

---

## KİMYASAL BETON KATKILARININ GELİŞİMİ VE ÇİMENTOLARLA UYUMU

**M. Süheyl Akman**

Prof. Dr. Müh

**Burcu Akçay**

İnşaat Y. Müh.

İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi

34469, Maslak, İstanbul

### ÖZET:

Bu bildiride kimyasal beton katkılarının bulunması ve gelişmesi kronolojik bir sırada anlatılmış, türleri, kimyasal birleşimleri hakkında bilgiler verilmiştir. Betonun işlenebilmesini artırmak için 1960'larda kullanılmaya başlanan akışkanlaştırıcılar ile 1980'lerde yüksek oranda su azaltıcı özelliklerinin bulunmasıyla beraber kimyasal katkılar beton teknolojisinde önemli yerini almıştır. Betona ve yüksek performanslı betona istenen özellikler kimyasal katkılar ilavesiyle sağlanmıştır.

Kimyasal beton katkıları ile kullanılan çimentoların uyumunu standartlara dayanılarak çözümlenmek yetersizdir. Çimentoların birleşiminde standartlarda öngörülen sınırlar içinde kalan minör bileşenlerin ve sülfatların miktarlarındaki cüzi değişiklikler, taze ve sertleşmiş durumdaki betonda önemli sakıncalara yol açar. Bu sakıncalar, aynı amacı taşıyan farklı bileşimdeki kimyasal katkıların da işlevlerini yerine getirmelerini önler, hatta zararlı sonuçlara sebep olur. Yüksek performanslı betonların üretilmesine olanak veren süperakışkanlaştırıcılar ve bunların çimento ile uyumları üzerinde detaylı bir tarzda durulmuş, çimentodaki çözünen alkali içeriğinin varlığına bağlı olarak bu katkılarla ortaya çıkan uyumsuzluk problemi konusunda laboratuvarımızda yapılmış bir araştırmanın sonuçları verilmiştir..

**Anahtar Sözcükler:** Kimyasal katkılar, işlenebilme, dayanım, çözünen alkali iyonlar, akışkanlaştırıcı, plastik viskozite, kayma eşiği, hidrasyon ısı, hidrasyon derecesi.

---

## 1. GİRİŞ

Kimya ve İnşaat Mühendislerinin ilgisini çeken beton kimyasal katkıları konusu bu seminerin oluşmasını sağladı. Ne var ki bu iki farklı bilimsel disiplinin üyelerinin lisanları ve birikimleri anlaşmalarını oldukça zorlaştırır. İnşaat mühendisleri ürettikleri betonun kolay işlenmesini ve öngörülen dayanıma varmasını isterler ve bunun dışında kullandıkları çimentonun ve katkıların kimyasal yapısı hakkında bilgileri yoktur, hatta bu yapıları bilecek kadar kimya bilgisinden de yoksundurlar. Öte yandan kimya mühendisleri üretici gruba mensupturlar, onlar ürettikleri katkının molekül yapısını, ağırlığını, sıvı ortamda yarattıkları yüzey gerilimini, elektropotansiyelliği, vb. araştırırlar. Günümüzde uzmanlık alanları artmış ve birbirinden uzaklaşmış olsa da uzmanların farklı disiplinlerin konularını bilmeleri, anlamaları zorunludur. Bu bakımdan üretici kimya mühendisleri ile uygulayıcı inşaat mühendislerinin beton teknolojisini ve beton yapısını, kimyasını, fiziğini, mekaniğini incelemeleri ve bilgi iletişimde bulunmaları gerekir. İki mühendislik odasının ortaklaşa organize ettikleri bu “Kimyasal Beton Katkıları Semineri” iletişim eksikliğini giderme açısından ilk anlamlı girişimdir.

## 2. KİMYASAL KATKI MADDELERİNİN GELİŞİMİ

İnsanın yapı teknolojisinde bağlayıcı madde kullanmasıyla kimyasal katkı araştırması hemen hemen eş zamanlıdır. Örneğin çok hızlı sertleşen alçıya geciktirici olarak sirke ilavesi ve kirecin sertleşmesini hızlandırmak amacıyla idrar yani üre tatbiki. Aynı durum doğal olarak çimento konusunda da vardır. Çimentonun icadını 1824'lere dayandırabiliriz, çimentoya kimyasal katkı probleminin yayın olarak belgelenmesi ise oldukça gecikmiştir. Belki kimyager araştırmacılar 19. yüzyıl sonlarında ve 20. yüzyıl başlarında daha çok çimento'nun kimyası üzerinde çabalarını yoğunlaştırdıklarından bu konu ortaya çıkmadı. LeChatelier, Michaelis-Kühl gibi kimyagerler hidrasyon teorilerini geliştirmek çabasıydılar. Kimyasal katkıları üzerinde tarayabildiğimiz ilk yayın 1924 yılında ASTM seri dergilerinde çıkan Abrams'ın bir çalışması ve önerisidir. Beton teknolojisinin ünlü kurucularından olan Abrams Kalsiyum Klorür'ün priz ve sertleşmeyi hızlandıran bir kimyasal katkı olduğunu yazmıştır. İlginç bir yaklaşım, günümüzde bu katkıdan öylesine korkuluyor ki, her üretici firma, ürünlerini takdim ederken Klor içermez deyimini muhakkak kullanıyor.

20. yüzyıl başlarında beton teknisyenleri betonun iki ana işlevinin işlenebilme ve dayanım, ve dayanımı etkileyen faktörün su/çimento olduğunun bilincindeydiler. Diğer üçüncü ana işlev olan dayanıklılık yani dürabilite pek dikkate alınmıyordu.

---

Bugün dahi durum benzer değil mi? Su/çimento faktörü, işlenebilme ve dayanım özellikleri arasındaki can sıkıcı çelişkili durumu yaratıyordu. Suyu arttırınca beton kolay işlenebilir, ancak dayanım düşer, dayanımın düşmemesi için çimento suyu arttırmak da şarttır. Böylece çözüm ekonomik olmaktan çıkar. İşte bu yüzden suyu arttırmadan işlenebilmeyi düzeltten bir katkı bulunmalıdır. Su azalınca, su/çimento oranı da dayanım açısından sabit tutulunca, beton daha az çimento sarf ederek üretilebilir ve ekonomi sağlar. Bu mantık akışkanlaştırıcı katkıların bulunmasının, icat edilmesinin ana nedeni olmuştur.

