

**SU AZALTICI KATKI ANYONİK MONOMER  
DEĞİŞİMİNİN FARKLI C<sub>3</sub>A İÇERİĞİNDEKİ  
ÇİMENTOLU SİSTEMLERİN DAVRANIŞINA ETKİSİ**

**Kemal KARAKUZU**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SU AZALTICI KATKI ANYONİK MONOMER DEĞİŞİMİNİN FARKLI C<sub>3</sub>A  
İÇERİĞİNDEKİ ÇİMENTOLU SİSTEMLERİN DAVRANIŞINA ETKİSİ**

Kemal KARAKUZU  
0000-0002-1023-3962

Doç. Dr. Ali MARDANI  
(Danışman)

DOKTORA TEZİ  
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2023  
Her Hakkı Saklıdır

## TEZ ONAYI

Kemal KARAKUZU tarafından hazırlanan “SU AZALTICI KATKI ANYONİK MONOMER DEĞİŞİMİNİN FARKLI C<sub>3</sub>A İÇERİĞİNDEKİ 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

<b>Başkan :</b>	Doç. Dr. Ali MARDANI 0000-0003-0326-5015 Bursa Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza
<b>Üye :</b>	Prof. Dr. Kambiz RAMYAR 0000-0003-2200-2691 Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yapı Malzemesi Anabilim Dalı	İmza
<b>Üye :</b>	Prof. Dr. Nilüfer ÖZYURT ZİHNİOĞLU 0000-0003-4533-8702 Boğaziçi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza
<b>Üye :</b>	Prof. Dr. Burak FELEKOĞLU 0000-0002-7426-1698 Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yapı Malzemesi Anabilim Dalı	İmza
<b>Üye :</b>	Dr. Öğr. Üyesi Süleyman ÖZEN 0000-0001-5522-427X Bursa Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**  
**Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN**  
**Enstitü Müdürü**  
.././2023

**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.**

**17/03/2023**

**Kemal KARAKUZU**

## TEZ YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Doç. Dr. Ali MARDANI  
17/03/2023

Kemal KARAKUZU  
17/03/2023

İmza

Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum  
anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

İmza

Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum  
anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

## ÖZET

Doktora Tezi

SU AZALTICI KATKI ANYONİK MONOMER DEĞİŞİMİNİN FARKLI C<sub>3</sub>A İÇERİĞİNDEKİ ÇİMENTOLU SİSTEMLERİN DAVRANIŞINA ETKİSİ

**Kemal KARAKUZU**

Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Doç. Dr. Ali MARDANI

Bu tez çalışmasında, polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkı (PCE) anyonik grup içeriğinin farklı oranda C<sub>3</sub>A ve uçucu kül içeren çimentolu sistemlerle uyumu incelenmiştir. Tez çalışması 2 farklı aşamadan oluşmuştur. 1. aşamada, kontrol katkısının %100 karboksilat olan anyonik grubu farklı oranlarda fosfat ve sülfonat grupları ile ikame edilmiştir. 2. aşamada ise kontrol, fosfat ve sülfonat ikameli PCE'lerin anyonik yük yoğunluğu değiştirilmiştir. Böylece, toplamda 19 farklı PCE sentezlenmiştir. %2.13, %3.60, %6.82 ve %9.05 olmak üzere 4 farklı C<sub>3</sub>A oranına sahip çimento kullanılmıştır. Çimento, ağırlıkça %0, %15, %30 ve %45 oranında uçucu kül ile ikame edilerek farklı PCE'ler içeren hamur ve harç karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımların taze hal, reolojik ve bazı sertleşmiş hal özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, anyonik grup içeriği ve anyonik yük yoğunluğu değişimi, PCE'nin performansını önemli ölçüde etkilemiştir. Fosfat ve sülfonat ikame oranının sırasıyla, %9 ve %5 oranına kadar artması ile karışımların incelenen özellikleri iyileşmiştir. Ayrıca, PCE anyonik yük yoğunluğunun artması ile akış performansı olumlu etkilenmiştir. Bu bağlamda, en iyi performans %5 oranında sülfonat ikame edilen ve anyonik yük yoğunluğu yüksek PCE ile elde edilmiştir. İlaveten, söz konusu özellikler açısından %3.60 oranında C<sub>3</sub>A içeren karışım en iyi performans sergilemiştir. C<sub>3</sub>A içeriğinin belli bir değere kadar artışı ile karışımların sertleşmiş hal özellikleri olumlu etkilenmiştir. Ayrıca, çimentonun C<sub>3</sub>S içeriği ve inceliğinin de karışımların incelenen özellikleri üzerine büyük etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır. Uçucu kül ilavesi ile karışımların PCE ihtiyacı ve zamana bağlı kıvam koruma performansı olumlu, ancak, diğer taze özellikleri olumsuz etkilenmiştir. Ayrıca %45 oranında uçucu kül içeren hamur ve harç karışımlarına PCE ilavesi, dispersiyon etkisi sayesinde karışımların homojen şekilde hazırlanmasına katkı sağlamıştır. %15'in üzerinde uçucu kül ikame edilmesi ile harç karışımlarının basınç dayanımı azalmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Su azaltıcı katkı, anyonik grup, anyonik yük yoğunluğu, C<sub>3</sub>A, uçucu kül, reoloji

**2023, xiii + 228 sayfa.**

## ABSTRACT

PhD Thesis

EFFECT OF WATER REDUCING ADMIXTURE ANIONIC MONOMER CHANGE  
ON BEHAVIOR OF CEMENT SYSTEMS HAVING DIFFERENT C<sub>3</sub>A CONTENT

**Kemal KARAKUZU**

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

**Supervisor:** Assoc. Prof. Dr. Ali MARDANI

In this thesis, the compatibility of the polycarboxylate-based water reducing admixtures (PCE) having various anionic group contents with cementitious systems containing different proportions of C<sub>3</sub>A and fly ash was investigated. The thesis study was carried out in two different stages. In the first stage, 100% carboxylate anionic group of the reference PCE was substituted with phosphate and sulfonate groups at different ratios. In the second stage, the anionic charge density of the reference, phosphate and sulfonate substituted PCEs was changed. Thus, 19 different PCEs were synthesized in total. Cements with 4 different C<sub>3</sub>A ratios of 2.13%, 3.60%, 6.82% and 9.05% was used. Cement was substituted with fly ash at the ratio of 0%, 15%, 30% and 45% by weight to prepare paste and mortar mixtures containing different PCEs. Fresh state, rheological and some hardened state properties of the mixtures were investigated. According to the results, the investigated properties of the mixtures improved with the increase of phosphate and sulfonate substitution ratio up to 9% and 5%, respectively. Moreover, the flow performance was positively affected with the increase in PCE anionic charge density. In this context, the best performance was obtained with PCE having 5% sulfonate substituted and high anionic charge density. In addition, the mixture containing 3.60% C<sub>3</sub>A exhibited the best performance in terms of aforementioned properties. The hardened properties of the mixtures were positively affected by increasing the C<sub>3</sub>A content up to a certain value. It was also found that the C<sub>3</sub>S content and fineness of the cement had a great influence on the mixture properties. The PCE requirement and consistency retention performance of the mixtures were positively affected by the addition of fly ash, but other fresh properties were negatively affected. PCE addition to paste and mortar mixtures containing 45% fly ash contributed to the homogeneity of the mixtures due to its dispersing effect. The compressive strength of mortar mixtures decreased with the addition of more than 15% fly ash.

**Keywords:** Water reducing admixture, anionic group, anionic charge density, C<sub>3</sub>A, fly ash, rheology

**2023, xiii + 228 pages.**

## TEŞEKKÜR

Tez çalışması kapsamında bilgi ve tecrübesiyle desteğini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Ali MARDANI'ye sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca, tezin şekillenmesinde fikirleriyle destek veren Prof. Dr. Kambiz RAMYAR, Prof. Dr. Burak FELEKOĞLU ve Dr. Öğr. Üyesi Süleyman ÖZEN'e ve eğitim hayatıma katkı sunan tüm hocalarıma sonsuz teşekkür ederim.

Doktora sürecinde, gerek deneysel çalışmalar sırasında, gerek raporlama ve makale yazım aşamalarında birlikte yükü omuzladığımız çalışma arkadaşım Dr. Veysel KOBYA'ya, deneysel çalışmalarına destek veren İnşaat Mühendisliği Yapı Malzemeleri Laboratuvarı ekibinden Yahya KAYA, Sultan Husein BAYQRA, Hatice Gizem ŞAHİN, Müge TEMEL, Mustafa KANAT, Emrullah DİRLİK, Vedat AKBUGA, İbrahim ELDEMİR, Demet BİNGÖL'e,

PCE'lerin sentezlenmesinde verdikleri destek için Polisan Kimya AŞ'den Tolga KAPTI ve Ayda ÜNLÜ'ye,

Çimento ve uçucu kül temininde sağladıkları destekten ötürü Bolu Oyak Çimento, Bursa Çimento ve Bursa Beton yetkililerine,

Çalışmamı 219M425 No'lu TUBİTAK 1001 projesiyle ve YÖK100/2000 programıyla destekleyen TUBİTAK'a ve YÖK'e,

Öğrenim hayatım boyunca gösterdikleri sabır ve özveriden dolayı annem ve babam başta olmak üzere tüm aileme, yoğun ve stresli tez çalışması süresince desteğini hep hissettiğim ve varlığıyla bana güç veren kıymetli eşim Elif Nur KARAKUZU'ya ve doktora sürecimin içerisinde dünyaya gelerek hayatıma renk katan oğlum Akif KARAKUZU'ya teşekkür ederim.

Kemal KARAKUZU  
17/03/2023



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Çimento.....	5
2.1.1. Çimentonun hidratasyonu.....	8
2.2. Su Azaltıcı Katkılar.....	12
2.2.1. Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıları.....	12
2.2.2. Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların sentezlenmesi.....	14
2.2.3. Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların etki mekanizması.....	15
2.2.4. Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların kimyasal yapısı.....	21
2.2.5. PCE'nin priz geciktirme etkisi.....	35
2.2.6. Adsorbe olmayan PCE.....	37
2.2.7. PCE'nin moleküler konformasyonu.....	38
2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Çimento Esaslı Parametreler.....	40
2.3.1. C <sub>3</sub> A içeriği.....	41
2.3.2. Sülfat içeriği.....	42
2.3.3. İncelik.....	44
2.3.4. Puzolanlar.....	45
2.3.5. Alçı.....	50
2.3.6. Reolojik özellikler.....	50
2.4. Konu İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	58
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	70
3.1. Malzemeler.....	70
3.1.1. Çimento.....	70
3.1.2. Uçucu kül.....	71
3.1.3. Agregası.....	72
3.1.4. Su.....	73
3.1.5. Polikarboksilat-eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkıları.....	73
3.2. Karışımların Hazırlanması ve Deneylerin Yapılışı.....	76
3.2.1. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizi.....	76
3.2.2. Adsorpsiyon miktarının belirlenmesi.....	78
3.2.3. Zeta-potansiyeli.....	79
3.2.4. X ışını kırınımı (XRD).....	79
3.2.5. Birinci ve ikinci aşamada uygulanan deneysel yöntemler.....	79
3.3. Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Ön Deneyler.....	87
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	101
4.1. Birinci Aşama: PCE Anyonik Grup Tipi ve İkame Oranının Farklı C <sub>3</sub> A İçeriğine Sahip Çimentolu Sistemler Üzerine Etkisi.....	101

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b>Sayfa</b>
4.2. Birinci Aşama: PCE Anyonik Grup Tipi ve İkame Oranının Farklı Oranda Uçucu Kül İçeriğine Sahip Çimentolu Sistemler Üzerine Etkisi.....	126
4.2. İkinci Aşama: PCE Anyonik Grup Tipi ve Anyonik Yük Yoğunluğunun Farklı C <sub>3</sub> A İçeriğine Sahip Çimentolu Sistemler Üzerine Etkisi.....	147
4.4. İkinci Aşama: PCE Anyonik Grup Tipi ve Anyonik Yük Yoğunluğunun Uçucu Kül İçeren Çimentolu Sistemler Üzerine Etkisi.....	168
5. SONUÇ.....	187
KAYNAKLAR.....	195
EKLER.....	209
ÖZGEÇMİŞ.....	228

## 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 <sup>-</sup>	Klorür
cps	Centepoise
$Fe_2O_3$	Demir III Oksit
$K_2O$	Potasyum Oksit
MgO	Magnezyum Oksit
$Na_2O$	Sodyum Oksit
$SO_3$	Kükürt Trioksit
$SiO_2$	Silisyum Dioksit
$T_0$	Eşik kayma gerilmesi (Pa)
$\dot{\gamma}$	Deformasyon hızı
$\tau$	Kayma gerilmesi
$\mu$	Plastik viskozite
b	Herschel-Bulkley kıvam katsayısı
p	Herschel-Bulkley indeksi

### Kısaltmalar

AA	Akrilik asit
AAME	Akrilik asit metil ester
ACI	American concrete institute
AM	Akrilamit
AMPS	Akrilamit metil propan sülfonik
AP	Amonyum persülfat
APEG	Alil Eter
ASR	Alkali silika reaksiyonu
ASTM	American society for testing and materials
CH	Portlandit
C-S-H	Kalsiyum silika hidrat
EKG	Eşik kayma gerilmesi
EN	European norms
F	Fosfat
FRP	Free radical polymerization
FTIR	Fouirer transform infrared spektrofotometre
GPC	Gel permeation chromatography
HPEG	Metialil Eter
IPEG	İzoprenol Eter
K	Karboksilat
LOI	Loss of ignition
MPA	Merkaptopropionik asit
MPa	Metrik Sistemin Basınç Birimi
MPEG	Metakrilat Ester

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Mw	Ağırlıkça ortalama moleköl ağırlığı
Mn	Sayıca ortalama moleköl ağırlığı
PAI	Puzolanik aktivite indeksi
PC	Polikarboksilat
PCE	Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkı
PDI	Polidisperite index
PEG	Polietilen glikol
pH	Power of hydrogen
RAFT	Reversible addition-fragmentation chain transfer
RI	Refractive index
RILEM	Réunion internationale des laboratoires et experts des matériaux
S	Sülfonat
S/ç	Su/çimento
S/b	Su/bağlayıcı
SEM	Scanning electron microscope
SFS	Sodyum formaldehit sülfoksilat
SG	Sodyum glukonat
SMAS	Sodyum metalil sülfonat
TOC	Total organic carbon
TS	Türk standartları
TSE	Türk standartları enstitüsü
UK	Uçucu kül
VPEG	Vinil Eter
YFC	Yüksek fırın cürufu

## ŞEKİLLER DİZİNİ

		<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1.	Çimento üretim aşamaları (Baradan, 2015) .....	6
Şekil 2.2.	Optik mikroskopta çekilmiş çimento hamuru parlak kesit fotoğrafı (1) C <sub>3</sub> S, (2) C-S-H, (3) C <sub>2</sub> S, (4) C <sub>3</sub> A ve C <sub>4</sub> AF ve (5) Ca(OH) <sub>2</sub> (Baroghel-Bouny, 1994) .....	9
Şekil 2.3.	Portland çimentosunun hidrasyonu sırasında ısı salımının aşamalar halinde şematik olarak gösterimi (Taylor, 1998) .....	10
Şekil 2.4.	Hidrasyon reaksiyonları sırasında zamanla meydana gelen reaksiyonlar (Gonçalves ve Margarido, 2015) .....	11
Şekil 2.5.	Karma oksitlerin zamana bağlı dayanıma etkisi (Mindess, 2002).....	11
Şekil 2.6.	Tarak benzeri PCE'nin şematik gösterimi (Qi vd., 2020)...	13
Şekil 2.7.	RAFT polimerizasyon mekanizması: (a) RAFT ajanının durgun polimer türlerine dönüşümü (b) Çok sayıda durgun polimer türü üzerinde radikal değişiminden sorumlu dejeneratif transfer reaksiyonu (Yu vd., 2016).....	15
Şekil 2.8.	PCE'nin çimento yüzeyine adsorpsiyonu ve itkinin şematik gösterimi (Li vd., 2014).....	16
Şekil 2.9.	Yüzeyinde eşit olmayan polimer dağılımı gösteren hidrate çimento tanesinin şematik gösterimi (Plank ve Hirsch, 2007).....	17
Şekil 2.10.	Su azaltıcı katkının dozajına bağlı olarak adsorpsiyon izotermi ve 1. ve 2.tabaka adsorpsiyon davranışı (Zhang ve Kong, 2015).....	20
Şekil 2.11.	a) Polinaftalin sülfonat esaslı (NSF) ve b) Polikarboksilat esaslı (PCE) katkıların çimento yüzeyine tabaka halinde adsorpsiyonunun şematik gösterimi (Zhang ve Kong, 2015).....	20
Şekil 2.12.	Fosfonat, fosfat, karboksilat, sülfonat ve sülfatın Ca <sup>+2</sup> adsorpsiyonu ve bağlanma kuvvetine bağlı olarak ortaya çıkan Ca-O arası mesafe (Å) (Zhao vd., 2018a) .....	22
Şekil 2.13.	Düşük yan zincir yoğunluğuna sahip iki polikarboksilatın tek dişli koordinasyonu (solda) ve yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip iki polikarboksilatın iki dişli koordinasyonu (sağda) (Plank ve Sachsenhauser, 2009)....	24
Şekil 2.14.	Karboksilat grubundaki oksijen atomunun kalsiyum iyonu ile kompleksleşmesi (Zhang vd., 2017).....	25
Şekil 2.15.	Organo-silanların tipik yapısı (Hermanson, 2010).....	29
Şekil 2.16.	Çeşitli tip PCE polimerlerinin kimyasal kompozisyonu (Plank vd., 2015).....	33
Şekil 2.17.	Yıldız şekilli PCE'nin çimento yüzeyine adsorbe olması (Plank vd., 2015).....	34
Şekil 2.18.	Farklı oranlarda PCE kullanımının hidrasyon ısısına etkisi (Zhang ve Kong, 2015).....	36

