

“8. CANMET/ACI SUPERPLASTICIZERS AND OTHER CHEMICAL ADMIXTURES IN CONCRETE” KONFERANSI

M. Sübeyl Akman
Prof. Dr. Müh.

ÖZET

Ekim 2006’da Sorrento’da CANMET/ACI tarafından düzenlenen ve ACI SP239 kitabında yayınlanan 8. uluslararası “Süperakışkanlaştırıcılar ve diğer kimyasal beton katkıları” konferansı bildirileri incelenerek ve konularına göre sıralanarak özetlendi. Konuları ilginç bulunan korozyon inhibitörleri, asit sıvı nükleer atıkların sabitlenmesi, yüksek fırın çürüflerinin alkalın aktivasyonu, asit kökenli şotkret hızlandırıcıları ve otojen rötreyi azaltan melez süperakışkanlaştırıcılar bildirileri daha detaylı olarak açıklandı.

1. GİRİŞ

CANMET/ACI tarafından 2006 yılı Ekim ayında düzenlenen 8. uluslararası “Süperakışkanlaştırıcılar ve diğer kimyasal beton katkıları” konferansında edite edilen 36 bildiri ACI SP 239 kitabında basılmıştır. Bunlar dışında 26 bildiri ek bildiriler (supplementary papers) kitabında toplanmıştır. Yazımızda ACI tarafından kabul edilen 36 bildiri incelendi.

Her iki kitapta da ülkemizden gönderilen bir bildiriye rastlanmadı.

Süperakışkanlaştırıcıların konferansta daha ağırlıkla ele alındığı görülmektedir. Bunların sayısı 23’tür, diğer kimyasal madde bildirileri 12 adettir, mineral katkılarına ait bir bildiri de mevcuttur. Bu sonuncusu özetlenmemiş ve yazımızda sunulmamıştır.

Konferansın İngilizcesinde superplasticizer deyimini kullanılmaktadır. Ülkemizde ise bunlara süperakışkanlaştırıcı denildiği için bu yazıda da Türkçe’de kullanılan deyim tercih edildi, ancak kısaltma SP şeklinde

bırakıldı. Reolojik sabitler olan yield stress ve plastic viscosity büyüklükleri de tarafımızdan kayma eşiği ve plastik vizkozite olarak tercüme edildi. Kayma eşiği sözcüğü Fransız literatüründe kullanılan seuil de cisaillement'ın tercümesidir ve bu büyüklüğü daha anlamlı düzeyde açıklayabildiği varsayılmıştır.

2. SÜPERAKIŞKANLAŞTIRICILAR KONUSUNDAKİ BİLDİRİLER

2.1 Günümüzde Sürdürülen SP Çalışmaları – SP'lerin Güncel Sorunları

Bildiride son gelişmeler üç ana konuda toplanmıştır:

1. Prefabrikasyonun sorunu olan erken dayanım kazanılması için yapılan araştırmalar da polycarboxylate türü SP'lerin yan bağları olan polyether molekül zincirlerinin sayı ve uzunluklarının artırılmasına çalışılmaktadır. Ayrıca strek dağılımının güçlendirilmesi de bu çalışmaların ikinci amacıdır.
 2. Hazır beton teknolojisinde çökme kaybı önlenmesi hala kesin çözüme kavuşamamıştır. SP'lere eklenecek bazı moleküllerin kademeli olarak saliverilmesi ve çimento taneleri tarafından kademeli adsorplanması üzerinde araştırmalar sürmektedir.
 3. Polycarboxylic SP'lere (PC) yeni kimyasal grupların sentezlenerek eklenmesi çalışmaları var. Özellikle yüksek performanslı betonların önemli sorunu olan otojen rötreyi azaltmak için rötreyi azaltıcı katkı (SRA) moleküllerinin SP'lere sentezi ve hidrasyon sırasında pH değerini de yükselterek bunların kademeli şekilde saliverilmesi araştırılıyor.
- 239.16. Corradi, Khurana, Magarotto, Modern Betonlar İçin Ismarlama Süperakışkanlaştırıcı

Betonu ekonomik bir yapı malzemesi düzeyinde tutabilmek amacıyla beton ve çimento endüstrilerinde pek çok önlem alınıyor. Çimento üretiminde enerji kullanımını azaltmak amacıyla ikincil yakıtlar, örneğin taşıt lastikleri, plastik şişeler, yağ endüstri atıkları, yağlı paçavralar kullanılıyor. Ayrıca çimento klinkerine doğal puzolan, uçucu kül, cüruf gibi mineral ögeler ve kalker unları katılıyor. Bu girişimler çimentonun niteliğini değiştiriyor, çünkü bu maddeler atıl (inert) değildir. Öte yandan betonların agregaları dönüşümlü agregalar(recycled) olabiliyor. Bu değişiklikler çimento-SP uyumunda farklı sorunlar çıkarıyor; her duruma göre ısmarlama (tailor-made) SP üretimi gerekli oluyor. Bu isteği karşılamak için SP üretiminde yapılabilecekler günümüzde polimer zincirinin ve yan bağlantı moleküllerinin uzunluğunu düzenlemek, serbest fonksiyonel gruplar oluşturmak, yan moleküllerin yoğunluğunu ayarlamak, elektriksel yükleri geliştirmek gibi araştırma çalışmaları sürdürmektedir.

2.2. Yeni SP Türleri

239.3. Hamada ve Ark., Çok Yüksek İşlenebilirlik Sağlayan Yeni Bir SP Geliştirilmesi

Carboxylic ana zincirin yan grubu hidrofilik ve aniyonik yapıdadır, ana zincire her iki yönde aşılanmıştır. Böylece hiper-dallı bir moleküler yapı oluşmaktadır. Katkının çimento tanelerine adsorpsiyonu çok yüksektir. Plastik viskozitesi ve kayma eşiği değerleri klasik polycarboxylic SP'ye oranla düşüktür, ancak harç fazı daha sıkidır ve çimento değişikliği halinde de kararlı bir akışkanlık göstermiştir. Dayanım artışı, akışkanlık kararlılığı şantiyedeki deneylerle de kanıtlanmıştır.

239.21. Hsu ve Ark., Beton Katkısı Olarak Amfoter Bir Polimer

Araştırmacılar baryum titanat tozunda yüksek dispersiyon elde ettikleri amfoter bir kopolimeri çimentoda da uygulamışlar, olumlu sonuçlar almışlar. SP olarak polynaphthalene sulphonate aldehyde (PNS) ve polymelamine sulphonate aldehyde (PMS) ile ürettikleri kopolimeri dispersiyon, akışkanlık ve çökme sürekliliği açısından karşılaştırmışlar, eşit davranışlar elde etmişler. PDA adını verdikleri bu kopolimerin iki bileşenin de formüllerini de bildiriye sunmuşlardır. Kapalı formül olarak bunlar: DAE: α -N, N-dimethyl-N-(3-(β -carboxylate) acrylamino propylammonium ethanate), AAM: acrylamid.

Kopolimer DAE ve AAM'in bazik ortamda değişik molekül ağırlıklarla karıştırılması ile üretilmiştir.

239.5. Ferrari ve ark., Dekoratif Uygulamalarda Kullanılan Yapay Süperplastifiye Agregalar

Bu bildiriye kullanılan ve nanostrüktürel olarak nitelendirilen SP, polyoxyethylene yanal zincirli yüksek molekül ağırlıklı bir ticari SP'dir, toz halindedir ve referans olarak zikredilen yayında zemin yapılarında kullanıldığı belirtilmektedir. Hidratasyonda erken hidrate olan ögeleri etkileyerek prizi ve sertleşmeyi hızlandırmakta, küçük agrega tanelerinin birleşmesini ve deforme olmasını önlemektedir. Bu özelliği ile öğütülmüş kalsiyum karbonat (325 μ m inceliğinde), çimento ve pigmentler agrega taneleri haline getirilmekte ve dönen bir tabla üzerinde 4mm-12mm boyutunda pelletlenmektedir. Bu yapay agregalar terrazo zemin kaplamasında doğal agrega gibi kullanılmaktadır.

2.3. Rötire Azaltıcı Katkılarla (SRA) Birleşen SP'ler

Bu bölümde özetlenen iki bildiri çok yüksek dayanımlı beton üretiminde kullanılmak üzere üretilen rötresi kısıtlanmış SP'leri anlatmaktadır. Konu ilginçtir, zira çok düşük S/Ç oranıyla üretilen bu betonlar, kendiliğinden kurumaya (self-desiccation) maruz kaldıklarından otojen (kendiliğinden oluşan) rötire olayının sakıncalı etkisindedirler. Otojen rötreyi klasik kuruma rötresi önlemleri ile bertaraf etmek olanaksızdır, sertleşmenin başlamasından hemen sonra su içinde kür başlatılmazsa beton derhal çatlamaktadır. Otojen rötire konusunda İ.T.Ü. Yapı Malzemesi Ana Bilim dalında bu konuda başarılı iki doktora tezi 2006 yılı sonunda tamamlandı. Doktoraların birinde çözünen alkalilerin etkileri incelendi, diğerinde hidrasyon sırasında içerdikleri suyu sisteme aktaran suya doygun ince hafif agregaların yararı ele alındı [1,2].

Konferansta sunulan bildirilerin ilginç yönleri SRA'ların SP'ye sentezlenmesi ve otojen rötreyi büyük oranda azaltmalarındır.