Akışkanlık artırmak üzere ilk olarak doğal reçineler, ağaç reçinelerinden çıkarılan yağlar (tall yağı), sülfane sabunlar denendi. Bu çabalar kağıt üretiminde ortaya çıkarılan lignin likörünün sülfonasyonu ile elde edilen sodyum veya kalsiyum lignosülfonat'ın (LS) üretimiyle sonuçlandı. 1931 yıllarında Williams bu katkıyı bir makalesiyle açıkladı, ancak kimyasal formülü 1956'da kesin bir şekilde belirlendi [1,2]. LS'ler doğal bir makromolekülden oluşur, aniyonik  $SO_4^-$  ucuyla hidrofobik bir nitelik taşırlar, çimento taneciklerine adsorbe olarak tutunur ve hidrasyon sürecinde katı taneciklerin flokülleşmesini önlerler. Ayrıca arayerde oluşan hava kabarcıklarının küresel yapılarının korunmasını sağlarlar. Bu hava sürüklenme etkisi sürekliliğini yeterli düzeyde koruyamaz. Hammaddenin odun oluşu nedeniyle LS'ler glükoz (şeker) da içerirler. Şeker ise prizi geciktiren çok kuvvetli bir katkıdır. Geciktirici işlevi ve hava sürüklenme niteliği olan LS'ler uzun yıllar tek akışkanlaştırıcı beton katkısı olarak kullanıldı. Kimyasal açıdan en önemli özelliği makromolekülünün ucundaki  $SO_4^-$  radikali oldu, daha sonraki yıllarda bulunan ve etkinliği çok daha yüksek olan sentetik akışkanlaştırıcı katkılarda da bu sülfone yapı daima mevcut oldu.

LS'lerin hava sürüklediği betonların, donma ve çözülmeye dayanıklılığının yükseltmesi bu alanda da araştırmaları yapılmasını sağladı. Sorun oluşan hava kabarcıklarının sürekliliğini koruması, küçük boyutta olması ve homojen dağılımları idi. Köknar reçinesi kökenli vinsol reçinesi, -bunun kimyasal adı sodium abietat'tı-, bu istenilenleri sağladı. Mamafih hava sürükleyici katkılar arasında LS'ler, petrol kraking ürünü olan alkil asit sülfonatlar, etanolaminler (trietanolamin gibi) de sayılırlar. Hava sürükleyici katkılar beton katkı maddeleri arasında apayrı bir sınıf olarak kabul edilir ve incelenirler.

Akışkanlaştırma ve hava sürüklenme yanında katkılardan beklenen ve ilk yaklaşımlarda daha öncelikle ele alınan işlevler arasında prizi hızlandırma ve geciktirme bulunuyordu. Nitekim yukarıda belirtildiği gibi Abrams'ın 1924 tarihli yayını priz hızlandırıcı olarak  $CaCl_2$ ' yi tanıtmaktadır. Diğer hızlandırıcılar arasında alkalin tuzları, kalsiyum nitrit sayılabilir. Bunlar arasında sodyum alüminat en yaygın olanıdır. Alkalin katkılar priz süresini çok kısaltabilirler ve bu

---

nedenle püskürtme betonlarda (shotcrete), tıka yoluyla su geçirimsizliğini önleme gibi alanlarda kullanılırlar. Priz geciktiriciler çimentonun birleşik oksitleri olan  $C_3S$ ,  $C_3A$ 'nın su içinde çözülmesini kısıtlayarak veya aktif durumdaki  $Ca^{++}$  iyonlarını kaplayarak etkin olurlar, bunlar LS'ler, hidroksi karboksilik asit ve tuzları, kalsiyum glükonatlar, karbonhidratlar, şekerlerdir. Bunlar dışında inorganik maddeler de vardır: fosforik ve florhidrik asitler ve tuzları, çinko, kurşun oksit, boraks, magnezyum tuzları [3].

Kimyasal beton katkıları betondan beklenen ana özellikler dışındaki ek nitelik beklentilerini sağlamak üzere de araştırılmış, geliştirilmiş ve üretilmişlerdir. Çok değişik ve sayıda olan bu beklentiler ve kullanılan kimyasal maddeler kısaca aşağıda özetlenmiştir [4, 5].

1. Korozyon inhibitörleri, betonun alkalinitesini ve pasivasyon niteliğini, klor girişini engelleyerek durduran katkılar  $Na(NO_2)$  genelde bir geciktirici ile birlikte piyasaya sunulur, sodyum benzoat, potasyum kromat, sodyum, potasyum fosfatlar da önerilmişti, ancak yararları kesinleşmemiştir.
2. Viskozite artırıcı ajanlar, yüksek akışkanlığa sahip betonlarda segregasyonu önlemek üzere kullanılan bu katkılar, selüloz türevleridir, polietilen glikoz türevli bir katkı, nişasta yan ürünü Welan zıncı gibi maddeler de önerilmektedir.
3. Yıkılmayı önleyen katkılar, bunlar su altı betonlarında büyük yarar sağlarlar, suda çözünen selüloz eterler, polietilen oksitler, akrilik emülsiyonlar bu katkıların kimyasal öğeleridir. Viskozite artıran katkılara yakın nitelikte malzemelerdir.
4. Pompalamayı kolaylaştıran katkılar, iletim sorununu kolaylaştırmaya yarayan bu katkılar segregasyona neden olmadan iletim borusu duvarları ile beton arasındaki sürtünmeyi azaltırlar. Suda çözünen selüloz eter, polietilen oksit, karboksil vinil, polivinil alkol gibi sentetik ve doğal polimerlerden oluşurlar. Pompa betonlarında işlenebilme özelliğinde plastik viskozite ve akma gerilmesi yanında, çeperlerin kayganlaşması için betonun, suya doygun konumdan uzaklaşmadan, basınç altında terlemesi de önemli bir konudur.
5. Gaz oluşturan katkılar, yerleşme ve terlemeyi kontrol etmek, şişme özelliğini geliştirmek ve gaz betonu üretimi için metalik alüminyum, çinko veya magnezyum, hidrojen peroksit, nitrojen, hypochloride v.b çimentoya katılır. Taze halde sulu ortamdaki  $Ca(OH)_2$  ile reaksiyona girerek hidrojen gazı; hidrojen peroksit ve hypochloride kullanıldığında ise oksijen gazı oluşur.

6. Köpük oluşturan katkılar, düşük yoğunluklu hafif beton üretmek amacıyla kullanılan vinilik reçine ve alkilaril sülfonattan oluşan bu katkılar karma suyuna ilave edildiklerinde kuvvetli bir karıştırma ile köpük oluştururlar.
7. Taze betonun donmasını önleyen katkılar, suyun donma noktasını indirgeme ve taze betonu priz süresini çok kısaltarak don etkisinden koruyan katkılardır.  $\text{CaCl}_2$  veya sodyum, potasyum silikat ve karbonatları, sodyum nitrit, sodyum alüminat veya okzalit gibi bir hızlandırıcı, şeker oranı düşük olan LS gibi bir hava sürükleyici, sönmüş toz kireç gibi bir dispersan ile sodyum glukonat veya üre gibi bir yaşlanmayı önleyen dengeleyiciler ana öğeleridir.
8. Böceklenmelere karşı kullanılan katkılar, betona giren deniz yumuşakçaları gibi böcekler ile mantar ve bakterilere karşı kullanılan bakır arseniat, civa arseniat, fenol, kreozot gibi katkılardır.
9. Renklendirme amacıyla katılan katkılar, suda erimeyen, kolay ıslanan, kimyasal yönden nötr olan pigmentler beyaz çimento ile kullanılarak betona renk verir.