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

		<b>Sayfa</b>
Şekil 2.19.	Adsorbe olmayan PCE ve adsorbe olmayan eş-dağıtıcı maddenin gösterimi (Ilg ve Plank, 2020).....	38
Şekil 2.20.	Suda (a, b, c, d) ve çimento boşluk çözeltisinde (e, f, g, h) sırasıyla; MPEG tipi, IPEG tipi, IPEG tipi (aynı moleküler ağırlığında ancak farklı monomer dizisinde) ve APEG tipi PCE'lerin konformasyonları (Hirata vd., 2017).....	39
Şekil 2.21.	PCE'nin 13 farklı çimento üzerinde yayılma performansı (Plank vd., 2015).....	41
Şekil 2.22.	Beton teknolojisinde kullanılan çeşitli puzolanların özgül yüzey alanları ve parçacık boyutları (Sobolev ve Ferrada-Gutierrez, 2005).....	45
Şekil 2.23.	Portland çimentosu, kalsiyum alüminat, kalsiyum sülfat ve cüruf, uçucu kül, silis dumanı, doğal puzolan, kil gibi en yaygın çimentolu malzemelerin tipik bileşimini temsil eden CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> üçlü diyagramı (Aitcin ve Flatt, 2015).....	46
Şekil 2.24.	Uçucu kül parçacıklarına ait SEM görüntüleri (Wang vd., 2021).....	47
Şekil 2.25.	Farklı özellikteki sıvılar için akma eğrileri, 1. Newtonyen akış davranışı, 2. Psödoplastik (yalancı plastik) akış davranışı, 3. Dilatant akış davranışı, 4. Eşik kayma gerilmeli deformasyon yumuşaması davranışı (Herschel-Bulkley davranışı), 5. Bingham akış davranışı.....	51
Şekil 2.26.	Çimentolu karışım bileşenlerinin reolojiye etkisi (Newman ve Choo, 2003).....	54
Şekil 2.27.	Taze beton kullanılan deformasyon hızları (Saak, 2000)	55
Şekil 2.28.	Adsorbe PCE ve akma gerilmesi arasındaki ilişki (Dalas vd., 2015a).....	56
Şekil 2.29.	Çeşitli deformasyon hızı rejimleri.....	57
Şekil 2.30.	Farklı sülfat türlerinin çimento hamurunun yayılma, marsh hunisi akış süresi ve reolojisine etkisi (He vd., 2020).....	59
Şekil 2.31.	Farklı sülfat türlerinin çimento hamurunda PCE'nin adsorpsiyon davranışına etkisi (He vd., 2020).....	60
Şekil 2.32.	PCE'nin alçı üzerindeki etkisi (Qi vd., 2021).....	62
Şekil 2.33.	C <sub>3</sub> S/C-S-H ve etrenjitin PCE varken (sağ sütun) ve yokken (sol sütun) zeta potansiyel değerleri (Zingg vd., 2008).....	69
Şekil 3.1.	Sentezlenen PCE'lerin kimyasal yapısı a) Kontrol PCE b) Fosfat ikameli PCE c) Sülfonat ikameli PCE.....	73
Şekil 3.2.	PCE'lere ait GPC diyagramları.....	78
Şekil 3.3.	Yüksek devirli hızlı karıştırıcı.....	80
Şekil 3.4.	Reometre cihazı.....	83
Şekil 3.5.	Çalışma kapsamında kullanılan deformasyon hız rejimi.....	83

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

		<b>Sayfa</b>
Şekil 3.6.	0,30 su/bağlayıcı ve %0,10 PCE ile hazırlanan C9 çimentosuna ait aşırı katı hamur karışımının reometre kabındaki durumu.....	89
Şekil 3.7.	Mardani-Aghabaglou (2016) tarafından uygulanan reolojik ölçüm yöntemi.....	90
Şekil 3.8.	Bazı hamur karışımlarının reometre kabındaki görünüşü...	94
Şekil 3.9.	Bazı uçucu küllü harç karışımlarının reoloji ölçüm kabındaki görünüşü.....	95
Şekil 4.1.	Karboksilat, fosfat ve sülfonat içeren PCE'lerin adsorpsiyon miktarları.....	101
Şekil 4.2.	a) C2, b) C3, c) C6, d) C9 çimentosu akış süresi ve doyunluk noktası.....	108
Şekil 4.3.	a) C2 çimentosu b) C3 çimentosu c) C6 çimentosu d) C9 çimentosu ile hazırlanan harç karışımların 60. dk yayılma değerleri.....	114
Şekil 4.4.	0.32 s/ç oranına sahip hamur karışımlarının viskozite ve D.EKG değerleri.....	116
Şekil 4.5.	0.35 s/ç oranına sahip hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değeri.....	117
Şekil 4.6.	Çimento hamurlarına ait XRD paternleri $2\theta = 8 - 10^\circ$ : a) C2, b) C3, c) C6, d) C9.....	118
Şekil 4.7.	Harç karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değeri.....	122
Şekil 4.8.	Harç karışımlarına ait basınç dayanımları.....	125
Şekil 4.9.	(a-b): Uçucu küle ve c): Çimentoya ait SEM görüntüsü....	127
Şekil 4.10.	Farklı uçucu kül ikame oranlarında hedef yayılmayı sağlayan PCE ihtiyaçları ve sabit dozajda (%0.185, çimento ağırlığınca) 60.dk'da bağlı kıvam koruma değerleri.....	132
Şekil 4.11.	0.32 s/b oranına sahip hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri.....	135
Şekil 4.12.	0.35 s/b oranına sahip hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri.....	136
Şekil 4.13.	0.35 s/b oranında PCE içermeyen UK45 karışımın yüzeyinde biriken su.....	138
Şekil 4.14.	Uçucu kül içeren harç karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri.....	140
Şekil 4.15.	%45 oranında uçucu kül içeren harç karışımlarının yüzeyinde biriken su.....	140
Şekil 4.16.	Karışımların başlangıç ve bitiş priz süreleri.....	143
Şekil 4.17.	Uçucukül içeren harç karışımlarına ait basınç dayanımı....	146
Şekil 4.18.	Anyonik yük yoğunluğu farklı PCE'lerin adsorpsiyon miktarları.....	147
Şekil 4.19.	Anyonik yük yoğunluğu farklı PCE'lerin Zeta potansiyel değerleri.....	149

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

		<b>Sayfa</b>
Şekil 4.20.	Harç karışımlarının 60.dk bağıl kıvam koruma performansı.....	154
Şekil 4.21.	0.32 s/ç oranına sahip hamur karışımlarının viskozite ve D.EKG değerleri.....	158
Şekil 4.22.	0.35 s/ç oranına sahip hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değeri.....	159
Şekil 4.23.	Harç karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değeri.....	161
Şekil 4.24.	Hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri.....	164
Şekil 4.25.	Harç karışımlarına ait basınç dayanımı sonuçları.....	167
Şekil 4.26.	Karışımların PCE ihtiyacı ve bağıl kıvam koruma performansı.....	174
Şekil 4.27.	0.32 s/b oranına sahip uçucu kül içeren hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri.....	177
Şekil 4.28.	0.35 s/b oranına sahip uçucu kül içeren hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri.....	179
Şekil 4.29.	Harç karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri.....	181
Şekil 4.30.	Hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri .....	183
Şekil 4.31.	Harç karışımlarının basınç dayanımı sonuçları.....	186



## ÇİZELGELER DİZİNİ

		<b>Sayfa</b>
Çizelge	2.1.	Portland çimentosunun kimyasal bileşenleri ve sınır değerleri (Tokyay, 2016; Neville ve Brooks, 2010) ..... 7
Çizelge	2.2.	Portland çimentosunun karma oksitleri..... 7
Çizelge	2.3.	Bogue denklemleri..... 7
Çizelge	2.4.	Karma oksitlerin hidratasyon karakteristikleri..... 9
Çizelge	2.5.	Farklı beton türlerinin akma gerilmesi ve plastik viskozite değerleri (Khayat vd., 2019) ..... 54
Çizelge	3.1.	Çimentolara ait kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikler..... 70
Çizelge	3.2.	F sınıfı uçucu külün fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri..... 72
Çizelge	3.3.	Standart CEN kumu tane boyu dağılımı ve limitleri..... 72
Çizelge	3.4.	Anyonik grup değişimi yapılan PCE'lere ait bazı özellikler 74
Çizelge	3.5.	Farklı anyonik yük yoğunluğuna sahip PCE'lere ait bazı özellikler..... 75
Çizelge	3.6.	Hamur karışımlarında optimum PCE dozajı ve su/çimento oranının belirlenmesi için yapılan tarama listesi..... 89
Çizelge	3.7.	4 periyotlu ölçüm yöntemiyle elde edilen reolojik parametreler..... 90
Çizelge	3.8.	C sınıfı uçucu kül içeren hamur karışımlarının s/b oranı, ikame oranı ve PCE dozajının belirlenmesi için yapılan tarama listesi..... 93
Çizelge	3.9.	C sınıfı uçucu kül içeren harç karışımlarının s/b oranı, ikame oranı ve katkı dozajının belirlenmesi için yapılan tarama listesi..... 94
Çizelge	3.10.	F sınıfı uçucu kül içeren hamur karışımlarının s/b oranı, ikame oranı ve katkı dozajının belirlenmesi için yapılan tarama listesi..... 96
Çizelge	3.11.	F sınıfı uçucu kül içeren harç karışımlarının ikame oranı ve katkı dozajının belirlenmesi için yapılan tarama listesi..... 96
Çizelge	3.12.	Uçucu kül ikame edilen çimentonun seçilmesinde kullanılan metod (Her çimento tipi için minimum reolojik değerleri veren karışım sayısı toplamı)..... 97
Çizelge	3.13.	2.aşama anyonik/noniyonik mol oranı değişimi için uçucu kül içermeyen karışımlardan elde edilen katkı performans tablosu..... 99
Çizelge	3.14.	2.aşama anyonik/noniyonik mol oranı değişimi için uçucu kül içeren karışımlardan elde edilen katkı seçim tablosu 100
Çizelge	4.1.	PCE Zeta potansiyel değerleri (mV)..... 103
Çizelge	4.2.	Hamur karışımlarına ait Marsh hunisi akış süreleri (s)..... 104
Çizelge	4.3.	Hamur karışımlarına ait mini çökme çapı değerleri (cm)..... 109
Çizelge	4.4.	Hedef yayılma değerini sağlayan ve sabit PCE dozajında hazırlanan harç karışımlarının zamana bağlı yayılması..... 112
Çizelge	4.5.	Harç karışımlarının hava içeriği, taze ve sertleşmiş hal birim hacim ağırlığı değerleri..... 123

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

			<b>Sayfa</b>
Çizelge	4.6.	Kontrol PCE'nin çimento ve uçucu küle adsorpsiyon miktarları.....	126
Çizelge	4.7.	Uçucu kül içeren hamur karışımlarına ait Marsh hunisi akış süreleri (s) .....	129
Çizelge	4.8.	Uçucu kül içeren harç karışımlarına ait basınç dayanımları..	144
Çizelge	4.9.	Hamur karışımlarına ait Marsh hunisi akış süreleri (s).....	151
Çizelge	4.10.	Hamur karışımlarına ait mini çökme çapı değerleri (cm).....	152
Çizelge	4.11.	Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş birim hacim ağırlığı, hava içeriği, ve basınç dayanımı sonuçları.....	165
Çizelge	4.12.	Uçucu kül içeren hamur karışımlarına ait Marsh hunisi akış süreleri (s) .....	169
Çizelge	4.13.	Uçucu kül içeren hamur karışımlarına ait Marsh hunisi akış süreleri (s) .....	170
Çizelge	4.14.	Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş hacim ağırlığı, hava içeriği ve su emme kapasitesi sonuçları.....	184
Çizelge	4.15.	Anyonik grup içeriği ve anyonik yük yoğunluğu değişiminin farklı C <sub>3</sub> A içeriğine sahip hamur ve harç karışımlarının özelliklerine etkisinin genel değerlendirmesi.....	192
Çizelge	4.16.	Anyonik grup içeriği ve anyonik yük yoğunluğu değişiminin uçucu küllü hamur ve harç karışımlarının özelliklerine etkisinin genel değerlendirmesi .....	193

## 1. GİRİŞ

### *Problemin tanıtılması:*

Dünya genelinde ortaya çıkan CO<sub>2</sub> emisyonunun yaklaşık %8'i çimento üretiminden kaynaklandığı bilinmektedir (Monteiro vd., 2017). Çimento üretimi sırasında ortaya çıkan CO<sub>2</sub>'in yaklaşık %60'ı ise, hammadde olarak kullanılan kalsiyum karbonatın (CaCO<sub>3</sub>) kalsiyum oksite (CaO) ayrışması ve ardından klinker üretiminde gerekli yüksek sıcaklıklara (yaklaşık 1450°C) ulaşmak için kullanılan fosil ve ikincil yakıtlardan kaynaklanmaktadır (Andrew, 2018; Worrell vd., 2001). 1 ton çimentonun üretilmesi sırasında 1.2 ton hammadde ve 130kWh enerji tüketiminin yanında, 1 ton CO<sub>2</sub> ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle çimento endüstrisi, konut ve taşımacılıktan sonra en fazla CO<sub>2</sub> yayan üçüncü büyük sektördür (Cement Industry Energy and CO<sub>2</sub> Performance, 2011; Mardani-Aghabaglou, 2016).

Çimentonun neden olduğu bu sorunların azalmasına katkı sağlamanın yanında, çimentolu sistemlerde dayanım ve dayanıklılığı arttırmak, maliyeti düşürmek ve daha çevreci üretimler için çeşitli kimyasal katkıları kullanılmaktadır. Örneğin, betonun taze halde işlenebilirlik, pompalanabilirlik, priz süresi, basınç dayanımı, donma-çözülme ve kuruma büzülmesi gibi durabilite özelliklerinin geliştirilmesi için kimyasal katkıları sıklıkla tercih edilmektedir. Ayrıca; yüksek akıcılığa sahip yüksek dayanımlı beton, su altı betonu ve püskürtme betonu gibi özel betonların üretiminde kimyasal katkıları olmazsa olmaz bileşenlerdendir (Aitcin ve Flatt, 2006; Plank vd., 2015). Gerek çevresel bakımdan gerek ekonomik açıdan bakıldığında çimento-katkı uyumu, istenen işlenebilirliğin sağlanabilmesi için gerekli katkı dozajının azaltılmasının yanı sıra, üstün özelliklere sahip beton karışımları hazırlanabilmesi nedeniyle büyük önem arz etmektedir.

Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların (PCE) dispersiyon performansını etkileyen ve uyumsuzluk problemlerine neden olan birçok parametre mevcuttur. Bu parametreler genellikle çimento için; incelik, kimyasal kompozisyon, C<sub>3</sub>A içeriği, alçı türü ve miktarıdır (Zingg vd., 2009; Alonso vd., 2013); PCE için ise mikroskobik yapısı ve akışkanlaştırma etkisi, kimyasal yapısı, zincir özellikleri, dozaj, ekleme zamanı ve şekli gibi faktörlerdir (Wang vd., 2022; Aiad, 2003). Çimento-PCE uyumsuzluğu, başta işlenebilirlik kaybı olmak üzere daha yüksek PCE ihtiyacı ve şiddetli ayrışma gibi birçok

önemli probleme yol açabilmektedir (Han vd., 2011; Liu vd., 2021). Çimento-PCE uyumsuzluğuna neden olan başlıca etkenler şu şekilde sıralanabilir: sülfat iyonları ve PCE arasındaki rekabetçi adsorpsiyon nedeniyle PCE'nin çimento yüzeyine sınırlı/yetersiz adsorpsiyonu, alüminatın erken hidrasyon ürünlerine yan zincirlerinin interkalasyonu nedeniyle PCE'nin fonksiyon kaybı (Plank vd., 2010), C<sub>3</sub>A'nın hidrasyonuna bağlı olarak büyük miktarda etrenjitin çökmesiyle ani yüzey alanı (specific surface) artışı, C<sub>3</sub>A'nın hızlı reaksiyonu sonucu karışımların hızlı priz alması (Mardani-Aghabaglou vd., 2017). Birçok araştırmacı, PCE üzerinde çeşitli modifikasyonlar yaparak çimento C<sub>3</sub>A içeriği nedeniyle ortaya çıkan bu uyumsuzlukların giderilmesini amaçlamışlardır (Zingg vd., 2009; Mardani-Aghabaglou vd., 2017a; Alonso vd., 2015).

Çimento hamurunun reolojik özelliklerini belirleyen en önemli parametrelerden birisi de PCE'nin adsorpsiyon yeteneğidir. Genel olarak PCE'nin çimento yüzeyindeki adsorpsiyon miktarının artmasıyla çimento hamurunun akışkanlığında da artış meydana gelir ve adsorpsiyonun doygunluk noktasına ulaşmasıyla maksimum akışkanlık elde edilir. Doymuluk noktası, polimerin yapısı ve çimento yüzey özelliğine göre değişkenlik göstermektedir (Yamada vd., 2000; Hanehara ve Yamada, 2008; Altun vd., 2020; Özen vd., 2021). Adsorpsiyon ilgisi (afinite), farklı su azaltıcı katkıları ve adsorpsiyon yüzeyi için değişkenlik gösterebilmektedir (Zhang ve Kong, 2015; Dalas vd., 2015a). PCE'nin anyonik ve non-iyonik kısımlarında çeşitli modifikasyonlar yapılarak adsorpsiyon özelliklerinin iyileştirilmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır (Yamada vd., 2000; Plank ve Sachsenhauser, 2009; Kai vd., 2019; Zhang ve Kong, 2015; He vd., 2019a; Stecher ve Plank, 2019; Özen vd., 2020a; Özen vd., 2020b).

Literatürde, farklı anyonik grupların çimentolu sistemler üzerindeki davranışı ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur (Zhao vd., 2018a; Yamada vd., 2000; Wang vd., 2019; Stecher ve Plank, 2019; Lin vd., 2021; Özen vd., 2021a). Ayrıca, karboksikat gruplarının C<sub>3</sub>A ile etkileşimi ile ilgili çok sayıda araştırmanın yapıldığı görülmüştür (Zingg vd., 2009; Alonso ve Puertas, 2015; Liu vd., 2021; Luke ve Aitcin, 1990). Ancak, karboksilat anyonik grubuna ek olarak, fosfat ve sülfonat anyonik gruplarını içeren PCE'lerin farklı C<sub>3</sub>A içeriğine sahip çimentolarla ve uçucu kül ikameli çimentolarla uyumu konusunda herhangi bir araştırmaya rastlanılmamıştır.

### ***Çalışmanın amacı ve kapsamı:***

Bu tez çalışmasında, farklı anyonik grup içeriğine sahip PCE'lerin, farklı oranda C<sub>3</sub>A ve uçucu kül içeriğine sahip çimentolu sistemlerin çeşitli taze ve sertleşmiş hal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Çalışma, 2 farklı boyutta gerçekleştirilmiştir. Bunlar;

*1-Çimento-katkı uyumunu etkileyen PCE kaynaklı parametrelerin belirlenmesi.* Bu başlıkta bağlayıcı olarak aynı hammaddeden üretilmiş farklı C<sub>3</sub>A içeriğine sahip 4 adet CEMI 42.5 R tipi çimento kullanılmıştır. Burada, PCE kaynaklı parametrelerin uyum üzerindeki etkisi ve bu etkinin çimento özelliklerine göre değişimi incelenmiştir.

*2-Farklı oranda uçucu kül ikame edilen çimentolu karışımların PCE ile uyumunu etkileyen parametrelerin belirlenmesi.* Bu aşamada termik santrallerin atığı olan ve Türkiye'de de bol miktarda bulunabilen F sınıfı uçucu kül kullanılmıştır. Uçucu kül çimento ağırlığının %15, 30 ve 45'i oranında ikame edilmiştir.

Bu amaçla, istenilen özelliklere sahip 22 çeşit PCE, Polisan Kimya A.Ş. tarafından sentezlenmiştir. Sentezlenen PCE'lerin anyonik grup tipi ve anyonik yük yoğunluğu değişiminin 4 farklı çimento esaslı ve bunlardan üretilen uçucu küllü karışımların taze hal, reolojik performans ve bazı sertleşmiş hal özelliğine etkisi irdelenmiştir. Böylece, çimento-katkı uyumunu etkileyen PCE kaynaklı parametreler ve bunların bağlayıcı kaynaklı parametreler ile etkileşimi belirlenmiştir. Yukarıda vurgulanan her iki yaklaşımda da 22 adet PCE kullanılmıştır. Etkin parametreleri net bir şekilde ortaya koymak amacı ile her seri katkıda mümkün mertebede diğer özellikler sabit tutularak sadece tek parametre değiştirilmiştir. PCE faktörlerinin belirlenmesinde aşağıda sıralanan 2 aşamalı inceleme gerçekleştirilmiştir.

