



Hiper akışkanlaştırıcı katkı dozajının kalsiyum hidroksit boyutu üzerindeki etkisi

Hatice ÇİÇEK

Dicle Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Mimarlık Bölümü, Diyarbakır
htcgnl@gmail.com ORCID: 0000-0003-3271-1854, Tel: (412) 241 10 00 (3716)

İsmail Ağa GÖNÜL*

Dicle Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Mimarlık Bölümü, Diyarbakır
ismail@dicle.edu.tr ORCID: 0000-0002-9833-7140, Tel: (412) 241 10 00 (3720)

Geliş: 09.09.2019, Revizyon: 30.09.2019, Kabul Tarihi: 01.10.2019

Öz

Kalsiyum hidroksit (KH) betondaki ana hidratasyon ürünlerinden biridir. Büyük KH kristalleri betonda daha boşluklu bir yapı oluşturur ve düşük yüzey alanı ve buna bağlı olarak zayıf van der Waals çekim kuvvetleri nedeniyle daha düşük aderans kapasitesine sahiptir. KH aynı zamanda en fazla çözünebilen hidratasyon ürünüdür ve bu nedenle betonda zayıf bir halkadır. Hiper akışkanlaştırıcı katkı (HAK), kullanılacak dozajı ile sadece çimento hamurunun reolojik davranışını değil, aynı zamanda hidratasyon karakteristiğini de etkileyen yeni nesil akışkanlaştırıcılardandır. Bu çalışmada, HAK dozajının betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Bu bağlamda, üç farklı HAK dozajlı (%1, %1.25 ve %1.5) ve üç farklı A_{iri}/A (iri agrega/tüm agrega) oranlı (%40, %50 ve %60) dokuz beton karışımı hazırlanmıştır. Betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu, taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile alınan görüntüler aracılığıyla belirlenmiştir.

HAK dozajının %1'den %1.25'e çıkarılması ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunu ortalama %21 oranında düşürmüştür, %1.5'e çıkarılması ise ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunu ortalama %3.7 oranında arttırmıştır. Bununla birlikte, betonun A_{iri}/A oranı arttıkça ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunun arttığı da tespit edilmiştir.

HAK'ın uygun dozajda kullanılması ile ara yüzey bölgesindeki KH kristalleri daha küçük olan beton üretilebileceği görülmektedir. Bunun sonucunda da betonun fiziksel, mekanik ve dayanıklılığı ile ilgili özelliklerine önemli bir katkı sağlanacağı açıktır.

Anahtar Kelimeler: beton; ara yüzey bölgesi; hiper akışkanlaştırıcı katkı; kalsiyum hidroksit kristalleri; katkı dozajı; kristal boyutu;

* Yazışmaların yapılacağı yazar

DOI: 10.24012/dumf.617325

Giriş

Dünya genelinde özellikle hazır beton sektöründe akışkanlaştırıcı katkı kullanımı çok yaygınlaşmış ve betonun önemli bir bileşeni haline gelmiştir. Akışkanlaştırıcı katkılar, çimento hamurunun işlenebilirliğini artıran kimyasallardır. Belirli bir işlenebilirlik için daha düşük bir su/çimento (S/Ç) oranının kullanılmasına izin verilerek daha kaliteli beton elde edilmesi sağlanır. Normal akışkanlaştırıcı katkı olarak adlandırılan bu kimyasalların geleneksel çeşitleri, S/Ç oranında %5-15 azalma sağlarlar. Süper akışkanlaştırıcı katkı adı verilen bu kimyasalların bir başka çeşidi daha yüksek konsantrasyonlarda kullanılabilir ve S/Ç oranında %30'a varan oranda azalma sağlarlar (Thomas ve Jennings, 2009). Hiper akışkanlaştırıcı katkı (HAK) ise S/Ç oranında %35-40 oranında azalma sağlayan yeni nesil akışkanlaştırıcılardır (Bauchkar ve Chore, 2018). HAK, S/Ç oranında çok büyük bir düşüş sağlamak için kullanıldığında, üretilen betona özel olarak "yüksek dayanımlı" beton denecek kadar yüksek bir dayanım artışına yol açar. Eğer S/Ç büyük oranda düşürülmezse, sonuç mekanik bir konsolidasyon gerektirmeyecek kadar akıcı olan beton olacaktır (Thomas ve Jennings, 2009).

HAK, sadece çimento hamurunun reolojik davranışını değil, aynı zamanda hidrasyon karakteristiğini de etkiler. Hidrate olmuş çimento hamuru; hidrasyon ürünleri, boşluklar ve bazı hidrate olamamış klinker tanelerinden oluşur. Kalsiyum hidroksit (KH) ana hidrasyon ürünlerinden biridir. Diğerleri kalsiyum silikat hidrat (K-S-H) ve kalsiyum sülfat hidratlarıdır. KH, hidrate olmuş çimento hamurundaki katıların hacminin yüzde 20 ila 25'ini oluşturur (Mehta ve Monteiro, 2006). Hidrate olmuş çimento hamuru üzerinde kapsamlı çalışmalar yapılmış olmasına rağmen, KH ile ilgili çalışmalar (Gönül, 2008; Gallucci ve Scrivener, 2007; Skalny vd., 2001; Carde ve François, 1997; Hernandez vd., 2018; Sacki ve Monteiro, 2005; Yan-Rong vd., 2016; Müller vd., 2018; Kunther vd., 2017; Marchand, 2001; Diamond, 2004; Wu vd., 2016; Belkowitz ve

Armentrout, 2010; Ye vd., 2007) çok sınırlı olmuştur.

KH, K-S-H'nin aksine, belirli bir stokiyometrisi (Ca(OH)_2) olan bir bileşiktir. Ayırt edilebilen altıgen prizma morfolojisine sahip büyük kristaller şeklinde oluşma eğilimindedir (Mehta ve Monteiro, 2006). KH, hidrasyon ürünlerinin en çözünbilir olanıdır. Sayısal simülasyonlar, KH çözünmesinin, hidrate olmuş çimento hamurunun porozitesinde belirgin bir artışa neden olduğunu açıkça göstermektedir. Porozitedeki bu artışın malzemenin taşınım özellikleri üzerinde zararlı bir etkisi vardır (Marchand, 2001). Ayrıca, K-S-H ile karşılaştırıldığında, KH'nin dayanım artırıcı potansiyeli, oldukça düşük yüzey alanı nedeniyle sınırlıdır (Mehta ve Monteiro, 2006). KH, potansiyel çatlak ilerlemesi için alan sağlayabilmekte, böylece dayanımda azalmaya da yol açabilmektedir. Yüksek yoğunluklu sistemlerde aşırı kritik çatlakların oluşması istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle, KH sertleşmiş betonun en zayıf ürünüdür ve mekanik özelliklerini sınırlamaktadır (Slamečka ve Škvára, 2002).

