



**YÜKSEK ORANDA SU AZALTICI KATKI
ÖZELLİKLERİNİN ÇİMENTOLU SİSTEMLERİN
DAVRANIŞINA ETKİSİ**

Süleyman ÖZEN



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK ORANDA SU AZALTICI KATKI ÖZELLİKLERİNİN ÇİMENTOLU
SİSTEMLERİN DAVRANIŞINA ETKİSİ**

Süleyman ÖZEN

Doç. Dr. Ali MARDANI AGHABAGLOU
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2019

TEZ ONAYI

Süleyman ÖZEN tarafından hazırlanan “YÜKSEK ORANDA SU AZALTICI KATKI ÖZELLİKLERİNİN ÇİMENTOLU SİSTEMLERİN DAVRANIŞINA ETKİSİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ali MARDANI AGHABAGLOU

Başkan : Doç. Dr. Ali MARDANI AGHABAGLOU
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr. Adem DOĞANGÜN
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr. Ramazan LİVAOĞLU
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr. Kambiz RAMYAR
Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat
Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr. İsa YÜKSEL
Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa
Bilimleri Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Anabilim
Dalı

İmza*

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

.....

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

03/07/2019

Süleyman ÖZEN

ÖZET

Doktora Tezi

YÜKSEK ORANDA SU AZALTICI KATKI ÖZELLİKLERİNİN ÇİMENTOLU SİSTEMLERİN DAVRANIŞINA ETKİSİ

Süleyman ÖZEN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali MARDANI AGHABAGLOU

Bu tez kapsamında polikarboksilat eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı anyonik monomer fonksiyonel grubu, yan ve ana zincir uzunluğu ve sabit molekül ağırlığında ana ve yan zincirlerin her ikisinin de değişiminin çimento hamuru, harç ve beton karışımlarının taze hal ve sertleşmiş hal özelliğine etkisi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında çimentolu sistemlerde bağlayıcı olarak CEM I 42,5R tipi çimento ve farklı polimer yapılarına sahip 18 adet su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Tüm su azaltıcı katkılarda anyonik/non-iyonik grup oranı ve serbest non-iyonik grup miktarı sabit tutulmuştur. Tez çalışması 4 aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlara göre, tüm çimentolu sistemlerde su azaltıcı katkı tipinden bağımsız olarak katkı kullanım oranının artmasıyla karışımların taze hal özellikleri olumlu etkilenmiştir. Ancak kendiliğinden yerleşen beton (KYB) karışımlarında katkı dozajının artması erken yaş basınç dayanımlarını olumsuz yönde etkilemiştir. Ayrıca, su azaltıcı katkı tipi ve miktarının değişimi, KYB karışımlarının 28 günlük su emme ve ultrases geçiş hızı değerlerini önemli mertebelerde değiştirmemiştir. Su azaltıcı katkının karboksilat monomerinin fosfat fonksiyonel grup ile ikame edilmesi, çimentolu sistemlerin akış özelliklerini geliştirmiş ve katkı ihtiyacını azaltmıştır. Ancak zamana bağlı taze hal performansı bakımından, %30 mol oranında fosfat monomeri ikameli katkıyı içeren hamur ve harç karışımları en olumsuz davranış göstermiştir. Çimento hamuru ve harç karışımlarında %10 mol oranında sülfonat ikame edilen katkılar kullanıldığında akış performansı olumlu yönde etkilenmiştir. Ancak, sülfonat ikameli katkıların kullanımı ile KYB karışımlarının akış performansı ciddi mertebede etkilenmemiştir. Zamana bağlı taze hal performansı bakımından ise, KYB ve harç karışımlarında sülfonat ikameli katkıların olumlu yönde etkisi tespit edilmiştir. Su azaltıcı katkı ana ve yan zincir uzunluğunun artışı çimentolu sistemlerin akış performansını iyileştirmiş, sabit kıvam için katkı gereksinimi azaltmıştır. Ancak katkı ana ve yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden daha uzun olması ile bu durumun tersi gözlemlenmiştir. Harç karışımlarının zamana bağlı taze hal özellikleri, ana ve yan zincir uzunlukları belirli bir değerden daha yüksek veya daha düşük olan katkı kullanımıyla olumlu yönde etkilenmiştir. Benzer sonuçlar KYB karışımlarında katkı ana ve yan zincir uzunluğunun arttığı durumda saptanmıştır. Su azaltıcı katkıların sabit molekül ağırlık durumunda ana ve yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek veya düşük olması çimentolu sistemlerin taze hal performanslarını olumsuz yönde etkilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Su azaltıcı katkı, anyonik monomer, ana zincir, yan zincir, çimento hamuru, harç, kendiliğinden yerleşen beton, taze hal özellikleri, sertleşmiş hal özellikleri
2019, xi + 220 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

EFFECT OF HIGH RANGE WATER REDUCING ADMIXTURE PROPERTIES ON BEHAVIOUR OF CEMENTITIOUS SYSTEM

Süleyman ÖZEN

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Civil Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali MARDANI AGHABAGLOU

In this thesis, the effect of anionic monomer functional group, main and side chain length, change of both main and side chains at a constant molecular weight of polycarboxylate-ether based high range water reducing (HRWR) admixture on the fresh and hardened state properties of cement paste, mortar and concrete mixtures were investigated. For this aim, CEM I 42,5R type cement as a binder and 18 HRWR admixtures having different polymer structures were used in cementitious systems. The anionic/non-ionic group ratio and free non-ionic group content of all HRWR admixtures were kept constant. The experimental study was conducted in four stages. Regardless of the HRWR admixture type, in all cementitious systems, the fresh state properties of the mixtures were positively affected by the increase in admixture content. However, the increase in the admixture dosage in self-compacted concrete (SCC) mixture adversely affected its early age compressive strength. In addition, the change in the type and amount of HRWR admixture had no significant effect on the 28-day water absorption and ultrasonic pulse velocity values of the SCC mixtures. The flowability of the cementitious systems improved and admixture demand for providing the target slump-flow value reduced upon replacing of the carboxylate monomer of the admixture with phosphate functional group. However, cement paste and mortar mixtures containing admixture with 30% molar ratio of phosphate monomer showed the most negative behavior in terms of time-dependent fresh state performance. When 10% molar ratio of sulphonate-substituted admixture were used in cement paste and mortar mixtures, flow performance was positively affected. However, no significant change was observed in terms of flow performance of SCC mixture in the case of sulfonate-substituted admixture utilization. Besides, the time-dependent fresh state performance of SCC and mortar mixtures improved by using of sulfonate-substituted admixture in the system. An increase in the main and side chain length of the HRWR admixture improved the flow performance of cementitious systems and reduced the admixture demand for a given consistency. However, a reverse event was observed beyond a certain length of either main or side chain of admixture. The time-dependent fresh state properties of mortar mixture were positively affected by using of admixture having main and side chain lengths being higher and lower than a certain value. Similar results were found in SCC mixture upon increasing the length of main and side chains of the admixture. In the case of constant molecular weight of HRWR admixtures, fresh state properties of cementitious systems were negatively affected by using admixture having main and side chain lengths being higher and lower than a certain value.

Key words: Water reducing admixture, anionic monomer, main chain, side chain, cement paste, mortar, self-compacting concrete, fresh state properties, hardened state properties
2019, xi + 220 pages.

TEŞEKKÜR

Çalışma sürecince değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, tez konumun belirlenmesi, kaynak toplanması, araştırma ve deney çalışmalarının programlanması ve yürütülmesi konularında, tezimin ve makalelerimin yazımı ve kontrolü aşamasındaki destek ve yardımlarını esirgemeyen danışmanın saygıdeğer hocam Doç. Dr. Ali MARDANI AGHABAGLOU'na,

Bu çalışmaya değerli görüşleri ve tecrübeleri ile yön veren çalışma sürecinde hoşgörüsünü eksik etmeyen tez izleme komite üyelerim Prof. Dr. Kambiz RAMYAR ve Prof. Dr. Ramazan LİVAOĞLU'na,

Tez çalışma sürecinde bölümle ilgili konularda desteğini esirgemeyen Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Adem DOĞANGÜN'e,

Tez çalışmam sırasında bana motivasyon ve manevi yönden destek veren çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. M. Ömer TİMURAĞAOĞLU, Arş. Gör. R. Emre ÇAKMAK, Arş. Gör. Cavit SERHATOĞLU, Arş. Gör. Mehmet RİZELİOĞLU, Öğretim Görevlisi Burak ERDOĞAN ve elektrik teknisyeni Eyüp TARHAN'a,

Deneysel çalışmalarımın büyük çoğunluğunu beraber yürüttüğümüz İnşaat Yüksek Mühendisi Dr. Muhammet Gökhan ALTUN ve İnşaat teknikeri Yasin YILDIRIM'a

Deneysel çalışmalar esnasında ve laboratuvarında yardıma ihtiyaç duyduğumda yanımda olan arkadaşlarım Yüksek İnşaat Mühendisleri Sultan Husein BAYQRA, Zia Ahmad FAQIRI ve İnşaat Mühendisi İdris SAKİN'e,

Deneyde kullanılan su azaltıcı katkıların teminini sağlayan başta Tolga KAPTI, Ayda ÜNLÜ, Hüseyin ŞAHİN ve Gökhan YILMAZ olmak üzere Polisan Kimya A.Ş çalışanlarına,

Deneylerde kullanılan çimento ve agregaları sağlayan başta AR-GE Müdürü Ahmet Hilmi AYTAÇ olmak üzere Bursa Beton A.Ş.'ye,

DDP(MH)-2018/9 ve AYP(MH)-2016/16 no'lu projeler ile tezimi maddi olarak destekleyen Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine,

Doktora eğitimim süresince 217M408 nolu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında aldığım burstan dolayı TUBİTAK'a,

Hayatım boyunca manevi desteklerini üzerimde hissettiğim Hamid Hamidettin ATEŞ ve Osman Hulusi ATEŞ'e, anneme, babama, ablam, enişteme ve bu yoğun çalışma sürecinde her türlü desteğini ve sabrını benden esirgemeyen, varlığı ile hayatıma değer katan eşim Naime ÖZEN ve kızım Hatice Kübra ÖZEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Süleyman ÖZEN
03/07/2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	6
2.1. Çimento	6
2.1.1. Çimentosu üretim süreci	7
2.1.2. Çimentonun kimyası	8
2.1.3. Çimentonun hidratasyonu	12
2.2. Kimyasal Katkılar	14
2.2.1. Hava sürükleyici katkılar	16
2.2.2. Priz geciktirici katkılar	17
2.2.3. Priz hızlandırıcı katkılar	18
2.2.4. Su geçirimsizliği sağlayan katkılar	19
2.2.5. Süperakışkanlaştırıcılar (Yüksek oranda su azaltıcı katkılar)	19
2.2.6. Çimento-katkı uyumu ve etki eden faktörler	42
2.2.7. Çimento hamuru ve harç karışımlarının taze hal özellikleri	47
2.3. Konu İle İlgili Yapılan Çalışmalar	50
3. MATERYAL VE YÖNTEM	68
3.1. Malzemeler	68
3.1.1. Çimento	68
3.1.2. Agregas	69
3.1.3. Su	71
3.1.4. Su azaltıcı katkı	71
3.2. Karışımların Hazırlanması	79
3.2.1. Çimento hamuru karışımlarının hazırlanması	79
3.2.2. Harç karışımlarının hazırlanması	81
3.2.3. Beton karışımlarının hazırlanması	82
3.3. Çalışmada Uygulanan Deneyler	83
3.3.1. Hamur karışım deneyleri	83
3.3.2. Harç karışım deneyleri	85
3.3.3. Beton karışım deneyleri	87
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	89
4.1. Anyonik monomer değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi	89
4.2. Ana zincir uzunluğu değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi	129
4.3. Yan zincir uzunluğu değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi	149
4.4. Sabit molekül ağırlığı durumunda ana ve yan zincir uzunluğu değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi	172
5. SONUÇ	198
KAYNAKLAR	208
ÖZGEÇMİŞ	218

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Al_2O_3	Alüminyum Oksit
C_2S	Dikalsiyum Silikat
C_3A	Trikalsiyum Alüminat
C_4AF	Tetrakalsiyum Alumino Ferrit
CaO	Kalsiyum Oksit
Cl^-	Klorür
Fe_2O_3	Demir III Oksit
K_2O	Potasyum Oksit
MgO	Magnezyum Oksit
Na_2O	Sodyum Oksit
SO_3	Kükürt Trioksit
SiO_2	Silisyum Dioksit

Kısaltmalar

ASTM	American Society for Testing and Materials
EFNARC	European Federation of National Associations Representing for Concrete
KYB	Kendiliğinden Yerleşen Beton
MPa	Metrik Sistemin Basınç Birimi
TS EN	Türk Standartları, EN: Avrupa Normu
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
PCE	Polikarboksilat esaslı katkı
TOC	Total Organic Carbon
C-S-H	Kalsiyum silika hidrat
CH	Portlandit
GPC	Gel Permeation Chromatography

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Çimentonun hidratasyon esnasındaki zamanla gerçekleşen tipik kalorimetrik eğrisi	12
Şekil 2.2. Agregalar arası hava boşluklarının etkileşim mekanizması	17
Şekil 2.3. Yüksek oranda su azaltıcı katkının yapısının şematik çizimi	20
Şekil 2.4. Akrilik veya metakrilik esaslı bir katkı sentezi için iki ana metodun şematik gösterimi	22
Şekil 2.5. Süper akışkanlaştırıcı katkı içeren ve içermeyen beton karışımlarındaki su miktarı ve karışımların yayılması arasındaki ilişki	24
Şekil 2.6. Elektrostatik itme prensibinin şematik gösterimi	27
Şekil 2.7. Adsorbe olmuş kimyasal katkının olması durumunda yüklü yüzeylerdeki potansiyellerin şematik gösterimi	28
Şekil 2.8. Su azaltıcı katkıların çimento taneleri elektrostatik etki sayesinde dağıtması a) topaklaşmış çimento hamuru karışımı; b) akışkanlaştırıcı katkılı çimento hamuru karışımı	29
Şekil 2.9. Tarak tip polikarboksilat esaslı katkıların sterik etkisi	31
Şekil 2.10. Polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcılara ait tipik moleküler yapı çeşitleri. Yan zincirler arasındaki mesafe farklılığı (A-B), yan zincir uzunluğu farklılığı (C-D), ana zincir uzunluğu ve yan zincir sayısı farklılığı (A, B, C, D, E)	32
Şekil 2.11. Akrilik ana zincir ve PEG yan zincirleri olan bir katkının yapısı	32
Şekil 2.12. Katkıların karışımda artış miktarına göre akışkanlık performansı	37
Şekil 2.13. Çimento hamurunda var olan su moleküllerinin konumu	48
Şekil 2.14. Sentezlenen katkıların şematik gösterimleri	51
Şekil 2.15. Düşük su/toz oranında, akışkanlaştırıcı katkı içeren hamur karışımların akışkanlığı	59
Şekil 2.16. Farklı molekül ağırlığına sahip polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcıların adsorpsiyon miktarı	59
Şekil 2.17. Yıldız şeklindeki akışkanlaştırıcı katkıların şematik gösterimi	63
Şekil 2.18. Süperakışkanlaştırıcı katkıların şematik gösterimi	66
Şekil 3.1. Ana zincir ve yan zincir uzunluk değişimi yapılan katkıları içeren KYB karışımlarında agrega karışımının gradasyon eğrisi ve TS EN 206-1 standart limitleri	70
Şekil 3.2. Anyonik monomer değişimi yapılan katkıları içeren KYB karışımlarında agrega karışımının gradasyon eğrisi ve TS EN 206-1 standart limitleri	71
Şekil 3.3. Marsh hunisi akış süresi deneyinin uygulaması	84
Şekil 3.4. Mini çökme deneyinin uygulaması	84
Şekil 3.5. Harç karışımlarının yayılma deneyinden görünüm	85
Şekil 3.6. Mini V hunisi akış deneyi aleti	86
Şekil 4.1. Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri	91
Şekil 4.2. Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri	91
Şekil 4.3. Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi	94

Şekil 4.4.	Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi.....	95
Şekil 4.5.	Kontrol, F5, F10, F20, F30 katkılarını içeren çimento hamuru karışımlarının zamana bağlı mini V hunisi akış süreleri.....	96
Şekil 4.6.	Kontrol, S5, S10, S20, S30 katkılarını içeren çimento hamuru karışımlarının zamana bağlı mini V hunisi akış süreleri.....	96
Şekil 4.7.	Kontrol karışımının a) 0. dakikada, b) 20. dakikadaki yayılma deneyi.....	102
Şekil 4.8.	Karışımların başlangıç V Hunisi akış süreleri.....	103
Şekil 4.9.	Karışımların zamanla V hunisi akış süreleri.....	104
Şekil 4.10.	Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı.....	107
Şekil 4.11.	Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı.....	107
Şekil 4.12.	Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları.....	108
Şekil 4.13.	Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları.....	108
Şekil 4.14.	Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının basınç dayanımı.....	109
Şekil 4.15.	Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının basınç dayanımı.....	110
Şekil 4.16.	Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının su emme kapasitesi.....	111
Şekil 4.17.	Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının Su emme kapasitesi.....	111
Şekil 4.18.	Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri.....	113
Şekil 4.19.	Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi.....	116
Şekil 4.20.	Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren karışımların yayılma deneyi sonucu ve hedef yayılmayı sağlamak için gereken katkı miktarı.....	119
Şekil 4.21.	Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi.....	120
Şekil 4.22.	S10 katkısının 0. ve 60. dakikada yayılmasının ölçülmesi.....	121
Şekil 4.23.	Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı.....	124
Şekil 4.24.	Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları.....	125
Şekil 4.25.	Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının basınç dayanımları.....	126
Şekil 4.26.	Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının 28 günlük su emme oranları.....	127
Şekil 4.27.	Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının 28 günlük ultrases geçiş hızı.....	128
Şekil 4.28.	Ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri.....	131

Şekil 4.29.	Ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi.....	134
Şekil 4.30.	Karışımların yayılma deneyi sonucu ve hedef yayılmayı sağlamak için gereken katkı miktarı	138
Şekil 4.31.	Ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi.....	140
Şekil 4.32.	KYB karışımlarının V hunisi akış süreleri.....	141
Şekil 4.33.	Ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının basınç dayanımları.....	144
Şekil 4.34.	Ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları	145
Şekil 4.35.	Ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının basınç dayanımları.....	146
Şekil 4.36.	Ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının 28 günlük su emme oranları	147
Şekil 4.37.	KYB karışımlarının 28 günlük ultrases geçiş hızı	148
Şekil 4.38.	KYB Karışımlarının ultrases geçiş hızı, su emme ve basınç dayanımları arasındaki ilişki	149
Şekil 4.39.	Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri	152
Şekil 4.40.	Yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi.....	156
Şekil 4.41.	Karışımların yayılma deneyi sonucu ve hedef yayılmayı sağlamak için gereken katkı miktarı	161
Şekil 4.42.	Yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi.....	163
Şekil 4.43.	KYB karışımlarının V hunisi akış süreleri.....	164
Şekil 4.44.	Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı	167
Şekil 4.45.	Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları	168
Şekil 4.46.	Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının basınç dayanımları.....	169
Şekil 4.47.	Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının 28 günlük su emme oranları	170
Şekil 4.48.	KYB karışımlarının 28 günlük ultrases geçiş hızı	171
Şekil 4.49.	Karışımların ultrases geçiş hızı, su emme ve basınç dayanımları arasındaki ilişki	172
Şekil 4.50.	Yan zincir ve ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri	175
Şekil 4.51.	Uzun ana zincire sahip su azaltıcı katkıların çimento parçacıkları arasında bağ köprüsü oluşturması	177
Şekil 4.52.	Yan zincir ve ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi	180
Şekil 4.53.	Karışımların yayılma deneyi sonucu ve hedef yayılmayı sağlamak için gereken katkı miktarı	185
Şekil 4.54.	Ana zincir ve yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi	189

Şekil 4.55.	KYB karışımlarının V hunisi akış süreleri.....	190
Şekil 4.56.	Yan zincir ve ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı	193
Şekil 4.57.	Yan zincir ve ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları	194
Şekil 4.58.	Ana zincir ve yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının basınç dayanımları	195
Şekil 4.59.	Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının 28 günlük su emme oranları	196
Şekil 4.60.	KYB karışımlarının 28 günlük ultrases geçiş hızı	197
Şekil 4.61.	Karışımların ultrases geçiş hızı, su emme ve basınç dayanımları arasındaki ilişki	198



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Çimento üretiminde kullanılan ham malzemelerin kaynağı.....	6
Çizelge 2.2. Portland çimentosunun oksit formundaki kimyasal bileşimleri	8
Çizelge 2.3. Portland çimentosunun ana bileşenleri	9
Çizelge 2.4. Portland çimentosunun ana bileşenlerinin özellikleri.....	9
Çizelge 2.5. Akışkanlaştırıcı katkıların özellikleri	58
Çizelge 3.1. Çimentonun kimyasal bileşimi	68
Çizelge 3.2. Çimentonun fiziksel ve mekanik özellikleri.....	69
Çizelge 3.3. Standart kumun tane büyüklüğü dağılımı.....	69
Çizelge 3.4. Agreganın fiziksel özellikleri	70
Çizelge 3.5. Anyonik monomer değişimi yapılan su azaltıcı katkıların özellikleri.....	73
Çizelge 3.6. Anyonik monomer değişimi yapılan su azaltıcı katkıların GPC analiz sonuçları	74
Çizelge 3.7. Anyonik monomer değişimi yapılan revize edilmiş su azaltıcı katkıların özellikleri.....	74
Çizelge 3.8. Anyonik monomer değişimi yapılan revize edilmiş su azaltıcı katkıların GPC analiz sonuçları	75
Çizelge 3.9. Ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıların özellikleri.....	76
Çizelge 3.10. Ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıların GPC analiz sonuçları.....	76
Çizelge 3.11. Yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıların özellikleri.....	77
Çizelge 3.12. Yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıların GPC analiz sonuçları.....	77
Çizelge 3.13. Ana zincir ve yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıların özellikleri	78
Çizelge 3.14. Ana zincir ve yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıların GPC analiz sonuçları	79
Çizelge 3.15. Hamur karışımlarının üretiminde kullanılan malzeme miktarları	80
Çizelge 3.16. Harç karışımlarının üretiminde kullanılan malzeme miktarları	81
Çizelge 3.17. Ultrases geçiş hızına göre beton kalitesi sınıflandırılması	88
Çizelge 4.1. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi, mini-çökmesi ve sıcaklık değerleri.....	93
Çizelge 4.2. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değerleri	94
Çizelge 4.3. KYB karışımların 1 m ³ için teorik karışım miktarları ve bazı taze hal özellikleri.....	97
Çizelge 4.4. Beton karışımların düzeltilmiş karışım miktarları.....	98
Çizelge 4.5. Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma, T50, V hunisi, L kutusu ve U kutusu deney sonuçları	99
Çizelge 4.6. Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma, T50, V hunisi, L kutusu ve U kutusu deney sonuçları	100
Çizelge 4.7. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi, mini-çökmesi ve sıcaklık değerleri.....	115

Çizelge 4.8.	Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma ve mini V-hunisi deney sonuçları	116
Çizelge 4.9.	Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının 1 m ³ için teorik karışım miktarları ve bazı taze hal özellikleri	118
Çizelge 4.10.	Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımların düzeltilmiş karışım miktarları	119
Çizelge 4.11.	Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma, T50, V hunisi, L kutusu ve U kutusu deney sonuçları	123
Çizelge 4.12.	KYB karışımlarının dinamik elastik modülü değerleri	128
Çizelge 4.13.	Ana zinciri uzun ve kısa su azaltıcı katkı içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi, mini-çökmesi ve sıcaklık değerleri	131
Çizelge 4.14.	Ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma ve V-hunisi deney sonuçları	134
Çizelge 4.15.	KYB karışımlarının 1 m ³ için teorik karışım miktarları ve bazı taze hal özellikleri	136
Çizelge 4.16.	Beton karışımların düzeltilmiş karışım miktarları	137
Çizelge 4.17.	Ana zincir uzunlukları farklı katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma, T50, V hunisi, L kutusu ve U kutusu deney sonuçları	139
Çizelge 4.18.	28 günlük KYB karışımlarının dinamik elastik modülü	149
Çizelge 4.19.	Yan zinciri uzun ve kısa su azaltıcı katkı içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi, mini-çökmesi ve sıcaklık değerleri	152
Çizelge 4.20.	Yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma ve V-hunisi deney sonuçları	155
Çizelge 4.21.	KYB karışımlarının 1 m ³ için teorik karışım miktarları ve bazı taze hal özellikleri	160
Çizelge 4.22.	Beton karışımların düzeltilmiş karışım miktarları	160
Çizelge 4.23.	Yan zincir uzunlukları farklı katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma, T50, V hunisi, L kutusu ve U kutusu deney sonuçları	165
Çizelge 4.24.	KYB karışımlarının dinamik elastik modülü	172
Çizelge 4.25.	Yan zinciri ve ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkı içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi, mini-çökmesi ve sıcaklık değerleri	179
Çizelge 4.26.	Yan zincir ve ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma ve mini V-hunisi deney sonuçları	180
Çizelge 4.27.	KYB karışımlarının 1 m ³ için teorik karışım miktarları ve bazı taze hal özellikleri	184
Çizelge 4.28.	Beton karışımların düzeltilmiş karışım miktarları	184
Çizelge 4.29.	Ana zincir ve yan zincir uzunlukları farklı katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma, T50, V hunisi, L kutusu ve U kutusu deney sonuçları	188
Çizelge 4.30.	KYB karışımlarının dinamik elastik modülü değerleri	198

1. GİRİŞ

Uzun yıllardan beri beton karışımlarının özelliğini iyileştirmek amacı ile çeşitli kimyasal katkıların kullanıldığı bilinmektedir. Ancak son kırk yılda söz konusu katkıların her alanda kullanım oranları hızla artmaktadır. Günümüzde beton üretiminde yaygın olarak kullanılan kimyasal katkılar, çimento hidratasyon kinetiğini doğrudan etkilemektedir.

İşlenebilirlik, pompalanabilirlik, priz gibi betonun taze hal özelliklerini, dayanım ve sertlik gibi betonun mekanik özellikleri ve donma-çözülme, alkali silika ve sülfat direnci ile büzülme özellikleri gibi betonun dayanıklılık özelliklerini geliştirmek için beton karışımlarda çeşitli tiplerde kimyasal katkılar kullanılmaktadır (Aİtcin ve Flatt 2016). Ayrıca yüksek akıcılığa sahip, yüksek dayanımlı, su altı ve püskürtme beton tipleri gibi özel betonların üretiminde kimyasal katkılar aktif olarak kullanılmaktadır (Aİtcin 2006).

Günümüzde su azaltıcı katkılar beton üretiminde en çok kullanılan kimyasal katılardır. Betonun priz alma sürecini önemli mertebelerde etkilemeden çimentoya daha güçlü dağılma performansı kazandıran bu akışkanlaştırıcı katkılar, yüksek oranda su azaltıcı katkı veya süper akışkanlaştırıcı katkı olarak da anılmaktadır (Aİtcin ve Flatt 2016, Mehta ve Monteiro 2010, Ramachandran ve ark. 1995). Katkıların karışım içerisinde söz konusu bu gelişmiş dağılma özelliği sayesinde, çimentolu sistemlerin hem işlenebilirliği artmakta hem de çimento parçacıkları arasındaki topaklaşma azalmaktadır (Ran ve ark. 2009, Felekoğlu ve Sarıkahya 2008). Bu topaklaşmalar, çimentolu sistemlerin içerisinde bazı bölgelerde su/çimento (S/Ç) oranının yüksek olmasına, bazı bölgelerde bu oranın daha düşük olmasına sebep olmaktadır. Bilindiği gibi su azaltıcı katkı kullanımı ile beton karışımlarda işlenebilirlikten ödün vermeden karışıma eklenen su miktarı azalabildiğinden karışımların mekanik ve durabilite özellikleri de önemli mertebelerde iyileşebilir (Winnefeld ve ark. 2007). Ayrıca su azaltıcı katkı bileşimleri karışımlarda sağladığı akışkanlaştırıcı etkilerinin ötesinde hidratasyon hızlarını doğrudan etkileyen bileşenleri de içerebilir. Bu katkılar genellikle priz geciktirici ve hızlandırıcı bileşenlerin bir kombinasyonunu içermektedir. Bunun nedeni, katkının üretimindeki ekonomik sınırlamalar ile birlikte hem endüstri standartlarını hem de arazi gereksinimlerini

karşlamak amacıyla hidrasyonu geciktirmek ve priz süresinin ayarlanması istenmektedir (Aitcin ve Flatt 2016, Neville 1997).

Bilindiği gibi 1981 yılında akışkanlaştırıcı katkıların yeni bir sınıfı olarak polikarboksilat esaslı polimerlerin bulunması, beton teknolojisinde bir dönüm noktası olmuştur (Hirata 1981). Bu katkıların beton karışımlarında kullanımıyla, 150 MPa basınç dayanım değerlerine ulaşabilen ultra yüksek dayanımlı beton (UYDB) veya kendiliğinden yerleşen beton (KYB) gibi gelişmiş betonların üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, beton karışımlarda erken dayanımdan ödün vermeden uzun süre kıvam koruma performansı sağlayabilen özel polikarboksilat esaslı katkılar tasarlanmıştır (Lim ve ark. 1999). Söz konusu bu özellikler polikarboksilat esaslı süper akışkanlaştırıcıların modern beton teknolojisine önemli derecede katkı sağladığını göstermektedir.

Genel olarak, yüksek oranda su azaltıcı katkıların kimyasal yapıları iki bölümden oluşmaktadır. Biri anyonik fonksiyonel grupları ve diğeri polietilen oksit yan zincirleridir (Hanehara ve Yamada 2008). Pek çok çalışma, bu katkıların bir çimentolu sistemdeki dağılıma mekanizmasının benzer olduğunu belirtmektedir. Söz konusu katkılarda anyonik fonksiyonel grupları çimento tanecik yüzeylerine adsorbe olarak bir ankraj görevi görmekte, böylece karışım içerisinde elektrostatik etki oluşturmaktadır. Polietilen oksit yan zincirleri ise, çimento parçacıklarının topaklaşmasını önleyen sterik etki oluşturmaktadır (Felekoğlu ve Sarıkahya 2008, Ran ve ark. 2010). Buna göre, su azaltıcı katkılarda anyonik fonksiyonel grupların ve polietilen oksit yan zincirlerinin birlikte yaptıkları etkiler akışkanlaştırıcı katkının çimentolu sisteminde dağılıma özelliğini belirler. Bu bağlamda anyonik grupların ve non-iyonik yan zincirlerin çimentolu sistemlerin taze hal ve sertleşmiş hal özellikleri üzerindeki etkisinin anlaşılması önem arz etmektedir.

Amaç ve Kapsam

Bu çalışmada polikarboksilat esaslı yüksek orada su azaltıcı katkı anyonik monomeri, yan zincir ve ana zincir uzunluğu ile molekül ağırlığı değişiminin çimento esaslı karışımların taze hal ve bazı sertleşmiş hal özelliğine etkisi irdelenmiştir. Bu amaçla, bağlayıcı olarak

CEM I 42,5R tipi çimento ve farklı özelliklere sahip yüksek oranda su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Tüm su azaltıcı katkılarda anyonik/non-iyonik grup oranı ve serbest non-iyonik grup miktarı sabit tutulmuştur. Çalışma 4 farklı aşamada gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, su azaltıcı katkı anyonik monomer değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, anyonik monomeri %100 mol oranında karboksilat olan, polikarboksilat eter-esaslı su azaltıcı kontrol katkısı olarak kullanılmıştır. Anyonik monomer değişiminin etkisini incelemek amacıyla kontrol karışımına ilaveten 2 seri daha su azaltıcı katkı sentezlenmiştir. 1. ve 2. seri katkılarda karboksilat monomeri (anyonik yan zincir fonksiyonel grup) %5, %10, %20 ve %30 mol oranlarında sırasıyla sülfonat ve fosfat fonksiyonel grupları içeren monomer ile ikame edilmiştir. Bu bağlamda katkı anyonik monomer türü değişiminin ve monomer ikame oranının çimentolu sistemler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu aşamada sentezlenen tüm katkılarda non-iyonik yan zincir ve ana zincir grupları olarak karboksilat grubu kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, polikarboksilat esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı ana zincir uzunluğunun çimentolu sistemlerin davranışına etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, anyonik/non-iyonik grup oranı, serbest non-iyonik grup içeriği ve yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) sabit ancak farklı ana zincir uzunluğuna sahip 3 adet katkı sentezlenmiştir. Katkı ana zincir uzunluğu değişimine bağlı olarak anyonik/non-iyonik mol oranı sabit olduğundan katkıların molekül ağırlıkları da değişiklik göstermiştir. Bu bağlamda, su azaltıcı katkının ana zincir uzunluğunun değişiminin çimentolu sistemlerin taze ve sertleşmiş hal özellikleri üzerindeki etkileri kıyaslanmıştır. Bu özellikler bakımında en optimum ana zincir uzunluğuna sahip su azaltıcı katkı seçimi yapılmıştır.

Çalışmanın üçüncü aşamasında, polikarboksilat esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğunun çimentolu sistemlerin davranışına etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, anyonik/non-iyonik grup oranı, serbest non-iyonik grup içeriği ve ana zincir uzunluğu sabit ancak farklı yan zincir uzunluğuna sahip 3 adet katkı hazırlanmıştır. Tüm katkıların anyonik/non-iyonik mol oranı sabit olduğundan katkıların molekül ağırlıkları birbirinden farklı olmuştur. Bu bağlamda su azaltıcı katkının yan zincir uzunluğunun değişiminin

çimentolu sistemlerin taze ve sertleşmiş hal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu özellikler bakımında en optimum yan zincir uzunluğuna sahip su azaltıcı katkı seçimi yapılmıştır.

Çalışmanın dördüncü aşamasında ise, su azaltıcı katkı ana ve yan zincir uzunluğu değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla molekül ağırlıkları sabit, ana zincir ve yan zincir uzunlukları birbirinden farklı 3 adet polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkı sentezlenmiştir. Sentezlenen katkılarda anyonik/non-iyonik mol oranı, serbest non-iyonik grup içeriği ve molekül ağırlığı sabit olup, yan zincir uzunluğu artarken, ana zincir uzunluğu azaltılmıştır. Böylece tüm katkıların molekül ağırlıkları eşit olmuştur. Bu bağlamda su azaltıcı katkının ana zincir ve yan zincir uzunluğunun değişiminin çimentolu sistemlerin taze ve sertleşmiş hal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Çalışma kapsamında farklı kimyasal yapıda olan toplam 18 adet yüksek oranda su azaltıcı katkı kullanılarak çimento hamuru, harç ve beton karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan çimento hamurlarının Marsh hunisi akış süresi ve mini çökme özellikleri incelenmiştir. Daha sonra ASTM C109 standardına uygun olacak şekilde harç karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan harç karışımlarının su/çimento oranı, kum/bağlayıcı oranı ve yayılma değerleri sırasıyla 0,485, 2,75 ve 270 ± 20 mm olarak sabit tutulmuştur.

Üretilen harç karışımların yayılması ve mini V hunisi akış süresi sırasıyla ASTM C1437 ve EFNARC (2005)'a göre tespit edilmiştir. Tüm harç karışımlarında hedef yayılma değerini elde etmek için akışkanlaştırıcı katkı gereksinimi belirlenmiştir. Ayrıca zamana bağlı yayılma değerlerini ve V hunisi akış süresi değişimlerini incelemek için üretim sonrasında 15., 30., 45. ve 60. dakikalarda bu deneyler tekrarlanmıştır. Karışımların taze hal birim hacim ağırlıkları TS EN 12350-6 standardına uygun olarak hesaplanmıştır. Karışımların ASTM C109 standardına uygun olarak 50 mm'lik küp numuneler üzerinde 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları tespit edilmiştir. Buna ilaveten 50 mm'lik küp örneklerin 28 günlük su emme oranları da belirlenmiştir. Ayrıca sertleşmiş numunelerin birim hacim ağırlıkları incelenmiştir.

Her bir seri katkı kullanılarak beton karışımları üretilmiştir. Bilindiği üzere daha kohezif ve akıcılığı daha yüksek olan kendiliğinden yerleşen beton (KYB) karışımlarında su azaltıcı katkı gereksinimi normal betona göre daha fazladır. Bu sebeple bu tez çalışmasında beton karışımları olarak KYB üretilmesi tercih edilmiştir. KYB karışımlarının taze hal durumunda TS EN 12350-6 standardına göre birim hacim ağırlıkları ve ASTM C1611 standardına göre çökme-yayılma değerleri elde edilmiştir. KYB'lerin akma, geçme ve doldurma yeteneklerinin ERNARC (2002 ve 2005) kriterlerine uygunluğu T50 süresi, V hunisi akış süresi, L kutusu ve U kutusu deneyleri ile belirlenmiştir. Ayrıca karışımların 60 dakika boyunca 20 dakikada bir zamana bağlı taze hal özellikleri değişimi incelenmiştir. KYB karışımlarından 100 mm boyutlarında küp numuneler üretilerek sertleşmiş halde TS EN 12390-7 standardına göre birim hacim ağırlıkları belirlenmiştir. Söz konusu beton karışımlarının 100 mm küp numuneleri üzerinde TS EN 12390-3, ASTM C642 ve ASTM C597 standartlarına göre sırasıyla 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç, 28 günlük su emme oranı ve ultrases geçiş hızı belirlenmiştir. Ultrases geçiş hızı değerleri dikkate alınarak numunelerin dinamik elastisite modülleri de hesaplanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Çimento

1824 yılında patenti Joseph Aspin tarafından alınan çimento, öğütülmüş kireçtaşı ve kilin belli oranlarda karıştırılıp döner fırında pişirilmesi sonucu ortaya çıkan klinkerin, belli bir oranda alçıtaşı ile öğütülmesi sonucu üretilen ve çimentolu sistemlerde bağlayıcılık özelliği oluşturan bir malzemedir (Kosmatka ve ark. 2002, Mehta ve Monteiro 2002). Portland çimentosu üretiminde kullanılan hammadde kaynakları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Çimento üretimi esnasında kalsiyum oksit ve silis esas bileşenlerdir. Alümina ve demir oksit ise çimento üretimini daha düşük pişirme sıcaklığında mümkün kılmak için gerekmektedir.

Çizelge 2.1. Çimento üretiminde kullanılan ham malzemelerin kaynağı

CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	MgO
Kireçtaşı	Yüksek fırın cürufu	Kalsiyum silikat	Alüminyum cevheri	Anhidrid	Yüksek Fırın Cürufu
Mermer	Kil	Kil	Boksit	Kalsiyum sülfat	Kireçtaşı
Şeyl	Demir cevheri	Uçucu kül	Bakır cürufu	Alçıtaşı	Çimento fırın tozu
Alkali atığı	Haddehane tufalı	Çimento fırın tozu	Uçucu kül		
Aragonit	Demir sülfür külü	Marl	Granodiyorit		
Kalsit	Şeyl	Kireç tozu	Kireçtaşı		
Çimento fırın tozu		Kuvarzit	Şeyl		
Kil dolgusu		Pirinç kabuğu külü	Yüksek fırın cüruf		
Marn		Kumtaşı	Storelit		
Cüruf		Şeyl			

ASTM C150, portland çimentosunu, temel olarak hidrolik kalsiyum silikatları ve genellikle kalsiyum sülfat formlarından bir veya daha fazlasını içeren hidrolik çimento olarak tanımlar. Klinker ise, önceden belirlenmiş bir bileşimin ham halde bir karışımı

yüksek sıcaklıkta pişirilmesiyle üretilen malzemedir. Çimentolar, yalnızca suyla reaksiyona girerek sertleşebilen bir malzeme olarak değil, aynı zamanda suya dayanıklı bir ürün oluşturabilen malzemeler olarak tanımlanmaktadır.

2.1.1. Çimentosu üretim süreci

Çimento üretimi ısıtma, kalsinasyon ve sinterleme süreçlerini içermektedir. Kalsine etme aşamasında, ham halde bulunan kireçtaşı ve kilde bir takım değişiklikler meydana gelmektedir. Kireçtaşı, 900°C'ye maruz kaldığında dekarbonatlaşma sonucu kalsiyum okside dönerek karbondioksit açığa çıkmaktadır ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Kil malzemesinden ise silisyum dioksit, alümina ve demir oksit meydana gelmektedir ($\text{Kil} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Sinterleme süreci, bir malzemenin ince parçacıklarının atomik difüzyon için gerekli bir sıcaklıkta kimyasal olarak bağlandığı işlemidir. Kimyasal olarak, birinci aşamada üretilen kalsiyum oksit, C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF ve diğer birkaç minör bileşiği oluşturmak için silisyum dioksit, alümina ve demir taşıyıcı bileşiklerle reaksiyona girmektedir.

Çimentonun üretiminde ıslak ve kuru olmak üzere iki üretim süreci mevcuttur. Kuru yöntem Türkiye'de daha yaygındır. Üretim esnasındaki enerji tüketimi bakımından kuru işlem ıslak işleme göre daha verimli olmaktadır. Çünkü öğütme sürecinde kullanılan suyun, klinker üretimi sırasında buharlaştırılması gerekmektedir. Bu durumda verimliliği düşürmektedir. Kuru işlemde, ham malzemeler kırılır, kurutulur ve sonra değirmende kuru halde öğütülür. Islak işlemde, ham malzemeler önce kırılır ve ardından yıkama değirmenlerinde bulamaç oluşturmak için öğütülür. Yıkama değirmenlerinden ve bulamaç silolarından geçtikten sonra bulamaç tanklarına alınır. Bulamacın numuneleri test edilir. Kimyasal bileşimdeki düzeltmeler, kalker ve kil içeren bileşenlerin oranları değiştirilerek yapılır. Öğütülmüş hammadde fırının üst kısmına yerleştirilir. Genellikle çimento fırınları, çapı 5.7 m ve yaklaşık 200 m uzunluğunda ve saatte 76 ton kadar malzeme pişirebilen bir kapasiteye sahiptir. Ham karışım, eğim ve dönme hızı kontrol edilen bir hızda fırından geçer. Fırında 1430°C ila 1650°C arasındaki sıcaklıklarda olan ham maddeler kimyasal olarak çimento klinkerine dönüşmektedir. Daha sonra klinker soğutulur ve toz haline getirilir. Bu işlem sırasında, çimentonun priz alma süresini

düzenlemek için küçük bir miktar (%3-5) alçı malzemesi klinkere ilave edilir. Öğütülmüş klinker 75 mikron elekten geçebilen çok ince bir malzemedir. Klinkerin toz inceliğindeki bu son hali portland çimentosu olarak adlandırılmaktadır.

2.1.2. Çimentonun kimyası

Portland çimentosunun kimyası karmaşık bir yapıya sahiptir. portland çimentosunun kimyasal analizi, oksitler halinde sunulmuştur. Ham karışımın asidik bileşenleri, portland çimentosu klinkerinin yanma işlemi sırasında, kalsiyum oksit ile tepkimeye girerek çimentonun temel bileşenlerini oluşturur. Söz konusu bu oksitlerin her birinin adı ve kimyasal formülü Çizelge 2.2'de verilmiştir. Ana bileşikler, kimyasal formülleri ve kısaltmaları da Çizelge 2.3'te gösterilmiştir. Çizelge 2.4'te, çimentonun ana evrelerini ve özelliklerini özetlemektedir. Çimento su ile karıştırıldığında, bileşenler ve su arasında kimyasal bir reaksiyon başlar. İlk aşamada, az miktarda geciktirici (alçıtaşı) hızlı bir şekilde çözelti içine girer ve başlayan diğer kimyasal reaksiyonlar üzerinde etkisini gösterir. Bu reaksiyonlar, sertleşmeye neden olan çeşitli bileşiklerin oluşumuyla sonuçlanmaktadır. C_3S , C_2S , C_3A ve C_4AF çimentonun 4 ana bileşenidir. Burada söz konusu bu bileşenlerin hidratasyon süreci kısaca açıklanmıştır.

Çizelge 2.2. Portland çimentosunun oksit formundaki kimyasal bileşimleri (Diawara 2008)

Kimyasal formülü	Kısaltma
CaO	C
SiO ₂	S
Fe ₂ O ₃	F
Al ₂ O ₃	A
SO ₃	Ŝ
MgO	M
Na ₂ O	N
K ₂ O	K

Çizelge 2.3. Portland çimentosunun ana bileşenleri (Diawara 2008)

Bileşen	Kimyasal formül	Kısaltma
Trikalsiyum silikat	3CaO·SiO ₂	C ₃ S
Dikalsiyum silikat	2CaO·SiO ₂	C ₂ S
Trikalsiyum alüminat	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A
Tetrakalsiyum alüminoferrit	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

Çizelge 2.4. Portland çimentosunun ana bileşenlerinin özellikleri (Diawara 2008)

Parametre	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Reaktivite	Yüksek	Düşük	Çok yüksek	Düşük
Teknik ismi	Alite	Belite	Alüminat fazı	Ferrit fazı
Hidratasyon ısı (j/g)	500	250	1340	420
Dayanıma katkısı	Erken yaşta yüksek	İleri yaşta yüksek	Çok erken yaşta yüksek	Çok düşük

C₃S (Tricalcium silicate)

C₃S'in hidratasyonu birkaç saat içinde başlar ve önemli miktarda ısı ortaya çıkarır. Reaksiyon sonucunda meydana gelen kalsiyum-silika hidrat (C-S-H), özellikle ilk 14 günde, betonun dayanımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. C₃S'in hidratasyon reaksiyonları ve bileşenlerin kütleleri Denklem 2.1'de gösterilmiştir.



C₂S (Dicalcium silicate)

Bu bileşiğin hidratasyonu yavaş olarak gerçekleşmekte ve düşük hidratasyon ısı ortaya çıkarmaktadır. Söz konusu bileşenin betonun dayanımına etkisi 14 günden sonra olmakta ve zamanla artmaktadır. Yüksek miktarda C₂S içeriğine sahip çimentoların hidratasyon esnasındaki kimyasal reaksiyonları yavaş olmaktadır. Ancak söz konusu betonda düşük bir kuruma büzülmesi etkisi görülmektedir. Dolayısıyla C₂S'i yüksek olan bir

çimentonun, betonun durabilitesine etkisi olumlu olarak yansımaktadır. C₂S'in hidratasyon reaksiyonları ve bileşenlerin kütleleri Denklem 2.2'deki gibi yazılabilir;



C₃S ve C₂S'in reaksiyonu sonucu iki hidrat formunun oluştuğu görülebilir. Bunlardan ilki portlandit (CH) ve ikincisi kalsiyum silika hidratdır (C-S-H fazı). Denklemlerden de görüldüğü gibi C₃S ve C₂S silikatları hidratasyon için yaklaşık olarak aynı miktarda su gerektirmektedir. Ancak C₃S'in reaksiyonu sonucunda, C₂S'in yaklaşık iki katından daha fazla CH ortaya çıkmaktadır.

C₃A (Tricalcium aluminat)

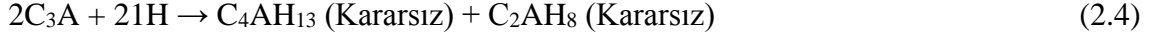
Genellikle portland çimentosundaki C₃A miktarı kalsiyum silikatlara göre nispeten daha azdır. C₃A bileşiği çok hızlı bir şekilde su ile reaksiyona girer. Bundan dolayı kayda değer miktarda hidratasyon ısı ortaya çıkmaktadır. Çimentodaki C₃A beton karışımlarının ilk sertleşmesinde önemli rol oynamaktadır. Ancak betonun nihai dayanımına katkısı çok düşüktür. C₃A sülfat ortamına karşı çok hassastır. Söz konusu ortamda sülfat ile reaksiyona girme eğilimindedir. Ancak bu reaksiyon sonucunda betonun boyutsal kararlılığında problem meydana gelmektedir. Reaksiyonlar sonucunda hacim genişmesi olup betonda çatlamaya neden olmaktadır. İlgili reaksiyon Denklem 2.3'te belirtilmiştir.



Yukarda parantez içinde gösterilen kütleler dikkate alındığında, C₃A'nın hidratasyonu için gerekli su, silikatların hidratasyonu için gerekli sudan yaklaşık 2 kat daha fazladır. C₃A'nın hidratasyonu, çimento içindeki alçıdan etkilenmektedir.

Çimento içerisinde alçı taşı olmaması veya çok düşük miktarda bulunması durumunda C₃A'nın suyla reaksiyonu çok hızlı olmaktadır. C₃A ilk önce kararsız fazlara dönüşür,

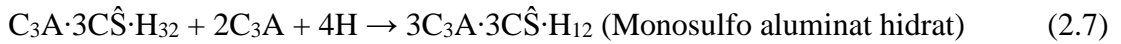
daha sonrasında kararlı haldeki kalsiyum alüminat hidrat fazına (C₃AH₆) dönüştürülür. Söz konusu faz oluşumları Denklem 2.4 ve 2.5’de sunulmuştur.



Çimento içeriğine alçı ilave edilmesi betonun ani sertleşmesini engellemekte ve kalıplara yerleştirilebilir hale getirmektedir. Alçının karışımda çözülmüş bileşenleri Ca²⁺ ve SO₄²⁻, C₃A’yı etrenjite (kalsiyum alüminat trisülfat) dönüştürmektedir. Söz konusu dönüşüm Denklem 2.6’da verilmiştir.

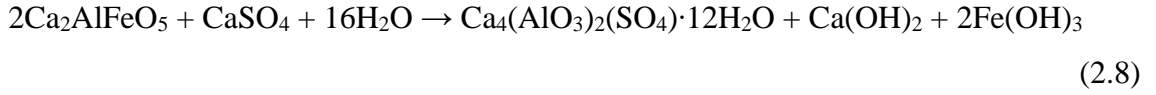


Etrenjit, uzun altıgen iğnemsî yapıdan oluşan lifli bir morfolojiye sahiptir. İğnemsî yapıların uzunluğu çevresel koşullara bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Etrenjitin hidrate fazı, C₃A içeren tanecikler etrafında oluşur. Durgunluk periyodu sırasından onları hızlı hidrasyondan korumaktadır. Hidrasyonun yavaşlama periyodu sırasında, etrenjit, ortamdaki sülfat iyonlarının az olmasından dolayı kararsız hale gelerek “kalsiyum alümina monosülfat” haline dönüşür (Neville ve Brooks 1987, Mehta ve Monteiro 2002). Monosülfo alüminat hidrat oluşumu Denklem 2.7’de verilmiştir.



C₄AF (Tetracalcium alüminoferrit)

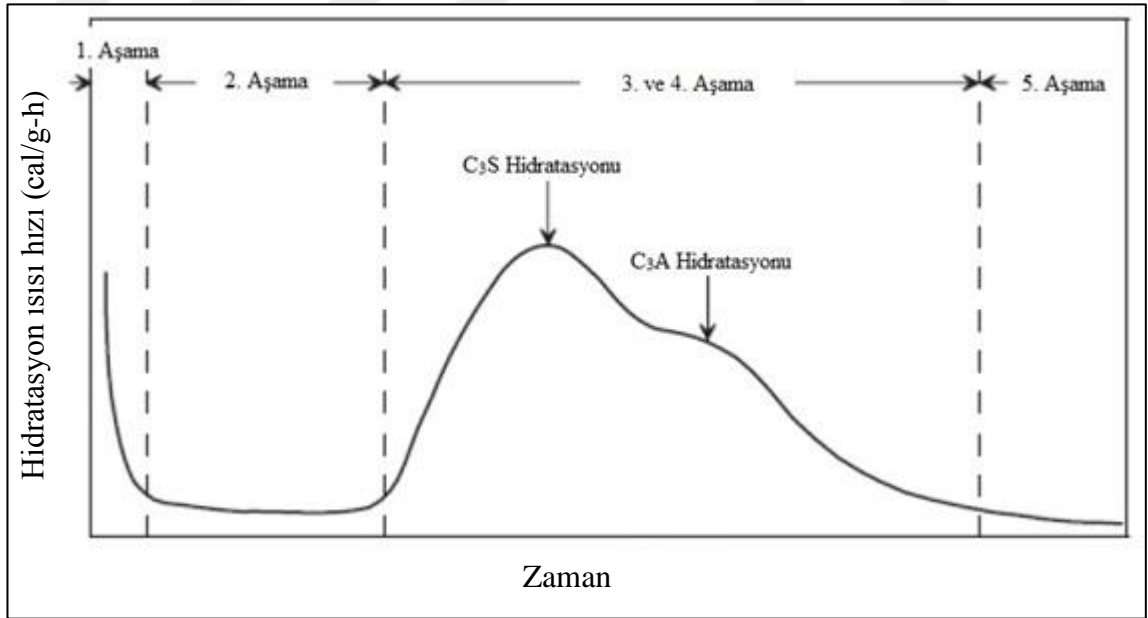
Bu bileşiğin betonun dayanım ve durabilite özellikleri üzerindeki önemi düşüktür. C₄AF çimentoya gri rengini sağlar (Neville ve Brooks 1987, Mehta ve Monteiro 2002). Kalsiyum alüminoferrit, hidrate demir oksidin çökmesi nedeniyle yavaş reaksiyona girmektedir. C₄AF’nin hidrasyon sırasındaki ilgili reaksiyonu Denklem 2.8’de verilmiştir.



Yukarıdaki reaksiyon denkleminde alüminat fazlarının ve hidrasyon ürünlerinin erken hidrasyon işlemlerinde önemli bir rol oynadığı görülebilir. Çimento içindeki oksitlerin su ile bağıl reaktivitesi $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_2\text{S} = \text{C}_4\text{AF}$ olarak sınıflandırılabilir (Jolicoeur ve Simard 1998).

2.1.3. Çimentonun hidrasyonu

Çimentonun suyla ilk temasından hemen sonra, çimento ile su arasında çeşitli reaksiyonlar meydana gelir. Çimentoda hidrasyon aşamaları, ısı çıkış hızının zamana bağlı değişimi Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, hidrasyonun süreci 5 aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamalar başlangıç hidrasyon (çözülme), durgunluk, hızlanma, yavaşlama ve kararlı hal (kürleme) aşamaları olarak belirlenmektedir.



Şekil 2.1. Çimentonun hidrasyon esnasındaki zamanla gerçekleşen tipik kalorimetrik eğrisi (Diawara 2008)

Başlangıç hidratasyon aşaması (Çözülme)

Bu aşamada ilk hidratasyon sırasında, su çimento parçacıklarını ıslatır ve çimento fazlarını çözer. Alkaliler, kalsiyum sülfat fazları ve serbest kireç gibi kolayca çözülebilen bileşenler karışım suyu tarafından çözülür. Söz konusu bu çözülme süresinde (yaklaşık 0-15 dk arasında), alüminat ve silikat çözeltilerinin ısısını temsil eden hızlı bir ısı çıkışı meydana gelir. Ayrıca Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} ve OH^- iyonlarının miktarı boşluk suyunda artış göstermektedir. Aynı zamanda, Ca^{2+} ve H_2SiO_4 , en reaktif bileşenler olan C_3A ve C_3S 'den hidrolize olur ve C_3A etrenjite (kalsiyum alüminat trisülfat hidrat) dönüşür. Etrenjitin yanı sıra, C_3S içeren çimento tanecikleri içeren C_3S 'nin etrafında az miktarda kalsiyum silika hidrat jeli (C-S-H) oluşur. Bu aşamada alüminatın reaksiyonları çözeltideki sülfattan dolayı bastırıldığından ve çimento taneleri hidratasyon ürünleri tabakası ile kaplandığında başlangıç ısı akışı büyük ölçüde azalır (Neville ve Brooks 1987, Mehta ve Monteiro 2002).

Durgunluk aşaması (Dormant periyodu)

Durgunluk aşaması genellikle betonun taşınması ve yerleştirilmesi için gereken 15 dakika ile 4 saat arasında sürer. Bu hidratasyon aşaması, çok düşük bir ısı akışı ile karakterize edilir. Dormant periyodunun başlarında, alüminat ve alçı fazlarının reaksiyonları çimento hamurunun başlangıç priz süresinde baskın bir rol oynamaktadır. Alçının çözünmesi dolayısıyla sülfat iyonlarının ortama salınması çok az miktarda olursa, karışımda ani priz meydana gelebilir. Ani priz, önemli miktarda ısı oluşturduğu için yalancı prizden ayrılır. Söz konusu ani prizde yalancı prizde olduğu gibi karışımın işlenebilirliği, su ilave edilmeden daha fazla karıştırılarak giderilemez. Yalancı priz, hemihidrat veya anhidrit bileşenlerinden kaynaklanmaktadır. Alçıda çözünme çok fazla olursa (alçı, sodyum ve potasyum sülfatların hemihidrat formunun olmasından dolayı), yalancı prize sebep olan yoğun alçı kristalleri oluşumu meydana gelir. Durgunluk aşaması boyunca boşluk suyu alkali hidroksitleri oluşturur (Neville ve Brooks 1987, Mehta ve Monteiro 2002, Bedard ve Mailvaganam 2005).

Hızlanma ve priz aşaması

Dormant periyodunun sonuna doğru, çimento taneciğinin dışındaki koruyucu hidrat tabakasının bozulması, kalsiyum silikat hidratların (C-S-H fazı) ve kalsiyum hidroksitin (portlandit) miktarlarının artması ve etrenjitin oluşması nedeniyle çimento hidratasyon hızı keskin bir şekilde artmaktadır. Bu aşamada beton artık yerleştirilemez. C₂S hidratasyona başlar. C₃A ve daha düşük miktardaki C₄AF hidratasyona devam eder. Hızlanma periyodu sırasında, boşluk suyundaki kalsiyum ve sülfat iyonu konsantrasyonu, etrenjit oluşumundan dolayı azalır. Söz konusu bu aşama çoğunlukla 4-8 saat arasında sürmektedir.

Yavaşlama ve sertleşme aşaması

Çimento hamurunun veya betonun sertleşmesi yavaşlama aşamasında meydana gelir ve yaklaşık 8-24 saat arasında sürebilir. Bu aşamada, boşluk hacmi, su ve hidrate olmayan çimento miktarı zamanla azalır. Yavaşlama aşamasında da kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ve portlandit (CH) gibi hidrate ürünlerin oluşumu devam eder. Ayrıca bu aşamada bazen etrenjitin monosülfata dönüşümü görülebilir.

Kürleme aşaması

Betondan istenen özelliklerin geliştirilebilmesi için yerleştirme ve sonlandırma işleminden hemen sonra betonda yeterli nem içeriği ve sıcaklık bir süre muhafaza edilmelidir. Sertleşme sırasında, betonun özellikleri erken yaşta hızlı bir şekilde gelişir, ancak daha sonra daha yavaş devam eder.

2.2. Kimyasal Katkılar

Kimyasal katkılar, günümüzde çevresel etkilere maruz kalan betonlarda ve betonun performansını artırmak için kullanılan önemli bileşenlerdendir (Flatt ve ark. 2012). Bu bağlamda söz konusu kimyasal katkılar taze veya sertleşmiş betonun özelliklerini geliştirebilir. Süper akışkanlaştırıcı ve viskozite artırıcı katkılar, taze betonun reolojik

davranışlarını geliştirirken, priz geciktirici katkılar ve hızlandırıcı katkılar, beton yerleştirme ile ilgili olarak çimento hidratasyon aşamasını etkilemektedir. Hava sürükleyici ve büzülme engelleyici gibi katkılarda, betonun dayanıklılık performansını etkiler. Katkılar temel etkilerinin yanı sıra, çoğu zaman ikincil etkiye de sahiptir. Örneğin, su azaltıcı veya yüksek oranda su azaltıcı katkıların çoğu, çimentolu sistemlerde istenilen kıvamın sağlanmasında su ihtiyacını azaltırken bazen de çimento hidratasyonunun gecikmesine neden olabilir. Bazı durumlarda bu ikincil etkiler yararlı olabilir ancak bazen de istenmeyen durumlara sebep olabilir.

Çimentolu sistemlerde kullanılan kimyasal katkılar için farklı ülkelerde farklı sınıflandırmalar yapılmıştır. Söz konusu sınıflandırmalar aşağıda verilmiştir.

EN194 (Avrupa Birliği Standardı);

- Su indirgeyici,
- Yüksek mertebe su indirgeyici,
- Su tutucu/terleme önleyici,
- Hava sürükleyici,
- Priz hızlandırıcı,
- Priz geciktirici,
- Sertleşmeyi hızlandırıcı,
- Su geçirimsizlik sağlayıcı katkılar.

ACI 212 (American Concrete Institute);

- Hızlandırıcı ve erken yaştaki dayanımı artıran katkılar,
- Hava sürükleyici katkılar,
- Su azaltıcı ve priz düzenleyici katkılar,
- Rötire ve ayrışma önleyici katkılar,
- Alkali-agrega reaksiyonunu önleyen, bakteri oluşumunu önleyen katkılar,
- Pompalamayı kolaylaştırıcı katkılar.

RILEM;

- Su azaltıcı katkılar,
- Yüksek oranda su azaltıcı katkılar,
- Priz geciktirici katkılar,

- Priz hızlandırıcı katkıları,
- Hava sürükleyici katkıları.

ASTM C494;

- Su azaltıcı,
- Priz geciktirici,
- Priz hızlandırıcı,
- Su azaltıcı- priz geciktirici,
- Su azaltıcı- priz hızlandırıcı,
- Yüksek oranda su azaltıcı,
- Yüksek oranda su azaltıcı ve priz geciktirici.

TS EN 934-2+A1 (Kimyasal katkıları-Beton, harç ve şerbet için - Bölüm 2: Beton kimyasal katkıları-Tarifler, özellikler, uygunluk, işaretleme ve etiketleme);

- Akışkanlaştırıcı,
- Süperakışkanlaştırıcı,
- Hava sürükleyici,
- Priz geciktirici,
- Priz hızlandırıcı,
- Su geçirimsizlik artırıcı,
- Su tutucu (terlemeyi engellemek amacıyla),
- Sertleşme hızlandırıcı

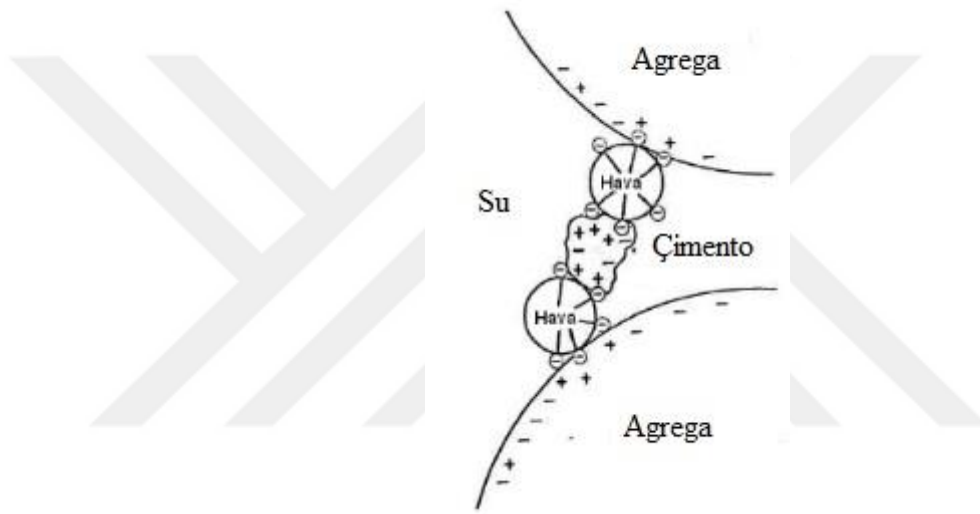
katkıları olarak sınıflandırılmaktadır.

2.2.1. Hava sürükleyici katkıları

Hava sürükleyici katkıları beton karışımları içerisinde belirli aralıklarla mikroskobik ölçeklerde hava kabarcıkları oluşturarak işlenebilirliği ve donma direncini arttıran katkılarıdır. Bu hava kabarcık sistemi birbirinden bağımsız boşluklardan oluşur ve betonda üretim esnasında fiziksel olarak hapsolan hava boşluklarından farklıdır.

Hava sürükleyici kimyasal katkı maddeleri, bir taraftan suyun yüzey gerilimini azaltırken diğer taraftan matris içerisinde hava kabarcıklarının meydana gelmesini sağlamaktadır.

Aynı zamanda oluşan bu hava kabarcıklarının birbirleriyle olan birleşme eğilimlerini engellemektedir. Sonuçta, hidrofob özellik kazanan çimento taneciklerinin yüzeyleri tarafından tutulmuş hava, su ile yer değiştirerek kabarcıklar halinde çimento taneciklerinin yüzeylerine yapışır. Böylece hava sürükleyicinin etkinliği ortaya çıkmış olur. Hava sürükleyici katkıları beton içinde çok küçük boyutlu ve eşit dağılan hava kabarcıkları oluşturarak betonun geçirimsizliğini ve donma-çözölmeye karşı direncini ve işlenebilirlik performansını artırır (Lea 1998, Rixom ve Mailvaganam 1986, Ramachandran 1984). Şekil 2.2' de agregalar arası hava boşluklarının etkileşim mekanizması görölmektedir.



Şekil 2.2. Agregalar arası hava boşluklarının etkileşim mekanizması (Lea 1998)

2.2.2. Priz geciktirici katkıları

Bilindiği gibi priz geciktirici katkıları lignosülfonat, glukonik asit ve glikoz içerirler. Priz geciktirici katkıları su ile çimento arasında oluşan hidratasyona müdahale olarak reaksiyonların yavaşlatırlar. Söz konusu katkıları diğer çimento reaksiyonlarının yanı sıra C_3A 'nın hidratasyonunu geciktirerek betonun priz süresini ve erken hidratasyon sürecini geciktirirler (Ramachandran 1984).

Hava sıcaklığının yüksek, rutubetin az, rüzgarın etkili olduğu durumlarda, betonun uzun mesafelere taşınmasında ve geniş hacimli beton dökümlerinde, soğuk derz oluşmasının önlenmesini sağlamak için kullanılır.

Priz geciktirici katkıları genellikle beton karışımlarında çimento dozajının %0,2-2,0'si arasında kullanılır. Bu oran ortam sıcaklığına, bağıl neme ve rüzgara göre değişiklik göstermektedir. Katkı içeren beton karışımların ilk günlerde dayanımları düşük olmasına rağmen, 7 günlük ve ileri yaşlardaki dayanımları matriste daha homojen bir yapı oluşturduğundan katkısız betonlara benzer veya daha yüksek olmaktadır.

2.2.3. Priz hızlandırıcı katkıları

Priz hızlandırıcı katkıların ana kimyasal yapıları kalsiyum nitrat ve nitriller, tiosülfanatlar, formatlar ve trietanolaminlerden oluşmaktadır. Beton karışımlarında priz hızlandırıcı katkıları betonun başlangıç priz süresini kısaltmak, betonun erken yaş dayanımlarını artırmak amacıyla kullanılırlar. Priz geciktirici katkıları çimento ve su arasında meydana gelen hidrasyon reaksiyonlarını hızlandırarak C-S-H jeli oluşumunun hızını artırmaktadır. Jel oluşumu sırasında betonun hidrasyon ısısının yüksek değerlere çıkması ile soğuk havalarda betonu donma etkisinden korumuş olur (Akman 1996).

Priz hızlandırıcı katkı türleri, ani priz yapan ve betonun erken dayanımlarının yüksek olmasını sağlayan katkıların kimyasal yapısı ve etki mekanizmaları farklı olmaktadır. Beton karışımlarında ani prizi gerçekleştiren katkıları daha çok püskürtme betonlarda kullanılır. Bu tip katkıları ise çimentonun C₃A bileşeni ile reaksiyonuna girerek hidrasyonun hızlı bir şekilde oluşmasını sağlamaktadır. Böylece karışımın hızlı priz almasına sebep olmaktadır. Betonda erken dayanım ve donma-çözülme etkilerine direnç sağlayan katkıları ise çimentonun C₃S bileşeni ile reaksiyona girerek erken yaşlarda sertleşmesini ve dayanımının artmasını sağlamaktadır (Akman 1996).

Söz konusu priz hızlandırıcı katkı kullanılırken;

- Karışımın işlenebilirlik kaybına,
- Rötrede oluşabilecek artışlara,
- 28 günlük ve daha ileri yaşlardaki nihai dayanımlarda azalmaya ve
- Hidrasyon ısısında yükselmeye dikkat ederek kullanılması gerekmektedir.

2.2.4. Su geçirimsizliği sağlayan katkılar

Su geçirimsizliği sağlayan katkıların çimentolu sistemlerde kullanılmasının amacı su geçirimsiz bir beton elde etmektir. Söz konusu katkılar sınırlı düzeyde hava sürüklenme özelliği sayesinde kapiler boşlukları tıkayarak betonun suya karşı geçirgenliğinin azalmasını sağlamaktır. Su geçirimsiz katkılar betonun suya temas ettiği su yapılarında (arıtma, tünel, havuz, su deposu, sarnıç ve kanal), bina temeli, çatı betonları, istinat duvarı gibi yapılarda kullanılmaktadır.

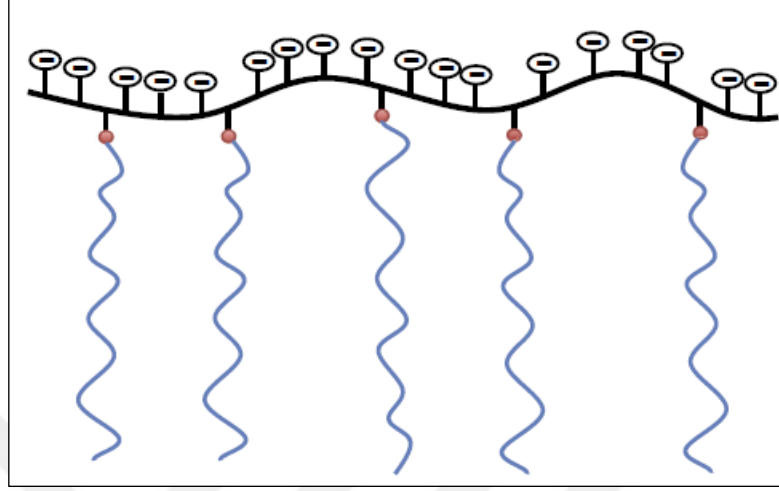
Su geçirimsizliği sağlayan katkılar beton karışımlarında genellikle çimento dozajının %0,5'i oranında kullanılır. Bu katkılar beton taze halde iken betonu jöle kıvamına getirir ve su ihtiyacı ve işlenebilirliği gibi özelliklerini geliştirirler. Betonun sertleşmiş halinde ise geçirgenliğini azalttığından dolayı betonun dayanımını ve durabilitesini olumlu yönde etkiler.

2.2.5. Süperakışkanlaştırıcılar (Yüksek oranda su azaltıcı katkılar)

Yüksek performanslı betonlarda dayanım, dayanıklılık ve taze halde işlenebilirlik özelliklerinin normal veya düşük dayanımlı betonlara göre daha yüksek olması istenmektedir. Söz konusu dayanım ve dayanıklılık özelliklerini betona kazandırabilmek için beton tasarımında su/çimento veya su/bağlayıcı oranının olabildiğince azaltılması gerekmektedir. Ancak su/çimento veya su/bağlayıcı oranının düşmesiyle betonun işlenebilirliği olumsuz etkilenmektedir. Böyle bir durumda numunelerin içindeki boşluk oluşmadan kalıba yerleştirilmesi zorlaşmaktadır. Ancak, yüksek oranda su azaltıcı katkıların veya diğer adıyla süperakışkanlaştırıcıların üretilmesiyle söz konusu problemler çözülmeye başlanmıştır. Beton karışımlarda su/çimento oranının azalmasıyla işlenebilirliği artırmak için beton karışımlara düşük oranlarda su azaltıcı katkı eklenerek betona işlenebilirlik kazandırabilmektedir.

Yüksek oranda su azaltıcı katkıların kimyasal yapısı tarak şeklinde olup 1980'lerde üretilmiştir (Tsubakimoto ve ark. 1984). Bu katkılar ayrıca polikarboksilat eter, polikarboksilat ester veya polikarboksilat olarak da isimlendirilirler. Su azaltıcı katkıların yapısı genellikle, non-iyonik polietilen oksit yan zincirlerin tutturulduğu, omurga denilen

bir ana zincirden oluşmaktadır. Ayrıca ana zincir, üzerinde karboksilik fonksiyonel grupları içermektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Yüksek oranda su azaltıcı katkıının yapısının şematik çizimi (Aİtcin ve Flatt 2016)

Katkının ana zinciri üzerinde bulunan karboksilik grupları ana zincire negatif bir yük verir. Negatif yüklü ana zincir, katkının pozitif yüklü çimento parçacıklarına adsorpsiyonundan sorumludur. Katkıların çözelti içinde dağılma yeteneği sterik etki meydana getiren ve adsorbe olmayan yan zincirlerden gelir. Adsorpsiyon, karboksilik grupların sayısına büyük ölçüde bağlıyken sterik etki ise, adsorbe olan polimerin yan zincirlerinin miktarına ve uzunluğuna bağlıdır (Flatt ve ark. 2009, Nawa ve ark. 2000). Bununla birlikte, adsorpsiyon, polimerin bütün yapısal parametrelerinden farklı oranlarda etkilenmektedir (Marchon ve ark. 2013, 2016).

Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların başarısındaki anahtar parametre, geniş bir moleküler yapı yelpazesi sundukları gerçeğinde yatmaktadır. Katkının moleküler yapısı katkıının performansını önemli mertebede etkilemektedir. Katkının moleküler yapısının uyarlanması, daha geniş bir uygulama aralığında kullanılabilir olacak oldukça farklı özelliklere sahip olan su azaltıcı katkıların üretilmesini sağlamaktadır.

Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların performansını belirleyen ana faktörler aşağıda sıralanmıştır;

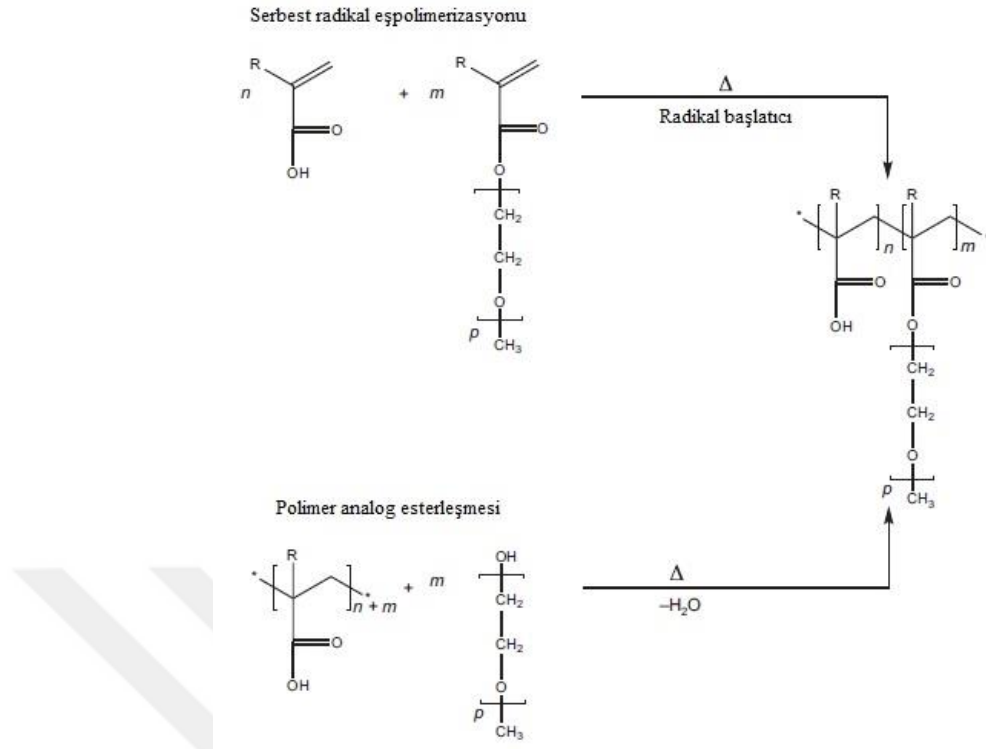
- Ana zincir uzunluğu,

- Ana zincirin kimyasal yapısı (akrilik, metakrilik, maleik vs.),
- Yan zincirlerin uzunluğu,
- Yan zincirlerin kimyasal yapısı (polietilen glükol (PEG), polipropilen oksit, vb.),
- Yan zincirlerin ana zincir boyunca dağılımı (rastgele, gradyan),
- Anyonik yük yoğunluğu,
- Ana zincir işlevleri ve yan zincir arasındaki bağlantı türü (ester, eter, amid vb.).