**1.Aşama:** Bu aşamada, anyonik grupların farklı fonksiyonel gruplar ile ikame edilmesinin bağlayıcı-katkı uyumuna etkisi incelenmiştir. Katkıların anyonik grubu hariç diğer tüm özellikleri (yoğunluk, ana zincir uzunluğu, yan zincir uzunluğu, bağ yapısı) sabit tutularak 3 farklı seri PCE sentezlenmiştir. Bu amaçla, 1.seride anyonik grubu % 100 karboksilat olan PCE'ye (kontrol PCE) ilaveten, 2. ve 3. seride, kontrol PCE'nin anyonik grubu %1, %3, %5, %7, %9 ve %20 mol oranlarında sırasıyla fosfat ve sülfonat fonksiyonel grupları ile ikame edilmiştir. Bu aşamada, toplam 13 farklı PCE

sentezlenmiştir. Hamur ve harç karışımlarının taze hal, reolojik ve bazı sertleşmiş hal özellikleri dikkate alınarak karboksilat grubunun fosfat ve sülfonat anyonik grupları ile ikame edilmesi kıyaslanarak her seri katkı için en etkin ikame oranı belirlenmiştir. Ayrıca, 1.ve 2.aşamalar için, çimento katkı uyumu bakımından en etkili performansın elde edildiği çimento belirlenerek, %15, 30 ve 45 oranlarında uçucu kül ikame edilerek deneyler tekrar edilmiştir.

**2.Aşama:** PCE anyonik yük yoğunluğu değişiminin bağlayıcı-katkı uyumuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, kontrol PCE'ye ilaveten 1. aşamada fosfat ve sülfonat fonksiyonel grubu ikame edilen gruplardan her bir seri için en etkili performansın elde edildiği F9 ve S5 katkıları seçilmiştir. Bu PCE'lerin mevcut ikame oranları değiştirilmeden anyonik grubun yoğunluğu değiştirilip toplam anyonik yük yoğunlukları artırılarak ve azaltılarak 9 farklı PCE sentezlenmiştir. Sentezlenen PCE'lerin bağlayıcı-katkı uyumuna etkisi araştırılmıştır.

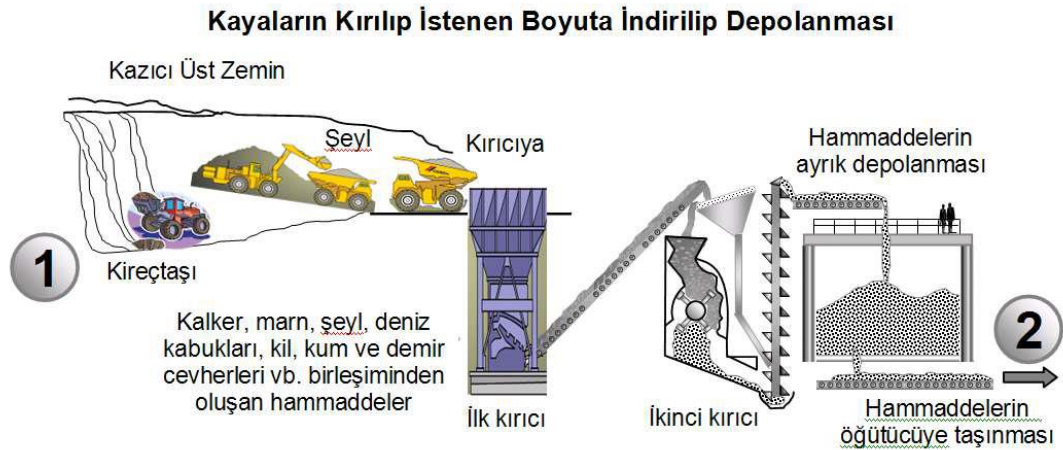
Tez kapsamında yapılan çimento katkı uyumu çalışmaları; adsorpsiyon miktarı, Zeta-potansiyeli, X ışını kırınımı (XRD), taranmış elektron mikroskopu (SEM), Marsh hunisi akış süresi ve mini yayılma, PCE ihtiyacı, zamana bağlı kıvam koruma performansı, priz süresi, reolojik özellikleri, hava içeriği, basınç dayanımı ve boşluk yapısı olmak üzere farklı açılardan incelenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

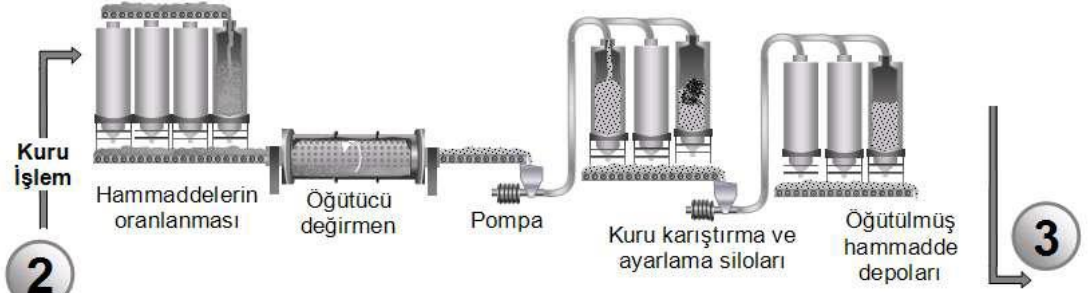
Çimentoların kimyasal ve mineralojik bileşimi, sertleşmiş malzemelerin mikro yapısını ve dolayısıyla makroskobik özelliklerini belirlemektedir. Mikroyapı ve kimyasal özellikler arasındaki ilişkinin anlaşılması, çimento esaslı malzemelerin hizmet süreleri boyunca davranışlarının doğru bir şekilde değerlendirilmesine katkıda bulunur (Gonçalves ve Margarido, 2015).

### 2.1. Çimento

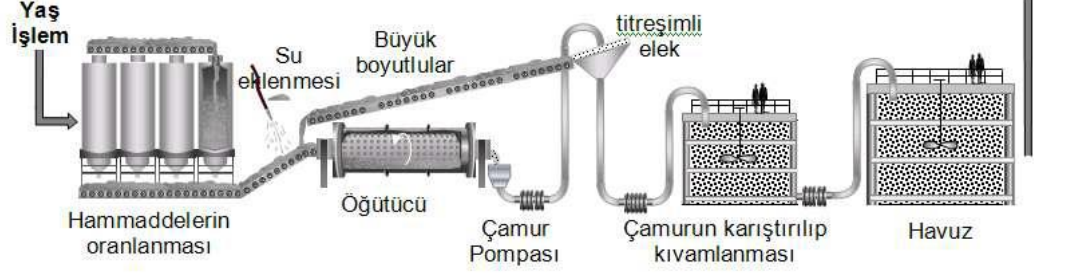
Genellikle kil (yaklaşık %25) ve kireçtaşından (yaklaşık %75) oluşan hammaddeler, belli oranlarda karıştırılarak döner fırınlarda 1450°C'ye varan sıcaklıklarda ısıtılır ve klinker meydana gelir. Klinkerin alçı ile birlikte öğütülmesi sonucu Portland çimentosu ortaya çıkar. Çimentonun döner fırınlarda üretimi sırasında kireçtaşından CaO, MgO ve CO<sub>2</sub>; kilden ise SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi ürünler ortaya çıkmaktadır. Bu ürünlerin kuru veya yaş metoda göre hazırlanarak döner fırınlarda çeşitli sıcaklıklarda reaksiyona girmesi sonucu, çimentoyu oluşturan karma oksitler meydana gelmektedir (Neville ve Brooks, 2010). Şekil 2.1'de çimentonun üretim aşamaları, Çizelge 2.1'de çimentonun kimyasal bileşenleri, Çizelge 2.2'de çimentonun karma oksitleri gösterilmiştir (Baradan, 2015).



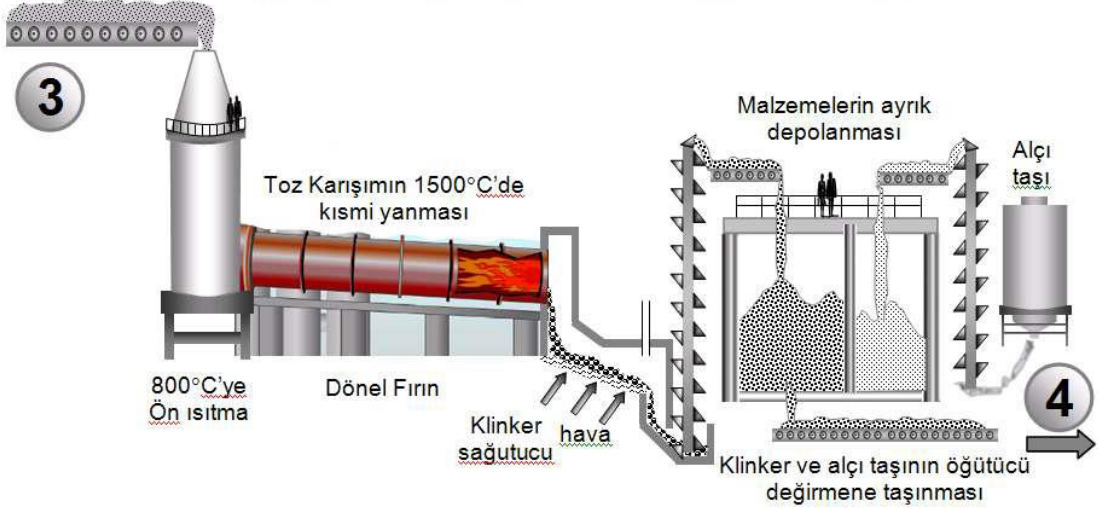
### Hammaddelerin Toz Haline Getirilip Karıştırılması



### Hammaddelerin Su ile karıştırılıp Ayarlanması



### Ham Karışımı Çimento Klinkerine Dönüştüren Yakma İşlemi



Şekil 2.1. Çimento üretim aşamaları (Baradan, 2015)



**Çizelge 2.1.** Portland çimentosunun kimyasal bileşenleri ve sınır değerleri (Tokyay, 2016; Neville ve Brooks, 2010)

Oksit	Formül	Kısaltması	Sınır Değerler (% , kütlece)*
Kalsiyum oksit	CaO	C	60-67
Silikon dioksit	SiO <sub>2</sub>	S	17-25
Alüminyum oksit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	3-8
Demir oksit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	0,5-6
Magnezyum oksit	MgO	M	0,1-4
Sülfür trioksit	SO <sub>3</sub>	Ş	1-3
Potasyum oksit	K <sub>2</sub> O	K	0,2-1,3
Sodyum oksit	Na <sub>2</sub> O	N	0,2-1,3

**Çizelge 2.2.** Portland çimentosunun karma oksitleri

Karma oksit	Kimyasal formülü	Kısaltma	Teknik ismi	Sınır değerler (% , kütlece)
Trikalsiyum silikat	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	Alit	%40-70
Dikalsiyum silikat	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	Belit	%10-30
Dikalsiyum alüminat	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	Alüminat	%5-10
Tetrakalsiyum alüminafetit	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF	Ferit	%5-15

Karma oksitler, Bogue denklemleri kullanılarak hesaplanmaktadır. Ayrıca, günümüzde, X ışını kırınımı (XRD) yöntemi de çimento fabrikalarında yoğun şekilde kullanılmaktadır.  $Al_2O_3/Fe_2O_3 \geq 0.64$  olması durumunda Bogue denklemleri Çizelge 2.3'te gösterildiği gibidir (Neville ve Brooks, 2010).

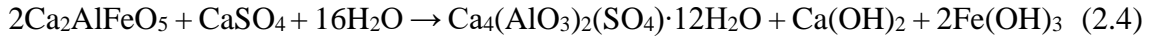
**Çizelge 2.3.** Bogue denklemleri

C <sub>3</sub> S	=4.071(CaO) - 7.600(SiO <sub>2</sub> ) - 6.718(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) - 1.430(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) - 2.852(SO <sub>3</sub> )
C <sub>2</sub> S	= 2.687(SiO <sub>2</sub> ) - 0.7544(C <sub>3</sub> S)
C <sub>3</sub> A	=2.650(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) - 1.692(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
C <sub>4</sub> AF	=3.043(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

\*kimyasal formüller oksitlerin kütlece yüzdelerini temsil etmektedir

### 2.1.1. Çimentonun hidratasyonu

Portland çimentosunun hidratasyonu, karma oksitlerin tek başına reaksiyonlarına göre daha karmaşıktır. Karma oksitlerin reaksiyonları Denklem 2.1-2.4'te gösterilmiştir.



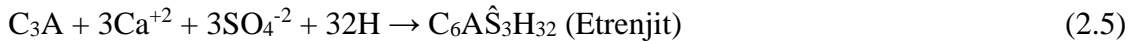
#### *C<sub>3</sub>S ve C<sub>2</sub>S hidratasyonu*

Kalsiyum silikatlar, çimentonun ana iskeletini oluşturur. C<sub>3</sub>S ve C<sub>2</sub>S'in hidratasyonu sonucu C-S-H ve portlandit (CH, Ca(OH)<sub>2</sub>) gibi benzer ürünler ortaya çıkar. Ancak, Denklem 2.1 ve Denklem 2.2'de de görüldüğü gibi, C<sub>3</sub>S'in reaksiyonunda C<sub>2</sub>S'e göre daha fazla suya ihtiyaç vardır. Bunun sonucunda da C<sub>3</sub>S'in reaksiyonunda daha fazla CH ortaya çıkar. Ayrıca, C<sub>3</sub>S'in daha hızlı reaksiyona girmesi sonucu, aynı sürede C<sub>2</sub>S'e göre 5-6 kat daha fazla C-S-H meydana gelir (Baradan, 2015).

#### *C<sub>3</sub>A ve C<sub>4</sub>AF*

Çimentonun su ile temasıyla birlikte ilk reaksiyona başlayan bileşen, C<sub>3</sub>A'dır. Silikatlara göre çimentoda daha az miktarda bulunmasına rağmen, çok hızlı reaksiyona girer ve yüksek hidratasyon ısıyı açığa çıkarır. Karışımların erken yaş dayanımına önemli etkisi olmasına rağmen nihai dayanımına katkısı çok düşüktür. Ayrıca C<sub>3</sub>A, hidratasyon reaksiyonlarında silikatların yaklaşık 2 katı su tüketir (Baradan, 2015).

C<sub>3</sub>A'nın yalnız su ile yaptığı reaksiyonda (Denklem 2.3) C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> hidrate elemanı meydana gelmektedir. C<sub>3</sub>A, sülfata karşı çok hassastır ve sülfat olan ortamda reaksiyona girme eğilimindedir. Bu nedenle, çimentoda bulunan ve bir çeşit sülfat kaynağı olan alçının (CaSO<sub>4</sub>) suda çözülmüş bileşenleri ile birleşerek iğne şeklinde etrenjit meydana getirir. İlgili reaksiyon Denklem 2.5'te gösterilmiştir (Baradan, 2015).

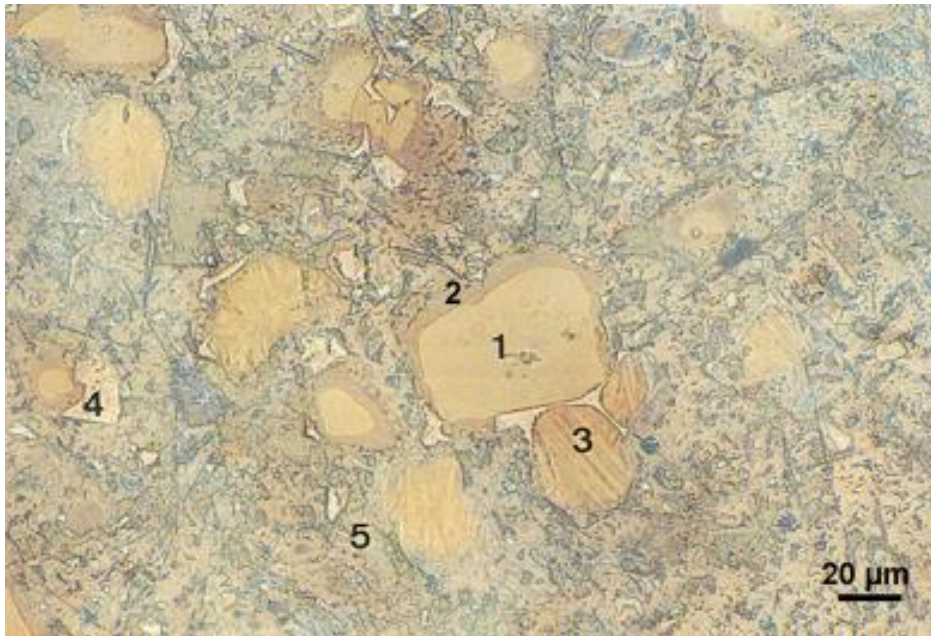


Ortamda sülfatın yeterli miktarda olmaması durumunda etrenjit kristalleri, bünyesinde daha az su bulunduran ve daha hızlı prize neden olan monosülfat alüminata ( $C_4A\hat{S}_3H_{12}$ ) dönüşür.

Çizelge 2.4'te karma oksitlerin hidrasyon karakteristikleri gösterilmiştir. Ayrıca, Şekil 2.2'de çimentodaki karma oksitler ve bazı hidrasyon ürünleri gösterilmiştir (Mindess vd, 2003; Baroghel-Bouny, 1994; Giraudeau vd., 2009).