Mikro-strüktürel gözlemler, betonun üç fazlı bir model olarak temsil edilebileceğini ortaya koymaktadır: çimento hamuru fazı, agrega fazı ve bu ikisini birbirine bağlayan ve ara yüzey bölgesi olarak adlandırılan faz. Ara yüzey bölgesi, agrega parçacıklarını çevrelemekte ve kalınlığı 50 μm 'e kadar çıkabilmektedir (Alexander ve Mindess, 2005). Ara yüzey bölgesini çimento hamurundan ayıran en önemli özelliği daha büyük kristal boyutları (özellikle KH) ve boşlukları olmasıdır. Ara yüzey bölgesindeki kristallerin boyutu, betonun makroskopik özelliklerini doğrudan etkileyen çok önemli bir parametredir. HAK dozajının betonun makroskopik özellikleri üzerindeki etkisi ile ilgili birçok araştırma yapılmış olmasına rağmen, HAK dozajının ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu üzerindeki etkisi hakkında yapılan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, HAK dozajının ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Yöntem

Beton karışımlarının hazırlanması

Bu çalışma kapsamında, üç farklı HAK dozajlı (çimentonun kütleli %'si olarak) ve üç farklı A_{iri}/A (iri agrega/tüm agrega) oranlı dokuz beton karışımı hazırlanmıştır. Hazırlanan beton karışımları ve bileşenlerinin oranları ve oranları Tablo 1'de verilmiştir. Beton karışımları bileşenlerini orantılamada "mutlak hacim yöntemi" kullanılmıştır. Her bir beton

karışımının yüksek dayanımlı, yarı hafif ve minimum 2.5 cm çökme değeri olması hedeflenmiştir. Beton karışımları bileşenlerinin nihai oranları, bu hedefler doğrultusunda hazırlanan deneme beton karışımları sınıdıktan sonra belirlenmiştir. Beton karışımlarında, TS EN 197-1 (2002)'e uygun, normal erken dayanımlı katkısız portland çimentosu kullanılmıştır (Tablo 2).

Tablo 1. Hazırlanan beton karışımları ve bileşenlerinin oranları ve oranları

Hazırlanan Beton Karışımları	Bileşenlerin Oranları ve Oranları											
	Bileşenlerin Oranları				Bileşenlerin Oranları (1000 dm ³ beton karışımında)							
	Hiper Akışkanlaştırıcı Katkı / Çimento (HAK/C) Kütleli Oran (%)	İri Agrega / Tüm Agrega (A _{iri} /A) Hacimsel Oran (%)	Su / Çimento (S/C) Kütleli Oran (%)	Çimento Kütleli (kg)	Çimento Hacmi (dm ³)	İri Agrega (bazık pomza) Kütleli (kg)	İri Agrega (bazık pomza) Hacmi (dm ³)	İnce Agrega (dere kumu) Kütleli (kg)	İnce Agrega (dere kumu) Hacmi (dm ³)	Su + Hiper Akışkanlaştırıcı Katkı Kütleli (kg)	İri Agrega Doyma Suyu Kütleli (kg)	İnce Agrega Doyma Suyu Kütleli (kg)
BK 1	1.00	40	30	500	160.256	502.134	275.898	1051.169	413.846	150	37.310	15.768
BK 2	1.25	40	30	500	160.256	502.134	275.898	1051.169	413.846	150	37.310	15.768
BK 3	1.50	40	30	500	160.256	502.134	275.898	1051.169	413.846	150	37.310	15.768
BK 4	1.00	50	30	500	160.256	627.670	344.872	876	344.872	150	46.640	13.140
BK 5	1.25	50	30	500	160.256	627.670	344.872	876	344.872	150	46.640	13.140
BK 6	1.50	50	30	500	160.256	627.670	344.872	876	344.872	150	46.640	13.140
BK 7	1.00	60	30	500	160.256	753.20	413.846	700.780	275.898	150	55.960	10.510
BK 8	1.25	60	30	500	160.256	753.20	413.846	700.780	275.898	150	55.960	10.510
BK 9	1.50	60	30	500	160.256	753.20	413.846	700.780	275.898	150	55.960	10.510

Tablo 2. Beton karışımlarında kullanılan çimentonun özellikleri

Beton Karışımlarında Kullanılan Çimentonun Özellikleri (TS EN 197-1'e Uygun, Normal Erken Dayanımlı Katkısız Portland Çimentosu)					
Dayanım Özellikleri		Fiziksel Özellikler		Kimyasal Özellikler	
2 günlük basınç dayanımı	31.0 Mpa	Özgül ağırlık (g/cm ³)	3.12	Erimez kalıntı (%)	0.55
7 günlük basınç dayanımı	39.5 Mpa	Priz başlangıcı (saat)	2.15	SO ₃ (%)	2.38
28 günlük basınç dayanımı	46.5 Mpa	Priz bitişi (saat)	3.35	Cl (%)	0.0085
		Hacim sabitliği (mm)	1.2	Kızdırma kaybı (%)	2.65
		Özgül yüzey (cm ² /g)	3395		

Beton karışımlarında kullanılmadan önce dere kumu agregası etüvde tamamen kurutulmuştur. Hafif agregaların ise beton karışımlarında kullanılmadan önce on dakika su emdirilmeleri önerilmektedir. Ancak, beton karışımlarında yüksek dozajda çimento kullanıldığı ve 30-35 °C'lik ortam sıcaklığında üretim gerçekleştirildiği için bu sürenin yeterli

olmayacağı düşünülmüştür. Bu nedenle bazık pomza agregasının etüvde tamamen kurutulup otuz dakika su emdirildikten sonra kullanılması tercih edilmiştir. Agregaların doyma suyu miktarları sonradan beton karışımlarına eklenmiştir. Beton karışımlarında kullanılan agregaların fiziksel özellikleri Tablo 3'de, bazık pomza agregasının kimyasal içeriği ve oranları

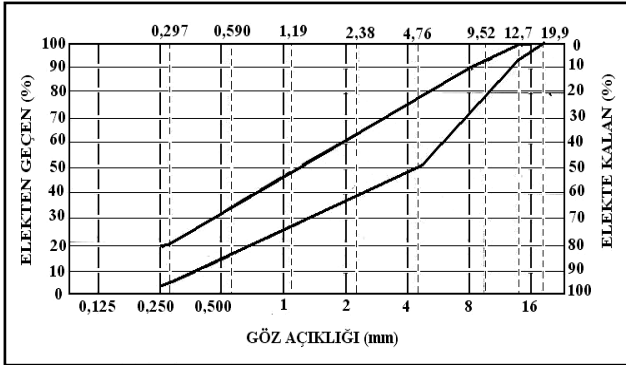
ise Tablo 4’de verilmiştir. Şekil 1’de ise ASTM C 330 (2000)’de önerilen ve bu çalışmada kullanılan ATBD (agrega tane boyutu dağılımı) eğrileri verilmiştir.