Polikarboksilat esaslı katkıların üretiminde iki ana sentetik yaklaşım kullanılır. Bir tanesi, karboksilik grupları taşıyan bir monomerin ve yan zinciri taşıyan bir monomerin serbest radikal eşpolimerizasyonudur. Bu yöntem basit bir deneysel prosedüründen ve uygun maliyetinden dolayı özellikle endüstride en yaygın kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca, radikal eşpolimerizasyon, farklı monomer türlerinin ana zincire dahil edilmesi için ideal bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımla katkı ana zincir boyunca olan yan zincirlerin gradyan biçimde dağılımına yol açar.

Diğer yaklaşım ise, monofonksiyonel PEG ile önceden oluşturulmuş bir omurga taşıyan karboksilik grupların polimer analog esterleşmesi ya da amidasyonudur. Bu yaklaşımda, ana zincir uzunluğunun sabit olması nedeniyle daha dar yapı dağılımına ve daha düşük moleküler ağırlıklara sahip katkılar üretilebilir. Aynı zamanda, bu yaklaşıma dayanan zincirler de ana zincir boyunca uniform bir şekilde dağılmıştır.

İki ana sentetik metodun şematik bir gösterimi Şekil 2.4'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Akrilik veya metakrilik esaslı bir katkı sentezi için iki ana metodun şematik gösterimi (Aİtcin ve Flatt 2016)

Su azaltıcı katkı etki mekanizmasının gelişimi

Polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcıların karışım içerisinde temel dağılıma davranışları birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. 1978'de, süperakışkanlaştırıcıları içeren karışımlarda elektrostatik itme kuvveti etkileri Daimon ve Roy tarafından belirlenmiştir (Daimon ve Roy 1978). Bu bağlamda katkıların içeriğinde sülfonatlı naftalinaldehit (SNF) bulunması, çimento partiküllerinin yüzey potansiyelini arttırmış ve çimento partikülleri arasında elektrostatik itme kuvvetine neden olmuştur.

1997 yılında, Yoshioka ve ark. (1997), parçacıklar arası kuvvetleri hesaplamış ve katkılarda bulunan yan zincirlerin sebep olduğu sterik bir engelleme mekanizması olduğunu belirtmişlerdir. Aynı yıl, Uchikawa ve ark. (1997) atomik kuvvet mikroskobu kullanarak ve zeta potansiyeli ölçümü yaparak, katkılarda sterik kuvvetlerden dolayı karışımlarda dağılıma mekanizmasının önemli olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, söz konusu tarihten yaklaşık on yıl sonra, katkıların çimento yüzeyine adsorpsiyonu sonucu meydana gelen kimyasal davranışlar (Plank ve Sachsenhauser 2006, Plank ve Hirsch

2007, Srinivasan ve ark. 2010), kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan formlar (Flatt ve ark. 2009, Flatt ve Houst 2001) ve ana zincir üzerindeki fonksiyonel gruplarının işlevleri de incelenmiştir (Kirby ve ark. 2004, Yamada ve ark. 2000).

Son zamanlarda, polietilen oksit gruplarına sahip olan tarak benzeri eşpolimerler, çimentolu karışımlarda kullanılan kimyasal katkılarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimerleri içeren katkılar, karışımlara mükemmel su azaltma özelliği kazandırma ve düşük kullanım oranlarında betonun işlenebilirliğini uzun süre koruması ve betona üstün sıkışabilme yeteneği kazandırması bakımından beton endüstrisinde süper akışkanlaştırıcılar veya hiper akışkanlaştırıcılar olarak da bilinmektedir (Spiratos ve Jolicoeur 2000, Ran ve ark. 2006, Collepardi ve Valente 2006, Schober ve Flatt 2006).

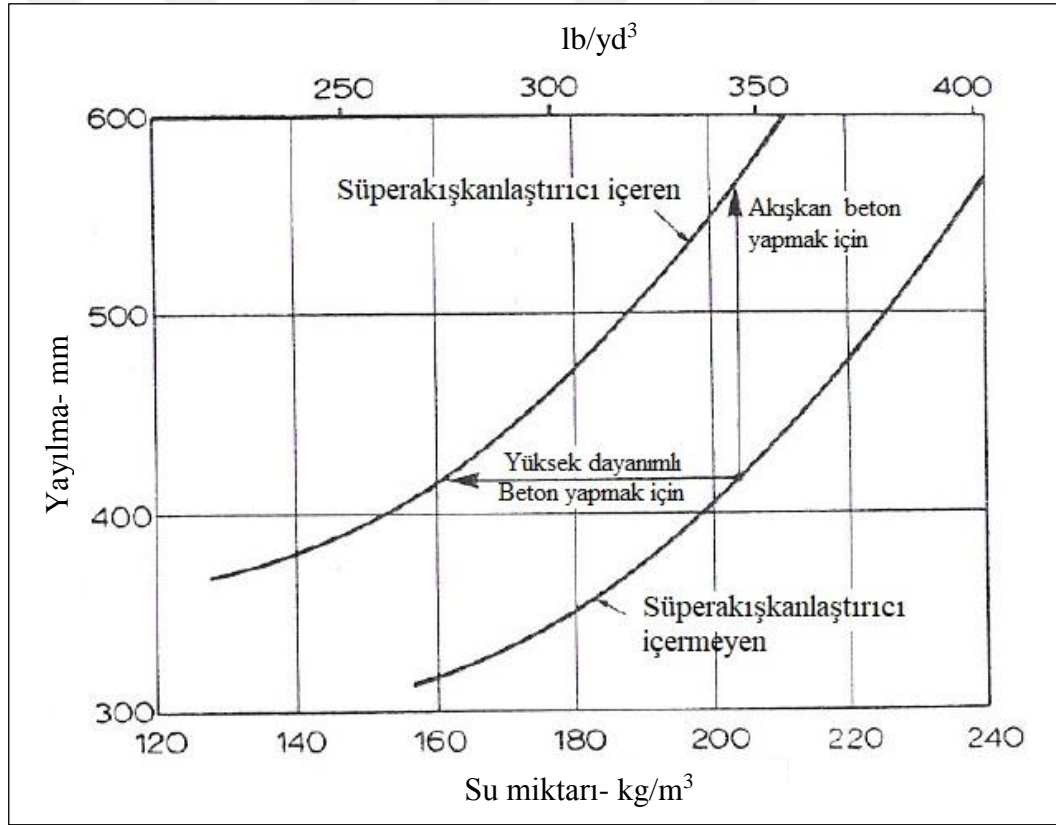
Yeni nesil süperakışkanlaştırıcıların mekanizması, hem akışkanlaştırıcı adsorpsiyonuna bağlı olarak çimento partiküllerinin yüzeylerinde meydana gelen elektriksel yüklerden kaynaklanan elektrostatik itme kuvvetine hem de uzun polioksietilen yan zincirlerden kaynaklanan sterik etkiden dolayı topaklaşmayı engelleme etkisine dayanmaktadır (Schober ve Flatt 2006, Borsoi ve ark. 1999).

Birçok çalışmada, tarak benzeri polimerlerin yan zincirlerinin, çimento parçacıklarının yüzeyinden çözelti içine doğru uzamasından kaynaklanan sterik engelleme etkilerinin, çimentolu sistemlerin dağılma özelliğini yüksek derecede iyileştirdiği belirlenmiştir (Kirby ve Lewis 2004, Whitby ve ark. 2003, Laarz ve Bergström 2000, Sakai ve Daimon 1995, Uchikawa ve ark. 1997, Ohta ve ark. 1997, Yamada ve ark. 2000, Sakai ve Daimon 1995, Kinoshita ve ark. 2000).

Su azaltıcı katkıların etkileri

Su azaltıcı katkıların çimentolu karışımlardaki asıl çalışma prensibi, çimento parçacıklarının etrafına sarılmak ve onları negatif yükle yükleyip parçacıkların birbirlerini itmelerini sağlamaktır. Böylece, katkılar karışımdaki çimento taneciklerinin topaklaşması engellenir ve parçacıkların çözelti içinde rahat dağılması sağlanmış olur.

Çimentolu sistemlerin işlenebilirliğinin iyileşmesi sonucu iki olumlu durum söz konusu olmaktadır. Bunlardan ilki yüksek işlenebilirliğe sahip beton üretimi yapmak, diğeri ise yüksek dayanımlı betonların üretimini sağlamaktır. Şekil 2.5’de görüldüğü gibi karışımlara su azaltıcı katkı ilave edilmesiyle beton karışımların işlenebilirliği olumlu yönde etkilenmiş ve yayılma miktarlarında artış gözlemlenmiştir. Böylece taze haldeki beton kanamaya veya ayrışmaya maruz kalmadan az veya hiç sıkıştırma gereksinimi olmadan yerleştirilebilir. Bu tür betonlar, akışkan beton olarak adlandırılır ve donatı sıklığı fazla olan taşıyıcı elemanlarına hızlı bir şekilde betonu yerleştirmek için faydalıdır. Diğer taraftan Şekil 2.5’de de görüldüğü gibi su azaltıcı katkı kullanarak karışımların su miktarı ve buna bağlı olarak su/çimento oranını düşürülebilir. Böylece yüksek dayanımlı betonların üretimi sağlanabilir (Neville 2002).



Şekil 2.5. Süper akışkanlaştırıcı katkı içeren ve içermeyen beton karışımlarındaki su miktarı ve karışımların yayılması arasındaki ilişki (Aİtcin ve Flatt 2016)

Su azaltıcı katkı tipleri

Aİtcin'e göre (2004), su azaltıcı katkıları 4 ana bölüme ayrılmaktadır. Bunlar;

1. Polinaftalin sülfonatlar,
 2. Polimelamin sülfonatlar,
 3. Modifiye lignosülfonatlar,
 4. Poliakrilat ve Polikarboksilatlar (PC)
- olarak sıralanabilir.

Su azaltıcı katkıların çalışma mekanizması

Çimentolu sistemlerde kayma gerilmesi, bir yandan parçacıklar arası çekici ve itici kuvvetler ile diğer yandan kesme kuvvetleri arasındaki dengeye bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Çimentolu sistemlerde parçacıklar arasındaki çekim kuvvetleri baskın olursa, parçacıklar kümelenir ve sistemde kayma gerilmesi meydana gelir. Eğer itme kuvvetleri hakim olursa, sistemde dağılım kararlı olur. Su azaltıcı katkıların kayma gerilmesi üzerindeki etkisi, çimento parçacıkları arasındaki genel çekme kuvvetini azaltan parçacıklar arası itme kuvvetinin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumun sonucu olarak çimentolu sistemlerde kayma gerilmesi meydana gelmektedir. Bu bölümde çimentolu sistemlerde meydana gelen parçacıklar arasındaki kuvvetlerin yapısı ve su azaltıcı katkıların bunları nasıl etkilediği tartışılmıştır (Aİtcin ve Flatt 2016).

Dağıtma kuvvetleri (Dispersion forces)

Van der Waals kuvvetleri olarak da adlandırılan dağıtma kuvvetleri, elektromanyetik dalgaların yayılmasıyla bir parçacık içindeki yerel dalgalanmaların meydana getirdiği tepkiden kaynaklanmaktadır (Russel ve ark. 1992). Aynı izotropik maddeden yapılan iki parçacık için bu etkileşim her zaman çekim davranışı olmaktadır.

Dağıtma kuvvetleri, etkileşimli dipollerin ikili olarak toplanmasına dayanan mikroskopik teori ile açıklanmaktadır. Mikroskopik teori, etkileşimli dipollerin ikili gruplar halinde toplamına dayanır. Çimentolu sistemlerde, kayma gerilmesi hesaplarıyla ilgili olan

maksimum çekme kuvveti çok küçük aralıklarda meydana gelir. Bu aralığın adsorbe olmuş katkının varlığı ile arttırılabilse de, söz konusu değerler küçük kalmaktadır. Bu nedenle, çimentolu sistemlerde ilgili büyüklük aralığında, dağıtma kuvvetlerinin büyüklüğünü tahmin etmek için mikroskobik teori kullanılabilir.

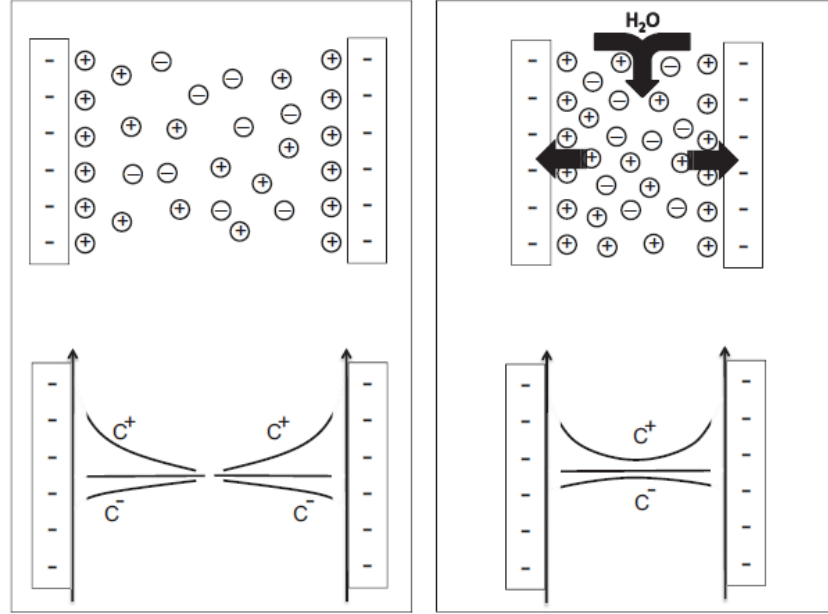
Elektrostatik kuvvetler ve etkileri

Sulu ortamdaki birçok katı yüzey eksi (-) veya artı (+) olarak yüklü durumdadır. Bu durum, suyun iyonlar için iyi bir çözücü olmasından kaynaklanmaktadır. Yüzey yükü, yüzey gruplarının ayrışmasından ve/veya iyonların veya iyonik polimerlerin spesifik adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Yüklü bir ara yüzeyde iyonların dağılımı, Stern katmanı ve dağılma katmanı (diffuse layer) olarak iki bölgeye ayıran Gouy-Chapman'ın çift tabakalı modeliyle tarif edilmiştir. Stern katmanı (iç katman), parçacıkların yüzeyi tarafından hareketsiz hale getirilmiş karşı iyonlardan oluşan bir tabakadır. Dağılma katmanı (dış katman) ise, yüzey ile aynı işarete sahip olan hareketli iyonlardan oluşur. Zıt yüklü iyonların konsantrasyonu, yüzeye yakın bölgelerde, çözelti içindekine kıyasla daha yüksektir. Dağılma katmanındaki iyonlar karşı bir davranış gösterir.

Dağılma tabakasının kalınlığı Debye uzunluğu olarak ifade edilmektedir. Bu uzunluk itme potansiyelinin önemli olduğu yüzeyler arasındaki mesafeyi temsil etmektedir. Yüklü yüzeyler birbirlerine yaklaştığı zaman, elektriksel katmanlar üst üste biner. Böylece her iki yüzey arasında orta mesafede aşırı iyon konsantrasyonu meydana gelir (Şekil 2.6). Sonrasında, yüzeyler arasına ortamdan su çekerek yüzeyler arasındaki iyonların seyreltilmesi için osmotik bir basınç meydana gelir. Parçacıklar arasında fazla suyun meydana getirdiği söz konusu bu osmatik basınçla, yüzeyler birbirinden ayrılmaktadır. Dolayısıyla, elektrostatik itme kuvveti meydana gelmekte ve nesnelere arasında fiziksel temas olmamaktadır.

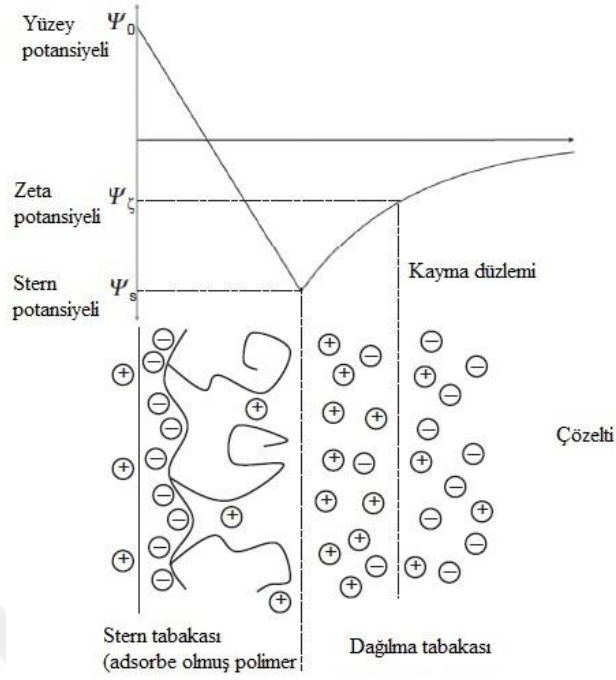
Dağılma tabakası, Debye uzunluğu artan iyon gücü ile azalmaktadır. Yüksek iyonik kuvvet değerlerine sahip çimentolu sistemlerde bu durum söz konusudur (Yang ve ark. 1997). Çimentolu sistemlerde, elektrostatik itme bu nedenle sadece çok kısa bir mesafede hissedilir ve bu aralıkta, çekme uygulayan van der Waals kuvvetleri baskındır. Çimentolu

sistemlerde elektrostatik kuvvetin büyüklüğünün değerlendirilmesi, bu tür sistemlerin ideal bir sistem gibi davranmaması nedeniyle karmaşıktır.



Şekil 2.6. Elektrostatik itme prensibinin şematik gösterimi (Aİtcin ve Flatt 2016)

Çimentolu sistemden yüzey potansiyeli ve Stern potansiyeli doğrudan ölçülemez. Ancak zeta potansiyeli deneysel olarak belirlenebilir. Zeta potansiyeli, dağılma katmanının içinde Stern düzleminde biraz daha uzakta bulunan kayma düzlemindeki potansiyeldir. Dolayısıyla, zeta potansiyelinin kullanılması muhtemelen elektrostatik kuvvetin yetersiz değerlendirilmesine yol açmaktadır (Şekil 2.7).

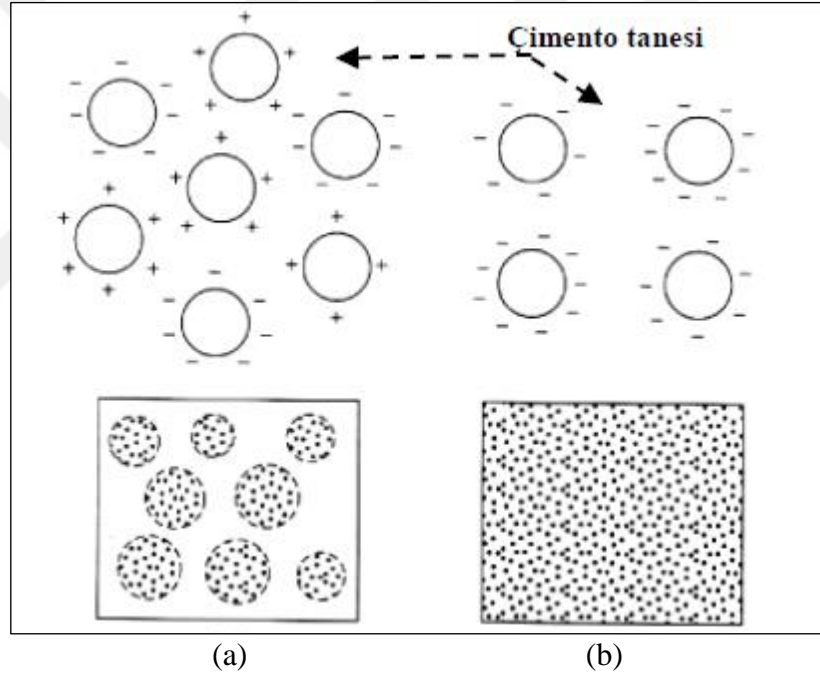


Şekil 2.7. Adsorbe olmuş kimyasal katkının olması durumunda yüklü yüzeylerdeki potansiyellerin şematik gösterimi (Uchikawa ve ark. 1997)

Zeta potansiyelinin ölçülmesi bazı içsel sınırlamalar gösterir. Bunu ölçmek için en yaygın tekniklerden biri mikroeletroforezdir. Ancak bu yöntem çimento hamurunu temsil etmeyen çok seyreltilmiş süspansiyonların kullanılmasını gerektirir. Ayrıca, çapı birkaç mikrometreden daha büyük olan parçacıklar çökme eğilimindedir ve sadece ince parçacıklar ölçülebilmektedir. Acoustophoresis teknik ile konsantre süspansiyonlarının zeta potansiyeli ölçülebilir. Ancak bu teknik Flatt ve Ferraris (2002) tarafından bildirildiği gibi bazı sınırlamalar göstermektedir.

Çimento multimineral bir toz olduğundan, etkileşimli yüzeyler farklı bir potansiyel oluşturabilir. Bu da ek bir çekme kuvvetinin oluşumuna yol açabilir. Bu çekme kuvveti pozitif ve negatif yüklü yüzeyler arasında olabilir. Ancak, aynı yük işaretli fakat farklı potansiyellere sahip yüzeyler arasında da olabilir (Russel ve ark. 1992). Bu ilave çekme uygulayan elektrostatik kuvvetin muhtemel oluşumu, yüzey yükünün homojen olmasıyla tüm parçalar arası çekme kuvvetini ve dolayısıyla kayma gerilmesini azaltması gerektiği anlamına gelir. Örnek verilecek olursa, bu olay sıfır kalınlıkta yük dengesinde bulunan molekül filminin çimento parçacıkları üzerine adsorbe olmasıyla ortaya çıkabilir.

Çimentolu sistemlerde su azaltıcı katkıları, çimento tanelerinin topaklaşmasını önlemekte ve söz konusu elektrostatik etkiyle çimento hamurunun akışkanlığı artmaktadır. Çimento tanelerinin topaklaşmasına neden olan çekim kuvvetleri, negatif yüklü polimerlerin çimento tanesi üzerinde tutunması sonucu, nötr veya negatif yüklü hale gelmekte ve dağıtma etkisi gerçekleşmektedir (Mindess ve ark. 2003, Collepardi 2005). Böylece, çözeltide askı halinde bulunan çimento taneleri benzer elektriksel yük taşımakta ve bunların arasında bir itme kuvveti oluşmaktadır. Söz konusu bu elektriksel yüklerin fazla olması durumunda taneler birbirinden ayrılma eğilimindedir. Böylece karışım içerisinde topaklaşma engellenmiş olur. Su azaltıcı katkının çimento tanelerinin dağıtılmasında olan etkisi Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Su azaltıcı katkıların çimento taneleri elektrostatik etki sayesinde dağıtması a) topaklaşmış çimento hamuru karışımı; b) akışkanlaştırıcı katkılı çimento hamuru karışımı (Mindess ve ark. 2003)

Sterik kuvvetler ve etkileri

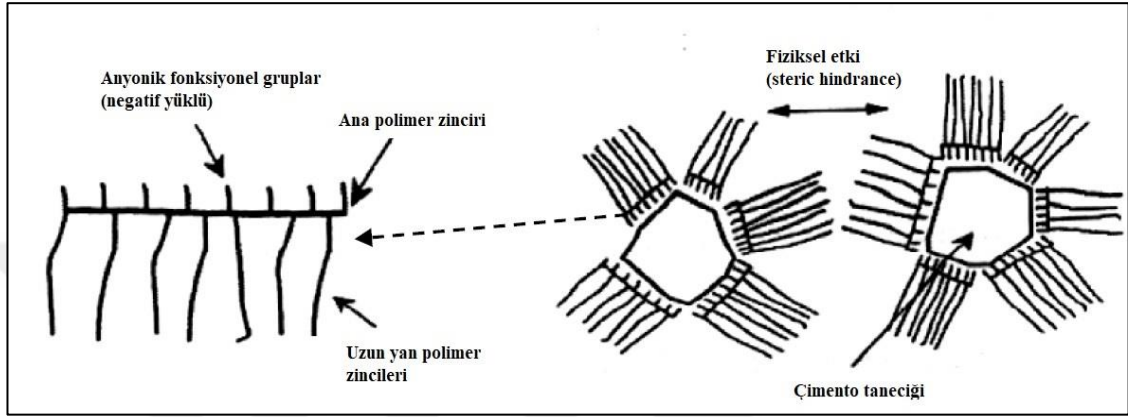
Çimentolu sistemlerde sterik kuvvetler, parçacık yüzeylerine adsorbe olan polimerlerden kaynaklanmaktadır. En önemli sterik kuvvet itme eğilimlidir. Adsorbe olmuş polimerler, yüzeyde tercih edilen bir adaptasyonu benimsemektedir. Polimerin adsorbe olduğu bir

partikül, ikinci bir partiküle yaklaştığında, polimer moleküllerinin bu tercih edilen adaptasyonunda bozulmalar meydana gelmektedir. Aynı zamanda, çözelti içindeki parçacıklar arasındaki polimer konsantrasyonu artar, birbirlerine yaklaşan partiküllere direnç gösteren osmotik bir basınca neden olur. Bu nedenle polimer tabakaları üst üste binmeye başlar başlamaz itici bir sterik kuvvet gelişir. Bu kuvvet, polimer tabakalarının daha fazla sıkıştırılmasından sonra güçlü bir şekilde artmaktadır. Maksimum sıkıştırma elde edildiğinde kuvvet de maksimum düzeyde olmaktadır (Aİtçin ve Flatt 2016).

Tarak şeklindeki eşpolimerlerin ortaya çıkmasıyla, katkıların dağıtma mekanizmasında sterik itme kuvvetinin önemi artmıştır (Uchikawa ve ark. 1997, Yoshioka ve ark. 1997, Flatt ve Houst 2001). Aslında, polikarboksilat eter esaslı katkıların, diğer katkılara göre daha düşük bir zeta potansiyeli olmasına rağmen daha iyi dağılım performansı gösterdiği tespit edilmiştir. Çimento sistemlerde polikarboksilat eter esaslı katkıları kullanıldığında zaman Zeta potansiyel ölçümlerini tek taraflı olarak yorumlamak doğru olmaz. Söz konusu katkılarda, molekül başına yüklü grupların düşük oranları nedeniyle çimento parçacıklarında çok daha küçük zeta potansiyelleri meydana gelmektedir (Lewis ve ark. 2000).

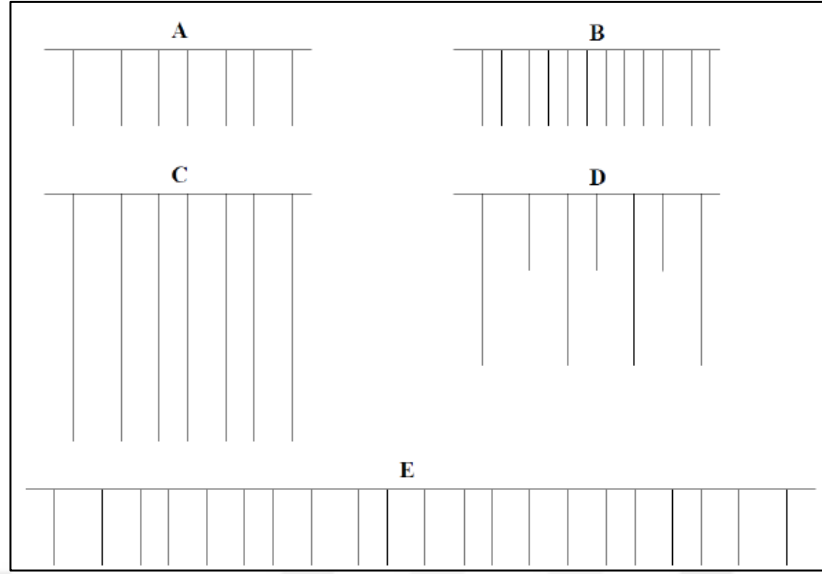
Uchikawa ve ark. (1997), çimento sistemlerde sterik itme kuvvetlerinin çimento parçacıklarının dağılmasında daha etkili olduğunu belirtmiştir. Katkının adsorbe olduğu çimento partikülleri arasındaki etkileşim kuvvetini ölçmek için bir atomsal kuvvet mikroskopisi kullanılmış ve sonuçları zeta potansiyelinden hesaplanan elektrostatik kuvvetle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, tarak şeklindeki bir eşpolimer çimento partikülüne adsorbe olduğunda sterik kuvvetlerin baskın olduğu görülmüştür. Çimento sistemlerde akışkanlaştırıcı kimyasal katkıları olmadığı zaman, itme mekanizması yaklaşık 10 nm'lik bir mesafede başlar. Ancak karışıma akışkanlaştırıcı eklendiğinde, itme mekanizmasının meydana geldiği mesafe artar. Örneğin, polinaftalen sülfonat veya yan zinciri olmayan polikarboksilat esaslı katkılarda bu itme mesafesi yaklaşık 90 nm olur. Tarak şeklindeki yan zincirlere sahip polikarboksilat esaslı katkı çimento tanesine adsorbe olduğunda, itme mekanizmasının gerçekleştiği mesafe 500 nm'den daha da yüksek mesafeye ulaşmaktadır.

Polikarboksilat eter esaslı katkıların çimentolu karışımlardaki dağıtma etkisi, elektrostatik etkiden çok sterik (fiziksel-geometrisel) engelleme etkisi ile gerçekleşmektedir. Çimento yüzeyine adsorbe olan katkıda bulunan yüksüz uzun yan zincirler karışım içerisindeki çimento taneleri arasında bu etki sayesinde bir fiziksel itme mekanizması oluşturmakta ve karışımda topaklaşmayı önlemektedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Tarak tip polikarboksilat esaslı katkıların sterik etkisi (Collepari 2005)

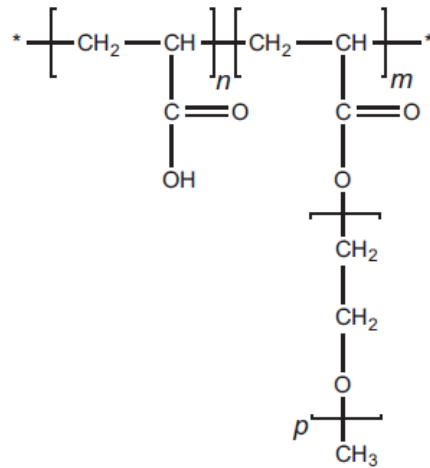
Elektrostatik etkiye göre sterik etkinin en önemli avantajı, çimento sistemlerden kaynaklanan, çözeltideki iyon tipi ve yoğunluğundan çok daha az etkilenmesidir (Houst ve ark. 1999). Katkının ana zincir uzunluğu, yan zincirlerin uzunluğu, yan zincir sayısı ve yan zincirler arası mesafesi katkıların sterik etki performansını önemli miktarda etkilemektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcılara ait tipik moleküler yapı çeşitleri. Yan zincirler arasındaki mesafe farklılığı (A-B), yan zincir uzunluğu farklılığı (C-D), ana zincir uzunluğu ve yan zincir sayısı farklılığı (A, B, C, D, E) (Gay ve Raphaël 2001, Collepari 2005)

Su azaltıcı katkı ana zincirin kimyasal yapısı

Akrilik esaslı eşpolimerlerde ana zincir monomeri akrilik asitten oluşmaktadır. Bu yapı ile yan zincirler arasındaki bağ ester veya amid bağı olabilir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Akrilik ana zincir ve PEG yan zincirleri olan bir katkının yapısı (Aİtcin ve Flatt 2016)

Akrilik esaslı ve maleik esaslı katkıların ester bağı, çimentolu bir sistemin sulu fazı gibi bir alkali ortamda hidrolize uğrayabilir. Yan zincirlerin bir kısmının ayrılması serbest karboksilik grupların sayısında bir artışa yol açmaktadır. Böylece daha yüksek yük yoğunluğuna ve dolayısıyla adsorpsiyon yeteneğine sahip katkılar zamanla oluşmaktadır. Söz konusu adsorpsiyon yeteneğindeki değişim çimento hamurunun akış işlenebilirlik kaybını telafi edebilir. Aslında bu özellik çimentolu sistemlerin zamana bağlı özelliğini geliştirmek amacıyla üretilen katkılar için kullanılmaktadır. Çapraz bağı akrilik bazlı katkılar benzer olarak zamana bağlı performans kabiliyetine sahiptir. Akrilik asit yerine metakrilik asit kullanılırsa, ortaya çıkan katkıların yan zincirleri daha zor hidrolize olmaktadır (Aİtcin ve Flatt 2016).

Bir katkının ana zincirini oluşturan monomer tipi, katkının çimentolu sistemler üzerindeki performansını etkiler. Örneğin, akrilik ve maleik bazlı katkıların ana zincirinin kimyası aynı görünse de, söz konusu katkılar farklı adsorpsiyon davranışı gösterir. Bunun nedeni, maleik yapılarıdaki yakın karboksilik gruplarının kısıtlı alma yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Metakrilik ve metalitik esaslı katkılar için de olduğu gibi, karbonil ile ilişkili olarak metil grupları, ana zincirin hareketliliğini azaltır ve böylece polimerin adsorpsiyon davranışını değiştirebilir. Ana zincirin esnekliği, örneğin stiren monomerleri gibi, ayırıcı moleküllerin eklenmesiyle modifiye edilebilir.

Yan zincirlerin kimyasal yapısı

Su azaltıcı katkıların yan zincirleri genellikle non-iyonik özellik göstermektedir. Yani yük olmayan bir bölümdür. Bu kısım kimyasal olarak etilen oksitten meydana gelmektedir. Betondaki uygulamalarına bakıldığında, katkının non-iyonik bölümü katkının diğer bölümleriyle iyi bir uyum sağlamaktadır (Aİtcin ve Flatt 2016).

Polikarboksilat esaslı katkıların üretiminde kullanılan yan zincirler genellikle molar kütlesi 750 ila 5000 g/mol aralığında olan polietilen glukolden (PEG- daha kısa polietilen oksit) oluşur. Katkının yük yoğunluğunu dengelemek için farklı kütlelere ve dolayısıyla uzunluklara sahip PEG yan zincirleri aynı ana zincir üzerinde birleştirilebilir.

PEG yan zincirleri katkıya yüksek hidrofiliklik özellik kazandırır. Bu katkıların hidrofilik karakteri, PEG yerine polipropilen oksit (PPO) yan zincirleri kullanılarak azaltılabilir. Ayrıca, suda çözünürlüğü olan yan zincirler üretmek için polimerize edilebilirler. PPO yan zincirlerine sahip katkılar farklı performans gösterebilir. Örneğin, bu tip katkılar kullanarak çimentolu sistemlere havanın sürüklenmesinin azaltıldığı tespit edilmiştir (Hirata ve ark. 2000).

Polikarboksilat esaslı katkılarda genellikle, yan zincir olarak PEG veya PEG/PPO kullanılır. Ancak, diğer yan zincir türlerini kullanmak için bazı girişimlerde bulunulmuştur. Örneğin, yan zincir olarak etoksile edilmiş poliamidler ve PEG içeren katkıların, çimentolu sistemlerde çok etkili olabileceği ve su/çimento oranını 0.12'ye kadar düşürülmesine olanak sağlayabileceği belirtilmiştir (Amaya ve ark. 2003).

Politetilen oksitler (PEO), yüksek moleküler ağırlıklı ve iyonik olmayan bir polimerdir. Bu polimerler hidrofilik ve doğrusal bağ yapısına sahiptir. Hem sulu hem de organik çözücülerde yüksek oranda çözünebilirler. Bu yapı hidrofobik etilen grubu ve bir hidrojen bağ bölgesi olan hidrofilik oksijen içerir (Zhang 2011). Polietilen oksitler metalik bir katalizör kullanılarak etilen oksidin polimerizasyonu ile sentezlenir. Bu tip polimerler 200 ila $7,0 \times 10^6$ g/mol arasında çok geniş bir moleküler ağırlık aralığında bulunurlar ve düşük moleküler ağırlıklı PEO'lara PEG denir. Soğuk ve ılık suda tamamen çözünebilirler.

Anyonik monomer kimyasal yapısı

Su azaltıcı katkı üretiminde anyonik fonksiyonel grupların en çok kullanılanları karboksilatlar, sülfatlar, sülfonatlar ve fosfat gruplarıdır (Tadros 2005). Katkıların bu anyonik fonksiyonel gruplarının hidrofilik kısmı negatif yüke sahiptir. Parçacık yüzeylerine adsorbe olmuş katkıların anyonik grupları, karışım içerisine sürüklenen hava kabarcıklarını hidrofobik etkileşimler yoluyla yakalayabilir ve sabitleyebilir. Bununla birlikte, katkının hızlı bir şekilde erken adsorbe olması ise, karışım içerisindeki aktif katkının azalmasına ve belirli miktarda havanın betona girmesi neden olmaktadır. Genel olarak, doğal kaynaklardan elde edilen anyonik gruplar, hava içeriğinin kontrol edilebilir

bir şekilde ayarlanmasına olanak sağlayan oldukça etkili katkılar olduğu düşünülebilir. Ancak, sentetik esaslı katkılara kıyasla benzer etkileri sağlamak için oldukça yüksek bir dozajda kullanılmaktadır (Guo ve ark. 2006, Rosen 2004).

Katkının adsorpsiyonu, hidratasyona ve akışkanlığa etkisi

Normal ve yüksek oranda su azaltıcı veya süper akışkanlaştırıcı katkılar, hem normal hem de yüksek performanslı betonlarının üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Spiratos ve ark. 2003, Rixom ve Mailvaganam 1999). Beton karışımlarda su azaltıcı kimyasal katkıların kullanılması topaklaşan imento parçacıklarını dağıtmakta ve karışımın reolojik performansını artırmaktadır (Spiratos ve ark. 2003). Çimentonun su ile karıştırılması sırasında oluşan bu topaklaşmalar, 5 ila 7 nm aralığında partiküller arası mesafelerde meydana gelen büyük Van der Waals ekim kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Su azaltıcı katkılar beton karışımlarında, imento yüzeyi-sıvı ara yüzünde daha güçlü bir itme kuvvetine sebep olup parçacıklar arası Van der Waals ekim kuvvetlerinin üstesinden gelmektedir. Böylece imento topağının içine hapsettiği suyun serbest kalmasını sağlamaktadır.

Bu süreç aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (Spiratos ve ark. 2003).

- 1) Betonu karıştırma esnasında imento topakları ayrılır ve karışımında bulunan su sayesinde su azaltıcı katkılar imento topakları içine doğru dağılır.
- 2) Yüksek pH değerine sahip boşluk suyunda negatif yük taşıyan su azaltıcı katkılar ve pozitif yüklü imento yüzeyleri arasında çekici bir kuvvet meydana gelir. Bu durum su azaltıcı kimyasal katkıların imento parçacıkları üzerine oldukça hızlı bir şekilde adsorbe olmasına neden olur.
- 3) Belirli bir kalınlıkta ve yapıda bir tabaka meydana getiren imento üzerine adsorbe olmuş bileşikler, imento parçacıklarının yeniden topaklaşmasını önleyen ve topaklaşmış yapı içindeki suyun serbest kalmasını sağlayan elektrostatik ve sterik itki kuvvet mekanizmalarına sebep olurlar.

Çimentolu sistemlerde söz konusu bu olaylar gerçekleştiğinde karışımın eşik kayma gerilmesi ve viskozitesinde azalmalar meydana gelmektedir. Bu bağlamda eşik kayma

gerilmesi (karışımın çökmesini ilgilendiren) ve plastik viskozite değerleri yaklaşık olarak korunurken, karışımın dayanımını arttırmak veya geçirgenliği azaltmak için karışımlar daha düşük su miktarı ile yeniden tasarlanabilir (Aİtcin ve Flatt 2016).

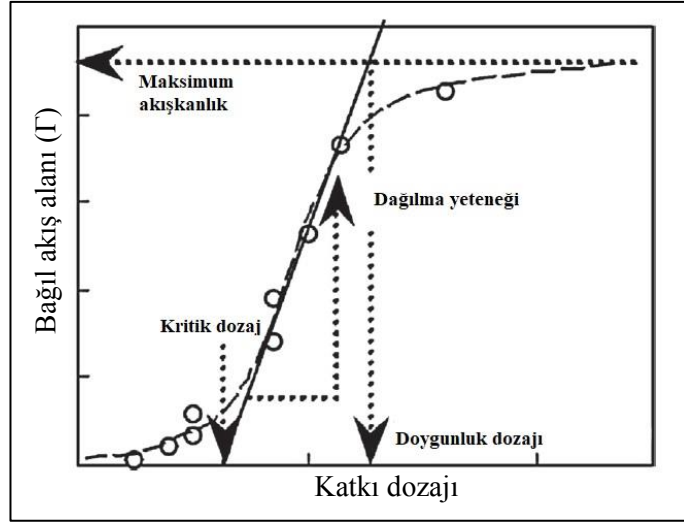
Çimentolu karışımlarda, su azaltıcı katkılar çimento hidrasyon sürecini çoğunlukla geciktirmektedir. Çimentonun priz süresini belirli standartlar içerisinde tutmak için karışımlara çeşitli priz hızlandırıcı katkılar ilave edilmektedir. Hidrasyon hızı üzerindeki etki, aşağıdaki faktörlere bağlı olarak değişmektedir.

- 1) Çimentonun inceliği, mineralojisi ve ön hidrasyon derecesi.
- 2) Çimento bileşenlerinin kimyası (özellikle modern kimyasal katkıların nadiren tek bileşiklerden veya polimerlerden oluştuğu yerlerde).
- 3) Karışımda sülfatın bulunması durumunda katkıların davranışlarındaki değişiklikler.
- 4) Çimento hidrasyonunun başlamasına bağlı olarak karışıma kimyasal katkıların ilave edilme süresi.
- 5) Karışıma eklenen katkıların miktarı.

Katkı maddelerinin çimento hidrasyonu üzerindeki etkisi, katkı tipi ile çimentodaki ana bileşikler ve fazlar arasındaki karmaşık bir etkileşimin anlaşılmasıyla belirlenmektedir (Aİtcin ve Flatt 2016).

Su azaltıcı katkının başlangıç akışkanlığına etkisi

Çimentolu sistemlerde katkının çimento yüzeyine olan adsorpsiyonu, katı parçacıkların yüzeyi tamamen kaplanana kadar devam etmektedir. Aynı zamanda, akışkanlık, adsorbe olan katkının artışıyla artmakta ve çimento yüzeyinde katkının adsorbe olacağı yer kalmayınca maksimum seviyeye yaklaşmaktadır (Yamada ve ark. 2000, Hanehara ve Yamada 2008) (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Katkıların karışımda artış miktarına göre akışkanlık performansı (Hanehara ve Yamada 2008)

Yüzey için polimer çekim kuvveti, yüzey kaplanmadan önce eklenmesi gereken polimer miktarı üzerinde kritik bir etkiye sahiptir. Örneğin, katkının yüzeye adsorbe olabilmesi için düşük çekim kuvvetine sahip bir polimerden fazla miktarlarda eklenmesi gerekmektedir. Çünkü katkının büyük bir bölümü adsorbe olmayarak çözelti içinde serbest halde kalmaktadır. Aslında bu durum katkının doygunluk noktasıyla ilgilidir. Doygunluk noktasından sonra katkının karışıma daha fazla ilave edilmesinin akışkanlığı fazla etkilemediği bilinmektedir.

Literatürde katkı dozajı ile ilgili olan bir başka kavram kritik katkı dozajıdır. Bu parametre karışımda katkının etkisinin görüldüğü andaki katkı dozajı olarak tanımlanmaktadır. Bu kritik dozaj miktarı, su/çimento oranına, malzemelerin hacimsel oranına, çimento tipine, katkının tipine, kimyasal yapısına ve deneysel koşullara bağlı olarak değişmektedir.

Zamana bağlı akışkanlık korunması

Çimentolu sistemlerde akışkanlık kaybının zamana bağlı davranışı, çözeltide serbest halde bulunan polimer miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Vickers ve ark. 2005). Söz konusu bu serbest haldeki polimerler, çözelti içinde yeni oluşan hidratların

üzerine adsorbe olabilirler (Flatt 2004a, 2004b). Başlangıçta adsorbe olmayan polimerler daha sonralarda iki aşamada çimento yüzeyine adsorbe olabilirler. Birincisi, eğer katı parçacıkların yüzeyi ile çözelti arasında bir denge varsa, her ikisi arasında polimerlerin dağılımı yüzey alanının çözelti hacmine oranına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Sonuç olarak, eğer daha fazla yüzey oluşturulursa, adsorbe olmayan polimerlerin en az bir kısmı, orijinal yüzey tamamen örtülmemiş olsa bile, yeni oluşturulan yüzeye doğru hareket edecektir. İkinci aşamada ise, hidrasyonun ilk 1-2 saati sırasında, oluşan hidratların çoğunun, polimerlere daha yüksek çekim kuvveti uygulayan alüminatlar olmasıdır. Bu nedenle, alüminatların başlangıçta tam yüzey kapsama alanında olduğu ancak silikatların olmadığı düşünülebilir. Bu bağlamda polimerler çözelti içinde bulunduğu sürece, kısmen silikat yüzeyleri ile dengede kalırken alüminatlar üzerinde yoğun bir şekilde adsorbe olurlar.

Çimento ara yüzeyindeki itme enerjileri

Çimento tanesinin yüzeyine süperakışkanlaştırıcı katkı adsorbe olduğu zaman, tane stabilitesi 3 ana enerji ile belirlenmektedir.

- 1) Parçacıklar arasındaki van der Waals etkileşim kuvvetlerinden dolayı oluşan etkileşim enerjisi (V_{vdw}),
- 2) Parçacık yüzeyleri üzerindeki elektrostatik yüklerin meydana getirdiği itme enerjisi (V_{elect}),
- 3) Adsorbe olan polimer tipinin etkileşiminden kaynaklanan sterik etki enerjisi (V_{steric}).

Aynı boyuttaki ve aynı yüzey özelliklerine sahip küresel parçacıklar için Van der Waals etkileşim potansiyel enerjisi (V_{vdw}) Denklem 2.9 ile tespit edilmiştir (Xu 2005, Bhattacharjee ve ark. 1998, Russel ve ark. 1989).

$$V_{vdw} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{4ah + h^2} + \frac{2a^2}{4a^2 + 4ah + h^2} + \ln \left(\frac{4ah + h^2}{4a^2 + 4ah + h^2} \right) \right] \quad (2.9)$$

Burada a parçacık yarıçapını, h parçacıklar arası mesafeyi ve A Hamaker sabitini ifade etmektedir.

İki parçacık birbirine yaklaştıkça, tabakaları etkileşir ve itici bir potansiyel oluşturur (V_{elect}). Adsorbe tabaka kalınlığını dikkate alındığında, yüklü yüzeylere sahip ve aynı çapta olan iki küre arasındaki itki kuvvetinden meydana gelen enerji Denklem 2.10 ve 2.11'den hesaplanır (Bhattacharjee ve ark. 1998, Xu 2005, Russel ve ark. 1989).

$$V_{elec} = \pi a \epsilon_0 \epsilon_\psi^2 \left(\frac{k_B T}{e v} \right)^2 \left[\ln \left(\frac{1 + e^{-k(h-2\delta)}}{1 - e^{-k(h-2\delta)}} \right) + \ln(1 - e^{-2k(h-2\delta)}) \right]$$

(2.10)

$$k(nm^{-1}) = 3,288\sqrt{I} \quad (2.11)$$

Burada e bir elektronun yükünü ϵ ve ϵ_0 sırasıyla sıvı ortamın ve vakumun dielektrik sabitini, ($\epsilon \cdot \epsilon_0 = 7.172 \times 10^{-10} \text{ J K}^{-1}$); k_B , Boltzmann sabitini, Ψ elektriksel potansiyeli, k Debye'nin Huckel parametresini, δ adsorbe olan katmanın kalınlığını, T mutlak sıcaklığı ve I çözeltinin iyonik gücünü ifade etmektedir.

Küresel parçacıklara adsorbe olmuş tabaka sıfır yüzey yüküne sahip olması durumunda sterik engelleme potansiyeli (steric hindrance potential) (V_{sterik}) Evance ve Napper tarafından geliştirilmiş olan Denklem 2.12 ve 2.13 ile ölçülmektedir (Evans ve Napper 1973a, Evans ve Napper 1973b).

$$V_{sterik} = \frac{(2\pi)^{5/2}}{27} \langle r^2 \rangle^{3/2} v^2 (\alpha^2 - 1) \alpha S k_b T \quad (2.12)$$

$$\langle r \rangle^2 = \langle r_0^2 \rangle \alpha^2 \quad (2.13)$$

Burada, $\langle r_0^2 \rangle^{3/2}$ serbest çözelti içindeki zincirler arasındaki ortalama mesafeyi, v birim alan başına adsorbe olan zincir sayısını ve α genişleme katsayısını ve S segment yoğunluğu dağılımının bir fonksiyonunu ifade etmektedir.

Su çözeltisindeki polietilen oksit zinciri için genişleme katsayısının değeri Napper tarafından 1.3 olarak verilmiştir (Napper 1970). Hamaker sabiti (A), geleneksel hidrate portland çimentosu için Hattori'nin deneyinin sonuçlarına dayanarak 1.7×10^{-21} J olarak alınabilir (Hattori 1980). Adsorbe olan polimerin yoğunluk dağılım bölümü (S) Napper tarafından belirlenen değerdir (Napper 1970).

Çimento partiküllerinin topaklaşması ve karışım içerisinde dağılımı, toplam parçacıklar arası potansiyel enerji (V_T) ile belirlenir. Uzun yan zincirlere veya düşük karboksilik içeriğine sahip olan birçok tarak tipi eşpolimer için, elektrostatik itme etkisi ihmal edilebilir (Uchikawa ve ark. 1997). Toplam parçacıklar arası potansiyel enerji (V_T), van der Waals potansiyel enerjisi (V_{vdw}) ve sterik etkiden (V_{steric}) kaynaklı enerjinin toplamıdır ve Denklem 2.14 ile ifade edilebilir.

$$V_T = V_{vdw} + V_{steric} \quad (2.14)$$

Ancak bazen, karışımların zeta potansiyeli ihmal edilemediğinde, karışım sisteminin stabilitesi toplam etkileşim potansiyeli enerjisi (V_T) ile belirlenmektedir. Söz konusu bu enerji, van der Waals potansiyel enerjisinin (V_{vdw}), elektrostatik enerjinin (V_{elect}) ve sterik etkiden kaynaklı enerjilerin toplamıdır. Söz konusu eşitlik Denklem 2.15 ile ifade edilmektedir.

$$V_T = V_{vdw} + V_{steric} + V_{elect} \quad (2.15)$$

Su azaltıcı katkının uygulamadaki önemi

Günümüzde, mevcut ticari polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların olağanüstü performansı, çeşitli beton yapılar inşa etmemizi sağlamıştır. Söz konusu yapılardan biri 820 metre uzunluğuyla dünyadaki en yüksek gökdelenlerden biri olan Dubai'deki Burj Khalifa binasıdır. Yapının 650 metreye kadar olan taşıyıcı sistemlerinde polikarboksilat esaslı su azaltıcı ve geciktirici kimyasal katkıları içeren yüksek dayanımlı beton kullanılmıştır. Bu beton karışımı, 650 metreye rekor bir yüksekliğe kadar pompalanabilir

bir formülasyon sağlamış ve 50°C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda 3 saat boyunca kıvam koruma özelliği göstermiştir.

Polikarboksilat esaslı katkıların kullanıldığı başka bir önemli uygulama, hızlı tren, metro hatları ve madencilik operasyonlarında tünel açmada uygulanan püskürtme betondur (Amberg ve ark. 1998). Burada söz konusu katkılar, püskürtme tabancasının ağzında $Al(OH)SO_4$ veya amorf $Al(OH)_3$ gibi alkali içermeyen hızlandırıcılarla birleştirilerek betona karıştırılır. Püskürtme betonda, dayanımı artırmak amacıyla karışımlarda polikarboksilat esaslı akışkanlaştırıcılar kullanılarak su/çimento oranını daha düşük değerlere indirebilirler. Böylece tünel yapısını desteklemek amacıyla daha ince beton kesitlerin üretimi yapılabilmektedir.

Su azaltıcı katkıların betonda kullanılmasının dışında, alçıpan duvar levhalarının imalatında da yaygın olarak kullanılmaktadır (Hampel ve ark. 2013). Burada polikarboksilat eter esaslı katkıları (PCE), alçı karışımlarında gerekli olan karışım suyu miktarını önemli ölçüde azaltmaktadır. Sonuç olarak, levhaların yoğunluğu sabit tutulduğundan ıslak alçı yapısı daha fazla hava içerir ve çok daha düşük enerji gereksinimi ile kurutulabilir. Bu uygulamalarda kullanılan katkıların birinci önceliği enerji maliyetinin düşürülmesidir. Ayrıca dayanımdaki artışta diğer bir önemli bir parametre olarak görülmektedir. Bu uygulama için son derece hızlı adsorpsiyon (birkaç saniye içinde) olabilen spesifik PCE katkıları üretilmiştir. Bu teknoloji ile üretimi yapılan alçı duvar panelleri ABD'de ve Avrupa'da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çimento üretiminde katkı kullanımı

Çimento üretiminde, belirli bir parçacık inceliğini elde etmek amacıyla gerekli enerji talebini azaltmak için klinker değirmenine aşındırıcı katkıları eklemek yaygın bir uygulamadır. Sık kullanılan aşındırıcı katkıları arasında alkanol aminler (örneğin, trietanol amin veya triizopropanol amin) veya poliglikoller (PEG'ler) bulunur. Söz konusu katkıların çalışma mekanizmaları iyi anlaşılmış ve tanımlanmıştır (Weibel ve Mishra 2014). Poliglikoller polikarboksilatların yan zincirini temsil ettiğinden, öğütme işlemi sırasında sıvı katkıların ilave edilmesi, değirmenin performansını artırmış ve aynı zamanda bu işlem sırasında elde edilen çimentonun su talebini azaltmıştır (Pakusch ve

ark. 2012, Cheung ve ark. 2015, Schrabback 2009). Birkaç çimento üreticisi bu teknolojiyi denemiş ve yaklaşık 3 yıllık deneme süresinden sonra durumları rapor etmişlerdir. Bu raporlara göre, bazı durumlarda, üretimde katkıların ilave edilmesinin sonucu olarak önemli ölçüde daha yüksek bir verimlilik elde edilmiştir. Bazı fabrikalarda ise küçük bir etki veya hiç etkisi görülmemiştir. Bu farklılıkların arkasındaki sebep hala bilinmemekte ve araştırma gerektirmektedir. Heller (2011) yaptığı araştırmada, laboratuvarında ve çimento fabrikasında çimento üretiminde %40 sıvı PCE katkıları kullanarak çimento üretimi yapmışlardır. Çalışmanın sonucunda polikarboksilat esaslı katkıların geleneksel alkanol amin esaslı öğütme katkıları ile harmanlanması durumunda maksimum etkinliğin elde edildiği gösterilmiştir. Öğütme katkısı olarak 1 ton klinkere 250-500 g arasında katkı ilave edilmesi, katkının öğütme üzerinde etkisini göstermemiştir. Söz konusu bu etkiyi görebilmek için önemli ölçüde daha yüksek dozajlara (≥ 1 kg) ihtiyaç vardır. Böylece, su talebi az olan bir çimento üretilebilir ve dolayısıyla daha yüksek dayanımlar elde edilebilir. Bu durum, CEM II/III gibi katkılı çimentolar için özellikle ilginç bir yaklaşım olmaktadır.

Polikarboksilat esaslı katkıların çimento katkı maddesi olarak kullanımı başarılı olmaya devam etmesi durumunda, polikarboksilat esaslı katkıları için önemli miktarda talep sağlayabilir. Bununla birlikte, bu alanda daha fazla ilerleme, öğütme işlemi sırasında ortaya çıkan yüzey kimyasının tam olarak anlaşılmasını gerektirmektedir. Ayrıca, enerji maliyetlerinin gelecek yıllarda artış göstermesi, bu uygulamanın maliyeti düşürücü etkisinden dolayı kilit bir rol oynamasını sağlayacaktır.

2.2.6. Çimento-katkı uyumu ve etki eden faktörler

Çimentolu sistemlerde akışkanlaştırıcı veya süperakışkanlaştırıcı katkıların kullanılması durumunda işlenebilirlik için gerekli karışım suyu miktarında sırasıyla %5-12 ve %12-16 oranlarında azalma olurken ve karışımların basınç dayanımlarında ise söz konusu su azalmasına bağlı olarak %10 ve %15 oranlarında artış olması beklenmektedir (Rixom ve Mailvaganam 1986, Akman 1996). Ancak bu olumlu etkilerin yanında çimentolu sistemlerde su azaltıcı katkı kullanımı bazen istenmeyen olumsuz etkilere yol açabilir. Bu olumsuz etkiler çimento-katkı uyumsuzluğu olarak ifade edilebilir (Kantro 1980,

Schatzmann ve ark. 2003, Schatzmann ve ark. 2004, Koehler ve Fowler 2004, Perenchio ve ark. 1979, Tagnit-Hamou 1993, Hanehara ve Yamada 1999, Mardani-Aghabaglou 2016). Su azaltıcı katkıların beton ve harç karışımlarda sebep olacağı olumsuz etkiler bazı araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir (Rixom ve Mailvaganam 1986, Akman 1996). Söz konusu bu uyumsuzluğun etkileri beton karışımların taze ve sertleşmiş hal özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilir. Bu bağlamda su azaltıcı katkı kullanımı, çimentolu sistemlerde priz gecikmesi, hızlı işlenebilirlik kaybı ve kuruma-büzülmesi riskinin artması gibi olumsuzluklar meydana getirebilir (Bedard ve Mailvaganam 2005, Dodson ve Hayden 1989, Bonen ve Sakar 1995, Erdoğdu 2000, Jiang ve ark. 1999, Mardani-Aghabaglou 2016).

Çimento-süperakışkanlaştırıcı katkı etkileşimi sonucu ortaya çıkan olumsuz etkiler çimentodan, akışkanlaştırıcı katkıdan, karışım oranı, sıcaklık ve bakım şartlarından kaynaklandığı bilinmektedir (Bedard ve Mailvaganam 2005, Bonen ve Sakar 1995, Ramachandran 1995).

Çimento özelliklerine bağlı olumsuz etkiler; çimento kimyasal kompozisyonu, ana bileşenlerin miktarı ve yapısı (C_3A ve C_4AF miktarı ve C_3A 'nın kristal yapısı), çimento inceliği ve alkali içeriği ile çimento üretimi esnasında klinkere eklenen kalsiyum sülfatın (alçının) miktarı ve türü ile ilişkili olabilir (Roberts 1995, Jiang ve ark. 1999, Jolicoeur ve ark. 1994, Ramachandran 1995, Mardani-Aghabaglou 2016, Mardani-Aghabaglou ve ark. 2013). Süperakışkanlaştırıcı katkıya bağlı etkiler de katkının ana zincir uzunluğu, yan zincir sayısı ve uzunluğu, molekül ağırlığı, moleküller arası bağ yapısı, kimyasal bileşimi, yoğunluğu, adsorpsiyon yeteneği, beton karışımına ilave ediliş şekli ve sırası olarak ifade edilebilir (Flatt ve Houst 2001, Bonen ve Sakar 1995, Bedard ve Mailvaganam 2005, Ramachandran 1995, Uchikawa ve ark. 1992, Aiad ve ark. 2002, Griesser 2002, Prince ve ark. 2002, Rixom ve Mailvaganam 1999, Mollah ve ark. 1995, Ondova ve ark. 2012, Mardani-Aghabaglou ve ark. 2013, Ouyanga ve ark. 2009, Janowska-Renkas 2013, Alonso ve ark. 2013, Mardani-Aghabaglou 2016).

Çimento C₃A oranının çimentolu sistemlerin davranışına etkisi

Çimentonun içeriğinde bulunan C₃A'nın sülfat iyonları ile reaksiyona girmesi ile meydana gelen etrenjitin çözelti içindeki suyu azalttığı ve çimento hamurunun işlenebilirliğini olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir (Prince ve ark. 2002). Bu bağlamda çimento içeriğinde C₃A miktarının düşük oranlarda olması çimento hamurunun reolojik özellikleri bakımından talep edilen bir durumdur (Aİtcin 2004).

C₃A bileşeninin moleküler yapısının kübik ve ortorombik yapıda olduğu bilinmektedir (Ramachandran 1995). Söz konusu C₃A'nın içinde bulunan Na⁺ iyonları C₃A'nın polimorfik yapısını etkilemektedir. Na⁺ iyonlarının %2,4'ten az olması durumunda C₃A bileşeni kübik formda oluşmakta, Na⁺ iyonlarının %2,4 ile %5,3 arasında olması durumunda ise ortorombik yapıda olmaktadır. Ancak Na⁺ iyonları %5,3'ten fazla olduğunda C₃A bileşeni monoklinik yapıda olduğu ifade edilmektedir (Regourd 1978). Diğer bir yaklaşımda ise C₃A bileşeninde bulunan Na⁺ iyonlarının miktarı çimento üretimi sırasında döner fırındaki Na⁺/SO₃ oranına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Grzeszczyk ve Kucharska 1988). Miller ve Tang (1996)'ın yaptığı araştırmaya göre, çimento üretimi sırasında fırında yakıt olarak sülfür miktarının fazla olması fırındaki SO₃ miktarını artırmaktadır. SO₃ ortamdaki Na⁺ iyonu ile hızlıca reaksiyona girip alkali sülfatları meydana getirmektedir. Böylece ortamdaki Na⁺ iyonları azalma eğilimindedir. Bu sebeple daha az miktarda Na⁺ iyonuna sahip kübik bir yapıda C₃A bileşeni meydana gelmektedir. Bu yapıdaki C₃A ortorombik yapıya göre daha reaktif bir yapıda olmaktadır (Aİtcin 2004). Söz konusu kübik yapıda olan C₃A miktarı arttıkça, etrenjitin oluşumu hızlandığından dolayı reolojik özellikler daha kolay kontrol edilebilir (Vernet ve Noworyta 1992).

Çimento alkali oranının çimentolu sistemlerin davranışına etkisi

Literatüre göre çimentonun alkali içeriğinin azalmasıyla çimentolu sistemlerin taze hal ve reolojik özelliklerinin geliştiği belirlenmiştir. Bu olayın çimentolu çözeltide alkali oranının artışıyla, C₃A bileşeninin reaktivitesi artış göstermiş ve kalsiyum sülfalüminat

hidrat ürünlerinin oluşumunun hızlandığı tespit edilmiştir (Jawed ve Skalny 1978, Dodson ve Hayden 1989, Rollet ve ark. 1992).

Çimento inceliğinin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi

Çimento üretimi esnasında döner fırından sonraki süreçte klinker-alçıtaşı karışımının öğütülmesi ince taneli olarak yapılırsa, çimento taneciklerinin yüzey alanları doğru orantılı olarak artış göstermektedir. Dolayısıyla çimentolu sistemlerin hidratasyonu esnasında meydana gelen kimyasal reaksiyonların hızı çimento inceliğinin artmasıyla arttığı bilinmektedir. Öğütülen klinker-alçıtaşı karışımının tane boyutu 1-200 µm arasında değişiklik göstermektedir. Buna bağlı olarak çimentonun da inceliği değişmektedir. Çimentonun inceliği tespit etmek amacıyla farklı deney metotları kullanılmaktadır. En çok tercih edilen yöntemlerden biri Blaine aleti kullanılarak çimentonun özgül yüzeyinin belirlendiği yöntemdir. Söz konusu yöntem ASTM C204 standardına göre uygulanmaktadır ve incelik değeri cm^2/g olarak belirlenmektedir. Bu standarda göre katkısız portland çimentosunun Blaine incelik değeri en az $2600 \text{ cm}^2/\text{g}$ olmalıdır (Erdoğan 2013).

Çimentolu sistemlerde çimento ile suyun temas etmesiyle kimyasal reaksiyonlar ve hidratasyon ürünleri çimento taneciklerinin yüzeyinde oluşmaya başlar. Bu bağlamda çimentonun incelik değeri yeterli düzeyde olması gerekmektedir. İri tanelerde yüzey alanı düşük olduğundan dolayı reaksiyon hızları ince tanelilere göre daha yavaş olmaktadır. Bu bağlamda hidratasyon sonrası meydana gelen ürünler daha geç oluşmaktadır. Dolayısıyla çimentolu sistemin dayanım kazanma hızı da düşmektedir. Aşırı inceliğe sahip çimento kullanıldığında ise, ortamdaki nemin hidratasyonu başlatma riskinden dolayı üretim sonrasında çimentonun kullanımına kadar olan depolama süresi kısalmaktadır. Bu durumdan çimentonun bağlayıcılık performansını olumsuz yönde etkilemektedir (Erdoğan 2013). Ayrıca çimentonun incelik değerinin artmasıyla karışımın işlenebilirliğinin sağlanabilmesi için su ihtiyacı artacağından çimento hamurunun viskozitesi artmaktadır. Benzer işlenebilirliği sağlamak için daha fazla süperakışkanlaştırıcı ihtiyacı olmaktadır (Ramachandran 1995, Bonen ve Sakar 1995).

Çimentoda bulunan kalsiyum sülfat türünün çimentolu sistemlerin davranışına etkisi

Beton üretimi esnasında çimentonun priz süresini kontrol edebilmek için çimento üretimi sırasında klinkere belirli miktarda alçıtaşı ilave edilerek öğütme gerçekleştirilmektedir. Çimentolu sistemlerin viskozitesi klinkere ilave edilen alçıtaşının türüne göre değişiklik göstermektedir. Bilindiği gibi 3 farklı tipte alçı bulunmaktadır. Bunlar dehidrat veya alçıtaşı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ve anhidrittir (CaSO_4). Ayrıca çimentonun öğütülmesi esnasında, belirli miktarda sıcaklığın meydana geldiği bilinmektedir. Söz konusu bu sıcaklık alçıtaşı/hemihidrat ve alçıtaşı/çözünebilen anhidrit oranının azalmasını sağlamaktadır (Dodson ve Hayden 1989, Havard ve Gjoerv 1997, Ramachandran 1995).

Hemihidrat ve çözünebilir anhidrit suda çözünürlüğü açısından alçıtaşının yaklaşık 3 katıdır. Bu bağlamda alçıtaşı ile karşılaştırıldığında C_3A 'nın sülfat iyonu reaksiyonu ile oluşan kalsiyum sülfalumino hidrat ürünleri daha hızlı oluşmaktadır. Çimentoda hemihidrat bulunduğu zaman, hidrasyonun ilk zamanlarında etrenjit oluşumu hızlandığı için ani priz olayı önlenir. Ancak hemihidrat miktarının fazla olması durumunda yalancı priz ortaya çıkabilir. Ayrıca alçı tipine bağlı olarak karışımın işlenebilirliği değişiklik gösterebilir (Kim 2000, Havard ve Gjoerv 1997).

Karışımlarda sülfat iyonu (SO_4^{2-}) içeriği hidrasyonu önemli mertebelerde etkilemektedir. SO_4^{2-} iyonunun karışımda yetersiz bulunması durumunda ani priz, yüksek olması durumunda ise yalancı priz meydana gelmektedir. Bu olaylar çimento-katkı uyumunu olumsuz yönde etkilemektedir (Havard ve Gjoerv 1997, Tagnit-Hamou 1993).

Çimento-katkı uyumunun sağladığı avantajlar

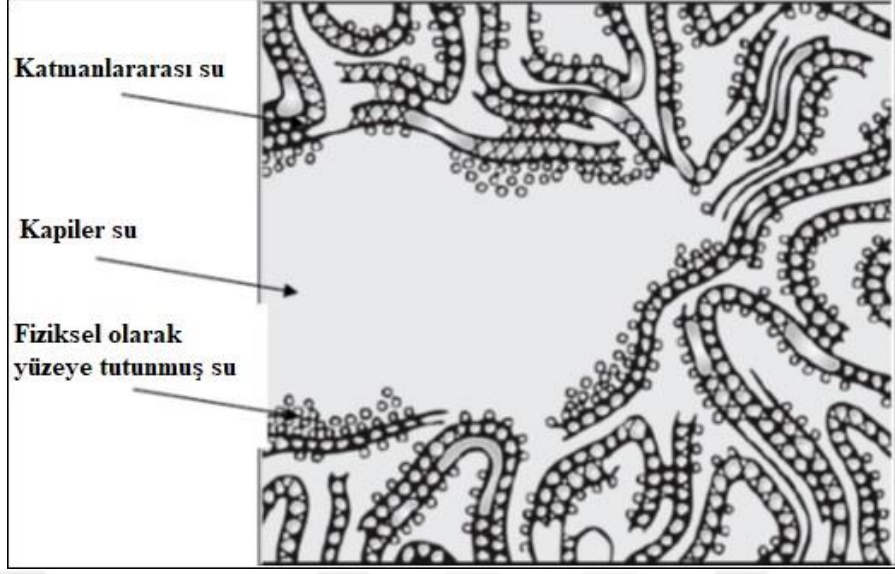
Çimentolu sistemlerde her karışım için en uyumlu çimento-katkı ikilisinin seçilerek kullanılması, karışımın taze ve sertleşmiş hal performansları üzerinde olumlu etkisi olduğu bilinmektedir. Ayrıca karışımlarda kullanılan su azaltıcı katkının çimento ile daha uyumlu olması durumunda, betonlarda taze ve sertleşmiş hallerde aynı performansı daha düşük çimento dozajlarında sağlanabilir. Böylece karışımlarda kullanılan çimento miktarı

azalmış olur. Çimento tüketiminin azalmasıyla, çimento üretimi için gerekli olan doğal kaynakların korunacak ve üretim için gerekli enerji tüketimi de düşme eğiliminde olacaktır. Ayrıca, 1 ton çimento üretimi için 1,2 ton ham madde ve 130 kWh enerjiye ihtiyaç vardır. Söz konusu üretim sonrasında ise ortama 1 ton CO₂ salınımı yapılmaktadır. Bu bağlamda çimento tüketiminin minimum düzeye indirilmesi çevre kirliliği açısından önem arz etmektedir (Mardani-Aghabaglou 2016).

2.2.7. Çimento hamuru ve harç karışımlarının taze hal özellikleri

Çimento hamurunun yapısı

Çimento hamurunun özelliklerini hidrasyon sonucu meydana gelen ürünlerin türü ve miktarı belirlemektedir. Çimento hidrasyonu süresince çimentolu sistemlerin toplam hacminin sabit kaldığı farz edilmektedir. Hidrasyon sonucu meydana gelen, kalsiyum hidroksit kristalleri ve diğer hidrasyon ürünleri çimento teknolojisinde "çimento jeli" olarak adlandırılmaktadır (Erdoğan 2013). Hidrasyon ürünlerinde bulunan su 4 farklı yerde bulunmaktadır. Bunlar, kapiler boşluklarda bulunan su, fiziksel olarak taneciklerin yüzeyinde bulunan su, katmanlar arasında bulunan su ve kimyasal bağ ile üründe bulunan sudur (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Çimento hamurunda var olan su moleküllerinin konumu (Mehta ve Monteiro 2010)

Çimento hidrasyonunda, 1 litre çimento hidrate olduğunda yaklaşık 2,1 litre hidrasyon ürünü meydana gelmektedir. Hidrasyon sonunda oluşan ürünler hidrasyona giren çimento hacmine göre daha fazla olmasından dolayı kapiler boşluklar hidrasyon sonrası oluşan ürün tarafından dolmaktadır. Karışımlarda meydana gelen hidrasyon ürünü ne kadar fazla olursa çimento hamuru içerisindeki kapiler boşluk oranı da aynı oranda azalmaktadır (Mardani-Aghabaglou 2016).

Çimentolu sistemlerin işlenebilirliği ve kıvamı

Taze haldeki betonun kolayca karıştırılabilmesi, ayrışma olmadan taşınabilmesi, kalıpta boşluk oluşmadan homojen olarak kolaylıkla yerleştirilebilmesi ve sıkıştırılabilmesi, son olarak yüzeyinin düzeltililebilmesi betonun işlenebilirlik performansını göstermektedir.

İşlenebilirlik, taze haldeki betonun uygun şekilde kalıba yerleştirilebilmesi için önemli parametrelerden biridir. Çimento ve suyun meydana getirdiği hidrasyon reaksiyonlarının hızı, çimento hamurunun sertleşme süresini belirleyen önemli bir etkidir (Erdoğan 2013). İşlenebilirlik, çimentolu karışımların yapısından dolayı aşağıda verilen özellikler ile ilgilidir;

- Çimentolu sistemlerde taze halde akmaya karşı gösterilen direnç (eşik kayma gerilmesi),
- Karışım akmaya başladıktan sonraki hareketliliği (viskozite),
- Karışımı meydana getiren malzemelerin birbirlerine bağlanma potansiyeli, dolayısıyla ayrılmaya karşı gösterdiği direnç (kohezyon),
- Karışımın yerleştirilebilmesini ve yüzeyinin düzeltilebilmesini etkileyen yapışkanlık.

Betonun taze hal durumundaki ıslaklık derecesi “kıvam” olarak isimlendirilmiştir. Beton karışımının yapısında bulunan kayma kuvvetleri betonun kıvamını etkilemektedir. Betonun kıvamı, betonun taze hal durumunda kohezyon ve akıcılık performansını etkileyen parametrelerdendir. Taze beton karışımında kıvam ve işlenebilirlik performansı, su/çimento oranına, agreganın fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve çimento hamurunun yapısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Erdoğan 2013).

Çimento hamuru karışımları, çimento ve suyun karıştırılmasıyla oluşan, yüksek oranda katı parçacıkları içeren bir çözeltilidir. Çimento hamurunun işlenebilirliği ve kıvamı, su/çimento oranına, çimentonun kimyasal bileşenlerine, çimentonun tane boyu dağılımına, inceliğine ve hamur karışımının hava içeriğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu parametrelere bağlı olarak çimento hamurunun eşik kayma gerilmesi ve viskozitesi de değişmektedir (Mehta ve Monteiro 2006). Harç karışımlarının kıvam ve işlenebilirlik özellikleri betonun taze hal özelliklerine benzer davranış göstermektedir. Ancak betondan farklı olarak, harç karışımlarında daha çok çimento hamuru bulunduğundan, hamur kısmının özelliklerine daha çok bağlıdır (Mardani-Aghabaglou 2016).

Çimento hamurunun hidratasyonu ve katlaşması

Çimentolu sistemlerde çimento hamurunun sertleşmesi ve dayanım kazanabilmesi durumuna göre iki klasik yaklaşım mevcuttur. Bunlardan ilki, Le Chatelier tarafından 1882 yılında tespit edilmiştir. Söz konusu teoriye göre, çimento hidratasyonu sonucu meydana gelen ürünler orijinal ana bileşenlerinden daha az çözünme özelliğine sahiptir

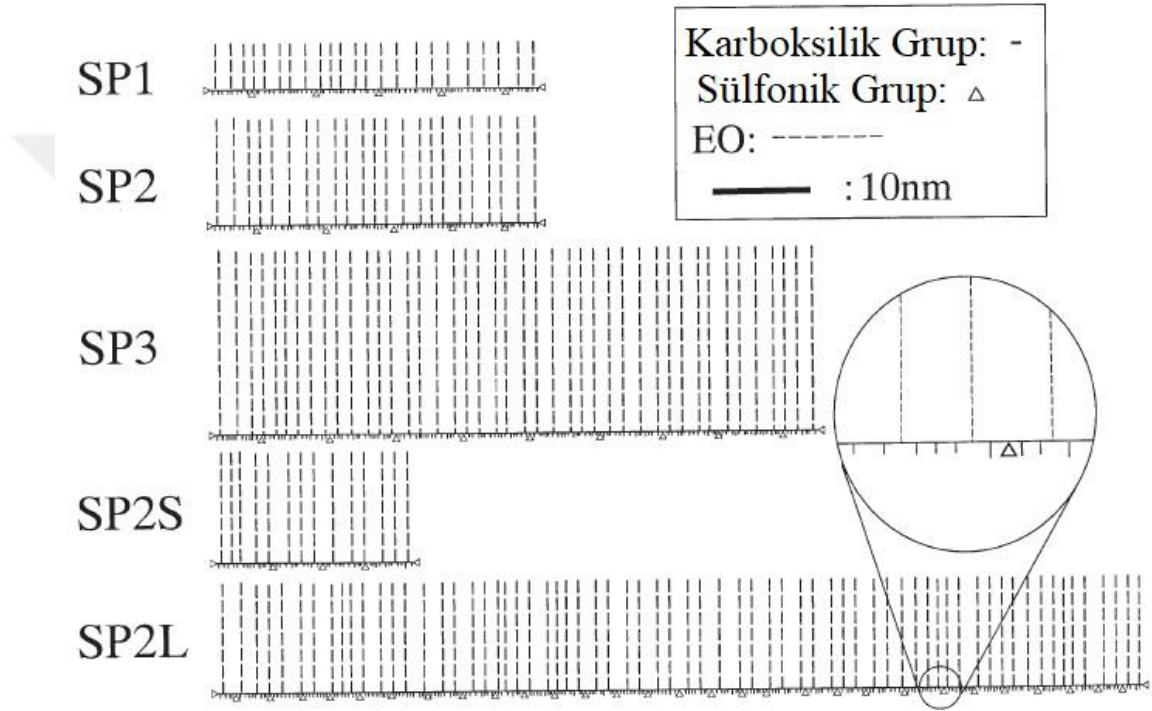
ve hidrate ürünler aşırı derecede doymuş karışımda çökelmektedir. Hidratasyon sonucu meydana gelen ana bileşen çökeltileri, yüksek kohezif ve adhesif özellikte iç içe girmiş kristal yapılardan oluşmaktadır. İkinci teori ise Michaelis tarafından 1893 yılında ileri sürülmüştür. Çimentonun hidratasyonu esnasında katılaştırmış çimento hamurunun kazandığı ilk dayanım, sülföalüminatlar, kristal alüminatlar ve kalsiyum hidroksit tarafından oluşturulmaktadır. Dolayısıyla, kirece doymuş hale gelen su, silikatlarla reaksiyona girip erimeyen özellikteki kalsiyum-silika-hidrat (C-S-H) jellerini oluşturmaktadır. Bu çok küçük yapıda olan, kolloidal boyutlarda bulunan hidratasyon ürünleri çok büyük yüzey alanına sahiptir. Söz konusu çimento hamurunun kazandığı dayanım bu kolloidal boyutlardaki hidratasyon ürünleri arasında oluşan kohezyon sonucu oluşmaktadır (Erdoğan 2013). Hidratasyon sonucu oluşan ürünler çimento hamurunun dayanım kazanmasında rol oynamaktadır. Oluşan hidrate ürünlerden C-S-H jeli çimentolu sistemlerin dayanım kazanılmasında en büyük etkidir. C-S-H jellerinin çimento hamuruna kazandırdığı dayanımın tam olarak açıklanamamaktadır. Ancak buna bağlı 2 tür bağ kuvvetinin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu bağ kuvvetlerinin ilki birbirlerine çok yakın olan (jel boşluğu kadar) çok küçük yapıdaki katı parçacıkların kendi aralarında meydana gelen fiziksel çekim kuvvetidir. Bu tür bağlar van der Waals bağları olarak ifade edilmektedir. İkinci bağ kuvveti ise, van der Waals kuvvetlerinden çok daha güçlü olan kimyasal bağ (kovalent ve iyonik) kuvvetleridir. Oluşan jel parçacıkları bu tür bağdan ötürü dokuma örgüsü gibi çapraz olarak bağlanmaktadır (Erdoğan 2013, Mardani-Aghabaglou 2016).

2.3. Konu İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Literatürde kullanılan katkıların çimento ile uyumluluğu ile ilgili olarak çok sayıda çalışma mevcuttur. Ancak çimento-katkı uyumunu etkileyen faktörlerin sayısının yüksek olmasından dolayı bu konularla ilgili olarak kesin kanılara varılamamıştır. Konu ile ilgili daha önce yapılan çalışmalar bu başlıkta özetlenmiştir.

Yamada ve ark. (2000) çalışmalarında polioksietilen (PEO) yan zincirlere sahip polikarboksilat tipi süperakışkanlaştırıcıların kimyasal yapısı üzerine çimento parçacıklarının dağılım etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla polioksietilen yan zincirlerini,

sülfonik ve karboksilik asit gruplarını içeren polikarboksilat tipi akışkanlaştırıcı katkıların kimyasal yapılarının analizine dayanarak, katkının kimyasal yapısının, çimento hamurunun akışkanlığına, plastik viskozitesine ve eşik kayma gerilmesine etkisi farklı su/çimento oranlarında incelenmiştir. Deneysel çalışma kapsamında Şekil 2.14’de görüldüğü gibi 5 farklı tipte katkı sentezlenmiştir. Bu katkılardan SP2, SP2S ve SP2L’nin yan zincir uzunlukları eşittir. SP1 ve SP2’nin de ana zincir uzunlukları hemen hemen benzerdir.



Şekil 2.14. Sentezlenen katkıların şematik gösterimleri

Deney sonuçlarına göre, hamur karışımlarda su/çimento oranının yüksek olduğu durumlarda, su/çimento oranının akışkanlık üzerindeki etkileri önemli mertebelerde olmamıştır. Düşük su/çimento oranlarında katkı dozajına göre akışkanlık hassasiyeti daha fazladır. Hamur karışımlarında daha uzun PEO yan zincirlerine sahip katkıları genellikle daha yüksek akışkanlık, daha düşük plastik viskozite ve daha düşük eşik kayma gerilmesi vermiştir. PEO yan zincir uzunluğunun etkisi, düşük su/çimento oranlarında daha belirgin olmuştur. Ayrıca aynı dozajda katkı içeren hamur karışımlarında katkının daha kısa bir ana zincir uzunluğuna sahip olması akışkanlığın daha fazla olmasını sağlarken, çimento priz süresinin biraz uzamasına neden olmuştur. Zamanla akışkanlık kaybını çok fazla

etkilememiştir. Katkı ana zincirinde sülfonik grup içeriğinin yüksek olması karışımın akışkanlığının artmasına sebep olmuştur. Süperakışkanlaştırıcı katkılar bütün karışımlarda eşik kayma gerilmesini önemli ölçüde azaltmıştır. Ayrıca plastik viskoziteyi, yüksek su/çimento oranlarında önemli ölçüde azaltmış, fakat daha düşük su/çimento oranlarında söz konusu viskoziteyi daha da düşürmüştür.

Winnefeld ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, polikarboksilat-eter esaslı su azaltıcı katkıların molekül yapısının çimentolu sistemlerin özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda çimentolu sistemlerin işlenebilirlik ve çimento hidratasyonu davranışlarını iyileştirmek amacı ile yeni katkılar geliştirilmiştir. Bu amaçla çeşitli uzunluk ve yoğunlukta polieter zincirler ile farklı molekül ağırlığında polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen katkıların çimento hamuru ve harç karışımlarının akış performansı, reolojik, kalorimetrik, adsorpsiyon ve basınç dayanımı özellikleri üzerindeki etkileri tespit edilmiştir. Uzun yan zincire sahip katkıları içeren karışımların akma gerilmesi ve viskozite değerlerinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Felekoğlu ve Sarıkaya (2008) çalışmalarında farklı polimerizasyon teknikleri kullanarak 3 farklı polikarboksilat esaslı süper akışkanlaştırıcı sentezlemişlerdir. KYB'lerin dayanım gelişimi, zamana bağlı işlenebilirlik değişimi ve çimento hamuru karışımlarının priz süresi üzerine bu katkıların etkisini araştırmışlardır. Birinci tip kimyasal katkı olarak akrilik eşpolimer kullanılmıştır. Bu katkı polioksietilen yan zincirlerin akrilik ana zincire bağlanmasından oluşturulmuştur. Bu bağlar ana zincire ester bağlarıyla bağlanmıştır. İkinci tip kimyasal katkı olarak terpolimer tipi katkı kullanılmıştır. Bu katkı farklı yan zincir uzunluklarına sahip hem hidrolize olan hem hidrolize olmayan yan zincirlerden oluşmuştur. Katkıların molar oranları sabitlenmiştir. Üçüncü tip katkı olarak karboksilat polioksietilen eşpolimer katkısı temin edilmiştir. Bu katkı α - β dikarboksilat ve ana zincire direk olarak bağlı polioksietilen yan zincirinden oluşmuştur. Sonuçlar incelendiğinde, KYB karışımlarında uzun süre işlenebilirliği sağlamak için ester bağlı kimyasal katkıların uygun olmadığı tespit edilmiştir. İkinci ve üçüncü tip katkıların kullanıldığı karışımlarda katkı dozajının ve su/toz oranının işlenebilirlik süresini geliştirme bakımından önemli parametreler olduğu vurgulanmıştır. Polioksietilen yan zincirinin eşpolimerin ana zincirine direk bağlanmasıyla, KYB karışımlarının işlenebilirliği en az 2 saat devam

etmiştir. Süperakışkanlaştırıcı tipi ve KYB karışımlarının su/toz oranı uzun süre işlenebilirlik performansını önemli derecede etkilemiştir. Sözü edilen özellikler açısından en iyi sonuç %2,3 oranında 3. tip kimyasal katkı içeren karışımlarda tespit edilmiştir.

Zingg ve ark. (2009) çalışmalarında, hamur karışımlarda PCE'nin farklı C₃A içerikli çimento tipleri ile etkileşim mekanizmaları üzerine araştırma yapmışlardır. C₃A içeriğinin değişimi ile birlikte, sentezlenen süperakışkanlaştırıcı katkıların polietilen-oksit yan zincir yoğunluğu ve uzunluğu değiştirilmiştir. Çimentodaki C₃A içeriğinin ve süperakışkanlaştırıcıların karışımların işlenebilirlik özellikleri ve geciktirme olayı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçta, çimentonun C₃A içeriğinin artışıyla, katkının doygunluğa ulaşması için daha büyük miktarlarda PCE gerektirdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, C₃A'nın artışı ile karışımdaki eşik kayma gerilmesini düşürmek için gerekli katkı miktarı daha artış göstermiştir. PCE moleküllerinin yan zincir yoğunluğunun artışı ile çimento yüzeyine daha kuvvetli adsorbe olduğu ve böylece çimento hamurunun eşik kayma gerilmesini azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca kısa yan zincirlere sahip PCE molekülleri çimento hamurunun priz süresini uzun yan zincirlere sahip PCE moleküllerine göre daha fazla uzattığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak yazarlar, katkıların moleküler yapısının optimizasyonu açısından, uzun yan zincirlere sahip PCE moleküllerinde yüksek oranda yük bulunması durumunda çimentolu sistemlerde iyi işlenebilirlik elde edilebildiğini öne sürmüşlerdir.

Ran ve ark. (2009) çalışmalarında, süperakışkanlaştırıcıların yapısındaki tarak benzeri eşpolimerlerin yan zincir uzunluğunun değişiminin çimentolu sistemlerde dağılım ve reolojik özellikler üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu amaca yönelik olarak, farklı yan zincir uzunluklarına sahip iki grup poliakrilikasit ve polietilenoksitten oluşan katkılar sentezlemişlerdir. Bunlardan birinci grup bir mol molekül başına hemen hemen aynı karboksilik içeriğe sahiptir. İkinci grup ise bir gram polimer başına aynı karboksilik içeriğine sahiptir. Çimentolu sistemlerin zeta potansiyeli, reolojik özellikleri, polimerlerin adsorpsiyon ve dağılım özellikleri üzerine tarak tipi eşpolimerlerdeki yan zincir uzunluğunun etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Bu kapsamda çimento hamuru karışımları hazırlamış ve farklı tipte katkıların adsorpsiyon miktarları TOC analizi (Total

Organic Carbon Analyzer) ile belirlemiştir. Hamur karışımlarda mini yayılma deneyi uygulanmış, akışkanlık ve reolojik davranışları incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre, akışkanlaştırıcı katkıların karışımda dağılma etkisi, adsorbe olmuş eşpolimer miktarı arttıkça artmıştır. Ancak eşpolimerlerin karışımda dağılma gücü, katkının yan zincir uzunluğuna bağlı olduğu görülmüştür. Bu bağlamda uzun yan zincirlere sahip katkıların, kısa yan zincire sahip olanlardan daha fazla dağılma gücüne sahip olduğu tespit edilmiştir. Karışımlarda uzun yan zincirler veya düşük iyonik içerikli eşpolimerlerin bulunması zeta potansiyelleri üzerinde çok az etkiye sahip olurken, yüksek iyonik içeriğe sahip kısa yan zincirli eşpolimerler, farklı moleküler yapısı ve adsorbe olmuş polimerin yönelimi nedeniyle en büyük nihai potansiyele sebep olmuştur. Uzun yan zincire sahip polimerler, daha güçlü sterik etkiden dolayı yan zinciri kısa olan polimerden karışımlarda daha yüksek dağılma gücü göstermiştir. Yüksek iyonik içerikli kısa yan zincire sahip polimerlerde, hem elektrostatik itme, hem de sterik etkiler katkının karışımda dağılma etkisinden sorumlu olduğu bildirilmiştir.

Qiu ve ark. (2011) araştırmalarında farklı yan zincirler ve sülfonik grup içeren polikarboksilat esaslı süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkıları sentezlemiştir. Çimentolu sistemler üzerinde bu katkılardaki sülfonik grupların ve yan zincirlerin etkisi, zeta potansiyel ölçümleri yapılarak, adsorpsiyon tabakası kalınlığı, hamur akışkanlığı, reolojik özellikleri ve priz süresi belirlenerek incelenmiştir. Molar oranı 1/1 olan uzun ve kısa polietilenoksit (PEO) yan zincirlerinin her ikisini de içeren katkıları sadece kısa veya sadece uzun PEO yan zinciri içeren katkılarda daha iyi dağılma özelliği göstermiştir. Bu bağlamda hem uzun hem de kısa yan zincire sahip katkıları içeren çimento hamuru karışımlarının görünür viskozite değerinin sadece kısa ve sadece uzun yan zincir içeren karışımlara göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Kısa yan zincire sahip katkıları içeren çimentolu sistemlerde priz gecikme etkisi uzun yan zincire sahip katkıları içeren çimentolu sistemlere göre daha fazla olmuştur. Hem kısa hem uzun yan zincirler içeren katkıların priz gecikme etkisi kısa veya uzun yan zincire sahip katkıların arasında olmuştur. Katkılarda sülfonik grup içeriğinin artmasıyla çimentolu sistemlerin priz süresinde önemli bir değişimin meydana gelmediği yazarlar tarafından beyan edilmiştir.

Ferrari ve ark. (2011) çalışmalarında, süper akışkanlaştırıcıların çimento süspansiyonları üzerindeki etkisinin daha iyi bir şekilde anlaşılmasına katkıda bulunmak amacıyla farklı teknik ve yaklaşımlar kullanarak araştırmalar yapmışlardır. Bu kapsamda reoloji, adsorpsiyon, zeta-potansiyel ve atomik kuvvet mikroskopisi gibi deneysel teknikler kullanmışlardır. Farklı yapıda bir seri süperakışkanlaştırıcıların, farklı kimyasal bileşimlere sahip iki tip çimento ve iki farklı tipte toz malzeme (magnezyum oksit ve kalsit) kullanılarak, su içinde veya sentetik çimento çözeltisinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Söz konusu bu sistemlerde reolojik özellikler ve PCE adsorpsiyonu ile ilgili deneyler yapmışlardır. Polimer yüzeylerindeki yükün fazla olması durumunda, süperakışkanlaştırıcıların daha iyi adsorbe olduğu sonucuna varılmıştır. Böylece, karışımda yüksek dağılma kuvvetlerinin ve dolayısıyla reolojik özelliklerin gelişmesini sağladığı gözlemlenmiştir. 10 dakikalık hidrasyondan sonra farklı miktarlarda etrenjit içeren iki tip çimento hamuru üzerinde yapılan testler, bu hidrasyon ürününün, çimento partiküllerinin yüzey alanını artırarak ve süperakışkanlaştırıcıların adsorpsiyonunun artmasını sağlayarak, hamurun işlenebilirliğini güçlü bir şekilde etkilediği tespit edilmiştir.

Ding ve arkadaşları (2012) farklı ana zincir ve yan zincir uzunluklarına sahip polikarboksilat-eter esaslı su azaltıcı katkıların trikalsiyum silikatın (C_3A) hidrasyon ısısı ve hidrasyon ürünlerinin polimerizasyon derecesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu kapsamda TAM AIR izotermal mikrokaloimetre ve nükleer manyetik rezonans yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, daha kısa ana zincirlere veya daha uzun yan zincirlere sahip polikarboksilat molekülleri C_3A kaynaklı erken hidrasyonun gecikmesini arttırmıştır. Ana zincir uzunluğu uzadıkça veya yan zincir uzunluğu kısaldıkça hidrasyon derecesi artmıştır.

Lv ve ark. (2012a), akrilik asit, metalil sülfonik asit, alil polietilen glikol ve maleik anhidritlere bağlanmış β -siklodekstrinin (β -CD) eşpolimerleşmesiyle modifiye polikarboksilat süperakışkanlaştırıcı (MPS) sentezlemişlerdir. MPS'nin uygulama performansı üzerine β -CD'nin içerik etkileri çimento hamurunun akışkanlığı, priz süresi, çimento partikülleri üzerine MPS'nin adsorpsiyon miktarı, çimento zeta potansiyeli, çimento hamurunun farklı hidrasyon yaşlarında kalorimetre-termogravimetrik

analizleri araştırılmıştır. Sonuçlara göre çimento hamurunun priz süresi ve başlangıç akışkanlığı β -CD yan zincirlerinin sayısının artmasıyla artış göstermiştir. Çimento partikülleri üzerinde MPS'nin yayılma kapasitesi sterik engelleme etkisinden ve β -CD yan zincirlerinin hava sürüklenme etkisinden geldiği tespit edilmiştir.

Lv ve ark. (2012b), polietilen glikol yan zincir ve ana zincir arasında eter bağları ve ester bağları ile polikarboksilat süper akışkanlaştırıcılar (PCs) sentezlemiştir. Betonun performansı üzerine PCs molekül bağ modunun etkileri, çökme kaybı testi ve termogravimetrik analizi kullanılarak ve akışkanlık, adsorpsiyon ve priz süresi analiz edilerek araştırılmıştır. Analiz sonuçlarına göre PCs moleküllerinde ana zincir ve PEG yan zincir arasındaki bağlantı, çimento hamuru ve betonun performansı üzerine önemli etki göstermiştir. Ester bağlı PCs'ler eter bağlı PCs'ler ile kıyaslandığında çimento hamurunda daha yüksek akışkanlığa ve daha yüksek su azaltma oranına sahip olmuşlardır. Bu durumun katkının çimento partikülleri üzerinde daha yüksek miktarda adsorbe olmasından kaynaklandığı ve karboksilik grup ve yan zincirlerin alternatif dağılımı ile ilişkili olduğundan kaynaklandığı bildirilmiştir. Ancak alkali ortamında ester bağların eter bağlardan daha savunmasız oldukları tespit edilmiştir. Bu durumda betonun daha hızlı çökme kaybına uğradığı ve priz süresinde azalmaların meydana geldiği belirlenmiştir. Eter bağlı PC'ler ester bağlı PC'lerle karşılaştırıldığında karışımlarda akışkanlık ve çökme kaybı bakımından daha iyi performans göstermiştir.

Janowska-Renkas (2013) çalışmasında akrilik asit ve maleik asitten türetilen dört tip süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkının çimento hamurunun özelliğine etkisi incelenmiştir. Yazarlara göre uzun ana zincirlere, uzun yan zincirlere ve karboksilik gruplara sahip olan maleik esaslı süper akışkanlaştırıcılar daha yüksek moleküler kütleye sahip olduğundan hidrofilite özelliği göstermektedir. Böylece söz konusu katkıları içeren karışımlar işlenebilirlik özelliği açısından daha üstün performans sergilemiştir. Öte yandan, kısa ana zincire ve kısa yan zincire sahip, karboksilik gruplar içermeyen akrilik asit esaslı akışkanlaştırıcıların çimento esaslı karışımlarda etkisinin daha az olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, maleik esaslı süper akışkanlaştırıcılar karışımın hidrasyon sürecini, akrilik asit esaslı süper akışkanlaştırıcılardan çok daha büyük ölçüde yavaşlattığı belirlenmiştir.

Peng ve ark. (2013) çalışmalarında yan zincirlerin, polikarboksilat tipi süperakışkanlaştırıcıların (PC'ler) çimento hamurundaki dağılım özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla kısa, hem kısa hem uzun ve uzun yan zincir uzunluklarına sahip akışkanlaştırıcı katkılar sentezlemişler ve çimento hamuru karışımlarında söz konusu bu katkıların performanslarını araştırmışlardır. Katkıların yan zincirlerinin, çimento hamuru karışımlarının akışkanlığı, zeta potansiyeli ve adsorpsiyonu üzerindeki etkisi sistematik olarak araştırılmış ve parçacıklar arasındaki toplam potansiyel enerji hesaplanmıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri 5 g çimento ve farklı tipte akışkanlaştırıcı katkı içeren 100 ml iyonsuzlaştırılmış su ile üretilen karışımlarla yapılmıştır. 20 g çimento ve farklı tip katkıları içeren 50 ml iyonsuzlaştırılmış su ile üretimler gerçekleştirilmiş ve TOC analizi ile adsorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Son olarak 0,23 su/çimento oranı ve 300 g çimentoya sahip çimento hamuru karışımları üretilerek mini çökme konisi vasıtasıyla karışımların akışkanlık özellikleri incelenmiştir. Deneysel sonuçlarına göre farklı yan zincir uzunluklarına sahip katkılar, çimento parçacıklarının yüzeyinde farklı adsorpsiyon davranışı göstermiştir. Katkının kısa yan zincirlerinin oranı arttıkça, katkının adsorpsiyon miktarı artmıştır. Çimento hamurlarında, hem kısa hem de uzun yan zincirleri olan katkı, kısa yan zincirleri olan katkıdan daha iyi dağılım özelliği göstermiştir.

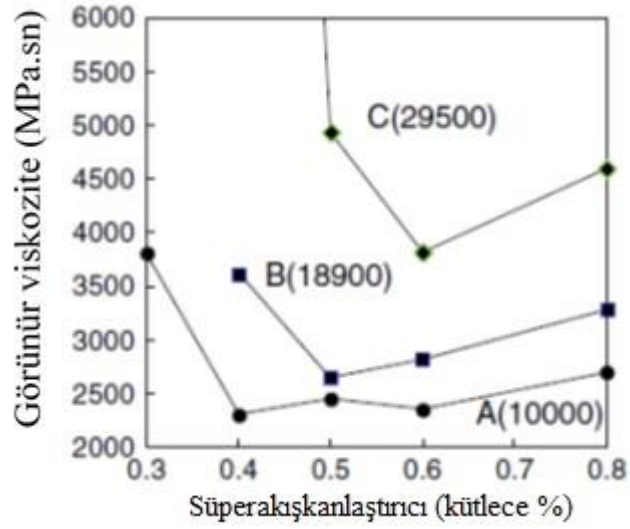
Lv ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada eşpolimer itonik asit ve polioksietilen eter grubu (IPCs) ve eşpolimer maleik anhidrit ve polioksietilen eter grubu (MPCs) polikarboksilat bazlı süper akışkanlaştırıcıların özelliklerini araştırmışlardır. IPCs ve MPCs'nin özellikleri üzerine karboksil grubu ana zincir bağlantı modunun etkilerini, basınç dayanımlarını, boşluk çaplarını ve hamur akışkanlığını değerlendirmişlerdir. Ayrıca çimento hidratasyonu ve akış üzerine fonksiyonel grup etkilerini, hidroksil, karboksil ve sülfürik grupların oranlarını düzenleyerek incelemişlerdir. Sonuç olarak ana zincire dolaylı olarak bağlanmış karboksil grubunun yarısı IPCs grubu olan yapılar ile ana zincire direkt olarak bağlanmış diğer yarısı IPCs grubu olan yapılar ana zincire direkt bağlantılı olan yapılarla karşılaştırıldığında daha iyi yayılma kapasitesi, daha yüksek akışkanlık, daha düşük akışkanlık kaybı ve daha küçük boşluk çaplarına sahip olduğu görülmüştür.

Ushiro ve arkadaşları (2013) 3 tip polikarboksilat esaslı akışkanlaştırıcı katkıları üzerine araştırma yapmışlardır. Söz konusu katkıların yan zincir uzunlukları, molekül ağırlıkları ve kütlece akrilik asit oranları Çizelge 2.5'te gösterilmiştir. Yapılan araştırmada endüstriyel bir yan ürün olan silis dumanının kalitesine bağlı olarak karışımların akışkanlık performansının değiştiği tespit edilmiştir. Bu özelliğin etkisini ortadan kaldırmak için, ortalama çapı 106 nm olan ve neredeyse küresel bir şekle sahip silis dumanı kullanılmıştır.

Çizelge 2.5. Akışkanlaştırıcı katkıların özellikleri

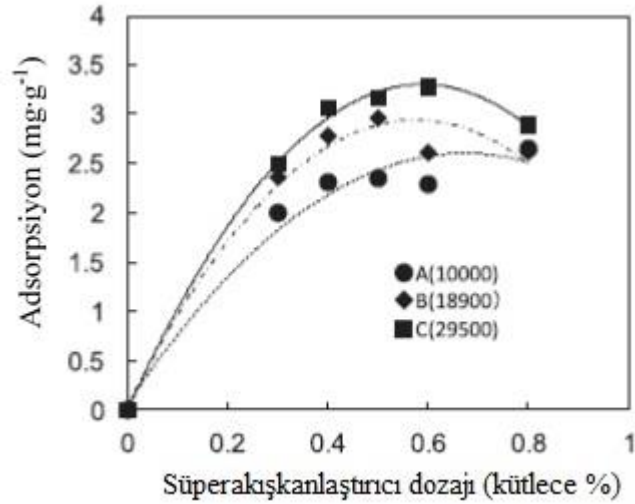
	A	B	C
Yan zincir uzunluğu (mol)	25	25	25
Molekül ağırlığı (gr/mol)	10000	18900	29500
Akrilik asit oranı (%)	25	25	25

Su/toz oranının 0,16 olması durumunda, PCE katkı dozajı ve çimento hamuru görünür viskozitesi arasındaki ilişki Şekil 2.15'te gösterilmiştir. Şekil 2.15'e göre görünür viskozite için elde edilen en düşük değer, 3 tip süper akışkanlaştırıcının karışımlarda kütlece yaklaşık %0,6 kullanılması durumunda gerçekleşmiştir. En küçük molekül ağırlığa sahip olan katkının ilave edildiği hamur karışımı (PCE-A), diğer karışımlara göre en az katkı dozajında en düşük viskozite değerine sahip olmuştur. Buna karşılık, viskozite bakımından en olumsuz performans sergileyen karışım ise molekül ağırlığı yüksek olan katkıyı içeren hamur karışımı (PCE-C) olmuştur.



Şekil 2.15. Düşük su/toz oranında, akışkanlaştırıcı katkı içeren hamur karışımların akışkanlığı (Ushiro ve ark. 2013)

Molekül ağırlıkları farklı olan akışkanlaştırıcı katkıların toz malzeme üzerine adsorpsiyon miktarı Şekil 2.16'da gösterilmektedir. Molekül ağırlığı en yüksek olan katkının (PCE-C) adsorpsiyon miktarı en büyük olmuştur. Şekil 2.16'dan da anlaşıldığı gibi katkıların molekül ağırlığının azalmasıyla adsorpsiyon miktarının azaldığı görülmüştür.



Şekil 2.16. Farklı molekül ağırlığına sahip polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcıların adsorpsiyon miktarı (Ushiro ve ark. 2013)

Normal su/çimento oranlarında, katkıların dağılma performansı, PCE'nin adsorpsiyonu veya molekülün boyutu ile ilgilidir. Katkının adsorpsiyon miktarı ve molekül boyutu arttıkça partiküllerin karışımda dağılma etkisinde artış görülmektedir. Ancak, düşük su/toz oranlarında, adsorpsiyon miktarı ile molekülün boyutu arasındaki ilişkinin hamur karışımının akışkanlığına olan etkisinde ters bir eğilim vardır. Bu bağlamda, hem adsorpsiyon miktarının hem de molekül boyutunun küçük olduğu PCE-A'yı içeren hamur karışımların en iyi akışkanlık performansı gösterdiği tespit edilmiştir.

Zhang ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, polikarboksilat (PC) esaslı kopolimerlerin yük özelliklerinin, çimento hidrasyonundaki gecikme ve adsorpsiyon davranışları üzerine etkileri araştırılmıştır. PC kopolimerleri, makromonomerin anyonik ve katyonik monomerler ile birlikte polimerleştirilmesiyle sentezlenmiştir. Elde edilen monomerler, homo-polimerler ve PC kopolimerlerin çimento hidrasyonu ve adsorpsiyon davranışlarına etkileri sırasıyla kalorimetre ve toplam organik karbon testleri yardımıyla belirlenmiştir. Çimento hamurunda monomerler için hiçbir adsorpsiyon ve gecikme gözlenmezken, bunun karşılığında homopolimerler için farklı adsorpsiyon ve gecikme oranları tespit edilmiştir. Ayrıca PC kopolimerlerin yük özelliklerinin adsorpsiyon davranışlarını ve gecikmeyi güçlü bir şekilde belirlediği ifade edilmiştir.

Kong ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada polikarboksilat esaslı süper akışkanlaştırıcıların karboksilat grubun yoğunluğu, grup içerik fonksiyonu, moleküler ağırlık ve yan zincir polimerleşme derecesi gibi moleküler yapısında incelemelerde bulunmuşlardır. Ürettikleri çimento hamurlarının su/çimento oranını 0,40 ve süper akışkanlaştırıcı miktarını da çimento dozajının %0,3'ü oranında kullanmışlardır. Ayrıca çimento hidrasyonu üzerine farklı polikarboksilat süper akışkanlaştırıcıların priz geciktirme mekanizmalarını araştırmışlardır. Yaptıkları deney sonuçlarına göre polikarboksilat esaslı süper akışkanlaştırıcı gruplarında karboksil grubu miktarı arttıkça ilk hidrasyon sıcaklığının maksimum değeri azalmıştır. Karışımda karboksil grubundaki artış ile çimento parçacıklarının kimyasal katkı emme kapasitesinde artış meydana gelmiştir.

Dalas ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, PCE'lerin katkıların sülfat rekabetçi adsorpsiyonunu arttırmak ve dozajı minimuma indirmek için, adsorpsiyon özelliklerini

etkileyen PCE kimyasal yapı parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. PCE adsorpsiyonu kalsit ve etrenjit üzerinde araştırılmıştır. Bu kapsamda polioksietilen yan zincir uzunluğu ve yoğunluğunun, PCE anyonik fonksiyonunun (karboksilat, dikarboksilat veya fosfat) adsorpsiyon üzerindeki etkileri analiz edilmiştir. Sonuç olarak, anyonik fonksiyonun değiştirilmesinin sülfat rekabetçi adsorpsiyonuna karşı direncin artırılması için iyi bir yol olduğu tespit edilmiştir. Bu bağlamda en duyarlı sonuçları karboksilat polimerlerin verdiği belirlenmiştir.

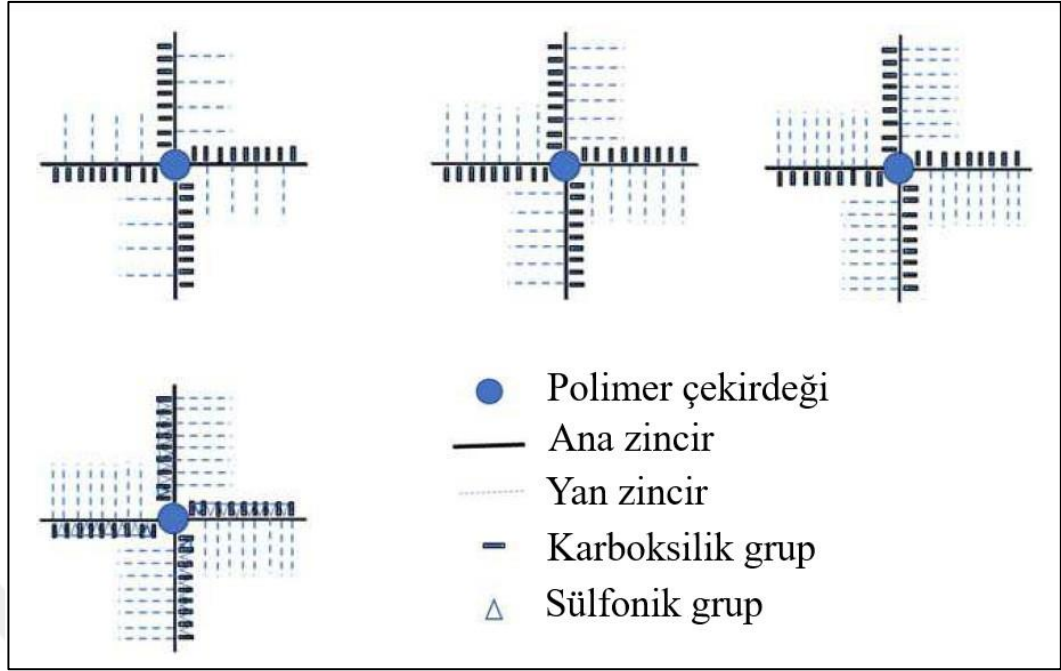
Liu ve ark. (2015) çalışmalarında sentezledikleri farklı yapılara sahip polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların çimento hamurunun reolojik özellikleri ve zeta potansiyeli üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışma kapsamında çimento hamuru karışımlarının zeta potansiyeli ve reolojik özellikleri ile akışkanlaştırıcı katkıların yan zincir uzunluğu ve yoğunluğu arasında önemli bir ilişkinin olduğunu tespit etmişlerdir. Daha kısa yan zincir ve daha düşük yoğunluğa sahip katkılar daha yüksek anyonik yük yoğunluğu sergilemiştir. Bunun sonucunda zeta potansiyeli değeri daha yüksek olmuştur. Ayrıca, zeta potansiyeli açısından yan zincir yoğunluğu etkisi, yan zincir uzunluğuna kıyasla daha belirgin olduğu bildirilmiştir. Yan zincir uzunluğunun artması, katkıdaki sterik itki kuvvetini daha etkili hale getirmiştir. Böylece, karışımların viskozite ve kayma gerilmesinin azalmasına neden olmuştur.

He ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada akrilik asit, üç farklı propil metakrilat ile kısmen ve tamamen ikame edilmiş olup bu durumun çimento hamurlarının adsorpsiyon, yayılma ve hidrasyon davranışlarına etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlara göre kısmen ikame edilen katkıların adsorpsiyon davranışlarının kontrol grubuna oranla daha iyi olduğu ve ayrıca hidrasyonu hızlandırdığı belirlenmiştir.

Tan ve ark. (2017) çalışmalarında polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcıların karışımlarda yayılması ve çimento tanecikleri üzerine adsorpsiyon davranışları üzerine katkının yan zincir grubunda bulunan ester grubun etkilerini araştırmışlardır. Bu kapsamda çalışmalarında iki tip polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkının performansı karşılaştırılmıştır. Ester grubun etkisini belirlemek için birinci

katkıda yan zincirler ester grup ile oluşturularak akrilik asit, isopentenol polioksietilen ve hidroksi etil akrilat ile sentezlenmiştir. İkinci katkı ise sadece akrilik asit ve isopentenol polioksietilen ile sentezlenmiştir. Söz konusu kimyasal katkıları karışımlara ilave edilip çimento hamurunun akış özellikleri test edilerek katkıların karışımda dağılıma performansları tartışılmıştır. Toplam organik karbon analizi yapılarak adsorpsiyon miktarları ölçülmüş ve x-ray fotoelektron spektroskopisi ile adsorpsiyon tabakası belirlenmiştir. Fourier-transform kızılötesi spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans ve pH değeri, ester grubun stabilitesini doğrulamak için kullanılmıştır. Çimento parçacıklarının kimyasal katkıyla oluşturduğu elektro-kinetik özellikler, zeta potansiyel ölçümleri yapılarak belirlenmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre ester grubun yan zincirde bulunması başlangıç adsorpsiyon miktarını, başlangıç zeta potansiyelini ve başlangıçta katkının miktarını azaltmıştır. Ancak ileri zamanlarda adsorpsiyon miktarını ve adsorpsiyon tabakasının kalınlığını artırmıştır.

Zhao ve ark. (2018) polimer yapısı yıldız şeklinde olan akışkanlaştırıcı katkıları içeren çimento sistemlerinin akışkanlık, hidrasyon, priz süresi ve mikro yapıları arasındaki ilişkileri incelemişlerdir. Bu bağlamda 4 tip yıldız şeklinde polimere sahip olan polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcı sentezlemiştir. Söz konusu katkıların şematik olarak gösterimi Şekil 2.17'de verilmiştir. 1, 2 ve 3. katkıların ana zincire bağlı non-iyonik yan zincir yoğunlukları (sayıları) birbirinden farklıdır. 4. katkının yan zincir yoğunluğu 3. katkıyla aynıdır. Tek farkı ana zincir üzerinde sodyum metalil sülfonat monomeri bulundurmasıdır. Söz konusu katkıları içeren çimento hamuru karışımlarının akışkanlık performansları karşılaştırılmıştır. Ayrıca, hamur karışımlarda katkının adsorpsiyon miktarı TOC analizi ile belirlenmiş ve zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 2.17. Yıldız şeklindeki akışkanlaştırıcı katkıların şematik gösterimi

Deney sonuçlarına göre aynı miktarda farklı katkı tipleri kullanılmış çimento hamuru karışımlarında, yan zincir yoğunluğu ve molekül ağırlığının artmasıyla akışkanlığının azaldığı tespit edilmiştir. Ancak yan zincir yoğunluğunun ve molekül ağırlığın azalmasıyla, çimento parçacıklarının yüzeyindeki katkı adsorpsiyon miktarı artmıştır. Katkının yıldız şeklinde kimyasal yapıya sahip olması, polimerin çimento yüzeyindeki adsorpsiyon davranışını etkilediği ve bu tip katkıların çimentoya adsorbe olması sonucunda elektrostatik itmeyi arttırdığı tespit edilmiştir.

Zou ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada, sodyum glikonat (SG) ve polikarboksilat (PCE) arasındaki etkileşim ve PCE-SG sisteminin adsorpsiyon ve dağılma davranışları incelenmiştir. Bu amaçla yan zincir yoğunluğu ve yan zincirin ana zincire bağlanma oranı farklı olan polioksietilen eter ve arklik asit esaslı iki adet PCE sentezlenmiştir. Bu kapsamda katkıların adsorpsiyon ve dağılma özellikleri incelenmiştir. PCE'nin çimento yüzeyine adsorbe olma yeteneğinin SG'ye oranla daha iyi olduğu belirlenmiştir. Dağılma özelliğinin ise sadece SG dozajına bağlı olmadığı, PCE'nin molekül yapısının da etkili olduğu ifade edilmiştir.

Qian ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, taze betonda yüksek viskozite problemini çözmek için yeni bir viskozite azaltıcı PCE sentezlenmiştir. PCE içeren taze betonun reolojik performansları incelenmiştir. Ayrıca karışımların yüzey gerilimi, adsorpsiyon davranışı ve zeta potansiyeli analiz edilmiştir. Plastik viskozite, mezomekanik işlem modeline göre T50 ve V-hunisi zamanı ile iyi bir korelasyon göstermiştir. Buna ilaveten, bu çalışma, su azaltıcı katkının molekül ağırlığının ve yan zincir uzunluğunun azaltılmasının ve hidrofobik grupların kullanılmasının, katkının karışım içerisinde çimentoyu dağıtma kapasitesini ve viskozite azaltma etkinliğini artırdığı belirlenmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada sentezlenen katkının beton karışımlarda viskozite düşürücü bir madde olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Feng ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcıların moleküler yapısının, çimento ve taş tozu içeren hamur karışımların davranışları üzerine etkilerini araştırmışlardır. Karışımlarda %5 ve %20 oranlarında Ledong ve Haikou yöresine ait 2 tip taş tozu kullanılmıştır. Ayrıca karışımlarda farklı yan zincir uzunluklarına ve yoğunluklara sahip 5 tip süperakışkanlaştırıcı katkı kullanmışlardır. Bu katkıların üçünde aynı uzunlukta yan zincirler ve farklı yoğunlukta karboksilat grupları sentezlenmiştir. Birinde kısa yan zincir ve diğerinde farklı uzunlukta hem uzun hem de kısa yan zincirlerin bir kombinasyonu oluşturulmuştur. Uzun yan zincire ve düşük yoğunluklu karboksilat gruplarına sahip olan akışkanlaştırıcı katkıları, diğer katkıları göre çimento hamuru karışımlarında daha iyi dağılma performansı göstermiştir. Bununla birlikte, katkı doygunluk noktasındaki akış performansı dikkate alındığında, kısa yan zincirli katkıyı içeren taş tozuna sahip çimento hamuru karışımlarının akışkanlığı, diğer katkıları içeren karışımlardan daha yüksek olmuştur. Ledong yöresine ait taş tozu katmanlı bir yapıya sahip olduğundan dolayı akışkanlaştırıcı katkıları bu yapılara daha kolay adsorbe olmuştur. Uzun yan zincirlere sahip katkıları içeren karışımlar akışkanlık açısından düşük performans sergilemiştir. Yazarlar bu olumsuz etkinin uzun yan zincirlere sahip katkı moleküllerinin tabakalı yapının içine hapsolmesinden kaynaklandığını vurgulamışlardır.

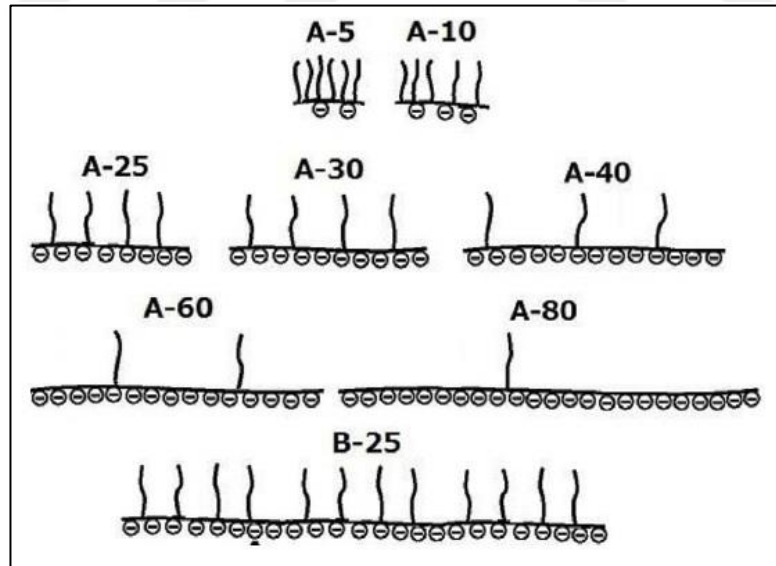
Wang ve ark. (2018), daha uzun yan zincirlere ve daha düşük yan zincir yoğunluğuna sahip katkının daha yüksek adsorpsiyon miktarı ve daha iyi işlenebilirlik sağladığını

belirlemişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon miktarının, sabit ana zincir uzunluğu ve sabit yan zincir yoğunluğu için artan yan zincir uzunluğu ile azaldığını ifade etmişlerdir. Diğer bir çalışmada; Erzen ve ark. (2018), sentezledikleri çeşitli yan zincir yoğunluğuna ve uzunluğuna sahip metakrilik ester esaslı polikarboksilat süper akışkanlaştırıcı katkıların çimento sistemlerin bazı özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak özetle hamur karışımlarında düşük yan zincir yoğunluğuna sahip katkıların daha yüksek akışkanlık ve akışkanlığını koruma performansı gösterdiği tespit edilmiştir.

He ve ark. (2019) araştırmalarında, farklı karboksilik yoğunluklu ve fonksiyonel gruplara sahip polikarboksilat süperakışkanlaştırıcı katkıların adsorpsiyon davranışı, dispersiyon performansı ve çimento hamurunun hidrasyon özellikleri üzerine etkilerini sistematik olarak incelemişlerdir. Farklı kimyasal yapılara sahip olan polikarboksilat esaslı katkılar, yapısındaki akrilik grupların, sülfonik gruplar, ester grupları ve asilamino (acylamino) grubu ile ikame edilmesiyle sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında su/çimento oranı 0,29 olan ve çimento ağırlığının %0-0,5 oranlarında süperakışkanlaştırıcı içeren çimento hamuru karışımları hazırlanmıştır. Söz konusu karışımların akışkanlık performansı mini-çökme deneyi ve reometre deneyi ile adsorpsiyon özellikleri de TOC analizi ile tespit edilmiştir. Deney sonuçlarına göre polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcı katkılardaki karboksilik yoğunluğu ve fonksiyonel gruplar türü katkıların dağılma performansını olduğu kadar adsorpsiyon davranışını da önemli ölçüde etkilendiğini bildirilmiştir. Karboksilik yoğunluğu yüksek veya karboksilik grupların sülfonik gruplarla ikame edilmesiyle sentezlenen katkılar, çimento tanecikleri yüzeyleri üzerinde daha yüksek adsorpsiyon performansı göstermiştir. Böylece karışım içerisinde taze çimento hamuru daha yüksek başlangıç dağılma performansı sağlamıştır. Ayrıca katkılardaki karboksilik yoğunluğunun artması ile çimento hamuru karışımlarında durgunluk periyodu uzamış ve çimentonun hidrasyon kalorimetrik eğrisi pik noktasında gecikme olmuştur. Katkının adsorpsiyon miktarının yüksek olması ise iyonların difüzyonunu engellemiş ve bu nedenle durgunluk periyodunu uzamasına sebep olmuştur. Hızlanma periyodunda, iyi dağılmış çimento taneleri su ile büyük ölçüde temas edebilir ve dolayısıyla çimento hidrasyon reaksiyonlarını destekleyebilir. Karboksilik grupların diğer fonksiyonel gruplarla kısmen ikame edilmesi, katkıların geciktirme etkilerini

önemli ölçüde etkilemiştir. Ayrıca ester grubu veya asilamino gruplarının katkı ana zincirinde bulunması çimento hidratasyonunu uzatmıştır.

Matsuzawa ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada karışım içerisinde çimento yüzeyine adsorbe olmayan süperakışkanlaştırıcı katkıların, silis dumanı içeren çimento hamurunun akışkanlığı üzerindeki etkisini araştırmak için farklı moleküler yapılaraya sahip polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcılar kullanmışlardır. Yazarlar bu amaçla çalışma kapsamında sekiz metakrilat tipi polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcı katkı sentezlemişlerdir. Sekiz süperakışkanlaştırıcının gerçek moleküler yapısının, katkı genel yapısına oldukça benzer olduğu varsayılmıştır. Yaklaşık 10.000 g/mol ortalama molekül ağırlığına ve farklı karboksilat grup yoğunluğuna sahip (farklı ana zincir uzunluğuna sahip) yedi metakrilat tipi süperakışkanlaştırıcı katkı (A5,10,25,30,40,60,80) sentezlenmiştir. Ayrıca diğer 7 katkıdan daha yüksek molekül ağırlığa sahip olan 1 adet katkı (B25) daha sentezlenmiştir. Katkıların moleküler ağırlıkları neredeyse eşit olduğundan, karboksilat gruplarının yoğunluğundaki artış yan zincirlerin yoğunluğunu azaltmıştır. Katkıların şematik görünümü Şekil 2.18’de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Süperakışkanlaştırıcı katkıların şematik gösterimi (Matsuzawa ve ark. 2019)

Çimento hamuru düşük hidratasyon ısıyı sağlayan portland çimentosu, ultra-ince silis partikülü ve polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcı çözeltiden oluşmuştur. Söz konusu katkıları içeren hamur karışımlarında katkı adsorpsiyon miktarı ve hamur akışkanlığı üzerine araştırmalar yapmışlardır. Araştırmalar sonucunda, yeterli karboksilat gruplarına sahip olan süperakışkanlaştırıcılar, çimento hamuru çözeltisindeki katı faza adsorbe olabildiğini ve adsorbe olan süperakışkanlaştırıcıların miktarları belirli bir dozajın üstüne çıktığında doygunluk noktasına çıktığını tespit etmişlerdir. Ayrıca karışımlara doygunluk noktasındaki katkı miktarından daha fazla katkı ilave edildiğinde, adsorbe olmayan süperakışkanlaştırıcı katkıların da akışkanlığı artırıcı etki gösterdiğini belirlemişlerdir. Daha kısa ana zincir uzunluğuna ve daha az karboksilat grubuna sahip olan süperakışkanlaştırıcılar, adsorbe olan süper akışkanlaştırıcı miktarında bir azalmaya neden olmuş, ancak akışkanlık korunmuştur. Orta uzunlukta ana zincire sahip olan süperakışkanlaştırıcı katkıların adsorbe olan miktarı değişmemiş, ancak karışımın akışkanlık performansını artırmıştır. Buna karşılık, daha uzun ana zincir uzunluğuna ve daha fazla karboksilat grubuna sahip süperakışkanlaştırıcıların çimento yüzeyine adsorbe olma miktarı artmıştır, ancak polimerlerin takılma probleminden dolayı akışkanlık bundan olumsuz etkilenmiştir. Adsorbe olmayan süperakışkanlaştırıcıların etkisinin, süper akışkanlaştırıcı moleküllerin uzunluğu ve parçacıklar arasındaki mesafeyle ilişkili olduğu düşünülmüştür. Kısa ana zincire sahip süperakışkanlaştırıcı katkıların, partiküller arasına araya girebildiği ve partiküllerin dağılmasına yardımcı olduğu açıklanmıştır. Buna karşılık, düşük su/tozu oranında partiküller arasındaki mesafenin çok küçük olması nedeniyle, uzun ana zincire sahip süper akışkanlaştırıcı katkıların aynı anda birkaç partikül ile etkileşime girebileceği ve partiküller arasında bağ köprüsüne yol açabileceği iddia edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde deneysel çalışma kapsamında kullanılan malzemeler ve uygulanan deneysel yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

3.1. Malzemeler

Bu bölümde tez kapsamında üretilen çimento hamuru, harç ve beton karışımlarının deneysel çalışmalarında kullanılan malzemelerin kimyasal bileşimi, fiziksel özellikleri ve malzeme miktarları verilmiştir.

3.1.1. Çimento

Deneysel çalışma kapsamında CEM I 42.5R tipi çimento kullanılmıştır. TS EN 197-1 standardına uygun olarak özgül yüzeyi ve özgül ağırlığı $3530 \text{ cm}^2/\text{g}$ ve 3,15 olarak tespit edilmiştir. Tüm çimentolu sistemlerde kullanılan çimentonun kimyasal özellikleri Çizelge 3.1’de, mekanik ve fiziksel özellikleri ise Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çimentonun kimyasal bileşimi

Oksit (%)	Çimento
SiO ₂	18,86
Al ₂ O ₃	5,71
Fe ₂ O ₃	3,09
CaO	62,70
MgO	1,16
SO ₃ *	2,39
Na ₂ O+0.658 K ₂ O	0,92
Cl ⁻ *	0,01
Çözünmeyen kalıntı	0,32
Kızdırma kaybı	3,20
Serbest CaO	1,26

*TS EN 197-1’e göre, SO₃ ≤ %3,5, Cl⁻ ≤ 0,01, MgO < %5, Kızdırma kaybı < %5 olmalıdır.

Çizelge 3.2. Çimentonun fiziksel ve mekanik özellikleri

Fiziksel özellikler	CEM I 42.5R	
Özgül ağırlık	3,15	
İncelik		
Özgül yüzey (Blaine, cm²/g)	3530	
0.045 mm elekte kalıntı (%)	7,60	
Mekanik özellikleri		
	1-günlük	14.7
	2-günlük*	26.80
Basınç dayanımı (MPa)	7-günlük	49.80
	28-günlük*	58.5

*TS EN 197-1'e göre, CEM I 42,5R tipi çimentonun 2 günlük basınç dayanımı ≥ 20 MPa ve 28 günlük basınç dayanımı $\geq 42,5$ MPa olmalıdır.

3.1.2. Agregâ

Tez çalışması kapsamında çimento hamuru, harç ve beton karışım deneyleri olarak 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan harç karışımlarında agregâ olarak TS EN 196-1 standardına uygun CEN standart kumu kullanılmıştır. Kumun tane büyüklüğü dağılımı Çizelge 3.3'te gösterilmiştir. Söz konusu standart kumun özgül ağırlığı ve su emme kapasitesi TS EN 1097-6 standardına göre tespit edilmiş ve sırasıyla 2,72 ve kütlece %0,7 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.3. Standart kumun tane büyüklüğü dağılımı

Kare Göz Açıklığı	Kalan (%)	Yığılımlı Elekte Kalan (%)
2,00	0	0
1,60	4,32	7 \pm 5
1,00	33,98	33 \pm 5
0,50	67,11	67 \pm 5
0,16	86,85	87 \pm 5
0,08	99,83	99 \pm 5

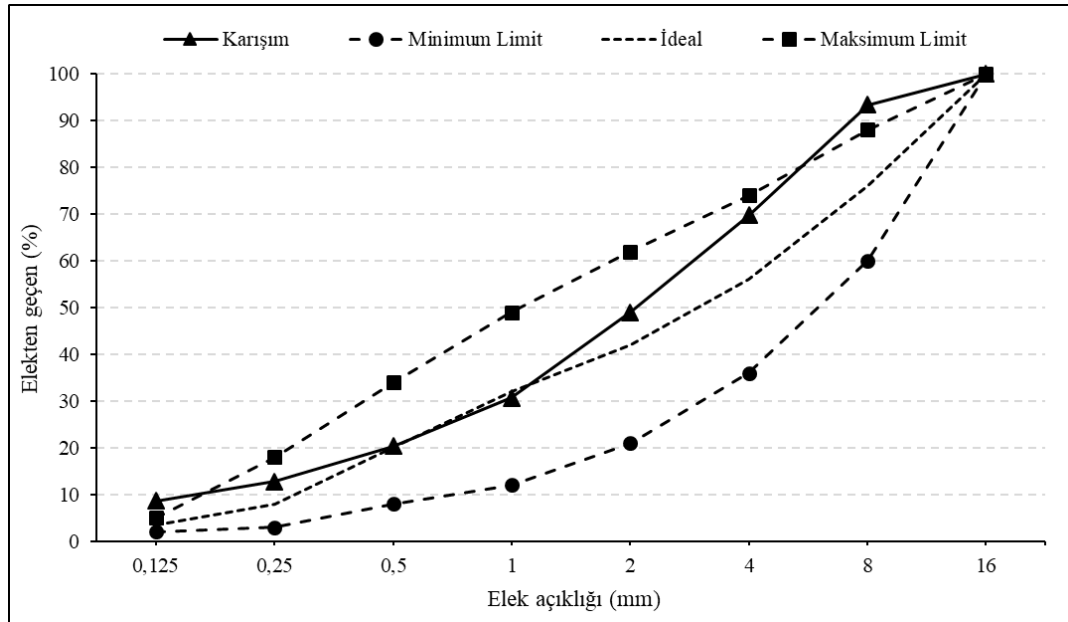
Çalışma kapsamında kendiliğinden yerleşen beton (KYB) karışımları üretilmiştir. KYB karışımlarında en büyük tane çapı 12 mm olan kırma kireçtaşı agregâsı kullanılmıştır.

KYB karışımlarında kullanılan agregaların TS EN 1097-6 standardına göre tespit edilen özgül ağırlığı ve su emme kapasitesi Çizelge 3.4’te verilmiştir.

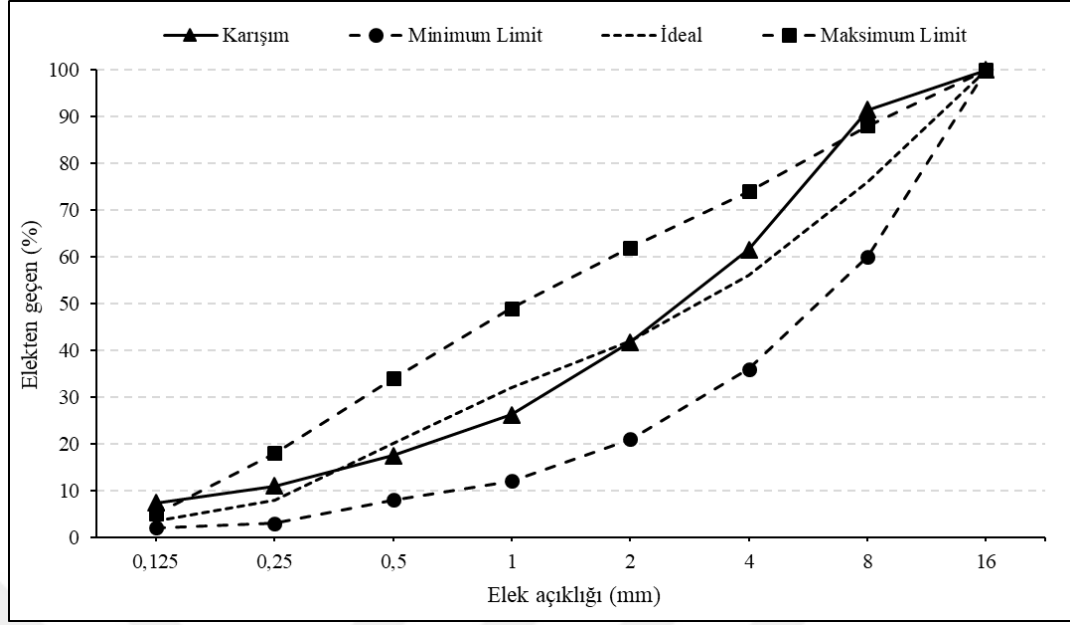
Çizelge 3.4. Agreganın fiziksel özellikleri

Agrega		Özgül Ağırlık	Su Emme Kapasitesi (%)
Tip	Boyut (mm)		
Kireç taşı	0-4	2,67	1,35
	4-12	2,68	0,30

Ana zincir ve yan zincir uzunluk değişimi yapılan katkıları içeren KYB karışımlarında toplam agrega hacminin %65’i 0-4 mm ve %35’i 4-12 mm boyutunda kırma kireçtaşı agregası kullanılmıştır. Anyonik monomer değişiminin yapıldığı katkıları içeren KYB karışımlarında hedef yayılmanın sağlanması için toplam agrega hacminin %55’i 0-4 mm ve %45’i 4-12 mm boyutunda kırma kireçtaşı agregası kullanılmıştır. KYB karışımlarının üretiminde kullanılan agrega karışımının granülometrisi ve ilgili standart sınırları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Ana zincir ve yan zincir uzunluk değişimi yapılan katkıları içeren KYB karışımlarında agrega karışımının gradasyon eğrisi ve TS EN 206-1 standart limitleri



Şekil 3.2. Anyonik monomer değişimi yapılan katkıları içeren KYB karışımlarında agrega karışımının gradasyon eğrisi ve TS EN 206-1 standart limitleri

3.1.3. Su

Beton karışımlarının üretiminde $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta şartlandırılmış içme şebeke suyu kullanılmıştır.

3.1.4. Su azaltıcı katkı

Farklı polimer yapılarına, ana zincir ve yan zincir uzunluklarına ve molekül ağırlıklarına sahip su azaltıcı katkıların çimento-katkı uyumu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 18 adet su azaltıcı katkı sentezlenmiştir.

Çalışma daha önceden de belirtildiği gibi 4 aşamadan oluşmaktadır. Bunlar su azaltıcı katkı anyonik monomer değişimi yapılan katkılar, ana zincir uzunluğu değişimi yapılan katkılar, yan zincir uzunluğu değişimi yapılan katkılar ve sabit molekül ağırlığında ana zincir ve yan zincir uzunlukları değişimi yapılan katkılar olmak üzere sıralanmaktadır.

Anyonik monomer değişimi yapılan su azaltıcı katkıları

Su azaltıcı katkı anyonik fonksiyonel grup değişiminin çimento hamuru, harç ve KYB karışımlarının özelliklerine etkisini araştırmak için ana zinciri aynı, ana zincire bağlanan anyonik grupları farklı 9 adet polikarboksilat-eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı sentezlenmiştir.

Anyonik fonksiyonel grup olarak, ilk seride sadece karboksilat, ikinci seride hem karboksilat hem fosfat (karboksilat fonksiyonel grubu %5, 10, 20 ve 30 oranlarında fosfat grupları ile ikame edilmiştir), üçüncü seride ise hem karboksilat hem sülfonat (karboksilat fonksiyonel grubu %5, 10, 20 ve 30 oranlarında sülfonat grupları ile ikame edilmiştir) fonksiyonel grupları içeren monomerler kullanılmıştır.

Kullanılan su azaltıcı katkı ana zincir molekül ağırlığı, uzunluğu ile doğru orantılıdır. Tüm katkılarda, polietilen yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) 2400 g/mol olarak sabit tutulmuş ve katkıların ana zincir uzunluğu ana zincir üzerindeki non-iyonik grup sayısına göre modifiye edilmiştir. Sonuç olarak ana zincirin uzunluğu, zincirin barındırdığı non-iyonik grup sayısı ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla ana zincir uzunlukları katsayısı olarak belirtilmiştir.

Çalışma kapsamında üretilen katkıların isimlendirilmesi su azaltıcı katkı tipine göre yapılmıştır. Örneğin, anyonik monomeri olarak %100 karboksilat fonksiyonel grubundan oluşan katkılı karışım K ile anyonik monomeri %10 fosfat ve %90 karboksilat fonksiyonel gruplarından oluşan katkılı karışım F10 ile anyonik monomeri %30 sülfonat ve %70 karboksilat fonksiyonel gruplarından oluşan katkılı karışım ise S30 ile gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan su azaltıcı katkıların bazı özellikleri ve GPC (Gel Permeation Chromatography) analizi sonuçları Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.5. Anyonik monomer değişimi yapılan su azaltıcı katkıların özellikleri

Katkı	Anyonik grup tipi	Katkı madde içeriği (%)	pH değeri	Viskozite (cps)	Yoğunluk (g/cm³)
K	Karboksilat	48,0	4,10	300	1,15
S5	%95 Karboksilat- %5 Sülfonat	47,6	4,20	310	1,13
S10	%90 Karboksilat- %10 Sülfonat	48,2	4,10	310	1,16
S20	%80 Karboksilat- %20 Sülfonat	48,0	4,07	330	1,16
S30	%70 Karboksilat- %30 Sülfonat	48,3	4,20	300	1,15
F5	%95 Karboksilat- %5 Fosfat	48,0	4,05	300	1,16
F10	%90 Karboksilat- %10 Fosfat	48,0	4,00	250	1,14
F20	%80 Karboksilat- %20 Fosfat	47,5	4,17	244	1,12
F30	%70 Karboksilat- %30 Fosfat	47,6	4,07	278	1,14

Çizelge 3.6. Anyonik monomer değişimi yapılan su azaltıcı katkıların GPC analiz sonuçları

Katkı	Molekül ağırlığı (kg/mol)	Bir polimer üzerindeki yan zincir (mol)	Bir polimer üzerindeki anyonik grup (mol)	Reaksiyona girmemiş non-iyonik grup (mol)	Ana zincir uzunluğu**	Yan zincir molekül ağırlığı (g/mol)***
K	95	36	123	5	32k	2400
S5	150	56	213	15	54k	2400
S10	65	24	91	6	23k	2400
S20	95	36	130	8	33k	2400
S30	70	26	99	7	25k	2400
F5	55	21	77	5	20k	2400
F10	80	30	111	7	28k	2400
F20	120	45	172	13	43k	2400
F30	65	24	97	8	24k	2400

**GPC analizi sonucunda hesaplanmış ve katsayı olarak verilmiştir.

***Yan zincir tipi tüm katkılarda Polietilenoksittir. Katkıların yan zincir molekül ağırlıkları uzunluklarıyla doğru orantılıdır.

Söz konusu katkılar ile yapılan deneylerden istenilen sonuçlar elde edilemediğinden dolayı bazı katkılar revize edilerek anyonik/non-iyonik grup oranı, serbest non-iyonik grup içeriği, molekül ağırlığı, ana zincir uzunluğu ve yan zincir uzunluğu aynı olacak şekilde tekrardan sentezlenmiştir. Hamur, harç ve beton karışımlarında kullanılan, revize edilerek tekrar sentezlenen su azaltıcı katkıların bazı özellikleri ve GPC analizi sonuçları Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Anyonik monomer değişimi yapılan revize edilmiş su azaltıcı katkıların özellikleri

Katkı	Katı madde (%)	pH	Viskozite (cps)	Yoğunluk (g/cm ³)
K	48,0	4,10	300	1,15
S10	47,8	4,05	295	1,16
S30	48,1	4,12	295	1,14
F10	48,0	4,07	305	1,13
F30	47,9	4,10	310	1,16

Çizelge 3.8. Anyonik monomer değişimi yapılan revize edilmiş su azaltıcı katkıların GPC analiz sonuçları

Katkı	Anyonik/non-iyonik grup oranı (mol/mol)	Serbest non-iyonik grup (mol)	Molekül ağırlığı (kg/mol)	Ana zincir uzunluğu	Yan zincir uzunluğu (g/mol)
K	3,47	2,78	48	21k	2400
S10	3,47	2,78	48	21k	2400
S30	3,47	2,78	48	21k	2400
F10	3,47	2,78	48	21k	2400
F30	3,47	2,78	48	21k	2400

Ana zincir uzunluğu değişimi yapılan su azaltıcı katkılar

Su azaltıcı katkı polimer yapısı değişiminin çimentolu sistemlerin özelliklerine etkisini araştırmak için ana zincir uzunlukları farklı 3 tip polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkı sentezlenmiştir. Katkıların anyonik monomer fonksiyonel grup olarak karboksilat kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında kullanılan su azaltıcı katkı ana zincir molekül ağırlığı, uzunluğu ile doğru orantılıdır. Katkıların, polietilen yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu), serbest non-iyonik içeriği ve anyonik/non-iyonik grup oranı sırasıyla 2400 g/mol, 2.78 mol ve 3.47 mol/mol olarak sabit tutulmuştur. Ancak, katkıların ana zincir uzunluğu her bir ana zincir üzerinde sırasıyla ortalama 10, 21 ve 31 non-iyonik grup barındıracak şekilde revize edilmiştir. Anyonik/non-iyonik grup oranı her bir polimerde sabit tutulduğu için bir ana zincir üzerindeki anyonik grup sayısı da non-iyonik grup sayıları ile orantılıdır. Örneğin non-iyonik grup sayısı ortalama 10 olan polimer için anyonik grup sayısı ortalama 35 olarak ($10 \times 3,47$) hesaplanır. Örnek verilen zincir için ana zincir ortalama 10 adet non-iyonik ve 35 adet anyonik gruptan oluşmaktadır. Her bir polimer için bu hesaplama tekrar edilebilir ve sonuç olarak ana zincirin uzunluğu, zincirin barındırdığı non-iyonik grup sayısı ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla ana zincir uzunlukları sırasıyla 10, 21 ve 31 birim olacak şekilde katsayısı olarak belirtilmiştir. Ana zincir uzunluğu değişimine bağlı olarak katkıların molekül ağırlığı 24-71 kg/mol arasında değişiklik göstermiştir.

Çalışma kapsamında kullanılan kimyasal katkıların isimlendirilmesi ana zincir uzunluklarına göre yapılmıştır. Örneğin, ana zincir uzunluğu en düşük olan katkı PCE10k olarak, en yüksek olan katkı ise PCE31k olarak isimlendirilmiştir. Hamur, harç ve beton karışımlarında kullanılan söz konusu su azaltıcı katkıların özellikleri ve GPC analizi sonuçları Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.9. Ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıların özellikleri

Katkı	Katı madde (%)	pH	Viskozite (cps)	Yoğunluk (g/cm ³)
PCE10k	58,3	3,94	830	1,12
PCE21k	59,9	4,02	1050	1,12
PCE31k	56,5	4,03	1180	1,13

Çizelge 3.10. Ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıların GPC analiz sonuçları

Katkı	Anyonik grup tipi	Anyonik/non-iyonik grup oranı (mol/mol)	Serbest non-iyonik grup (mol)	Molekül ağırlığı (kg/mol)	Ana zincir uzunluğu*	Yan zincir molekül ağırlığı (g/mol)**
PCE10k	Karboksilat	3,47	2,78	24	10k	2400
PCE21k	Karboksilat	3,47	2,78	48	21k	2400
PCE31k	Karboksilat	3,47	2,78	71	31k	2400

* GPC analizi sonucunda hesaplanmış ve katsayı olarak verilmiştir.

** Yan zincir molekül ağırlığı, yan zincir uzunluğu ile doğru orantılıdır. Yan zincir tipi tüm katkılarda polietilenoksittir.

Yan zincir uzunluğu değişimi yapılan su azaltıcı katkılar

Su azaltıcı katkıların yan zincir uzunluğu değişiminin etkisini incelemek amacı ile yan zincir uzunlukları farklı 3 tip polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkı sentezlenmiştir. Söz konusu katkılarda anyonik monomer fonksiyonel grup olarak karboksilat kullanılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan su azaltıcı katkıların yan zincir molekül ağırlıkları, yan zincir uzunlukları ile doğru orantılıdır. Tüm katkılarda ana zincir uzunluğu, serbest non-iyonik miktarı ve anyonik/noniyonik oranı sabit tutulmuştur. Ancak, su azaltıcı katkıların yan zincir molekül ağırlıkları (uzunlukları) sırasıyla 1000 g/mol, 2400 g/mol ve 3000 g/mol olacak şekilde modifiye edilmiştir. Buna bağlı olarak katkıların molekül ağırlıkları 23-60 kg/mol arasında değişiklik göstermiştir. Çalışmada kimyasal katkıların

isimlendirilmesi yan zincir uzunluklarına göre yapılmıştır. Örneğin, yan zincir uzunluğu en düşük (1000 g/mol) olan katkı PCE-1000 olarak, yan zincir uzunluğu en yüksek (3000 g/mol) olan katkı ise PCE-3000 olarak isimlendirilmiştir. Hamur, harç ve beton karışımlarında kullanılan söz konusu su azaltıcı katkıların özellikleri ve GPC analiz sonuçları Çizelge 3.11 ve Çizelge 3.12’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.11. Yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıların özellikleri

Katkı	Katı madde (%)	pH	Viskozite (cps)	Yoğunluk (gr/cm ³)
PCE-1000	48,8	3,96	320	1,14
PCE-2400	59,9	4,02	1050	1,12
PCE-3000	57,9	4,11	990	1,12

Çizelge 3.12. Yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıların GPC analiz sonuçları

Katkı	Anyonik grup tipi	Anyonik/non-iyonik grup oranı (mol/mol)	Serbest non-iyonik grup (mol)	Molekül ağırlığı (kg/mol)	Ana zincir uzunluğu*	Yan zincir molekül ağırlığı (g/mol)**
PCE-1000	Karboksilat	3,47	2,78	23	21k	1000
PCE-2400	Karboksilat	3,47	2,78	48	21k	2400
PCE-3000	Karboksilat	3,47	2,78	60	21k	3000

* GPC analizi sonucunda hesaplanmış ve katsayı olarak verilmiştir.

** Yan zincir molekül ağırlığı, yan zincir uzunluğu ile doğru orantılıdır. Yan zincir tipi tüm katkılarda polietilenoksittir.

Sabit molekül ağırlığında ana ve yan zincir uzunluğu değişimi yapılan su azaltıcı katkılar

Su azaltıcı katkıların ana zincir ve yan zincir uzunluklarının değişiminin etkisini incelemek amacı ile molekül ağırlıkları sabit, ana zincir ve yan zincir uzunlukları birbirinden farklı 3 tip polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkı sentezlenmiştir. Söz konusu katkılarda anyonik monomer fonksiyonel grup olarak karboksilat kullanılmıştır. Katkıların molekül ağırlığı, serbest non-iyonik grup miktarı ve anyonik/non-iyonik grup oranı sırasıyla 48 kg/mol, 2,78 mol ve 3,47 olarak sabit tutulmuştur.

Katkıların ana zincir uzunluğu her bir ana zincir üzerinde sırasıyla ortalama 17, 21 ve 40 non-iyonik grup barındıracak şekilde revize edilmiştir. Anyonik/non-iyonik grup oranı her bir katkıda sabit olduğu için bir ana zincir üzerindeki anyonik grup sayısı da non-iyonik grup sayıları ile orantılıdır. Örneğin non-iyonik grup miktarı ortalama 17 olan polimer için anyonik grup miktarı ortalama 59 olarak ($17 \times 3,47$) hesaplanmaktadır. Söz konusu katkıda ana zincir ortalama 17 adet non-iyonik ve 59 adet anyonik gruptan meydana gelmiştir. Tüm katkılar için bu hesap tekrar edildiğinde, ana zincir uzunluğunun non-iyonik grup sayısı ile (yan zincir sayısı) doğru orantılı olduğu anlaşılmaktadır. Bu bağlamda ana zincir uzunlukları sırasıyla 17, 21 ve 40 birim olacak şekilde katsayı olarak ifade edilmiştir.

Su azaltıcı katkıların yan zincir molekül ağırlıkları, yan zincir uzunlukları ile doğru orantılıdır. Çalışma kapsamında kullanılan katkıların yan zincir molekül ağırlıkları (uzunlukları) sırasıyla 1000 g/mol, 2400 g/mol ve 3000 g/mol olarak modifiye edilmiştir.

Söz konusu bu 3 tip katkıda yan zincir uzunluğu artarken, ana zincir uzunluğu azaltılmıştır. Böylece tüm katkıların molekül ağırlıkları eşit olmuştur. Örneğin katkılar arasında ana zincir uzunluğu en yüksek (40k) ve yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) en düşük (1000 g/mol) olan katkı PCE40k-1000 olarak isimlendirilmiştir. Hamur, harç ve beton karışımlarında kullanılan söz konusu su azaltıcı katkıların özellikleri ve GPC analiz sonuçları Çizelge 3.13 ve Çizelge 3.14'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.13. Ana zincir ve yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıların özellikleri

Katkı	Katı madde (%)	pH	Viskozite (cps)	Yoğunluk (gr/cm ³)
PCE40k-1000	48,1	3,94	460	1,15
PCE21k-2400	59,9	4,02	1050	1,12
PCE17k-3000	55,0	4,08	650	1,13

Çizelge 3.14. Ana zincir ve yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıların GPC analiz sonuçları

Katkı	Anyonik grup tipi	Anyonik/non-iyonik grup oranı (mol/mol)	Serbest non-iyonik grup (mol)	Molekül ağırlığı (kg/mol)	Ana zincir uzunluğu*	Yan zincir molekül ağırlığı (g/mol)**
PCE40k-1000	Karboksilat	3,47	2,78	48	40k	1000
PCE21k-2400	Karboksilat	3,47	2,78	48	21k	2400
PCE17k-3000	Karboksilat	3,47	2,78	48	17k	3000

* GPC analizi sonucunda hesaplanmış ve katsayı olarak verilmiştir.

** Yan zincir molekül ağırlığı, yan zincir uzunluğu ile doğru orantılıdır. Yan zincir tipi tüm katkılarda polietilenoksittir.

3.2. Karışımların Hazırlanması

3.2.1. Çimento hamuru karışımlarının hazırlanması

Çimento-katkı uyumunu araştırmak amacıyla farklı kimyasal yapılara sahip katkıları içeren çimento hamuru karışımları hazırlanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalar dikkate alınarak Marsh-hunisi ve mini çökme deneylerinde hamur karışımlarının su/bağlayıcı oranı 0,35 olarak seçilmiş, çimento ve su miktarları sabit tutulmuştur (Aitcin 2004). Hamur karışımların isimlendirilmesi, su azaltıcı katkı isimlendirilmesine benzer yapılmıştır. Karışımların içerdiği malzeme miktarları Çizelge 3.15'te verilmiştir.

Çizelge 3.15. Hamur karışımlarının üretiminde kullanılan malzeme miktarları

Hamur Karışımı	Çimento (g)	Su (g)	SAK* (%)
K	700	245	0,75-2,25
S5	700	245	0,75-2,25
S10	700	245	0,75-2,25
S20	700	245	0,75-2,25
S30	700	245	0,75-2,25
F5	700	245	0,75-2,25
F10	700	245	0,75-2,25
F20	700	245	0,75-2,25
F30	700	245	0,75-2,25
PCE10k	700	245	0,75-2,25
PCE21k	700	245	0,75-2,25
PCE31k	700	245	0,75-2,25
PCE-1000	700	245	0,75-2,25
PCE-2400	700	245	0,75-2,25
PCE-3000	700	245	0,75-2,25
PCE40k-1000	700	245	0,75-2,25
PCE21k-2400	700	245	0,75-2,25
PCE17k-3000	700	245	0,75-2,25

*SAK: Su azaltıcı katkı

Her su azaltıcı katkı tipi için, çimento ağırlığının %0,75'i ile %2,25'i arasında değişen 7 farklı oranda su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Hamur karışımların hazırlaması aşağıdaki yöntemle yapılmıştır.

- 1) İlk olarak su azaltıcı katkı, su ile 30 saniye kadar 62 devir/dakika (yavaş) hızla karıştırılmıştır.
- 2) Mikser durdurulup, karışıma çimento ilave edildikten sonra 30 saniye boyunca 62 devir/dakika hızla karıştırılmıştır.
- 3) Tekrar mikser durdurulup, mikser kabının kenarına yapışan ve karışımda bulunmayan çimento taneleri kaşık ile sıyrılmıştır.
- 4) Sıyırma işlemi tamamlandıktan sonra karışım 2 dakika kadar 125 devir/dakika (hızlı) hızla karıştırılmış ve karışım deneye hazır hale gelmiştir.

3.2.2. Harç karışımlarının hazırlanması

Çalışma kapsamında harç karışımları ASTM C109 standardına uygun olarak üretilmiştir. Tüm karışımlar homojen olarak hobart mikserinde hazırlanmış ve su/bağlayıcı oranı, kum/bağlayıcı oranı ve yayılma değeri sırasıyla, 0.485, 2,75 ve 270±20 mm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Harç karışımı üretiminde kullanılan malzeme miktarları Çizelge 3.16'da verilmiştir. Harç karışımların isimlendirilmesi su azaltıcı katkı isimlendirilmesine benzer yapılmıştır.

Çizelge 3.16. Harç karışımlarının üretiminde kullanılan malzeme miktarları (g)

Karışım	Çimento	Su	Kum
K	500	242,5	1375
S5	500	242,5	1375
S10	500	242,5	1375
S20	500	242,5	1375
S30	500	242,5	1375
F5	500	242,5	1375
F10	500	242,5	1375
F20	500	242,5	1375
F30	500	242,5	1375
PCE10k	500	242,5	1375
PCE21k	500	242,5	1375
PCE31k	500	242,5	1375
PCE-1000	500	242,5	1375
PCE-2400	500	242,5	1375
PCE-3000	500	242,5	1375
PCE40k-1000	500	242,5	1375
PCE21k-2400	500	242,5	1375
PCE17k-3000	500	242,5	1375

Harç karışımlarında ASTM C309 standardına göre karıştırma yöntemi uygulanmıştır. Söz konusu yöntem aşağıda özetlenmiştir:

1. Su, çimentoyla birlikte 30 saniye boyunca 140 devir/dakika (yavaş) hızla karıştırılmıştır.

2. Mikser 140 devir/dakika hızla dönerken 30 saniye boyunca kum karışıma ilave edilmiştir.
3. Çimento, su ve kumun bulunduğu karışım 285 devir/dakika hızla 30 saniye boyunca karıştırılmıştır.
4. Mikser durdurulup karışım 90 saniye bekletilmiştir. Bu sürecin ilk 15 saniyesinde mikser kabının kenarları sıyrılmıştır.
5. Bekletilen karışım son olarak 285 devir/dakika hızla 1 dakika boyunca karıştırılarak deneye hazır hale gelmiştir.

3.2.3. Beton karışımlarının hazırlanması

Çalışma kapsamında katkının polimer yapısındaki değişikliklerin çimento-katkı uyumuna etkisini incelemek amacıyla KYB karışımları üretilmiştir. KYB karışımlarının seçilmesinin sebebi karışımlarda daha yüksek oranlarda su azaltıcı katkı kullanılması ve katkı etkinliğinin daha net olarak görülmesidir.

Ana zincir ve yan zincir uzunluk değişiminin yapıldığı katkıları içeren KYB karışımlarında su/çimento oranı, çimento dozajı ve yayılma değeri sırasıyla 0,35, 480 kg/m³ ve 60±3 cm olarak sabit tutulmuştur. Karışımlarda kullanılan malzeme miktarları tezin 4. Bölümünde verilmiştir.

Anyonik monomer değişiminin yapıldığı katkıları içeren KYB karışımlarında, hedef yayılmanın sağlanmasında katkı etkinliğinin zayıf kalmasından dolayı karışımlarda su miktarı artırılmıştır. Söz konusu karışımlarda su/çimento oranı, çimento dozajı ve yayılma değerleri sırasıyla 0,40, 480 kg/m³ ve 60±3 cm olarak sabit tutulmuştur. KYB karışımlarında istenilen 60±3 cm çökme-yayılma değerini sağlamak için değişik oranlarda yüksek oranda su azaltıcı katkı kullanılmıştır. KYB karışımlarında kullanılan malzemelerin oranları tezin 4. bölümünde verilmiştir.

KYB karışımlarının hazırlanmasında pan tipi beton mikseri kullanılmıştır. Miksere öncelikle ince ve iri agregalar konulup 30 saniye karıştırılmıştır. Kuru karışımı hazırlandıktan sonra karıştırma işlemi devam ederken karışım suyunun %20'i ilave

edilerek 30 saniye daha karıştırılmıştır. Islak karışıma çimento eklenip 30 saniye boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra karışım suyunun %60'ı karıştırma işlemi devam ederken ilave edilerek 90 saniye karıştırma işlemi yapılmıştır. Suyun geri kalan kısmına (%20) su azaltıcı katkı eklenerek karışıma ilave edilmiş ve 2 dakika daha karıştırılarak karıştırma süresi toplam 5 dakika olarak sürmüştür.

3.3. Çalışmada Uygulanan Deneyler

3.3.1. Hamur karışım deneyleri

Marsh hunisi akış süresi

Hamur karışımlarında uygulanan Marsh-hunisi akış süresi deneyi Aıtcin (2004)'nin önerdiği yöntem dikkate alınarak yapılmıştır. Hazırlanan hamur karışımları üzerinde standart bir Marsh-hunisi akış deneyinin uygulanışı Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

Yaklaşık 1,2 litre hacme sahip homojen hamur karışımın hazırlanmasından hemen sonra Marsh-hunisi içine doldurulup huniden 700 mL hamur boşalana kadar geçen süre ölçülmüştür. Elde edilen süre o karışımın Marsh hunisi akış süresi olarak belirlenmiştir. Marsh hunisi deneyi, hamur karışımlarının geçiş süresinin belirlenmesi ilkesine dayanmaktadır. Bu deney yönteminde katkı dozajı ve akış süresi arasındaki ilişki incelenerek katkının doyum noktası belirlenmektedir.



Şekil 3.3. Marsh hunisi akış süresi deneyinin uygulaması

Mini çökme deneyi

Marsh-hunisi akış süresi deneyi için hazırlanan hamur karışımı mini çökme deneyinde de kullanılmıştır. Bu deneyde hazırlanan hamur karışımı düzgün bir yüzeyin merkezine konulan, alt iç çapı 38.1 mm, üst iç çapı 19 mm ve yüksekliği 57.2 mm olan kesik koni biçimli bir kalıbın içine doldurulur. Çökme kalıbı düşey olarak yavaşça kaldırılır ve yayılmanın tamamlanması için bir süre (10-20 sn) beklenir. Daha sonra kumpas yardımıyla birbirine dik iki doğrultuda yayılma çapı ölçülerek ortalaması alınır ve kaydedilir (Kantro 1980). Mini çökme deneyinin uygulanması Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Mini çökme deneyinin uygulaması

3.3.2. Harç karışım deneyleri

Yayılma deneyi

Harç karışımlarının yayılma değeri ASTM C1437 standardına uygun olarak yapılmıştır. Ayrıca, harç karışımlarının zamana bağlı yayılma davranışlarını tespit etmek için hazırlanan karışımda döküm sonrası 15., 30., 45. ve 60. dakikalarda yayılma deneyleri tekrarlanmıştır. Bekletilen karışımlar deney süresi geldiğinde 30 saniye mikserde karıştırılarak yayılma ölçüm değerleri tespit edilmiştir. Standarda göre karışım, kuru ve temiz yayılma tablasının merkezine yerleştirilen çökme aparatına 2 aşamada doldurulur ve her aşama bir tokmak yardımıyla 20 defa sıkıştırılır. Yaklaşık 1 dakika bekledikten sonra çökme aparatı düşeyde yavaşça kaldırılarak yayılma tablasına 15 saniyede 25 defa çevrim uygulanır. Daha sonra cetvel yardımıyla birbirine dik iki doğrultuda yayılma çapı ölçülerek ortalaması alınır ve kaydedilir. Harç karışımlarının yayılma deneyi uygulaması Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

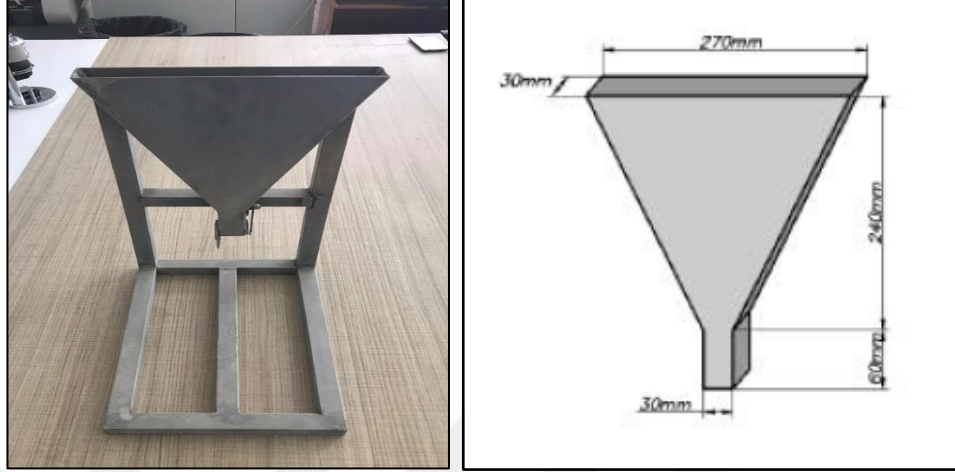


Şekil 3.5. Harç karışımlarının yayılma deneyinden görünüm

Mini V hunisi deneyi

Harç karışımların mini V hunisi testi EFNARC (2002) kriterlerine uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Söz konusu testte huni tamamen harçla doldurulur ve zaman kaybetmeden alttaki kapak açılarak kendi ağırlığıyla harcın akışı sağlanır. Kapak açıldığı anda süre başlatılır. Harç akışı esnasında huniye tepeden bakılarak tabandan ışık

görülmesi anında süre durdurularak akış süresi belirlenir. Mini V hunisi akış deney aleti Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Mini V hunisi akış deneyi aleti

Basınç deneyi ve su emme

Harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları 50 mm'lik küp numuneler üzerinde ASTM C109 standardına uygun olarak belirlenmiştir. Her bir seri karışım için 3 adet küp numune üretilmiştir. Üretilen numuneleri, üretimden itibaren 24 saat sonra kalıplardan çıkartılmış ve deney gününe kadar $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa sahip kirece doymuş su kürü havuzunda kür uygulanmıştır.

Harç karışımlarının 28 su emme kapasitesi 50 mm'lik küp numuneler üzerinde ASTM C642 standardına göre tespit edilmiştir. Söz konusu deneyde 28 gün boyunca su kürü uygulanan numuneler sudan çıkartılıp yüzeyi havlu ile kurutulup suya doymuş yüzey kuru ağırlığı (W_{SDYK}) ölçülmüştür. Daha sonra 105°C bir etüvde değişmeyen ağırlığa kadar kurutulup, ağırlığı (W_{KURU}) ölçülmüştür. Harç karışımlarının su emme kapasitesi Denklem 3.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Su Emme (\%)} = \frac{(W_{SDYK} - W_{KURU})}{W_{KURU}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.3.3. Beton karışım deneyleri

Taze hal deneyleri

Hazırlanan KYB karışımlarının taze ve sertleşmiş hal birim hacim ağırlıkları sırasıyla TS EN 12350-6 ve TS EN 12390-7 standartlarına göre belirlenmiştir. Çökme-yayılma deneyi ve T₅₀ süresi EFNARC (2005) kriterlerine uygun olarak yapılmıştır. L kutusu ve V hunisi deneyleri sırasıyla, TS EN 12350-10 ve TS EN 12350-9 standardına göre gerçekleştirilmiştir. U kutusu deneyi ise EFNARC (2002) kriterlerine uygun olarak yapılmıştır. KYB'lerin taze haldeki özelliklerini tespit etmek amacıyla, yayılma, T₅₀ süresi tayini, V hunisi, U kutusu ve L kutusu deneyleri 1 saat boyunca her 20 dakika bir tekrarlanmıştır.

Sertleşmiş hal deneyleri

Karışımların 1, 2, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı, 28 günlük su emme kapasitesi ve ultrases geçiş hızı değerleri 100 mm'lik küp numuneler üzerinde sırasıyla TS EN 12390-3, TS 3624 ve TS EN 12504-4 standartlarına göre belirlenmiştir. Ultrases geçiş hızı değerleri kullanılarak numunelerin dinamik elastisite modülleri hesaplanmıştır. Dinamik elastisite modülü Denklem 3.2'ye göre hesaplanmıştır (Neville ve Brooks 2010, Philleo 1995).

$$E_d = \frac{V^2 \times \rho \times (1 + \mu) \times (1 - 2\mu)}{(1 - \mu)} \quad (3.2)$$

Burada E_d dinamik elastisite modülünü (N/mm²), V ultrases geçiş hızını (km/sa), ρ yoğunluğu (kg/m³) ve μ ise Poisson oranını ifade etmektedir. Denklemden KYB karışımlarının Poisson oranı sabit 0,2 olarak farz edilmiştir.

Ultrases geçiş hızına bağlı olarak beton karışımlarının kalitesi hakkında Leslie ve Cheesman (1949) ve Feldman (1977) tarafından önerilen sınıflandırma Çizelge 3.17'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.17. Ultrases geçiş hızına göre beton kalitesi sınıflandırılması (Leslie ve Cheesman 1949, Feldman 1977)

Ultrases geçiş hızı (m/s)	Beton Kalitesi
>4500	Mükemmel
3600-4500	İyi
3000-3600	Normal
2100-3000	Kötü
<2100	Çok kötü



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar bu bölümde ayrıntılı olarak tartışılmış ve değerlendirilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi bu tez çalışması 4 farklı aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu 4 aşamada su azaltıcı katkı anyonik monomeri, ana zincir uzunluğu, yan zincir uzunluğu ve sabit molekül ağırlığı durumunda ana ve yan zincir uzunluğu değişiminin çimento hamuru, harç ve beton karışımların taze ve sertleşmiş hal davranışlarına etkisi başlıklar halinde detaylı olarak incelenmiştir.

4.1. Anyonik monomer değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi

Polikarboksilat-eter esaslı su azaltıcı katkı anyonik monomer değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi 2 aşamada incelenmiştir. Birinci aşamada, söz konusu katkıların çimento hamuru ve harç karışımlarının davranışlarına etkisi araştırılmıştır. Ana zinciri aynı, ana zincire bağlanan anyonik monomerleri farklı 9 adet polikarboksilat-eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel grubu içeren anyonik monomerler, %5, 10, 20 ve 30 mol oranında karboksilat esaslı anyonik monomeri ile yer değiştirilmiştir. Tüm polimerlerin anyonik içeriği sabit tutulmuştur. Bağlayıcı olarak tek tip CEMI 42,5R çimentosu kullanılarak çimento hamuru ve harç karışımları üretilmiştir. Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini-yayılma değerleri belirlenmiştir. Tüm harç karışımlarında su/çimento oranı, kum/bağlayıcı oranı ve yayılma değerleri sırasıyla 0,485, 2,75 ve 270 ± 20 mm olarak sabit tutulmuştur. Harç karışımlarının zamana bağlı akış değeri ve V-hunisi akış süresi değişimi incelenmiştir. Buna ilaveten, harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları ve 28 günlük su emme oranları elde edilmiştir.

Çalışmanın 2. aşamasında, polikarboksilat-eter esaslı su azaltıcı katkının anyonik monomer değişiminin kendiliğinden yerleşen beton (KYB) karışımlarının taze hal özelliklerine ve basınç dayanımına etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda su/çimento oranı, çimento dozajı ve yayılma değerleri sırasıyla, 0.40, 480 kg/m^3 ve 60 ± 2 cm olarak sabit tutulmuştur. İstenilen çökme-yayılma değerlerini sağlamak amacıyla değişik oranlarda ana zinciri aynı, ana zincire bağlanan anyonik monomerleri (elektrostatik etki yaratan yan

zincirler) farklı olan 9 adet polikarboksilat-eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Bu amaçla, anyonik monomeri %100 karboksilattan oluşan kontrol karışımına ilaveten 2 seri su azaltıcı katkı daha sentezlenmiştir. İlk seride anyonik yan zinciri %100 karboksilattan oluşan kontrol karışımında, karboksilat fonksiyonel grubu %5, 10, 20 ve 30 oranlarında fosfat grupları ile ikame edilerek 4 adet yeni katkı sentezlenmiştir. İkinci seride ise anyonik yan zinciri %100 karboksilat olan kontrol karışımında karboksilat fonksiyonel grubu (yan zincir) %5, 10, 20 ve 30 oranlarında sülfonat grupları ile yer değiştirilerek 4 yeni katkı daha sentezlenmiştir. KYB karışımlarının zamana bağlı taze çökme-yayılma, V hunisi akış, L ve U kutusu geçiş performansları incelenmiştir. Ayrıca KYB karışımlarının sertleşmiş halde 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları, 28 günlük su emme oranları, ultrases geçiş hızı değerler ve dinamik elastisite modülleri tespit edilmiştir.

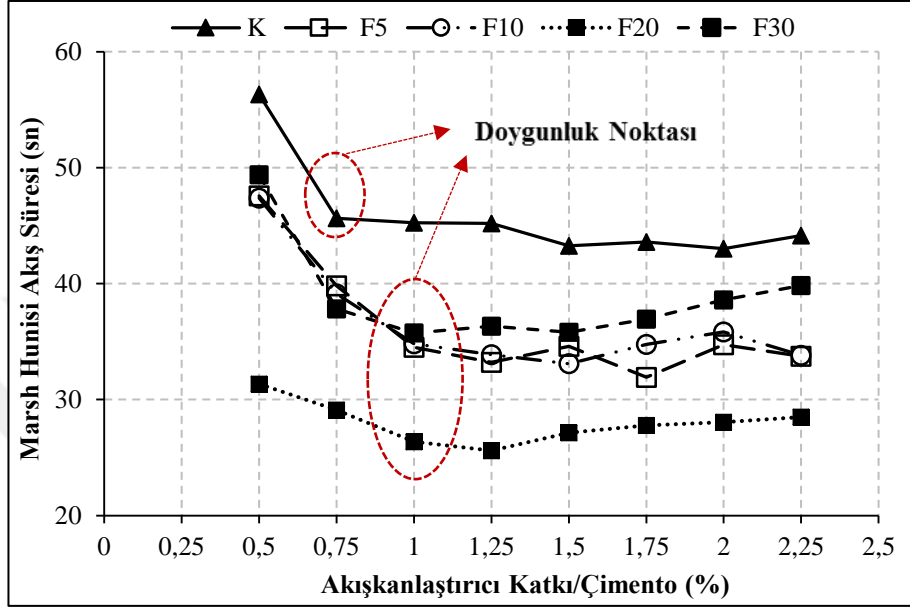
Deney sonuçları ve değerlendirme

Hamur ve harç karışımlarının taze hal özellikleri

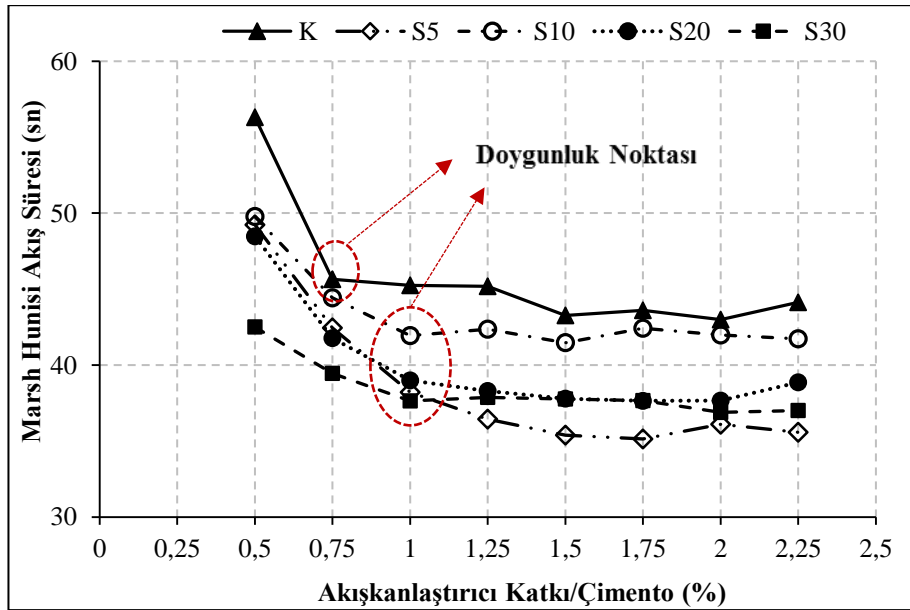
Karboksilat anyonik monomeri içeren kontrol karışımına ilaveten %5, 10, 20 ve 30 mol oranlarında sülfonat ve fosfat anyonik monomeri içeren çimento hamur karışımlarının Marsh hunisi akış süreleri Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çimento ağırlığının %0,5’ inden daha az miktarda su azaltıcı katkı içeren hamur karışımları Marsh-Hunisinden akmadığından bu karışımların akış süreleri ölçülememiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, akışkanlaştırıcı katkı tipinden bağımsız olarak, su azaltıcı katkı kullanım oranının artmasıyla hamur karışımlarının akış süreleri beklenildiği gibi azalmıştır.

Fosfat monomeri içerikli katkıların kullanıldığı hamur karışımlar arasında en iyi performansı %20 mol oranında fosfat monomeri içeren katkının kullanıldığı F20 karışımı göstermiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi F20 karışımının kontrol karışımına kıyasla yaklaşık %40 daha hızlı Marsh hunisi akışı gerçekleşmiştir. Sülfonat monomeri içerikli katkılar arasında ise %5 mol oranında sülfonat monomeri içeren katkının kullanıldığı S5 karışımı en iyi performansı göstermiş ve kontrol karışımına göre yaklaşık %20 daha yüksek akış hızı göstermiştir.

Şekil 4.1 ve 4.2'den görüldüğü gibi çalışma kapsamında kullanılan su azaltıcı katkıları içeren hamur karışımlarından, kontrol karışımının doygunluk noktası katkı/çimento oranının %0,75, sülfonat ve fosfat anyonik monomeri ikameli katkıların bulunduğu karışımlarda ise %1 olduğu durumda belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri



Şekil 4.2. Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri

%5-30 mol oranları arasında sülfonat ve fosfat anyonik monomeri içeren katkıların kullanıldığı hamur karışımlarının mini çökme deney sonuçları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Katkıların anyonik monomer türünden bağımsız olarak su azaltıcı katkı kullanım oranının artması hamur karışımların mini-çökme değerlerinin artmasını sağlamıştır. Ancak hamur karışımlar içerisinde bulunan su azaltıcı katkı miktarları belirli bir değerin üstüne çıktığında mini çökme değerlerinin değişmediği az miktarda düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum su azaltıcı katkı içeren karışımların çok akıcı bir kıvamda olduğu ve ayrışma davranışı göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Anyonik monomeri ikame edilen katkıları içeren hamur karışımlarının doyum noktasında, sülfonat monomeri içeren katkıların kullanıldığı hamur karışımları arasında S5 karışımı, fosfat monomeri içeren katkıların kullanıldığı karışımlar arasında ise F30 karışımı daha yüksek mini çökme performansı göstermiştir.

Çizelge 4.1. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi, mini-çökmesi ve sıcaklık değerleri

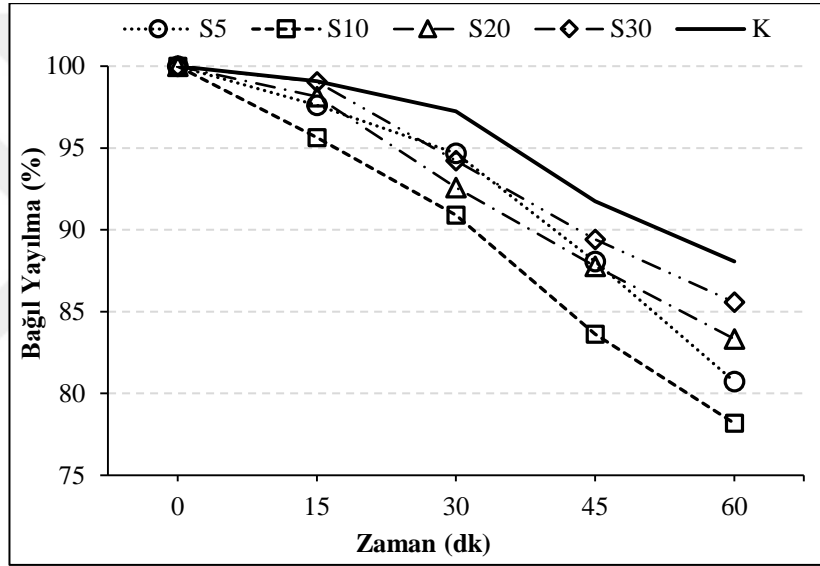
Katkı/çimento oranı (kütlece %)		0,5	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25
Akış süresi (sn)	K	56,32	45,64	45,25	45,18	42,27	45,6	43,02	47,14
	S5	49,24	42,45	38,21	36,45	35,38	35,14	36,1	35,58
	S10	49,77	45,43	41,95	42,36	41,47	42,43	42,99	41,73
	S20	48,48	41,78	38,98	38,3	37,78	37,65	37,67	38,86
	S30	42,5	39,45	37,65	38,88	37,88	37,67	38,53	37,02
	F5	47,56	39,8	34,5	33,21	34,6	31,93	34,74	33,75
	F10	47,38	39,12	34,82	33,88	33,09	34,76	35,83	33,83
	F20	31,35	29,1	26,36	25,6	27,13	27,77	28,05	28,5
	F30	49,38	37,83	35,74	36,32	35,8	36,93	38,61	39,85
	Mini çökme (cm)	K	17,4	18,5	19,5	20	20	20	20
S5		18,5	19,8	20,5	20,5	20,8	20,5	21	21
S10		16,5	17	17,5	17,5	18,5	20	20	19,5
S20		17,5	18	17,5	18,5	18,5	18,5	19,5	19
S30		18,5	19,5	20	20	19	19,5	19,3	19
F5		17	18	18	18,5	19,5	19,5	19,5	18,5
F10		17,5	18,5	19,5	18,5	20	20,3	19,8	20
F20		17	18	18,5	20	20,5	20,5	19,5	20
F30		18,5	19,5	20	20,3	20,6	21	21,5	21

Harç Karışımlarının Zamana Bağlı Davranışları

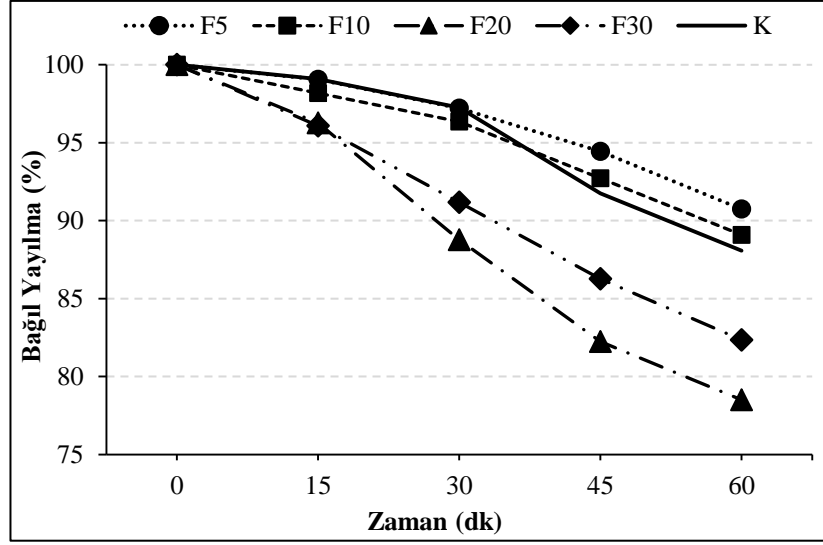
Anyonik monomeri olarak %5, 10, 20 ve 30 mol oranlarında sülfonat ve fosfat ikameli katkıları içeren harç karışımları üzerinde zamana bağlı yayılma deneyi gerçekleştirilmiştir. Söz konusu katkıları içeren harç karışımlarında başlangıç yayılma değeri 27 ± 2 cm olacak şekilde sabit tutulmuş ve 1 saat boyunca her 15 dakikada bir yayılma değeri ölçümleri tespit edilmiştir. Su azaltıcı katkı içeren harç karışımların zamana bağlı yayılma ve bağıl yayılma değişimi sırasıyla Çizelge 4.2, Şekil 4.3 ve 4.4'te gösterilmiştir. Çizelge 4.2'de görüldüğü üzere tüm harç karışımlarında başlangıç hedef yayılma aralığını sağlamak için çimento ağırlığının %0,3'ü kadar su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Çizelge 4.2 ve Şekil 4.3 ve 4.4'te görüldüğü gibi katkı tipinden bağımsız olarak karışımların yayılma performansları zamanla olumsuz etkilenmiştir.

Çizelge 4.2. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değerleri

		Zamana Bağlı Yayılma (cm)				
Karışım	Katkı Oranı (%)	0 dk.	15 dk.	30 dk.	45 dk.	60 dk.
K		27,5	27	26,5	25	24
S5		27	26,75	26,25	25,5	24,5
S10		27,5	27	26,5	26	24,5
S20		27	26,5	25,5	24,5	23
S30	0,3	25,5	24,5	23,5	22	21
F5		27,5	26,5	26	24,5	22,5
F10		27,5	26,5	25,3	23,3	21,5
F20		27	26,5	25,5	24,5	23
F30		26	26	24,5	23,5	22,5



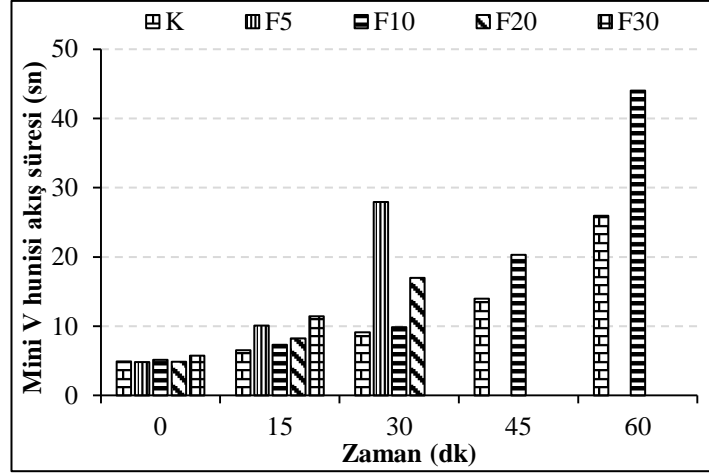
Şekil 4.3. Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi



Şekil 4.4. Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi

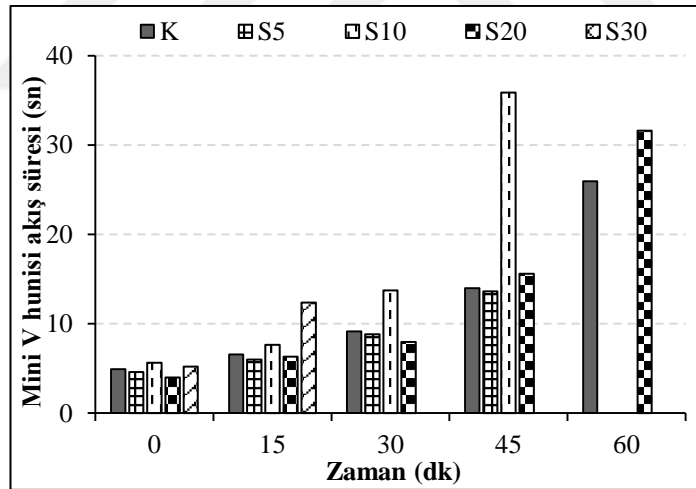
Belirli oranlarda sülfonat monomeri içeren katkıların kullanıldığı harç karışımlarının döküm sonrası 60. dakikada zamana bağlı yayılma kayıpları %15-22 arasında olurken, fosfat monomeri içerikli katkıların kullanıldığı harç karışımlarında ise %10-22 arasında olmaktadır. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi sülfonat monomeri ikameli katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma performansı kontrol karışımına göre olumsuz yönde etkilenmiştir. Bu karışımlar arasında zamana bağlı yayılma performansı açısından en olumsuz davranışı S10 karışımı göstermiştir. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi fosfat monomeri ikameli katkıları içeren harç karışımları arasında kontrol karışımıyla kıyaslandığında F5 karışımı en başarılı karışım olurken, F20 karışımı ise yaklaşık %22'lik yayılma kaybı ile en olumsuz davranış gösteren karışım olmuştur.

Su azaltıcı katkı içeren harç karışımlarının zamana bağlı mini V-hunisi akışı süresi değişimi Şekil 4.5 ve 4.6'da gösterilmiştir. Tüm karışımların başlangıçta mini V hunisi akış davranışları benzer olmuştur. Geçen zamanla davranışlar farklılık göstermiştir. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi fosfat içerikli katkıların kullanıldığı harç karışımlarından F30 karışımının döküm sonrası 15. dakikaya, F5 ve F20 karışımlarının 30. dakikaya ve K ve F10 karışımlarının 60. dakikaya kadar mini V hunisinden geçişi sağlanmıştır.



Şekil 4.5. Kontrol, F5, F10, F20, F30 katkılarını içeren çimento hamuru karışımlarının zamana bağlı mini V hunisi akış süreleri

Şekil 4.6’da görüldüğü gibi sülfonat içerikli katkıların kullanıldığı harç karışımlarından S30 karışımının döküm sonrası 15. dakikaya, S5 ve S10 karışımlarının 45. dakikaya ve S20 karışımı 60. dakikaya kadar mini V hunisinden geçişi sağlanmıştır.



Şekil 4.6. Kontrol, S5, S10, S20, S30 katkılarını içeren çimento hamuru karışımlarının zamana bağlı mini V hunisi akış süreleri

KYB karışımlarının taze hal özellikleri

Çalışma kapsamında karışımlarda kullanılan farklı su azaltıcı katkıların KYB karışımlarının taze ve sertleşmiş hal özellikleri üzerindeki etkilerini anlayabilmek için katkıların bazı özellikleri GPC analizi ile elde edilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 3.6’da

verilmiştir. GPC sonuçlarından polimerlerin molekül ağırlıkları, reaksiyona girmeyen non-iyonik grupların üretilen polimere ağırlıkça oranı ve ana zincire bağlanan yan zincir sayıları belirlenmiştir. Bilindiği gibi sentezlenen polimerdeki anyonik grubunun türüne, zincir uzunlukları, non-iyonik grup oranı ve polimer üzerindeki yan zincir sayıları çimentolu sistemlerin taze hal performanslarını etkilemektedir (Mollah ve ark. 2000).

Üretilen KYB karışımlarının 1 m³ beton üretiminde kullanılan teorik malzeme miktarları, düzeltilmiş malzeme miktarları ve bazı taze hal özellikleri Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. KYB karışımların 1 m³ için teorik karışım miktarları ve bazı taze hal özellikleri

Karışım	Çimento (kg)	Su (kg)	DYK Agregası (kg)		Kalsit Tozu (kg)	Su azaltıcı katkı (kg)	Yayıma (cm)	Birim ağırlık (kg/m ³)	
			0-4 mm	4-11 mm				Taze Beton	Sertleşmiş Beton
K	420	168	930	739	166	1,74	63	2370	2337
S5	420	168	930	739	166	2,17	67	2350	2314
S10	420	168	930	739	166	2,65	65	2250	2230
S20	420	168	930	739	166	2,67	64	2220	2208
S30	420	168	930	739	166	2,61	64	2360	2334
F5	420	168	930	739	166	2,94	63	2351	2280
F10	420	168	930	739	166	2,94	65	2210	2194
F20	420	168	930	739	166	2,94	64	2342	2324
F30	420	168	930	739	166	2,94	63	2275	2217

Çizelge 4.4. Beton karışımların düzeltilmiş karışım miktarları (kg/m³)

Karışım	Çimento	Su	DYK Agregası		Kalsit Tozu	Su azaltıcı katkı
			0-4 mm	4-11 mm		
K	411	164	909	722	162	1.70
S5	407	163	901	716	161	2.10
S10	391	156	866	688	155	2,60
S20	386	154	854	679	152	2,62
S30	409	163	905	719	162	2.54
F5	409	163	905	719	161	2,88
F10	384	154	850	676	152	2,88
F20	407	163	901	716	161	2,88
F30	395	158	875	696	156	2,88

Çizelge 4.3'ten de anlaşıldığı gibi, 650±20 mm hedef yayılma değerini sağlamak için kontrol karışımında 1,74 kg su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Ancak, sülfonat anyonik monomeri içeren S5, S10, S20 ve S30 karışımlarında hedef yayılma değerini sağlamak için kontrol karışımına kıyasla sırasıyla %25, 52, 53 ve 50 oranında daha fazla katkı kullanılmıştır. Fosfat anyonik monomeri içeren F5, F10, F20 ve F30 karışımlarında ise istenilen çökme-yayılma değerini sağlamak için kontrol karışımına göre yaklaşık %70 daha fazla katkı gereksinimi duyulduğu Çizelge 4.3'ten de anlaşılmaktadır.

Beton karışımlarının akışkanlığını sağlayan baskın etki çimento yüzeyine adsorbe olan katkı miktarı ile ilişkilidir (Jolicoeur ve ark. 1994). Çimento ile polimerin etkileşimi ise polimerin reoloji özelliğine bağlıdır. Farklı polimer içeren akışkanlaştırıcı katkıları kullanıldığı karışımların başlangıç yayılmaları polimerin reolojik özellikleri ile ilgilidir. Bu bağlamda, sentezlenen polimerlerin içerdiği anyonik grubun türüne, zincir uzunluğu ve polimer zincirinin ihtiva ettiği anyonik ile non-iyonik grupların miktarı gibi parametreler göz önünde bulundurulmalıdır (Mollah ve ark. 2000). Bilindiği gibi, sülfonat anyonik grubunun karboksilat grubuyla yer değiştirmesi su azaltıcı katkının beton karışımlarının taze hal özellikleri üzerindeki etkisini iyileştirmektedir (Akhlaghi ve ark. 2017). Bu çalışmada, beklentinin tersine karboksilat gruplarının sülfonat ve fosfat grupları ile ikame edilmesiyle oluşan katkıları içeren çimentolu sistemlerde kontrol

karışımına kıyasla aynı kıvam değerine ulaşmak için daha fazla katkı kullanıldığı görülmüştür.

Bilindiği gibi bu tip katkılarda, katkının elektrostatik etkisi anyonik monomer tipi, polimer zincir uzunluğu ve polimer zincirinin ihtiva ettiği anyonik ile non-iyonik grupların miktarı gibi parametrelerden etkilenmektedir. Burada, beklentinin tersine, gözlemlenen davranışın, anyonik monomer değişimi parametresi yerine diğer iki parametrenin daha baskın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Anyonik grubu farklı su azaltıcı katkıları kullanılarak hazırlanan karışımların zamana bağlı yayılma çapı, T50 süresi, V hunisi akış süresi, L kutusu H₂/H₁ oranları, L kutusu T20 ve T40 süreleri ile U kutusu yükseklik farkları Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma, T50, V hunisi, L kutusu ve U kutusu deney sonuçları

Karışım	Zaman (dk.)	Yayılma (cm)	T ₅₀ Süresi (s)	V Hunisi (s)	L Kutusu (H ₂ /H ₁)	L Kutusu T20 (s)	L Kutusu T40 (s)	U Kutusu (cm) (H ₂ -H ₁)
K	0	63	7,42	23,40	Blok	-	-	8,5
	20	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
	40	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
S5	0	66,5	5,34	16,88	0,90	2,25	6,59	0,25
	20	49	-	53,07	0,38	3,91	15,76	16,5
	40	40	-	Blok	Blok	-	-	Blok
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
S10	0	65	9,89	27,55	Blok	-	-	14,55
	20	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
	40	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
S20	0	64	6,08	20,15	0,86	1,70	5,62	2,75
	20	48	-	56,90	0,17	6,90	14,89	17,56
	40	37	-	Blok	Blok	-	-	Blok
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
S30	0	64	6,88	22,85	0,80	1,83	5,91	3,75
	20	44,5	-	57,63	Blok	-	-	10,25
	40	36	-	Blok	Blok	-	-	Blok
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok

Çizelge 4.6. Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma, T₅₀, V hunisi, L kutusu ve U kutusu deney sonuçları

Karışım	Zaman (dk)	Yayılma (cm)	T ₅₀ Süresi (sn)	V Hunisi (sn)	L Kutusu (H2/H1)	L Kutusu T20 (sn)	L Kutusu T40 (sn)	U Kutusu (cm) (H2-H1)
F5	0	63	10,76	28,71	Blok	-	-	15,82
	20	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
	40	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
F10	0	65	6,38	21,50	0,84	1,72	6,24	5,61
	20	44	-	59,28	Blok	-	-	18,45
	40	34	-	Blok	Blok	-	-	Blok
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
F20	0	64	5,85	18,64	0,89	1,62	5,24	1,83
	20	55	13,45	55,51	0,27	5,67	12,21	13,56
	40	43	-	Blok	Blok	-	-	Blok
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
F30	0	63	8,46	25,48	0,24	6,87	12,38	11,25
	20	42	-	65,83	Blok	-	-	Blok
	40	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok

Karışımların yayılma ve T₅₀ süreleri beklenildiği gibi zamanla olumsuz etkilenmiştir. Ancak K, S10 ve F5 karışımlarında 20 dakikadan sonra aşırı derecede kıvam kaybından dolayı Abrams konisinden akış sağlanmamıştır (Şekil 4.7). F30 karışımında ise 40. dakikadan sonra benzer davranış gözlemlenmiştir. Söz konusu bu karışımında 20. dakikada yayılma deneyi gerçekleştirilmiş ancak başlangıç yayılma değerine göre %33 oranında yayılma kaybı olmuştur.

S5, S20, S30, F10 ve F20 karışımlarında 60 dakika boyunca 20 dakika ara ile 4 yayılma deneyi gerçekleştirilebilmiştir. Ancak 60. dakikadan sonra akış sağlanamamış ve Abrams konisi tıkanmıştır. Bu karışımlarda 20. dakikada sırasıyla %26, 25, 30, 32, 14 ve 40. dakikada %40, 42, 44, 48, 33 oranlarında yayılma kaybı meydana gelmiştir.

F20 karışımı hariç diğer tüm karışımlarda, sadece beton dökümünün hemen sonrasında T₅₀ süreleri tespit edilmiştir. Bu karışımlarda 20. dakikadan sonra yayılma değeri 50 cm'ye ulaşmadığından ölçüm alınamamıştır. F20 karışımında ise 20. dakikada T₅₀ süresi ölçülmüş ancak 40. dakikadan sonra T₅₀ süresi ölçümü alınamamıştır. Karışımların

başlangıç T50 değerleri dikkate alındığında en başarılı karışım kontrol karışımına göre %28 daha düşük yayılma süresi değeri gösteren S5 karışımı olduğu anlaşılmıştır. Ancak F5 karışımı ise kontrol karışımına kıyasla %45 oranında daha yavaş yayılarak T50 akış süresi açısından performansı en düşük olan katkı olarak tespit edilmiştir. Sülfonat fonksiyonel grubu içeren katkıların kullanıldığı karışımlarda en başarılı karışım S5 karışımı olurken, fosfat fonksiyonel grubu içeren katkıların kullanıldığı karışımlarda en başarılı karışım F20 karışımı olmuştur.

Karışımların zamana bağlı yayılma koruma özellikleri karşılaştırıldığında, sülfonat grubu içeren polimerler arasında S5, S20 ve S30, fosfat grubu içeren polimerler arasında ise F10 ve F20 katkılarını içeren beton karışımlarının daha uzun süre kıvam korudukları anlaşılmıştır. Beton karışımlarının işlenebilirliğinin korunması ile karışım içerisinde serbest bulunan polimer miktarının doğru orantılı olduğu dikkate alındığında S5, S20 ve S30 karışımlarında katkı miktarı artarken bu ek katkının çoğunlukla çimento ile etkileşmeyip karışım içerisinde serbest halde bulunduğu düşünülebilir. Bu durumda beton karışımları içerisine eklenen akışkanlaştırıcı katkının çimento ile etkileşimi açısından bir doyum noktası olduğu söylenilebilir. Bu doyum noktasından sonra eklenen katkının etkisi başlangıç yayılma değeri üzerinde değil işlenebilirliğin korunması üzerinde olmaktadır. Fosfat grubu içeren polimerlerde ise eşdeğer katkı miktarı kullanımı, polimer yapısının zamana bağlı yayılmalarının korunmasında etkili olmaktadır.

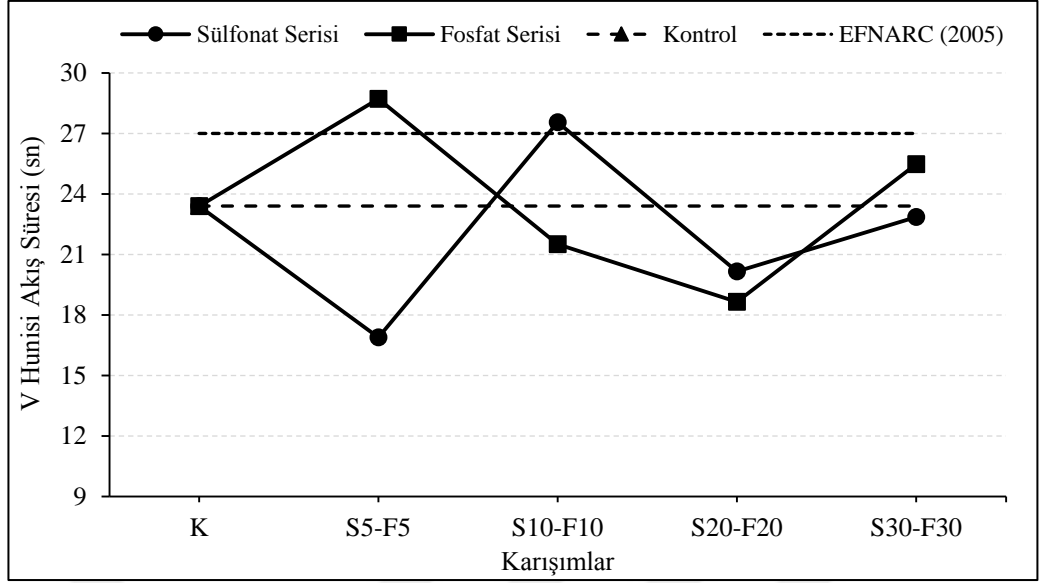
Fosfat ikame edilen polimerlerin kimyasal özelliklerine göre F20 polimerinde daha fazla serbest non-iyonik grup bulunması ile yayılma koruma performansının yüksek olduğu görülmektedir. F20 polimerinin yanı sıra F10 ve F30 polimerlerinin de yayılma koruma performanslarının kayda değer olduğu deney sonuçlarından görülmektedir. F10 polimeri ile elde edilen karışım yayılma koruma performansı F30 ile elde edilen karışıma kıyasla daha yüksek olmuştur. Ancak bu iki polimerin serbest non-iyonik grup sayısı arasında belirgin bir farkın olmadığı Çizelge 3.6'dan da anlaşılmaktadır. Tüm sonuçlar göz önüne alındığında, zamana bağlı yayılma performansının serbest non-iyonik grup miktarının yanı sıra, kullanılan polimerin molekül ağırlığı (zincir uzunluğu) ile de doğru orantılı olduğu görülmüştür.



Şekil 4.7. Kontrol karışımının a) 0. dakikada, b) 20. dakikadaki yayılma deneyi

S10 ve F5 karışımı hariç tüm karışımların başlangıç V hunisi akış sürelerinin EFNARC (2005)'in uygunluk kriter aralığında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.8).

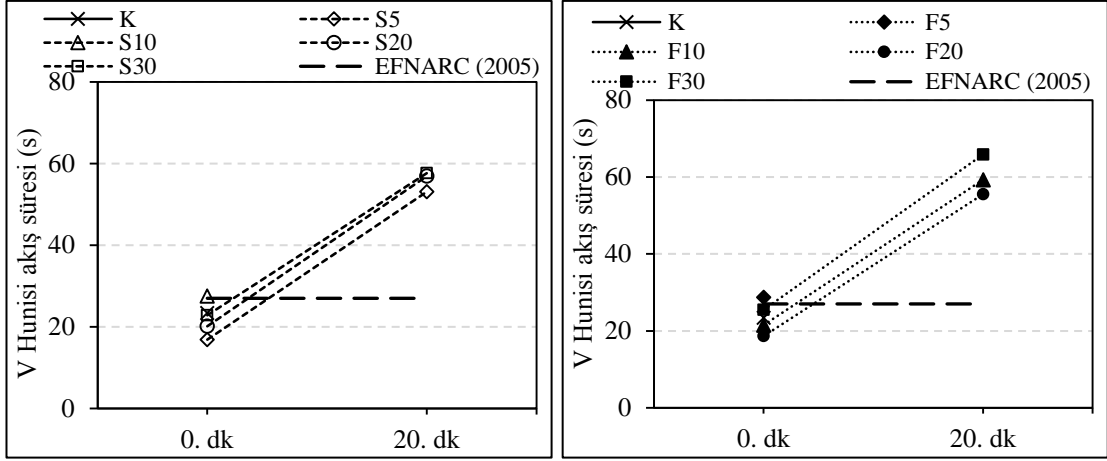
Şekil 4.8'de görüldüğü gibi başlangıç V hunisi akış süreleri bakımından, sülfonat içeren katkıların bulunduğu S5, S20 ve S30 karışımları kontrol karışımına kıyasla sırasıyla %28, %14 ve %2 daha yüksek performans sergilemişlerdir. Ancak S10 karışımı ise kontrol karışımına göre %18 daha olumsuz akış davranışı göstermiştir. Fosfat monomeri içeren F10 ve F20 karışımlarında kontrol karışımına göre %8 ve %20 daha yüksek performans, F5 ve F30 karışımlarında ise kontrol karışımına göre %23 ve %9 daha düşük V Hunisi akış performansı göstermiştir.



Şekil 4.8. Karışımların başlangıç V Hunisi akış süreleri

Çalışma kapsamında karışımların 1 saat boyunca 20 dakikada bir V hunisi akış süreleri ölçümü hedeflenmiştir. Ancak Şekil 4.9, Çizelge 4.5 ve 4.6’da görüldüğü gibi dökümden 20 dakika sonra KYB karışımları V hunisinden akmadığından ölçüm alınamamıştır.

Sülfonat monomeri içerenlerden S5, S20 ve S30, fosfat monomeri içerenlerden F10, F20 ve F30 karışımlarında 20. dakikadan sonra ciddi mertebelerde kıvam kaybı gerçekleşmiştir. Söz konusu karışımlardan Şekil 4.8’de görüldüğü gibi EFNARC (2005) önerilerinin sınırlarını aşarak başlangıç akış değerlerine göre V hunisi akış sürelerinde %152-214 oranlarında artış gözlemlenmiştir. Şekil 4.9’dan da görüldüğü gibi 40. dakikadan sonra ise hiçbir karışımda V hunisi akışı sağlanmamıştır.



Şekil 4.9. Karışımların zamanla V hunisi akış süreleri

Çizelge 4.5 ve 4.6'da da görüldüğü gibi S5, S20, S30, F10 ve F20 karışımlarının L kutusu H_2/H_1 oranı 0.75'den yüksek olmuştur. Bu bağlamda, EFNARC (2005) tarafından KYB karışımlarının L kutusu H_2/H_1 oranı için olan uygunluk sınır değer kriterini sağlamıştır. L kutusu geçiş performansı bakımından sülfonat monomeri içeren karışımlar arasında en başarılı karışım 0.90 H_2/H_1 oranı ile S5 karışımı, fosfat monomeri içeren karışımlar arasında ise en başarılı karışım ise 0,89 H_2/H_1 oranı ile F20 karışımı olmuştur. Ancak K, S10 ve F5 karışımları üretimden hemen sonra katılaştığından L kutusundan geçişi gerçekleşmemiştir. F30 karışımında ise L kutusu geçişi gerçekleşmiş ancak, EFNARC (2005) uygunluk kriterini sağlamamıştır. 20. dakikadan sonra yapılan L kutusu deneylerinde hiçbir karışım söz konusu EFNARC (2005) kriterini sağlamamıştır.

U kutusu deneyinde tüm karışımların dökümden hemen sonrasında U kutusu geçişi gerçekleştirilmiş ve EFNARC (2002)'in KYB karışımlarda U kutusu H_2-H_1 farkı maksimum 30 cm olan kabul kriteri içerisinde olmuştur. Ancak kontrol (K), sülfonat monomeri içeren katkıların bulunduğu S10, fosfat monomeri içeren karışımların bulunduğu F5 ve F30 karışımlarında 20. dakikadan sonra U kutusundan geçiş sağlanmamıştır. Diğer S5, S20, S30, F10 ve F20 karışımlarında ise 40. dakikadan sonra karışımların aşırı kıvam kaybından dolayı U kutusundan geçiş sağlanmamıştır. Başlangıç U kutusu değerleri dikkate alındığında en başarılı karışımlar sülfonat monomeri içeren katkıların kullanıldığı S5 ve fosfat monomeri içeren katkıların kullanıldığı F20

karışımları olmuştur. Bu karışımlar kontrol karışımına göre sırasıyla %97 ve %78 daha yüksek U kutusu geçiş performansı göstermiştir.

Bilindiği gibi KYB karışımlarının akışkanlık performansı karışım içerisinde serbest dolaşabilen su miktarının yüksek olması ile sağlanabilir. Bu koşulu sağlamak için çimento parçacıkları arasında gerçekleşen topaklaşmanın önlenmesi gerekmektedir. Çimento parçacıkları arasındaki topaklaşmanın önlenmesi beton içerisindeki polimerin çimento yüzeyine adsorbe olmasına bağlıdır. Bu durumda çimento parçacıkları ile polimer arasında daha kuvvetli bir elektrostatik etkileşim gerçekleşerek beton karışımlarının akışkanlığı ve işlenebilirliği artmaktadır. Gerekli elektrostatik etkileşim ise polimerin içerdiği anyonik gruplar sayesinde gerçekleşmektedir.

Bu amaçla, Çizelge 3.6'da verilen katkıların anyonik yan zincir sayıları, sülfonat ve fosfat grupları için ayrı ayrı dikkate alınmıştır. Sülfonat grupları için anyonik yan zincir sayısı çoktan aza sırasıyla 213, 130, 91 ve 99 mol olmaktadır. Söz konusu bu sayılar sırasıyla S5, S20, S30 ve S10 katkılarına ait olduğu Çizelge 3.6'dan görülmektedir. Dolayısıyla, katkıların KYB karışımlarının taze hal özellikleri üzerinde etkisi açısından performanslarının aynı sıraya (S5, S20, S30 ve S10) göre değişmesi beklenmektedir. Çizelge 4.5'te gösterilen 0. dakikadaki sonuçlar dikkate alındığında KYB karışımlarının T50 yayılma süresi, V hunisi akış süresi ve U kutusu deneyleri açısından performansı sırasıyla S5, S20, S30 ve S10 karışımları olarak sıralanmıştır.

Fosfat grupları için anyonik yan zincir sayısı sırasıyla, 172, 111, 97 ve 77 mol olarak sıralanmıştır. Söz konusu bu sayıların sırasıyla F20, F10, F30 ve F5 katkılarına ait olduğu Çizelge 3.6'dan anlaşılmaktadır. Fosfat anyonik grubu içeren karışımların T50 yayılma süresi, V hunisi akış süresi ve U kutusu deneyleri açısından performansının (0. dakika) aynı sıraya göre (F20, F10, F30 ve F5) değiştiği Çizelge 4.6'da görülmektedir.

Bu sonuçlar KYB'nin başlangıç taze hal performanslarının polimer zinciri üzerindeki anyonik grup miktarı ile doğrudan ilişkili olduğunu kanıtlamaktadır. Kontrol katkısı ile S20 ve F10 katkılarının taze hal üzerindeki performansları karşılaştırıldığında, ana zinciri üzerindeki anyonik grup sayısı neredeyse aynı olmasına karşın, kontrol karışımına

kıyasla, sülfonat ve fosfat grubu içeren katkılı karışımların taze hal performansının belirgin bir ölçüde olumlu etkilendiği gözlemlenmiştir. F10 katkısı ile S20 katkısı kıyaslandığında ise; F10 polimerinin toplam anyonik grup sayısı S20 polimerine nazaran %15 daha düşük olduğu Çizelge 3.6'dan anlaşılmaktadır. F10 polimerinde fosfat grubunun karboksilat grubuna oranı S20 polimerindeki sülfonat grubunun karboksilat grubuna oranının yarısı kadar olmasına rağmen karışımların taze hal performanslarının benzer olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumda anyonik grupların karışımların taze hal performansına etkisi, (buna bağlı olarak çimento ile oluşturduğu elektrostatik etkileşim) fosfat gruplarında en güçlü olmak üzere sülfonat ve karboksilat gruplarında sırasıyla azalmaktadır.

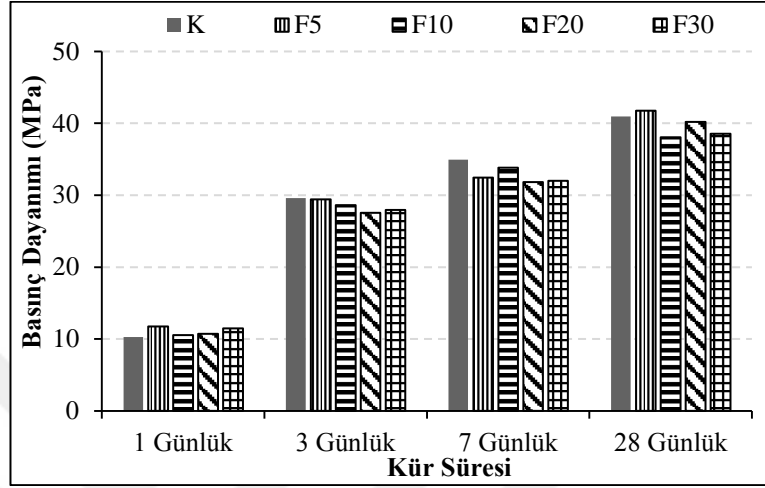
Karışımların taze hal performansı testlerinde dikkate alınması gereken bir diğer parametre ise taze hal özelliklerinin zamana bağlı korunabilmesidir. Çimento ile polimer arasında oluşan elektrostatik etkinin başlangıç anındaki işlenebilirlik ile ilgili belirleyici parametre olduğu bilinmektedir. Ancak, zamana bağlı işlenebilirliğin değişiminde belirleyici olan parametre, karışımda serbest olarak bulunan suyun dolaşımının devamını sağlayacak sterik etkidir. Sterik etkinin polimer zincirlerine bağlı non-iyonik grupların sayısı ile doğru orantılı olduğu bilinmektedir. Çizelge 3.6'da verilen sülfonat gruplarının ana zincire bağlı non-iyonik yan zincir sayıları dikkate alındığında, 56, 36, 26 ve 24 non-iyonik yan zincir sayılarının sırasıyla S5, S20, S30 ve S10 katkılarına ait olduğu anlaşılmaktadır. Çizelge 4.5'teki sonuçlar dikkate alındığında zamana bağlı taze hal performansları açısından en iyi ve en kötü karışımın sırasıyla S5 ve S10 olduğu görülmektedir. S5 ve S10 katkılarının sırasıyla en fazla ve en az non-iyonik yan zincir sayılarına sahip karışımlar olduğu unutulmamalıdır. Fosfat grubunda ise aynı durum F20 için geçerlidir.

Çimento hamuru ve harç karışımlarının sertleşmiş hal özellikleri

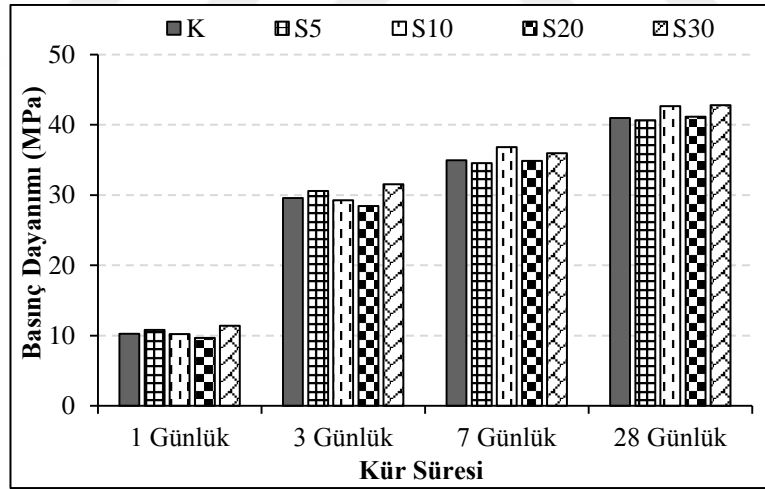
Basınç Dayanımı

Sülfonat ve fosfat fonksiyonel grubu içeren katkıların kullanıldığı harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı değerleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Tüm

karışımların basınç dayanımı zamanla artış göstermiştir. Şekil 4.10 ve 4.11’de görüldüğü gibi su azaltıcı katkılarda anyonik monomer olarak %5, 10, 20 ve 30 mol oranlarında sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruplarının kullanılması harç karışımlarının erken ve ileri yaş dayanımlarında önemli bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.10. Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı

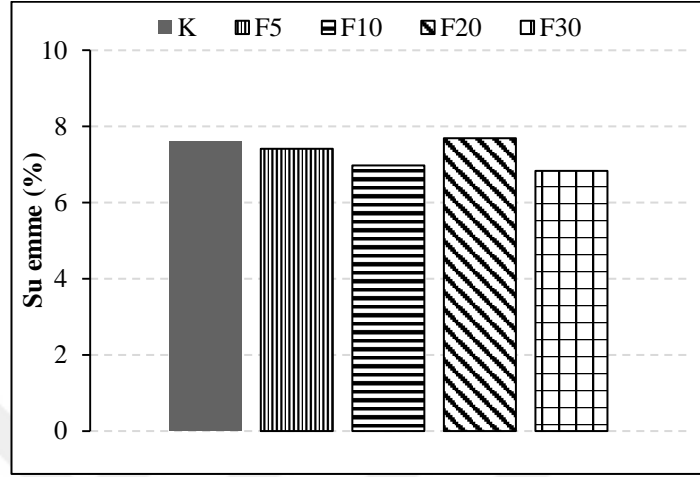


Şekil 4.11. Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı

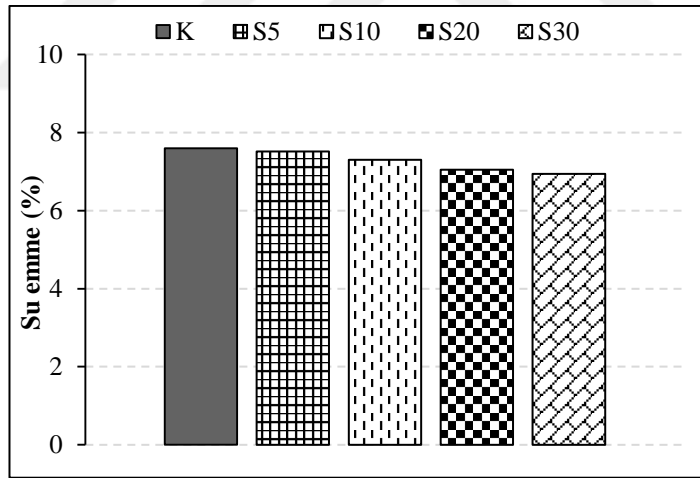
Su emme oranı

Sülfonat ve fosfat monomeri içeren katkıların kullanıldığı harç karışımlarının 28 günlük su emme kapasiteleri Şekil 4.12 ve 4.13’te verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi tüm

harç karışımların su emme kapasitelerinin %7-8 oranları arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu bağlamda katkılara sülfonat ve fosfat monomerinin ikame edilmesi harç karışımlarının 28 günlük su emme oranlarını yaklaşık %5 mertebelerinde etkilemiştir.



Şekil 4.12. Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları



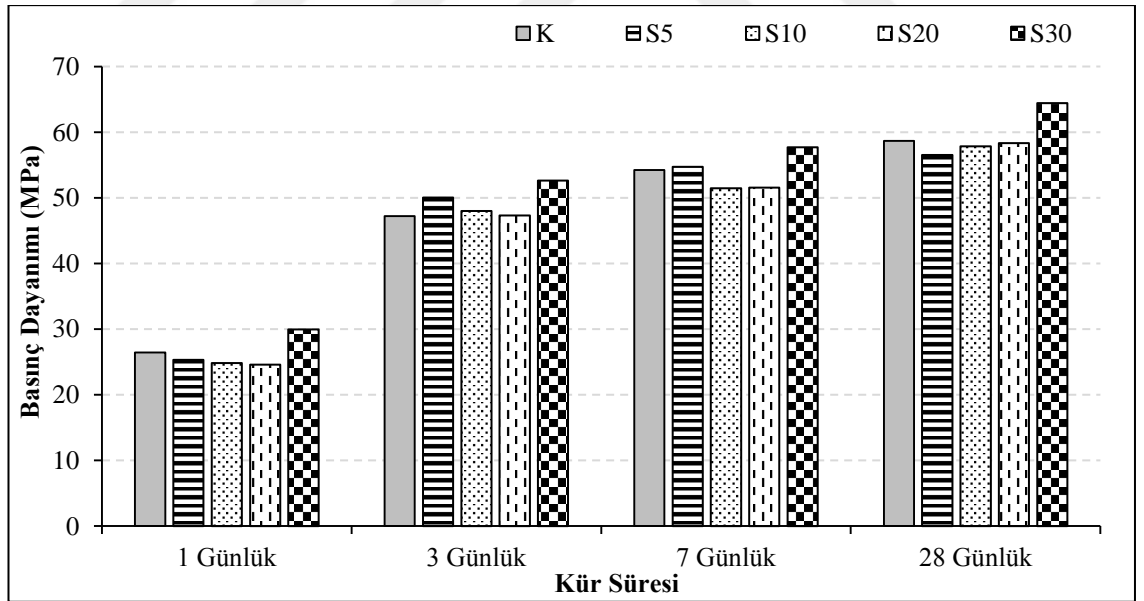
Şekil 4.13. Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları

KYB karışımlarının sertleşmiş hal özellikleri

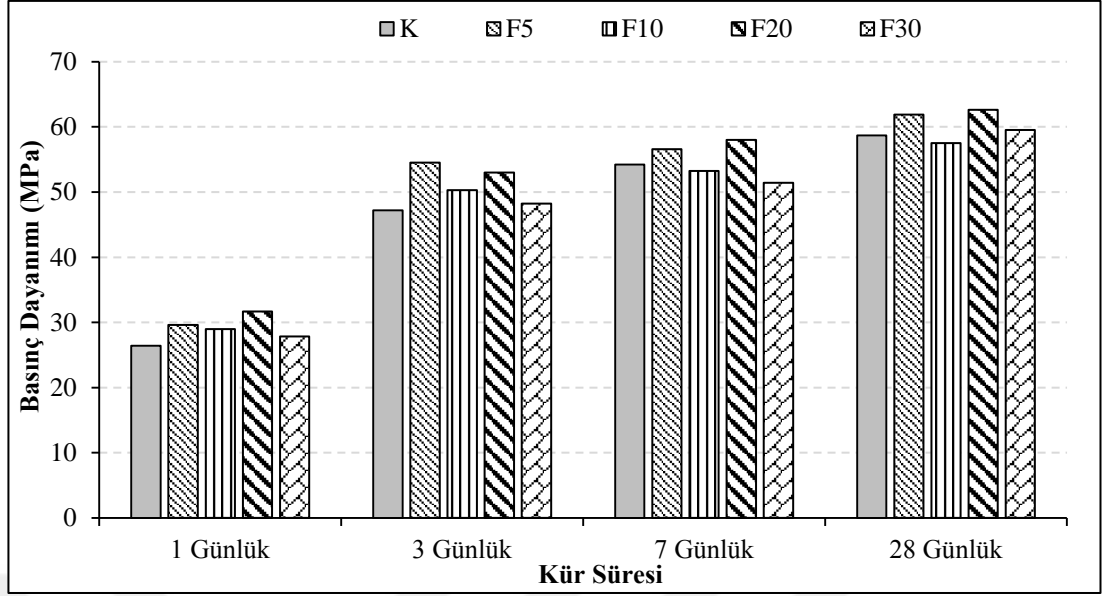
Basınç Dayanımı

KYB karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları Şekil 4.14 ve 4.15'te gösterilmiştir. Su azaltıcı katkılarda anyonik monomer değişimi KYB karışımlarının erken ve ileri yaş basınç dayanımlarını yaklaşık %10 mertebelerinde etkilediği görülmüştür.

Akışkanlaştırıcı katkıların beton karışımlarının dayanımına etkisi, polimerin hidrasyon sonucu oluşan yapıların içerisinde bulunma oranı ile doğru orantılıdır (Hanehara ve Yamada 1999). KYB karışımlarının basınç dayanımlarında önemli bir değişiklik gözlemlenmemesi; anyonik grup değişiminin, katkının çimento ile etkileşimi üzerinde baskın etkiye sahip olurken, polimerin hidrasyon sonucu oluşan ürünlerin içerisine dahil olmamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.14. Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının basınç dayanımı

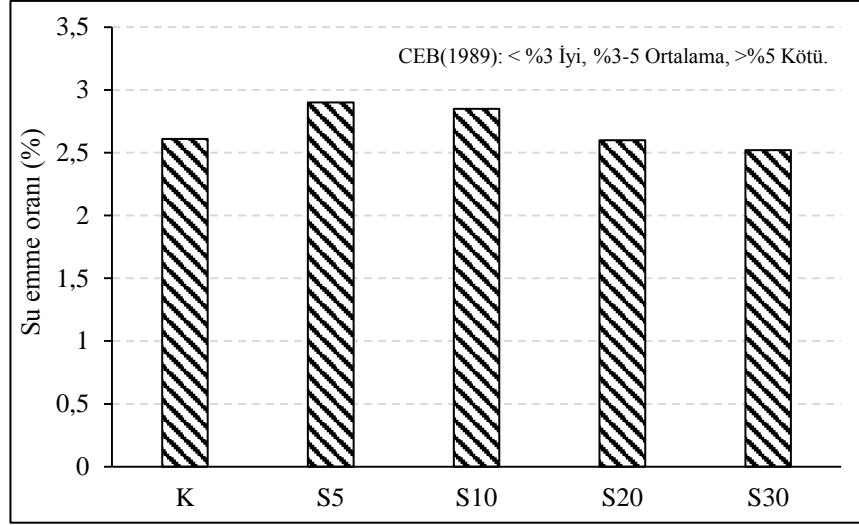


Şekil 4.15. Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının basınç dayanımı

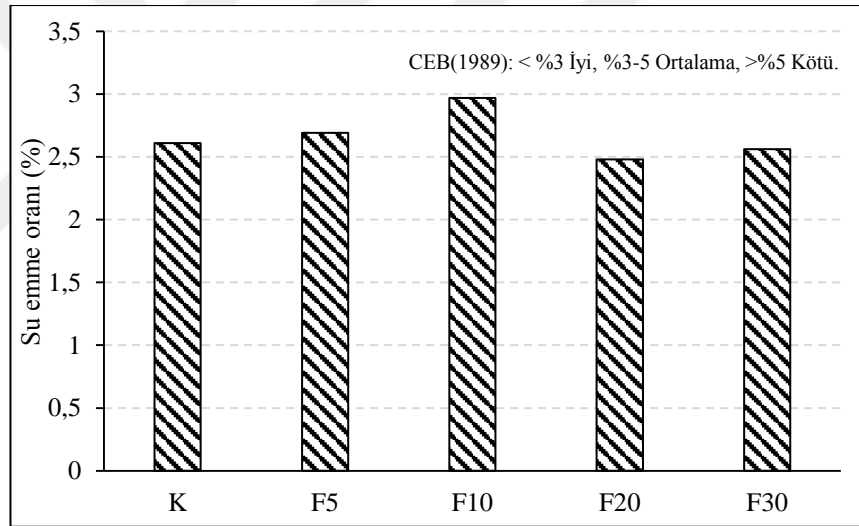
Su Emme Kapasitesi

KYB karışımlarının 28 günlük su emme kapasiteleri Şekil 4.16 ve 4.17’de gösterilmiştir. Karışımların su emme kapasiteleri %2,5-3 arasında olduğu şekillerden anlaşılmaktadır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi su azaltıcı katkı anyonik monomer değişimi karışımların su emme oranlarını ciddi mertebede etkilememiştir.

Tüm KYB karışımlarının su emme oranının %3’ ten daha az olduğu Şekil 4.16 ve 4.17’den anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, tüm beton karışımları CEB (1989) tarafından beton karışımlarının su emmesi için önerilen sınıflandırmaya göre iyi beton sınıfına girmektedir.



Şekil 4.16. Sülfonat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının su emme kapasitesi



Şekil 4.17. Fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının Su emme kapasitesi

Söz konusu katkıları ile yapılan deneylerden istenilen sonuçlar elde edilemediğinden dolayı K, S10, S30, F10 ve F30 katkıları revize edilerek tekrar sentezlenmiş ve söz konusu çimento hamuru, harç ve KYB deneyleri tekrarlanmıştır. Çizelge 3.6'dan görüldüğü gibi revize edilmeyen katkıların birçok özelliği farklı olmuştur. Bu doğrultuda sonuçların daha sağlıklı değerlendirmesi amacıyla söz konusu katkıları revize edilerek tekrar sentezlenmiştir. Revize edilen katkılarda anyonik/non-iyonik grup oranı, serbest non-

iyonik grup içeriği, molekül ağırlığı, ana zincir uzunluğu ve yan zincir uzunluğu sırasıyla 3,47, 2,78 mol, 48 mol, 21k ve 2400 g/mol sabit tutulmuştur.

Hamur ve harç karışımlarının taze hal özellikleri

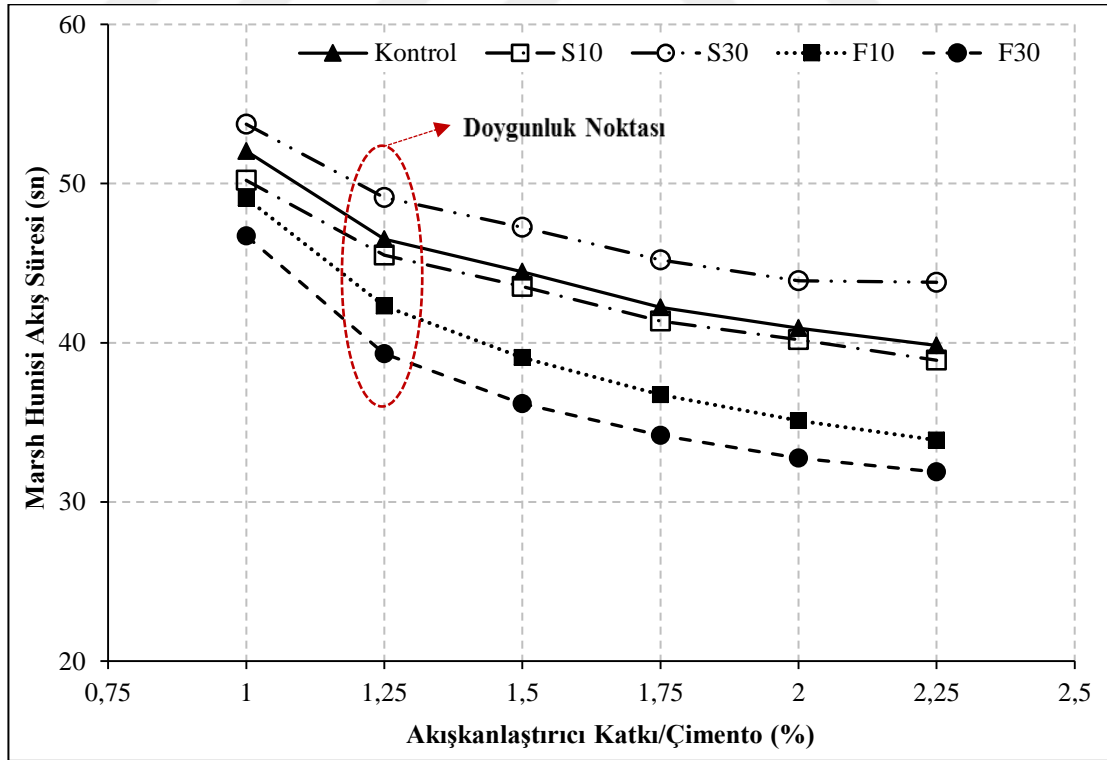
Karboksilat anyonik monomeri içeren kontrol karışımına ilaveten %10 ve %30 mol oranlarında sülfonat ve fosfat anyonik monomeri içeren çimento hamur karışımlarının Marsh hunisi akış süreleri Şekil 4.18 ve Çizelge 4.7’de verilmiştir. Çimento ağırlığının %1’ inden daha az miktarda su azaltıcı katkı içeren hamur karışımları Marsh-Hunisinden akmadığından bu karışımların akış süreleri ölçülememiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi akışkanlaştırıcı katkı tipinden bağımsız olarak su azaltıcı katkı kullanım oranının artmasıyla hamur karışımlarının akış süreleri beklenildiği gibi azalmıştır. Şekil 4.18’den de görüldüğü gibi su azaltıcı katkı/çimento oranının %1 olduğu durumda F30 karışımları en üstün performansı sergilerken, S30 karışımı en olumsuz davranışı göstermiştir. F30 karışımı kontrol karışımına kıyasla yaklaşık %10 daha yüksek akış performansı göstermiştir.

Şekil 4.18’den görüldüğü gibi çimento hamurunun akışkanlık performansı, karışımdaki katkı miktarının artmasıyla yükselmiş, belli bir katkı miktarından sonra sabit kalma eğiliminde olmuştur. Karışım içerisinde su azaltıcı katkı dozajındaki artış katkının çimento yüzeyine adsorbe olma ihtimalini artırmaktadır. Böylece, karışımın kıvamı ve işlenebilirliği iyileşmektedir. Karışım içerisinde bulunan katkı miktarı belirli düzeye geldiğinde, katkının adsorpsiyon davranışı doygunluk durumuna ulaşmakta ve çözelti içerisinde serbest kalmaktadır. Bu şekilde, çözelti içinde serbest kalan kimyasal katkılar, çimento yüzeyine adsorbe olan katkıların kendilerini engellemesi nedeniyle çimento yüzeyine zamanında adsorbe olamazlar. Bu nedenle, katkıların sterik etkileri sabit kalarak akışkanlığa olan etkisi de önemli mertebelerde olmayacaktır (Peng ve ark. 2013).

Çalışma kapsamında kullanılan su azaltıcı katkıların anyonik monomer türünden bağımsız olarak tüm hamur karışımlarının doygunluk noktası katkı/çimento oranının %1,25 olduğu durumda tespit edilmiştir. Katkı doygunluk noktasında Marsh hunisi akış performansı bakımından fosfat içerikli katkılar arasında F30 karışımı en iyi akış

performansı göstermiştir. Söz konusu doygunluk noktasında F30 karışımı kontrol karışımına kıyasla yaklaşık %15 daha yüksek akış performansı göstermiştir. Su azaltıcı katkılarda karboksilat grubunun yerine belirli oranlarda anyonik monomer olarak fosfat fonksiyonel grubu ile ikame edilmesi hamur karışımlarının Marsh hunisi akış sürelerini iyileştirmiştir. Bu olumlu etki katkıdaki fosfat fonksiyonel grubu ikame oranının yükselmesiyle artış göstermiştir. Bu olumlu etkinin fosfat fonksiyonel grubun karboksilat grubuna göre katkı türüne bağlı olarak daha güçlü anyonik özellik göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Kraus ve ark. 2015, Dalas ve ark. 2015, Mosquet ve ark. 1997).

Sülfonat monomeri ikameli katkıları arasında ise S10 karışımı kontrol karışımına yakın davranış gösterirken, S30 karışımı kontrol karışımına kıyasla daha olumsuz bir davranış göstermiştir. Bu olumsuz etkinin karboksilat içerikli katkıları kıyasla sülfonat ikameli katkıların adsorpsiyon yeteneğinin zayıf olmasına bağlı olarak elektrostatik etkilerinin yetersiz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.18. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri

%10 ve %30 mol oranlarında sülfonat ve fosfat anyonik monomeri içeren katkıların kullanıldığı hamur karışımlarının mini çökme deney sonuçları Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Katkıların anyonik monomer türünden bağımsız olarak su azaltıcı katkı kullanım oranının artması hamur karışımların mini-çökme değerlerinin artmasını sağlamıştır. Ancak karışım içerisinde bulunan katkı miktarı belirli bir değerin üstüne çıktığında mini çökme değerlerinin değişmediği hatta çok az miktarda azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum su azaltıcı katkı içeren karışımların çok akıcı bir kıvamda ve ayrışma eğiliminde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katkı doygunluk noktasına kadar ve doygunluk noktasında F30 karışımı daha yüksek mini çökme performansı gösterirken, doygunluk noktasından daha yüksek katkı oranlarında karışımlar arasındaki mini çökme davranışı benzer olmuştur. Bu bağlamda katkı anyonik fonksiyonel grubu değişimi hamur karışımların eşik kayma gerilmesini önemli mertebelerde etkilemediği görülmektedir. Ayrıca Çizelge 4.7’de hamur karışımların deney esnasında ölçülen sıcaklık değerleri verilmiştir. Karışımların içerdiği su azaltıcı katkı miktarındaki artışla sıcaklığın 2-3°C arasında düştüğü gözlemlenmiştir. Söz konusu azalmanın, kullanılan su azaltıcı katkının priz geciktirici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.7. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi, mini-çökmesi ve sıcaklık değerleri

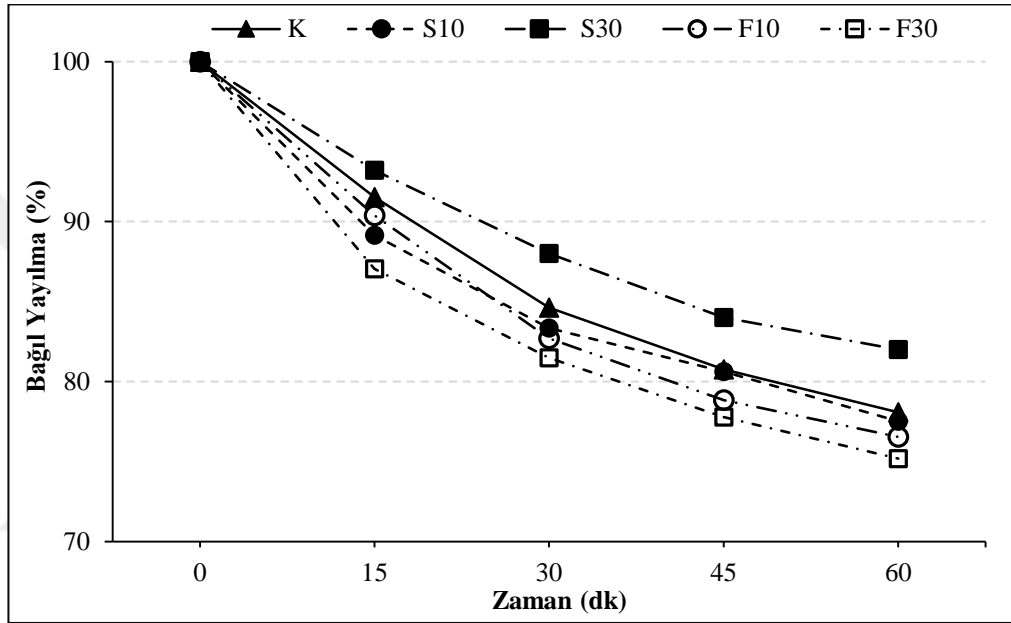
Katkı/çimento oranı(kütlece %)	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	
Akış süresi (sn)	K	52,04	46,51	44,45	42,22	40,91	39,84
	S10	50,2	45,51	43,53	41,36	40,19	38,90
	S30	53,73	49,12	47,25	45,2	43,89	43,80
	F10	49,08	42,31	39,06	36,73	35,11	33,88
	F30	46,71	39,31	36,17	34,17	32,76	31,88
Mini çökme (cm)	K	13,4	14,3	15,5	15,7	15,5	15,3
	S10	13,5	14,7	15,7	16,2	16,5	16,3
	S30	13,5	14,5	15,8	16,2	16,8	16,3
	F10	16,1	16,2	16,9	16,2	16,6	16,2
	F30	16,2	16,4	16,6	16,8	16,9	16,3
Sıcaklık (°C)	K	27,8	28,2	29,2	28,5	28,8	27,3
	S10	28,5	29,8	28,7	28,4	27,9	27,5
	S30	29,4	28,9	28,8	28,3	28,4	28,3
	F10	28,6	28,5	27,5	27,3	27,2	27,1
	F30	29,4	29,3	28,6	27,2	27,7	27,4

Harç karışımlarının zamana bağlı davranışları

Anyonik monomerleri olarak %10 ve %30 mol oranlarında sülfonat ve fosfat ikameli katkıları içeren harç karışımları üzerinde zamana bağlı yayılma ve mini V hunisi akış deneyleri gerçekleştirilmiştir. Söz konusu katkıları içeren harç karışımlarda 1 saat boyunca her 15 dakikada bir yayılma değeri tespit edilmiştir. Bu amaçla, tüm karışımların başlangıç yayılma değeri 27 ± 2 cm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Harç karışımların zamana bağlı yayılma ve bağlı yayılma değişimi sırasıyla Çizelge 4.8 ve Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Çizelge 4.8'de belirtildiği üzere tüm karışımlarda başlangıç hedef yayılma aralığını sağlamak için çimento ağırlığının %0,6'sı kadar su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Çizelge 4.8 ve Şekil 4.19'dan görüldüğü gibi katkı tipinden bağımsız olarak karışımların yayılma ve mini V hunisi akış performansları zamanla olumsuz etkilenmiştir.

Çizelge 4.8. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma ve mini V-hunisi deney sonuçları

Karışım	Katkı Oranı (%)	Zamana Bağlı Yayılma (cm)					V Hunisi Akış Süresi (s)	
		0 dk	15 dk	30 dk	45 dk	60 dk	0 dk	15 dk
K		26	23,8	22	21	20,3	7,42	Blok
S10		25,8	23	21,5	20,8	20	7,48	Blok
S30	0,60	25	23,3	22	21	20,5	7,73	Blok
F10		26	23,5	21,5	20,5	19,9	7,31	Blok
F30		27	23,5	22	21	20,3	7,25	Blok



Şekil 4.19. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi

Tüm harç karışımlarının döküm sonrası 60. dakikada zamana bağlı yayılma kayıpları sırasıyla %18-25 arasında olmuştur. Sonuçlardan da görüldüğü gibi katkılarda sülfonat monomeri ikame edilmesi harç karışımlarının zamana bağlı yayılma performansını olumlu yönde etkilerken, fosfat monomeri ikame edilmesi olumsuz yönde bir etki meydana getirmiştir. Zamana bağlı yayılma özelliği açısından %30 mol oranında sülfonat monomeri içeren S30 karışımı tüm karışımlar içerisinde en başarılı karışım olurken, %30 mol oranında fosfat monomeri içeren F30 karışımı ise en başarısız karışım olmuştur. S30 karışımının kıvam koruma bakımından olumlu etki göstermesinin, katkının adsorpsiyon yeteneğinin zayıf olmasından dolayı büyük bölümünün karışım içerisinde serbest halde bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fosfat grubu ikameli katkıların

kullanılmasındaki olumsuz etkinin ise katkıların çimento yüzeyine karboksilat gruba göre daha hızlı adsorbe olmasından ve etkisini kısa sürede kaybetmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir (Kraus ve ark. 2015, Dalas ve ark. 2015).

Harç karışımlarının zamana bağlı mini V-hunisi akışı süresi değişimi Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. Tüm karışımların üretimden 15 dakika sonra kıvam kaybından dolayı mini V-hunisinden akmadığından sadece başlangıç akış süresi tespit edilmiştir. Harç karışımların mini V hunisi akış davranışları Marsh hunisi akış performanslarına benzer eğilim göstermiştir. Harç karışımlarının akış süreleri dikkate alındığında mini V hunisinden en hızlı akan karışım F30 karışımı olurken, en yavaş akan karışım ise S10 karışımı olmuştur.

KYB karışımlarının taze hal özellikleri

KYB karışımlarının çökme-yayılma değerleri 60 ± 3 cm aralığında olacak şekilde üretimleri yapılmıştır. Hedef yayılmanın sağlanması için 5 farklı katkıdan farklı oranlarda karışıma ilave edilmiştir. Üretilen KYB karışımlarının 1 m^3 beton üretiminde kullanılan teorik malzeme miktarları, düzeltilmiş malzeme miktarları ve bazı taze hal özellikleri sırasıyla Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10’da verilmiştir. Revize edilmiş K, S10, S30, F10 ve F30 katkılarının kullanıldığı karışımlarda hedef yayılma değerine ulaşamadığından dolayı revize edilmemiş katkıların kullanıldığı karışımlara göre iri agrega oranı artırılarak karışım oranı değiştirilmiştir. Söz konusu karışımların çökme-yayılma değerleri Çizelge 4.9’den da görüldüğü gibi 55-65 cm arasında olduğundan EFNARC (2005)’in sunduğu yayılma kriterlerine göre SF1 sınıfını sağlamıştır.

Çalışma kapsamında üretilen KYB karışımlarının hedef yayılma değerini (60 ± 3 cm) sağlamak için gerekli olan katkı miktarları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.9 ve Şekil 4.20’de gösterilmiştir. K, S10, S30, F10 ve F30 karışımlarında sırasıyla çimento ağırlığının %1, %1,09, %1,09, %0,86 ve %0,90’ı kadar su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Bu bağlamda hedeflenen aralıktaki yayılma değerlerini sağlamak için S10 ve S30 karışımlarında K karışımına kıyasla %9 daha fazla miktarda katkı ihtiyacı olmuştur.

Ancak F10 ve F30 karışımlarında K karışımına kıyasla sırasıyla %14 ve %10 daha az katkı gereksinimi olmuştur. Sonuçlardan da anlaşıldığı gibi katkılarda %10 ve %30 mol oranların sülfonat anyonik monomeri kullanılması karışımların eşik kayma gerilmesini artırırken, aynı oranlarda fosfat monomeri kullanılması ise eşik kayma gerilmesinin azalmasına sebep olmuştur. Bu bağlamda sülfonat monomeri içeren katkılarda katkı ihtiyacı artmış, fosfat monomeri içeren katkılarda katkı ihtiyacı azalmıştır.

Akışkanlık bakımından olumsuz etkinin, sülfonat ikameli katkıların adsorpsiyon yeteneğinin karboksilat içerikli katkılardan daha zayıf olmasına bağlı olarak elektrostatik etkilerinin yetersiz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fosfat monomeri ikameli katkıları içeren karışımların olumlu etki göstermesinin, karboksilat grubuna göre daha güçlü anyonik özelliğe bağlı daha güçlü adsorpsiyon özelliği göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Kraus ve ark. 2015, Dalas ve ark. 2015, Mosquet ve ark. 1997).

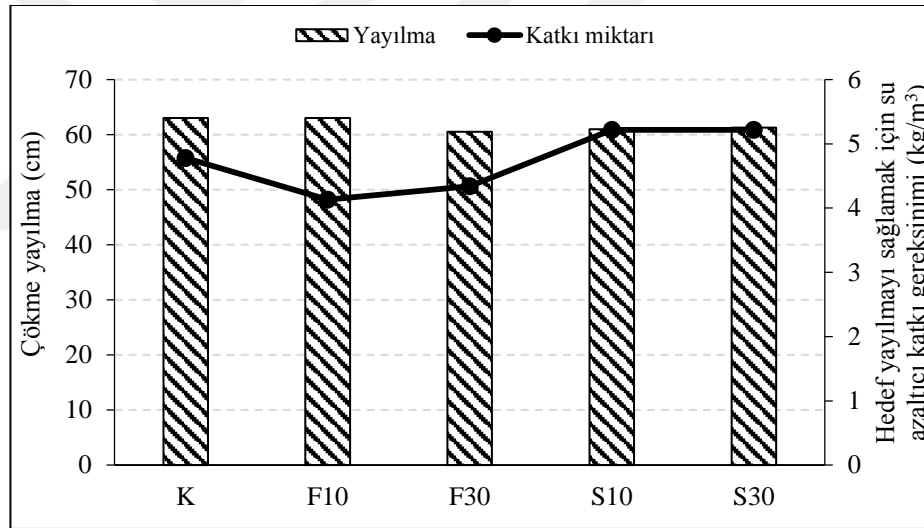
Çizelge 4.9. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının 1 m³ için teorik karışım miktarları ve bazı taze hal özellikleri

Karışım	Çimento (kg)	Su (kg)	DYK Agrega (kg)		Su azaltıcı katkı (kg)	Yayılma (cm)	Birim ağırlık (kg/m ³)	
			0-4 mm	4-11 mm			Taze	Sertleşmiş
			K	480			192	933
S10	480	192	933	766	5,22-%1,09	61	2283	2270
S30	480	192	933	766	5,22-%1,09	61,3	2220	2207
F10	480	192	933	766	4,13-%0,86	63	2263	2258
F30	480	192	933	766	4,34-%0,90	60,5	2249	2240

Çizelge 4.10. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımların düzeltilmiş karışım miktarları (kg/m³)

Karışım	Çimento	Su	Agrega		Su azaltıcı katkı
			0-4 mm	4-11 mm	
K	453	181	880	723	4,51
S10	461	184	896	736	5,02
S30	448	179	872	716	4,88
F10	457	183	889	730	3,94
F30	454	182	883	725	4,11

Sonuç olarak KYB karışımlarının yayılma özelliğine etkisi bakımından en iyi performansı gösteren katkı karboksilat yerine %10 mol oranında fosfat fonksiyonel grubunu içeren F10 katkısı olarak belirlenmiştir.

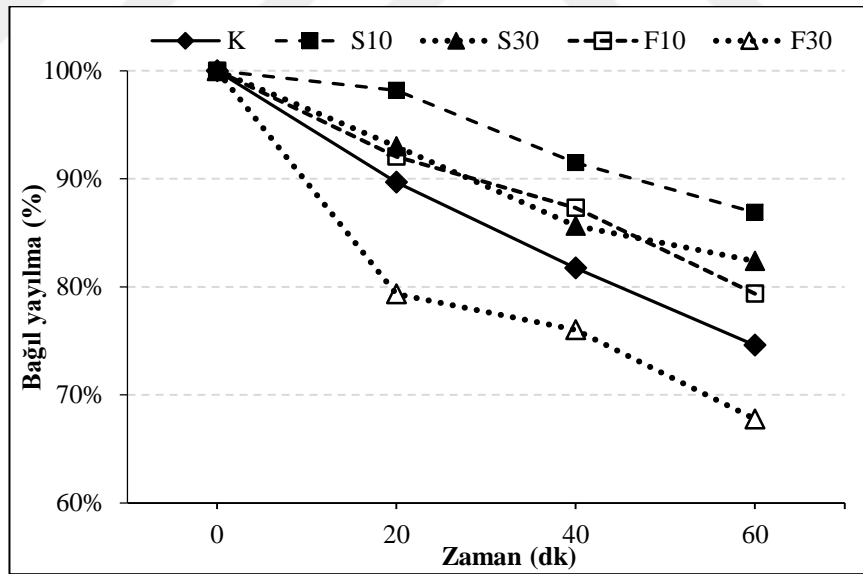


Şekil 4.20. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren karışımların yayılma deneyi sonucu ve hedef yayılmayı sağlamak için gereken katkı miktarı

Su azaltıcı katkı anyonik monomer değişiminin KYB karışımlarının zamana bağlı taze hal performanslarına etkisini incelemek amacıyla çökme-yayılma, L kutusu, V hunisi ve U kutusu deneyleri 60 dakika boyunca her 20 dakikada bir tekrarlanmıştır. Bu kapsamda KYB karışımlarının 60 dakika boyunca elde edilen yayılma çapı, T50 süresi, V hunisi akış süresi, L kutusu H₂/H₁ oranı, L kutusu T20 ve T40 süreleri ile U kutusu yükseklik farkları Çizelge 4.11’de verilmiştir. Ayrıca karışımların bağıl çökme-yayılmasının

zamanla değişimi Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Beklenildiği gibi karışımların zamanla kıvam kaybetmesinden dolayı yayılma değerleri ve T50 süreleri olumsuz etkilenmiştir. Karışımda meydana gelen işlenebilirlik kaybına bağlı olarak K ve F30 karışımları sırasıyla 60 ve 20 dakikaya kadar 50 cm ve üstü yayılma göstermiştir. Dolayısıyla karışımların zamana bağlı T50 süresi söz konusu sürelerde ölçülebilmiştir.

Şekil 4.21’de gösterildiği gibi karışımların zamanla kıvamları olumsuz etkilenmiştir. Zamana bağlı olarak en olumlu ve olumsuz davranış gösteren karışımlardan S10 ve F30 karışımlarında ilk 20 dakikada sırasıyla %2 ve %20 oranlarında yayılma kaybı olurken, bu oran zamanla artış göstermiş ve 60 dakika sonunda S10 karışımındaki yayılma kaybı %13 ve F30 karışımındaki yayılma kaybı %32 civarında olmuştur (Şekil 4.22). Genel olarak bakıldığında sülfonat monomeri ikameli katkıları içeren karışımlar zamana bağlı yayılma performansı bakımından kontrol karışımına (K) göre olumlu bir davranış göstermiştir. Fosfat monomeri ikameli katkıları içeren karışımlardan F10 karışımı kontrol karışımına göre olumlu etki gösterirken, F30 karışımı olumsuz davranış göstermiştir.



Şekil 4.21. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi



Şekil 4.22. S10 katkısının 0. ve 60. dakikada yayılmasının ölçülmesi

Tüm KYB karışımlarının başlangıç V hunisi akış süreleri 4-6 saniye aralığında birbirine yakın değerler almıştır. Bu bağlamda tüm KYB karışımları EFNARC (2005)'da belirtilen V hunisi akış süresi uygunluk kriterini (maksimum=27 sn) sağlamıştır. Ayrıca EFNARC (2005)'da belirtilen viskozite sınıflandırmasına göre VF1 sınıfını sağlamıştır. Tüm KYB karışımlarının V hunisi akış performansı zamanla olumsuz etkilenmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi 1 saat boyunca tüm KYB karışımlarında V hunisi akışı gerçekleşmiş ve EFNARC (2005) KYB uygunluk kriterini sağlamıştır. F30 karışımı sadece başlangıçta, K ve S30 karışımları 40 dakikaya kadar, S10 ve F10 karışımları 60 dakikaya kadar EFNARC (2005) KYB VF1 sınıfını sağlamıştır.

V hunisi akış süresi KYB karışımlarının viskozitesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Geçen zamanla karışımlarda kullanılan su azaltıcı katkıların moleküler yapısına bağlı olarak karışımlar üzerindeki etkinliği azalmaktadır.

Karboksilat yerine sülfonat ve fosfat anyonik monomer ikameli katkıları içeren KYB karışımlarının donatılar arasından geçiş yeteneklerini incelemek amacıyla L kutusu deneyi uygulanmıştır. Tüm KYB karışımlarının L kutusu H_2/H_1 oranları Çizelge 4.11'de verilmiştir. Sonuçlara göre EFNARC (2005)'ta belirtilen L kutusu uygunluk kriteri

($\geq 0,75$) tüm KYB karışımlarında sağlanmıştır. Ayrıca tüm karışımların L kutusu H_2/H_1 oranı 0,8'den daha yüksek değer olarak EFNARC (2005) geçiş yeteneği sınıflandırmasına göre PA2 sınıfını sağlamıştır. Döküm sonrası 1 saate kadar F30 karışımı hariç diğer karışımların L kutusundan geçişi gerçekleşmiştir. Ancak zamanla KYB karışımlarının kıvamı olumsuz etkilenmiştir. Bu bağlamda K, S10 ve F10 karışımı 20 dakikaya kadar, S30 ve F30 karışımları ise sadece başlangıçta EFNARC (2005) L kutusu uygunluk kriterini sağlamıştır.

KYB karışımlarının doldurma ve donatılar arasından geçiş yeteneklerini araştırmak amacıyla EFNARC (2002) kriterlerine uygun olarak U kutusu deneyi gerçekleştirilmektedir. KYB karışımlarının EFNARC (2002) U kutusu kriterini sağlaması için U kutusu deneyi sonrasında iki bölüm arasındaki beton yüksekliği farkının (H_2-H_1) 30 cm'den daha küçük olması gerektiği belirtilmiştir. Çizelge 4.11'den de görüldüğü gibi tüm KYB karışımlarında döküm sonrası U kutusu kriteri sağlanmıştır. Zamanla kıvam kaybına rağmen tüm karışımlar 1 saat boyunca U kutusundan geçmiştir. F30 karışımı başlangıçta, K ve F10 karışımları 40 dakikaya kadar, S10 ve S30 karışımları 60 dakikaya kadar 30 cm den daha küçük yükseklik farkı ile EFNARC (2002) U kutusu kriterini sağlamıştır.

Su azaltıcı katkılara karboksilat monomeri yerine belirli oranlarda sülfonat ve fosfat monomerinin ikame edilmesi KYB karışımlarının zamana bağlı taze hal performanslarını etkilemiştir. Katkılarına sülfonat ikame edilmesi KYB karışımlarının zamana bağlı taze hal performansını kontrol karışımına göre olumlu yönde etkilemiştir. Tüm karışımlar arasında %10 mol oranında sülfonat monomeri içeren katkının kullanıldığı S10 karışımı en iyi performansı göstermiştir. Sülfonat içerikli katkıların zamana bağlı taze hal performansı bakımından kontrol karışımında daha olumlu yönde etki göstermesinin, sülfonat ikameli katkıların adsorpsiyon özelliğinin zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bağlamda sülfonat içerikli katkılar çimentoya adsorbe olmayıp karışım içerisinde serbest halde bulunmaktadır. Serbest halde bulunan katkının karışımların işlenebilirliğinin zaman içerisinde korunması üzerine etkisi olmaktadır (Sakai ve ark. 2003).

Katkı anyonik monomeri olarak %10 mol oranında fosfat kullanılması zamana bağlı taze hal performanslarını olumlu yönde etkilemiştir. Katkıya bu oranın üzerinde fosfat fonksiyonel grubu ikame edilmesi davranışı olumsuz etkilemiştir. Tüm karışımlar arasında en olumsuz zamana bağlı taze hal performansını F30 karışımı göstermiştir. Bu olumsuz etkinin, katkının içeriğindeki fosfat grubunun artışıyla katkıların çimento yüzeyine diğer katkılara kıyasla daha hızlı olarak adsorbe olmasından ve karışım içerisindeki etkinliğini kısa sürede kaybetmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Kraus ve ark. 2015, Dalas ve ark. 2015).

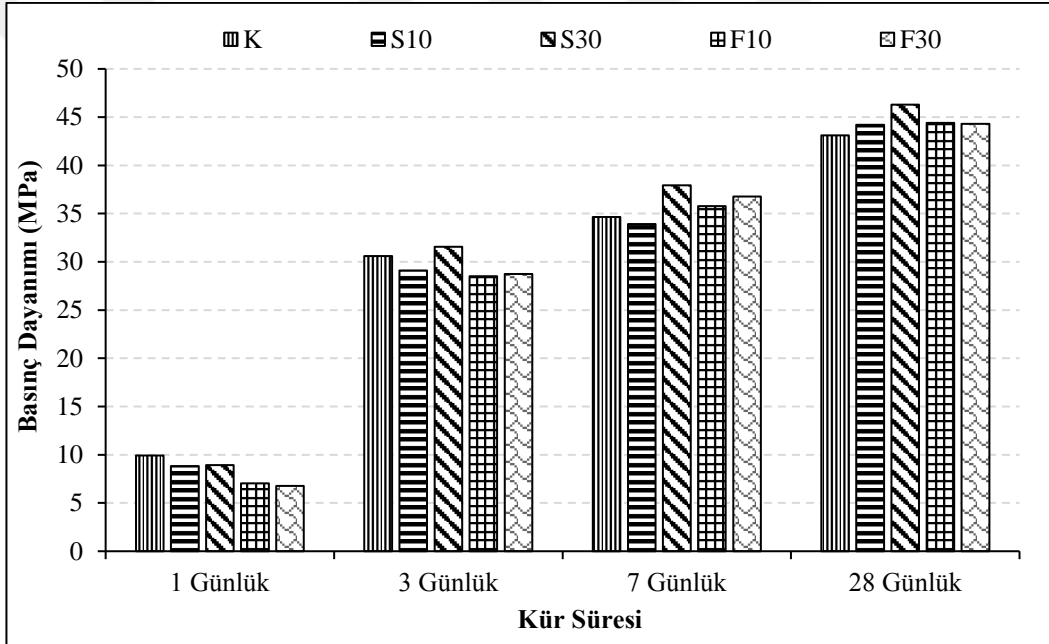
Çizelge 4.11. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma, T₅₀, V hunisi, L kutusu ve U kutusu deney sonuçları

Karışım	Zaman (dk)	Yayılma (cm)	T ₅₀ Süresi (s)	V Hunisi (s)	L Kutusu (H2/H1)	L Kutusu T20 (s)	L Kutusu T40 (s)	U Kutusu (cm) (H2-H1)
K	0	63	1,89	4,67	0,91	0,28	0,89	0
	20	56,5	3,93	6,07	0,73	0,61	1,38	1,4
	40	51,5	6,25	6,75	0,53	0,72	1,79	22,4
	60	47	-	10,76	0,28	1,79	3,31	34,7
S10	0	61	2,29	5,36	0,93	0,26	0,57	2,8
	20	59,9	3,28	6,01	0,80	0,35	1,05	3
	40	55,8	4,17	6,53	0,73	0,39	1,54	9,3
	60	53	5,15	7,81	0,50	0,58	2,62	24,5
S30	0	61,3	2,66	5,08	0,93	0,31	1,26	1,5
	20	57	2,87	5,50	0,74	0,44	1,65	3,8
	40	52,5	4,89	7,56	0,55	0,51	2,62	10,5
	60	50,5	7,34	8,26	0,41	0,92	4,69	29,3
F10	0	63	2,17	4,76	0,90	0,20	0,72	0,8
	20	58	3,74	6,51	0,78	0,24	1,28	3
	40	55	5,4	6,97	0,70	0,58	2,39	8
	60	50	6,8	7,26	0,41	1,01	4,62	30,3
F30	0	60,5	2,22	5,25	0,95	0,25	0,58	0,4
	20	48	-	10,11	0,38	0,40	1,64	31,5
	40	46	-	12,56	0,25	1,58	2,54	35,2
	60	41	-	14,03	Blok	-	-	38,5

Çimento hamuru ve harç karışımlarının sertleşmiş hal özellikleri

Basınç dayanımı

Sülfonat ve fosfat fonksiyonel grubu içeren katkıların kullanıldığı harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı değerleri Şekil 4.23'te verilmiştir. Tüm karışımların basınç dayanımı zamanla artış göstermiştir. Şekil 4.23'ten görüldüğü gibi su azaltıcı katkılarda anyonik monomer olarak %10 ve %30 mol oranlarında sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruplarının kullanılması harç karışımlarının erken ve ileri yaş dayanımlarında önemli bir değişime sebep olmamıştır.

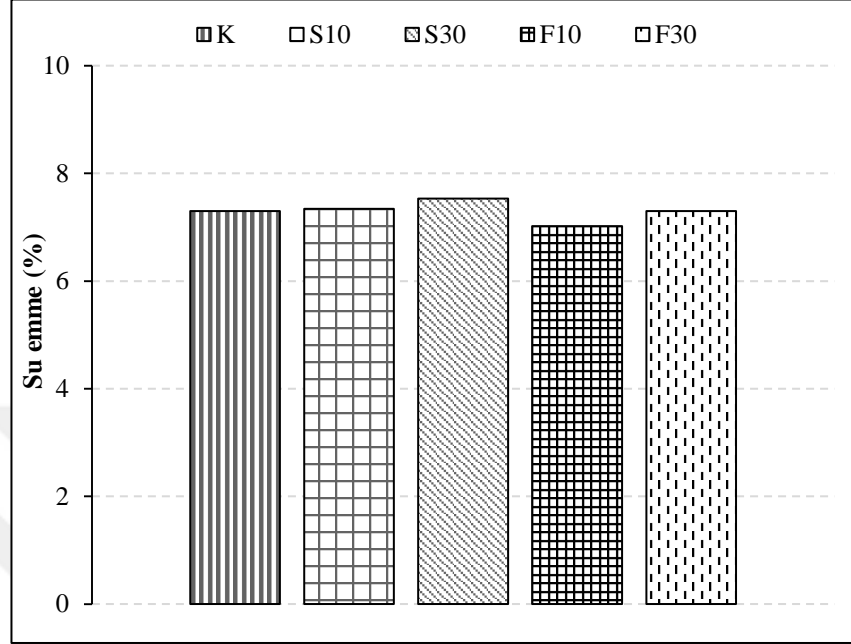


Şekil 4.23. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı

Su emme oranı

Sülfonat ve fosfat monomeri içeren katkıların kullanıldığı harç karışımlarının 28 günlük su emme kapasiteleri Şekil 4.24'te verilmiştir. Harç karışımların su emme kapasitelerinin %7-8 oranları arasında olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda katkılara sülfonat ve fosfat

monomerinin ikame edilmesi harç karışımlarının 28 günlük su emme oranlarını ciddi mertebelerde etkilememiştir.



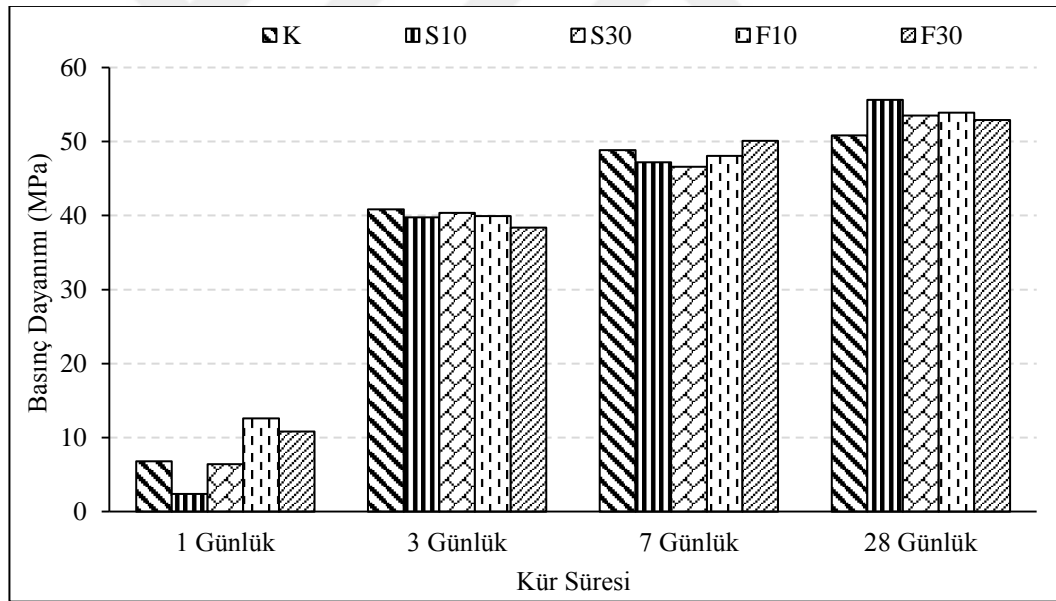
Şekil 4.24. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları

KYB karışımlarının sertleşmiş hal özellikleri

Basınç Dayanımı

Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları Şekil 4.25'te verilmiştir. Su azaltıcı katkıları %10 ve %30 oranlarında sülfonat ve fosfat fonksiyonel grubu ikame edilmesi KYB karışımlarının 1 günlük basınç dayanımlarını etkilemiştir. Karışımların 1 günlük basınç dayanımları kıyaslandığında S10 ve S30 karışımları kontrol karışımına göre sırasıyla %65 ve %7 daha düşük dayanım göstermiştir. Ancak F10 ve F30 karışımları kontrol karışımına göre sırasıyla %85 ve %58 daha yüksek dayanım performansı göstermiştir. Geçen zamanla karışımların basınç dayanımları arasındaki farklar azalmış, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları hemen hemen benzer olmuştur.

Su azaltıcı katkının polimer yapısı, çimento hamurunun hidrasyon ve priz süresi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Felekoğlu ve Sakarya 2008). Çalışma kapsamında belirli oranlarda anyonik monomer ikame edilerek sentezlenen su azaltıcı katkıların KYB karışımlara ilave edilmesi işlenebilirliği geliştirirken, çimentonun hidrasyonunu yavaşlatmış ve priz süresini uzatmıştır. Bu durumun su azaltıcı katkıların ana zincirinde bulunan anyonik fonksiyonel grupların çimento yüzeyinde bulunan Ca^{+2} iyonları ile etkileşim göstermesinden ve buna bağlı olarak hidrasyon ve priz sürelerinin gecikmesinden kaynaklanmaktadır (Sun ve ark. 2014, Zingg ve ark. 2009, Plank ve Gretz 2008, Kong ve ark. 2016, Wang ve ark. 2018). Bu bağlamda KYB karışımlarındaki katkı miktarının artışıyla söz konusu mekanizmalar gelişmekte ve karışımların erken yaş dayanımları ters orantılı olarak azalma eğiliminde olmaktadır. F10 ve F30 karışımlarında diğer karışımlara göre kullanılan su azaltıcı katkı miktarının daha az olmasından dolayı 1 günlük basınç dayanım değerleri daha yüksek olmuştur.

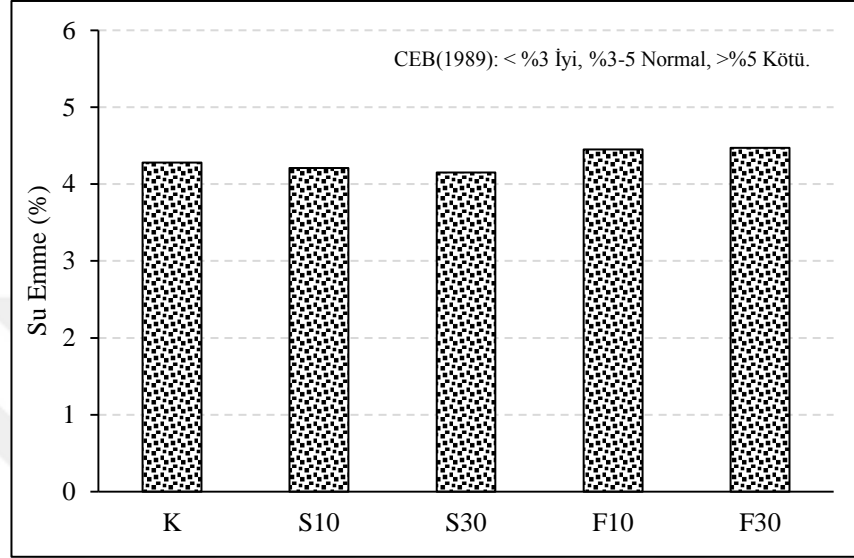


Şekil 4.25. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının basınç dayanımları

Su Emme Kapasitesi

KYB karışımlarının 28 günlük su emme kapasiteleri Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Tüm karışımların 28 günlük su emme oranları %4-4,5 arasında ölçülmüştür. Bu bağlamda, tüm

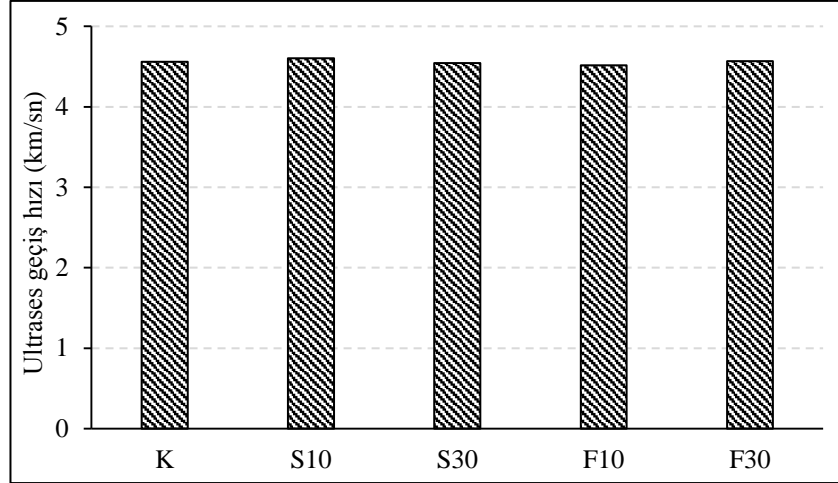
KYB karışımları CEB (1989)'in önerdiği su emme kapasitesi sınıflandırmasına göre “normal beton” sınıfına girmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi su azaltıcı katkıları sülfonat ve fosfat monomerlerinin ikame edilmesi karışımların 28 günlük su emme oranlarını ciddi mertebelerde etkilememiştir.



Şekil 4.26. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının 28 günlük su emme oranları

Ultrases Geçiş Hızı

28 günlük KYB karışımlarının ultrases geçiş hızı deneyi sonuçları Şekil 4.27’de gösterilmiştir. Her bir değer 3 numunenin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Su azaltıcı katkı anyonik monomer değişimi 28 günlük beton karışımlarının ultrases geçiş hızını önemli mertebelerde etkilememiştir. Su azaltıcı katkı tipinden bağımsız olarak tüm KYB karışımlarının ultrases geçiş hızı değerleri 4,5-5 km/s arasında tespit edilmiştir. Bu bağlamda tüm KYB karışımlarının ultrases geçiş hızı değerleri 4,5 km/s’nin üzerinde olduğundan dolayı Çizelge 3.17’ye göre beton kalitesi bakımından “mükemmel” olarak sınıflandırılmıştır.



Şekil 4.27. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının 28 günlük ultras ses geçiş hızı

Sülfonat ve fosfat anyonik monomer ikamesi yapılan katkıları içeren KYB karışımlarının dinamik elastisite modülü değerleri ASTM C597 standardına göre tespit edilmiştir. Söz konusu değerler karışımların ultras ses geçiş hızı, yoğunluğu ve Poisson oranı değerleri kullanılarak Denklem 3.2 ile hesaplanmıştır. Karışımların dinamik elastisite modülü değerleri Çizelge 4.12’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. KYB karışımlarının dinamik elastik modülü değerleri

Karışımlar	Dinamik elastik modülü (GPa)
K	41,83
S10	43,32
S30	41,01
F10	41,43
F30	42,03

Çizelge 4.12’den görüldüğü gibi su azaltıcı katkı anyonik monomer türü ve oranı değişimi ile KYB karışımlarının dinamik elastisite modülleri arasında ciddi mertebelerde bir fark görülmemiştir.

4.2. Ana zincir uzunluğu değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi

Polikarboksilat-eter esaslı su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğunun sabit olması durumunda ana zincir uzunluğu değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi 2 aşamada incelenmiştir. Birinci aşamada, polikarboksilat-eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı ana zincir uzunluğu değişiminin çimento hamuru ve harç karışımlarının taze hal özelliklerine, basınç dayanımına ve su emme kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında, yan zincir uzunlukları, serbest non-iyonik içeriği ve anyonik/non-iyonik oranı aynı ancak ana zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı farklı 3 adet su azaltıcı katkı sentezlenmiştir. Deney sonuçlarına göre, katkı ana zincir uzunluğu belirli bir değere kadar arttıkça karışımların akışkanlığı olumlu etkilenmiştir. Ancak ana zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek olması polimerlerin birbirlerine takılma ihtimalini de arttırmakta ve bunun sonucunda su azaltıcı katkı etkinliğinin azaldığı düşünölmektedir. Böylece, katkının elektrostatik etkisi ile adsorpsiyon yeteneği azalmış ve karışımların akış özellikleri olumsuz etkilenmiştir. Katkı yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) 2400 g/mol olarak sabit tutulduğu durumda ana zincir uzunluğu değişimi ile katkı molekül ağırlığı 24, 48 ve 71 kg/mol ağırlığında değişmiştir. Bu durumda taze hal özelliği açısından molekül ağırlığı 48 kg/mol olan katkı en üstün performansı göstermiştir. Su azaltıcı katkı özelliğinin değişimi karışımların 1 günlük basınç dayanımını etkilemiş, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımını ve 28 günlük su emme kapasitesini ciddi mertebede etkilememiştir.

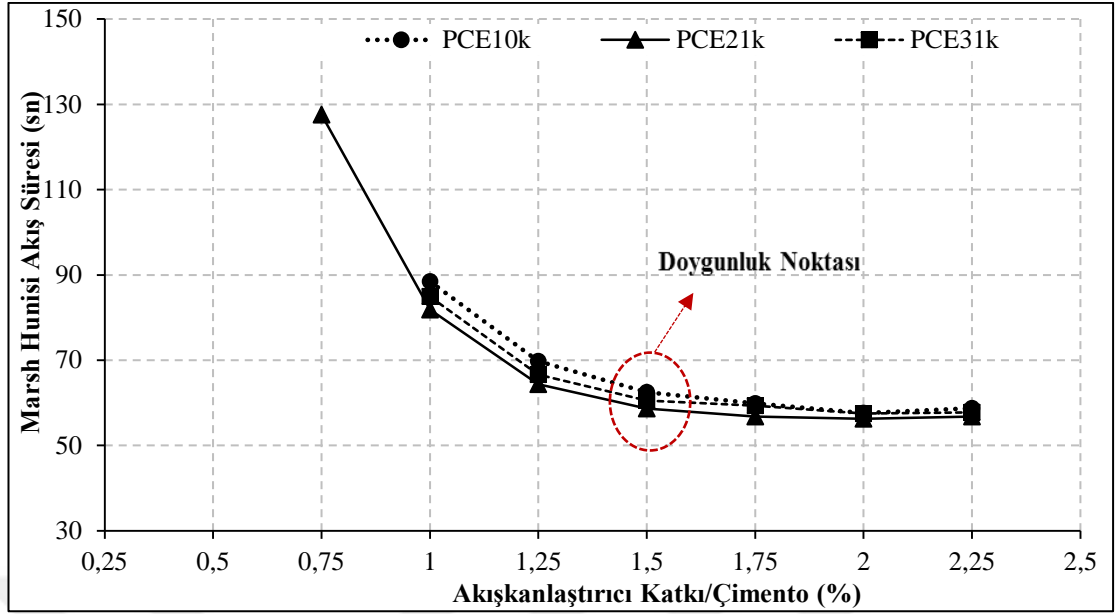
Çalışmanın 2. aşamasında polikarboksilat-eter esaslı su azaltıcı katkının ana zincir uzunluğunun kendiliğinden yerleşen beton (KYB) karışımlarının taze hal özelliklerine, basınç dayanımına, ultrases geçiş hızı değerine ve su emme kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla polietilenoksit yan zincir molekül ağırlığı, serbest non-iyonik içeriği ve anyonik/non-iyonik oranı sabit, ancak ana zincir uzunluğu farklı olan 3 adet polikarboksilat-eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı sentezlenmiştir. Bu kapsamda su/çimento oranı, çimento dozajı ve yayılma değerleri sırasıyla, 0.35, 480 kg/m³ ve 600±30 mm olarak sabit tutulmuştur. Deney sonuçlarına göre katkı ana zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek ve düşük olması ile KYB karışımlarda hedef yayılma değerine ulaşmak için katkı gereksinimi artmıştır. Ancak karışımların zamana bağlı yayılma performansı, katkı ana zincir uzunluğunun artışı ile iyileşirken, söz konusu

uzunluğunun azalması ile olumsuz etkilenmiştir. Benzer davranışlar V hunisi akış, L kutusu ve U kutusu geçiş deneylerinde de gözlemlenmiştir. Katkı ana zincir uzunluğunun değişimi erken yaşlardaki dayanımı etkilerken ileri yaşlardaki dayanımları etkilememiştir. Katkı ana zincir uzunluk değişimi ile karışımlarının 28 günlük su emme, ultrases geçiş hızı ve dinamik elastisite modülü değerleri arasında kayda değer farklar görülmemiştir.

Deney sonuçları ve değerlendirme

Hamur ve harç karışımlarının taze hal özellikleri

Ana zincir uzunları farklı olan PCE10k, PCE21k ve PCE31k su azaltıcı katkıları içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri Şekil 4.28 ve Çizelge 4.13'te gösterilmiştir. Su azaltıcı katkı miktarı çimento dozajının kütlece %0,75'inden daha az olduğu hamur karışımları Marsh-Hunisinden akmadığından bu karışımların akış süreleri ölçülememiştir. Su azaltıcı katkı/çimento oranının %0,75 olması durumunda PCE21k karışımında akış gerçekleşirken, PCE10k ve PCE31k karışımlarında ise Marsh hunisi tıkanmış ve akış gerçekleşmemiştir. Şekil 4.28'de görüldüğü gibi katkı kullanım oranının artmasıyla tüm hamur karışımlarının akış süreleri beklenildiği gibi azalmıştır. Katkı/çimento oranının %1 olduğu durumda Marsh hunisi akış performansı açısından incelendiğinde PCE21k isimli katkıyı içeren karışım, PCE10k ve PCE31k isimli katkıları içeren karışımlara kıyasla daha başarılı olmuştur. Aynı katkı oranında, PCE10k ve PCE31k hamur karışımlarının akış süreleri PCE21k karışımına göre sırasıyla, yaklaşık olarak %8 ve %4 daha yüksek olmuştur.



Şekil 4.28. Ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri

Çizelge 4.13. Ana zinciri uzun ve kısa su azaltıcı katkı içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi, mini-çökmesi ve sıcaklık değerleri

Katkı/bağlayıcı oranı (kütlece %)		0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25
Marsh-Hunisi	PCE10k	Blok	88,46	69,79	62,50	59,87	57,60	58,76
	PCE21k		127,55	81,88	64,36	58,69	56,81	56,27
Akış Süresi (s)	PCE31k	Blok	84,90	66,60	60,53	59,31	57,50	57,8
	PCE10k		8,8	13,3	17,0	16,8	17,3	17,8
Mini Çökme (cm)	PCE21k		10,0	16,3	16,5	17,0	17,5	17,8
	PCE31k		8,0	13,0	16,5	17,5	17,0	18,0
	PCE10k		30,1	30,0	28,8	28,1	27,6	27,6
Sıcaklık (°C)	PCE21k		29,6	29,0	28,8	28,4	28,1	27,8
	PCE31k		31,8	31,6	30,8	30,5	29,6	28,9
	PCE10k		30,1	30,0	28,8	28,1	27,6	27,6

Sonuçlardan da görüldüğü gibi su azaltıcı katkı dozajı arttıkça hamur karışımlarının akış süresinde azalma gözlemlenmiştir. Ancak, karışımdaki katkı miktarı belirli bir sınırın üstüne çıktığında karışımların akış süresinde önemli mertebelerde bir değişim görülmemiştir. Söz konusu bu sınırdaki katkı miktarı, su azaltıcı katkının doyum noktasıdır.

noktası olarak belirlenmektedir. Bu dozajın üstünde katkı kullanımı karışımda ayrışma oluşturabilir ve ekonomik zarara sebep olabilir.

PCE10k, PCE21k ve PCE31k karışımlarının doygunluk noktası su azaltıcı katkı/çimento oranının %1,5 olduğu durumda tespit edilmiştir. Karışımların doygunluk noktasındaki akış performansları incelendiğinde PCE21k karışımının PCE10k ve PCE31k karışımlarına göre sırasıyla %6 ve %4 daha başarılı olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak su azaltıcı katkıların ana zincir uzunluğunun belirli bir değerden düşük veya yüksek olması durumunda karışımların akış performansları olumsuz etkilenmiştir.

Bilindiği gibi çimentolu sistemlerin akışkanlık performansındaki baskın etki çimento yüzeyine adsorbe olan polimerden kaynaklanmaktadır (Jolicoeur ve ark. 1994). Çimento ile polimerin etkileşimi ise polimerin reolojisi ile ilgilidir. Bu bağlamda sentezlenen polimerlerin içerdiği anyonik grubun türü, ana zincir uzunluğu, yan zincir uzunluğu ve polimer zincirinin ihtiva ettiği anyonik ile non-iyonik grupların miktarı polimerin reolojisini etkileyen parametrelerdendir (Mollah ve ark. 2000). PCE10k, PCE21k ve PCE31k polimerlerinde anyonik grubun türü ile yan zincir uzunlukları her birinde aynıyken ana zincir uzunluğu ve anyonik ile non-iyonik grupların miktarı değişkenlik göstermektedir.

Diğer yandan karışım akışkanlığı karışım içerisinde serbest dolaşabilen su miktarının yüksek olması ile artmaktadır. Bu koşulu sağlamak için çimento parçacıkları arasında gerçekleşen topaklaşmanın önlenmesi ve karışıma eklenen suyun serbestliğinin sağlanması gerekmektedir. Çimento parçacıkları arasındaki topaklaşmanın önlenmesi karışım içerisindeki polimerin çimento yüzeyine iyi derecede adsorbe olmasına bağlıdır. Bu durumda çimento parçacıkları ile polimer arasında daha kuvvetli bir elektrostatik etkileşim gerçekleşmesi sonucu karışımın akışkanlığı ve işlenebilirliği artmaktadır. Gerekli elektrostatik etkileşim polimerin ihtiva ettiği anyonik gruplar sayesinde gerçekleşmektedir. Bu bağlamda ana zincir üzerinde en yüksek sayıda anyonik monomer bulunduran polimerin akışkanlığa etkisinin en fazla olması beklenmektedir. Ancak ana zinciri uzun olan PCE31k polimeri bu trende uymamaktadır. Bunun sebebinin polimer zincirinin uzunluğunun artmasıyla polimerin çimento ile etkileşime geçmeden kendi

aralarında birbirlerine takılma eğilimi göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Matsuzawa ve ark. 2019).

Hamur karışımlarının mini-çökme deney sonuçları Çizelge 4.13'te gösterilmiştir. Su azaltıcı katkı ana zincir uzunluğundan bağımsız olarak katkı kullanım oranının artışıyla hamur karışımlarının mini-çökme değerlerinde beklenildiği gibi bir artış gözlemlenmiştir. Ancak belli bir katkı kullanım oranının üstünde hamur karışımlarının mini-çökme değerlerinde bir sabitleme veya azalma olmuştur. Bu durumun, çok akıcı olan karışımlarda ayrışma oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Katkı/bağlayıcı oranının %0,75 olduğu durumda PCE21k karışımı diğer PCE10k ve PCE31k karışımlarına göre daha iyi yayılma performansı gösterirken, katkı doygunluk noktasında ve daha yüksek katkı oranlarında karışımların yayılma performansları hemen hemen aynı olmuştur. Bu bağlamda katkı ana zinciri uzunluğu değişiminin hamur karışımlarının eşik kayma gerilmesini önemli miktarda değiştirmedeği tespit edilmiştir.

Tüm hamur karışımlarının sıcaklık değerleri Çizelge 4.13'te gösterilmiştir. Su azaltıcı katkı içeriğinin artışıyla karışımların sıcaklığı 2-3°C arasında düşüş göstermiştir. Bu durumun, kullanılan su azaltıcı katkının priz geciktirici etkiye sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Harç karışımlarının zamana bağlı davranışları

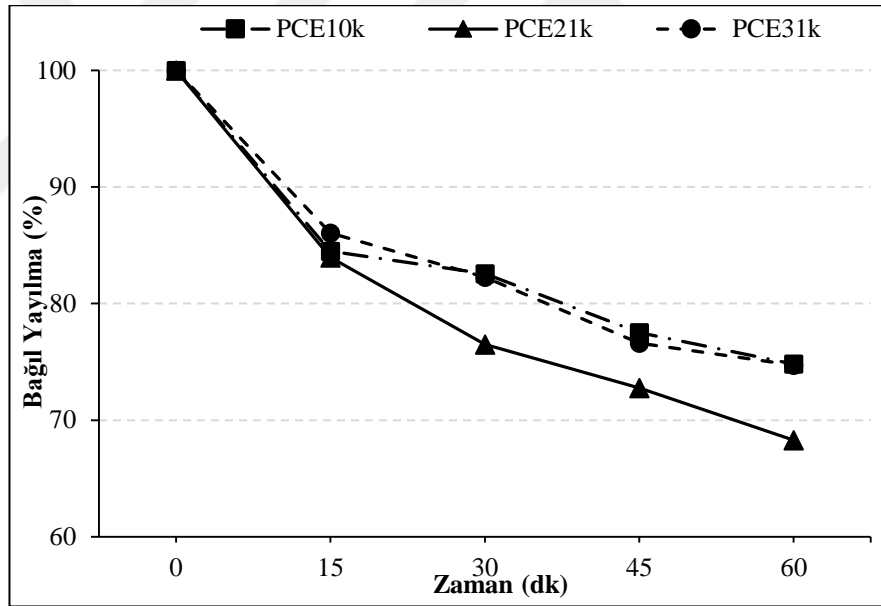
Karışımların zamana bağlı yayılma ve V-hunisi akış davranışlarını incelemek amacıyla harç karışımları hazırlanmıştır. Tüm karışımlarda istenilen yayılmayı sağlamak için aynı oranda su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Hedeflenen sabit yayılmayı sağlamak amacıyla belirlenen katkı oranları kullanılarak hazırlanan karışımların zamana bağlı yayılma ve bağıl yayılma değerleri sırasıyla Çizelge 4.14 ve Şekil 4.29'da verilmiştir. Beklenildiği gibi tüm harç karışımlarının yayılma miktarları zamanla azalmıştır.

Katkıların ana zincir uzunlukları dikkate alındığında, üretimden 15. dakikaya kadar her 3 karışımında benzer oranda (yaklaşık %15 kadar) yayılma kaybı olurken, 15. dakikadan sonra yayılma kayıplarında farklılıklar gözlemlenmiştir. PCE21k karışımındaki zamana

bağlı yayılmada meydana gelen azalma PCE10k ve PCE31k karışımlarına göre daha fazla olmuştur. Karışımların üretiminden 60 dakika sonra PCE21k karışımı %32, PCE10k ve PCE31k karışımları yaklaşık %25 yayılma kaybı göstermiştir. Bu bağlamda katkıların ana zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek veya düşük olması harç karışımlarının zamana bağlı yayılma performanslarını olumlu yönde etkilemiştir.

Çizelge 4.14. Ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma ve V-hunisi deney sonuçları

Karışım	Katkı Oranı (%)	Zamana Bağlı Yayılma (cm)					V Hunisi Akış Süresi (s)	
		0 dk	15 dk	30 dk	45 dk	60 dk	0 dk	15 dk
PCE10k		25,8	21,8	21,3	20,0	19,3	10,26	Blok
PCE21k	0,60	26,8	22,5	20,5	19,5	18,3	6,27	Blok
PCE31k		26,5	22,8	21,8	20,3	19,8	11,47	Blok



Şekil 4.29. Ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi

Surico (2008)'ya göre karışımların kıvamının korunması ile karışım içerisinde serbest bulunan polimer miktarı doğru orantılıdır. Karışım içerisinde serbest bulunan polimer, polikarboksilat eter esaslı polimerin sentezinde kullanılan yan zincirler veya ana zincirler olabilir. Çalışma kapsamında sentezlenen tüm polimerlerde reaksiyona girmeden serbest bulunan yan zincir miktarı sabit tutulduğu için karışım içerisinde serbest bulunan

polikarboksilat eter esaslı polimer dikkate alınmaktadır. Çimento ile etkileşimi açısından en düşük performansı gösteren katkının karışım içerisinde serbest halde bulunduğu ve sterik etki göstermesi, dolayısıyla işlenebilirliğin korunması mekanizmasında önemli bir yer aldığı düşünülmektedir. Marsh-Hunisi akış süreleri sonuçları incelendiğinde, akışkanlık özelliği polimer-çimento etkileşimi ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu durumda akışkanlık performansı ile işlenebilirliğin korunmasının ters orantılı olduğu sonucuna varılabilir. Beklendiği üzere akışkanlık performansı en yüksek olan PCE21k katkısının zamana bağlı yayılma performansına etkisi en düşük olmuştur. Böylece, zamana bağlı yayılma performansının polimerin ana zincir uzunluğu ile ters orantılı olduğu düşünülmektedir. Ana zinciri kısa olan katkıda anyonik grubun az olmasından dolayı adsorpsiyon yeteneğinin yetersiz kaldığı ve aşırı uzun ana zincire sahip katkılarda ise polimerlerin takılma riskinin olduğu düşünülmektedir. Her iki durumda da karışımın serbest katkı miktarı arttığından zamana bağlı davranışlar iyileşmiştir. Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Sakai ve ark. 2003, Vickers ve ark. 2005).

Ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı mini V-hunisi akışı süresi değişimi Çizelge 4.14'te gösterilmiştir. Üretim sonrası 15. dakikada tüm harç karışımları mini V-hunisinden akmadığından sadece üretim sonrası başlangıç akış süresi değerleri alınmıştır. Bu bağlamda mini V hunisi akış süresi açısından PCE21k katkısı en üstün performansa sahipken, en düşük performans PCE31k katkısını içeren karışıma ait olduğu gözlemlenmiştir. PCE21k karışımı V hunisi akış süresi açısından PCE10k ve PCE31k karışımına kıyasla sırasıyla %40 ve %45 daha üstün performans sergilediği deney sonuçlarından anlaşılmıştır.

Sonuç olarak, katkıların V hunisi performansı Marsh hunisi deneyi sonuçları ile benzer eğilimi göstermektedir. Polimer ana zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek olması ana zincirlerin birbirine takılma ihtimalini arttırabileceğinden topaklaşmaya sebep olacağı düşünülmektedir. Bundan dolayı da karışımların mini V hunisi akış performansının olumsuz yönde etkilendiği düşünülmektedir. Diğer taraftan ana zincirin kısa olması ise çimento-katkı etkileşiminin yetersiz kalmasına; böylece, elektrostatik etkinin düşük olmasına sebep olup, akış performansını olumsuz etkilemiştir. Bu bağlamda PCE10k ve PCE31k katkıları PCE21k katkısına göre olumsuz davranış göstermiştir. GPC

sonuçlarına göre ana zincir uzunlukları farklı olan katkılar arasında molekül ağırlığının 24 kg/mol olması akış özellikleri açısından optimum sonuçların alınmasını sağlamıştır.

Literatürden görüldüğü gibi harç karışımlarının yayılma ve mini V-hunisi akış süreleri karışımın sırasıyla, eşik kayma gerilmesi ve viskozitesi ile ilgili fikir vermektedir (Mardani-Aghabaglou 2016). Söz konusu çalışmada harç karışımlarda kullanılan katkıların PCE21k katkısına göre ana zincirin uzaması veya kısalması karışımların zamana bağlı yayılma performanslarını artırmıştır. Bu bağlamda karışımların eşik kayma gerilmesinin azaldığı anlaşılmıştır. Ancak mini V hunisi akış değerleri dikkate alındığında söz konusu ana zincir uzunluğunun belirli bir değerden azalması veya artması ile mini V hunisi akış davranışları olumsuz etkilenmiştir. Dolayısıyla akışkanlığı azaltan bu olumsuz etkinin bu tip katkıların karışımın viskozitesini artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

KYB karışımlarının taze hal özellikleri

Farklı ana zincir uzunluklarına sahip su azaltıcı katkıların KYB karışımlarının taze hal özelliklerine etkilerini araştırmak amacıyla KYB karışımların zamana bağlı yayılma davranışları, V hunisi akışı ve L kutusu geçiş süreleri ile U kutusu geçiş özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla karışımların yayılma değeri 60 ± 3 cm olarak hedeflenmiştir.

Üretilen KYB karışımlarının 1 m^3 beton üretiminde kullanılan teorik malzeme miktarları, düzeltilmiş malzeme miktarları ve bazı taze hal özellikleri sırasıyla Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. KYB karışımlarının 1 m^3 için teorik karışım miktarları ve bazı taze hal özellikleri

Karışım	Çimento (kg)	Su (kg)	DYK Agrega (kg)		Su azaltıcı katkı (kg)	Yayılma (cm)	Birim ağırlık (kg/m^3)	
			0-4 mm	4-11 mm			Taze	Sertleşmiş
PCE10k	480	168	1144	618	11,42-%2,38	58	2270	2223
PCE21k	480	168	1144	618	6,72-%1,40	63	2350	2308
PCE31k	480	168	1144	618	10,85-%2,26	62	2250	2204

Çizelge 4.16. Beton karışımların düzeltilmiş karışım miktarları (kg/m³)

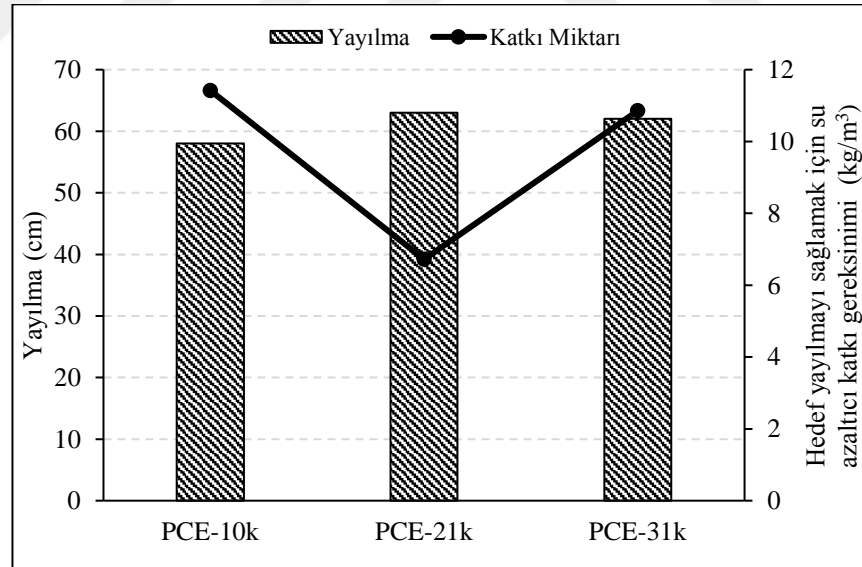
Karışım	Çimento	Su	DYK Agregası		Su azaltıcı katkı
			0-4 mm	4-11 mm	
PCE10k	450	157	1072	579	10,71
PCE21k	467	163	1112	601	6,53
PCE31k	446	156	1063	574	10,08

Çizelge 4.15'ten de görüldüğü gibi PCE10k, PCE21k ve PCE31k karışımlarının çökme yayılma değeri 55-65 cm arasında ölçülmüştür. Tüm karışımlar EFNARC (2005)'in KYB karışımlarının yayılma kriteri açısından önerdiği SF1 sınıfını sağlamıştır.

Karışımların yayılma değeri ve hedef yayılma değerini (60±3 cm) sağlamak için gereken su azaltıcı katkı miktarı Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Hedef yayılma değerini sağlamak için PCE10k, PCE21k ve PCE31k karışımlarında sırasıyla 11,42 kg, 6,72 kg ve 10,85 kg su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Bu bağlamda benzer yayılmayı sağlamak için PCE10k ve PCE31k karışımlarında PCE21k karışımına kıyasla sırasıyla yaklaşık %70 ve 61 daha fazla su azaltıcı katkı kullanılmıştır.

Bilindiği gibi çimentolu sistemlerde oluşabilen çimento parçacıklarının topaklaşması karışımın akışkanlığını ve işlenebilirliğini olumsuz etkileyen en önemli parametrelerdendir. Söz konusu topaklaşmanın önlenmesi, karışımın akışkanlığı ve işlenebilirliğini sağlayacak suyun serbestliğinin sağlanması için karışım içerisinde bulunan su azaltıcı katkının çimento yüzeyine güçlü bir şekilde adsorbe olması gerekmektedir (Felekoğlu ve Sarıkahya 2008, Ran ve ark. 2010). Çimento ile katkının etkileşimini ise sentezlenen su azaltıcı katkının içerdiği anyonik yan zincir grubunun türü, ana zincir ve yan zincir uzunlukları ve polimer zincirinin içerdiği anyonik ile non-iyonik grupların miktarları belirlemektedir (Mollah ve ark. 2000). Bu durumda çimento ve katkı polimerleri arasındaki elektrostatik etkileşime bağlı olarak karışımın kıvamında değişiklikler olmaktadır. Katkı polimerinde bulunan anyonik fonksiyonel gruplar söz konusu elektrostatik etkileşimi meydana getirmektedir. Bu bağlamda katkının ana zincir üzerindeki anyonik fonksiyonel grupların artışı ile elektrostatik etki artmakta ve karışımın akışkanlığında ve işlenebilirliğinde gelişmeler beklenmektedir (Schober ve Flatt 2006, Borsoi ve ark. 1999). Çalışma kapsamında PCE21k katkısının ana zinciri PCE10k

katkısına kıyasla daha uzun olduğundan, anyonik grup miktarı da daha fazladır. Bundan dolayı söz konusu katkıyı içeren karışımlarda PCE10k karışımına göre hedef yayılmasını sağlayacak katkı miktarının daha az olduğu gözlemlenmiştir. Ancak ana zinciri en uzunluğu en fazla olan PCE31k katkısını içeren karışım bu artış trendine uyum sağlamamaktadır. İstenilen hedef yayılma aralığını sağlamak için PCE31k karışımında kullanılan su azaltıcı katkı miktarı PCE21k karışımına kıyasla daha fazla olmuştur. Bunun sebebi olarak katkı ana zincir uzunluğunun artmasıyla polimerin çimento ile etkileşime geçmeden birbirlerine takılma eğilimi gösterdiği buna bağlı olarak katkının adsorpsiyon özelliğinin zayıfladığı ve PCE31k karışımının akışkanlık performansını olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir. Daha öncede vurgulandığı gibi çalışma kapsamında kullanılan tüm su azaltıcı katkıların yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) 2400 g/mol olarak sabit tutulmuştur. Söz konusu katkıların ana zincir uzunluğu değişimine bağlı olarak molekül ağırlığı değerleri 24-71 kg/mol olarak değişmektedir. KYB karışımlarının yayılma özelliği açısından molekül ağırlığı 48 kg/mol olan katkı en başarılı katkı olarak seçilmiştir.



Şekil 4.30. Karışımların yayılma deneyi sonucu ve hedef yayılmayı sağlamak için gereken katkı miktarı

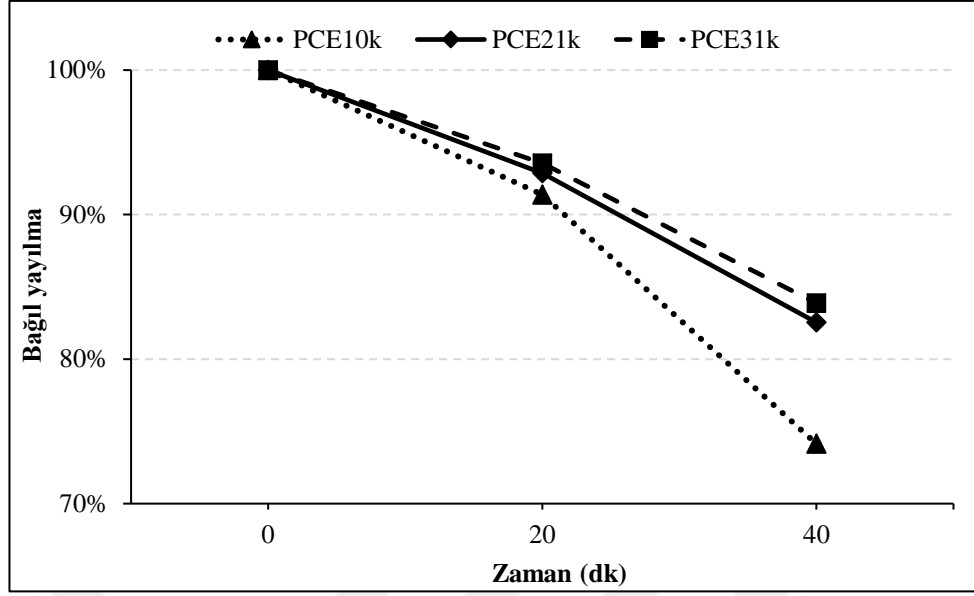
KYB karışımların zamana bağlı yayılma çapı, T50 süresi, V hunisi akış süresi, L kutusu H₂/H₁ oranları, L kutusu T20 ve T40 süreleri ile U kutusu yükseklik farkları Çizelge

4.17’de gösterilmiştir. Beklenildiği gibi karışımların yayılma değerleri ve T50 süreleri zamanla olumsuz etkilenmiştir.

Çizelge 4.17. Ana zincir uzunlukları farklı katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma, T50, V hunisi, L kutusu ve U kutusu deney sonuçları

Karışım	Zaman (dk)	Yayılma (cm)	T ₅₀ Süresi (s)	V Hunisi (s)	L Kutusu (H2/H1)	L Kutusu T20 (s)	L Kutusu T40 (s)	U Kutusu (cm) (H2-H1)
PCE10k	0	58	4,85	6,61	0,8	0,84	2,67	0,5
	20	53	8,17	10,15	0,54	5,48	8,78	35,5
	40	43	-	Blok	Blok	-	-	45
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
PCE21k	0	63	4,07	7,12	0,85	0,91	2,65	0
	20	58,5	5,27	8,44	0,75	3,32	5,49	24
	40	52	6,25	11,52	Blok	-	-	37
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
PCE31k	0	62	3,16	6,25	0,85	0,81	2,24	0,5
	20	58	4,95	8,24	0,65	2,86	5,05	27
	40	52	10,7	13,87	Blok	-	-	42
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok

KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma oranları Şekil 4.31’de gösterilmiştir. Tüm karışımlarda aşırı derecede kıvam kaybından dolayı 60. dakikada Abrams konisinden akışı sağlanmamıştır. Şekil 4.31’den de görüldüğü gibi PCE10k karışımında 20. dakikada yayılma kaybı %9 olurken, bu kayıp PCE21k ve PCE31k karışımlarında %7 ve %6 olarak ölçülmüştür. 40. dakikada gerçekleştirilen yayılma deneyinde ise PCE21k ve PCE31k karışımlarında yaklaşık %16-17 oranlarında yayılma kaybı meydana gelirken PCE10k karışımında yaklaşık %26 yayılma kaybı olmuştur.



Şekil 4.31. Ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi

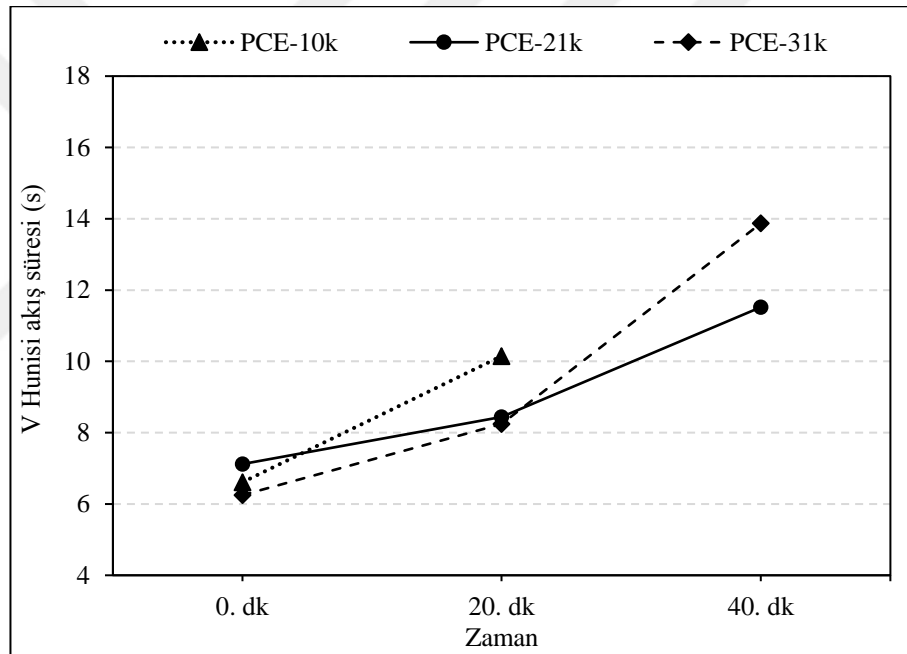
PCE21k ve PCE31k karışımlarında 40 dakika boyunca 50 cm'nin üzerinde yayılma değerinin sağlandığından T50 süreleri tespit edilirken, PCE10k karışımında ise 40. dakikada yayılma değeri 50 cm'nin altına olduğundan T50 süresi ölçümü alınamamıştır. Başlangıç T50 süresi bakımından en başarılı karışım PCE21k karışımına göre %22 daha düşük yayılma süresi gösteren PCE31k karışımı olmuştur. Kıvam koruma özelliği açısından PCE10k karışımı PCE21k karışımına kıyasla yaklaşık %20 daha üstün performans sergilemiştir.

KYB karışımlarının viskozitesini ve akış performansını araştırmak amacıyla V hunisi deneyi gerçekleştirilmiştir. Tüm karışımların başlangıç V hunisi akış süreleri 6-7,5 saniye aralığında ölçülmüştür. Böylece KYB karışımlarının V-hunisi akış süresi için EFNARC (2005)'de belirtilen kriter (maksimum 27 sn) sağlanmıştır. EFNARC (2005) viskozite sınıflandırması açısından ise tüm karışımlar 8 saniyeden daha düşük akış süresi ile VF1 sınıfını sağlamıştır. Çizelge 4.17'de de görüldüğü gibi karışımların başlangıç V hunisi akış değerleri birbirine yakın olmuştur.

KYB karışımlarının zamana bağlı akış performansını incelemek amacı ile karışımların 1 saat boyunca 20 dakikada bir V hunisi akış süreleri ölçülmüştür. PCE21k, PCE31k ve

PCE10k karışımlarının dökümden 20 dakika sonraki akış performansı başlangıç V hunisi akış süresi değerlerine kıyasla sırasıyla %19, %32 ve %54 daha düşük olmuştur. 40. dakikada ise PCE10k karışımında akış olmazken, PCE21k ve PCE31k karışımlarının V hunisi akış sürelerinde sırasıyla %62 ve %122 oranında artış görülmüştür. Ancak Şekil 4.32 ve Çizelge 4.17'den görüldüğü gibi 40. dakikadan sonra kıvam kaybından dolayı hiçbir karışımda V hunisi akışı gerçekleşmemiştir.

Bilindiği gibi V hunisi akış süresi karışımların viskozitesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Belirtildiği gibi karışımların viskozitesi geçen süreyle beraber arttığından karışımların akış performansı olumsuz etkilenmiştir.



Şekil 4.32. KYB karışımlarının V hunisi akış süreleri

KYB karışımlarının donatılar arası geçiş yeteneğini incelemek amacıyla, L kutusu deneyi gerçekleştirilmiştir. EFNARC (2005) kriterine göre KYB karışımlarının L kutusu H_2/H_1 oranının 0,8'e eşit veya daha büyük olması istenmektedir. Çalışma kapsamında üretilen tüm KYB karışımları dökümden hemen sonraki başlangıç L kutusu H_2/H_1 oranı 0,8 den daha yüksek bir değer olarak EFNARC (2005)'da verilen geçiş yeteneği sınıflandırmasına göre PA2 sınıfını sağlamıştır.

Beklenildiği gibi geçen süre ile beraber oluşan kıvam kaybına bağlı olarak karışımların L kutusu H_2/H_1 oranları azalmıştır. PCE21k karışımı hariç diğer karışımlarda dökümden sonra 20. dakikada H_2/H_1 oranı %25-30 arasında azalarak EFNARC (2005)'da KYB karışımları için belirtilen uygunluk kriteri sağlanmamıştır. Dökümden 40 dakika sonra karışımlarda oluşan aşırı kıvam kaybı nedeniyle L kutusu ölçümleri gerçekleşmemiştir.

U kutusu deneyi KYB karışımlarının doldurma ve donatılar arasından geçiş yeteneklerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmektedir. Karışımların doldurma ve geçiş performanslarının üstün olması için, U kutusu deneyi H_2-H_1 değeri 30 cm'den daha küçük olması gerekmektedir (EFNARC 2002). Tüm karışımlarda dökümden hemen sonra söz konusu kriterler sağlamıştır. Karışımların zamana bağlı donatılar arası geçiş yeteneğini incelemek için söz konusu deney 1 saat boyunca her 20 dakikada bir tekrarlanmıştır. Ancak 20. dakikada PCE10k karışımında, 40. dakikada ise diğer karışımlarda H_2-H_1 farkı 30 cm'yi aştığından EFNARC (2002) U kutusu kriterleri sağlanmamıştır. 60. dakikada ise karışımlar aşırı kıvam kaybindan dolayı U kutusundan geçişleri gerçekleşmemiştir.

Normal şartlarda, beton karışımlarının karıştırma işleminin hemen sonrasında fazla zaman kaybetmeden beton kalıba dökülmelidir. Betonun taşınması sırasında ve yerleşme esnasında yeterli işlenebilirliğe sahip olabilmesi için beton karışımlarının tasarımının verimli şekilde yapılması gerekmektedir. Bu bağlamda KYB karışımlarında, yüksek bağlayıcı malzeme miktarı ve düşük su miktarına bağlı olarak kıvam koruma özelliğinin incelenmesi gerekmektedir. KYB karışımlarının taşıma ve yerleştirme işlemleri sırasında kıvamlarının zamanla çok fazla olumsuz etkilenmesi istenmemektedir (Ranjbar ve ark. 2013). Karışımlarda zamanla meydana gelen bu olumsuz etki; (i) akışkanlaştırıcı katkının hidrate çimento ürünü üzerine adsorpsiyonundan, (ii) hidrasyon ürününün zamanla artmasından dolayı matrisin katılaşmaya başlamasından, (iii) karışımlarda ince malzeme miktarının fazla olmasından, (iv) karışım suyunun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır (Collepari 1998, Lowke ve Schiessl 2005).

Ayrıca su azaltıcı katkı içeren beton karışımlarında kıvam korunması karışım içerisinde adsorbe olmayan ve serbest halde bulunan katkı miktarıyla ilişkilidir (Sakai ve ark. 2003, Surico 2008). Karışım içerisinde serbest bulunan polimer, katkının sentezi esnasında

serbest kalan yan zincirler ve ana zincirler olabilir. Söz konusu çalışmada sentezlenen tüm su azaltıcı katkılarda reaksiyona girmeden serbest halde bulunan yan zincir miktarları sabit tutulduğundan karışım içerisinde serbest bulunan polimer olarak katkının kendisi dikkate alınmıştır.

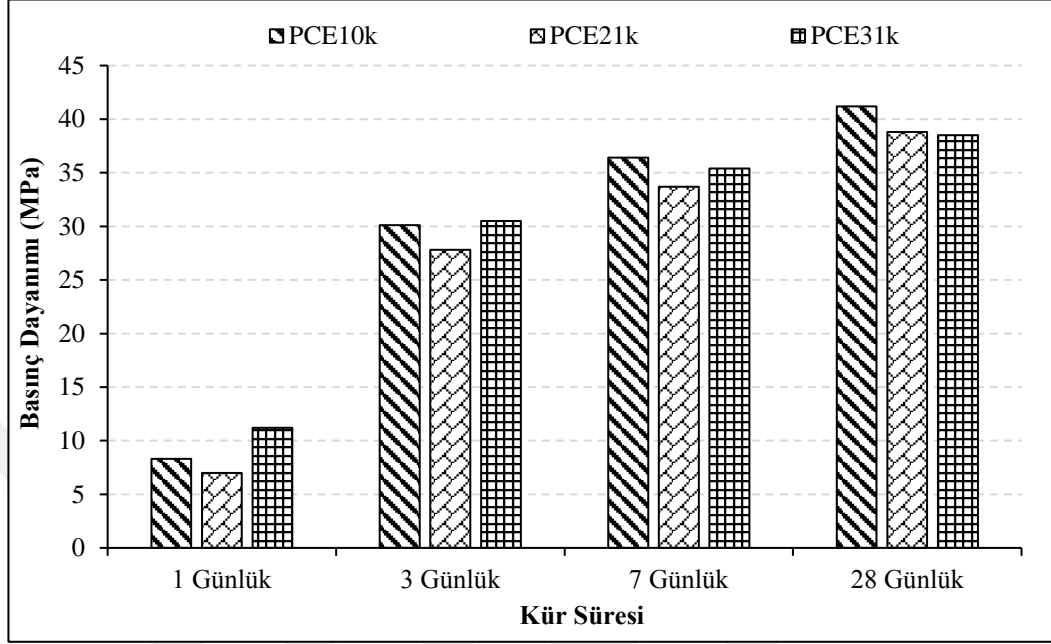
PCE21k ve PCE31k katkılarını içeren karışımların işlenebilirliğin korunması açısından birbirlerine yakın değerler verirken, PCE10k katkısını içeren karışım diğer karışımlara göre daha düşük performans göstermiştir. Bunun sebebi PCE21k ve PCE31k karışımlarında PCE10k katkısına göre söz konusu katkıların çimento ile etkileşmeyip karışım içerisinde serbest halde bulunan miktarlarının her ikisinin de oransal olarak arttığı düşünülmektedir. Bu bağlamda betona ilave edilen katkının çimento ile etkileşimi açısından bir doyum noktası olduğunu söylenebilir. Bu doyum noktasından sonra eklenen katkının etkisi karışımın başlangıç yayılma değeri üzerinde değil işlenebilirliğin korunması üzerinde olduğu düşünülmektedir. PCE10k karışımında, katkının bir zincir üzerindeki anyonik grup miktarının gerekli düzeyden çok daha düşük olmasından dolayı bahsi geçen doyum noktasına ulaşamadığı ve diğer karışımlara göre katkı miktarının fazla olmasına rağmen büyük bir bölümünün çimento tanelerine adsorbe olduğu düşünülmektedir. Bu bağlamda söz konusu karışımında serbest halde bulunan katkı miktarının diğer karışımlara göre daha az olmasından dolayı PCE10k karışımının zamana bağlı yayılma performansının daha düşük olduğu belirlenmiştir. Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da belirtilmiştir (Wang ve ark. 2018, Li ve ark. 2014).

Çimento hamuru ve harç karışımlarının sertleşmiş hal özellikleri

Basınç dayanımı

Harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı değerleri Şekil 4.33'te verilmiştir. Beklenildiği gibi tüm karışımların basınç dayanımları zamanla artış göstermiştir. Katkıların ana zincir uzunluğu değişimi harç karışımlarının erken dayanımlarını etkilemiştir. PCE10k ve PCE31k karışımlarının 1 günlük basınç dayanımları PCE21k katkısına kıyasla sırasıyla %18,5 ve %60 oranlarında daha yüksek olmuştur. Ancak su azaltıcı katkı ana zincir uzunluğunun değişiminin karışımların

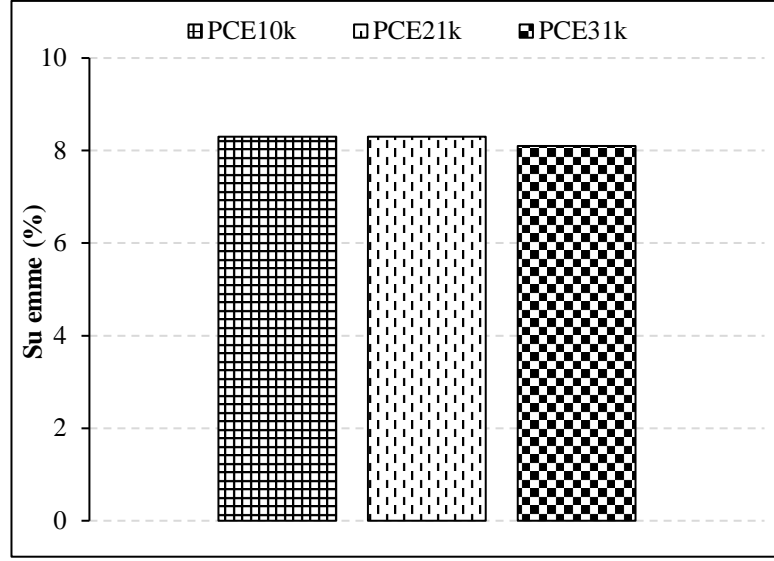
1 günden sonraki dayanımlar üzerindeki etkisi azalmıştır. Numune yaşının ilerlemesi ile söz konusu bu etki ortadan tamamen kalkmıştır.



Şekil 4.33. Ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının basınç dayanımları

Su Emme Kapasitesi

Harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları Şekil 4.34’te gösterilmiştir. Karışımların 28 günlük su emme oranları %8,1-8,3 arasında olmuştur. Su azaltıcı katkı ana zincir uzunluğunun değişimi harç karışımların 28 günlük su emme oranlarını ciddi mertebede etkilememiştir.



Şekil 4.34. Ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları

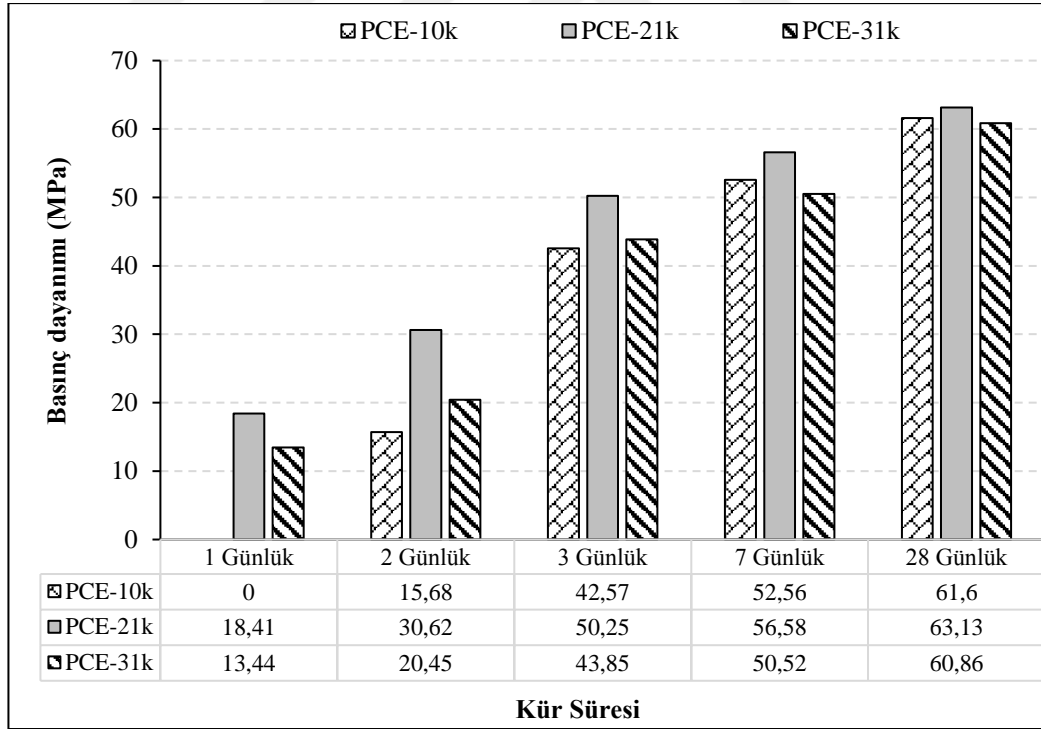
KYB karışımlarının sertleşmiş hal özellikleri

Basınç Dayanımı

KYB karışımlarının 1, 2, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları Şekil 4.35'te verilmiştir. Şekil 4.35'ten görüldüğü gibi PCE10k karışımı 24 saat sonunda prizini almadığından dolayı kalıptan çıkartılmamıştır. PCE21k ve PCE31k karışımlarının ise 1 günlük basınç dayanımı sırasıyla yaklaşık 18 ve 13 MPa olarak belirlenmiştir. PCE10k karışımı üretimden 48 saat sonra kalıptan çıkarılmış ve 2 günlük basınç dayanımı testine tabii tutulmuştur.

Karışımların 2, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları incelendiğinde, PCE31k ve PCE10k karışımlarının 2 günlük basınç dayanımlarının PCE21k karışımına göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Ancak karışımların dayanımı arasında söz konusu farkın zamanla azaldığı gözlemlenmiştir. 2 günlük numunelerde, PCE31k ve PCE10k karışımlarının basınç dayanımları PCE21k karışımına göre %33-49 daha düşük olurken, 28 günlük numunelerin dayanımları arasında önemli bir fark görülmemiştir.

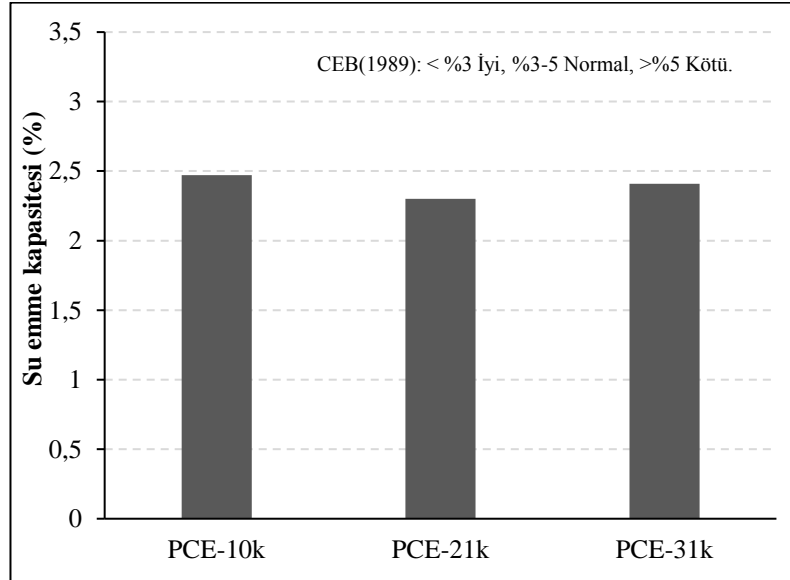
Çalışma kapsamında polikarboksilat esaslı akışkanlaştırıcı katkının beton karışımlara ilave edilmesi işlenebilirliği olumlu yönde etkilerken, karışımın priz süresini bir miktar uzatmıştır. Bu durum karışım içerisindeki akışkanlaştırıcı kimyasal katkıdaki karboksilik gruplarının çimento yüzeyindeki Ca^{+2} iyonları ile etkileşmesinden ve buna bağlı olarak da erken hidrasyon sürecinin engellenmesinden kaynaklanmaktadır (Sun ve ark. 2014, Zingg ve ark. 2009, Plank ve Gretz 2008, Kong ve ark. 2016). Çalışma kapsamında üretilen KYB karışımlarında basınç dayanımı ve su azaltıcı katkı içeriği arasında ters bir ilişkinin mevcut olduğu saptanmıştır. İstenilen çökme yayılma değerini sağlamak için diğer karışımlara kıyasla PCE21k karışımında daha az miktarda su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Söz konusu karışımın erken yaş dayanımı diğer karışımlara göre daha yüksek olmuştur. Tüm KYB karışımlarda kimyasal katkının hidrasyon sürecine olan etkisi zamanla azalmış ve karışımlar arasındaki dayanım farkları da azalmıştır. Bu bağlamda karışımların 28 günlük basınç dayanımları arasında ciddi mertebelerde fark olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.35. Ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının basınç dayanımları

Su Emme

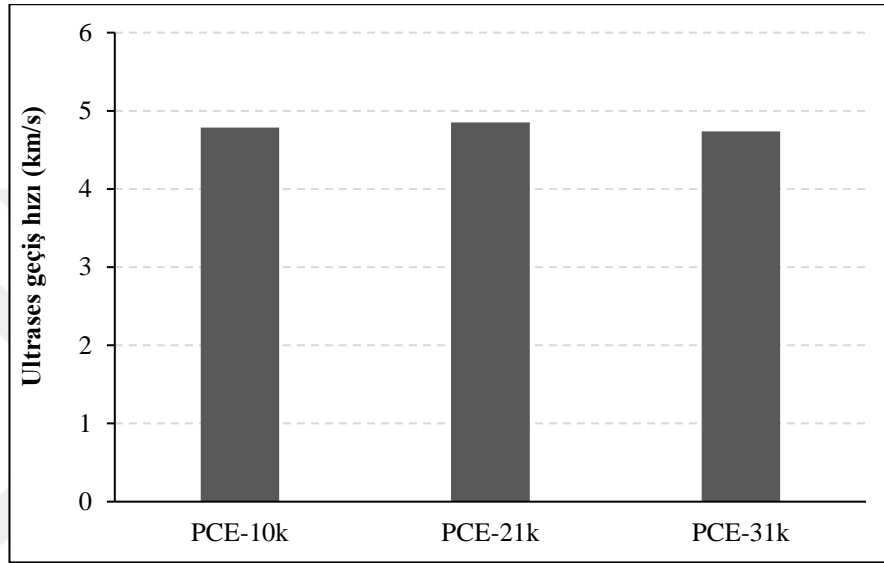
KYB karışımlarının 28 günlük su emme kapasiteleri Şekil 4.36'da verilmiştir. Karışımların su emme kapasitelerinin %2-2,5 arasında olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlardan da anlaşıldığı gibi akışkanlaştırıcı katkılardaki ana zincir değişimi KYB karışımlarının su emme kapasitelerini ciddi mertebelerde etkilemediği tespit edilmiştir. Literatürden de bilindiği gibi karışımların su emme oranlarının yüksek olması numunelerin açık boşluk miktarının fazla olduğunun bir göstergesidir (Mehta 1986). Karışımlardaki söz konusu boşluk miktarı ise basınç dayanımını direkt olarak etkileyen parametrelerden biridir. Bir karışımın boşluk miktarının yüksek olması ile o karışımın daha düşük basınç dayanım performansı göstermesi beklenmektedir (Neville 1997). Bu bağlamda Şekil 4.36'da görüldüğü gibi PCE21k karışımıyla kıyaslandığında su emme oranları az da olsa yüksek olan PCE10k ve PCE31k karışımlarının basınç dayanımları önemli mertebede olmasa da PCE21k karışımından daha düşük olmuştur. Ayrıca tüm KYB karışımlarının su emme oranlarının %3'ten daha az olduğu görülmektedir. Dolayısıyla tüm KYB karışımları, CEB (1989) tarafından beton karışımlarının su emmesi için önerilen sınıflandırma dikkate alındığında "iyi beton" sınıfına girmektedir.



Şekil 4.36. Ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının 28 günlük su emme oranları

Ultrases Geçiş Hızı

28 günlük KYB karışımlarının ultrases geçiş hızı deneyi sonuçları Şekil 4.37’de gösterilmiştir. Her bir değer 3 numunenin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Şekil 4.37’den grldği gibi tüm karışımların ultrases geçiş hızı değerleri 4,5-5 km/s arasında ollmştr.

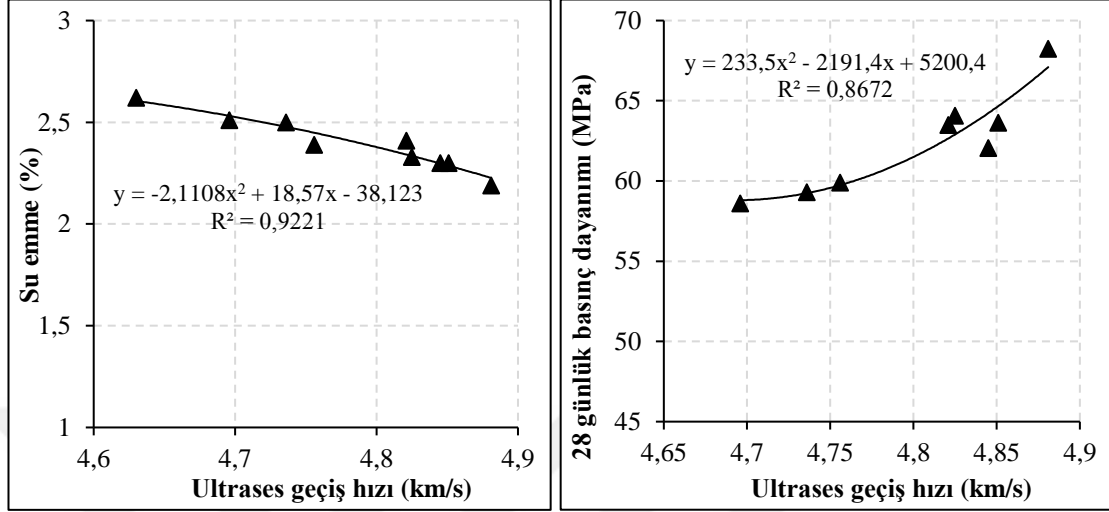


Şekil 4.37. KYB karışımlarının 28 günlük ultrases geçiş hızı

Bu bağlamda izelge 3.17’deki sınıflandırmaya göre tüm KYB karışımlar ultrases geçiş hızı değerlerine bağlı olarak kalite bakımından ‘‘mkemmek’’ olarak sınıflandırılmaktadır.

Ultrases geçiş hızı, beton karışımlarının dolaylı yollardan basınç dayanımını ve boşluk yapısını değerlendirmek için gerçekleştirilen tahribatsız deney yöntemlerinden birisidir (Mehta 1986). Ultrases geçiş hızı, beton karışımlarında meydana gelen kapiler boşlukların yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Deney kapsamında ses dalgalarının geçişi, karışımlarda bulunan agreganın tipi, miktarı, boşluk miktarı, boşluk dağılımı ve boyutu gibi birçok faktöre bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu bağlamda boşluk hacmi fazla olan bir çimentolu sistemin ultrases geçiş hızı değerlerinin ve basınç dayanımının düşük olması beklenmektedir (Ramezani pour ve ark. 2014). Şekil 4.38’de grldği gibi karışımların ultrases geçiş hızı değerleri ve su emme oranları arasında ters orantılı,

28 günlük basınç dayanımları ve ultrases geçiş hızı değerleri arasında doğrusal ve güçlü bir polinomsal ilişkinin bulunduğu görülmektedir.



Şekil 4.38. KYB Karışımlarının ultrases geçiş hızı, su emme ve basınç dayanımları arasındaki ilişki

28 günlük KYB karışımlarının dinamik elastisite modülleri ASTM C597 standardına göre karışımların ultrases geçiş hızları, yoğunlukları ve Poisson oranları kullanılarak Denklem 3.2 ile hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.18’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.18. 28 günlük KYB karışımlarının dinamik elastik modülü

Karışımlar	Dinamik elastik modülü (GPa)
PCE21k	44.5
PCE21k	47.0
PCE31k	43.9

Çizelge 4.18’den görüldüğü gibi KYB karışımlarının dinamik elastisite modülleri arasında kayda değer bir fark görülmemiştir.

4.3. Yan zincir uzunluğu değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi

Polikarboksilat-eter esaslı su azaltıcı katkı ana zincir uzunluğunun sabit kalması durumunda katkı yan zincir uzunluğu değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına

etkisi 2 aşamada incelenmiştir. Birinci aşamada, polikarboksilat-eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğu değişiminin çimento hamuru ve harç karışımlarının taze hal özelliklerine, basınç dayanımına ve su emme kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında tek tip hammadde kullanılarak anyonik/noniyonik mol oranı, serbest non-iyonik içeriği ve ana zincir uzunluğu sabit olan fakat farklı yan zincir uzunluğuna sahip 3 farklı polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkı sentezlenmiştir. Söz konusu katkıların çalışmada bağlayıcı olarak kullanılan CEM I 42,5R tipi çimento ile uyumu araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre su azaltıcı katkıların yan zincir uzunluğunun belli bir değerden uzun veya kısa olması çimentolu sitemlerin akış özelliklerini olumsuz etkilemiştir. Ancak yan uzunluğundaki artış ve azalma harç karışımlarının zamana bağlı yayılma performanslarını artırmış ve yayılma kaybı oranını düşürmüştür. Söz konusu yan zincir uzunluğunun değiştirilmesi hamur karışımlarda mini çökme performanslarına, harç karışımlarda basınç dayanımı ve su emme kapasitesine önemli bir etkisi olmamıştır. Çalışma sonucunda amaca yönelik optimum yan zincir molekül ağırlıkları tespit edilmiştir.

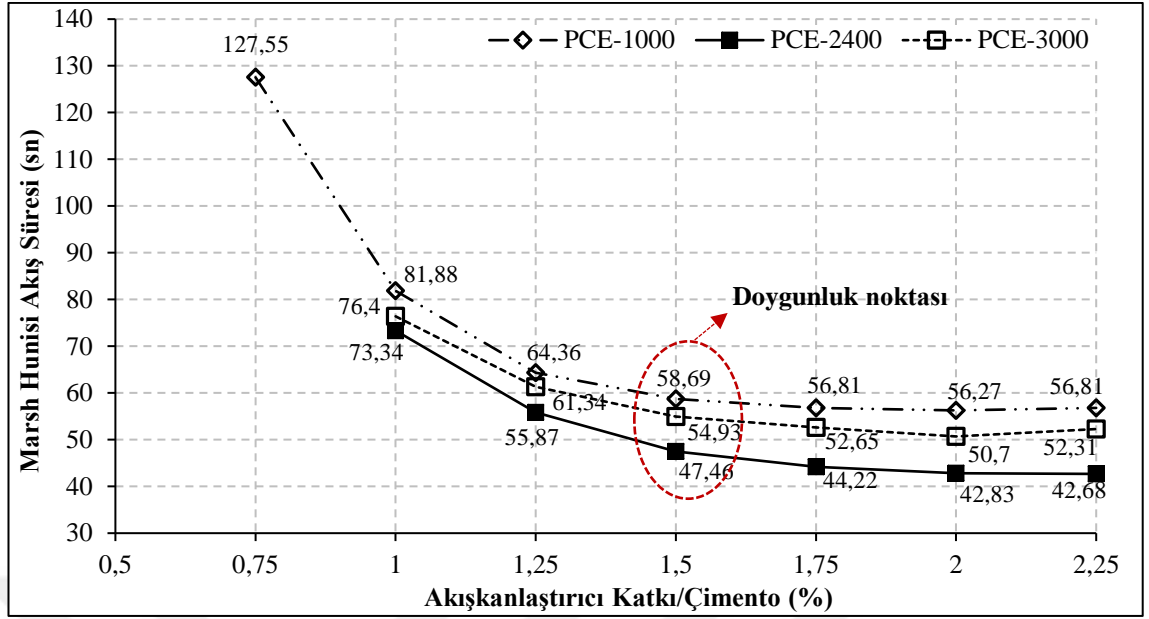
Çalışmanın 2. aşamasında polikarboksilat eter esaslı su azaltıcı katkının ana zincir uzunluğu sabit tutularak non-iyonik yan zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı değişiminin kendiliğinden yerleşen betonların (KYB) işlenebilirlik performansına, erken ve ileri yaş basınç dayanımına, su emme kapasitesine ve ultrases geçiş hızı değerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla ana zincir uzunluğu, serbest non-iyonik miktarı ve anyonik/non-iyonik oranı sabit, ancak yan zincir uzunluğu ve molekül ağırlıkları farklı olan 3 adet polikarboksilat eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı sentezlenmiştir. Tüm KYB karışımlarında su/çimento oranı, çimento içeriği ve yayılma değerleri sırasıyla 0,35, 480 kg/m³ ve 600±30 mm olarak sabit tutulmuştur. Deney sonuçlarına göre, çalışma kapsamında üretilen tüm KYB karışımlarında EFNARC kriterleri sağlanmıştır. Katkı yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek veya kısa olması durumunda KYB karışımlarında istenilen hedef yayılma değerini sağlamak için katkı gereksinimi artmıştır. Bu olumsuz etkinin katkı yan zincir uzunluğunun belli bir değerden yüksek ve kısa olması ile sırasıyla, sterik etkinin ve adsorpsiyon yeteneğinin zayıflamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan katkılarda yan zincir uzunluğundaki artış karışımların zamana bağlı taze hal performanslarını olumlu yönde etkilemiştir. Bu olumlu etkinin yan

zincir uzunluğundaki artışa bağlı olarak katkının adsorpsiyon yeteneğinin zayıflamasından ve karışım içerisinde adsorbe olmayan serbest kalan polimer içeriğinin artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğu değişimi KYB karışımlarının 1 ve 2 günlük basınç dayanım değerlerini etkilerken, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarını ve 28 günlük su emme, ultrases ve dinamik elastisite modülü değerlerini önemli mertebelerde etkilememiştir.

Deney sonuçları ve değerlendirme

Hamur ve harç karışımlarının taze hal özellikleri

Su azaltıcı katkı yan zincir uzunlukları farklı olan katkıları içeren PCE-1000, PCE-2400 ve PCE-3000 hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri Şekil 4.39 ve Çizelge 4.19'da gösterilmiştir. Su azaltıcı katkı içeriği çimento dozajının kütlece %0,75'inden daha az olduğu durumda hamur karışımları Marsh-Hunisinden akmadığından bu karışımların akış süreleri ölçülememiştir. Karışımlarda su azaltıcı katkı/çimento oranı %0,75 olması durumunda sadece PCE-1000 karışımında Marsh hunisi akış deneyi gerçekleştirilebilirken, PCE-2400 ve PCE-3000 karışımları Marsh hunisinden akmamıştır. Ancak bu oranın üstünde katkı içeren tüm karışımlarda Marsh-hunisi akış süresi ölçümü gerçekleşmiştir.



Şekil 4.39. Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri

Çizelge 4.19. Yan zinciri uzun ve kısa su azaltıcı katkı içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi, mini-çökmesi ve sıcaklık değerleri

Katkı/bağlayıcı oranı (kütlece %)		0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25
Marsh-Hunisi Akış Süresi (s)	PCE-1000	127,55	81,88	64,36	58,69	56,81	56,27	56,81
	PCE-2400	Blok	73,34	55,87	47,46	44,22	42,83	42,68
	PCE-3000	Blok	76,4	61,34	54,93	52,65	50,7	52,31
Mini Çökme (cm)	PCE-1000	8	12,5	15,8	17,5	17,5	18	18,2
	PCE-2400	10,0	16,3	16,5	17,5	17,0	17,5	17,5
	PCE-3000	8,5	13,8	16,5	17,8	17,5	16,5	16,6
Sıcaklık (°C)	PCE-1000	27,2	29,4	27,6	27,5	26,5	26,1	26,3
	PCE-2400	29,6	29,0	28,8	28,4	28,1	27,8	27,7
	PCE-3000	29,2	28,3	27,8	27,4	26,6	26,3	26,3

Su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğundan bağımsız olarak katkı kullanım oranının artmasıyla karışımların Marsh hunisi akış süreleri beklenildiği gibi azalmıştır. Katkı/çimento oranının %1 olduğu durumlarda yan zinciri en kısa olan PCE-1000 isimli katkıyı içeren karışım Marsh hunisi akış süresi açısından en düşük performansı sergilemiştir. Söz konusu karışım PCE-2400 ve PCE-3000 karışımlarına göre yaklaşık %10 daha yavaş akış göstermiştir.

Su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğundan bağımsız olarak her üç katkının doygunluk noktası su azaltıcı katkı/çimento oranının %1,5 olduğu durumda tespit edilmiştir. Katkı doygunluk noktasındaki akış performansı dikkate alındığında PCE-2400 ve PCE-1000 karışımları sırasıyla en üstün ve en düşük akış performansı sergilemiştir. PCE-1000 karışımının doygunluk noktasındaki Marsh hunisi akış süresi PCE-2400 karışımına kıyasla %24 daha yüksek bir değer ölçülmüştür. Genel olarak su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğunun artması hamur karışımlarının Marsh hunisi akış performansını olumlu etkilemiştir. Ancak yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek olması karışımların viskozitesinin artmasına bağlı olarak akış performanslarının olumsuz etkilenmesine neden olmuştur.

Daha öncede beyan edildiği gibi PCE-1000, PCE-2400 ve PCE-3000 polimerlerinin içerdiği anyonik grubun türü, ana zincir uzunlukları ve polimer zincirinin ihtiva ettiği anyonik ile non-iyonik grupların miktarı her birinde aynıyken yan zincir uzunluğu değişkenlik göstermektedir. Bilindiği gibi karışımların akış performansı su azaltıcı katkının çimento yüzeyine adsorpsiyonuna ve yan zincir uzunluklarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Jolicoeur ve ark. 1994, Mollah ve ark. 2000). Burada da katkı yan zincir uzunluğunun değişimi ile karışımların akış performanslarının değiştiği gözlemlenmiştir. PCE-2400 karışımının diğer karışımlardan daha iyi akış performansı göstermesinin, PCE-2400 katkısının adsorpsiyon ve yan zincir uzunluğu bakımından optimum düzeyde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürdeki çalışmalardan da görüldüğü gibi yan zincir uzunluğunun kısalmasıyla katkıların adsorpsiyon yeteneğinde artışlar olmaktadır (Ferrari ve ark. 2011, Qiu ve ark. 2011). PCE-1000 katkısı diğer katkılara kıyasla daha kısa yan zincirlere sahip olduğuna bağlı olarak adsorpsiyon miktarının daha yüksek olmasına rağmen, PCE-2400 katkısından daha düşük akış performansı göstermiştir. Bu çelişkili davranışın nedeni katkı yan zincirinin kısa olmasından dolayı katkının yetersiz sterik etki göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Sakai ve ark. 2003). Yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden daha yüksek olması ile literatürden de bilindiği gibi polimerlerin birbirlerine takılma ihtimalinin yüksek olduğu buna bağlı olarak adsorpsiyonun düşmesine ve sterik

etkinin zayıflamasına neden olmaktadır (Qiu ve ark. 2011, Guo ve ark. 2009, Mardani-Aghabaglou ve ark. 2013). Ayrıca çimento yüzeyinde yoğun şekilde oluşan polimer film tabakaları, uzun yan zincirlerin sterik etkisi nedeniyle tahrip olmaktadır. Böylece katkının adsorpsiyon miktarının azalmasına neden olmaktadır (Wang ve ark. 2018, Plank ve Sachsenhauser 2006). Bu bağlamda PCE-3000 katkısının PCE-2400 katkısına göre yan zincirinin uzun olması, söz konusu bu sebeplerden dolayı hamur karışımlar üzerindeki akış etkisini olumsuz etkilemiştir. Sonuç olarak bu çalışma kapsamında yan zincir molekül ağırlıkları (uzunlukları) 1000, 2400 ve 3000 g/mol olan katkılar arasında Marsh hunisi akış performansını en iyi sağlayan katkı açısından optimum yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) 2400 g/mol olarak belirlenmiştir.

PCE-1000, PCE-2400 ve PCE-3000 katkılarının içeren hamur karışımlarının mini çökme deney sonuçları Çizelge 4.19'da gösterilmiştir. Akışkanlaştırıcı katkı yan zincir uzunluğundan bağımsız olarak su azaltıcı katkı kullanım oranının artmasıyla hamur karışımlarının mini-çökme değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Ancak katkı kullanım oranında belirli bir değer üstüne çıktığında karışımların mini çökme değerlerinin değişmediği veya az miktarda azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durumun, karışımların çok akıcı kıvamda olmasından dolayı ayrılmaya meyilli olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Doymuluk noktasına kadar genellikle PCE-2400 karışımı diğer PCE-1000 ve PCE-3000 karışımlarına göre daha iyi yayılma performansı gösterirken, katkı doymuluk noktasında ve daha yüksek katkı oranlarında mini çökme davranışı açısından karışımların benzer performans sergilediği anlaşılmıştır. Bu bağlamda katkı yan zincir uzunluğunun değişimi hamur karışımların eşik kayma gerilmesini önemli mertebelerde etkilememiştir.

PCE-1000, PCE-2400 ve PCE-3000 karışımlarının sıcaklık değerleri Çizelge 4.19'da gösterilmiştir. Su azaltıcı katkı miktarının artmasıyla karışımların sıcaklıkların 2-3°C arasında azalmalar gözlemlenmiştir. Söz konusu bu olayın, kullanılan su azaltıcı katkının priz geciktirici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

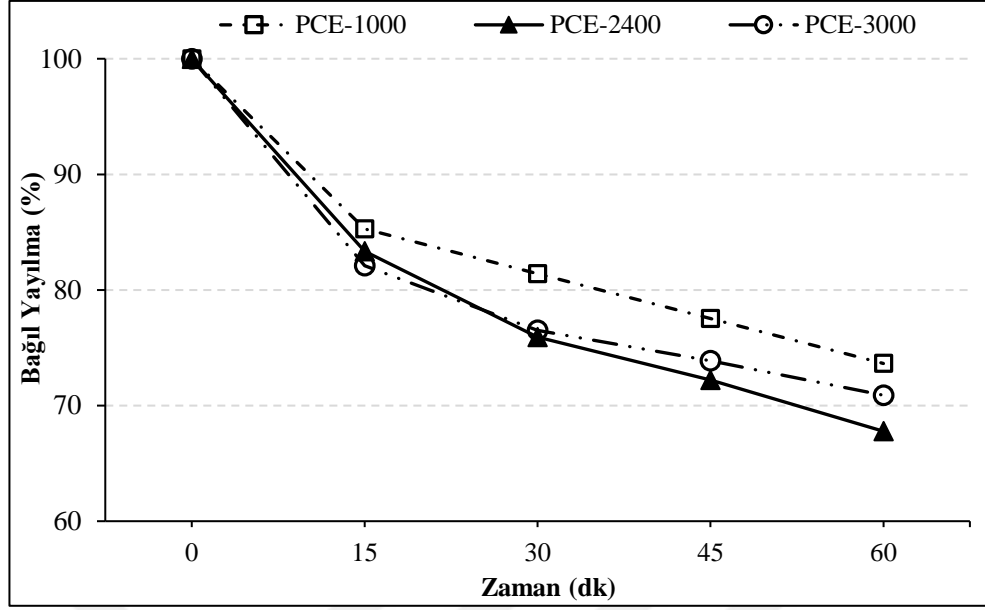
Harç karışımlarının zamana bağlı davranışları

Karışımların zamana bağlı yayılma ve V-hunisi akış davranışlarını incelemek amacıyla harç karışımları hazırlanmıştır. Su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğundan bağımsız olarak tüm karışımlarda istenilen yayılma değeri aynı katkı içeriğinde sağlanmıştır. 27 ± 2 cm hedef yayılma değerini sağlayan karışımların zamana bağlı yayılma ve bağıl yayılma değerleri sırasıyla Çizelge 4.20 ve Şekil 4.40'da verilmiştir. Çizelge 4.20'den de anlaşıldığı gibi tüm karışımlarda 27 ± 2 cm hedef yayılma çimento ağırlığının %0,6'sı kadar su azaltıcı katkı ilavesiyle sağlanmıştır.

Hazırlanan karışımlarda 60 dakika boyunca her 15 dakikada bir yayılma değeri ölçümleri alınmıştır. Tüm karışımlarda hedef yayılma değeri 27 ± 2 cm seçilmiştir. Başlangıç yayılma değerleri açısından, PCE-1000 karışımı diğer karışımlara kıyasla daha düşük performans göstermiştir. PCE-2400 ve PCE-3000 karışımlarının yayılma performansı hemen hemen aynı olmuştur. Bu sıralama zamana bağlı yayılma ve Marsh hunisi akış performanslarında da geçerli olmuştur.

Çizelge 4.20. Yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma ve V-hunisi deney sonuçları

Karışım	Katkı Oranı (%)	Zamana Bağlı Yayılma (cm)					V Hunisi Akış Süresi (s)	
		0 dk.	15 dk.	30 dk.	45 dk.	60 dk.	0 dk.	15 dk.
PCE-1000		25,8	22	21	20	19	9,25	Blok
PCE-2400	0,60	27	22,5	20,5	19,5	18,3	6,37	Blok
PCE-3000		26,8	22	20,5	19,8	19	11,04	Blok



Şekil 4.40. Yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi

PCE-1000, PCE-2400 ve PCE-3000 karışımlarında zamana bağlı yayılma performansı bakımından, 60 dakika döküm sonrası sırasıyla %26, %32 ve %30 oranlarında yayılma kaybı ölçülmüştür. Bu bağlamda yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek veya düşük olması harç karışımlarının zamana bağlı yayılma performansını az da olsa olumlu etkilemiştir. Söz konusu bu 3 karışım arasında zamana bağlı yayılma performansı bakımından en başarılı karışım yan zinciri en kısa olan PCE-1000 karışımı olurken, en başarısız karışım ise yan zinciri en uzun olan PCE-2400 karışımı olmuştur.

Karışımların işlenebilirliğinin ve kıvamının korunması, karışım içerisinde bulunan katkıların yan zincir uzunluklarının farklı olmasına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Literatürden bilindiği gibi akışkanlaştırıcı katkıların yan zincirlerinin çok uzun olması durumunda, katkının adsorpsiyon özelliği zayıflamaktadır (Qiu ve ark. 2011, Xiong ve ark. 2008). Katkılardaki yan zincirlerin uzunlukları belirli bir değerin üzerine çıktığında karışım içerisinde uzun yan zincirler iç içe geçmekte, birbirine takılmakta ve çimento tanecikleri arasında bir polimer köprüsü oluşturmaktadır. Böylece kendi içlerinde hareketi engelleyip, sterik etkinin zayıflamasına neden olmaktadır (Qiu ve ark. 2011, Guo ve ark. 2009). Yukarıda belirtilen söz konusu nedenlerden dolayı anyonik grubun çimento tanesine olan erişebilirliği sınırlanmakta ve katkının çimento yüzeyine adsorpsiyon özelliği zayıflamaktadır. Böylece iyonik bağ gibi güçlü bir adsorpsiyon

mümkün olmamaktadır (Zingg ve ark. 2009, Kong ve ark. 2016). Ancak bazı durumda uzun yan zincirler daha büyük bir sterik etki oluşturabilirler (Xiong ve ark. 2008, Yamada ve ark. 2000, Kong ve ark. 2016). Bu nedenle, katkıların yan zincirleri ve anyonik grupları arasında adsorpsiyon ve dağılma özelliği bakımından özel bir ilişki vardır. Çimento yüzeyine adsorbe olan katkı, karışımda akışkanlık performansı sağlarken, çözelti içinde serbest kalan katkılarda çimentolu sistemlerin zamana bağlı işlenebilirliğinin korunması mekanizmasında önemli yer almaktadır (Wang ve ark. 2018, Li ve ark. 2014, Anagnostopoulos 2014). Bu durumda akışkanlık performansı ile işlenebilirliğin korunmasının ters orantılı olduğu sonucuna varılabilir. Bu bağlamda kimyasal katkıların yan zincir uzunlukları optimum uzunlukta olmalıdır.

Şekil 4.39'daki Marsh hunisi sonuçlarından da görüldüğü gibi PCE-2400 katkısını içeren karışım en iyi Marsh hunisi akış performansı gösterirken, zamana bağlı yayılma performansı açısından en olumsuz performansı göstermiştir. Bu yüzden PCE-2400 karışımında katkının adsorpsiyon miktarının yüksek ve karışım içerisinde bulunan serbest polimer miktarının minimum düzeyde olduğu düşünülmektedir. PCE-3000 katkısını içeren karışımın zamana bağlı yayılma performansı PCE-2400 katkısını içeren karışımdan daha iyi olmuştur. Bu durum PCE-3000 katkısında polimerlerin takılma riski arttığından dolayı adsorpsiyon yeteneğini zayıflatıp serbest halde bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Wang ve ark. 2018, Li ve ark. 2014, Qiu ve ark. 2011, Guo ve ark. 2009).

Genellikle literatürden de bilindiği gibi katkıların yan zincir uzunluğunun azalmasıyla, katkıların çimento yüzeyine adsorpsiyonu kolaylaşmakta ve güçlenmektedir (Ferrari ve ark. 2011, Qiu ve ark. 2011). Ayrıca yapılan çalışmalara göre yan zincir uzunluğunun kısalması çimentolu sistemlerde priz ve hidrasyon süresinin artmasına sebep olmaktadır (Qiu ve ark. 2011). Söz konusu bu priz gecikmesinin, kimyasal katkıların hidrate olmuş/olmamış fazların yüzeylerine adsorpsiyonu nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir (Jolicoeur ve Simard 1998, Tadros ve ark. 1976, Thomas ve Birchall 1983). Bu adsorpsiyon işlemi, katkının anyonik molekül grupları çimento yüzeyindeki kalsiyum iyonları (Ca^{2+}) ile etkileşim göstererek veya bir kıskaca olarak sabitledikleri bir işlemle gerçekleşmektedir (Allen ve Thomas 2007). Ouyang ve ark. (2009) bu kıskaca alma işleminin adsorpsiyon yeteneği üzerinde önemli bir rol oynadığını dolayısıyla söz

konusu gecikmeden sorumlu olduğunu açıklamışlardır. Bu bağlamda PCE-1000 karışımının yan zincir uzunlukları farklı karışımlar arasında en iyi zamana bağlı yayılma performansı göstermesi, katkının adsorpsiyon gücüne bağlı olarak çimentonun erken hidrasyon sürecini yavaşlatmasından kaynakladığı düşünülmektedir. Ayrıca çimento parçacıklarının yüzeylerinde oluşan su filminin kalınlığı, yan zincir uzunluğunun azalmasıyla incelme eğilimindedir. Böylece zamanla akışkanlık performanslarına katkıda bulunabilecek serbest suyun çözelti ortamına salınmasına yol açmaktadır (Qian ve ark. 2018). PCE-1000 karışımının zamana bağlı yayılma performansının yüksek olması söz konusu bu mekanizmaya bağlı olduğu düşünülmektedir.

Yan zincir uzunluğu değişken olan katkıları içeren harç karışımlarının mini V hunisi akış değerleri Çizelge 4.20’de verilmiştir. Söz konusu bu karışımların üretim sonrası 0. dakikada mini V hunisinden geçişi sağlanırken, 15 dakika sonrasında ise mini V hunisi tıkanmış ve akış gerçekleşmemiştir. Mini V hunisinden en hızlı akan karışım PCE-2400 karışımı olmuştur. PCE-3000 ve PCE-1000 karışımları PCE-2400 karışımına göre %76 ve %48 daha düşük V hunisi akış performansı göstermiştir.

Yan zinciri değişken olan katkıları içeren karışımların mini V hunisi akış performansları Marsh hunisi akış performanslarına benzer eğilim göstermiştir. Genel olarak yan zincir uzunluğunun artması ve sterik etkinin artmasına bağlı olarak akış performanslarının artması beklenmektedir. Ancak yan zincirin belirli bir değerden daha yüksek olması karışım içerisinde yan zincirlerin fiziksel olarak takılmalarına ve birbirlerinin hareketlerini engellemesine sebep olduğu düşünülmektedir. Bu bağlamda akışkanlık için gerekli sterik etkinin sağlanamamasına neden olmaktadır (Qiu ve ark. 2011, Guo ve ark. 2009). Ayrıca yan zincirin belirli bir değerden kısa olması ise sterik etkinin zayıflamasına buna bağlı olarak da akış performanslarında az da olsa düşüşe neden olmaktadır (Wang ve ark. 2018, Peng ve ark. 2013, Sakai ve ark. 2003).

Akışkanlığı olumsuz etkileyen parametrelerden uzun yan zincirlerin birbirlerine takılması, yan zincirlerin kısa olmasından daha belirgin olumsuz etki meydana getirmiştir. Bu bağlamda Çizelge 4.20’den de görüldüğü gibi yan zinciri en uzun olan katkıyı içeren PCE-3000 karışımı mini V hunisi akışı bakımından en olumsuz davranışı

sergilemiştir. PCE-1000 karışımı ise PCE-2400 karışımından azda olsa daha düşük akış performansı göstermiştir. Katkılar yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) bakımından karşılaştırıldığında PCE-2400 karışımında bulunan su azaltıcı katkı 2400 gr/mol yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) ile optimum yan zincir uzunluğuna sahip olduğu tespit edilmiştir.

Literatürden görüldüğü gibi harç karışımlarının yayılma ve mini V-hunisi akış süreleri karışımın sırasıyla, eşik kayma gerilmesi ve viskozitesi ile ilgili fikir vermektedir (Mardani-Aghabaglou 2016). Söz konusu çalışmada harç karışımlarda kullanılan katkıların, PCE-2400 katkısına göre yan zincirlerinin uzaması veya ksalması ile karışımların eşik kayma gerilmesinin arttığı, buna bağlı olarak da yayılma performanslarında azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca mini V hunisi akış davranışları da yan zincir uzunluklarının belirli bir değerden yüksek veya düşük olmasından olumsuz etkilenmiştir. Dolayısıyla akışkanlığı azaltan bu olumsuz etkinin bu tip katkıların karışımın viskozitesini artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

KYB karışımlarının taze hal özellikleri

Daha öncede vurgulandığı gibi tüm KYB karışımlarında hedef çökme-yayılma değeri 60 ± 3 cm olarak belirlenmiştir. Hedef yayılma değerini sağlamak için katkı yan zincir uzunluğuna bağlı olarak farklı oranlarda su azaltıcı katkı kullanılmıştır.

Üretilen KYB karışımlarının 1 m^3 beton üretiminde kullanılan teorik malzeme miktarları, düzeltilmiş malzeme miktarları ve bazı taze hal özellikleri sırasıyla Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.21. KYB karışımlarının 1 m³ için teorik karışım miktarları ve bazı taze hal özellikleri

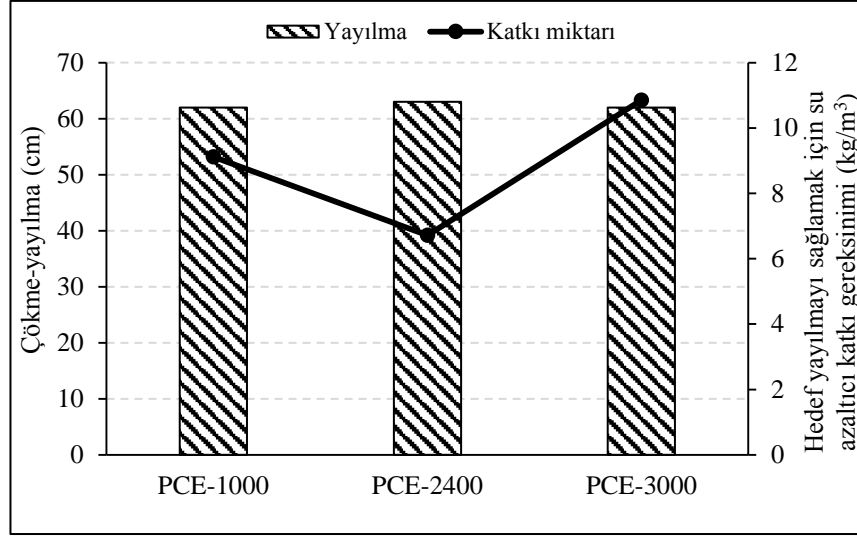
Karışım	Çimento (kg)	Su (kg)	DYK Agregası (kg)		Su azaltıcı katkı (kg)	Yayılma (cm)	Birim ağırlık (kg/m ³)	
			0-4 mm	4-11 mm			Taze	Sertleşmiş
			PCE-1000	480			168	1144
PCE-2400	480	168	1144	618	6,72-%1,40	63	2350	2308
PCE-3000	480	168	1144	618	10,85-%2,26	62	2365	2340

Çizelge 4.22. Beton karışımların düzeltilmiş karışım miktarları (kg/m³)

Karışım	Çimento	Su	DYK Agregası		Su azaltıcı katkı
			0-4 mm	4-12 mm	
PCE-1000	467	164	1114	602	8,88
PCE-2400	467	163	1112	601	6,53
PCE-3000	469	164	1118	604	10,60

Çizelge 4.21’den de anlaşıldığı gibi değişik oranlarda su azaltıcı katkı içeren KYB karışımlarının çökme-yayılma değerleri 55-65 cm arasında ölçülmüştür. Tüm karışımlar EFNARC (2005) yayılma sınıfı kriterlerine göre SF1 sınıfını sağlamıştır.

KYB karışımlarının hedef yayılma değerini (60±3 cm) sağlamak için gerekli su azaltıcı katkı miktarları Şekil 4.41’de gösterilmiştir. Şekil 4.41’de görüldüğü gibi, hedef yayılma değerini sağlamak için PCE-1000, PCE-2400 ve PCE-3000 karışımlarında sırasıyla çimento ağırlığının %1,90, %1,40 ve %2,26’sı kadar su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Bu bağlamda benzer yayılmayı sağlamak için PCE-1000 ve PCE-3000 karışımlarında PCE-2400 karışımına kıyasla sırasıyla yaklaşık %36 ve %61 daha fazla su azaltıcı katkı gereksinimi duyulmuştur. Değerlerden de görüldüğü gibi katkı yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek veya düşük olması, karışımların eşik kayma gerilmesinin artmasıyla söz konusu hedef yayılmayı sağlamak için katkı ihtiyacını olumsuz yönde etkilemiştir.



Şekil 4.41. Karışımların yayılma deneyi sonucu ve hedef yayılmayı sağlamak için gereken katkı miktarı

Daha öncede ifade edildiği gibi PCE-1000, PCE-2400 ve PCE-3000 katkılarında anyonik grubun türü, ana zincir uzunlukları ve anyonik ile non-iyonik grupların miktarı sabit iken, yan zincir uzunlukları farklı olmaktadır. Literatürden de bilindiği üzere, su azaltıcı katkının çimentonun yüzeyine olan adsorpsiyon derecesi ve katkının yan zincir uzunluğu, sırasıyla elektrostatik etkileşime ve sterik etkilere bağlı olarak KYB karışımlarının yayılma performansını etkilemektedir (Jolicoeur ve ark. 1994, Mollah ve ark. 2000). Bu bağlamda çalışmada katkı yan zincir uzunluklarının değişimi ile karışımlarda hedef yayılma için gerekli olan katkı ihtiyaçlarında farklılıklar meydana gelmiştir. PCE-2400 katkısının çökme-yayılma performansı açısından daha başarılı olması söz konusu katkıda elektrostatik ve sterik etkinin (yan zincir uzunluğunun) diğer iki katkıya kıyasla optimum düzeyde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ferrari ve ark. (2011) ile Qiu ve ark. (2011) göre su azaltıcı katkı non-iyonik yan zincir uzunluğunun kısılması katkıların adsorpsiyon performansını iyileştirmektedir. Ancak bu çalışmada diğer katkılara kıyasla daha kısa yan zincire sahip olan PCE-1000 katkısının elektrostatik etkisinin daha fazla olması beklenirken, hedef yayılmayı sağlamak için PCE-2400 katkısına kıyasla daha fazla katkı ihtiyacı olmuştur. Bu olumsuz davranış, katkı yan zincir uzunluğunun kısa olmasına bağlı olarak sterik etkinin zayıf olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Diğer taraftan katkı yan zincir uzunluğunun artışına bağlı olarak non-iyonik grupların birbirine takılma riski artacağından elektrostatik ve sterik etkilerinin zayıflamasına neden olduğu bilinmektedir (Qiu ve ark. 2011, Guo ve ark. 2009, Mardani-Aghabaglou ve ark. 2013, Sakai ve ark. 2003). Yan zincirlerin çok uzun olmasının bir diğer olumsuz etkisi ise çimento yüzeyinde adsorbe olan polimer film tabakalarının uzun yan zincirlerinin sterik etkisinden dolayı zarar görmesidir. Bu yüzden çimento yüzeyine adsorbe olan su azaltıcı katkı miktarında azalma meydana gelmektedir (Wang ve ark. 2018, Plank ve Sachsenhauser 2006). PCE-3000 katkısının PCE-2400 katkısına göre yan zincir uzunluğunun fazla olması bahsi geçen sebeplerden dolayı PCE-3000 katkısını içeren KYB karışımının katkı ihtiyacını artırmıştır.

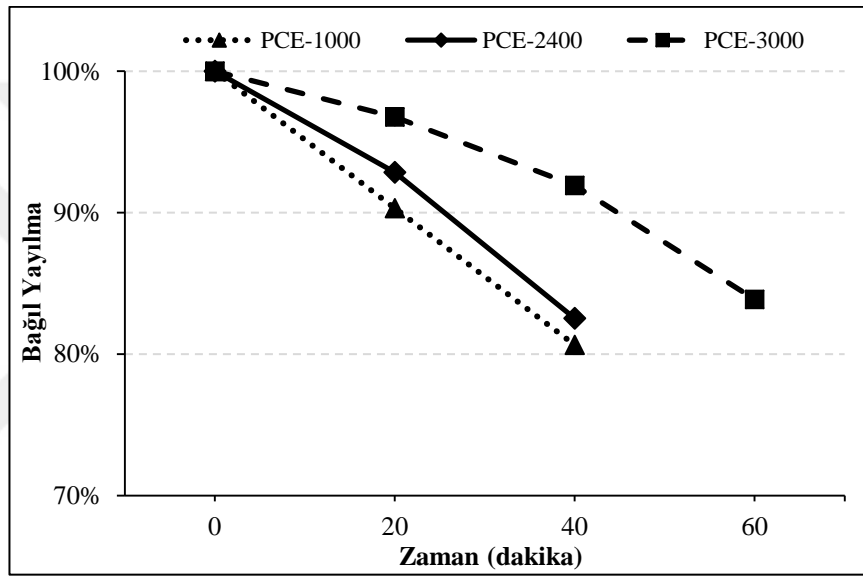
Sonuç olarak yan zincir uzunlukları farklı katkılar arasında karışımların yayılma özelliğine etkisi bakımından en iyi performansı gösteren katkı, yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) 2400 g/mol olan PCE-2400 katkısı olarak belirlenmiştir.

Katkı yan zincir uzunluğunun KYB karışımlarının zamana bağlı taze hal özellikleri üzerinde etkisinin araştırmak amacıyla çökme-yayılma, L kutusu, V hunisi ve U kutusu deneyleri 60 dakika boyunca her 20 dakikada bir tekrarlanmıştır.

KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma çapı, T50 süresi, V hunisi akış süresi, L kutusu H_2/H_1 oranları, L kutusu T20 ve T40 süreleri ile U kutusu yükseklik farkları Çizelge 4.23'te gösterilmiştir. Ayrıca karışımların bağlı çökme-yayılmasının zamanla değişimi Şekil 4.42'de gösterilmiştir. Beklenildiği gibi karışımların yayılma değerleri ve T50 süreleri zamanla olumsuz etkilenmiştir.

PCE-3000 karışımında 60 dakika boyunca yayılma deneyi gerçekleştirilebilirken, PCE-1000 ve PCE-2400 karışımlarında 40. dakikaya kadar ölçüm alınabilmiştir. Söz konusu karışımlarda 60. dakikada aşırı derecede kıvam kaybından dolayı Abrams konisinden akışı sağlanmamıştır. Şekil 4.42'de görüldüğü gibi yan zincir uzunluğu en kısa olan katkıyı içeren PCE-1000 karışımının 20. dakikada yayılma kaybı %10 mertebelerinde olurken, PCE-2400 ve PCE-3000 karışımlarında bu kayıp sırasıyla %7 ve %3 olarak

ölçülmüştür. 40. dakikada alınan yayılma ölçümlerinde ise PCE-1000 ve PCE-2400 karışımlarında yaklaşık %17-20 oranlarında yayılma kaybı meydana gelirken PCE-3000 karışımında yaklaşık %8 yayılma kaybı olmuştur. Ayrıca Çizelge 4.23'te görüldüğü gibi PCE-3000 karışımı 60 dakikaya, PCE-2400 karışımı 40 dakikaya ve PCE-1000 karışımı 20 dakikaya kadar EFNARC (2005)'da yayılma için belirtilen KYB uygunluk kriterlerini (≥ 52 cm) sağlamıştır. EFNARC (2005)'da belirtilen sınıflandırma dikkate alındığında PCE-1000 ve PCE-2400 karışımları 20 dakikaya ve PCE-3000 karışımı ise 40 dakikaya kadar SF1 yayılma sınıfını sağlamıştır.

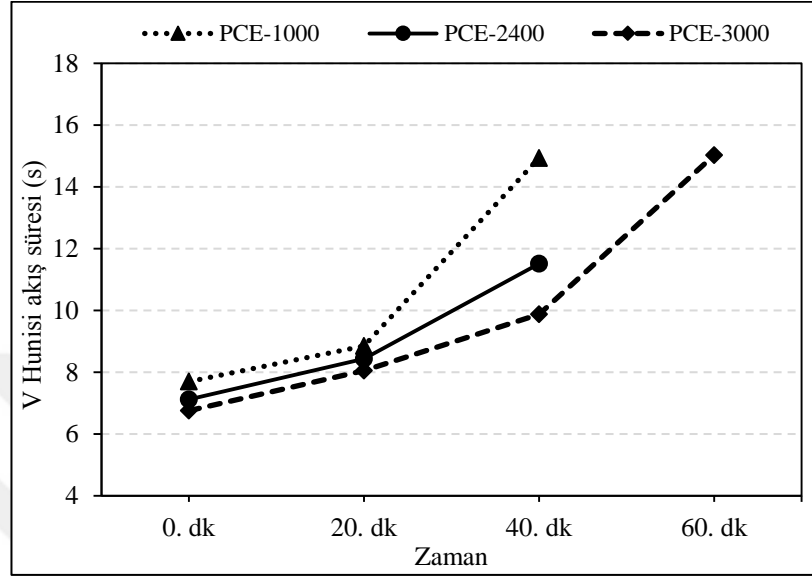


Şekil 4.42. Yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi

Tüm karışımların başlangıç V hunisi akış süreleri 6-8 saniye aralığında birbirine yakın değerler almıştır. Böylece karışımların V hunisi akış süresi için EFNARC (2005)'da belirtilen KYB uygunluk kriterini (maksimum=27 sn.) sağlamıştır. Ayrıca EFNARC (2005)'da gösterilen viskozite sınıflandırmasına göre tüm karışımlar 8 saniyeden daha düşük akış süresine sahip olarak VF1 sınıfında yer almıştır.

Tüm karışımların dökümden 20 dakika sonraki V hunisi akış performansı başlangıç akış değerlerine göre %15-19 daha düşük olmuştur. Kıvam kaybına bağlı olarak PCE-1000 ve PCE-2400 karışımlarında 40. dakikaya kadar PCE-3000 karışımında ise 60. dakikaya kadar V hunisi akış süresi ölçümü alınabilmektedir (Şekil 4.43).

Bilindiği gibi V hunisi akış performansı karışımların viskozitesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Geçen zamanla, karışımların viskozitesinde artış meydana gelmiş ve akış performansı olumsuz etkilenmiştir.



Şekil 4.43. KYB karışımlarının V hunisi akış süreleri

KYB karışımlarının donatılar arasından geçiş yeteneğini araştırmak amacıyla L kutusu deneyi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.23'ten görüldüğü gibi tüm karışımların L kutusu H_2/H_1 oranları EFNARC (2005) L kutusu uygunluk kriterini ($\geq 0,75$) sağlamıştır. Ayrıca L kutusu deneyinde tüm karışımların H_2/H_1 oranı 0,8'den daha yüksek bir değer olarak EFNARC (2005)'da verilen geçiş yeteneği sınıflandırmasına göre PA2 sınıfında yer almıştır.

Çizelge 4.23. Yan zincir uzunlukları farklı katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma, T₅₀, V hunisi, L kutusu ve U kutusu deney sonuçları

Karışım	Zaman (dk)	Yayılma (cm)	T ₅₀ Süresi (s)	V Hunisi (s)	L Kutusu (H ₂ /H ₁)	L Kutusu T20 (s)	L Kutusu T40 (s)	U Kutusu (cm) (H ₂ -H ₁)
PCE-1000	0	62	3,78	7,7	0,80	0,94	2,68	0,5
	20	56	5,53	8,85	0,60	4,40	5,53	35
	40	50	9,81	14,94	Blok	-	-	40
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
PCE-2400	0	63	4,07	7,22	0,85	0,91	2,65	0
	20	58,5	5,27	8,37	0,75	3,32	5,49	25
	40	52	6,25	12,03	Blok	-	-	37
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
PCE-3000	0	62	4,01	6,76	0,86	0,85	2,24	1
	20	60	4,95	8,06	0,75	2,98	3,89	11
	40	57	6,09	9,88	0,7	3,52	4,05	31
	60	52	10,89	15,03	Blok	-	-	43

PCE-2400 ve PCE-3000 karışımlarının 20. dakikada H₂/H₁ oranı yaklaşık %13 azalmış, yine de söz konusu karışımlar EFNARC (2005) uygunluk kriterini sağlamıştır. Ancak PCE-1000 karışımı döküm sonrası 20. dakikadan itibaren EFNARC (2005) uygunluk kriterini sağlamamıştır. PCE-1000 ve PCE-2400 karışımlarında döküm sonrası 40. dakikada, PCE-3000 karışımında ise döküm sonrası 60. dakikada L kutusu geçişi gerçekleşmemiştir.

KYB karışımlarının doldurma ve donatılar arasından geçiş yeteneklerini değerlendirmek amacıyla EFNARC (2002) kriterlerine uygun olarak U kutusu deneyi gerçekleştirilmektedir. KYB'lerin doldurma ve geçiş performanslarının uygun olabilmesi için, U kutusu deneyi H₂-H₁ farkının 30 cm'den daha küçük olması gerekmektedir (EFNARC 2002). Bu bağlamda tüm karışımlarda döküm sonrası gerçekleştirilen U kutusu deneyinde söz konusu kriter sağlanmıştır. Kıvam kaybına bağlı olarak PCE-3000 karışımı hariç tüm karışımlarda U kutusu deneyi 40. dakikaya kadar gerçekleştirilmiştir. Ancak 20. dakikada PCE-1000 karışımında, 40. dakikada ise tüm karışımların U kutusu H₂-H₁ farkı 30 cm'yi aştığından dolayı EFNARC (2002) U kutusu için uygunluk kriterleri sağlanmamıştır. 60. dakikada ise sadece PCE-3000 karışımında U kutusu geçişi gerçekleşmiştir.

Literatürdeki çalışmalardan bilindiği üzere su azaltıcı katkı içeren çimentolu sistemlerin akışkanlık performansı çimento yüzeyine adsorbe olan katkı tarafından sağlanırken, işlenebilirliğinin zamanla korunması ise çimento yüzeyine adsorbe olmayıp karışım içerisinde serbest bulunan polimer miktarıyla ilişkilidir (Sakai ve ark. 2003, Wang ve ark. 2018, Li ve ark. 2014, Anagnostopoulos 2014, Surico 2008). Katkı üretim aşamasında polimer sentezi sonrasında serbest kalan ana zincir veya yan zincirler olabilir. Çalışma kapsamında sentez sonrası serbest halde bulunan yan zincir miktarları sabit olduğundan dolayı karışım içerisinde adsorbe olmayan katkının kendisi dikkate alınmıştır. Çizelge 4.23'ten de görüldüğü gibi KYB karışımlarının zamana bağlı tüm taze hal davranışları dikkate alındığında su azaltıcı katkıları arasında yan zinciri en kısa olan katkıyı içeren PCE-1000 karışımı en olumsuz etkilenirken, yan zinciri en uzun olan katkıyı içeren PCE-3000 karışımı ise en iyi performans göstermiştir. Literatürdeki çalışmalarına göre su azaltıcı katkıların yan zincir uzunluklarının fazla olması sonucu karışım içerisindeki uzun yan zincirler birbirlerine takılmakta ve çimento partikülleri arasında polimer köprüsü meydana getirmektedir. Böylece kendi içlerinde hareketi engelleyip, katkının sterik etkisinin ve çimento yüzeyine olan adsorpsiyon yeteneğinin zayıflamasına neden olmaktadır (Qui ve ark. 2011, Xiong ve ark. 2008, Guo ve ark. 2009). Ancak katkının adsorbe olması durumunda yan zincirlerin uzunluğunun artması sterik etkiyi artırabilirler (Xiong ve ark. 2008, Yamada ve ark. 2000, Kong ve ark. 2016). Bu bağlamda yan zinciri en kısa olan PCE-1000 katkısının diğer katkılara göre adsorpsiyon miktarının yüksek ve karışım içerisinde bulunan serbest polimer miktarının az miktarda olduğu düşünülmektedir. Bu durumdan dolayı PCE-1000 karışımının zamana bağlı taze hal performansları olumsuz etkilenmiştir.

PCE-3000 karışımında ise uzun yan zincirlere sahip katkıda polimerlerin birbirlerine takılma riskinin arttığı, buna bağlı olarak katkının adsorpsiyon yeteneğinin zayıflayıp karışım içerisinde serbest halde bulunmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden PCE-3000 katkısını içeren KYB karışımının zamana bağlı taze hal performansları PCE-2400 katkısını içeren karışımdan daha iyi olmuştur.

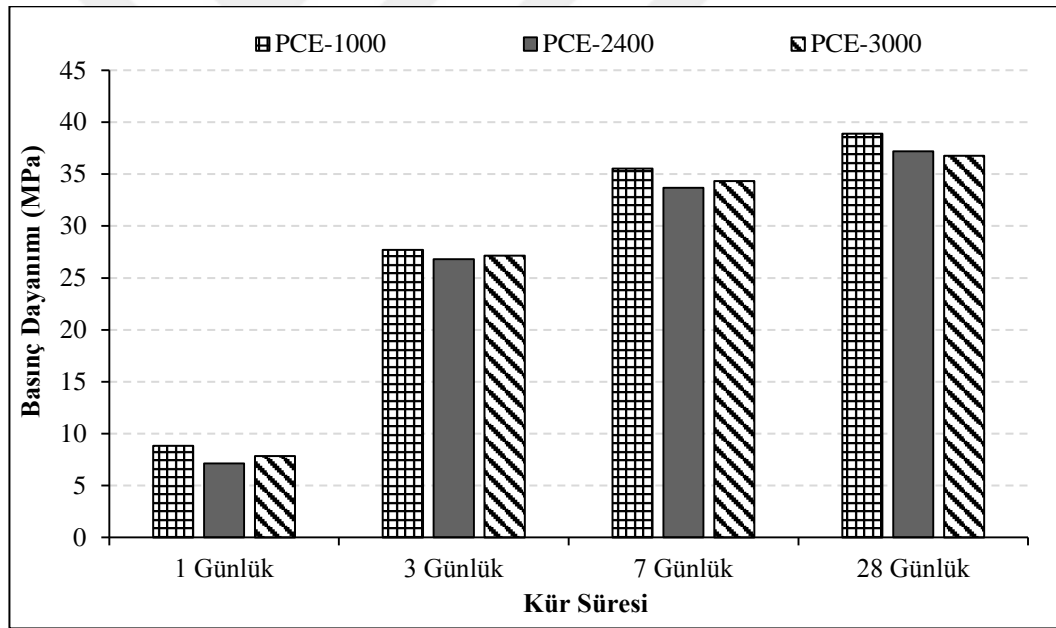
Sonuç olarak katkılar Çizelge 3.12'deki yan zincir molekül ağırlıklarına (uzunluğu) göre karşılaştırıldığında 3000 gr/mol yan zincir molekül ağırlığına (uzunluğu) sahip PCE-3000

katkısı KYB karışımların zamana bağlı taze hal performansı bakımından optimum yan zincir uzunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir.

Çimento hamuru ve harç karışımlarının sertleşmiş hal özellikleri

Basınç dayanımı

Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı değerleri Şekil 4.44'te verilmiştir. Tüm karışımların basınç dayanımı zamanla artış göstermiştir. Şekil 4.44'ten görüldüğü gibi yan zincir uzunlukları farklı olan katkıları içeren harç karışımlarının erken ve ileri yaş basınç dayanımını kayda değer ölçüde etkilemediği görülmektedir.

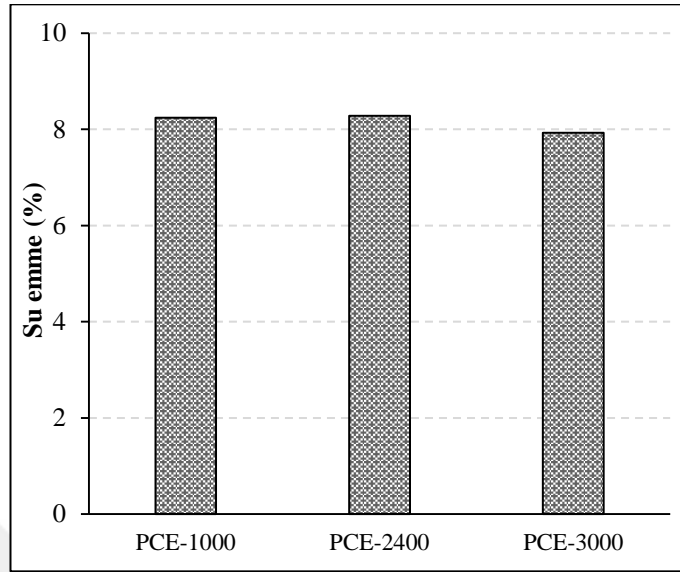


Şekil 4.44. Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı

Su emme oranı

Harç karışımlarının 28 günlük su emme kapasiteleri Şekil 4.45'te verilmiştir. Karışımların su emme kapasitelerinin %7-8 civarlarında olduğu tespit edilmiştir.

Katkıların yan zincir uzunluklarının değişiminin harç karışımlarının su emme oranlarına önemli bir etkisi olmamıştır.

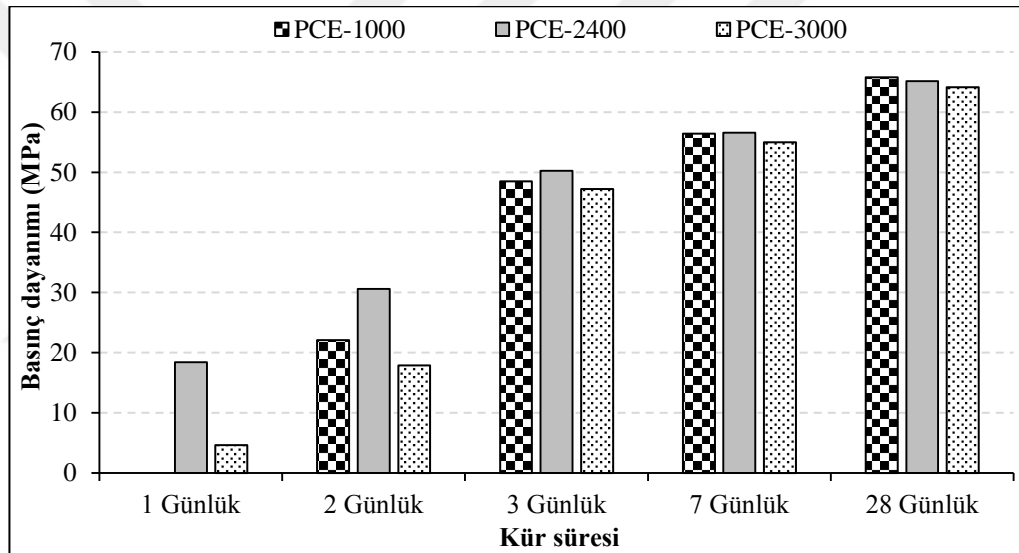


Şekil 4.45. Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları

KYB karışımlarının sertleşmiş hal özellikleri

KYB karışımlarının 1, 2, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları Şekil 4.46’da gösterilmiştir. Katkıların yan zincir uzunluğu değişimi beton karışımlarının erken dayanımlarını etkilemiştir. Şekil 4.46’dan da görüldüğü üzere PCE-1000 karışımı üretimden 24 saat sonrasına kadar prizini almadığından dolayı kalıptan çıkartılmamıştır. Bu yüzden PCE-1000 karışımı üretimden 48 saat sonra kalıptan çıkartılmış ve 2 günlük basınç dayanımı elde edilmiştir. PCE-2400 ve PCE-3000 karışımlarının ise 1 günlük basınç dayanımları sırasıyla 18,1 ve 4,6 MPa olarak belirlenmiştir. 2 günlük basınç dayanımları sonuçlarına göre PCE-1000 ve PCE-3000 karışımlarının basınç dayanımları PCE-2400 karışımına kıyasla sırasıyla %30 ve %42 oranlarında daha düşük olmuştur. Buna ilaveten karışımların basınç dayanımları arasındaki farklar zamanla azalmıştır. 28 günlük basınç dayanımları tüm karışımlarda hemen hemen aynı ölçülmüştür. Bu durum kimyasal katkının hidratasyon sürecine olan etkisinin zamanla azalmasından kaynaklanmaktadır.

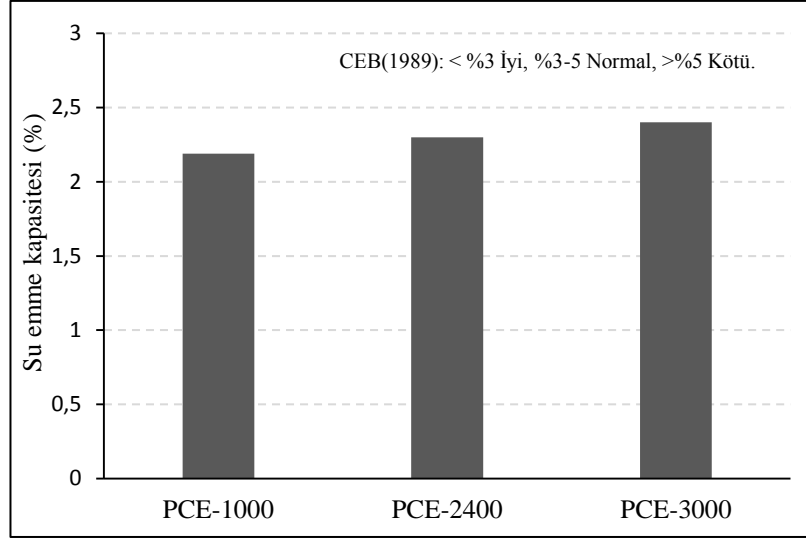
Su azaltıcı katkıların çimentolu sistemlere ilave edilmesi karışımların taze hal performanslarını geliştirirken, priz başlangıç sürelerini uzatmaktadır. Bu durum katkıdaki karboksilik gruplarının çimento yüzeyindeki Ca^{+2} iyonları ile etkileşim göstermesinden ve hidrasyonun başlamasının yavaşlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Sun ve ark. 2014, Zingg ve ark. 2009, Plank ve Gretz 2008, Kong ve ark. 2016). Bu çalışma kapsamında yan zincir uzunlukları farklı olan katkıları içeren KYB karışımlarının içerdiği katkı miktarına bağlı olarak 1 ve 2 günlük erken yaş dayanımları etkilenmiştir. KYB karışımlarındaki katkı miktarı arttıkça karışımların erken yaş dayanımlarının azaldığı görülmüştür. PCE-2400 karışımının diğer karışımlara göre katkı miktarının az olmasından dolayı erken yaş dayanımları diğer karışımlardan daha yüksek olmuştur.



Şekil 4.46. Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının basınç dayanımları

Su Emme Kapasitesi

KYB karışımlarının 28 günlük su emme kapasiteleri Şekil 4.47’de gösterilmiştir. Tüm karışımların 28 günlük su emme oranları %2-2,5 arasında ölçülmüştür. Sonuçlardan da anlaşıldığı üzere su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğu değişimi karışımların su emme oranlarını ciddi mertebede etkilememiştir.

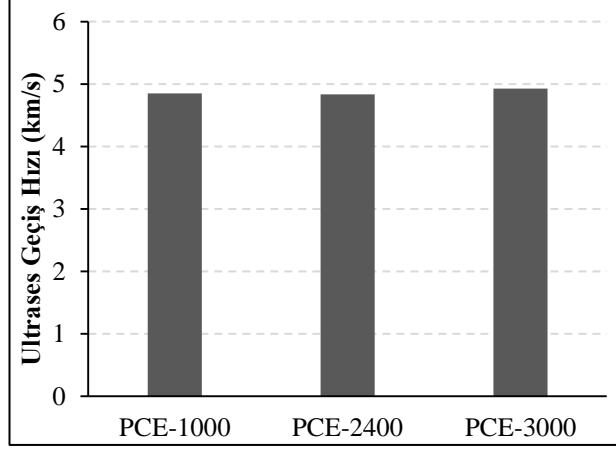


Şekil 4.47. Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının 28 günlük su emme oranları

Literatürden de bilindiği gibi karışımların su emme oranlarının yüksek olması numunelerin boşluk miktarının da yüksek olduğunu göstermektedir (Mehta 1986). Karışımlardaki söz konusu boşluk miktarı ise basınç dayanımını direkt olarak etkileyen parametrelerden biridir. Bir karışımın boşluk miktarının yüksek olması ile o karışımın daha düşük basınç dayanım performansı göstermesi beklenmektedir (Neville 1997). Çalışma kapsamında üretilen tüm KYB karışımlarının su emme oranlarının %3'ün altında olduğu sonuçlardan anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, tüm beton karışımları CEB (1989) tarafından beton karışımlarının su emme kapasitesi için önerilen sınıflandırmaya göre “iyi beton” sınıfına girmektedir.

Ultrases Geçiş Hızı

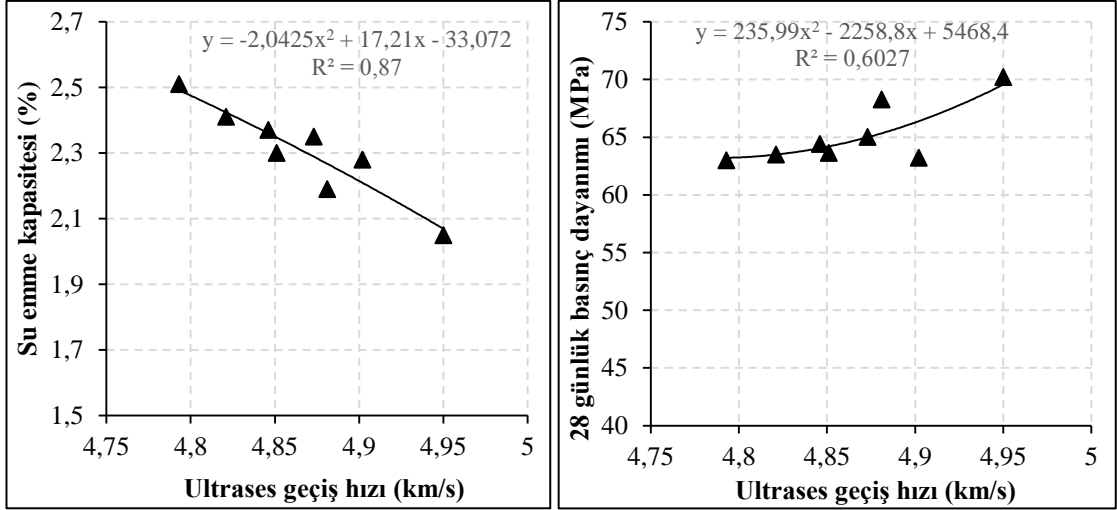
28 günlük KYB karışımlarının ultrases geçiş hızı deneyi sonuçları Şekil 4.48'de gösterilmiştir. Her bir değer 3 numunenin ortalaması alınarak hesaplanmış ve tüm KYB karışımlarının ultrases geçiş hızı değerleri 4,5-5 km/s arasında olmuştur. Bu bağlamda tüm KYB karışımlarının ultrases geçiş hızı değerleri 4,5 km/s'nin üzerinde olduğundan dolayı Çizelge 3.17'ye göre beton kalitesi bakımından “mükemmel” olarak sınıflandırılmıştır.



Şekil 4.48. KYB karışımlarının 28 günlük ultrases geçiş hızı

Ultrases geçiş hızı, beton karışımlarının homojenliğini, kalitesini, boşluk yapısını, hasar mekanizmasını ve basınç dayanımını değerlendirmek için gerçekleştirilen tahribatsız beton deney yöntemlerinden birisidir (Mehta 1986, Malhotra ve Carino 2004). Ayrıca betonda ultrases geçiş hızının ölçülmesi ile donma-çözülme, sülfat saldırısı, vs. gibi çevresel faktörlerin etkisi de tespit edilebilir.

Ultrases geçiş hızı, beton karışımlarında meydana gelen boşlukların yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Deney kapsamında ses dalgalarının geçişi, karışımlarda bulunan agreganın tipi, miktarı, boşluk miktarı, boşluk dağılımı ve boyutu gibi birçok faktöre bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu bağlamda boşluk hacmi fazla olan bir çimentolu sistemin ultrases geçiş hızı değerlerinin ve basınç dayanımının düşük olması beklenmektedir (Ramezianpour ve ark. 2014). Şekil 4.49'da görüldüğü gibi karışımların ultrases geçiş hızı değerleri ve su emme oranları arasında ters orantılı bir ilişki söz konusu iken, 28 günlük basınç dayanımları ve ultrases geçiş hızı değerleri arasında doğrusal ve güçlü bir polinomsal ilişki olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.49. Karışımların ultrases geçiş hızı, su emme ve basınç dayanımları arasındaki ilişki

ASTM C597 standardına göre KYB karışımlarının dinamik elastisite modülü değerleri belirlenmiştir. Söz konusu değerler karışımların ultrases geçiş hızları, yoğunlukları ve Poisson oranları kullanılarak Denklem 3.2 ile hesaplanmıştır. Tüm karışımların dinamik elastisite modülü Çizelge 4.24'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.24. KYB karışımlarının dinamik elastik modülü

Karışımlar	Dinamik elastik modülü (GPa)
PCE-1000	51,3
PCE-2400	47,0
PCE-3000	43,2

Çizelge 4.24'ten görüldüğü gibi KYB karışımlarının dinamik elastisite modülleri arasında ciddi mertebelerde bir fark görülmemiştir.

4.4. Sabit molekül ağırlığı durumunda ana ve yan zincir uzunluğu değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi

Polikarboksilat-eter esaslı su azaltıcı katkı molekül ağırlığının sabit kalması durumunda katkı ana ve yan zincir uzunluğu değişiminin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi 2 aşamada incelenmiştir. Birinci aşamada, molekül ağırlıkları sabit, ana ve yan zincir

uzunlukları farklı 3 adet polikarboksilat eter esaslı su azaltıcı katkı sentezlenmiştir. Söz konusu katkıların hem ana zincir hem de yan zincir uzunluklarının birlikte değişim göstermesinin çimento hamuru ve harç karışımlarının taze hal özelliklerine, basınç dayanımına ve su emme kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Tüm su azaltıcı katkılarda tek tip hammadde ve karboksilat fonksiyonel grubu kullanılmıştır. Katkıların molekül ağırlıkları, serbest non-iyonik miktarı ve anyonik/non-iyonik oranları sabit tutulmuştur. Çalışmada bağlayıcı olarak CEM I 42,5R tipi portland çimentosu kullanılmıştır. Deney sonuçlarına göre katkı ana ve yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden fazla veya düşük olması çimento hamuru ve harç karışımlarının akış performansını olumsuz yönde etkilemiştir. Bu olumsuz etkinin katkıların zincir uzunluklarının değişimi ile adsorpsiyon yeteneğinin zayıflamasından, polimerlerin birbirlerine takılma eğiliminde olmasından ve katkının aynı anda birkaç çimento taneciğine adsorbe olmasından kaynakladığı düşünülmektedir. Ana ve yan zincir uzunluklarının belirli bir değerden daha yüksek ve düşük olması harç karışımlarının zamana bağlı yayılma özelliklerini geliştirmiştir. Ana ve yan zinciri kısa olan katkıda adsorpsiyon yeteneğinin yetersiz kaldığı ve aşırı uzun ana ve yan zincire sahip katkılarda ise polimerlerin takılma riski söz konusu olmaktadır. Her iki durumda da karışımda serbest katkı miktarı arttığından zamana bağlı davranışlar iyileşmiştir. Su azaltıcı katkıların ana ve yan zincir uzunluklarının değişim göstermesi harç karışımların 1 günlük basınç dayanımını etkilemiştir. Ancak harç karışımların 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı ve 28 günlük su emme kapasitesinde önemli bir değişim olmamıştır.

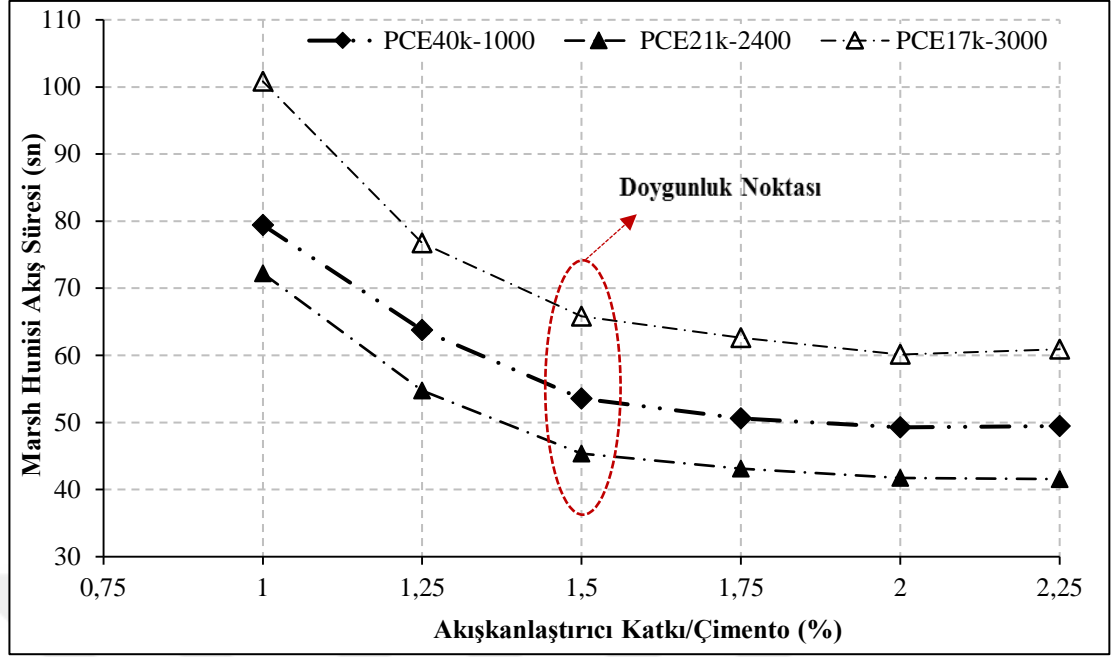
Çalışmanın 2. aşamasında polikarboksilat eter esaslı su azaltıcı katkının sentezlenmesi aşamasında molekül ağırlığının sabit tutularak ana ve yan zincir uzunluklarının değişiminin kendiliğinden yerleşen beton (KYB) karışımlarının taze hal özelliklerine, basınç dayanımına, su emme kapasitesine ve ultrases geçiş hızı değerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla molekül ağırlıkları, serbest non-iyonik miktarı ve anyonik/non-iyonik oranları sırasıyla 48 kg/mol, 2,78 mol ve 3,47 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Ancak katkının ana ve yan zincir uzunlukları artırılarak ve azaltılarak 3 farklı polikarboksilat esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı sentezlenmiştir. Bu kapsamda üretilen KYB karışımlarının su/çimento oranı, çimento içeriği ve yayılma değerleri sırasıyla 0.35, 480 kg/m³ ve 600±30 mm olarak sabit tutulmuştur. Deney sonuçlarına göre

çalışma kapsamında üretilen tüm KYB karışımları EFNARC kriterlerine uygunluk sağlamıştır. Katkı ana ve yan zincir uzunluklarının belirli bir değerden yüksek veya düşük olması ile KYB karışımlarında hedef yayılma değerini sağlamak için katkı gereksinimi artmıştır. Söz konusu artışın katkıların adsorpsiyon miktarının azalmasından veya sterik etkilerinin zayıflamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. KYB karışımlarının zamana bağlı taze hal performansı, katkı ana zincir uzunluğunun kısalması ve yan zincir uzunluğunun uzaması ile olumlu yönde etkilenmiştir. Söz konusu olumlu etkinin katkının adsorpsiyon yeteneğinin zayıflamasından ve karışım içerisindeki serbest polimer miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Su azaltıcı katkıların ana ve yan zincir uzunluklarının değişimi KYB karışımlarının 1, 2 ve 3 günlük basınç dayanımını önemli mertebelerde etkilemiştir. Ancak 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarını, 28 günlük su emme oranlarını, ultrases geçiş hızlarını ve dinamik elastisite modüllerini etkilememiştir.

Deney sonuçları ve değerlendirme

Hamur ve harç karışımlarının taze hal özellikleri

Su azaltıcı katkı ana ve yan zincir uzunluğu farklı olan katkıları içeren PCE40k-1000, PCE21k-2400 ve PCE17k-3000 hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri Şekil 4.50 ve Çizelge 4.25'te gösterilmiştir. Su azaltıcı katkı içeriği çimento dozajının kütlece %1'den daha az olduğu durumda hamur karışımları Marsh hunisinden akmadığından bu karışımların akış süreleri ölçülememiştir.



Şekil 4.50. Yan zincir ve ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süreleri

Su azaltıcı katkı ana ve yan zincir uzunluğundan bağımsız olarak katkı kullanım oranının artmasıyla hamur karışımlarının Marsh hunisi akış süreleri beklenildiği gibi azalmıştır. Şekil 4.50'den de görüldüğü gibi katkı/çimento oranının %1 olduğu durumda yan zinciri en uzun, ana zinciri en kısa olan katkıyı içeren PCE17k-3000 karışımı Marsh hunisi akış süresi açısından en düşük performansı sergilemiştir. Bu karışım PCE40k-1000 ve PCE21k-2400 karışımlarına kıyasla yaklaşık sırasıyla %22 ve %29 daha düşük akış performansı göstermiştir.

Şekil 4.50'den de görüldüğü gibi çimento hamurunun akışkanlığı, katkı dozajının artmasıyla artmış belli bir katkı içeriğinden sonra sabit kalma eğiliminde olmuştur. Su azaltıcı katkı dozajının karışımda artması ile katkının çimento yüzeyine adsorbe olma olasılığı artmaktadır. Böylece, karışımın işlenebilirliği iyileşmektedir. Belirli bir katkı konsantrasyonda, katkının adsorpsiyon davranışı doygunluk durumuna ulaşmakta ve çözelti içinde serbest kalmaktadır. Bu şekilde, çözelti içinde serbest kalan kimyasal katkılar, çimento yüzeyine adsorbe olan katkıları kendilerine bağlayarak sterik etkinin sabit kalmasına neden olmaktadır.

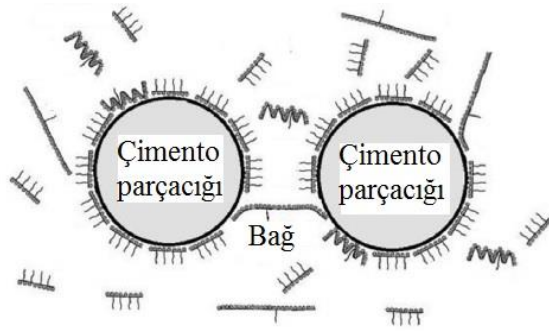
Çalışma kapsamında kullanılan su azaltıcı katkıların ana ve yan zincir uzunluğundan bağımsız olarak tüm hamur karışımlarının doygunluk noktası katkı/çimento oranının %1,5 olduğu durumda tespit edilmiştir.

Katkı doygunluk noktasında Marsh hunisi akış performansı bakımından PCE21k-2400 karışımı en iyi akış performansı göstermiştir. Söz konusu doygunluk noktasında PCE21k-2400 karışımı PCE40k-1000 ve PCE17k-3000 karışımlarına kıyasla sırasıyla yaklaşık %18 ve %45 daha düşük akış performansı sergilemiştir. Genel olarak su azaltıcı katkı ana ve yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek veya düşük olması hamur karışımlarının viskozitesinin artışına bağlı olarak Marsh hunisi akış performansını olumsuz yönde etkilemiştir. Katkı ana zincirinin kısalması ve yan zincirinin uzaması bu olumsuz davranışta daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Literatürden bilindiği gibi çimentolu sistemlerin akış performansı su azaltıcı katkının ana zincir uzunluğuna, yan zincir uzunluğuna, elektrostatik etkisine, sterik etkisine ve çimento yüzeyine olan adsorpsiyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Jolicoeur ve ark. 1994, Mollah ve ark. 2000). Çalışma kapsamında kullanılan katkılarda anyonik fonksiyonel grup tipinin, anyonik/non-iyonik grup oranının, serbest non-iyonik grup miktarının ve molekül ağırlıklarının sabit ana ve yan zincir uzunluğunun farklı olduğu daha önce de vurgulanmıştır. Kullanılan bu katkılarda ana ve yan zincir uzunluklarının değişimi hamur karışımlarının akış performanslarını etkilediği görülmüştür. PCE21k-2400 karışımının Marsh hunisi akış davranışı açısından diğer karışımlara kıyasla daha iyi performans göstermesinin, söz konusu katkının adsorpsiyon derecesi, ana ve yan zincir uzunluğu açısından optimum değerde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatüre göre su azaltıcı katkının yan zincir uzunluğunun azalması ile katkıların adsorpsiyon yeteneğinde gelişme gözlemlendiği bilinmektedir (Ferrari ve ark. 2011, Qiu ve ark. 2011). Ancak kısa yan zincirleri olan akışkanlaştırıcı katkı, negatif zeta potansiyelinin en yüksek mutlak değerine sahip olmasına rağmen, karışım içerisinde olumsuz bir dağılım yeteneği gösterebilir. Bu durum katkının kısa yan zincirlerinin sterik etkisinin yetersiz kalmasından kaynaklanabilir (Peng ve ark. 2013). Ayrıca katkı ana zincirinin uzun olması ana zincir üzerindeki anyonik fonksiyonel gruplarının fazla

olmasını sağlamaktadır. Buna bağlı olarak katkının çimento yüzeyine olan adsorpsiyonunun güçlenmesi ve elektrostatik etkilerin artması beklenmektedir. Bu doğrultuda, PCE40k-1000 katkısı PCE21k-2400 katkısına göre daha kısa yan zincire ve daha uzun ana zincire sahip olmasına bağlı olarak bu katkıda adsorpsiyon miktarının ve elektrostatik etkinin daha fazla olması ön görülmektedir. Ancak PCE40k-1000 katkısı PCE21k-2400 katkısına kıyasla daha düşük akış performansı göstermiştir. Bu olumsuz etkinin PCE40k-1000 katkısının daha kısa yan zincir uzunluğuna sahip olmasına bağlı olarak yetersiz sterik etki performansı göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Sakai ve ark. 2003). Ayrıca bir diğer olumsuz etkinin ise, belirli bir değerden daha uzun ana zincire sahip PCE40k-1000 katkısının daha fazla miktarda anyonik fonksiyonel grup olmasına rağmen, polimerlerin birbirine takılması sonucu katkının çimento ile etkileşememesinden ve etkinliğinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Uzun ana zinciri olan su azaltıcı katkı molekülü aynı anda birkaç çimento tanecik üzerine adsorbe olması ihtimali bulunmaktadır. Böylece su azaltıcı katkılar parçacıklar arasında Şekil 4.51’de gösterildiği gibi bağ köprüsü kurarak çimento parçacıklarının birbirlerinden uzaklaşmasını engelleyerek topaklaşmaya yol açmaktadır. Bu durum çimentolu sistemlerin akış performansını olumsuz yönde etkilemektedir (Matsuzawa ve ark. 2019).



Şekil 4.51. Uzun ana zincire sahip su azaltıcı katkıların çimento parçacıkları arasında bağ köprüsü oluşturması (Matsuzawa ve ark. 2019).

PCE17k-3000 katkısını içeren karışım Marsh hunisi akış performansı açısından en olumsuz davranışı sergilemiştir. Söz konusu katkının çalışma kapsamında kullanılan diğer katkılara göre daha uzun yan zincir ve daha kısa ana zincire sahip olduğu daha önce de beyan edilmiştir.

Su azaltıcı katkılarda yan zincir uzunluğunun artması sterik etkiyi artırdığı bilinmektedir. Ancak literatüre göre yan zincir uzunluğunun fazla olması polimerlerin birbirlerine takılma ihtimalinin yüksek olmasına, buna bağlı olarak katkının çimento yüzeyine olan adsorpsiyon yeteneğinin azalmasına ve sterik etkinin zayıflamasına neden olmaktadır (Qiu ve ark. 2011, Guo ve ark. 2009, Mardani-Aghabaglou ve ark. 2013, Ferrari ve ark. 2011). Katkının adsorpsiyonu sonucu çimento parçacık yüzeyinde bulunan yoğun polimer film tabakaları, uzun yan zincirlerin sterik etkisinden dolayı tahrip olmaktadır. Böylece katkının adsorpsiyon miktarında azalmaya neden olmaktadır (Wang ve ark. 2018, Plank ve Sachsenhauser 2006). Ayrıca su azaltıcı katkılarda ana zincirin kısa olması polimerdeki anyonik fonksiyonel grup miktarının da düşük olmasına ve buna bağlı olarak adsorpsiyon yeteneğinin ve elektrostatik etkilerin zayıflamasına neden olduğu bilinmektedir (Schober ve Flatt 2006, Borsoi ve ark. 1999, Bouhamed ve ark. 2007, Plank ve Hirsch 2007).

Sonuç olarak çalışma kapsamında molekül ağırlıkları sabit, ana ve yan zincir uzunlukları farklı olan katkılar arasında Marsh hunisi akış performansı bakımından optimum yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) 2400 gr/mol ve ana zincir uzunluğu 21k olarak belirlenmiştir.

PCE40k-1000, PCE21k-2400 ve PCE17k-3000 katkılarını içeren hamur karışımlarının mini çökme deney sonuçları Çizelge 4.25'te gösterilmiştir. Katkıların ana ve yan zincir uzunluğundan bağımsız olarak su azaltıcı katkı kullanım oranının artması sonucu hamur karışımlarının mini-çökme değerlerinde artış tespit edilmiştir. Ancak katkı kullanım oranının belirli bir değerin üstüne çıktığında mini çökme değerlerinin değişmediği hatta çok az miktarda azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum yüksek oranda su azaltıcı katkı içeren karışımların çok akıcı bir kıvama sahip ve ayrılmaya meyilli olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katkı doygunluk noktasına kadar genellikle PCE21k-2400 karışımı daha yüksek performans gösterirken, doygunluk noktasında ve daha yüksek katkı oranlarında karışımlar arasındaki mini çökme davranışı benzer olmuştur. Bu bağlamda katkı ana ve yan zincir uzunluğunun değişimi hamur karışımların eşik kayma gerilmesini önemli mertebelerde etkilememiştir.

PCE40k-1000, PCE21k-2400 ve PCE17k-3000 hamur karışımlarının sıcaklık değerleri Çizelge 4.25’de gösterilmiştir. Karışımlarda su azaltıcı katkı miktarının artmasıyla sıcaklığın 2-3°C arasında düştüğü gözlemlenmiştir. Söz konusu azalmanın, kullanılan su azaltıcı katkının priz geciktirici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.25. Yan zinciri ve ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkı içeren hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi, mini-çökmesi ve sıcaklık değerleri

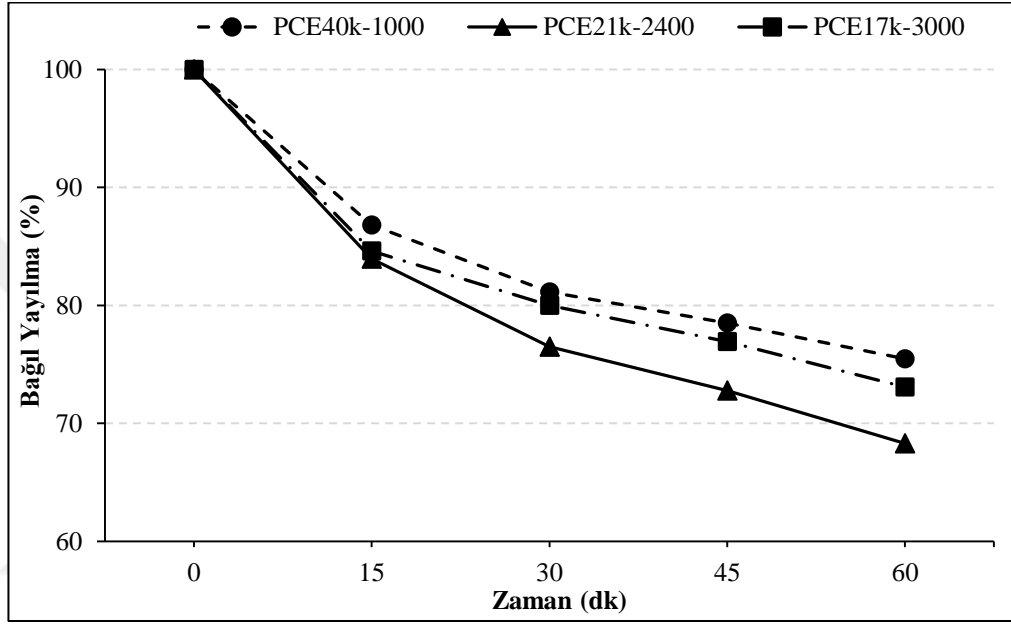
Katkı/bağlayıcı oranı (kütlece %)		0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25
Marsh-Hunisi Akış Süresi (s)	PCE40k-1000	Blok	79,42	63,76	53,56	50,58	49,27	49,48
	PCE21k-2400	Blok	72,22	54,75	45,34	43,1	41,71	41,56
	PCE17k-3000	Blok	100,83	76,74	65,80	62,64	60,12	60,9
Mini Çökme (cm)	PCE40k-1000	8	12,5	15,8	17,5	17,5	18	18,2
	PCE21k-2400	10,0	16,3	16,5	17,5	17,0	17,5	17,5
	PCE17k-3000	8,5	13,8	16,5	17,8	17,5	16,5	16,6
Sıcaklık (°C)	PCE40k-1000	27,2	29,4	27,6	27,5	26,5	26,1	26,3
	PCE21k-2400	29,6	29,0	28,8	28,4	28,1	27,8	27,7
	PCE17k-3000	29,2	28,3	27,8	27,4	26,6	26,3	26,3

Harç Karışımlarının Zamana Bağlı Davranışları

Ana ve yan zincir uzunluğu farklı olan katkıları içeren harç karışımları üzerinde zamana bağlı yayılma ve V-hunisi akış performansları araştırılmıştır. Üretilen harç karışımlarında 60 dakika boyunca her 15 dakikada bir yayılma değeri ölçümleri alınmıştır. Bu amaçla tüm karışımların başlangıç yayılma değeri 27±2 cm olarak sabit tutulmuştur. Harç karışımlarının zamana bağlı yayılma ve bağıl yayılma değerleri sırasıyla Çizelge 4.26 ve Şekil 4.52’de verilmiştir. Çizelge 4.26’dan görüldüğü gibi PCE40k-1000 karışımında başlangıç hedef yayılma çimento ağırlığının %0,8’i kadar, PCE21k-2400 ve PCE17k-3000 karışımında ise %0,6’sı kadar su azaltıcı katkı ilavesiyle sağlanmıştır. Çizelge 4.26 ve Şekil 4.52’den görüldüğü gibi katkı tipinden bağımsız olarak karışımların yayılma ve mini V hunisi akış performansları zamanla olumsuz etkilenmiştir.

Çizelge 4.26. Yan zincir ve ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma ve mini V-hunisi deney sonuçları

Karışım	Katkı Oranı (%)	Zamana Bağlı Yayılma (cm)					V Hunisi Akış Süresi (s)	
		0 dk.	15 dk.	30 dk.	45 dk.	60 dk.	0 dk.	15 dk.
PCE40k-1000	0,80	26,5	23	21,5	20,8	20	9,23	Blok
PCE21k-2400	0,60	26,8	22,5	20,5	19,5	18,3	6,27	Blok
PCE17k-3000	0,60	26	22	20,8	20	19	32,92	Blok



Şekil 4.52. Yan zincir ve ana zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi

PCE40k-1000, PCE21k-2400 ve PCE17k-3000 karışımlarında döküm sonrası 60. dakikada zamana bağlı yayılma kayıpları sırasıyla %25, %32 ve %27 oranlarında ölçülmüştür.

Sonuçlardan da görüldüğü gibi, su azaltıcı katkı ana zincir uzunluğunun artışı ve yan zincir uzunluğunun azalmasıyla, harç karışımlarının zamana bağlı yayılma performansını olumlu etkilemiştir. Ana zinciri en uzun, yan zinciri en kısa olan katkıyı içeren PCE40k-1000 karışımı zamana bağlı yayılma performansı bakımından en başarılı karışım olurken, PCE21k-2400 karışımı ise en başarısız karışım olmuştur.

Bilindiği gibi katkıların çimento yüzeyine olan adsorpsiyonu ne kadar hızlı olursa karışımların başlangıç işlenebilirliğine etkisi de o derece yüksek olmaktadır. Bu bağlamda katkının çimento parçacıkları üzerine olan adsorpsiyon hızının yüksek olması sonucu karışımlarda hızlı yayılma kayıpları olması beklenmektedir (Felekoğlu ve Sarıkahya 2008). Bu çalışmada da görüldüğü gibi PCE21k-2400 karışımının Marsh hunisi akış performansı en üstün olurken, zamana bağlı yayılma performansı bakımından tüm karışımlar arasında en olumsuz davranışı göstermiştir.

Farklı katkıları içeren harç karışımlarının zamana bağlı işlenebilirlik davranışları farklı olmuştur. Çimentolu sistemlerde işlenebilirliğin zamanla korunması karışım içerisinde adsorbe olmayan (serbest bulunan) katkı miktarı ile doğru orantılıdır (Surico 2008).

Literatürden bilindiği üzere katkı yan zincir uzunluğunun azalmasıyla, katkının çimento yüzeyine olan adsorpsiyon yeteneği gelişmekte ve güçlenmektedir (Ferrari ve ark. 2011, Qiu ve ark. 2011). Ancak çimento parçacıkları üzerinde kısa yan zincire sahip polimerlerin adsorpsiyon hızı, uzun yan zincire sahip polimerden daha yavaş olmaktadır (Yamada ve ark. 2001). Ayrıca su azaltıcı katkının yan zincir uzunluğunun azalmasıyla karışımların priz ve hidrasyon süresi uzamaktadır. Karışımların priz ve hidrasyon süresinin artışı, su azaltıcı katkıların hidrate olmuş ve olmamış fazların yüzeylerine güçlü bir şekilde adsorbe olmasından kaynaklanmaktadır (Qiu ve ark. 2011, Jolicoeur ve Simard 1998, Tadros ve ark. 1976, Thomas ve Birchall 1983, Kinoshita ve ark. 2000). Bu adsorpsiyon işlemi, katkının anyonik fonksiyonel gruplarının çimento yüzeyindeki kalsiyum iyonları (Ca^{2+}) ile etkileşim göstererek veya kısaca alarak sabitledikleri bir işlemle gerçekleşmektedir (Allen ve Thomas 2007). Söz konusu kısaca alma mekanizmasının adsorpsiyon süreci üzerinde önemli bir rol oynadığı, dolayısıyla çimentolu sistemlerde priz ve hidrasyon sürecinin uzamasından sorumlu olduğu ifade edilmiştir (Ouyang ve ark. 2009). Bu olaylara bağlı olarak kısa yan zincire sahip katkılar karışımlarda daha uzun durgunluk periyodunun meydana gelmesine neden olmaktadır (Zingg ve ark. 2009). Ayrıca katkı yan zincirinin kısalmasıyla, çimento parçacık yüzeyinde bulunan su filminin kalınlığı incelme eğilimindedir. Bu bağlamda karışımın işlenebilirlik ve kıvam koruma performanslarına katkıda bulunabilecek serbest suyun karışım çözeltisi ortamına salınmasına yol açmaktadır (Qian ve ark. 2018).

Çimentolu sistemlere ilave edilen su azaltıcı katkının ana zincirin uzunluğunun fazla olması durumunda çözelti içerisinde çimento yüzeyine adsorbe olma sürecinde polimerlerin birbirlerine takılma ihtimalinin arttığı bilinmektedir. Bu süreçte karışım içerisinde bulunan su azaltıcı katkının etkinliğinin ve buna bağlı olarak elektrostatik etkisinin azaldığı düşünülmektedir. Ayrıca ana zincirin uzun olması ile ana zincir üzerindeki karboksilat anyonik grup yoğunluğu fazla olmaktadır. Yüksek karboksilat fonksiyonel gruba sahip katkıların çimento yüzeyine adsorbe olması durumunda hidrasyonun gecikmesine sebep olmaktadır (He ve ark. 2019). Daha önce de belirtildiği gibi yan zinciri en kısa ve ana zinciri en uzun olan PCE40k-1000 katkısını içeren karışım, diğer karışımlara kıyasla en iyi zamana bağlı yayılma performansı göstermiştir. Bu olay katkının adsorpsiyonuna bağlı olarak çimentonun prizi ile hidrasyon sürecini yavaşlatmasından, serbest suyun ortama salınmasından ve polimerlerin birbirlerine takılması sonucu çözelti içinde serbest halde bulunan katkıdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Katkı yan zincir uzunluğunun fazla olması durumunda katkının adsorpsiyon performansının zayıfladığı bilinmektedir (Qiu ve ark. 2011, Xiong ve ark. 2008). Ayrıca polimerdeki uzun yan zincirler birbirlerine takılarak iç içe geçmekte ve bir polimer köprüsü oluşturmaktadır. Böylece katkıların hareket kabiliyetleri azalmakta ve sterik etkilerinin zayıflamasına neden olmaktadır (Qiu ve ark. 2011, Guo ve ark. 2009). Katkı ana zincir uzunluğunun kısalmasıyla da anyonik fonksiyonel gruplarının azalmasına bağlı olarak katkının etkileşim performansı azalmakta ve çimento yüzeyine olan adsorpsiyon gücü zayıflamaktadır. Bu bağlamda yan zinciri uzun ve ana zincir kısa olan PCE17k-3000 katkısını içeren karışımda söz konusu sebeplerden dolayı serbest katkı miktarı PCE21k-2400 karışımına kıyasla daha fazla olmaktadır. Bu yüzden PCE17k-3000 karışımının zamana bağlı yayılma performansı daha iyi olmuştur. PCE40k-1000 karışımında, diğer karışımlara göre hem katkı kullanım miktarının fazla olmasından hem de belirtilen etkilerin PCE17k-3000 karışımına göre daha baskın etki göstermesinden dolayı zamana bağlı yayılma performansı daha üstün düzeyde olmuştur.

Sonuç olarak çalışma kapsamında kullanılan su azaltıcı katkıları arasında yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) 1000 g/mol ve ana zincir uzunluğu 40k olan katkının

(PCE40k-1000) harç karışımlarının zamana bağı yayılma performansları bakımından en başarılı katkı olduğu tespit edilmiştir.

Harç karışımlarının zamana bağı V-hunisi akışı süresi değışimi Çizelge 4.26'da gösterilmiştir. Tüm karışımların üretimden 15 dakika sonra kıvam kaybından dolayı mini V-hunisinden akmadığından sadece başlangıç akış süresi tespit edilmiştir. Harç karışımların mini V hunisi akış davranışları Marsh hunisi akış performanslarına benzer eğilim göstermiştir. Harç karışımlarının akış süreleri dikkate alındığında mini V hunisinden en hızlı akan karışım PCE21k-2400 karışımı olurken, en yavaş akan karışım ise PCE17k-3000 karışımı olmuştur. Su azaltıcı katkıların yan zincirin uzaması ve ana zincirin kısılmasıyla karışımların akış performansları olumlu etkilenirken, belirli bir değıerden sonra olumsuz bir davranış gözlemlenmiştir. Su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğunun belirli bir değıerin üstüne çıkması yan zincirlerin fiziksel olarak takılmasına sebep olmaktadır. Ana zincirin aşırı kısılması ise anyonik fonksiyonel grupların da azalmasına neden olmaktadır. Bu iki olumsuz etkiye bağı olarak PCE17k-3000 karışımı diğer karışımlara kıyasla yaklaşık 3,5-5 kat daha düşük akış performansı sergilemiştir.

KYB karışımlarının taze hal özellikleri

KYB karışımlarının çökme-yayılma değıerleri 60 ± 3 cm olacak şekilde üretimleri yapılmıştır. Hedef yayılmayı sağlamak için 3 farklı katkıdan değışik oranda karışıma ilave edilmiştir.

Üretilen KYB karışımlarının 1 m^3 beton üretiminde kullanılan teorik malzeme miktarları, düzeltilmiş malzeme miktarları ve bazı taze hal özellikleri sırasıyla Çizelge 4.27 ve Çizelge 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.27. KYB karışımlarının 1 m³ için teorik karışım miktarları ve bazı taze hal özellikleri

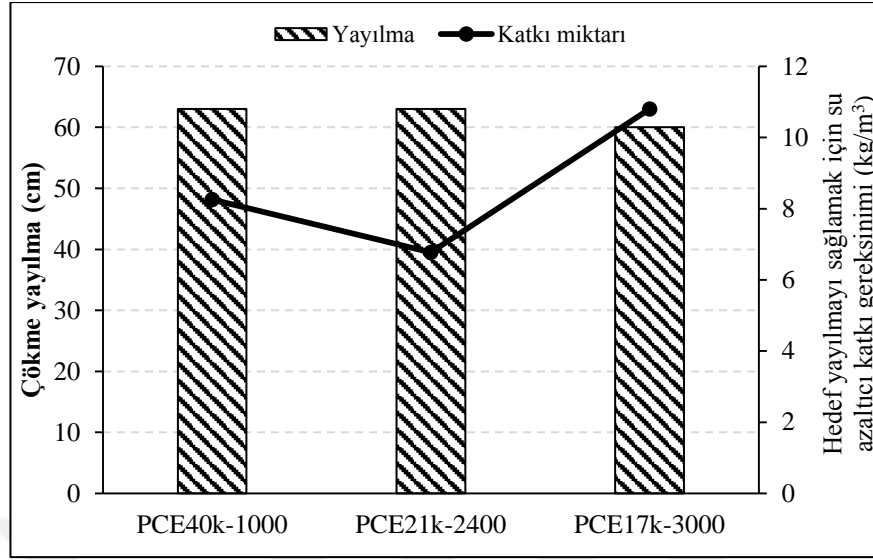
Karışım	Çimento (kg)	Su (kg)	DYK Agregası (kg)		Su azaltıcı katkı (kg)	Yayılma (cm)	Birim ağırlık (kg/m ³)	
			0-4 mm	4-11 mm			Taze	Sertleşmiş
PCE40k-1000	480	168	1144	618	8,26-%1,72	64	2349	2325
PCE21k-2400	480	168	1144	618	6,77-%1,41	63	2353	2303
PCE17k-3000	480	168	1144	618	10,80-%2,25	58	2342	2329

Çizelge 4.28. Beton karışımların düzeltilmiş karışım miktarları (kg/m³)

Karışım	Çimento	Su	DYK Agregası		Su azaltıcı katkı
			0-4 mm	4-11 mm	
PCE40k-1000	466	163	1111	600	8,02
PCE21k-2400	467	164	1114	602	6,59
PCE17k-3000	464	163	1107	598	10,45

Söz konusu karışımların çökme-yayılma değerleri Çizelge 4.27’den de görüldüğü gibi 55-65 cm arasında ölçülmüş ve EFNARC (2005)’in sunduğu yayılma kriterlerine göre SF1 sınıfını sağlamıştır.

Çalışma kapsamında üretilen KYB karışımlarının hedef yayılma değerini (60±3 cm) sağlamak için gerekli olan katkı miktarları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.27 ve Şekil 4.53’te gösterilmiştir. PCE40k-1000, PCE21k-2400 ve PCE17k-3000 karışımlarında sırasıyla çimento ağırlığının %1,72, %1,41 ve %2,25’i kadar su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Bu bağlamda hedeflenen aralıktaki yayılma değerlerini sağlamak için PCE40k-1000 ve PCE17k-3000 karışımlarında, PCE21k-2400 karışımına kıyasla sırasıyla yaklaşık %22 ve %60 daha fazla miktarda su azaltıcı katkı gerekmiştir. Sonuçlardan da anlaşıldığı gibi katkı ana zincir ve yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek veya düşük olması, karışımların eşik kayma gerilmesinin artmasına sebep olmuştur. Böylece hedef yayılmanın sağlanması için gerekli katkı ihtiyacını artırmıştır.



Şekil 4.53. Karışımların yayılma deneyi sonucu ve hedef yayılmayı sağlamak için gereken katkı miktarı

Akışkanlaştırıcı katkı içermeyen beton karışımlarda, karıştırma esnasında çimento taneciklerinin topaklaşması karışımın akışkanlık ve işlenebilirlik performanslarını olumsuz etkileyen parametrelerdendir. Bilindiği gibi beton karışımının kalıba yerleştirilmesinde de zorluk oluşturan bu topaklaşmaların önlenmesi beton karışımlarına su azaltıcı katkı ilavesi ile mümkün olmaktadır. Ancak, bu katkıların, karışım içerisinde çimento ile etkileşiminin güçlü olması ve çimento yüzeyine adsorbe olma yeteneğinin yüksek olması gerekmektedir (Felekoğlu ve Sarıkahya 2008, Ran ve ark. 2010).

Literatürden de bilindiği gibi, süperakışkanlaştırıcıların dağıtma mekanizması "adsorpsiyon-dağıtma" modeli olarak tanımlanabilir. Bu mekanizmada, katkı önce çimento parçacıklarının yüzeyine adsorbe olur. Daha sonra karışım içerisinde temel dağıtma kuvvetini veren sterik engelleme etkisi uygulayan non-iyonik yan zincirler çözeltinin içine doğru uzanır. Başka bir deyişle, hem çimento parçacıklarının yüzeyinde adsorbe olan katkı miktarı hem de yan zincir yoğunluğu ve uzunluğu ile yan zincirin yapısı, sterik etkinin şiddetini ve katkının dağıtma yeteneğini belirlemektedir (Zhang ve ark. 2015, Li ve ark. 2014, Zou ve ark. 2017).

Su azaltıcı katkıların çimento ile olan etkileşimi, katkının içerdiği anyonik fonksiyonel grubun türü, ana zincir ve yan zincir uzunlukları ve polimer ana zincirinde bulunan anyonik ve non-iyonik grupların içeriğine göre değişiklik göstermektedir (Mollah ve ark. 2000). Söz konusu bu faktörler katkıların elektrostatik etkileşim ve sterik itme mekanizmalarına dayalı KYB karışımlarının yayılma performansını etkilemiştir (Jolicoeur ve ark. 1994, Mollah ve ark. 2000).

Çalışma kapsamında kullanılan PCE40k-1000, PCE21k-2400 ve PCE17k-3000 katkılarında anyonik grubun türü, molekül ağırlıkları ve anyonik/non-iyonik grup oranı sabit iken, ana zincir ve yan zincir uzunlukları farklı olmaktadır. Su azaltıcı katkı ana ve yan zincir uzunluğunun değişimi ile karışımların yayılma değerinin istenilen aralıkta olması için katkı gereksiniminde değişiklik olmuştur. PCE21k-2400 karışımının çökme yayılma performansı bakımından diğer karışımlara göre daha başarılı olmasının, katkı ana zincir ve yan zincir uzunluğunun optimum düzeyde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Zincir uzunluklarına bağlı olarak PCE21k-2400 katkısının elektrostatik ve sterik etki mekanizmalarının diğer katılara kıyasla daha etkin olduğu düşünülmektedir.

Su azaltıcı katkı ana zincirinin uzaması, ana zincir üzerindeki anyonik fonksiyonel gruplarının (karboksilat) içeriğinin artmasını sağlamaktadır. Böylece, katkının çimento yüzeyine olan adsorpsiyonunun güçlenmesi ve elektrostatik etkilerinin artması beklenmektedir. Ayrıca yan zincir uzunluğunun kısalması ile su azaltıcı katkının çimento tanesi üzerine adsorpsiyonunu kolaylaştırdığı bazı araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir (Ferrari ve ark. 2011, Qiu ve ark. 2011). Bu bağlamda uzun ana zincir ve kısa yan zincire sahip olan katkı çimentolu sistemlerde yüksek derecede negatif zeta potansiyele sahip olmasına rağmen, karışım içerisindeki dağılım yeteneğinde olumsuz davranış gösterebilir. Bu durum katkının kısa yan zincirlerinin oluşturduğu sterik etkisinin yetersiz kalmasından kaynaklanabilir (Peng ve ark. 2013). Bu çalışmada diğer katılara kıyasla daha uzun ana zincir ve daha kısa yan zincire sahip olan PCE40k-1000 katkısının adsorpsiyon yeteneğinin ve elektrostatik etkisinin daha fazla olması beklenmektedir. Ancak PCE40k-1000 karışımında hedef yayılmayı sağlamak için PCE21k-2400 karışımına kıyasla daha fazla miktarda katkı kullanılmıştır. Karışımda

katkı ihtiyacının artmasının, katkının yan zincir uzunluğunun kısa olmasına bağlı olarak sterik etkinin zayıflamasından kaynaklağı düşünölmektedir. Benzer sonuçlar Sakai ve ark. (2003) tarafından da rapor edilmiştir.

Su azaltıcı katkı ana zincirinin kısalması, katkının çimento yüzeyine adsorbe olma yeteneğini kontrol eden anyonik fonksiyonel grup içeriğinin azalmasına sebep olmaktadır. Böylece katkının elektrostatik etkisinin zayıflamasına neden olduğu bilinmektedir (Schober ve Flatt 2006, Borsoi ve ark. 1999, Bouhamed ve ark. 2007, Plank ve Hirsch 2007). Katkılarda non-iyonik yan zincirin uzamasıyla, katkının çözelti içinde gösterdiği sterik itki kuvvetlerinin arttığı bilinmektedir. Ancak yan zincirin belirli bir değerden daha uzun olması, çözelti içinde katkının adsorbe olması esnasında, polimer gruplarının birbirilerine takılma riski artacağından adsorpsiyon yeteneğinin ve sterik etkinin zayıflamasına sebep olmaktadır (Qiu ve ark. 2011, Guo ve ark. 2009, Mardani-Aghabaglou ve ark. 2013, Ferrari ve ark. 2011). Ayrıca katkının adsorbe olması sonucunda çimento yüzeyinde yoğun polimer film tabakaları oluşmaktadır. Yan zincirlerin belirli bir değerden uzun olması durumunda söz konusu polimer film tabakaları sterik etkiden dolayı tahrip olmaktadır (Wang ve ark. 2018, Plank ve Sachsenhauser 2006). Çalışmada kullanılan katkılar içerisinde daha kısa ana zincir ve daha uzun yan zincire sahip olan PCE17k-3000 katkısının belirtilen sebeplerden dolayı elektrostatik ve sterik etkisinin zayıf olması beklenmektedir. Bu bağlamda söz konusu olumsuz etkilerden dolayı Şekil 4.53'ten de göröldüğü gibi PCE17k-3000 karışımında hedef yayılmayı sağlamak için diğer karışımlara kıyasla su azaltıcı katkı gereksinimi artmıştır.

Sonuç olarak KYB karışımlarının yayılma özelliğine etkisi bakımından en iyi performansı gösteren katkı ana zincir uzunluğu 21k ve yan zincir uzunluğu 2400 g/mol olan PCE21k-2400 katkısı olarak belirlenmiştir.

Su azaltıcı katkı ana zincir ve yan zincir uzunluğu değişiminin KYB karışımlarının zamana bağlı taze hal performanslarına etkisini incelemek amacıyla çökme-yayılma, L kutusu, V hunisi ve U kutusu deneyleri 60 dakika boyunca her 20 dakikada bir tekrarlanmıştır. Bu kapsamda KYB karışımlarının 1 saat boyunca elde edilen yayılma

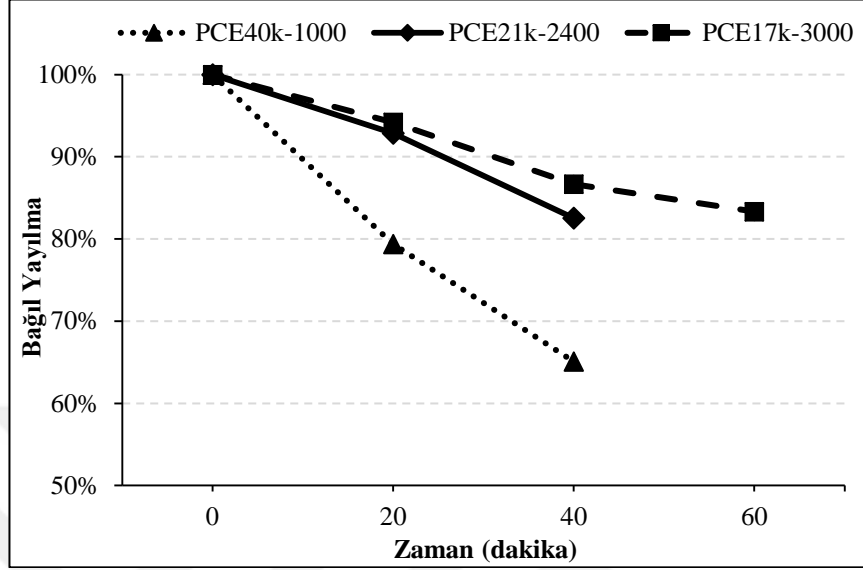
çapı, T50 süresi, V hunisi akış süresi, L kutusu H₂/H₁ oranı, L kutusu T20 ve T40 süreleri ile U kutusu yükseklik farkları Çizelge 4.29’da özetlenmiştir. Ayrıca karışımların bağlı çökme-yayılmasının zamanla değişimi Şekil 4.54’te gösterilmiştir. Beklenildiği gibi karışımların zamanla kıvam kaybetmesinden dolayı yayılma değerleri ve T50 süreleri olumsuz etkilenmiştir. Kıvam kaybına bağlı olarak PCE17k-3000, PCE21k-2400 ve PCE40k-1000 karışımları sırasıyla 60, 40 ve 20 dakikaya kadar 50 cm ve üstü yayılma göstermiştir. Dolayısıyla karışımların zamana bağlı T50 süresi söz konusu sürelerde ölçülebilmektedir.

Çizelge 4.29. Ana zincir ve yan zincir uzunlukları farklı katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma, T50, V hunisi, L kutusu ve U kutusu deney sonuçları

Karışım	Zaman (dk)	Yayılma (cm)	T ₅₀ Süresi (s)	V Hunisi (s)	L Kutusu (H ₂ /H ₁)	L Kutusu T20 (s)	L Kutusu T40 (s)	U Kutusu (cm) (H ₂ -H ₁)
PCE40k-1000	0	63	2,09	7,57	0,83	1,10	2,77	4
	20	50	15,26	25,59	Blok	-	-	Blok
	40	41	-	Blok	Blok	-	-	Blok
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
PCE21k-2400	0	63	3,11	7,12	0,86	1,02	2,87	0
	20	58,5	5,43	8,44	0,77	3,29	5,64	24
	40	52	9,56	11,52	Blok	-	-	34
	60	Blok	-	Blok	Blok	-	-	Blok
PCE17k-3000	0	60	5,96	7,01	0,80	1,50	3,24	5,3
	20	56,5	6,37	10,32	0,68	3,78	5,89	29
	40	52	12,3	15,82	Blok	-	-	Blok
	60	50	16,94	25,12	Blok	-	-	Blok

Karışımların Şekil 4.54’te gösterilen 20. dakikadaki yayılma kayıpları dikkate alındığında, yapısında ana zinciri en uzun, yan zinciri en kısa olan katkıyı içeren PCE40k-1000 karışımında %21 oranında yayılma kaybı olurken, diğer karışımlarda bu oran yaklaşık %7 olarak ölçülmüştür. 40. dakikada ise PCE40k-1000 karışımında bağlı yayılma kaybı %35 ölçülürken, PCE17k-3000 ve PCE21k-2400 karışımlarında %14-17 mertebelerinde olmuştur. Ayrıca Çizelge 4.29’da görüldüğü üzere PCE21k-2400 ve PCE17k-3000 karışımları döküm sonrası 40. dakikaya kadar ve PCE40k-1000 karışımı ise sadece 0. dakikada en az 52 cm yayılma değerine sahip olduğundan EFNARC (2005)’da yayılma için belirtilen KYB uygunluk kriterlerini sağlamıştır. PCE40k-1000

karışımı sadece 0. dakikada, PCE21k-2400 ve PCE17k-3000 karışımları ise 20. dakikaya kadar EFNARC (2005) SF1 yayılma sınıfını sağlamıştır.

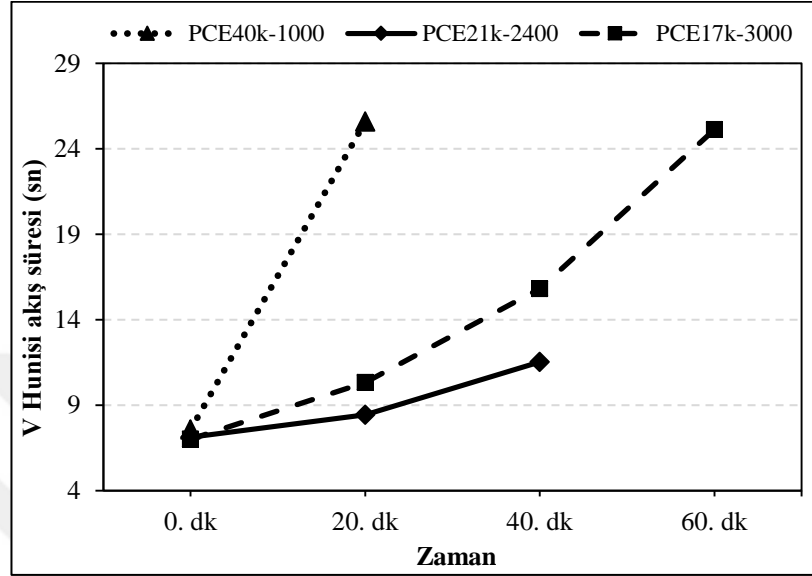


Şekil 4.54. Ana zincir ve yan zincir uzunlukları farklı su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi

Tüm KYB karışımlarının başlangıç V hunisi akış süreleri 7-8 saniye aralığında birbirine yakın değerler almıştır. Bu bağlamda tüm KYB karışımları EFNARC (2005)'da belirtilen V hunisi akış süresi uygunluk kriterini (maksimum=27 sn) sağlamıştır. Ayrıca EFNARC (2005)'da belirtilen viskozite sınıflandırmasına göre VF1 sınıfını sağlamıştır.

KYB karışımlarının V hunisi akış performansı zamanla olumsuz etkilenmiştir. Bu bağlamda PCE21k-2400 ve PCE17k-3000 karışımlarında beton üretiminden 20 dakika sonraki akış performansı başlangıç akış değerine göre %19-47 arasında azalmış ve 40. dakikaya kadar EFNARC (2005) VF1 viskozite sınıfını sağlamıştır. Söz konusu PCE21k-2400 karışımında 40 dakika boyunca, PCE17k-3000 karışımında ise 60 dakika boyunca V hunisi akışı gerçekleştirilmiştir. Ancak PCE40k-1000 karışımında 20 dakika sonrasında aşırı kıvam kaybından dolayı EFNARC (2005) VF1 sınıfı sağlanamamıştır (Şekil 4.55).

KYB karışımlarının V hunisi akış performansı viskozitesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Geçen zamanla karışımlarda kullanılan su azaltıcı katkıların moleküler yapısına bağlı olarak etkinliği azalma eğiliminde olmuştur.



Şekil 4.55. KYB karışımlarının V hunisi akış süreleri

Farklı ana zincir ve yan zincir uzunluğuna sahip su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının donatılar arasından geçiş yeteneğini incelemek amacıyla L kutusu deneyi uygulanmıştır. Tüm KYB karışımlarının L kutusu H_2/H_1 oranları Çizelge 4.29’da verilmiştir. Sonuçlara göre tüm KYB karışımlarında EFNARC (2005) L kutusu uygunluk kriteri ($\geq 0,75$) sağlanmıştır. Ayrıca tüm karışımların L kutusu H_2/H_1 oranı 0,8’den daha yüksek olmuş, EFNARC (2005) geçiş yeteneği sınıflandırmasına göre PA2 sınıfı sağlanmıştır. Döküm sonrası 20. dakikada PCE21k-2400 ve PCE17k-3000 karışımlarının L kutusu geçiş performansı %10-15 civarlarında azalırken, PCE40k-1000 karışımında aşırı kıvam kaybı sonucu L kutusu tıkanarak geçiş gerçekleşmemiştir. 20. dakikada sadece PCE21k-2400 karışımında EFNARC (2005) L kutusu uygunluk kriteri sağlanmıştır. Döküm sonrası 40. dakikadan sonra hiçbir karışımda L kutusu geçişi gerçekleşmemiştir.

KYB karışımlarının doldurma ve donatılar arasından geçiş yeteneklerini araştırmak amacıyla EFNARC (2002) kriterlerine uygun olarak U kutusu deneyi

gerçekleştirilmektedir. KYB'lerin EFNARC (2002) U kutusu kriterini sağlaması için U kutusunun iki bölümü arasındaki beton yüksekliği farkının (H_2-H_1) 30 cm'den daha küçük olması istenmektedir. Çizelge 4.29'dan da görüldüğü gibi tüm karışımlarda döküm sonrası U kutusu kriteri sağlanmıştır. Zamanla kıvam kaybına bağlı olarak PCE21k-2400 karışımında 40. dakikaya kadar, PCE17k-3000 karışımında 20. dakikaya kadar U kutusu geçişi sağlanırken, PCE40k-1000 karışımında sadece başlangıçta U kutusu geçişi sağlanmıştır. Ayrıca PCE21k-2400 ve PCE17k-3000 karışımları döküm sonrası 20. dakikaya kadar EFNARC (2002) U kutusu kriterini sağlamıştır.

Literatüre göre su azaltıcı katkı içeren karışımlarda çimento yüzeyine adsorbe olan katkı karışımın akışkanlık performansı üzerine etkisini gösterirken, çimentolu çözelti içinde adsorbe olmayan ve serbest halde bulunan polimer ise işlenebilirliğin zaman içerisinde korunması üzerine etkisi olmaktadır (Sakai ve ark. 2003, Wang ve ark. 2018, Li ve ark. 2014, Anagnostopoulos 2014, Surico 2008).

Çizelge 4.29'da görüldüğü üzere ana zinciri en kısa, yan zinciri en uzun olan katkıyı içeren PCE17k-3000 karışımı zamana bağlı taze hal davranışı bakımından en iyi performansı gösterirken, PCE40k-1000 karışımı en başarısız karışım olmuştur.

Çalışma kapsamında kullanılan su azaltıcı katkıların ana zincir ve yan zincir uzunluklarına bağlı olarak karışımların zamana bağlı taze hal davranışları değişiklik göstermiştir. Katkı yan zincir uzunluğunun artmasıyla katkının çimento yüzeyine olan adsorpsiyon yeteneği zayıflamaktadır. Bu durumun katkılarda yan zincirin çok uzun olması sonucu uzun yan zincirlerin birbirlerine takılarak çimento parçacıkları arasında bir polimer köprüsü oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Xiong ve ark. 2008, Qiu ve ark. 2011). Bu bağlamda katkının çözelti içinde çimentoya adsorbe olabilmesi için gerekli olan hareketi engellemektedir. Dolayısıyla, katkının çimento tanesi üzerinde adsorbe olma performansı azalmakta ve sterik etki mekanizması zayıflamaktadır (Qui ve ark. 2011, Xiong ve ark. 2008, Guo ve ark. 2009). Ayrıca katkının yan zincir uzunluğu artarken ana zincir uzunluğunun kısalması ile elektrostatik etki oluşturan anyonik fonksiyonel grup miktarı azalmaktadır. Böylece katkının çimento ile etkileşim performansı zayıflamaktadır. Söz konusu bu durumdan katkının adsorpsiyonu olumsuz

etkilenmektedir. Böylece elektrostatik ve sterik etki mekanizmaları zayıflamaktadır. Bu bağlamda uzun yan zincire ve kısa ana zincire sahip PCE17k-3000 katkısını içeren karışım içerisinde serbest polimer miktarında artış olduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.29'dan da görüldüğü gibi diğer karışımlara göre zamana bağlı taze hal performansı bakımından en başarılı karışım PCE17k-3000 olmuştur.

Katkı yan zincirinin kısalmasıyla polimerlerin çözelti içinde takılma riskinin azalmasından dolayı katkının adsorpsiyon yeteneği gelişmiştir (Ferrari ve ark. 2011, Qiu ve ark. 2011). Ayrıca ana zincirin uzunluğunun artmasıyla da ana zincir üzerindeki karboksilat anyonik grup içeriği artmaktadır. Anyonik grup içeriğinin artması katkının çimento yüzeyine olan adsorpsiyonunu güçlendirmektedir. Ayrıca katkının temel fizik etkileşiminden dolayı daha hızlı adsorbe olmasına neden olmaktadır (Felekoğlu ve Sarıkaya 2007, Qiu ve ark. 2011). Bu bağlamda yan zincirin kısalmasıyla ve ana zincirin uzamasıyla katkının adsorpsiyon yeteneği güçlenmektedir. Böylece karışım içerisinde serbest kalan polimer miktarı azalmaktadır. Çalışma kapsamında kısa yan zincire ve uzun ana zincire sahip PCE40k-1000 katkısını içeren karışımda söz konusu sebeplerden dolayı adsorbe olmayan serbest polimer miktarının düşük olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden diğer karışımlarla kıyaslandığından PCE40k-1000 karışımı zamana bağlı taze hal performansı bakımından olumsuz davranış göstermiştir.

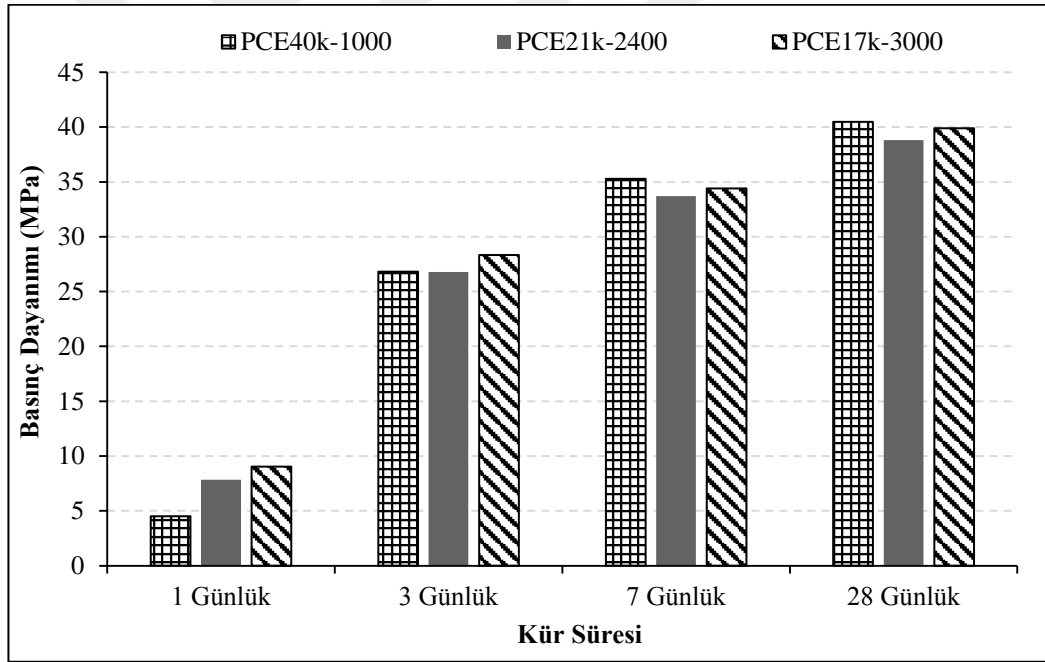
Sonuç olarak KYB karışımlarının zamana bağlı taze hal performansı açısından ana zincir uzunluğu 17k ve yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) 3000 g/mol olan katkının optimum zincir uzunluklarına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çimento hamuru ve harç karışımlarının sertleşmiş hal özellikleri

Basınç Dayanımı

Yan ve ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı değerleri Şekil 4.56'da verilmiştir. Katkı tipinden bağımsız olarak tüm karışımların basınç dayanımları zamanla artış göstermiştir. Katkıların ana ve yan zincir uzunluklarının değişimi harç karışımlarının 1 günlük

dayanımlarını etkilerken, karışımların 3, 7 ve 28 günlük dayanımlarına etkisi önemli mertebelerde olmamıştır. Şekil 4.56'dan da görüldüğü gibi PCE40k-1000 karışımının 1 günlük dayanımı diğer karışımlara kıyasla en düşük olmuştur. Bu olumsuz etki iki farklı parametreye bağlı açıklanabilir. Birincisi hedef yayılma değerini sağlamak için PCE40k-1000 karışımında diğer karışımlara kıyasla katkı gereksinimi daha fazla olmuştur. Kullanılan katkıların bir miktar priz geciktirici etkiye sahip olduğu da bilinmektedir. İkincisi ise yan zinciri kısa ve ana zinciri uzun olan PCE40k-1000 katkı daha önce açıklandığı gibi karışımların priz ve hidrasyon sürecini uzatmaktadır (Sun ve ark. 2014, Zingg ve ark. 2009). Tüm harç karışımlarda su azaltıcı katkının hidrasyon sürecine olan etkisi zamanla zayıflamış ve karışımların dayanımları arasındaki fark azalmıştır. Bu yüzden karışımların 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları arasındaki fark önemli mertebelerde olmamıştır.

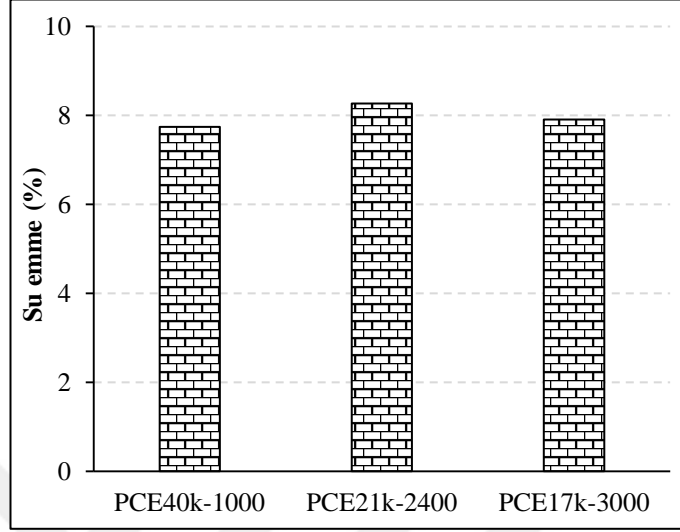


Şekil 4.56. Yan zincir ve ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı

Su emme oranı

Harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları Şekil 4.57'de verilmiştir. Tüm karışımların su emme oranları %7,5-8,5 civarlarında olduğu tespit edilmiştir. Katkıların

ana ve yan zincir uzunluğu değişiminin harç karışımlarının 28 günlük su emme oranlarına önemli bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.



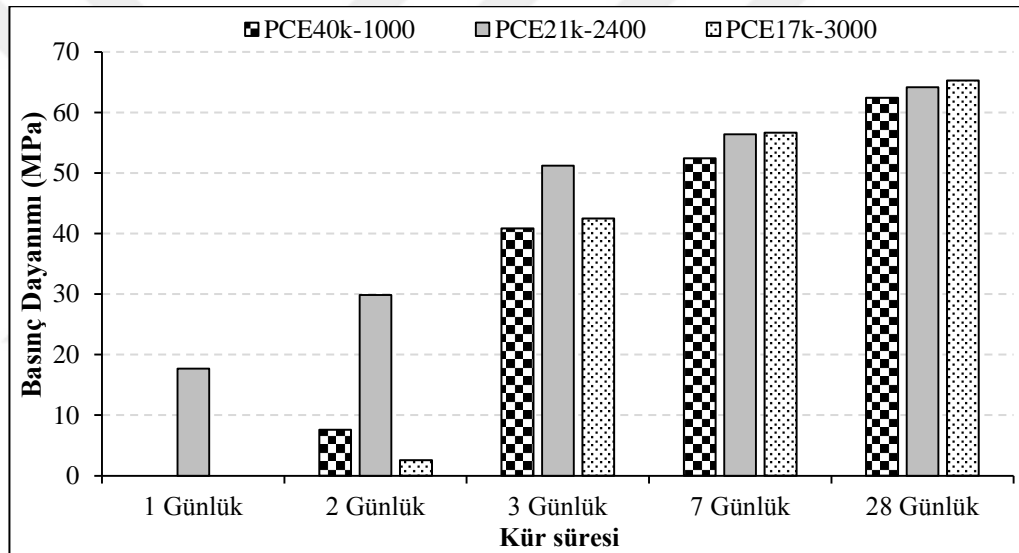
Şekil 4.57. Yan zincir ve ana zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren harç karışımlarının 28 günlük su emme oranları

KYB karışımlarının sertleşmiş hal özellikleri

Basınç Dayanımı

Farklı ana zincir ve yan zincir uzunluklarına sahip su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının 1, 2, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları Şekil 4.58’de verilmiştir. Katkıların ana zincir ve yan zincir uzunlukları değişimi beton karışımlarının 1, 2 ve 3 günlük erken dayanımlarını etkilemiştir. Şekil 4.58’den de görüldüğü gibi PCE40k-100 ve PCE17k-3000 karışımları dökümden 24 saat sonrasına kadar priz almadığından dolayı kalıptan çıkartılmamıştır. Bu sebepten söz konusu karışım dökümden 48 saat sonrasında kalıptan çıkartılmış ve 2 günlük basınç dayanımı elde edilmiştir. PCE21k-2400 karışımının 1 günlük basınç dayanımı 17,67 MPa olarak tespit edilmiştir. Karışımların 2 günlük basınç dayanımları karşılaştırıldığında PCE40k-1000 ve PCE17k-3000 karışımları PCE21k-2400 karışımına göre sırasıyla %75 ve %65 daha düşük dayanım göstermiştir. Ancak karışımların basınç dayanımları arasındaki farklar zamanla azalmıştır. Karışımların 7 ve 28 günlük basınç dayanımları hemen hemen aynı olmuştur.

Su azaltıcı katkının moleküler yapısı, çimento hamurunun priz süresi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Felekoğlu ve Sarıkahya 2008). Bu durum su azaltıcı katkıların ana zincirinde bulunan anyonik fonksiyonel grupların çimento yüzeyinde bulunan Ca^{+2} iyonları ile etkileşim mekanizması oluşturmasından ve buna bağlı olarak hidratasyon ve prizin başlamasının gecikmesinden kaynaklanmaktadır (Sun ve ark. 2014, Zingg ve ark. 2009, Plank ve Gretz 2008, Kong ve ark. 2016, Wang ve ark. 2018). Karışımlardaki katkı miktarının artışıyla erken yaş dayanımlarının ters orantılı olarak azaldığı gözlemlenmiştir. PCE21k-2400 karışımının diğer karışımlara göre kullanılan su azaltıcı katkı miktarının daha az olmasından dolayı 1, 2 ve 3 günlük erken yaş dayanımları daha yüksek bir değerde olmuştur.

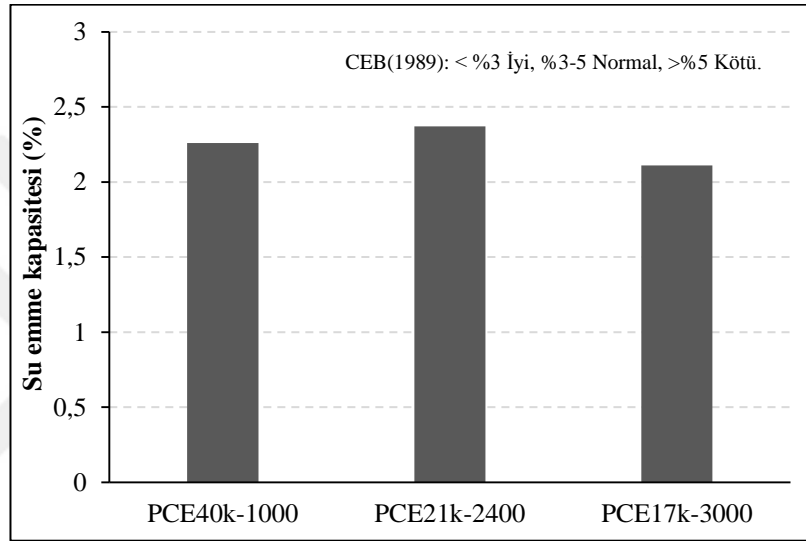


Şekil 4.58. Ana zincir ve yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının basınç dayanımları

Su Emme Kapasitesi

Bilindiği gibi, beton karışımların su emme oranları numune içindeki boşluk yapısı miktarıyla doğru orantılı olarak değişiklik göstermektedir (Mehta 1986). Beton numunelerdeki kapiler boşluk miktarı ise beton basınç dayanımını önemli derecelerde etkileyen parametrelerdendir. Bu bağlamda beton numunenin boşluk miktarının artmasıyla, basınç dayanımının düşmesi beklenmektedir (Neville 1997).

KYB karışımlarının 28 günlük su emme kapasiteleri Şekil 4.59’da gösterilmiştir. Su azaltıcı katkı tipinden bağımsız olarak tüm karışımların su emme oranının %2-2,5 arasında olduğu tespit edildiği Şekil 4.59’dan da anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, tüm KYB karışımları CEB (1989)’in önerdiği su emme kapasitesi sınıflandırmasına göre “iyi beton” sınıfına girmektedir. Sonuçlardan da anlaşıldığı üzere su azaltıcı katkı ana zincir ve yan zincir uzunluğu değişimi karışımların 28 günlük su emme oranlarını ciddi mertebelerde etkilememiştir.

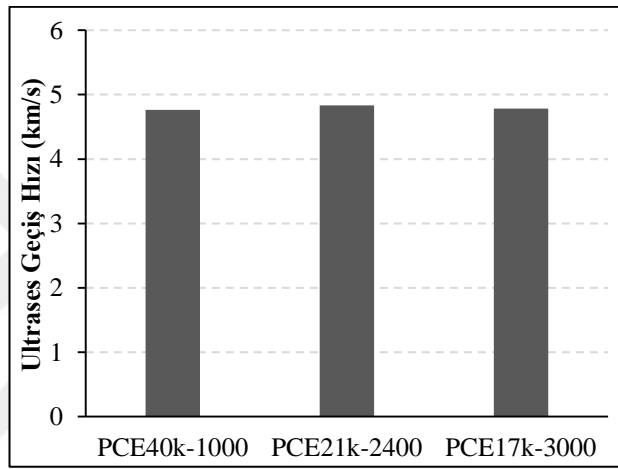


Şekil 4.59. Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarının 28 günlük su emme oranları

Ultrases Geçiş Hızı

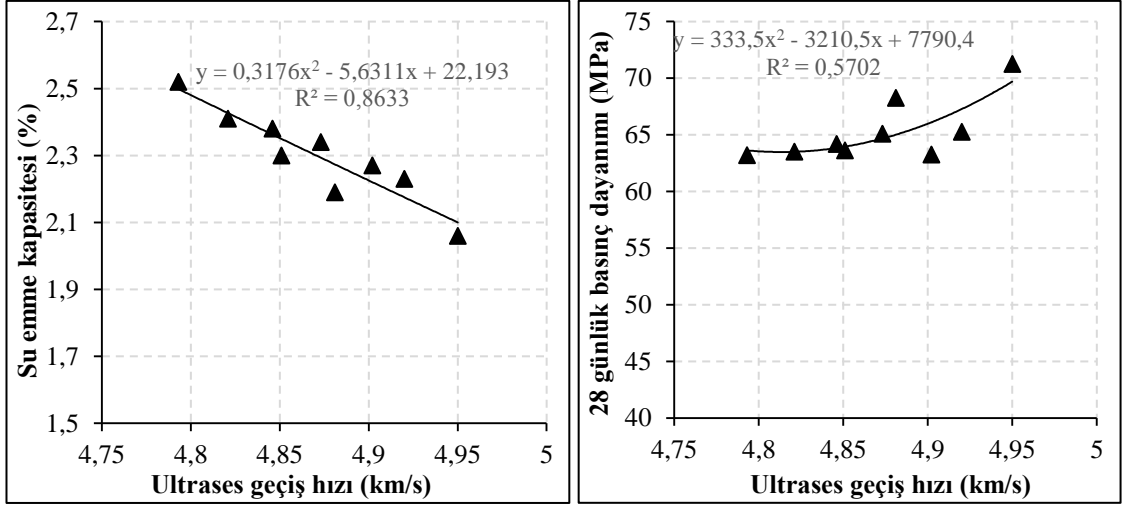
Ultrases geçiş hızı değeri, beton karışımlarının homojenliğini, kalitesini, boşluk yapısını, hasar mekanizmasını ve basınç dayanımını gibi birçok beton özelliğini değerlendirmek için gerçekleştirilen tahribatsız beton deney yöntemlerinden birisidir (Mehta 1986, Malhotra ve Carino 2004). Ayrıca betonda ultrases geçiş hızının ölçülmesi ile donma-çözülme, sülfat saldırısı, vs. gibi çevresel faktörlerin etkisi de tespit edilebilir. Ultrases geçiş hızı, beton karışımlarının içerdiği agreganın tipi, miktarı, boşluk miktarı, boşluk dağılımı ve boyutu gibi birçok faktöre bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu bağlamda boşluk hacmi fazla olan bir çimentolu sistemin ultrases geçiş hızı değerlerinin ve basınç dayanımının düşük olması beklenmektedir (Ramezani pour ve ark. 2014).

28 günlük KYB karışımlarının ultrases geçiş hızı deneyi sonuçları Şekil 4.60'ta gösterilmiştir. Her bir değer 3 numunenin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Su azaltıcı katkı tipinden bağımsız olarak tüm KYB karışımlarının ultrases geçiş hızı değerleri 4,5-5 km/s arasında tespit edilmiştir. Su azaltıcı katkı yan ve ana zincir uzunluğunun değişimi ile beton karışımlarının ultrases geçiş hızı kayda değer mertebede etkilenmemiştir. Katkı değişimi ile sertleşmiş betonun boşluk yapısı değişmemiştir. Bu bağlamda tüm KYB karışımlarının ultrases geçiş hızı değerleri 4,5 km/s'nin üzerinde olduğundan dolayı Çizelge 3.17'ye göre beton kalitesi bakımından "mükemmel" olarak sınıflandırılmıştır.



Şekil 4.60. KYB karışımlarının 28 günlük ultrases geçiş hızı

Şekil 4.61'de görüldüğü gibi karışımların ultrases geçiş hızı değerleri ve su emme oranları arasında ters orantılı bir ilişki söz konusu iken, 28 günlük basınç dayanımları ve ultrases geçiş hızı değerleri arasında doğrusal ve güçlü bir polinomsal ilişki olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.61. Karışımların ultrases geçiş hızı, su emme ve basınç dayanımları arasındaki ilişki

KYB karışımlarının dinamik elastisite modülü değerleri ASTM C597 standardına göre tespit edilmiştir. Söz konusu değerler karışımların ultrases geçiş hızı, yoğunluğu ve Poisson oranı değerleri kullanılarak Denklem 3.2 ile hesaplanmıştır. Karışımların dinamik elastisite modülü değerleri Çizelge 4.30’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.30. KYB karışımlarının dinamik elastik modülü değerleri

Karışımlar	Dinamik elastik modülü (GPa)
PCE40k-1000	47,6
PCE21k-2400	46,2
PCE17k-3000	46,8

Çizelge 4.35’ten görüldüğü gibi su azaltıcı katkı ana ve yan zincir uzunluğu değişimi ile KYB karışımlarının dinamik elastisite modülleri arasında ciddi mertebelerde bir fark görülmemiştir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada polikarboksilat eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı anyonik monomer fonksiyonel grubu türü, yan ve ana zincir uzunluğu ve sabit molekül ağırlığı durumunda ana ve yan zincirlerin her ikisinin birlikte değişiminin çimento hamuru, harç ve KYB

karışımlarının taze hal ve sertleşmiş hal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Çimentolu sistemlerin taze ve sertleşmiş haldeki durumlarını etkileyen su azaltıcı katkıdan kaynaklı parametrelerin etkisinin ve mekanizmalarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan malzemeler ve çimentolu sistemler üzerinde uygulanan deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

- Tüm çimentolu sistemlerde su azaltıcı katkı tipinden bağımsız olarak katkı kullanım oranının artmasıyla karışımların taze hal özellikleri olumlu etkilenmiştir. Ancak KYB karışımlarında katkı dozajının artması erken yaş basınç dayanımlarını olumsuz yönde etkilemiştir. Ayrıca, su azaltıcı katkı tipi ve miktarının değişimi, KYB karışımlarının 28 günlük su emme, ultrases geçiş hızı ve dinamik elastisite modülüne kayda değer etkisi olmamıştır.

Anyonik monomer değişiminin etkisi

- Su azaltıcı katkının karboksilat esaslı anyonik fonksiyonel grubunun %10 mol oranında sülfonat fonksiyonel grubu ile ikame edilmesi sonucu hamur ve harç karışımların akış süresinde önemli bir değişiklik meydana gelmezken, %30 mol oranında ikame edilmesi akış süresini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu olumsuz etkinin sülfonat içerikli katkıların elektrostatik etkilerinin yetersiz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Su azaltıcı katkıların anyonik fonksiyonel grubunda fosfat grubunun bulunması durumunda hamur ve harç karışımlarının akış süresileri iyileşmiştir. Bu akış süresindeki olumlu etki fosfat fonksiyonel grubu ikame oranının artışıyla daha da belirgin hale gelmiştir. Hamur ve harç karışımlarında %30 mol oranında fosfat fonksiyonel grubu içeren katkıları akış performansı açısından en başarılı karışım olmuştur. Söz konusu olumlu etkinin fosfat monomerinin türüne bağlı olarak karboksilata göre daha güçlü anyonik özellik göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Su azaltıcı katkı karboksilat monomerinin %10 ve %30 mol oranların sülfonat veya fosfat monomeri ile ikame edilmesi hamur karışımların mini-çökme değerlerini önemli mertebelerde etkilememiştir.

- Su azaltıcı katkı anyonik monomeri türünden bağımsız olarak tüm harç karışımlarında sadece deney başlangıcında mini V hunisi akışı gerçekleşmiştir. Üretim sonrası 15. dakikada, zamanla işlenebilirlik ve kıvam kaybından dolayı karışımlar mini V hunisinden akmamıştır.
- Anyonik monomeri %100 karboksilat olan katkıyı içeren harç karışımına kıyasla sülfonat monomeri ikameli katkıları içeren karışımlar zamana bağlı yayılma performansı açısından daha başarılı olmuştur. Sülfonat ikameli katkıların adsorpsiyon özelliği daha zayıf olmaktadır. Dolayısıyla bu tür katkıyı içeren karışımlarda çimentoya adsorbe olmayan, çimento içinde serbest kalan katkı miktarı artmaktadır. Bu olay karışımların kıvam koruma özelliğini olumlu etkilemektedir.
- Katkı anyonik monomerinin fosfat fonksiyonel grubu ile ikame edilmesiyle harç karışımların zamana bağlı yayılma performansını olumsuz etkilemiştir. Bu olumsuz etki ikame oranının artışıyla daha da çarpıcı olmuştur.
- Karboksilat anyonik monomerinin %10 ve %30 mol oranlarında sülfonat veya fosfat monomerleri ile ikame edilen su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarında EFNARC (2005) kriterlerine göre çökme-yayılma, V hunisi akış süresi ve L kutusu geçiş yeteneği açısından sırasıyla SF1, VF1 ve PA2 sınıfları sağlanmıştır. Ayrıca tüm KYB karışımlarında U kutusu doldurma ve geçiş yetenekleri için EFNARC (2002) tarafından önerilen uygunluk kriterleri sağlanmıştır.
- Katkı anyonik monomerinin %10 ve %30 mol oranlarında sülfonat anyonik fonksiyonel grubu ile ikamesi sonucu KYB karışımlarında hedef yayılmayı sağlamak için katkı gereksinimi artmıştır. Anyonik monomerinin benzer oranlarda fosfat fonksiyonel grubu ile ikame edilmesiyle bu davranışın tersi gözlemlenmiştir. Fosfat grubunun yayılma performansı açısından gösterdiği bu üstün davranışın bu tür katkıların türüne bağlı olarak daha güçlü adsorpsiyon özelliğine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Su azaltıcı katkı anyonik grubu olarak karboksilat yerine belirli oranlarda sülfonat kullanılması KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma performanslarını olumlu yönde etkilemiştir. Bu kapsamda en iyi performansı %10 mol oranında sülfonat monomeri içeren katkı göstermiştir. Katkı anyonik monomer olarak belirli bir orana kadar fosfat kullanılması ile KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma performansını olumlu etkilenmiştir. Bu oranın üzerinde ikame yapıldığında söz konusu davranışta

olumsuz bir etki gözlemlenmiştir. Bu olumsuz etkinin fosfat grubu içeren katkıların çimento yüzeyine hızlı bir şekilde adsorbe olduğu ve etkisini kısa sürede kaybetmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Fosfat anyonik monomer içerikli katkılar içerisinde, %10 mol oranında fosfat içeren katkı KYB karışımlarında daha üstün zamana bağlı yayılma performansı göstermiştir. Zamana bağlı taze hal özellikleri kapsamında yapılan V hunisi, L kutusu ve U kutusu deneylerinde benzer davranış gözlemlenmiştir.

- Su azaltıcı katkılarda belirli oranlarda karboksilat anyonik monomerinin sülfonat ve fosfat anyonik monomeri ile değişimi KYB karışımlarının 1 günlük basınç dayanımlarını etkilerken, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları ve 28 günlük su emme, ultrases geçiş hızı, dinamik elastisite modülü üzerinde kayda değer bir etkisi olmamıştır.

Ana zincir uzunluğu değişiminin etkisi

- Su azaltıcı katkı ana zincir uzunluğunun artışı karışımlarının akış performanslarını az da olsa artırmıştır. Ancak katkı ana zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek olması polimerlerin birbirlerine takılma ihtimalini de arttırmakta ve bunun sonucunda su azaltıcı katkı etkinliğinin azaldığı düşünülmektedir. Böylece, katkının elektrostatik etkisi azalmış ve karışımların akış özelliklerini olumsuz etkilemiştir.
- Hamur karışımların doygunluk noktasındaki akış süreleri dikkate alındığında ana zincir uzunluğu 21k olan katkıyı içeren karışım, akış performansı açısından en iyi sonucu sergilemiştir.
- Ana zincir uzunluğunun değişimi hamur karışımlarının mini-çökme değerlerini etkilememiştir.
- Mini V hunisi deneyinde katkı ana zincir uzunluğundan bağımsız olarak tüm harç karışımlarında kıvam kaybına bağlı olarak sadece başlangıç V hunisi akış süresi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Üretim sonrası 15. dakikada kıvam kaybindan dolayı mini V hunisi tıkanarak akış sağlanamamıştır.
- Harç karışımlarının 60 dakika sonunda yayılma kayıpları dikkate alındığında, katkıların ana zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek veya düşük olduğu durumda karışımların zamana bağlı yayılma performansları olumlu etkilenmiştir. Ana

zinciri kısa olan katkıının adsorpsiyon yeteneğinin zayıfladığı ve ana zinciri aşırı uzun olan katkıda polimerlerin birbirlerine takılma riskinin fazla olduğu düşünülmektedir. Her iki durumda da karışımda çimento yüzeyine adsorbe olmayan çözeltide serbest olarak bulunan katkı miktarının artmasından dolayı zamana bağlı davranışlar iyileşmiştir.

- Katkı ana zincir uzunluğunun değişimi harç karışımlarının 1 günlük basınç dayanımını etkilerken, 3, 7 ve 28 günlük dayanımlarını ve 28 günlük su emme kapasitelerini etkilememiştir. Ana zinciri en uzun olan katkıyı içeren karışımların 1 günlük basınç dayanımı en yüksek değer olarak ölçülmüştür. Söz konusu dayanım farkı zamanla azalmıştır.
- Katkı ana zincir uzunluğundan bağımsız olarak çalışma kapsamında üretilen KYB karışımları EFNARC (2005)'in çökme-yayılma, V hunisi akış süresi ve L kutusu geçiş yeteneği için önerdiği kriterlere göre sırasıyla SF1, VF1 ve PA2 sınıfını sağlamıştır.
- Su azaltıcı katkı ana zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek veya düşük olması, KYB karışımlarında istenilen yayılma değerinin sağlanması için gerekli katkı ihtiyacını artırmıştır. Ana zincirin kısalmasıyla zincire bağlı anyonik grup miktarı azalmaktadır. Katkı performansının azalmasının bu olaydan kaynaklandığı düşünülmektedir. Öte yandan ana zincir uzunluğunun artmasıyla polimer zincirlerinin birbirine takılma riskinin arttığı, buna bağlı olarak katkı elektrostatik etkisinin zayıfladığı düşünülmektedir.
- Katkı ana zincir uzunluğunun artmasıyla KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma performansları iyileşmiş ve yayılma kaybı oranı azalmıştır. Bu olumlu etkinin KYB karışım içerisinde çimento ile etkileşmeyen serbest polimer miktarının söz konusu karışımlarda daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak katkı ana zincir uzunluğunun belirli bir değerden kısa olması karışımın zamana bağlı yayılma performansını olumsuz etkilemiştir. Söz konusu karışımda katkıının büyük bir bölümü çimentoya adsorbe olduğu buna bağlı olarak karışım içerisindeki serbest halde bulunan katkı olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla karışımın zamana bağlı yayılma performansı diğer karışımlara göre olumsuz etkilenmiştir. V hunisi, L kutusu ve U kutusu deneylerinde benzer davranış gözlemlenmiştir.
- Katkı ana zincir uzunluğunun değişimi karışımların erken yaş basınç dayanımını etkilerken ileri yaş dayanım ve 28 günlük su emme, ultrases geçiş hızı ve dinamik

elastisite modülü üzerinde kayda değer bir etkisi olmamıştır. Ana zincir molekül ağırlığı en kısa (24 kg/mol) olan katkıyı içeren karışım ilk 24 saat boyunca priz almamıştır.

Yan zincir uzunluğu değişiminin etkisi

- Su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğunun belli bir değerden kısa veya uzun olduğu durumda çimentolu sitemlerin akış özellikleri olumsuz etkilenmiştir. Yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden fazla olması karışım içerisindeki polimerlerin birbirlerine takılma ihtimali artırdığından dolayı katkıların çimento yüzeyine olan adsorpsiyonunun zayıflamasına yol açtığı düşünülmektedir. Buna bağlı olarak uzun yan zincire sahip olan katkının sterik etkisinin azalmasına ve akış özelliklerinin olumsuz etkilenmesine sebep olmaktadır. Yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden kısa olması durumunda ise katkının adsorpsiyonunun iyi olmasına rağmen sterik etkisinin zayıf olmasından dolayı söz konusu akış özellikleri olumsuz etkilenmiştir. Bu bağlamda Marsh-hunisi ve V hunisi akış süreleri açısından yan zincir molekül ağırlığı 2400 gr/mol olan katkı en iyi performansı sergilemiştir.
- Su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğunun değişimi hamur karışımlarının mini çökme değerlerini önemli mertebelerde etkilememiştir.
- Harç karışımlarının 60 dakika sonunda yayılma kayıpları dikkate alındığında, katkı yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek veya düşük olması harç karışımlarının zamana bağlı yayılma performanslarını olumlu yönde etkilemiş ve yayılma kaybı oranı daha düşük olmuştur. Söz konusu bu olumlu etkinin uzun yan zincire sahip katkıyı içeren karışımın serbest polimer miktarının fazla olmasından ve kısa yan zincire sahip katkının çimentonun hidrasyon süresini artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) 1000 gr/mol olan katkıyı içeren karışım zamana bağlı yayılma açısından en başarılı karışım olmuştur.
- Su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğu değişimi harç karışımlarının basınç dayanımını ve su emme kapasitesini ciddi mertebede etkilememiştir.
- Yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımları EFNARC (2005)'in çökme-yayılma, V hunisi akış süresi ve L kutusu geçiş yeteneği

kriterlerine göre sırasıyla SF1, VF1 ve PA2 sınıflarını sağlamıştır. Karışımların U kutusu doldurma ve geçiş yeteneklerini açısından EFNARC (2002) uygunluk kriterlerini sağlamıştır.

- Su azaltıcı katkı yan zincir uzunluğunun belirli bir değerden yüksek veya düşük olması durumunda, KYB karışımlarında hedef yayılma değerini sağlamak için katkı gereksinimi artmıştır. Katkı yan zincir uzunluğunun kısalmayla katkının çimento yüzeyine adsorpsiyonu (elektrostatik etkisi) artmaktadır. Hedef yayılmayı sağlamak için katkı gereksiniminden oluşan artışa bağlı olarak ortaya çıkan bu olumsuz etkinin kısa yan zincire sahip katkılarda sterik etkinin zayıf olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan yan zincir uzunluğunun artmasıyla da karışım içerisindeki polimerlerin birbirlerine takılma riskinin yüksek olmasından dolayı katkının çimento yüzeyine adsorpsiyonunun azalmasına ve sterik etkinin zayıflamasına neden olduğu düşünülmüştür. Bu yüzden her iki durumda da katkı ihtiyacında artış gözlemlenmiştir. Bu bağlamda katkıların yayılma performansına etkisi bakımından yan zincir molekül ağırlığı 2400 gr/mol olan katkı en iyi performansı sergilemiştir.
- Katkıların yan zincir uzunluğunun artmasıyla, KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma performansları olumlu yönde etkilenmiş ve yayılma kaybı oranı daha düşük olmuştur. Söz konusu bu olumlu etkinin yan zincir uzunluğunun artmasıyla katkılarda adsorpsiyon yeteneğinin zayıflamasına bağlı olarak karışım içerisindeki çimento ile etkileşimde bulunmayan serbest halde bulunan katkı miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Zamana bağlı taze hal özellikleri kapsamında yapılan V hunisi, L kutusu ve U kutusu deneylerinde benzer davranış gözlemlenmiştir.
- Yan zinciri en kısa olan katkıyı içeren karışım, ilk 24 saat boyunca priz almadığından basınç dayanımı elde edilmemiştir. Katkı yan zincir uzunluğunun değişimi KYB karışımlarının 1 ve 2 günlük basınç dayanımlarını önemli mertebelerde etkilerken, 3, 7 ve 28 günlük dayanımlarını ve 28 günlük su emme, ultrases geçiş hızı ve dinamik elastisite modülü değerlerinde önemli bir etkisi olmamıştır.

Sabit molekül ağırlığı durumunda ana ve yan zincir uzunluğu değişiminin etkisi

- Su azaltıcı katkı ana ve yan zincir uzunluğunun belli bir değerden fazla veya düşük olması durumunda çimentolu sistemlerin akış özellikleri olumsuz etkilenmiştir. Katkı yan zincir uzunluğunun kısılmasıyla ve ana zincir uzunluğunun artmasıyla katkının adsorpsiyon yeteneği artmaktadır. Ancak yan zincirin kısılmasıyla katkının sterik etkisinin zayıflamasından, yan zincir ve ana zincirin uzamasıyla polimerlerin birbirlerine takılma riskinin artmasından ve ana zincirin kısılmasıyla da adsorpsiyon performansının zayıflamasından dolayı karışımların akış performansları olumsuz etkilenmiştir. Bu bağlamda Marsh-hunisi ve V hunisi akış süreleri açısından yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) 2400 gr/mol ve ana zincir uzunluğu 21k olan katkı en iyi performansı göstermiştir.
- Su azaltıcı katkı ana ve yan zincir uzunluğu değişimi hamur karışımlarının mini çökme değerlerini önemli mertebelerde etkilememiştir.
- Harç karışımlarının 60 dakika boyunca yayılma değerleri incelendiğinde, yan zincir uzunluğunun azalması ve ana zincir uzunluğunun artmasıyla karışımlarının zamana bağlı yayılma performansları olumlu yönde etkilenmiş ve yayılma kaybı oranı daha düşük olmuştur. Kısa yan zincir ve uzun ana zincire sahip katkıyı içeren karışımın daha uzun süre kıvamını korumasının, katkının adsorpsiyon yeteneğine bağlı olarak çimentonun prizi ile hidrasyon süresini uzatmasından ve polimerlerin birbirlerine takılması sonucu çözelti içinde bulunan serbest haldeki katkılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Uzun yan zincir ve kısa ana zincire sahip katkıyı içeren karışımda ise katkı adsorpsiyon performansının zayıflamasına ve uzun yan zincirlerin karışım içerisinde birbirlerine takılarak katkı hareketini engellemesine bağlı olarak serbest polimer miktarının artmasından dolayı kıvamını koruduğu düşünülmektedir. Ana zincir uzunluğu 40k ve yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) 1000 gr/mol olan katkıyı içeren karışım zamana bağlı yayılma açısından en başarılı karışım olmuştur.
- Su azaltıcı katkı ana ve yan zincir uzunluğu değişimi karışımdaki katkı miktarına bağlı olarak harç karışımlarının 1 günlük basınç dayanımını etkilemiştir. Ana zinciri en uzun ve yan zinciri en kısa olan katkıyı içeren karışımda katkı miktarının fazla olmasına bağlı olarak hidrasyon sürecinin yavaşlamasından dolayı diğer karışımlara kıyasla

basınç dayanımı daha düşük olmuştur. Ancak karışımların 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı ve su emme kapasitesini ciddi mertebede etkilenmemiştir.

- Ana zincir ve yan zincir uzunlukları farklı olan su azaltıcı katkıları içeren KYB karışımlarında EFNARC (2005)'in çökme-yayılma, V hunisi akış süresi ve L kutusu geçiş yeteneği için önerdiği kriterlere göre sırasıyla SF1, VF1 ve PA2 sınıflarını sağlamıştır. Karışımların U kutusu doldurma ve geçiş yetenekleri açısından EFNARC (2002) uygunluk kriterleri sağlanmıştır.
- KYB karışımlarında kullanılan su azaltıcı katkıların ana zincir ve yan zincir uzunluk değerlerinin belirli bir değerden yüksek veya düşük olması karışımların yayılmasını olumsuz etkilemiştir. Hedef yayılmaya ulaşmak için ihtiyaç duyulan katkı miktarında artış gözlemlenmiştir. Katkı ana zincir uzunluğunun artmasıyla ve yan zincir uzunluğunun kısalmasıyla katkının çimento yüzeyine olan adsorpsiyonu kuvvetli hale gelerek elektrostatik etkisi artmıştır. Ancak yan zincirin kısalmasıyla baskın olan sterik etkilerin zayıfladığı düşünülmektedir. Katkı ana zincirinin kısalmasıyla ve yan zincirin uzamasıyla, anyonik fonksiyonel grup miktarının azalmasına ve polimer gruplarının birbirlerine takılma riskinin artabilmesine bağlı olarak katkının elektrostatik ve sterik etki mekanizmalarının zayıfladığı düşünülmektedir. Bu sebeplerden dolayı söz konusu katkıların kullanıldığı karışımlarda katkı ihtiyacında artış meydana gelmiştir. Bu bağlamda yan zincir molekül ağırlığı (uzunluğu) 2400 gr/mol ve ana zincir uzunluğu 17k olan katkı yayılma performansı bakımından en iyi performansı sergilemiştir.
- Katkıların ana zincir uzunluğunun azalması ve yan zincir uzunluğunun artması ile KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma performansları olumlu yönde etkilenmiştir. Bu olumlu etkinin katkının moleküler yapısındaki ana zincir uzunluğunun azalmasıyla ve yan zincir uzunluğunun artmasıyla, katkıdaki anyonik fonksiyonel gruplarının azaldığı ve katkının yan zincirlerinin takılma eğiliminde olduğu düşünülmektedir. Bu bağlamda katkının adsorpsiyon yeteneğinin zayıfladığı, çimento ile etkileşimde bulunamadığı ve çözelti içinde serbest halde bulunduğu düşünülmektedir. Söz konusu serbest polimerlerin de KYB karışımlarının zamana bağlı taze hal performanslarını (V hunisi, L kutusu ve U kutusu) olumlu yönde etkilediği gözlemlenmiştir.
- Ana zinciri en uzun, yan zinciri en kısa olan katkıyı ve ana zinciri en kısa, yan zinciri en uzun olan katkıyı içeren karışımlar dökümden 24 saat sonrasına kadar priz almadığından dolayı basınç dayanımları ölçülemediği için. Katkıların ana zincir ve yan

zincir uzunluklarının değişimi KYB karışımlarının 1, 2 ve 3 günlük basınç dayanımlarını önemli oranlarda etkilemiştir. Söz konusu uzunluklarının değişimi karışımların 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarını, 28 günlük su emme kapasitelerini, ultrases geçiş hızlarını ve dinamik elastisite modülü değerlerini önemli mertebelerde etkilemediği gözlemlenmiştir.

Öneriler

- Bu çalışmada polikarboksilat eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı anyonik monomer fonksiyonel grubu, yan ve ana zincir uzunluğu ve sabit molekül ağırlığında ana ve yan zincirlerin her ikisinin de değişiminin çimento hamuru, harç ve beton karışımlarının taze hal ve sertleşmiş hal özelliğine etkisi araştırılmıştır. Başka bir çalışmada hamur, harç ve beton karışımlar üzerinde reoloji deneyleri gerçekleştirilebilir.
- Çimento hamuru karışımlarında katkının adsorpsiyon mekanizmasının tam olarak bilinmesi için TOC ve zeta potansiyel analizleri gerçekleştirilebilir.
- Su azaltıcı katkı anyonik monomer, ana ve yan zincir uzunluğu değişiminin uçucu kül, silis dumanı, metakaolin gibi mineral katkı ikameli çimentolu sistemlerin özelliklerine etkisi incelenebilir.
- Su azaltıcı katkıdaki yan zincirlerin bağlanma şekli değiştirilerek katkı performansının çimentolu sistemler üzerindeki etkisi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Aiad, I., Abd El-Aleem, S., El-Didamony, H. 2002.** Effect of delaying addition of some concrete admixtures on the rheological properties of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 32:1839-1843.
- Aïtcin, P.C. 2004.** High Performance Concrete. E&FN SPON, New York.
- Aïtcin, P.C. 2006.** Admixtures: essential components of modern concrete. *Cement Wapno Beton*, 5: 277-284.
- Aïtcin, P.C., Flatt, R.J. (Eds.). 2016.** Science and technology of concrete admixtures. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 59. Cambridge, UK.
- Akhlaghi, O., Menciloglu, Y.Z., Akbulut, O. 2017.** Poly (carboxylate ether)-based superplasticizer achieves workability retention in calcium aluminate cement. *Scientific reports*, 7: 41743.
- Akman, M.S. 1996.** Kimyasal katkıların betona uygulanması. TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası, 4. Ulusal Beton Kongresi, 30 Ekim-1 Kasım, 1996, İstanbul.
- Allen, A.J., Thomas, J.J. 2007.** Analysis of C–S–H gel and cement paste by small-angle neutron scattering. *Cement and Concrete Research*, 37(3): 319-324.
- Alonso, M.M., Palacios, M., Puertas, F. 2013.** Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 35: 151-162.
- Amaya, T., Ikeda, A., Imamura, J., Kobayashi, A., Saito, K., Danzinger, W.M., Tomoyose, T. 2003.** Cement Dispersant and Concrete Composition Containing the Dispersant. EP Patent 1184353 A4, filed December 24, 1999 and issued August 13, 2003.
- Amberg, F., Tschumi, O., Vogel, M. 1998.** Shotcrete spraying process. U.S. Patent No. 5,851,580. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Anagnostopoulos, C.A. 2014.** Effect of different superplasticisers on the physical and mechanical properties of cement grouts. *Construction and Building Materials*, 50, 162-168.
- Bedard, C., Mailvaganam, N. P. 2005.** The use of chemical admixtures in concrete. Part I: Admixture-cement compatibility. *Journal of performance of constructed facilities*, 19(4): 263-266.
- Bhattacharjee, S., Elimelech, M., Borkovec, M. 1998.** DLVO interaction between colloidal particles: beyond Derjaguin's approximation. *Croatica Chemica Acta*, 71(4): 883-903.
- Bonen, D., Sakar, S.L. 1995.** The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition and parameters affecting flow loss. *Cement and Concrete Research*, 25(7):1423-1434.
- Borsoi, A., Collepari, S., Coppola, L., Troli, R., Collepari, M. 1999.** Advances in superplasticizers for concrete mixtures. *Industria Italiana Del Cemento*, 69(3): 234-247.
- Bouhamed, H., Boufi, S., Magnin, A. 2007.** Dispersion of alumina suspension using comb-like and diblock copolymers produced by RAFT polymerization of AMPS and MPEG. *Journal of colloid and interface science*, 312(2): 279-291.
- CEB-FIB, 1989.** Diagnosis and assessment of concrete structures – state of art report. CEB Bull 1989,192: 83-85.

- Cheung, J., Silva, D., Chun, B.W., Sato, M. 2015.** Robust polycarboxylate containing ether linkages for milling preparation of cementitious materials. U.S. Patent No. 8,993,656. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Collepari, M. 1998.** Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete. *Cement and concrete composites*, 20(2-3): 103-112.
- Collepari, M. 2005.** Admixtures-enhancing concrete performance, 6th International Congress on Global Construction and Ultimate Concrete Opportunities, 5-7 July, 2005, Dundee, UK.
- Collepari, M., Valente, M. 2006.** Recent Developments in Superplasticizers. 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, American Concrete Institute, Sorrento, Italy, SP-239, 1–14 .
- Daimon, M., Roy, D.M. 1978.** Rheological properties of cement mixes: I. Methods, preliminary experiments, and adsorption studies. *Cement and Concrete Research*, 8(6): 753-764.
- Dalas, F., Nonat, A., Pourchet, S., Mosquet, M., Rinaldi, D., Sabio, S. 2015.** Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption. *Cement and Concrete Research*, 67: 21-30.
- Diawara, H. 2008.** Parametric study of self-consolidating concrete. *Ph.D. Thesis*, University of Nevada, Department of Civil and Environmental Engineering, Las Vegas, USA.
- Ding, Q., Zhu, Y., Wnag, Y., Huang, X., Gong, Z. 2012.** Effects of molecular structure of polycarboxylate-type superplasticizer on the hydration properties of C3S. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 27(4): 768-772.
- Dodson, V.H., Hayden, T.D. 1989.** Another look at the portland cement/chemical admixture incompatibility problem, *Cement, Concrete and Aggregates*, 11: 52-56.
- EFNARC, 2002.** Specification and Guidelines for self-compacting concrete. European Federation for Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems, London, UK: Association House.
- EFNARC, 2005.** The European guidelines for self-compacting concrete. Specification, Production and Use.
- Erdoğan, T.Y. 2013.** Beton. ODTÜ Yayıncılık, Ankara, Türkiye, 741 s.
- Erdoğan, S. 2000.** Compatibility of Superplasticizers with Cements Different in Composition, *Cement and Concrete Research*, 30: 767-773.
- Erzengin, S.G., Kaya, K., Özkorucuklu, S.P., Özdemir, V., Yıldırım, G. 2018.** The properties of cement systems superplasticized with methacrylic ester-based polycarboxylates. *Construction and Building Materials*, 166, 96-109.
- Evans, R., Napper, D.H. 1973a.** Steric stabilization II, a generalization officer's solvency theory. *Kolloid ZZ Polym*, 251(5): 329-336.
- Evans, R., Napper, D.H. 1973b.** Steric stabilization I. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 251(6): 409-414.
- Feldman, R.F. 1977.** Non-Destructive Testing of Concrete CBD-187. National Research Council of Canada Ottawa Ontario. Available from http://web.mit.edu/parmstr/Public/NRCan/CanBldgDigests/cbd187_e.html. Accessed 03 October 2018.
- Felekoğlu, B., Sarıkahya, H. 2008.** Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 22(9): 1972-1980.

- Feng, H., Pan, L., Zheng, Q., Li, J., Xu, N., Pang, S. 2018.** Effects of molecular structure of polycarboxylate superplasticizers on their dispersion and adsorption behavior in cement paste with two kinds of stone powder. *Construction and Building Materials*, 170, 182-192.
- Ferrari, L., Kaufmann, J., Winnefeld, F., Plank, J. 2011.** Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions. *Cement and Concrete Research*, 41(10): 1058-1066.
- Flatt, R.J., Houst, Y.F. 2001.** A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 31(8):1169-1176.
- Flatt, R.J., Ferraris, C.F. 2002.** Acoustophoretic characterization of cement suspensions. *Materials and Structures*, 35(9): 541-549.
- Flatt, R.J. 2004a.** Towards a prediction of superplasticized concrete rheology. *Materials and Structures*, 37(5): 289-300.
- Flatt, R.J. 2004b.** Dispersion forces in cement suspensions. *Cement and Concrete Research*, 34(3): 399-408.
- Flatt, R.J., Schober, I., Raphael, E., Plassard, C., Lesniewska, E. 2009.** Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants. *Langmuir*, 25(2): 845-855.
- Flatt, R.J., Roussel, N., Cheeseman, C.R. 2012.** Concrete: an eco material that needs to be improved. *Journal of the European Ceramic Society*, Special Issue: ECerS XII, 12th Conference of the European Ceramic Society 32 (11): 2787-2798.
- Gay, C., Raphaël, E. 2001.** Comb-like polymers in nanoscale pores. *Advances in Colloid and Interface Science*, 94:229-236.
- Griesser, A. 2002.** Cement-Superplasticizer Interactions at Ambient Temperatures. *Ph.D. Thesis*, Swiss federal institute of technology, Zurich, Switzerland.
- Grzeszczyk, S., Kucharska, L. 1988.** The influence of alkalis on rheological properties of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 18(1): 1-8.
- Guo, J., Guo, Y. 2009.** In New Development of Chemical Admixtures for Concrete Its Application. Beijing Institute of Technology Press, Beijing.
- Guo, X., Rong, Z., Ying, X. 2006.** Calculation of hydrophile–lipophile balance for polyethoxylated surfactants by group contribution method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(1): 441-450.
- Hampel, C., Zimmermann, J., Mueller, M. 2013.** Optimisation of plasticizers for gypsum applications. *ZKG international*, 2: 56-61.
- Hanehara, S., Yamada, K. 1999.** Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology. *Cement and Concrete Research*, 29(8):1159-1165.
- Hanehara, S., Yamada, K. 2008.** Rheology and early age properties of cement systems. *Cement and Concrete Research*, 38(2): 175-195.
- Hattori, K. 1980.** Mechanism of slump loss and its control. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 29(318): 34-40.
- Havard, J., Gjorv, O.E. 1997.** Effect of gypsum-hemihydrate ratio in cement on rheological properties of fresh concrete. *ACI Materials Journal*, 94(2): 142-146.
- He, Y., Zhang, X., Hooton, R.D. 2017.** Effects of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizer on the fluidity and hydration properties of cement paste. *Construction and Building Materials*, 132, 112-123.
- He, Y., Zhang, X., Shui, L., Wang, Y., Gu, M., Wang, X., Wang, H., Peng, L. 2019.** Effects of PCEs with various carboxylic densities and functional groups on the fluidity

and hydration performances of cement paste. *Construction and Building Materials*, 202: 656-668.

Heller, T. 2011. Cement additives based on PCE. *ZKG international*, 2: 40-48.

Hirata, T. 1981. Cement Dispersant. 84, 2022. JP Patent. 1981 Nov 26; (S59-018338)

Hirata, T., Kawakami, H., Nagare, K., Yuasa, T. 2000. Cement Additive. EP Patent 1041053 A1, filed March 9, 2000 and issued October 4, 2000.

Houst, Y.F., Flatt, R.J., Bowen, P., Hofmann, H., Widmer, J., Sulser, U., Maeder, U., Burge, T.A. 1999. Influence of Superplasticizer Adsorption on the Rheology of Cement Pastes. Proceedings of the International RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete, 21-26 March, 1999, Cachan, France, 387-402.

Janowska-Renkas, E. 2013. The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes. *Construction and Building Materials*, 38: 1204-1210.

Jawed, I., Skalny, J. 1978. Alkalies in Cement: a review II. Effects of alkalis on hydration and performance of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 8: 37-51.

Jiang, S., Kim, B.G., Aïtcin, P.C. 1999. Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility, *Cement and Concrete Research*, 29:71-78.

Jolicoeur, C., Nkinamubanzi, P.C., Simard, M.A., Piotte, M. 1994. Progress in understanding the functional properties of superplasticizer in fresh concrete, *ACI SP*, 148:63-88.

Jolicoeur, C., Simard, M.A. 1998. Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. *Cement and Concrete composites*, 20(2-3): 87-101.

Kantro, D.L. 1980. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste-a miniature slump test. *Cement, Concrete and Aggregates*, 2(2): 95-102.

Kim, B.G. 2000. 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. *Ph.D. Thesis*, Département de Génie Civil, Université de Sherbrooke, Sherbrooke.

Kinoshita, M., Nawa, T., Iida, M., Ichiboji, H. 2000. Effect of chemical structure on fluidizing mechanism of concrete superplasticizer containing polyethylene oxide graft chains. 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, American Concrete Institute, Nice, France, SP-195, 163-180.

Kirby, G.H., Harris, D.J., Li, Q., Lewis, J.A. 2004. Poly (acrylic acid)-poly (ethylene oxide) comb polymer effects on BaTiO₃ nanoparticle suspension stability. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(2): 181-186.

Kirby, G.H., Lewis, J. A. 2004. Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(9): 1643-1652.

Koehler, E.P., Fowler, D.W. 2004. Development of A Portable Rheometer for Fresh Portland Cement Concrete. Aggregates Foundation for Technology, Research and Education (AFTRE), Project No. ICAR-105, August, 306 p.

Kong, F.R., Pan, L.S., Wang, C.M., Xu, N. 2016. Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste. *Construction and Building Materials*, 105: 545-553.

- Kosmatka, S.H., Kerkhoff, B., Panarese, W.C. 2002.** Design and Control of Concrete Mixtures. Portland Cement Association, Skokie, 14th Edition, Illinois, 358 pp.
- Kraus, A., Dierschke, F., Becker, F., Schuhbeck, T., Grassl, H., Groess, K. 2015.** Method for producing phosphated polycondensation products and the use thereof. U.S. Patent No. 9,156,737. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Laarz, E., Bergström, L. 2000.** The effect of anionic polyelectrolytes on the properties of aqueous silicon nitride suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(4): 431-440.
- Lea, F.M. 1998.** The chemistry of cement. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, London, Arnold.
- Leslie, J.R., Cheesman, W.J. 1949.** An ultrasonic method of studying deterioration and cracking in concrete structures. *Journal of the American Concrete Institute*. 46(9): 17-36.
- Lewis, J.A., Matsuyama, H., Kirby, G., Morissette, S., Young, J.F. 2000.** Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated cement suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(8): 1905-1913.
- Li, Y., Yang, C., Zhang, Y., Zheng, J., Guo, H., Lu, M. 2014.** Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviors of cement mortars with TPEG-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers. *Construction and Building Materials*, 64, 324-332.
- Lim, G.G., Hong, S.S., Kim, D.S., Lee, B.J., Rho, J.S. 1999.** Slump loss control of cement paste by adding polycarboxylic type slump-releasing dispersant. *Cement and Concrete Research*, 29(2): 223-229.
- Liu, M., Lei, J., Bi, Y., Du, X., Zhao, Q., Zhang, X. 2015.** Preparation of polycarboxylate-based superplasticizer and its effects on zeta potential and rheological property of cement paste. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 30(5): 1008-1012.
- Lowke, D., Schiessl, P. 2005.** Effect of mixing energy on fresh properties of SCC. Fourth international RILEM symposium on self compacting concrete and second north american conference on the design and use of self consolidating concrete, Chicago, USA; 2005.
- Lv, S.H., Gao, R.J., Duan, J.P., Li, D., Cao, Q. 2012a.** Effects of β - cyclodextrin side chains on the dispersing and retarding properties of polycarboxylate superplasticizers. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(1): 396-404.
- Lv, S., Duan, J., Gao, R., Cao, Q., Li, D. 2012b.** Effects of poly (ethylene glycol) branch chain linkage mode on polycarboxylate superplasticizer performance. *Polymers for Advanced Technologies*, 23(12): 1596-1603.
- Lv, S., Ju, H., Qiu, C., Ma, Y., Zhou, Q., 2013.** Effects of Connection Mode Between Carboxyl Groups and Main Chains on Polycarboxylate Superplasticizer Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(6): 3925-3932.
- Malhotra, V.M., Carino, N.J. 2004.** Handbook on Nondestructive Testing of Concrete. 2nd Edition, CRS Press LCC, USA.
- Marchon, D., Flatt, R.J. 2016.** Mechanisms of cement hydration. In: Aïtcin, P.-C., Flatt, R.J. (Eds.), Science and Technology of Concrete Admixtures. Elsevier (Chapter 8), 129-146.
- Marchon, D., Sulser, U., Eberhardt, A., Flatt, R.J. 2013.** Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete. *Soft Matter*, 9(45): 10719-10728.

- Mardani-Aghabaglou, A. 2016.** Portland çimentosu ve süperakışkanlaştırıcı katkı uyumunun incelenmesi, *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.
- Mardani-Aghabaglou, A., Tuyan, M., Yılmaz, G., Ariöz, Ö., Ramyar, K. 2013.** Effect of different types of superplasticizer on fresh, rheological and strength properties of self-consolidating concrete, *Construction and Building Materials*, 47:1020–1025.
- Matsuzawa, K., Shimazaki, D., Kawakami, H., Sakai, E. 2019.** Effect of non-adsorbed superplasticizer molecules on fluidity of cement paste at low water-powder ratio. *Cement and Concrete Composites*, 97: 218-225.
- Mehta P.K. 1986.** Concrete Structure properties and materials Prentice Hall New Jersey USA
- Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M. 2002.** Concrete-Structure, Properties, and Materials. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 450, 548 pp.
- Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M. 2006.** Concrete, 3rd Edn., McGraw-Hill Companies Inc., New York.
- Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M. 2010.** Concrete: Microstructure, Properties and Materials. 3th ed. McGraw- Hill.
- Miller, F.M., Tang, F.J. 1996.** The distribution of sulfur in present-day clinkers of variable sulfur content. *Cement and Concrete Research*, 26(12): 1821-1829.
- Mindess, S., Young, J.F., Darwin, D. 2003.** Concrete. Prentice-Hall, Pearson Education Inc., Second Edition, 644 p.
- Mollah, A., Yousuf, M., Palta, P., Hess, T.R., Vempati, R.K., Cocke D.L. 1995.** Chemical and physical effects of sodium lignosulfonate superplasticizer on the hydration of portland cement and solidification/stabilization consequences. *Cement and Concrete Research*, 25: 671-682.
- Mollah, M.Y.A., Adams, W.J., Schennach, R., Cocke, D.L. 2000.** A review of cement–superplasticizer interactions and their models. *Advances in Cement Research*, 12(4): 153-161.
- Mosquet, M., Chevalier, Y., Brunel, S., Guicquero, J.P., Le Perchec, P. 1997.** Polyoxyethylene di-phosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, 65(12): 2545-2555.
- Napper, D.H. 1970.** Steric stabilization and the Hofmeister series. *Journal of Colloid and Interface Science*, 33(3): 384-392.
- Nawa, T., Ichiboji, H., Kinoshita, M. 2000.** Influence of temperature on fluidity of cement paste containing superplasticizer with polyethylene oxide graft chains. In: 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 195: 181-194.
- Neville, A.M., Brooks, J.J. 1987.** Concrete Technology. Longman Scientific and Technical Publisher, 438 pp.
- Neville, A.M. 1997.** Properties of Concrete, John Wiley & Sons Inc., London, 844 pp., ISBN 0-582-23070-5.
- Neville, A.M. 2002.** Properties of Concrete. Pearson Prentice Hall, London.
- Neville, A.M. and Brooks. J.J. 2010.** Concrete Technology. 2nd ed., Longman, UK, 442p.
- Ohta, A., Sugiyama, T., Tanaka, Y. 1997.** Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers. 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, American Concrete Institute, Rome, Italy, SP-173, 359–378.

- Ondova, M., Stevulova, N., Estokova, A. 2012.** The study of the properties of fly ash based concrete composites with various chemical admixtures. *Procedia Engineering*, 42: 1863-1872.
- Ouyanga, X., Jiangb, X., Qiua, X., Yanga, D., Panga, Y. 2009.** Effect of molecular weight of sulfanilic acid-phenol-formaldehyde condensate on the properties of cementitious system. *Cement and Concrete Research*, 39(4): 283-288.
- Pakusch, J., Becker, S., Goetz, T., Dyllick-Brenzinger, R., Gulden, R. 2012.** Use of comb polymers as a grinding agent for preparations containing cement. U.S. Patent No. 8,119,727. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Peng, X., Li, X., Chen, D., Ma, D. 2013.** Effect of side chains on the dispersing properties of polycarboxylate-type superplasticisers in cement systems. *Magazine of Concrete Research*, 65(7): 422-429.
- Perenchio, W.F., Whiting, D.A., Kantro, D.L. 1979.** Water reduction, slump loss and entrained air void systems as influenced by superplasticizers, *ACI SP*, 62: 137-156.
- Philleo, R. 1955.** Comparison of results of three methods for determining young's modulus of elasticity of concrete. *Journal of American concrete institute*, 51(1): 461-470.
- Plank, J., Gretz, M. 2008.** Study on the interaction between anionic and cationic latex particles and Portland cement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330(2-3): 227-233.
- Plank, J., Hirsch, C. 2007.** Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cement and concrete research*, 37(4): 537-542.
- Plank, J., Sachsenhauser, B. 2006.** Impact of molecular structure on zeta potential and adsorbed conformation of α -allyl- ω -methoxypolyethylene glycol-maleic anhydride superplasticizers. *Journal of advanced concrete technology*, 4(2): 233-239.
- Prince, W.H., Edwards-Lajnef, M., Aïtcin, P.C. 2002.** Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste. *Cement and Concrete Research*, 32: 79-85.
- Qian, S., Yao, Y., Wang, Z., Cui, S., Liu, X., Jiang, H., Guo, Z., Lai, G., Xu, Q., Guan, J. 2018.** Synthesis, characterization and working mechanism of a novel polycarboxylate superplasticizer for concrete possessing reduced viscosity. *Construction and Building Materials*, 169: 452-461.
- Qiu, X., Peng, X., Yi, C., Deng, Y. 2011.** Effect of side chains and sulfonic groups on the performance of polycarboxylate-type superplasticizers in concentrated cement suspensions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 32(2): 203-212.
- Qingjun, D., Yuxue, Z., Yu, W., Xiulin, H., Zicheng, G. 2012.** Effects of molecular structure of polycarboxylate-type superplasticizer on the hydration properties of C3S. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 27(4): 768-772.
- Ramachandran, V.S. 1984.** Concrete admixtures handbook properties, science, and technology. Noyes Publications, New Jersey.
- Ramachandran, V.S. 1995.** Concrete Admixtures Handbook. Noyes Publications, New Jersey.
- Ramezaniapour, A.M., Esmaeili, K., Ghahari, S.A., Ramezaniapour, A.A. 2014.** Influence of initial steam curing and different types of mineral additives on mechanical and durability properties of self-compacting concrete. *Construction and building materials*, 73: 187-194.
- Ran, Q., Miao, C., Liu, J., Wu, S., Shen, J. 2006.** Performance and mechanism of a multi-functional superplasticizer for concrete. *Materials transactions*, 47(6): 1599-1604.

- Ran, Q., Somasundaran, P., Miao, C., Liu, J., Wu, S., Shen, J. 2009.** Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions. *Journal of colloid and interface science*, 336(2): 624-633.
- Ran, Q., Somasundaran, P., Miao, C., Liu, J., Wu, S., Shen, J. 2010.** Adsorption mechanism of comb polymer dispersants at the cement/water interface. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31(6): 790-798.
- Ranjbar, M.M., Madandoust, R., Mousavi, S.Y., Yosefi, S. 2013.** Effects of natural zeolite on the fresh and hardened properties of self-compacted concrete. *Construction and Building Materials*, 47: 806-813.
- Regourd, M. 1978.** Cristallisation et réactivité de l'aluminate tricalcique dans les ciments portland. *II Cimento*, 75(3): 323-336.
- Rixom, M.R., Mailvaganam, N.P. 1999.** Chemical Admixtures for Concrete. E&FN Spon, London.
- Rixom, M.R., Mailvaganam, N.P. 1986.** Chemical Admixtures for Concrete. E&FN Spon, London.
- Roberts, L.R. 1995.** Dealing with cement admixture interactions, 23rd Annual Convention of the Institute of Concrete Technology, Telford, UK.
- Rollet, M., Levy, C., Cavailles, R. 1992.** Evaluation of compatible superplasticizer for the production of high strength concrete. 9th Int. Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, 115-121.
- Rosen, M.J. 2004.** Surfactants and Interfacial Phenomena, third ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Russel, W.B., Saville, D.A., Schowalter, W.R. 1989.** Colloidal Dispersions. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK.
- Russel, W.B., Saville, D.A., Schowalter, W.R. 1992.** Colloidal dispersions. Cambridge university press.
- Sakai, E., Daimon, M. 1995.** Mechanisms of superplastification, in: J. Skalny, S. Mindess (Eds.), Materials Science of Concrete IV, American Ceramic Society, Westerville, OH, 91-111.
- Sakai, E., Yamada, K., Ohta, A. 2003.** Molecular structure and dispersion-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan. *Journal of advanced concrete technology*, 1(1): 16-25.
- Schatzmann, M., Bezzola, G.R., Fischer, P., Windhab, E.J., Minor, H.E. 2004.** The ball measuring system-a new rheometric tool to determine the flow curve of large particle material. Swiss Group of Rheology Annual Meeting, Poster Session, Lausanne/Switzerland.
- Schatzmann, M., Fischer, P., Bezzola, G.R. 2003.** Rheological behaviour of fine and large particle suspensions. *Journal of Hydraulic Engineering*, 129(10): 796-803.
- Schober, I., Flatt, R.J. 2006.** Optimizing Polycarboxylate Polymers. 8th CANMET/ACI International Conference Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, American Concrete Institute, Sorrento, Italy, SP-239: 169-184.
- Schrabback, J.M. 2009.** Polycarboxylate polymer-powered grinding efficiency. *Global Cement Magazine*, 14-16.
- Spiratos, N., Jolicoeur, C. 2000.** Trends in chemical admixtures for the twenty-first century. 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, ed. by V. M. Malhotra, American Concrete Institute, Nice, France, SP-195: 1-16.

- Spiratos, N., Pagé, M., Mailvaganam, N.P., Malhotra, V.M., Jolicoeur, C. 2003.** Superplasticizers for Concrete: fundamentals, technology, and practice. AGMV Marquis, Quebec.
- Srinivasan, S., Barbhuiya, S.A., Charan, D., Pandey, S.P. 2010.** Characterising cement–superplasticiser interaction using zeta potential measurements. *Construction and Building Materials*, 24(12): 2517-2521.
- Sun, G., Wang, L., Weng, L. T., Zhang, J., Li, Z., Chen, G. 2014.** Determination of adsorption mechanism of polycarboxylate-ether based superplasticizers using crystallization, thermal and mass spectrometry methods. *RSC Advances*, 4(49): 25479-25485.
- Surico, F. 2008.** Evolution of superplasticizers, R&D Admixture for concrete, Mapei SpA, Milano.
- Tadros, M.E., Skalny, J.A.N., Kalyoncu, R.S. 1976.** Early hydration of tricalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 59(7- 8): 344-347.
- Tadros, T.F. 2005.** Applied Surfactants: Principles and Applications. John Wiley & Sons, UK.
- Tagnit-Hamou, A. 1993.** Cement and Superplasticizer Compatibility, *World Cement*, 38-42.
- Tan, H., Guo, Y., Ma, B., Li, X., Gu, B. 2017.** Adsorbing behavior of polycarboxylate superplasticizer in the presence of the ester group in side chain. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(5): 743-749.
- Thomas, N.L., Birchall, J.D. 1983.** The retarding action of sugars on cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 13(6): 830-842.
- Tsubakimoto, T., Hosoidi, M., Tahara, H. 1984.** Copolymer and Method for Manufacture Thereof. EP Patent 0056627 B1, filed January 15, 1982 and issued October 3, 1984. Tsubakimoto, T., Hosoido, M., & Tahara, H. (1984). U.S. Patent No. 4,471,100. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Uchikawa, H., Hanehara, S., Sawaki, D. 1997.** The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cement and Concrete Research*, 27(1): 37-50.
- Uchikawa, H., Hanehara, S., Shirasaka, T., Sawaki, D. 1992.** Effect of Admixture of hydration of Cement, Adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste, *Cement and Concrete Research*, 22: 1115-1129.
- Ushiro, M., Atarashi, D., Kawakami, H., Sakai, E. 2013.** The effect of superplasticizer present in pore solution on flowability of low water-to-powder cement paste. *Cement Science and Concrete Technology*, 67(1): 102-107.
- Vernet, C., Noworyta, G. 1992.** Reactivity test for fine silicas and pozzolonic mineral additives. Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of cement, New Delhi, Vol III, 79-85.
- Vickers Jr., T.M., Farrington, S.A., Bury, J.R., Brower, L.E. 2005.** Influence of dispersant structure and mixing speed on concrete slump retention. *Cement and Concrete Research*, 35(10): 1882-1890.
- Wang, X., Zhang, J., Yang, Y., Shu, X., Ran, Q. 2018.** Effect of side chains in block polycarboxylate superplasticizers on early-age properties of cement paste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 133(3): 1439-1446.
- Weibel, M., Mishra, R.K. 2014.** Comprehensive understanding of grinding aids. *Zement Kalk Gips*, 67(6): 28-39.

- Whitby, C.P., Scales, P.J., Grieser, F., Healy, T.W., Kirby, G., Lewis, J.A., Zukoski, C.F. 2003.** PAA/PEO comb polymer effects on rheological properties and interparticle forces in aqueous silica suspensions. *Journal of colloid and interface science*, 262(1): 274-281.
- Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., Götz, T. 2007.** Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement and Concrete Composites*, 29: 251-262.
- Xiong, W., Wang, D., Zuo, Y., Wang, Z., Wu, Z. 2008.** *Beton Chinese Edition—Ready-mixed Concrete*, 1: 1-4.
- Xu, X.S. 2005.** Action Mechanism of Chemical Flocculant. *Science Press, Beijing*, 57-71.
- Yamada, K., Ogawa, S., Hanehara, S. 2001.** Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase. *Cement and Concrete Research*, 31(3): 375-383.
- Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S., Matsuhisa, M. 2000.** Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 30(2): 197-207.
- Yang, M., Neubauer, C.M., Jennings, H.M. 1997.** Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: Review and results from paste. *Advanced Cement Based Materials*, 5(1): 1-7.
- Yoshioka, K., Sakai, E., Daimon, M., Kitahara, A. 1997.** Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(10): 2667-2671.
- Zhang, Q. 2011.** Investigating Polymer Conformation in Poly (Ethylene Oxide) (PEO) Based Systems for Pharmaceutical Applications. *Master Thesis*. Department of Applied Physics, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.
- Zhang, Y.R., Kong, X.M., Lu, Z.B., Lu, Z.C., Hou, S.S. 2015.** Effects of the Charge Characteristics of Polycarboxylate Superplasticizers on the Adsorption and the Retardation in Cement Pastes. *Cement and Concrete Research*, 67, 184-196.
- Zhao, Y., Nian, F., Pang, H., Huang, J., Zhao, H., Wang, K., Liao, B. 2018.** Regulating the arm structure of star-shaped polycarboxylate superplasticizers as a means to enhance cement paste workability. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(21): 46312.
- Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., Figi, R., Gauckler, L. 2009.** Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts. *Cement and Concrete Composites*, 31(3): 153-162.
- Zou, F., Tan, H., Guo, Y., Ma, B., He, X., Zhou, Y. 2017.** Effect of sodium gluconate on dispersion of polycarboxylate superplasticizer with different grafting density in side chain. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 55, 91-100.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Süleyman ÖZEN
Doğum Yeri ve Tarihi : Karabük, 30.03.1986
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Malatya Turgut Özal Anadolu Lisesi
Lisans : Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi

İletişim (e-posta) : suleymanozen44@gmail.com

Yayınları

Altun, M.G., Özen, S., Mardani-Aghabaglou, A. 2018. Polipropilen lif kullanımının doğal hidrolik kireçli harçların kuruma büzülmesine etkisi. *Sakarya University Journal of Science*, 22(2): 427-435.

Doğangün, A., Timurağaoğlu, M.Ö., Livaoğlu, R., Özen, S. 2013. Performans of Industrial Structures in Turkey Earthquakes. International Conference on Earthquake Engineering, 29-31 May, 2013, Skopje, Macedonia.

Livaoğlu, R., Çakır, T., Doğangün, A., Durmus, A., Özen, S., Timurağaoğlu, M.Ö. 2013. Structural Response of elevated Tanks During the 1999 Turkey Earthquakes. International Conference on Earthquake Engineering, 29-31 May, 2013, Skopje, Macedonia.

Livaoğlu, R., Doğangün, A., Durmus, A., Özen, S., Timurağaoğlu, M.Ö. 2013. Hydrodynamic pressure variation on 100m³-container of elevated tank due to soil structure interaction. International Conference on Earthquake Engineering, 29-31 May, 2013, Skopje, Macedonia.

Mardani-Aghabaglou, A., Altun, M.G., Özen, S., Ramyar, K. 2017. Kuruma-Büzülme Engelleyici Katkıların Harçların Kuruma-Büzülmesine Etkisi ve Su Azaltıcı Katkı ile Uyumu. Beton 2017 Hazır Beton Kongresi, 13-14 Nisan 2017, İstanbul, Türkiye.

Mardani-Aghabaglou, A., Bayqra, S.H., Ouedraogo, H.A., Özen, S., Yılmaz, G. 2018. Assessment of Effect of Specimen Size on Compressive and Splitting Tensile Strengths of Concrete Mixture. ECSAC'18 – European Conference on Science, Art & Culture, 19-22 April, 2018, Antalya, Turkey.

Mardani-Aghabaglou, A., Bayqra, S.H., Özen, S., Altun, M.G., Faqiri, Z.A., Ramyar, K. 2019. Silindirle sıkıştırılmış beton karışımlarının tasarım yöntemleri ve yapılan çalışmalar. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Doi:10.5505/pajes.2019.93530.

- Mardani-Aghabaglou, A., Geven, E., Özen, S., Yılmaz, G. 2018.** Mineral Katkı Kullanımının Hava Sürükleyici Katkı İçeren Çimento Hamuru Karışımlarının Marsh Hunisi Akış Süresi ve Mini-Çökme Değerlerine Etkisi. International Congress on Engineering and Architecture (ENAR 2018), 14-16 Kasım 2018, Alanya, Antalya, Türkiye.
- Mardani-Aghabaglou, A., Kaptı, T., Özen, S., Altun, M.G., Geven, E., Nematzadeh, A., Ramyar, K., Öztürk, U.B. 2017.** Polikarboksilat-Esaslı Su Azaltıcı Katkının Anyonik Monomer Değişiminin Çimento Hamuru ve Harç Karışımlarının Taze Hal Özelliklerine ve Basınç Dayanımına Etkisi. Chemical Admixtures on Structures 5th International Symposium and Exhibition, 19-20 Ekim 2017, Ankara, Türkiye.
- Mardani-Aghabaglou, A., Nematzadeh, A., Özen, S., Ramyar, K., Yılmaz, G. 2018.** Effect of Permeability Reducing Admixture on Some Fresh Properties of Cement Paste Containing High Range Water Reducing Admixture. ECSAC'18 – European Conference on Science, Art & Culture, 19-22 April, 2018, Antalya, Turkey.
- Mardani-Aghabaglou, A., Ouedraogo, H.A., Özen, S., Yılmaz, G. 2018.** Çelik Lif Kullanımının Kendiliğinden Yerleşen Betonların Taze Hal Özelliklerine ve Basınç Dayanıma Etkisi. International Congress on Engineering and Architecture (ENAR 2018), 14-16 Kasım 2018, Alanya, Antalya, Türkiye.
- Mardani-Aghabaglou, A., Özen, S. 2017.** Transport Properties of Mortar Mixture Containing Metakaolin. The International Conference on Engineering Technology and Innovation (ICETI), 22-26 March, 2017, Sarajevo, Bosnia-Herzegovina.
- Mardani-Aghabaglou, A., Özen, S., Altun, M.G. 2018.** Durability performance and dimensional stability of polypropylene fiber reinforced concrete. *Journal of Green Building*, 13(2): 20-41.
- Mardani-Aghabaglou, A., Özen, S., Altun, M.G. 2017.** Assessment of Utilization Effect of Permeability Reducing Admixture on Transport Properties of Mortar Mixture Containing High Range Water Reducing Admixture. III. International Conference on Engineering and Natural Sciences, 3-7 May, 2017, Budapest, Hungary.
- Mardani-Aghabaglou, A., Özen, S., Altun, M.G., Ramyar, K., Kaptı, T., Ünlü, A. 2018.** Effect of Anionic Monomer Change of Polycarboxylate-Based Water Reducing Admixture on Fresh Properties and Compressive Strength of Self-Compacting Concrete. 13th International Congress on Advances in Civil Engineering (ACE 2018), 12-14 September, 2018, İzmir, Turkey.
- Mardani-Aghabaglou, A., Özen, S., Altun, M.G., Yılmaz, G. 2017.** Polipropilen Lif Kullanım Oranının Beton Karışımlarının Dayanımına Etkisi. XX. Ulusal Mekanik Kongresi, 05-09 Eylül 2017, Bursa, Türkiye.
- Mardani-Aghabaglou, A., Özen, S., Ramyar, K. 2017.** Sulfate Resistance of Polypropylene Fiber Reinforced Concrete. The International Conference on Engineering Technology and Innovation (ICETI), 22-26 March, 2017, Sarajevo, Bosnia-Herzegovina.
- Mardani-Aghabaglou, A., Özen, S., Yazıcı, Ş. 2017.** Influence of Aggregate Type on Compressive Strength of Concrete Mixture. III. International Conference on Engineering and Natural Sciences, 3-7 May, 2017, Budapest, Hungary.
- Mardani-Aghabaglou, A., Özen, S., Bayqra, S.H., Ouedraogo, H.A. 2018.** Farklı puzolanların tekli, ikili ve üçlü çimentolu sistemleri içeren harç karışımlarının dayanımı ve geçirgenlik performansı açısından kıyaslanması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(1): 612-625.

- Nematzadeh, A., Geven, E., Özen, S., İlhan, M., Mardani-Aghabaglou, A. 2019.** Effect of different permeability reducing admixture on flow ability performance of different type of mineral admixture-containing mortar mixtures. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 37(2): 625-640.
- Özen, S., Altun, M.G., Mardani-Aghabaglou, A., Ünlü, A., Kaptı, T., Ramyar, K. 2019.** Polikarboksilat-Esaslı Yüksek Oranda Su Azaltıcı Katkı Ana Zincir Uzunluğunun Çimentolu Sistemlerin Taze Hal Özelliklerine Etkisi, 10. Uluslararası Beton Kongresi, 02-04 Mayıs 2019, Bursa-Türkiye.
- Özen, S., Şengül, C., Çolak, U., Taşdemir, M.A., Reyhancan, İ.A. 2016.** Physical, Mechanical and Radiational Properties of Heavyweight Concretes Used for Structural and Radiation Shielding Purposes. International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS), 24-28 May, 2016, Sarajevo, Bosnia-Herzegovina.
- Özen, S., Şengül, C., Erenoğlu, T., Çolak, U., Reyhancan, İ.A., Taşdemir, M.A. 2014.** Design and Physical Properties of Heavyweight Concretes Used for Structural and Radiation Shielding Purposes. 11th International Congress on Advances in Civil Engineering (ACE2014), 21-25 October, 2014, Istanbul, Turkey.
- Özen, S., Şengül, C., Erenoğlu, T., Çolak, Ü., Reyhancan, I. A., Taşdemir, M.A. 2016.** Properties of heavyweight concrete for structural and radiation shielding purposes. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41(4): 1573-1584.
- Özen, S., Şengül, C., Taşdemir, M.A., Erenoğlu, T., Ekim, H., Ilıcalı, T. 2013.** Farklı Agregalarla Üretilen Ağır Betonların Tasarımı ve Mekanik Özellikleri. Beton 2013 Hazır Beton Kongresi, 21-23 Şubat 2013, İstanbul, Türkiye.