Günümüz beton teknolojisini yepyeni bir düzeye yükselten kimyasal beton katkıları süperakışkanlaştırıcı ve hiperakışkanlaştırıcı adını verdiğimiz katkılardır. Bunlar sayesinde beton dayanımını 3 ~ 4 katına yükselten “yüksek performanslı beton” üretimi mümkün oldu. Yıllardır beton üreticilerinin en büyük derdi olan işlenebilirlik-dayanım çikmazı bu katkılar sayesinde aşıldı. Artık su/çimento oranını 0.30’un altına kolaylıkla düşürebiliyor ve bu betonu vibratöre dahi gerek duymadan, kendiliğinden yerleştirebiliyoruz, tabii su /çimento oranı bu kadar düşük olunca da dayanım rahatlıkla 70 MPa üzerine çıkabiliyor. İşte kimyasal katkı alanında en büyük gelişme, bu katkıların üretimi ve uygulanmasıdır.

Aslında süperakışkanlaştırıcı grubuna giren naftalen sülfonat formaldehit polikondansesi 1938 yılında Tucker tarafından bulunmuş ve bir patent alınmış [6]. Ancak LS’ye oranla çok pahalı olduğundan uygulanmamış, bu şeref 1970’li yıllarda Japon Kimyager Hattori’ye verilmiş [7]. Hemen hemen aynı yıllarda Almanya’da Aignesberger ve ekibi melamin sülfonat formaldehit polikondansesini üretmişler [8]. Polielektrolit nitelikli olan bu katkılar dört aşamada üretilirler, birinci aşama naftalenin sülfonasyonu, ikinci aşama formaldehit ile kondansasyonu, üçüncü aşama nötrleştirme, dördüncü aşama filtrasyondur. Sülfonasyonda  $\text{SO}_4^-$  radikalinin naftalen makromolekülüne bağlanması gerçekleşir, ancak bunda yerleşim açısı kalite yönünden önemlidir. Üretici firmalar bu yönde bilgi vermezler, sadece katı madde yüzdesini ifade ile yetinirler. Polikondansasyondan sonra büyüyen molekül sıvı ortamı asitleştirir, bunun için ürün  $\text{NaCl}$  veya  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile nötrleştirilir.  $\text{NaCl}$  ile muamele sırasında üründe  $\text{Cl}^-$  kalması olasıdır.

---

Nötrleştirme nedeniyle ürünün adı sodyum naftalen sülfonat formaldehit polikondansesi olur. Tüketicinin bu adlandırmaya dikkat etmesi iyi olur. Naftalen ve melamin esaslı süperakışkanlaştırıcıların piyasada büyük yer tutmasına karşın LS'ler de yapılarında değişiklik yaparak süperakışkanlaştırıcı düzeyine çıktılar. Sorun hava sürüklemeyi tribütil fosfat ilavesi ile kısıtlamak, polimer makromolekülünü metilol ile büyütüp şeker miktarını indirgemek ve sodyum lignosülfonatı tercih etmekle halloldu. Daha ucuz bir ürün olan sodyum lignosülfonat, geciktirici olarak naftalen ve melamin esaslı ticari süperakışkanlaştırıcılara da katılmaktadır [1]. Akdeniz ülkelerinde naftalen ve melaminli süperakışkanlaştırıcılara geciktirici olarak melas da katılır. Doğal olarak bu işlem çok kontrollü bir şekilde sürdürülmelidir.

İkinci nesil süperakışkanlaştırıcı olarak nitelenen naftalen, melamin esaslı katkıları ve modifil LS'lerden sonra üçüncü nesil süperakışkanlaştırıcılar denilen polikarboksilat polimerler ve özellikle poliakrilatlar üretilmeye başlandı. Bunlarda ana moleküllere aşılana polietilen veya polieter radikallerle tarak biçimi bir yapı oluşmakta ve molekül giderek daha geniş bir hacim kaplamaktadır [4]. 2. nesil süperakışkanlaştırıcılarda çimento tanelerinin dispersiyonu yüzeylerinde adsorbe olan eşit işaretli iyonların birbirini itmesi ile (electrical repulsion) olurken, 3. nesilde bu dispersiyon adsorbe olan moleküllerin streokiyometrik yapıları nedeniyle oluşmaktadır. Bunlara da sülfine ögeler katılıyor ve böylece dispersiyona elektriksel itme de katkıda bulunuyor. 3. nesil süperakışkanlaştırıcıların dispersiyon gücü çok yüksektir, bu yüzden su/çimento oranları daha da düşük oluyor ve kendiliğinden sıkışan türde (self compacting) yüksek performanslı betonların üretimine olanak veriyorlar.

### 3. ÇİMENTO VE KİMYASAL KATKI UYUMU

Yüksek Performanslı Betonların (YPB) üretimi ve yaygınlaşması sonunda süperakışkanlaştırıcı (SA) çimento uyumu önemli bir sorun haline geldi. Standartlara uygun olarak katılan portland çimentolarının özellikleri istenilen uyum koşullarını sağlamada yetersiz kalmaktadır. Ayrıca standartlarda saptanmış sınırlar ve önerilen deney teknikleri YPB'lerde beklenen nitelikleri açıklayamamaktadır.

Uyumsuzluk taze betonda ve sertleşmiş betonda ortaya çıkmaktadır. Çok düşük su içeriği ile üretilen YPB'lerde taze halde en önemli sorun işlenebilmenin sağlanmasıdır, bu husus SA moleküllerinin adsorplanma kapasitelerine bağlıdır. SA'nın varlığı ve suyun azlığı hidrasyon ürünlerinin farklı olmasına ve iç yapı morfolojisinin değişmesine sebep olur. Bu değişiklikler sonunda, priz ve sertleşme

---

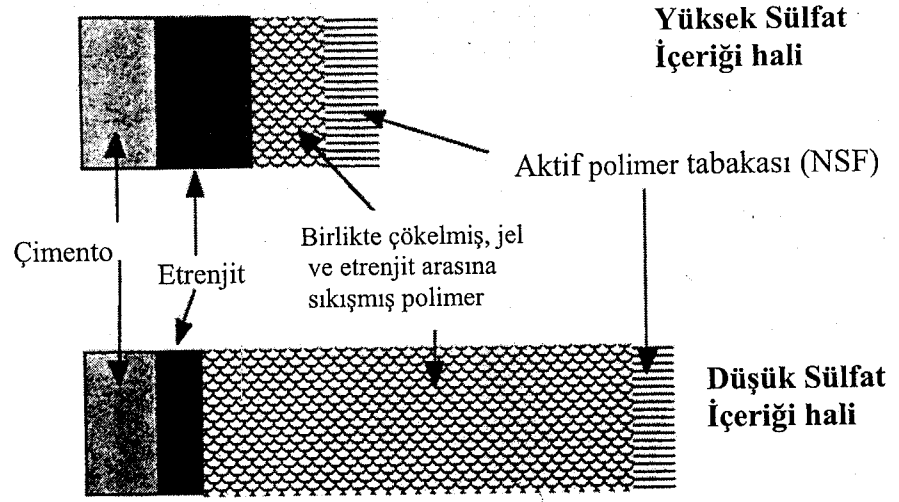
süreleri, hidrasyon ısı değeri ve hızı farklılaşır ve dayanımda da istenilen seviyeye ulaşamaz. Bütün bu sorunlar çimentonun  $C_3A$ ,  $C_4AF$  içeriklerinin oranlarından, çözünen alkali tuzlarının cins ve miktarlarından, klinkere katılmış sülfatların tür ve oranından kaynaklanmaktadır. Standard'larda bu hassas dengeler doğal olarak ele alınmamıştır. Bunları bilmek ve uygun deneyler geliştirerek incelemek tüketici durumundaki inşaat mühendisine düşer.

