununla birlikte, zımpara kağıdı benzeri pürüzlü bir yüzey gibi farklı bir fraktal yüzey daha mevcuttur. Bu durumda $D > 2$ olur ancak, hiçbir zaman 3’e ulaşamaz (Livingston 2000).

Hidratasyon ürünlerinden C-S-H için tüm fraktal hacim ve yüzeyler Küçük-Açı Nötron Saçılması tekniği ile belirlenmiştir. Allen ve Livingston'ın (1998) yürüttükleri çalışmada yüzeyin fraktal boyutu 2.5-2.8 olarak hesaplanmıştır.

2.6.1 Kütlesel fraktal boyut

Üs yasası veya ölçeklenme davranışıyla açıklanabilen fraktallerin bağıntıları aşağıdaki gibidir :

$$\text{özellik} \propto \text{değişken}^{f(D)}$$

$f(D)$, fraktal boyutun fonksiyonunu belirtmektedir. Fraktal boyutlar “çevresel fraktal boyut- D_{ϕ} ”, “yüzeysel fraktal boyut- D_y ” ve “kütlesel fraktal boyut- D_k ” olmak üzere incelenebilmektedir.

Küme kütlesi M_A ve yarıçapı R_A olan fraktal kümeler, aşağıda belirtilen üs yasasına uymaktadır. Logaritmik ölçekte yarıçapa bağlı çizilen küme kütlesi grafiğinde, doğrunun eğimi “kütlesel fraktal boyut- D_k ”a eşit olmaktadır.

$$M_A(R_A) \propto R_A^{D_k}$$

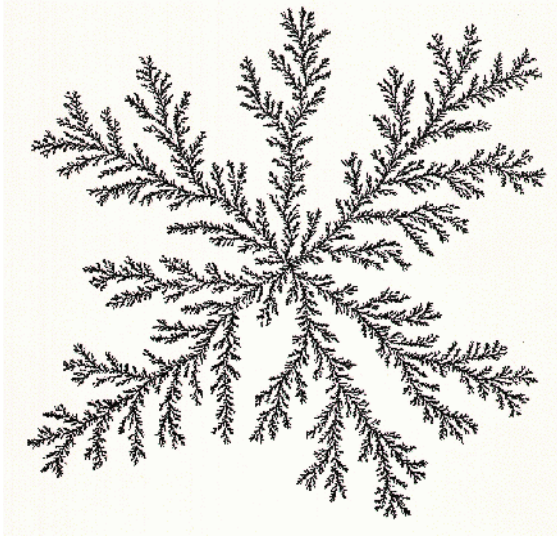
Kütlesel fraktal boyut, yüzeysel fraktal boyuta göre kümeleri oluşturan tanecik yığınının taraması yapılarak elde edildiğinden taneciklerin ayrılma ve birleşmelerine bağlı yapısal değişimlerini açıklamak için kullanılan bir değerdir. Kütlesel fraktal boyut ayrıca, yer çekimine bağlı kümeleşme ve çökmenin miktarını da belirlemektedir (Tang vd.).

Üç boyutlu kütlesel fraktal boyut- D_k , taneciklerin kümeleri oluşturacak şekilde biraraya gelmesini tanımlamaktadır. Kütlesel fraktal boyut 1 ile 3 arasında değişen değerler almaktadır. D_y ile zıt olarak yüksek D_k değeri, yoğun olarak biraraya gelmiş kümeleri ifade

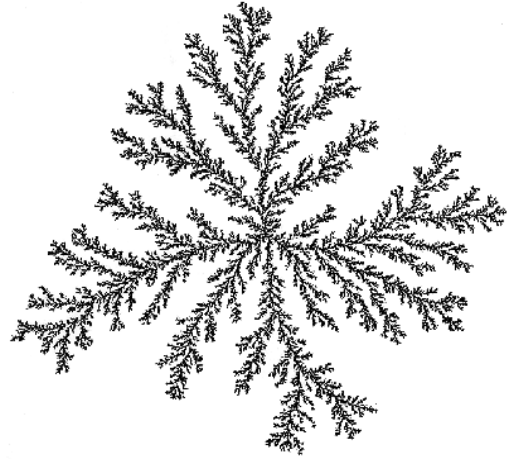
etmektedir. Düşük D_k değeri ise, kümeler içindeki kayıpları ve kümelerin dallanmış yapısını göstermektedir (Tang vd.).

2.6.2 Difüzyon kısıtlamalı kümeleşme

Difüzyon kısıtlamalı kümeleşme (DLA-Diffusion Limited Aggregation) teorisi, Witten ve Sander (1981) tarafından önerilmiş olan taşınımında difüzyonun öncelikli olduğu herhangi bir sistemdeki kümeleşmeye uygulanabilen bir teoridir. Şekil 2.5'te 100 milyon ve 1 milyon tanecikten difüzyon kısıtlamalı kümeleşme ile oluşan ağaçsı yapılar görülmektedir.



100 milyon tanecik



1 milyon tanecik

Şekil 2.5 Difüzyon kısıtlamalı kümeleşme modelinde taneciklerden ağaçsı yapı oluşumu (Lam, Chi-Hang. <http://apricot.polyu.edu.hk/dla/dla.html> , 2010)

Difüzyon kısıtlamalı kümeleşme, taneciklerin kümeleri oluşturabilmek için Brownian hareket demetine göre rasgele yürüyüş sergiledikleri bir prosestir. Difüzyon kısıtlamalı

kümeleşme prosesinde oluşan kümeler, Brownian ağaçlar olarak adlandırılmaktadır. Bu kümeler fraktal yapıya birer örnektir.

Difüzyon kısıtlamalı kümeleşme, çeşitli türlerde olabilmektedir. Düz bir çizgi üzerinde farklı noktalarda taneciklerin rasgele hareketinden meydana gelen ağaçsı yapılar şeklinde de olabildiği gibi, bir merkez üzerinde ağaçsı yapıların ve dalların oluşması şeklinde de gerçekleşebilmektedir. “Eden büyüme modeli”, bakteri kolonileri ve malzemelerin tortuları gibi özel türdeki kümeleşmeleri temsil etmektedir. Bu kümeler, malzemenin rasgele sistem sınırında birikmesiyle oluşmaktadır ve “yüzey fraktaller”e örnek olarak gösterilebilirler. Büyüme modeli, Murray Eden’in (Eden 1961) çalışmasından sonra araştırmacının ismiyle adlandırılmıştır (http://en.wikipedia.org/wiki/Diffusion-limited_aggregation, 2010).

“Çok tanecikli difüzyon kısıtlamalı kümeleşme” modelinde, sabit bir küme içerisine difüzlenen bağımsız tanecikler fraktal boyutu $D \cong 1.7$ olan bir küme meydana getirmektedir. Bağımsız difüzlenen tanecikler tarafından oluşturulan yüzeydeki kümeleşme, elektrokimyasal dendritik (dallanmış-ağaçsı) büyümeyi anımsatan şekillerle benzerlik göstermektedir (Voss 1984).

Çimento hamurunda bulunan C_3S taneciklerinin mümkün olan tüm yüzeylerinde tepkimeler gerçekleştiğinde, C-S-H yüzey boyunca çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasıyla daha fazla oluşmamaktadır (FitzGerald vd. 1998). C-S-H jelinin oluşumu yalnızca C_3S taneciklerinin içinde devam edebilir (Fujii ve Kondo 1974). Bu aşamada reaksiyon, suyun C-S-H yüzeyinden difüzlenerek reaksiyona girmemiş trikalsiyum silikata ulaşma hızıyla kısıtlanmıştır. Çimento hamurunun katılaşma sürecinde, önemli bir taşınım mekanizması olan difüzyonla karşılaşmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Malzemeler

Beton deneylerinde kullanılan agregalar (No.1, No.2, kırma kum) Ayhanlar Gebze Aytaş Taş Ocağından temin edilmiştir. Doğal kum olarak Kemerburgaz dağ kumu ve bağlayıcı olarak CEM I 42.5 Lafarge Aslan çimento kullanılmıştır. Agreganın özelliklerini içeren çizelge aşağıda verilmektedir.

Çizelge 3.1 Agreganın özellikleri

	İri Agreganın		İnce Agreganın	
Sınıf	No.2	No.1	Kırma Kum	Doğal Kum
Özgün Ağırlık	2.861	2.865	2.772	2.488
Su Emme (%)	0.53	0.80	0.79	1.39
d _{maks.} (mm)	25	12	5	2

Beton ve çimento hamuru deneylerinde kullanılan süperakışkanlaştırıcı katkı polimelamin sülfonat Mavi Kimya A.Ş. (İstanbul)'de üretilmiştir. Hava sürükleyici katkıları olan Berolan LP-HW 10 (SLS-1), Berolan LP-50 (SLS-2), Berolan LP-W1 (MSLS) ve Sika Aer (HS) piyasadan satın alınmıştır. Berolan LP-HW 10 (EK-16) ve Berolan LP-50 (www.berolan.de, 2010) sodyum laurilsülfat (SLS) bazlı, Berolan LP-W1 (www.berolan.de, 2010) ise modifiye edilmemiş sodyum laurilsülfat (MSLS) bazlı katkılarıdır. Sika Aer (www.sika.com.tr, 2010), özel yüzey aktif maddelerden oluşan sıvı yapıda bir hava sürükleyici katkıdır.

Çimento hamuru deneylerinde kullanılan priz hızlandırıcı katkıları, üre formaldehit (UF) ve sülfone melamin-üre formaldehit (SMUF) ile sodyum nitrat (NaNO_3) ve kalsiyum nitrat

(Ca(NO₃)₂) çözeltileri Mavi Kimya A.Ş.’de üretilmiştir. Püskürtme betonu katkısı (TEA-trietanolamin) piyasadan temin edilerek % 40’lık çözeltisi hazırlanmıştır.

3.2 Deney Metodları

3.2.1 Betonda basınç dayanımı

Betonda kullanılacak süperakışkanlaştırıcı miktarı ile hava sürükleyici tür ve miktarının tayin edilebilmesi amacıyla kimyasal katkılı ve katkısız (kontrol) beton küp örnekleri hazırlanarak, ELE marka beton presi ile “Basınç Dayanımı” deneyi (TS EN 12390-3) yapılmıştır.

Üretilen betonlara ait özellikler, TS EN 934-2 “Kimyasal Katkılar – Beton, Harç ve Şerbet İçin – Bölüm 2: Beton Katkıları – Tarifler, Özellikler, Uygunluk, İşaretleme ve Etiketleme” standardına uygun olarak belirlenmiş, karışım suyunu azaltma ve basınç dayanımı sonuçları TS EN 480-1 “Kimyasal Katkılar – Beton, Harç ve Şerbet İçin – Deney Metodları – Bölüm 1- Deneyler İçin Şahit Beton ve Şahit Harç” standardına göre hazırlanan kontrol betonları ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

3.2.2 Çimento hamuru reolojisi

Katkılı ve katkısız olarak hazırlanan çimento hamurlarının reolojik davranışı, eş-eksenli iki silindirden oluşan RHEOTEST 2 (VEB MLW Prüfgeräte-Werk, Medingen ALMANYA) dönüşlü viskozimetre kullanılarak 8 farklı kayma hızında test edilmiştir (Şekil 3.1). Dönüşlü viskozimetre iç ve dış silindirlerinin boyutları EK-1’de belirtilmektedir.

Reoloji deneylerinde, Bölüm 3.2.1’de bahsi geçen ve TS EN 934-2 standardı kriterlerine göre yapılmış olan kimyasal katkıli beton deney sonuçlarından tespit edilen en uygun süperakışkanlaştırıcı (PMS) miktarı ile hava sürükleyici tür ve miktarı kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Dönüştü viskozimetrenin (rotational viscometer), (MLW Rheotest 2) görünümü

Kimyasal katkılardan priz hızlandırıcı ve püskürtme betonu katkıları da, çimento hamurunun reolojik davranışının belirlenmesinde incelenen katkılardır. Bu amaçla, her bir katkı türü ile çimento hamurunun reoloji deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan katkı miktarları, kıyaslama yapılabilmesi için bir önceki çalışmadaki PMS miktarı ile aynı tutulmuştur.

3.2.3 Çimento hamuru mikro yapısı

1) Çimento hamuru örneklerinin hazırlanması

Katkısız ve katkılı çimento hamuru mikro yapılarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenebilmesi için öncelikle deney örnekleri hazırlanmıştır. Örnekler, reoloji bölümünde belirtilen su/çimento ve katkı oranlarında karıştırılmış, bu işlemin ardından “etüvde kurutma” metodu (Korpa ve Trettin 2006) uygulanarak içerdiği sudan uzaklaştırılmıştır. Korpa ve Trettin (2006) gerçekleştirdikleri çalışmada, gaz adsorpsiyonu ile farklı kurutma metodlarının çimento hamuru mikro yapısına etkilerini incelemişlerdir. Burada karşılaştırılan metodlar, dondurarak kurutma (freeze-drying), D-kurutma (kuru buz ve alkol), P-kurutma (magnezyum perklorat) ve etüvde kurutma metodlarıdır. Dondurarak kurutma metodunun en yüksek yüzey alanı sonucunu verdiği, bu metodu D-kurutma metodunun takip ettiği ve son olarak etüvde kurutma (3 saat, 105 °C) metodunun, spesifik yüzey alanlar ilk iki metoda göre düşük olmasına rağmen mikro gözenekliliği nispeten koruduğu için tercih edilebileceği belirtilmiştir.

Örnekler iyi hava dolaşımı olan ve sıcaklık programlanabilir bir etüvde 105±1 °C sıcaklıkta 3 saat kurutulmuştur. 3 saatlik etüvde kurutma metodu, etkili su uzaklaştıran bir metod olması ile birlikte mikro yapıyı da koruyabilmesi nedeniyle araştırmacılar tarafından tercih edilen bir metoddur (Beaudoin 2002). Düşük sıcaklıkta kurutma, hidrasyon prosesini hızlandırabileceği için çalışmalarda kullanılmamaktadır.

2) SEM ile örnek görüntülerinin alınması

Katkısız ve katkılı olarak hazırlanan çimento hamuru örneklerine ait mikro yapısal görüntüler, SEM JEOL 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu (TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü) ile alınmıştır. SEM JEOL 6335F, toz örneklerin ve kütle malzemelerin metalografik tekniklerle parlatılmış yüzey ve kesitlerinin veya kırık yüzeylerinin nanometre

boyutuna kadar mikro yapısal ve morfolojik karakterizasyonunu yapabilen bir cihazdır. Cihazla birlikte kullanılan yazılım Oxford-INCA/ISIS'dir.



Şekil 3.2 SEM JEOL 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu (TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü)

3) FRACLAC-ImageJ bilgisayar yazılımı ile “kütlesel fraktal boyut”un belirlenmesi

FRACLAC V.2.5, “ImageJ” için yapılmış bir eklentidir. Yazılım, Charles Sturt Üniversitesi’nden Audrey Karperien (Avustralya, Haziran 2007) tarafından hazırlanmıştır ve kullanıma açık bir yazılımdır.

Kutu sayma (box counting) metodu, FRACLAC’in “kütlesel fraktal boyut- D_k ”u belirleyebilmek için kullandığı bir veri toplama işlemidir. Kutu sayma metodunda temel prensip, görüntü üzerine sistematik olarak yerleştirilen ızgaraların içindeki kutu boyutlarının küçükten büyüğe doğru değişmesine, yani ızgara içindeki kutu sayısının azalmasına bağlı olarak her bir tam kutudaki verilerin sayılarak belirlenmesidir.

Sayma işlemi, ızgara içindeki görüntüye ait önemli bilgiler içeren kutuların ne kadar olduğunu tespit edilmesiyle ilgilenmektedir. Örneğin, kutu içindeki önemli bilgi beyaz pikseller olabilir. Çalışmamızda, çimento hamuru mikro yapısına ait fotoğrafın alınan ikili görüntüsünde beyaz pikseller gözenekleri belirtmektedir.

Görüntüye ait bilginin (N- kutu sayısı), kutu boyutu (ϵ) ile değişimi logaritmik ölçekteki $N(\epsilon) - \epsilon$ grafiğinde doğrunun eğimiyle belirlenmektedir.

$$D_k = -\lim[\log N(\epsilon) / \log \epsilon]$$

Kalibre (calibre), FRACLAC'te kutu boyutlarının piksel olarak karşılığıdır. N ise, görüntüye ait pikselleri içeren kutu sayısıdır. Burada, belirli boyutlardaki bir ızgara içindeki kutu boyutu (ϵ) yani kalibre arttıkça kutu sayısı (N) azalmaktadır.

Bir görüntüye ait her bir kutudaki piksellerin sayısı ya da her bir kutudaki “kütle”, FRACLAC'te ortalama kütle “mean mass” olarak ifade edilmektedir. Yani “kütlesel fraktal boyut”un hesaplanmasında kullanılan her kutunun içindeki piksellerin ortalama sayısı esas alınmaktadır.

FRACLAC V.2.5 ile ilgili ayrıntılar ve örnek görüntülere ait animasyonlar <http://rsbweb.nih.gov/ij/plugins/fractal/FLHelp/Introduction.htm> adresinde yer almaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Beton Deneyleri

Hazırlanan katkılı ve kimyasal katkı içermeyen (kontrol) betonlarında, TS EN 480-1 “Kimyasal Katkılar – Beton, Harç ve Şerbet İçin – Deney Metotları – Bölüm 1- Deneyler İçin Şahit Beton ve Şahit Harç” standardında belirtilen 350 kg/m^3 çimento miktarı kullanılmıştır. Kimyasal katkılı beton karışımları, kontrol betonları ile eşit kıvamda (çökme=70 mm) hazırlanmış ve katkıdan dolayı ortama giren su miktarı karışım suyuna ilave edilmiştir.



Şekil 4.1 Beton küp örneklerinin ($15 \times 15 \times 15 \text{ cm}^3$) hazırlanma basamakları

PMS katkılı betonlarda, optimum süperakışkanlaştırıcı miktarını tayin edebilmek amacıyla çimento ağırlığına göre % 1.5, 1.8 ve 2.0 oranlarda PMS ile çalışılmıştır. PMS katkılı beton örneklerine ait özellikler Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

Çizelge 4.1 Farklı miktarda süperakışkanlaştırıcı katkılı beton örneklerine ait özellikler

Katkı Türü	PMS Miktarı (%)	Çimento (kg/m ³)	Su (kg/m ³)	Su/Çimento	Çökme (mm)	İnce Agrega (kg/m ³)	İri Agrega (kg/m ³)
PMS	1.5	350	195	0.56	70	869	1104
PMS	1.8	350	191	0.54	70	869	1104
PMS	2.0	350	178	0.51	70	869	1104

Çalışmada kullanılan ince ve iri agrega miktarları 1 m³ beton karışımı için sırasıyla 869 ve 1104 kg’dır.

İkinci deney setinde PMS, çimento ağırlığının % 1.3, 1.5, 1.8 ve 2.0’si oranında kullanılmıştır. Hava sürükleyici olarak Sika Aer (HS), PMS’nin ağırlıkça % 1.5’i oranında beton karışımlarına eklenmiştir. Ağırlıkça farklı miktarlardaki süperakışkanlaştırıcı ile süperakışkanlaştırıcıya göre ağırlıkça sabit yüzdesel değerdeki hava sürükleyici katkının birlikte kullanıldığı beton örneklerinin özellikleri Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2 Ağırlıkça farklı PMS ile sabit HS katkı kullanımında betonun özellikleri

Katkı Türü	Katkı Bileşen. Ağırlıkça Oranı	PMS Miktarı (%)	Çimento (kg/m ³)	Su (kg/m ³)	Su / Çimento	Çökme (mm)	İnce Agrega (kg/m ³)	İri Agrega (kg/m ³)
PMS / HS	100 / 1.5	1.3	350	203	0.58	70	869	1104
PMS / HS	100 / 1.5	1.5	350	187	0.53	70	869	1104
PMS / HS	100 / 1.5	1.8	350	173	0.49	70	869	1104
PMS / HS	100 / 1.5	2.0	350	175	0.50	70	869	1104

Ağırlıkça farklı miktarlarda ticari hava sürükleyici katkının (HS) kullanıldığı diğer deney setinde ise, PMS miktarı en uygun değerde tutulmuştur (Çizelge 4.3). Yapılan beton deneyleri sonucunda, kullanılması gereken hava sürükleyici miktarı PMS’ın ağırlıkça yüzde değeri olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3 Ağırlıkça sabit PMS ile farklı HS katkı kullanımında betonun özellikleri

Katkı Türü	Katkı Bileşen. Ağırlıkça Oranı	PMS Miktarı (%)	Çimento (kg/m ³)	Su (kg/m ³)	Su / Çimento	Çökme (mm)	İnce Agrega (kg/m ³)	İri Agrega (kg/m ³)
PMS / HS	100 / 1.00	1.8	350	179	0.51	70	869	1104
PMS / HS	100 / 1.25	1.8	350	173	0.49	70	869	1104
PMS / HS	100 / 1.50	1.8	350	173	0.49	70	869	1104
PMS / HS	100 / 1.75	1.8	350	172	0.49	70	869	1104
PMS / HS	100 / 2.00	1.8	350	185	0.53	70	869	1104

Son deney setinde ise, sodyum laurilsülfat ve modifiye edilmemiş sodyum laurilsülfatın çözeltileri hazırlanarak beton karışımlarda hava sürüklemeye etkileri incelenmiştir. Burada, hava sürükleyici katkı SLS-1, SLS-2 ve MSLS ile süperakışkanlaştırıcı katkı önceki deney setlerinde belirlenen en uygun miktarlar dikkate alınarak kullanılmıştır. Çizelge 4.4’te beton tasarımına ait özellikler belirtilmektedir.

Çizelge 4.4 Sabit miktarda PMS ile farklı türlerde HS katkı kullanımında beton özellikleri

Katkı Türü	Katkı Bileşen. Ağırlıkça Oranı	PMS Miktarı (%)	Çimento (kg/m ³)	Su (kg/m ³)	Su / Çimento	Çökme (mm)	İnce Agrega (kg/m ³)	İri Agrega (kg/m ³)
PMS / SLS-1	100 / 1.25	1.8	350	169	0.48	70	869	1104
PMS / SLS-2	100 / 1.25	1.8	350	191	0.55	70	869	1104
PMS / MSLS	100 / 1.25	1.8	350	179	0.51	70	869	1104

Her deney seti için kimyasal katkı içermeyen kontrol betonları dökülmüştür. Beton küp örneklerinin 1, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları, her bir deney seti göz önünde bulundurularak karşılaştırılmıştır. Ayrıca, süperakışkanlaştırıcı ve hava sürükleyici katkıların tür ve miktarlarına bağlı olarak beton karışım suyundaki azalmalar belirlenmiştir.

4.1.1 Süperakışkanlaştırıcı miktarının etkisi

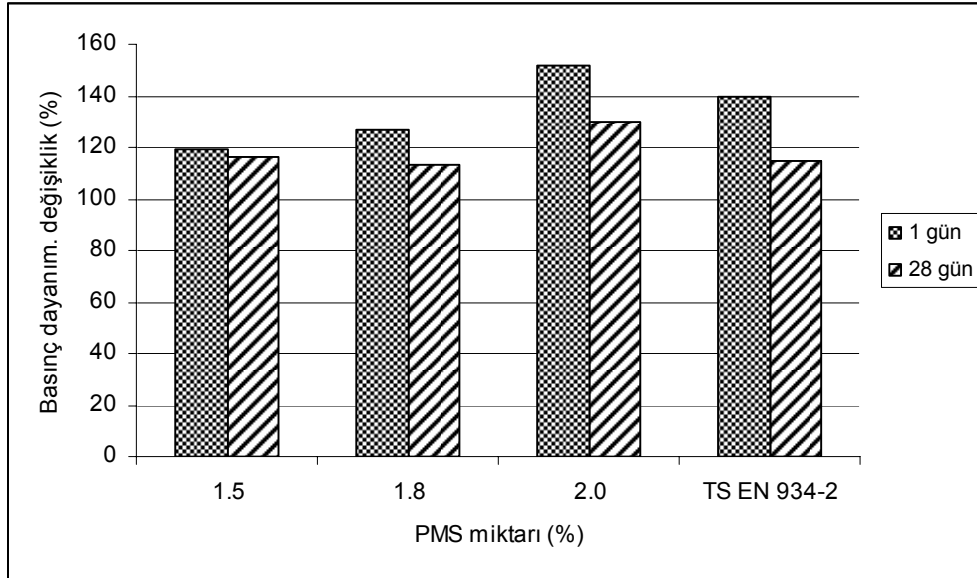
Süperakışkanlaştırıcı miktarı değiştirilerek hazırlanan beton örnekleri, TS EN 934-2 “Kimyasal Katkılar – Beton, Harç ve Şerbet İçin – Bölüm 2: Beton Katkıları – Tarifler, Özellikler, Uygunluk, İşaretleme ve Etiketleme” standardı uyarınca karışım suyunu azaltma ve basınç dayanımı açısından değerlendirilmiştir.

Her bir örneğe ait deney sonuçları, TS EN 480-1 “Kimyasal Katkılar – Beton, Harç ve Şerbet İçin – Deney Metotları – Bölüm 1- Deneyler İçin Şahit Beton ve Şahit Harç” standardına göre hazırlanan kontrol betonlarının deney sonuçları da gözönünde bulundurularak yorumlanmıştır. Beton örneklerine ait basınç dayanımı, kontrol betonuna göre basınç dayanımındaki yüzdesel değişim ve karışım suyunun yüzdesel azalması, aşağıda sırasıyla Çizelge 4.5 ile Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’te gösterilmektedir.

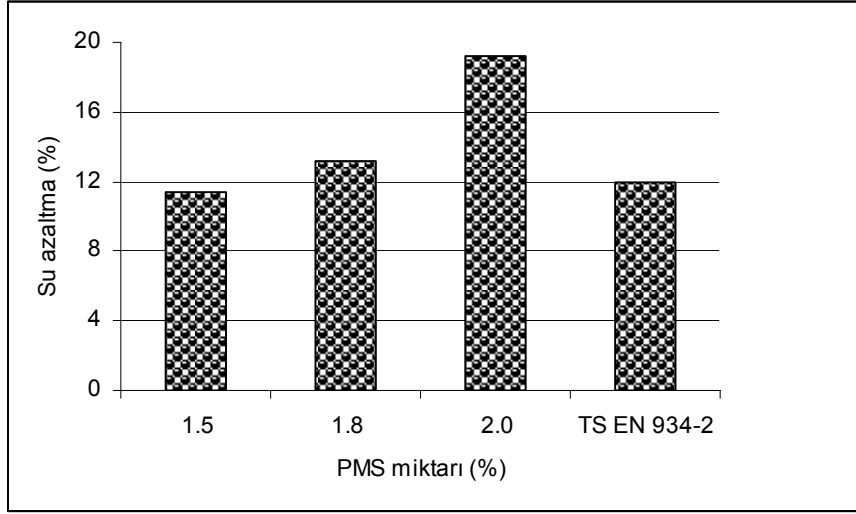
Çizelge 4.5 Farklı miktarlarda PMS’in kullanıldığı çalışma sonuçları

Katkı Türü	PMS Miktarı (%)	Basınç Dayanımı (MPa)			Kontrol Betonuna Göre Basınç Dayanım. Değişimi (%)			Karışım Suyundaki Azalma (%)
		1 gün	7 gün	28 gün	1 gün	7 gün	28 gün	
PMS	1.5	13.5	35.8	43.4	119	118	116	11.4
PMS	1.8	14.3	38.6	42.2	127	127	113	13.2
PMS	2.0	17.2	41.9	48.6	152	138	130	19.1
TS EN 934-2					140		115	12

Polimelamin sülfonatın % 1.5 , 1.8 ve 2.0 (g/ g çimento) oranında kullanıldığı deneylerde, katkı miktarındaki artışa bağlı olarak beton örneklerinin basınç dayanımı ve karışım suyunun yüzdesel azalma değerleri artmaktadır (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3). % 1.5 PMS katkılı örnek, kontrol betonuna göre basınç dayanımının yüzdesel değişimi ve karışım suyunun yüzdesel azalması açısından TS EN 934-2 standardı kriterlerini sağlayamamıştır. PMS'ın % 1.8 oranında kullanıldığı örnekte, karışım suyunun azalma yüzdesi standard kriterlerine uygun iken, basınç dayanımındaki yüzdesel değişim limitlerin bir miktar altında kalmaktadır. Son örnek ise, standardın kriterlerine uygun bulunmuştur.



Şekil 4.2 PMS miktarının basınç dayanımının yüzdesel değişimine etkisi



Şekil 4.3 PMS miktarının karışım suyunun yüzdesel azalmasına etkisi

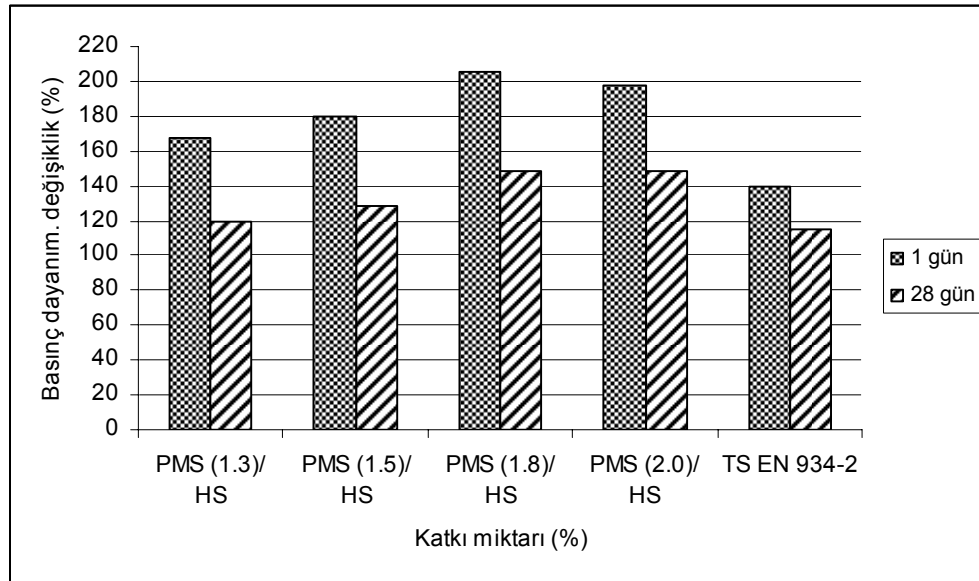
4.1.2 Hava sürükleyici ile birlikte süperakışkanlaştırıcı miktarının etkisi

Çimento ağırlığının % 1.3, 1.5, 1.8, 2.0 oranında PMS ve PMS ağırlığının % 1.5’u oranında HS kullanımının beton özelliklerine etkisi Çizelge 4.6 ile Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’te belirtilmiştir.

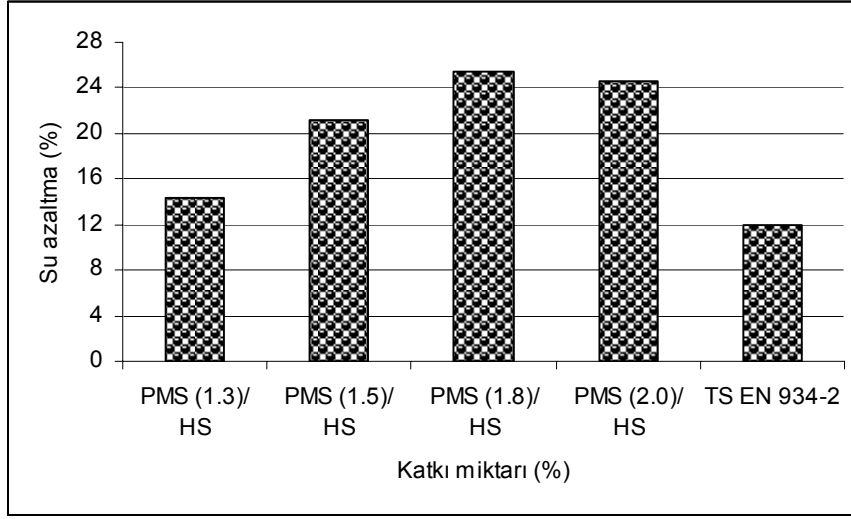
Hava sürükleyici ile birlikte kullanılan PMS’in miktarındaki artışa bağlı olarak, basınç dayanımını ve karışım suyundaki azalmayı yüzdesel olarak artırdığı ancak, PMS kullanımında % 1.8 (g/ g çimento) oranının üzerine çıkıldığında bahsedilen etkilerin çok fazla olmadığı görülmektedir. Bu deney sonuçlarından PMS ile hava sürükleyici katkı kullanımının, sadece PMS kullanımına göre betonun özellikleri üzerinde olumlu değişiklikler yaptığı görülmüştür.

Çizelge 4.6 Farklı miktarlarda PMS ile hava sürükleyici katkının kullanıldığı çalışma sonuçları

Katkı Türü	Katkı Bileşen. Ağırlıkça Oranı	PMS Miktarı (%)	Basınç Dayanımı (MPa)			Kontrol Betonuna Göre Basınç Dayanım. Değişimi (%)			Karışım Suyundaki Azalma (%)
			1 gün	7 gün	28 gün	1 gün	7 gün	28 gün	
PMS / HS	100 / 1.5	1.3	15.0	48.8	48.0	167	143	119	14.3
PMS / HS	100 / 1.5	1.5	16.2	50.6	51.5	180	148	128	21.2
PMS / HS	100 / 1.5	1.8	16.5	53.3	61.2	206	158	148	25.4
PMS / HS	100 / 1.5	2.0	15.8	57.6	61.8	198	171	149	24.6
TS EN 934-2						140		115	12



Şekil 4.4 PMS miktarının hava sürükleyici kullanımında basınç dayanımının yüzdesel değişimine etkisi



Şekil 4.5 PMS miktarının hava sürükleyici kullanımında karışım suyunun yüzdesel azalmasına etkisi

Sonuçta, PMS ile hava sürükleyici katkının birlikte kullanıldığı çalışmalarda 1 ve 28 günlük basınç dayanımının yüzdesel değişimleri ve karışım suyunun yüzdesel azalması göz önünde bulundurulduğunda, en uygun PMS miktarının % 1.8 (g/ g çimento) olduğu belirlenmiştir.

4.1.3 Süperakışkanlaştırıcı ile birlikte farklı miktarlardaki hava sürükleyicinin etkisi

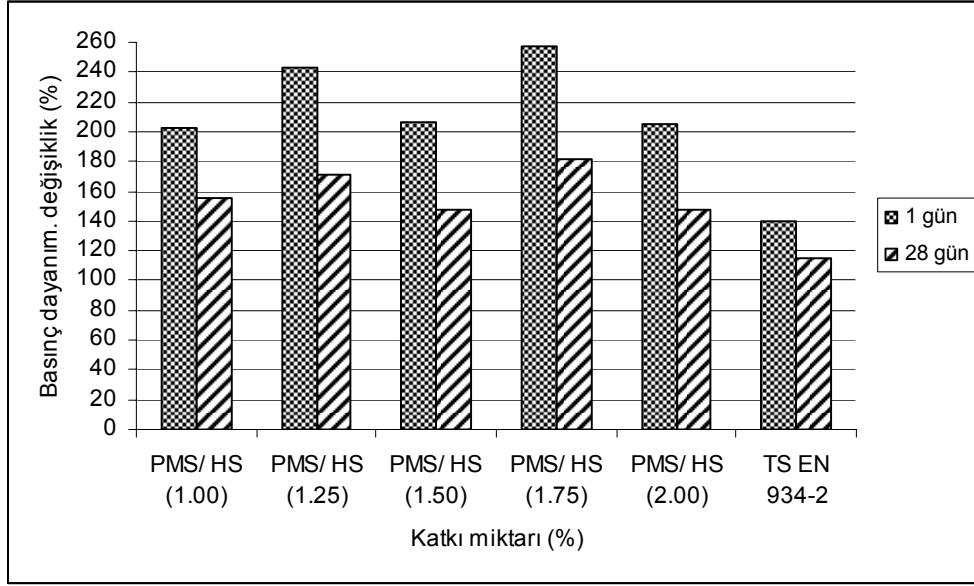
PMS ile PMS ağırlığının % 1.0, 1.25, 1.50, 1.75 ve 2.00'si oranlarında HS kullanımının beton özelliklerine etkisi Çizelge 4.7 ile Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de görülmektedir.

Çizelge 4.7 PMS ve farklı miktarlarda hava sürükleyici katkının kullanıldığı çalışma sonuçları

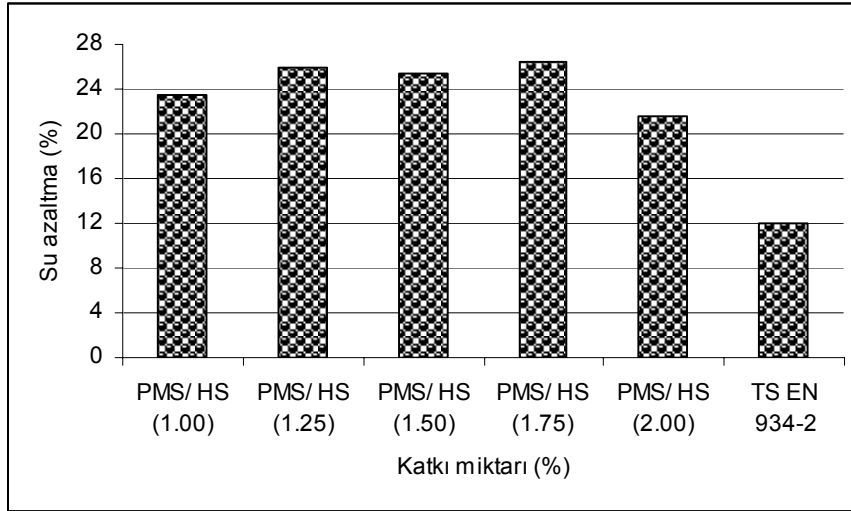
Katkı Türü	Katkı Bileşen. Ağırlıkça Oranı	PMS Miktarı (%)	Basınç Dayanımı (MPa)			Kontrol Betonuna Göre Basınç Dayanım. Değişimi (%)			Karışım Suyundaki Azalma (%)
			1 gün	7 gün	28 gün	1 gün	7 gün	28 gün	
PMS / HS	100 / 1.00	1.8	18.2	56.4	61.4	202	192	156	23.4
PMS / HS	100 / 1.25	1.8	21.9	58.7	67.4	243	200	171	25.9
PMS / HS	100 / 1.50	1.8	16.5	53.3	61.2	206	158	148	25.4
PMS / HS	100 / 1.75	1.8	23.2	56.3	71.3	258	192	181	26.4
PMS / HS	100 / 2.00	1.8	19.1	53.3	60.1	205	156	147	21.6
TS EN 934-2						140		115	12

Elde edilen sonuçlar ışığında PMS ile farklı oranlardaki HS kullanımının, 1 ve 28 günlük basınç dayanımlarındaki yüzdesel değişim ve karışım suyunun yüzdesel azalması göz önünde bulundurulduğunda, en uygun hava sürükleyici katkı miktarının % 1.25 (g HS/ g PMS) olduğu bulunmuştur.

Hava sürükleyici katkının % 1.25 ve 1.75 olarak kullanıldığı deneylerde, basınç dayanımları ve su azaltma etkisi açısından hemen hemen yakın değerler elde edilmiş, takip eden deneylerde kullanım dozu olarak % 1.25 oranında hava sürükleyicinin denenmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.6 PMS ile farklı miktarlarda kullanılan hava sürükleyicinin basınç dayanımının yüzdesel değışimine etkisi



Şekil 4.7 PMS ile farklı miktarlarda kullanılan hava sürükleyicinin karışım suyunun yüzdesel azalmasına etkisi

4.1.4 Süperakışkanlaştırıcı ile birlikte farklı türlerdeki hava sürükleyicinin etkisi

PMS ile PMS ağırlığının % 1.25'i oranında kullanılan Berolan LP-HW 10 (SLS-1), Berolan LP-50 (SLS-2) ve Berolan LP-W1 (MSLS) hava sürükleyici katkılarının beton performansına etkileri Çizelge 4.8 ile Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da belirtilmektedir.

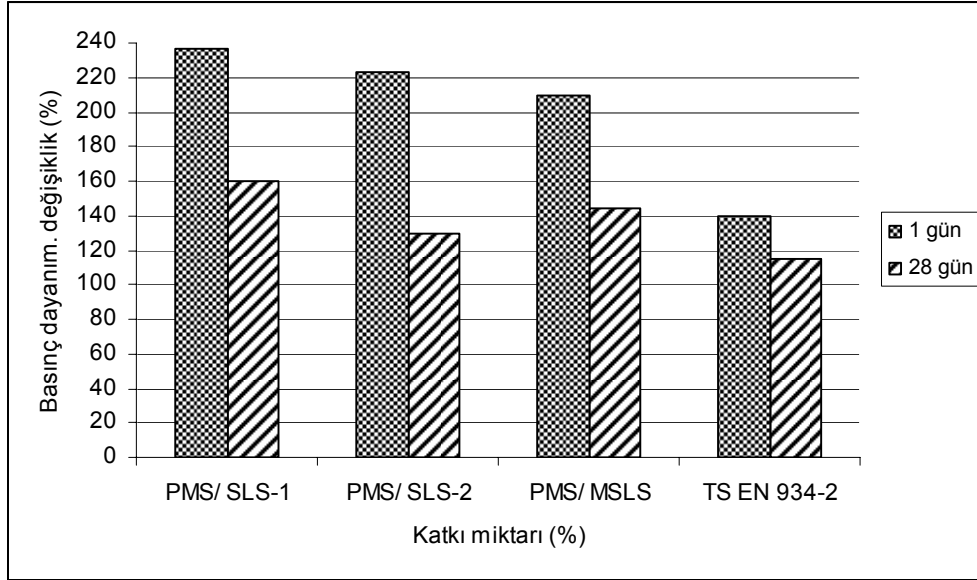
PMS ve farklı türlerdeki hava sürükleyici katkıların beton performansına etkilerinin incelendiği bu deneylerde, MSLS katkılı betonların 1 günlük basınç dayanımı SLS-1 ve SLS-2 katkılılara göre bir miktar düşük olmasına rağmen, 28 günlük değerlerde SLS-2 katkılıdan yüksek olduğu ve SLS-1 ile hemen hemen yakın seyrettiği görülmüştür.

Çizelge 4.8 PMS ve farklı türlerdeki hava sürükleyici katkının kullanıldığı çalışma sonuçları

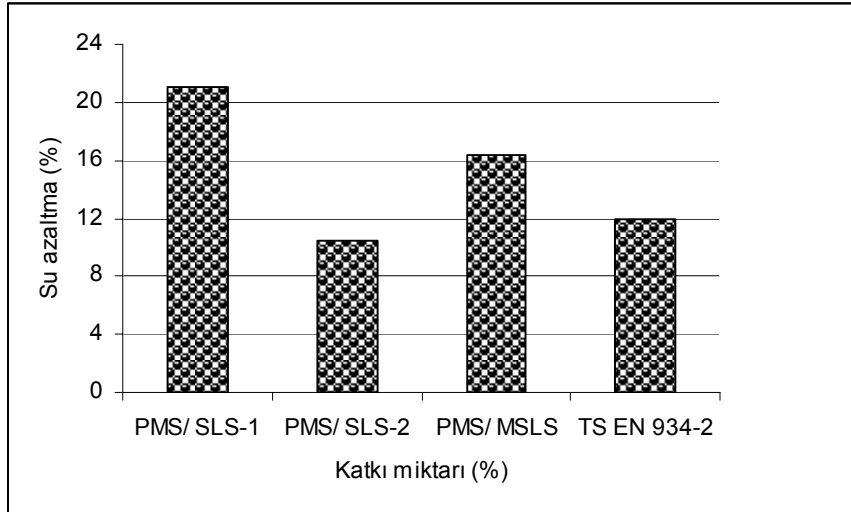
Katkı Türü	Katkı Bileşen. Ağırlıkça Oranı	PMS Miktarı (%)	Basınç Dayanımı (MPa)			Kontrol Betonuna Göre Basınç Dayanım. Değişimi (%)			Karışım Suyundaki Azalma (%)
			1 gün	7 gün	28 gün	1 gün	7 gün	28 gün	
PMS / SLS-1	100 / 1.25	1.8	19.2	56.1	67.1	237	158	160	21.1
PMS / SLS-2	100 / 1.25	1.8	18.1	50.9	54.6	223	144	130	10.4
PMS / MSLS	100 / 1.25	1.8	17.0	56.7	60.5	210	160	144	16.4
TS EN 934-2						140		115	12

Ayrıca, beton karışım suyundaki azalmalar dikkate alındığında SLS-2 içeren örneğin TS EN 934-2 standardı kriterlerinin altında kaldığı, MSLS içerenin ise SLS-1'den biraz düşük olduğu bulunmuştur. Ancak, sodyum laurilsülfat bazlı hava sürükleyici katkıların beton deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan %1 - %5 aralığındaki tüm sulu çözeltilerinde zamana bağlı olarak katı bileşenin çökmesi durumu gözlenmiş ve bu durumun deneyler açısından sağlıklı olmayacağı düşünülmüştür. MSLS katkısının %1'lik çözeltisinde benzer

problemlerle karşılaşılmadığından, çimento hamurunun reolojik davranışının incelenmesinde deneylere bu katkı ile devam edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.8 PMS ile farklı türlerde kullanılan hava sürükleyicinin basınç dayanımının yüzdesel değişimine etkisi



Şekil 4.9 PMS ile farklı türlerde kullanılan hava sürükleyicinin karışım suyunun yüzdesel azalmasına etkisi

4.2 Çimento Hamuru Deneyleri

Çimento hamuru, betonun ince ve iri agregadan yoksun halidir. Çimento hamurunun reolojik davranışının incelenmesinde kullanılacak katkı miktarları ile malzemenin su/çimento oranları, beton deneyleri sonucunda belirlenmiştir.