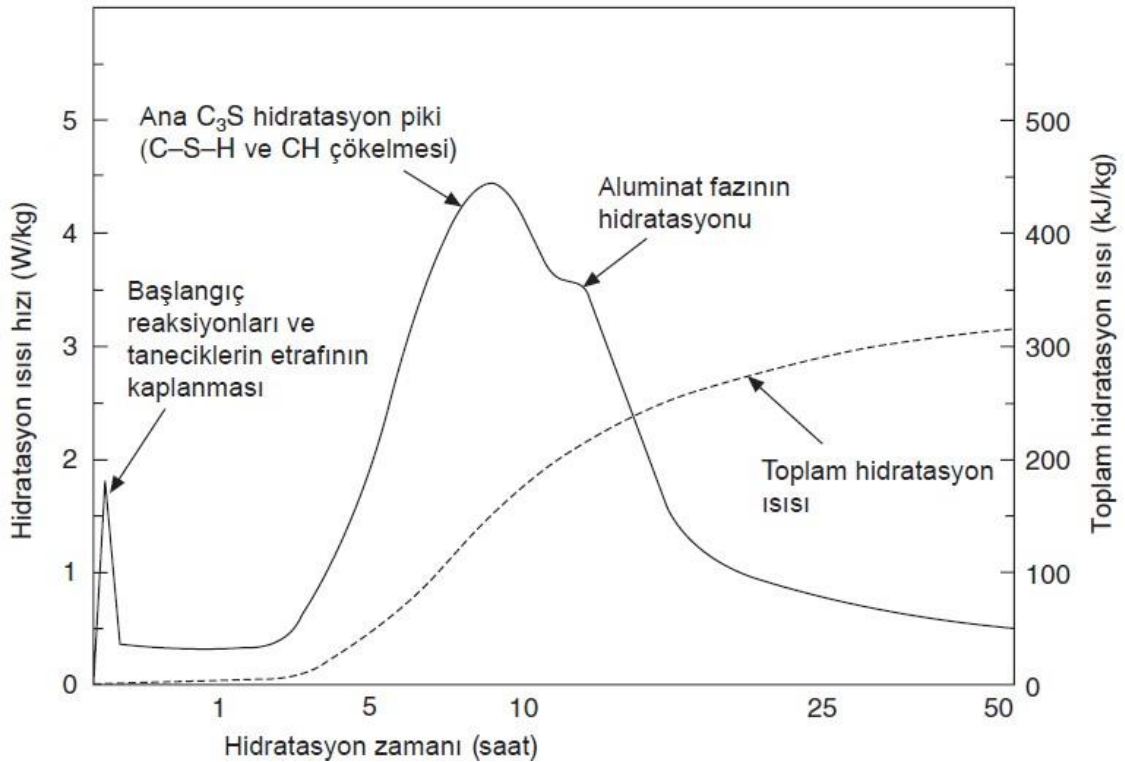
**Çizelge 2.4.** Karma oksitlerin hidrasyon karakteristikleri

Bileşen	Reaksiyon hızı	Hidrasyon ısı salımı	Dayanıma etkisi
<b>C<sub>3</sub>S</b>	Orta	Yüksek	Yüksek
<b>C<sub>2</sub>S</b>	Yavaş	Düşük	Başlangıçta düşük, ileri zamanda yüksek
<b>C<sub>3</sub>A</b>	Hızlı	Çok yüksek	Düşük
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	Orta	Orta	Düşük

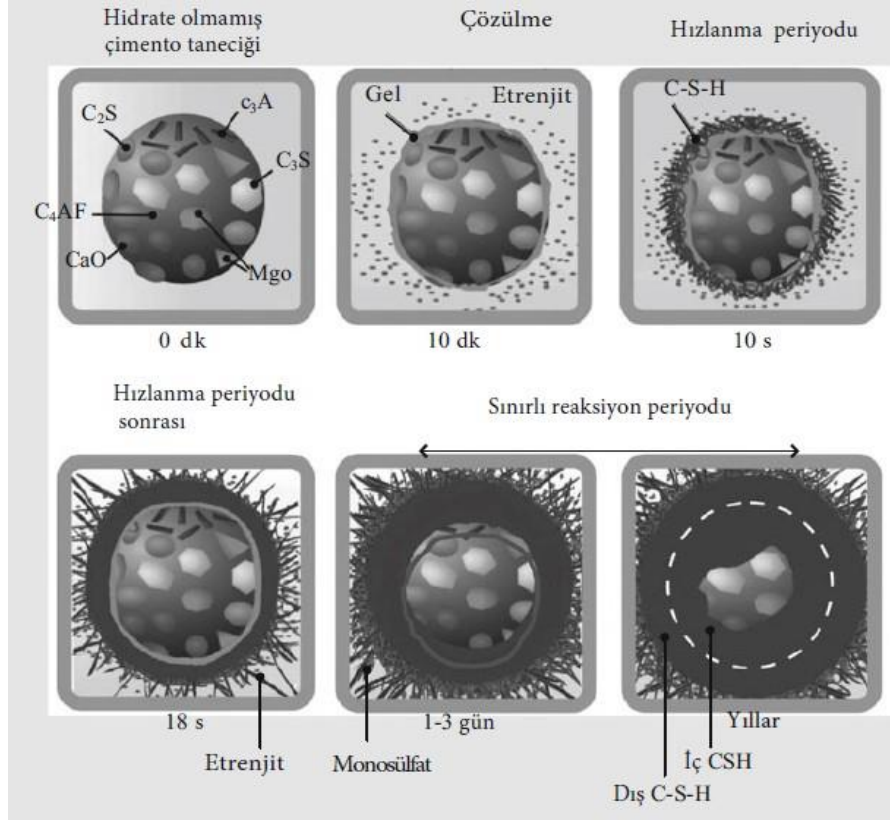


**Şekil 2.2.** Optik mikroskopta çekilmiş çimento hamuru parlak kesit fotoğrafı (1)  $C_3S$ , (2) C-S-H, (3)  $C_2S$ , (4)  $C_3A$  ve  $C_4AF$  ve (5)  $Ca(OH)_2$  (Baroghel-Bouny, 1994)

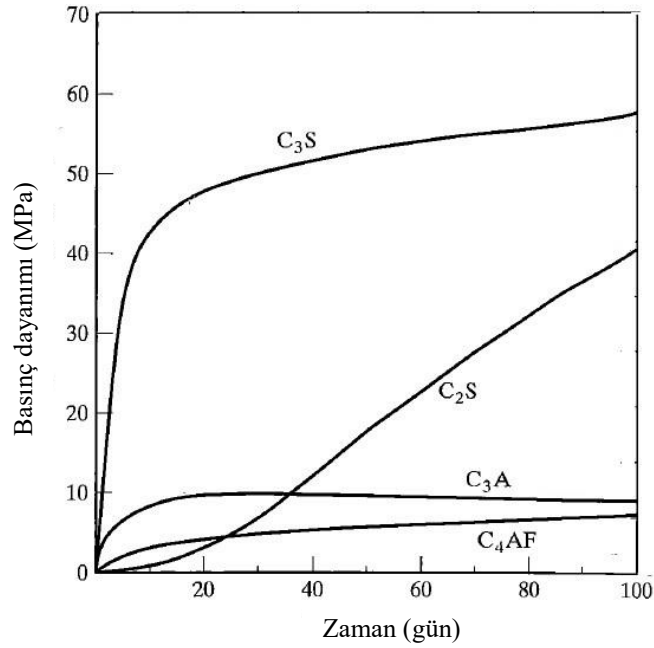
Çimentodaki karma oksitler, fırından aldıkları yüksek ısı nedeniyle, yüksek entropiye sahiptirler. Bu nedenle, su ile ekzotermik reaksiyonları sonucu yüksek ısı açığa çıkar (Baradan, 2015). Portland çimentosunun hidrasyonu sırasında oluşan ısının zamanla değişimi ve meydana gelen reaksiyonlar ile karma oksitlerin dayanıma etkisi, sırasıyla, Şekil 2.3-2.5'te gösterilmiştir (Taylor, 1998; Mindess, 2002). Çimento suyla karıştırıldığında, klinkerin öğütülmesi sırasında genellikle %3-8 arasında ilave edilen alçı (kalsiyum sülfat) çözünür ve çözeltideki  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  ve  $\text{OH}^-$  gibi iyonların miktarı artar. Alçı,  $\text{C}_3\text{A}$ 'nın hidrasyonunu yavaşlatarak ani piri engeller. Bu aşamada  $\text{C}_3\text{A}$ 'nın bir kısmı etrenjite döner ve  $\text{C}_3\text{S}$ 'in etrafında bir miktar C-S-H oluşur. Bu reaksiyonlar sonucu açığa çıkan ısı, 1.zirveyi ortaya çıkarır. Kalsiyum sülfatın  $\text{C}_3\text{A}$ 'nın hidrasyonunu yavaşlatması ve çimento taneciklerinin etrafının C-S-H ile kaplanmasıyla, hidrasyon reaksiyonları önemli ölçüde yavaşlamaktadır. Bu aşamaya durgunluk (dortmand) periyodu denilmektedir. Durgunluk periyodunun devamında,  $\text{C}_3\text{S}$  reaksiyonu sonucu hidrasyon ısısı artar ve 3.pik ortaya çıkar. Ardından hidrasyon hızı yavaşlar. Bu aşamada etrenjitin monosülfata dönüşümü görülebilmektedir.



**Şekil 2.3.** Portland çimentosunun hidrasyonu sırasında ısı salımının aşamalar halinde şematik olarak gösterimi (Taylor, 1998)



**Şekil 2.4.** Hidratasyon reaksiyonları sırasında zamanla meydana gelen reaksiyonlar (Gonçalves ve Margarido, 2015)



**Şekil 2.5.** Karma oksitlerin zamana bağlı dayanıma etkisi (Mindess, 2002)

## **2.2. Su Azaltıcı Katkılar**

Su azaltıcı katkı veya yüksek oranda su azaltıcı katkı olarak da bilinen süper akışkanlaştırıcı katkılar, çimentolu sistemlerin taze halde, düşük su/çimento oranında yüksek akışkanlık elde edilmesinde büyük öneme sahiptir. Bu sayede, söz konusu katkılar, sertleşmiş halde karışımların dayanımının ve dayanıklılığının daha da artmasını sağlar (Qian vd., 2002).

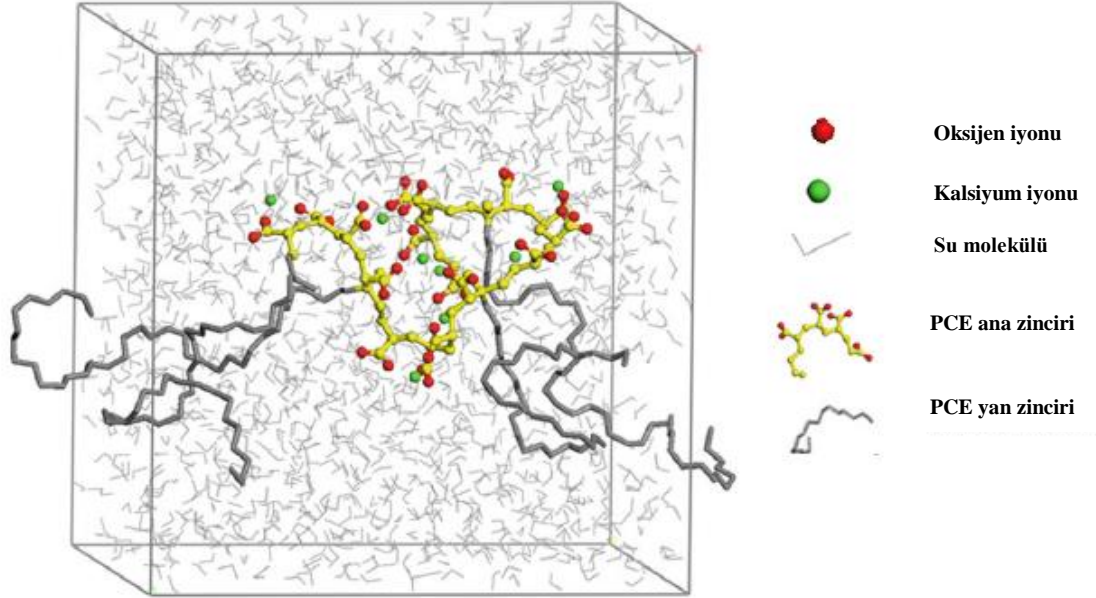
1935'te ilk nesil su azaltıcı katkı türü olan lignosülfonatlar geliştirilmiştir. Bir çeşit biopolimer olan lignosülfonatlar %5-10 oranında su azaltma sağlamaktadır. 1980'lerde tarak benzeri yapıya sahip olan polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların (PCE) üretilmesiyle beton üretiminde %40'a varan su azaltma sağlanabildiği görülmüştür. PCE'nin ortaya çıkmasıyla birlikte daha yüksek performansa sahip süper akışkanlaştırıcıların geliştirilmesi amacıyla çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ancak süper akışkanlaştırıcı katkıların etki mekanizması ayrıntılı olarak açığa çıkartılmış değildir ve bazı temel konular yanıtlanmayı beklemektedir (Zhang, 2017).

### **2.2.1. Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkılar**

Polikarboksilat eter, polikarboksilat ester veya polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkılar 1980'lerde Japonya'da keşfedilmiştir. 2014 yılında dünya genelince 3 milyon ton PCE üretildiği tahmin edilmektedir (Plank, 2017) ve bu rakam gün geçtikçe artmaktadır. Diğer tür su azaltıcı katkılardan farklı olarak PCE'ler, tarak benzeri bir moleküler yapıya sahiptir (Flatt ve Schober, 2012). PCE'ler, kimyasal yapılarındaki hidrofilik ve lipofilik gruplar nedeniyle sterik ve elektrostatik itki meydana getirmektedir (Xiang vd., 2020).

PCE'ler, anyonik gruplara sahip bir ana zincir (karboksilik grup, sülfonik grup, fosfat grup vb) ve hidroksil veya metil ile sonlanan polietilen gruplarına sahip tarak benzeri yan zincirlerden meydana gelmektedir. Negatif yüklü ana zincir, anyonik monomerlerin elektrostatik etkileşimle çimento tanelerinin yüzeyine adsorbe olur ve elektrostatik itki ile çimento tanelerinin topaklaşması engellenmektedir. Non-iyonik polietilen glikol (PEG) yan zincirler ise sağladığı sterik itki kuvvetiyle çimento tanelerini uzaklaştırarak akıcılığı olumlu etkilemektedir (Sha vd., 2020). Ayrıca, adsorbe olmayan polimerler, özellikle düşük s/ç oranında bilye gibi davranarak çimento parçacıklarının yayılmasına katkıda

bulunur (Lange ve Plank, 2016). Adsorpsiyon, serbest karboksilat grupların (-COO<sup>-</sup>) sayısına bağılyken; sterik itki, adsorbe olan polimerin yan zincir miktarına ve uzunluğuna bağılıdır (Flatt vd., 2009; Nawa vd., 2000). Şekil 2.6’da tarak benzeri PCE şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 2.6.** Tarak benzeri PCE'nin şematik gösterimi (Qi vd., 2020)

PCE polimerlerinde ana zincirler genellikle akrilik asit, metakrilik asit ve maleik asitten oluşmaktadır. Yan zincirlerde ise çoğunlukla polietilen glikol kullanılmaktadır. Polietilen glikol, aynı zamanda polietilen oksit (PEO) olarak da ifade edilmektedir. Bu yan zincirler ana zincire ester, amid veya eter bağları ile bağlanır. PEO'nun suda sınırsız çözünme özelliği nedeniyle, PCE'nin kütlesi %90'a varan oranda PEO'dan oluşabilmektedir. PCE polimerinin özelliklerini belirleyen ana parametreler şu şekilde sıralanabilir (Flatt ve Schober, 2012);

- Ana zincirin yapısı (akrilik, metakrilik, vinil, alil, malein, vb.)
- Ana zincir uzunluğu
- Anyonik grupların miktarı
- Yan zincirlerin sayısı ve uzunluğu
- Yan zincir ile omurga arasındaki bağın türü ve kararlılığı;

- Polimerin toplam yük yoğunluğu.

Polikarboksilatların değişime açık moleküler yapısı, kimyasal olarak modifiye edilmesine imkan sunmaktadır (Yamada vd., 2000; He vd., 2017; Planck vd., 2016). Bu nedenle PCE'nin, ana zincir uzunluğu (Zingg vd., 2008; Özen vd., 2021b), fonksiyonel grupların kompozisyonları (He vd., 2019b) ve yan zincirin uzunluğu veya yoğunluğu (Abile vd., 2018) üzerinde yapılacak her bir değişiklik, çimentolu sistemler üzerinde üstün performansa sahip yeni katkının ortaya çıkmasına neden olabilmektedir (Dalas vd., 2015a; Liu vd., 2014; Ferrari vd., 2011). Polimer teknolojisinin sağladığı bu avantaj sayesinde çok farklı amaçlar için değişik özelliklere sahip yeni kimyasal katkılar sentezlenmesi mümkün olmaktadır.

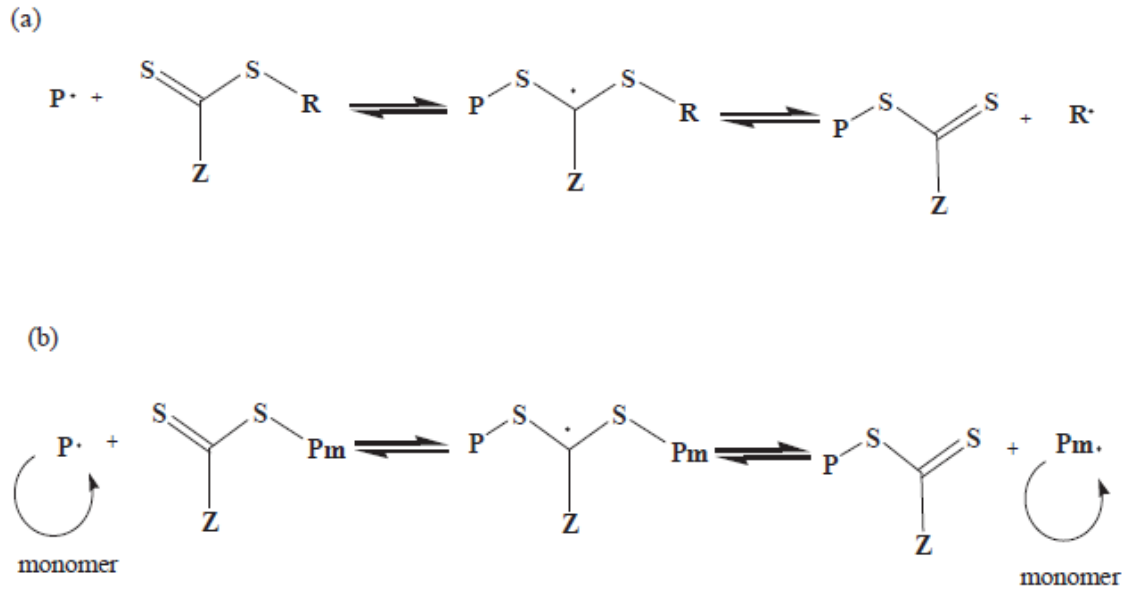
### **2.2.2. Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların sentezlenmesi**

PCE'lerin sentezlenmesinde genellikle iki ana yöntem kullanılmaktadır. İlk yöntem, karboksilik grup içeren bir monomerle yan zincir taşıyan bir makromonomerin serbest radikal eşpolimerizasyonudur (FRP). FRP yöntemiyle sentezlenen PCE'lerde, iki monomerin reaktivitelerinin farklı olması nedeniyle, ana zincir boyunca yan zincirlerin gradyan dağılımı sağlanır. Bu sayede polimerlerin boyutu ve monomerlerin istatistiksel dağılımı açısından yüksek derecede düzgün dağılıma sahip katkılar elde edilebilmektedir. Bu teknik, deneysel sürecinin basit olması ve uygun maliyeti nedeniyle su azaltıcı katkıların sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca FRP, farklı monomerlerin ana zincire dâhil edilmesi (ikame edilmesi) için ideal bir yöntemdir. FRP yönteminin dezavantajı ise, daha dar bir aralıkta molekül ağırlığına sahip katkıların sentezlenebilmesidir. Çünkü bu yöntemle sentezlenen katkıların ana zincir uzunluğu sabittir ve yan zincirler ana zincir boyunca düzgün bir şekilde dağılmaktadır. FRP ile sentezlenen katkılar için polidispersite indeksi (PDI) genellikle iki ile üç arasındadır (Flatt ve Schober, 2012; Gelardi vd., 2016).