239.4. Sugamata ve ark., Rötire Azaltıcı Katkı Süperakışkanlaştırıcı İle Üretilen Çok Yüksek Dayanımlı Betonun Nitelikleri

Çalışmada asıl amaç çok yüksek dayanımlı beton üretmektir. Carboxylate esaslı bir SP içine az hava sürükleyen glycol kökenli bir rötire azaltıcı katarak SPSR olarak adlandırdıkları bir süperakışkanlaştırıcı kullanıyorlar. SRA'nın katılım oranı belirtilmemiş. Portland çimentosu, yüksek fırın cürufu, silis dumanı oranları 7:2:1'dir. Çimento ağırlığına göre katılan SPSR oranları %1,4 ile %1,85 arasındadır. Bu oranlar su/bağlayıcı oranı azaldıkça artmaktadır. Su/bağlayıcı oranları 0.22, 0.18 ve 0.15'dir, bağlayıcı miktarları ise 682,833, 1000 kg/m³ olmaktadır. 28 günlük dayanımlar 131, 135, 152 mPa'dır. Priz süreleri uzundur. 5 saat başlangıç, 7 saat son. Otojen rötire miktarları salt SP ile yapılan betonlara göre % 15-%30 daha azdır.

239.31. Saito ve ark., Gelişmiş Bir Melez (Hybrid) Katkının Çok Yüksek Dayanımlı Betonlara Katkısı

Bu çalışmada da amaç 60 mPa ile 150 mPa arasında dayanım gösteren betonlar için SP üretmek. Bu betonun dürabilitesi yüksek, viskozitesi de düşük olmalıydı. Deneylerde üç tür çimento kullanılmış: normal Portland, düşük hidrasyon ısı ve silis dumanlı çimentolar. Geliştirilen melez (hybrid HSP) katkıının ana elemanı polycarboxylic türdedir, ayrıca viskoziteyi indirgeyen ve rötreyi azaltan kimyasal katkı da içermektedir. Bildiride bu katkıları yandaki tabloda özetlenmiştir.

Normal Süperakışkanlaştırıcı	SP	Methacrylic-polycarboxylic kopolimer
Geliştirilen yeni süperakışkanlaştırıcı	SSP	Maleic-polycarboxylic kopolimer
Rötre azaltıcı katkılar	SRA-1	Düşük alcohol'ler
	SRA-2	Polyethere'ler
	SRA-3 (*)	Polyether türevleri
	SRA-4	Düşük alcohol alkylene oxyd ilaveli
	SRA-5	Glycol ethere türevi
Melez katkı	HSP	SSP+SRA-3

Beton karışımlarında S/Ç oranları 0.35, 0.25, 0.20 ve 0.15 olarak seçilmiş; SSP/SRA-3 oranları ise 85/15 ile 50/50 arasında değiştirilmiştir. Çimento dozajları, S/Ç=0.35 iken 457 kg/m³, 0.15 iken 1067 kg/m³ olmuştur. S/Ç=0.35 iken basınç dayanımı 28. günde 82 mPa, 91. günde 93 mPa, S/Ç oranı 0.15 iken basınç dayanımı 28. günde 148 mPa, 91. günde 185 mPa değerlerine erişmiştir. Otojen rötrelerde salt SP'ye oranla HSP kullanımında sağlanan azalmalar ise S/Ç 0.35 iken % 23, S/Ç 0.15 iken % 43.6 olmuştur. Betonlar işlenebilme yönünden mükemmel, dona dayanıklı ve karbonatlaşmayan betonlardır.

239.35 Corinaldesi, Moriconi, Rötre Azaltıcı Katkı İçeren Süperakışkanlaştırıcıların Dönüşümlü Agregası (Recycled) İle Üretilen Betonlara Etkisi

Dönüşümlü ince ve iri agrega ile üretilen betonlarda rötreler yüksektir. SRA katkıları polycarboxylate türü SP'lere katılarak üretilen betonların kuruma rötreleri 70 gün süre ile izlenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiş. SRA, SP içine önceden katılmaktadır. İki tür ticari katkı üreticisi tarafından şöyle adlandırılmaktadır: Superplasticizer with PC type SRA ve superplasticizer with RM type SRA. PC tip SRA'lı SP, precast betonlar içindir, çabuk sertleşme sağlıyor, hızlandırıcı katkı da içeriyor. RM tipli SRA içeren SP ise hazır beton (ready mix concrete) için üretiliyor ve taşınma sırasında sertleşmemesi için bir geciktirici katkı da içeriyor. İtalya'da yürütülen bu çalışmada orada üretilen ticari malzemeler kullanılmıştır.

2.4. Viskozite Düzenleyen Katkılarla (VMA,VEA) Birlikte Kullanılan SP'ler

239.27. D'Aloia, Schwartzenruber, Cordin, Taze Çimento Hamurunun Reolojisi: Süperakışkanlaştırıcı İle Viskozite Artırıcı Katkı (VEA) Arasındaki Etkileşim

Kendiliğinden sıkışan betonlarda (SCC), SP ve VEA'nın birlikte kullanılması zorunludur. Bu iki katkının birlikteliğinin hangi reolojik faktörleri etkileyeceği araştırılıyor. SCC'ler bakımından olumlu varsayılan çimento hamur fazları üzerinde çökme yayılması, akma süresi gibi basit işlenebilme testleri ile araştırmalar yürütülüyor. SP ve VEA plastik viskoziteyi ve kayma eşiğini birlikte etkiliyorlar, bu etki SP dozajına bağlı oluyor.

239.36. Khayat ve ark., Diutan Sakızı İle Üretilen Kendiliğinden Sıkışan Betonun (SCC) Performansı

Kendiliğinden yerleşen betonlarda (SCC) dinamik ve statik stabilitenin sağlanması şarttır, bunun için yüksek süperakışkanlaştırıcılar ile birlikte muhakkak bir viskozite düzenleyici katkı (VMA) kullanılır. Bu araştırmada carboxylate polimerli iki cins SP (PCP), naftalen esaslı bir SP (PNS) ve diutan sakızı (VMA) kullanılmıştır. Diutan sakızı bir tür polysaccharide'dir; aerobik mikroplu fermantasyonla üretilir, omurga yapısında D-glucose, D-glucuronic asit, L-rhamnose vardır. Bu biopolimerin moleküler yapısı çok sıkidır, sıcaklık ve pH'a duyarlıdır. S/Ç oranı 0.42'de tutulan SCC'lerde bağlayıcıya oranla diutan oranı % 0.017 ile % 0.05 mertebelerinde tutulmuştur. Oranların düşüklüğü dikkat çekicidir. Deneylerde vizkozite arttığı halde kayma eşiği yükselmemiştir. Hava sürüklenmesi PNS'de artmamış, ancak PCP'de yükselmiştir. Priz süreleri uzamıştır.

2.5. Süperakışkanlaştırıcılarla Çimentoların Uyumu Konusunda Verilen Bildiriler

239.13. Khayat, Hwang, Süperakışkanlaştırıcı Türünün Kendiliğinden Sıkışan Betonun (SSC) Performansına Etkisi

İnceleme enfastrüktür yapılarının onarımında görülen SSC karışımlarında yürütülmüş. Örneklerde S/Ç oranı 0.42 olarak sabit tutulmuş. İki tür carboxylate kökenli (PCP) ve bir tür polynaphthalene kökenli (PNS) süperakışkanlaştırıcı kullanılmış. İşlenebilme deneyleri, çökme yayılması, V-hunisi, L-kutu, doldurma kapasitesi ve yüzeysel çökme deneyleridir. Ayrıca basınç dayanımı, yüzeysel dökülme hasarı, hızlı Cl⁻ geçirimsizliği, elektriksel yalıtkanlık, kuruma rötresi deneyleri de yapılmıştır. PNS'li betonlarda yeterli işlenebilme için daha yüksek miktarda su gerekmiştir, ayrıca yüzey çökmeleri de yüksek çıkmıştır. Kuruma rötrelere de biraz daha fazla olmuştur, mamafih rötre sonucu çatlama oluşması daha uzun bir sürede meydana gelmiştir. SP'lerin taşınma nitelikleri, dona dayanıklılık, yüzeysel dökülme hasarı ve Cl⁻ geçirimsizliği açısından farklılıkları görülmemiştir.

239.24 Lombois-Burger ve ark., Süperakışkanlaştırıcılar Ve Çimentolar Arasındaki Etkileşim

Klasik bir araştırma. Laboratuvarlarda ve endüstride üretilen CEM-I çimentolar ile polycarboxylate polyethylene oxide yan bağlı SP'ler arasında ortaya çıkan sorunlar özellikle çimento üretimi sırasında klinkere katılan priz düzenleyici sülfatlar ve alkali içerikleri ve bunların alkali sülfat oluşları ele alınarak ortam sıvısındaki iyonik birleşimin durumu, reolojik davranışlardaki SP tüketim miktarlarındaki değişimler incelenmiş. Alkali sülfatların artmasıyla sülfat iyonu içeriği de artıyor, SP'lerin adsorpsiyonu giderek azalıyor. Kayma eşiği ise SP'nin adsorpsiyonunun denetimindedir, adsorpsiyonun azalması kayma eşiğini yükseltiyor ve akışkanlık da giderek düşüyor. Alkali sülfatları ile SP'ler akışkanlık oluşturma konusunda yarışma halinde oluyorlar, klinkere katılan priz düzenleyicilerin birleşimleri ve miktarları ikincil bir parametre düzeyine iniyor. Gerçekten arayer sıvısındaki sülfat konsantrasyonu, adsorpsiyon seviyesi ve kayma eşiği daha ziyade çimento kimyasının denetimindedir.