Reoloji çalışmalarında, süperakışkanlaştırıcı (PMS) ve hava sürükleyici katkı (MSLS) dışında, hidratasyon reaksiyonları sırasında çimento taneciklerinin biraraya gelme mekanizmasını daha hızlı yansıtmayı amacıyla priz hızlandırıcı katkılar da süperakışkanlaştırıcı katkının kullanım oranında denenmiştir.

Katkısız (ÇH0) çimento hamuruyla birlikte toplam 8 adet örneğin deneyleri gerçekleştirilmiştir. Katkısız olarak hazırlanan çimento hamuru “referans örnek” olarak da adlandırılabilir. Yalnızca % 1.8 (g/ g çimento) oranında PMS katkılı örnek ÇH1, PMS ve MSLS’in birlikte kullanıldığı örnek ise ÇH2 olarak kodlanmıştır. ÇH2, % 1.8 oranında PMS’a ilave olarak % 1.25 oranında MSLS (g / g PMS) da içermektedir.

Priz hızlandırıcı ve püskürtme beton katkıları ile hazırlanan örnekler, ÇH1 kodlu örneğe benzer şekilde, sadece ilgili oldukları katkıları çimento ağırlığına göre % 1.8 oranında içermektedir. Priz hızlandırıcı katkı olarak UF, SMUF, SN ve KN’in sulu çözeltileri kullanılmıştır. TEA’in % 40’lık sulu çözeltisi ise, püskürtme beton katkısı olarak denenmiştir. Çizelge 4.9 katkısız ve katkılı çimento hamurlarının özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 4.9 Çimento hamuru örneklerinin deney kodları ve özellikleri

Kod No	Süperakışk.	Hava Sürükleyici	Priz Hızlandırıcı				Püskürtme Beton Katkısı
	PMS %1.8	MSLS %1.25	UF %1.8	SMUF %1.8	SN %1.8	KN %1.8	TEA %1.8
ÇH0	-	-	-	-	-	-	-
ÇH1	⊕	-	-	-	-	-	-
ÇH2	⊕	⊕	-	-	-	-	-
ÇH3	-	-	⊕	-	-	-	-
ÇH4	-	-	-	⊕	-	-	-
ÇH5	-	-	-	-	⊕	-	-
ÇH6	-	-	-	-	-	⊕	-
ÇH7	-	-	-	-	-	-	⊕

Çimento hamurlarının erken hidratasyon özelliklerinin incelenmesine, su veya su-katkı çözeltisinin portland çimentosuna eklenmesiyle başlanmıştır. Örnekler ait reolojik veriler dönüşlü viskozimetre kullanılarak oda sıcaklığında (25 °C) alınmıştır.

Başlangıçta, mikserde 1 dakika su-(katkı)-çimentonun karıştırılmasıyla hazırlanan çimento hamuru cam bir beherde muhafaza edilmiştir. Ölçüm vakti geldiğinde önce 30 saniye kadar cam bir baget yardımıyla elle karıştırıldıktan sonra viskozimetrenin sabit silindir hücreğine alınmıştır. Çimento hamuru dönüşlü viskozimetrenin sabit silindir hücreğine konarak, üzerine yerleştirilen ω açısal hızıyla hareket eden iç silindirin tork değerlerinin göstergeden okunmasıyla test edilmiştir. Belirlenen zaman için 8 farklı açısal hızda (Çizelge 4.10) tork değerleri okunan örnek, bir sonraki ölçüm zamanına kadar deney hücrelerinden cam behere tekrar aktarılarak beklenmiştir. Oluşan hidratasyon reaksiyonlarıyla zamanla katılaştan çimento hamuru, iç silindirin azalan hareketine bağlı olarak dönüşlü viskozimetrede tork değerleri okunamayacak duruma geldiğinde deney sonlandırılmıştır.

Çizelge 4.10 Dönüştürücü viskozimetrenin iç silindirin ait açısal hız ile buna bağlı kayma hızı değerleri

Açısal Hız (devir/dakika)	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	ω_8
	2.9	5.1	8.6	15.4	26.3	46.9	77.7	137.2
Kayma Hızı (s ⁻¹)	$-dv_1/dr$	$-dv_2/dr$	$-dv_3/dr$	$-dv_4/dr$	$-dv_5/dr$	$-dv_6/dr$	$-dv_7/dr$	$-dv_8/dr$
	1.20	2.15	3.59	6.46	11.00	19.62	32.54	57.42

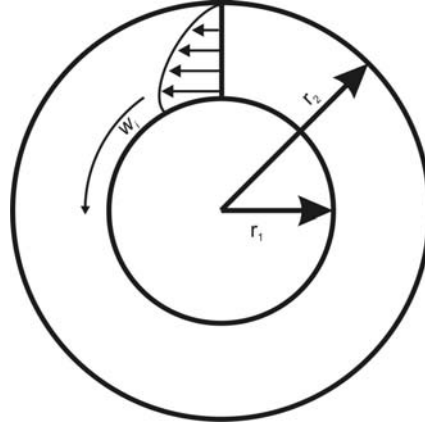
Çizelge 4.10’da yer alan, dönüştürücü viskozimetrenin hareketli iç silindirin açısal hızına bağlı kayma hızı ($-dv/dr$) değerleri Eşitlik (4.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Dönüştürücü viskozimetrenin kesit görünümü (Şekil 4.10) ile iki düşey eş-eksenli silindirleri arasındaki teğetsel laminar akışlı sıkıştırılamayan akışkanın kayma hızı ve kayma gerilimi ifadeleri aşağıda belirtilmektedir. Viskozimetrenin iç silindiri ω_i açısal hızıyla hareket etmekte iken, dış silindir hareketsizdir.

$$v_i = 2\pi r_1 \omega_i \quad (\text{m/s}) \quad \text{Eşitlik (4.1)}$$

$$\Delta r = r_2 - r_1 \quad (\text{m})$$

$$-dv/dr = v_i / \Delta r \quad (\text{s}^{-1}) \quad \text{Eşitlik (4.2)}$$

Hareketsiz dış silindirin yarıçapında (r_2) akışkanın “ v_i ” hızı 0’a eşittir, iç silindirin yarıçapındaki (r_1) hız ise en yüksek değeri almaktadır ve Eşitlik (4.1)’de belirtilmektedir. Kayma hızı ($-dv/dr$), dış ve iç silindir sınırlarındaki hızların farkının yarıçapların farkına oranı olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 4.10 Dönüslü viskozimetrenin kesit görünümü ve viskozimetredeki akış profili

Kayma kuvveti ve kayma gerilimi arasındaki bağıntı şöyledir :

$$\tau = \frac{F}{A} \quad [F = \Gamma / r_1 \quad \text{ve} \quad A = 2\pi r_1 L]$$

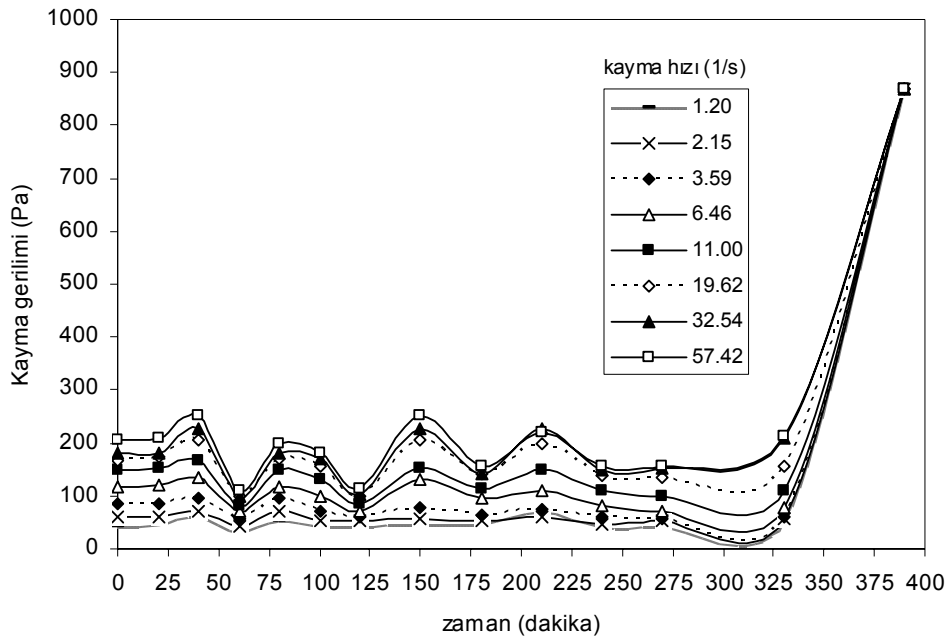
$$\tau = \frac{\Gamma}{2\pi r_1^2 L} \quad \text{Eşitlik (4.3)}$$

- τ : kayma gerilimi (Pa)
- F : kayma kuvveti (N)
- A : hareketli silindirin yanal yüzey alanı (m²)
- Γ : tork (Nm)
- r_1 : iç silindirin yarıçapı (m)
- L : iç silindirin boyu (m)

Dönüslü viskozimetreyle gerçekleştirilen reoloji deneylerinde, açısal hız (ω_i) ve iç silindirin tork değerleri doğrudan okunabilmektedir. Kayma hızı ve kayma gerilimi değerleri ise, sırasıyla Eşitlik (4.2) ve Eşitlik (4.3) kullanılarak hesaplanmıştır. EK-1’de örnek bir hesaplama yer almaktadır.

4.2.1 Katkısız çimento hamurunun reolojik davranışı

Katkısız çimento hamurunun zamana ve kayma hızına ($-dv/dr$) bağlı akım eğrileri oluşturulmuştur. Reoloji deneyinde, katkısız beton deneyleri (kontrol betonu) sonucunda elde edilen su/çimento (s/ç : 0.61 g/g) oranı dikkate alınmıştır.



Şekil 4.11 Katkısız çimento hamurunda (ÇH0) kayma geriliminin erken hidratasyon zamanına göre değişimi

Şekil 4.11’de farklı kayma hızlarında katkısız çimento hamuru (ÇH0) kayma geriliminin erken hidratasyon zamanına göre değişimi gösterilmiştir. Hidratasyon günlerce süren bir proses olduğundan, yapılan deneylerde reolojik verilerin cihazla alınamadığı zamana kadar yani katılaşmanın gerçekleştiği ilk birkaç saatlik zaman dilimi incelenmiştir. Bu zaman aralığı literatürde “erken hidratasyon” zaman aralığı olarak tanımlanmaktadır.

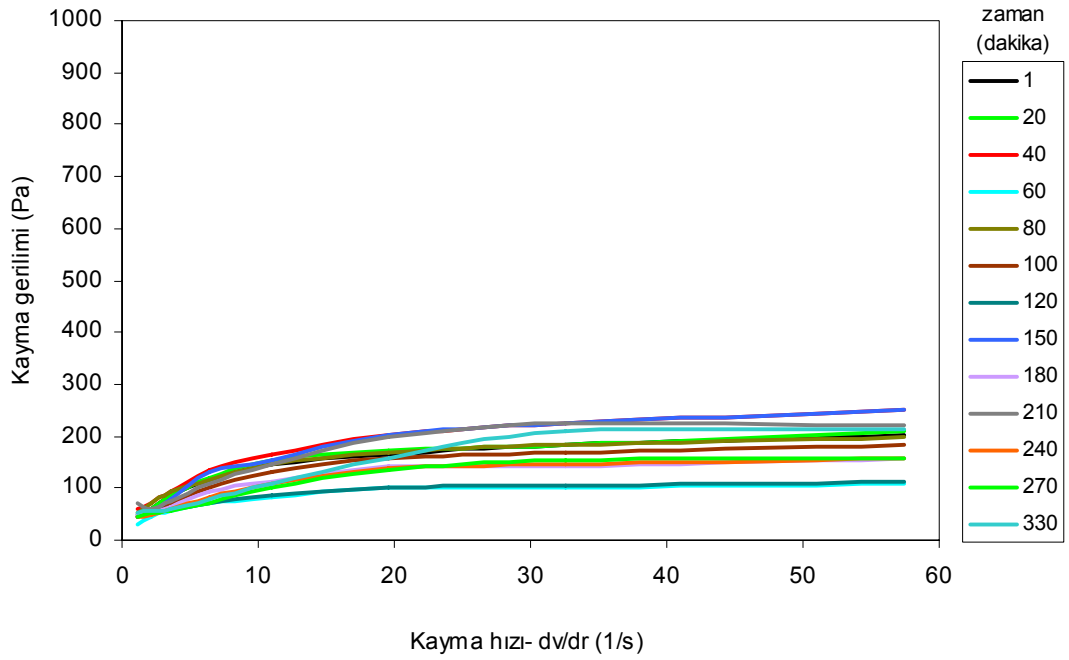
Kayma gerilimi, zamana bağılı olarak her 60 dakikada minimum bir değer alacak şekilde salınım yapmaktadır. Çimento hamuru, 330.dakikada katılaşılarak kayma geriliminde sert bir yükseliş oluşturmaktadır. Salınımlar, kayma hızlarına bağımlı olmadıklarını göstermektedir. Bununla birlikte kayma hızındaki artışın, hidrasyon ile çimento hamurundaki katılaşmayı artırdığı ve kümeleşerek büyüyen çimento taneciklerinin 60.dakikada kırılarak daha küçük parçalara dönüştüğü belirtilebilir. Oluşan bu küçük parçaların yüzeyine yeni taneciklerin birikmesiyle küme çapı tekrar büyümekte, 80.dakikada bir tepe yaparak 100.dakikada parçalanmaya başlamaktadır. 120.dakikada salınımın tekrar minimum noktasına gelmesiyle, çimento taneciklerinden oluşan kümede yüksek oranda kırılmanın gerçekleştiği söylenebilir. Bu salınımlı davranış, çimento hamuru katılaşmaya kadar devam etmektedir.

Mekanizma, oluşan büyük yapı yüzeyinde yeni çimento taneciklerinin birikmesini veya oluşan yeni taneciklerin büyük kümenin yüzeyinde bir yere yapışmasını içermektedir. Kısa bir süre içinde viskozitenin artması ile birlikte yüzeyde bir dendrit (ağacı) yapı gelişmektedir. Bu durum yüzeyde belirli yerlerde yapışma veya ayrılma oluştuğunda gerçekleşmektedir. Büyük kümenin yüzeyinde oluşmuş büyüyen dallarda toplu ayrılmalar olmaktadır. Birleşerek viskozitesi artan çimento taneciklerinin yapısı bir ağacın dallarına benzemektedir ve “dendrit” olarak adlandırılmaktadır. Dendrit yapı, yüzeydeki her yerden eşit bir ayrılma mümkün olmadığında fakat yer yer bazı bölgelerden gerçekleştiğinde dallardan bir karmaşık ağ yapısı oluşturmasıyla karşımıza çıkmaktadır. Doğrusal olmayan dinamikte veya harekette bu olgu “difüzyon kısıtlanmalı kümeleşme” olarak bilinmektedir (Peitgen vd. 1992).

Dalların büyümesi kaymadan kaynaklanan sürtünmeyi karşılayamamakta ve daha küçük yapılara kırılmaktadır. Bu durumda malzemenin viskozitesi düşmektedir. En kısa zamanda parçalar yüzeye yapışarak veya birbirlerine yapışarak kohezyonu (birbirine tutunma) yüksek daha sıkışık bir kütle oluşturmaktadır. Bu durumda Şekil 4.11'deki minimum noktalar zaman içerisinde bir miktar yükselmektedir.

Şekil 4.11'deki diğer bir durum ise, kayma geriliminin kayma hızındaki artışla beraber artmasıdır. Viskoelastik malzemelerde benzer bir davranış söz konusudur, tanecikler yüksek kayma hızlarında daha rijit (esnek olmayan) bir yapı sergilemektedir.

Şekil 4.12, Eşitlik (4.2) ve Eşitlik (4.3) ile hesaplanan sırasıyla kayma hızı ve kayma gerilimi değerleri ile oluşturulmuştur (EK-1). Kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi Şekil 4.12'de görülmektedir. Eğriler ilk önce biraz hızlı yükselmekte, fakat daha sonra yavaşlamakta ve doğrusallığını korumaktadır. Grafikte doğrusal bölgenin başlangıcı, kayma hızı arttıkça sağ yön ile yer değiştirmektedir. Bu durum tipik bir viskoelastik davranıştır, çünkü kayma hızı ile kayma geriliminin doğrusal ilişkisine rağmen yüksek kayma hızlarında çimento hamuru esnek olamamaktadır.

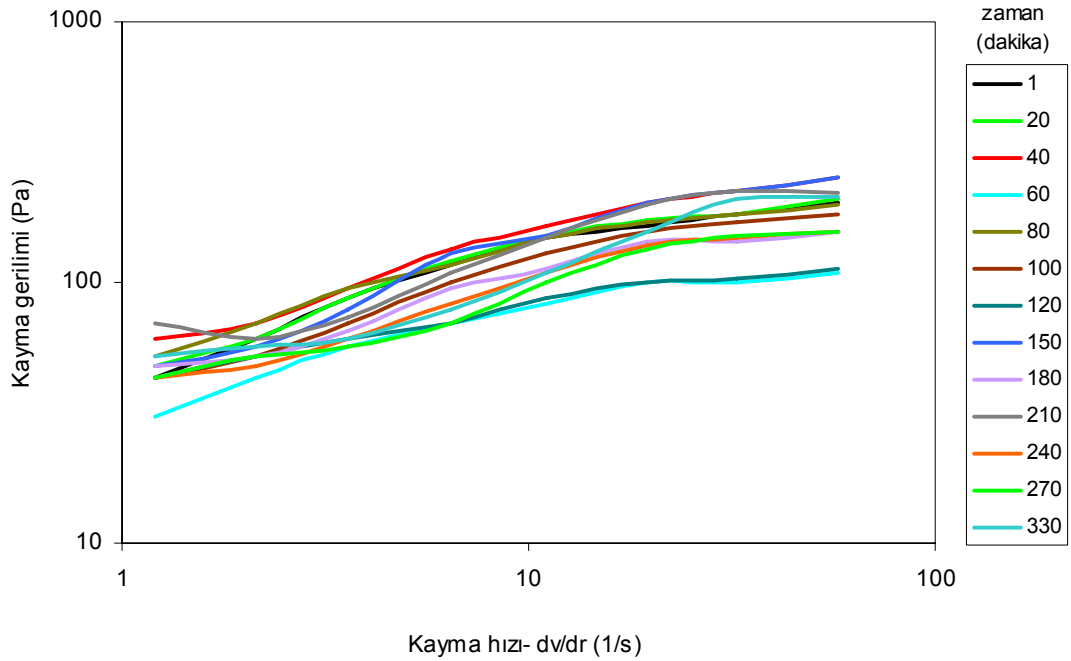


Şekil 4.12 Farklı hidratasyon zamanlarında, katkısız çimento hamuru (ÇH0) kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi

Hidratasyonun başlangıcında, kayma gerilimi ile kayma hızı ilişkisi yaklaşık olarak doğrusaldır. Katkısız çimento hamurunda, kayma hızıyla kayma geriliminin çok az

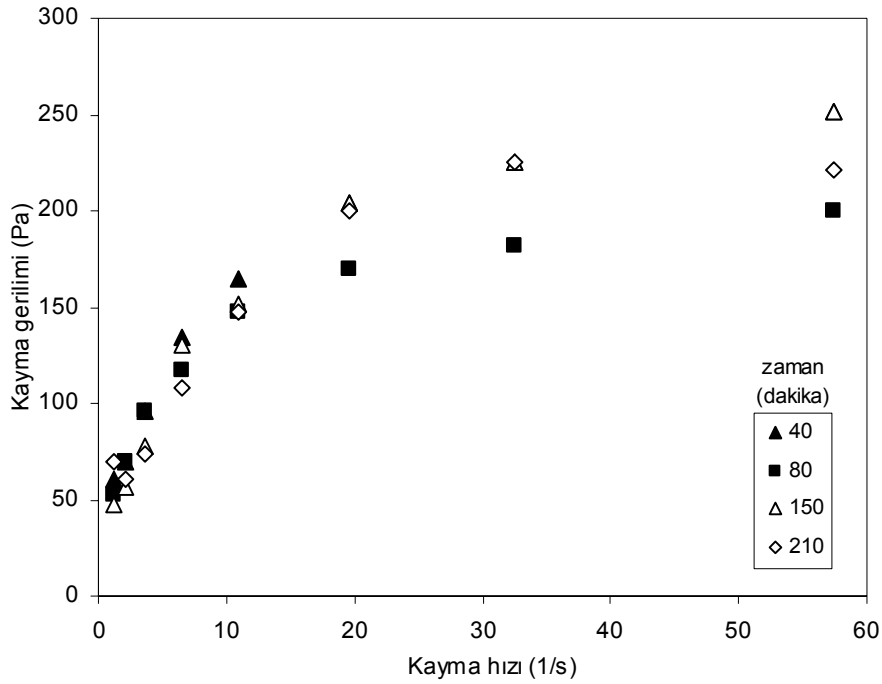
değiştirdiği veya ilerleyen hidrasyon zamanlarındaki kayma hızı değişimlerine pratikte duyarsız kaldığı bir plato bölgesi gözlenmektedir. Düşük kayma hızlarında başlangıç zamanına yakın periyotlarda çimento hamurunun iç yapısında sert değişimlerin olduğu düşünülmektedir. Eğrilerin yüksek eğimlerine bakıldığında kayma geriliminin kayma hızına bağlı olarak keskin değişimler gösterdiği söylenebilir, bunun nedeninin küçük taneciklerin veya kümelerin birbirleriyle çok güçlü bağlanmaya başlaması olduğu düşünülmektedir. İlk zaman dilimlerinde olgunlaşma henüz tamamlanmamıştır, kayma hızı ne kadar yüksekse yeni birleşmelere ve yeniden şekillenmelere öncülük eden henüz yeni oluşmuş tanecik yapılarının çökme derecesi de o kadar büyüktür. 20-30 s⁻¹ üzerinde kayma hızının artması kayma gerilimini yavaş ve doğrusal bir biçimde değiştirmektedir. Gerçekte yüksek hızlarda doğrusal olmayan çoğu etki de kaybolmaktadır. Çimento hamuru bir viskoelastik malzemedir ve yüksek kayma hızlarında sert bir yapı gibi davranmaktadır.

Logaritmik ölçekte kayma hızına bağlı kayma gerilimi grafiği Şekil 4.13’de görülmektedir.

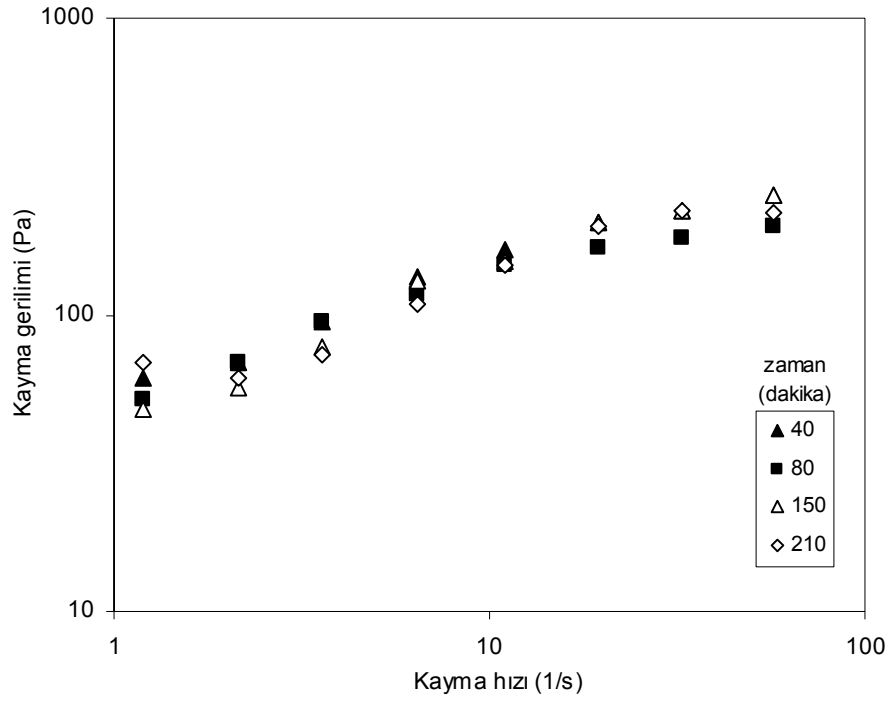


Şekil 4.13 Farklı hidrasyon zamanlarında, kayma hızının kayma gerilimine etkisi (ÇH0, logaritmik ölçek)

Şekil 4.13'e dayanarak kayma hızı ile kayma gerilimi arasındaki ilişkinin yüksek veya düşük oranda üs yasasına bağlı olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, Şekil 4.11'den de görüleceği gibi kayma geriliminin zamana bağlı değişiminde maksimum ve minimum noktalar söz konusudur. Böylece Şekil 4.13'e dayanarak üs yasasından bahsetmek kusurlu bir yaklaşım verebilir. Bunun için maksimum ve minimum bölgelerdeki davranışı yorumlamak daha yerinde olabilir. Maksimum noktalar olan 40, 80, 150 ve 210. dakikalardaki değişimler Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te sırasıyla kartezyen ve logaritmik ölçekte verilmektedir.



Şekil 4.14 Maksimum noktalarda kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi (erken hidratasyon süresi: 40, 80, 150, 210.dakika)

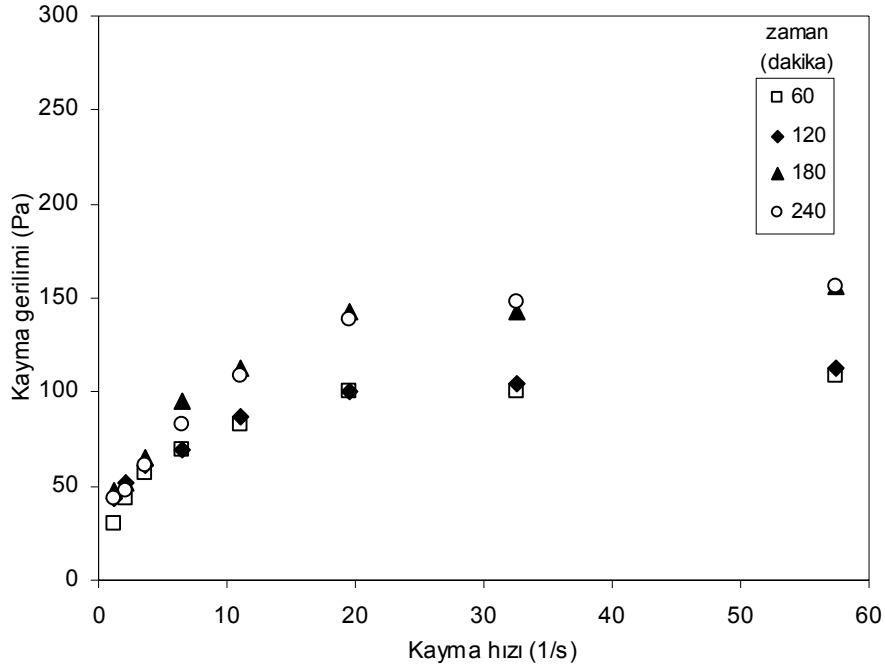


Şekil 4.15 Logaritmik ölçekte maksimum noktalarda kayma hızı-kayma gerilimi ilişkisi (erken hidrasyon süresi: 40, 80, 150, 210.dakika)

Şekil 4.14’de yavaş ve hızlı değişim bölgeleri görülmektedir. Bununla birlikte, Şekil 4.15’te tüm noktalar bir doğru üzerindedir.

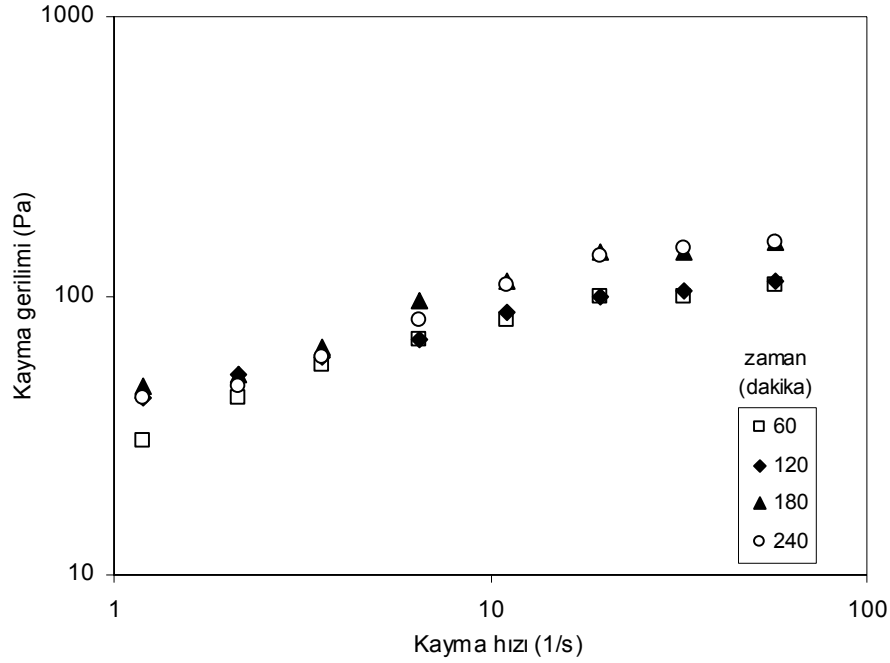
Gerçekte, 11 s^{-1} kayma hızı üzerinde ve altında olmak üzere iki bölge gözlenmektedir.

Minimum noktalar olan 60, 120, 180 ve 240.dakikalarda kayma geriliminin kayma hızına bağlı değişimi Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de sırasıyla kartezyen ve logaritmik ölçekte görülmektedir.



Şekil 4.16 Minimum noktalarda kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi (erken hidrasyon süresi: 60, 120, 180, 240.dakika)

Şekil 4.14 ve Şekil 4.16 karşılaştırıldığında, aynı kayma hızlarında kayma gerilimi değerlerinin minimum bölgelerde maksimum bölgelere göre biraz düşük olduğu görülmektedir. Örneğin, 57.42 s^{-1} kayma hızında kayma gerilimi değeri 199-252 Pa aralığında değişirken Şekil 4.16'da bu aralık 108-157 Pa olmaktadır. Minimum bölgelerde yukarıda açıklanan nedenlerden ötürü parçaların daha küçük boyutta olduğu farzedilmektedir, böylelikle birbirleri üzerinde kolayca kayarak daha düşük kayma gerilimine ihtiyaç duyarlar. Başka bir anlatımla, minimum bölgelerde taneciklerden oluşmuş kümeler daha elastiktir ve maksimum bölgelere göre daha düşük bir viskoz davranış göstermektedir.



Şekil 4.17 Logaritmik ölçekte minimum noktalarda kayma hızı-kayma gerilimi ilişkisi (erken hidrasyon süresi: 60, 120, 180, 240.dakika)

Eğer kümeler büyürse birbirlerinin dinamik davranışını geniş olarak etkileyebilir, yüksek doğrusal olmama ve yüksek ölçeklenme üssü sergileyen daha büyük yapılarla bağlantılı olabilirler. Bu durumda kümelerin karmaşıklığı daha yüksektir. İhtiyaç duyulan kayma gerilimi, kümelerin tersinmez veya viskoz yolunu bozan yüksek potansiyelinden dolayı doğal olarak artmaktadır. Kümelerle ilişkili olan bölüm ne kadar az ise, ortak iç etkileşimlerinden kaynaklanan doğrusal olmama durumu da o kadar düşüktür. Sonuçta, sistem daha az dallı ya da ağaçsı yapıya sahiptir ve düşük kayma gerilimine ihtiyaç duymaktadır.

Katkısız çimento hamurunun akış davranışı, Şekil 4.13 dikkate alınarak incelendiğinde eğrilerin üs yasasına uygun olarak ilerlediği görülmüştür. Kayma hızına bağlı kayma gerilimi ifadesi şu şekilde olmaktadır:

$$\tau = K \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n \quad \text{Eşitlik (4.4)}$$

K : kıvam (consistency) indeksi (Pa.sⁿ)
 $(-dv/dr)$: kayma hızı (s⁻¹)
 n : akış davranışı indeksi

Eşitlik (4.4)'te akış davranışı indeksi ($n < 1$) birden küçüktür, bu haliyle katkısız çimento hamurunun akışkanlık davranışı “yapay plastik akışkan”lara uymaktadır. Bu akış türü kayma incilmesi davranışı olarak da bilinmektedir.

Newtonian-olmayan akışkanların büyük bir bölümü bu kategoride yer almaktadır, örnek olarak boyalar, deterjanlar, ilaç kimyasalları, polimerik çözelti ve eriyikler verilebilir. Katkısız çimento hamurunun görünür viskozite değeri (μ_g) aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilmektedir (Geankoplis 1993).

$$\mu_g = K \left(\frac{dv}{dr} \right)^{n-1} \quad \text{Eşitlik (4.5)}$$

Görünür viskozite, kayma hızının artması ile azalmaktadır. Çizelge 4.11, katkısız çimento hamurunun erken hidrasyon zamanlarındaki görünür viskozite eşitliği ile K ve n değerlerini göstermektedir. Görünür viskozitenin sayısal değerleri ise EK-3'te yer almaktadır.

Çizelge 4.11'de kıvam indeksi (K) ve akış davranışı indeksi (n) değerlerinin zamana bağlı olarak artma ve azalmaları görülmektedir. Yapılan istatistiksel analiz sonucunda, ortalama akış davranışı indeksi 0.376 olarak bulunmuştur. Ayrıca n , en yüksek 0.467 ve en düşük 0.257 değerlerini almaktadır. Ortalama akış davranışı indeksinden standard sapma 0.0509 olarak belirlenmiştir. Varyasyon katsayısı (coefficient of variation) % 13.54'tür, yani dağılımdaki n değerleri ortalamaya göre % 13.54'lük bir değişim göstermektedir.

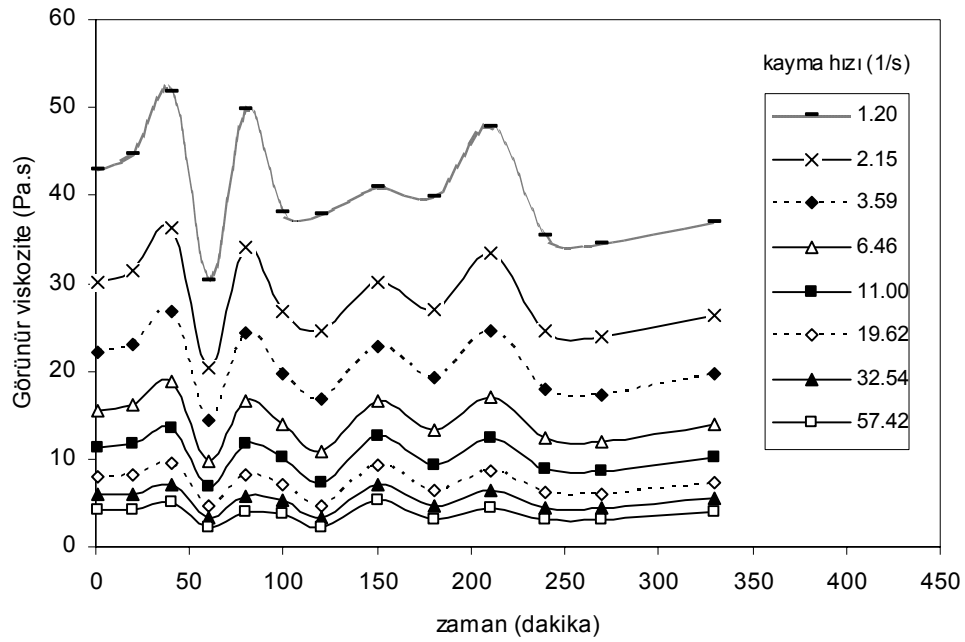
Atzeni ve arkadaşları (1985), çimento hamuru reoloji modellerinden biri olan “üs yasası” modeline göre akışkanın kayma incelmesi ($n < 1$) davranışını incelemişlerdir. Mineral katkılardan kalsine kil ve kimyasal katkılardan kütlece % 0.1 oranında polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcı içeren çimento hamurunun “üs yasası”na uyduğu, akış davranışı indeksinin $n = 0.40$ ’a eşit olduğu belirtilmiştir (Safı vd. 2010).

Çizelge 4.11 Katkısız çimento hamurunun akış davranışını temsil eden değerler

zaman	Görünür viskozite, μ_g	Kıvam indeksi, K	n
(dakika)	(Pa.s)	(Pa.s ⁿ)	
1	$47.800(dv/dr)^{0.400-1}$	47.800	0.400
20	$50.060(dv/dr)^{0.392-1}$	50.060	0.392
40	$57.741(dv/dr)^{0.396-1}$	57.741	0.396
60	$34.221(dv/dr)^{0.324-1}$	34.221	0.324
80	$55.973(dv/dr)^{0.350-1}$	55.973	0.350
100	$42.393(dv/dr)^{0.403-1}$	42.393	0.403
120	$43.325(dv/dr)^{0.257-1}$	43.325	0.257
150	$45.122(dv/dr)^{0.467-1}$	45.122	0.467
180	$44.802(dv/dr)^{0.344-1}$	44.802	0.344
210	$53.563(dv/dr)^{0.388-1}$	53.563	0.388
240	$39.658(dv/dr)^{0.375-1}$	39.658	0.375
270	$38.599(dv/dr)^{0.374-1}$	38.599	0.374
330	$41.037(dv/dr)^{0.422-1}$	41.037	0.422

EK 3’te, katkısız çimento hamuruna ait görünür viskozite değerlerinin artan kayma hızından önemli ölçüde etkilendiği ve azaldığı belirtilmiştir. Şekil 4.14 - 4.17’de de görüldüğü üzere, kayma hızı 11.00 s^{-1} üzerinde ve aşağısında görünür viskozite değerleri

keskin biçimde değişmektedir. EK 3'te verildiği gibi kayma hızı 1.20 s^{-1} 'den 11.00 s^{-1} 'e yükselene kadar, katkısız çimento hamurunun görünür viskozite değeri yaklaşık % 70-75'i oranında azalmaktadır. Bu kayma hızından sonraki değişimler yukarıda bahsedilenden daha düşük bir seviyede gerçekleşmektedir. Artan kayma hızına bağlı olarak çimento taneciklerinin biraraya gelme mekanizmasında değişiklikler olmakta, taneciklerden oluşan küme çapında ya da zincir uzunluğunda kırılmalara bağlı olarak azalma meydana gelmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi, çimento hamuru visko-elastik bir malzemedir, yüksek hızlarda rijit bir yapı gibi davranmaktadır. Bu duruma bağlı olarak, yüksek kayma hızlarında katkısız çimento hamurunun görünür viskozitesi azalmakta ve viskoz davranışı ön plana çıkmaktadır.



Şekil 4.18 Katkısız çimento hamurunda görünür viskozitenin erken hidrasyon zamanına bağlı değişimi

Katkısız çimento hamurunun görünür viskozitesinin zamanla değişimi Şekil 4.18’de görülmektedir. Şekil 4.11’de kayma gerilimi-zaman ilişkisi ile benzer şekilde, maksimum noktalar olan 40, 80, 150, 210 ve minimum noktalar olan 60, 120, 180, 210.dakikalarda viskozitede salınımlı bir değişim oluşmaktadır. Yüksek kayma hızlarında gerçekleşen değişimler, düşük kayma hızlarına göre daha az belirgindir. Yüksek kayma hızlarında çimento hamurunun sert ve kırılğan bir yapıya bürünmekte dolayısıyla, üzerine uygulanan kayma kuvvetinin etkisiyle iç yapısında değişimler meydana gelmekte ve elastik davranmamaktadır. Çimento taneciklerinin daha kısa zincirler halinde biraraya gelmesi, oluşan bu yapıların birbiri üzerinden rahat geçişlerine olanak sağlamak ve sistemin akışkanlık davranışı artmakta yani görünür viskozite düşmektedir.

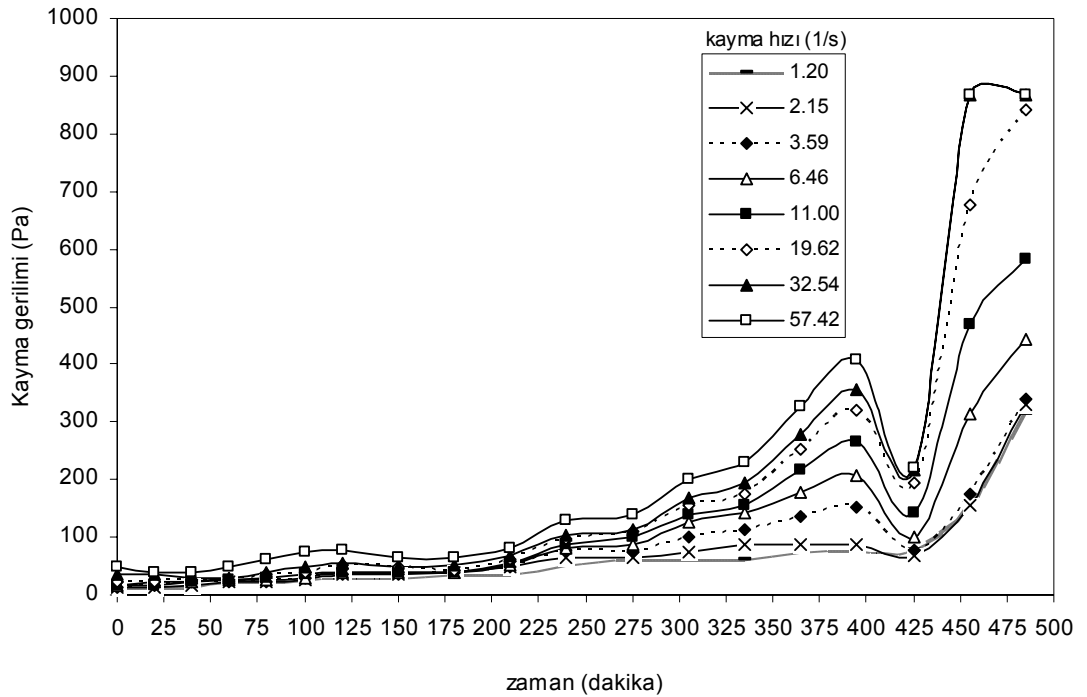
Düşük kayma hızlarında ise, çimento hamuru elastik bir malzeme gibi davranmakta ve görünür viskoziteye ait salınımlar daha keskin olmaktadır. Kayma hızı ne olursa olsun görünür viskozitenin zamanla salınımlar yaparak değişmesi, çimento taneciklerinin belirli bir uzunluğa kadar biraraya gelmesini ancak uygulanan kayma kuvvetine karşı koyamadığı noktada kırılarak daha kısa zincirleri oluşturmasını temsil etmektedir. Çimento hamurunda katılma gerçekleşinceye kadar bu kırılmalar ve tekrar yeni yapıların birleşmesiyle viskozitede yükselişler salınımlı bir şekilde meydana gelmektedir.

