

Polikarboksilat Bazlı Süperakışkanlaştırıcıların Kalsiyum Alüminat Çimentosunun Kıvam Koruma Performansı Üzerine Karşılaştırmalı Bir Çalışma

Şebnem ALPASLAN¹, Kamile TOSUN FELEKOĞLU²

¹ Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Buca, İzmir

E-ileti: sebnem.alpaslan@ogr.deu.edu.tr

² Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Müh. Bölümü, Buca, İzmir

E-ileti: kamile.tosun@deu.edu.tr

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 12.09.2019

Öz

Kalsiyum alüminat çimentosu; Portland çimentosuna kıyasla hızlı dayanım kazanma, aşınma direnci, yüksek sıcaklıklara karşı direnç ve kimyasal, biyolojik ve asit dayanımı gibi üstün özelliklere sahiptir. Portland çimentosu kadar yaygın kullanılmamasının en önemli nedenlerinden birisi geçirdiği dönüşüm reaksiyonlarıdır. Ancak literatürde belirtildiği gibi su/ çimento oranı 0.4' ün altındaki değerlere indirilirse dönüşüm reaksiyonlarının zararlı etkilerinin önüne büyük ölçüde geçilmektedir. Düşük su/çimento oranlarının kullanılması sonucunda kıvam ve kıvam koruma problemleriyle karşılaşılabilir. Söz konusu problemlerin önüne geçmek adına, kalsiyum alüminat çimentosunun süperakışkanlaştırıcılarla birlikte kullanılması gerekir. Bu çalışmada, farklı polikarboksilat bazlı katkıların (A, B ve C tip) kalsiyum alüminat çimentosunun kıvam ve kıvam koruma performansına etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda ilk olarak, üç ayrı su/çimento oranında (0.19, 0.21, 0.23) katkı ve katkısız çimento hamurlarının kıvamı belirlenmiştir. Reometrede çalışmaya uygun kıvamdaki çimento hamurlarına, Anton Paar-Physica MCR51 reometresi yardımıyla, bir akma protokolü uygulanarak, akma eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerden Herschel Bulkley modeli kullanılarak reolojik parametreler (eşik kayma gerilmesi, 100s⁻¹ kayma hızındaki nihai viskozite) hesaplanmıştır. Aynı akma protokolü zamana bağlı olarak su ile çimento karıştıktan 0 dak, 30 dak, 60 dak ve 90 dak sonra çimento hamurları üzerinde tekrarlanmıştır. Katkısız halde reometreye giremeyecek kurulukta olan çimento hamurunun, süperakışkanlaştırıcı kullanımıyla 90 dakika sonra bile akışkanlığın önemli ölçüde koruyabildiği tespit edilmiştir. Sonuçlar, incelenen polikarboksilat bazlı katkıların arasında A tipinin çok düşük dozajlarda (çimento kütlesinin %0.03' ü) bile kalsiyum alüminat çimentosu ile reolojik açıdan uyumlu olduğu ve bu uyumu uzun süre koruduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler

Kalsiyum Alüminat Çimentosu;
Polikarboksilat Bazlı Süperakışkanlaştırıcı;
Kıvam; Kıvam Koruma;
Reoloji

A Comparative Study on the Consistency Retention Performance of Calcium Aluminate Cement with Polycarboxylate Based Superplasticizers

Abstract

Calcium aluminate cement has superior properties such as fast strength gain, abrasion resistance, resistance to high temperatures and chemical, biological and acid resistance compared to Portland cement. One of the most important reasons why it is not as widely used as Portland cement is its conversion reactions. However, as mentioned in the literature, the harmful effects of conversion reactions with values below 0.4 are highly prevented. Utilisation of low water / cement ratios results in both consistency and consistency retaining problems. In order to avoid these problems, calcium aluminate cement must be used together with superplasticizers. In this study, the effects of different polycarboxylate based admixtures (type A, B and C) on the consistency and consistency retention performance of calcium aluminate cement were investigated. In this context, firstly, the consistency of cement pastes with and without admixture in three different water / cement ratios (0.19, 0.21, 0.23) was determined. The flow curves were obtained by applying a yield protocol with the aid of Anton Paar-Physica MCR51 rheometer to the cement pastes suitable for the rheometer. From these curves, dynamic rheological parameters (yield stress, infinite viscosity at 100s⁻¹ shear rate) were

Keywords

Calcium Aluminate Cement;
Polycarboxylate-based Superplasticizers;
Consistency;
Consistency Retaining;
Rheology

calculated using Herschel Bulkley model. The same flow protocol was repeated after water and cement mixing at 0 min, 30 min, 60 min and 90 min. It has been found that the cement paste which can not enter the rheometer without admixture can maintain the viscosity significantly even after 90 minutes with the use of superplasticizer. The results showed that among the polycarboxylate based admixtures examined, type A was rheologically compatible with calcium aluminate cement, even at very low dosages (0.03% of cement mass), and maintained this compatibility for a long time.

1. Giriş

Kalsiyum alüminat çimentosu, yüksek erken dayanım gerektiren yol uygulamaları, yüksek aşınma direnci gerektiren endüstriyel zemin uygulamaları, yüksek sıcaklık direnci gerektiren refrakter uygulamaları, yüksek kimyasal, biyolojik ve asit dayanımı gerektiren kanalizasyon elemanları v.b gibi Portland çimentosunun yetersiz kaldığı alanlarda, üstün performans göstermektedir. Kalsiyum alüminat çimentosu hidrasyon sürecinde; altıgen yarı kararlı hidratlar, kararlı kübik hidratlara dönüşür. Kararlı kübik hidratlar, yarı kararlı hidratlardan daha yüksek bir yoğunluğa sahiptir ve bu da porozitenin artmasına neden olur (Scrivener et al. 2014). 0,4'ün altındaki s/ç oranlarında, yarı kararlı hidratların dönüşüm oranı azalır ve porozite daha düşük mertebelerde kalır (Scheinherrova and Trnik 2017). Ancak, bu düşük s/ç oranı kıvam problemlerine yol açacağı için akışkanlaştırıcı veya süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkıların kullanılması gerekir (Alonso et al., (b) 2013.

Günümüzde süperakışkanlaştırıcıların en etkilileri polikarboksilat grubu kimyasal katkılardır. Polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcıların "kombinasyon tipi" molekülü, yatay karboksilat ve eter gruplarına sahip bir ana zincirden oluşur. Dispersiyon, karboksilat gruplarına bağlı olarak elektrostatik itki mekanizmasıyla, uzun yan eter zincirleri ise sterik itki mekanizmasıyla ilişkilendirilir (Puertas et al. 2005). Bu katkılar, Portland çimentosu için üretilmiş kimyasal katkılar olmasına rağmen kalsiyum alüminat çimentosu için de umut vaat etmektedirler. Düşük dozajlarda polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcı kullanımı, kalsiyum alüminat çimentosuna önemli derecede akışkanlık özelliği kazandırırken, normal Portland çimentosu ile kullanılması gereken katkı miktarı

daha yüksek değerlerdedir. Şaşırtıcı derecede düşük dozajlarda (çimento kütlelerinin % 0.02'si) etkili olan bu katkıların kullanılması, yüksek derecede dayanıklı ve aynı zamanda mükemmel işlenebilirliğe sahip beton üretimine olanak sağlamaktadır (Bee and Ng 2012).

Literatürde polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcıların kalsiyum alüminat çimentosuyla uyumu tartışma yaratmıştır. Örneğin Alonso vd., (a) (2013)' e göre, polikarboksilat bazlı katkılar ile kalsiyum alüminat çimentosu hamurlarının akıcılıklarını 15 dakika sonra kaybedeceğini savunmuştur. Akhlaghi vd. (2017)'ye göre, katkısız kalsiyum alüminat çimentosuyla 1 saat sonra çalışılmazken, optimize edilmiş süperakışkanlaştırıcıların sadece %0.4' ünün eklenmesiyle %90 akışkanlık koruma sağlanmıştır. Bu durum polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcıların molekül yapısının da çimento uyumunda önemli rol oynadığını göstermektedir.

Bu çalışmanın amacı, düşük s/ç oranları üretilen kalsiyum alüminat çimentosu hamuruna, yeni nesil polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcı katkıların ilavesinin kıvam koruma performansına etkisini incelemek ve uyumlu katkı türlerini belirlemektir.