239.30. Vikan ve ark., Çimento ve Akışkanlaştırıcı Türlerinin Çimento Esaslı Bağlayıcıların Reaktifliğine ve Reolojisine Etkileri

Ticari olan 6 tür çimento ve 3 cins süperakışkanlaştırıcı (polynaphthalene sulphonate formaldehyde, SNF, lignosulphonate LS ve polycarboxylate-polyether PA) kullanılarak çimento hamurları üretilmiş ve bunlar üzerinde reolojik sabitler (plastik viskozite ve kayma eşiği), işlenebilme kaybı ve süresi, SP'lerin doyma noktaları (yani işlenebilme sağlamaları için gerekli olan minimum dozajları) saptanmış. Elde edilen kısa sonuçlar şöyle özetlenebilir: SNF ve LS plastifiyan olarak benzer sonuçlar göstermektedir, PA daha etkin bir plastifiyandır. PA akışkanlığını uzun süre sürdürürken, SNF ve LS çimento harcında akışkanlık kaybı gösterirler. Çimento üzerindeki adsorpsiyon niteliği türe bağlıdır, akışkanın doyma dozajı çimentonun inceliğine, içerdiği kübik yapı C₃A ve çözülebilen alkali içeriklerine bağlıdır. Araştırma SP tüketimi çözünebilen alkali artışı ile çoğalmaktadır, bunun hızlanan hidratasyona bağlı olduğu söylenebilir.

Bu bölümde incelenen SP-çimento uyumu konusu, her 3 bildiri de daha çok reolojik davranışlarda ele alınmıştır. Sadece Khayat ve ark. geçirimsizlik, kuruma rötresi, dona dayanıklılık gibi özelliklere değinebilmişlerdir.

2.6. SP Niteliklerini Etkileyen Çimento İçerikleri ve Beton Üretim Koşulları

239.15. Magarotto ve ark., Çimentolardaki Sülfatların Süperakışkanlaştırıcıların Performansına Etkisi

Deneysel çalışmada üç adet tip I, 52.5 çimento, bir adet tip I 42.5 çimento ve 1 adet β -naphthalensulphonate (PNS), iki adet ether polycarboxylate (PCE) süperakışkanlaştırıcı kullanılıyor. Bunların tümü ticari malzemelerdir. Çimentolardaki toplam ve çözünen sülfatların miktarı $S/C_s=0.5$ olan çözeltide 2 dakika sonunda iyonik kromatografi ile saptanıyor. Çimento hamurları, harçları ve betonları üzerinde minislump testi, adsorpsiyon analizleri, yayılma testi yapılıyor. İrdemeler sonucunda varılan sonuçlar aşağıda özetlendi. Çözülebilir alkali sülfatlar SP performanslarını etkiliyorlar. En çok etki PCE de oluyor, bu sülfatlar adsorpsiyon olayında polimerler ile yarışıyorlar, PCE'nin su azaltma niteliği azalıyor, ancak işlenebilmenin korunma süresi harç fazında uzayabiliyor, bu durum bir miktar PCE'nin boşluk suyunda kalmasına bağlıyor. PCE yan bağlantı kimyasal yapısı ile sülfat girişimleri arasında bir eğilim kurulamamış. PNS'in sülfatlardan daha az etkilendiği anlaşılıyor.

239.18. Kucerova-Rössler, Çimento-Süperakışkanlaştırıcı Girişimi: Syngenite Oluşumunda Süperakışkanlaştırıcının Etkisi

Bu bildiride çimentodaki alkali sülfatların çimento-SP uyuşumundaki önemi inceleniyor. Deneysel PC ve PNS tipi süperakışkanlaştırıcılar ve CEM I 52.5 R çimento kullanılmış, ancak alkali sülfatlar çimentoya sonradan eklenmiş. Na_2SO_4 ve K_2SO_4 'ün farklı sonuçlar verdikleri yapılan işlenebilme, adsorpsiyon, X-ışını difraksiyon, ESEM-FEG analizi testlerinde saptanmış. K_2SO_4 syngenite ($K_2SO_4 \cdot Ca_2SO_4 \cdot H_2O$) kristalinin teşekkül etmesine yol açmış; bu mineral işlenebilmeyi bozan bir ögedir. PC ve PNS'nin bu oluşumu kolaylaştırdıkları gözlenmiştir. Na_2SO_4 bu tür bir sakıncaya yol açmamıştır.

239.26 Regnaud ve ark., PCP İle Karıştırıldıktan Sonra Çimento Hamur ve Harcının Akışkanlığındaki Değişmeler: Parametrik Bir Etüt

PCP katkısı methacrylic asit ile methoxymethacrylate'in kopolimeridir. Çimentolarda priz düzenleyici olarak anhydrite (saf $CaSO_4$) veya hemihydrate ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$) kullanılmış. Beton karışımının ilk dakikalarında gözlenen aşırı akışkanlaşma (overfluidification, OF) olumsuz bir olay, terlemeye ve yerleştirme problemlerine yol açıyor. Bildirinin konusu bu OF sorunun etüdüdür.

Deneylerde çökme yayılma testi, reometre ile plastik vizkozite ve kayma eşiği tayini ve adsorpsiyon testi yapılmıştır. OF'ye yol açan üretim parametreleri sıcaklık, karıştırma hızı ve sürecidir. Sıcaklık yüksek ise OF sakıncası olmuyor, bu bakımdan kış aylarında soğuk havalarda sorun yaşanabiliyor. Karıştırma yüksek hızla yapılır ve uzun sürdürülürse OF yüzdesi azalıyor. Strüktürel parametre olarak çimentodaki charge (yük) değeri incelenmiş, deneyde kullanılan çimentoda bu değer 0.53 m.eq./g değerindeymiş ve OF gözlenmemiş. Kimyasal parametre olarak kalsiyum sülfatın türü sorun olabiliyor, priz düzenleyicisi hemy-hidrate ise OF oluşumu mümkün. İlk adsorpsiyonun az olması ve bunun zamanla fazla yükselmesi de OF oluşumunda etkili olabiliyor.

239.11 Pourchet ve ark., Üç Tür Süperakışkanlaştırıcının Trikalsiyum Alüminatın Jipsli Ortamdaki Hidratasyonuna Etkisi

SP'lerin C_3A hidratasyonu üzerindeki etkilerini araştırmak üzere deneyler çimento üzerinde değil salt C_3A üzerinde yürütülmüş, jips olarak da saf $CaSO_4$ kullanılmış. Süperakışkanlaştırıcılar ise polynaphthalene sulphonate (PNS), polycarboxylate-polyethylene (PCP) polyoxyethylene zinciri diphosphonate terminali ile sentezlenmiş özel bir katkı (PCPP) dir. Katkılar pH'ları 9.6 değerine getirilmek üzere önce 1M-NaOH ile asidik yapılarından kurtarılmışlar. C_3A ise kalsiyum karbonat ve alüminatın 1400 °C'da 3 saat kalsinasyonu ile elde edilmiş. C_3A ve $CaSO_4$ 'ün molar oranları 0.2 olmak üzere 10 g C_3A , 1.25 g jips ile karıştırılmış, kirece doymuş bir çözelti içinde 25 °C'da sürekli çalkalanmış, karbonatlaşmayı önlemek amacıyla özel tedbirler alınmış, deneyler bu çözelti üzerinde sürdürülmüş. Deney sonuçlarına göre PCP ve özellikle PNS etrenjit oluşumunu geciktiriyorlar, C_3A 'nın çözülmesini, çözülme hızını adsorpsiyonları nedeniyle düşürüyorlar. Böyle bir adsorpsiyon PCPP ile olmuyor. PCP etrenjit kristallerinin boyutlarını da küçültüyor. Etrenjit oluşumundaki bu değişimler doğal olarak priz ve sertleşmeyi geciktiriyor.

239.14 Plank ve ark., Polycarboxylate'li Süperakışkanlaştırıcıların C_3A 'nın Hidrate Fazlarına Girişi

Hidrate C_3A 'nin tabakalı olabilen yapıları arasına SP'lerin girmesi problemi inceleniyor. Daha önceleri bu tür bir çalışma PNS türü SP'lerle ve kalsiyum sülfatın da bulunduğu durumda incelenmiş. Burada da ilk sorun deney malzemesi olan C_3A 'nin hazırlanma yöntemi olmuş. Bunun için sulu koloidal alümina, nötr $Ca(NO_3)_2$ solüsyonu ile muamele edilmiş. Kullanılan koloidal alümina jelinde % 29.7 Al_2O_3 bulunmaktadır ve tane boyutları ortalama 200 nm'dir. $Ca(NO_3)_2$ solüsyonu ise $CaCO_3$ ve HNO_3 'den hazırlanmıştır. Alümina ve $Ca(NO_3)_2$ karışımı 70 °C ve pH yaklaşık 8 oluncaya kadar 10-12 saat

çalkalanıyor, sonra yavaşça 900 °C'a kadar ısıtılıyor, suyu buharlaşıyor ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ metal oksitlere dönüşüyor, en son işlemde 9 saat 1350 °C tutulan üretim öğütülerek saf C_3A elde ediliyor.