4.2.2 Süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurunun reolojik davranışı

Süperakışkanlaştırıcı katkının, beton deneylerinde belirlenen optimum dozunda % 1.8 (g PMS/ g çimento) ve su/çimento oranında (s/ç : 0.54 g/g) kullanılmasıyla çimento hamurları hazırlanmıştır.

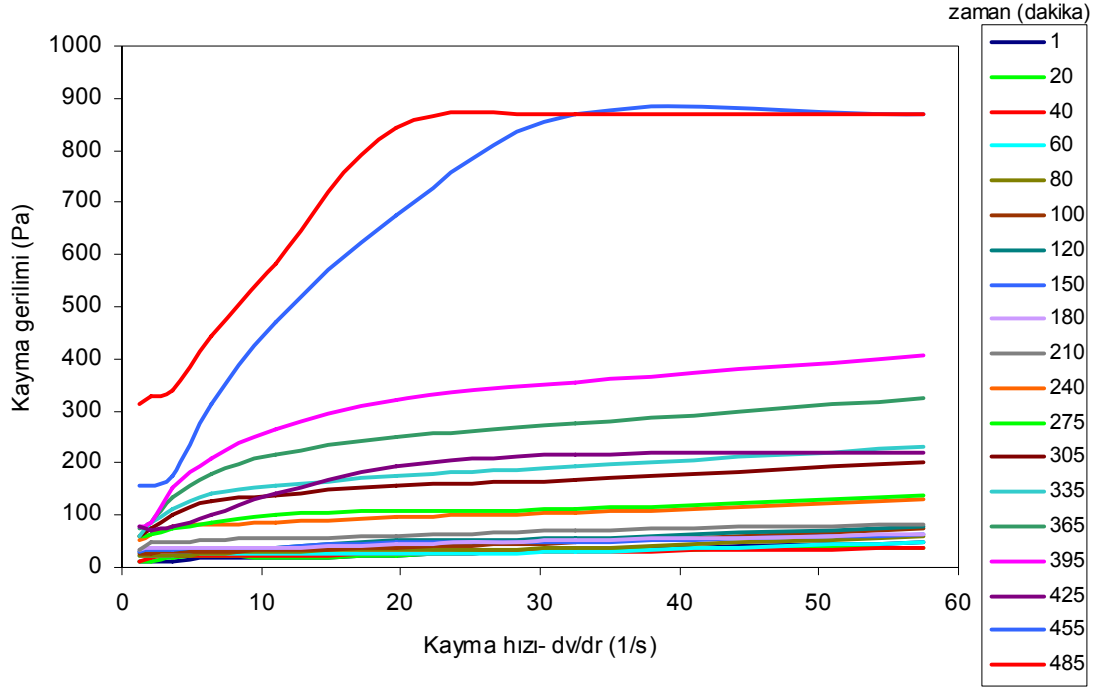
Polimelamin sülfonat katkılı (ÇH1) çimento hamurunun farklı kayma hızları için, kayma geriliminin 485.dakikaya (8.08 saat) kadar olan değişimi Şekil 4.15’de gösterilmektedir. 8 farklı kayma hızı farklı sembollerle belirtilmektedir. Erken hidrasyon zamanı boyunca kayma gerilimi artan kayma hızıyla artış göstermektedir. Hidrasyon başlangıcından

itibaren 180, 275, 335 ve 425.dakikalar gibi belirli aralıklarda, kayma geriliminde kaydedilir düşüşler gözlenmektedir. Şekil 4.11 ile karşılaştırıldığında minimum noktaların bir miktar ötelendiği, en son 240.dakikada gözlenen minimum noktanın 425.dakikada gerçekleştiği görülmektedir. Süperakışkanlaştırıcı polimelamin sülfonat çimento hamurunun katılaşmasını (priz almasını) geciktirmektedir. Beton içerisinde karışım suyunu azaltma etkisi olan PMS'nin, katkısız çimento hamuru ile kıyaslandığında priz süresini de uzattığı bu deneyde görülmüştür. Ek olarak, PMS katkılı çimento hamurunda kayma gerilimi de katkısız örneğe göre büyük oranda düşmektedir. Şekil 4.19'da erken zaman dilimlerinde kayma geriliminin kayma hızına bağlılığının çok düşük olduğu görülmektedir. Düşük değerlerden başlayıp sürekli artan genliklere kıyasla, katkısız çimento hamurunda (Şekil 4.11) kayma gerilimi eğrilerinin genlikleri çok fazla değişmeden salınım yapmaktadır.



Şekil 4.19 PMS katkılı çimento hamurunda (ÇH1) kayma geriliminin erken hidratasyon zamanına göre değişimi

PMS katkılı çimento hamuru için kayma hızına bağlı kayma gerilimi değişimi Şekil 4.20’de verilmektedir.



Şekil 4.20 Farklı hidratasyon zamanlarında, PMS katkılı çimento hamuru (ÇH1) kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi

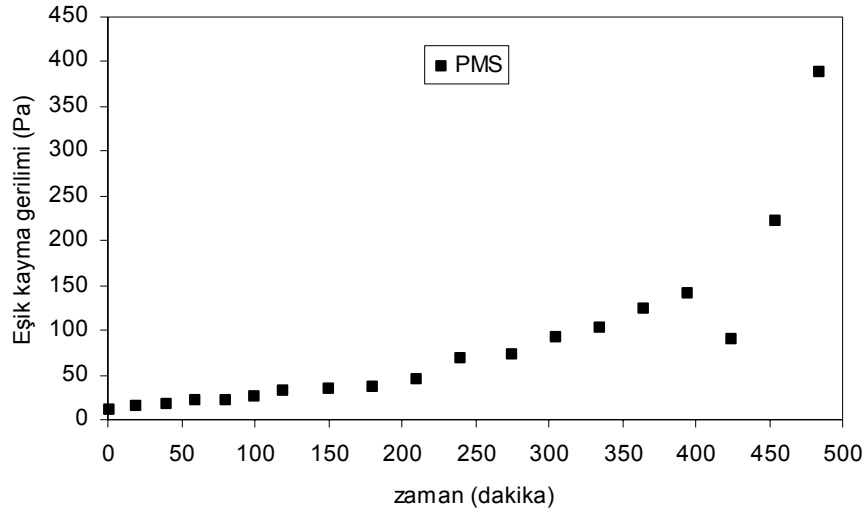
Çimento sistemleri gibi katıların sıvı içerisinde yüksek derişimde dağıldığı sistemler, tanecik yakınlığından ötürü güçlü içetkileşimlere sahip olmaktadır. Kümeleşmeye neden olan çekim kuvvetlerinin etkisiyle rasgele hareket eden tanecikler biraraya gelip yapışmaktadır. Şiddetli kayma hızı, birincil (primary) taneciklerle olan kümeleşmeyi düşürmekte dolayısıyla akmaya karşı olan direnç de azalmaktadır. Bu durumu, kayma kuvvetinin ortadan kalktığı dinlenme döneminde taneciklerin tekrar kümeleşme ve yoğunlaşması izlemektedir (Banfill 2003).

Şekil 4.20'deki davranış Şekil 4.12 ile karşılaştırıldığında benzerliklerin yanında bazı değişimlerin de olduğu gözlenmektedir. 485.dakika gibi ilerleyen hidrasyon zamanlarında kayma hızının değişimine kayma geriliminin pratikte duyarsız kaldığı belirlenmiştir. 210.dakikanın altındaki zamanlarda, kayma geriliminin kayma hızıyla doğrusal ve az miktarda değiştiği sadece bir akış rejimi türü oluşmaktadır. 210.dakikadan sonra çimento hamurunun iç yapısında şiddetli değişimler gerçekleşmektedir, eğrilerin büyük eğimlerinden görülebileceği gibi belki küçük taneciklerin (veya kümelerin) birbirlerine daha güçlü bağlanmaya başlamalarıyla kayma hızına bağlı kayma geriliminin değişimi keskin olmaktadır. 485 ve 455. dakika gibi ilerleyen zamanlarda, kayma hızındaki artış kayma gerilimini etkilememektedir. Çünkü, bahsedilen ileri zamanlarda kayma hızının 19.62 s^{-1} üzerindeki değerleri hem mikro düzeyde henüz yeni oluşan yapıları kıramamakta veya parçalar yeni kümeleri oluşturmak üzere birleşmemektedir ya da her iki durum söz konusudur. Diğer bir anlatımla, zaman ilerledikçe akışkanlık doğal olarak azalmaktadır.

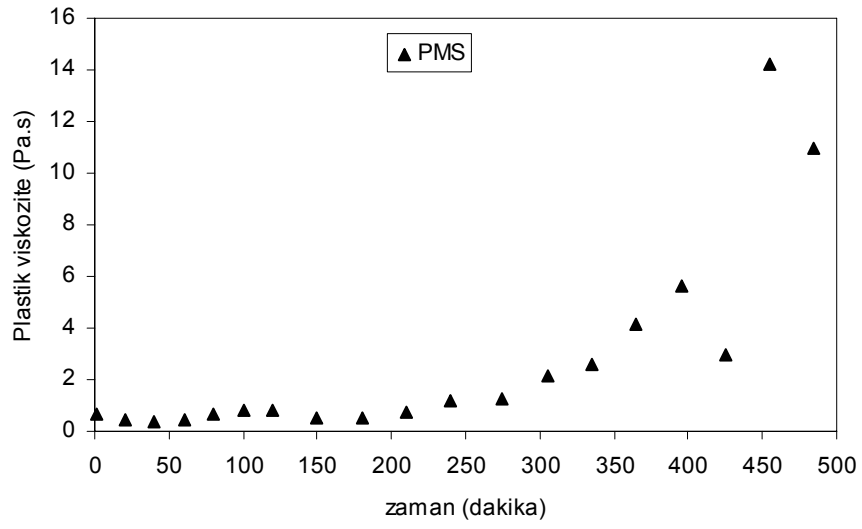
PMS katkılı çimento hamurunun akış davranışı, katkısız çimento hamuruna göre farklılık göstermektedir. Şekil 4.20'de kayma hızı-kayma gerilimi eğrileri incelendiğinde, eğrilerin hidrasyonun ilk saatlerinde doğrusallığını koruduğu ve “Bingham plastiği” akış modeline uyduğu belirlenmiştir. Bingham plastiğine uyan akışkanlarda doğrunun eğimi “plastik viskozite- μ ”yi ve doğrunun ordinatı kesen değeri ise “eşik kayma gerilimi- τ_0 ”ni vermektedir.

$$\tau = \tau_0 + \mu\left(-\frac{dv}{dr}\right) \quad \text{Eşitlik (4.6)}$$

PMS katkılı çimento hamuru 210.dakikaya kadar 0.9 doğrulukla Bingham plastiği modeline uymaktadır. 210 ve ilerleyen zaman değerleri için Şekil 4.20 ve EK-4'te görüleceği gibi, eğrilerin doğrusallığı kaybetmeye başlamaları modele ait R^2 değerlerinde bir miktar düşüslere neden olmuştur. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de sırasıyla eşik kayma gerilimi ve plastik viskozitenin zamana bağlı değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.21 PMS katkılı çimento hamuru eşik kayma geriliminin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.22 PMS katkılı çimento hamuru plastik viskozitesinin zamana bağlı değişimi

PMS katkılı çimento hamuru akış modeli olarak “Bingham plastiği” modeline uymaktadır. Bingham akışkanlara uyan çimento bazlı malzemelere uygulanan kayma gerilimi $\tau < \tau_0$ ise, malzeme elastik bir katı gibi davranmaktadır. Ancak yüksek kayma gerilimlerinde μ plastik viskozitesi ile akış davranışı göstermektedir. Eşik kayma gerilimi, tanecik içi kuvvetlerin bir sonucudur (Banfill 2003).

Çizelge 4.12 çimento bazlı malzemelerin reolojik özelliklerini göstermektedir. Çimento-su süspansiyonunun akış özellikleri katı ve sıvı ara yüzeyi yani temasın olduğu yüzey alanı ile ilişkilidir. Bu özellik, beton gibi sisteme agreganın da dahil olduğu durumlarda seyrelmektedir.

Çizelge 4.12 Çimento hamuru, çimento harcı ve betonun reolojik özellikleri (Banfill 2003)

Malzeme	Çimento hamuru	Çimento harcı	Akışkan beton	Kendinden yerleşen beton	Beton
Eşik kayma gerilimi (Pa)	10 – 100	80 – 400	400	50 – 200	500 – 2000
Plastik viskozite (Pa.s)	0.01 – 1	1 – 3	20	20 – 100	50 – 100
Yapısal bozunma	önemli	biraz önemli	önemsiz	önemsiz	önemsiz

Şekil 4.21’de PMS katkılı çimento hamurunun 485.dakikaya kadar eşik kayma geriliminin 11.5-389 Pa, Şekil 4.22’de ise aynı zaman aralığı için plastik viskozite değerlerinin 0.64-11.0 Pa.s aralığında artarak değiştiği görülmektedir. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22, Çizelge 4.12 dikkate alınarak incelendiğinde PMS katkılı çimento hamurunun artan zamanla, Banfill’in (2003) çalışmasında çimento hamuru için geçerli olan eşik kayma gerilimi ve plastik viskozite değerlerini oldukça aştığı ve hemen hemen akışkan betona ait limitlere yaklaştığı görülmektedir.

Eşik kayma gerilimi ve plastik viskozite maksimum tanecik boyutu arttıkça artmaktadır. Plastik viskozitedeki artma, tanecik içi temasın ve yüzey iç kilitlenmesinin artışına bağlıdır (Banfill 2003). PMS katkılı çimento hamurunda tanecikler biraraya gelerek zamanla katılaşmaktadır, dolayısıyla katılaştıran yapı sanki betona benzeyen bir malzeme gibi davranmakta yani eşik kayma gerilimi ve plastik viskozite değerleri yükselmektedir.

Çizelge 4.12’de çimento bazlı malzemelerden özellikle çimento hamuru ve çimento harcı için önemli olan yapısal bozunma davranışı da belirtilmektedir. Bu malzemelerde kayma etkisinden kaynaklanan mikro yapıdaki değişimler zaman sürecinde incelenmelidir, çimento bazlı sistemler için taneciklerin kırılma ve yeniden yapılaşması içyapısının açıklanmasına yardımcı olan mekanizmalardır (Wallevik 2000). Reoloji deneyleri sırasında, vizkozimetrenin uyguladığı kayma kuvveti ile çimento hamuru iç yapısı etkilenmektedir. Kayma kuvvetinin uygulandığı zaman değerinde taneciklerden oluşan küme veya zincirlerde kırılmalar oluşmaktadır, böylece kayma gerilimi düşmektedir. Kayma kuvveti etkisinin ortadan kalktığı dinlenme döneminde ise, malzeme içinde oluşan yeniden yapılaşmalar (Banfill ve Saunders 1981) ile kayma gerilimi tekrar artmaktadır.

Süperakışkanlaştırıcı katkıların çimento bazlı sistemlerin reolojisi üzerinde belirgin etkileri olmaktadır (Banfill 2003). Birbirine yapışmış çimento taneciklerinin süperakışkanlaştırıcı etkisiyle dağılması, çimento hamuru ve betonun eşik kayma geriliminin düşmesine neden olmaktadır (Tattersall ve Banfill 1983). Deneysel verilere bağlı olarak, Flatt ve Houst (2001) sisteme süperakışkanlaştırıcı eklendikten sonraki davranışı üç mekanizma ile açıklamışlardır. İlk mekanizmada, süperakışkanlaştırıcı katkıların meydana getirdiği miseller içinde çimento mineralleri organo-mineral faz oluşturacak şekilde hidrate olarak harcanmaktadır. İkinci mekanizma, süperakışkanlaştırıcıların çimento taneciklerinin yüzeyine adsorpsiyonunu ve taneciklerin dağılımını gerçekleştirmektedir. Mevcut olan analitik metodlarla yüzeye adsorplanan süperakışkanlaştırıcı miktarı kolaylıkla ölçülememektedir. Üçüncü ve son mekanizma ise, süperakışkanlaştırıcı katkıların sulu fazda çözünerek çimento taneciklerinin dağılımı üzerinde (Lewis vd. 2000) etkili olmasıdır.

Rixom (1974) tarafından yapılan çalışmada, süperakışkanlaştırıcı katkılardan polinaftalin sülfonat kullanımında çimento harcının eşik kayma geriliminin ve plastik viskozitesinin düştüğü belirtilmiştir. Yüksek dozlarda (çimento ağırlığının % 0.8 ve üzeri) süperakışkanlaştırıcı kullanımında malzemenin kritik kayma geriliminin “0”a düştüğü ve sistemin Newtonian davranış gösterdiği ifade edilmiştir.

Nawa vd. (1989) çimentonun bileşimine bağlı olarak, çimento bazlı malzemelerde süperakışkanlaştırıcı kullanımı geciktirildiğinde karışımın yüksek viskozite değerine sahip olduğunu göstermişlerdir.

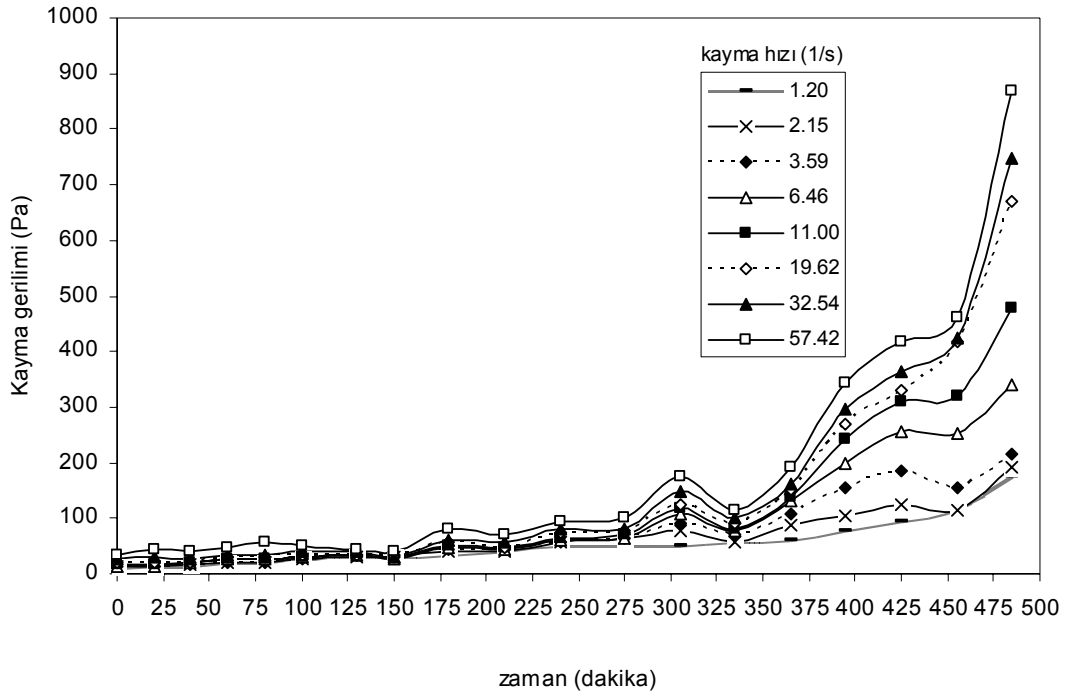
Çimento üzerine tutunan süperakışkanlaştırıcı miktarı ile viskozitenin ilişkisi Diamond (1972) ve Asakura vd. (1992)’nin çalışmalarında belirtilmiştir.

Sonuçta, süperakışkanlaştırıcı katkıların katkısız çimentolu sistemlere kıyasla eşik kayma gerilimi ve plastik viskoziteyi düşürdüğü, buna bağlı olarak işlenebilirliği artırdığı ve işgücü kayıplarını engellediği belirtilebilir.

4.2.3 Süperakışkanlaştırıcı ve hava sürükleyici katkı çimento hamurunun reolojik davranışı

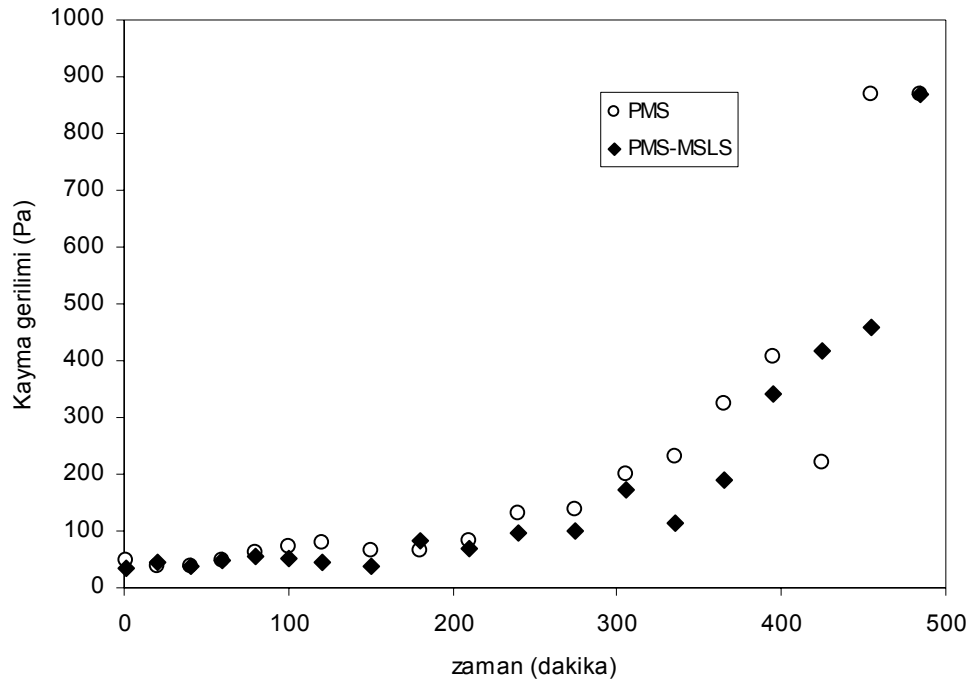
Polimelamin sülfonat ile modifiye edilmemiş sodyum lauril sülfatın kullanılmasıyla hazırlanan çimento hamurunun (ÇH2) akış eğrileri aşağıda verilmektedir. PMS çimento ağırlığının % 1.8’i oranında; MSLS ise PMS ağırlığının %1.25’i oranında kullanılmıştır. Çimento hamuru örneğinin su/çimento oranı ise 0.51 (g/g)’dir. Bu değerler, beton deneyleri sonucunda elde edilen optimum değerlerdir.

PMS-MSLS (ÇH2) katkı çimento hamurunun erken hidratasyon zamanına bağlı kayma gerilimindeki değişim Şekil 4.23’de görülmektedir.



Şekil 4.23 PMS-MSLS katkılı çimento hamuru (ÇH2) kayma geriliminin erken hidratasyon zamanına göre değişimi

Hidratasyon reaksiyonlarının başladığı erken zaman değerlerinde MSLS'in kayma gerilimi üzerindeki etkisi önemli ölçüde değildir, fakat ilerleyen zamanlarda kayma gerilimi artmaktadır. 275. ve 335.dakikalarda oluşan minimumlar Şekil 4.19 ve Şekil 4.23'den görülebileceği gibi ortaktır, fakat Şekil 4.19'da 425.dakikada oluşan minimum Şekil 4.23'de 455.dakikaya kaymıştır. MSLS'in maksimum kayma hızında (57.42 s^{-1}) kayma gerilimine etkisi, Şekil 4.24'te sadece PMS kullanılan çimento hamuruna göre kıyaslanarak verilmektedir.

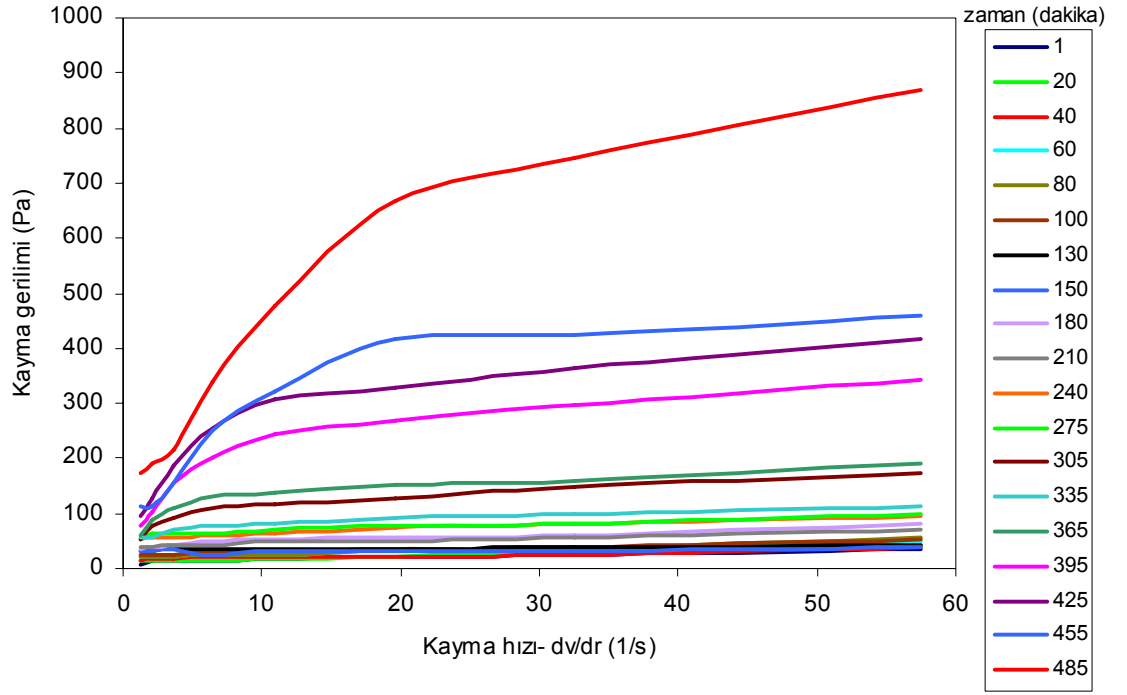


Şekil 4.24 PMS ve PMS-MSLS etkilerinin bir kayma hızında (57.42 s^{-1}) karşılaştırılması

Şekil 4.24'te görüldüğü gibi, hava sürükleyici katkı MSLS'in eklenmesi kayma gerilimini düşürmektedir ve etkisi hidrasyonun ilerleyen zamanlarında belirginleşmektedir.

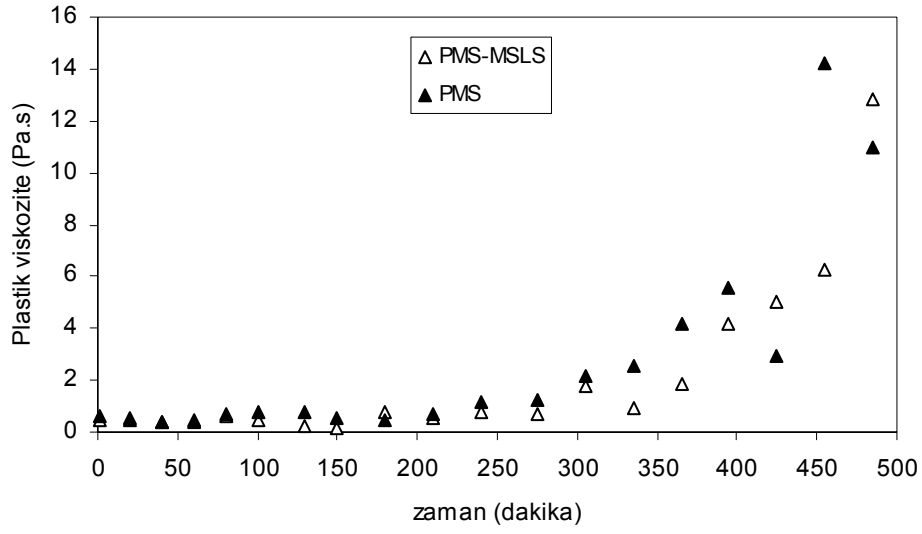
Çimento taneciklerinin veya kümelerinin arasında oluşan mikro yapıdaki hava kabarcıkları ve süperakışkanlaştırıcının kullanımıyla taneciklerin yüzeyinde oluşan elektrostatik etki çimento-su etkileşimini azalttığından, hidrasyon reaksiyonlarının doğal sonucu olan katılaşma süreci sadece PMS katkılı örneğe göre bir miktar uzamaktadır. Şekil 4.23'de artan kayma hızlarında hava kabarcıklarının kısmen parçalanması veya deforme olmasıyla katılaşmaya daha yaklaşıldığı görülmektedir.

PMS-MSLS katkılı (ÇH2) sistem için kayma hızına bağlı kayma geriliminin değişimi Şekil 4.25'te verilmektedir.

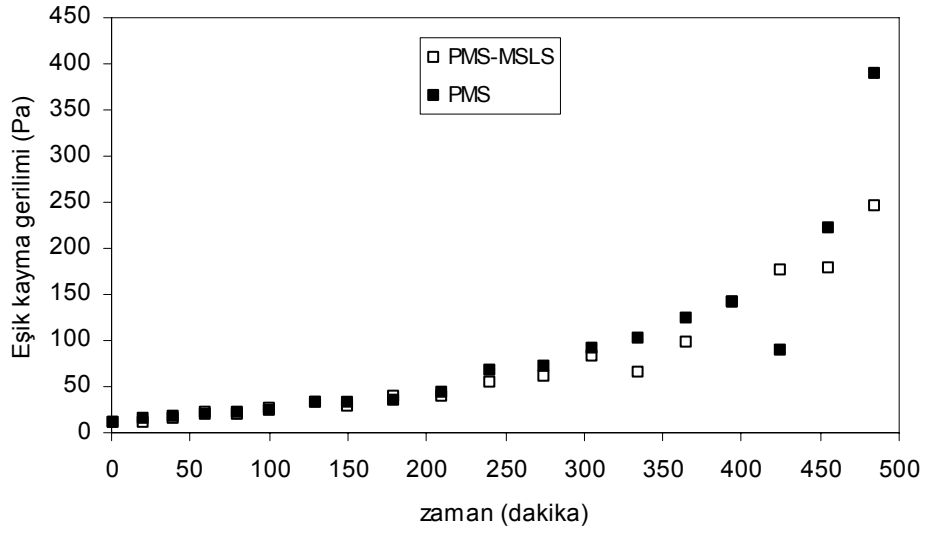


Şekil 4.25 Farklı hidratasyon zamanlarında, PMS-MSLS katkılı çimento hamuru (ÇH2) kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi

Şekil 4.20’de kayma geriliminin kayma hızına yüksek oranda bağıllığı ile 455 ve 485.dakikalardaki davranışın benzerlikler gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.24’te kayma geriliminin kayma hızına bağıllığı düşüktür ve grup içerisindekilerle benzerlik göstermektedir. Ek olarak, 455.dakikadaki kayma gerilimi, hidratasyonun ilerleyen zamanlarında kayma geriliminin kayma hızına yüksek bağımlılığına rağmen yumuşak bir şekilde değişmektedir. Şekil 4.20’de, Şekil 4.25’te kaybedilen 485.dakikadaki keskin iki rejim davranışı görülmektedir. Böylece, PMS-MSLS sisteminde MSLS kullanımından kaynaklanan hava boşluklarının çimento hamurunun akışkanlığını ortaya çıkardığı ve viskoelastik özelliğin viskoz tarafa kaydığı söylenebilir. Hava sürükleyici katkı, çimento hamurunun donma-çözünmeye karşı direncini artırmaktadır. Mikro boyutta oluşan hava kabarcıkları, donma-çözünmenin gerilme etkisiyle oluşabilecek çatlakları önlemede adeta bir güvenlik bölgesi gibi davranmaktadır.



Şekil 4.26 PMS ve PMS-MSLS katkılı çimento hamurlarının plastik viskozitelerinin zamana bağlı karşılaştırılması



Şekil 4.27 PMS ve PMS-MSLS katkılı çimento hamurlarının eşik kayma gerilimlerinin zamana bağlı karşılaştırılması

Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de, PMS katkılı çimento hamuruna hava sürükleyici katkının da eklenmesiyle plastik vizkozite ve eşik kayma geriliminde meydana gelen değişimler açıkça görülmektedir. Hava sürükleyici katkılar, çimento hamuru içerisindeki hava miktarını artıran, mikro boyuttaki hava boşluklarının homojen olarak malzeme içerisinde dağılmasını sağlayan ve katılaşma sürecine kadar hava boşluklarının kararlılığını sağlayan kimyasal bileşenlerdir. Çimento bazlı malzemeler içerisinde yer alan hava boşluklarının, donma-çözünme dayanımını artırmak, kılcal su emmeyi azaltmak, yüzey görünümünü düzeltmek, işlenebilmeyi geliştirmek ve su geçirimsizliğini azaltmak gibi etkileri vardır. Bu açıdan değerlendirildiğinde, optimum miktarda kullanılan hava sürükleyici katkıların malzemenin uzun dönem dayanımı yani durabilitesi açısından önemli olduğu ortaya çıkmaktadır.

Çimento hamurunun reolojik davranışına hava sürükleyici katkıların etkileri incelendiğinde, ilk 200 dakika plastik viskozite değerlerinde önemli değişimler gözlenmemesine rağmen, çimento hidrasyonunun ilerleyen zaman değerlerinde MSLS kullanımının belirgin azalmalar şeklinde arada fark oluşturduğu görülmektedir. Hava sürükleyici katkı ile çimento hamuru içerisinde dağılan hava kabarcıkları, sistemin akışkanlık davranışını arttırmakta, zamana ve katılaşmaya bağlı olan plastik viskozite değerlerini dikkate değer oranda düşürmektedir. Diğer bir açıdan bakıldığında, MSLS kullanımının eşik kayma geriliminde de özellikle aynı zaman değerinden (200.dakika) başlamak üzere belirgin azalmalar meydana getirdiği saptanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, birbirine bağlı olarak değerlendirildiğinde PMS ve MSLS katkılarının birlikte kullanımı, çimento hamurunda işlenebilirliği kolaylaştırmakta ve iş gücü kayıplarını düşürmektedir.

PMS-MSLS katkılı çimento hamuru, akışkanlık davranışı açısından “Bingham plastiği” modeline uygun bulunmuştur. Çimento hamuruna ait reolojik terimler EK-5’te verilmektedir. Sistemde MSLS’ın PMS ile birlikte kullanımı, sadece PMS katkılı örneğe göre akışkana ait modelde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Viskoziyetre ile reoloji deneylerini ilk yapan araştırmacılardan Tattersall ile Banfill’in ortak çalışmasında (1983) çimento hamurunun akış modelinin Bingham plastiği olduğu ifade edilmiştir.

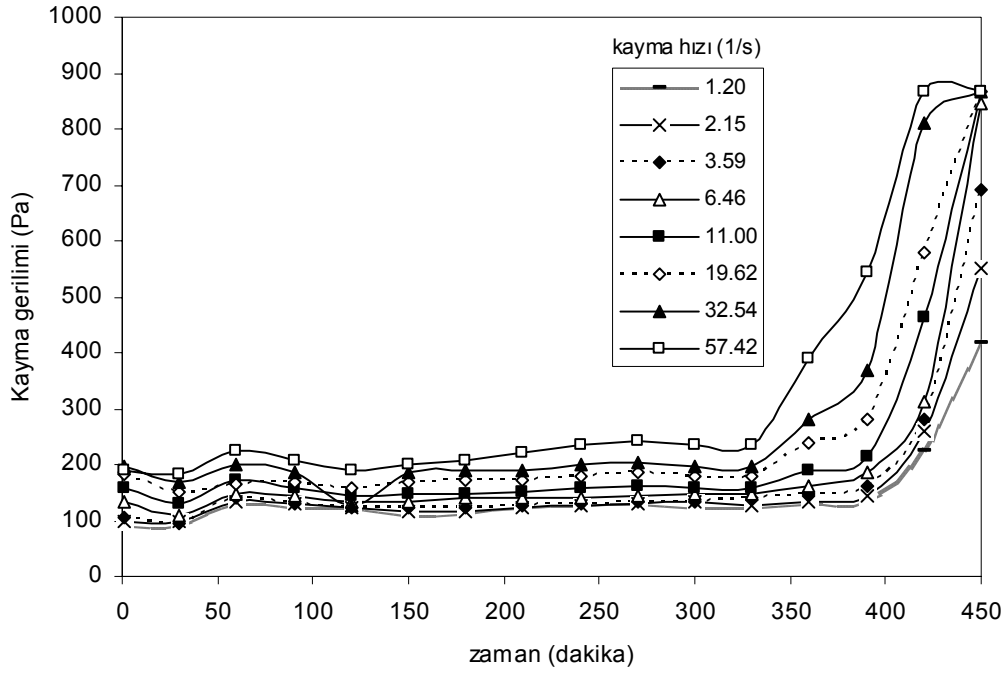
PMS-MSLS katkılı çimento hamurunun reolojik terimleri, Çizelge 4.12’de (Banfill 2003) belirtilen aralıklarla kıyaslandığında, 365.dakikada çimento hamuru için eşik kayma gerilimi üst limitini ve 305.dakikada plastik viskozite üst limitini aşarak akışkan beton değerlerini almaya başlamıştır. Yani, çimento hamurunun hidrasyon reaksiyonları devam ederken katılaşmasıyla birlikte beton özelliklerine yaklaştığı belirlenmiştir.

4.2.4 Priz hızlandırıcı katkılı çimento hamurlarının reolojik davranışı

Betonda priz hızlandırıcı katkılardan sodyum nitrat (SN), kalsiyum nitrat (KN), üre formaldehit (UF) ve sülfone melamin-üre formaldehitin (SMUF) denendiği bu bölümde, katkılar ÇH1 örneğinde olduğu gibi % 1.8 (g/ g çimento) oranında kullanılmıştır. Deneylerde sadece priz hızlandırıcı katkı kullanılmıştır. Çimento hamurlarının su/çimento oranları deney sonuçlarının karşılaştırılabilmesi amacıyla, PMS katkılı çimento hamurunun (ÇH1) su/çimento değeri olan 0.54 (g/ g) oranında sabit tutulmuştur. Deneyler sonucunda, aynı miktar ancak farklı türlerdeki priz hızlandırıcıların çimento hamurunun reolojik davranışına nasıl etki ettiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Üre formaldehitin etkisi

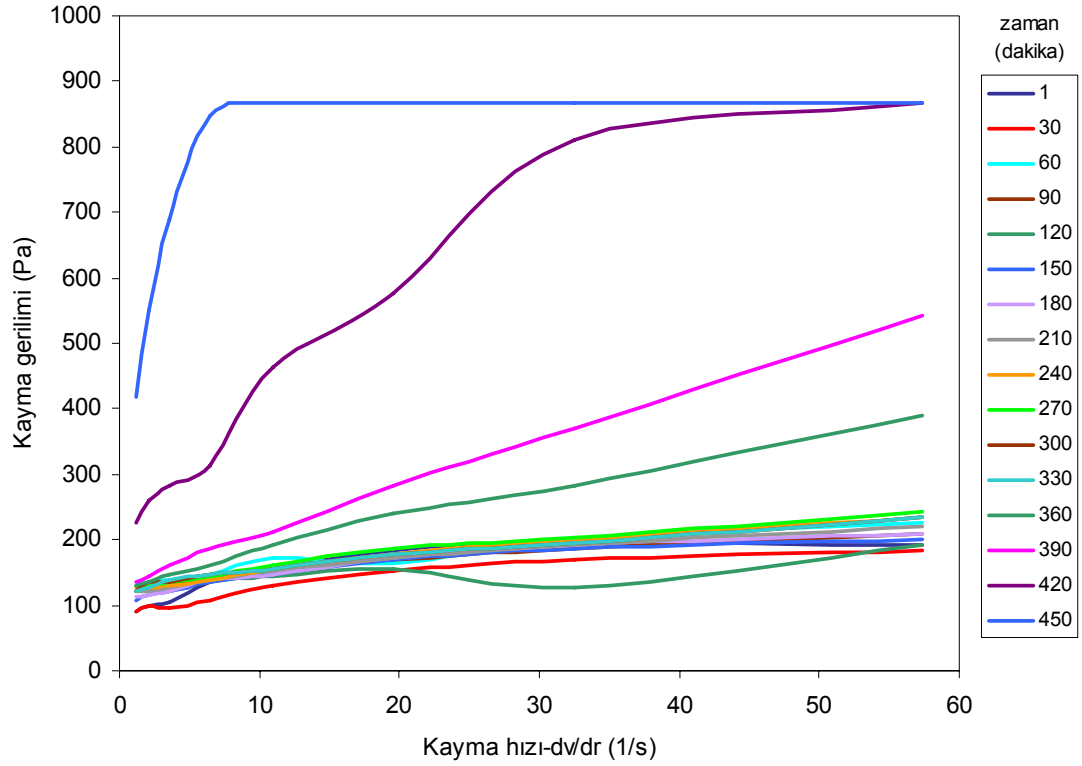
Şekil 4.28, UF katkılı çimento hamurunun (ÇH3) erken hidrasyon zamanına bağlı kayma gerilimi ilişkisini göstermektedir. Şekil 4.28 katkısız çimento hamuruna ait (ÇH0) Şekil 4.11 ile benzerlik göstermektedir. Şekil 4.28’de eğrilerin yükselişe geçtiği zaman aralığı hemen hemen Şekil 4.11 ile uyumludur. Erken hidrasyon süresi, Şekil 4.11’e göre bir miktar uzamaktadır. Çimento-katkı-su karışımlarında katkı türü priz hızlandırıcı olsa bile, kimyasal içerikli bileşenin katılaşma süresini bir miktar geciktirdiği yapılan deneylerde görülmüştür.



Şekil 4.28 UF katkılı çimento hamurunda (ÇH3) kayma geriliminin erken hidratasyon zamanına göre değişimi

Çimento hamuru 330. dakikadan sonra priz alarak kayma geriliminde sert bir yükseliş meydana getirmektedir. Şekil 4.28’de eğrilerin yapısı, kayma hızlarına bağlı olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, kayma hızındaki artışın hidratasyon ile çimento hamurundaki katılaşmayı bir miktar artırdığı söylenebilir.

Mekanizmada, birincil ya da öncü taneciklerin diğerlerine bağlanması ve büyümesi 330.dakikaya kadar gerçekleşmemektedir. Eğriler, zamana bağlı kayda değer bir artış yapmadan katılaşmaktadır. Bu durum viskozitenin 330. dakikaya kadar fazla artmamasına neden olmaktadır. Bu zaman değerinden sonra boyutları artan taneciklerin daha büyük bir kümenin yüzeyine yapışmasıyla küme çapının dolayısıyla viskozitenin arttığı söylenebilir.



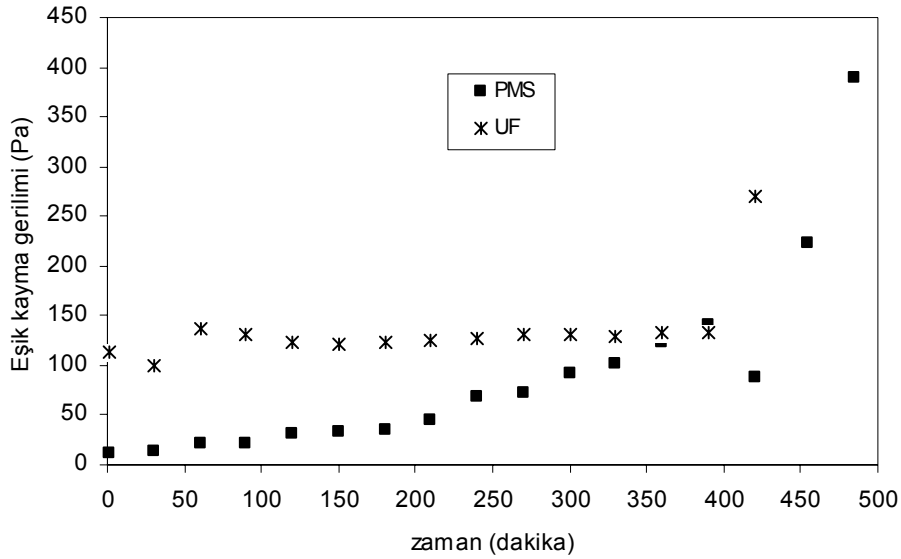
Şekil 4.29 Farklı hidratasyon zamanlarında, UF katkılı çimento hamuru (ÇH3) kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi

Şekil 4.29’da priz hızlandırıcı katkılardan UF katkılı çimento hamurunun kayma hızına bağlı kayma gerilimi ilişkisi görülmektedir. Çimento hamuruna ait akış davranışının 420.dakikaya kadar “Bingham plastiği” modeline uygun olduğu, 420.dakikada ise modele 0.896 doğrulukla yaklaştığı belirlenmiştir (EK-6).