2. Materyal ve Metot

Deneylerde kullanılacak çimento hamurlarında, kalsiyum alüminat çimentosu olarak ISIDAÇ40 çimentosu kullanılmıştır. Çimentonun kimyasal ve fiziksel-mekanik özellikleri Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmiştir.

| Kimyasal Özellikler | Çimento Değerleri (%) |
|--------------------------------|-----------------------|
| SiO ₂ | 3,60 |
| Al ₂ O ₃ | 39,80 |
| Fe ₂ O ₃ | 17,05 |
| CaO | 36,20 |
| MgO | 0,65 |
| SO ₃ | 0,04 |
| Kızdırma Kaybı | 0,30 |
| Na ₂ O (eşdeğeri) | 0,16 |
| Klorür (Cl ⁻) | 0,009 |
| S (Sülfür) | 0,01 |

Tablo 1. ISIDAÇ40 çimentosunun kimyasal özellikleri

| Fiziksel ve Mekanik Özellikler | | |
|--------------------------------|--------------------|------|
| Özgül Ağırlık | g/cm ³ | 3,25 |
| Özgül Yüzey (Blaine) | cm ² /g | 3000 |
| Priz Başlangıcı | Dakika | 280 |
| Priz Sonu | Dakika | 295 |
| Kıvam suyu | % | 23,1 |
| Hacim Sabitliği (Le Chatelier) | mm | 1,0 |
| 0,045 mm Elek Bakiyesi | % | 23,0 |
| 0,090 mm Elek Bakiyesi | % | 6,5 |
| 6 Saat Basınç Dayanımı | MPa | 47,0 |
| 24 Saat Basınç Dayanımı | MPa | 70,0 |

Tablo 2. ISIDAÇ40 çimentosunun fiziksel ve mekanik özellikleri

Süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkı olarak ise üç farklı yeni nesil polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcı (A, B, C) kullanılmıştır. Piyasada, MPEG tipi (Metoksipolietilen glikol), APEG tipi (Allileter glikol), VPEG tipi (Vinil eter polietilen glikol), IPEG tipi (Izopreniloksi glikol), XPEG tipi (Allilpoliethanoksi eter glikol) ve PAAM tipi (poliamit amin) polikarboksilat bazlı katkılar bulunmaktadır (Bee and Ng 2012). Çalışmada kullanılan katkılardan A ve B katkılarının VPEG, C katkısının ise MPEG kökenli olduğu üretici firma tarafından beyan edilmiş olup süperakışkanlaştırıcı katkı özellikleri Tablo 3’de sunulmuştur.

| | Yoğunluk (gr/cm ²) | pH | Klorür içeriği |
|------------------|--------------------------------|----------|----------------|
| A Katkısı | 1,090 ± 0,02 | 3,50 ± 1 | <%0,1 |
| B Katkısı | 1,070 ± 0,02 | 4,00 ± 1 | <%0,1 |
| C Katkısı | 1,055 ± 0,02 | 4,50 ± 1 | <%0,1 |

Tablo 3. Süperakışkanlaştırıcı katkı özellikleri

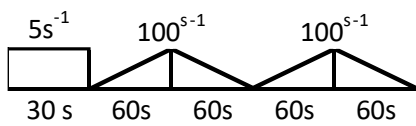
Çimento hamur karışımlarının kıvamını belirlemek için TSE EN 196-3 standardına uygun Vicat sondası kullanılmıştır. Katkısız hamurun kıvam testi sonuçları 0.19, 0.21 ve 0.23 s/ç oranlarında sırasıyla test yapılamayacak kadar kuru, 32 mm ve 16 mm bulunmuştur. Bunun sonucunda katkılı karışımlarla kıyas yapmak adına s/ç oranı bir miktar daha arttırılmış ve sabitlenecek kıvam aralığı 3-7 mm arasında tutulmuştur. Katkılı karışımlarda da 0.19, 0.21 ve 0.23 s/ç oranında, hedef kıvam 3-7 mm arasına sabitlenmiştir. Kullanılan katkı dozajları grafiklerin üzerinde çimento ağırlığının yüzdesi cinsinden belirtilmiştir. Kıvam testinden sonra Anton Paar Physica MCR51 reometresi kullanılarak reolojik ölçümler, kıvam koruma performansını kıyaslamak adına ilk an, 30., 60. ve 90. dakikalarda yapılmıştır. Burada “ilk an” olarak bahsedilen zaman çimento hamuru hazırlanıp reometreye yerleştirildikten sonraki süredir. Bağlanılan bilgisayardaki Rheoplus programıyla çalışan bu sistemde konsantrik silindir bir kap, ‘vane’ tipi bir bıçak plaka ve deney sıcaklığını belirleyen bir su banyosu bulunmaktadır. Su banyosu her deneyin sabit sıcaklıkta yapılabilmesi için Rheoplus programıyla 20 C’ye programlanmıştır. ‘Vane’ tipi bıçak plakaların seçilmesinin sebebi çeperlerde ayrışma ile kayma etkisini (*Wall Slip Effect*) en aza indirmektir (Şekil 1). Deneyler, deformasyon hızı kontrollü ölçüm sistemi kullanılarak yapılmıştır. Reometre bu modda ham veriler olarak, dönme hızı ve moment ölçmektedir. Silindirik kabın içinde dönen başlığın dönme hızı Rheoplus yazılımı yardımıyla deformasyon hızına, ölçülen moment değeri ise kayma gerilmesine dönüştürülür. Karışımların, eşik kayma gerilmesi, viskozite, tiksotropi, psödoplastik ve dilatant davranış gibi reolojik özelliklerini belirlemek için Rheoplus yazılımı ile kayma gerilmesi –deformasyon hızı,

anlık viskozite–deformasyon hızı, kayma gerilmesi–zaman, viskozite–zaman grafikleri çizilebilmektedir.

Literatürdeki çalışmalar incelendikten sonra, deneylere uygun bir akma protokolü oluşturulmuş ve deformasyon hızı 0' dan $100s^{-1}$ e kademeli olarak artırılıp azaltılarak çıkış ve iniş akma eğrileri elde edilmiştir (Şekil 2). Reolojik parametrelerin analizinde ikinci çıkış ve iniş eğrilerinden elde edilen değerlerin ortalaması kullanılmıştır. Her akma eğrisi için dinamik eşik kayma gerilmeleri ve nihai viskozite değerleri ham verilerin *Herschel Bulkley* modeliyle işlenmesi sonucu hesaplanmıştır. En yüksek kayma gerilmesi olarak 5000 Pa, en yüksek viskozite değeri olarak ise 250 Pa.s değeri grafiklerde sabitlenmiştir. Grafiklerde karo olarak gösterilen noktalar viskozite değerlerini, üçgen olarak gösterilen noktalar kayma gerilmesi değerlerini gösterirken, bu noktalar üzerinden geçen eğriler *Herschel Bulkley* modelini göstermektedir. Elde edilen akma eğrileri EK'de sunulmuştur.



Şekil 1. Reometre ve ölçüm sistemi

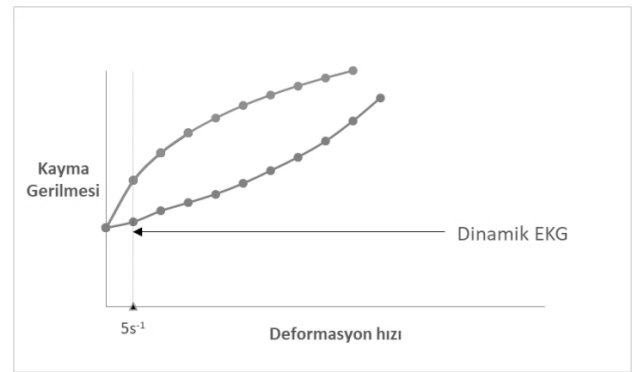


Toplam deney süresi 4 dakika 30 saniye

Şekil 2. Deneylerde kullanılan akma protokolü

2.1 Dinamik eşik kayma gerilmesi (EKG) tespiti

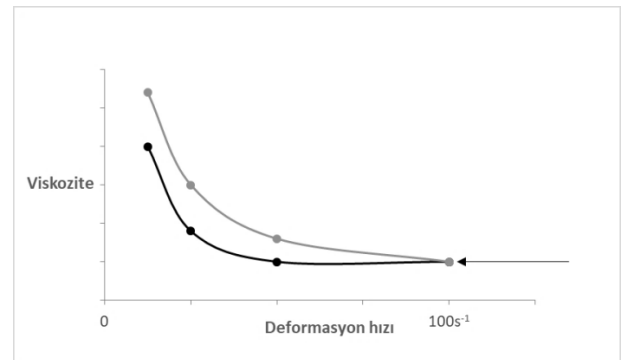
Dinamik eşik kayma gerilmesi tiksotropik yapı bozulduktan sonra akışı korumak için gerekli olan minimum kayma gerilmesi olarak tanımlanabilir. Deneylerde dinamik EKG değerleri, uygulanan akma protokolünün ikinci çıkış ve iniş eğrilerinin y eksenine çok yaklaştığı $5s^{-1}$ deformasyon hızı noktasındaki değerlerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. Dinamik EKG tespit yöntemi

2.2 Nihai viskozite tespiti

Viskozite bir akışkanın, akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak tanımlanabilir. Viskozite–deformasyon hızı grafiklerinde belli bir deformasyon hızından sonra viskozite değerinin büyük ölçüde sabitlendiği gözlenmiştir. Her karışımın çıkış ve iniş eğrilerinden $100s^{-1}$ deformasyon hızında okunan değerlerin ortalaması nihai viskozite değeri olarak belirlenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Nihai viskozite tespit yöntemi

3. Bulgular ve Tartışma

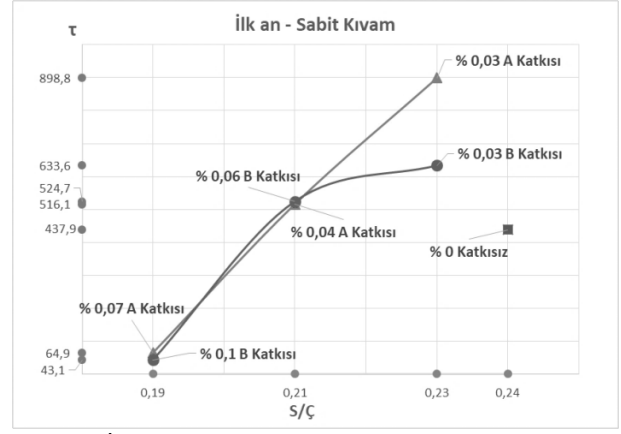
C katkısı ile farklı s/ç oranlarında, farklı dozajlarda karışımlar hazırlanmış ancak reometre haznesinde stabil kalacak bir hamur üretilmemiştir. Örneğin 0,19 s/ç oranında % 0,07 C katkısı ilavesiyle hamur karışımı çok kuru kıvamda ve reometre haznesine yerleşemeyecek katılıkta iken, % 0,08 katkı ilavesiyle hazırlanan karışım katkırı kusmuştur. C katkısının kalsiyum alüminat çimentosu ile uyumsuz olduğu kanaatine varılmıştır.