Tablo 3. Beton karışımlarında kullanılan agregaların fiziksel özellikleri

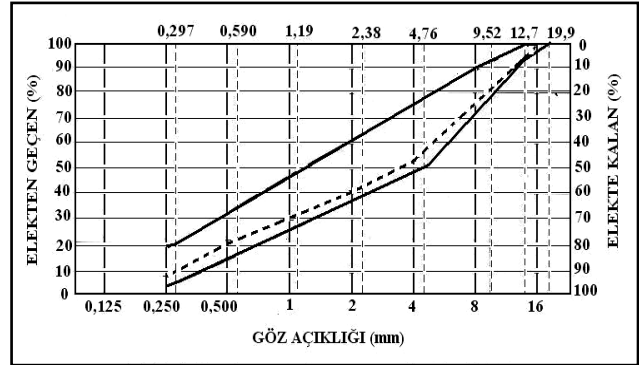
Beton Karışımlarında Kullanılan Agregalar	Fiziksel Özellikler					
	En Büyük Tane Boyutu (mm)	Gevşek Yığın Yoğunluğu (Mg/m ³)	Su Muhtevası (%)	Tane Yoğunluğu (Mg/m ³)	24 Saat Sonunda Su Emme Değerleri (%)	Şekil İndisi
Bazik pomza (iri agrega)	16	0.864	0.89	1.819	10.884	10
Dere kumu (ince agrega)	4	1.707	1.96	2.538	2.538	-

Tablo 4. Beton karışımlarında kullanılan bazik pomza agregasının kimyasal içeriği ve oranları

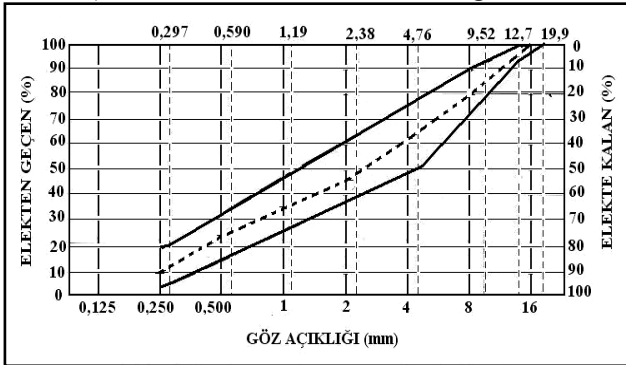
Beton Karışımlarında Kullanılan Bazik Pomza Agregasının Kimyasal İçeriği	Oranlar (%)
SiO ₂ (toplam)	45.06
Erimez kalıntı	59.53
Al ₂ O ₃	13.34
Fe ₂ O ₃	12.80
CaO	12.05
MgO	7.41
SO ₃	0.36
Kızdırma kaybı	1.01
Na ₂ O	2.88
K ₂ O	1.32



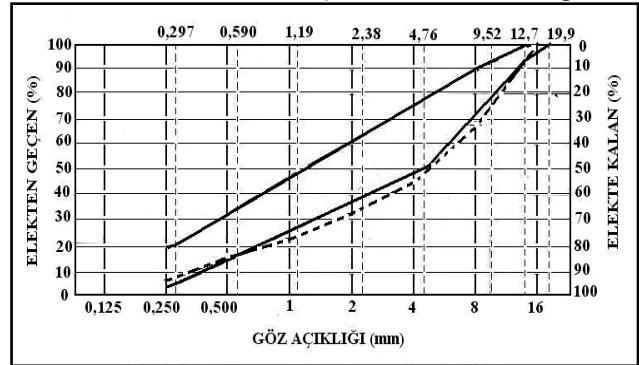
a) ASTM C 330’da önerilen ATBD eğrileri



c) %50 A_{iri}/A oranlı beton için kullanılan ATBD eğrisi



b) %40 A_{iri}/A oranlı beton için kullanılan ATBD eğrisi



d) %60 A_{iri}/A oranlı beton için kullanılan ATBD eğrisi

Şekil 1. ASTM C 330’da önerilen ve bu çalışmada kullanılan ATBD (agrega tane boyutu dağılımı) eğrileri

Beton karışımlarında, TS EN 934-2 (2002)'e uygun polikarboksilat esaslı HAK kullanılmıştır.

TEM numunelerinin hazırlanması ve ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunun belirlenmesi

Betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu, taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile alınan görüntüler aracılığıyla mikro düzeyde belirlenebilmektedir. Bu çalışmada, öncelikle 100x100x500 mm boyutlu kiriş numuneler hazırlanmış ve TEM numuneleri bu kiriş numunelerden alınmıştır.

Kiriş numuneler için kalıplar hazırlanmış, hazırlanan beton karışımları bu kalıplara doldurulmuş ve sıkıştırılmış (titreşim masası ile), yüzeyleri tesviye edilmiş ve küre tabi tutulmuşlardır. Bu işlemler, TS EN 12390-1 (2002) ve TS EN 12390-2 (2002)'de belirtilen kurallara uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kiriş numuneler, bir yıl boyunca normal ortam koşulları altında laboratuarda tutulmuştur.

TEM numuneleri bu kiriş numunelerden 50 mm'lik küpler şeklinde alınmıştır. Bu küp numuneler, yağlı kesim yapan elmas uçlu testere ile iki kez küçültülerek 10x25x50 mm boyutuna getirilmiştir. Kesilen numuneler; parlatılmış, hidratasyon gelişiminin durdurulması için metil alkol ile silinmiş, iletkenliğinin azaltılması için altın ile kaplanmış ve etüvde kurutulmuştur (Şekil 2).



Şekil 2. TEM numunelerinin hazırlanması

TEM cihazından iki çeşit görüntü alınabilmektedir. Bunlardan biri "Scatter Electron Image" (SEI) diğeri ise "Backscatter Electron Image" (BSEI) olarak adlandırılan görüntülerdir. BSEI, elementlerin atomik numaralarına karşı duyarlı olma esasına dayanan bir görüntü çeşididir. Düşük atomik numaraları olan fazlar koyu renkli görünürken, yüksek atom numarasına sahip olanlar ise daha açık renkte ve parlak görünmektedirler. SEI, üç boyut etkisini daha fazla veren, kalitesi daha yüksek olan görüntüdür. Bu nedenle, morfolojik özelliklerin belirlenmesinde SEI tercih edilmektedir. Bu çalışmada "LEO 440" TEM cihazından alınan SEI kullanılmıştır. Ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunun belirlenebilmesi için TEM numunelerinin her birinden 6 görüntü alınmıştır. Böylece toplamda 10000x büyütme oranında 54 görüntü alınmıştır.

Numunelerden görüntü alınacak düzlem, beton döküm yönüne göre belirlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda, TEM görüntüleri genelde numunelerin beton döküm yönüne dik düzleminden alınmıştır. Bu araştırmada ise, kanama olayı gözetilerek, TEM görüntüleri numunelerin beton döküm yönüne paralel düzleminden alınmıştır.