UF katkılı çimento hamuru, süperakışkanlaştırıcı ve hava sürükleyici katkılı örneklerden farklı olarak ilk dakikalardan itibaren hızlı bir katılaşma eğilimi göstermektedir, bu örneğe ait eşik kayma gerilimi ve plastik viskozite değerleri EK-6’da yer almaktadır. Burada ilk 330 dakika için belirtilen değerler, Çizelge 4.12’de (Banfill 2003) verilen çimento harcının eşik kayma gerilimi ve plastik viskozite aralıkları ile uyumludur. Ancak, 360.dakikadan

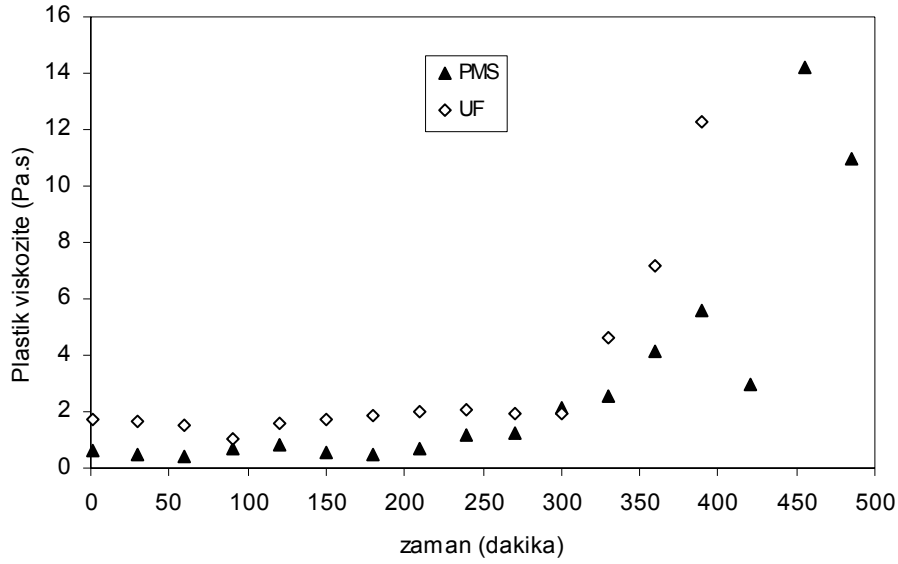
itibaren keskin artan plastik viskozite değeri ile UF katkılı çimento hamuru, hemen hemen akışkan beton ve kendinden yerleşen betonların özelliklerine bürünmektedir. Bu durum Şekil 4.29’da da açıkça görülmektedir, 360.dakika doğrusu ile birlikte doğrular arası mesafe belirgin bir biçimde artmakta yani bu noktadan itibaren viskozitedeki artış miktarı diğerlerine kıyasla daha yüksek olmaktadır.

Çimento bazlı sistemlerde priz hızlandırıcıların görevi, çimentodaki anyon (silika ve aluminat) ve katyonların (kalsiyum) çözünmesini artırmaktır (Mehta ve Monteiro 1997, Rixom ve Mailvaganam 1999, Paiva vd. 2009). Priz hızlandırıcı katkıları, çimento ve su arasındaki reaksiyonu hızlandırarak çimento taneciklerini birbirine bağlayan C-S-H jellerinin oluşum hızını artırır. Bu özellikleri ile işlenebilirlik kayıplarına neden olmaları ile birlikte, özellikle soğuk havalarda yapılması düşünülen imalatlarda hızlı olarak hidratasyon ısısının açığa çıkmasını sağlayarak çimento bazlı malzemeleri donma etkisinden korumaktadır.



Şekil 4.30 PMS ve UF katkılı çimento hamurlarının eşik kayma gerilimlerinin karşılaştırılması

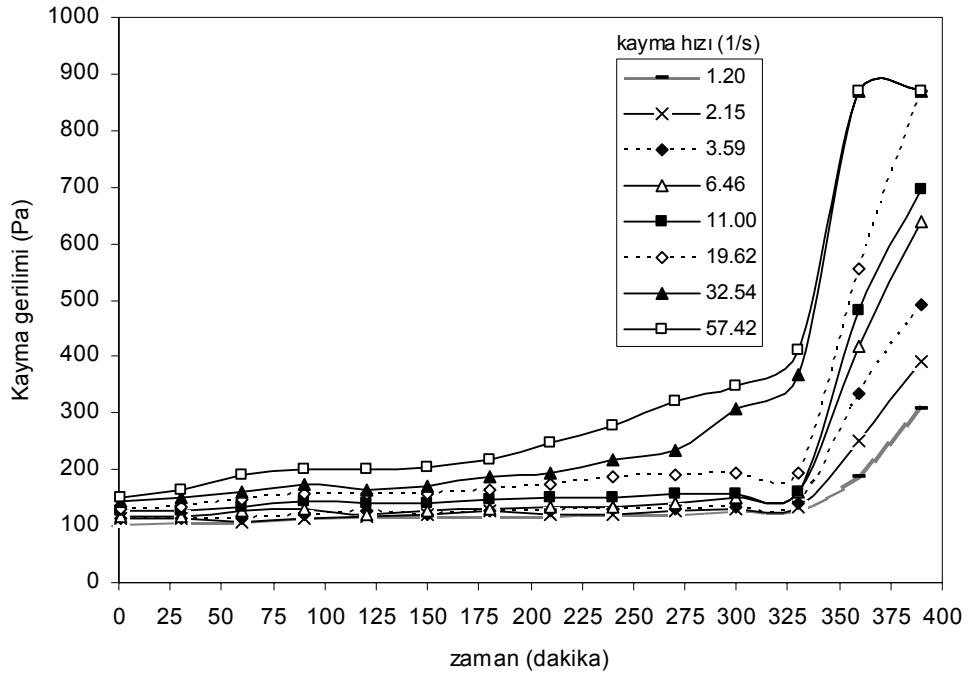
Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de farklı iki farklı tür kimyasal katkının çimento hamurunun reolojik yapısına etkileri görülmektedir. UF katkılı örnek zamana bağlı olarak daha yüksek eşik kayma gerilimi ve plastik viskoziteye sahiptir, erken katılaşmanın istendiği durumlarda tercih edilebilir. PMS katkılı örnek ise, akışkanlığın ve işlenebilirliğin artmasını sağlamaktadır. Bununla beraber, katkı türü ne olursa olsun çimento hamurunun akışkanlık modelinin “Bingham plastiği”nin dışına çıkmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.31 PMS ve UF katkılı çimento hamurlarının plastik viskozitelerinin karşılaştırılması

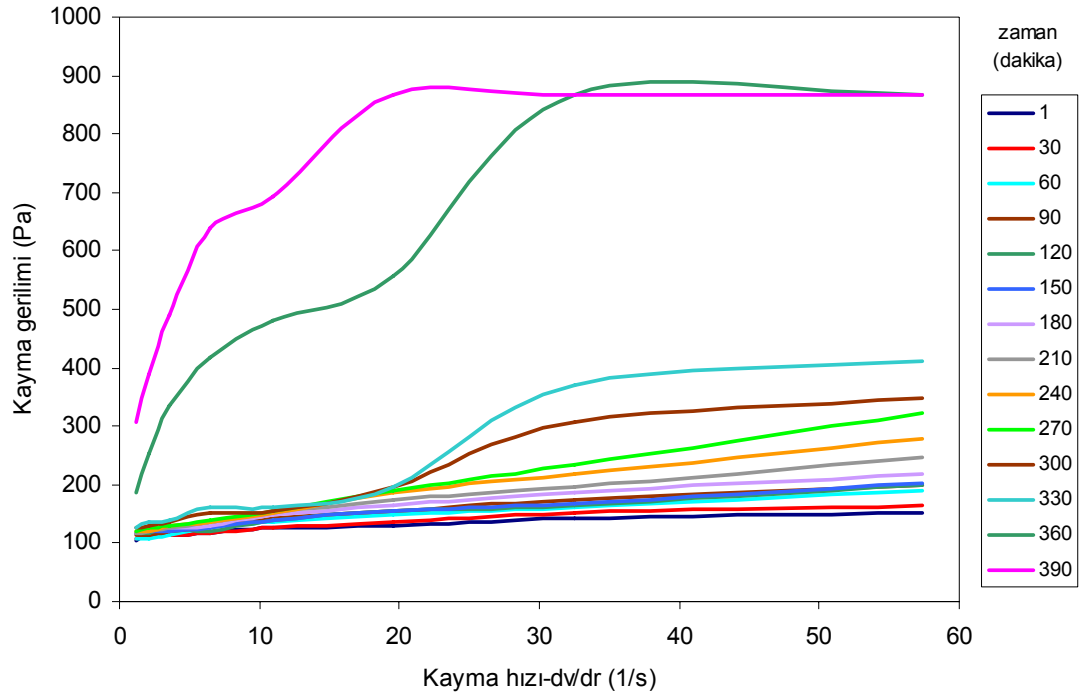
Kalsiyum nitratin etkisi

Şekil 4.32’de KN katkılı çimento hamurunda (ÇH6) kayma geriliminin erken hidrasyon zamanına göre değişimi verilmektedir.



Şekil 4.32 KN katkılı çimento hamurunda (ÇH6) kayma geriliminin erken hidrasyon zamanına göre değişimi

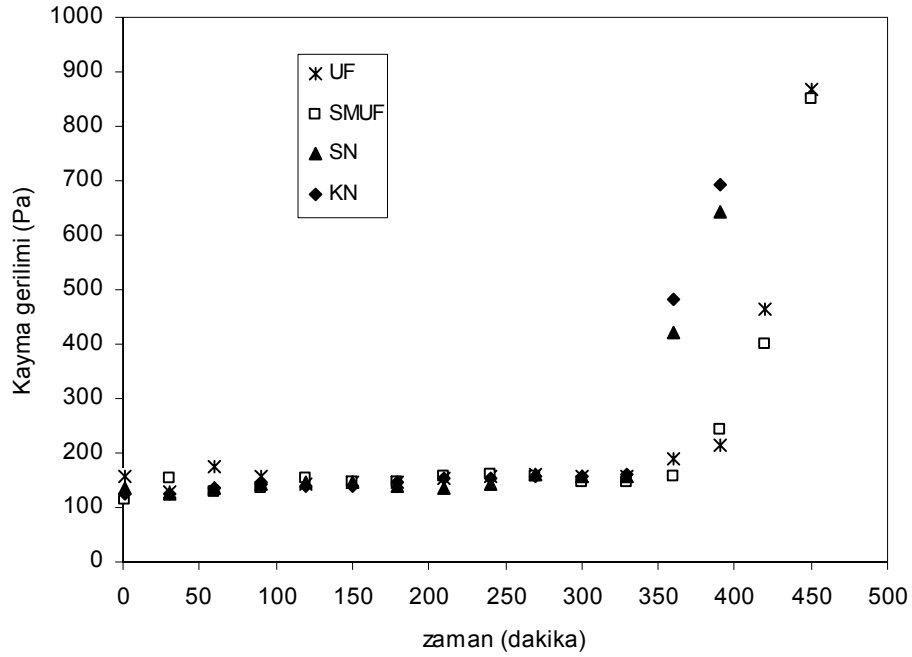
Şekil 4.32 pek çok noktada Şekil 4.28 ile benzerlik taşımaktadır. Özellikle son iki kayma hızı değerinde 175. dakikadan sonra kayma gerilimlerinde etkin yükselmeler gözlenmektedir. Özellikle bu hızlarda, yoğun katılaşmanın başladığı 330. dakikaya kadar küçük genlikli bir-iki salınım olmaktadır. Bu salınımlar, kayma hızındaki artışın hidrasyon reaksiyonları ile çimento hamurundaki katılaşmayı artırması ve biraraya gelerek kümeleşen taneciklerin aralıklarla kırılarak daha küçük parçalara dönüşmesi olarak ifade edilebilir.



Şekil 4.33 Farklı hidratasyon zamanlarında, KN katkılı çimento hamuru (ÇH6) kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi

Şekil 4.33’de kalsiyum nitrat katkılı çimento hamuru (ÇH6) için kayma hızına bağlı kayma gerilimi ilişkisi görülmektedir. Hidratasyonun başlangıcında kayma hızı ile kayma gerilimi ilişkisi doğrusaldır. Burada her bir doğrunun eğimi ilgili olduğu zamana ait plastik viskozite değerini vermektedir. 270. dakikadan sonra çimento hamurunun iç yapısında büyük değişimler gerçekleşmektedir. Eğrilerin büyük eğimleri, küçük taneciklerin ve kümelerin birbirlerine daha güçlü bağlanmaya başlamalarıyla kayma hızına bağlı kayma gerilimi değişimlerinin şiddetli olmasından kaynaklanmaktadır.

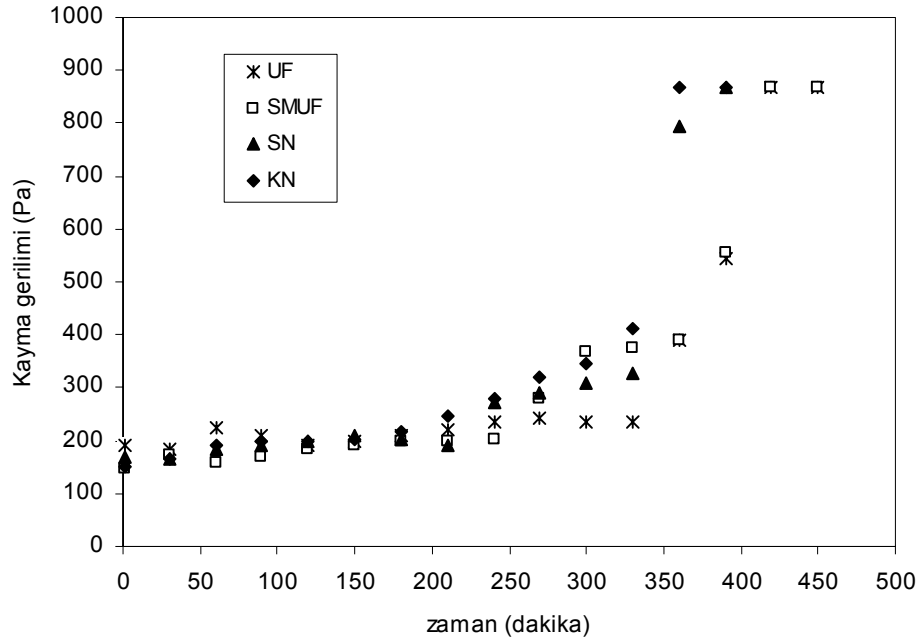
270. dakikadan sonra, kayma hızındaki artış kayma gerilimini etkilememektedir. Çünkü bu dakikalarda artık yüksek kayma hızları mikro düzeydeki yeni oluşan yapıları kıramamakta veya kümeler daha büyük kümeleri oluşturmak üzere biraraya gelmemektedir.



Şekil 4.34 Farklı türlerdeki priz hızlandırıcıların etkilerinin 11.00 s^{-1} kayma hızında karşılaştırılması

Dört farklı priz hızlandırıcının 11.00 s^{-1} kayma hızında karşılaştırmalı eğrileri Şekil 4.34'te gösterilmektedir. Bu katkılardan en hızlı priz noktasına ulaştıran kalsiyum nitrattır. Kalsiyum nitrati sırasıyla sodyum nitrat, üre formaldehit ve sülfone melamin-üre formaldehit takip etmektedir. Her bir katkı türü ile hazırlanan çimento hamurlarının zamana bağlı kayma gerilimi incelendiğinde reolojik davranışlarının temelde birbirine benzediği, ayırıcı tek unsurun katılaşmaya başlama zamanları olduğu belirtilebilir.

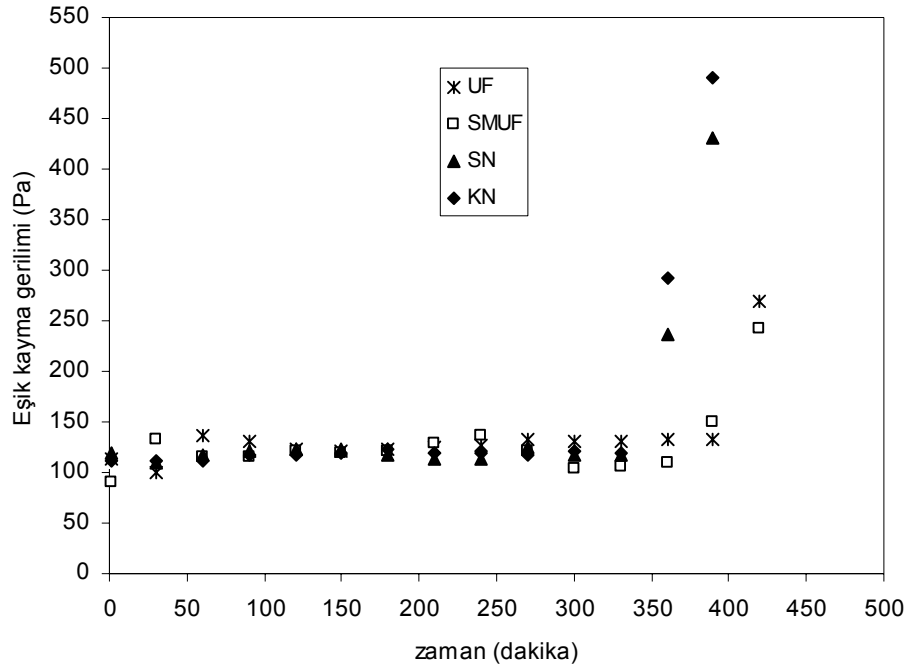
Şekil 4.35 erken hidratasyon zamanına bağlı kayma gerilimi ilişkisini 57.42 s^{-1} kayma hızı için göstermektedir. Dönüştürül viskozimetre ile gerçekleştirilen en yüksek kayma hızında, katılaşma sırası değişmemekle beraber salınımlı bir hareket meydana gelmektedir. Özellikle SMUF, SN ve KN katkılı çimento hamurlarının katılaşmaya başlarken daha yüksek genlikli salınımlar yapması, kümeler içinde kırılan ve tekrar birleşen yapıların bir anlamda ölçüsünü göstermektedir.



Şekil 4.35 Farklı türlerdeki priz hızlandırıcıların etkilerinin 57.42 s^{-1} kayma hızında karşılaştırılması

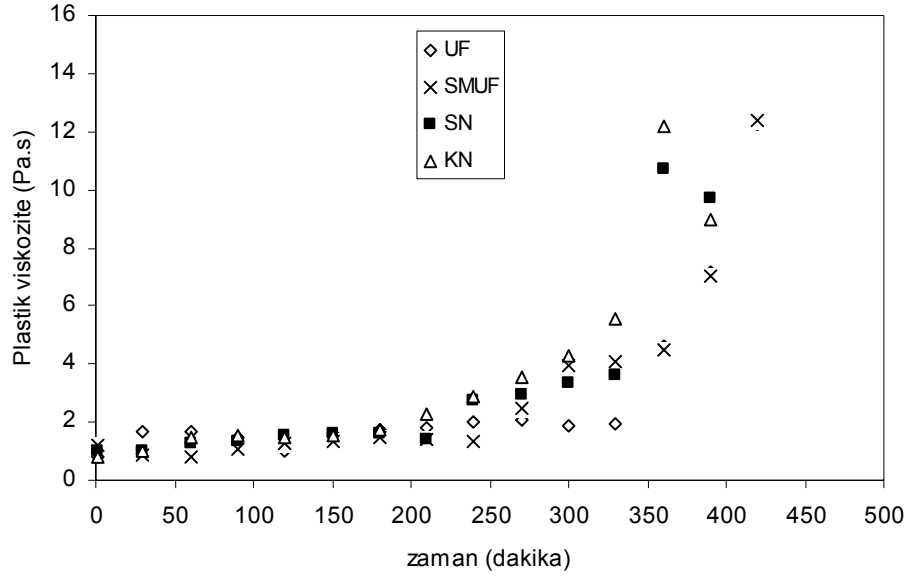
Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de priz hızlandırıcı katkılara ait sırasıyla eşik kayma gerilimi ve plastik viskozite değerleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. EK-6, EK-7, EK-8 ve EK-9’da ise reolojik terimlere ait sayısal değerler yer almaktadır. Yaklaşık 330.dakikaya kadar, katkıya bağlı olarak eşik kayma gerilimlerinde önemli farklar gözlenmemiştir. Ancak, 330.dakikadan sonra eşik kayma gerilimlerindeki sıralama şu şekilde olmaktadır: $\tau_0(\text{KN}) > \tau_0(\text{SN}) > \tau_0(\text{UF}) \cong \tau_0(\text{SMUF})$.

Priz hızlandırıcılar, çimentodaki anyon (silika ve aluminat) ve katyonların (kalsiyum) daha iyi çözünmesine yardımcı olarak jel yapının meydana gelmesini hızlandırmaktadır. Sulu çimento hamuru süspansiyonunda çözünen kalsiyum nitrat bileşeni, çimento hamuru içerisinde kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) jellerin daha hızlı oluşmasında etkili olmaktadır. Dolayısıyla, hızla katılaştıran sistemin eşik kayma gerilimi yükselmektedir.



Şekil 4.36 Farklı priz hızlandırıcı katkıları içeren çimento hamurlarına ait eşik kayma gerilimlerinin karşılaştırılması

Farklı priz hızlandırıcı katkıları içeren çimento hamurlarına ait plastik viskozite değerleri, yaklaşık olarak 200.dakikaya kadar belirgin farklılıklar göstermemiştir. İlerleyen zaman değerleri için KN katkılı örneğe ait plastik viskozite, diğer örneklerle kıyaslandığında en yüksek değeri almaktadır. Bu sonuç, eşik kayma gerilimi ile de uyumlu bir sonuçtur. Şekil 4.37’de KN katkılı örneğe ait noktaları genelde SN katkılı örnek takip etmektedir. UF ve SMUF katkılı örnekler, 300 ve 330. dakikalar hariç diğer zaman değerlerinde hemen hemen çakışmaktadır.

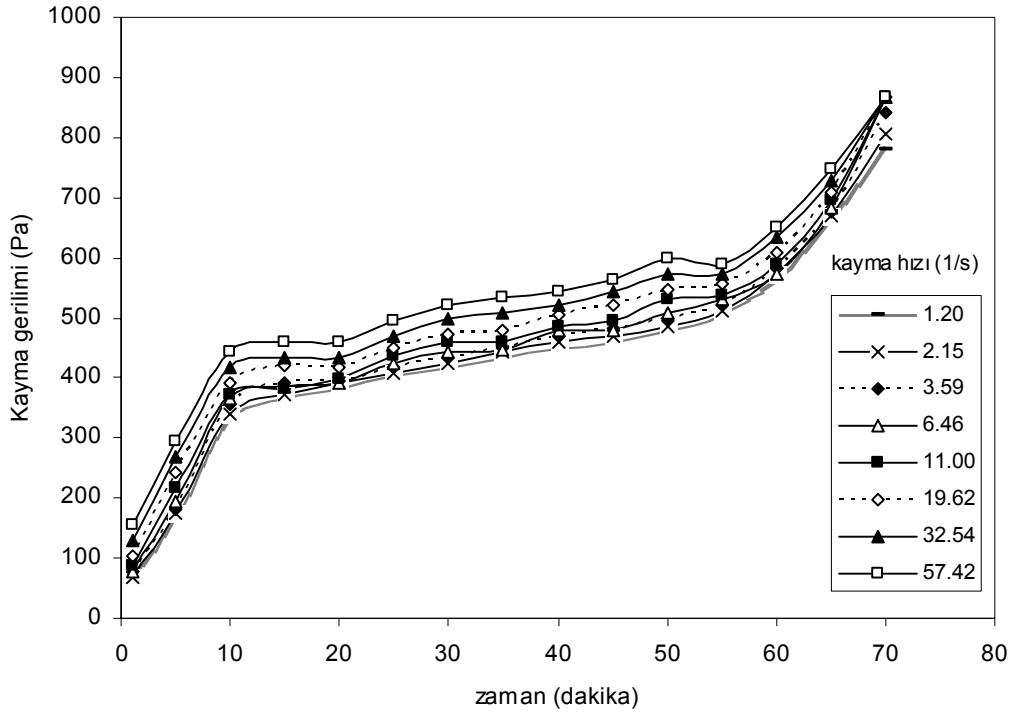


Şekil 4.37 Farklı priz hızlandırıcı katkıları içeren çimento hamurlarına ait plastik viskozitelerin karşılaştırılması

4.2.5 Püskürtme beton katkısı içeren çimento hamurunun reolojik davranışı

Püskürtme beton katkısı içeren çimento hamurunun reolojik davranışının incelenmesi amacıyla çimento ağırlığına göre % 1.8 oranında trietanolamin (TEA) çözeltisi, 0.54 (g/ g) su/çimento oranında karışıma eklenmiştir. Şekil 4.38, TEA katkılı çimento hamurunda (ÇH7) kayma geriliminin erken hidratasyon zamanına göre değişimini göstermektedir.

Püskürtme betonu katkısı içeren örnek, şu ana kadar anlatılan tüm çimento hamurlarına göre en erken priz alan yani püskürtüldüğü yerde kısa zamanda katılaştıran bir özelliğe sahiptir.

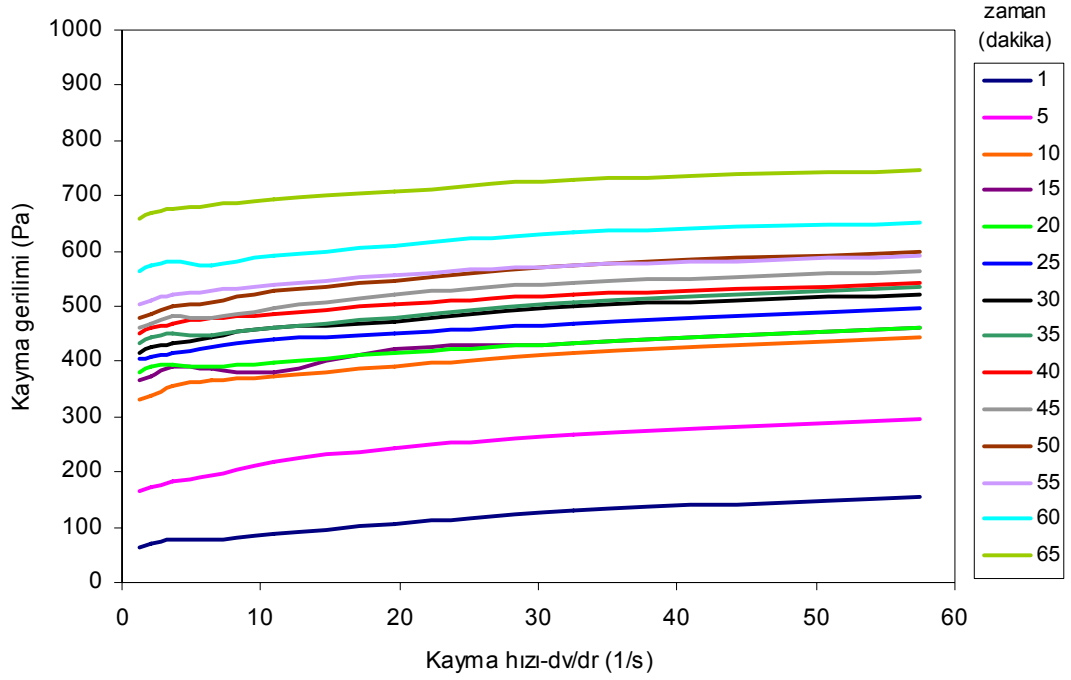


Şekil 4.38 TEA katkılı çimento hamurunda (ÇH7) kayma geriliminin erken hidratasyon zamanına göre değişimi

Şekil 4.38, kümelerin üzerinde yeni çimento taneciklerinin büyümesini veya birbirine bağlanan yeni taneciklerin büyük kümenin yüzeyinde bir yere yapışarak küme çapının hızlı bir şekilde artmasını göstermektedir. Küme çapındaki artış çimento hamurunun çökmesini yani katılaşmasını sağlamaktadır. Püskürtme beton katkısı TEA, çimento taneciklerinden oluşan kümelerin hızlı bir şekilde büyümesine neden olmaktadır. Çimento bazlı malzemelerin ani katılaşması, özellikle “shotcrete” yani yüzeye püskürtme anında gerçekleşmesi istenen bir durumdur.

Çimento taneciklerinin hızlı bir şekilde biraraya gelerek büyümesi ile ağaçsı bir yapı oluşmaktadır. “Dendrit” olarak adlandırılan bu yapı, yüzeydeki her yerde eşit bir birleşme veya ayrılma mümkün olmadığında ancak yer yer bazı bölgelerde gerçekleştiğinde dalların bir karmaşık ağ yapısı oluşturmasıyla karşımıza çıkmaktadır. Bu tür bir kümeleşmeye,

doğrusal olmayan sistemlerde “difüzyon kısıtlanmalı kümeleşme” adı verilmektedir (Peitgen vd. 1992).



Şekil 4.39 Farklı hidratasyon zamanlarında, TEA katkılı çimento hamuru (ÇH7) kayma hızının kayma gerilimi üzerine etkisi

Şekil 4.39’da püskürtme beton katkısı içeren sistemde kayma hızına bağlı kayma gerilimi ilişkisi görülmektedir. Çimento hamurundaki viskozite değişimi, hidratasyon reaksiyonlarının başladığı ilk dakikalarda TEA sulu çözeltisinin de etkisiyle keskin bir biçimde olmaktadır. İlk 10 dakika içerisinde kayma geriliminde büyük artışlar gözlenmektedir. 10. dakikadan sonra eğriler birbirini çok yakın takip etmekte ve kayma geriliminin değişimi ilk dakikalarda olduğu gibi büyük ölçüde olmamaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken bir konu da, zaman arttıkça yüksek kayma hızlarının kayma gerilimini çok fazla etkilememesidir. Çimento taneciklerinin küme ve dendritleri oluşturma mekanizmasının yoğun olduğu doğrusal olmayan büyüme modelinde, en büyük değişim ilk

10 dakika içerisinde gerçekleşmektedir. Kümelerin birbirine güçlü bağlarla kenetlenmesinden sonra, zaman ve kayma hızı artışı bu yapılar üzerinde sert değişimler gerçekleştirememektedir. Püskürtme beton katkılarının da temel üretim prensibinde, kısa zamanda etkin bir beton yapısını oluşturmak yer almaktadır.

Şekil 4.39’da TEA katkılı örneğin reolojik davranışının “üs yasası” uyarınca değiştiği belirlenmiştir. Burada katkının fonksiyonu da göz önünde bulundurularak, zamana bağlı görünür viskozitedeki keskin artışlar ile kayma hızının artmasına bağlı olarak yine benzer şekilde görünür viskozitedeki sert düşüşlerden bahsedilebilir. EK-10 ve EK-11’de görünür viskozite ve model denklemiyle ilişkili sayısal değerler yer almaktadır.

Bölüm 4.2.1 ve Eşitlik (4.4)’te ifade edilen “üs yasası” modeline TEA katkılı örnek 0.9 doğrulukla uymaktadır. Eşitlik (4.5) kullanılarak püskürtme beton katkısı içeren çimento hamurunun görünür viskozite değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.13’te kıvam indeksi- K ve akış davranışı indeksi- n belirtilmektedir. Akış davranışı indeksi 1’den küçüktür ve kayma incilmesi davranışını temsil etmektedir. Kıvam indeksi zamana bağlı olarak sürekli artmaktadır ve bu artışların miktarı ilk 10 dakika içinde yaklaşık 5 kat kadar değişmektedir. İlerleyen bir saat içinde artış miktarının, 10.dakika değerinin hemen hemen 2 katı civarlarında olduğu belirtilebilir. Burada, Şekil 4.39’da da açıkça görüldüğü gibi hidrasyon reaksiyonlarının başladığı ilk dakikalar çimento bazlı malzemenin makro ve mikro yapısına ait özelliklerin oluşmasında oldukça önemlidir.

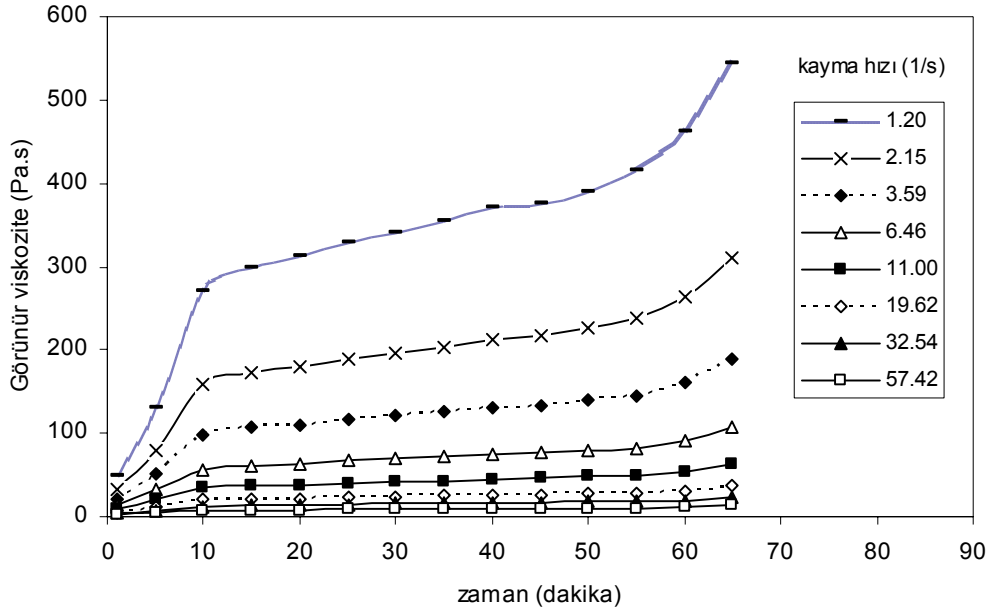
TEA katkılı çimento hamurunun Çizelge 4.13’te görülen akış davranışı indeksi, zamana bağlı olarak yer yer salınımlar yapsa da genel olarak azalma eğilimindedir. İstatistiksel analiz sonucunda, ortalama akış davranışı indeksi 0.0695 bulunmuştur. TEA katkılı çimento hamuruna ait n değerleri en düşük 0.031 ve en büyük 0.221 olarak belirlenmiştir. Ortalama akış davranışı indeksinden standard sapma 0.053 ve varyasyon katsayısı % 76.26’dır. Özetle, n dağılımdaki değerler ortalamaya göre % 76.26’lık bir değişim göstermektedir.

Şekil 4.40'ta farklı kayma hızlarında, TEA katkılı örneğe ait görünür viskozitelerin zamana bağlı değişimi verilmektedir. Düşük kayma hızında görünür viskozite maksimumdur, kayma hızındaki artıştan çimento taneciklerinin arasındaki bağlar etkilenmekte ve azalan küme çapları ile kümeler birbirleri üzerinden daha kolay hareket etmektedir. Bu durumda, görünür viskozite değerleri düşmektedir.

Çizelge 4.13 TEA katkılı çimento hamurunun akış davranışını temsil eden değerler

zaman	Görünür viskozite, μ_g	Kıvam indeksi, K	n
(dakika)	(Pa.s)	(Pa.s ⁿ)	
1	$57.478(dv/dr)^{0.221-1}$	57.478	0.221
5	$153.020(dv/dr)^{0.156-1}$	153.020	0.156
10	$320.760(dv/dr)^{0.073-1}$	320.760	0.073
15	$355.420(dv/dr)^{0.056-1}$	355.420	0.056
20	$371.910(dv/dr)^{0.043-1}$	371.910	0.043
25	$392.030(dv/dr)^{0.052-1}$	392.030	0.052
30	$405.230(dv/dr)^{0.057-1}$	405.230	0.057
35	$420.810(dv/dr)^{0.050-1}$	420.810	0.050
40	$442.370(dv/dr)^{0.046-1}$	442.370	0.046
45	$447.460(dv/dr)^{0.052-1}$	447.460	0.052
50	$464.120(dv/dr)^{0.059-1}$	464.120	0.059
55	$495.000(dv/dr)^{0.041-1}$	495.000	0.041
60	$552.330(dv/dr)^{0.036-1}$	552.330	0.036
65	$650.300(dv/dr)^{0.031-1}$	650.300	0.031

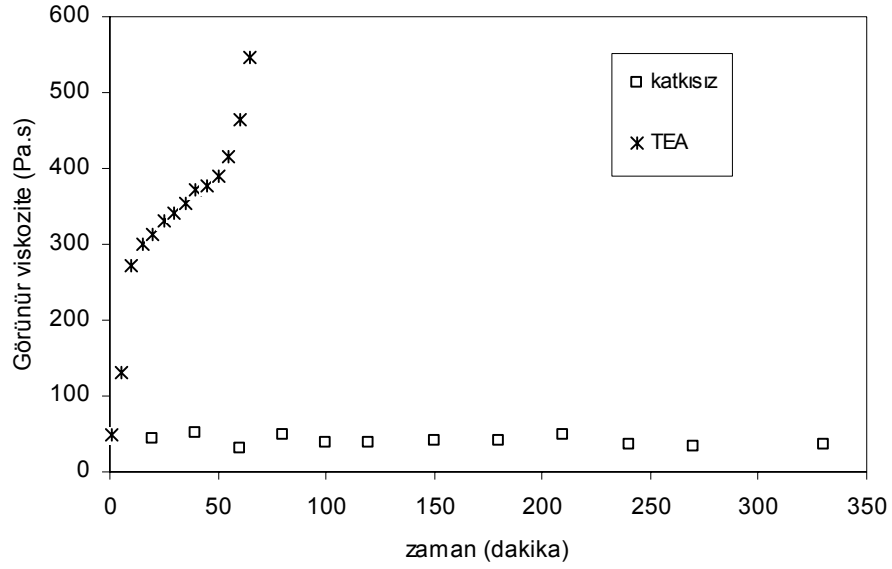
Şekil 4.40'ta zamana bağlı olarak her bir kayma hızı değeri için görünür viskozitedeki artış dikkat çekicidir. Artışın özellikle düşük kayma hızlarında maksimumlara ulaşması ise beklenen bir sonuçtur.



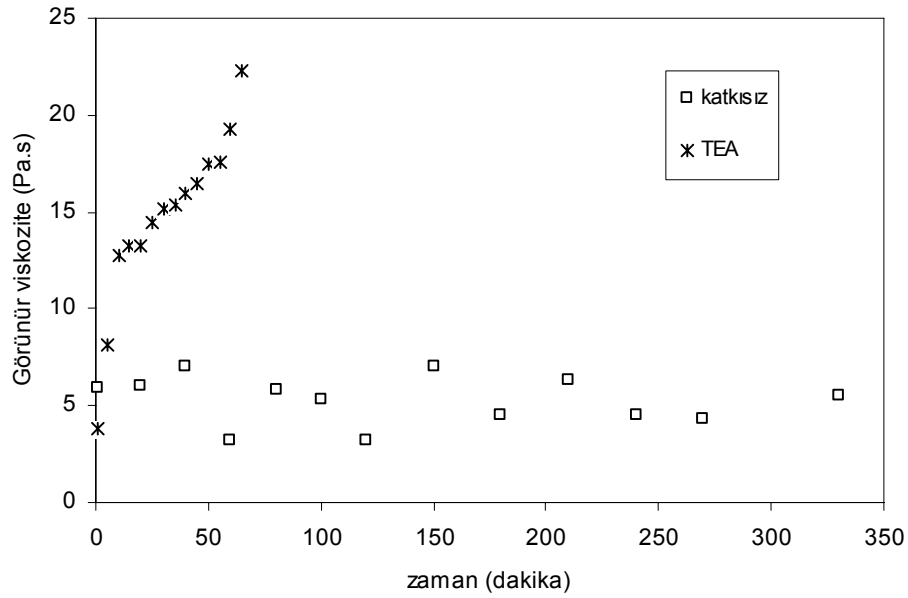
Şekil 4.40 TEA katkılı çimento hamurunda görünür viskozitenin erken hidratasyon zamanına bağlı değişimi

Şekil 4.41 ve Şekil 4.42 katkısız ve TEA katkılı örneklerin görünür viskozite değerlerini, sırasıyla düşük ve yüksek olmak üzere iki farklı kayma hızında karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Katkısız çimento hamuruna kıyasla oldukça erken katılaştıran TEA katkılı örnek, 1.20 s^{-1} kayma hızında görünür viskozite açısından zamanla katkısız örneğin 10-15 katının üzerine çıkmaktadır. Kayma hızının 32.54 s^{-1} değerine yükselmesi, zamana bağlı olarak görünür viskozitede TEA katkılı örnek için yaklaşık 5-25 Pa.s seviyelerinde iken, katkısız örnek için 5 Pa.s seviyesinin alt ve üst değerlerinde küçük genlikli salınımlar yapmaktadır. Yapılan çalışmalarda, viskozite değeri 50-100 Pa.s aralığında ise malzemenin beton özelliği göstermeye başladığı belirtilmiştir (Banfill 2003). Şekil 4.41'de görünür viskozite değerleri dikkate alındığında, püskürtme betonu katkısının kullanımında ilk bir kaç dakika içerisinde çimento hamurunun katılarak betonsal özelliklere sahip olduğu

görülmektedir. Ancak yüksek kayma hızlarında TEA katkılı örneğin görünür viskozitesinde meydana gelen düşüş, malzemeyi akışkan beton sınıfına doğru kaydırmaktadır.