3.1. Eşik Kayma Gerilmesi Bulgularının Değerlendirilmesi

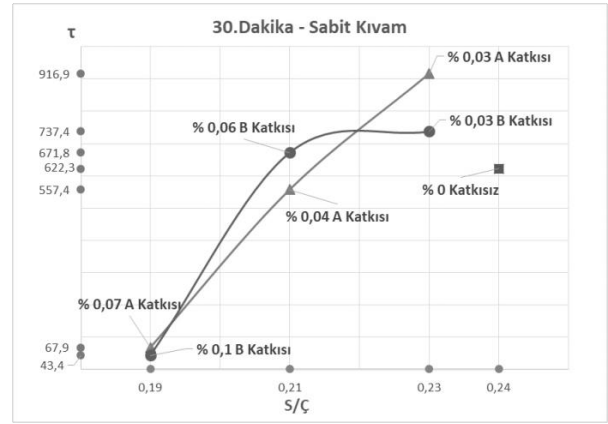
A ve B katkılarının kalsiyum alüminat çimentosu hamurlarında s/ç oranı ve katkı dozajına bağlı dinamik eşik kayma gerilmesi değerleri ilk an, 30., 60. ve 90. dakika için sırasıyla Şekil 5, 6, 7 ve 8'deki grafiklerle sunulmuştur. Eşik kayma gerilmesi sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde kıvam koruma açısından en etkili katkı A katkısı olmuştur. Gerek düşük dozajda iyi bir başlangıç kıvamı sağlama (eşik kayma gerilmesini ve nihai viskoziteyi düşürme) ve gerek kıvam koruma açılarından A katkısı çoğunlukla B katkısından daha avantajlı görünmektedir.

Katkısız çimento hamurlarında vicat kıvam değerleri 0.21 s/ç oranı için 32 mm, 0.23 s/ç oranı için 16 mm'dir. Bu yüzden grafiklerde katkılı karışımlarla kıyaslayabilmek adına katkısız hamur için sabit kıvam olarak belirlenen 3-7 mm aralığında olan, 0.24 s/ç oranındaki katkısız hamurun değerleri verilmiştir.

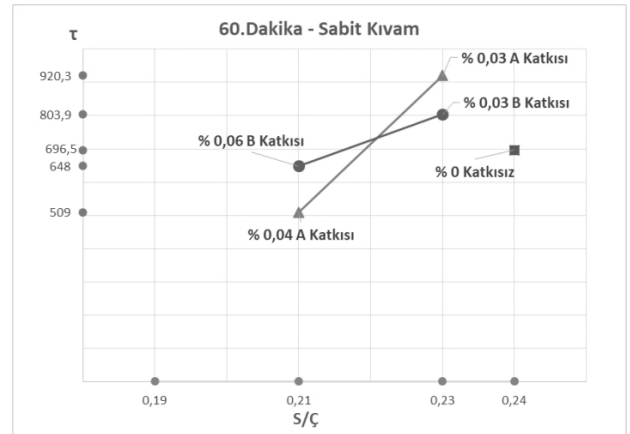
Normal koşullarda s/ç oranı arttıkça eşik kayma gerilmesi değerlerinin azalmasını beklenir. Ancak, çimento hamurlarına ilave edilen polikarboksilat esaslı katkıları eşik kayma gerilmesini düşük s/ç oranlarında bile azaltmıştır (Şekil 5-7). A katkısının s/ç düşüşüne rağmen eşik kayma gerilmesini azaltmakta B katkısından daha etkili olduğu ve bunu daha az miktarda kullanılarak sağladığı görülmektedir.



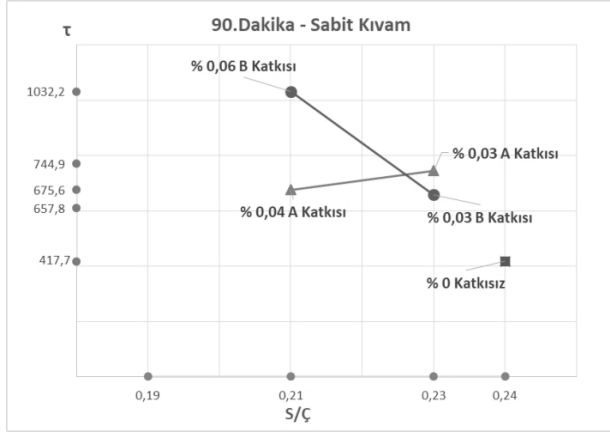
Şekil 5. İlk an ve sabit kıvamda katkısız, A ve B katkılı kalsiyum alüminat çimentosu hamuru dinamik eşik kayma gerilmesi – s/ç grafiği



Şekil 6. 30. dakika ve sabit kıvamda katkısız, A ve B katkılı kalsiyum alüminat çimentosu hamuru dinamik eşik kayma gerilmesi – s/ç grafiği



Şekil 7. 60. dakika ve sabit kıvamda katkısız, A ve B katkılı kalsiyum alüminat çimentosu hamuru dinamik eşik kayma gerilmesi – s/ç grafiği



Şekil 8. 90. dakika an ve sabit kıvamda katkısız, A ve B katkıları ile çimento hamuru için dinamik eşik kayma gerilimi – s/ç grafiği

Çimento hamurlarının dinamik EKG değerleri 44-1033 Pa aralığında olup, zamanla artma eğilimindedir. Şekil 6'da 30 dakika sonraki eşik kayma gerilimi değerlerinin özellikle düşük katkı dozajlı s/ç=0.23 ve s/ç= 0.21 hamurlarında A katkısı için hafif, B katkısı için daha belirgin bir artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu durumda çimento tanelerinin yüzeyini kaplayan katkıların işlevini yitirmeye başladığı düşünülebilir. Boşluk suyunda ilave katkı miktarı az olduğu için (düşük dozaj) taneler arası etkileşim artmaktadır. Diğer taraftan s/ç=0.19 olan ancak yüksek oranda katkı içeren hamurlarda EKG değeri Şekil 5'deki ilk anla kıyaslandığında hemen hemen korunmaktadır. Çünkü boşluk suyunda bulunan serbest katkı miktarı yüksektir.

Şekil 7'de 60. dakikadaki durum görülmektedir. En düşük s/ç oranlı seri olan s/ç=0.19 için hem A hem de B katkılarıyla 60. dakika sonunda katılma olmuş ve reometreden ölçüm alınamayacak şekilde kıvam kaybı meydana gelmiştir. Çok düşük s/ç oranında yüksek oranda katkı kullanılsa da belli süre sonra boşluk suyundaki serbest katkının tükendiği ve yoğun hidrasyon ürünlerinin hızlı bir priz başlangıcına yol açtığı söylenebilir. Göreceli olarak daha az katkı içeren ancak daha yüksek s/ç oranına sahip hamurlarda (s/ç=0.23 ve s/ç= 0.21) 60. dakikada halen ölçüm alınabilmektedir. EKG'nin yükselme eğilimi B katkısında A katkısına göre daha

hızlıdır. B katkısının etkinliği hidrasyon ürünlerinin gelişiminden daha çok etkilenmektedir.

90.dakikadaki durum Şekil 8'de görüldüğü üzere en yüksek s/ç oranı ile hazırlanan katkısız çimento hamuru (0.24) için ilginç bir sonuca işaret etmektedir. İlk an 438 Pa olan EKG değeri, 30. dakikada 622 ve 60.dakikada 697 Pa'a yükselirken, 90. dakikada 418 Pa değerine geri dönmüştür. Benzer geri dönüşler s/ç=0.23 oranındaki katkıli hamurlarda da gözlenmiştir. Bu durum tam olarak boşluk suyuna salınan iyon konsantrasyonlarındaki değişimlerden veya hidrasyon ürünlerinin mekanik çarpma etkisiyle stabilite kaybetmesiyle ilişkili olabilir. Daha net bir değerlendirme için ilave karakterizasyon deneylerine ihtiyaç vardır. Reometrede 90. dakika sonunda bile çalışılabilen en düşük s/ç oranında (0.21) ise EKG değerleri düzenli olarak artmaya devam etmektedir. Ancak A katkısı 1.5 saat sonunda kıvam korumada B katkısına göre çok daha etkili olmuştur. A ve B katkıli hamurların başlangıçta hemen hemen eşit olan EKG değerleri (Şekil 5: sırasıyla 516.1 Pa ve 524.1 Pa), 1.5 saat sonunda sırasıyla 675.6 Pa ve 1032.2 Pa değerlerine ulaşmıştır (Şekil 8). Bu durum B katkısının daha hızlı kıvam kaybettiğini göstermektedir. Üstelik B katkısı aynı s/ç oranında A katkısından %50 daha fazla kullanılmasına rağmen daha çok kıvam kaybetmiştir. Bu sonuçlar; katkı kökeni olarak benzer gruba dahil olan A ve B katkılarının performanslarının molekül yapılarındaki olası farklılıklardan (ana zincir – yan zincir uzunlukları, molekül ağırlığı vb.) etkilenebileceğini göstermektedir.