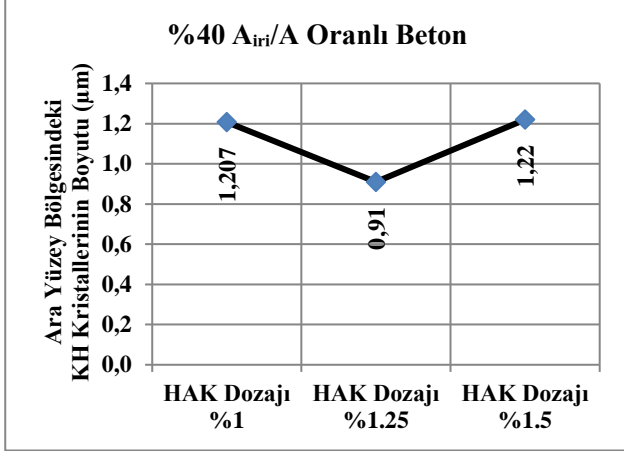
Bu çalışmada, KH kristallerinin boyutu ile ilgili nicel veriler doğrudan ölçüm ile TEM görüntülerinden elde edilmiştir. Her bir KH kristalinin boyutu birbirine dik iki yönde ölçülen boyutların ortalaması alınarak belirlenmiştir. Her bir TEM numunesinin ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu ise, bu bölgedeki en büyük üç KH kristalinin boyutlarının ortalaması alınarak belirlenmiştir.

Bulgular ve tartışma

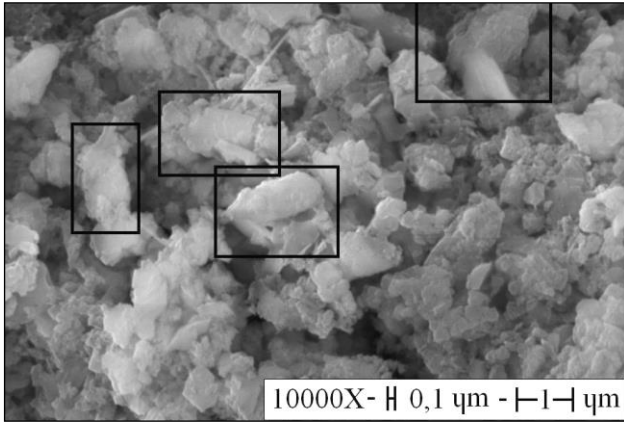
HAK dozajının %40 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu üzerindeki etkisi Şekil 3'de verilmiştir. %40 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin TEM görüntüleri ise Şekil 4'de verilmiştir.

HAK dozajı %1 olan %40 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin

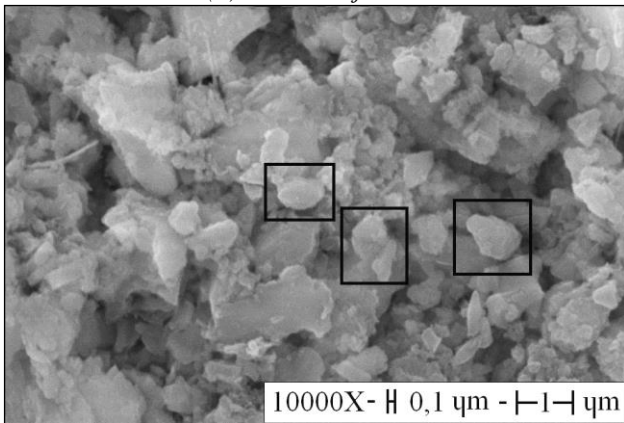
boyutunun 1.207 μm olduğu tespit edilmiştir. HAK dozajının %1'den %1.25'e çıkarılması KH kristallerinin boyutunu %25 düşürmüştü, %1.5'e çıkarılması ise KH kristallerinin boyutunu %1 arttırmıştır.



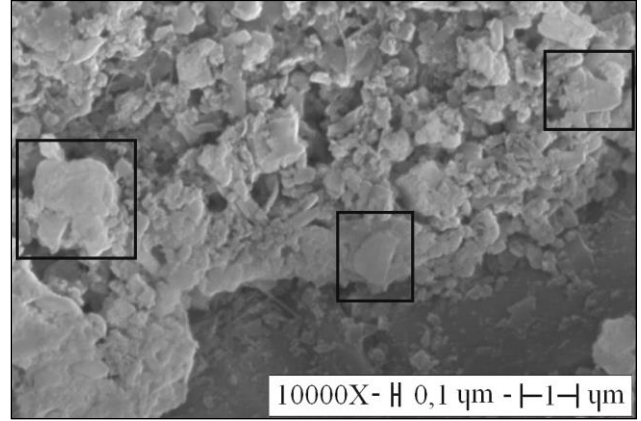
Şekil 3. HAK dozajının %40 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu üzerindeki etkisi



(a) HAK dozajı %1



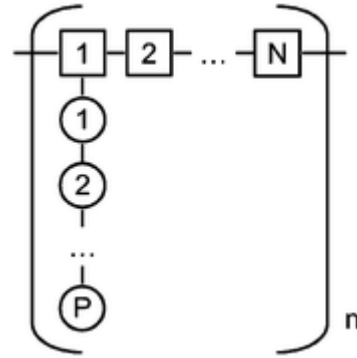
(b) HAK dozajı %1.25



(c) HAK dozajı %1.5

Şekil 4. %40 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin TEM görüntüleri

Polikarboksilat esaslı hiper akışkanlaştırıcılar, karboksilat fonksiyonları taşıyan adsorptif bir omurga zinciri ve hidrofilik polietilen oksit yan zincirlerden oluşan kopolimerlerdir (Shui vd., 2016). Tarak tipli bu kopolimerlerin şematik gösterimi Şekil 5'de verilmiştir. Omurga, adsorpsiyonu esas olarak yüzeylerle elektrostatik etkileşimler yoluyla sağlarken, yan zincirler adsorbe edilmeyen ve adsorbe edilen katmanlar arasında sterik engel oluşturan kısımdır (Marchon vd., 2013).



Şekil 5. Tarak tipli kopolimerlerin şematik gösterimi - Kopolimer, omurga zincirde N monomerli n segment içerir, her segment P monomer içeren bir yan zincire sahiptir. (Marchon vd., 2013)

Akışkanlaştırıcı katkı kullanılmayan betonda, pozitif ve negatif yüklü çimento parçacıkları birbirlerine çekilerek topaklanma gerçekleşebilmektedir. Çimento parçacıklarının

topaklanması karışım suyunun bir kısmının aralarında sıkışmasına, bu da işlenebilirlik ve çimento hidratasyonu için daha az miktarda su kalmasına yol açmaktadır. Betona akışkanlaştırıcı katkının katılmasıyla, çimento parçacıklarının topaklaşması önlenir veya en aza indirilir. Bu kimyasal katkıları çimento parçacıkları tarafından adsorbe edildiğinde birbirlerinden uzaklaşırlar. Çimento parçacıklarının dağılmasıyla birlikte, aralarında sıkışan su serbest kalır ve işlenebilirlik ve çimento hidratasyonu için kullanılabilir hale gelir. Bununla birlikte, hidratasyona maruz kalan çimento parçacığı yüzey alanı da artmış olur (Jun, 2008).