Araştırmanın diğeraşamaları PC'lerin ve $\text{Ca}.\text{Al}.\text{PC}_n.\text{LDH}$ 'nin hazırlanmasıdır. PC'lerin sentezlenmesinde methacrylic asit ile ω -methoxypoly(ethylene oxide) methacrylate (MPEG) ester kopolimerize ediliyorlar. $\text{PC}_n.\text{LDH}$ 'da n EO ünitelerinin sayısını gösteriyor. LDH (layered double hydroxide) ise C_3A 'nın ilk hidrasyon ürünleri olan ve tabakalı bir strüktür gösteren C_4AH_{19} ve C_2AH_8 minerallerinin katyonik yapısının anyonlarla kompanse edilmesiyle meydana geliyor. Oldukça karmaşık olan bu süreç SO_4^- bulunması halinde daha da karmaşıklıyor, onun için bu çalışmada saf C_3A kullanılması gerekmiş. Deneyler PC_n (n=45 kadar) C_3A 'nın oluşturduğu katmanların arasına giriyor, EO yan bağları oldukça fazla olmakla beraber bu mümkün oluyor, ancak uzun EO yan bağlarının sterik engelini gidermek için, bu zincirler eğiliyor veya katmanlar arasında sıkışıyor. İlginç taraf C_3A 'nin ilk aşamada oluşan katmanlı mineraller derhal kararlı olan kübik yapıya (C_3AH_6) dönüşürler, ancak PC'ler araya girdikleri katmanlar arasında kalırlar. Bu olay erken ve gecikmiş PC katılımında beton akışkanlığında gözlenen farklılıkları açıklamaktadır.

239.28 Golaszewski, Süperplastifiye Çimento Harçlarının Reolojik Özelliklerine Sıcaklığın Etkisi

Polyether türde düşük molekül ağırlıklı kısa yan zincirli (PE1), yine polyether türde yüksek molekül ağırlıklı uzun yan zincirli (PE2) ve polycarboxylate asit türde yüksek molekül ağırlıklı uzun ana zincirli ve kısa yan zincirli (PC) olan 3 SP ve CEM tip I laboratuarda hazırlanmış 7 çimento örneği kullanılmış. Çimentoların incelikleri 320-420 m^2/kg , C_3A içerikleri % 2-12 ve Na_2O eq. İçerikleri % 0.3-1.1 arasında değişiyor. Deneylerde karıştırma sıcaklıkları 10, 20, 30 °C oluyor, üretilen harçlarda plastik viskozite ve kayma eşikleri saptanıyor. Sıcaklıkların reolojik sabitleri büyük ölçüde değiştirdiği saptanıyor. Ancak sıcaklık yanında SP türü, C_3A ve Na_2O içerikleri ve çimento özgül yüzeyleri de bu değişikliklerde büyük etkinlik taşıyorlar. PE ve PC içeren harçların maksimum kayma eşiği değerleri farklı sıcaklıklarda oluşuyor, bu durum çimentonun aktivitesine bağlı. Çimento ne kadar çok aktif ise bu maksimum değer o kadar yüksek sıcaklıkta meydana çıkıyor. Düşük C_3A 'lı çimentolarda bu maksimum 25°C'de, yüksek C_3A 'lı çimentolarda 25 °C'ın üzerinde oluyor. Sıcaklık derecesi SP-çimento uyumunda önemli bir kriter kabul edilebilir, ayrıca reoloji sabitlerinin harç üzerinde tayini ile üretimde gözetilecek optimum sıcaklık da belirlenebilir.

2.7. SP Kullanımında Deneylere Dayanan Teorik Öneriler

239.7. Flatt, Schober, 5C Reometrisi İle Katkıların Etüdü

SP katkı maddelerinin en başta gelen özelliği işlenebilme. Genellikle çökme yayılması testi ile yapılıyor. Çok basit olan bu test elbette uygulama alanında sürdürülmeye devam edecektir. Ancak işlenebilmenin reolojik sabitler olan τ_0 akma eşiği ve γ_{pl} plastik viskozite ile değerlendirilmesi gereklidir. Sorun uygulamada ölçülen D yayılma büyüklüğü ile τ_0 akma eşiği arasında bir bağlantı kurmakla çözümlenebilir. Roussel ve Coussot 2005'de bir ampirik formül önerdiler.

$$\tau_0 = 4 \frac{\rho \cdot V \cdot g}{\sqrt{3} \cdot \pi \cdot D^2}$$

V örnek hacmi, ρ beton yoğunluğunu, g yerçekimi ivmesini göstermektedir.

Ancak bu formülü kayma eşiğinin taneler arası kuvvetlere ve katıların hacimsel fonksiyonuna bağlı olduğu düşünülerek yayılma ile adsorpsiyon arasında logaritmik bir bağlantı kurmak mümkün olabilir. Teorik olarak geliştirilen bu yaklaşım henüz deneyle tam kanıtlanmamış, bunun için reometre testleri de sürdürülüyor.

239.12. Schober-Flatt, Polycarboxylate Polimerlerin Optimizasyonu

Kendiliğinden sıkışan betonları (SCC), yüksek performanslı ve dayanımlı betonları oluşturan, ana molekülü iyonik, yan molekülleri non-iyonik olan ve taraklı molekül görünümüne sahip polycarboxylate polimerler beton teknolojisinde devrim yaptılar. Farklı kimyası, yapısı, iyonik içeriği, uzunluğu yüksek yan bağlantıları ile bu polimerler zorlu araştırmalar gerektiriyor. Özellikle strüktür değişikliklerinin su azaltmaya, yüksek akışkanlık sağlamaya ve işlenebilmeyi uzun süre kaybetmemeye olan etkileri araştırılıyor. Böylece, iyi adsorpsiyon, iyi yüzeysel kaplama, iyi dispersiyonla strüktürün bağlantıları ana konular oluyor. Deneysel olarak methacrylic acid/polyalkylene glycol methacrylate oranları değiştirilerek ve önce yan molekül uzunluğu sabit, sonra değişken SP'ler üretiliyor, köpüklenmeler katkı ile önleniyor. Adsorpsiyon, hamur, harç ve betonda akış ve SCC üretim testleri gerçekleştiriliyor. Adsorbe edilen polimerin artması akmayı kolaylaştırıyor, kayma eşik değerini düşürüyor, iyonik içeriğin yüksekliği, molekülün uzunluğu ve özellikle yan bağ molekülünün uzunluğu adsorpsiyonu arttırıyorlar. Sonuçlar hamurda anlamlı değerde, harç ve betonda aynı anlamlılık olamıyor.

2.8. Lignosülfonat Süperakışkanlaştırıcılar Üzerinde Yapılan Araştırmalar

239.19. Myrvold, Lignosülfatların Çimento ve Çimentonun Hidrate Ürünleri İle Adsorpsiyonu

Çalışmanın irdeleme bölümü ağırlıklı. Sodyum lignosülfatın çimento mineralleri ile adsorpsiyon süreci teorik ve deneysel düzeyde inceleniyor. Lignosülfatın adsorplanacak daha geniş bir yüzey bulmasının gerekliliği vurgulanıyor; çimentonun hidrate minerallerinin daha büyük yüzeye sahip olmaları bu imkanı sağlıyor. Bunun için çimentonun önceden hidrate edilmesinin yararlı olacağı öneriliyor. Deneylede tüketilen lignosülfat miktarının ölçülmesi ile bu varsayım doğrulanıyor. Ayrıca lignosülfatların dispersiyon dışında geciktirici nitelikleri de inceleniyor. C_3A ve C_4AF 'nin hızlı hidratasyonları sonucu salıverdikleri iyonlar lignosülfatları modifiye ederler; lignosülfatın hidrate alüminyum fazları ile adsorpsiyonu ne kadar güçlü ise dispersiyon güçleri de o kadar yüksektir, ancak ortamda arta kalan modifiye lignosülfatlar (yani fenolik ve karboksilik fraksiyonlardan arındırılmış lignosülfatlar) salıverilen iyonlarla birleşir ve silikatların hidratasyonuna katılırlar. Bu güçlü adsorpsiyon ve hidratasyona katılım geciktirmeyi azaltır.

239.31 Zhor, Çimento-Su Sisteminde Lignosülfatların Performansına Fonksiyonel Grupların Etkisi

Lignosülfatların üretiminde uygulanan sülfite, sülfat ve organo-solv süreçlerinde oluşan fraksiyonlar sülfonatlar, carboxyl, phenolic hydroxyl, aliphatic hydroxyl ve methoxyllerdir. Araştırmada bu fraksiyonlar, bunların moleküler yapıları ve her fraksiyondaki C-C, C-O-C birim bağlantıları saptanmıştır.

Bu fonksiyonel grupların türleri ve sayılarının ile lignosülfatların çimento tanelerini dağıtma (dispersiyon), priz geciktirme ve hava sürüklenme niteliklerine etkileri arasındaki korelasyonları tartışılmıştır.

Dispersiyon ile methoxyl grubu arasında pozitif, carboxyl grubu arasında ise çok negatif korelasyon olmuştur. Sülfonat grubu ile de korelasyon düşük düzeydedir. Priz geciktirme olayında C-C bağlantıları pozitif, sülfonat grubu negatif korelasyon yapmışlar. Hava sürüklemeye carboxyl grubu pozitif, aliphatic hydroxyl grubu negatif, sülfonatlar düşük düzeyde pozitif korelasyon gerçekleştirmişlerdir. Bu sonuçlar çimento hidratasyon sürecindeki lignosülfatların girişimini açıklamaktadır.