Son zamanlarda PCE'lerin sentezlenmesinde kullanılmaya başlanan yöntemlerden birisi de tersinir ekleme - parçalanma zinciri transferi (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) polimerizasyon tekniğidir. RAFT polimerizasyonu, PCE'lerin sentezlenmesinde kontrollü moleküler ağırlık ve monomer dağılımı açısından önemli rol oynamaktadır (Yu vd., 2016; Javadi vd., 2017). RAFT polimerizasyon tekniği ile üretilen



polimerler, büyük anyonik gruplara sahip olması nedeniyle çimento yüzeyine daha güçlü adsorbe olurlar. Ek olarak, daha yüksek sülfat toleransı sergilerler (Plank vd., 2015). Bu sentez metodu, stiren, akrilat ve vinil gibi çok çeşitli monomerlerde uygulanabilir. Sentez koşulları, serbest radikal polimerizasyona göre daha basittir. RAFT polimerizasyonu için reaksiyon mekanizması Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Z grubu, ilave parçalama işlemi için aktive edici bir gruptur ve R, polimerizasyonu yeniden başlatabilen iyi bir homolitik (simetrik) ayrılan gruptur (Moad vd., 2000; Yu vd., 2016).

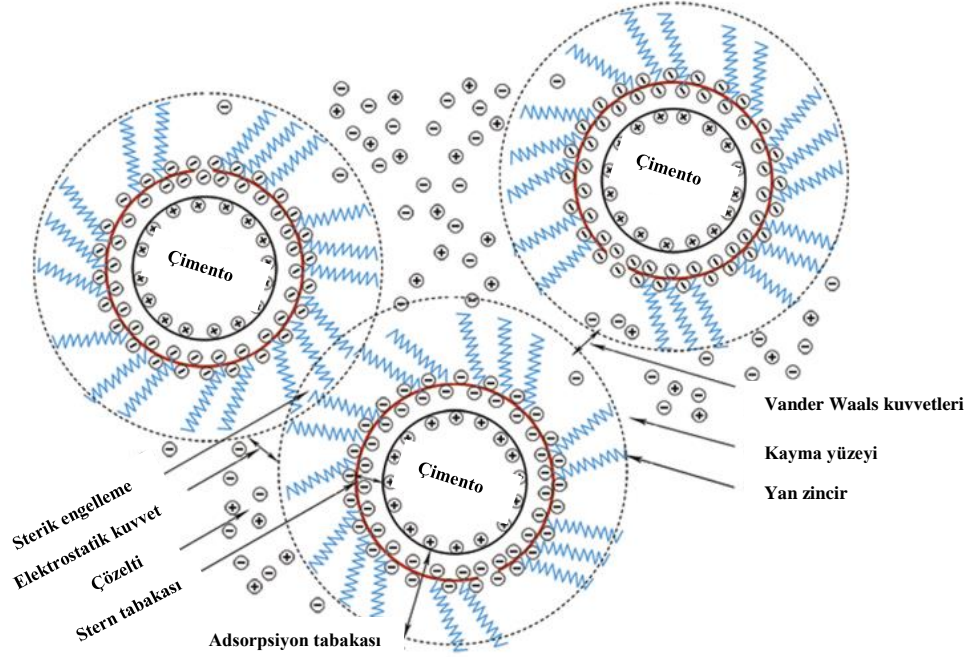


**Şekil 2.7.** RAFT polimerizasyon mekanizması: (a) RAFT ajanının durgun polimer türlerine dönüşümü (b) Çok sayıda durgun polimer türü üzerinde radikalın değişiminden sorumlu dejeneratif transfer reaksiyonu (Yu vd., 2016)

### 2.2.3. Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların etki mekanizması

PCE, anyonik gruplara (karboksilik grup, sülfonik grup, fosfat grup vb) sahip bir ana zincir ve hidroksil veya metil ile sonlanan polietilen gruplarına sahip tarak benzeri yan zincirlerden meydana gelmektedir. Ana zincir üzerindeki negatif yüklü anyonik gruplar, elektrostatik etkileşimle çimento tanelerinin yüzeyine adsorbe olur. PCE'nin adsorpsiyonu, tanelerin aynı yüke sahip olmasını sağlamaktadır. Böylece çimento tanelerinin topaklaşması engellenmektedir. Non-iyonik polietilen glikol (PEG) yan zincirler ise sağladığı sterik itki kuvvetiyle fiziksel olarak çimento tanelerini uzaklaştırarak akıcılığı olumlu etkilemektedir (Sha vd., 2020). Adsorpsiyon, serbest

anyonik grupların sayısına bağlıyken; sterik itki, adsorbe olan polimerin yan zincir miktarına ve uzunluğuna bağlıdır (Flatt vd., 2009; Nawa vd., 2000). Şekil 2.8’de PCE’nin çimento yüzeyine adsorpsiyonu sonucu ortaya çıkan itkiler şematik olarak gösterilmiştir (Li vd., 2014).

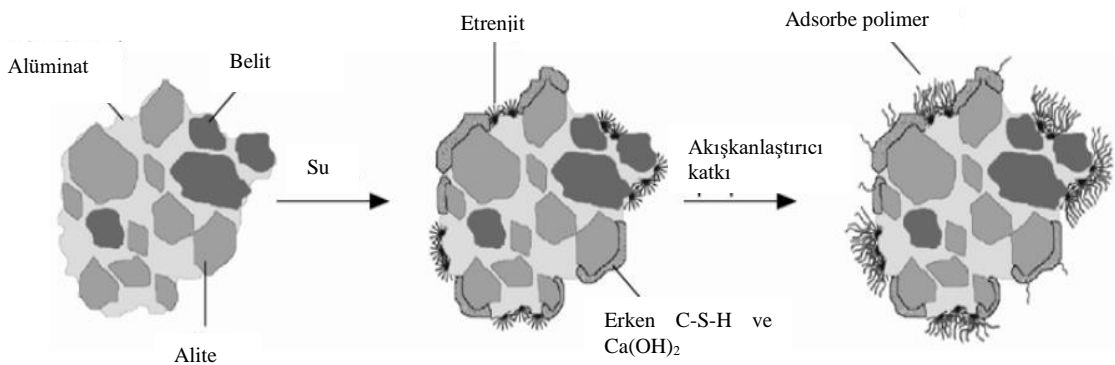


**Şekil 2.8.** PCE’nin çimento yüzeyine adsorpsiyonu ve itkinin şematik gösterimi (Li vd., 2014)

Adsorpsiyon, sıvı fazda çözülmüş belirli maddelerin, katı yüzeye tutunması olayıdır. PCE’nin çimento hamurunda sağladığı yayılma performansının, çimento taneciği yüzeyindeki adsorpsiyon davranışıyla doğrudan ilişkili olduğu bilinmektedir (Flatt ve Houst, 2001; Plank vd., 2015). Genel olarak PCE’nin çimento yüzeyindeki adsorpsiyon miktarı ne kadar yüksekse çimento hamurunun akışkanlığı da o kadar yüksektir ve adsorpsiyonun doygunluk noktasına ulaşmasıyla maksimum akışkanlık elde edilir. Polimer dozajının artmasıyla birlikte, katı parçacıkların yüzeyi tamamen kaplanana kadar adsorpsiyon miktarı da artar ve maksimum adsorpsiyon seviyesi olan doygunluk noktasına ulaşır. Doygunluk noktası ise, polimerin yapısı ve çimento yüzey özelliğine göre değişkenlik göstermektedir (Yamada vd., 2000; Hanehara ve Yamada, 2008). Adsorpsiyon yeteneği, farklı su azaltıcı katkıları ve adsorpsiyon yüzeyi için değişkenlik

gösterebilmektedir (Zhang ve Kong, 2015; Dalas vd., 2015a). Benzer şekilde, çimento taneciği ile adsorbe olan polimerin uyumu, katkının moleküler yapısına ve dozajına bağlıdır. Ayrıca yüksek molekül ağırlığı, anyonik grubun kimyasal yapısı, düşük yan zincir yoğunluğu, kısa yan zincir uzunluğu gibi parametreler, PCE'nin çimento yüzeyine daha iyi adsorbe olması için gereken önemli parametrelerdir (Winnefeld vd., 2007; Zingg vd., 2008).

Portland çimentosunda ana katı arayüzeyler, kalsiyum silikat ve alüminat fazlarının hidrasyonu ile meydana gelir. Çimento hamuru, yüksek miktarda PCE'yi adsorbe edebilen ve yüksek özgül yüzey alanına sahip kalsiyum alüminat hidratlardan, kalsiyum silikat hidratlardan ve portlanditten oluşmaktadır. Alüminatın hidrasyonu, silikatın hidrasyonuna göre çok hızlı olduğundan, erken yaşta alüminat fazı baskındır (Dalas vd., 2015b). Çimentonun suyla temas etmesinden sonra, çimento hamurundaki iyonlar çözülür ve farklı yüklü yüzeyler oluşur. Silikatlar ( $C_3S$  ve C-S-H) negatif yüklü, alüminatlar ise ( $C_3A$  ve etrenjit) pozitif yüklüdür (Kong vd., 2013). Pozitif ve negatif yükler arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle, negatif yüklü polikarboksilat polimeri, pozitif yüklü alüminatın (alüminat fazının) yüzeyine adsorbe olur (He vd., 2017). Polikarboksilat polimeri, etrenjit yüzeyine C-S-H'ya göre 3 ila 10 kat arasında daha fazla adsorbe olur. Bu nedenle, çimentolu sistemlerin reolojik özelliklerini anlamak için PCE'nin özellikle etrenjit ile olan ilişkisinin iyi anlaşılması gereklidir (Dalas vd., 2015b). Şekil 2.9'da PCE'nin hidrate çimento tanesine adsorpsiyonu gösterilmiştir (Plank ve Hirsch, 2007).



**Şekil 2.9.** Yüzeyinde eşit olmayan polimer dağılımı gösteren hidrate çimento tanesinin şematik gösterimi (Plank ve Hirsch, 2007)

Adsorpsiyon izotermi, adsorbe olan ve eklenen katkı miktarları arasındaki ilişkiyi doğrusal olarak ifade etmektedir. Genellikle adsorpsiyon ne kadar yüksekse akışkanlık o kadar yüksektir. Dolayısıyla adsorpsiyon izotermiyle, katkı dozajı ve akışkanlık arasında bağlantı kurulabilmektedir. Ayrıca adsorpsiyon, yüzeye bağlı olarak gelişmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon miktarını birim yüzey alanına düşen adsorbe katkı miktarı ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) ile ifade etmenin daha iyi olacağı Dalas vd. (2015a) tarafından ifade edilmiştir. Genellikle, PCE'nin adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemine göre (Denklem 2.6) gerçekleşir (Peng vd., 2005; Dalas vd., 2015b).

$$Q_{\text{Ads}} = Q_{\text{maks}} * \frac{K * C}{1 + K * C} \quad (2.6)$$

Burada;

$Q_{\text{Ads}}$  , adsorbe miktarı ( $\text{mg}/\text{g}$ ),

$Q_{\text{maks}}$  , doyum noktasındaki adsorbe miktarı ( $\text{mg}/\text{g}$ ),

C, süper akışkanlaştırıcı yoğunluğu ( $\text{mg}/\text{L}$ ) ve

K, adsorpsiyon denge sabitidir ( $\text{L}/\text{mg}$ ).

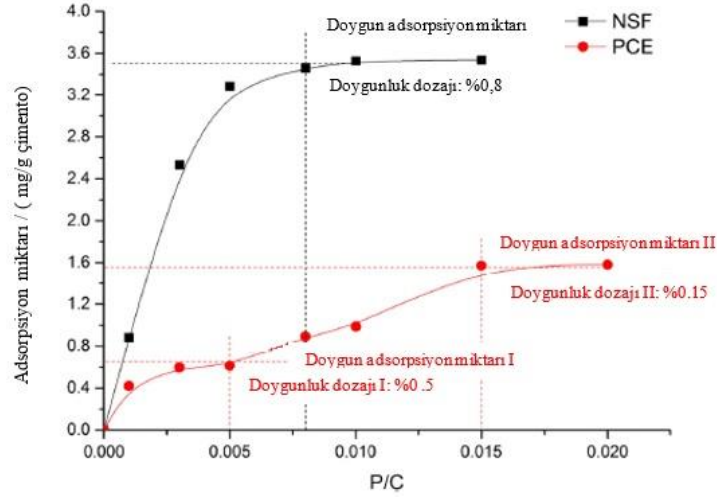
PCE dozajı artmasına rağmen çimentonun akıcılığı artmıyorsa, diğer bir tabirle, PCE dozajının artması adsorpsiyonu artırmıyorsa, maksimum adsorpsiyonun sağlandığı doyum noktası elde edilmiş olur. Ancak Denklem 2.6 non-lineer bir ifadedir. Guo ve Wang (2019) ile de-Reese ve Plank (2011), Langmuir izotermi lineerleştirilmesinde Denklem 2.7'nin en uygun denklem olduğunu belirtmektedir.

$$\frac{1}{Q_{\text{Ads}}} = \frac{1}{Q_{\text{maks}}} + \frac{1}{K * Q_{\text{maks}}} * \frac{1}{C} \quad (2.7)$$

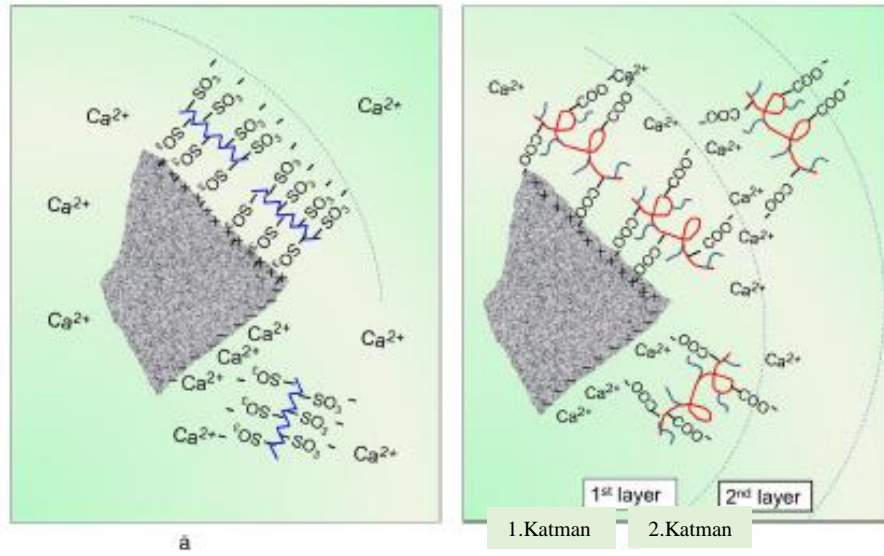
Langmuir modelinde gerçekle uyumlu olmayan bazı noktalar vardır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir: i) Langmuir modeline göre, adsorbe olan katkılarda tek tabakalı adsorpsiyon gözlenir. ii) Adsorpsiyon tüm moleküllerde eşit şekilde gerçekleşir. iii) Tek tabakadaki yan etkileşimler ihmal edilir (yani, molekülün adsorbe etme yeteneği, komşu alanların dolu olup olmadığından bağımsızdır). Ancak bu model, gerçek sisteme tam olarak uymasa bile sıklıkla kullanılmaktadır. Çünkü adsorpsiyonu anlamak için yüzey afinitesi önemli bir göstergedir. Afinité ise özellikle küçük dozajlarda izoterm eğrisinin başlangıcındaki doğrusal kısmın eğrisi veya Langmuir denge sabiti K ile

tanımlanmaktadır. Bu sayede K sabiti ile katkı dozajı ayarlanabilmektedir (Dadas vd., 2015b). Langmuir izoterm eğrisinin lineer kısmının eğimi, küçük dozajlar için K sabiti ile  $Q_{maks}$  değerinin çarpımını ifade etmektedir.

Polinaftalin sülfonat katkıları (NSF), çimento yüzeyinde tipik bir Langmuir tek tabakalı adsorpsiyon izotermelerini izlemektedir (Şekil 2.10, Şekil 2.11a). Yani adsorpsiyon miktarı düşük dozajlarda lineer artış gösterirken katkı miktarının artmasıyla doyum noktası elde edilir (Hsu vd., 1999; Zhang ve Kong, 2015). Ancak  $COO^-$  içeren PCE'lerin adsorpsiyon davranışı farklılık gösterir. Polikarboksilat polimeri,  $COO^-$  ile  $Ca^{+2}$  arasındaki elektrostatik çekim yoluyla çimento yüzeyine adsorbe olur. Polimerin çimento yüzeyine tamamen adsorbe olmasından sonra,  $Ca^{+2}$  iyonlarının dış tabakası  $COO^-$  ile etkileşime girerek su azaltıcı katkının ikinci adsorbe tabakasını oluşturur (Şekil 2.10 ve Şekil 2.11b). Şekil 2.10'deki adsorpsiyon eğrisinin yatayda ilk düzleştiği kısım, su azaltıcı katkının çimento yüzeyini ilk adsorbe tabaka ile tamamen kaplanmasını temsil ederken, ikinci düzleşen kısım ise ikinci adsorbe tabakanın doyum noktasını temsil etmektedir (Zhang ve Kong, 2015). Buradaki en yüksek adsorpsiyon miktarı, doyum noktasını göstermektedir. Ayrıca Şekil 2.10b'de 2. adsorpsiyon tabakasında daha fazla katkının adsorbe edildiği görülmektedir. Bunun sebebinin ise ilk adsorbe tabakasının üstündeki  $Ca^{+2}$  tabakasının daha yüksek dış yüzey alanı sağlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Zhang ve Kong, 2015). Bazı araştırmacılar (Yang, 2003) özel PCE'lerin çimento yüzeyinde üç tabakalı adsorpsiyon bile meydana gelebileceğini rapor etmişlerdir.



**Şekil 2.10.** Su azaltıcı katkının dozajına bağlı olarak adsorpsiyon izotermi ve 1. ve 2.tabaka adsorpsiyon davranışı (Zhang ve Kong, 2015)



**Şekil 2.11.** a) Polinaftalin sülfonat esaslı (NSF) ve b) Polikarboksilat esaslı (PCE) katkıların çimento yüzeyine tabaka halinde adsorpsiyonunun şematik gösterimi (Zhang ve Kong, 2015)

Kalsiyum, sadece çimento hidrasyonunda değil, aynı zamanda PCE'lerin adsorpsiyonunda da önemli yere sahiptir. PCE'lerin çimento yüzeyine adsorbe olması, negatif yüklü anyonik grupları ile kalsiyum iyonları arasındaki etkileşimlerle ortaya

çıkması nedeniyle, kalsiyum iyonlarından büyük ölçüde etkilenmektedir (Zhang vd., 2017; Dalas vd., 2015b).  $Ca^{+2}$  ile negatif yüklü anyonik grupların bağlanmasıyla ortaya çıkan elektrostatik itki ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma olmasına rağmen (Dalas vd., 2015b; Ferrari vd., 2012; Gelardi ve Flatt, 2016; Gelardi vd., 2016)  $Ca^{+2}$  ile farklı anyonik grup içeriğine sahip katkılar arasındaki etkileşim ile ilgili çok az çalışma vardır.