3.2. Nihai viskozite Bulgularının Değerlendirilmesi

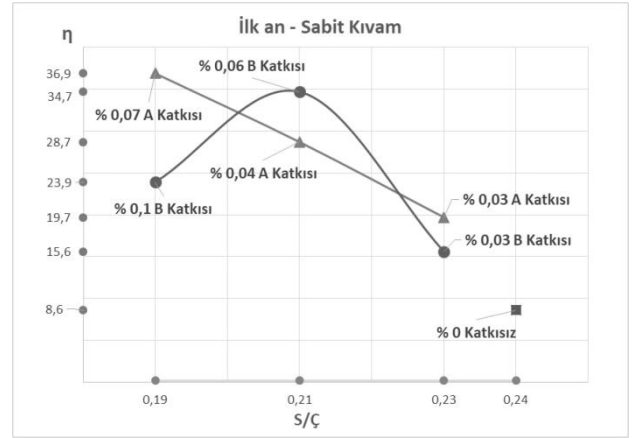
A ve B katkılarının kalsiyum alüminat çimentosu hamurlarında s/ç oranı ve katkı dozajına bağlı nihai viskozite değerleri ilk an, 30., 60. ve 90. dakika için sırasıyla Şekil 9, 10, 11 ve 12'deki grafiklerle sunulmuştur.

Çimento hamurlarının nihai viskozite değerleri 6-37 Pa.s aralığındadır. Nihai viskozite sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde akışkanlık geliştirme

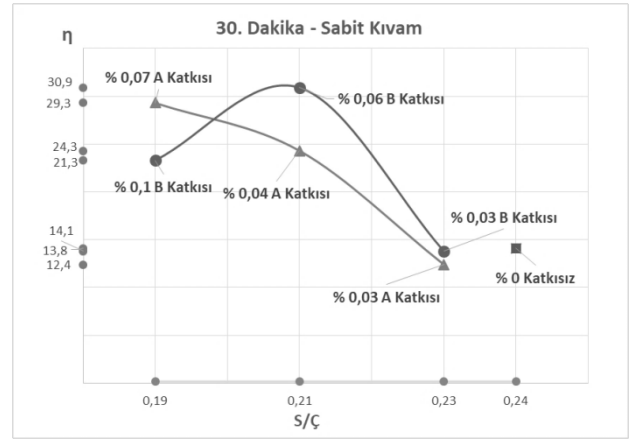
açısından en etkili katkı EKG sonuçlarına benzer şekilde A katkısı olmuştur. Ancak zamana bağlı olarak nihai viskozitede düşüş eğilimlerine daha çok rastlanmıştır. Katkı içermeyen s/ç oranı 0.24 olan referans hamurda zamanla nihai viskozite değeri ilk anda 8.6 Pa.s, 30. Dakikada 7.5 Pa ve 60. Dakikada 14.1 Pa.s değeri alırken, 90. dakikada belirgin bir düşüşle 5.1 Pa.s değerine inmiştir (Şekil 9-12). Karma suyunun çok olması kalsiyum alüminat çimentosu hamurunun kıvam korumanın ötesinde işlenebilirlik kazanmasına yol açmaktadır. Bu durumunu boşluk suyu kimyasal kompozisyonundaki değişimlerle ilgisi olabilir.

A ve B katkı dozajlarının artırılıp s/ç oranının 0.19'a indirildiği durumda her iki katkı da ilk yarım saatte viskozitenin düşmesine neden olmuştur. Zamanla taneler arası etkileşimin azalması 60. Dakikada aniden bir katılma ile ortadan kalkmaktadır. Bu dakikadan sonra her iki katkı ile 0.19 s/ç oranında ölçüm alınamamıştır. İlk 30 dakikada viskoziteyi azaltmada B katkısı daha etkindir, ancak A katkısına göre daha yüksek dozajda kullanıldığı da dikkate alınmalıdır.

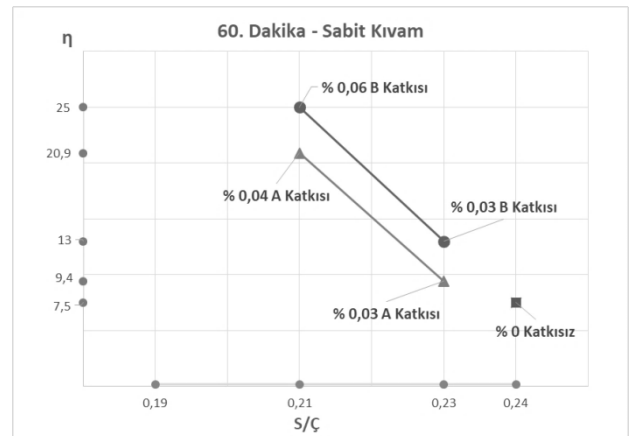
Göreceli olarak orta seviyede s/ç oranında (0.21 ve 0.23) yapılan incelemelerde zamana bağlı olarak viskozite değerlerinde sürekli bir düşüş eğilimi gözlenmiştir. Çoğunlukla A katkısı viskoziteyi azaltmada daha etkili olmuştur. Yüksek deformasyon hızlarında örselenen hamurda, çimento taneleri arasındaki etkileşim azalmakta ve ölçülen nihai viskozite değerleri de buna paralel olarak düşmektedir. Viskozite değeri hızlı azalmayan karışımlarda sakızlanma, ağdalanma davranışı daha belirgin olmaktadır. Bu davranış en çok ilk 30 dakikada düşük s/ç oranlı karışımlarda gözlenmiştir.



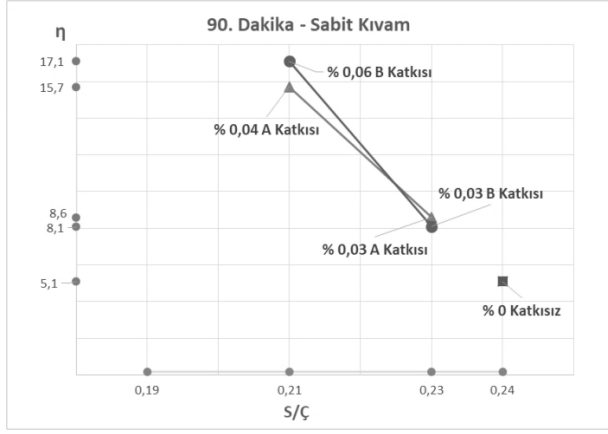
Şekil 9. İlk an ve sabit kıvamda katkısız, A ve B katkılı kalsiyum alüminat çimentosu hamuru nihai viskozite – s/ç grafiği



Şekil 10. 30. dakika ve sabit kıvamda katkısız, A ve B katkılı kalsiyum alüminat çimentosu hamuru nihai viskozite – s/ç grafiği



Şekil 11. 60. dakika ve sabit kıvamda katkısız, A ve B katkılı kalsiyum alüminat çimentosu hamuru nihai viskozite – s/ç grafiği



Şekil 12. 90. dakika ve sabit kıvamda katkısız, A ve B katkılı kalsiyum alüminat çimentosu hamuru nihai viskozite – s/ç grafiği

4. Sonuçlar

Literatürde kalsiyum alüminat çimentolarının reolojik özellikleri belirlemek adına, çimento hamurlarına genellikle çökme-yayıma veya Marsh hunisi testleri uygulanmış ya da viskozimetre kullanılmıştır. Bu çalışmada ise reometre yardımıyla akma eğrileri oluşturularak ayrıntılı bir karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

a) VPEG kökenli A ve B katkıları çok düşük s/ç oranları ve dozajlarda (ağırlıkça %0.03) dahi kalsiyum alüminat çimentosunun hamurunun reolojik özelliklerini iyileştirmede, MPEG kökenli C katkısına kıyasla etkili olmuştur. Kalsiyum alüminat çimentosunun bu çalışmada incelenen MPEG kökenli polikarboksilatla uyumsuz olduğu söylenebilir.

b) Özellikle 0.21 ve 0.23 s/ç oranında, 90 dakikada, A katkısı kalsiyum alüminat çimentosunun EKG değerini önemli derecede yükselmemesini sağlamada (kıvam koruma) etkili olmuştur. Kalsiyum alüminat çimentosunun kullanılmasının önündeki bir engel olan kıvam koruma performansının uygun katkı ve s/ç oranı kombinasyonu seçimi ile iyileştirilebileceği kanıtlanmıştır.

c) En yüksek s/ç oranı ile hazırlanan katkısız çimento hamuru (0.24) ilginç bir sonuca işaret etmektedir. İlk an 438 Pa olan EKG değeri, 30.

dakikada 622 ve 60.dakikada 697 Pa'a yükselirken, 90. dakikada 418 Pa değerine geri dönmüştür. Benzer geri dönüşler s/ç=0.23 oranındaki katkılı hamurlarda da gözlenmiştir. Bu durum tam olarak boşluk suyuna salınan iyon konsantrasyonlarındaki değişimlerden veya hidrasyon ürünlerinin mekanik çırpma etkisiyle stabilite kaybetmesiyle ilişkili olabilir. Daha net bir değerlendirme için ilave karakterizasyon deneylerine ihtiyaç vardır.

d) Nihai viskozite sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde akışkanlık geliştirme açısından en etkili katkı EKG sonuçlarına benzer şekilde A katkısı olmuştur. Ancak zamana bağlı olarak nihai viskozitede düşüş eğilimlerine daha çok rastlanmıştır.

e) Çoğunlukla A katkısı viskoziteyi azaltmada daha etkili olmuştur. Yüksek deformasyon hızlarında örselenen hamurda çimento taneleri arasındaki etkileşim azalmakta ve ölçülen nihai viskozite değerleri de buna paralel olarak düşmektedir. Viskozite değeri hızlı azalmayan karışımlarda sakızlanma, ağdalanma davranışı daha belirgin olmaktadır.

Teşekkür

Deneysel çalışmada kullanılan kalsiyum alüminat çimentosunu sağlayan ÇimSA firmasına ve süperakışkanlaştırıcı katkıları temin eden Chryso firmasına teşekkürlerimizi sunarız.

5. Kaynaklar

Akhlaghi, O., Menciloglu Y.Z. and Akbulut, O., 2017, Poly(carboxylate ether)-based superplasticizer achieves workability retention in calcium aluminate cement, Sci. Rep. 7, 41743; doi: 10.1038/srep41743.

Alonso, M., Palacios, M. and Puerta F., 2013. Effect of Polycarboxylate-Ether Admixtures on Calcium

Aluminate Cement Pastes. Part 1: Compatibility Studies. American Chemical Society, **52**, 17323–17329. (a)

Alonso, M., Palacios, M. and Puerta F., 2013. Effect of Polycarboxylate–Ether Admixtures on Calcium Aluminate Cement Pastes. Part 2: Hydration Studies. American Chemical Society, **52**, 17330–17340. (b)

Bee, G. and Ng, S., 2012. Interactions of Polycarboxylate based Superplasticizers with Montmorillonite Clay in Portland Cement and with Calcium Aluminate Cement, Doktorgrad, Technische Universität München, 45.

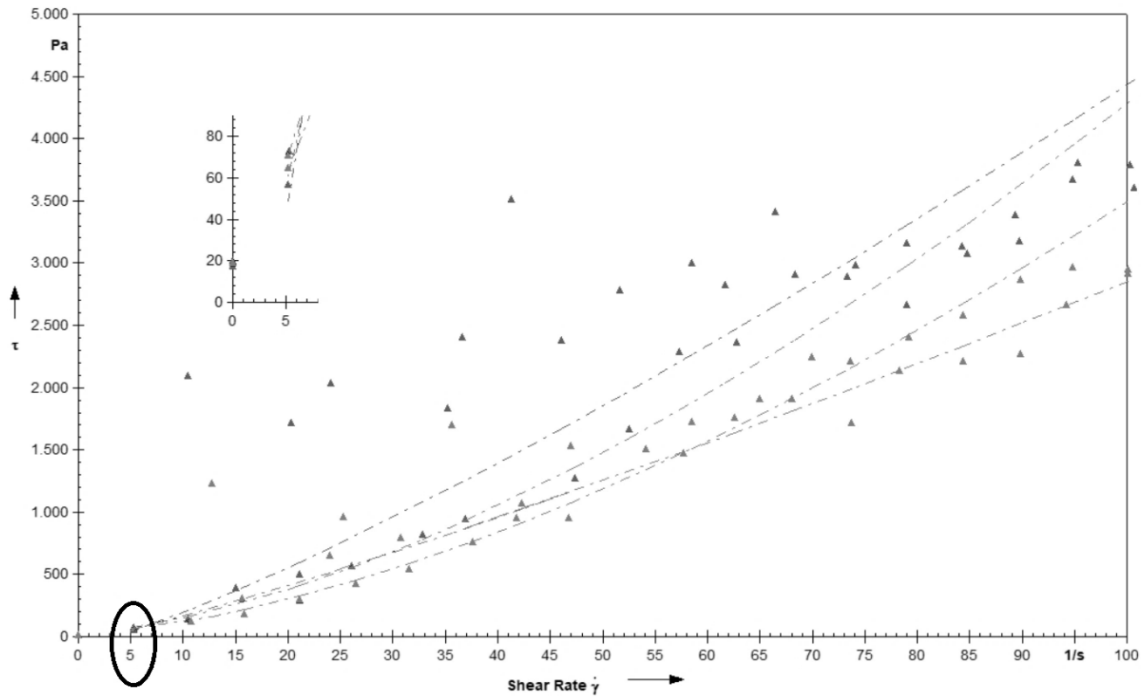
Ng, S. and Plank, J., 2011. Formation of Organo-mineral Phases Incorporating PCE Superplasticizers During Early Hydration of Calcium Aluminate Cement. Proceedings of the 13th ICCI International Congress on the Chemistry of Cement Abstract book, 251.

Puertas, F., Santos, H., Palacios, M. and Martínez-Ramírez, S., 2005, Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes, *Advances in Cement Research*, **17**, No. 2, April, 77–89.

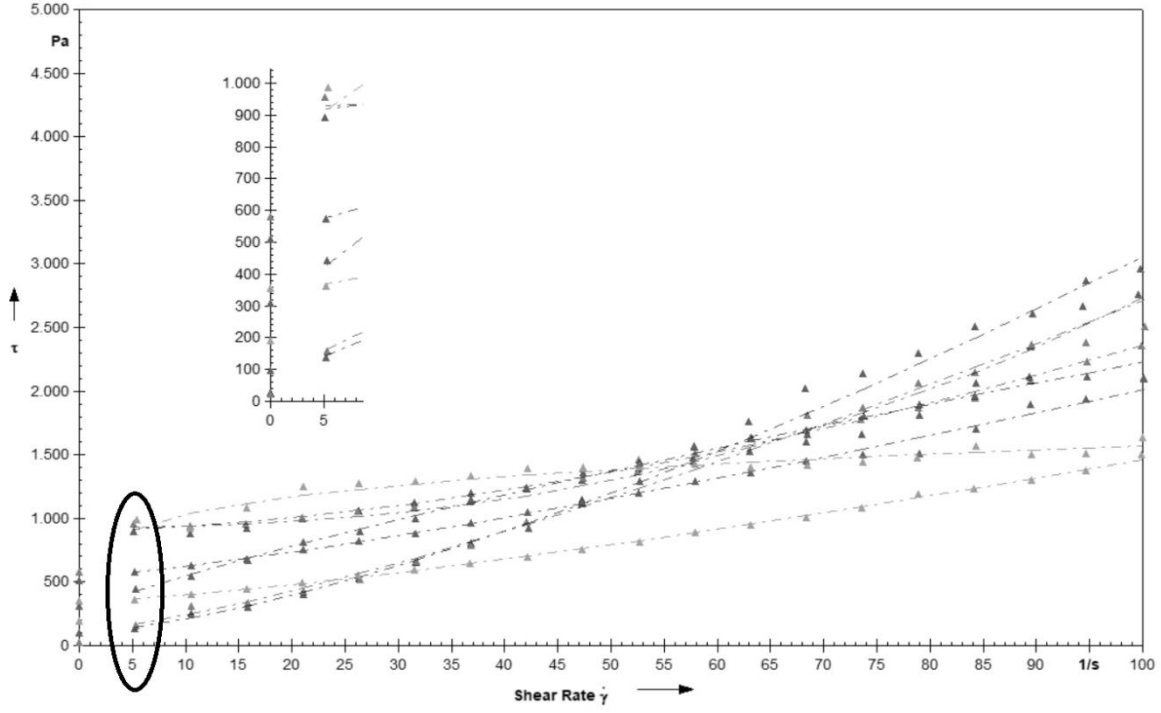
Scheinherrová, L. and Trník, A., 2017. Hydration of Calcium Aluminate Cement Determined by Thermal Analysis. American Institute of Physics.

Scrivener, K., Bizzozero, J., 2014, Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems, pour l'obtention du grade de docteur ès sciences, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 189.