3. SÜPER AKIŞKANLAŞTIRICILAR DIŞINDAKİ DİĞER KİMYASAL BETON KATKILARI

Rötre azaltıcı ve viskozite düzenleyici kimyasal katkıları, normal SP içermeyen betonlar için de geliştirilmiş ve konferansta bildiri olarak sunulmuştur.

3.1. Rötre Azaltıcı Katkılar (SRA)

239.6. Bettencourt Ribeiro ve ark., Farklı Dozajlarda Rötre Azaltan Katkılar İçeren Harçların Davranışı

Yüksek molekül ağırlıklı polyglycol ve alkylether'den oluşan iki SRA (shrinkage reducing admixture) katılarak üretilen çimento harçlarında kuruma rötreleri ve otojen rötreler, basınç dayanımları, ağırlık kayıpları ölçülüyor. Katkılar harçtaki kılcal boşluklardaki sıvının yüzey gerilimini düşürüyorlar; ancak rötredeki azalma yüzey geriliminin azalması ile orantılı olmuyor. Otojen rötre sonuçları da olumlu değil. Araştırmacıların değerlendirmeleri ve bulguları arasında, SRA'ların çimento hidrasyonunu erteledikleri ve nihai dayanımı düşürdükleri, toplam rötre azaltmada her SRA'nın farklı dozaj olduğu, rötre azaltmanın sadece yüzey gerilimini düşürmeye değil, aynı zamanda serbest yüzey enerjisini değiştirmeye de bağlı olduğu, erken ve geç rötre azaltmanın harcın erken yaştaki viskoelastik özellikleriyle ve SRA'nın molekül ağırlığı ile ilgili olduğu şeklindeki ifadeleri var.

239.20. Masanaga ve ark., Yeni Bir Yüksek Performanslı Kuruma Rötresi Azaltıcı Katkı

NSR-1 adıyla önerilen katkı hidrofobik bir grup içeriyor ve böylece boşluk yüzeylerini su itici kılarak da yararlı oluyor. Araştırmacılar kılcal boşluklardaki suyun yüzey gerilimini indirgeyerek rötreyi azaltan klasik katkılarla NSR-1'i mukayese ediyorlar. Bunlar DSRA= polyoxyalkyleneglycole veya bunun alkylether'leri, alcohols-alkyeleno oxide. Önerilen NSR-1'in hidrofobik ve karboksilik gruplar içerdiği belirtilmekle beraber ana bileşeni hakkında bilgi verilmemiş. Harçlar ve betonlar üzerinde karşılaştırmalı deneyler yürütülmüş, rötre değerleri için sayısal değerler yok, ancak bir şekil 30 güne kadar olan değerleri gösteriyor, rötre değerleri 28. günde 350x10⁻⁶ düzeyinde, diğer SRA'larda bu değerler hemen hemen aynı. NSR-1'in üstünlüğü gerekli dozajın çok düşük oluşu, klasik SRA'larla eşit bir rötre deformasyonu için gereken dozajın 1/7'si yeterli oluyor. Çimento tanelerine olan adsorpsiyonu güçlü, kılcal boşluk suyunun yüzey gerilimini indirgememiş, hava sürüklemeye de tane açıklık faktörünü (spacing factor) iyi düzeye getirmiş, priz sürelerini geçiktirmiş.

239.25. Collepardi ve ark. Hasarlı Beton Yapıların Onarımında Rötresiz Harçlar

Onarım harçlarının genişmesi ve rötre yapmamaları gereklidir. Genleşme için harca sönmemiş kireç CaO ve CSA (kalsiyum sülföalüminat) katılır, bunların hidrasyonu sonucu oluşan sönmüş kireç (kalsiyum hidroksit) ve etrenjit genişmeyi sağlarlar. Ortamın ıslatılması ve harcın ıslak kürlenmesi zorunludur. Genleştirici ögelerle birlikte bir rötre azaltıcı kullanımı ıslak kürlenme zorunluluğunu bertaraf etmektedir. Bu çalışmada SRA olarak propylene-glycol ether ile CaO kullanılmıştır. SRA + CaO ortak kullanımı, SRA+CSA kullanımına oranla daha yararlı olmuştur.

3.2 Viskozite Düzenleyen, Artıran Katkılar (VMA, VEA)

239.2. Jecknavorian ve ark., Kıırma Agregalı Çimentolu Sistemlerin Reolojik Davranışlarını Düzenleyen Kimyasal Katkılarının Kullanımı

Özellikle kırmataş kumla üretilen betonlarda işlenebilme sorunları kohezyon problemleri çıktığı bilinir. Bunun çözümü için 75 µm'den ince tane miktarlarını artırmak ve hamur fazını miktarca ve kalite olarak yükseltmektir. Çimentonun artırılması elbette ekonomik bir sorun yaratır. Araştırmada petrografisi, şekli, yüzey pürüzlülükleri farklı 7 cins kırma, 8 cins doğal kumla harçlar üretilmiş, bunların hamur fazları % 0,10, 20, 30, 40 değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca harç fazı artırılmayan ama çimentonun 0.0035 oranında bir VMA (viscosity modifying admixture) katılan harçta da deneyler sürdürülmüş, deneysel koaksiyel bir reometre vasıtasıyla kayma eşiği ve plastik viskozite tayin edilmiştir. Kumların niteliklerine göre VMA uygulaması bazı kumlarda hamur fazının artırılmasına gerek bırakmamış, ama her durumda bu olumlu sonuç elde edilememiş. Her iki önlemin birlikte alınması genellikle uygun oluyor, VMA katılımı kayma eşiğini bozmadan hamur miktarında %12 bir azalma sağlayabilirmiş. Kullanılan VMA'nın açıklaması verilmemiş, sadece bio-polimer olduğu zikredilmiş.

239.8. Izumi ve ark., Betonü Koyulaştıran Yeni Bir Polysaccharide'in Özellikleri

NPD olarak adlandırılan koyulaştırıcı (vizkozite artırıcı, viscosity enhancing admixture, VEA) ana iskeleti selüloz zinciri olan ve iki fonksiyonel gruba bulunan bir katkıdır. Fonksiyonel gruplardan biri iyonik, diğeri hidrofobiktir, bunlar ters etki oluşturan gruplardır. NPD'nin molekül ağırlığı aynı amaç için yararlanılan methylcellulose, hydroxyl ethylcellulose ve Xantan sakızından daha düşüktür. Bu katkılar çimento ortamındaki iyonik direnç sonucu kıvam artırıcı etkilerini yitiriyorlar. NDP ise iyonik dirençten etkilenmiyor,

terleme (bleeding) sorununda yararlı oluyor, ayrıca çimento tanelerinin dispersiyonunu da kısıtlamıyor. Deneyler harç ve betonlarda reometre deneyleri ile sürdürülmüş ve viskozite değerleri ölçülmüş, bu arada bir LNG saklama deposunun SCC beton duvarlarının yapımında da kullanılmış.

239.10 Yamamuro ve ark., Yapı Malzemesi Olan İnce Enjeksiyon Harcının Reolojisini Değiştiren Yeni Bir Katkı

Enjeksiyon dolgu malzemesi (grouting) için viskozite düzenleyen bir katkı öneriliyor. Katkının esası methyl cellulose'dur, iki bileşenlidir, katyonik ve anyonik tansio aktif elemanlardan oluşuyor. Deneylerde çok ince kum da kullanılıyor, SP'de katmışlar. S/Ç oranları 0.50'den 6.00'a değiştiriliyor ve her iki bileşen katılım suyunun yüzdesi olarak eşit miktarda 0.50 (S/Ç=0.50) ve 1 oluyor, böylece toplam yüzde % 1 ve %2'yi buluyor. 28 günlük basınçlar S/Ç=0.5 iken 41.9 mPa, S/Ç=3.00 iken 0.3 mPa oluyor. Bu VMA yüksek bir segregasyon direnci sağlıyor, S/Ç>1 olduğunda da bu direnç var, gecikme olayı yok.

239.22 Mikanovic ve ark., Çimento veya Kalsiyum Karbonat Hamurlarının Stabilitesine ve Reolojisine Etkiyen Kimyasal Sürfaktanlar

Öğütülmüş kalsiyum karbonat (kalker) unu veya portland çimentosu ile hazırlanan hamurlara değişik nitelikli sürfaktanlar katılarak terleme (bleeding) ve sedimentasyon özellikleri ölçülüyor. Sağlanan yararların hangi nedenlere dayandığı açıklanıyor. Sürfaktanların adları, kimyasal formülleri, moleküler ağırlıkları veriliyor, aşağıda bu adlar ve örnek olarak ikisinin kimyasal kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları yazıldı:

n-decyl sulfate Na, $n-C_{10}H_{21}O.SO_3.Na$, Mw=260.3 g/mol

Triton $C_8H_{17}C_6H_4O$, Mw= 625 g/mol

$(CH_2-CH_2O)_{9-10}$

Pluronic L-61, PPG, PEG

$CaCO_3$ özgül yüzey alanı 1.2 m²/g, ortalama tane boyu 10 µm

Çimento özgül yüzey alanı 1.2 m²/g, ortalama tane boyu 20-30 µm

Bu çalışmada güdülen amaç kimyasal katkıların özellikle salt fiziksel etkilerini, kimyasal girişimlerden arındırarak inceleyebilmektir. $CaCO_3$ unu inert (atıl) bir maddedir, çimento ise hidrasyon süreci başlayınca farklı bir yapıya kavuşur, özellikle bir SP'nin çimento dispersiyonundaki elektriksiz ve sterik etkisi hidrasyona katılması nedeniyle tam anlaşılabilir. İnter bir tozla çimento erken dönemde benzerlik gösterirlerse, inert toz bir model

kabul edilebilir ve katkının fiziksel etkisi daha iyi anlaşılabilir. Daha önce bu anlamda TiO_2 , $Mg(OH)_2$, quartz gibi maddelerle yapılmış deneyler var. Bu araştırma da bu yönde bir deneydir ve çimentonun suyla temasından 1 saat sonra $CaCO_3$ unuyla olan aradaki benzerlik kaybolmaktadır. Ancak ilk saatlerde bu sürfaktanların terleme ve sedimentasyon kararlılığını bozdukları görülmektedir ve kanal yaratarak terlemeyi artırmaktadırlar.