#### **2.2.4. Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların kimyasal yapısı**

##### **Ana zincirin kimyasal yapısı**

PCE ana zinciri genellikle akrilik asit, metakrilik asit, maleik asitlerde meydana gelmektedir (Sha vd., 2020). PCE'nin ana zincirini oluşturan monomer tipi, PCE'nin performansını önemli şekilde etkilemektedir. Akrilik ve maleik esaslı PCE'lerin ana zincir yapıları benzer olmasına rağmen, birbirlerinden farklı adsorpsiyon davranışı sergilemektedirler (Aitcin ve Flatt, 2016). Akrilik esaslı PCE'lerde ana zincir ile yan zincirler birbirlerine ester veya amid bağı ile bağlanmaktadır. Akrilik ve maleik esaslı PCE'lerin ester bağı, çimentolu sistemlerin alkali ortamında hidrolize olabilmektedir. Yan zincirlerin ayrılmasıyla, serbest karboksil grupların yoğunluğu artar ve dolayısıyla adsorpsiyon performansı artar. Akrilik asit yerine metakrilik asit kullanılması, yan zincirlerin hidrolize olma durumunu azaltır. Ayrıca metakrilik esaslı PCE'lerdeki metil grupları, ana zincirin hareketliliğinin (esneklik) azalmasına ve adsorpsiyon performansının değişmesine yol açmaktadır (Aitcin ve Flatt, 2016).

Ana zincir uzunluğu, PCE'nin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. PCE, ana zincir üzerindeki anyonik gruplar vasıtasıyla çimento yüzeyine adsorbe olur. Uzun ana zincirlerin daha fazla anyonik gruba sahip olması, PCE'nin adsorpsiyon afinitesinin artmasına yol açar. Ancak ana zincir uzunluğunun artması, ana zincirin büzülmesini (kıvrılmasını) kolaylaştırmaktadır. Bu da anyonik grupların adsorpsiyon için erişilebilirliğinin azalmasına yol açar (Vovk vd., 1997). Ayrıca, ana zincir uzunluğunun artması, polimerin birden fazla çimento taneciğine adsorbe olarak köprüleme etkisinin ortaya çıkmasına yol açabilmektedir. Böylece, karışımlarda topaklaşma meydana gelmekte ve karışımların işlenebilirliği olumsuz etkilenmektedir (Karakuzu vd., 2021). Özen vd. (2020), ana zincir uzunluğunun azalmasıyla birlikte, PCE'lerin adsorpsiyon

miktarlarının azaldığını belirtmişlerdir. Dolayısıyla kısa ana zincir uzunluğuna sahip PCE'lerin disperisyon performansı da kötü olmuştur.

### **Anyonik gruplar**

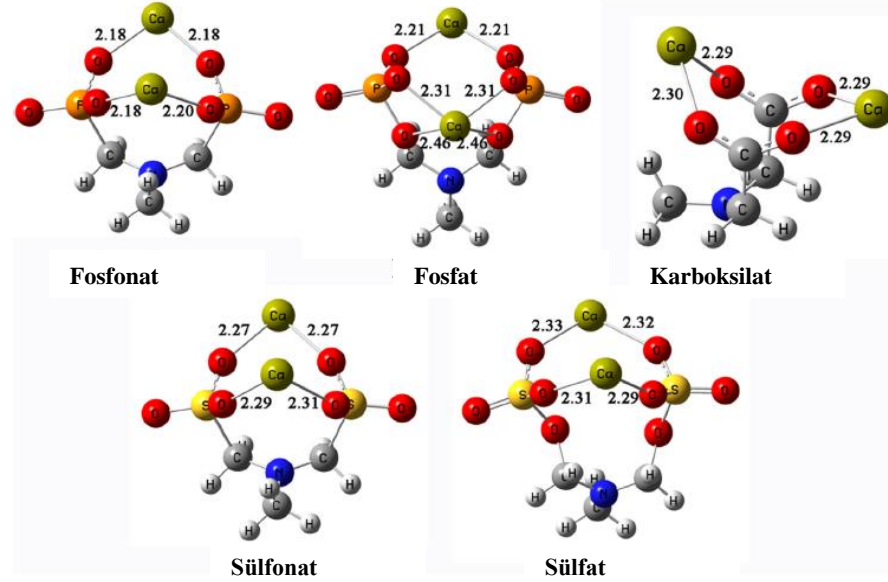
PCE'nin adsorpsiyonunu sağlayan anyonik gruplar; karboksilat ( $-\text{COO}^-$ ), fosfat ( $-\text{PO}_4^{-2}$ ), fosfonat ( $-\text{PO}_3^{-2}$ ), sülfonat ( $-\text{SO}_3^-$ ), sülfat ( $-\text{SO}_4^-$ ), organo-silanol, trialkoksisilan, dikarboksilat gibi gruplardan oluşabilmektedir. Bu gruplara ayrıca oksijen esaslı fonksiyonel gruplar ve ankraj grupları da denilmektedir (Zhao vd., 2018a; Fan vd., 2012; Dalas vd., 2015a). Literatürde karboksilat anyonik gruplarla ilgili çok sayıda çalışma olmasına rağmen, diğer tür anyonik gruplarla ilgili kısıtlı araştırmanın mevcut olduğu görülmüştür.

PCE'lerin adsorpsiyonu için çimento yüzey özelliği büyük öneme sahiptir. PCE,  $\text{Ca}^{+2}$  ile çimento yüzeyinde ve sulu çözeltide çözünmüş halde kompleks oluşturabilmektedir (Ran vd., 2015; Dalas vd., 2015b). PCE'nin kalsiyum bağlama yeteneği, anyonik grupların sayısına, ana zincir üzerindeki konumlarına ve  $\text{Ca}^{+2}$  konsantrasyonuna bağlıdır. Bu nedenle PCE'nin etkili anyonik yükü için polimer yapısı büyük önem taşımaktadır (Plank ve Sachsenhauser, 2009; Uchikawa vd., 1997; Zhang vd., 2017).

Çimento hamurundaki  $\text{Ca}^{+2}$  miktarı, çimento yüzeyinin yük miktarını ve yük yoğunluğunu belirler. Bu nedenle PCE'nin anyonik grupları ile çimento arasındaki etkileşimin, anyonik gruplar ve  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları arasındaki etkileşimle paralellik gösterdiği belirtilmiştir (Stecher ve Plank, 2019; He vd., 2019b; Dalas vd., 2015b; Ran vd., 2010). Şekil 2.12'da anyonik grupların  $\text{Ca}^{+2}$  ile adsorpsiyon kuvveti, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile hesaplanarak moleküler dinamik (MD) simülasyonu ile görselleştirilmiştir. Buna göre negatif yüklü PCE molekülleri, pozitif yüklü  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları ile elektrostatik etkileşim yoluyla çimento yüzeyine adsorbe olur (Plank ve Hirsch, 2007; Yoshioka vd., 2002). Karboksilat ve sülfonat, iki uç oksijen atomu yardımıyla  $\text{Ca}^{+2}$  ile bağlanır. Ancak, fosfatın  $\text{Ca}^{+2}$  ile bağlanması daha özel bir durumdur. Bir  $\text{Ca}^{+2}$ , iki bitişik grupta iki köprü oksijen atomu ve iki uç oksijen atomu olmak üzere dört oksijen atomuna bağlıdır. Diğer  $\text{Ca}^{+2}$ , iki uç oksijen atomuna bağlıdır (Zhao vd., 2018a; 2018b). Zhao vd. (2018a), anyonik grupların bağlanma kuvvetlerine göre sıralamasının, fosfonat  $\approx$  fosfat  $>$  karboksilat  $>$  sülfonat  $\approx$  sülfat şeklinde olduğunu belirtmiştir. Bağlanma kuvveti arttıkça



Ca-O arasındaki mesafe (Å) azalır (Şekil 2.12). Fosfonat ve fosfat gruplarının bağlanma kuvvetlerinin benzer olduğu, ayrıca sülfonat ve sülfat gruplarının da  $Ca^{+2}$  ile bağlanma kuvvetinin yakın olduğu belirtilmiştir.



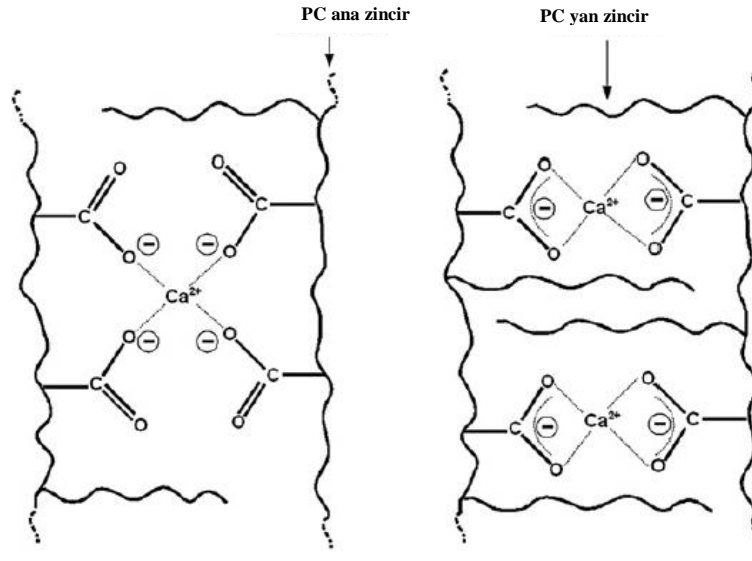
**Şekil 2.12.** Fosfonat, fosfat, karboksilat, sülfonat ve sülfatın  $Ca^{+2}$  adsorpsiyonu ve bağlanma kuvvetine bağlı olarak ortaya çıkan Ca-O arası mesafe (Å) (Zhao vd., 2018a)

### ***Karboksilat anyonik grubu***

Hali hazırda piyasada üretilen PCE'lerin anyonik gruplarının %98'i karboksilik asitlerden (akrilik, metakrilik, itakonik, maleik asit gibi) meydana gelmektedir. Bunun başta gelen nedenleri ise, karboksilik asitlerin ucuz olması, kolay elde edilebilmesi, çoğunlukla zehirsiz olması ve etkili adsorpsiyon sağlamasıdır (Stecher ve Plank, 2019).

Karboksilat grupları genellikle iki farklı koordinasyon şekliyle  $Ca^{+2}$  iyonuna bağlanmaktadır: Bunlardan ilkinde, birbirine bitişik karboksilat grupları,  $Ca^{+2}$  ile monodental (tek dişli legand –merkezdeki atoma bağlanma) olarak bağlanır (Şekil 2.13 ve Şekil 2.14a). Bu da iki karboksilat grubunun bir  $Ca^{+2}$  iyonunu bağladığı, dolayısıyla  $Ca^{+2}$  bağlama kapasitesinin düştüğü anlamına gelmektedir. İkinci durumda ise, karboksilat grubundaki her oksijen atomunun ayrı ayrı  $Ca^{+2}$  iyonunu bidental (iki dişli

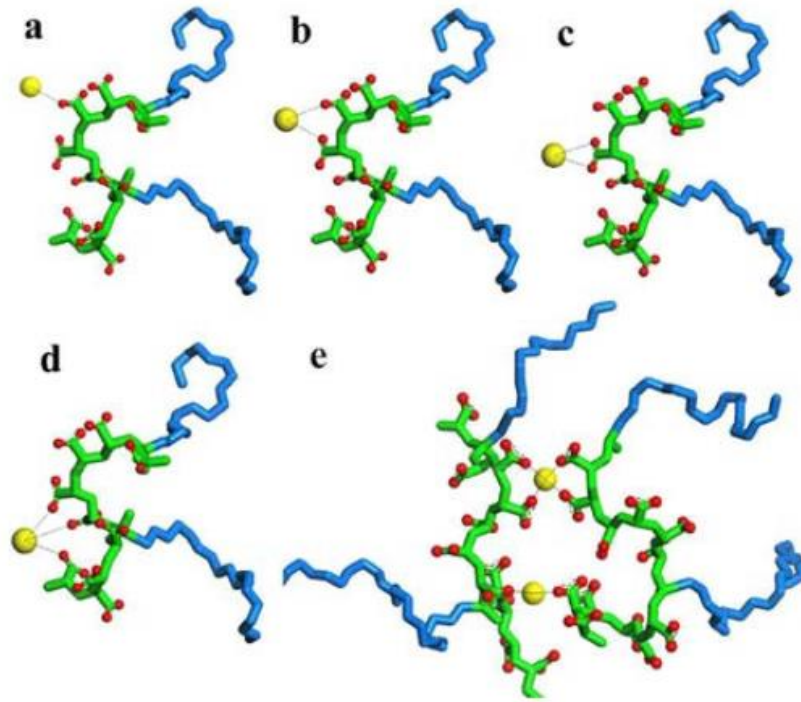
legant) olarak bağladığı durumdur (Şekil 2.13, Şekil 2.14b, 2.14c) (Kaufman vd., 1996; Plank ve Sachsenhauser, 2009). Yüksek  $\text{COO}^-$  yoğunluğu, düşük yan zincir yoğunluğu ve kısa yan zincir uzunluğuna sahip bitişik  $\text{COO}^-$  içeren polikarboksilatlarda,  $\text{Ca}^{+2}$ 'un tek dişli şekilde bağlanması beklenir (Şekil 2.13). Bu durumda dört  $\text{COO}^-$  grubu bir  $\text{Ca}^{+2}$  iyonunu kenetleyebilir. Sonuç olarak, iki dişli şekilde  $\text{COO}^-$  başına bağlı  $\text{Ca}^{+2}$  miktarı daha fazladır ve anyonik yük yoğunluğunun azalması daha düşüktür (Kaufman vd., 1996). Stecher ve Plank (2019) tarafından yapılan çalışmada; karboksilik grup yoğunluğu arttıkça  $\text{Ca}^{+2}$  bağlama kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeninin, karboksilik grup yoğunluğunun artışı nedeniyle,  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu ile monodental bağlanmanın ortaya çıkması olduğu belirtilmiştir. Benzer durum, Ran vd. (2010) tarafından da tespit edilmiştir. Ancak, He vd. (2019a), karboksilat yoğunluğu arttıkça genel olarak  $\text{Ca}^{+2}$  kompleksleşmesinin artmasına bağlı olarak adsorpsiyonun artması nedeniyle söz konusu katkının çimento hamurunda kullanılması halinde başlangıç akıcılığının arttığını ve zamana bağlı yayılmada ise tam tersi şekilde azalmanın ortaya çıktığını belirtmiştir.



**Şekil 2.13.** Düşük yan zincir yoğunluğuna sahip iki polikarboksilatın tek dişli koordinasyonu (solda) ve yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip iki polikarboksilatın iki dişli koordinasyonu (sağda) (Plank ve Sachsenhauser, 2009)

Zhang vd., (2017), çalışmalarında Plank ve Sachsenhauser (2009)'e ek olarak  $\text{Ca}^{+2}$ 'nin  $\text{COO}^-$  gruplarının üç veya daha fazla oksijen atomu ile kompleks oluşturduğu pluridental

(çok dişli) koordinasyon tipini de göstermişlerdir (Şekil 2.14d). Bu kompleksleşme türleri molekül içi mod (intramolecular binding modes) olarak da ifade edilmektedir. Şekil 2.14e ise, farklı polimerlerin  $\text{Ca}^{+2}$  ile bağlandığı moleküller arası (intermolecular binding) kompleksleşmesini ifade etmektedir (Zhao vd., 2018a; Ran vd., 2015; Zhang vd., 2017; Plank ve Sachsenhauser (2009). Ran vd. (2015), moleküller arası bağlanmanın, yan zincirlerin sterik etkisi nedeniyle molekül içi bağlanmadan daha zor olduğunu, ancak bağlanma gerçekleştikten sonra mükemmel dispersiyonun meydana geldiğini belirtmiştir. Plank ve Sachsenhauser (2009) ise, düşük yan zincir yoğunluğu ve kısa yan zincir uzunluğuna sahip PCE'lerde dört  $\text{-COO}^-$  grubunun bir  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu ile bağlanabildiğini belirtmiştir (Şekil 2.13 ve Şekil 2.14e). Bu nedenle,  $\text{-COO}^-$  ile çözeltideki  $\text{Ca}^{+2}$ 'un farklı bağlanma (kompleksleşme) türleri, çimento katkı uyumunda büyük bir etkiye sahiptir (Ran vd., 2015).



**Şekil 2.14.** Karboksilat grubundaki oksijen atomunun kalsiyum iyonu ile bağlanması: a) tek dişli bağlanma, b-c) iki dişli bağlanma, d) çoklu bağlanma, e) moleküller arası bağlanma (Ana zincir, yeşil renk ile, yan zincir mavi renk ile, anyonik grup oksijen atomu kırmızı renk ile, kalsiyum iyonu sarı renk ile gösterilmiştir) (Zhang vd., 2017)

He vd., (2019a) yaptıkları çalışmada, karboksilat yoğunluğunun ve fonksiyonel grup içeriğinin, katkıların adsorpsiyon özelliklerini ve yayılma performansını ciddi şekilde etkilediğini belirtmiştir. Karboksilat yoğunluğunun artması ve sülfonik gruplarının ana zincire yerleştirilmesi, PCE'nin çimento yüzeyine adsorbe olma yeteneğinde artış sağlamıştır. Bu sayede daha yüksek başlangıç yayılma özelliği elde edilmiştir. Pourchet vd., (2012), karboksilat gruplarının ana zincir üzerindeki dağılımının, PCE'nin adsorpsiyon davranışı ve dolayısıyla priz geciktirme etkisi üzerinde önemli ölçüde etkili olduğunu belirtmiştir. Ek olarak, Zingg vd. (2009) ve Pourchet vd. (2007), geciktirme etkisinin, PCE molekülünün ana zincir yük yoğunluğu ve adsorbe olan COO- gruplarının sayısı ile ilişkili olduğuna dikkat çekmiştir.

Zhang vd. (2015)'nin çalışmasına göre, PCE'nin geciktirme etkisini en fazla etkileyen anyonik gruplar  $-\text{COO}^- > -\text{SO}_3^- > \equiv\text{N}^+$  şeklindedir. Bu sonuçlara benzer şekilde, Tian vd. (2019) da, fonksiyonel gruplara göre adsorpsiyon kabiliyetinin  $-\text{COO}^- > -\text{SO}_3^- > \equiv\text{N}^+$  sırasına göre olduğunu belirlemiştir. Karboksilat fonksiyonel grubu içeren katkının dispersiyon etkisi, sıcaklık değişiminden etkilenmemiştir. Ancak sülfonat grubu içeren katkının artan sıcaklıkla birlikte çimento tanesine adsorpsiyon miktarının artmasına rağmen, dispersiyon etkisi önemli ölçüde zayıflamıştır. Karboksilat fonksiyonel grubu içeren katkıları, sülfonatlara kıyasla daha güçlü adsorpsiyon göstermesi ve  $\text{Ca}^{+2}$  ile kompleks oluşturmaları nedeniyle çimento hamurunda daha fazla priz gecikmesine neden olmuştur.

He vd. (2020), katkı dozajının artmasının, topaklaşma nedeniyle hapsolan suyun serbest kalmasına, viskozitenin azalmasına katkı sunduğunu belirtmiştir. Ayrıca, Zhang ve Kong (2015)'un araştırmasına benzer şekilde, PCE'nin çift tabakalı adsorpsiyon davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Hamur karışımlarına PCE eklenmesiyle 1 günlük basınç dayanımı sonuçları olumsuz etkilenirken, 28 günlük sonuçlarda hidrasyon gecikmesinin etkisi görülmemiştir. Ayrıca PCE'nin iyi dispersiyon etkisi nedeniyle gözeneklilikte (boşluk hacmi) ve ortalama gözenek çapında azalma tespit edilmiştir. Buna ilaveten, PCE, çimento hamurunun hidrasyon ürünlerinin boyutunda küçülmeye neden olmuştur. Benzer sonuçlar Ma vd., (2018) tarafından da tespit edilmiştir. Katkının adsorpsiyon yeteneğinin gelişmesinin,  $\text{Ca}^{+2}$  ile bağlanmasını artırdığı, ancak  $\text{C}_3\text{S}$ 'in hidrasyonunu

geciktirmesi nedeniyle C-S-H'nin büyümesinin ve stabilizasyonunun engellendiği belirlenmiştir.