Şekil 4.41 Zamana bağlı görünür viskozite değerlerinin karşılaştırılması (kay.hızı: 1.20 s^{-1})

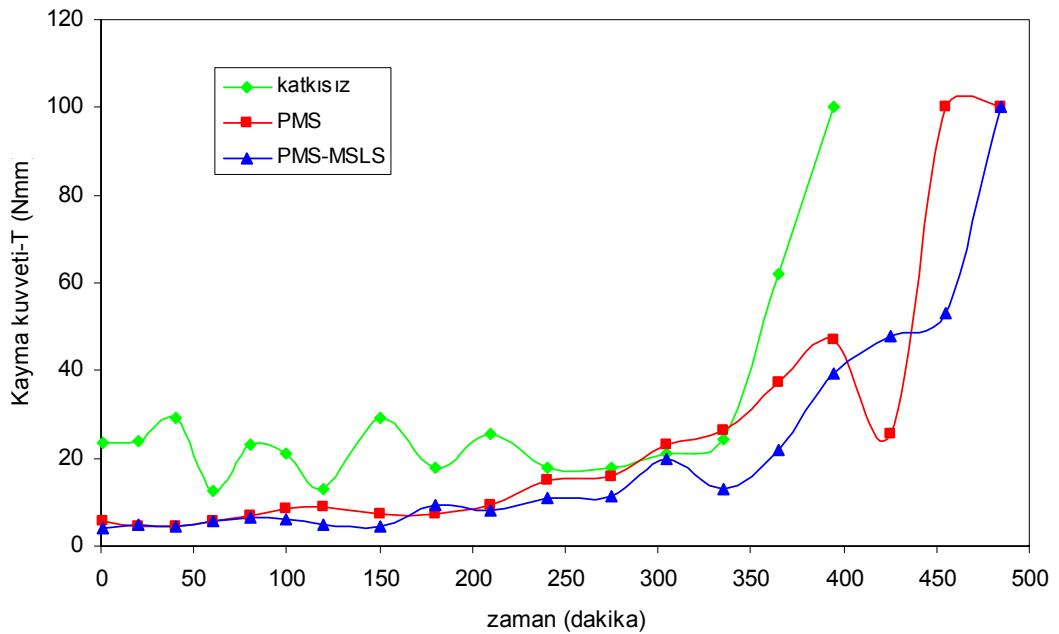


Şekil 4.42 Zamana bağlı görünür viskozite değerlerinin karşılaştırılması (kay.hızı: 32.54 s^{-1})

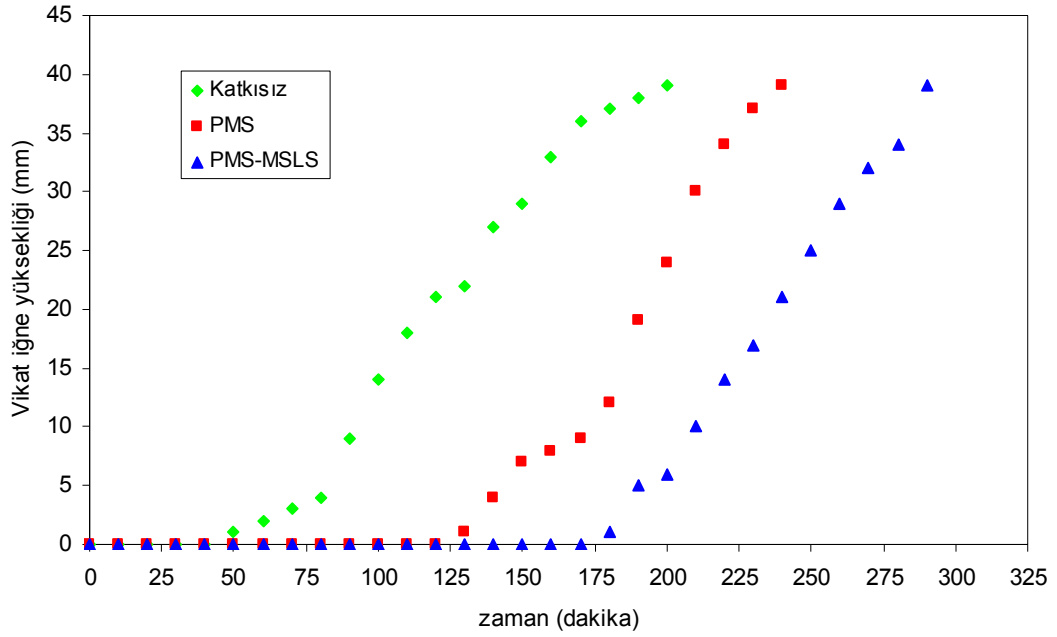
4.2.6 Katkısız ve kimyasal katkılı çimento hamurlarının priz süresi

Şekil 4.43, Şekil 4.44 ve Şekil 4.45, “TS EN 196-3 Çimento – Deney Metotları – Bölüm 3: Priz Süresi ve Genleşme Tayini” standardı uyarınca yapılan deney sonuçlarını göstermektedir. Deneyler, vikat aletiyle gerçekleştirilmiştir. Priz süresi tayini, vikat iğnesinin standard kıvamdaki (su/çimento: 0.25 g/g) çimento hamuruna batmasının gözlenerek ölçümü prensibine dayanmaktadır.

Çimento hamuru (40.0 ± 0.2) mm derinlik, (70 ± 5) mm üst iç çap ve (80 ± 5) mm alt iç çap boyutlarındaki kesik koni şeklindeki vikat kalıbı içerisine yerleştirilmektedir. İğnenin değdiği kalıbın en alt noktası başlangıç “0” alınarak, priz alma süresine karşı iğne yüksekliği artışları göstergeden okunmaktadır. Priz süresine ulaşıldığında, iğne yüksekliği kalıbın yüksekliğine eşit olmakta yani katılaşmış çimento hamuruna iğne batmamaktadır. Bu deneylerde ilgili standard gereği çimento hamurları, reoloji deneyleriyle aynı su/çimento oranında hazırlanmadığından priz süreleri bir miktar değişkenlik gösterebilir.

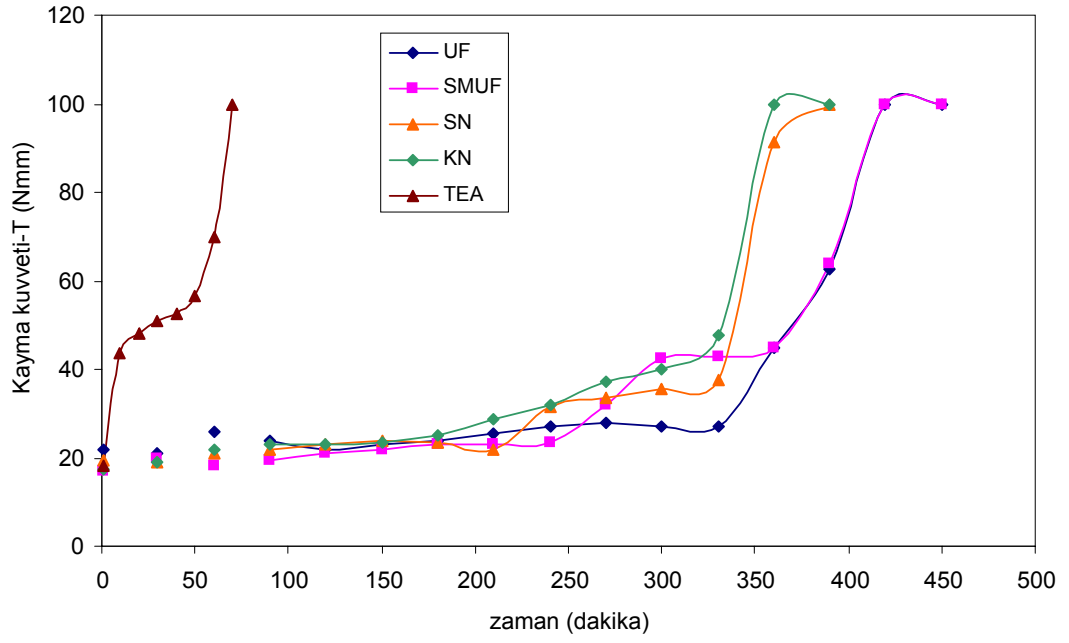


Şekil 4.43 Geç katılaşan çimento hamurlarının reolojik ölçümlerle elde edilen priz süreleri

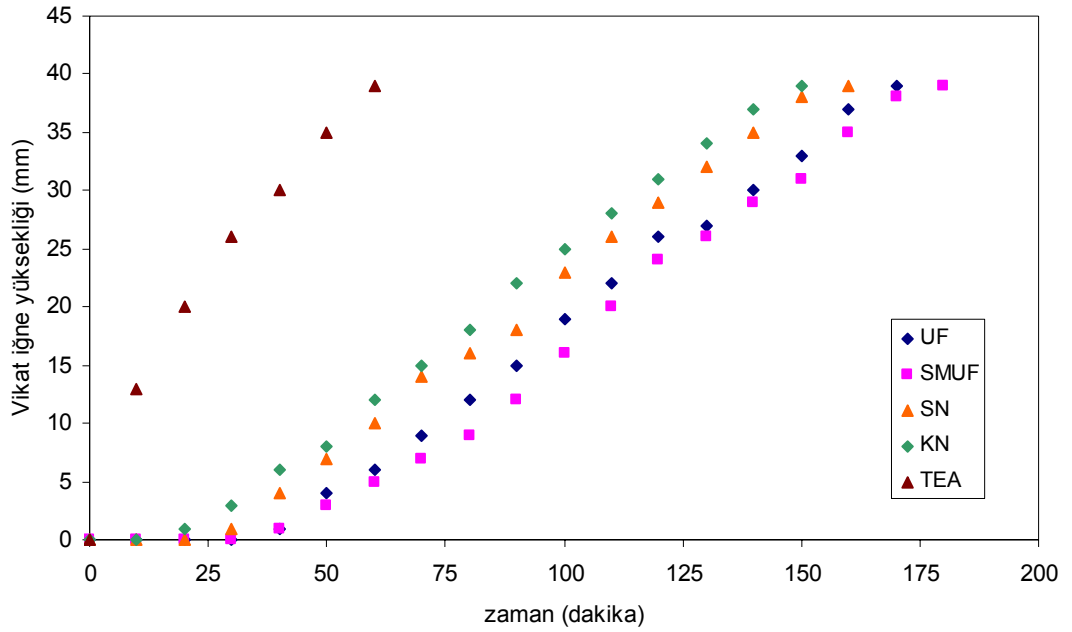


Şekil 4.44 Geç katılaştan çimento hamurlarının vikat deneyi ile elde edilen priz süreleri

Katkısız ve kimyasal katkılı çimento hamurları, geç ve erken katılaşmasına bağlı olarak gruplandırılarak iki farklı metotla karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.43, geç katılaştan çimento hamurlarının reoloji deneyleri sonucunda elde edilen kayma kuvveti-zaman eğrilerini (kayma hızı: 57.42 s^{-1}) göstermektedir. Şekil 4.43’de, eğrinin ulaştığı en yüksek noktaya denk gelen zaman değeri priz süresini temsil etmektedir. Şekil 4.44 ise aynı çimento hamurları için vikat deneyi sonucu elde edilen verileri göstermektedir. Sonuçlar karşılaştırıldığında, katkısız çimento hamurunun priz süresinin kimyasal katkılı olanlara göre daha kısa olduğu görülmektedir. Süperakışkanlaştırıcı PMS ve hava sürükleyici MSLS’ın priz sürelerini geciktirdiği bulunmuştur. Polimelamin sülfonatin çimento taneciklerinin yüzeyinde oluşturduğu elektrostatik itme kuvveti, taneciklerin birbirleriyle olan etkileşimlerini azaltmaktadır. MSLS ile, sistem içerisine sürüklenen hava mikro boyutta boşluklar oluşturmakta ve tanecikler arası etkileşimi düşürerek priz süresinin uzamasına neden olmaktadır.



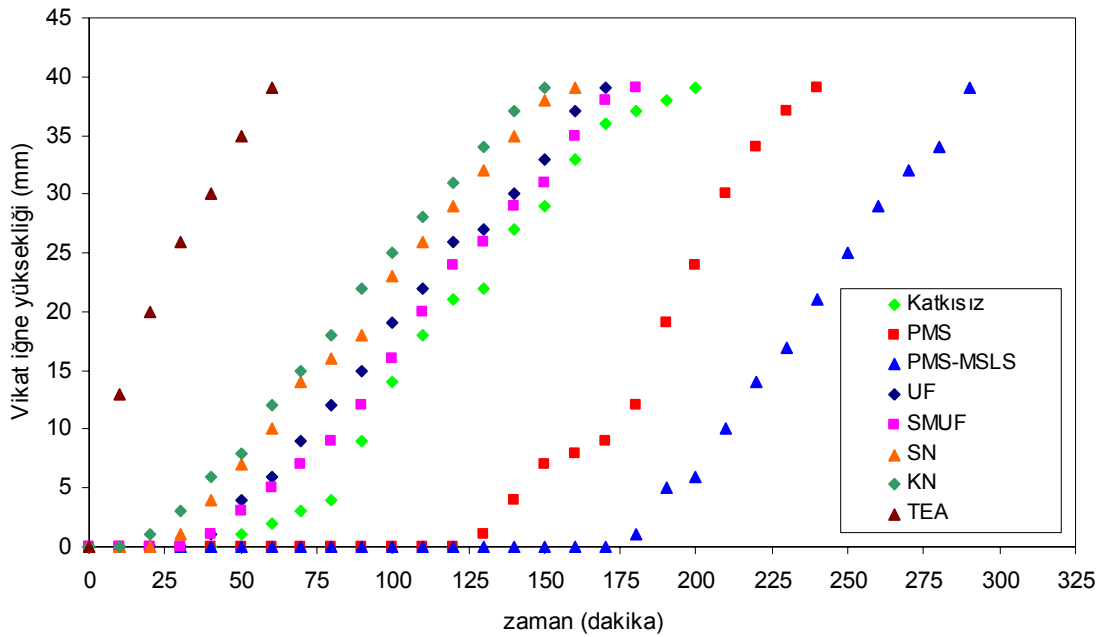
Şekil 4.45 Hızlı katılaştan çimento hamurlarının reolojik ölçümlerle elde edilen priz süreleri



Şekil 4.46 Hızlı katılaştan çimento hamurlarının vikat deneyi ile elde edilen priz süreleri

Hızlı katılaşılan çimento hamurlarına ait deney sonuçları Şekil 4.45 ve Şekil 4.46’da görülmektedir. Priz hızlandırıcı ve püskürtme beton katkılarının çimento hamurunun priz süresine etkileri iki deney yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Priz hızlandırıcı katkıları UF, SMUF, SN ve KN kullanımında priz sürelerinin hemen hemen yakın değerler aldığı görülmektedir. TEA içeren çimento hamurunun ise en hızlı katılaşılan örnek olduğu belirlenmiştir.

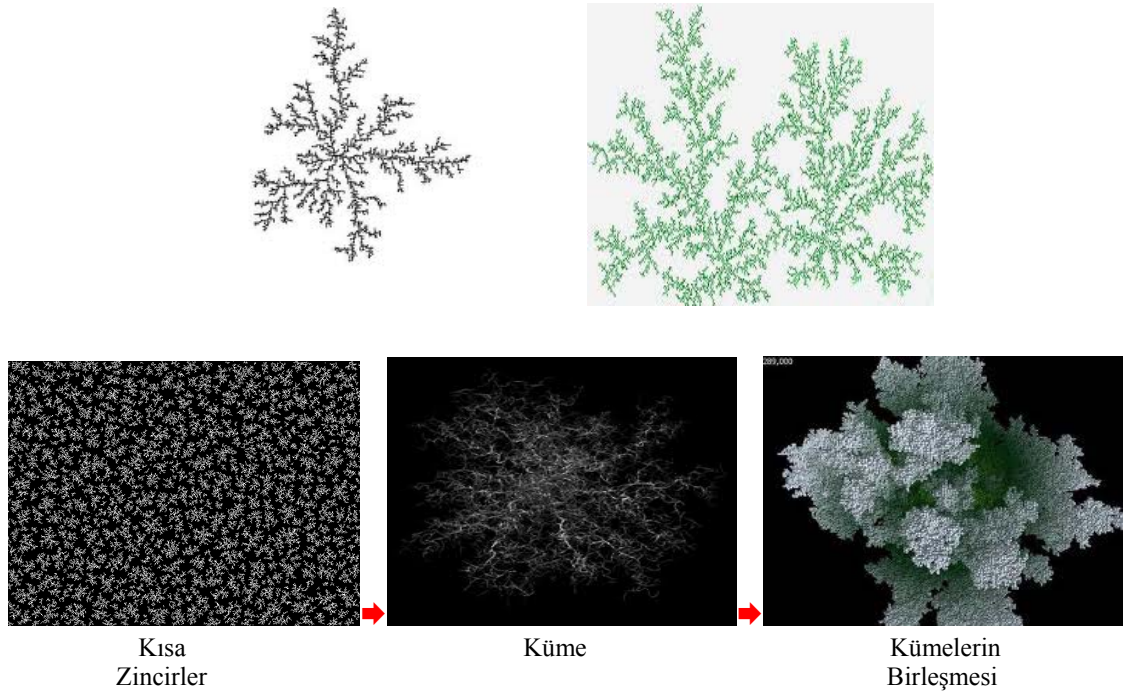
Şekil 4.47, katkılı ve katkısız tüm örneklerin vikat deneyi sonuçlarını genel olarak göstermektedir. Çimento hamurlarına ait priz sürelerinin (P) sıralaması, $P_{TEA} < P_{KN} < P_{SN} < P_{UF} < P_{SMUF} < P_{katkısız} < P_{PMS} < P_{PMS-MSLS}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.47 Katkısız ve katkılı çimento hamurlarının vikat deneyi ile elde edilen priz süreleri

4.3 Çimento Taneciklerinin Büyüme Mekanizmasının Modellenmesi

Çimento taneciklerinin büyüme mekanizmasını temsil eden basamaklar Şekil 4.48’de görülmektedir.



Şekil 4.48 Çimento taneciklerinin büyüme basamaklarının temsili görünümü

Çimento hamurunda tanecikler birleşerek önce zincirleri ve zincirler dallanarak kümeleri oluşturmaktadır. Hidratasyonun ilerleyen zaman dilimlerinde kümeler de birleşerek, malzemenin viskozitesinin büyük oranda artmasına ve sonuç olarak katılaşmasına yani akışkanlıktan uzaklaşmasına neden olurlar.

Şekil 4.48 üç ana basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta çimento taneciklerinin hareketli bir yapıda ve sistemin akışkan olduğu belirtilebilir. İkinci basamakta, çimento

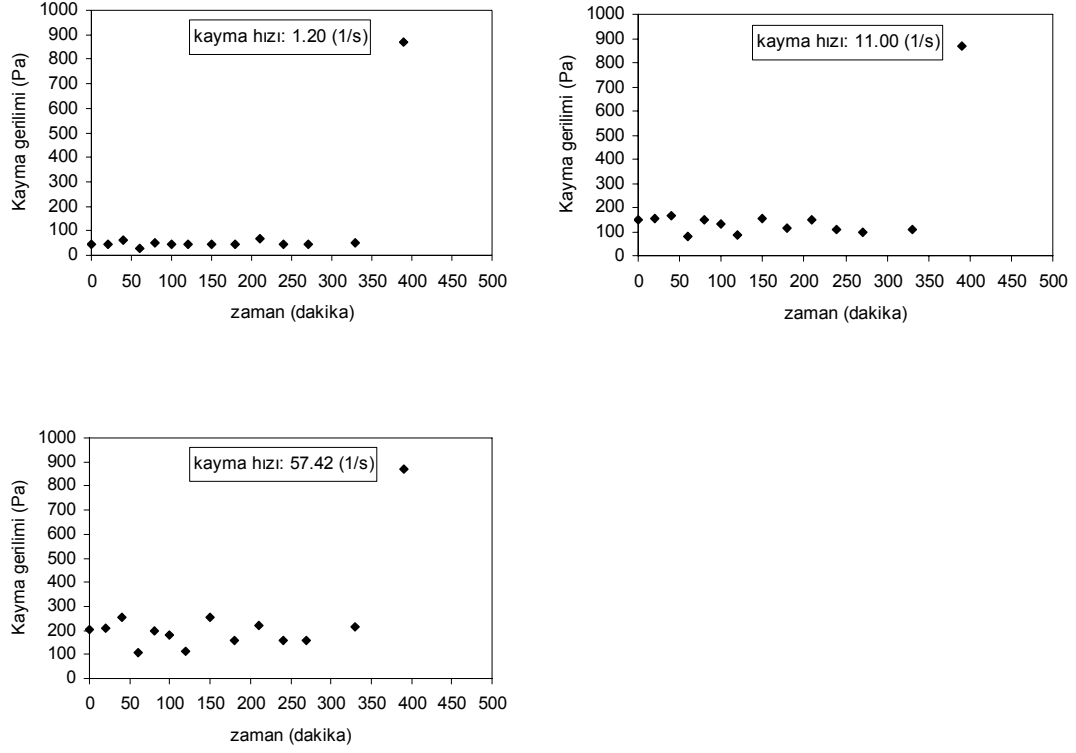
taneciklerinin birleşmesinden uzun zincirsel yapılar meydana gelmektedir dolayısıyla sistemin akışkanlık davranışı zayıflamaktadır. Burada taneciklerin kümeleşmeye başlamasından bahsedilebilir. Kümeler dallardan oluşan ağaçsı ve karmaşık bir yapıya sahiptir.

Son basamak, sistemin katılaşmaya başladığı bölgeyi temsil etmektedir. Kümelerin birleşmesi tersinmez bir süreçtir, yani bu basamaktan sonra malzeme viskoz özelliğini kaybetmektedir.

4.3.1 Katkısız çimento hamurunda taneciklerin büyüme modeli

Büyüme modelinin açıklanmasında çimento hamurlarına ait kayma gerilimi-zaman eğrilerinin kullanılabileceği düşünülmüştür. Şekil 4.11, farklı kayma hızlarında katkısız çimento hamurunun (ÇH0) erken hidrasyon zamanına bağlı kayma gerilimi ilişkisini göstermektedir.

Şekil 4.11’de eğriler incelendiğinde; 60, 120, 180 ve 240. dakikalarda düğüm noktalarının olduğu görülmektedir. Düğüm noktalarının, çimento hamurunun akışkanlık davranışının geçici olarak arttığı zaman değerlerini temsil ettiği söylenebilir. Bu durumun kayma gerilimi-zaman eğrisine yansımaları sinusoidal salınımı andıran dalgalanmalar şeklindedir. Tanecik kümelerinin üzerinde oluşan dallar uzayıp karmaşık bir hale geldiğinde kayma gerilimi değerinin arttığı düşünülmektedir. Ancak, kümelerin yüzeyindeki yapılar eşit olmayacak şekilde ayrılıp koptuğunda kayma gerilimi ve viskozite azalmaktadır.



Şekil 4.49 Katkısız çimento hamurunun (ÇH0) farklı hızlarda kayma gerilimi-zaman ilişkisi

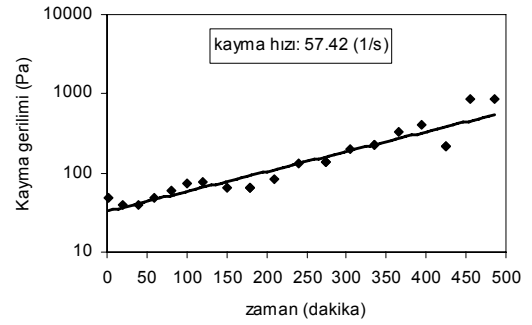
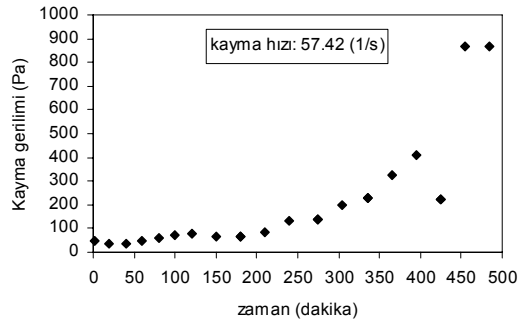
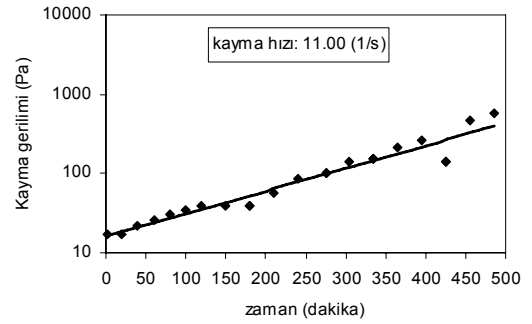
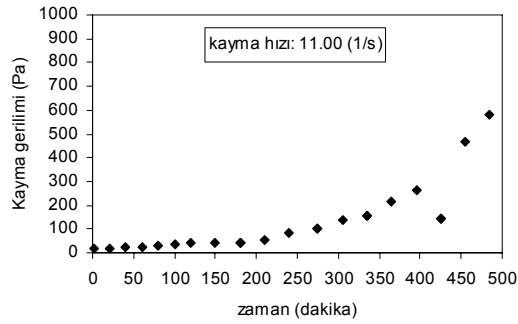
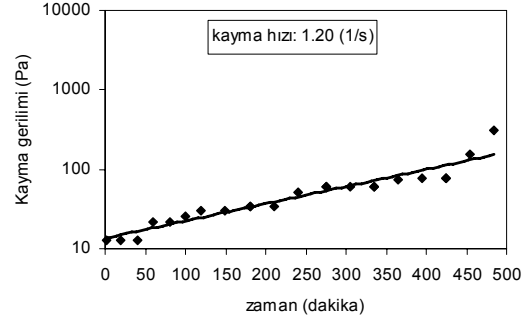
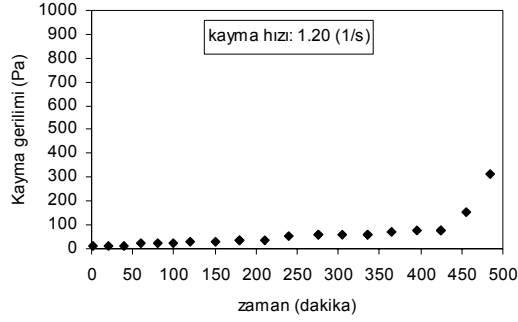
Katkısız çimento hamurunun 1.20, 11.00 ve 57.42 s^{-1} kayma hızlarındaki kayma gerilimi-zaman grafikleri Şekil 4.49’da verilmektedir. Burada, kayma geriliminin x-eksenine paralel olacak şekilde küçük yer değiştirmeleri açıkça görülmektedir. Kayma hızı arttıkça, kayma gerilimi üst değerlere çıkmaktadır. Fakat, çimento hamuruna ait verilerin zaman eksenine paralel bir çizgi oluşturmasını yani sistemin genel davranışını değiştirmemektedir. Sonuç olarak, Şekil 4.49 dikkate alınarak katkısız çimento hamuru için matematiksel bir büyüme modeli oluşturulamamıştır.

4.3.2 Süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurunda taneciklerin büyüme modeli

Üç farklı kayma hızında PMS katkılı çimento hamuru (ÇH1) için zamana bağlı kayma gerilimi değişimleri Şekil 4.50’de verilmektedir.

Zamanla kayma geriliminde oluşan yükselişle süperakışkanlaştırıcının, katkısız sisteme kıyasla çimento hamurunun erken hidratasyon zamanını geciktirdiği ve Şekil 4.50’de yarı-logaritmik grafikler incelendiğinde çimento taneciklerinin üstel büyümesini etkileyebileceği görülmektedir. Süperakışkanlaştırıcı katkıları, çimento hamurunda taneciklerin kümeleşmesini önlemekte ve akışkanlığı artırmaktadır. Çimento tanecikleri üzerinde yer alan çekim kuvvetleri, negatif yüklü PMS polimerinin sülfone gruplarının çimento taneciği üzerinde tutunmasıyla nötrlenmektedir. Çimento taneciklerinin dağılımı, polimer zincirinin diğer tarafında yer alan negatif yüklü (SO_3^-) gruplarının oluşturduğu elektriksel itme gücüyle sağlanmaktadır (Shonaka vd. 1997, Mindess vd. 2003, Collepari 2005).

Şekil 4.50’de, kayma hızının 1.20’den 57.42 s^{-1} ’ye yükselmesi ile kayma gerilimi değerlerinin arttığı görülmektedir. Buna neden olarak, yüksek kayma hızının etkisiyle çimento tanecikleri arasındaki bağların kırılmasına malzemenin gösterdiği direnç gösterilebilir.



(A)

(B)

Şekil 4.50 PMS katkılı çimento hamurunun (ÇH1) farklı hızlarda (A)-kartezyen ve (B)-yarı logaritmik gösterimle kayma gerilimi-zaman ilişkisi

Büyüme mekanizmasına göre, küme ve zincir sınırlarındaki çimento taneciklerinin yüksek büyüme davranışlarının etkisiyle dallanmış zincirler oluşturmaya başladıkları düşünülmektedir. Hidratasyonun yeni başladığı zaman dilimlerinde kayma gerilimindeki salınımlı hareket, sistem içerisindeki çimento taneciklerinden oluşmuş zincirsel yapıların diğerleriyle önce birleşip sonra kopmasını yani toplam büyümenin değişmesini temsil etmektedir.

“Yapısal bozunma” kavramı Tattersall tarafından 1954 yılında kullanılmıştır (Tattersall 1955) ve yapısal bozunmanın mekanizması 1983 yılında Tattersall ve Banfill tarafından açıklanmıştır (Tattersall ve Banfill 1983). Bu proste, hidratasyon reaksiyonlarıyla çimento tanecikleri arasında oluştuğu kabul edilen belirli zincirlerin koptuğu belirtilmiştir (Wallevik 2009).

Çimento tanecikleri su ile temas ettiğinde yüzeyleri jelatinimsi kalsiyum silikat/sulfoaluminat hidrat (C-S-H) zar ile kaplanmaktadır (Tattersall ve Banfill 1983). Çimento hamurunda çok sayıda tanecik su ile temas etmekte ve aralarında hidrat zar yapısı oluşmaktadır. Çimento hamuru karıştırıldığında veya dönüşlü viskozimetrenin tork kuvveti ile hareket ettiğinde, çimento taneciklerinin oluşturduğu zincirsel yapı kırılmaktadır.

Şekil 4.50’de her bir kayma hızı için yarı-logaritmik grafikler incelendiğinde, PMS katkılı çimento hamurunda çimento taneciklerinin büyüme mekanizmasının doğrusal olmayan bir dinamikle açıklanabileceği düşünülmüştür. Büyüme mekanizmasını içeren model denklemi aşağıda verilmektedir.

$$\tau = \tau^* e^{\beta t} \quad \text{Eşitlik (4.7)}$$

τ : kayma gerilimi (Pa)
 τ^* : ilk kayma gerilimi (Pa)
 β : üstel katsayı (dak.⁻¹)
 t : erken hidratasyon zamanı (dak.)

$$\ln \tau = \ln \tau^* + \beta t \quad \text{Eşitlik (4.8)}$$

Eşitlik (4.8), Eşitlik (4.7)’den türetilmiştir. Yarı-logaritmik “kayma gerilimi-zaman” grafiğinin eğimi üstel katsayısı (β) ve y-ekseninin kesim noktası ilk kayma geriliminin doğal logaritmasını vermektedir.

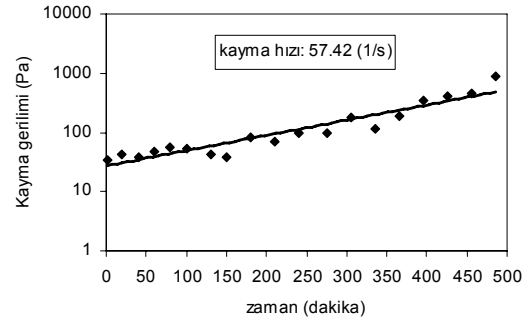
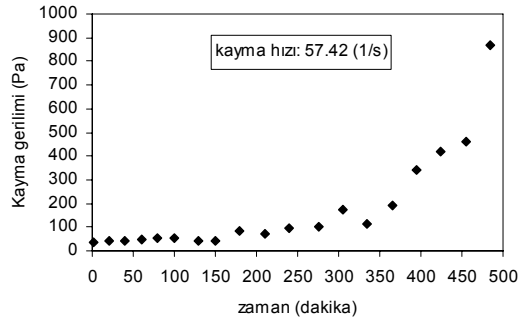
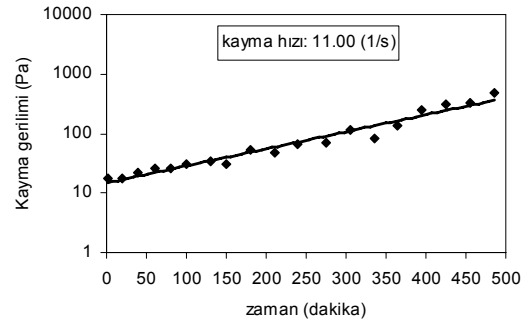
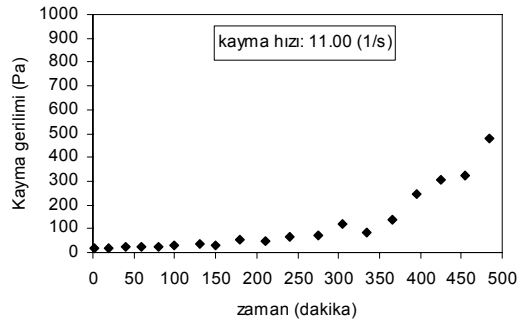
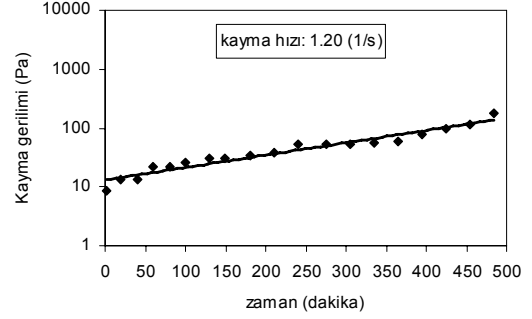
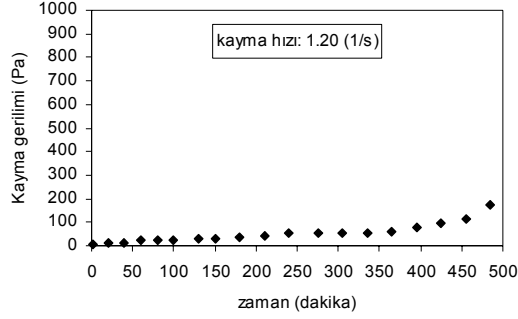
ÇH1 için, çimento taneciklerinin büyüme mekanizmasının model denklemi ve ilgili parametreler Çizelge 4.14’te verilmektedir.

Çizelge 4.14 Süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurunda (ÇH1) taneciklerin doğrusal olmayan büyüme mekanizması

Kayma hızı (s ⁻¹)	Büyüme Modeli Denklemi	ÇH1 τ^* (Pa)	β (dak. ⁻¹)
1.20	$\tau = 13.622 e^{0.0050 t}$	13.622	0.0050
2.15	$\tau = 15.242 e^{0.0050 t}$	15.242	0.0050
3.59	$\tau = 16.188 e^{0.0053 t}$	16.188	0.0053
6.46	$\tau = 17.305 e^{0.0058 t}$	17.305	0.0058
11.00	$\tau = 16.028 e^{0.0066 t}$	16.028	0.0066
19.62	$\tau = 17.843 e^{0.0069 t}$	17.843	0.0069
32.54	$\tau = 22.576 e^{0.0065 t}$	22.576	0.0065
57.42	$\tau = 32.771 e^{0.0058 t}$	32.771	0.0058

4.3.3 Süperakışkanlaştırıcı-hava sürükleyici katkılı çimento hamurunda taneciklerin büyüme modeli

PMS-MSLS katkılı çimento hamuru (ÇH2) için, 1.20, 11.00 ve 57.42 s⁻¹ kayma hızlarında kartezyen ve yarı-logaritmik ölçekte oluşturulan zamana bağlı kayma gerilimi grafikleri Şekil 4.51’de görülmektedir.



(A)

(B)

Şekil 4.51 PMS-MSLS katkılı çimento hamurunun (ÇH2) farklı hızlarda (A)-kartezyen ve (B)-yarı logaritmik gösterimle kayma gerilimi-zaman ilişkisi

Şekil 4.51 incelendiğinde, PMS-MSLS katkılı çimento hamurunda taneciklerin büyüme mekanizmasının PMS katkılı örneklerle benzer şekilde doğrusal bir ifadeyle açıklanamayacağı ve üstel büyüme model denkleminde uyabileceği belirlenmiştir (Eşitlik 4.7). Aşağıda Çizelge 4.15'te çimento taneciklerinin büyüme mekanizmasını ifade eden model denklemleri ve analiz sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.15 Süperakışkanlaştırıcı ve hava sürükleyici katkılı çimento hamurunda (ÇH2) taneciklerin doğrusal olmayan büyüme mekanizması

Kayma hızı (s ⁻¹)	ÇH2		
	Büyüme Modeli Denklemi	τ^* (Pa)	β (dak. ⁻¹)
1.20	$\tau = 13.154 e^{0.0048 t}$	13.154	0.0048
2.15	$\tau = 14.448 e^{0.0050 t}$	14.448	0.0050
3.59	$\tau = 14.026 e^{0.0057 t}$	14.026	0.0057
6.46	$\tau = 13.872 e^{0.0064 t}$	13.872	0.0064
11.00	$\tau = 14.777 e^{0.0066 t}$	14.777	0.0066
19.62	$\tau = 16.170 e^{0.0067 t}$	16.170	0.0067
32.54	$\tau = 19.243 e^{0.0065 t}$	19.243	0.0065
57.42	$\tau = 27.308 e^{0.0059 t}$	27.308	0.0059

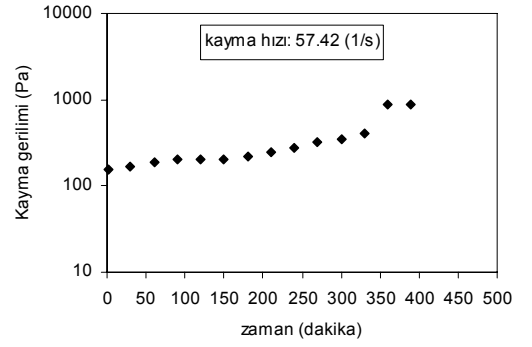
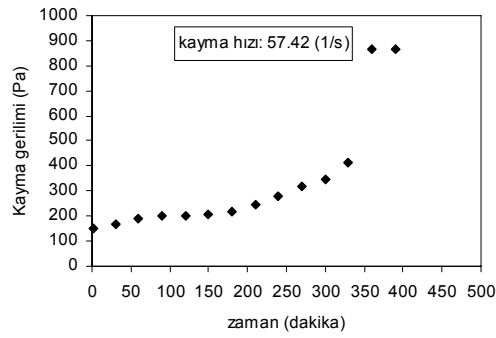
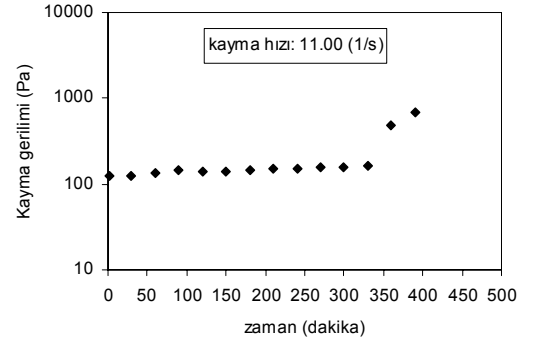
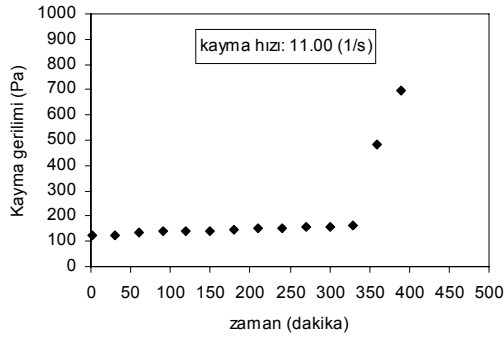
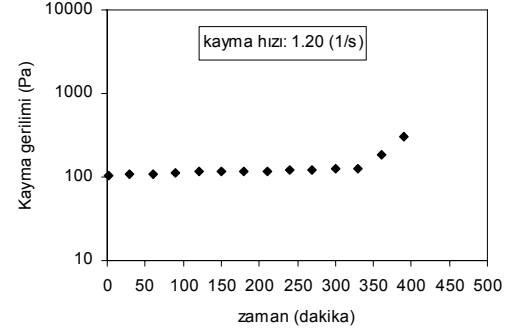
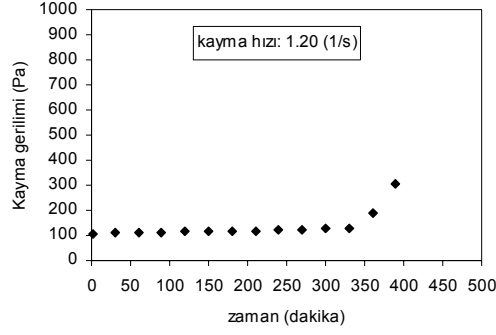
Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15'te yer alan sonuçlar karşılaştırıldığında, süperakışkanlaştırıcı ile birlikte hava sürükleyicinin de kullanımı ile çimento hamuru ilk kayma geriliminin yüksek kayma hızlarında azaldığı görülmektedir. Sonuçta, hava sürükleyici katkı MSLS ile oluşan hava boşluklarının etkisiyle, yüksek kayma hızlarında meydana gelen gerilmeler sadece PMS'nin kullanıldığı çimento hamuruna kıyasla daha iyi engellenmektedir.

Çimento taneciklerinin büyüme mekanizmasını temsil eden üstel katsayıların (β) PMS ve PMS-MSLS kullanımında çok değişmedikleri görülmüştür. Buradan, süperakışkanlaştırıcı ve süperakışkanlaştırıcı-hava sürükleyicinin beraber kullanımının büyüme üzerindeki etkilerinin hemen hemen aynı olduğu belirtilebilir.

4.3.4 Priz hızlandırıcı katkılı çimento hamurunda taneciklerin büyüme modeli

Priz hızlandırıcı olarak UF, SMUF, SN ve KN'ın denendiği çalışmalarda, dönüşlü viskozimetre ile 8 farklı kayma hızında erken hidrasyon zamanına karşı kayma gerilimi verileri elde edilmiştir. Şekil 4.52'de, kalsiyum nitrat katkılı çimento hamuru (ÇH6) için 1.20, 11.00 ve 57.42 s⁻¹ kayma hızlarında kartezyen ve yarı-logaritmik ölçekte oluşturulan kayma gerilimi-zaman grafikleri görölmektedir. Diğer 3 priz hızlandırıcı katkı türünün denendiği çalışmalarda da benzer grafikler elde edilmiştir.

Kayma hızının artmasıyla ilk kayma gerilimi artmaktadır. Şekil 4.52'deki kartezyen ve yarı-logaritmik grafikler incelendiğinde çimento taneciklerinin büyüme model denklemi olarak doğrusal, üstel veya üs yasası eşitlikleri önerilememektedir. Süperakışkanlaştırıcı ve süperakışkanlaştırıcı-hava sürükleyici sistemlere göre taneciklerin büyümesi açısından daha çok katkısız çimento hamuruna benzemesi modelleme zorluğunu da beraberinde getirmektedir.



(A)

(B)

Şekil 4.52 KN katkılı çimento hamurunun (ÇH6) farklı hızlarda (A)-kartezyen ve (B)-yarı logaritmik gösterimle kayma gerilimi-zaman ilişkisi

4.3.5 Püskürtme beton katkısı içeren çimento hamurununda taneciklerin büyüme modeli

Püskürtme beton, yüksek hava basıncı sayesinde uygun araçlar ile bir yüzeye püskürtülen ve kendi momentumu ile sıkışan betondur. Püskürtme beton üretiminde priz hızlandırıcı katkıları kullanılmaktadır. Püskürtme beton katkıları suda eriyebilir, katkıların etkisi genellikle C₃A alçı taşı reaksiyonunu hızlandırmak ve erken dönemde büyük oranda etrinjit oluşumunu sağlamaktır (Akman, www.e-kutuphane.imo.org.tr , 2010).

Şekil 4.53’de püskürtme beton katkısı içeren çimento hamurunun 1.20, 11.00 ve 57.42 s⁻¹ kayma hızlarında kartezyen ve logaritmik ölçekte kayma gerilimi-zaman grafikleri verilmektedir. Püskürtme betonu katkısının hidrasyon reaksiyonlarını hızlandırma özelliğinden ötürü, kayma geriliminin zamana bağlı eğrileri hızlı bir yükselme göstermektedir. Veriler, Şekil 4.53’de belirtildiği gibi logaritmik ölçeğe aktarıldığında “üs yasası”na uygun bir ifade kazanabilmektedir. Aşağıda “üs yasası” eşitliği verilmektedir.

$$\tau = A t^d \quad \text{Eşitlik (4.9)}$$

τ : kayma gerilimi (Pa)

A : kayma sabiti (Pa/ dak.^d)

t : erken hidrasyon zamanı (dak.)

