

Farklı alüminli çimento ve polivinil alkol-asetat ile üretilen MDF çimentoların özelliklerinin incelenmesi

Özgür EKİNCİOĞLU*, M. Hulusi ÖZKUL, Leslie J. STRUBLE

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

Özet

Literatürde Macro-Defect-Free (MDF) cement olarak adlandırılan büyük boşluklarından arındırılmış çimento-polimer kompozitleri veya kısaca MDF çimento olarak adlandırabileceğimiz malzeme 1980'li yılların başında çimento bazlı malzemelerin özellikle eğilme dayanımlarının artırılması amacıyla geliştirilmiştir. MDF çimentolar, ağırlıkça % 80'den fazla oranda çimentonun az miktarlarda polimer ve su ile karıştırılması ile elde edilir. Bu karışıma yüksek eğilme dayanımları elde edebilmek için kauçuk endüstrisinde de kullanılan kalenderleme işlemi uygulanmaktadır. Bu esnada çimento ve polimer arasında çapraz bağların olduğu düşünülmekte ve bu durum yüksek eğilme dayanımlarının temel sebebi olarak açıklanmaktadır. Ayrıca, bu malzemeyi üretimden sonra bir miktar basınç ve sıcaklık altında küre tabi tutmanın da eğilme dayanımının artırılmasında önemli etkisi vardır. Öyle ki normal çimento hamuru ile ancak 5-10 MPa eğilme dayanımı elde edilebilirken, MDF çimento ile 200 MPa'ı aşmak rahatlıkla mümkündür. Hatta bazı araştırmacılar 300 MPa'ın da üzerine ulaşarak çeliğin dayanımına yaklaşmışlardır. En yüksek dayanımlar alüminli çimento ve polivinil alkol-asetat (PVAc) kopolimerleri kullanılan kompozitlerde elde edilmektedir. Öte yandan, bu kompozitlerde çok önemli dürabilite problemleri söz konusudur. Özellikle bu malzemenin suyla temas etmesi halinde dayanımı büyük oranda düşmektedir. Bu çalışmada farklı PVAc ve alüminli çimentolar kullanılarak üretilen çimento-polimer kompozitlerinin dayanım ve dayanıklılık özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın 1. bölümünde hidroliz dereceleri farklı PVAc'ların kullanılmasının MDF üzerindeki etkisi incelenirken, alüminli çimentoların Al_2O_3 yüzdesindeki değişimin etkilerinin incelenmesi 2. bölümü oluşturmaktadır. Bu sayede MDF çimento üretimi için en uygun malzemeler belirlenmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: MDF çimento, alüminli çimento, polimer, polivinil alkol-asetat, kompozit.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Özgür EKİNCİOĞLU. ekincioglu@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 37 68.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yapı Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Investigations of moisture sensitivity in macro defect free cements" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 31.10.2008 tarihinde dergiye ulaşmış, 14.11.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Investigation of properties of macro defect free (MDF) cements prepared with different polyvinyl alcohol copolymers and alumina cements

Extended abstract

Macro-Defect Free (MDF) Cements, which are cement-polymer composites, had been developed and patented by the scientists from Imperial Chemical Industry (ICI) in order to increase especially the flexural strength of cementitious materials by decreasing large voids at the early 1980's in London. These new composite materials were produced by adding small amount of polymer and water into the cement and processed in a different method inspired by rubber production. The most important property of this composite is its unusually high flexural strength. Although, generally more than 80% (by weight) of this composite is cement, it has 20-30 times higher flexural strength than conventional cement paste. 150-300 MPa flexural strengths are easily achieved which are close to the strength of ordinary steel and it was a very important development if we compare it with ordinary cement paste which has only 5-10 MPa flexural strength. Inventors of the MDF cements attributed this high flexural strength to the elimination of macro voids in the material during processing and they thought that polymer was a rheological aid and inert filler. However, further studies have proved that crosslinking reactions between the ions of cement and polymer chains are also very important to obtain such high flexural strengths. In addition, pressing the material under moderate temperature after production is another reason for improving mechanical properties.

Different cement and polymer types can be used for the production of this composite material. However, highest flexural strengths are always obtained when Calcium Alumina Cements (CAC) as cement and Poly (Vinyl alcohol) Acetate (PVAc) copolymers as polymer were used. On the other hand, this composite has serious durability problems under water effect. Significant amount of swelling are observed and the strength of this composite decreases in water storage even in very short time.

In this study, MDF cements were produced by using CAC-PVAc copolymers and effects of ingredients on the water sensitivity were investigated. In the first part of the experimental studies, MDF cements were produced with different type of PVAc's which differ

in their hydrolysis degrees. Secondly, MDF cements were also produced with four different types of CACs which differ in their Al_2O_3 content and their effects on water sensitivity were investigated. Biaxial flexural strength tests were conducted on the specimens after storing in both dry and humid conditions. Purpose of these tests was finding the most suitable PVAc and CAC type with respect to both mechanical and durability properties.

Seven different types of PVAc were used in the first step. Their hydrolysis degrees were changing between 79.6 to 99.1%. MDF cements were successfully produced with 5 of 7 different PVAc's, except those with fully hydrolyzed PVAc (98.4%) or carboxylated PVAc (96.0%). All mixtures were affected from moisture in different rates between 45% and 80% depending on PVAc type. However, the PVAc at the lowest hydrolysis degree (79.6%) gave the lowest strength loss (45%). Increasing the degree of hydrolysis of PVAc increased the strength loss of MDF specimens stored in water.

In the second step, MDF cements were produced with 4 different types of calcium alumina cement, which their alumina contents were changing between 42 to 79%. Water/cement ratio was changing between 0.09 and 0.19 while the polymer/cement ratio was kept constant at 0.07. Twenty five different batches were prepared in order to produce MDF cements, which differ in their water contents. Production was successful with all 4 different types of calcium alumina cements. The highest biaxial flexural strength was obtained as 257 MPa on CAC 70 composite, which was prepared by cement with 70% Al_2O_3 content and water/cement ratio of 0.15. The lowest biaxial flexural strength was 70 MPa and belongs to the CAC 79 composite, which was prepared with 79% Al_2O_3 content cement and water/cement ratio of 0.19. Although, the production of MDF becomes harder for highest level of Al_2O_3 (79%) than those with lower Al_2O_3 content there is a slight increase on properties with the increasing content of Al_2O_3 up to 70%.

As conclusion, MDF cements, which were produced with low hydrolysis degrees PVAc's, and alumina cements, which have highest Al_2O_3 content up to 70%, showed higher flexural strength and better durability properties under water effect.

Keywords: MDF cement, calcium alumina cement, polymer, polyvinyl alcohol acetate. composite.

Giriş

Çimento esaslı malzemeler Joseph Aspdin (1824)'in aldığı patentten sonra büyük önem kazanmışlar ve günümüze gelene kadar ham maddesinin bol ve düşük maliyetli olması, taze haldeyken kolay şekil verilebilmesi, yangına ve dış etkilere karşı dayanıklı olması gibi nedenlerle en çok kullanılan yapı malzemesi olmuşlardır. Bununla birlikte geleneksel çimento esaslı malzemelerde işlenebilirliği sağlayabilmek amacı ile çimento hidrasyonu için gerekli olan sudan daha fazlasını karışıma katmak gerekmekte ve katılan bu fazla su miktarı boşluk oranını artırarak mekanik özellikleri özellikle eğilme-çekme dayanımını büyük oranda düşürmektedir. Boşluk oranını azaltabilmek için birçok araştırma yapılmış bununla birlikte özellikle büyük (makro) boşlukları azaltabilmek pek mümkün olmamıştır. 1980'li yıllara gelindiğinde ise Birchall ve diğerleri (1981, 1983) çimento esaslı malzemelerin yapısındaki büyük boşlukları uyguladıkları üretim yöntemi ve karışıma kattıkları polimer ile düşürmeyi başarmışlar, bu sayede malzemelerin özellikle eğilme dayanımlarını çok yüksek oranda artırmışlardır.

Birchall ve diğerleri (1983), ilk önceleri bu kompozit malzemeyi büyük boşlukların azaltılmasından dolayı Macro Defect Free (MDF) çimento olarak adlandırmışlardır. Bununla birlikte, büyük boşluklarından arındırılmış çimento polimer kompozitleri, organo-çimento kompozitleri gibi adlarla da anılmaktadır. Bu malzemenin en önemli özelliği çok yüksek eğilme dayanımlarına sahip olmasıdır. Birchall ve diğerleri (1983) ürettiği numunelerin eğilme dayanımı 177 MPa'a ulaşırken, sonraki bazı araştırmacılar (Russel, 1991; Desai, 1990, 1992) 300 MPa'ın da üzerinde eğilme dayanımına ulaşmışlardır. Nerede ise çeliğin çekme dayanımına yakın olan bu değer, 5-10 MPa eğilme dayanımına sahip normal çimento hamuru ile karşılaştırıldığında çok önemli bir gelişmedir.

MDF çimentoları üretebilmek için temel olarak çimento, polimer ve suyun kullanılması yeterlidir. Bununla birlikte, farklı katkıları da karışıma eklenebilir. Genel olarak hacimce % 60-70 oranında çimento, % 1-15 polimer ve % 25'den daha az su kullanılır. Birchall ve diğerleri (1983),

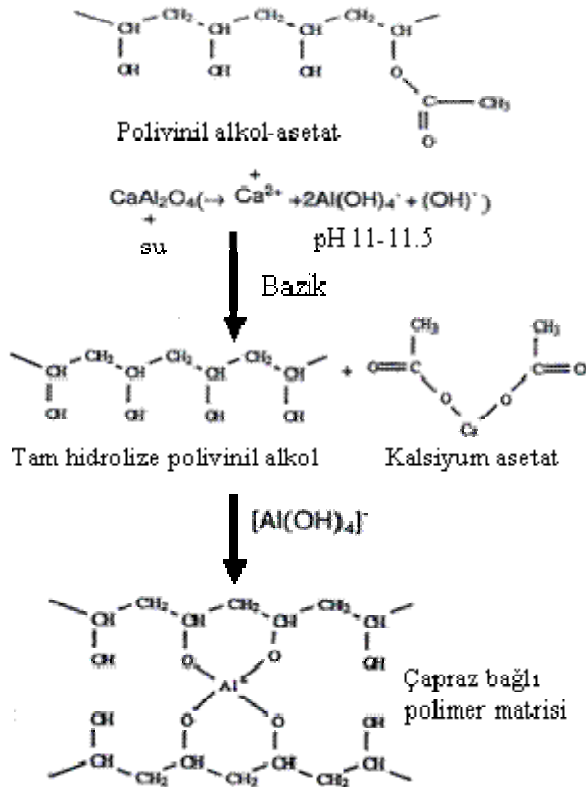
aldıkları patentte kullanılacak polimerleri suda çözünen veya dağılan polimerler olarak tanımlamışlardır. Bununla birlikte Pushpalal ve diğerleri (1997), alkolde çözünen polimerler kullanarak da bu malzemeyi üretmişlerdir.

Karışımında kullanılan malzemeler, ilk olarak bir mikserde karıştırıldıktan sonra kauçuk üretiminde kullanılan kalender aletine benzer iki silindirik merdane arasından tekrarlı olarak farklı hızlarda geçirilir, bu sayede yüksek kayma gerilmelerine maruz bırakılır ve tabaka halinde elde edilir. Bu aşamada malzemenin boşlukları büyük oranda azalmaktadır. Daha sonra istenilen boyutlarda kesilen bu tabakalar orta düzeyde basınç ve sıcaklıkta küre tabi tutularak dayanımlarındaki iyileşme daha da artırılabilir.

Birchall ve diğerleri (1983) elde edilen yüksek eğilme dayanımlarını üretim esnasında büyük boşlukların yok edilmesine bağlamış ve bu yüzden malzemeyi büyük boşluklarından arındırılmış çimento (macro defect free cement) olarak adlandırmışlardır. Ancak daha sonraki çalışmalar (Rodger vd., 1985; Popoola vd., 1991) göstermiştir ki büyük boşlukların giderilmesi yüksek eğilme dayanımının tek sebebi değildir. Kullanılan polimerin çimentoda bulunan iyonlarla (Al ve benzeri iyonlar) çapraz bağ yapmasının ve ayrıca üretilen malzemeyi basınç ve sıcaklık altında küre tabi tutmanın da eğilme dayanımını artırmada önemli rol oynadığı anlaşılmıştır. Çimento ve polivinil alkol-asetat karışımına su eklendiği zaman, yükselen pH değeri asetat gruplarının hidrolize olmasını sağlayarak kalsiyum asetatı yapacak polivinil alkol ve asetat iyonlarının çözeltide oluşmasını sağlar. Sonrasında çözeltideki metal iyonları, polivinil alkol zincirleri ile çapraz bağ oluşturur; polimer ayrıca metal iyonlarını çimento taneleri yüzeyinde birleştirerek, kuru parçaları da birleştiren yapışkan bir matris oluşturur. Bu reaksiyon şeması Şekil 1'de yer almaktadır.

Çok yüksek eğilme dayanımlarına sahip olmasına rağmen bu çimento-polimer kompozitlerinin çok önemli bir kusuru vardır; bu malzeme su ile temas ettiğinde eğilme dayanımları önemli miktarda düşmektedir. Bu soruna da henüz kabul edilebilir bir çözüm bulunamadığından dolayı

ticari olarak kullanılan bir MDF çimento ürünü bulunmamaktadır. Bu yüzden araştırmacıların çoğu MDF çimentoların suya karşı duyarlılığını azaltma üzerine yoğunlaşmışlardır. Bazı araştırmacılar (Russell 1991; Desai, 1992; Atkinson ve Walsh, 1986; Lewis ve Boyer 1995; Pushpalal vd., 1997; Mojumdar vd., 2004; Chowhurry, 2004) başarılı çalışmalara imza at-salar da, bu çalışmaların hiçbiri yeterince uygulanabilir değildir.



Şekil 1. Alüminli çimento ve PVAc'in su ile etkileşimi (Desai, 1992)

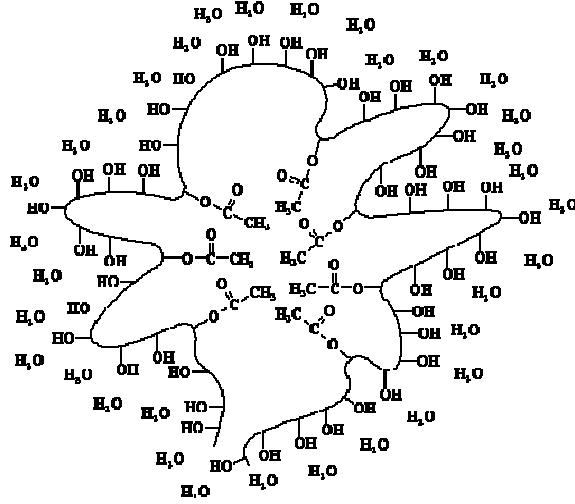
Farklı çimento ve polimer tipleri ile MDF çimento üretimleri gerçekleştirilebilmektedir. Sinclair (1985) ve Santos ve diğerleri (1999)'ne göre, portland çimentosu ve polyacrylamid kullanılarak üretilen MDF çimentolar, su etkisinde kaldığı zaman dayanımlarında alüminli çimento ve PVAc kullanılarak üretilenlere göre daha az düşme görülmektedir. Bununla birlikte en yüksek eğilme dayanımları her zaman alüminli çimento ve PVAc kullanılarak üretilen MDF çimentolarda gözlenmiştir; bu yüzden araştırmacılar genellikle alüminli çimento ve PVAc sistemleri üzerine yoğunlaşmışlardır.

MDF çimentolarda su etkisi altında oluşan yüksek dayanım kayıplarının nedenlerinin daha iyi anlaşılabilmesi için kullanılan polimer ve çimentonun özellikleri ve bunların birbirleri ile olan etkileşimlerinin incelenmesinin faydalı olacağı düşünülmektedir. Bu çalışmada çimento-polimer kompozitlerinin (MDF çimento) dayanım problemleri iki aşamada incelenmiştir. Birinci aşamada farklı hidroliz derecelerindeki PVAc kopolimerleri ile MDF'ler üretilmiştir. İkinci aşamada ise kullanılan alüminli çimento tipi değiştirilmiştir. Böylece PVAc kopolimerlerinin farklı hidroliz derecelerinin ve farklı Al_2O_3 yüzdesine sahip alüminli çimento tiplerinin MDF çimentoların dayanım ve dayanıklılığa olan etkileri incelenmiştir.

Polivinil alkol-asetat (PVAc)

Polivinil asetat, monomer vinil asetatın polimerizasyonu işlemi ile elde edilebilir, daha sonra polivinil asetat NaOH ve metanol ile tepkimeye girerek polivinil alkol oluşur, fakat bu tepkime kontrollü bir şekilde gerçekleştirilir ve tepkime sonuçlandığında polimer üzerinde bazı asetat gruplar arta kalabilir. Poli(vinil alkol) kovinil asetat olarak adlandırılan bu kopolimer MDF çimentoların üretiminde en yaygın olarak kullanılan polimerdir ve alkol grupların su seven (hidrofilik) ve asetat grupların su iten (hidrofobik) olması gibi farklı karakteristikler gösterir. Sonuçta bu kopolimer suya bırakıldığında Şekil 2'deki gibi top haline dönüşür. Alkol birimleri oluşan bu topun dış yüzeyinde bulunurken, asetat grupları sudan saklanmak için topun iç yüzeyinde bulunurlar (Macrogalleria, 2005).

Tablo 1 polimerizasyon ve hidroliz derecelerinin PVAc'in çeşitli özellikleri üzerindeki etkisini göstermektedir. Bu tabloya göre yüksek hidroliz derecesine sahip PVAc'lar düşük su emme özelliği gösterir, ancak yüksek hidroliz derecesi aynı zamanda oda sıcaklığında düşük çözünürlüğe neden olmaktadır. Yüksek hidroliz dereceli polimerlerle MDF üretimi için yapılan bir önceki çalışma (Santos, 1999) polimerin yeterince çözünmemesi nedeniyle başarısız olmuştur. Bu malzemeler $80^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılarak daha çok çözünebilir hale getirilebilirler (Şekil 3).

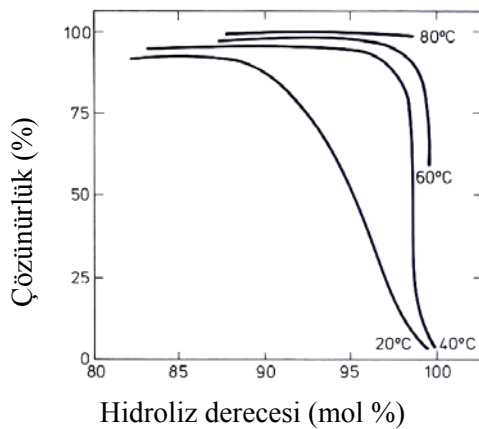


Şekil 2. Su ile temas eden polivinil alkol asetat kopolimerinin durumu (Macrogalleria, 2005)

Tablo 1. Polimerizasyon Derecesi (PD) ve Hidroliz Derecesinin (HD) PVA özelliklerine etkileri (Kuraray Co. Ltd., 2004)

	Polimerizasyon derecesi		Hidroliz derecesi	
	Yüksek 1700-2400	Düşük 500-600	Yüksek 98-99	Düşük 87-89
Çözünürlük	↓	↑	↓	↑
Sulu çözeltinin viskozitesi	↑	↓	↑	↓
Film dayanımı	↑	↓	↑	↓
Su emme özelliği	↓	↑	↓	↑

: Performans üzerinde çok etkili
 : Performans üzerinde az etkili



Şekil 3. Sıcaklığın PVA'ların çözünebilirliği ve hidroliz derecesine etkisi (Finch, 1992)

Çimento

MDF çimento üretiminde portland veya diğer çimento tipleri yerine genellikle alüminli çimentolar tercih edilir, bunun nedeni alüminli çimento ile üretilen MDF'lerin daha yüksek eğilme dayanımına sahip olmasıdır. Çimentodan gelen Al iyonları ile polimer zincirleri arasında güçlü çapraz bağlar oluştuğu düşünülmektedir (Rodger vd., 1985; Popoola vd., 1991; Bonapasta vd., 2000). MDF çimento üretimlerinde genellikle % 70 Al₂O₃ içeren alüminli çimentolar tercih edildiği halde (Birchall vd., 1983; Russell, 1991; Desai, 1990, 1992), Al₂O₃ içeriğinin MDF çimentoların suya karşı dayanımına etkisini inceleyen yeterli çalışma bulunmamaktadır.

DeneySEL ÇALIŞMA

MDF çimentoların üretim yöntemi

MDF çimentoları üretmek için Birchall ve diğerleri (1983) tarafından geliştirilen ve Russell (1991)'in optimize ettiği üretim metodu kullanılmıştır. Bununla birlikte ileriki bölümde görüleceği üzere modifiye edilmiş yöntemler de kullanılmıştır. Eğer farklı bir durum belirtilmemişse bu bölümde anlatılan geleneksel üretim yöntemi standart üretim yöntemi olarak kabul edilmelidir.

İlk olarak çimento, PVAc, su ve gliserol harç karıştırma mikserinde (Hobart marka ve 3 farklı dönme hızı olan) karıştırılır. Daha sonra elde edilen bu karışım tekrarlı olarak iki silindirik merdanenin arasından farklı dönüş hızlarında ve farklı merdane aralıklarında geçirilerek tabakalar halinde elde edilir. Bu silindirler kauçuk endüstrisinde de kullanılır ve kalender aleti olarak anılır. Bu deneyde kullanılan kalender aleti, model 400, 6x15 inch (15.2x38.1 cm) boyutlarındadır ve Şekil 4'te görülmektedir.

Silindirik millerin arasından geçirilerek tabakalar halinde elde edilen MDF çimento numuneleri istenilen boyutlarda kesilerek daha sonra 2 plastik levhanın arasına konular ve 80 °C sıcaklık ve 5 MPa basınç altında 10 dakika boyunca sıkıştırılır. Yüzeyleri plastik ile kaplamanın nedeni daha düzgün bir yüzey elde etmektir. Bu işlem sırasında polimer malzemenin içindeki

boşlukları daha iyi doldurmakta ve daha boşluk-suz bir malzeme elde etmek bu sayede mümkün olmaktadır. Sıcak basınç uygulamak için kullanılan alet (Model 2518, Carver Press Co., Menomonee Falls, WI.) Şekil 5'te görülmektedir.



Şekil 4. İki silindirik mil içeren kalender aleti ve MDF çimento üretimi



Şekil 5. Sıcak basınç presi

Sıcak presden çıkarılan numuneler daha sonra 2 alüminyum tabakanın arasında 80 °C sıcaklıkta-ki etüve konur ve 24 saat boyunca sıcak küre tabi tutulur. Alüminyum tabakaların arasında konulmasının nedeni sıcaklık nedeniyle malzemenin kenarlarında oluşabilecek kıvrılmaları engellemektir.

Farklı PVA'lar ile MDF çimento üretimi

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında, hidroliz dereceleri % 79.6'dan % 99.1'e kadar değişen 7

farklı tip PVAc ile MDF çimento üretilmiştir. Üretimde kullanılan bu kopolimerlerin özellikleri Tablo 2'de görülmektedir. Bunlardan sadece N300 olarak adlandırılan PVAc tam hidrolize olarak kabul edilirken, KH17 ve GH20R kısmen hidrolize PVAc'lardır. Diğerleri ise karboksil ya da asetoasetil gruplarıyla modifiye edilerek, yüksek hidroliz derecelerine sahip olmalarına rağmen oda sıcaklığında dahi suda çözünebilecek duruma getirilmişlerdir.

Tablo 2. MDF üretiminde kullanılan PVAc'ların özellikleri

Polimer	Hidroliz D. (mol, %)	pH	Özellik
KH17	79.6	5.5	Kısmi hidrolize
GH 20R	87.1	5.5	Kısmi hidrolize
Z 320	92.7	4.7	Asetoasetil takviyeli
T 330	96.0	7.0	Karboksil takviyeli
Z 410	97.9	4.9	Asetoasetil takviyeli
N 300	98.4	5.9	Tam hidrolize
Z 100	99.1	5.0	Asetoasetil takviyeli

Bu çalışmada, % 70 Al₂O₃ ve % 29.2 CaO içeriğine sahip alüminli çimento kullanılmıştır. Ayrıca, karışıma çimento ağırlığının % 11'i ile 20'si arasında değişen oranlarda su ve yine polimer ağırlığının % 10'u kadar olacak şekilde gliserol katılmıştır. Polimer/çimento oranı bütün karışımlarda 0.07'de sabit tutulmuştur.

MDF çimentolar 3 farklı yöntem ile üretilmiş ve bu üretim yöntemlerine göre -1, -2 ya da -3 şeklinde numaralandırılmıştır. Bu yöntemler kısaca şu şekilde özetlenebilir.

1. yöntem: Russel (1991) tarafından PVAc ve alüminli çimento kullanılarak üretilen MDF çimentolar için optimize edilen geleneksel üretim yöntemi. Bu yöntem bir önceki kısımda açıklanmıştır.

2. yöntem: Birinci yöntem ile benzer şekilde, ancak polimerlerin karışıma katılmadan önce 70-90 °C'ye kadar ısıtıldığı yöntem. Bu yöntemle yüksek hidroliz derecelerine sahip PVAc'ların suda daha iyi çözünmeleri sağlanmıştır.

3. yöntem: Yine birinci yöntem ile benzer, ancak kullanılan PVAc'nin çapraz bağ yapma kapa-

sitesini artırmak amacı ile karışıma adipil hidrazid adlı amin sınıfında katkının katıldığı yöntem. Bu katkının özellikle Z tipindeki PVAc'lar ile beraber kullanıldığında yüksek çapraz bağ yapma kapasitelerinin olduğu bilinmektedir.

Farklı alüminli çimentolar ile MDF çimento üretimi

İkinci aşamada, 4 farklı tip alüminli çimentolar kullanılarak MDF çimentolar üretilmiştir. Bu çimentoların Al_2O_3 içerikleri % 42 ile % 79 arasında değişmektedir ve üretilen numuneler, çimentoların Al_2O_3 yüzdelerine göre numaralandırılmıştır. Kullanılan bu çimentoların kimyasal içerikleri Tablo 3'te yer almaktadır.

Tablo 3. MDF çimento üretiminde kullanılan alüminli çimentoların kimyasal içerikleri

Çimento	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	Fe_2O_3 (%)	SiO_2 (%)
CAC 42	42.29	35.05	14.05	4.52
CAC 49	48.86	34.89	7.16	5.56
CAC 70	70.0	29.2	-	-
CAC 79	78.95	19.57	-	-

Bütün üretimlerde % 79.6 hidroliz derecesi ve 5.5 pH değerine sahip PVAc kopolimeri (KH17) kullanılmıştır. Bu PVAc kopolimeri literatürde MDF çimentoların üretiminde en yaygın kullanılan polimerdir ve bu polimer çalışmanın ilk bölümünde de en iyi sonuçları vermiştir. PVAc kopolimerinin ağırlığının % 10'u kadar gliserol karışımlara eklenmiştir. Su/çimento oranı 0.09 ile 0.19 arasında değişirken, polimer/çimento oranı 0.07'de sabit tutulmuştur. Farklı su oranları ile 25 farklı MDF çimento karışımı hazırlanmıştır. Karışımlar Tablo 4'te yer almaktadır.

Deneysel yöntemler

İki eksenli eğilme deneyleri

Önceki bölümde açıklanan üç üretim yönteminden biri ile üretilen tüm numuneler üretimden 1 gün sonra etüvden çıkarılmış ve her bir tabakadan yaklaşık 31.75 mm çapında sekiz dairesel numune elde edilecek şekilde elmas uçlu testere ile kesilmiştir. Daha sonra suyun eğilme dayanımı üzerindeki etkisini tespit edebilmek ama-

cıyla, bu numuneler iki gruba bölünerek birinci grup numune 7. güne kadar desikatörde bekletilirken, diğer grup su içerisinde bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda numunelere ASTM F-394 (1996) normlarına göre iki eksenli eğilme dayanımı testi uygulanmıştır. Numuneleri test etmek için 1 kN kapasiteli Instron marka universal eğilme deney aleti kullanılmış, yükleme hızı da 0.5 mm/dak. olarak belirlenmiştir. "Kuru dayanım" desikatörde bekletilen numunelerin eğilme dayanımını ifade ederken, "yaş dayanım" suda bekletilen numunelerin eğilme dayanımlarını ifade etmek için kullanılmıştır.

Yüzey morfolojisi deneyleri

Atomic Force Microscopy (AFM) deneyleri- İki farklı Al_2O_3 yüzdesine sahip numuneler (70-6 ve 79-2 kodlu) üzerinde yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğü Atomic Force Microscopy (AFM, NT-MDT model NTGRA PRIMA EC) kullanılarak incelenmiştir. Fotoğraflar, yarı temas modunda silikon manivela (CSG 10, kuvvet sabiti 0.15 N/m, uç yarıçapı 10 nm) ile alınmıştır. Karelerin aritmetik ortalamasının karekökü (RMS) pürüzlülüğü AFM üreticisinin sağladığı yazılım ile $20 \times 20 \mu m^2$ ölçü boyunda hesaplanmıştır.

Temas açısı deneyleri- Bir sıvı damlanın katı bir yüzeyde oluşturacağı temas açısı moleküller arası bağların bir sonucudur. Bu durum büyük oranda sıvının yapısına ve katı arayüzeyin özelliklerine bağlıdır (boşluk oranı ve su severlik gibi). Temas açısı (θ açısı) deneyleri OCA-20 Contact Angle System (Data Physics Instruments) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Test sıvısı ultra saf su olarak belirlenmiştir

Deney sonuçları ve tartışılması

Farklı hidroliz dereceleri olan PVAc'ların etkilerinin incelenmesi

İki eksenli eğilme deney sonuçları- Farklı hidroliz dereceleri olan 7 farklı PVAc kopolimerlerinden, tam hidrolize PVAc kopolimeri (N300) ve karboksilik PVAc kopolimeri (T330) hariç, 5 tanesi ile MDF çimento üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmiştir. Tüm numuneler içerdikleri PVAc tipine bağlı olarak sudan % 45 ile % 80 arasında değişen oranlarda etkilenmişlerdir. Sonuçta en az dayanım kaybını % 45 ile

hidroliz derecesi en az (% 79.6) olan PVAc kopolimeri göstermiştir. Suda bekletilen numunelerin dayanım kayıpları hidroliz derecelerinin artması ile artmıştır. Karıştırılmadan önce polimerlerin ısıtılması (-2 numaralı numuneler), KH17-2 hariç, eğilme dayanımlarını, geleneksel yöntemle (-1 numaralı numuneler) göre az miktarda da olsa artırmıştır. Z tipi PVAc'larla birlikte kullanılan çapraz bağ yapıcı katkı (-3 numaralı numuneler) istenilen etkiyi göstermemiş ve dayanımlarda bir miktar düşüşe neden olmuştur. Tüm sonuçlar Şekil 6'da görülmektedir.

Farklı Al₂O₃ oranına sahip alüminli çimentoların etkilerinin incelenmesi

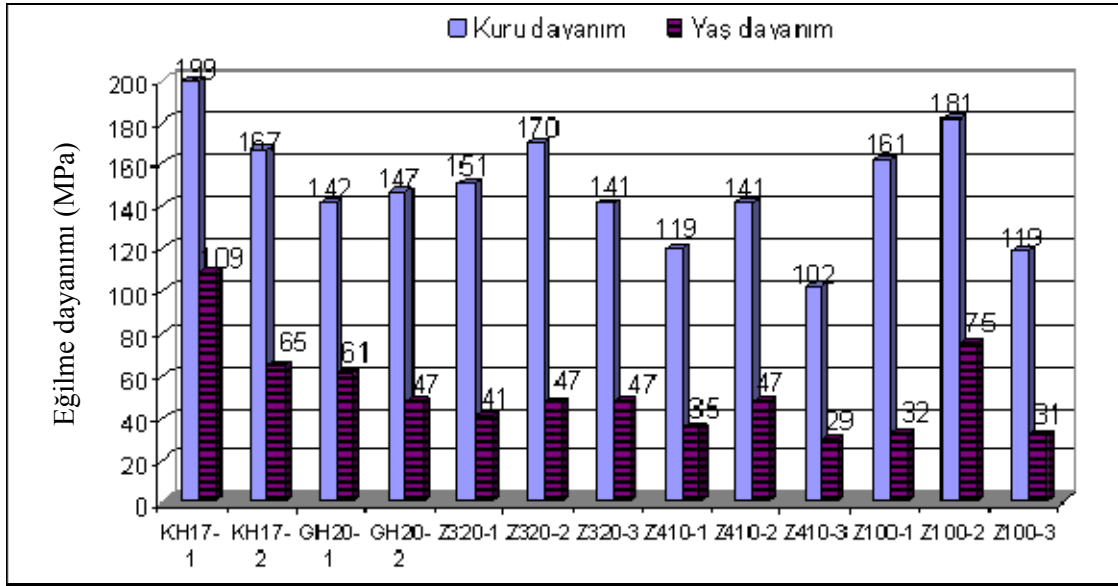
İki eksenli eğilme deney sonuçları- Dört farklı tip alüminli çimentoların hepsi ile MDF çimento üretimi gerçekleştirilebilmiştir. 25 adet karışımın sadece ikisinde (49-7 ve 79-4), düşük su/çimento oranından kaynaklanan kıvam düşüklüğü nedeni ile MDF tabakaları elde edilememiştir. Her bir karışım için hesaplanan iki eksenli eğilme dayanımı test sonuçları (S), stan-

dart sapmaları (σ) ve varyasyon katsayıları (V) Tablo 4'te verilmiştir. En yüksek iki eksenli eğilme dayanımı 257 MPa ile % 70 Al₂O₃ içeren çimento ve 0.15 su/çimento oranına sahip CAC 70 kompozitinden elde edilmiştir. En düşük test sonucu ise 70 MPa ile % 79 Al₂O₃ içeren çimento ve 0.19 su/çimento oranına sahip CAC 79 kompozitinden elde edilmiştir.

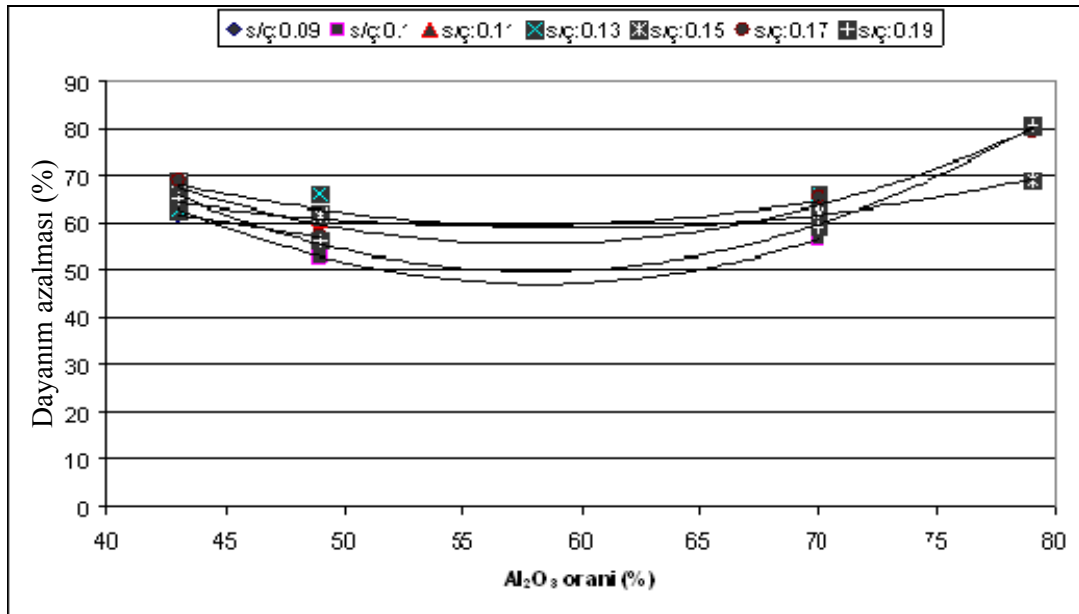
Al₂O₃ içeriğine göre dayanım kaybı Şekil 7'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere Al₂O₃ içeriği % 49 ila % 70 arasıdayken dayanımda görülen azalma en az olmaktadır. Yüksek oranda (% 79) Al₂O₃ içeren çimento ile MDF üretimi, düşük seviyelere göre oldukça zor olmakta, aynı zamanda dayanımda en fazla azalma yine bu çimento kullanıldığında olmaktadır. Bu çimento ile üretilen kompozitler hem daha düşük eğilme dayanımlarına sahip olurken hem de su etkisine maruz kalan numunelerde görülen dayanım kayıpları da diğer tip çimentolarla üretilen MDF çimentolara göre daha fazla olmuştur.

Tablo 4. Farklı alüminli çimentolar ile üretilen MDF çimentoların iki eksenli eğilme dayanımı sonuçları

Çimento Tipi	Karışım kodları	s/ç	Kuru dayanım (MPa)			Yaş dayanım(MPa)		
			S	σ	V, %	S	σ	V, %
CAC 42	42-1	0.19	169	30	18	87	5	6
CAC 42	42-2	0.17	194	14	7	124	8	7
CAC 42	42-3	0.15	206	18	9	175	25	14
CAC 42	42-4	0.13	220	19	9	180	18	10
CAC 42	42-5	0.11	233	17	7	179	29	17
CAC 42	42-6	0.10	235	25	11	124	27	22
CAC 42	42-7	0.09	206	19	9	126	27	21
CAC 49	49-1	0.19	205	13	6	130	12	9
CAC 49	49-2	0.17	178	8	5	108	6	6
CAC 49	49-3	0.15	213	17	8	142	4	3
CAC 49	49-4	0.13	216	16	7	161	30	18
CAC 49	49-5	0.11	238	12	5	180	46	27
CAC 49	49-6	0.10	221	21	10	143	21	14
CAC 49	49-7	0.09	-	-	-	-	-	-
CAC 70	70-1	0.19	187	11	6	127	16	13
CAC 70	70-2	0.17	209	26	13	170	45	27
CAC 70	70-3	0.15	257	8	3	193	21	11
CAC 70	70-4	0.13	248	7	3	199	15	8
CAC 70	70-5	0.11	248	19	8	191	36	19
CAC 70	70-6	0.10	243	22	9	169	34	20
CAC 70	70-7	0.09	174	26	15	87	19	22
CAC 79	79-1	0.19	70	18	26	15	3	22
CAC 79	79-2	0.17	105	6	6	17	6	33
CAC 79	79-3	0.15	85	5	6	44	1	2
CAC 79	79-4	0.13	-	-	-	-	-	-



Şekil 6. Farklı PVAc kopolimerleri ile üretilen MDF çimentolarının eğilme dayanımı testi sonuçları

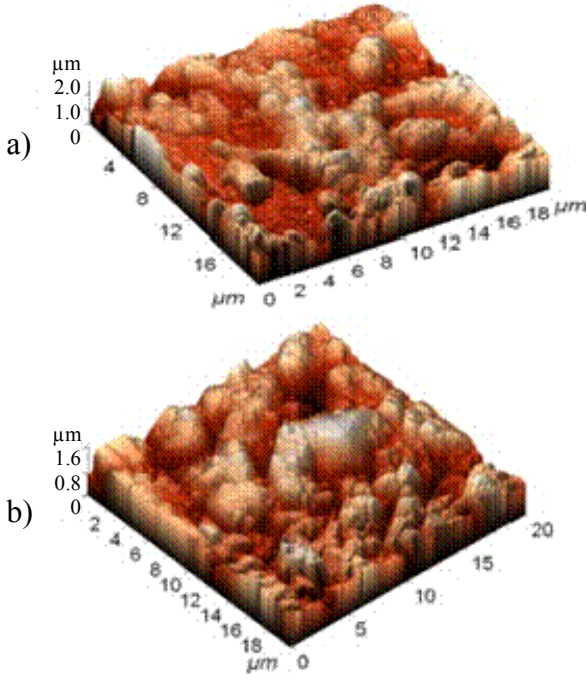


Şekil 7. Al₂O₃ içeriğine bağlı olarak eğilme dayanımlarındaki azalma

MDF çimentoların morfolojik incelemesi- Bir önceki bölümdeki mekanik deney sonuçlarından da görüleceği üzere % 70 Al₂O₃ içeren alüminli çimento MDF üretimi için en uygun sonuçları verirken % 79 Al₂O₃ içeren çimento en kötü sonuçları vermiştir. Bu ikisini morfolojik açıdan da incelemek amacıyla atomic force microscopy (AFM) ve temas açısı (contact angle) deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler için bir önceki bölümde

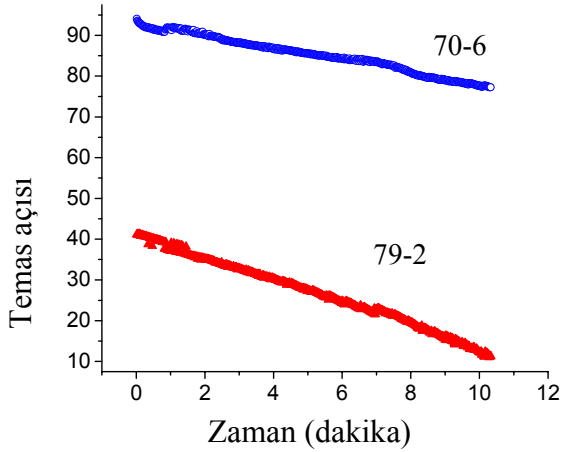
üretilen 70-6 ve 79-2 kodlu numuneler kullanılmıştır. Bu numunelerden 20x20 µm ölçü boyunda alınan 3 boyutlu yüzey görüntüleri Şekil 8'de görülmektedir.

AFM deney sonuçları 79-2'nin daha pürüzlü bir yapıda olduğunu doğrulamıştır. 79-2'nin ortalama pürüzlülüğü 360 nm çıkarken 70-6'nin pürüzlülüğü 221 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 8. 20x20 µm ölçü boyunda AFM görüntüleri a) 70-6, ortalama pürüzlülük: 221 nm b) 79-2, ortalama pürüzlülük: 360 nm

Aynı numuneler üzerinde temas açısı deneyleri de uygulanmış ve test sonucu Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. MDF çimento numunelerinin su kullanılarak belirlenen temas açılarının zamana bağlı değişimi

Temas açısı zamanla birlikte farklı eğimlerde lineer olarak düşmektedir. Deneysel sonuçlara göre MDF çimentoların su emmesini göstermek üzere aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir:

$$70-6 \text{ için: } \theta = 93.00881 - 1.50154 t; \quad R = 0.99462$$
$$79-2 \text{ için: } \theta = 41.12895 - 2.7714 t; \quad R = -0.99759$$

Eşitliklerdeki serbest terim MDF çimentoların su çekme (hidrofilik) özelliğini göstermektedir. Buna göre, 70-6 kompozitinin 79-2'ye göre daha fazla su itme özelliğine sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca, 79-2 kompozitinin temas açısı grafiğinde görülen daha büyük eğim, bu kompozitin 70-2'ye göre daha fazla boşluk oranına sahip olduğuna işaret etmektedir.

Hem AFM hem de temas açısı sonuçları iki eksenli eğilme deneyleri ile iyi bir uyum içindedir ve bu sonuçlar % 79 Al_2O_3 içeriğine sahip çimentonun MDF çimento üretimi için uygun olmadığını doğrulamaktadır.