3.3 Priz ve Sertleşme Hızlandırıcı Katkılar

239.32. Maltese ve ark., İnorganik Asit Kökenli, Alkali İçermeyen Hızlandırıcının Prize Etkisi ve klinkeri Muhtelif Priz Düzenleyiciler İçeren Klinkerin Hidratasyonu ve Basınç Dayanımı Gelişmesi

Şotkret uygulamalarında yüzeye fırlatılan betonun yapışması ve çok kısa zamanda sertleşip dayanım kazanması şarttır. Bunun için kullanılan hızlandırıcı (accelerator) katkıları, alkali yönünden zengin, sodyum alüminat, sodyum silikat gibi katkılardır. Son zamanlarda sağlık açısından bu katkıları alkali içermeyen katkılarıyla değiştirilmeye başlandı. Bu yeni katkıları iki grupta toplamak mümkündür. Bunlar organik veya inorganik bir asitle stabilize edilen alüminyum sülfat kompleksleridir. Şotkretin yüzeye yapışma yeteneği hızlandırıcı ve hidratlaşan çimento arasındaki reaksiyonun etkinliğine bağlıdır. Bu etkinlik priz sonu zamanı ve basınç dayanımının gelişme süreci ölçülerek belirlenir. Olay pek çok faktörün etkisindedir: hızlandırıcı türü, içerdiği katı miktarı, çimento bileşimi, klinkere katılan priz düzenleyici öğeler, çevre şartları vs. olayı etkilerler. Bu çalışmada da klinkere anhydrite ($CaSO_4$) veya hemihydrate ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$) priz düzenleyicileri katılarak, kullanılan alkalisiz inorganik asitle stabilize edilen hızlandırıcının priz süreleri ve dayanım kazanım süreçleri etüt edilmiştir. Anhydrit'in ani çözülme süresi dakikada 1 g/l, hemihydrate'inki ise dakikada 38 g/l'dir. Örneklerin hidratasyon süreçleri, termo-kimyasal hidratasyon profili ile ESEM-FEG (Environmental Scanning Electron Microcopy – Field Emission Gun), X-Ray Powder Diffraction, TG (ThermoGravimetry) ve BET ile özgül yüzey ölçümleri yapılarak incelenmiştir. Basınç dayanımları ilk saatlerde 1MPa'dan düşük olduğu için dijital kuvvet ölçer kullanarak saptanmıştır.

Hızlandırıcı için verilen detaylar çok kısadır. pH'ı 2.5'tur, katı içeriği % 44'tür ve kimyasal kompozisyonunda sadece % 11 Al_2O_3 ve % 16.2 SO_3 değerleri verilmiştir.

Deneylerde priz sonları, priz düzenleyici katılmamış çimentoda 200 dak., β -hemihydrate katılmışta 500 dakika, anhydrite katılmışta 360 dakika olmuştur. Ancak hızlandırıcı katılınca bu değerler büyük oranda değişmiştir.

Priz düzenleyicisi olmayan çimentoda 13 dak., β -hemihydrate'li çimentoda 40 dak., anhydrite'li çimentoda 25 dak. Hızlandırıcı hidrasyonunun ölü (dormant period) döneminde katılınca amorf hidrate sülfoalüminat tabakası hemen oluştuğundan, hızlandırıcı bu tabakayla reaksiyona girerek Aft fazını oluşturur, böylece hızlı viskozite artışı somutlaşır.

Kalsiyum sülfatın ani çözülme hızı ne kadar yavaşsa, hızlandırıcının etkisi o kadar yüksek oluyor, bu teşekkül eden etrenjitin morfolojisinden görülüyor. Bu morfoloji etrenjit kristalinin nucleation/growth (ilk oluşum/büyüme) oranına bağlı. Anhydrite büyümeyi, hemihydrate ilk oluşumu etkiliyorlar, şotkret uygulamalarında anhydrite içeren çimentonun tercih edilmesi gerekiyor.

3.4 Korozyon İnhibitörleri

239.17. Bolzoni ve ark., Betonarme İçin Ticari Korozyon İnhibitörlerin Etkinlikleri

Bildiride önce halen kullanılan ve ticari olarak üretilen inhibitörlerin sınıfları, türleri, etkime biçimleri ve sorunları ele alınıyor. Yapılan deneysel çalışmalar 5 yıl sürüyor ve 5 cins inhibitör kullanılıyor. Korozyon hızları ve donatı potansiyelleri ölçülerek değerlendirmeler gerçekleştiriliyor.

Bildirinin giriş bölümünde verilen bilgiler ilginç bulunarak incelendi. İnhibitörler inorganik veya organik kökenli olabilir. Bunlar 2 grupta toplanabilir: 1. Betona karışım sırasında katılanlar (admixed corrosion inhibitors, ACIs), 2. Beton yüzeyine sürülüp, kütleye süzülen (migrating) inhibitörler (migrating corrosion inhibitors, MCIs). İnorganik ACIs'lar arasında en yaygın olarak bilinen inhibitörler nitrit kökenli olanlardır. Bunlarda etkinlik nitrit/klor iyonlarının oranına bağlıdır. Düşük dozajlarda kullanılması halinde zararlılıkları, çözünürlükleri ve korozyon hızındaki artışları veya çatlama olduğunda sıvılaşıp ayrılması gibi tereddütler var.

Organik inhibitörler ise metal yüzeyde adsorbe edilerek tabaka oluştururlar, böylece hem anodik, hem katodik süreçlerde faydalı olabilirler. Yapılan testlerde etkinlikleri konusunda pozitif ve negatif sonuçlara varılmıştır, ayrıca uzun sürede etkinliklerinin kalıcılığı da kanıtlanamamıştır.

MCIs'lerin donatı yüzeyine erişebilme yetenekleri önemlidir. Bunların günde 2 mm olan bir hızla süzülükleri ifade edilmiştir. Tabii betonun boşluklu oluşu, dışa açık porozitenin varlığı bu penetrasyonu artırır, ancak böyle bir yapıda zararlı maddelerin de donatıya erişmesi kolaylaşır. Tartışılan

diğer bir husus inhibitörün bileşenlerinin donatıya varmak yerine çimentoyla reaksiyona girmesidir.

Deneylerde 3 tür organik inhibitör kullanılmış, bunlar amino-alcohols, alkanolamine, amine-esther'dir ve betonda dozajları sırasıyla 10, 1.6, 5 kg/m³tür. İnorganik inhibitör ise % 30 konsantrasyonlu Ca(NO₂)₂ solüsyonudur ve dozajı 10 kg/m³tür.

Kullanılan çimentolar CEM II A/L 42.5 R'dir, S/Ç=0.6, çimento dozajları 367 kg/m³olan betonlar üretilmiştir. 20x25x5 cm'lik prizmalara yerleştirilmişlerdir. 0.2 mm çapında çelik tel ayrıca bir adet titanyumla aktive edilmiş metal bir oksitlenmiş tel bu betona gömülmüş, pas payı 2 cm alınmıştır.

Deneylerde klorür içeren betonlar veya klorürlü solüsyonda saklanan betonlar ve karbonatlaşmış betonlar örnek olarak kullanılmıştır. ACIs ve MICs katkılarıyla üretici firmaların önerdiği dozajlara uyulmuştur.

Klorürlü betonlarda ACI_s'ler korozyon başlaması için geçen zamanı uzatmışlar, korozyon başladıktan sonra korozyon hızını kısıtlayamamışlardır. Betonun karbonatlaşmasını da önleyememişler. Bu durumda korozyon başlarsa, korozyon hızını azaltma yetenekleri de olmamıştır.

MCI_s'ler korozyon başlamadan yüzeye sürülürse, klorür korozyonuna etkin olabiliyorlar. Korozyon hızı üzerinde etkinlikleri yok.

239.29. Tittarelli ve ark., Beton İçindeki Galvanize Çeliğin Korozyonunu Kontrol Eden Hidrofobik Katkı

Silan içeren hidrofobik katkı önceden betona katılıyor. Kontrol için de silan içermeyen betonlar üretiliyor. Kullanılan katkı solüsyonu % 45 oranında butyl-ethoxy-silane içermektedir. 11.8-7.1 kg/m³ betona katılmıştır. Bu farklı iki değer üretilen betonun S/Ç oranına bağlıdır ve 11.8 kg/m³ S/Ç=0.45 olması durumunda, 7.1 kg/m³ ise S/Ç=0.75 durumundadır. Çimento CEM II A-L, 42.5 R'dir, S/Ç 0.45 iken C=553 kg/m³, S/Ç=0.75 iken C=320 kg/m³tür. Numunelerin bir grubu çatlaksız, bir grubu da 1 mm çatlaklıdır. Korozyonu incelenen çelik sıcak galvanizlenen bir levhadır ve numune ortasına yerleştirilmiştir. Korozif ortam % 10 NaCl içeren sıvıdır. Deneylerde ıslanma-kuruma sürecine gidilmiştir. Korozyon gözlem, elektro-kimyasal ölçümler ve metalografik izlemelerle değerlendirilmiş.