### ***Fosfat anyonik grup***

Fosfat içeren su azaltıcı katkıları çimento yüzeyine çok hızlı adsorbe olur. Ayrıca fosfat grupları,  $Ca^{+2}$  ile daha güçlü bağ kurabilmektedirler. Bu özellikleri sayesinde fosfat grupları, geleneksel akışkanlaştırıcı katkılarına göre sülfatın rekabetçi adsorpsiyonu için daha toleranslıdır. Bu da özellikle uzun süre işlenebilirlik gerektiren ve düşük s/ç oranına sahip beton uygulamalarında (<0.3) büyük avantaj sağlar (Plank vd., 2015; Stecher ve Plank, 2019). Ayrıca fosfat grupları, daha yüksek yayılma etkisinin yanında hidrasyon gecikmesi ile CH ve C-S-H oluşumunun gecikmesine neden olur. Dolayısıyla daha uzun işlenebilirlik elde edilebilmektedir (Gu vd., 1995). Ancak, fosfat grupları çimentolu sistemlerde oldukça etkili yayılma sağlamasına rağmen, sentezinde kullanılan formaldehit ve biyolojik olarak parçalanamayan fenoleksilat nedeniyle büyük bir çevresel dezavantaja sahiptir (Stecher ve Plank, 2019; Wieland vd., 2011).

Fosfonat ve fosfat gruplarının  $Ca^{+2}$  ile bağlanması, diğer gruplara göre daha karmaşıktır (Zhao vd., 2018a). Yapılan bazı çalışmalarda (Stecher ve Plank, 2019; Wang vd., 2019) fosfat grubunun karboksilat grubuna göre iki kat fazla negatif yüke sahip olması nedeniyle daha fazla ve daha güçlü şekilde  $Ca^{+2}$  ile bağlandığını, dolayısıyla daha yüksek adsorpsiyon özelliği gösterdiğini belirtilmiştir. Ek olarak, fosfat grubunun 4 oksijen atomuyla kalsiyum iyonuna bağlanmasının ve karboksil grubuna göre daha yüksek molekül ağırlığına sahip olmasının, bağlanma kuvvetini artırdığı düşünülmektedir (Stecher ve Plank, 2019). Bu durum, sülfat varlığında fosfat içeren PCE'nin rekabetçi adsorpsiyon nedeniyle daha etkili olmasını sağlar (Traumax vd., 2018).

Farklı anyonik grupların karboksilatlarla çeşitli oranlarda yer değiştirmesiyle karma anyonik grup içeren PCE'ler sentezlenebilmektedir. Literatürden anlaşıldığı üzere, fosfat anyonik grubu içeren PCE'nin, karboksilata göre çimento hamuru üzerinde daha iyi yayılma performansı sağlarken, sülfonat anyonik grubu içeren katkıları ise daha düşük yayılma sağlamaktadır. Bu nedenle fosfatların, karboksilatlardan farklı olarak daha güçlü adsorpsiyon sağlayan yeni nesil PCE'lerin yayılma ve zamana bağlı kıvam koruma

performansının geliştirilmesinde önemli rol oynayacağı düşünülmektedir (Zhao vd., 2018b). Ayrıca, fonksiyonel grupların hangi oranlarda karboksil gruplarıyla yer değiştirdiği konusunda çok sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır.

Vo ve Plank (2020) tarafından yapılan çalışmada, fosfat içeren PCE'ler, yüksek bağlanma eğilimi sayesinde diğer katkılara göre hemihidrat üzerinde daha fazla yayılma çapı sağlamıştır; ancak %100 fosfat anyonik monomeri içeren katkılar ile birbirine çok yakın yayılma çapı elde edilmiştir. Fosfatın karboksilata göre daha pahalı olması nedeniyle, PCE'lerin sentezlenmesinde fosfat anyonik grubunun karboksilat ile belirli oranlarda yer değiştirerek kullanılması tavsiye edilmiştir.

Plank vd. (2007), anyonik grupların çimento hamurunun yayılmaya etkisinin  $-SO_3^- < -COO^- < -PO_3^{2-}$  şeklinde olduğunu belirtmiştir. Benzer durumun, Zhao vd. (2018b) tarafından da elde edildiği rapor edilmiştir. He vd. (2019b), karboksilat anyonik grubu sülfonat ve fosfat anyonik grupları ile 1/3 ve 2/3 oranlarında ikame etmiştir. Çalışma sonucunda, en düşük adsorpsiyon ve akışkanlık performansı sülfonat ikamesi ile elde edilirken, en iyi sonuçlar fosfat ikamesiyle sağlanmıştır.

### ***Sülfonat anyonik grubu***

Karboksilatlarla olduğu gibi, sülfonik gruplarda da çift tabakalı adsorpsiyon davranışı görülebilmektedir. Bu nedenle daha güçlü şekilde adsorbe olan sülfonik grupların başlangıç yayılması daha yüksektir (He vd., 2019a). Yapılan çalışmalarda genel olarak en zayıf adsorpsiyonun sülfonat içeren PCE'lerle elde edildiği görülmüştür (Zhao vd., 2018b; Plank vd., 2007). Ancak bazı çalışmalarda sülfonik grupların karboksil gruplarından daha güçlü adsorpsiyon sağladığı gözlemlenmiştir (He vd., 2019a); Özen, 2019). Yamada vd (2000)'a göre daha kısa yan zincir, daha düşük ana zincir polimerizasyon derecesi ve daha yüksek sülfonik grup içeriği, yayılma çapının artmasını sağlamıştır. Ayrıca yüksek oranda sülfonik grup içeren PCE'nin çimento hidrasyonunu ciddi oranda geciktirdiği belirtilmiştir. Sowidnich vd. (2015), sülfonatın karboksilata kıyasla daha yüksek adsorpsiyon gösterdiğini belirtmiştir. Hou vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada kısa yan zincir ve yüksek sülfonik grup yoğunluğu içeren PCE'nin daha iyi yayılma performansı sergilediği ifade edilmiştir. He vd. (2019b), sülfonik grubun karboksilik grup ile yer değiştirmesi sonucu adsorpsiyon davranışında iyileşmenin

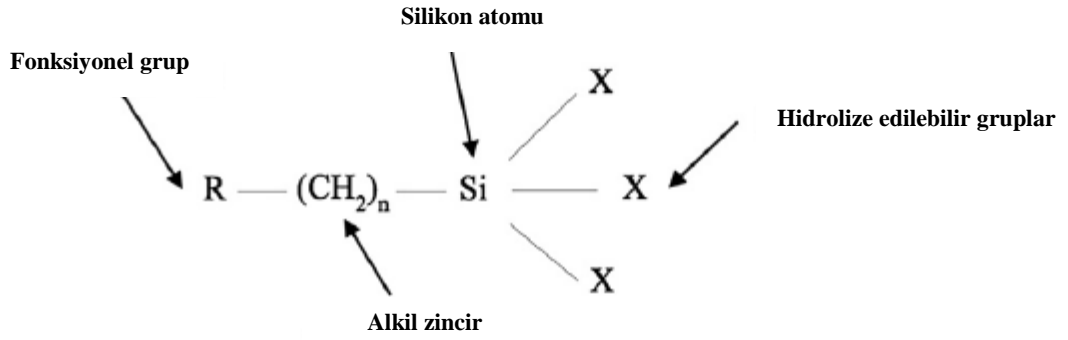
meydana geldiğini belirtmiştir. Ancak yer değiştirme oranının %40'ın üzerine çıkması, viskozitenin ciddi şekilde artmasına neden olmuştur. Bunun nedeni, sülfonik grup içeriğinin artmasının, homojen olmayan adsorpsiyona neden olarak dispersiyon performansının düşmesine yol açtığı şeklinde ifade edilmiştir. Yazarlar tarafından yapılan başka bir çalışmada ise (He vd., 2019a), PCE'ye sülfonat eklenmesinin adsorpsiyonu olumlu etkilediği teyit edilmiştir.

Yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, diğer fonksiyonel gruplara kıyasla sülfonat grubunun adsorpsiyon özelliklerinin açık şekilde belirlenemediği sonucunu çıkartmak mümkündür. Bu nedenle sülfonat grubu içeren PCE'ler ile ilgili daha fazla çalışmanın yapılmasına ihtiyaç olduğu görülmektedir.

### ***Organo-silanol anyonik grubu***

Sülfat-PCE rekabetine bir çözüm olarak sülfat iyonlarından etkilenmeyecek kadar güçlü bağlar oluşturabilen anyonik grup içeren PCE'lerin sentezlenmesi gündeme gelmiştir. Bu bağlamda yapılan çalışmalarda, kovalent bağlı yeni bir kalsiyum organosilanol hibritinin oluşturulabileceği ve bu anyonik grubun sülfat-PCE rekabetini olumlu etkileyebileceği tespit edilmiştir (Minet vd., 2004; Minet vd., 2006; Fan vd., 2012; Franceschini vd. 2007).

Silanlar, silikon esaslı moleküllere sahip kimyasal reaktiflerdir. Çoğunlukla, aynı molekülde ve bir polar, bir apolar (fonksiyonel grup) olmak üzere iki tür reaktiviteye sahiptirler. Bu moleküller genellikle alkoksi tipindeki ( $C_xH_yO^-$ ) hidrolize edilebilir gruplarıyla ve güçlü elektronegatifliğe sahip organik olan fonksiyonel bir grupla ilişkilendirilir (Brinker vd., 1990). Organofonksiyonel bir silanın tipik bir yapısı Şekil 2.15'te verilmiştir (Hermanson, 2010).



**Şekil 2.15.** Organo-silanların tipik yapısı (Hermanson, 2010)

Metil ve vinil silanlar, silikon molekülüne hidrolize olmayan/reaktif olmayan/polar olmayan ve kovalent olarak bağlı bir organik gruptan (R) oluşur. Su varlığında, organosilanların (X) reaktif grupları hidrolize olur ve daha sonra yoğunlaşabilen ve omurga polimerine benzer siloksan kovalent bağları oluşturan yüksek reaktiviteye sahip bir silanol (SiOH) ağları oluşturur (Cornelius vd., 2001; Venkateswara vd., 2003; Švegl vd., 2008; Koohestani, vd., 2017). Fan vd. (2012), çalışmalarında trialkoksisilan grupları ile karboksilin kısmi ikamesinin adsorpsiyonu artırdığını tespit etmiştir. Bununla birlikte, silillenmiş fonksiyonların fazlalığı adsorpsiyon için zararlıdır. Polikarboksilat polimerlere az miktarda alkoksisilan eklenmesi, sülfat iyonları ile adsorpsiyon rekabetini büyük ölçüde azaltmıştır. Silillenmiş fonksiyonların esasen silikat fazlar ile etkileştiği ve sülfat iyonlarına karşı duyarsız olan güçlü bağlar oluşturduğu bulunmuştur. Başka bir çalışmada (He vd., 2016), karboksil gruplarının trialkoksisilan gruplarıyla kısmi ikamesinin, PCE'lerin çimento parçacıkları üzerinde adsorpsiyonunu önemli ölçüde artırdığı sonucuna, zeta potansiyeli analizlerinden de yararlanılarak varılmıştır. Aynı çalışmada, belli bir noktadan sonra trialkoksisilan ikamesindeki artışın adsorpsiyonu düşürdüğü ifade edilmiştir. Tamamen silillenmiş PCE, adsorpsiyon homojensizliğine ve topaklanmalara yol açar. Kısmen silillenmiş PCE'ler, daha yüksek adsorpsiyon miktarı nedeniyle, çimento hamurunun zeta potansiyelini doymuş adsorpsiyon miktarında daha büyük bir negatif değere düşürür (He vd., 2016).

Casagrande vd., (2020), farklı oranlarda tetraetoksisilan (TEOS) ikameli PCE'nin çimentolu sistemlerin taze hal ve sertleşmiş özelliklerine etkisini incelemiştir. Çalışma



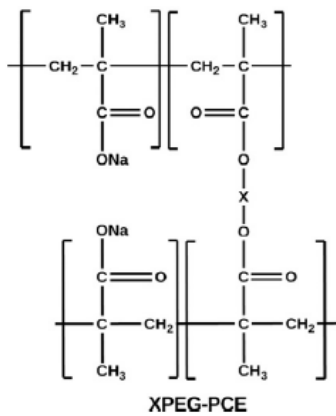
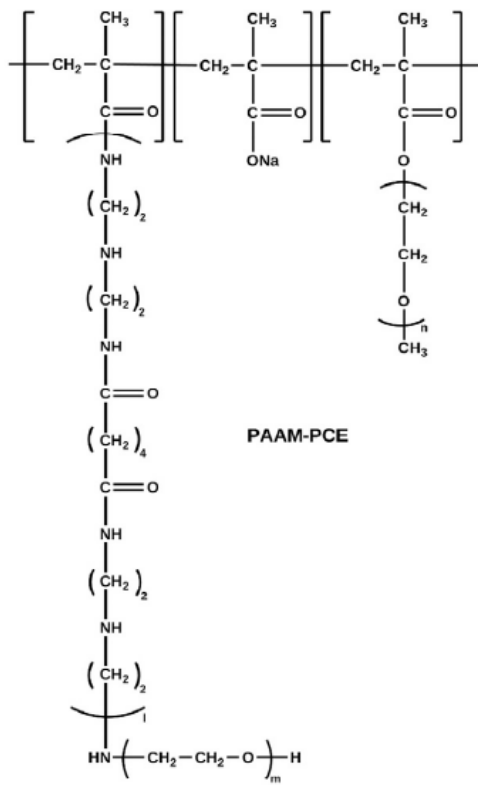
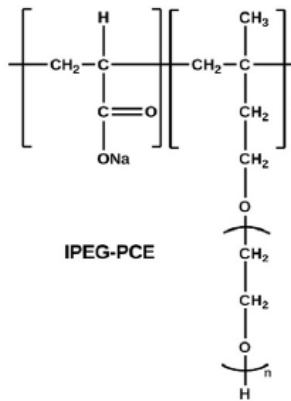
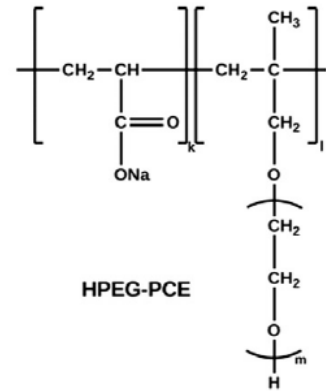
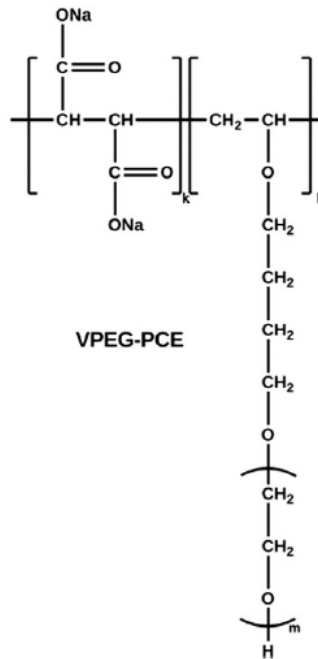
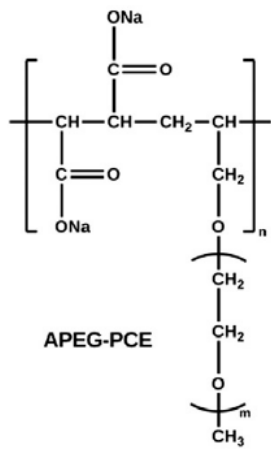
sonucunda, %25 oranında silan ikamesininin çimentolu sistemin taze hal özelliklerini olumlu etkilerken ikame oranı %50'ye çıktığında söz konusu performansta düşüş gözlemlenmiştir. Öte yandan %25 silan ikameli PCE ile üretilen karışımların birim hacim ağırlığında ve basınç dayanımında artış görülürken, %50 ikameli karışımlarda düşüş görülmüştür. Üç tip silanın (tetraetoksisilan (TEOS), 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES), N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoksisilan (AEAPTMS) çimentolu sistemlerin taze hal özelliklerine etkisi, Kong vd. (2014) tarafından araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda üç tip silan içinde, taze hal performansı en yüksek olanın AEAPTMS olduğu bildirilmiştir. Koohestani vd. (2018) ise kontrol katkısına (PCS) ek olarak Methyl-silan (MTMS) ve Vinyl-silan (VTMS) ikameli katkılar üzerine yaptığı çalışmada vinil fonksiyonel grubu içeren katkının en iyi akışkanlık performansı sergilediğini vurgulamıştır.

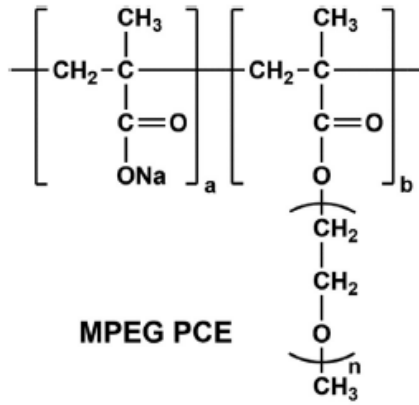
Silan türünün piyasadaki çeşitliliği sebebiyle, yapılan pek çok çalışmaya rağmen akışkanlaştırıcı katkı sentezinde kullanım oranları ve çimentolu sistemlerin özelliklerine etkisi hakkında aydınlatılmamış noktalar bulunmaktadır.

### **Yan zincirin kimyasal yapısı**

Yüksek yük yoğunluğuna sahip PCE'ler, düşük yük yoğunluklu PCE'lere kıyasla çimento parçacıklarının yüzeyine daha yüksek miktarda adsorbe olmaktadır. Tarak benzeri PCE'lerin yük yoğunluğu, serbest karboksilik grup sayısının artmasıyla veya yan zincir uzunluğu ve yan zincir yoğunluğunun azalmasıyla artar. Bu nedenle, uzun polietilen glikol yan zincire ve yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip daha düşük yük yoğunluklu PCE'ler, daha yüksek yük yoğunluklu PCE'lere göre daha az adsorbe olmaktadır (Winnefeld vd., 2007).

Dünya genelinde farklı tipte çok sayıda PCE üretilmektedir. Bunlardan ilk su azaltıcı katkı metakrilat ester (MPEG) esaslı iken, bunları alil eter (APEG), vinil eter (VPEG), metialil eter (HPEG), izoprenol eter (IPEG), XPEG ve PAAM tipi katkılar izlemiştir. Bu katkılara ait kimyasal yapılar Şekil 2.16'da gösterilmiştir. MPEG tipi katkılar özellikle Avrupa'da yaygın şekilde kullanılırken, IPEG ve HPEG tipi katkılar daha çok Asya'da kullanılmaktadır (Schmid ve Plank, 2020).





