

Yüksek performanslı çimentolu ürünlerin hamur fazının otojen rötre özellikleri

B. Yılmaz PEKMEZCİ*, Mehmet UYAN, M. Süheyl AKMAN

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yapı Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Yüksek performanslı ve yüksek dayanımlı betonların üretimiyle, otojen rötre kavramı büyük bir önem kazanmıştır. Çimento miktarı yüksek, su/çimento oranı çok düşük seviyelerde olan bu betonlarda yeterince su bulunmamasından dolayı otojen rötrenin salt kimyasal faktör dışında kendiliğinden kurumanın yol açtığı bir fiziksel etkiyle de arttığı gözlenmiştir. Otojen rötrenin yüksek performanslı betonlarda, kuruma rötresi mertebesine erişmesiyle konu ilgi çekmeye başlamış ve konu üzerindeki araştırmalar yoğunlaşmıştır. Çimentoların çeşitli bileşenlerinin, kimyasal ve mineral katkıların bu rötre üzerindeki etkilerinin araştırıldığı çok sayıda araştırma mevcuttur. Portland çimentolarının minör bileşenleri olan alkalilerin, çok düşük miktarlarına karşın betonların işlenebilme, dayanım, dürabilite ve rötre özelliklerini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Bu deneysel çalışmada yüksek performanslı betonların otojen rötrelere üzerinde çimento bileşenlerinin (özellikle çözünen alkali içeriğinin) ve süperakışkanlaştırıcı katkının etkileri araştırılmış, bu iki faktörün hidrasyon süreci üzerindeki etkileri üzerine yoğunlaşmıştır. Çalışmada değişik kimyasal bileşenlere sahip çimentolar kullanılarak hamur numuneler üretilmiş, bu numunelerin otojen rötrelere belirlenmiştir. Bu çimentoların hidrasyon aşamaları da çeşitli yöntemlerle takip edilmiştir. Sonuç olarak çimento bileşenlerinin (özellikle çözünen alkali içeriğinin) ve süperakışkanlaştırıcı kullanımının otojen rötre üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Elde edilen ana sonuç şöyle özetlenebilir; çimentolardaki çözünen alkali miktarları FKOR büyüklüğünü artırma yönünde etkinlik taşımaktadır. Bunun yanında C_3A , C_4AF , (SO_3 /çözünen alkali oranı) ve incelik parametreleri de FKOR'yi etkileyen etkenler arasında dikkate alınmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Yüksek performanslı beton, otojen rötre, hidrasyon, çözünen alkali.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Bekir Yılmaz PEKMEZCİ. bpekmezci@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 37 56.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yapı Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Yüksek performanslı çimentolu ürünlerin otojen rötre özellikleri" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 28.06.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 26.08.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Autogenous shrinkage properties of high performance cement based products

Extended abstract

Autogenous shrinkage concept has started to gain more importance since the high performance-high strength concretes were began to be utilized for structural purposes. These concretes are generally designed with high cementitious materials contents and low water to cementitious material ratios. It is observed that, due to lack of water in capillary pores in these concretes, autogenous shrinkage increases under the effects of not only the chemical factors but also the physical effects. Autogenous shrinkage has started to draw attention with having the same magnitude of drying shrinkage, and the research dealing with this concept has been intensified. There are numbers of investigations focusing on the effects of various components of cements, chemical and mineral admixtures on this shrinkage. It is well known that, alkalis, which are the minor components of Portland cements, affect the workability, strength, durability, and shrinkage properties of concretes drastically despite their low percentage in cement. These components also affect the hydration process of Portland cement crucially. Therefore, it is inevitable that the soluble alkalis existing in cement will have an effect on the autogenous shrinkage which became more important due to its use in the production of high performance concretes (HPC). Superplasticizers are indispensable ingredients of HPCs. Besides reducing the water to cement ratio, these admixtures also affect the hydration rate and morphology of the hydration products. In this experimental study; effects of cement components (especially soluble alkali content) and superplasticizers on the autogenous shrinkage were investigated. The effects of these two factors on the hydration process were also focused on. Moreover, discussions were done on the definition of autogenous shrinkage. "Physicochemical Autogenous Shrinkage" term was attributed as to define this shrinkage which is mainly caused by physicochemical effects.

Cement paste specimens were produced using cements having different chemical compositions. Autogenous shrinkages of these specimens were obtained by means of volumetric measurement technique. Measurements of volumetric changes was taken in water by means of Archimet balance. Hydration degree of these paste specimens were obtained by non-

evaporable water technique. Heat of hydration values were also measured by means of semi-adiabatic calorimeter. The rate of hydration reaction was determined. Capillary pore size distributions were also obtained with Mercury Intrusion Porosimeter (MIP) technique. As a result, the effects of cement components (especially soluble alkali content) and superplasticizers on the autogenous shrinkage of HPC's were determined. Moreover, critical time periods for physicochemical autogenous shrinkage were obtained and the characteristic behavior of this shrinkage were explained by hydration kinetics. Relations between capillary pore ratio and physicochemical autogenous shrinkage were determined.

The main results obtained from this experimental study can be drawn as following:

- 1) Physicochemical autogenous shrinkage has three main phases for the pastes with low water to cement ratios containing superplasticizer. Generally, these stages were not observed for the specimens which do not contain superplasticizer. However, as an exceptional case, some specimens which do not include superplasticizer could show similar steps as the specimens having superplasticizer.
- 2) Although, lower hydration heats and hydration degrees were obtained for the lower water to cement ratio specimens, higher values of physicochemical autogenous shrinkage were measured. It was determined that the most effective factor in gaining the physicochemical shrinkage was the released heat values which show the rate of hydration. Higher physicochemical autogenous shrinkage values are measured for the cement pastes which have the higher values of released heat. Microporosity test results have shown that the increasing ratio of capillary pores to total pores causes to increase in physicochemical autogenous shrinkage. Soluble alkali contents were also found to be effective on the physicochemical autogenous shrinkage. Cements having higher soluble alkali contents exhibited higher physicochemical autogenous shrinkage. It was also concluded that besides the soluble alkali contents in cement, C_3A , C_4AF contents and SO_3^- /soluble alkali ratio are effective parameters and they should be taken into consideration.

Keywords: High performance concrete, autogenous shrinkage, hydration, soluble alkali.

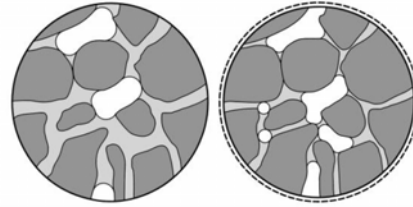
Giriş

Yüksek performanslı ve yüksek dayanımlı betonların üretimiyle, bünyesel rötre kavramı büyük bir önem kazanmıştır. Ancak, su/çimento oranı çok düşük seviyelerde olan bu betonlarda (0.40 dan daha az) rötrenin eski kimyasal rötre tanımında ele alınan salt kimyasal faktör dışında kendiliğinden kuruma (self dessication) gibi bir fiziksel etkiyle de arttığı gözlenmiştir. Ancak bu etki yine de hidrasyonun neticesi olarak meydana geldiğinden bunu fiziko-kimyasal etki olarak nitelenmek daha doğrudur. Dış ortamdan tamamen izole edilen ve izotermal bir ortamda su ve çimentonun karışmasından sonra yüksek performanslı (su/çimento oranı çok düşük) çimento hamurları, hidrasyonları için gerekli olan suyu, mikro boşluklardaki iç suyu absorbe ederek sağlamaktadırlar. Böylece kendiliğinden kuran çimento hamurunda kılcal mikro boşlukların çapları küçülmekte ve daha küçük çaplı borulardaki su menisklerinin çapları da azalarak çeperlere etkiyen çekme kuvvetleri artmaktadır. Sonuçta makro boyutta büzülme meydana gelmektedir. Bu büzülmede sistem herhangi bir dış kuvvetin ve/veya etmenin etkisinde değildir, ortama dışarıdan herhangi bir maddenin girişi veya ortamdaki dışarıya herhangi bir madde çıkışı olmamaktadır (JCI, 1998; Tazawa ve Miyazawa, 1995; Tazawa vd., 1995; Radocea, 1998). Bu büzülme literatürde birçok isimle anılmaktadır. Büzülme esas olarak fizikokimyasal etkilerle ortaya çıktığı için bu çalışmada fizikokimyasal otojen rötre (FKOR) olarak benimsenmiştir.

FKOR'nin karakteri aslında kuruma rötresininkinden farklı bir olay değildir. İki olay da bağıl nemin düşmesiyle ortaya çıkarlar. Aralarındaki tek fark kuruma rötresinde suyun dışarıya buharlaşması, diğerinde ise içeride tüketilmesidir (Mihashi ve Leite, 2004). Geleneksel betonlarda kuruma rötresine göre çok küçük mertebelerde kalan bu hacimsel büzülme yüksek performanslı betonlarda kuruma rötresine eşit mertebelere ulaşmakta, (Shah ve Weiss, 2000; Weiss, 2002) hatta daha yüksek değerler alabilmektedir (Xi vd., 2003).

Şekil 1'de hidrate olan çimento hamurunun şematik kesiti gösterilmektedir. Soldaki kesitte

düşük hidrasyon dereceli çimento hamuru, sağdakinde ise hidrasyonu ilerlemiş yüksek hidrasyon dereceli çimento hamuru görülmektedir. Katı maddeler (hidrasyon ürünleri, anhidr çimento, silis dumanı vb.) koyu gri ile, boşluk suyu açık gri ile ve boşluklar ise beyazla gösterilmektedir. Şekilde de açıkça görüldüğü gibi hidrasyon sürecinin gelişmesiyle birlikte boşluk suyu giderek azalmakta, bunun yanında katı madde oranı artmakta, mevcut boşluklar incelmekte ve kimyasal rötreye bağlı olarak yeni boşluklar şekillenmekte, menisklerin eğrilik yarıçapları küçülmekte ve tüm bunların sonucunda makroskopik hacimde bir büzülme meydana gelmektedir (Jensen ve Hansen, 2001).



Şekil 1. Hidrate olan çimento hamuru kesiti (Jensen ve Hansen, 2001)

Eleman boyutları çok büyük olduğunda suyun iç bölgelere ulaşması mümkün olamamakta ve otojen rötre değeri artmaktadır (JCI, 1998; Tazawa ve Miyazawa, 1995; Radocea, 1998; Miyazawa ve Monterio, 1996). Otojen rötre büyüklüğü üstüne çimento ve beton bileşenlerinden birçok etmen etkili olmaktadır. Çimentonun inceliğinin bu büyüklük üzerinde önemli bir etken olduğu belirtilmektedir (Bentz vd., 2001). Bunun yanında hangi karma oksitin ne kadar etkili olduğu hala tartışılan bir konudur (Tazawa ve Miyazawa, 1995; Bentz vd., 2001; Miyazawa vd., 2001; Tazawa ve Miyazawa 1997; Justness vd., 1998). Tüm bunların yanında mineral veya kimyasal katkı kullanımı (Tazawa ve Miyazawa 1995; Brooks vd., 1998; Koenders vd., 1998; Nawa ve Horita, 2004), ortam sıcaklığı (Loukili vd., 2000; Jensen ve Hansen, 1999), agrega kullanımı, ve lif kullanımı (Paillère vd., 1989; Loukili vd., 1999) otojen rötre büyüklüğünü etkileyen etmenler olarak belirtilmektedir.

Bu deneysel çalışmada: yüksek performanslı çimento esaslı ürünlerin hamur fazının otojen

rötreleri üzerinde çimento bileşenlerinin, özellikle çözünen alkali içeriğinin ve süperakışkanlaştırıcı katkının etkileri araştırılmıştır.

Malzemeler ve deney yöntemi

Otojen rötre olayı, çimento esaslı ürünlerin hamur fazında meydana geldiğinden deneyler çimento hamurları üzerinde yürütülmüştür. Üretilen hamurlarda, TS EN 197 ye uygun çimentolar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılacak çimentoları kullanım amacına uygun olarak seçmek amacıyla, Türkiye’de üretim yapan 7 farklı çimento fabrikasından elde edilen 8 farklı PÇ 42.5 çimento incelenmiş ve kimyasal bileşimi birbirine yakın ancak alkali oranları oldukça farklı olan 3 farklı çimento ile çalışılması uygun bulunmuştur. Deneylerde kullanılan bu üç çimento iki çimento fabrikasından temin edilmiştir. C1 ve C2 çimentoları A fabrikasının (düşük alkalili C1 ve normal alkalili C2) farklı iki üretimidir. C3 çimentosu ise B fabrikasının üretimlerinden alınmıştır.

Çimentolar üzerinde kimyasal, fiziksel ve mekanik deneyler yapılmıştır. Çimentoların kimyasal özellikleri Tablo 1’de, fiziksel özellikleri Tablo 2’de, mekanik özellikleri de Tablo 3’de verilmektedir.

Çalışmada, hamur numuneler üç farklı çimento kullanılarak, iki farklı su/çimento oranıyla üretilmiştir. Düşük su/çimento oranında yeterli işlenebilmeyi sağlamak amacıyla polikarboksil etilen esaslı süperakışkanlaştırıcı (SA) katkı kullanılmıştır. SA içermeyen hamur numunelerin su/çimento (S/Ç) oranı 0.25, çimento miktarının ağırlıkça %0.75’i oranında SA içeren hamur numunelerde S/Ç oranı 0.20 olarak seçilmiştir. Böylece toplam 6 seri numune üretilmiştir.

Fizikokimyasal otojen rötre deneyleri hava ve sudan tam olarak izole edilen ortamda (Tİ) gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler için üretilen numuneler derhal kondomun içine doldurularak 24 saat süresince $21\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki suya daldırılmış ve hacimsel ölçüm sisteminde izotermal ortamda deney tabi tutulmuşlardır.

Tablo 1. Çimentoların kimyasal özellikleri

Kimyasal bileşim (%)	C1	C2	C3
SiO ₂	20.29	19.50	18.8
Al ₂ O ₃	4.72	4.65	5.56
Fe ₂ O ₃	3.77	3.58	3.47
CaO	63.18	62.37	62.80
MgO	2.40	2.36	2.42
SO ₃	2.84	2.67	2.78
Çözünmeyen kalıntı	0.23	0.39	0.38
Kızdırma kaybı	1.05	2.63	2.52
Serbest kireç	1.26	1.81	1.31
K ₂ O (toplam)	0.73	0.89	1.18
Na ₂ O (toplam)	0.23	0.23	0.32
K ₂ O+ Na ₂ O (toplam)	0.96	1.12	1.5
Na ₂ O eşdeğeri (toplam)	0.71	0.81	1.1
K ₂ O (çözünen)	0.342	0.563	0.705
Na ₂ O (çözünen)	0.084	0.067	0.142
K ₂ O+ Na ₂ O (çözünen) (toplam)	0.426	0.630	0.847
Na ₂ O eşdeğeri (çözünen)	0.309	0.437	0.606
C ₃ S	52.67	54.37	57.05
C ₂ S	18.44	14.89	10.92
C ₃ A	6.13	6.27	8.86
C ₄ AF	11.47	10.89	10.56

Tablo 2. Çimentoların fiziksel özellikleri

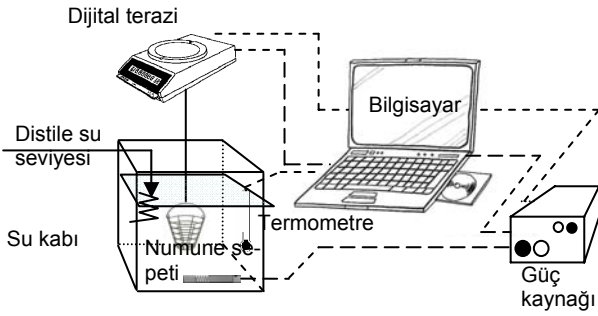
Çimento	C1	C2	C3
Özgül Ağırlık (kg/m ³)	3100	3090	3090
90 µ Elek Üzerinde Kalan (%)	0	0	1
200 µ El. Üz. Kalan (%)	0	0	0
Ortalama Boyut (µ)	13.37	14.83	16.79
Blaine Özgül Yüzey (m ² /kg)	410	380	307
Normal Kıvam Suyu (%)	30	30	29
LeChatelier Topl. Aç. (mm)	2	2	2
Priz Başl. (Saat : Dakika)	3:00	2:00	3:00
Priz Sonu (Saat : Dakika)	5:00	3:15	3:45

Tablo 3. Çimentoların mekanik özellikleri

Çimento		C1	C2	C3
Eğilme Dayanımı (N/mm ²)	7 gün	7.4	6.7	6.6
	28 gün	7.7	7.1	7.3
Basınç Dayanımı (N/mm ²)	7 gün	35.9	33.4	32.2
	28 gün	53.2	51.2	46.4

Hacimsel rötre ölçüm sistemi Arşimet prensibine dayanmaktadır. Karışım anından hemen sonra elastik kılıf (kondom) içine aktarılan çimento hamuru numunesi, sıcaklığı $21\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ olan distile su içerisine daldırılarak tartıya bağlanmıştır. Oldukça küçük numunenin sabit sıcak-

lık su içinde tartılması ile fizikokimyasal otojen rötre (FKOR), termik rötrede bağımsız kılınmıştır. Suyun sıcaklığının stabilitesi su içine konan termostatlı rezistans ile sağlanmıştır. Sistem, numunenin su içerisindeki ağırlığını ölçen 10^{-4} gram hassasiyetli dijital bir terazi ve suyun sıcaklığını ölçen termometredeki değerlerin bilgisayar aracılığıyla sabit zaman aralıklarında kaydedilmesini mümkün kılmaktadır. Numunenin su içindeki ağırlığı bilgisayar aracılığıyla 15 dakika ara ile kaydedilmiştir. Buradan yola çıkarak çimento hamuru numunesinin hacmindeki değişim, kaldırma kuvvetinin değişiminden hesaplanmıştır. Bu yolla çimento hamuru numunelerinin hacminde zamanla oluşan büzülmeler elde edilmiştir. Hacimsel ölçüm sistemi Şekil 1’de gösterilmektedir.



Şekil 1. Hacimsel otojen rötre ölçüm sistemi

Erken yaş hidrasyon deneyleri (hidrasyon derecesi ve hidrasyon ısı) için aynı karışım oranlı hamur numuneler plastik torbalar içinde hava ve sudan izole edilip deney zamanına kadar 21 ± 0.5 °C sıcaklıktaki ve % 65 rutubetli klimatize odada saklanmışlardır. 28. gün hidrasyon ısı, hidrasyon derecesi ve civali porozimetre deneyleri için hazırlanan hamur numuneler 1 cm çapında ve 15 cm yüksekliğindeki cam tüpler içinde deney tarihine kadar hava ve sudan izole 21 ± 0.5 °C sıcaklıktaki ve % 65 rutubetli klimatize odada saklanmışlardır.

Deney sonuçları ve tartışma

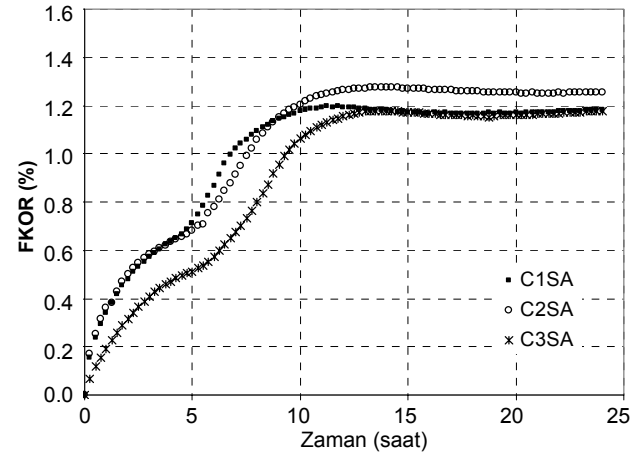
Otojen rötrenin gelişimi ve hidrasyon ile ilişkisi

İlk etapta otojen rötrenin gelişimi ele alındı. FKOR’nin zamanla gelişimi sunuldu. Tam izole (Tİ) ortamda yürütülen deneylerden elde edilen

rötre sonuçları fizikokimyasal otojen rötre (FKOR) olarak kabul edildi.

Hidrasyonun çok erken aşamalarında otojen rötre gelişimi, hidrasyon gelişiminde Barcelo’nun yaklaşımı dikkate alınarak açıklandı. Barcelo (2001)’nin kabul ettiği hidrasyon modeline göre ilk 2 saat sonunda perkolasyon eşik değerine (suyun süzulebilmeye başladığı değer yani taneciklerin birbirlerine temas etmeye başladığı değer) varılmaktadır. 4 saat sonunda katı faz birleşmekte, 7 saat sonunda ise tam birleşmiş katı faz oluşmaktadır.

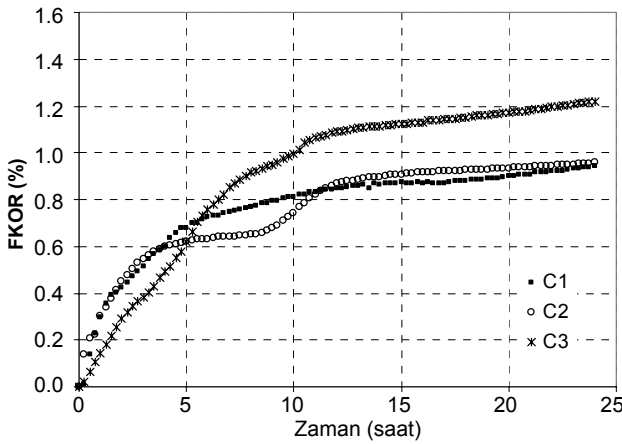
Otojen rötrenin düşük S/Ç oranlı yüksek performanslı betonlarda ortaya çıkan çarpıcı ve en çok tartışılan bileşeni FKOR’dur. FKOR’nin temel parametrelerini daha yakından irdelemek üzere bunların FKOR-Zaman grafikleri SA içeren ve içermeyen hamur numuneler için Şekil 2 ve Şekil 3’te verilmiştir.



Şekil 2. SA içeren çimento hamurlarında FKOR gelişimi

FKOR’lerin karakterleri Barcelo’nun kabul ettiği modele göre incelendiğinde SA içeren numunelerde katı fazın birleşme değeri olarak verilen 4 saat civarına kadar kendine özgü dışbükey formun geçerli olduğu dikkati çekmektedir. SA içerenlerde olduğu kadar net olmamakla birlikte SA içermeyen numunelerin FKOR gelişimleri de ilk 4 saatte benzer bir eğilim sergilenmektedir. Çimento hamurlarının FKOR gelişimlerinin genel karakteri ise şöyle özetlenebilir: SA katılı C1, C2, C3 çimento hamurları birbirlerine ya-

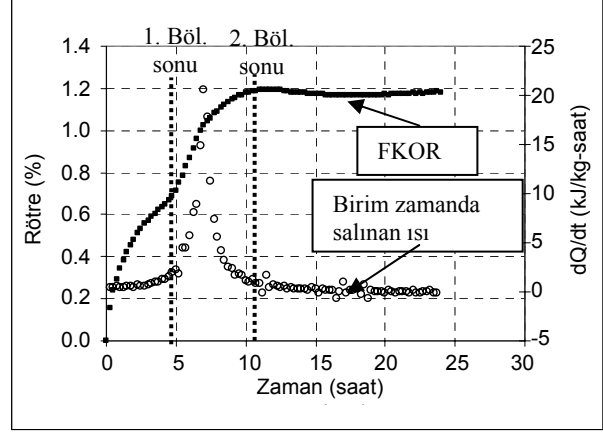
kın davranışlar göstermektedir. En ilginç husus beşinci saate kadar hızı azalan türde rötreler olmakta, beş ve onuncu saatler arasında lineer sayılabilecek düzeyde daha hızla oluşan bir rötre artışı gözlenmekte fakat on saatten itibaren rötreler hemen hemen sabit bir değer almaktadır. Böylece FKOR gelişiminde 3 aşama olduğu görülmektedir. Şekil 3’de verilen SA içermeyen hamurlara ait sonuçlar incelendiğinde C1 ve C3 çimentoları hamurları için aynı çimentoların SA içeren hamurlarında belirgin büküm noktalarıyla birbirlerinden ayrılan aşamalar, net bir şekilde belirlenemedi. C2 çimentosunda ise 4 aşama tespit edildi.



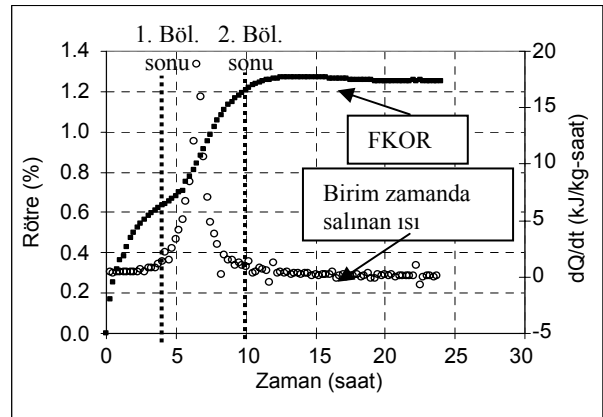
Şekil 3. SA içermeyen çimento hamurlarında FKOR gelişimi

Nawa ve Horita (2004) FKOR’i dört ana aşamada incelemiştir. Bunlara başlangıç aşaması, endüksiyon aşaması, hızlanma aşaması ve yavaşlama aşaması adlarını vermiştir. Bu aşamaları eğri üzerinde oluşan büküm noktaları yardımıyla ayırmıştır. Nawa ve Horita’ya göre kullanılan SA miktarına göre endüksiyon aşaması ortaya çıkabilmektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlarda, Nawa ve Horita’nın (2004) bahsettiği dört aşama sadece SA içermeyen C2 çimentosu hamurunda gözlenmiştir. FKOR gelişiminde oluşan aşamaların, bu aşamaları birbirlerinden ayıran büküm noktalarının hidrasyonun gelişim sürecinde herhangi kritik bir noktaya karşı gelip gelmediğinin belirlenmesi amacıyla hidrasyon ısı deneyleri yapıldı ve hidrasyon ısı deney sonuçlarından Birim Zamanda Salınan Isı (BZSI) değerleri elde

edildi. BZSI, hidrasyon reaksiyonunun o andaki hızını göstermektedir. FKOR ve hidrasyon arasındaki ilişkiyi net olarak görebilmek bakımından FKOR ve BZSI eğrisi C1, C2 ve C3 çimentoları için Şekil 4, 5 ve 6’da birarada çizildi.



Şekil 4. SA içeren 0.20 S/Ç oranlı C1 çimentosu hamurunda FKOR ve birim zamanda salınan ısı



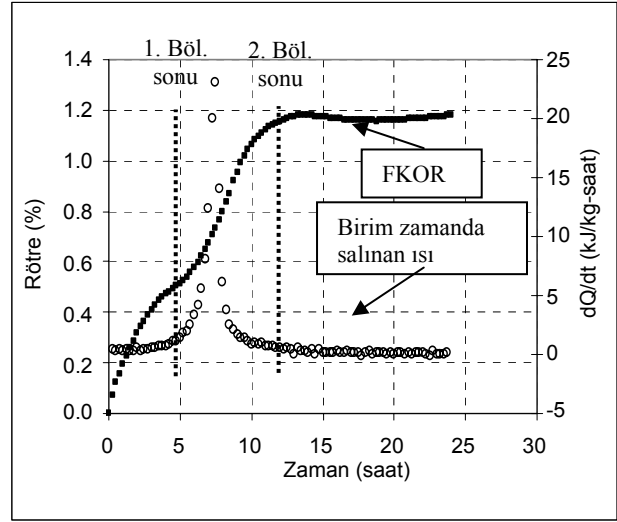
Şekil 5. SA içeren 0.20 S/Ç oranlı C2 çimentosu hamurunda FKOR ve birim zamanda salınan ısı

Grafiklerden de açıkça görüleceği gibi FKOR nin en büyük kısmı (hızlanma aşaması) birim zamanda salınan ısının en yüksek olduğu bölümde meydana gelmektedir. Ayrıca rötre eğrisinin büküm noktaları, BZSI’nın başlaması, pik noktası ve yavaşladığı nokta ile çakışmaktadır. BZSI ve rötre eğrilerinin orijine yaklaşması veya uzaklaşması ise benzer şekilde paralellik göstermektedir. Bu durum da hidrasyon süreci ile FKOR gelişiminin yakın ilgisini ortaya koymaktadır. Rötrenin hızlanma periyodu BZSI’nın artmaya başladığı anda başlamakta ve BZSI’nın

başlangıçta bulunan düşük seviyelere gerilemesiyle rötre eğrisi yataylaşarak durma eğilimine geçmektedir. Çimento hamuru başlangıçta taze haldeyken deformasyon direncine sahip değildir. Bu aşamada oluşan tüm hacim azalmaları çimento hamurunun düşey yöndeki oturmasından dolayı dış hacme aktarılmaktadır. BZSI değerleri artmaya başladığında hidrasyon reaksiyonu hızlanmıştır. Ancak çimento hamuru bir miktar deformasyon direncine sahip olsa dahi, bu direnç fizikokimyasal etkilerle ortaya çıkan gerilmeleri tamamen karşılayacak mertebede değildir. Bu sebeple en büyük rötreler bu aşamada meydana gelmektedir. BZSI'nın başlangıçtaki aşamasına gerilemesiyle hidrasyon hızının yavaşladığı anlaşılmaktadır. Bu noktada çimento hamuru yeterli oranda hidrate olduğundan sertleşmiş katı faz deformasyon direncine sahiptir ve rötre artışları da azalmıştır. SA içeren C1, C2 ve C3 çimentoları hamurlarının hidrasyon dereceleri Tablo 4'te verilmektedir. Tüm çimento hamurları benzer özellikler göstermiş, FKOR'nin yavaşlama aşamasına geçmesi, hidrasyonun büyük oranda tamamlanması ile aynı sürede olmuştur.

Hidrasyon derecesi sonuçları incelendiğinde, hidrasyon derecelerinin giderek azalan bir hızda arttığı anlaşılmaktadır. Hidrasyon dereceleri SA içeren numuneler için 48 saatten 28 güne kadar hemen hemen hiç artmamaktadır. SA içermeyen numunelerde ise düşük mertebelerde de olsa bir artış gözlenmektedir. Burada ilginç olan nokta SA içeren ve 0.20 S/Ç oranlı numunelerin hidrasyon derecelerinin SA içermeyen ve 0.25 S/Ç oranlı hamurlardan daha düşük olmasına karşın bu hamurların daha yüksek FKOR değerleri yapmalarıdır. Buradan FKOR büyüklüğünün hidrasyon derecesinin

nihai değeri ile bir ilgisinin olmadığı, yüksek hidrasyon derecesine sahip hamurların daha fazla FKOR yapmayacakları anlaşılmaktadır. Sonuçlar hidrasyon ısıları değerleriyle birlikte değerlendirildiğinde, FKOR'i etkileyen en önemli parametrenin hidrasyonun belirli zaman dilimlerindeki mertebesi olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6. SA içeren 0.20 S/Ç oranlı C3 çimentosu hamurunda FKOR ve birim zamanda salınan ısı

Hidrasyon derecelerinin (HD) hangi zamanlarda ne mertebede arttığını açıklamak amacıyla çimento hamurlarının hidrasyon derecelerinin ilk 5 saatlik hidrasyon derecelerine göre artış oranları hesaplanmış ve Tablo 5'de sunulmuştur.

Tablo 5'teki sonuçlara göre Tİ sisteminde saklanan numunelerde HD'deki en yüksek artış 5-9.5 saatleri arasında gerçekleşti. Bu ilk 5 saatlik sürede çimento taneleri gerekli suyu kütle içinde bularak hidratlaşmışlar, ancak bu kütle içinde

Tablo 4. Çimento hamurlarının hidrasyon dereceleri (%)

Numune	5 saat	9.5 saat	24 saat	48 saat	28 gün
C1	19.4	26.2	33.0	41.6	47.3
C2	23.5	36.1	42.2	50.6	49.2
C3	22.7	26.6	35.5	38.1	50.6
C1SA	10.0	20.7	26.2	34.3	36.2
C2SA	15.7	22.0	39.2	47.3	48.0
C3SA	18.0	28.0	36.4	40.3	40.3

yeni kılcal boşluklar da oluşturmuşlardır. Meydana gelen hacimsel büzülme kimyasal bir kontraksiyondur. Ancak ortam katılaşıp ve ince kılcal boru açısından zenginleşmiştir. Yüksek alkalili C3 çimentosu bu aşamada SO_3 'ü tespit ederek, etrenjit oluşumunu kısıtlayacağından ve hidrasyonu hızlandırabileceğinden HD değerinin C1 ve C2'ye göre daha yüksek çıktığı söylenebilir.

Tablo 5. Tİ sisteminde saklanan çimento hamurlarındaki ilk 5 saate göre HD artış oranları

Çimento türü	S/Ç oranı	Süreler		
		5-9.5 saat	9.5-24 saat	24-48 saat
C1	0.20	107	27	31
C2	0.20	64	53	26
C3	0.20	56	30	11
C1	0.25	35	26	26
C2	0.25	54	17	20
C3	0.25	11	33	7

5. saatten sonra hidrasyon için gerekli olan su ince kılcal boşlukları dolduran suyun çekilmesiyle sağlanır. Böylece kendiliğinden kuruma süreci başlar ve fiziksel anlamda kontraksiyon gerilmeleri devreye girer. Nitekim sabit bir hızla artan FKOR ortaya çıkar ve etkinleşir. Bu arada hidrasyon da devam eder HD artışı 5-9,5 saat arasında artar ve kimyasal otojen rötre oluşmasına katkıda bulunur. Hidrasyon, Vernet (1995)'nin yavaşlama adını verdiği 5. aşama ile sürer.

10. saatte FKOR oluşumu durur, çünkü ince kılcallardaki su çok azalmıştır ve bu su boşluk çeperleri tarafından çok sıkı bir düzeyde tespit edilmiştir. Çimento taneleri bu suyu çekebilecek güce sahip değildir. Su hareketinin durması kendiliğinden kurumunun yarattığı fiziksel büzülme gerilmesini ortadan kaldırır.

Özetle, HD deneyleri sonunda elde edilen bulgular; S/Ç oranı çok düşük, izole edilmiş, izotermal koşullarda kürlenmiş hamurlarda 10 saatten sonra hidrasyonun sınırlı kaldığını, anhidr tanelerin ileride kompoziteyi ve dayanımı artıran öğeler olacağını, hidrasyon ürünlerinin istenilenden düşük oranlarda ve türlerde teşekkül ettiğini ve hidrasyonun yol açtığı kılcal boşlukların da FKOR'e sebep olduğunu açıklarlar.

Fizikokimyasal otojen rötre ve kılcal boşluk oranı ilişkisi

FKOR, kılcal boşluklardaki suyun çekilmesiyle ortaya çıkıyordu. Bundan dolayı çimento hamurlarındaki kılcal boşluk oranı belirlendi ve FKOR'ye olan etkisi araştırıldı.

Temel olarak mikroboşluk deneyi sonuçlarından ve Mehta (1986)'nın 50 nm den daha küçük boyutlu boşlukların kılcal boşluk olarak kabul edilebileceği tanımından yararlanılarak 40 nm'den daha küçük çaplı boşluklar kılcal boşluklar olarak kabul edildi ve her bir çimento hamuru için 40 nm'den ince boşlukların hacminin tüm boşlukların toplam hacmine oranları hesaplandı. S/Ç oranları 0.20 ve 0.25 olan çimento hamurlarında 40 nm den daha ince kılcal boşlukların hacimlerinin, toplam boşluk hacmi içindeki oranlarının çok yüksek olduğu saptandı. Bu oran Tİ koşulunda saklanan, S/Ç=0.20 olan ve 24 saat kürlenmiş hamurlarda ortalama %92.5, 28 gün kürlenmişlerde ortalama %89.2 olarak belirlendi. 28 günlük sonuçlarda C1 için hesaplanan oran (%48.9) bu ortalamaya katılmadı.

S/Ç oranı 0.25 olduğunda Tİ koşulunda bu oranların düştüğü belirlendi. 24 saatlik kürlenme için ortalama %68.3, 28 günlük kürlenme için de %63.1 oranları elde edildi.

40 nm çaplı kılcal boşluk hacimlerinin miktarları üzerinde yapılan bu incelemede çimento türünün etkisi bulgulanamadı. Buna karşılık S/Ç oranının ve kürlenme süresinin işlevleri olduğu saptandı. Oranların yüksek oluşu FKOR nin yüksek olabileceğine bir kanıt olarak kabul edildi. Nitekim S/Ç oranları düştükçe 40 nm den daha küçük çaplı boşluk miktarının tüm boşlukların miktarına oranı düşmekte ve FKOR düşük değer almaktadır (SA içermeyen C1 çimento hamuru dışında). 24 saat sonundaki FKOR değerleri ile 40 nm den küçük boşlukların tüm boşluklara oranı Tablo 6'da karşılaştırılmıştır. İnce boşlukların tüm boşluklara oranının 24 saatteki değerinin 28. gündeki değerleriyle oldukça yakın değerler aldığı gözönüne alındığında; 24 saatten sonra 40 nm den ince boşlukların oranında bir artış olmadığı görülmektedir. Bu durum da fizikokimyasal otojen rötreinin 24 saatte neden büyük oranda tamamlandığını ve 24 saatten sonra çok az arttığını açıklamaktadır.

Tablo 6. 24 saat sonunda çimento hamurlarında FKOR ile 40 nm den ince boşluk hacmi/toplam mikroboşluk hacmi oranı değerleri

Numune kodu	C1	C2	C3	C1SA	C2SA	C3SA
24 saat FKOR	0.94	0.96	1.22	1.18	1.25	1.18
(*)	74.7	64.0	66.3	95.0	96.8	89.4

(*) 24 saat Tİ koşulu 40 nm den i.ç.b.h/toplam mikroboşluk hacmi (%)

Otojen rötre üzerinde çimento bileşenlerinin etkisi

FKOR'nin ana faktörü hidrasyon sürecidir. Hidrasyon ısısı, derecesi, sürekliliği, iç yapı boşluk düzeninde sebep olduğu değişim, FKOR'yi nitelik ve nicelik yönünden etkiler. Hidrasyon sürecini ve iç yapı morfolojisini değiştiren öğeler, doğal olarak dolaylı yoldan FKOR'yi değiştiren faktörlerdir. Bunların başında çimento bileşenlerinin tür ve oranları gelir. Su/çimento oranı, kimyasal katkıların varlığı, çimentonun inceliği de bu faktörler arasındadır. Çimento bileşenleri arasında, minör bileşenlerden olan alkaliler hidrasyon kinetiğini değiştirmek bakımından önemli rol oynarlar. Bu konuda asıl etkinliği çözünen alkalilerin varlığı taşır. Bu nedenle bu araştırmada çözünen alkali oranları değişik olan 3 tür çimento kullanıldı. C1 düşük, C2 orta, C3 yüksek oranlarda çözünen alkali içerecek şekilde seçildi.

Çözünen alkalilerin hidrasyon sürecindeki en belirgin etkinlikleri $CaSO_4$ oluşumunu kısıtlamaları ve arayer sıvısındaki Ca^{++} iyonlarının çözünlüğünü geciktirmeleri ve önlemeleridir. Bu iki etki önce etrenjit teşekkülünü sınırlar, Vernet'nin (1995) hidrasyonun birinci aşaması olarak adlandırdığı süreç değişikliğe uğrar; C_3A 'nın süratle hidrate olmasına, priz hızlanmasına yol açılır. Ancak ortamda SO_3^- içeriğinin yüksekliği bu değişikliği hafifletir ve böylece

$\frac{SO_3^-}{\text{çözünen alkali}}$ oranı dengeleyici ve önleyici bir faktör olarak hidrasyon sürecine katılır.

Çözünen alkalilerin ikinci etkinliği olan Ca^{++} iyonlarının çözünlüğünü kısıtlama işlevi, Vernet'nin (1995) ikinci aşama olarak tanımla-

dığı ölü bölgede tesirli olur, CSH ve hidrate alüminatların oluşu çok azdır. Ölü bölgenin uzaması başlangıç rötresinin artmasına yol açar. Hidrasyonun üçüncü aşaması prizle başlar ve FKOR'nin hızlanması aşamasına girilir. Alkaliler bu aşamanın başlamasını ve sürmesini kısaltırlar. Hızlanma aşaması dördüncü sertleşme sürecinde de devam eder. Hidrasyonun beşinci aşaması yavaşlamadır ve FKOR'de son bulmuştur.

Alkaliler hidrasyon ısısının gelişmesini ve miktarını da etkilerler. Alkali oranının artması durumunda, karıştırma başlangıcında hidratların kimyasal olarak bağladıkları su artar, kristal yapıları kararsızlaşır, tane boyutları büyür, ortam flokülleşir ve boşluklu bir yapı oluşur. Sonuçta ilk günlerdeki mekanik dayanım yüksek olursa da son dayanım düşer. Alkalilerin kuruma rötresini ve plastik rötreyi artırdıkları da tespit edilmiştir. Ancak otojen rötre üzerinde alkalilerin etkinliği şimdiye kadar yapılan çalışmalarda yeterince somutlaştırılmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada alkalilerin etkisi üzerine yoğunlaşmıştır.