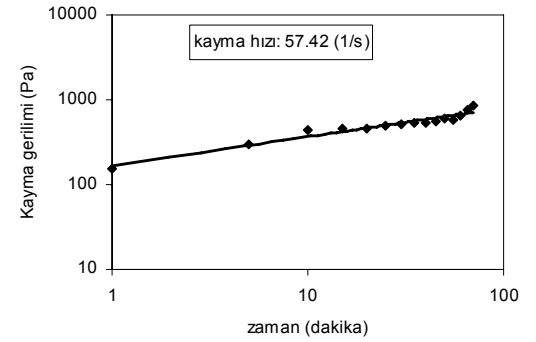
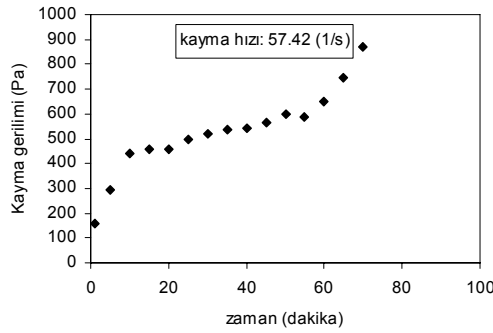
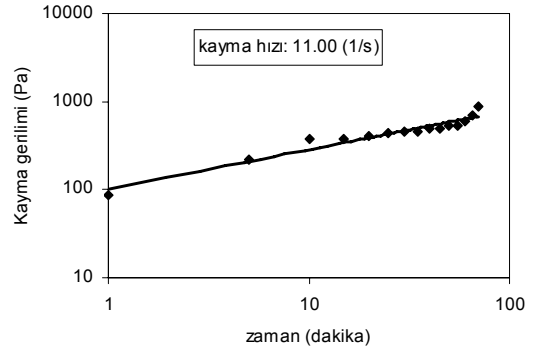
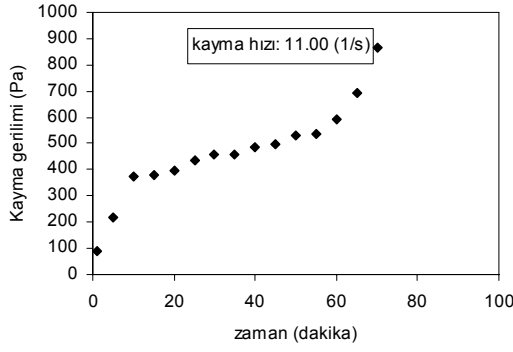
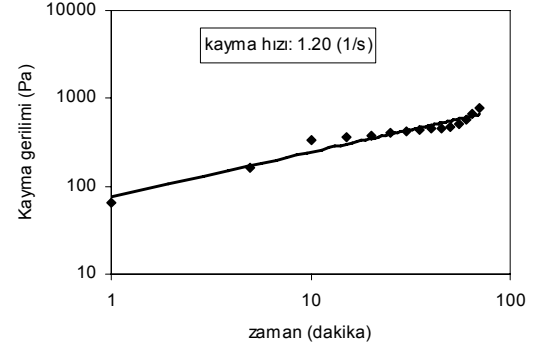
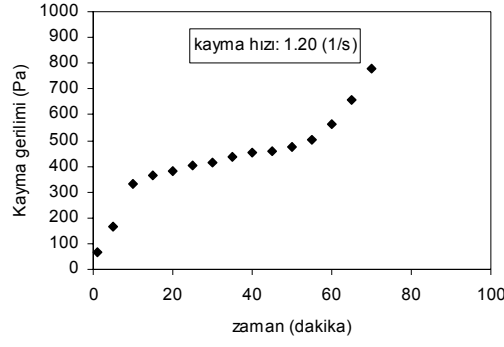
d : ölçeklenme üssü (scaling power) veya büyüme üssü (power of growth)

Eşitlik (4.9) logaritmik ölçekte grafiğe aktarılacak olursa, Eşitlik (4.10) elde edilir.

$$\log \tau = \log A + d \log t \quad \text{Eşitlik (4.10)}$$

Şekil 4.53’de, Eşitlik (4.10) dikkate alınarak oluşturulan kayma gerilimi-zaman grafiği bir doğru vermektedir, burada doğrunun eğimi “ d ” ölçeklenme üssüne eşittir. “Üs yasası” ya da diğer bir ifadeyle “ölçeklenme bağıntısı”, çimento taneciklerinin büyüme mekanizmasının

yeni kümelerin oluşmasına neden olacak biçimde otokatalizleme yaptığını düşündürmektedir (Gündüz 2006).



(A)

(B)

Şekil 4.53 TEA katkılı çimento hamurunun (ÇH7) farklı hızlarda (A)-kartezyen ve (B)-yarı logaritmik gösterimle kayma gerilimi-zaman ilişkisi

Çizelge 4.16, trietanol amin içeren çimento hamurunda çimento taneciklerinin üs yasasına uyabilen büyüme mekanizmasının “ d^* ” ve “ A ” değerlerini göstermektedir.

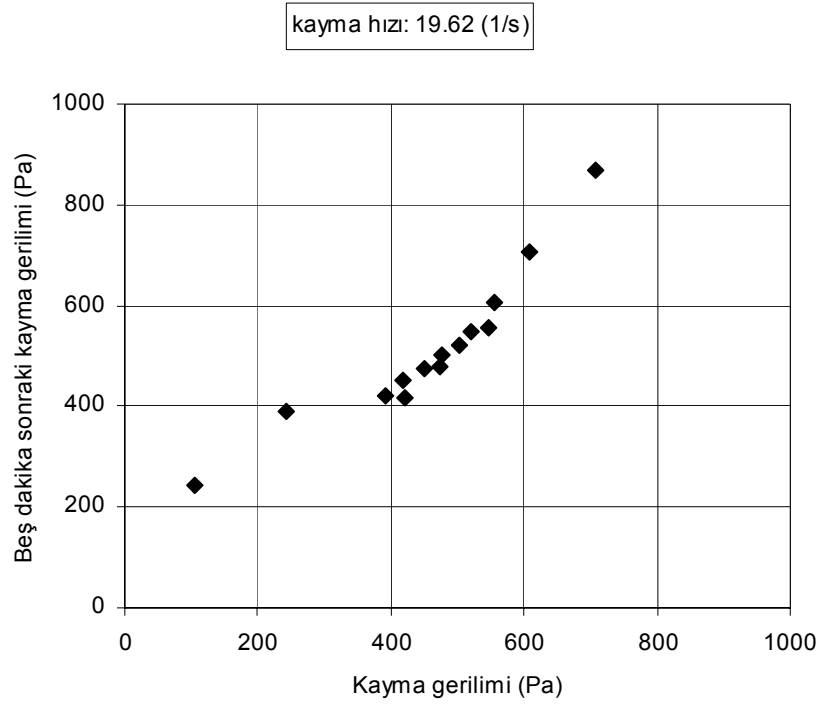
Çizelge 4.16 Püskürtme beton katkısı içeren çimento hamurunda (ÇH7) taneciklerin doğrusal olmayan büyüme mekanizması

Kayma hızı	ÇH9		
(s^{-1})	Büyüme Modeli Denklemi	A (Pa/ dak. ^{d})	d
1.20	$\tau = 76.301 t^{0.506}$	76.301	0.506
2.15	$\tau = 80.956 t^{0.495}$	80.956	0.495
3.59	$\tau = 89.197 t^{0.475}$	89.197	0.475
6.46	$\tau = 91.211 t^{0.471}$	91.211	0.471
11.00	$\tau = 100.62 t^{0.451}$	100.62	0.451
19.62	$\tau = 119.11 t^{0.414}$	119.11	0.414
32.54	$\tau = 142.97 t^{0.374}$	142.97	0.374
57.42	$\tau = 168.15 t^{0.340}$	168.15	0.340

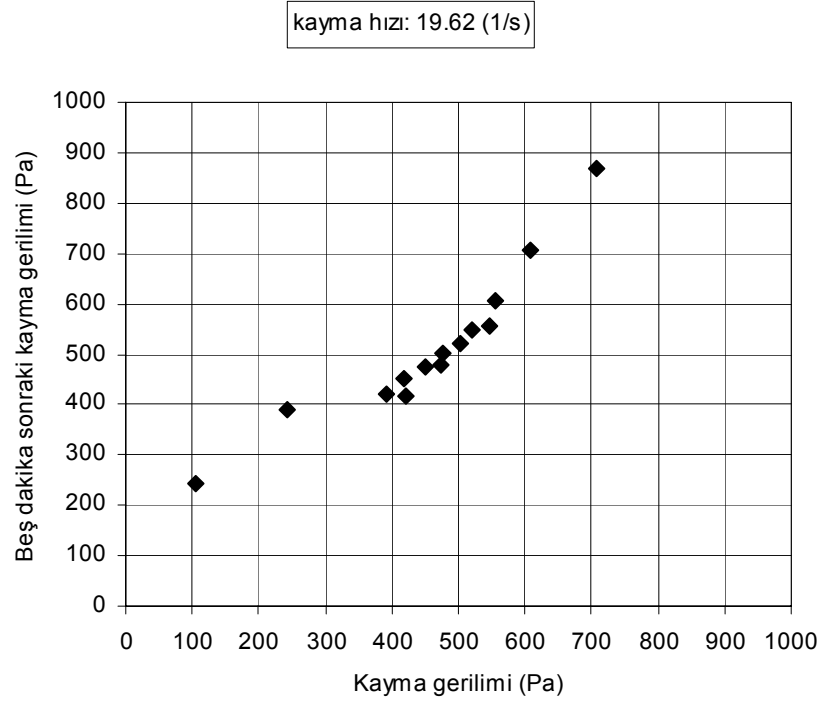
Şekil 4.53’de kartezyen ölçekte gösterilen grafikler, saçılma diagramına dönüştürülürse kutu sayma metodu ile sayısal bir fraktal boyut “ D ” (box counting fractal dimension) elde edilebilir. Fraktal boyutun hesaplanma yöntemi, saçılma diagramında noktaları çevreleyen kutuların ve tüm ızgara yapısındaki kutuların sayısının belirlenmesi prensibine dayanır (Gündüz 2007). Çizelge 4.17 bu hesaplama yöntemine ilişkin detayları göstermektedir.

Çizelge 4.17 Saçılma diagramının verileri

Şekil 4.54		
	(A)	(B)
<i>Noktaları çevreleyen kutuların sayısı, s</i>	7	9
<i>Tüm ızgara yapısındaki kutuların sayısı, S</i>	25	100



(A)



(B)

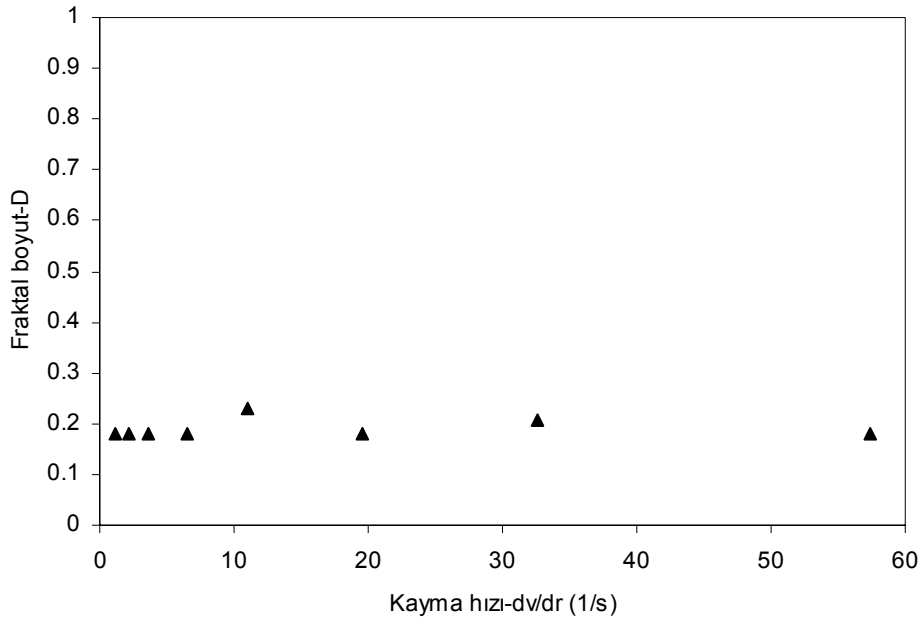
Şekil 4.54 (A,B) TEA katkılı çimento hamurunun 19.62 s⁻¹ kay.hızında saçılma diagramları

Fraktal boyut “D” aşağıdaki ifadeyle hesaplanmaktadır.

$$D = \ln (s_B/s_A) / \ln (S_B/S_A) = \ln (9/7) / \ln (100/25) = 0.181 \quad (\text{Şekil 4.54 için})$$

Şekil 4.54’e dikkat edildiğinde çimento taneciklerinin rasgele hareketine bağlı büyümenin bir düzeni olduğu ve bu düzen çerçevesinde büyümeye ait verilerin grafiklerde x-y eksenini 45 derecelik bir açıyla köşelerden kestiği görülmektedir.

Püskürtme beton katkısı içeren çimento hamurunun, kayma hızına bağlı fraktal boyut değerleri Şekil 4.55’te görülmektedir. Saçılma diagramında kutu sayma metodu ile belirlenen fraktal boyut, TEA katkılı çimento hamurunda taneciklerin farklı kayma hızlarında zamana bağlı büyüme mekanizmasını temsil eden sayısal bir değerdir. Fraktal boyut iki değer dışında, kayma hızıyla değişmemektedir.



Şekil 4.55 TEA katkılı çimento hamurunda fraktal boyutun kayma hızına bağlı değişimi

4.4 Çimento Hamuru Mikro Yapısının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Görüntü Analizi Tekniğiyle İncelenmesi

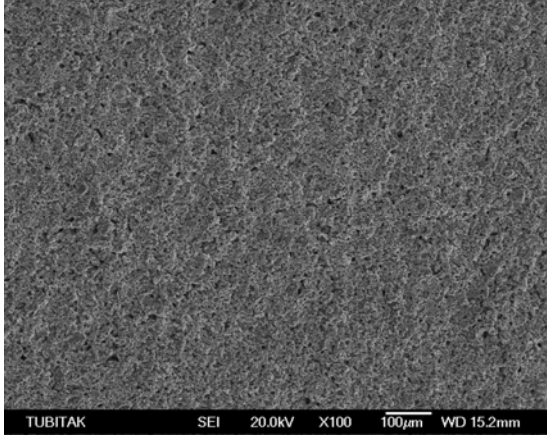
4.4.1 Katkısız çimento hamurunun mikro yapısal özellikleri ve analizi

Bölüm 4.2.1’de belirtilen su/çimento oranında hazırlanmış olan katkısız çimento hamuru örnekleri, SEM ile alınacak görüntüler için 4 farklı zaman değerinde etüvde 105 °C sıcaklıkta 3 saat kurutulmuştur (Korpa ve Trettin 2006). Örnekler, hidrasyonun 1, 120, 210 ve 360. dakikalarında çimento hamuru karışımından örnek camına alınarak SEM’de incelenmek üzere hazırlanmıştır. Burada seçilen zaman değerleri, katkısız çimento hamurunun reolojik davranışının incelendiği bölümde kayma gerilimi-zaman grafiğindeki sırasıyla başlangıç, minimum ve iki maksimum noktalara denk gelen değerlerdir.

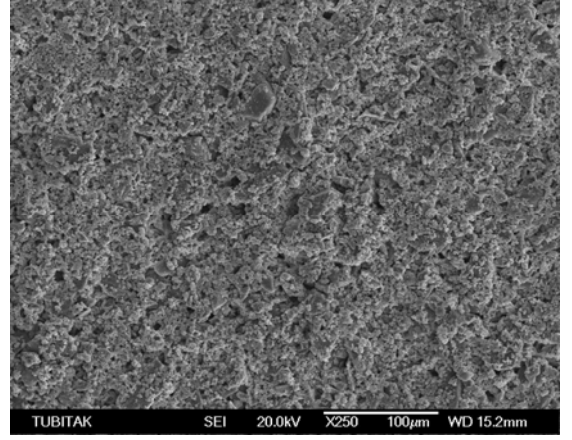
Şekil 4.56 ve Şekil 4.57’de katkısız çimento hamurunun sırasıyla hidrasyonun 1. ve 360.dakikalarına ait 5 farklı büyütmadaki SEM fotoğrafları görülmektedir.

Çimento hamurunun mikro yapısındaki bileşenler, SEM ile gerçekleştirilen büyütme oranları arttıkça daha net bir biçimde gözlenmektedir. Çimento tanecikleri çok boyutlu bir yapıya sahiptir. Malzeme ağırlığının % 7-9’u 2µm çap boyundan küçük, % 0-4 arası miktarı ise 90µm çap boyundan büyüktür (Wallevik 2009). Şekil 4.56, hidrasyonun 1.dakikasında alınan örneğin mikro yapısını temsil etmektedir. Hidrasyon reaksiyonlarının başlamasından itibaren, çimento hamurundaki katı hacmin büyük bölümünü zayıf kristal yapıya sahip, bileşim ve şekil açısından çeşitlilik gösteren en temel hidrasyon ürünü olan C-S-H jeller oluşturmaktadır.

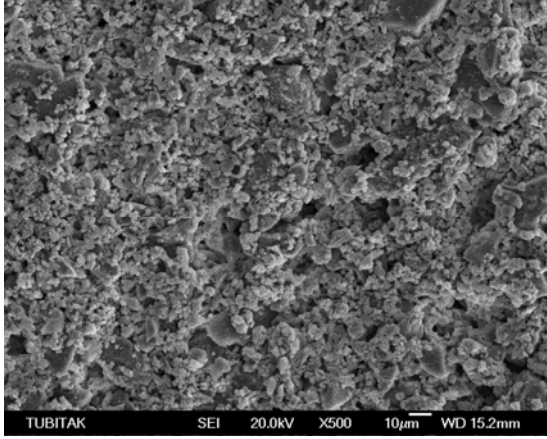
C-S-H jel yapısının en önemli özelliği karakteristik çapı 10 nm’den küçük olan jel gözeneklerdir. SEM fotoğraflarından açıkça görüleceği gibi, mikro yapıda yer alan diğer gözenek türü ise 10 nm ile 10 µm aralığındaki geniş kapiler gözeneklerdir.



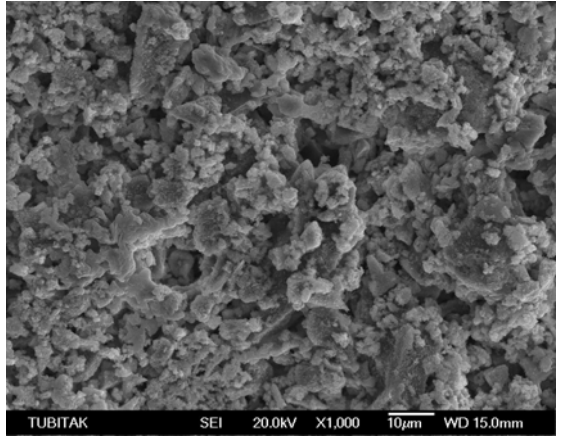
100X büyütme



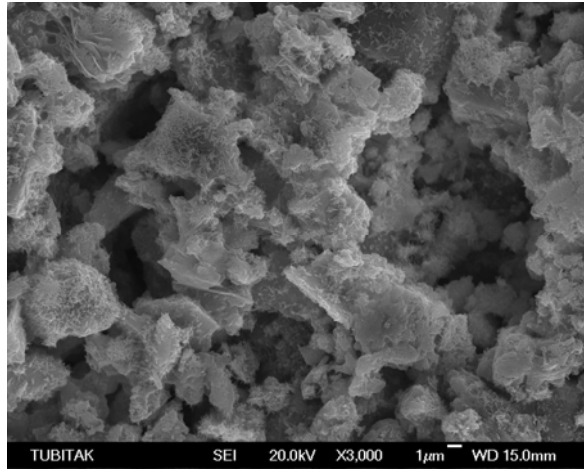
250X büyütme



500X büyütme

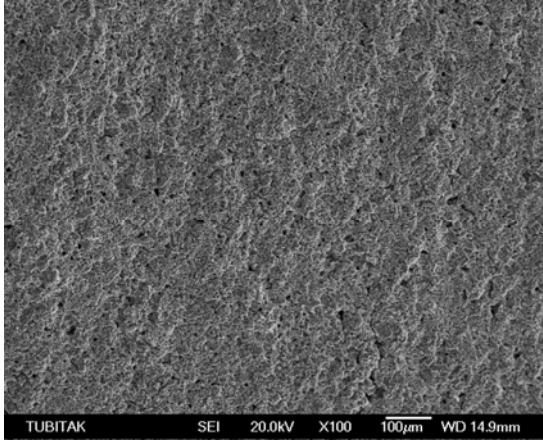


1000X büyütme

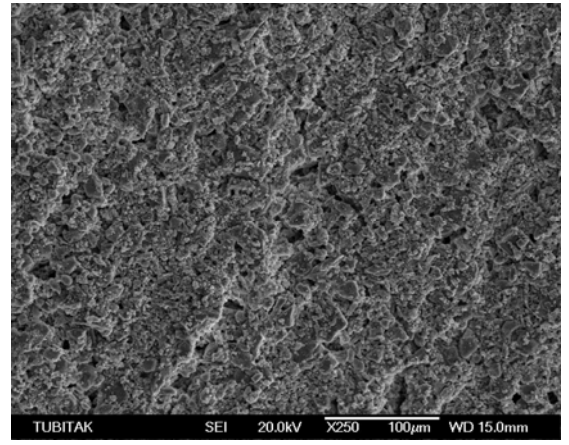


3000X büyütme

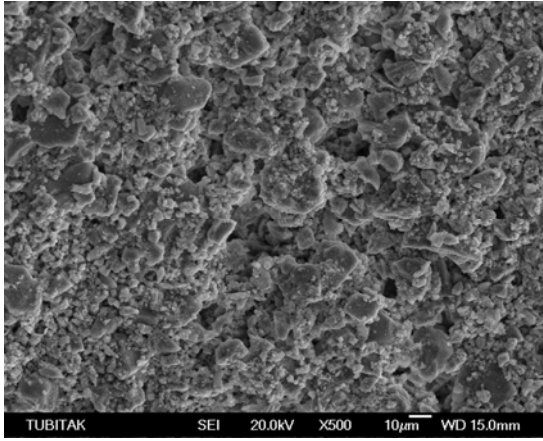
Şekil 4.56 Farklı büyütmelerde katkısız örneklerin SEM fotoğrafları (t=1.dakika)



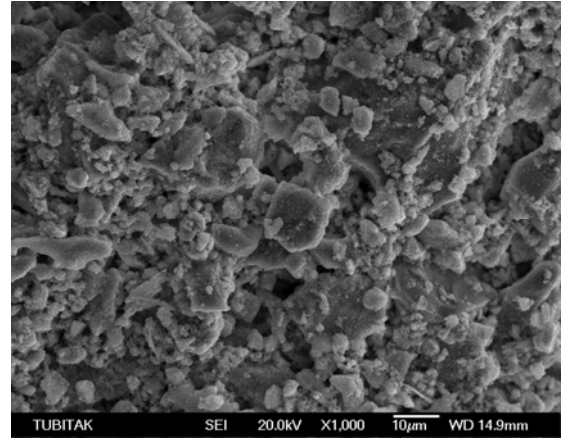
100X büyütme



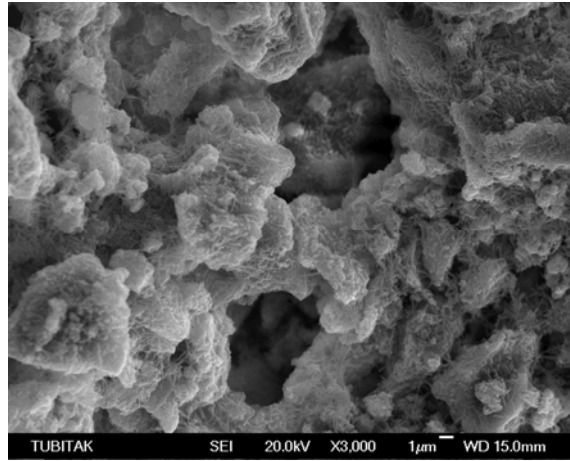
250X büyütme



500X büyütme



1000X büyütme



3000X büyütme

Şekil 4.57 Farklı büyütmelerde katkısız örneklerin SEM fotoğrafları (t=360.dakika)

Kapiler gözeneklerin, yapıdaki hidratasyon ürünlerinin dolduramadığı ancak su ile dolan boşluklardan veya başlangıçta çimento taneciklerinin yer aldığı alanlarda hidratasyonun ardından oluşan oyuklu kabuklardan meydana geldiği düşünülmektedir. Ayrıca, yapı içerisine hapsolan hava boşlukları ve malzemenin iyi yerleştirilmemesinden meydana gelen büyük boşluklar da olabilmektedir (Wang 1995).

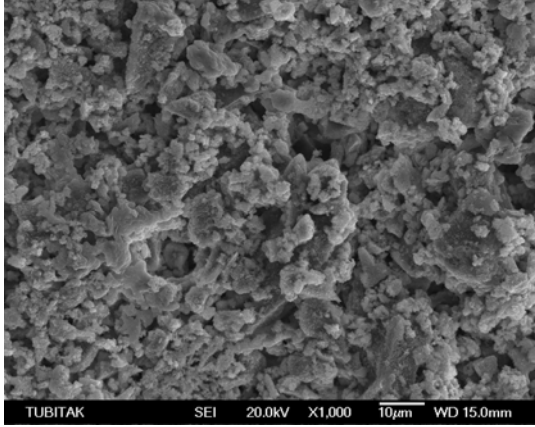
Hidratasyon reaksiyonları sonucu oluşan diğer önemli ürün ise kalsiyum hidroksittir (CH). Çimento hamurunun yapısında AFt ve AFm fazları (etrijit ve monosülfat) gibi hidratasyon ürünü bileşikler de az miktarda bulunmaktadır. CH, AFt ve AFm kristal yapıya sahip bileşiklerdir.

Mikro yapısal bileşenleri analiz ederken, dikkate alınması gereken diğer önemli bileşen hidrate olmadan kalan çimento tanecikleridir. Zira bu tanecikler, miktar olarak toplam hacmin %5 ile %20 aralığındaki önemli bir hacmi kaplamaktadır (Wang 1995).

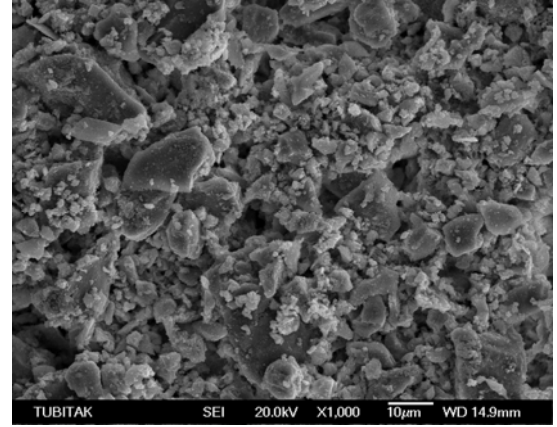
Hidratasyonunu tamamlamış çimento hamurunda C-S-H jeller, sistemdeki en büyük hacmi kaplayan bileşendir. CH oranı, hacimsel olarak yüzde birkaç değerden mineral katkıların kullanımı ile birlikte %20'lere kadar yükselebilmektedir. AFt ve AFm fazları, diğerlerine kıyasla çimento hamurunda daha düşük miktarda bulunan bileşenlerdir ve miktarları çimento hamuru hacminin %5'ini geçmemektedir (Wang 1995).

Çimento hamurunun özelliklerini kontrol eden en önemli oluşumlardan biri gözeneklerdir. Özellikle hidratasyon reaksiyonlarının büyük oranda veya tamamen gerçekleştiği durumlarda gözenekler, yapısal hacmin %20-30'u arasında yer kaplamaktadır (Mindess ve Young 1981, Diamond 1986, Taylor 1990).

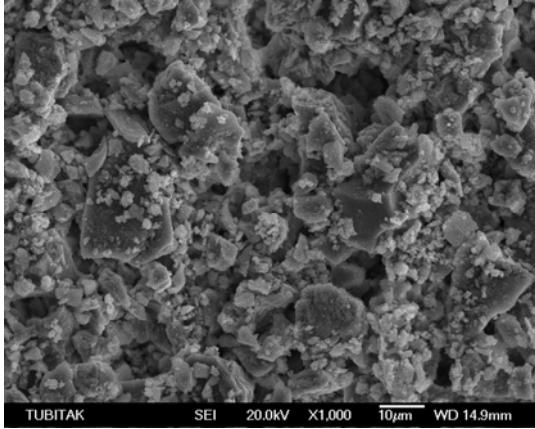
Şekil 4.58'de katkısız çimento hamurunun zamana bağlı mikro yapısı 1000X büyütme ile verilmektedir.



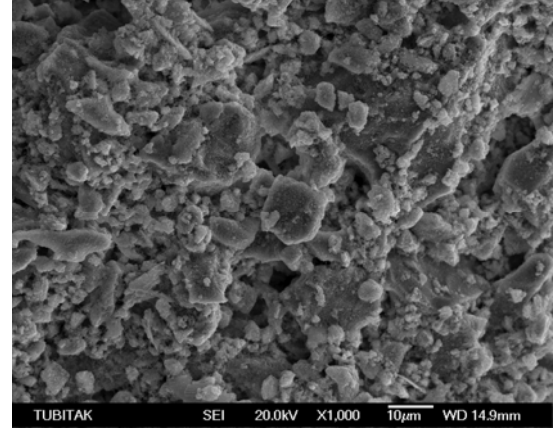
A



B



C



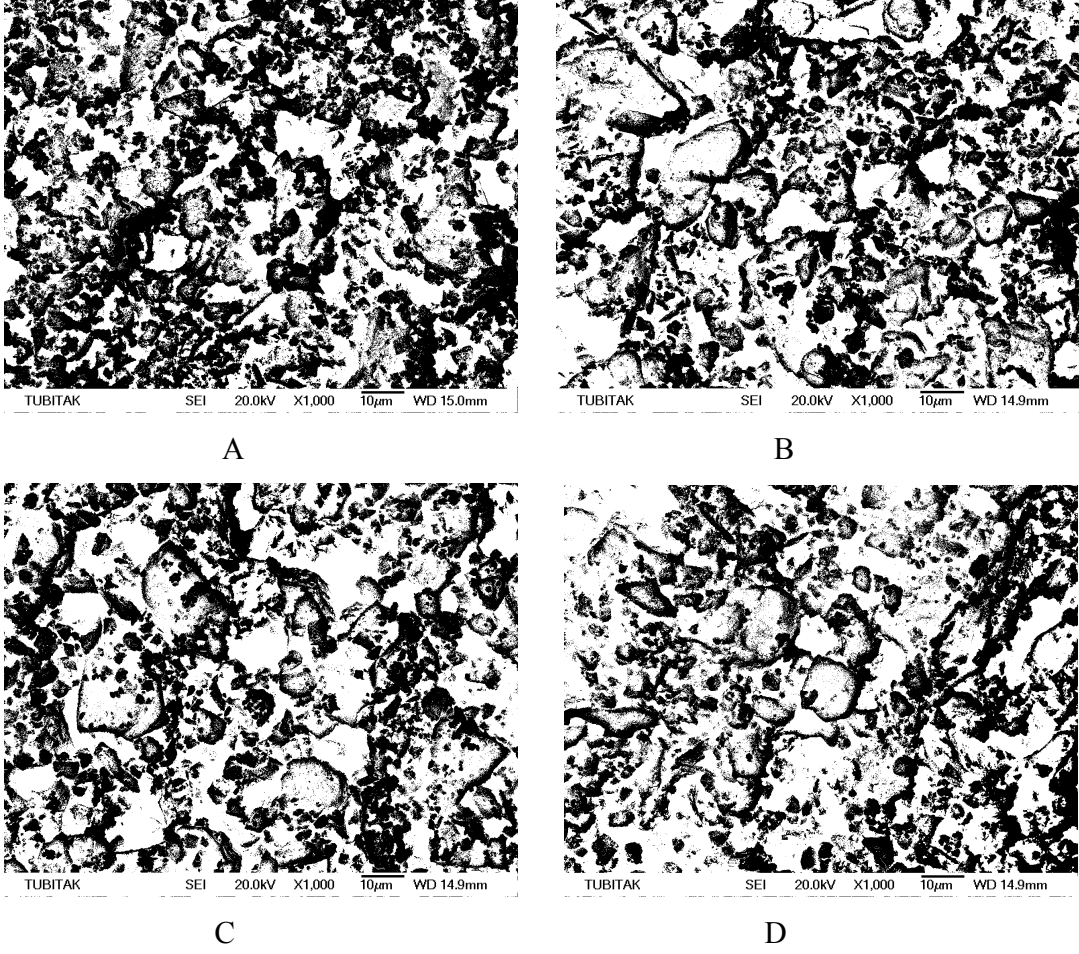
D

Şekil 4.58 Katkısız çimento hamurunun 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri (A:1.dakika, B:120.dakika, C:210.dakika, D:360.dakika)

Hidratasyonun başlamasını takip eden birkaç saat içerisinde birçok çimento taneciği, reaksiyondan arta kalan çekirdek çevresinde kabuk oluşturmaktadır. Yüksek su/çimento oranı veya dış alanın geniş olduğu bazı durumlarda kabuk ile çekirdek arasında boşluklar oluşmaktadır. Bu hidratasyon kabuklarının kalınlıkları 1 μm 'den düşük değerden 10 μm 'ye kadar çıkabilmektedir. Kabukların bir çoğu çekirdek çevresini tam kuşatmamakta ve arada oluşan boşluklar difüzyonun gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu kabuklar temelde, hidratasyon ürünü olan C-S-H ile CH ortak yapılarından oluşmaktadır (Hadley 1972).

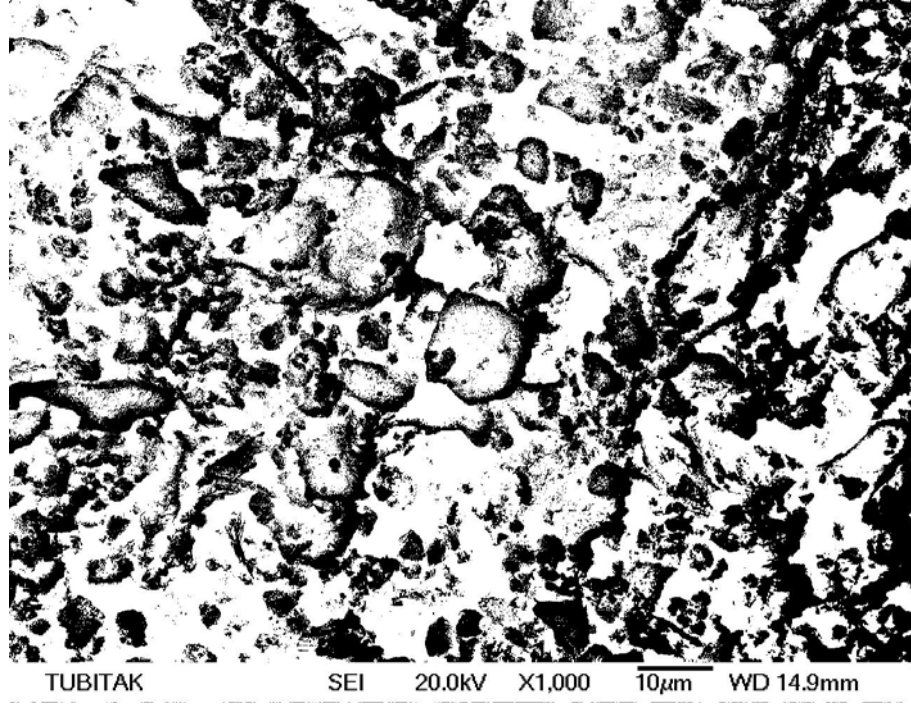
Katkısız çimento hamurunun fraktal yapısının boyutları, mikro yapının karmaşık ve bileşenlerin iç içe geçmiş özelliği dolayısıyla kolaylıkla belirlenmemektedir. Burada, fraktal boyutun incelenebileceği en ideal bileşen sistemin içerdiği gözeneklerdir. Zira, hidratasyonunu tamamlamış sistemlerde hacimsel olarak %20 ile %30'a karşılık gelen gözenekler, çimento hamurunun özelliklerini de kontrol eden en önemli faktörlerdendir.

Fraktal boyutların belirlenebilmesi için SEM fotoğraflarına görüntü analizi tekniği uygulanmıştır. Öncelikle SEM görüntüleri gri skalaya (gray scale) çevrilmiştir. Elde edilen görüntü, bilgisayar ile yazılan program (EK-12) ile siyah-beyaz ikili görüntü (binary image) formatına dönüştürülmüştür. İkili görüntü, 0-255 gri skala renk dizisinde “90” eşik değeri (threshold) kabul edilerek (Wang 1995), eşik değerin üst ve alt renk dizileri sırasıyla 0 (siyah) ve 255 (beyaz) olarak değiştirilmesiyle oluşturulmuştur. İkili görüntülerde orijinal SEM görüntülerinin tam tersi bir renk özelliği söz konusudur, yani genellikle siyah tonda olan gözenek yapılar ikili görüntüde beyaz olarak görülmektedir. Şekil 4.59'da, katkısız çimento hamurunun 1000X büyütmedeki SEM fotoğraflarının ikili görüntüleri yer almaktadır.

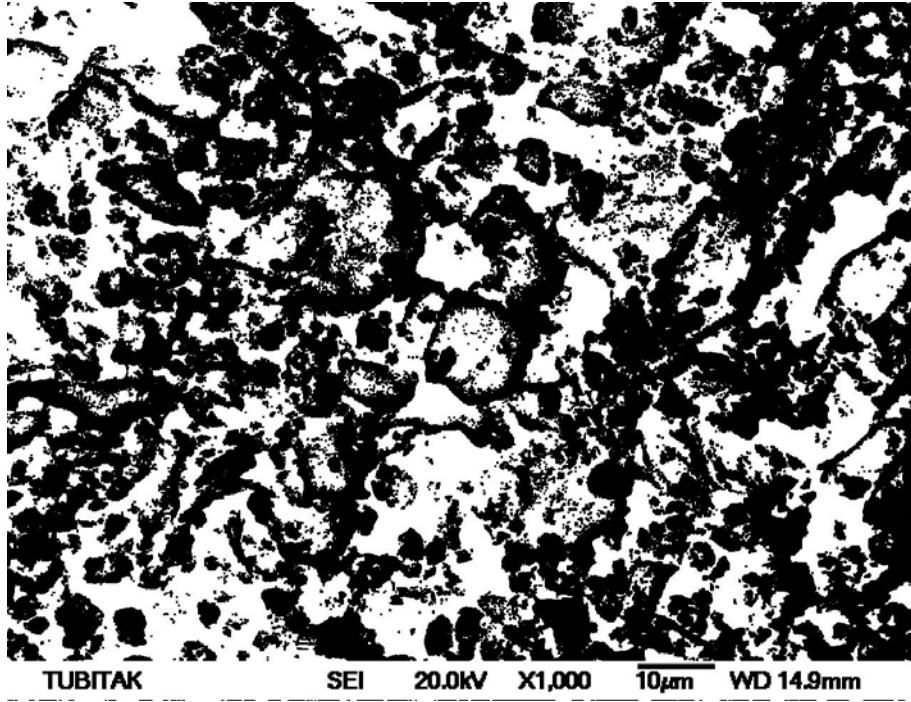


Şekil 4.59 Katkısız çimento hamurunun 4 farklı zaman değerindeki siyah-beyaz ikili görüntüleri (A:1.dakika, B:120.dakika, C:210.dakika, D:360.dakika)

Şekil 4.58’de yer alan SEM fotoğrafları, görüntü analizi tekniğinde “yüzeyin ayrımı” işlemine göre eşik değeri 90 (Wang 1995) alınarak ikili görüntü formatına çevrilmiştir. Görüntü analizinin bir sonraki basamağı olan “yüzeyin düzenlenmesi”nde, bir önceki basamakta oluşturulan ikili görüntü otomatik olarak modifiye edilmiştir. Görüntü yüzeyinin düzenlenmesinde SIGMASCAN ve PIXAVATOR yazılımları ile filtreleme ve aşındırma tekniği kullanılarak gözenek olmayan bölgeler kapatılmaya çalışılmıştır. Şekil 4.60, hidrasyonun 360.dakikasında katkısız çimento hamuru örneğine ait ikili görüntünün filtreleme ve aşındırma tekniği ile düzenlenmiş durumunu göstermektedir.



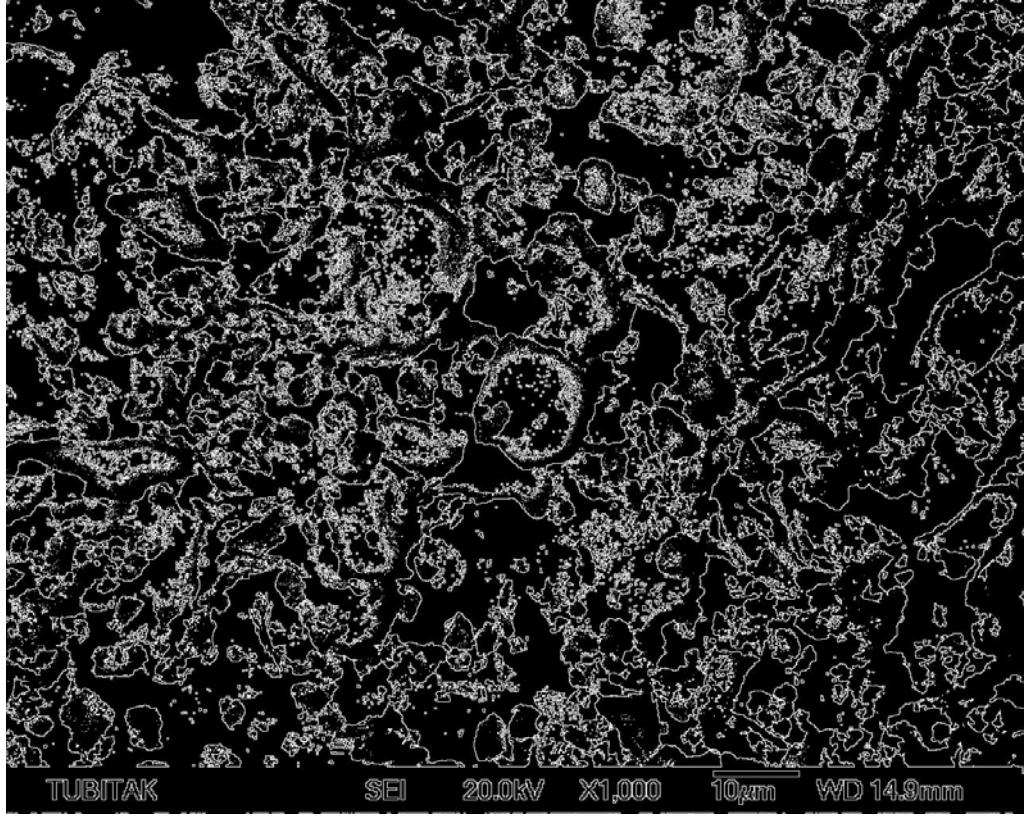
A



B

Şekil 4.60 İkili görüntülerin A-(normal) ve B-(filtrelenmiş) görünüşleri (t=360.dakika)

Şekil 4.60’da inceleneceği gibi ikili görüntülerin aşındırılmasıyla, görüntüdeki gözenek olmayan bölgelere filtreleme yapılmıştır. Yazılan bilgisayar programında (EK-13) SUBTRACT komutu kullanılarak, aşındırılmış görüntü ile orijinal görüntü arasındaki fark alınmıştır. Elde edilen yeni görüntüde (Şekil 4.61), SEM fotoğrafında da yer alan dolu ve gözenekli kesimlere ait hatların çevrelenmiş görüntüsü ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.61 Sınırları çevrelenmiş ikili görüntü (katkısız çimento hamuru, t=360.dakika)

Görüntü analizi tekniğinin “nicel ölçümler” olarak adlandırılan son basamağında, FRACLAC-ImageJ yazılımı ile yapılan fraktal analizler sonucunda katkısız çimento hamuru için kütesel fraktal boyut- D_k hesaplanmıştır. Burada “ D_k ”olarak ifade edilen değer, FRACLAC yazılımında kutu sayma işlemi ile elde edilen kutu boyutu (ϵ) ve kutu sayısı

$N(\epsilon)$ logaritmik grafiğinin regresyon doğrusunun eğiminden bulunmaktadır. Yazılım ile, analiz 0.99 doğrulukla gerçekleştirilmiştir.

$$D_k = -\lim[\log N(\epsilon) / \log \epsilon]$$

Kütlesel fraktal boyut, kümeleri oluşturan tanecik yığınının taraması yapılarak elde edildiğinden taneciklerin ayrılma ve birleşmelerine bağlı yapısal değişimlerini açıklamak için kullanılan bir değerdir. Kütlesel fraktal boyut ayrıca, yer çekimine bağlı kümeleşme ve çökmenin miktarını da belirlemektedir (Tang vd.).