Portland çimentosu, trikalsiyum alüminat (K_3A), trikalsiyum silikat (K_3S), dikalsiyum silikat (K_2S) ve tetrakalsiyum alüminoferrit (K_4AF) gibi birçok reaktif fazdan oluşan kompleks bir malzemedir (Liu vd., 2015). KH, K_3S 'nin ve daha az ölçüde de K_2S 'nin hidratasyonundan oluşur (Thomas ve Jennings, 2009). K_3S , su ile temas ettikten hemen sonra hidrate olmaya başlar, K_2S ise hidratasyon sürecinin erken dönemlerinde o kadar aktif değildir (Jun, 2008). K_3S 'nin hidratasyonu, hidrate olmamış K_3S 'nin çözünmesi ve KH ile K-S-H oluşturacak şekilde çökmesi ile ilerler. Hidrate olmamış K_3S su ile temas etmeye başladığında, K_3S 'nin ilk çözünmesi ile ilişkili olarak birkaç dakika süren bir ısı patlaması olur. Bu devre 'indüksiyon öncesi devre' olarak adlandırılır. Bu devreyi birkaç saat süren ve düşük ısı çıkışının olduğu indüksiyon devresi takip eder. Daha sonra, hidratasyon hızı maksimum bir değere yükselir ve sonrasında düşer (Liu vd., 2015).

K_3S 'nin hidratasyon kinetiği, HAK'ın varlığında değişir. Önceki çalışmalar, K_3S 'nin yanı sıra hidrate olmuş fazının da başlangıç zeta potansiyelinin negatif olduğunu, dolayısıyla anyonik HAK'ın bu fazlara doğrudan adsorbe olamayabileceğini ortaya koymaktadır. HAK'ın hidrate olan K_3S 'nin üzerine adsorbe olma miktarının hidratasyon gelişimi ile birlikte artan KH veya K-S-H miktarlarına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Bu, K_3S 'nin hidratasyonu

sırasında Ca^{2+} 'nın serbest kalması ve K-S-H fazının yüzeyinde Ca^{2+} katmanının oluşması ile ilgili olabilir. Bu nedenle, HAK indüksiyon devresini uzatmakta, hidratasyonun başlangıç devresinde KH kristalleşmesini ve K-S-H oluşumunu geciktirmektedir. Ayrıca, HAK'ın varlığında oluşan KH kristallerinin ortalama boyutu, HAK'ın yokluğunda oluşan KH kristallerine kıyasla nispeten daha küçüktür. Bu, HAK'ın KH çekirdeklenme bölgelerinde adsorbe edildiğini ve hidratasyonun başlangıç devresinde bu kristallerin normal büyümesini engellediğini göstermektedir (Liu vd., 2015).

HAK'ın taze beton karışımındaki etkisi, dozajına ve karışım içindeki dağılımına bağlıdır. Çok düşük dozun taze karışımın reolojik davranışına bir etkisi olmamakta, diğer taraftan çok yüksek dozun ise kanama ve segregasyon gibi zararlı etkileri olabilmektedir. Yamada vd. beton karışımında HAK'ın kritik ve doyguluk dozları olduğu görüşündedirler. Kritik dozajın altında, karışım HAK eklenmemiş gibi davranacaktır. Doyguluk dozajı ise, HAK'ın daha fazla ilave edilmesinin, beton karışımının reolojik davranışının gelişimine yol açmayacağı anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, HAK dozajı ayrıca bir üst sınır değerine sahip olmalıdır çünkü yüksek dozaj aşırı kanamadan dolayı karışımın kohezyonunu azaltmakta, çimento hamurunun viskozitesini düşürmekte ve bunların sonucu olarak segregasyona yol açmaktadır (Antoni vd., 2017).

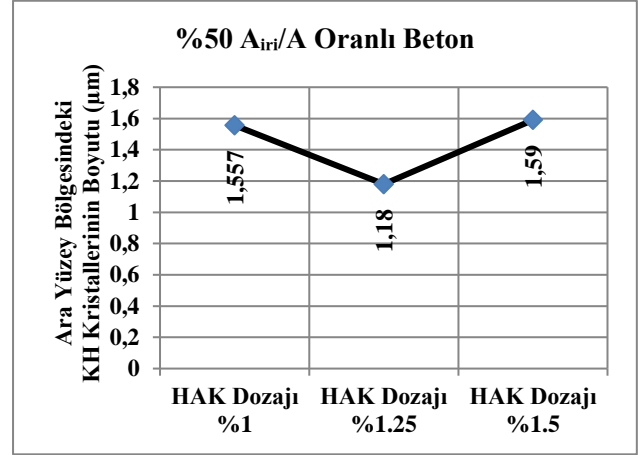
Bu çalışmada, HAK dozajının %1'den %1.25'e çıkarılması ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunu düşürmüş, %1.5'e çıkarılması ise KH kristallerinin boyutunu arttırmıştır. Bu durumun nedeni çimento hidratasyon mekanizması ile açıklanabilir. Betonun bu kadar faydalı bir malzeme olmasını sağlayan özelliklerinden biri, çimento hamurunun hidrate olma sürecinde hacminde neredeyse hiçbir net değişiklik olmamasıdır. Aksi durumda, boyutu zamanla değişeceğinden beton yapıyı yerinde dökerek yapmak neredeyse imkânsız olurdu. Her bir çimento parçacığının yüzeyinden bir hidratasyon ürünü

tabakasının dışarı doğru büyümesi olan çimento hidratasyon mekanizması göz önüne alındığında, bu büyüyen katmanların temas ettiği her yerde parçacıkların birbirini iterek çimento hamurunu genişleteceği beklenebilir. Ancak, bitişik iki çimento parçacığının hidratasyon ürünü katmanları temas ettiğinde, KH ve K-S-H fazları bu yönde büyümeyi durdurur (Thomas ve Jennings, 2009).

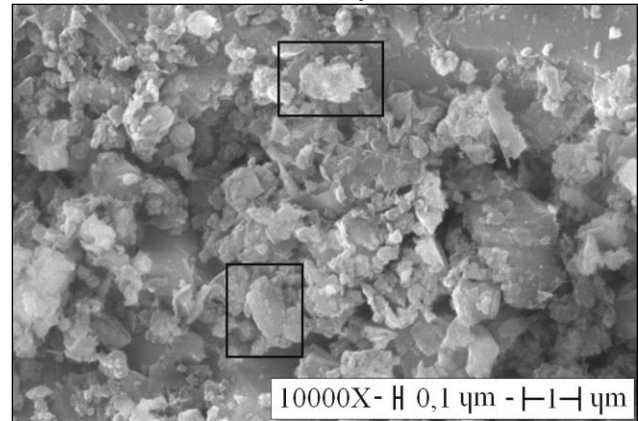
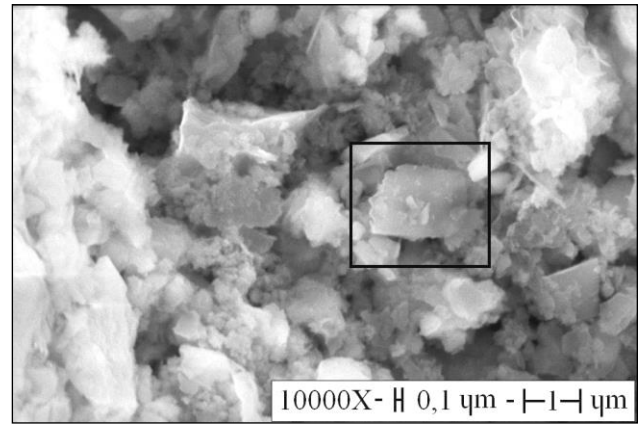
KH, esas olarak büyümesi için var olan boşluk miktarına bağlı olarak, çok çeşitli şekil ve boyutlarda kristaller olarak oluşur (Thomas ve Jennings, 2009). HAK dozajının %1'den %1.25'e çıkarılması ile betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunda gerçekleşen düşüş, HAK dozajı %1.25 olan betonun ara yüzey bölgesinde KH kristallerinin engellenmeden büyüebileceği boşluk miktarının daha az olduğunu göstermektedir. HAK dozajının %1.5'e çıkarılması ile betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunda gerçekleşen artış ise, HAK dozajı %1.5 olan betonun ara yüzey bölgesinde KH kristallerinin engellenmeden büyüebileceği boşluk miktarının daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu anlamda, HAK'ın belirli bir dozaja kadar kullanılması ile ara yüzey bölgesindeki çimento parçacıkları aralarında daha az boşluk kalacak şekilde dağılmaktadırlar. HAK'ın belirli bir dozajın üstünde kullanılması ise ara yüzey bölgesindeki çimento parçacıkları arasındaki boşluğun daha fazla olmasına yol açmaktadır. HAK'ın belirli bir dozajın üstünde kullanılmasının ara yüzey bölgesindeki kanamayı arttırdığı düşünülmektedir. Kanamanın artması ile ara yüzey bölgesinin S/Ç oranı artmaktadır. Richardson'a göre, S/Ç oranı yüksek olduğunda fazla miktarda su ve boşluk olacağından hidratların büyümesi engellenmeyecek ve büyük boyutlu kristaller oluşacaktır (Aitcin, 2016).

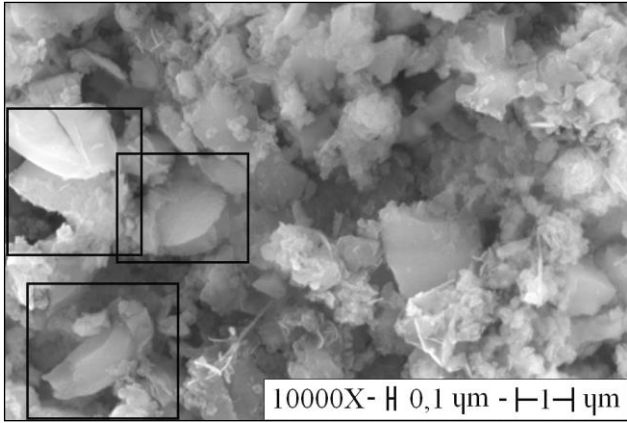
HAK dozajının, %50 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu üzerindeki etkisi Şekil 6'da, %60 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu üzerindeki etkisi ise Şekil

8'de verilmiştir. %50 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin TEM görüntüleri Şekil 7'de, %60 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin TEM görüntüleri ise Şekil 9'da verilmiştir.

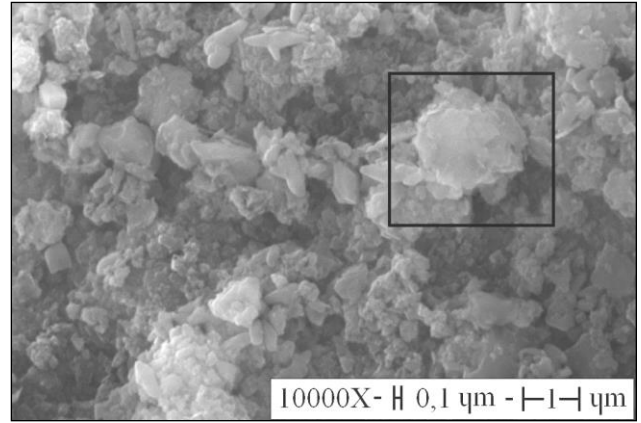


Şekil 6. HAK dozajının %50 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu üzerindeki etkisi





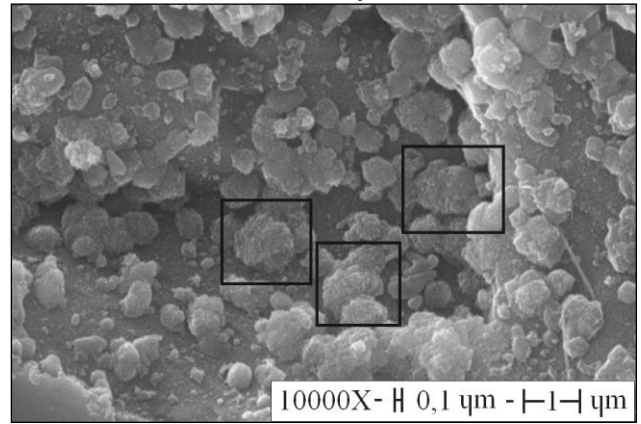
(c) HAK dozajı %1.5



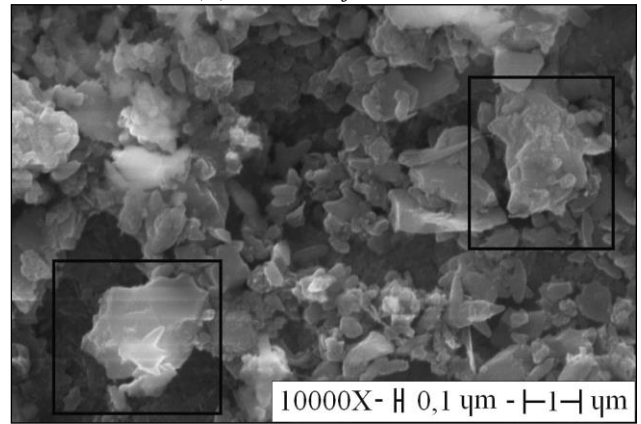
(a) HAK dozajı %1

Şekil 7. %50 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin TEM görüntüleri

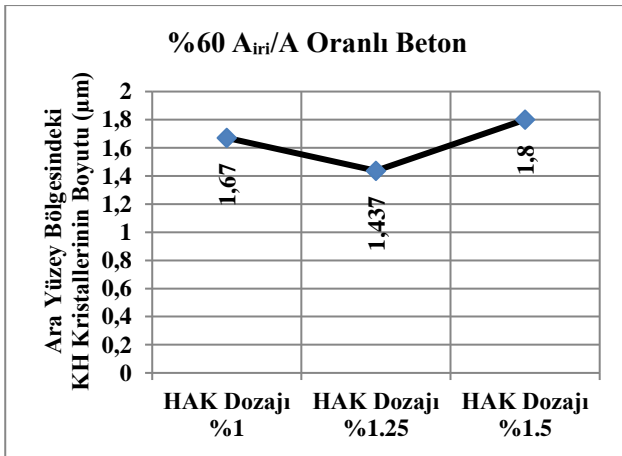
HAK dozajı %1 olan %50 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunun 1.557 μm olduğu tespit edilmiştir. HAK dozajının %1'den %1.25'e çıkarılması KH kristallerinin boyutunu %24 düşürmüş, %1.5'e çıkarılması ise KH kristallerinin boyutunu %2 arttırmıştır. HAK dozajı %1 olan %60 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunun ise 1.67 μm olduğu tespit edilmiştir. HAK dozajının %1'den %1.25'e çıkarılması KH kristallerinin boyutunu %14 düşürmüş, %1.5'e çıkarılması ise KH kristallerinin boyutunu %8 arttırmıştır.



(b) HAK dozajı %1.25



(c) HAK dozajı %1.5



Şekil 8. HAK dozajının %60 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu üzerindeki etkisi

Şekil 9. %60 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin TEM görüntüleri

HAK dozajının %50 ve %60 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu üzerindeki etkisi, %40 A_{iri}/A oranlı betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu üzerindeki etkisi ile aynıdır. Bununla birlikte, betonun A_{iri}/A oranı arttığında ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunun arttığı görülmektedir.

Agrega gradasyonunda, iri agreganın en büyük tane boyutunda bir değişiklik olmadan ve S/Ç oranı sabit tutularak yapılan değişikliğin, beton karışımının kanama özelliklerinde bir değişikliğe neden olduğu düşünülmektedir. İri agrega tanelerinin etrafındaki kanama, betonun A_{iri}/A oranı arttığında artmıştır. Bu durumda, ara yüzey bölgesinin S/Ç oranı artmış, bu da daha büyük KH kristallerinin oluşumuna yol açmıştır.

Sonuç

Bu çalışmada, üç farklı HAK dozajının (%1, %1.25 ve %1.5) üç farklı A_{iri}/A oranlı (%40, %50 ve %60) betonun ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. HAK dozajının %1'den %1.25'e çıkarılması ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunu ortalama %21 oranında düşürmüştür, %1.5'e çıkarılması ise ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunu ortalama %3.7 oranında arttırmıştır. Bununla birlikte, betonun A_{iri}/A oranı arttıkça ara yüzey bölgesindeki KH kristallerinin boyutunun arttığı da tespit edilmiştir.

Bir malzemenin mikro-strüktürü prosesine (bir malzemenin nasıl üretildiğine), özellikleri (bir malzemenin nasıl davrandığı) ise mikro-strüktürüne bağlıdır. Böylece, mikro-strüktür, proses ve özellikler arasında bir bağlantı sağlar. Büyük KH kristalleri daha boşluklu bir yapı oluşturur ve düşük yüzey alanı ve buna bağlı olarak zayıf van der Waals çekim kuvvetleri nedeniyle daha düşük aderans kapasitesine sahiptir. KH aynı zamanda en fazla çözünebilen hidratasyon ürünüdür ve bu nedenle betonda zayıf bir halkadır. HAK'ın uygun dozajda kullanılması ile ara yüzey bölgesindeki KH kristalleri daha küçük olan beton üretilebilecektir. Bunun sonucunda da betonun fiziksel, mekanik ve dayanıklılığı ile ilgili özelliklerine önemli bir katkı sağlanacağı açıktır.

Bundan sonraki çalışmalarda, HAK dozajının diğer hidratasyon ürünleri üzerindeki etkisinin araştırılacağı çalışmaların faydalı olacağı düşünülmektedir.

Kaynaklar

- Aitcin, P.C., (2016). *Portland cement*, in Aitcin, P.C., Flatt, R.J., eds, *Science and Technology of Concrete Admixtures*, Elsevier Ltd., UK.
- Alexander, M. ve Mindess, S., (2005). *Aggregates in concrete*, Taylor & Francis, USA.
- Antoni, Halim, J.G., Kusuma, O.C. ve Hardjito, D., (2017). Optimizing polycarboxylate based superplasticizer dosage with different cement type, *Procedia Engineering*, 171, 752-759.
- ASTM C 330-00, (2000). Standard specification for lightweight aggregates for structural concrete, *American Standards*, Philadelphia.
- Bauchkar, S.D. ve Chore, H.S., (2018). Effect of PCE superplasticizers on rheological and strength properties of high strength self-consolidating concrete, *Advances in Concrete Construction*, Vol.6, 6, 561-583.
- Belkowitz, J.S. ve Armentrout, D., (2010). An investigation of nano silica in the cement hydration process, *Proceedings, Concrete Sustainability Conference, National Ready Mixed Concrete Association*, USA.
- Carde, C. ve François, R., (1997). Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on the mechanical and physical properties, *Cement and Concrete Research*, 27, 539-550.
- Diamond, S., (2004). The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer, *Cement and Concrete Composites*, 26, 919-933.
- Gallucci, E. ve Scrivener, K., (2007). Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems, *Cement and Concrete Research*, 37, 492-501.
- Gönül, H., (2008). Bazalt skoriasının taşıyıcı yarı hafif beton üretiminde kullanımı, *Doktora tezi*, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hernandez, N., Lizarazo-Marriaga, J. ve Rivas, M.A., (2018). Petrographic characterization of Portlandite crystal sizes in cement pastes affected by different hydration environments, *Construction and Building Materials*, 182, 541-549.
- Jun, S.D., (2008). Effect of a newly developed lignosulphonate superplasticizer on properties of cement pastes and mortars, *Yüksek Lisans Tezi*, National University of Singapore, Engineering Department of Civil Engineering, Singapore.
- Kunther, W., Ferreiro, S. ve Skibsted, J., (2017). Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium-silicate-hydrate binders, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 17401-17412.

- Liu, M., Lei, J., Guo, L., Du, X. ve Li, J., (2015). The application of thermal analysis, XRD and SEM to study the hydration behavior of tricalcium silicate in the presence of a polycarboxylate superplasticizer, *Thermochemica Acta*, 613, 54-60.
- Marchand, J., Bentz, D.P., Samson, E. ve Maltais, Y., (2001). *Influence of calcium hydroxide dissolution on the transport properties of hydrated cement systems* in Skalny, J., Gebauer, J. ve Odler, I., eds, *Material science of concrete, special volume: Calcium hydroxide in concrete*, The American Ceramic Society, 113-129, Westerville.
- Marchon, D., Sulser, U., Eberhardt, A. ve Flatt, R.J., (2013). Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete, *Soft Matter*, 9, 10719-10728.
- Mehta P.K. ve Monteiro, P.J.M., (2006). *Concrete - microstructure, properties, and materials*, The McGraw-Hill Companies, Inc., USA.
- Müller, T., Krämer, C., Pritzel, C., Bornemann, R., Kowald, T.L., Trettin, R.H.F. ve Bolívar, P.H., (2018). Influence of cocamidopropyl betaine on the formation and carbonation of portlandite – A microscopy study, *Construction and Building Materials*, 163, 793-797.
- Sacki, T. ve Monteiro, P.J.M., (2005). A model to predict the amount of calcium hydroxide in concrete containing mineral admixtures, *Cement and Concrete Research*, 35, 1914-1921.
- Shui, L., Yang, X., Sun, Z., Ji, Y., Yang, H. ve Luo, Q., (2016). Experimental evidence for a possible dispersion mechanism of polycarboxylate-type superplasticisers, *Advances in Cement Research*, Volume No.28, Issue No.5, 287-297.
- Skalny, J., Gebauer, J. ve Odler, I., eds. (2001). *Material science of concrete, special volume: Calcium hydroxide in concrete*, The American Ceramic Society, Westerville.
- Thomas, J.J. ve Jennings, H., (2009). *Materials of cement science primer - The science of concrete*, Northwestern University Infrastructure Technology Institute, USA.
- TS EN 12390-1, (2002). Beton - Sertleşmiş beton deneyleri - Bölüm 1: Deney numunesi ve kalıplarının şekil, boyut ve diğer özellikleri, *Türk Standartları*, Ankara.
- TS EN 12390-2, (2002). Beton - Sertleşmiş beton deneyleri - Bölüm 2: Dayanım deneylerinde kullanılacak deney numunelerinin yapımı ve küre tabii tutulması, *Türk Standartları*, Ankara.
- TS EN 197-1, (2002). Genel çimentolar - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri, *Türk Standartları*, Ankara.
- TS EN 934-2, (2002). Kimyasal katkıları - Beton, harç ve şerbet için - Bölüm 2: Beton katkıları - Tarifler, özellikler, uygunluk, işaretleme ve etiketleme, *Türk Standartları*, Ankara.
- Slamečka, T. ve Škvára, F., (2002). The effect of water ratio on microstructure and composition of the hydration products of Portland cement pastes, *Ceramics – Silikáty*, 46, 4, 152-158.
- Wu, K., Shi, H., Xu, L., Ye, G. ve Schutter, D.G., (2016). Microstructural characterization of ITZ in blended cement concretes and its relation to transport properties, *Cement and Concrete Research*, 79, 243-256.
- Yan-Rong, Z., Xiang-Ming, K., Zi-Chen, L., Zhen-Bao, L., Qing, Z., Bi-Qin, D. ve Feng, X., (2016). Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism”, *Cement and Concrete Research*, 87, 64-76.
- Ye, Q., Zhang, Z., Kong, D. ve Chen, R., (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume, *Construction and Building Materials*, 21, 539-545.

Effect of hyper plasticizer admixture dosage on size of calcium hydroxide

Extended abstract

Hyper plasticizer admixtures (HPA) are chemicals that improve the workability of the paste. They allow a lower water/cement ratio to be used for a given workability, resulting in higher-quality concrete.

HPA affects not only the rheological behavior of cement paste, but also its hydration characteristic. The hydrated cement paste is composed of hydration products, pores and, some unhydrated clinker grains. Calcium hydroxide (CH) is one of the main hydration products. The others are calcium silicate hydrate (C-S-H) and calcium sulfoaluminates hydrates. CH constitutes 20 to 25 percent of the volume of solids in the hydrated cement paste (Mehta ve Monteiro, 2006).

Microstructural observations reveal that concrete can be represented as a three-phase model: a bulk cement paste phase, an aggregate phase, and a phase linking these two, referred to as interfacial transition zone. This zone is up to 50 μm thick and surrounds the aggregate particles (Alexander and Mindess, 2005). Most important features that differentiate interfacial transition zone from bulk cement paste are larger pores and crystal dimensions; particularly of CH. The size of the crystals in the interfacial transition zone is a very important parameter that directly affects the macroscopic properties of concrete. Although many studies have been conducted on the effect of HPA dosage on the macroscopic properties of concrete, no studies have been conducted on the effect of HPA dosage on the size of CH crystals in the interfacial transition zone. In this study, the effect of HPA dosage on the size of CH crystals in the interfacial transition zone was investigated.

In this context, nine concrete mixtures with three different HPA dosages (%1, %1.25 and %1.5) and three different A/A (coarse aggregate / whole aggregate) ratios (%40, %50 and %60) were prepared. The size of CH crystals in the interfacial transition zone of concrete was determined by scanning electron microscopy (SEM) images.

It was determined that in all concrete specimens that have three different A/A ratios, increasing the dosage of HPA from %1 to %1.25 significantly

decreased the size of CH crystals in the interfacial transition zone while increasing the dosage of HPA to %1.5 increased the size of CH crystals in the interfacial transition zone. On the other hand, the size of CH crystals in the interfacial transition zone was found to be increased when the A/A ratio of concrete was increased.

The reason of this situation can be explained by the mechanism of cement hydration. One of the characteristics of concrete that make it such a useful material is the fact that there is almost no net change in volume as the cement paste hydrates. If this were not the case, it would be almost impossible to cast concrete structures in place since the size of the structure would change over time. Given the mechanism of cement hydration, which is that a layer of hydration product grows outward from the surface of each cement particle, one might expect that wherever two of these growing layers came into contact they would push the particles apart, causing the paste to expand. Fortunately, when the layers of hydration product from two adjacent cement particles come into contact, the CH and C-S-H phases stop growing in that particular direction. In this manner, CH forms as crystals with a wide range of shapes and sizes, depending primarily on the amount of space available for growth (Thomas and Jennings, 2009). In this sense, the cement particles in the interfacial transition zone are dispersed in such a way that less space is left between them by using HPA up to a certain dosage. The use of HPA over a given dosage is thought to increase the bleeding in the interfacial transition zone.

The microstructure of a material depends on the way that it is processed, and the properties depend on the microstructure. Thus the microstructure provides a link between processing (how a material is made) and properties (how a material behaves). Large CH crystals form a more porous framework, and possess less adhesion capacity because of the lower surface area and correspondingly weak van der Waals forces of attraction. CH also is the most soluble of the hydration products, and thus is a weak link in concrete. By using the appropriate dosage of HPA, concrete with smaller CH crystals in its interfacial transition zone can be produced. This obviously makes a significant contribution to the physical, mechanical and durability properties of concrete.

Keywords: concrete, interfacial transition zone, hyper plasticizer admixture, calcium hydroxide crystals, admixture dosage, crystal size