Çimento bileşenleri arasında C_3A ve C_4AF 'in de otojen rötreyi etkilediği konusunda yayınlar vardır. Bu iki mineral ayrı ayrı, veya toplam olarak, veya oran olarak ele alınmışlardır, ancak etkinlik düzeylerinin niçin farklı mertebelerde dikkate alındığı mevcut yayınlarda açıklanmamaktadır (Bentz vd., 2001); (Tazawa ve Miyazawa, 1995); (Miyazawa vd., 2001); (Tazawa vd. 1997). Çimentoların inceliğinin de FKOR üzerinde önemli bir etken olduğundan bahsedilmektedir (Bentz ve diğ. 2001). Bunun üzerine çimentoların inceliğinin de bir faktör olarak incelenmesi uygun bulunmuştur.

İrdeleme, tüm etkin faktörlerin miktar ve dağılımları dikkate alınarak yürütülmeye çalışıldı. FKOR üzerinde etkinlik taşıdıkları varsayılan çimento bileşenleri ve nitelikleri aşağıda C1, C2 ve C3 çimentoları için verildi. Ayrıca bu faktörlerin oransal etkinlik dereceleri de, en yüksek çözünen alkali içeren C3 çimentosunun etkinliği her bileşim faktörü ve özelliğinde %100=1 varsayılarak hesaplandı. Elde edilen değerler Tablo 7 de verildi.

Tablo 7 deki sıralandırmaya göre yüksek çözünen alkali içeriği rötreyi arttırma bakımından en etkin faktör olma olasılığına sahip gözükmektedir. Yüksek çözünen alkali içerikli C3 çimentosunun rötreyi arttırma olasılığı en düşük alkalili C1 çimentosunun olasılığının $2(=\frac{1}{0.5})$ katıdır. C₃A içeriğine bağlı rötreyi arttırma olasılığı yine C3 çimentosunda yüksektir ve C1 çimentosunun arttırma olasılığının $1.45(=\frac{1}{0.69})$ katıdır. C₃A ve C₄AF birlikte düşünüldüğünde “C₃A+0,1C₄AF”nin rötreyi arttırma olasılığı da C3 için yüksektir ve C1’in arttırma olasılığının $1.37(=\frac{1}{0.73})$ katıdır.

Otojen rötreyi arttıran faktörler arasında çimentonun inceliği de bulgulanmıştır. C1 çimentosu en yüksek inceliğe sahiptir, bu çimentoda inceliğin oluşturacağı rötreyi artışının C3’e oranla %41 fazla olabileceği Tablo 7 de görülmektedir.

Yüksek oranda çözünen alkali içeriğinin hidrasyon süreci üzerindeki hızlandırıcı etkisini karşılamak üzere ortamdaki SO₃⁻ içeriğini arttırmak gerektiği vurgulanmıştır (Akman, 2000a). Bu nedenle Tablo 7 de SO₃⁻/çözünen alkali oranı da bir etken faktör olarak ele alınmıştır. Bu faktör, incelenen çimentolarda olması gerekenin aksine C1 çimentosunda en yüksek değerdedir ve C3’ün 2.03 katına eşittir ve C1 çimentosunun rötresinin düşük olması yönünde olumludur.

Çimento bileşenlerine bağlı faktörlerin tümü, çözünen alkali içeriği düşük olan C1 çimentosu ile üretilen hamurların otojen rötreylerinin düşük olabileceği yönündedir. Sadece incelik faktörü bu olumlu yargıya ters yönde etkinlik taşımaktadır.

FKOR nin daha önce belirlenen aşamalarında hangi büyüklükte olduğunu belirlemek amacıyla FKOR’lerin oransal etkinlikleri C3 çimentosunun rötresi 1.00 olacak şekilde hesaplandı ve Tablo 8’de gösterildi.

Tablo 7. FKOR oluşmasında etkin olan çimento bileşenleri (100 g çimentoda) ve oransal etkinlikleri

Çimento türü	Çözünen alkali içeriği		C ₃ A içeriği		C ₃ A + 0,1C ₄ AF (*)		İncelik faktörü (10 ⁻³)	SO ₃ ⁻ ç.alkali		
	Miktar (g)	Oransal etkinlik	Miktar (g)	Oransal etkinlik	Miktar (g)	Oransal etkinlik		Oransal etkinlik	Oran (%)	Oransal etkinlik
C3	0.847	1.00	8.86	1.00	9.92	1.00	195	1.00	3.28	1.00
C2	0.630	0.74	6.27	0.71	7.36	0.74	228	1.17	4.24	1.29
C1	0.426	0.50	6.13	0.69	7.28	0.73	276	1.41	6.67	2.03

(*) C₃A ve C₄AF, literatürde otojen rötreye etkileri bakımından bu oranlarla kullanılmıştır (Beltzung ve Wittmann, 2002)

Tablo 8. Çimento hamurlarında oluşan rötreyin oransal etkinlikleri

Saklama koşulu ve S/Ç	Çimento türü	1. aşama (başlangıç)		2. aşama (hızlanma)		3. aşama (yavaşlama)	
		Süre (dak)	Oransal etkinlik	Süre (dak)	Oransal etkinlik	Süre (saat)	Oransal etkinlik
Tİ koşulu 0.5 katkı-sız	C3	150	1.00	615	1.00	24	1.00
	C2	225	1.69	705	0.84	24	0.79
	C1	75	1.01	810	0.84	24	0.77
Tİ koşulu 0.20 katkı	C3	300	1.00	690	1.00	24	1.00
	SA C2	300	1.32	660	1.06	24	1.06
	C1	270	1.29	630	1.00	24	1.00

Tablo 8' in incelenmesinden oldukça karmaşık sonuçlar çıkmaktadır. Başlama aşaması sayılabilecek 1. aşamada düşük alkalili çimentoların (C1 ve C2) hamurları çok yüksek rötreler yapmaktadırlar, bu aşamada fiziksel rötre büyük ölçüde devreye girmemektedir ve rötrelerin çok büyük kısmı kimyasal kökenlidir. Ancak 2. aşamada FKOR etkin hale geçmektedir. Bu aşamada ve yavaşlama aşaması kabul edilecek 3. aşamada S/Ç=0.25 durumlarında rötre artışında etkinlik C3 (yüksek alkalili) çimento hamuruna geçmektedir. Yine Tİ koşulunda ve S/Ç=0.20 olduğunda 2. ve 3. aşamalarda C1, C2, C3 çimento hamurlarının rötre üzerindeki etkinlikleri eşit olmaktadır. Sonuç olarak bu hacimsel rötre ölçümlerinde yüksek alkalili C3 çimentosu ile üretilen hamurların daha yüksek rötre geliştirmesi, bu hamurların 2. ve 3. aşamalarda (hızlanma sonu, yavaşlama sonu) yaptığı yüksek fizikokimyasal otojen rötre sebebiyle gerçekleşmiştir.

Sonuçlar

Bu deneysel çalışmadan elde edilen genel sonuçlar özetle aşağıda sıralanmaktadır;

- Fizikokimyasal otojen rötre oluşumunda özellikle süperakışkanlaştırıcı kullanıldığı durumda üç ana aşama meydana gelmektedir ve bu aşamalar belirgin büküm noktaları ile birbirlerinden ayrılmaktadırlar; bunlar başlangıç, hızlanma ve yavaşlama aşamasıdır.
- En yüksek fizikokimyasal otojen rötre 2. aşamada (hızlanma aşaması) elde edilmektedir. Hidratasyon bu aşamada en yüksek hızına ulaşmaktadır, ikinci aşamanın ortası birim zamanda salınan hidratasyon ısısı büyüklüklerinin maksimumdan geçtiği zamana karşılık gelir.
- S/Ç=0.20 olan numunelerin hidratasyon dereceleri S/Ç=0.25 olan numunelerin hidratasyon derecelerinden daha düşük olmalarına karşın düşük S/Ç oranlı hamurlar daha yüksek fizikokimyasal otojen rötre yapmaktadırlar. Fizikokimyasal otojen rötre büyüklüğü hidratasyon derecesine bağlı bir büyüklük değildir.
- 24. saatte fizikokimyasal otojen rötre büyüklüğü ile kılcal boşlukların tüm boşluk

çaplarına oranı arasında bir ilişki mevcuttur. Kılcal boşluk oranı arttıkça fizikokimyasal otojen rötre büyüklüğü artmaktadır.

- Çimentolardaki çözünen alkali miktarları FKOR büyüklüğünü artırma yönünde etkinlik taşımaktadır. Bu etkinin yanında C₃A, C₄AF, (SO₃/çözünen alkali oranı) ve incelelik parametreleri de FKOR'yi etkileyen etkenler arasında dikkate alınmalıdır.

Kaynaklar

- Akman, M.S., (2000). Effects of the content and kind of soluble alkalis in cements on different properties of concrete, *Proceeding.* 2nd Symp. TCMB Cement and Concrete Technology in 2000's, İstanbul, Turkey, September 6, 103-116.
- Barcelo, L., (2001). Influence des caractéristiques des ciments sur la structuration et le comportement dimensionnel des matériaux cimentaires au jeune age, *Ecole Normale Supérieure de Cachan*, Cachan, France.
- Beltzung, F., ve Wittmann, F., (2002). Influence of cement composition on endogenous shrinkage, *Proceedings*, Third International Research Seminar in Lund, June 14-15, 113-126.
- Bentz, D.P., Geiker, M.R. ve Hansen, K.K., (2001). Shrinkage reducing admixtures and early age dessication in cement pastes and mortars, *Cement and Concrete Research*, **31**, 1075-1085.
- Brooks, J.J., Cabrera, J.G., Megat Johari, M.A., (1998). Factors affecting the autogenous shrinkage of silica fume high strength concrete, *Proceedings*, International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete, Hiroshima, Japan, June 13-14, 195 - 202.
- JCI, (1998). Technical committee report on autogenous shrinkage of concrete, *Proceedings*, International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete, Hiroshima, Japan, June 13-14.
- Jensen, O.M. ve Hansen., P.F., (1999). Influence of temperature on autogenous deformation and relative humidity change in hardening cement paste, *Cement and Concrete Research*, **29**, 567-575.
- Jensen, O.M. ve Hansen, P.F., (2001). Autogenous deformation and rh-change in perspective, *Cement and Concrete Research*, **31**, 1859– 1865.
- Justness, H., Sellevold, E.J., Reyiners, B., Van Loo, D., Gemert, A.V., Verboven F. ve Van Gemert, D., (1998). The influence of cement

- characteristics on chemical shrinkage, *Proceedings, International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete*, Hiroshima, Japan, June 13-14, 71-81.
- Koenders, E.A.B., Van Breugel, K., de Vries, J., ve Soen, H. (1998). Mix optimization for concrete bridge in view of reduction of risk of cracking at early ages, *Proceedings, 13th FIP Congress*, Amsterdam, May 1998.
- Loukili, A., Khelidj, A. And Richard, P., (1999). Hydration kinetics, change of relative humidity, and autogenous shrinkage of ultra high strength concrete, *Cement and Concrete Research*, **29**, 577-584.
- Loukili, A., Chopin, D., Khelidj, A. ve Touzo, L., (2000). A new approach to determine autogenous shrinkage of mortar at an early age considering temperature history, *Cement and Concrete Research*, **30**, 915-922.
- Mehta, P.K., (1986). *Concrete*, Prentice Hall, NJ.
- Mihashi, H. ve Leite, J.P.B., (2004). State of the art report on control of cracking in early age concrete, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.2, No. 2., 141-154.
- Miyazawa, S. ve Monterio, P.J.M., (1996). Volume change of high strength concrete in moist conditions, *Cement and Concrete Research*, **26**, 567-572.
- Miyazawa, S., Kuroi, T. ve Tazawa E., (2001). Influence of chemical composition and particle size of cement on autogenous shrinkage, *Proceedings, JSCE Second Int. Conference on Engineering Materials*, Aug 2001, Japan.
- Nawa, T. ve Horita T., (2004). Autogenous shrinkage of high-performance concrete, *Proceedings, Int. Workshop on Microstructure and Durability to Predict Service Life of Concrete Structures*, Sapparo, Japan, February 10.
- Paillère, A.M., Buil, M. ve Serrano, J.J., (1989). Effect of fiber addition on the autogenous shrinkage of silica fume concrete, *ACI Materials Journal*, **86**, No.2, 139-144.
- Radocea, A., (1998). Autogenous volume change of concrete at very early age, *Magazine of Concrete Research*, **50**, No.2, 107-113.
- Shah, S.P. ve Weiss, J., (2000). The relationship between strength permeability and strength relationship, *Proceedings, PCI/FHWA International Symposium on High Performance Concrete*, Orlando, Florida, USA, September 23.
- Tazawa E. ve Miyazawa S., (1995). Experimental study on mechanism of autogenous shrinkage of concrete, *Cement and Concrete Research*, **25**, 1633-1638.
- Tazawa E., Miyazawa S. ve Kasai T., (1995). Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste, *Cement and Concrete Research*, **25**, 288-292.
- Tazawa, E. ve Miyazawa, S., (1997). Influence of constituents and composition on autogenous shrinkage of cementitious materials, *Magazine of Concrete Research*, **49**, 15-22.
- Vernet, C., (1995). Mécanismes chimiques d'interactions ciment-adjuvants, *CTG Spa.Guerville Service Physico-Chimie du Ciment*, Janvier,10.
- Weiss J., (2002). Treating your concrete right at early ages., *ACPA 2002 Indiana Concrete Pavement Conf*, Indiana, USA, November 11,12.
- Xi, Y., Shing, B., Abu-Hejleh, N., Asiz, A., Suwito, A., Xie, Z., ve Abaneh A., (2003). Assessment of the cracking problem in newly constructed bridge decks in colorado CDOT-DTD-R-2003-3, Final Report, The Colorado Department of Transportation Research Branc, Colorado,USA.