Hidratasyonun başlamasından itibaren 1, 120, 210 ve 360.dakikalardaki katkısız çimento hamurunun kütlesel fraktal boyutları, mikro yapıdaki gözeneklerin görüntü analizinin yapılması ile belirlenmiş ve Çizelge 4.18’de gösterilmiştir. Mikro yapının en iyi analiz edilebildiği 1000X büyötmeye sahip görüntüler incelenmiştir. Çizelge 4.18’de belirtilen “beyaz pikseller” gözeneklere ait piksellerin sayısını ifade etmektedir. Erken hidratasyon zamanlarının ilerlemesiyle ortalama kütlesel fraktal boyutun değişmediği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.18 Katkısız çimento hamurunun kütlesel fraktal boyutları

zaman (dakika)	Büyötmeye oranı	Beyaz pikseller	Toplam pikseller	D_k (ortalama)
1	1000X	205585	1222080	1.8028
120	1000X	211767	1222080	1.7814
210	1000X	196772	1224314	1.8058
360	1000X	209725	1222080	1.7920

Çimento hamuru ve betonların fraktal yüzeylerinin fraktal analizi birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Profilometre kullanılarak betonun fraktal yüzeyinin incelendiği

çalışmada (Saouma ve Barton 1994) yüzey profillerinin fraktal bir yapı sergilediği ve ölçüm ölçeğine bağlı olarak 1.06-1.12 arasında değiştiği ifade edilmiştir.

Issa ve Hammad (1994), betonun fraktal yüzeyine ait fraktal boyutunun ölçümünü gerçekleştirmişlerdir. “Modifiye Dar Aralıklı Ada Metodu (Modified Slit-Island Method)” ile ortalama fraktal boyut 2.21 ve “İki Boyutlu Fourier Spektral Metod (Two Dimensional Fourier Spectral Method)” ile fraktal boyut 2.59 olarak bulunmuştur.

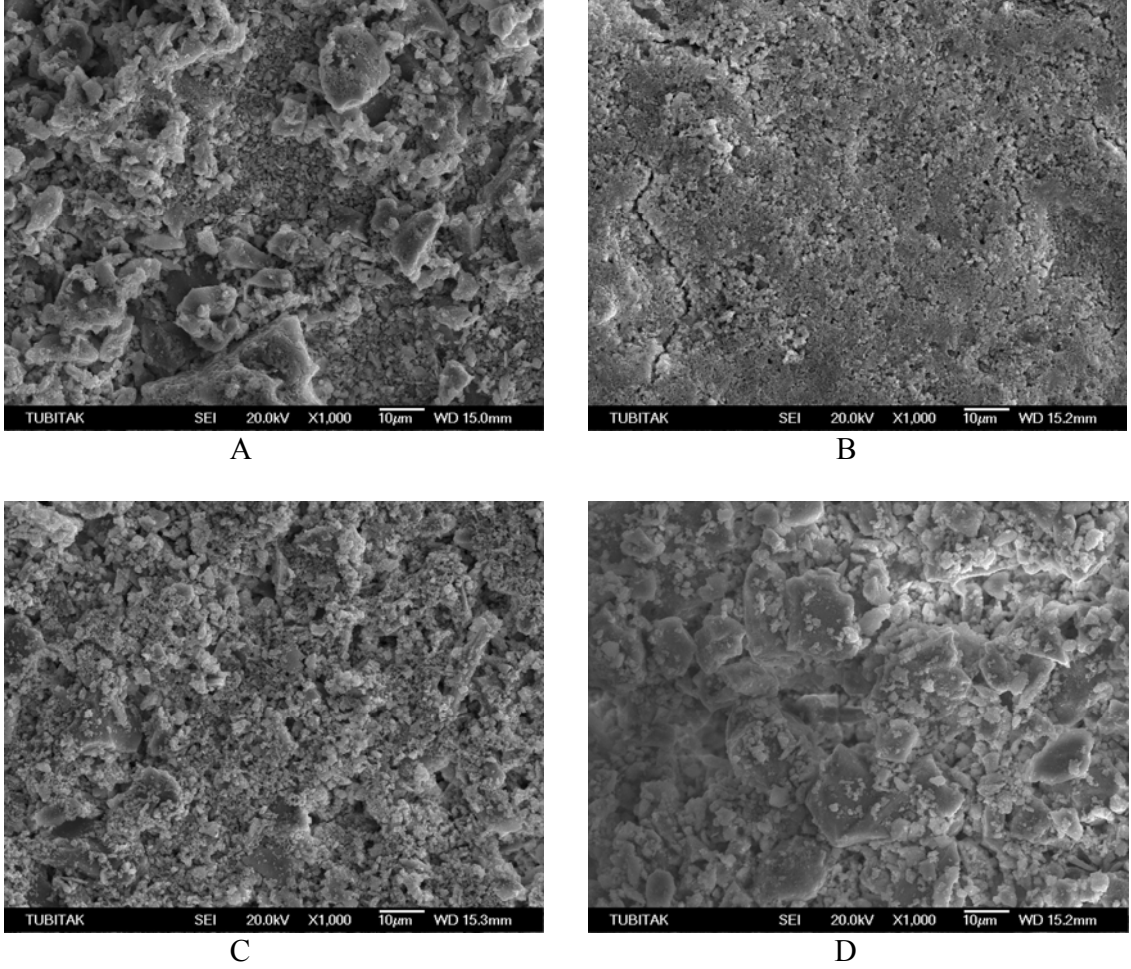
Konfokal Mikroskopik Metod kullanılarak çimento hamuru ve harçların yüzeylerine ait fraktal boyutların 2.10 civarında olduğu belirtilmiştir (Lange 1991).

Chiaia ve arkadaşları (1998), ince tabakaya sahip örnekler çatlatma yükü uygulayarak birçok betonda oluşan çatlakların fraktal analizini gerçekleştirmişlerdir. Kutu sayma metodu kullanılarak fraktal boyutun 1.03 ile 1.25, yüzeye ait fraktal boyutun ise 2.03-2.25 aralığında bulunduğunu tespit etmişlerdir.

4.4.2 PMS katkılı çimento hamurunun mikro yapısal özellikleri ve analizi

Süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamuru örnekleri Bölüm 4.2.2’de belirtilen koşullarda hazırlanmış, etüvde kurutma metodu uygulandıktan sonra SEM görüntüleri alınmıştır. Wang (1995) çalışmasında, çimento hamurunun mikro yapısal ve topoğrafik açıdan rahatlıkla incelenebildiği 20 µm temel ölçekle belirtilen SEM fotoğrafları üzerinde görüntü analizi tekniğini uygulamıştır. Çalışmamızda, çimento hamurunun yapısal bileşenlerinden özellikle gözenek morfolojisini etkin bir şekilde gözlemleyebilmek ve kütsel fraktal boyutu tespit edebilmek amacıyla 1000X büyütmedeki görüntüler kullanılmıştır.

Şekil 4.62’de, PMS katkılı çimento hamurunun hidrasyonun başlangıcından itibaren 4 farklı zaman değerinde alınan SEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.62 PMS katkılı çimento hamurunun 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri
(A:1.dakika, B:160.dakika, C:320.dakika, D: 480.dakika)

Süperakışkanlaştırıcılar, çimentolu sistemlerde su/çimento oranını düşürerek işlenebilirliği arttırmakta ve daha yüksek dayanıma sahip beton üretiminde tercih edilmektedir. Su kullanımındaki azalma çimento taneciklerinin dağılımını arttırmaktadır. Süperakışkanlaştırıcı çimento taneciklerinin kümeleşmesini engellemektedir, bu dağılma etkisi zeta potansiyelinde (Daimon ve Roy 1987) yükselişe yani taneciklerin aynı yüzey yükünü taşımalarından ötürü birbirlerini itmeleriyle ifade edilmektedir. Son zamanlarda ise, karışım suyuna eklenen polimerik zincir yapısındaki katkıların çimentolu sistemlerde yığın içerisine sterik itme özelliği kazandırdığı belirtilmektedir (Taylor 1990).

Süperakışkanlaştırıcı (PNS) katkı, karışım suyunun kimyasını önemli bir şekilde değiştirmekte, hidrasyonun düzenini ve hidrasyon ürünlerinin yapısını etkilemektedir. Wang (1995) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, mineral katkılardan silika dumanı ile süperakışkanlaştırıcı katkı birlikte kullanılmıştır. Bu katkıların çimento hamurunun mikro yapısına etkilerinin silika dumanı-süperakışkanlaştırıcı birleşiminden mi, yoksa sadece silika dumanı kullanımından mı kaynaklandığı net olarak ortaya konulamamıştır.

Ancak Marusin (1985) gibi araştırmacılar, mikro yapısal değişikliklere büyük oranda silika dumanının yol açtığını ve sadece süperakışkanlaştırıcı kullanımının mikro yapısal etkileri ihmal edilebilir düzeye çektiğini belirtmişlerdir.

Şekil 4.62’de yer alan SEM fotoğraflarının ikili görüntüleri alınıp, Bölüm 4.4.1’de belirtilen basamaklar tekrar edildiğinde sınırları çevrelenmiş ikili görüntüler ortaya çıkmaktadır. Bu görüntülere FRACLAC-ImageJ programı ile fraktal analizler yapılmıştır. PMS katkılı çimento hamuru için elde edilen ortalama D_k değerlerinin, katkısız örneklerin kütleli fraktal boyutlarına göre belirgin farklılıklar içermediği tespit edilmiştir. Marusin’in (1985) çalışmasında da ifade ettiği gibi, sadece süperakışkanlaştırıcı katkı içeren sistemlerde mikro yapısal değişimler katkısız sistemlere kıyasla belirgin bir fark içermemektedir.

Çizelge 4.19’da PMS katkılı çimento hamurunun kütleli fraktal boyutları yer almaktadır. Kutu sayma metodu ile gerçekleştirilen fraktal analizlerin 0.99 oranında doğruluğa sahip olduğu belirlenmiştir (EK-14).

Çizelge 4.19 PMS katkılı çimento hamurunun kütleli fraktal boyutları

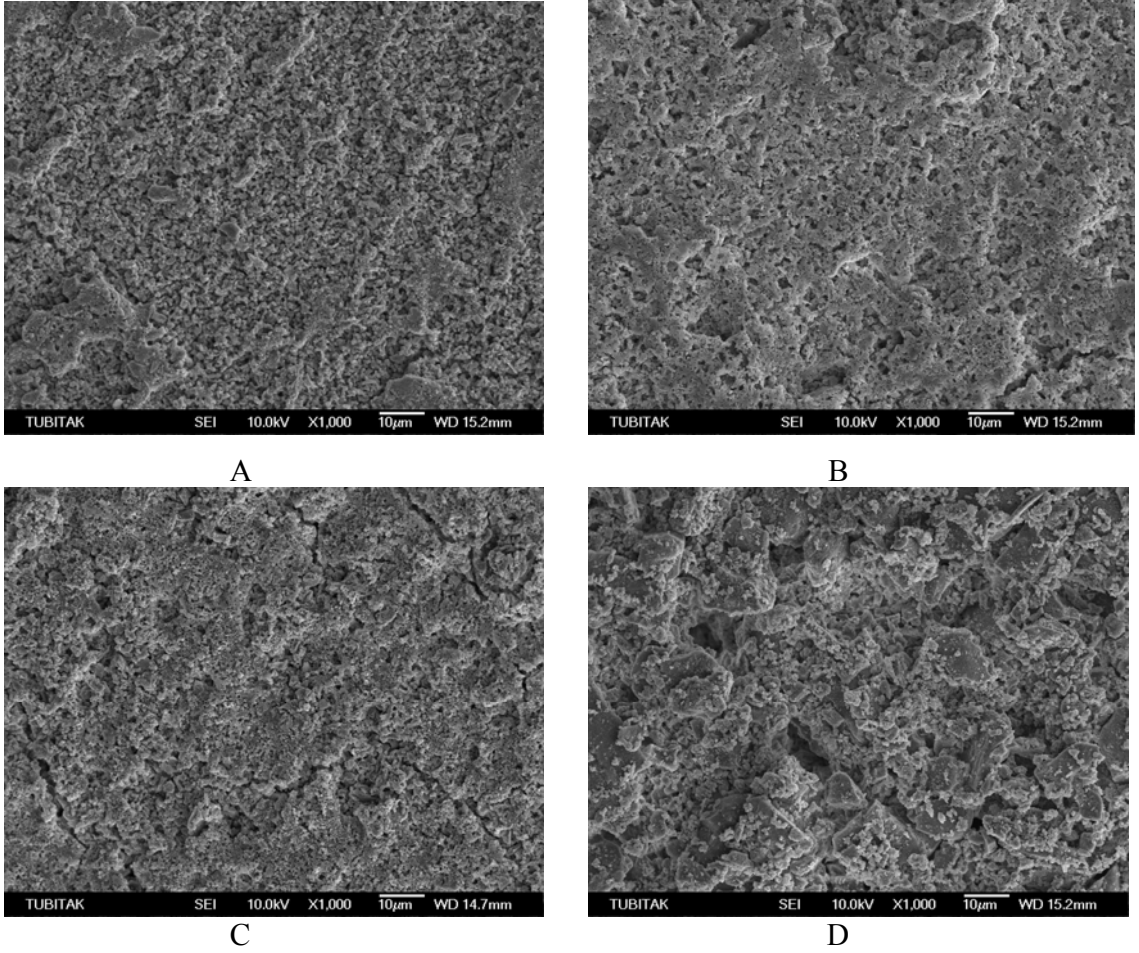
zaman (dakika)	Büyütme oranı	Beyaz pikseller	Toplam pikseller	D_k (ortalama)
1	1000X	217688	1215076	1.8015
160	1000X	326567	1221120	1.8533
320	1000X	260237	1224643	1.7989
480	1000X	143760	1217618	1.7604

Kütlesel fraktal boyutun hesaplanabilmesi için görüntü üzerinde taranacak bölümün kütlesi (piksel), yarıçapın değişmesine bağlı olarak analiz edilmiştir. Burada bulunan, “yuvarlaklık”, “yoğunluk”, “Hull kütle merkezine olan maksimum yarıçap uzaklığı”, “maksimum ve minimum yarıçapların oranı”, “ortalama yarıçap”, “daire merkezi”, “çevrelenmiş dairenin çapı”, “daire merkezine olan ortalama yarıçap uzaklığı” gibi terimlere ait analiz sonuçları EK-15’de yer almaktadır.

4.4.3 PMS-MSLS katkılı çimento hamurunun mikro yapısal özellikleri ve analizi

Süperakışkanlaştırıcı ve hava sürükleyici katkıların birlikte kullanıldığı çimento hamuru örneği, Bölüm 4.2.3’te belirtilen su/çimento ve katkı oranlarında hazırlanmıştır. Çimento hamurundan zamana bağlı örnekler alınıp, SEM’de incelenmek üzere hazırlanmıştır. Şekil 4.63, PMS-MSLS katkılı çimento hamuru örneklerinin farklı hidratasyon zamanlarında mikro yapısını göstermektedir.

Hava sürükleyici katkılar, çimento hamuru içerisinde mikron boyutunda hava kabarcıkları oluşturarak betonun uzun dönem dayanımında etkili olan kimyasal malzemelerdir. Donma-çözünme döngülerinde sistem içerisinde oluşabilecek gerilmeleri hava boşlukları emniyetli bir şekilde karşılamakta, betonda oluşabilecek çatlakları ve dayanım kaybını azaltmaktadır.



Şekil 4.63 PMS-MSLS katkılı çimento hamurunun 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri (A:1.dakika, B:160.dakika, C:320.dakika, D:480.dakika)

Şekil 4.63, süperakışkanlaştırıcı katkı kullanımı ile taneciklerin kümeleşmesinin engellenmesi ve dağılımının sağlanması, hava sürükleyici katkının kullanımı ile de çok sayıda hava kabarcığının homojen bir şekilde sistemde yer almasını göstermektedir. Bu açıdan PMS-MSLS katkılı örnekler için SEM görüntüleri, Şekil 4.58 ve Şekil 4.62’ye göre farklılıklar içermektedir.

Görüntü analizi teknikleri ile elde edilen ikili görüntüler “yüzeyin düzenlenmesi” işleminden sonra FRACLAC-ImageJ programı ile analiz edilmiştir. Süperakışkanlaştırıcı

ve hava sürükleyici katkıların birlikte kullanıldığı örneklerle ait kütleli fraktal boyutlar 0.99 doğrulukla belirlenmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.20’de verilmektedir.

Çizelge 4.20 PMS-MSLS katkıli çimento hamurunun kütleli fraktal boyutları

zaman (dakika)	Büyütme oranı	Beyaz pikseller	Toplam pikseller	D _k (ortalama)
1	1000X	278595	1216032	1.8286
160	1000X	274987	1221120	1.8223
320	1000X	337460	1223353	1.8593
480	1000X	262473	1219848	1.8124

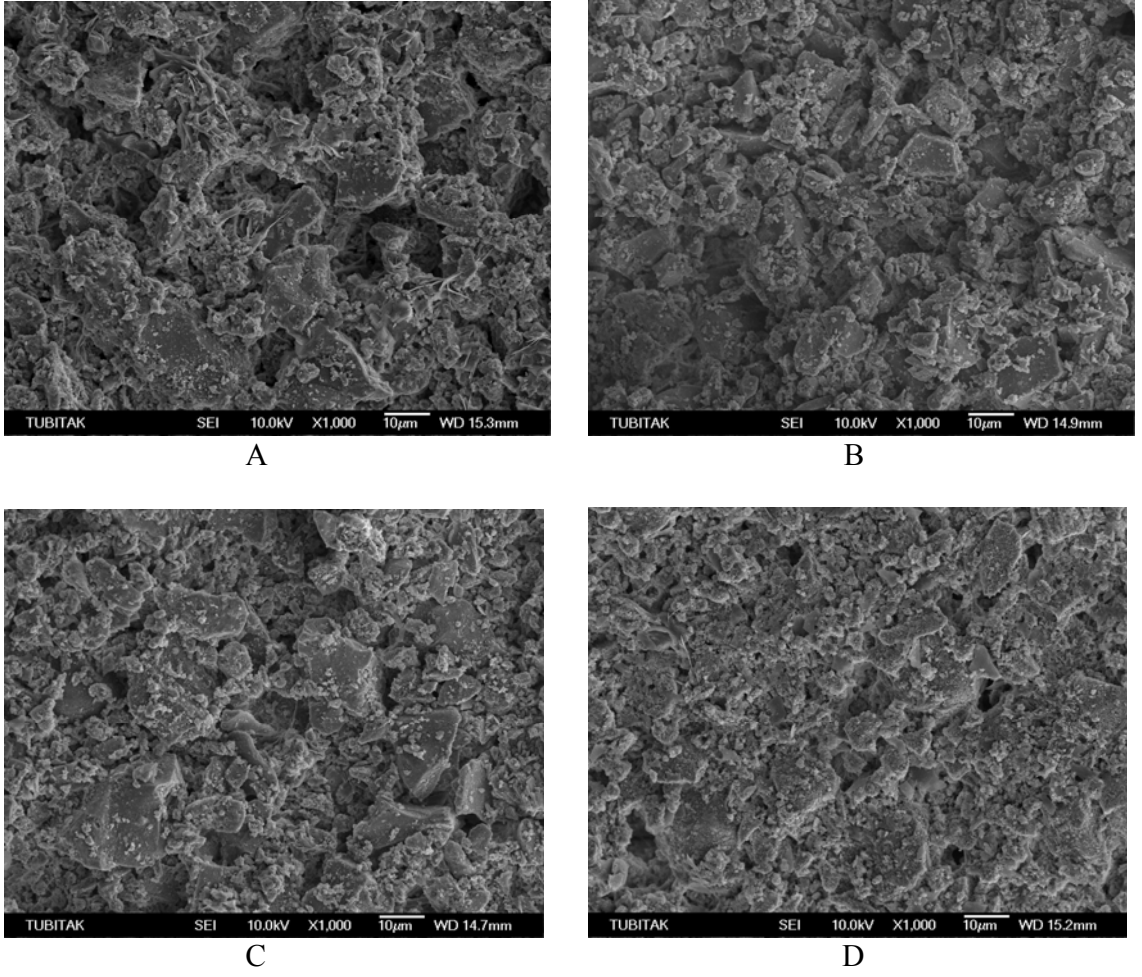
Süperakışkanlaştırıcı ve süperakışkanlaştırıcı-hava sürükleyici katkıli çimento hamurlarının kütleli fraktal boyutları ilk defa yaptığımız çalışmada belirlenmiştir.

BET (Brunauer, Emmett, and Teller) teori, gaz moleküllerinin katı yüzeye fiziksel adsorpsiyonu ile malzemenin spesifik yüzey alanının ölçümünü gerçekleştiren bir analiz tekniğidir. Degovics vd. (1992) yürüttükleri çalışmada, yaş ve kuru portland çimento hamurunun fraktal boyutları ve BET yüzeylerini tayin etmişlerdir. Küçük Açık X-ışını Saçılması yönteminin, portland çimento hamurunun mikroskopik gözenek yapısının analizinde uygun bir yöntem olduğu belirtilmiştir. Çimento hamurunun zamanla katılaşmasına bağlı olarak kütleli fraktal boyutunun-D_k ilk gün için 1.9 değerini alırken, 28 günlük örnek için 2.8 değerine ulaştığı ifade edilmiştir.

4.4.4 UF katkıli çimento hamurunun mikro yapısal özellikleri ve analizi

Bölüm 4.2.4’te 4 farklı priz hızlandırıcı katkı denenmiş, mikro yapısal özelliklerin incelendiği ve analiz edildiği bu bölümde ise priz hızlandırıcıları temsilen UF

değerlendirilmiştir. UF katkılı çimento hamuruna ait örneklerin SEM fotoğrafları Şekil 4.64'te yer almaktadır.



Şekil 4.64 UF katkılı çimento hamurunun 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri
(A:1.dakika, B:160.dakika, C:320.dakika, D:480.dakika)

Priz hızlandırıcı katkılardan UF ile hazırlanmış çimento hamurunun fraktal analizi, hem görüntü alımı ve analiz metodu hem de kütsel fraktal boyutun belirlenmesi açısından literatürde bir ilktir. FRACLAC ile 0.99 doğrulukla gerçekleştirilen analizler sonucunda,

UF katkılı örneğin ilk 480 dakika içinde kütleli fraktal boyutunda büyük değişimlerin olmadığı görülmüştür. Çizelge 4.21 örneğe ait sonuçları toplu olarak göstermektedir.

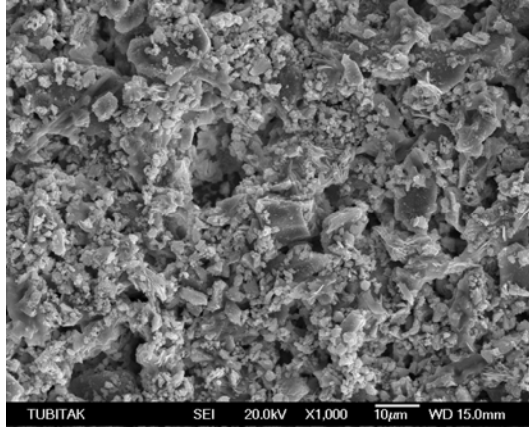
Çizelge 4.21 UF katkılı çimento hamurunun kütleli fraktal boyutları

zaman (dakika)	Büyütme oranı	Beyaz pikseller	Toplam pikseller	D_k (ortalama)
1	1000X	270724	1220160	1.8103
160	1000X	214634	1219534	1.8075
320	1000X	255319	1222080	1.8288
480	1000X	305155	1218889	1.8188

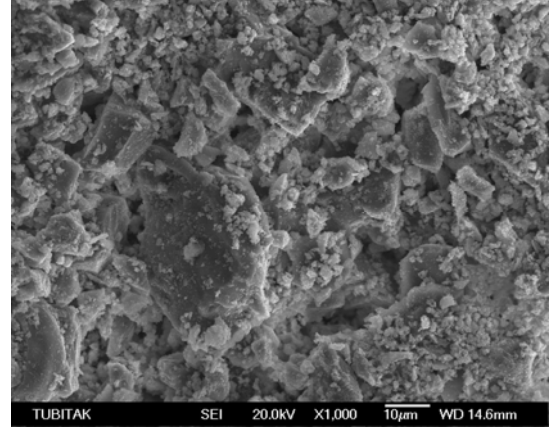
4.4.5 TEA katkılı çimento hamurunun mikro yapısal özellikleri ve analizi

Püskürtme beton katkısı trietanolamin içeren örneklere ait SEM görüntüleri Şekil 4.65'te görülmektedir.

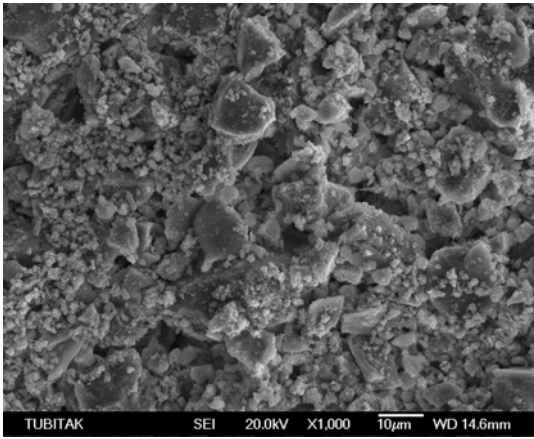
Bölüm 4.2.5'te belirtilen koşullarda hazırlanan çimento hamurları, etüvde kurutulmuştur. TEA katkılı çimento hamurları, ilk kez yaptığımız çalışmada doğrudan metodlardan biri olan SEM ile incelenip, bilgisayar yazılımı ile analiz edildikten sonra kütleli olarak fraktal boyutlandırılması gerçekleştirilmiştir.



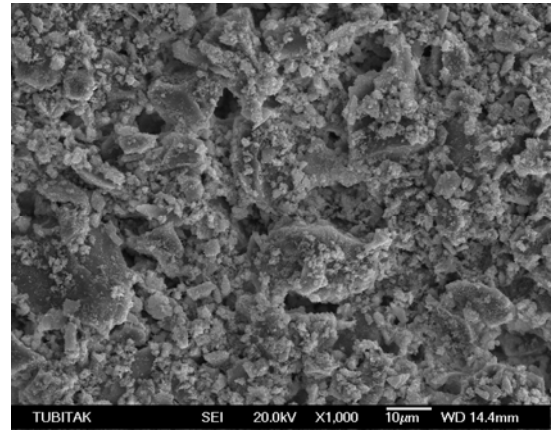
A



B



C



D

Şekil 4.65 TEA katkılı çimento hamurunun 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri
(A:1.dakika, B:20.dakika, C:40.dakika, D:70.dakika)

TEA katkılı çimento hamuru ikili görüntülerinin fraktal analizi, 0.99 doğrulukla gerçekleşmiştir. Püskürtme betonu katkıları, çimento hamurunun hidrasyon reaksiyonlarını hızlandırmaktadır. Bu bölümde, TEA katkılı örneklerin Bölüm 4.2.5'te belirtilen zamana bağlı reolojik verileri dikkate alınarak hidrasyonun başlamasını takip eden 1, 20, 40 ve 70. dakikalar için fraktal yapı analiz edilmiştir. Özellikle, erken hidrasyon sürecinde örneğin ortalama kütsel fraktal boyutu belirlenerek, reolojik açıdan meydana gelen değişimlerle karşılaştırılabilmesi hedeflenmiştir.

TEA katkılı çimento hamuruna ait analiz sonuçları Çizelge 4.22’de belirtilmektedir. Şu ana kadar incelenen katkısız, PMS, PMS-MSLS ve UF katkılı örneklerle benzer şekilde kütleli fraktal boyutun 1.76-1.86 aralığında bulunduğu, erken hidratasyon sürecinde de zamana bağılı olarak belirgin değışimler göstermediğı belirlenmiştir.

Çizelge 4.22 TEA katkılı çimento hamurunun kütleli fraktal boyutları

zaman (dakika)	Büyütme oranı	Beyaz pikseller	Toplam pikseller	D _k (ortalama)
1	1000X	164235	1223040	1.8138
20	1000X	173834	1224314	1.7810
40	1000X	221403	1224626	1.7927
70	1000X	237955	1218576	1.8178

4.4.6 Katkısız ve katkılı çimento hamuru mikro yapısının fraktal analizi

Bu bölümde, katkısız, PMS, PMS-MSLS, UF ve TEA katkılı örneklerin fraktal analiz sonuçları literatür ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilecektir.

Çimento hamurunun gözenek yapısı malzeme özelliklerini önemli oranda etkileyen bir unsurdur. Gözenek yapısının direkt olarak incelendiğı mikroskopik yöntemin dolaylı yöntemlere göre belirgin avantajları bulunmaktadır. Mikroskop ile alınan fotoğraflar, farklı fazların şekil ve boyutları hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır.

Çalışmamızda, SEM ile direkt olarak incelenen katkılı ve katkısız örnek mikro yapılarının güncel bir yazılım olan FRACLAC-ImageJ (2007) ile fraktal analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda elde edilen ortalama “kütleli fraktal boyut”, kümeleri oluşturan tanecik yığınının taraması yapılarak elde edildiğinden taneciklerin ayrılma ve birleşmelerine bağılı yapısal değışimlerini açıklamak için kullanılan bir değerdir. Kütleli

fraktal boyut ayrıca, yer çekimine bağlı kümeleşme ve çökmenin miktarını da belirlemektedir (Tang vd.).

Yüzeysel (D_y) ve çevresel (D_e) fraktal boyuttan farklı olarak, üç boyutlu kütleli fraktal boyut- D_k , taneciklerin kümeleri oluşturacak şekilde biraraya gelmesini tanımlamaktadır. Kütleli fraktal boyut 1 ile 3 arasında değişen değerler almaktadır. Yüksek D_k değeri, yoğun olarak biraraya gelmiş kümeleri ifade etmektedir. Düşük D_k değeri ise, kümeler içindeki kayıpları ve kümelerin dallanmış yapısını göstermektedir (Tang vd.).

Çizelge 4.23 Katkısız ve katkılı çimento hamurunun kütleli fraktal boyutları

Katkısız		TEA		PMS		PMS-MSLS	UF
zaman (dakika)	D_k (ortalama)	zaman (dakika)	D_k (ortalama)	zaman (dakika)		D_k (ortalama)	
1	1.8028	1	1.8138	1	1.8015	1.8286	1.8103
120	1.7814	20	1.7810	160	1.8533	1.8223	1.8075
210	1.8058	40	1.7927	320	1.7989	1.8593	1.8288
360	1.7920	70	1.8178	480	1.7604	1.8124	1.8188

Çizelge 4.23'te katkısız ve katkılı çimento hamurlarına ait fraktal analiz sonuçları birlikte yer almaktadır. Burada, erken hidrasyon sürecinde kullanılan katkı türü ne olursa olsun “kütleli fraktal boyut”u değiştiremediği görülmektedir.

Wang ve Diamond (2001) çalışmalarında çimento hamuru ve harçlarının fraktal yüzeylerinin belirlenmesinde stereoskopik SEM metodunu kullanmışlardır. Çimento hamurlarının fraktal yüzeylerinin, düşük büyütme ölçeklerinde düşük yüzeysel fraktal boyut (2.02) ve yüksek büyütme ölçeklerinde yüksek fraktal boyut (2.12) olmak üzere iki belirgin fraktal rejim gösterdiklerini belirtmişlerdir. Çalışmada, ne su/çimento oranının ne de mineral katkı (silika dumanı) ve süperplastikleştirici (PNS) kullanımının fraktal özellikleri etkilemediği ifade edilmiştir.

Çizelge 4.23'te katkısız, süperakışkanlaştırıcı, süperakışkanlaştırıcı-hava sürükleyici, priz hızlandırıcı ve püskürtme beton katkıları ile hazırlanan örneklerin D_k değerlerinin 1.76-1.86 aralığında bulunduğu belirtilmektedir.

Degovics ve arkadaşları (1992) yürüttükleri çalışmada, yaş ve kuru portland çimento hamurunun fraktal boyutlarının ve BET yüzeylerinin tayinini gerçekleştirmişlerdir. BET teori, gaz moleküllerinin katı yüzeye fiziksel adsorpsiyonu ile malzemenin spesifik yüzey alanının ölçümünü gerçekleştiren bir analiz tekniğidir. Küçük Açık X-ışını Saçılması yönteminin, portland çimento hamurunun mikroskopik gözenek yapısının analizinde uygun bir yöntem olduğu belirtilmiştir. Çimento hamurunun zamanla katılaşmasına bağlı olarak kütleli fraktal boyut- D_k ilk gün için 1.9 değerini alırken, 28 günlük örnek için 2.8 değerine ulaştığı ifade edilmiştir.

Beaucage (1996), Küçük Açık X-ışını Saçılması yöntemi ile polimerik fraktal kütlelerin kütleli fraktal boyutunu incelemiştir. Sarmal olarak dönüş yarıçapına (radius of gyration- R_g) bağlı olarak polimerik kütleli fraktal boyut- D_k şu şekilde ifade edilmiştir:

$$R_g^2 = b^2 z^{2/D_k} / (1+2/D_k)(2+2/D_k)$$

Burada “b”, Kuhn basamak uzunluğunu ve “z” polimer zincirindeki Kuhn basamaklarının sayısını temsil etmektedir. Yukarıdaki eşitliğin, $R^2 = z^{D_k/2} b^2$ ifadesine göre türetildiği belirtilmiştir. “R” polimer halkasının bir uçtan diğer uca olan mesafesini belirtmektedir. Çalışmada, ideal bir polimerik zincir için D_k değerinin 2'ye eşit olması gerektiği ifade edilmiştir.

Polimerik kütleli fraktallerin sadece polimerler değil, çok çeşitli sistemler için uygulanabilir olduğu aktarılmıştır (Beaucage 1996). Üs yasasına göre doğrunun eğiminden bulunan kütleli fraktal boyut değeri ve buna bağlı kütleli fraktal yapılar Çizelge 4.25'te belirtilmektedir.

Çizelge 4.24 Kütlesel fraktal yapılar ve kütlesel fraktal boyut değerleri (Beaucage 1996)

Kütlesel Fraktal Yapılar	Üs Yasası – “Eğim”
<u><i>Polimerler</i></u>	
İyi çözücüdeki polimer	1.5
Kendince engellenen yürüme	1.67
Rasgele yürüme	2.0
Şişmiş dallanmış polimer	2.0
Rasgele dallanmış ideal polimer	2.29
<u><i>Dengede olmayan büyüme prosesleri</i></u>	
Çok tanecikli difüzyon kısıtlamalı kümeleşme	1.8
Süzülme demeti	2.5
Difüzyon kısıtlamalı kümeleşme	2.5
<u><i>Küçük boyutlu objeler (görünür kütlesel fraktaller)</i></u>	
Rasgele dağılımlı çubuklar	1.0
Rasgele dağılımlı plaketter	2.0

Polimerik kütlesel fraktaller için, kütlesel fraktal boyutun 1.8’e eşit olmasının “Çok Tanecikli Difüzyon Kısıtlamalı Kümeleşme” modeline uyduğunu gösterdiği belirtilmiştir. Bu model polimerik sistemler dışında da uygulanabilir bir modeldir, çalışmamızda katkısız ve kimyasal katkı türü ne olursa olsun çimento hamuru taneciklerinin D_k değerlerinin 1.8 civarında olduğu yani “Çok Tanecikli Difüzyon Kısıtlamalı Kümeleşme” yapısına uygun olarak biraraya geldiği bulunmuştur.

FitzGerald vd. (1998) çalışmalarında, çimentodaki C_3S taneciklerinin mümkün olan tüm yüzeylerinde tepkimeler gerçekleştiğinde, hidratasyon ürünü olan C-S-H jelinin yüzey boyunca çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasıyla daha fazla oluşamayacağını ifade etmişlerdir. C-S-H jelinin oluşumunun yalnızca C_3S taneciklerinin içinde devam edebileceği belirtilmiştir (Fujii ve Kando 1974). “Difüzyon Kısıtlamalı Kümeleşme”

modelinde reaksiyon, suyun C-S-H yüzeyinden difüzlerek reaksiyona girmemiş trikalsiyum silikata ulaşma hızıyla kısıtlanmıştır.

Sonuç olarak çalışmanın bu bölümünde, katkısız ve farklı türlerde kimyasal katkılarla hazırlanan çimento hamurunun direkt bir metod olan SEM ile mikro yapısı incelenmiş, görüntü analizi ile kütleel fraktal yapısı analizlenerek “ D_k ” değerleri belirlenmiştir. Erken hidratasyon sürecinde, çimento hamurunun katkı türünden bağımsız olarak kütleel fraktal boyutunun 1.8 civarında olduğu ve bu açıdan “Çok Tanecikli Difüzyon Kısıtlamalı” olarak kümeleşerek mikro yapısını karmaşık ve dallardan (dendrit) meydana gelen ağaçsı yapılardan oluşturduğu belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmanın sonucunda elde edilen bulgular aşağıda özetlenmektedir.

1. TS EN 934-2 “Kimyasal Katkılar – Beton, Harç ve Şerbet İçin – Bölüm 2: Beton Katkıları – Tarifler, Özellikler, Uygunluk, İşaretleme ve Etiketleme” standardına uygun olarak gerçekleştirilen beton deneyleri sonucunda optimum PMS miktarının % 1.8 (g/ g çimento) ve optimum MSLS miktarının % 1.25 (g/ g PMS) olduğu belirlenmiştir.

2. Katkısız çimento hamuruna ait akış davranışı “yapay plastik” akış profiline uymaktadır. Katkısız çimento hamuruna ait görünür viskozite değerlerinin artan kayma hızından önemli ölçüde etkilendiği ve azaldığı görülmüştür. Kayma hızı 11.00 s^{-1} ’in üzerinde ve aşağısında görünür viskozite değerleri keskin biçimde değişmektedir. Artan kayma hızlarında, taneciklerden oluşan küme çapında ya da zincir uzunluğunda kırılmalara bağlı olarak azalmalar meydana geldiği düşünülmektedir. Çimento hamuru visko-elastik bir malzemedir, yüksek hızlarda rijit bir yapı gibi davranmaktadır. Bu duruma bağlı olarak, yüksek kayma hızlarında katkısız çimento hamurunun görünür viskozitesi azalmakta ve viskoz davranışı ön plana çıkmaktadır.

3. PMS katkılı çimento hamurunun “Bingham plastiği” akış davranışına sahip olduğu belirlenmiştir. PMS katkılı çimento hamurunun 485.dakikaya kadar eşik kayma geriliminin 11.5-389 Pa, aynı zaman aralığı için plastik viskozite değerlerinin 0.64-11.0 Pa.s aralığında artarak değiştiği görülmüştür. PMS katkılı çimento hamurunun artan zamanla, eşik kayma gerilimi ve plastik viskozite değerleri dikkate alındığında hemen hemen akışkan betona ait limitlere yaklaştığı belirlenmiştir (Çizelge 4.12) .

4. PMS-MSLS katkılı çimento hamuru, sadece PMS katkılı örneğe benzer şekilde “Bingham plastiği” akış profiline uymaktadır. PMS katkılı çimento hamuruna hava sürükleyici katkının da eklenmesiyle plastik viskozite ve eşik kayma geriliminde PMS katkılı örneğe kıyasla, özellikle hidratasyonun ilerleyen sürelerinde belirgin azalmalar

meydana gelmiştir. PMS ve MSLS katkılarının birlikte kullanımı, çimento hamurunda işlenebilirliği kolaylaştırmakta ve iş gücü kayıplarını düşürmektedir.

5. Priz hızlandırıcılardan UF katkılı çimento hamurunun, PMS ve PMS-MSLS katkılı örneklerden farklı olarak ilk dakikalardan itibaren hızlı bir katılaşma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Bingham plastiği profiline uyan akış davranışına sahip örnek, katılaşmaya başladığı 360.dakikadan itibaren keskin artan plastik viskozite değeri ile hemen hemen akışkan beton özelliklerine bürünmektedir.

6. Dört farklı priz hızlandırıcının reolojik verileri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, en hızlı priz noktasına ulaştıran katkının kalsiyum nitrat olduğu bulunmuştur. Kalsiyum nitratı sırasıyla sodyum nitrat, üre formaldehit ve sülfone melamin-üre formaldehit takip etmektedir. Her bir katkı türü ile hazırlanan çimento hamurlarının zamana bağlı kayma gerilimi incelendiğinde reolojik davranışlarının temelde birbirine benzediği, ayırıcı tek unsurun katılaşmaya başlama zamanları olduğu belirtilebilir. Priz hızlandırıcı katkılı çimento hamurlarının zamanla plastik viskozite ve eşik kayma gerilimleri şu sıralamayı izlemektedir: $KN > SN > UF \cong SMUF$.

7. TEA katkılı çimento hamurunun reolojik davranışının “üs yasası” uyarınca değiştiği belirlenmiştir. Burada katkının fonksiyonu da dikkate alınarak, zamana bağlı görünür viskozitede keskin artışların ve kayma hızının artmasına bağlı olarak ise görünür viskozitede sert düşüşlerin meydana geldiği tespit edilmiştir.

8. Çimento hamurunda tanecikler birleşerek önce zincirleri ve zincirleri dallanarak kümeleri oluşturduğu düşünülmektedir. İlerleyen hidrasyon sürecinde kümelerin de birleşerek, malzemenin viskozitesinin büyük oranda artmasına ve katılaşmaya neden oldukları ifade edilebilir. Sistemin katılaşmaya başladığı son basamakta, kümelerin birleşmesinin tersinmez bir proses olduğu belirtilebilir.

9. TEA katkılı çimento hamurunda taneciklerin büyüme modelinin “üs yasası”na uyabileceği görülmüştür. Farklı kayma hızlarındaki saçılma diagramlarından elde edilen veriler ışığında sayısal bir fraktal boyut hesaplanmıştır. Bu değerin yaklaşık olarak 0.181 civarında olduğu bulunmuştur. Saçılma diagramı üzerindeki veriler, grafiğin köşe noktalarını birleştiren doğru üzerinde toplanmaktadır. Bu durum taneciklerin rasgele hareketlerine bağlı büyümelerinde de bir düzenin var olabileceğini düşündürmektedir.

10. Çimento hamuru mikro yapısında, malzemenin özelliklerini kontrol eden en önemli unsurlardan biri gözeneklerdir. SEM fotoğraflarının ikili görüntülere dönüştürülüp, FRACLAC-ImageJ yazılımıyla gözenekler üzerinden gerçekleştirilen fraktal analizi sonucunda “kütlesel fraktal boyut- D_k ” belirlenmiştir. Erken hidratasyon sürecinde katkının türüne ve kullanımına bağlı olmaksızın çimento hamurları için D_k , yaklaşık 1.76-1.86 aralığında bulunmuştur. D_k değerinin katkılı sistemler için değişmemesi, çimento taneciklerinden meydana gelmiş yapıda tanecikler arası kaynaşmanın olmadığını yani taneciklerin mevcut yapılarını koruyarak birbirlerine bağlandıklarını ifade etmektedir.

11. Kütlesel fraktal boyutun 1.8 değerine yakınsaması “Çok Tanecikli Difüzyon Kısıtlamalı Kümeleşme” modeline uygun olduğunu göstermektedir (bölüm 2.6.2). Burada taneciklerin biraraya gelerek kümeleşmesi, suyun mikro yapıdaki gözeneklerden difüzlenerak hidratasyona girmemiş çimento taneciklerine ulaşma hızıyla kısıtlanmaktadır.

12. Sonuç olarak, çimento bazlı malzemelerde kimyasal katkı kullanımı makro boyutta malzemenin özelliklerini (basınç dayanımı, reolojik özellikler) kullanım amacına uygun olarak değiştirmesine rağmen, mikro boyutta kütlesel fraktal boyutunu değiştirmemektedir. Çimento taneciklerinin, kimyasal katkı kullanımından bağımsız olarak “Çok Tanecikli Difüzyon Kısıtlamalı Kümeleşme” modeline uyarak karmaşık ve ağaçsı yapıları (dendrit) meydana getirdiği ifade edilebilir.