Çimentolardaki alkali sorunu yoğun araştırmalara konu olmuştur. Normal betonlar düzeyinde ele alınan bu araştırmalar, SA katılımları ve YPB'ler için de yapılmaya başlandı [9, 10].

### 3.1 Çimento-SA'nın işlenebilme açısından uyumu

Problemin bilimsel yönden incelenmesi ve açıklanması oldukça karmaşıktır ve henüz kesin bir sonuca erişilememiştir. SA'ların akışkanlığı arttırması yanında bu işlevi uzun süre korumaları da gereklidir; zaten bu nedenle SA'lar daima bir geciktirici katılarak piyasaya sürülürler. Sodyum glükonat geciktirici genellikle kullanılır ve bu katkı hidrasyonun ilk aşamasında az miktarda teşekkül eden etrenjit, CSH kristallerinin oluşmasını geciktirerek işlevini görür.

SA'ların, özellikle melamin, naftalen sülfone türü polielektrolit katkıların akışkanlık sağlama sürecindeki etkinlikleri, öncelikle çimento taneleri üzerinde adsorpsiyonlarına bağlıdır. Arayer sıvısındaki iyon konsantrasyonu bu adsorpsiyonun oluşmasında rol oynar. Dağılı faz (tabaka) olarak adlandırılan bu bölgedeki pozitif iyon konsantrasyonu zeta potansiyelini yükselterek etkin olur. Çözülen yüksek alkali içeren çimentolar bu görevi yerine getirirler. Ayrıca SA üretiminin nötrleşme aşamasında SA'nın bir sodyum tuzu haline değişmesi de bu göreve ufak katkıda bulunur. Ortamdaki alümin içeriği de etkinlik taşır. Ancak bu gidiş  $Ca^{++}$  gibi karışıt iyonların varlığı ile farklı bir seviye alır. Çözünen alkaliler  $Ca^{++}$  konsantrasyonunu indirir, SA ilavesi ile klinkerin ilk çözünmesi de kısıtlanınca  $Ca^{++}$  oluşumu azalır. SA katılımlı artırılırsa iyonik direnç belirginleşir ve çift elektriksel tabakalarda polarizasyon sonucu katı taneler arasında itme yerine çekim kuvvetleri doğar ve betonun çökmesi (slump) hızla düşer. Karışıt iyon mekanizmasının yarattığı bu kararsız durum nedeniyle  $Ca(OH)_2$  ve çözünen K değerlerini minimum düzeyde tutmak önerilir [9].



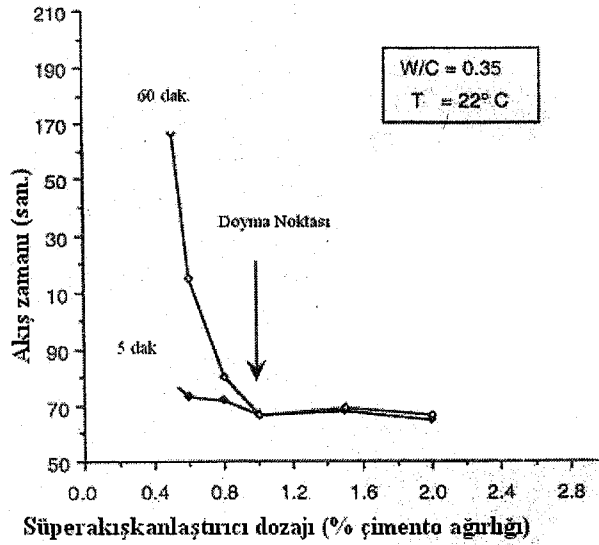
Şekil 1. Çimentodaki sülfat içeriğinin fonksiyonu olarak NSF tüketiminin kimyasal bataklıkta azalması veya çoğalması [12].

İyon ve karşıt iyon sorunu dışında SA'nın moleküler ağırlığı da adsorpsiyon kapasitesini artırır. Yüksek alkali çimentolarda anlamlı olan bu etki, düşük alkalilerde belirsizdir. Alkalilerin birleşimleri ve aniyon türleri önemlidir; ortama  $SO_4^-$  salıveren birleşimler yararlıdır. Ortamda mevcut alüminlerle hemen çökelen ve miçelleşen SA molekülleri bir jel öge oluştururlar ve bunun içinde etrenjit kristalleri de sıkışır. Bu jel bir kimyasal bataklıktır ve yeni SA moleküllerinin katı tanelere erişmesini önler. Ortamda  $SO_4^-$  iyonlarının varlığı bu bataklığın oluşmasının önler [11]. Şekil 1'de bu durum şematik olarak gösterilmiştir.

Molekül ağırlığının bulunması, çimentolarda çözünen alkali oranlarının özel yöntemlerle saptanması gibi özel ve hassas deneylerin yapılması ve bunlar sonucunda çimento-SA uyumunun teorik olarak değerlendirilmesi inşaat mühendisleri açısından çok zordur; ayrıca teorik sonucun da kesin değerlendirilebileceği tartışmalıdır. Bu bakımdan doğrudan bir deneyle sonucu görmek daha pratik ve anlamlıdır. Bu konuda Aİtcin tarafından önerilen basit deney de Sağlam tarafından uygulanmıştır [12, 13]. Çimento ağırlığına göre hesaplanan SA suya katıldıktan sonra 0.30 su/çimento oranında hazırlanan çimento hamuru Marsh konisinden akıtılır ve akış süresi ölçülür, boşalma 60-90 saniye arasında kalmalıdır. Zaman yüksek çıkınca SA dozajı artırılarak deneye devam edilir, boşalma süresi sabit oluncaya kadar deney tekrarlanır. Deneyi 0.40 oranla da yapmak gerekebilir. İlk deney grubu hamur hazırlandıktan 5 dak. sonra, ikinci grup deney 60 dak. sonra tekrarlanır. Her iki deneyin yataylaştığı nokta aynı olmalı ve zaman 60-90 saniye arasında kalmalıdır. Şekil 2'de bu deneyin grafiği



gösterilmiştir. İki eğrinin çakıştığı noktaya “Doyma Noktası” denilmektedir. SA dozajı bu noktayı aşarsa, SA akışkanlık artışı sağlamaz. Eğer iki eğri çakışmazsa akışkanlık kısa sürede kayboluyor demektir. Deneyler istenilen performansı göstermezse SA değiştirilir; tüm denenen SA’larda aynı negatif sonuç çıkarsa çimento uyum sağlamadığından deneyler başka çimentolarla sürdürülür.



Şekil 2. Süperakışkanlaştırıcı dozajının fonksiyonu olarak akış zamanı [12].

13 nolu kaynakta bu deneyler 2 fabrikanın PÇ 42.5, 1 fabrikanın PÇ 32.5 çimentoları ve 3 cins polikarboksilat ve 1 cins melamin sülfonat türü SA ile yürütülmüştür. PÇ 42.5 bir çimento ve bir cins polikarboksilat bileşiminde başarı sağlanabilmiş, ayrıca bu karışım silis dumanı ile de üretilmiş ve yüksek stabiliteyi sağlamıştır.

Çimento ve süperakışkanlaştırıcıların işlenebilme alanındaki, uyumlarını inceleyen diğer bir çalışma TÜBİTAK desteğiyle yapılan INTAG-649 sayılı araştırma projesinde yürütülmüştür [10]. Bu projede çimentolardaki çözünen alkali içeriği ana faktör olarak düşünülmüş ve 3.2 Bölümünde de açıklanacağı gibi işlenebilme özelliği dışındaki özellikler de araştırılmıştır. Deneylerde PÇ 42.5 sınıfında ve standard nitelikleri aynı olan üç çimento kullanılmıştır. Ancak bu çimentolardan biri (A çimentosu) düşük alkalili, diğer ikisi yüksek alkalilidir (Y<sub>1</sub> ve Y<sub>2</sub>). Çözünen alkali oksit miktarları ICP (Inductive Coupling Plasma) yöntemleri ile aşağıdaki gibi bulunmuştu (Tablo 1).

Tablo 1. Kullanılan çimentoların çözünen alkali oksit miktarları.

Çimento	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
A	0.081	0.542
Y1	0.067	0.891
Y2	0.081	1.000

Süperakışkanlaştırıcı olarak da 4 cins kullanılmıştır; bunlar ticari olmayıp katıksızdır. Türleri ve nitelikleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Kullanılan kimyasal katkıların özellikleri.

SA kod adı	Kimyasal Yapısı	Molekül Ağırlığı g/mol	Katı madde içeriği %	Viskozite CP
M	Sodium melamin sülfone formaldehit	13000	38	60
N	Sodium naftalen sülfone formaldehit	3000	40	50
V	Sodium sülfone vinil kopolimer	25000	30	43
K	Modifil polikarboksilat	20000	43	200

Reolojik sabitler, viskozimetre üzerinde yapılan deney sonuçlarının regresyon analizi ile saptanmıştır. Deneylerde sabit birleşimde olan harç numuneler üretilmiştir (900 g çimento, 1350 g kum, 360 g su), katkı miktarları ise çimento ağırlığının %1’i oranındadır. Kayma eşiği  $\tau_0$  (Pa) ve plastik viskozite  $\eta_{pl}$  (Pa.san) değerleri Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. Harç numunelerde viskozimetre deneylerinden elde edilen reolojik sabitler.

Çimento	Katkısız		M Katkılı		N Katkılı		V Katkılı		K Katkılı	
	$\tau_0$	$\eta_{pl}$	$\tau_0$	$\eta_{pl}$	$\tau_0$	$\eta_{pl}$	$\tau_0$	$\eta_{pl}$	$\tau_0$	$\eta_{pl}$
A	53.6	1.39	32.8	1.28	44.3	1.13	33.4	0.48	37.5	0.40
Y <sub>1</sub>	36.3	1.27	25.1	0.93	31.8	0.62	23.6	0.81	45.5	0.47
Y <sub>2</sub>	34.8	1.20	27.0	0.55	40.4	0.34	40.6	0.47	48.8	0.33

$\tau_0$  ve  $\eta_{pl}$  değerlerinde SA katılımının azaltıcı etkisi tüm çimentolarda görülmektedir. Alkali miktarının yüksek olması durumunda  $\tau_0$  değerleri M, N, V katkılarında daha düşüktür, K katkısında ise yüksektir,  $\eta_{pl}$  değerleri ise M, N katkılarında daha düşük, V ve K katkılarında ise yüksekti. V katkısının etkisi kararsızdır, ayrıca yüksek alkalili iki çimentonun ( $Y_1$ ,  $Y_2$ ) arasında da bir kararsızlık mevcuttur. Bu kararsızlık yani  $Y_1$  ve  $Y_2$ 'nin davranışlarındaki farklılık, muhtemelen alkali içeriği dışında başka bir faktörden kaynaklanmaktadır: sülfat içeriği, cinsi, incelik,  $C_3A$ 'nın hidratasyon sonundaki kübik veya romboedrik yapısı gibi. PÇ 42.5 olarak satılan bu çimento'nun basınç dayanımları diğerlerinden çok yüksektir, 2. günde 32.0, 7. günde 45.6 ve 28. günde 57.2 MPa'dır.

Bu çalışmada su indirgeme açısından davranışları görmek amacıyla çimento hamurları üzerinde de Kantro mini slump testleri yapılmıştır [12]. Katkı maddeleri çimento ağırlığının % 0.5, 1.0 ve 2.0'si olarak katılan hamurlarda yayılmanın 10 cm'de kalması için gerekli su miktarı bulunmuş ve katkısız durumdaki su miktarının yüzde kaç olduğu hesaplanmıştır. Sonuçlar Reolojik deneylere oranla daha tutarlıdır. Tablo 4'te sağlanan su indirimleri % olarak verilmiştir.

Tablo 4. Eşit işlenebilirlikteki çimento hamurlarının ilave edilen katkıların su indirgeme oranları (%).

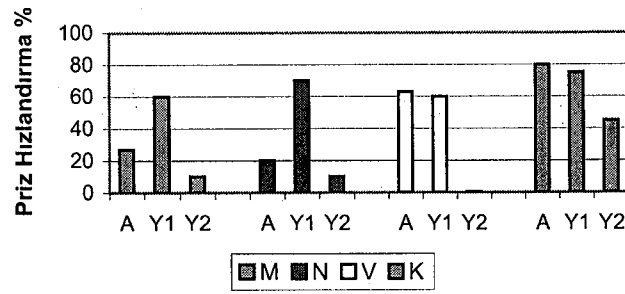
Katkı Oranı	Çimento	M katkısı	N katkısı	V katkısı	K katkısı
% 0.5	A	22.3	21.6	27.6	53.3
	$Y_1$	34.0	35.0	46.6	52.2
	$Y_2$	32.7	33.3	43.8	44.8
% 1.0	A	44.6	43.6	55.1	61.8
	$Y_1$	51.8	40.9	56.0	59.4
	$Y_2$	46.5	41.6	51.0	59.3
% 2.0	A	54.9	54.3	57.0	62.5
	$Y_1$	54.5	51.9	57.8	60.9
	$Y_2$	50.0	50.8	53.3	60.9

K (modifiye karboksilat) % 0.5 gibi düşük bir değerde dahi yüksek su indirim sağlamıştır. % 1.0'den sonra etkisi değişmemiştir ve düşük alkalili çimentoda daha başarılıdır. Diğerleri % 2.0'de daha anlamlı düşümlere imkan vermişler, % 0.5 ve % 1.0'de yüksek alkalilerde daha yüksek indirim sağlamışlarsa da, %2.0'de bu eğilimleri değiştirmiştir.  $Y_1$  ve  $Y_2$  çimentolarının farklılığı bu deneylerde de gözlenmektedir,  $Y_2$  çimentosu  $Y_1$ 'e oranla daha düşük miktarda su indirgemmiştir.

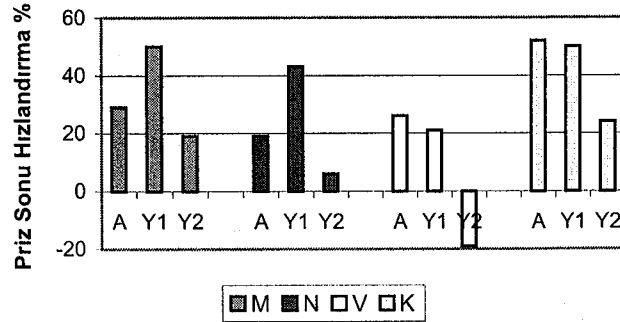
### 3.2 Priz, hidratasyon ısı ve sıcaklığı, dayanım ve otojen rÖtre özelliklerinde çimento-SA uyumu

İşlenebilme alanındaki çimento-SA uyumu üzerindeki incelemelerde olduğu gibi priz, hidratasyon ve dayanım alanındaki uyum problemi de TÜBİTAK-INTAG 649 araştırmasına dayanılarak irdelendi [10].

Priz deneyleri klasik Vicat sondası penetrasyon deneyleri şeklinde yürütülmüştür. Priz başlangıç ve sonunda ölçülen zamanların katkısız konuma oranla yüzde azalışları Şekil 3 ve 4’de gösterilmiştir.



Şekil 3. Priz başlangıçlarının katkılara göre değişimi



Şekil 4. Priz sonlarının katkılara göre değişimi

Priz başlangıcı tüm katkılarda hızlanmıştır. Ancak Y<sub>2</sub> çimentosunda bu hızlanma çok düşük seviyededir. M ve N katkılarında hızlanma yüksek alkalili çimentoda yüksek, V ve K katkılarında düşük alkalili çimentolarda yüksek olmuştur. Priz sonlarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir, ancak % değerleri daha düşüktür. İlginç bir sonuç ise Y<sub>2</sub> çimentosu ile V katkısında hızlanma yerine yavaşlama gözlenmiştir.

Deneylerde incelenen çimento hamurları eşit işlenebilmeye sahip olarak üretilmiştir. Priz sürelerindeki katkısız duruma göre olan uzama (+) veya kısalma (-) yüzdeleri aşağıdaki gibi olmuştur:

Tablo 5. Eşit işlenebilmeye sahip katkılı çimento hamurlarının priz süresinin katkısız hamurlara göre değişimi

Çimento	M katkısı	N katkısı	V katkısı	K katkısı
A	-33	-17	+67	+17
Y <sub>1</sub>	-25	+25	+75	+13
Y <sub>2</sub>	-33	0	+50	-17

M katkısı tüm çimentolarda priz sürelerini kısaltmış, V katkısı uzatmıştır. Diğer katkılarda çimento alkali içeriklerinin etkisi görülmektedir. Y<sub>1</sub> ve Y<sub>2</sub> yüksek alkalili çimentolarda bu konuda da aykırılık ortaya çıkmıştır.

Hidratasyon ısı (HI, cal/g) ve derecesi (HD, %) deneyleri hamurlar üzerinde 90 gün sonunda standard deneylerle (ASTM C186-98) yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6'da özetlenmiştir.

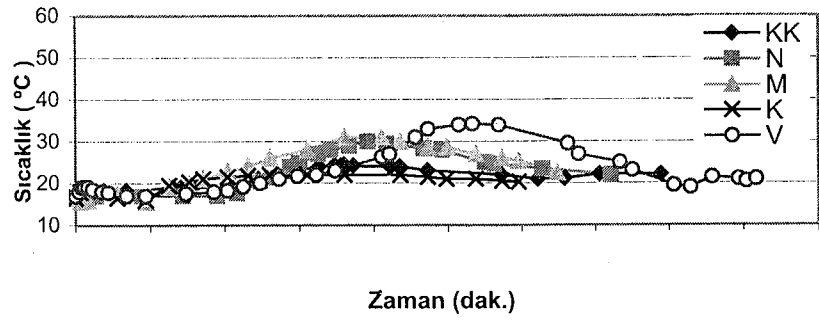
Tablo 6. Çimento hamurlarının 90 gün sonunda ölçülen HI ve HD değerleri

Çimento Türü		Katkısız	M katkılı % 1 oranlı	N katkılı % 1 oranlı	V katkılı % 1 oranlı	K katkılı % 0.5 oranlı
A	HI	101	85	85	74	76
	HD	96	61	61	55	56
Y <sub>1</sub>	HI	111	77	74	79	72
	HD	80	60	53	52	49
Y <sub>2</sub>	HI	105	83	80	75	84
	HD	82	60	57	51	56

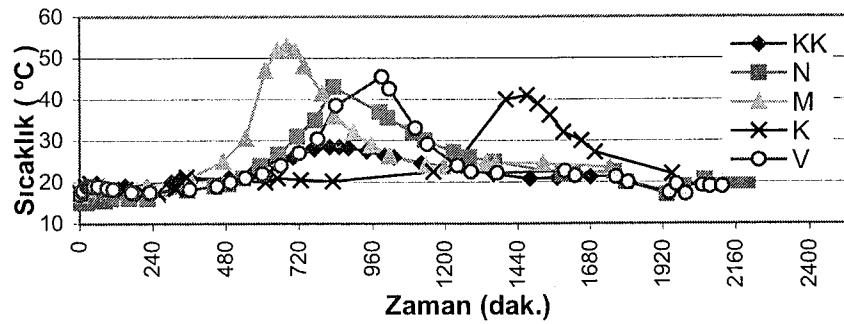
Katkı maddeleri ısı miktarını (HI) ve hidratasyon derecelerini katkısız duruma oranla düşürmüşlerdir. K katkısı daha düşük dozajda olmakla beraber bu etkiyi oluşturmuştur, alkalisi yüksek Y<sub>1</sub> çimentosunda daha etkin olmaktadır Y<sub>2</sub> çimentosunda ısıdaki azalma yüksek gerçekleşmiştir. Düşük alkalili A çimentosunda K ve V katkıları polielektrolit M ve N katkılarına oranla hidratasyon ısı ve derecesinde daha etkili olmuşlardır.

Hidratasyon oluşumundaki sıcaklık dereceleri adiabatik düzende zamanın fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Deney sonuçları Şekil 5, 6, 7'de görülmektedir.

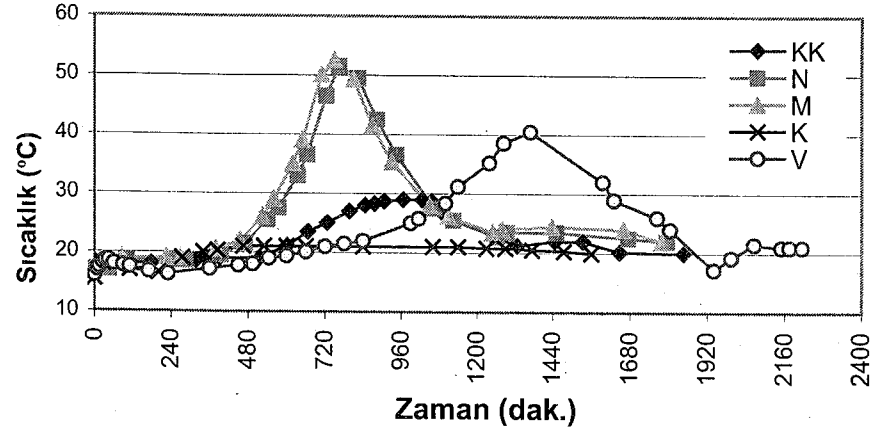
İnşaat mühendisliği uygulaması açısından sıcaklık değişimleri ilginçtir. Düşük alkalili A çimentosunda sıcaklık fazla yükselmektedir. En yüksek sıcaklık V katkısıyla, en düşük sıcaklık K katkısıyla meydana gelmiştir. Alkali miktarı yükselince sıcaklıklarda tepe (peak) şeklinde davranışlar teşekkül etmiştir.  $Y_1$  çimentosundaki sıcaklıklardaki değerler şöyledir: M katkısında sıcaklık en yüksek değer göstermiş ( $52\text{ }^\circ\text{C}$ ) ve en kısa sürede oluşmuştur. K katkısında ise sıcaklık  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi aşmadığı gibi gecikmiş olarak tepe teşekkül etmiştir.  $Y_2$  çimentosu gene farklı bir davranış göstermiştir. M ve N katkıları orijine yakın ve yüksek sıcaklıklar göstermişlerdir. V katkısı nispeten düşük ve orijinden uzak bir tepe oluşturmuştur. K katkısında ise tepe oluşmamış ve sıcaklık sürekli  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalmıştır.



Şekil 5. A Çimentosu Hamurlarında Hidratasyon Süresince Sıcaklık Değişimleri



Şekil 6.  $Y_1$  Çimentosu Hamurlarında Hidratasyon Süresince Sıcaklık Değişimleri



Şekil 7. Y<sub>2</sub> Çimentosu Hamurlarında Hidratasyon Süresince Sıcaklık Değişimleri

Hidratasyon özelliklerinde K katkısının çok iyi sonuçlar verdiği ve alkalinite'nin düşük olmasının da olumlu sayılabileceği görülmektedir.

Harçların basınç dayanımları 7 ve 28 günlük olarak araştırılmıştır. Harçlar eşit yayılma verecek işlenebilir niteliğinde hazırlanmış ve katkıları çimento ağırlığının %1'i oranında katılmıştır. K katkılarında da bu oran değiştirilmemiştir. Katkisiz harçlarda su/çimento oranları 0.5 değerinde tutulmaya çalışılmış, değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir. Eğilme deneyleri de yapılmıştır, numuneler 4×4×16 cm boyutundaki prizmalardır. Eğilmede kırılan parçalara basınç testi uygulanmıştır. Tablo 7'de eğilme dayanımları verilmemiştir.

Dayanımlarda alkali içeriğinin etkin bir faktör olduğu gözlenmektedir. Düşük alkali içerikli A çimentosu tüm katkılarda daha yüksek dayanımlar vermiştir. SA katkılarının ilk dayanım değerlerinin, daha sonraki dayanımlara çok yaklaştığı görülmektedir, bu husus SA'ların erken yaşta dayanım kazanmaya imkan sağladığının bir kanıtıdır. 7 günlük dayanımlar 28 günlük dayanımların % 85~%90'ına eşit olmaktadır. Eşit yayılma gösteren bu harçlarda K katkısı daha küçük s/ç oranına sahiptir ve doğal olarak dayanımlar da çok yüksektir. V katkısı da M ve N katkılarına göre daha yüksek bir su indirimi sağlamıştır. Eşit alkalitedeki Y<sub>1</sub> ve Y<sub>2</sub> çimentolarda Y<sub>2</sub> daha yüksek dayanımlar vererek, bu konuda da bir farklılık oluşturmuştur.

Tablo 7. Harçların 7 ve 8 günlük basınç dayanımları (MPa)

Çimento		A	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
Katkısız	s/ç	0.533	0.5	0.525
	7 g	38.1	36.9	37.5
	28 g	48.1	48.1	45.0
M katkılı	s/ç	0.295	0.281	0.281
	7 g	85.0	72.5	73.8
	28 g	93.8	85.0	82.5
N katkılı	s/ç	0.301	0.296	0.307
	7 g	71.9	59.4	65.6
	28 g	79.4	69.4	75.0
V katkılı	s/ç	0.239	0.220	0.263
	7 g	96.3	78.1	77.5
	28 g	109.4	90.0	91.1
K katkılı	s/ç	0.204	0.203	0.214
	7 g	109.4	82.5	87.5
	28 g	119.4	93.1	105.6

Çözünen alkali ve SA uyumunda ilginç bir konu da “otojen rötre” (kendiliğinden oluşan rötre) sorunudur. YPB üretimi başlayınca eskiden üzerinde fazla durulmayan otojen rötre problemi önem kazandı. Bu rötre, buharlaşma ve ağırlık kaybı olmadan gelişen bir rötredir ve iki bölümden oluşur: Kimyasal rötre (LeChatelier rötresi) ve kendiliğinden kuruma (Self dessication). YPB’lerde s/ç oranı çok düşük olduğundan hidrasyon için gerekli olan suyu bulamayan çimento fazı jel boşluklarındaki suyu çeker, kapiler boşluklar daralır ve kuruma rötresine benzer olarak büzülme meydana gelir. Su ile kütleme çok önemlidir, priz sona ermesinin hemen ardından su kuru yapılmazsa, kuruma rötresindeki gibi gecikilerek su kürüne başlanırsa çatlamalar önlenemez.

YPB’lerin otojen rötresine çimento alkali içeriği ve SA türünün etkileri üzerine yapılan sınırlı bir deneysel çalışmada bazı sonuçlar bulunmuştur [14]. Alkalinin yüksek olması ve süperakışkanlaştırıcı kullanımı rötreyi artırmıştır. Bu artış, naftalen esaslı katkıda, polikarboksilat katkıya oranla daha fazla olmuştur. SA’nın rötredeki etkisi düşük alkalili çimentoda daha belirgin bulunmuştur.

Çimento-SA uyumunda çimentodaki çözünen alkali içeriği bir faktör olmakla beraber başka faktörlerin varlığı da vardır ve bunlar alkali etkisini değiştirebilmektedir. İşlenebilme, priz, adsorpsiyon, dayanım, hidrasyon, vb., gibi özellikler üzerinde en önemli etkinliklerden biri etrenjit oluşumudur. Etrenjitin geçirimsiz veya geçirimli olması, erken veya geç teşekkülü bütün bu özelliklerde



rol oynamaktadır. Etrenjitin oluşmasında, çözünen alkali içeriğinin miktarı ve cinsi, çimentodaki mevcut kalsiyum sülfatın miktarı ve kökeni,  $C_3A$ 'nın hidrat olarak kristal yapısı etkinlik taşırlar.  $C_3A$ 'nın kübik yapıda kristalleşmesi etrenjit teşekkülünde gereklidir. SA katılımının artması halinde bu kristal yapı romboedrik yapıya dönüşür, etrenjit geç ve boşluklu olarak teşekkül eder [12]. Etrenjitin meydana gelebilmesi için  $CaSO_4$  ve  $Ca(OH)_2$  'nin varlığı şarttır. Ortalama  $Na^+$  ve  $K^+$  katıldığında  $Ca^{++}$ ,  $CaSO_4$ 'e dönmek için yeterli  $SO_4^{--}$ 'leri bulamaz, çünkü aktivitesi yüksek olan alkaliler  $SO_4^{--}$ 'leri tüketirler, ayrıca  $Ca(OH)_2$ 'de  $Ca^{++}$  iyonlarına ayırlamaz çünkü ortamda yeni iyonlar vardır ve  $Ca(OH)_2$  çökeltme aktifliğini kaybeder. Bu durumda etrenjit oluşması için ortama daha fazla  $SO_4^{--}$  katmak zorunluluğu doğar, bunun ileri yaşlarda DEF (Delayed Ettringite Formation), Gecikmiş Etrenjit Oluşumu hasarına yol açabileceği de unutulmamalıdır [9, 15].

#### 4. SONUÇ DEĞERLENDİRME

Beton kimyasal katkıları günümüzde beton teknolojisinin vazgeçilemez bileşenlerindendir, artık kimyasal katkısız beton üretimi sadece önemsiz inşaatlarda yapılmaktadır. Ancak tüm ilaçlar gibi bunların kullanımında da tür, dozaj, yan etkiler, çimento ve birbirleri ile etkileşim sorunları dikkate alınmalıdır.

Kimyasal katkıları inşaat sektörünün büyük bir endüstri kolu olmuştur. Betondan beklenen ek özelliklerin hepsine cevap verecek sayıda maddeler üretilmiştir. Bu endüstride araştırma-geliştirme çalışmaları da yüksek teknoloji olanaklarından yararlanılarak kimya mühendisleri ve bilim adamları tarafından sürdürülmektedir. Uygulayıcı pozisyonundaki inşaat mühendisleri ise bu bilimsel çabalara doğal olarak katkıda bulunamamakta, ancak üretilen maddelerin uygulama açısından uyumunu veya uyumsuzluğunu üretici gruba yansıtarak faydalı olabilmektedirler. Daha başarılı bir üretimi ve uygulamayı gerçekleştirmek için kimya ve inşaat disiplininde çalışanların birbirlerinin konularını anlayarak ortak çalışmaları gerekmektedir.

Son yıllarda bulunan süperakışkanlaştırıcılar (SA) inşaat sektöründe bir devrim yaratmıştır. Yüksek performanslı beton (YPB) üretimine olanak veren bu katkıları, beton teknolojileri için en çelişkili ve sıkıcı bir sorun olan düşük su/çimento oranı ile yüksek dayanım ve işlenebilmeyi aynı zamanda sağlayabilme olanağını gerçekleştirdiler. Bilimsel araştırmalarda böylece daha ziyade bu katkıları yöneldi 1980'li yıllarda SA'ların arasına polikarboksilat esaslı katkıları eklenmesi, çok daha yüksek dayanımlı, akıcı, kendiliğinden yerleşen (self compacting concrete)

betonların elde edilmesini sağladı. Ne var ki SA'ların çimento ile uyumu işlenebilme, dayanım, priz, hidrasyon ısı, sıcaklığı, otojen rötre gibi özelliklerde sorunlar da çıkardı. Bunlar çimentonun standartlarda vurgulanmayan, çözünen alkali miktarı, kalsiyum sülfat miktarı, kökeni, C<sub>3</sub>A'nın yapısı ve SA'ların birleşimi, molekül tipleri ve ağırlıkları, katılım oranları ile ilgili nedenlerden kaynaklanıyor ve kimyasal grubun inceleme konularını oluşturuyor. İnşaat mühendisleri ancak basit deneylerle ve gözlemlerle önlem almak durumunda kalıyorlar. Günümüzde sorunları bu pratik çözümlerle halletmek en gerçekçi yol olmakla beraber, inşaat mühendislerinin kullandıkları katkıların ve çimentoların niteliklerini tahkik ederek ve bilinçli bir düzeyde araştırarak sorunlara yaklaşımları anlamlı bir davranış olacaktır. Bu da kimya mühendisleri ve inşaat mühendisleri arasında bilgi düzeyinde verimli bir işbirliği kurulması ile mümkündür.

#### KAYNAKLAR

1. N. Parlak, M.S. Akman, 2002, "Lignosülfonatların üretimi, özellikleri ve süperakışkanlaştırıcı olarak geliştirilmesi", SİKA Teknik Bülten, 2002/1, ss. 3-13.
2. G.E. Troxell, H.E. Davis, 1956, "Composition and Properties of Concrete", Mc Graw-Hill Book Comp. Inc., NewYork, pp. 666-74.
3. M.S. Akman, 1987, "Yapı Malzemeleri", İ.T.Ü. Kütüphanesi Sayı 1336, ss. 91-103.
4. M.S. Akman, 2000, "Yüksek Performanslı Betonların Taze Haldeki Özellikleri Üzerine Katkı Maddelerinin Etkisi", SİKA Teknik Bülten, 2000/1-2, ss. 4-7.
5. Rilem, Report 10, 1995, "Application of Admixtures in Concrete", Ed. A.M. Paillere, E&FN Spon.
6. G.R. Tucker, 1938, "Concrete and Hydraulic Cement", US Patent 2141569, December, 5 pp.
7. K. Hattori, 1978, "Experience with Mighty Superplasticizer in Japan", ACI-SP 62, pp. 37-66.
8. A. Aignesberger, H. Kriger, 1968, "Zusatz von anionischen Melaminharzlösungen zu Zement und Gips", Zement, Kalk, Gips, Vol 21, No 10, pp. 415-419.
9. M.S. Akman, 2000, "Effects of the content and kind of soluble alkalis in cements and different properties of concrete", 2nd Int. Symp. Cement and Concrete Technology in 2000s, İstanbul, VI, pp. 103-116.
10. H.Yıldırım, M.S. Akman, B.Y. Pekmezci, 2003, "Çimento Serbest Alkali İyon İçeriğinin Yüksek Performanslı Beton Niteliklerine Etkisi", TÜBİTAK - INTAG 649, 1991022 sayılı araştırma projesi, Ankara, s. 92.
11. R.J. Flatt, 1999, "Interparticle Forces and Superplasticizers in Cement Suspensions.", Doctoral Thesis, No:2040, EPFL, Lausanne.
12. P.C. Aitcin, 1998, "High Performance Concrete", E&FN SPON, ISBN 0419192700, British Library, London, pp. 178-189.
13. A.R. Sağlam, M.S. Akman, 2002, "Yüksek Performanslı Betonlarda İşlenebilme Açısından Çimento ile Süperakışkanlaştırıcı Katkının Uyumu" SİKA Teknik Bülten, 2002/3, ss. 3-9.
14. B.Y. Pekmezci, M.S. Akman, 2003, "Yüksek Performanslı Betonların Otojen Rötresine Çimento Alkali İçeriği ve Süperakışkanlaştırıcı Türünün Etkileri", SİKA Teknik Bülten, 2003/1, ss. 3-9.
15. M.S. Akman, 2003, "Gecikmiş Etrenjit Oluşumu (DEF)", 5. Ulusal Beton Kongresi, İstanbul, ss. 9-17.