Betonlar çatlaklı ve nispeten düşük kaliteli olmalarına rağmen korozyon gözlenmemiştir. Ancak hidrofobik katkı kullanılmadığı takdirde katot

reaksiyonu hızlanarak, oksijen girişi hızlanıyor ve korozyon belirgin düzeyde meydana geliyor.

Not: Silan bilindiği gibi organik kimyadaki C'nin fonksiyonuna yakın bağlantılar kuran bir Si' silisyum ailesidir. Ana bileşeni dimethyl dihydroxysilan'dır, polikondansasyonla silan zincirine dönüşür, silan bileşenleri (silikonlar) inşaat teknolojisinde su geçirimsizliği yüzünden en mükemmel sonuçları veren malzemelerdir.

3.5 Sıvı Nükleer Atıkların Sabitleştirilmesi İçin Kullanılan Kimyasallar

239.34 Colleparadi ve ark., Asit Nükleer Atıkların Sabitleştirilmesindeki Bağlayıcılar Üzerinde D-sorbitol'ün Etkisi

Bildirinin giriş bölümünde nükleer atıkların sabitleştirilerek depolanması konusunda İtalya'daki uygulama dikkate alınarak, kısaca bilgi aktarılıyor. Ancak deneyler radyoaktif olmayan ve EUREX'deki sıvıyı simüle eden bir karışım üzerinde yürütülüyor.

Giriş bölümünde asıl uygulama hakkında verilen bilgileri özetlemek yararlıdır. İtalya Saluggia'daki EUREX'in proses biriminde kısa ömürlü C_s .137 ve S_r -90 radionükleid'leri ve α emisyonu yapan uzun ömürlü radyoizotop izleri 1970'den beri immobilize edilerek izleniyor. İmmobilizasyon (sabitleştirme) portland çimentosu, uçucu kül ve yüksek fırın cürufundan oluşan ve agrega içermeyen bir bağlayıcı sistemiyle sağlanıyor. Ancak nükleer atık nedeniyle hazırlanan çözelti çok asit ($pH < 1$) ve yüksek fırın cürufu nedeniyle de yüksek kıvamlı oluyor, su/bağlayıcı oranını da, dayanımı düşürmemek gereği ile yükseltmek olanağı yok. İlk işlem çok yüksek oranda mevcut olan Al^{3+} iyonlarını NaOH ile alkalikleştirmek ($pH \geq 13$) ve $Na^+Al(OH)_4^-$ düzeyine indirmek oluyor. NaOH'ın varlığı sertleştirmeyi hızlandırdığı gibi ortamda aktif silis bulunmadığından bir alkali-agrega sakıncasına da yol açmıyor. Yüksek kıvamlı bu sıvının yeterli işlenebilmede olması ve gerekli hızda sertleşip dayanım kazanması önemli bir sorun oluyor. SP kullanımını istenilen çözümü getiremiyor. Araştırma bu amaçla yürütülüyor. Polyol'lerin alüminyum ürünleri ile olan ayırıcı-tutucu yeteneği bu konuda yararlı olabilir fikri araştırmayı yönlendirmiş.

Araştırmada nükleer atık içeren bir karışım yerine Al ve Fe nitrat tuzları içeren bir karışım hazırlanıyor ve 19 M NaOH'la alkalimize ediliyor ($pH > 13$). Kimyasal ters vuruş (reverse strike) süreci kullanılarak suda çözünen sodyum alüminat elde ediliyor. $Na^+.Al(OH)_4^-$. Ayrıca, $Al(OH)_3$ jelinin oluşması

önleniyor. NaOH'ın fazları da yüksek fırın cürufunun aktivasyonuna yardımcı oluyor. Akışkanlık sağlamak için önerilen polyol çözeltisi, % 70'i D-sorbitol olan bir solüsyondur. Bu madde alkalize edilmiş solüsyona önce katılıyor, sonra solüsyon bağlayıcı sisteme katılarak karıştırılıyor. İşlenebilme sarsma tablası ile ölçülüyor, çaptaki artış yüzdesi belirleniyor, 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları tayin ediliyor. Atığın uzun süre kararlılığı Na^+ ve Ca^{2+} iyonlarının saliverilmesi (leaching) demineralize suda saklanarak 90 gün sürekli ölçülüyor. Tabii burada ölçülenler nükleidler değil!. Yerleştirme açısından mekanik bir sıkıştırma yöntemi gerekmiyor.

Sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. İşlenebilme çok düşük % 70'lik D-sorbitollü süspansiyon miktarları ile sağlanmıştır: % 0.2 ve % 0.5.
2. İşlenebilme kaybı karıştırmadan bir saat sonra bile % 100 yayılma çap artışı korumuştur.
3. Erken yaşlarda basınç dayanımı değişmemiş, ancak ileriki yaşlarda artmıştır. 28 günlük D-sorbitolsüz 28 mPa, % 0.5 D-sorbitollü 42 mPa.
4. Saliverme (leaching) indeksi D-sorbitol varlığı ile değişmemiştir.

Bağlayıcı terkibi % 65 yüksek fırın cürufu, % 25 uçucu kül, % 10 hidrate kireç. Simüle edilen solüsyon mol/l olarak birleşimi yüzde olarak HNO_3 0.79, H_2SO_4 0.02, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.13, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.01.

D-sorbitol maddesi hakkında tarafımızdan açıklama yapıldı. Sorbitol kimyasal formülü $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ olan bir polyalcohol'dür. Işığın polarlama düzlemini sağa döndüren izomerine D-sorbitol adı verilmiştir. Üvez ağacı yemişinden, aldehit grubu indirgenerek elde edilir. Glüsit, glüsitol adları da verilmektedir. Eczacılıkta da kullanılan bir maddedir.

İ.T.Ü.Yapı Malzemesi Ana bilim dalında da nükleer atıkların saklanması bentonit ve zeolit kullanımı konusunda bir doktora tezi yapıldı ve Japonya'da sunuldu. Immobilizasyon portland çimentosu, kum, su ile üretilen harçlarda gerçekleştirildi. Radyonükleid olarak Co57, Cs134, Se75 kullanıldı ve harç karıştırma suyuna katıldı. Klasik harç deneyleri dışında özellikle leaching testleri yapıldı. Zeolitlerin Co ve Cs gibi elementlerde, bentonitin sodyum selenate'da yararlı olduğu gözlemlendi [3].

3.7 Yüksek Fırın Cürufu Aktivasyonunda Alkalın Kimyasal Kullanımı

239.23 Palacio, Puertos, Banfiel, Alkaliyle Aktive Edilen Yüksek Fırın Cürufu, Hamur ve Harçlarının Aktivasyon Sürecine, Reolojik, Mekanik ve Dayanıklılık Özelliklerine Organik Katkılarının Etkisi

Yüksek fırın cürufalarının aktivasyonu su-camı dediğimiz $\text{Na}_2\text{O}-n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}+\text{NaOH}$, (sodyum silikat+sodyum hidroksit) ile aktive edilip bağlayıcılık kazandırılıyor. Bu yöntemle alkalin aktivasyon diyoruz. Araştırmada cürufun % 4'ü kadar Na_2O ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ oranı 1-1.2 olacak şekilde hazırlanan su-camı solüsyonuna, cürufun % 1'i oranında bir vinyl-copolymer (v) veya % 2 oranında rötre azaltıcı bir katkı (SRA) olan polypropyleneglycol katılıyor. Hazırlanan bu sıvılar yüksek fırın cürufu ve kumla karıştırılarak harçlar üretiliyor. Bağlayıcı/kum oranı 1/2'dir. Sıvı/katı oranları ise 0.50-0.58 olarak katkı katılım şekline göre değiştiriliyor. Kontrol için CEM-I, 42.5 N çimento ile üretilen harçlarda katkı yok, S/Ç oranı 0.42, çimento/kum oranı da 1/2'dir.

Tüm harçlar üzerinde eğilme ve basınç deneyleri yürütülüyor, numuneler önce 1 gün suda (portland çimento harçları, PCM), 2 gün suda (alkali aktive harçlar, AAS) sonra deney gününe kadar % 99 bağıl nemde kürleniyorlar. AAS numunelerde 4 çeşit var: 1. sadece su camı ile aktive olanlar (B), 2. su camı ve % 1 SRA ile aktive olanlar (C1), 3. su camı ve % 2 SRA ile aktive olanlar (C2) ve 4. su camı ve v ile aktive olanlar (D).

Kuruma rötre deneyleri % 99 veya % 50 bağıl nemli hacimlerde tutularak ölçülüyor.

Reolojik deneyleri rotasyonel bir viskometre aygıtı ile gerçekleştiriliyor ve özellikle kayma eşikleri tayin ediliyor.

Dürabilite testleri karbonatlaşmaya ve yüksek sıcaklığa dayanım şeklinde ele alınmış. Karbonatlaşma özel odada, % 43.2 bağıl nem ve doymun CO_2 altında 4 ve 8 ay tutuluyor, sonra karbonat derinliği ve basınç dayanımları ölçülüyor. Yüksek sıcaklık 100 °C ve 1000 °C arasında değiştirilerek 2 saat uygulanıyor ve basınç dayanımları ölçülüyor.

Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendi.

İşlenebilme açısından AAS'lerin kayma eşikleri PCM'lere göre iki defa daha azdır. Sadece su-camı ile üretilen AAS'ler ilk 5 dakika süresinde organik katkı ilave edilenlere göre yüksek olmakla beraber, zamanla aradaki fark kaybolmaktadır. Reolojik davranışlar PCM ve AAS'lerde farklılıklar gösteriyor, PCM'lerde Binghamien bir davranış varken, AAS'lerin reoloji eğrisi Herschel-Bulkley eğrisine uyuyor.

Mekanik dayanımlarda erken yaşlarda (2 günlük) katkısız AAS'lerin, PCM'lere göre düşük oldukları görülüyor. Ancak 7 ve 28inci günlerde bu farklılık kayboluyor ve sıvı/katı oranı düşürülünce katkılı AAS'lerde eğilme

ve basınç dayanımları yükseliyor. Portlandlı (A) PCM'de 28 günde 83mPa, salt su-camlı AAS(B) 78.3mPa, (C1) 71 mPa ve (D) 82mPa değerleri elde ediliyor.

Rötre AAS'lerde PCM'lerin hemen hemen 4 katıdır, küçük çaplı boşlukların AAS'lerde çokluğu (kılcal gerilme yüksek) ve silikat jellerinin su içeriğinin yüksekliği buna yol açabilir. Ancak AAS'ler kendi aralarında karşılaştırıldığında SRA ve v katkılarının çok olumlu bir iyileşme sağladıkları saptanıyor.

Dürabilite açısından PCM'lerde karbonatlaşma derinliği 1mm'de kaldığı halde AAS'lerde bu derinlik çok yüksektir. SRA ve v katılımlı harç bünyesinin korunmasını da sağlamamışlar, ancak karbonatlaşma PCM'lerde basınç dayanımlarını yükseltmiş AAS'lerde ise anlamlı düzeyde bir azalmaya yol açmamıştır. Yüksek sıcaklıkta ise AAS'lerin kalıcı dayanımları daha yüksek olabilmıştır, ve bu durum tüm sıcaklıklar için söylenebilir. Örneğin 300°C de PCM'lerde kalıcı dayanım yüzdesi %72 iken SRA içeren AAS'lerde %90'dır.

Bu bildiri ülkemizde beton teknolojisi ve uygulanması yönünden yeterince araştırılmayan bir yapı malzemesi problemini hatırlattı.

Türkiyenin üç yanı denizlerle kaplıdır, buralarda üretilecek çok sayıdaki beton yapıların dürabilite sorunlarının çözümünde bağlayıcı maddenin türü en önemli etkinliği taşır. Bu bağlayıcı madde yüksek fırın cürufudur. Artık yüksek fırın cürufunu kompoze çimento üretmede kullanılan bir puzolonik mineral katkı saymak doğru değildir; çünkü deniz suyuna dayanıklı bağlayıcının % 80'i yüksek fırın cürufu, %10'u Portland çimentosu veya kireç, % 10'u silis dumanıdır. Portland çimentosu sadece kireç salıvermesi ve cürufun aktivite kazanması için karışıma katılır. Bu bildiri de çimentonun görevinin alkalın bir madde olan su camı ile yerine getirildiği anlatılmaktadır. Sonuçlar, dayanım, dürabilite, işlenebilme yönünden yüksek fırın cürufu harçlarının yeterliliğini hatta üstünlüğünü kanıtlamaktadır. Ayrıca cürufta alkalinitenin artması cüruf kalitesinin, indis'lerinin yükselmesine, mükemmel bir su ve Cl⁻ geçirimsizliği sağlamasına imkan verir. Ülkemizde maalesef yüksek fırın cürufu salt bir bağlayıcı olarak kullanılmadığı gibi doğal olarak alkalın aktivasyona da başvurulmuyor. Bu kıymetli malzemenin üretilmesi için cüruflarımızın hammaddesi olan cevherin kimyasal, mineral, morfolojik, jeolojik yapısının ve cevher üretme tekniğinin derinliğine araştırılması, cüruf üretimi için endüstriyel tesislerin kurulması gerekir. Ancak bunun için önemli ekonomik koşulların varlığı büyüklüğü ve güçlülüğü elbette olacaktır.

4. YORUMLAR – KONFERANSIN İÇERİĞİ – NİTELİĞİ

Konferansın temel konusu, (SP) süperakışkanlaştırıcılarıdır. Sadece 4 bildiri, korozyon inhibitörleri, priz hızlandırıcıları, yüksek fırın cürufu aktivikatörleri konularında sunulmuştur. Rötreye azaltan (SRA) ve vizkozite düzenleyen (VMA) katkıları, SP'lerden bağımsız araştıran bildirilerin beton birleşimlerinde de SP kullanıldığı görülmüştür.

SP'lerin bu denli ağırlık kazanmaları beton teknolojisindeki taleplerin sonucudur. Çok yüksek dayanımlı betonlar (VHSC) ve kendiliğinden sıkışan betonlar (SCC) en güncel isteklerdir. Betonda çok yüksek dayanım, çok yüksek oranda su indirgeme ve çok yüksek işlenebilme, polycarboxylate omurgalı ve polyether yan gruplu ve benzeri suda çözünebilir polimer katkılarıyla (PC) sağlanabilmektedir. Bunlara oranla etkinlikleri sınırlı kalan polynaphthalene, polymelamine ve lignosulphonate türü SP'ler (PNS, PMS, LS) bazen bildirilere mukayese amacıyla kısıtlı düzeyde girmiştir. Mamafih LS'ler için sunulan 2 bildiri de bunların fonksiyonel fraksiyonlarının çimento ile uyumlarındaki rolleri incelenmiştir.

PC'ler icat edildikten sonraki ilk çalışmalarda yeni polimer katkıları üretmek için yarışan araştırmacılar vardı. Bu konferansta sadece Çin'de yapılmış bir araştırma bildirisi yeni bir kopolimer öneriyor.

VHSC'ler ve çok düşük S/Ç oranlı betonların halli gereken sorunlarının başında otojen rötreye gelir. Bildiriler arasında bu sorunu kısmen çözebilen çok ilginç SP+SRA çalışmaları bulunuyor. SRA'ların ana SP ile sentezlenmesi çok önemli, ancak süreç açıklanmıyor; çünkü ürünler ticaridir. SRA'ların kimyasal yapıları 3 bildiri de sadece bilgi olarak veriliyor : glycol'ler, glycol ether türevleri, düşük alcohol alkylene oxyde'ler, polyether serileri,...

Beton teknolojisinin diğer güncel isteği olan SCC'lerin sorunu ise taze haldeki stabilite (kohezyon) problemidir. Bu çok akışkan betonlarda terleme ve segregasyon sakıncaları betonların viskozitesini düzenlemekle çözümlenir. Bu görev VMA veya VEA katkılarıyla yerine getirilir. Ancak kayma eşiğini (yield stress) küçültmek fakat plastik vizkoziteyi fazla düşürmemek gerekir. VMA, VEA'ların kimyasal birleşimleri polysaccharite'ler, methylcellulose'lar, kationik ve anionik nitelikli tansiyon aktif maddeler, hydroxyle ethyl cellulose, ve doğal bitki sakızlarından (Xandan, Diutan) üretilen ve D-glucose, deglucuronic acid maddelerdir. SCC'lerin VHSC olmaları da istenir, bu durumda SP+SRA+VMA terkibi gerekir; bu birleşim, hybrid (melez) SP olarak, 239.31 sayılı Saito, Kinoshita, Okada, Nawa'nın başarılı bildirisinde sunulmuştur.

SP'ler alanında incelenen üçüncü grup çalışmalar SP-Çimento uyumu problemleridir. Genellikle bu problem bir işlenebilme sorunu olarak düşünülür; bu yaklaşım elbette eksik ve yanlıştır. Sülfatların, özellikle alkali sülfatların, klinkere katılan priz düzenleyici sülfatların etkileri ile SP'lerin C_3A ve C_4AF ürünlerinin hidratasyon süreçleri, süreleri ve morfolojilerine etkileri bildirilerde deneysel ve teorik yönden incelenmiş ve irdelenmiştir. K_2SO_4 'ün syngenite oluşumu nedeniyle, Na_2SO_4 'den daha zararlı olduğu, PC'lerin sülfatlardan ve C_3A sürecinden PNS'lere oranla daha çok etkilendiği ilginç bulgulardır.

Bilimsel nitelikli nanostrüktürel sayılabilecek çalışmalar, araştırmacı, laboratuvar ve alet donanımı yönünden zengin olan büyük katkı üretici firmalar tarafından yapılmıştır. Eğitim kurumları dahi ikinci planda kalmıştır. Uygulamadan, inşaat mühendislerinden gelen bildiri yoktur, bu konferansın eksikliğidir.

Uluslararası konferanslarla bilgilerini artırmak, yeni oluşumları öğrenmek ve fiilen bildiri sunarak katılmak beton teknolojisi alanında çalışanların görevi olmalıdır.

REFERANSLAR

1. Pekmezci, Bekir, 2006, Yüksek Performanslı Çimentolu Ürünlerin Otojen Rötire Özellikleri, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
2. Akçay, Burcu, 2006, Effects of Lightweight Aggregates on Autogenous Deformation and Fracture of High Performance Concrete, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
3. Özdemir, Nedim, 1998, Radyoaktif Atıkların Saklanması Zeolit ve Bentonitin Kullanılması, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü