

PORTLAND ÇİMENTOSU - SÜPERAKIŞKANLAŞTIRICI KATKI UYUMUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Kambiz RAMYAR

Prof. Dr.

Ege Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

İnşaat Mühendisliği Bölümü

İzmir, Türkiye

ÖZET

Son 30 yılda beton teknolojisinde kaydedilen en önemli ilerlemelerden biri, süperakışkanlaştırıcı katkıların kullanılmasıdır. Günümüzde bu tip katkılar, beton endüstrisinin vazgeçilmez unsuru haline gelmiştir. Bu incelemede, süperakışkanlaştırıcı katkıların çimentonun kompozisyonu, inceliği ve içerdiği kalsiyum sülfat formuna bağlı olarak gösterdikleri performans tartışılmıştır. Bu bağlamda etkili olan katkının kökeni, moleküler ağırlığı, sülfonasyon ve polimerizasyon derecesi gibi katkı kaynaklı parametreler de incelenmiştir.

GİRİŞ

Katkılar, su, çimento, agrega ve liflerin dışında betona veya harca, karıştırma esnasında veya hemen öncesinde eklenen malzemedir. Günümüzde fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilere karşı dayanıklı, kaliteli ve yüksek performanslı beton üretimi, gerek kimyasal gerekse mineral katkıların kullanımı ile mümkün olmaktadır.

Katkılar, taze veya sertleşmiş betonun bir veya birden fazla özeliğini geliştirebilir. Katkılar, genel olarak aşağıdaki amaçlarla betonda kullanılır:

- Belirli bir uygulama için daha uygun beton üretmek,
- Ekonomik nedenler,
- Enerji veya doğal kaynaklarda tasarruf sağlamak gibi diğer amaçlar.

Katkıların betonda yaratacağı etki, a) çimento kompozisyonu ve inceliği gibi özellikleri; b) betonun çimento içeriği; c) agreganın gradasyonu, içerdiği safsızlıklar ve diğer özellikleri; d) betonun karışım oranları; e) betonda kullanılan diğer katkıları; f) karıştırıcının türü ve karışım süresi; g) katkının betona eklenme yöntemi; h) betonun sıcaklığı ve i) kür koşulları gibi çok sayıda faktöre bağlıdır [1].

Beton katkı maddeleri genel olarak dört ana sınıfa ayrılır: hava sürükleyici katkıları, kimyasal katkıları, mineral katkıları ve bunların dışındaki diğer katkıları. ASTM C494 [2] standardına göre, kimyasal katkıları; a) su azaltıcı, b) priz geciktirici, c) hızlandırıcı, d) su azaltıcı ve priz geciktirici, e) su azaltıcı ve hızlandırıcı, f) yüksek oranda su azaltıcı ve g) yüksek oranda su azaltıcı ve priz geciktirici olarak yedi sınıfa ayrılır.

Bu incelemede dikkate alınacak su azaltıcı katkıları, organik veya organik ve inorganik bileşenlerden oluşmakta ve betonda belli bir kıvam için gereken su miktarını azaltmak amacıyla kullanılmaktadır. Azalan su miktarına bağlı olarak bu katkıları, akışkanlaştırıcı veya süperakışkanlaştırıcı olarak adlandırılmaktadır. Normal dozajlarda, akışkanlaştırıcılar karışım suyu miktarını %5-11 arasında, süperakışkanlaştırıcılar ise %12 ve üzerinde azaltabilmektedir [2].

Yüksek performanslı beton üretiminde iki ana hedef, su/bağlayıcı oranını olabildiğince azaltmak ve betonu ayrışma ve boşluk olmadan kolayca yerine yerleştirmektir. Bu iki istek klasik beton teknolojisinde en önemli çelişkidir. Ancak süperakışkanlaştırıcıların bulunması ile bu çelişki ortadan kalkmıştır [3].

Süperakışkanlaştırıcıları diğer katkılardan ayıran en önemli özelliği çok fonksiyonlu iyileştirme sağlamasıdır. Sabit bir işlenebilirlik değerinde, süperakışkanlaştırıcının su azaltıcı olarak kullanılması durumunda, su/çimento oranının azalmasıyla kapiler boşluk ve geçirimsizlik azalır. Böylece dayanım ve dayanıklılıkta artış sağlanır [4]. Süperakışkanlaştırıcı katkı kullanılarak, karışım su/çimento oranı sabit kalacak şekilde su ve çimento içeriği azaltılabilir. Böylece, karışımın dayanım ve işlenebilirlik özelliklerinde çimentonun azalmasıyla hidrasyon ısı azalır. Katkının bu amaçla kullanımı, özellikle sıcak iklimlerde ve kütle beton uygulamalarında kolaylık sağlayabilir. Bu gibi uygulamada, karışım azalan hamur hacminin yerini agrega alması sonucunda agrega/çimento oranı artar ve karışımın büzülmesi azalır. Kontrol karışımına, karışım oranlarına dokunmadan süperakışkanlaştırıcı eklenmesi durumunda ise dayanım ve durabilite özelliklerinde değişim olmadan, işlenebilirlikte artış gözlenir.

Süperakışkanlaştırıcı katkılar, kimyasal kökenlerine bağlı olarak dört ana sınıfa ayrılır [5]:

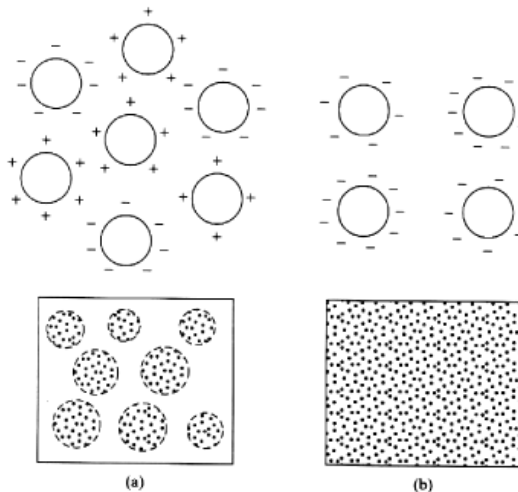
1. Polinaftalin sülfonatlar (sülfone naftalin formaldehit kondensesi-SNF)
2. Polimelamin sülfonatlar (sülfone melamin formaldehit kondensesi-SMF)
3. Modifiye lignosülfonatlar (MLS)
4. Poliakrilat ve polikarboksilatlar (PK).

SÜPERAKIŞKANLAŞTIRICILARIN ETKİ MEKANİZMASI

Süperakışkanlaştırıcı içeren çimentolu sistemde, çimento tanelerinin dağılıma özeliği genel olarak “elektrostatik” ve “stearik” etki mekanizmasıyla açıklanır. Aşağıda bu iki etki mekanizması kısaca anlatılmıştır.

Elektrostatik Etki

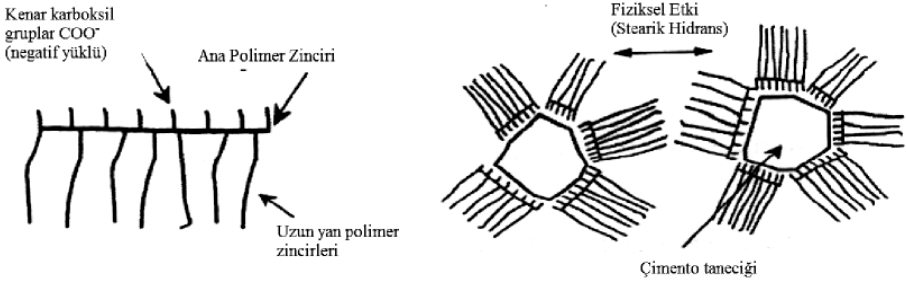
Süperakışkanlaştırıcı, çimento tanelerinin topaklaşmasını önler. Bu etkiyle çimento hamurunun akışkanlığı artar. Çimento tanelerinin topaklaşmasına neden olan çekim kuvvetleri, negatif yüklü SNF ve SMF gibi polimerlerin çimento tanesi üzerinde tutunması sonucu, nötr veya negatif yüklü hale gelmekte ve böylece dağıtma etkisi gerçekleşmektedir [4, 6]. Katkının etkisiyle katı-sıvı arayüzeyinde oluşan kuvvetler, karışımın kararlılığını etkiler. Askıdaki çimento tanesi benzer elektriksel yük taşır ve bunların arasında bir itme kuvveti oluşur. Bu elektriksel yükler yeterince fazla ise taneler birbirinden ayrı kalır ve topaklaşma oluşmaz. Şekil 1’de su azaltıcı katkıının çimento tanelerinin dağıtılmasında olan etkisi gösterilmiştir.



Şekil.1 Su azaltıcı katkıların dağıtma etkisi a) topaklaşmış hamur; b) katkılı hamur [6]

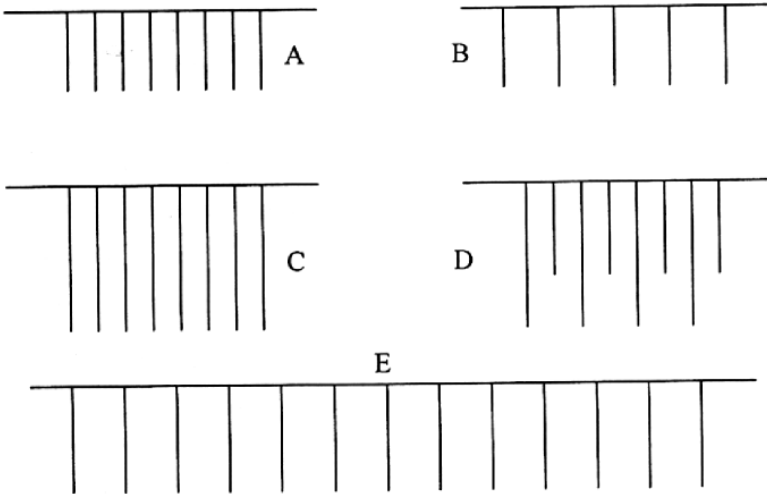
Stearik Etki

Polikarboksilat esaslı katkıların dağıtma etkisi elektrostatik itkiden çok, stearik (fiziksel-geometrisel) engelleme etkisi ile açıklanmaktadır. Şekil 2'de görüldüğü gibi, polimer molekülündeki yan zincirler çimento taneleri arasında fiziksel bir etki oluşturmakta ve topaklaşmayı önlemektedir.



Şekil.2 Katkıların stearik etkisi [4]

Stearik itki, elektrostatik itkinin tersine, çimento kompozisyonundan kaynaklanan, boşluk çözeltisindeki iyon tipi ve yoğunluğundan çok daha az etkilenmektedir. Stearik itkide önemli rol oynayan parametreler ana zincir uzunluğu, yan zincirlerin uzunluğu ve yan zincirler arası mesafe olarak verilmektedir (Şekil 3).



Şekil.3 Polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcılara ait tipik moleküler yapı çeşitleri. Yan zincirler arasındaki mesafe farklılığı (A-B), yan zincir uzunluğu farklılığı (C-D), ana zincir uzunluğu farklılığı (A, B, C, D-E) [4].

ÇİMENTO-SÜPERAKIŞKANLAŞTIRICI KATKI UYUMUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Beton kalitesini etkileyen çimento hamuru akışkanlığı, süperakışkanlaştırıcı katkı kullanılmasıyla artırılmaktadır. Ancak, süperakışkanlaştırıcı içeren özellikle düşük su/çimento oranına sahip betonların başlangıçtaki yüksek işlenebilirliği, kısa süre sonra kaybolabilmektedir. Bu durum süperakışkanlaştırıcı ve çimentonun reolojik olarak uyumsuz olduğunu gösterir [7]. Çimento ve süperakışkanlaştırıcı arasındaki uyum, özelliklerinden kaynaklanan çeşitli faktörlerden etkilenmektedir.

Çimento Kaynaklı Etkiler

Çimentonun kimyasal kompozisyonu, inceliği ve içerdiği sülfatların çözünürlüğü gibi faktörler, yüksek performanslı betonların reolojik özelliklerini etkileyen en önemli faktördür [8]. Bu faktörler ve bunların dışında uyumu etkileyen çimento kaynaklı diğer parametreler aşağıda özetlenmiştir.

Çimentonun Kimyasal Kompozisyonu

Portland çimentosundaki C_3A bileşeni, genel olarak kübik ve ortorombik kristal yapının karışımı olarak bulunmaktadır. Kübik yapı, ortorombik yapıya göre daha reaktiftir. Kübik yapıda olan C_3A , sülfat iyonları ile hızlı bir şekilde reaksiyona girer ve üzerinde oluşan etrenjit tabakası sonraki hidrasyon sürecini yavaşlatır. Böylece, çimento hidrasyonu durgunluk devresinde, çok fazla kıvam kaybı oluşmadan betonun taşınması ve yerleştirilmesi mümkün olur. Ortorombik yapıda olan C_3A ise kübik forma göre biraz daha yavaş tepkime gösterir ve sürekli devam eden iğne şekilli etrenjit oluşumuna neden olur [5]. Süperakışkanlaştırıcı varlığında, kübik C_3A yapının sülfat iyonlarıyla olan reaksiyonu daha kolay kontrol edilebilir. Genel olarak çimentonun C_3A içeriğinin az olması, süperakışkanlaştırıcı içeren sistemde istenen bir durumdur.

C_3A 'nın reaksiyonuyla oluşan iğne formundaki etrenjit, ortamdaki suyu tüketir ve hamurun işlenebilirliğini azaltır. Süperakışkanlaştırıcılar oluşan etrenjit formlarının üzerinde tutularak bunların iğnemsiz yapıya dönüşmesini geciktirir [9]. Bazı araştırmacılara göre, süperakışkanlaştırıcı varlığında iğne şekilli etrenjit yerine, kübik forma yakın ve küçük boyutlarda etrenjit kristalleri oluşur [10]. Bu masif yapı, iğne şekilli yapıya göre akışkanlığa daha az zarar verir [11].

Süperakışkanlaştırıcının dağıtma etkisinin kararlı ve sürekli olabilmesi için asıl olarak C_3S ve C_2S bileşenleri üzerinde tutunması gerekmektedir [3].

Ancak $C_3A + C_4AF$ içeriği fazla olan çimentolarda, katkının bu bileşenlere tutunması nedeniyle, C_3S ve C_2S bileşenleri üzerinde tutunan göreceli miktarı, dolayısıyla, hamurun akışkanlığı azalır [12]. Çok sayıda araştırmaya rağmen süperakışkanlaştırıcı katkı ve C_3A bileşeni arasındaki etkileşimi kontrol eden temel prensipler net olarak anlaşılmamıştır.

Süperakışkanlaştırıcı moleküllerinin hidrate olmamış çimento bileşenlerinin yanısıra, hidrasyon ürünleri tarafından da tutulduğu bilinmektedir. Hidrasyon ürünleri üzerindeki bu tutunma, etrenjit gelişimini oldukça yavaşlatır, hatta durdurabilir. Karışımda mevcut olan süperakışkanlaştırıcı moleküllerinin tükenmesiyle birlikte etrenjit tekrar normal olarak gelişmeye devam eder [9].

Bazı araştırmacılar, süperakışkanlaştırıcı etkinliğinin çimentodaki $C_3A/CaSO_4$ oranına bağlı olduğunu, bu oranın artmasıyla akışkanlığın azaldığını bildirmiştir [13]. Bununla birlikte akışkanlık azalmasının, C_3A içeriğinden ziyade, boşluk çözeltisinin yapısıyla ilgili olduğunu belirten araştırmalar da mevcuttur. Çökme kaybının C_3S bileşeni hidrasyonu ile ilişkisi olduğunu, bu durumun iğne formundaki etrenjit oluşumu ile ilişkisi olmadığını vurgulayan araştırmalara da rastlanmaktadır [14].

SNF kullanarak yapılan deneylerde, çimentodaki C_3S/C_2S ve C_3A/C_4AF oranı arttıkça karışımın viskozitesinin arttığı rapor edilmiştir [15, 16].

Çimentonun İnceliği

Süperakışkanlaştırıcı katkı içeren çimento hamurunun viskozitesi çimento inceliğine de bağlıdır. Çimento inceliği arttıkça karışımın viskozitesi artar. Yapılan çalışmalar, 11 μm 'den küçük tane boyutuyla viskozite arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermiştir [16, 17]. Aynı işlenebilmeyi sağlamak için çimentonun inceliğine bağlı olarak daha fazla süperakışkanlaştırıcı kullanılması gerekmektedir [11, 18]. Bununla birlikte inceliğin reolojik özellikler üzerindeki etkisinin her zaman aynı olmadığı da vurgulanmıştır. Çimento inceliğinin hidrasyon hızını arttırdığı bilinmektedir. Buna rağmen, çimento iyi bir tane dağılımına sahipse akışkanlıkta artış meydana gelebilir. Bu durum, boşlukların azalmasıyla su ihtiyacının azalmasına bağlanmıştır [19]. Göreceli olarak düşük C_3A içeriğine ve düşük inceliğe sahip çimentoların daha iyi akışkanlık özeliği gösterdiği bildirilmiştir [20]. Çimento taneleri şeklinin de akışkanlık üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Göreceli olarak daha küresel tanelerden oluşan çimentonun daha düşük yüzey alanına sahip olmasından dolayı daha az katkı gereksinimi olduğu belirtilmiştir [21].

Kalsiyum Sülfat Miktarı ve Formu

Üretim esnasında priz dengeleyici olarak çimentoya eklenen kalsiyum sülfatın tipi (alçıtaşı, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hemihidrat $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ veya anhidrit CaSO_4) karışımın viskozitesini etkilemektedir. Hemihidrat ve çözünebilir anhidritin çözünürlüğü alçıtaşına göre yaklaşık üç kat daha fazladır. Bunların çimentodaki miktarının değişimi kimyasal reaksiyonları ve buna bağlı olarak işlenebilmeyi etkilemektedir. Bu değişimler, aynı zamanda akışkanlaştırıcı ve çimento arasında uyumsuzluğa sebep olmakta, yalancı veya ani prize yol açabilmektedir [22]. Karışımın reolojik özelliklerini kontrol edebilmek için bazı durumlarda alçıtaşının hemihidrata dönüşmesi elverişli olabilir. Hemihidratın çözünme hızı fazla olduğundan hidratasyonun ilk evrelerinde etrenjit oluşumu hızlanır, buna karşın, C_3AH_6 oluşumu yavaşlar. Genel olarak, alçıtaşının %40-50 oranında hemihidrata dönüşmesi optimum olarak kabul edilmektedir [5].

Düşük su/çimento oranına sahip süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurlarında, çimento-katkı uyumsuzluğunun çimentodaki kalsiyum sülfat yetersizliğinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür [7]. Hamurda yeterli miktarda kalsiyum sülfat bulunduğu C_3A ve C_4AF bileşenlerinin yüzeyinde tutunan katkı miktarının azaldığı, bunun sonucunda çimentodaki silikat fazlarının daha iyi dağıldığı ve akışkanlığın arttığı belirtilmiştir [16]. Temel olarak sülfatların reoloji üzerindeki etkisinin sistemdeki toplam SO_3 miktarından ziyade SO_4^{2-} iyonlarının çözünme oranına bağlı olduğu açıklanmıştır [11].

Süperakışkanlaştırıcılar, çimento tanelerini dağıtma etkisi yanında hidratasyon kinetiğini ve alçıtaşının çözünebilirliğini de değiştirmektedir [8].

Genelde, SFN esaslı katkının çimento tanelerini dağıtma performansının hidrate tanelerin birim yüzey alanında tutunmuş olan katkı miktarına bağlı olduğu vurgulanmıştır. Hidratasyon ürünleri miktarını ve çözeltideki SO_4^{2-} iyonu konsantrasyonunu etkileyen çimento özelliklerinin katkının performansını belirleyen önemli unsurlar olduğu belirtilmiştir. Hemihidrat içeren çimento hamurunda, karıştırma işleminden hemen sonra SO_4^{2-} konsantrasyonunun yüksek olduğu fakat bir süre sonra hızlı bir şekilde azaldığı görülmüştür. Karıştırma işleminden hemen sonraki SO_4^{2-} konsantrasyonunun yüksek olmasından çimento taneleri üzerinde tutunan SNF miktarı sınırlı kalmaktadır. Bu durumda akışkanlık kaybı azalmaktadır. Dolayısıyla alçıtaşına kıyasla hemihidrat içeren çimentonun kullanımı akışkanlık kaybının daha az olmasına yol açabilir [23].

Diğer bir araştırmada hemihidrat formundaki sülfatların çok daha kolay çözünebildiği için, süperakışkanlaştırıcı varlığında daha fazla etrenjit oluşacağı belirtilmiştir. Buna ilaveten, katkının dağıtma etkisi ile çimento sistemindeki etkileşim yüzeyinin artmasından toplam reaktivite artmaktadır. Sonuçta, artan etrenjit oluşumu tane betonun eşik kayma gerilmesi değerini arttırmaktadır [22].

Ondört farklı çimento ve üç farklı kökenden süperakışkanlaştırıcı kullanılarak hazırlanan hamurlar üzerinde yapılan bir çalışmada, sülfat morfolojisinin (alçıtaşı, hemihidrat ve anhidritin bağıl miktarlarının) işlenebilirlik üzerinde fazla etkili olmadığı, çimento özgül yüzey alanının etkisinin ise daha önemli olduğu gösterilmiştir. Hemihidratın süperakışkanlaştırıcı içermeyen hamurlarda önemli olduğu vurgulanmıştır. Araştırmada, literatürde verilen bilgilere paralel olarak, alüminat fazının oldukça etkili olduğu ve genel olarak, çimento alümin içeriğinin azalması ile işlenebilirliğin arttığı belirtilmiştir [24].

Çimentonun Alkali İçeriği

Süperakışkanlaştırıcı katkı içermeyen karışımlarda yüksek oranda alkali içeren çimentoların genellikle daha kötü reolojik davranış gösterdiği bilinmektedir [25]. Benzer şekilde süperakışkanlaştırıcı içeren karışımların işlenebilirliğinin de çimentonun azalan alkali içeriği ile arttığı bildirilmiştir [7, 26, 27]. Araştırmacılar, boşluk çözeltisindeki alkali içeriğinin artması ile C_3A 'nın çözünebilirliğinin, dolayısıyla etrenjit oluşumunun arttığını belirtmiştir.

Lignosülfonatların geciktirici etkisinin çimentonun alkali içeriğine bağlı olduğu, yüksek C_3A ve yüksek alkali içeren çimentolarda bu katkıların su azaltma etkilerinin daha az olduğu vurgulanmıştır [28].

Süperakışkanlaştırıcı katkı içeren çimento hamurlarının akışkanlığını ve akışkanlık kaybını kontrol eden ana parametrenin ilk zamanlarda boşluk çözeltisine geçen çözünebilir alkali miktarı olduğu bildirilmiştir. Başlangıç akışkanlığını artırma ve zamanla akışkanlık kaybını azaltma bakımından, optimum çözünebilir alkali içeriğinin süperakışkanlaştırıcı dozajı ve çimento tipinden bağımsız olarak %0.4-0.5 $Na_2O_{eşdeğer}$ olduğu bulunmuştur. Ayrıca, optimum miktarda çözünebilir alkali içeren çimentolarda, C_3A içeriğinin akışkanlık kaybı üzerinde kayda değer etkisi olmadığı görülmüştür [7].

Bazı araştırmacılar, düşük kalkan çimento ve SNF esaslı süperakışkanlaştırıcı içeren karışımların reolojik özelliklerinin karışıma bir miktar alkali sülfat

ilave edilerek geliştirilebildiğini söylemiştir [29]. Alkali sülfat tarafından hızla ortama salıverilen SO_4^{-2} , hızlı bir şekilde C_3A ve C_4AF üzerinde tutunduğu bildirilmiştir [5]. Bu durumda, katkının çimento bileşenleri üzerinde tutunma oranı azalmakta ve karışımın akışkanlığı artmaktadır [12].

Öğütme Kolaylaştırıcı Katkıların Etkisi

Çimento üretiminde öğütme kolaylaştırmak amacıyla klinkere katılan katkı, süperakışkanlaştırıcı katkıların çimentoya tutunma özeliğini dolayısıyla işlenebilmeyi değiştirmektedir [30]. Öğütme kolaylaştırıcı olarak kullanılan trietanol amin asetat katkının, hamurun eşik kayma gerilmesini %25 mertebesinde azalttığı belirtilmiştir [31].

Süperakışkanlaştırıcı Kaynaklı Etkiler

Katkı üreticisi tarafından verilen, katkı madde oranı, yoğunluk, pH, sülfat ve klorür içeriği gibi özellikler, ürünün performansı hakkında kayda değer bilgi vermez [11]. Süperakışkanlaştırıcının etkinliğini belirleyen en önemli özellikleri bağlı sülfonat grubunun pozisyonu, polimer zincirinin uzunluğu ve bunların çapraz bağlanmaları, artık sülfat miktarı ve nötrleştirme işleminde kullanılan karşıt (counter) iyon tipidir [8].

Katkı Kökeni, Moleküler Ağırlık, Sülfonasyon ve Polimerizasyon Derecesi Etkisi

Süperakışkanlaştırıcılar kökenleri dolayısıyla birbirinden farklı olabilecekleri gibi aynı kökenden olan katkı da, moleküler ağırlık ve kimyasal kompozisyonlarındaki değişkenlikten, farklılık gösterebilir. Süperakışkanlaştırıcılar ile ilgili yapılan deneysel çalışmaların sonucunu yorumlamadaki en büyük sorunun katkıların kimyasal yapıları ve özellikle de moleküler ağırlıklarının bilinmemesidir [12].

Katkı viskozitesinin genel olarak moleküler ağırlığı hakkında fikir verdiği; moleküler ağırlığının ise katkı performansını etkileyen önemli bir parametre olduğu belirtilmiştir [11]. MLS esaslı katkının ortalama molekül ağırlığının yaklaşık 20000-30000 [28], SMF ve SNF esaslıları ise yaklaşık olarak 30000'dir [16, 32]. Katkının molekül ağırlığının artmasıyla akışkanlığın arttığı, ancak bir noktadan sonra, moleküler ağırlığın artmasının viskozitede artışa yol açtığı söylenmiştir [33]. Çok yüksek moleküler ağırlığına sahip katkıdaki uzun polimer zincirinin çimento tanelerine tutunarak topaklaşmaya yol açabileceği açıklanmıştır [34]. Belirli bir su/çimento oranına sahip polikarboksilat esaslı katkı içeren karışımın, en iyi akışkanlığı için optimum bir moleküler ağırlığı

değerinden söz edilmiştir. Su/çimento oranının azalmasıyla moleküler ağırlığı az olan katkıların daha fazla akışkanlık sağladığı vurgulanmıştır [34, 35]. Katkının sülfonasyon derecesinin göreceli olarak moleküler ağırlığından daha fazla işlenebilirliği etkilediği belirtilmiştir [36].

Katkının polimerizasyon derecesinin, karışımın dayanım gelişmesine olan etkisinin polimerin tipine bağlı olarak değiştiği, ayrıca, düşük moleküler ağırlıklı polimerin çimento tanelerini dağıtmada daha etkili olduğu açıklanmıştır [16, 37].

Asidik sülfonat grubunun (HSO_3), naftalin molekülüne bağlanma pozisyonu katkının verimini etkilemektedir [5].

Karşıt İyon Kökeni Etkisi

Üretim esnasında nötrleştirme amacıyla kullanılan baz, katkının performansını etkilemektedir. SNF esaslı katkılarda, karşıt iyon olarak sodyumun kullanılması (Na-SNF) magnezyum (Mg-SNF) ve kalsiyuma (Ca-SNF) göre daha iyi reolojik özelliklere yol açmıştır [34]. Polikarboksilat esaslı katkıların üretiminde ise sodyum ya da magnezyum kullanımı katkı performansında etkili olmamıştır [31].

Süperakışkanlaştırıcının Çimento Üzerinde Tutunması

Süperakışkanlaştırıcının etkinliği, katkının çözeltideki konsantrasyonuna bağlıdır. Hidratasyonun ilk aşamalarında, hızla çimento taneleri ve hidratasyon ürünlerine tutunmasıyla katkının konsantrasyonu önemli ölçüde azalabilir [16]. Negatif yüklü süperakışkanlaştırıcı polimeri, çimento bileşenleri üzerine tutunur. Ancak, C_3S 'e göre daha az negatifliğe sahip C_3A üzerindeki tutunma oranı daha fazladır. Bu etki SNF ve SMF esaslı katkılarda daha çarpıcıdır [17, 34]. Başka bir çalışmada [38], C_3A ve C_4AF bileşenleri üzerinde C_3S ve C_2S bileşenlerine göre daha fazla katkı tutunduğu, bunun tüm süperakışkanlaştırıcılar için geçerli olduğu vurgulanmıştır.

Süperakışkanlaştırıcı molekülleri, sadece hidrate olmamış çimento bileşenleri üzerinde değil, aynı zamanda oluşan hidratasyon ürünleri üzerinde de tutunur. Bu durumda, iğne şeklindeki etrenjit kristallerinin oluşumundan ziyade büyüklü küçüklü etrenjit kümeleri oluşur. Sistemdeki süperakışkanlaştırıcı tükendiğinde, olağan iğne formundaki etrenjit oluşumu tekrar başlar [9]. Katkı molekülleri, etrenjitin yanında C_3A 'nın diğer hidrate fazları (hegzagonal C_2AH_8 ve C_4AH_{13}) üzerinde de tutunmaya eğilimlidir. Ancak, hegzagonal yapı üzerindeki tutunma hızı C_3A üzerindeki göre çok düşüktür [16].

Katkının çimento tanelerine tutunma özeliği, çimentonun alkali içeriğinden önemli ölçüde etkilenir. Çimentodaki alkalilerin, suda çözünebilen olması veya ana bileşenlere bağlı olması farklı etkiler yaratabilir [16, 39].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, katkının hidratasyon ürünleri üzerinde tutunması durumunda dağıtma işleminin gerçekleştiği, çimento bileşenleri tarafından emilen katkının ise, dağıtma yeteneğine sahip olmadığını bildirilmiştir [23].

Süperakışkanlaştırıcının Karışıma Eklenme Zamanı

Katkının, karışım suyundan birkaç dakika sonra betona ilave edilmesi, çimento tanelerini dağıtma yeteneğini artırır. Bu süre içinde çimentonun reaktif bileşenleri üzerini ince bir hidrat tabakası kaplar. Böylece, süperakışkanlaştırıcı moleküllerinin reaktif bileşenler tarafından tutunma oranı azalır. Ortamda kalan katkı molekülleri, C_3S ve C_2S üzerine tutunarak bu bileşenlerin etkili bir şekilde dağılmasını sağlar [16].

Süperakışkanlaştırıcının en uygun ekleme zamanının su ve çimentonun temasından 10-15 dakika sonra olduğu, bu sürenin çimento ve katkı tipinden bağımsız olduğu belirtilmiştir [40]. Katkının karışım suyu ile beraber eklenmesi durumunda C_3S üzerinde tutunan katkı tabakası kalınlığının 50 nm, C_3A ve C_4AF üzerindeki tabakanın ise 300 nm civarında olduğu söylenmiştir. Katkının gecikmeli eklenmesi durumunda tüm fazlar üzerindeki kalınlığı yaklaşık 20 nm değerine düştüğü görülmüştür [19]. Katkının gecikmeli olarak eklenmesi, çökme kaybı miktarını ve oluşma zamanını da etkileyebileceği bilinmektedir [41].

Sıcaklık Etkisi

Genel olarak sıcaklığın artması, karışımın akışkanlığını azaltır ve çökme kaybını artırır. Bu durum her zaman geçerli olmayabilir. Sıcaklık artışı, süperakışkanlaştırıcı katkının tutunma oranını arttırdığından akışkanlıkta artma sağlayabilir [42]. Fakat sıcaklığın artışıyla tutunma oranının artmasının tutarlı bir sonuç olmadığı diğer araştırmacılar tarafından belirtilmiştir [19, 43].

SONUÇ

Süperakışkanlaştırıcı katkının betondaki performansı başta çimento kompozisyonu olmak üzere çimento inceliği, diğer mineral ve kimyasal katkıların varlığı ve özeliği, katkının eklenme zamanı, katkının moleküller

ağırlığı, sülfonasyon ve polimerizasyon derecesi ve hava sıcaklığı gibi çok sayıda parametreden etkilenmektedir. Çok karmaşık olan bu etkileşimin, mekanizması tam olarak anlaşılmamıştır. Katkının performansı ve diğer beton bileşenleriyle uyumu laboratuvar deneyleriyle önceden belirtilmelidir.

KAYNAKLAR

1. Erdoğan, T.Y., *Admixtures for Concrete*, Middle East Technical University Press, 1997, 188 p
2. ASTM, Standard Specifications for Chemical Admixtures for Concrete (ASTM C494-C494M-99), 2002 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04-02, Concrete and Aggregates.
3. Akman, S., "Role of Admixtures on the Properties of Fresh High Performance Concrete, RILEM Symposium, Mexico, 1999.
4. Collepardi, M., "Admixtures-Enhancing Concrete Performance", 6th Int. Congress on Global Construction and Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, 2005.
5. Aİtcin, P.C., *High Performance Concrete*, E.&F.N. SPON, New York, 2004.
6. Mindess, S., Young, J.F., Darwin, D., *Concrete*, Prentice-Hall, Pearson Education Inc., Second Edition, 2003, 644 p.
7. Jiang, S., Kim, B.G, Aİtcin, P.C., "Importance of Adequate Soluble Alkali Content to Ensure Cement/Superplasticizer Compatibility", *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999, pp. 71-78.
8. Tangit-Hamou, A., Aİtcin, P.C., "Cement and Superplasticizer Compatibility", *World Cement*, May 1993, pp 38-42.
9. Prince, W., Edward-Lajnet, M., Aİtcin, P.C., "Interaction Between Ettringite and a Polynaphthalene Sulfonate Superplasticizer in a Cementitious Paste", *Cement and Concrete Research*, Vol.32, 2002, pp 79-85.
10. Prince, W., Eapagne, M., Aİtcin, P.C., "Ettringite Formation: A critical Step in Cement- Superplasticizer Compatibility" *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, 2003, pp. 635-641.
11. Aİtcin, P.C., Jolicoeur, C., MacGregor, G.J., "Superplasticizers: How They Work and Why They Occasionally Don't", *Concrete International*, May 1994, pp. 21-26.
12. Chandra, S., Björnström, J., "Influence of Cement and Superplasticizer Type and Dosage on the Fluidity of Cement Mortars-Part I", *Cement and Concrete Research*, Vol.32, 2002, pp. 1605-1611

13. Boragafio, J.R., Macias, A., "Rheological Properties of Cement Mixes Containing Different Organic Dispersants", 9th Int. Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Vol. IV, 1992, pp. 557-563.
14. Chandra, S., Björnström, J., "Influence of Superplasticizer Type and Dosage on the Slump Loss of Portland Cement Mortars- Part II", Cement and Concrete Research, Vol.32, 2002, pp 1613-1619.
15. Asakura, E., Yoshida, H., Nakae, H., "Influence of Superplasticizer on Fluidity of Fresh Cement Paste with Different Clinker Phase Composition", 9th Int. Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Vol. IV, 1992, pp. 570-576.
16. Ramachandran, V.S., Concrete Admixtures Handbook, Noyes Publications, New Jersey, 1995, 1158 p.
17. Nawa, T., Eguchi, H., "Effect of Cement Characteristics on the Fluidity of Cement Pastes Containing an Organic Admixture", 9th Int. Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Vol. IV, 1992, pp. 597-603.
18. Hanna, E., Luke, K., Perraton, D., Aïtcin, P.C., "Rheological Behavior of Portland Cement in the Presence of Superplasticizer", ACI SP-119, 1989, pp.171-188.
19. Griesser, A., Cement-Superplasticizer Interactions at Ambient Temperatures, PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2002
20. Bonen, D., Sarkar, S.L., "The Superplasticizer Adsorption Capacity of Cement Pastes, Pore Solution Composition and Parameters Affecting Flow Loss", Cement and Concrete Research, Vol. 25, 1995, pp. 1423-1434.
21. Tanaka, I., Suzuki, N., Ono, Y., Koishi, M., "Fluidity of Spherical Cement and Mechanism for Creating High Fluidity", Cement and Concrete Research, Vol.28, 1998, pp. 63-74.
22. Mork, H.J., Gjoerv, E.O., "Effect of Gypsum-Hemihydrate Ratio in Cement on Rheological Properties of Fresh Concrete", ACI Materials Journal, 1997, pp. 142-146.
23. Nakajima, Y., Yamata, K., "The Effect of the Kind of Calcium Sulfate in Cements on the Dispersing Ability of Poly \square - Naphthalene Sulfonate Condensate Superplasticizer", Cement and Concrete Research, Vol.34, 2004, pp. 839-844.
24. Claisse, P.A., Lorimer, P., Al Omari, M., "Workability of Cement Pastes" ACI Materials Journal, Vol. 98, 2001, pp. 476-482.