Sonuçlar

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- 7 farklı hidroliz derecesine sahip PVAc kopolimerlerinin 5'i ile MDF çimentolar başarı ile üretilmiştir. Tam hidrolize ve karboksilik PVAc kopolimerleri ile MDF çimento üretimini gerçekleştirmek mümkün olmamıştır.
- Üretilen tüm numunelerde su etkisi altında dayanım kaybı gözlenmiştir. Bununla birlikte en düşük dayanım kaybı, hidrolize derecesi en düşük (% 79.6) PVAc kullanıldığında elde edilmiştir. PVA kopolimerlerinin hidrolize derecelerinin yükselmesi, suda bekletilen MDF numunelerinin dayanım kayıplarının da artmasına neden olmuştur.
- Polimerlerin ısıtılarak çözüldükten sonra karışıma katılması (-2 kodlu numuneler), KH17-2 hariç, eğilme dayanımlarını, geleneksel üretim yöntemine (-1 kodlu numuneler) göre az miktarda da olsa artırmıştır.
- Z tipi polimer kullanılarak üretilen MDF çimentolarda karışıma çapraz bağ artırıcı adipil hidrazid (-3 kodlu numuneler) katılması diğer yöntemlere göre dayanımlarda bir miktar düşüşe sebep olmuştur.
- 4 farklı Al_2O_3 yüzdesine (% 42-% 79 arasında) sahip alüminli çimentolar ile MDF çimentoların üretimi başarılı olmuştur.

- En yüksek eğilme dayanımı 257 MPa ile % 70 Al₂O₃ içeren çimento ve 0.15 su/çimento oranına sahip CAC 70 kompozitinden elde edilmiştir.
- En düşük eğilme dayanımı ise 70 MPa ile % 79 Al₂O₃ içeren çimento ve 0.19 su/çimento oranına sahip CAC 79 kompozitinden elde edilmiştir.
- Farklı Al₂O₃ yüzdesine sahip alüminli çimentolar ile üretilen numuneler 7 gün suda bekletildiklerinde eğilme dayanımları % 15 ile 83 arasında değişen oranlarda düşüşler elde edilmiştir.
- Test sonuçlarından anlaşıldığı üzere su etkisi ile oluşan dayanım kayıplarını minimum kılan Al₂O₃ oranı % 42 ile % 70 arasındadır.
- Yüksek oranda (%79) Al₂O₃ içeren MDF çimentoların üretimi gittikçe zorlaşırken, hem eğilme dayanımları düşük çıkmakta hem de su etkisi altındaki dayanım kayıpları artmaktadır.
- % 70 ve % 79 Al₂O₃ yüzdesine sahip MDF çimentolar üzerinde yapılan morfolojik inceleme % 70 Al₂O₃ içeren çimentonun hem daha az yüzey pürüzlülüğüne sahip olması hem de az su emmesi nedeni ile MDF çimento üretimine daha uygun olduğunu göstermiştir.

Teşekkür

Yazarlar, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu'na (TÜBİTAK) birinci yazara Illinois Üniversitesi'nde sağladığı burs için teşekkür eder.

Kaynaklar

- Aspdin, J., (1824). Producing an artificial stone, British Patent, No: BP 5022 dated 21.10.1824.
- ASTM F 394-78, (1996). Standard test method for biaxial flexure strength (modulus of rupture) of ceramic substrate (reapproved 1996 and withdrawn 2001), *American Society For Testing and Materials*, PA.
- Atkinson A.W. ve Walsh A.T., (1986). Treatment of cementitious products, *European Patent*, No: GB2168692.
- Birchall, J.D., Howard, A.J. ve Kendall, K., (1982). Flexural strength and porosity of cements, *Nature*, **289**, 29, 388-390.

- Birchall, J.D., Howard, A.J., Kendall, K. ve Ristrick, J.H., (1983). Cement composition and product, *United States Patent*, No: 4410366.
- Bonapasta, A.A., Buda, F. Ve Colombet, P., (2000). Cross-linking of poly (vinyl alcohol) chains by Al ions in macro-defect-free cements: A theoretical study, *Chemistry of Materials*, **12**, 738-743.
- Chowdhury, B., (2004). Investigations into the role of activated carbon in a moisture-blocking cement formulation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **78**, 1, 215-226.
- Desai, R.A., (1990). An investigation into the moisture resistance of macro-defect-free composites, *MSc Thesis*, University of Illinois, Urban Champaign.
- Desai, P.G., (1992). Cement polymer interactions in macro-defect-free composites, *MSc Thesis*, University of Illinois, Urban Champaign.
- Finch, C.A., (1992). *Polyvinyl alcohol developments*, 5, John Wiley&Sons Limited, West Sussex.
- Lewis, J.A. ve Boyer, M.A., (1995). Effects of an organotitanate cross-linking additive on the processing and properties of macro-defect-free cement, *Journal of Advanced Cement Based Materials*, **2**, 1, 2-7.
- Mojumdar, S.C., Chowdhury, B., Varshney, K.G. ve Mazanec, K., (2004). Synthesis, moisture resistance, thermal, chemical and SEM analysis of macro-defect-free (MDF) cements, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **78**, 1, 135-144.
- Popoola, O.O., Kriven, W.M. ve Young, J.F., (1991). Microstructural and microchemical characterization of a calcium aluminate-polymer composite (MDF cement), *Journal of American Ceramic Society*, **74**, 8, 1928-1933.
- Pushpalal G.K.D., Kobayashi, T. ve Hasegawa, M., (1997). High alumina cement-phenol resin composite: Water resistivity and effect of post hydration of unreacted cement on durability, *Cement and Concrete Research*, **27**, 9, 1393-1405.
- Rodger, S.A., Brooks, S.A., Sinclair, W., Groves, G. W. ve Double, D.D., (1985). High strength cement pastes-Part 2: Reactions during setting, *Journal of Materials Science*, **20**, 2853-2860.
- Russell, P.P., (1991). Processing studies of macro-defect free cement and investigation of chemical modifiers to improve the water resistance of the composite, *MSc Thesis*, University of Illinois, Urban Champaign.
- Santos, R.S., Rodrigues, F.A., Segre, N. ve Joekes, I., 1999. Macro-defect free cements influence of poly(vinyl alcohol), cement type, and silica fume, *Cement and Concrete Research*, **29**, 5, 747-751.

Sinclair, W. ve Groves, G.W., (1985). High strength cement pastes-Part 1: Microstructures, *Journal of Materials Science*, **20**, 2846-2852.

Kuraray Co. Ltd., (2004). Technical information about degree of polymerization and degree of hydrolysis of PVA.

http://www.poval.jp/english/poval/tec_info/ti_01.html, (02.05.2007)

Macrogalleria, (2005). Polymer Science Learning Center, Department of Polymer Science, The University of Southern Mississippi.
<http://pslc.ws/macrog/pva.htm>, (02.05.2007)