KAYNAKLAR

- Akman, M.S. ve Akçay, B. 2005. Kimyasal Beton Katkılarının Gelişimi ve Çimentolarla Uyum. Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyum ve Sergisi, 15-32.
- Akman, M.S. 2010. Kimyasal Katkıların Betona Uygulanması. www.e-kutuphane.imo.org.tr (pdf/ 11686.pdf), 1-11.
- Allen, A.J. and Schofield, P. 1985. Scaling Phenomena in Disordered Systems. R. Pyan and A. Skjaltorp Eds., NATO ASI, B133, Plenum Press, 189, New York.
- Allen, A.J., Oberthur, R.C., Pearson, D., Schofield, P. and Wilding, C.R. 1987. Development of the Fine Porosity and Gel Structure of Hydrating Cement Systems. Philos. Mag. B, 56 (3); 263-288.
- Allen, A.J. and Livingston, R.A. 1998. Relationship Between Differences in Silica Fume Additives and Fine-Scale Microstructural Evolution in Cement-Based Materials. Adv. Cem. Based Mater., 8; 118-131.
- Asakura, E., Yoshida, H. and Nakae, H. 1992. Influence of Superplasticizer on Fluidity of Fresh Cement Paste with Different Clinker Phase Composition. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, Vol. IV; 570-576.
- Atzeni, C., Massida, L. and Sanna, U. 1983. New Rheological Model for Portland Cement Pastes. II Cemento, 80.
- Atzeni, C., Massida, L. and Sanna, U. 1985. Comparison Between Rheological Models for Portland Cement Pastes. Cement and Concrete Research, 15; 511-519.
- Banfill, P.F.G. and Saunders, D.C. 1981. On the Viscometric Examination of Cement Pastes. Cement and Concrete Research, 11; 363-370.
- Banfill, P.F.G. 2003. The Rheology of Fresh Cement and Concrete. A Review, in: G. Grieve, G. Owens (Eds.), Proc. of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement: Cement's Contribution to the Development in the 21st Century, Durban.
- Barnes, P., Ghose, A. and Mackay, A.L. 1980. Cement Tubules-Another Look. Cem. Conc. Res., 10; 639-646.
- Barnes, H.A., Hutton, J.F. and Walters, K. 1989. An Introduction to Rheology. Elsevier Science, Amsterdam.

- Bartos, P. 1978. Workability of Flowing Concrete. Assessment by a Free Orifice Rheometer. *Concrete* 12, 10; 28-30.
- Bartos, P. 1992. *Fresh Concrete: Properties and Tests*. Elsevier.
- Beaucage, G. 1996. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. *J. Apply. Cryst.*, 29; 134-146.
- Beaudoin, J.J. and Ramachandran, V.S. 1992. A New Perspective on the Hydration Characteristics of Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.*, 22; 689-694.
- Beaudoin, J.J. 2002. A Discussion on "The Use of Nitrogen Adsorption to Access the Microstructure of Cement Paste". in: M.C.G. Juenger, H.M. Jennings (Eds.), *Cem. Concr. Res.*, 32; 831-832.
- Beaupré, D. 1994. *Rheology of High Performance Shotcrete*. Ph.D. Thesis. Univ. Of British Columbia, Canada.
- Blinic, R., Lahajnar, G. and Zumer, S. 1988. NMR Study of the Time Evolution of the Fractal Geometry of Cement Gels. *Physical Review B*, 38 (4); 2873-2875.
- Bogue, R.H. and Lerch, W. 1934. Hydration of Portland Cement Compounds. *Ind. Eng. Chem.*, 26; 837-847.
- Chiaia, B., van Mier, J.G. and Vervuit, A. 1998. Crack Growth Mechanism in Four Different Concretes: Microscopic Observation and Fractal Analysis. *Cem. Concr. Res.*, 28; 103-114.
- Collepardi, M. 2005. *Admixtures-Enhancing Concrete Performance*. 6th Int. Congress on Global Construction and Ultimate Concrete Opportunities, Dundee.
- Cordon, W.A. 1955. Entrained Air- A Factor in the Design of Concrete Mixes. *Journal of ACI, Proceedings* 51, 881, May.
- Daimon, M. and Roy, D.M. 1987. *Cem. Concr. Res.*, 8; 753.
- Dalgleish, B.J., Ghose, A., Jennings, H. and Pratt, P.L. The Correlation of Microstructure with Setting and Hardening in Cement Paste. *ibid*, 137-143.
- Degovics, G., Laggner, P. and Tritthart, J. 1992. Fractal Dimensions and BET-Surfaces in Wet and Dry Portland Cement Paste. *Progress in Colloid & Polymer Science*, 89; 335.

- Diamond, S. 1972. Identification of Hydrated Cement Constituents Using a Scanning Electron Microscope- Energy- Dispersive X-Ray Spectrometer Combination. *Cement and Concrete Research*, 2, No. 5; 617-632.
- Diamond, S. 1986. The Microstructure of Cement Pastes in Concrete. *Proc. 8th. Intern. Congr. Chem. Cem.*, 1; 122-147.
- Eden, M. 1961. A Two-Dimensional Growth Process. In *Proceedings of Fourth Berkeley Symposium on Mathematics, Statistics, and Probability*, 4; 223-239, University of California Press, Berkeley.
- Fernandez-Altable, V. and Casanova, I. 2006. Influence of Mixing Sequence and Superplasticiser Dosage on The Rheological Response of Cement Pastes at Different Temperatures. *Cement and Concrete Research*, 36; 1222-1230.
- Ferraris, C.F. 1999. Measurement of the Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the Art Report. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 104 (5); 461-478.
- Ferraris, C.F., de Larrard, F. and Martys, N. 2001. Fresh Concrete Rheology: Recent Developments. *Materials Science of Concrete VI*, Sidney Mindess and Jan Skalny eds., The American Ceramic Society, 215-241, Westerville.
- FitzGerald, S.A., Neumann, D.A., Rush, J.J., Bentz, D.P. and Livingston, R.A. 1998. In Situ Quasi-Elastic Neutron Scattering Study of the Hydration of Tricalcium Silicate. *Chem. Mater.*, 10 (1); 397-402.
- Flatt, R.J. and Houst, Y.F. 2001. A Simplified View on Chemical Effects Perturbing the Action of Superplasticisers. *Cement and Concrete Research*, 31; 1169-1176.
- Fujii, K. and Kondo, W. 1974. *Journal of American Ceramic Society*, 57; 492.
- Garboczi, E.J. and Bentz, D.P. 1998. The Microstructure of Portland Cement Based Materials: Computer Simulation and Percolation Theory. *Computational and Mathematical Models of Microstructural Evolution*, Materials Research Society Symposium Proceedings, 529; 89-100, San Francisco, California.
- Gartner, E.M. and Gaidis, W.R. 1989. Hydration Mechanisms in *Materials Science of Concrete I*. J.Skalny ed., American Ceramic Society, 95-125.
- Geankoplis, C.J. 1993. *Transport Processes and Unit Operations*. Prentice-Hall International, Inc. 3rd. Ed. New Jersey.

- Golaszewski, J. and Szwabowski, J. 2004. Influence of Superplasticizers on Rheological Behaviour of Fresh Cement Mortars. *Cement and Concrete Research*, 34; 235-248.
- Gündüz, G. 2006. Ancient and Current Chaos Theories. *Interdisciplinary Description of Complex Systems*, 4 (1); 1-18.
- Gündüz, G. 2007. Dynamics of the World Terror and the War in Iraq. *Physica A*, 376; 579-595.
- Hadley, D.N. 1972. The Nature of the Paste-Aggregate Interface. Ph.D.Thesis, Purdue University.
- Hanehara, S. and Yamada, K. 1999. Interaction Between Cement and Chemical Admixture From the Point of Cement Hydration, Absorption Behaviour of Admixture, and Paste Rheology. *Cement and Concrete Research*, 29; 1159-1165.
- Hattori, K. and Izumi, K. 1982. A Rheological Expression of Coagulation Rate Theory, Parts 1-3. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 3 (2); 129-193.
- Hattori, K. and Izumi, K. 1991. Rheology of Fresh Cement and Concrete. *Proc. of the International Conference Organized by The British Society of Rheology, University of Liverpool*, E & FN Spon, 83-92, London.
- Hunter, R.J. 2001. *Foundations of Colloid Science*. 2nd Edition, Oxford University Press, New York.
- Issa, M.A. and Hammad, A.M. 1994. Assessment and Evaluation of Fractal Dimension of Concrete Fracture Surface Digitized Images. *Cem. Conc. Res.*, 24; 325.
- Korpa, A. and Trettin, R. 2006. The Influence of Different Drying Methods on Cement Paste Microstructures As Reflected By Gas Adsorption: Comparison Between Freeze-Drying (F-Drying), D-Drying, P-Drying and Oven-Drying Methods. *Cem. Conc. Res.*, 36; 634-649.
- Kriechbaum, M., Degovics, G., Laggner, P. and Tritthart, J. 1994. Investigations on Cement Pastes by Small-Angle X-Ray Scattering and BET: The Relevance of Fractal Geometry. *Adv. Cem. Res.*, 6 (23); 93-101.
- Lam, C.H. 2010. Diffusion Limited Aggregation. <http://apricot.polyu.edu.hk/dla/dla.html>.
- Lange, D. 1991. Relationship Between Microstructure, Fracture Surfaces and Material Properties of Portland Cement. Ph.D.Thesis, Northwestern University.

- Lasic, D.D. 1989. NMR Studies of Cement Hydration. Bulletin of Magnetic Resonance, 11 (1/2); 11-18.
- Lewis, J.A., Matsuyama, H., Kirby, G., Morissette, S. and Young, J.F. 2000. Polyelectrolyte Effects on the Rheological Properties of Concentrated Cement Suspensions. Journal of American Ceramic Society, 83; 1905-1913.
- Livingston, R.A. 2000. Fractal Nucleation and Growth Model for the Hydration of Tricalcium Silicate. Cement and Concrete Research, 30; 1853-1860.
- Malek, R.I.A. and Roy, D.M. 1992. Effects of Superplasticizer on the Workability of Concrete as Evident From Apparent Viscosity, Yield Stress and Zeta-Potential. Materials Research Society Symposium, Proceeding on Flow and Microstructure of Dense Suspension, Materials Research Society, Pittsburgh, PA.
- Mandelbrot, B.B. 1983. The Fractal Geometry of Nature. W.H. Freeman and Company.
- Mandelbrot, B.B. 1984. Les Objects Fractal. Flammarion, Paris.
- Marusin, S. 1985. Microstructure and Pore Characteristics of Conventional Portland Cement Concrete Vs. Concrete Containing HRWR. Proc. 7th.Conf. Cement Microscopy, Ft. Worth, 419-425.
- Mehta, P.K. 1986. Structure Properties and Materials. Concrete Manual, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Mehta, P.K. and Monteiro, P.J.M. 1997. Concrete Microstructure, Properties and Materials. Indian Edition, India.
- Mindess, S. and Young, J. 1981. Concrete. Prentice-Hall, p. 86.
- Mindess, S., Young, J.F. and Darwin, D. 2003. Concrete. Prentice-Hall, Pearson Education Inc., Second Edition, p. 644.
- Nawa, T., Eguchi, H. and Fukaya, Y. 1989. Effect of Alkali Sulfate on the Rheological Behavior of Cement Paste Containing a Superplasticizer. Proceedings of the 3rd CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ottawa, Canada, V.M. Malhotra, Editor, ACI SP-119; 405-424.
- Orr, D.W.F. 1982. The Nature of the Paste-Aggregate Interface. Proc. RILEM Conf. Concrete at Early Ages, Paris, V.I., 57-61.

- Paiva, H., Esteves, L.P., Cachim, P.B. and Ferraira, V.M. 2009. Rheology and Hardened Properties of Single-Coat Render Mortars with Different Types of Water Retaining Agents. *Construction and Building Materials*, 23 (2); 1141-1146.
- Pratt, P.L. and Jennings, H.M. 1981. The Microchemistry and Microstructure of Portland Cement. *Ann. Rev. Mat. Sci.*, 11; 123-149.
- Peitgen, H.O., Jürgens, H. and Saupe, D. 1992. *Chaos and Fractals*. Springer-Verlag.
- Powers, T.C. 1968. *The Properties of Fresh Concrete*. Wiley, New York.
- Ramachandran, V.S. and Beaudoin, J.J. 1980. Hydration of C_4AF + Gypsum: Study of Various Factors. *Proc. VII Intern. Cong. Cements*, 25-30, Paris.
- Ramachandran, V.S. 1995. *Concrete Admixtures Handbook*. Noyes Publications, 2nd. ed.
- Ramachandran, V.S. and Beaudoin, J.J. 2001. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*. William Andrew Publishing, New York, USA.
- Ramyar, K. 2007. Portland Çimentosu – Süperakışkanlaştırıcı Katkı Uyumunu Etkileyen Faktörler. 2. Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu, 197-211, Ankara.
- Ridi, F., Dei, L., Fratini, E., Chen, S. and Baglioni, P. 2003. Hydration Kinetics of Tri-Calcium Silicate in the Presence of Superplasticizers. *J. Phys. Chem. B*, 107 (4); 1056-1061.
- Rixom, M.R. 1974. Development of an Admixture to Produce Flowing or Self-Compacting Concrete. *Precast Concrete*, 5, No. 11, 633-637.
- Rixom, M.R. and Mailvaganam, N.P. 1986. *Chemical Admixtures for Concrete*. The University Press, Cambridge, England.
- Rixom, M.R. and Mailvaganam, N.P. 1999. *Chemical Admixtures for Concrete*. 3rd Edition, E & FN Spon, London.
- Roncero, J., Valls, S. and Gettu, R. 2002. Study of the Influence of Superplasticizers on the Hydration of Cement Paste Using Nuclear Magnetic Resonance and X-Ray Diffraction Techniques. *Cement and Concrete Research*, 32; 103-108.
- Russ, J.C. 1990. *Computer-assisted Microscopy: The Measurement and Analysis of Images*. Plenum Press, New York.
- Russ, J.C. 1991. *Computer-Aided Quantitative Microscopy*. Elsevier Science Publishing Co., New York, 185-197.

- Safi, B., Benmounah, A., Saidi, M. and Aboutaleb, D. 2010. Effect of Calcined Silt on the Rheological Behavior of Cement Pastes of the Self Compacting Concrete SCC. *European Journal of Scientific Research*, 40; No.2, 287-296.
- Saouma, V.E. and Barton, C.C. 1994. Fractals, Fractures and Size Effects in Concrete. *J. Eng. Mech.*, 120; 835.
- Scanlon, J.M. 1994. Factors Influencing Concrete Workability. P. Klieger and J.F. Lamond ed., *Significance of Tests Properties of Concrete and Concrete-Making*. American Society for Testing and Materials, STP 169C, Philadelphia, PA.
- Shonaka, M., Kitagawa, K., Satoh, H., Izumi, T. and Mizunuma, T. 1997. Chemical Structures and Performance of New High Range Water Reducing and Air Entraining Agents. Fifth CANMET/ACI International Conference, 609, Rome-Italy.
- Simard, M.A., Nkinamubanzi, P.C., Jolicoeur, C., Perraton, D. and Aitcin, P.C. 1993. Calorimetry, Rheology and Compressive Strength of Superplasticized Cement Pastes. *Cement and Concrete Research*, 23, No. 4; 939-950.
- Spiratos, N., Page, M., Mailvaganam, N., Malhotra, V.M. and Jolicoeur, C. 2003. Superplasticizers for Concrete – Fundamentals, Technology, and Practice. *Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development Inc.*, 28-34, Ottawa, Canada.
- Subaşı, S. 2009. Priz Hızlandırıcı ve Geciktirici Kimyasal Katkıların Beton Sertleşme Süresine Etkisi. *Karabük Üniversitesi Teknoloji Dergisi*, 12 (1); 1-11.
- Tang, P., Chan, H.K. and Raper, J.A. Fractal Geometry in Pharmaceutical and Biological Applications. *Ency. of Pharm. Tech.*, 3; 1791-1806.
- Tattersall, G.H. 1955. The Rheology of Portland Cement Pastes. *Br. J. Appl. Phys.*, 6; 165-167.
- Tattersall, G.H. 1976. *The Workability of Concrete*. A Viewpoint Publication, PCA.
- Tattersall, G.H. and Banfill, P.F.G. 1983. *The Rheology of Fresh Concrete*. Pitman, Boston, MA.
- Taylor, H.F.W. 1966. *The Chemistry of Cements*. Royal Inst. Chem., Series 2, 27.
- Taylor, H.F.W. 1990. *Cement Chemistry*. Academic Press, 150-152.
- TS 3456. Şubat 1984. Betona Hava Sürükleyici Katkı Maddeleri. Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.

- TS EN 196-3. Mart 2002. Çimento - Deney Metotları – Bölüm 3: Priz Süresi ve Genleşme Tayini. Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 480-1. Şubat 2001. Kimyasal Katkılar – Beton, Harç ve Şerbet İçin – Deney Metotları – Bölüm 1: Deneyler İçin Şahit Beton ve Şahit Harç. Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 480-2. Şubat 2001. Kimyasal Katkılar – Beton, Harç ve Şerbet İçin – Deney Metotları – Bölüm 2 – Priz Süresinin Tayini. Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 934-2. Mart 2002. Kimyasal Katkılar – Beton, Harç ve Şerbet İçin – Bölüm 2: Beton Katkıları – Tarifler, Özellikler, Uygunluk, İşaretleme ve Etiketleme. Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 12390-3. Nisan 2003. Beton – Sertleşmiş Beton Deneyleri – Bölüm 3: Deney Numunelerinde Basınç Dayanımının Tayini. Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- von Berg, W. 1979. Influence of Specific Surface and Concentration of Solids Upon the Flow Behavior of Cement Pastes. *Mag. Concr. Res.*, 31; 211-216.
- Voss, R.F. 1984. Multiparticle Fractal Aggregation. *Journal of Statistical Physics*, 36, Num.5-6; 861-872.
- Wallevik, O.H. and Gjorv, O.E. 1988. Rheology of Fresh Concrete, *Advances in Cement Manufacture and Use. Eng. Found. Conf.*, 133, Potosi.
- Wallevik, O. 1996. The Use of BML Viscometer for Quality Control of Concrete. *Proceedings, Concrete Research, Nordic Concrete Research Meeting*, 235-236, Espoo, Finland.
- Wallevik, J.E. 2003. Rheology of Particle Suspensions — Fresh Concrete, Mortar and Cement Paste with Various Types of Lignosulfonates. Ph.D. Thesis, Department of Structural Engineering, The Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, www.diva-portal.org.
- Wallevik, J.E. 2005. Thixotropic Investigation on Cement Paste: Experimental and Numerical Approach. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 132; 86–99.
- Wallevik, J.E. 2009. Rheological Properties of Cement Paste: Thixotropic Behavior and Structural Breakdown. *Cement and Concrete Research*, 39; 14-29.
- Wang, Y. 1995. Microstructural Study of Hardened Cement Paste By Backscatter Scanning Electron Microscopy and Image Analysis. Ph.D. Thesis, Purdue University.

- Wang, Y. and Diamond, S. 2001. A Fractal Study of the Fracture Surfaces of Cement Pastes and Mortars Using A Stereoscopic SEM Method. *Cement and Concrete Research*, 31; 1385-1392.
- Winslow, D., Bukowski, J.M. and Young, J.F. 1995. The Fractal Arrangement of Hydrated Cement Paste. *Cement and Concrete Research*, 25 (1); 147-156.
- Witten, Jr.T.A. and Sander, L.M. 1981. *Phys. Rev. Lett.*, 47; 1400.
- Wong, G.S., Alexander, A.M., Haskins, R., Poole, T.S., Malone, P.G. and Wakeley, L. 2001. Portland Cement Concrete Rheology and Workability: Final Report. US Dept. Of Transportation, Federal Highway Administration.
- Yeğınobalı, A. 2004. Çimento “Yeni Bir Çağın Malzemesi”. Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, ss. 51, Ankara.
- Young, J.F. 1981. Hydration of Portland Cement. *J. Edn. Mod. Mat. Sci. Eng.*, 3; 404-428.

EKLER

- EK 1. Dönüşlü Viskozimetrede Kayma Hızı ve Kayma Geriliminin Hesaplanması**
- EK 2. Katkısız Çimento Hamurunun (ÇH0) Reolojik Terimleri**
- EK 3. Katkısız Çimento Hamurunun (ÇH0) Görünür Viskozite Değerleri**
- EK 4. PMS Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH1) Reolojik Terimleri**
- EK 5. PMS-MSLS Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH2) Reolojik Terimleri**
- EK 6. UF Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH3) Reolojik Terimleri**
- EK 7. SMUF Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH4) Reolojik Terimleri**
- EK 8. SN Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH5) Reolojik Terimleri**
- EK 9. KN Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH6) Reolojik Terimleri**
- EK 10. TEA Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH7) Reolojik Terimleri**
- EK 11. TEA Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH7) Görünür Viskozite Değerleri**
- EK 12. Siyah-Beyaz İkili Görüntü İçin C Kodu**
- EK 13. Sınırların Oluşturulması İçin C Kodu**
- EK 14. FRACLAC'te Kutu Sayma Metodu Sonuçları (PMS katkılı, t=320.dakika)**
- EK 15. FRACLAC'te Hull ve Daire Sonuçları (PMS katkılı, t=320.dakika)**
- EK 16. BEROLAN LP-HW 10 Hava Sürükleyici Katkıya Ait Teknik Bilgi**

EK 1. Dönüşlü Viskozimetrede Kayma Hızı ve Kayma Geriliminin Hesaplanması

Katkısız ve kimyasal katkılı çimento hamuru deneylerinin gerçekleştirildiğı MLW Rheotest 2 dönüşlü viskozimetrenin boyutları aşağıda belirtilmektedir :

$$r_1 = 0.016 \text{ m}$$

$$\Delta r = r_2 - r_1$$

$$r_2 = 0.020 \text{ m}$$

$$\Delta r = 0.004 \text{ m}$$

$$L = 0.07165 \text{ m}$$

Viskozimetrenin 1. açısal hız değeri ($\omega_1 = 2.9$ devir/dakika) için kayma hızı ($-dv/dr$) şöyle hesaplanmaktadır :

$$-dv/dr = v_i / \Delta r$$

$$-dv/dr = 2\pi r_1 \omega_1 / \Delta r = [2 * 3.14 * 0.016 \text{ m} * 2.9 \text{ dak.}^{-1} * (1 \text{ dak.} / 60 \text{ s})] / 0.004 \text{ m}$$

$$\mathbf{-dv/dr = 1.20 \text{ s}^{-1}}$$

Aynı işlemler viskozimetrenin 8 farklı açısal hızı için tekrar edilmiştir.

Katkısız çimento hamuru için, $-dv/dr = 1.20 \text{ s}^{-1}$ kayma hızı ve $t = 120$.dakikada kayma gerilimi (τ) şöyle hesaplanmaktadır :

$$\tau = \frac{F}{A} \quad [F = \Gamma / r_1 \quad \text{ve} \quad A = 2\pi r_1 L]$$

$$\tau = \frac{\Gamma}{2\pi r_1^2 L} \rightarrow \tau = \frac{5 * 10^{-3} \text{ Nm}}{2 * 3.14 * (0.016 \text{ m})^2 * 0.07165 \text{ m}} = \mathbf{43.406 \text{ Pa}}$$

EK 2. Katkısız Çimento Hamurunun (ÇH0) Reolojik Terimleri

zaman (dakika)	Akış Denklemi <i>Üs Yasası</i>	Görünür viskozite, μ_g (Pa.s)	A sabit (Pa.s ⁿ)	n
1	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$47.800\dot{\gamma}^{0.400-1}$	47.800	0.400
20	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$50.060\dot{\gamma}^{0.392-1}$	50.060	0.392
40	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$57.741\dot{\gamma}^{0.396-1}$	57.741	0.396
60	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$34.221\dot{\gamma}^{0.324-1}$	34.221	0.324
80	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$55.973\dot{\gamma}^{0.350-1}$	55.973	0.350
100	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$42.393\dot{\gamma}^{0.403-1}$	42.393	0.403
120	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$43.325\dot{\gamma}^{0.257-1}$	43.325	0.257
150	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$45.122\dot{\gamma}^{0.467-1}$	45.122	0.467
180	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$44.802\dot{\gamma}^{0.344-1}$	44.802	0.344
210	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$53.563\dot{\gamma}^{0.388-1}$	53.563	0.388
240	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$39.658\dot{\gamma}^{0.375-1}$	39.658	0.375
270	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$38.599\dot{\gamma}^{0.374-1}$	38.599	0.374
330	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$41.037\dot{\gamma}^{0.422-1}$	41.037	0.422

EK 3. Katkısız Çimento Hamurunun (ÇH0) Görünür Viskozite Değerleri

Görünür Viskozite, μ_g (Pa.s)									
zaman (dakika)	Kayma Hızı (1/s)								R ²
	1.20	2.15	3.59	6.46	11.00	19.62	32.54	57.42	
1	42.847	30.197	22.201	15.606	11.339	8.013	5.915	4.207	0.942
20	44.807	31.432	23.014	16.102	11.650	8.195	6.025	4.266	0.943
40	51.720	36.366	26.681	18.711	13.567	9.565	7.047	5.000	0.971
60	30.253	20.397	14.423	9.696	6.766	4.575	3.250	2.214	0.930
80	49.718	34.032	24.387	16.647	11.778	8.086	5.820	4.023	0.951
100	38.021	26.843	19.765	13.918	10.129	7.171	5.301	3.777	0.958
120	37.836	24.532	16.761	10.833	7.294	4.745	3.258	2.137	0.976
150	40.943	30.005	22.831	16.693	12.570	9.234	7.051	5.210	0.962
180	39.752	27.116	19.371	13.176	9.293	6.358	4.562	3.143	0.949
210	47.908	33.528	24.499	17.100	12.346	8.664	6.357	4.491	0.923
240	35.387	24.579	17.840	12.358	8.860	6.171	4.499	3.154	0.964
270	34.436	23.904	17.342	12.005	8.603	5.989	4.363	3.058	0.965
330	36.933	26.365	19.603	13.959	10.262	7.345	5.483	3.949	0.956

EK 4. PMS Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH1) Reolojik Terimleri

zaman (dakika)	Akış Denklemi <i>Bingham Plastiği</i>	R ²	Eşik Kayma Gerilimi, τ_0 (Pa)	Plastik Viskozite, μ (Pa s)
1	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.985	11.552	0.639
20	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.896	14.396	0.469
40	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.917	17.283	0.394
60	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.923	20.549	0.425
80	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.981	20.721	0.674
100	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.984	24.953	0.810
120	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.980	32.098	0.805
150	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.950	33.088	0.551
180	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.972	35.541	0.502
210	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.8945	44.547	0.7095
240	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.8784	67.555	1.1499
275	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.8664	72.002	1.2732
305	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.7881	91.696	2.1706
335	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.7930	101.91	2.5653
365	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.7924	123.84	4.1393
395	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.7838	140.66	5.597
425	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.7780	88.515	2.9438
455	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.8087	222.16	14.208
485	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.7247	389.09	10.979

EK 5. PMS-MSLS Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH2) Reolojik Terimleri

zaman (dakika)	Akış Denklemi <i>Bingham Plastiği</i>	R ²	Eşik Kayma Gerilimi, τ_0 (Pa)	Plastik Viskozite, μ (Pa s)
1	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.963	11.221	0.432
20	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.993	11.177	0.564
40	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.919	15.805	0.385
60	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.988	21.128	0.456
80	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.964	20.005	0.587
100	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.988	25.468	0.456
130	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.880	31.814	0.206
150	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.418	29.340	0.127
180	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.948	39.557	0.748
210	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.975	39.641	0.516
240	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.967	55.175	0.755
275	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.920	60.275	0.710
305	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.8267	81.672	1.7973
335	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.8503	64.989	0.9467
365	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.7463	97.563	1.8527
395	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.7583	141.42	4.1583
425	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.7272	176.22	5.0286
455	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.7165	177.52	6.2472
485	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.851	244.73	12.860

EK 6. UF Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH3) Reolojik Terimleri

zaman (dakika)	Akış Denklemi <i>Bingham Plastiği</i>	R ²	Eşik Kayma Gerilimi, τ_0 (Pa)	Plastik Viskozite, μ (Pa s)
1	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.682	114.01	0.810
30	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.869	100.28	1.691
60	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.925	136.42	1.671
90	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.929	130.51	1.505
120	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.677	122.35	1.021
150	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.873	121.08	1.615
180	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.894	122.32	1.735
210	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.952	125.11	1.828
240	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.968	127.62	2.002
270	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.967	131.86	2.073
300	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.968	130.96	1.900
330	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.962	129.98	1.926
360	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.992	132.22	4.610
390	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.999	133.47	7.193
420	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.896	269.74	12.274

EK 7. SMUF Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH4) Reolojik Terimleri

zaman (dakika)	Akış Denklemi <i>Bingham Plastiği</i>	R ²	Eşik Kayma Gerilimi, τ_0 (Pa)	Plastik Viskozite, μ (Pa s)
1	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.827	90.88	1.215
30	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.763	133.46	0.876
60	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.896	116.32	0.798
90	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.919	115.64	1.065
120	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.816	120.94	1.267
150	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.910	119.44	1.356
180	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.937	121.74	1.478
210	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.911	129.29	1.384
240	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.909	136.03	1.338
270	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.955	121.59	2.491
300	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.879	103.56	3.957
330	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.910	106.67	4.063
360	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.954	109.26	4.459
390	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.987	150.38	7.025
420	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.933	242.71	12.398

EK 8. SN Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH5) Reolojik Terimleri

zaman (dakika)	Akış Denklemi <i>Bingham Plastiği</i>	R ²	Eşik Kayma Gerilimi, τ_0 (Pa)	Plastik Viskozite, μ (Pa s)
1	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.881	119.11	1.020
30	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.962	109.06	1.037
60	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.955	116.84	1.253
90	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.919	121.34	1.372
120	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.916	122.29	1.510
150	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.939	123.01	1.630
180	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.968	116.45	1.600
210	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.974	112.80	1.429
240	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.994	114.10	2.712
270	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.997	124.24	2.949
300	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.999	117.32	3.330
330	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.999	117.88	3.588
360	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.927	236.00	10.692
390	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.748	431.14	9.732

EK 9. KN Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH6) Reolojik Terimleri

zaman (dakika)	Akış Denklemi <i>Bingham Plastiği</i>	R ²	Eşik Kayma Gerilimi, τ_0 (Pa)	Plastik Viskozite, μ (Pa s)
1	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.907	111.45	0.797
30	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.958	111.42	1.025
60	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.962	111.78	1.457
90	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.950	117.85	1.548
120	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.969	118.08	1.470
150	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.984	118.50	1.542
180	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.970	122.26	1.771
210	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.987	120.07	2.291
240	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.991	119.97	2.848
270	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.999	117.73	3.564
300	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.944	122.04	4.279
330	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.922	119.40	5.538
360	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.846	291.66	12.164
390	$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$	0.608	490.68	8.963

EK 10. TEA Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH7) Reolojik Terimleri

zaman (dakika)	Akış Denklemi <i>Üs Yasası</i>	Görünür viskozite, μ_g (Pa.s)	A sabiti (Pa.s ⁿ)	n
1	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$57.478\dot{\gamma}^{0.221-1}$	57.478	0.221
5	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$153.020\dot{\gamma}^{0.156-1}$	153.020	0.156
10	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$320.760\dot{\gamma}^{0.073-1}$	320.760	0.073
15	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$355.420\dot{\gamma}^{0.056-1}$	355.420	0.056
20	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$371.910\dot{\gamma}^{0.043-1}$	371.910	0.043
25	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$392.030\dot{\gamma}^{0.052-1}$	392.030	0.052
30	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$405.230\dot{\gamma}^{0.057-1}$	405.230	0.057
35	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$420.810\dot{\gamma}^{0.050-1}$	420.810	0.050
40	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$442.370\dot{\gamma}^{0.046-1}$	442.370	0.046
45	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$447.460\dot{\gamma}^{0.052-1}$	447.460	0.052
50	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$464.120\dot{\gamma}^{0.059-1}$	464.120	0.059
55	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$495.000\dot{\gamma}^{0.041-1}$	495.000	0.041
60	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$552.330\dot{\gamma}^{0.036-1}$	552.330	0.036
65	$\tau = A\dot{\gamma}^n$	$650.300\dot{\gamma}^{0.031-1}$	650.300	0.031

EK 11. TEA Katkılı Çimento Hamurunun (ÇH7) Görünür Viskozite Değerleri

Görünür Viskozite, μ_g (Pa.s)									
zaman (dakika)	Kayma Hızı (1/s)								R ²
	1.20	2.15	3.59	6.46	11.00	19.62	32.54	57.42	
1	49.868	31.662	21.237	13.438	8.877	5.656	3.814	2.450	0.925
5	131.196	80.199	52.029	31.689	20.221	12.408	8.096	5.013	0.979
10	270.881	157.765	98.086	56.898	34.738	20.316	12.711	7.508	0.970
15	299.223	172.552	106.349	61.078	36.954	21.401	13.275	7.766	0.867
20	312.364	178.770	109.449	62.380	37.482	21.544	13.276	7.709	0.847
25	329.804	189.744	116.705	66.868	40.372	23.326	14.439	8.428	0.958
30	341.219	196.885	121.408	69.767	42.235	24.473	15.188	8.890	0.966
35	353.886	203.362	124.953	71.510	43.128	24.890	15.392	8.974	0.874
40	371.746	213.127	130.685	74.615	44.905	25.855	15.957	9.282	0.969
45	376.435	216.572	133.206	76.323	46.080	26.624	16.481	9.620	0.930
50	390.950	225.843	139.408	80.205	48.605	28.197	17.516	10.265	0.973
55	415.595	237.573	145.301	82.717	49.649	28.504	17.547	10.178	0.975
60	463.306	264.075	161.097	91.440	54.739	31.336	19.241	11.129	0.878
65	544.988	309.728	188.463	106.659	63.680	36.349	22.263	12.840	0.958

EK 12. Siyah-Beyaz İkili Görüntü İçin C Kodu

```
// dosyayı 90 (veya başka) bir sayıya göre binarize (2 değere düşüren 0 ve 1) eden dosya)
//eden kod
```

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <sys/stat.h>
#include <string.h>
```

```
long FileSize(char *filename)
{
    struct stat st;
    stat(filename, &st);
    return st.st_size;
}
```

```
int modifyfile(char *filename)
{
    FILE * filepointer=fopen(filename,"r");
    unsigned int i,j, tempint, filesize = FileSize(filename);
    unsigned char *ch, *filechar, *fileoutput;
    printf("%ddosya boyutu!\n", filesize);
    if((filechar= (char *) malloc(filesize))==NULL)
    {
        printf("\nYeterli hafıza yok!\n");
        return 0;
    }
    fread(filechar,1,filesize,filepointer);
    fclose(filepointer);
```

```
/*    for(i = 0; i< filesize;i++)
        printf("%02x ",filechar[i]);
    printf("\n"); */
```

```
for(i = 1078; i< filesize;i++)
    if(filechar[i] < 90)
        filechar[i]=0xff;
```

EK 12 (devam)

```
else
    filechar[i]=0x00;

/*  for(i = 0; i< 10;i++)
    printf("\n"); */

/*  for(i = 0; i< filesize;i++)
    printf("%02x ",filechar[i]);
    printf("\n");*/

    fileoutput=malloc(strlen(filename)+7);
    sprintf(fileoutput,"changed%s",filename);
    filepointer=fopen(fileoutput,"w");
    fwrite(filechar,1,filesize,filepointer);
    fclose(filepointer);

    free(filechar);
    return 1;
}

int main(int argc, char *argv[])
{
    FILE * filepointer;

    if((filepointer = fopen(argv[1],"r"))== NULL)
    {
        printf("%s dosyada sorun var!\n",argv[1]);
    }
    else
    {
        fclose(filepointer);
        if(modifyfile(argv[1]))
            printf("%s tamam!\n",argv[1]);
        else
            printf("%s dosyada sorun var!\n",argv[1]);
    }
    return 0;
}
```

EK 13. Sınırların Oluşturulması İçin C Kodu

```
// fraclac girmek üzere sınırları belirlemek üzere iki dosya arasında fark alan kod
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <sys/stat.h>
#include <string.h>

long FileSize(char *filename )
{
    struct stat st;
    stat(filename, &st);
    return st.st_size;
}

int modifyfile(char *filename1,char *filename2 )
{
    FILE * filepointer1=fopen(filename1,"r"), * filepointer2=fopen(filename2,"r");
    unsigned int i,j, filesize1 = FileSize(filename1),filesize2 = FileSize(filename2) ;
    int tempint;
    unsigned char *ch, *filechar1, *filechar2, *filechar3, *fileoutput;
    printf("%d %d dosya boyutu!\n", filesize1, filesize2);

    if(filesize1 != filesize2)
        return 0;

    if(((filechar1=(char *) malloc(filesize1))==NULL ) || ((filechar2=(char *)
malloc(filesize2))==NULL ) || ((filechar3=(char *) malloc(filesize1))==NULL ) )
    {
        printf("\nYeterli hafıza yok!\n");
        return 0;
    }

    fread(filechar1,1,filesize1,filepointer1);
    fread(filechar2,1,filesize2,filepointer2);
    fclose(filepointer1);
    fclose(filepointer2);

    for(i = 0; i< 1078;i++)
        filechar3[i] = filechar1[i];
}
```

EK 13 (devam)

```
for(i = 1078; i < filesize1; i++)
{
    if((filechar1[i] - filechar2[i]) < 0 )
        filechar3[i] = 0 ;
    else
        filechar3[i] = filechar1[i] - filechar2[i];
}

fileoutput = malloc(strlen(filename1) + 11);
sprintf(fileoutput, "difference-%s", filename1);
filepointer1 = fopen(fileoutput, "w");
fwrite(filechar3, 1, filesize1, filepointer1);
fclose(filepointer1);

free(filechar1);
free(filechar2);
free(filechar3);
return 1;
}

int main(int argc, char *argv[])
{
    FILE * filepointer1, * filepointer2;

    if(((filepointer1 = fopen(argv[1], "r")) == NULL) || ((filepointer2 = fopen(argv[2], "r")) ==
    NULL))
    {
        printf("%s %s dosyada sorun var!\n", argv[1], argv[2] );
    }
    else
    {
        fclose(filepointer1);
        fclose(filepointer2);
        if(modifyfile(argv[1], argv[2] ))
            printf("%s %s tamam!\n", argv[1], argv[2] );
        else
            printf("%s dosyada sorun var!\n", argv[1]);
    }
    return 0;
}
```

EK 14. FRACLAC'te Kutu Sayma Metodu Sonuçları (PMS katkılı, t=320.dakika)

FracLac 2.5 Release 1d: file/slice/roi	fractalPMS320-4.bmpS1 (0
Foreground pixels	260237
Total pixels	1224643
Mean D =?(D)/GRIDS (D=slope [ln(Boxes with Foreground Pixels)/ln(?)]	1.7989
Mean ?D	1.8663
r ²	0.9982
Standard Error (SE)	0.0729
CV =standard deviation/mean(??) for D	0.0202
Mean Smoothed (Biggest) D	1.8082
Mean Smoothed (Smallest) D	1.8563
Mean Y-intercept for D	0.4253
?Mean Y-intercept Prefactor for D (Count vs Mass)	0.0248/0.0184
(?/?) for Y-Intercepts for D	0.3452
Lacunarity =L(F (foreground mass))=(?[F?])/GRIDS	0.268
(?/?) for L(F)	0.0409
Lacunarity =L(E (foreground and empty space))=(?[E?])/GRIDS	0.4141
(?/?) for L(E)	0.1077
Variation in Count=?(Count(??))/GRIDS	46.8194
?(Foreground Count CV/Image Count CV)/GRIDS	0.558
Box Sizes for D	430
GRIDS = Number of origins	4
Mean Max box size for D	431
Mean Min box size for D	2

EK 15. FRACLAC'te Hull ve Daire Sonuçları (PMS katkılı, t=320.dakika)

FL2.5d:File/Slice/Roi	fractalPMS320-4.bmpS1 (
Total Foreground Pixels	260237
Total Pixels	1224643
Density=Foreground Pixels/Hull Area	0.2129
Span Ratio (major/minor axis)	1.3319
Hull's Centre of Mass	633.5096,481.8666
Maximum Span Across Hull	1589.2098
Area	1222122
Perimeter	4450.4736
Circularity	0.7754
Width of Bounding Rectangle	1276
Height of Bounding Rectangle	960
Maximum Radius from Hull's Centre of Mass	796.7267
Max/Min Radii	1.0358
CV for all Radii	0.0119
Mean Radius	787.5276
Circle's Centre	636.0001,481.6472
Diameter of Bounding Circle	1589.2236
Maximum Radius from Circle's Centre	794.6119
Max/Min Radii from Circle's Centre	1.0307
CV for all Radii from Circle's Centre	0.0116
Mean Radius from Circle's Centre	786.9754
Method Used to Calculate Circle	triangle

EK 16. BEROLAN LP-HW 10 Hava Sürükleyici Katkıya Ait Teknik Bilgi

Technical Information

Berolan® LP-HW 10 Air-entraining Agent

Application

Berolan® LP-HW 10 is a strongly surface-active air-entraining admixture and it acts as a plasticizer. It has been developed especially for use in mortars based on gypsum, lime, or cement. It leads to a better plaster yield, to improved workability, and improves the mixing of the dry mortar with water by decreasing the surface tension of water and therefore improving wetting of the mortar. It decreases the wear of mixing units, the tendency to lumping and the shrinkage.

Specification

Appearance:	white powder
Basis:	sodium lauryl sulfate
Bulk density:	400 – 500 g/l
Humidity:	max. 0.6%
Compatibility:	with most nonionic and anionic colloids (alginates, starch derivatives, cellulose ethers, etc.)
Dosage:	0.01 – 0.05% on the dry mix

Storage

Berolan® LP-HW 10 may be stored for at least 12 months in original packing. The product may not be stacked one above the other and must be stored dry. Attention is to be paid to sufficient distance from heat sources.

Packaging

in bags of 15 kg	on pallet = 450 kg. (30 bags)
in big-bags	on pallet = 500 kg

Revision: May 20, 2005

The data and the information specified above correspond to the today's conditions of our knowledge and were provided after best knowledge and conscience. However, an adhesion for this is not taken over. Data concerning our products are technical descriptions of quality and no assured characteristics in the sense of right. Existing patent rights are to be considered.

Berolan® Vertriebs-Ges.m.b.H Technologiepark 17 A-4320 Perg www.berolan.at
Tel. +43 (0) 7262-54650 Fax: +43 (0) 7262-54656

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : S.Gamze (YALÇIN) ERZENGİN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 16.05.1977

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Mehmet Emin Resulzade Anadolu Lisesi (Ankara) – 1995

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü – 2000

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği
Bölümü – 2002

Çalıştığı Kurum / Kurumlar

2000-2003 : Araştırma Görevlisi – Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği

2003-2005 : Karayolları Genel Müdürlüğü Teknik Araştırma Daire Başkanlığı

2005- : Karayolları 1. Bölge Müdürlüğü Araştırma Başmühendisliği

Yayınları

1) Elmas, B., Tuncel, M., **Yalçın, G.**, Şenel, S. ve Tuncel, A. 2005. Synthesis of Uniform, Fluorescent Poly(Glycidyl Methacrylate) Based Particles and Their Characterization by Confocal Laser Scanning Microscopy. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 269 (1-3); 125-134.

2) **Yalçın, G.**, Elmas, B., Tuncel, M. ve Tuncel, A. 2006. A Low Particle Sized, Non-Porous Support For Enzyme Immobilization: Uniform Poly(Glycidyl Methacrylate) Latex Particles. Journal of Applied Polymer Science, 101 (2); 818-824.

3) Orhan, F. ve **Yalçın, G.** 2004. Agregat ve Bitüm Cinsi Değişiminin Bitümlü Sıcak Karışımların Performansına Etkisi. Asfalt 2004 4. Ulusal Asfalt Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 167-180, Ankara.

4) **Erzengin, G.**, Arca, E., Arca, M. ve Güvenç, A. 2007. Sülfone Poliamin Bileşiklerinin Beton Performansına Etkilerinin İncelenmesi. 2. Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyum ve Sergisi Bildiriler Kitabı, 73-82, Ankara.