25. Jawed, I., Skalny, J., "Alkalies in Cement: A Review II. Effects of Alkalies on Hydration and Performance of Portland Cement", Cement and Concrete Research, Vol. 8, 1978, pp. 37-51.
26. Dodson, V.H., Hayden, T.D., "Another Look at the Portland Cement/ Chemical Admixture Incompatibility Problem", Cement, Concrete and Aggregates, Vol.11, 1989, pp. 52-56.
27. Rollet, M., Levy, C., Cavailles, R., "Evaluation of Compatible Superplasticizer for the Production of High Strength Concrete", 9th Int. Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Vol. V, 1992, pp. 115-121.
28. Rixom, M.R., Mailvagnan, N.P., Chemical Admixtures for Concrete, Second Edition, E.&F.N. SPON, 1986, 306 p.
29. Nawa, T., Eguchi, H., Fuyaka, Y., "Effect of Alkali Sulfate on the Rheological Behavior of Cement Paste Containing Superplasticizer, ACI SP-119, 1989, 405-424.
30. Houst, Y.F., Flatt, R.J., Brown, P., Hofmann, H., Widmer, J., Sulser, U., Maeder, U., Burge, T.A., "Influence of Superplasticizer Adsorption on the Rheology of Cement Pastes" Int. RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete, France, 1999, pp. 387-402.
31. Flatt, R.J., Houst, Y.F., "A Simplified View on Chemical Effects Perturbing the Action of Superplasticizers", Cement and Concrete Research, Vol. 31, 2001, pp. 1169-1176.
32. Collepari, M., Corradi, M., Valenti, M., "Influence of Polymerization of Sulfonated Naphthalene Condensate and Its Interaction with Cement", ACI SP-86, 1981, pp. 485-498.
33. Basile, F., Biagini, S., Ferrari, G., Collepari, M., "Influence of Different Sulfonated Polymers on the fluidity of Cement Paste D, ACI SP-119, 1989, pp.209-220.
34. Kim, B.G., Compatibility Between Cements and Superplasticizers in High Performance Concrete: Influence of Alkali Content in Cement and of the Molecular weight of PNS on the Properties of Cement Pastes and Concretes, PhD Thesis, Department of Civil Engineering, University of Sherbrooke, Sherbrooke, Canada, 2000.
35. Uchikawa, H., "Hydration of Cement and Structure Formation and Properties of Cement Paste in the Presence of Organic Admixtures", Importance of Recent Microstructural Developments in Cement and Concrete, Sherbrooke, Canada, 1994.

36. Hsu, K.C., Chen, S.D., Su, N., "Water-Soluble Sulfonated Phenolic Resins. III. Effects of Degree of Sulfonation and Molecular weight on Concrete Workability", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 76, 2000, pp. 1762-1766.
37. Mouka, M., Youn, D., Hassanali, M., "Effect of Degree of Polymerization of Water Soluble Polymers on Concrete Properties", *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, 1993, pp. 122-130.
38. Yoshika, K., Tazawa, E., Kawai, K., Enohata, T., "Adsorption Characteristics of Superplasticizers on Cement Component Minerals", *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002, pp. 1507-1513.
39. Luke, K., Aïtcin, P.C., "Effect of Superplasticizer on Ettringite Formation", *Advances in Cementitious Materials*, American Ceramic Society, Vol. 16, 1990, pp. 1042-1122.
40. Aiad, I., "Influence of Time of Addition of Superplasticizer on the Rheological Properties of Fresh Cement Pastes", *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, 2003, pp. 1229-1234.
41. Hsu, K.C., Chiu, J.J., Chen, S.D., Tseng, Y.C., "Effect of Addition Time of Superplasticizer on Cement Adsorption and on Concrete Workability", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 21, 1999, pp. 425-430.
42. Nawa, T., Ichiboji, H., Kinoshita, M., "Influence of Temperature on Fluidity of Cement Paste Containing Superplasticizer with Polyethylene Oxide Graft Chains", 6th CANMET/ACI Int. Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 2000, pp. 195-210.
43. Flatt, R.J., "Interaction of Superplasticizers with Model Powers in High Alkaline Medium" 5th CANMET/ACI Int. Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Rome, 1997, pp. 743-762.