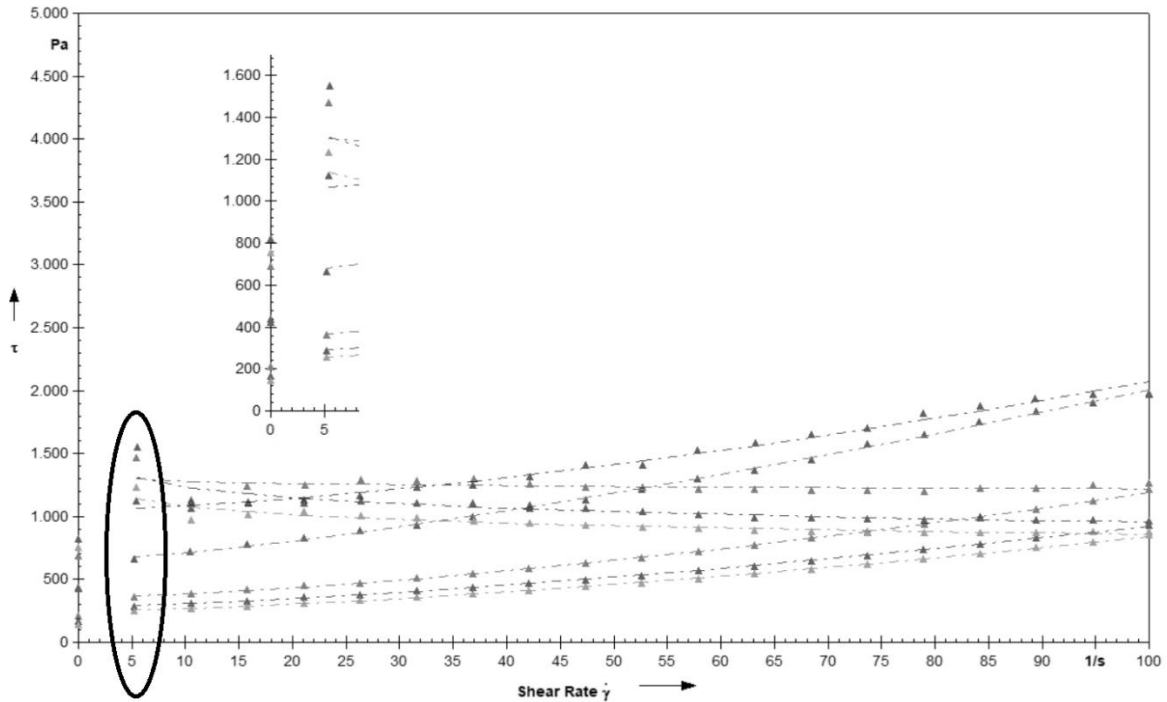
EK



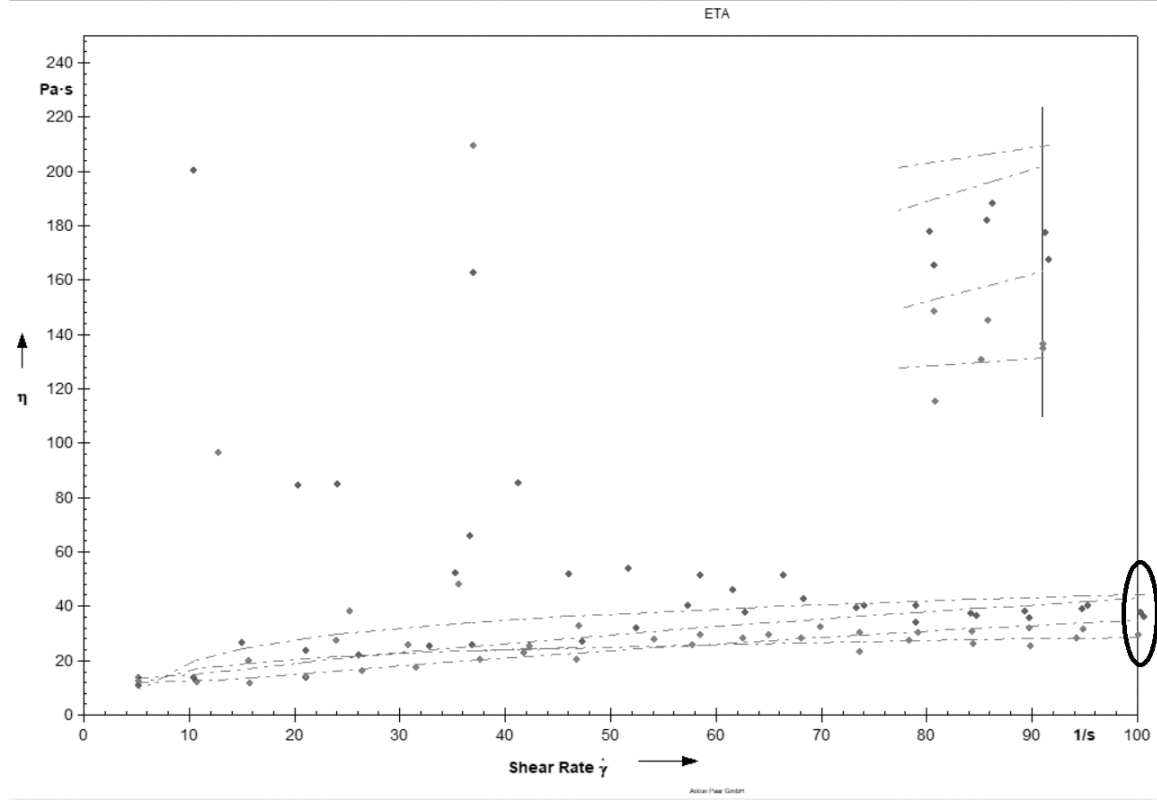
Ek-1. 0.19 s/ç A katkılı karışım kayma gerilmesi-deformasyon hızı grafiği



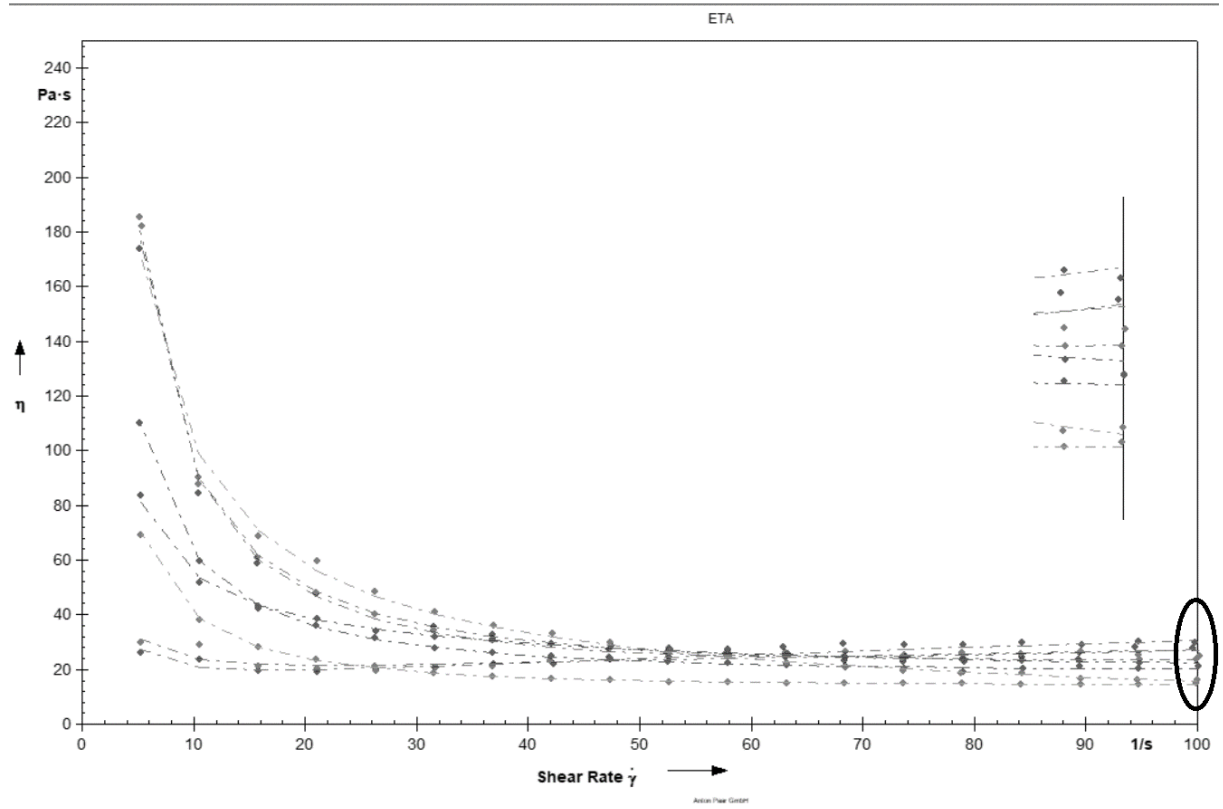
Ek-2. 0.21 s/ç A katkılı karışım kayma gerilmesi-deformasyon hızı grafiği



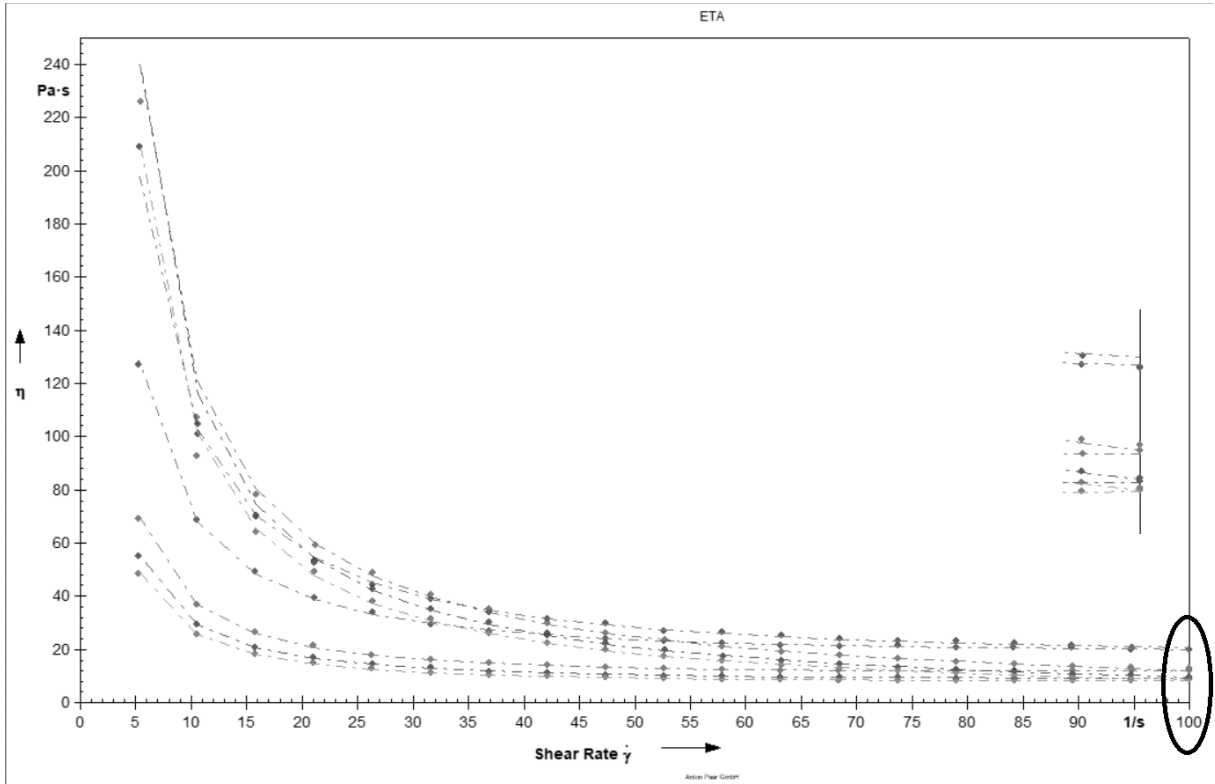
Ek-3. 0.23 s/ç A katkılı karışım kayma gerilmesi-deformasyon hızı grafiği



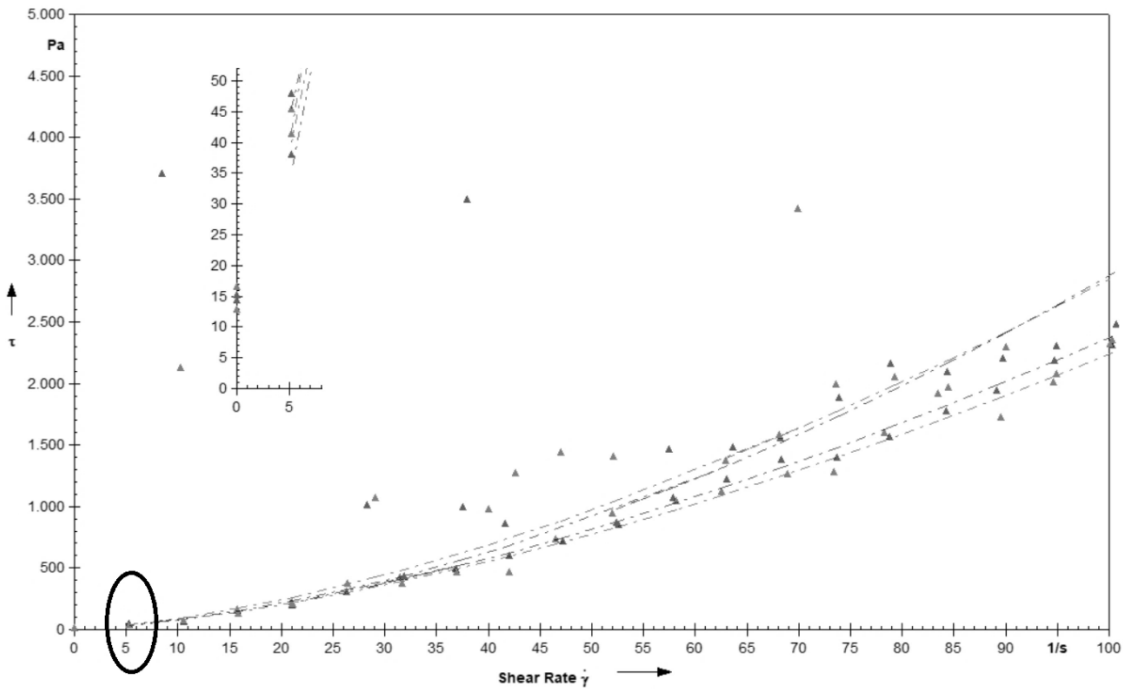
Ek-4. 0.19 s/ç A katkıli karışım viskozite-deformasyon hızı grafiği



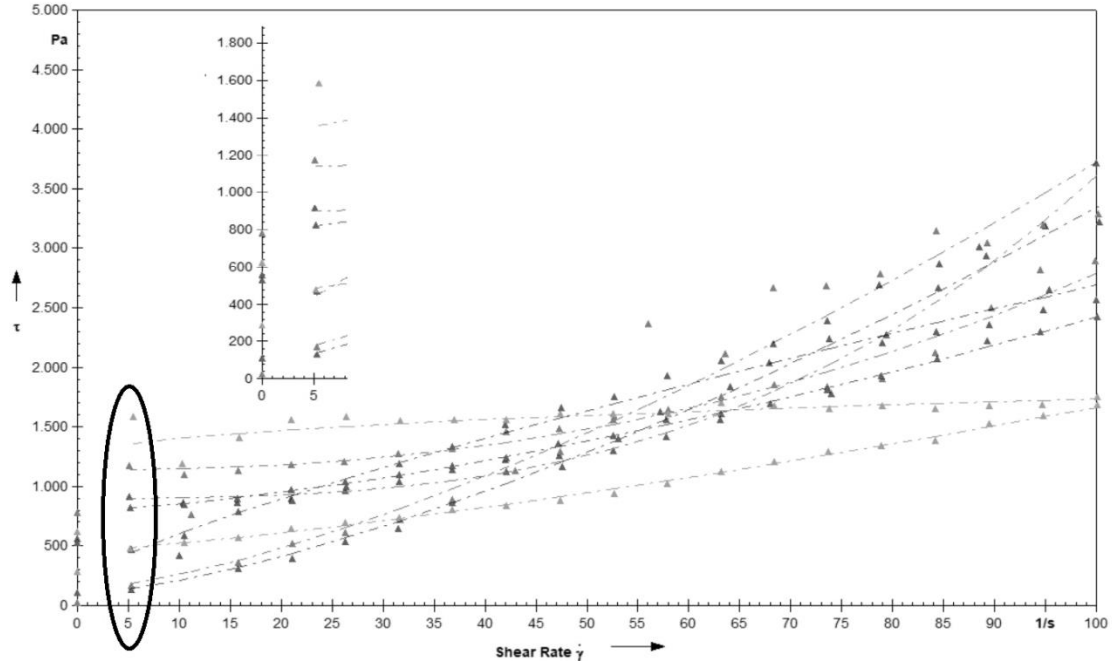
Ek-5. 0.21 s/ç A katkıli karışım viskozite-deformasyon hızı grafiği



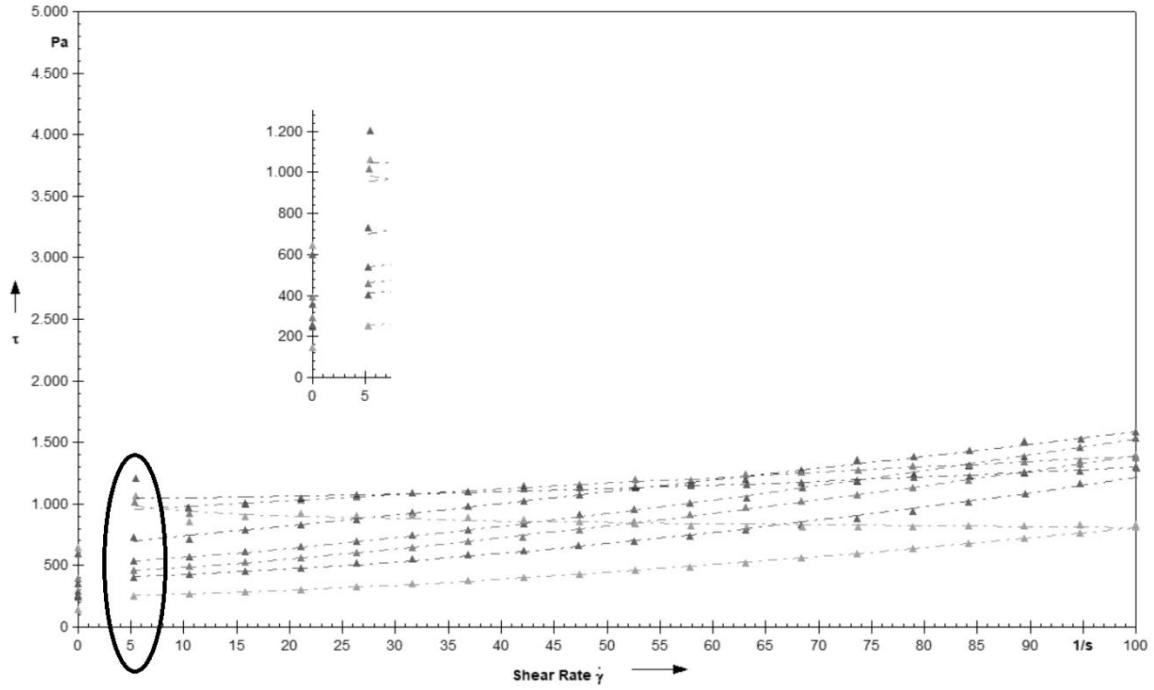
Ek-6. 0.23 s/ç A katkılı karışım viskozite-deformasyon hızı grafiği



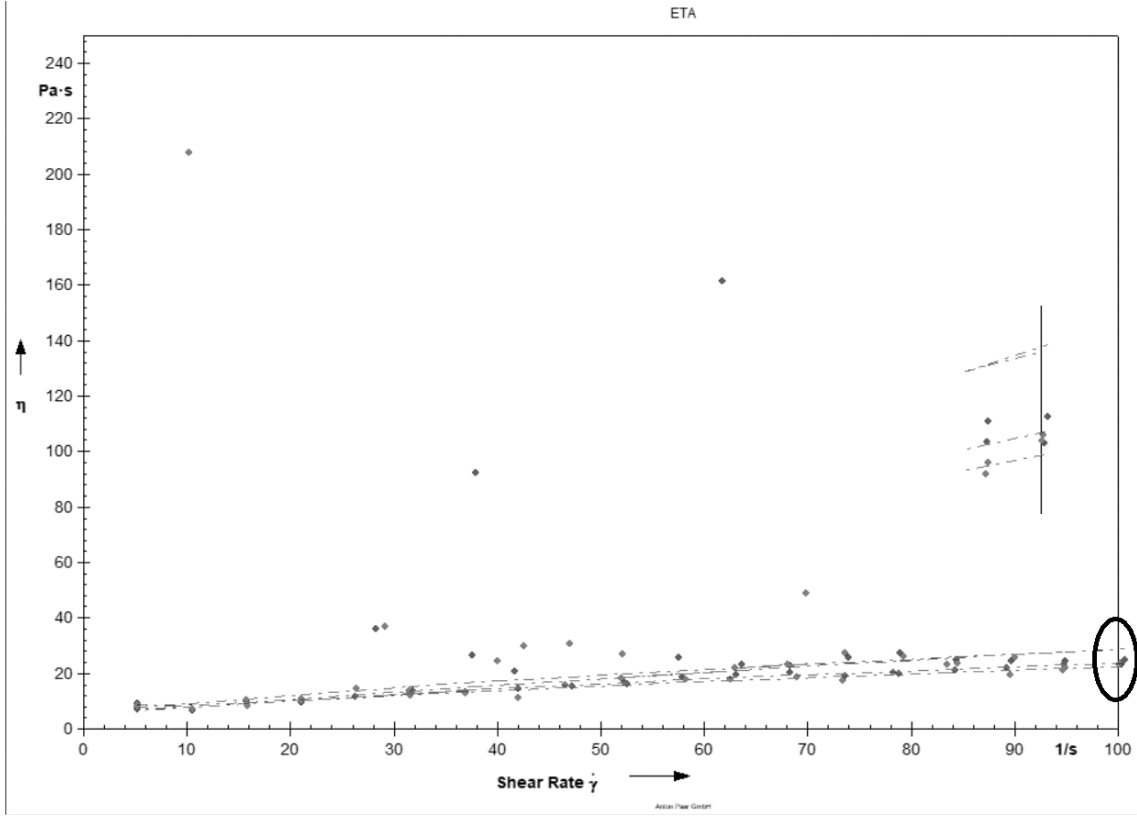
Ek-7. 0.19 s/ç B katkılı karışım kayma gerilmesi-deformasyon hızı grafiği



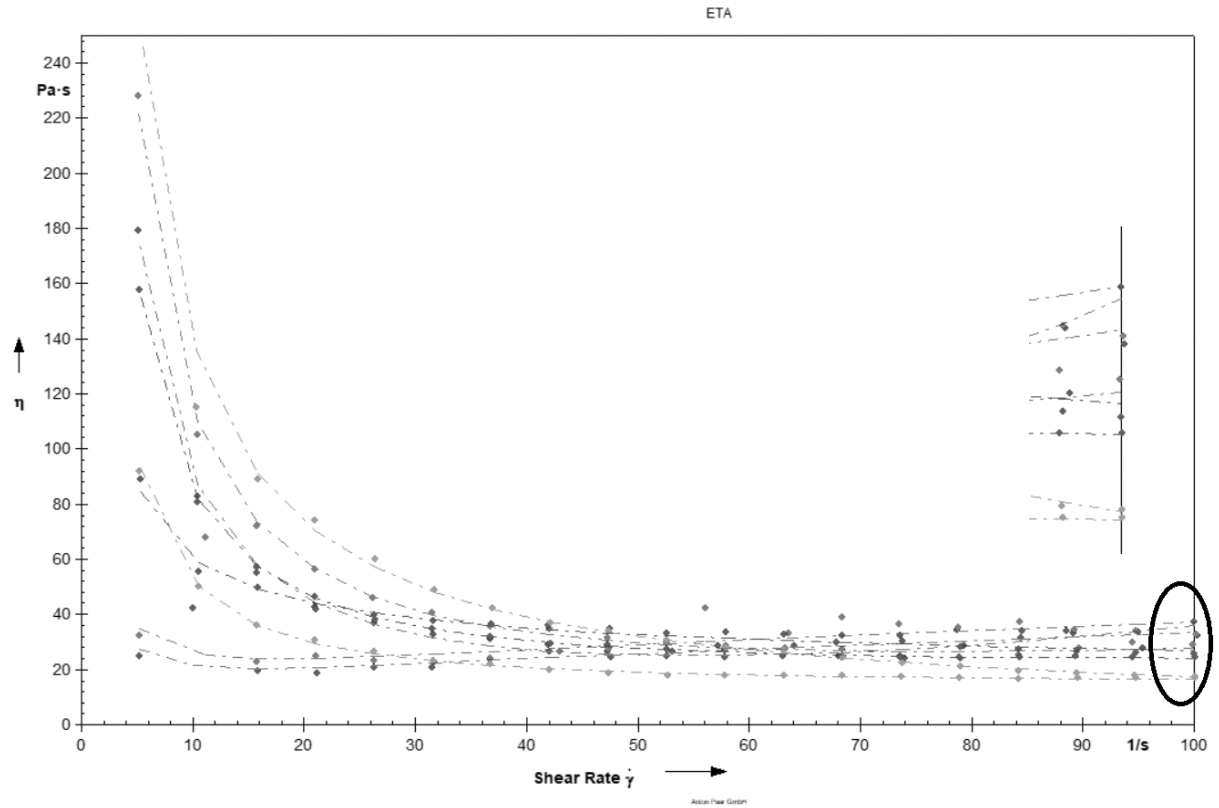
Ek-8. 0.21 s/ç B katkılı karışım kayma gerilmesi-deformasyon hızı grafiği



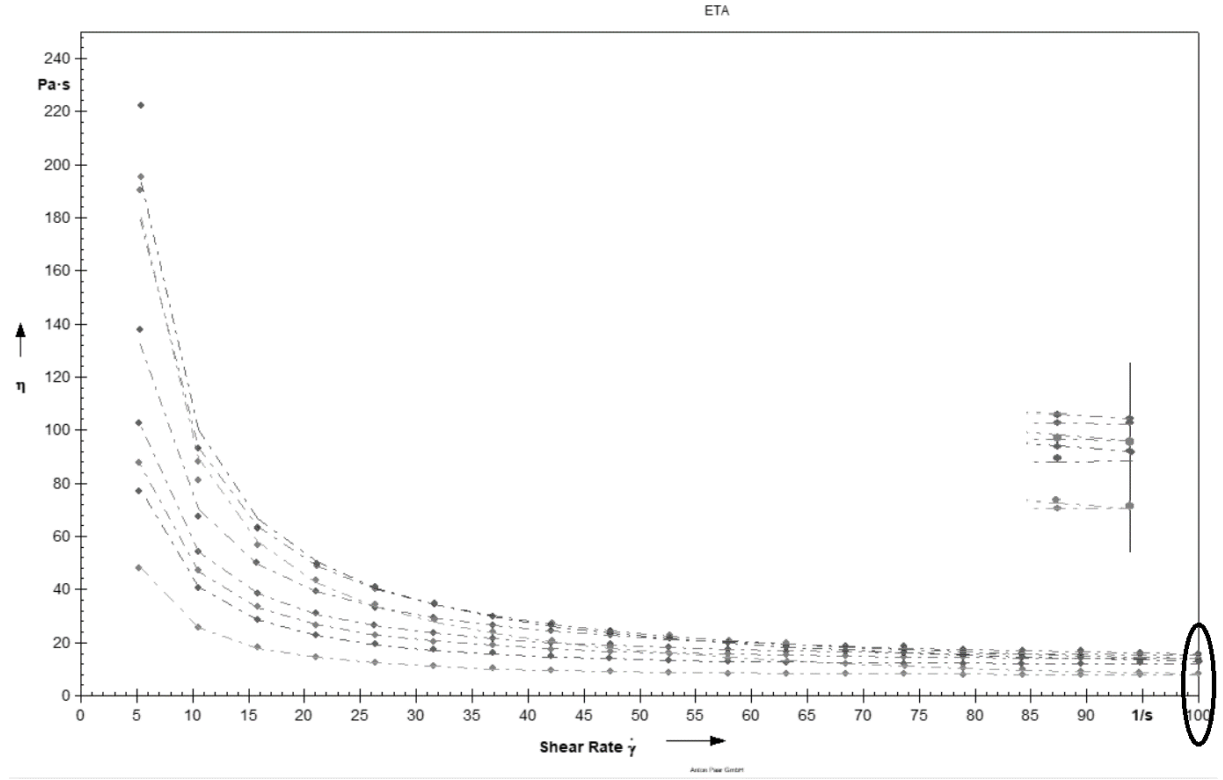
Ek-9. 0.23 s/ç B katkılı karışım kayma gerilmesi-deformasyon hızı grafiği



Ek-10. 0.19 s/ç B katkılı karışım viskozite-deformasyon hızı grafiği



Ek-11. 0.21 s/ç B katkılı karışım viskozite-deformasyon hızı grafiği



Ek-12. 0.23 s/ç B katkılı karışım viskozite-deformasyon hızı grafiği