**Şekil 2.16.** Çeşitli tip PCE polimerlerinin kimyasal kompozisyonu (Plank vd., 2015)

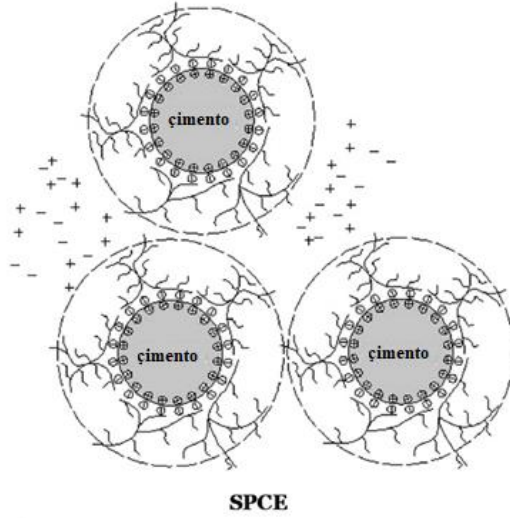
### **MPEG tipi PCE**

MPEG tipi katkıları, iki farklı şekilde üretilebilmektedir. İlk olarak, metakrilik asidin methoxy poly (ethylene glycol) ile esterleştirilmesi sonucunda elde edilir. Bu sayede, ana zincir boyunca MPEG yan zincirlerinin düzgün dağıldığı, oldukça homojen, tarak benzeri bir polimer üretilir. Bu metodun dezavantajı ise, sentez süresinin uzun olması ve asit katalizörünün kalitesine bağlı olarak esterleşme derecesinin düşük olmasıdır (Plank vd., 2015). Bir diğer önemli dezavantajı ise, bu şekilde elde edilen MPEG, betona dikkate değer ölçüde hava sürüklemektedir (Lange ve Plank, 2012). ω- methoxy poly (ethylene glycol) methacrylate ester makromonomerinin metakrilik asit ile sulu serbest radikal kopolimerizasyonu, MPEG tipi PCE'leri hazırlamak için ikinci ve oldukça yaygın yolu sunmaktadır (Plank vd., 2008). Bu reaksiyonun gerçekleştirilmesi daha kolaydır. Polimerin bileşimi ve performans özellikleri monomerlerin molar oranları ile kontrol edilebilir. Ayrıca ana zincir uzunluğu, çeşitli zincir transfer maddeleri kullanılarak ayarlanabilmektedir (Plank vd., 2015).

### **APEG tipi PCE**

APEG tipi PCE, α-allyl-ω-methoxy veya ω-hydroxy poly(-ethylene glycol) ether ile elde edilmektedir. Yığın halde veya sulu çözelti şeklinde üretilebilir. Çok kısa ana zincire sahiptir ve bu nedenle yıldız şekilli polimer olarak da adlandırılmaktadır (Şekil 2.17). Bu sayede yüksek yayılma etkisi göstermektedir. Ancak sulu polimerizasyon tekniği; uzun sentez süresi, düşük verim oranı ve düşük PCE yoğunluğu gibi dezavantajlara sahiptir

(Plank vd., 2015). APEG tipi PCE'ler, yüksek adsorpsiyon özelliği nedeniyle 30 dk boyunca karışımın plastik kıvamını koruyup sonra aniden düşmesine ve betonda kanamaya neden olmaktadır. Bu sorunun çözülmesi için stiren veya alil maleat gibi aralayıcı (spacer) moleküller kullanılarak modifiye yoluna gidilmektedir (Lange ve Plank, 2014; Plank vd., 2015). Bu yöntemle birlikte su azaltıcı katkı molekülleri, daha hızlı adsorbe olabilen ve böylece hızlı kıvam kaybını önleyen belirgin bir etki sağlar (Plank, 2017)



**Şekil 2.17.** Yıldız şekilli PCE'nin çimento yüzeyine adsorbe olması (Plank vd., 2015)

### **VPEG tipi PCE**

Bu tip PCE'ler 4-hidroksi butil poli (etilen glikol) vinil eter ve maleik anhidrit veya akrilik asitin sulu serbest radikal eş-polimerizasyonu ile elde edilir (Albrecht vd., 1996). Vinil eter monomer bozulmasını önlemek için polimerizasyonların 30°C'nin altındaki sıcaklıklarda yapılması gerekir. Bu nedenle, düşük sıcaklıkta reaksiyonların başlaması için başlatıcı madde gereklidir. Vinilin, alil eter teknolojisine göre avantajı, vinil eterlerin çok daha yüksek reaktiviteye sahip olmasıdır (Plank, 2017).

## **HPEG tipi PCE**

$\omega$ -hidroksi poli (etilen glikol)'nin akrilik asit ile eş-polimerizasyonu ile HPEG tipi PCE'ler elde edilir (Hamada vd., 2001). Kolay polimerleşme özelliğine sahip bu katkı, Çin'de son yıllarda geliştirilen PCE tiplerinden birisidir. Hatta oda sıcaklığında eş-polimerizasyon işlemi dahi yapılabilmektedir (Wang vd., 2013). Çoğu HPEG tipi PCE, dispersiyon performansı bakımından MPEG veya APEG tipi katkılardan daha iyi performans gösterebilmektedir (Plank, 2017).

## **IPEG tipi PCE**

TPEG tipi PCE olarak da adlandırılan IPEG, izoprenil oksijenli poli (etilen glikol) eterden ether) makromonomer olarak akrilik asitle eş-polimerizasyon yoluyla sentezlenir (Yamamoto vd., 2004). Son yıllarda, IPEG tipi PCE, diğer tip PCE'lerden daha üstün performansı ve hazırlığının basit olması nedeniyle özellikle Japonya ve Çin'de, oldukça popüler hale gelmiştir. MPEG tipi polyester türü PCE'lerin aksine, TPEG tipi polieter türü PCE'lerin hem reaksiyon sürecinde hem de performans ve maliyet açısından benzersiz avantajları olmasına rağmen, 1 saatlik sürede zayıf kıvam koruma özelliğine sahiptir.

IPEG tipi PCE'nin bir dezavantajı, izopren, su ve glikol içerisinde ayrışma potansiyelleridir (Nagare vd., 2006). Bu istenmeyen süreci önlemek için, IPEG makromonomeri ve IPEG tipi PCE yığın halinde kullanılmamalı, her zaman sulu çözelti içinde tutulmalıdır (Plank, 2017).

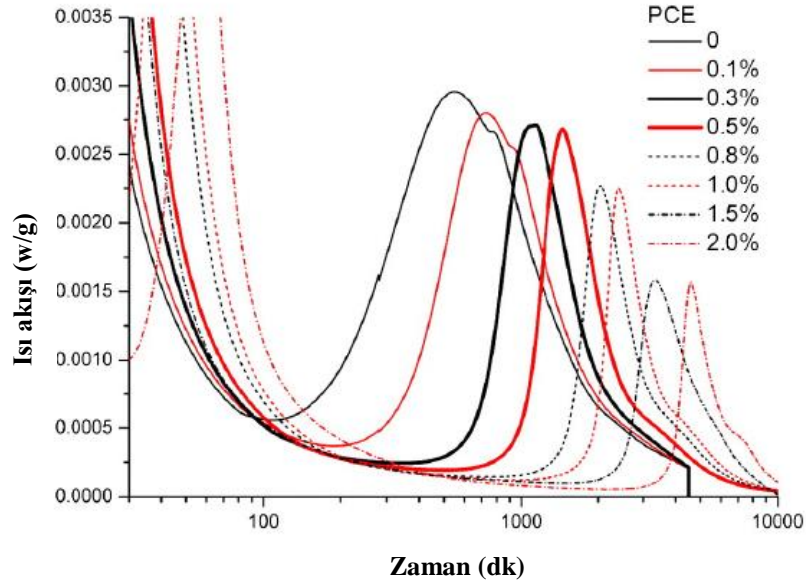
### **2.2.5. PCE'nin priz geciktirme etkisi**

PCE, çimentonun hidrasyon davranışı üzerinde çok güçlü etkiye sahiptir. Bu etki, genellikle priz süresinin gecikmesi şeklinde gözlemlenir. PCE'nin priz geciktirme etkisinin, çimento yüzeyine adsorbe olan katkı miktarıyla ilişkili olduğu bilinmektedir. Yüksek adsorpsiyon, genellikle daha güçlü priz gecikme etkisinin ortaya çıkmasına neden olur (Zhang ve Kong, 2015). Mollah vd., (2000), su azaltıcı katkıların çimentonun hidrasyonunu üç şekilde etkileyebileceğini belirtmektedir:

1) Çimento yüzeyine adsorbe olan katkılar, çimento ile çözelti ara yüzeyinde su-iyon hareketini engeller,

- 2) Sulu çözelti içerisindeki  $Ca^{+2}$  iyonları katkıdaki  $COO^-$  grupları tarafından bağlanır. Bu nedenle C-S-H gibi hidrasyon ürünlerinin çökmesi önlenir,
- 3) Su azaltıcı katkıların çimento tanelerini iyi dağıtması nedeniyle hidrat fazlarının büyüme hızı değişir.

Şekil 2.18’de PCE dozajı arttıkça hidrasyon ısısının açığa çıkmasının gecikmesi görülmektedir (Zhang ve Kong, 2015).



**Şekil 2.18.** Farklı oranlarda PCE kullanımının hidrasyon ısısına etkisi (Zhang ve Kong, 2015)

PCE polimeri, sterik itki oluşturmak ve çimentonun topaklaşmasını önlemek için çimento taneciğinin yüzeyini sardığında (Guo vd., 2012) çimentonun hidrasyonunda gecikme ortaya çıkar (Dulas vd., 2015a). Ayrıca Ding vd., (2012), daha kısa ana zincir veya daha uzun yan zincire sahip PCE’lerin çimentonun priz süresi üzerinde daha güçlü gecikme etkisine neden olduğunu belirtmiştir. Yamada vd., (2000), yaptığı çalışmada uzun yan zincir, kısa ana zincir uzunluğu ve yüksek yoğunluklu sülfonik fonksiyonel grubun daha yüksek yayılma eğilimi gösterdiğini belirtmiştir. Ek olarak, yüksek konsantrasyonlu anyonik gruplar çimento hamurunun priz süresinin gecikmesine neden olmuştur. Ayrıca, ana zincir yük yoğunluğunun, PCE’nin gecikme etkisini belirleyen önemli faktörlerden birisi olduğu Shin vd. (2008) tarafından belirtilmiştir. Sülfonik gruplardan başka yüksek

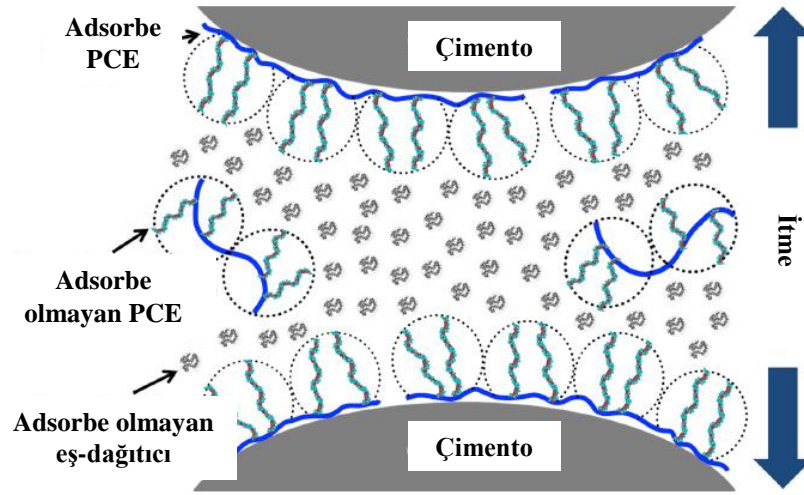
yoğunluklu karboksilik gruplar da çimentonun hidrasyonunun gecikmesinde etkilidir (Yamada vd., 2000). Fosfat anyonik gruplar ise, diğer anyonik gruplara göre çimento parçağı yüzeyine daha güçlü bağlanır ve daha yüksek çimento hidrasyonu gecikmesine neden olur (Stecher ve Planck, 2019). PCE'nin adsorpsiyon özelliğine bağlı olarak priz geciktirme etkisinin, anyonik grupların  $-\text{COO}^- > -\text{SO}_3^- > \equiv\text{N}^+$  sırasına göre gerçekleştiği, Zhang vd. (2015) ve Sha vd. (2020) tarafından bildirilmiştir. Zhang vd. (2019) kısa yan zincir uzunluğu ve yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip PCE'lerin adsorpsiyonunun artmasına bağlı olarak daha güçlü gecikme etkisi gösterdiğini belirtmiştir.

### 2.2.6. Adsorbe olmayan PCE

PCE'nin çimentolu sistemlerin akıcılığına etkisi, adsorbe olan polimer miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Ancak, son yıllarda yapılan çalışmalarda, özellikle düşük s/ç oranına sahip karışımlarda, akışkanlığın sadece adsorbe olan katkının sağladığı yayılma etkisiyle açıklanamayacağı ifade edilmiştir (Zhang ve Kong, 2015; Lange ve Plank, 2016). Bununla birlikte literatürde adsorbe olmayan süper akışkanlaştırıcılar hakkında yapılan çalışmalar çok sınırlıdır.

Boşluk çözeltisinde bulunan adsorbe olmayan kısım, zamana bağlı kıvam koruma davranışı gibi akışkanlık özelliklerini belirler (Zhang ve Kong, 2015). Bununla birlikte son araştırmalar (Ushiro vd., 2013; Lange ve Plank, 2016; Matsuzawa vd., 2019; Ilg ve Plank, 2020), adsorbe olmayan PCE'nin bir kısmının yalnızca çökme kaybı davranışını kontrol etmekle kalmayıp aynı zamanda çimentolu karışımların dispersiyonu için önemli bir rol oynayabileceğini göstermektedir. Ayrıca, 0.30'un altındaki düşük s/ç oranlarında polietilen glikol ve ultra ince silis parçacıklarının da geleneksel MPEG tipi PCE'lerin dispersiyon performansına katkı sunabileceği belirtilmiştir (Bessaies-Bey vd., 2018; Matsuzawa vd., 2019). Bu tür non-iyonik moleküller tek tek çimentoya karıştırıldıklarında akışkanlaştırıcı özellik göstermemelerine rağmen, PCE'lerin akışkanlaştırıcı etkisini artırdıklarından eş-dağıtıcı olarak adlandırılmaktadır. Eş-dağıtıcılar, PCE'ler ile birlikte adsorbe olmazlar, akışkanlaştırıcıların adsorbe olan miktarını artırmazlar ve boşluk çözeltisinde çözünmeden kalırlar. Adsorbe olmayan eş-dağıtıcı maddeler, çimento tanecikleri arasında bilye gibi davranarak topaklaşmasını

engeller ve adsorbe olan PCE molekülleri için tamamlayıcı görevi görerek akıcılığa katkı sağlar (Lange ve Plank, 2016; Matsuzawa vd., 2019). Ilg ve Plank (2017) tarafından önerilen bu yeni dispersiyon mekanizması Şekil 2.19’da görselleştirilmiştir. Burada, adsorbe olmayan eş-dağıtıcılar, çimento parçacıklarının birbirine çok yaklaşmasını engelleyen osmotik aralayıcı görevi görür. Bu sayede çimento parçacıklarının topaklaşmasının engellenmesine dolaylı olarak katkı sunar. Benzer sonuçlar Matsuzawa vd. (2019) tarafından da elde edilmiştir.



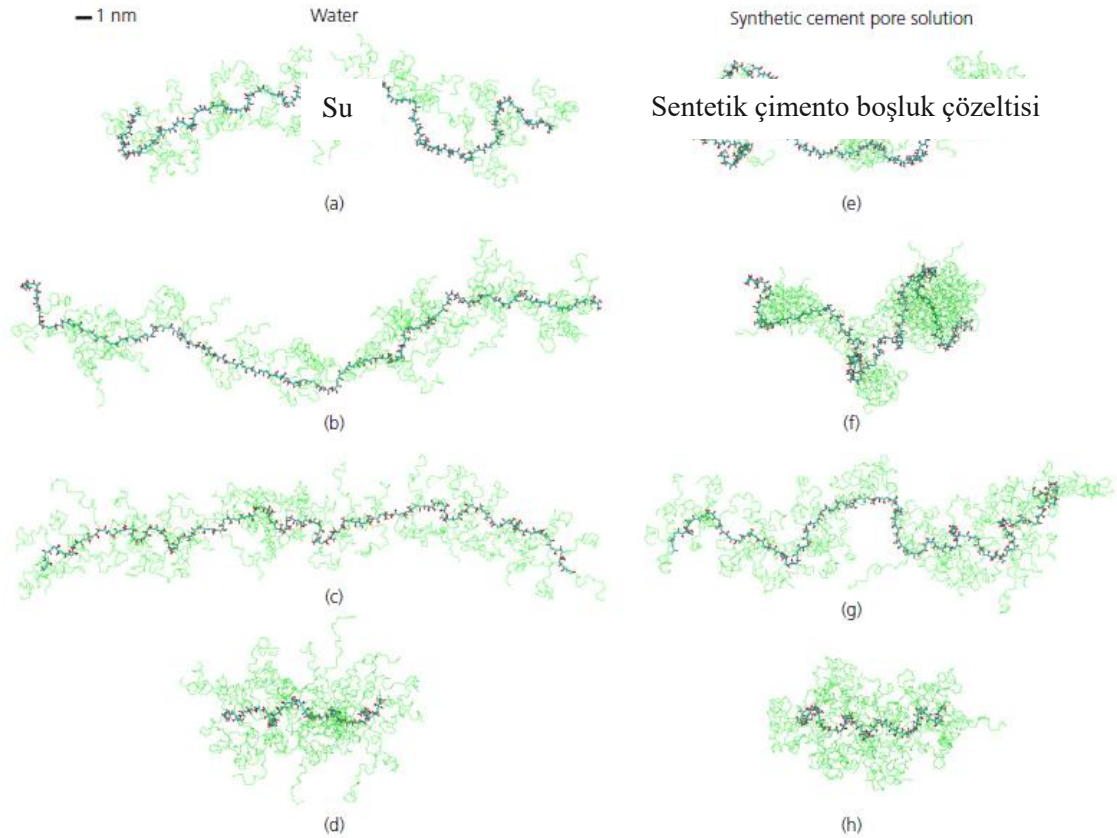
**Şekil 2.19.** Adsorbe olmayan PCE ve adsorbe olmayan eş-dağıtıcı maddenin gösterimi (Ilg ve Plank, 2020)

### 2.2.7. PCE'nin moleküler konformasyonu

Çözeltideki ve adsorbe durumdaki mikroskobik polimer konformasyonları, iyonların ve su moleküllerinin PCE'ler etrafındaki dağılımı ve PCE'ler ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki etkileşim potansiyeli gibi birçok detayın mevcut deneysel yöntemlerle karakterize edilmesi zordur. Adsorbe olan PCE'nin konformasyonel detayları; adsorpsiyonu, adsorpsiyon tabakası kalınlığı, yüzey kaplama alanı ve dispersiyon gibi parametrelerini etkiler (Houst vd., 2008; Ran vd., 2009; Liu vd., 2012). Birçok çalışma, PCE'lerin kimyasal yapısının (özellikle monomer tipi ve kopolimer bileşiminin) PCE'lerin gözlemlenebilir adsorpsiyon ve dispersiyon özellikleri üzerindeki etkilerine odaklanmıştır. Adsorpsiyon konformasyonlarına ilişkin ayrıntılar nadiren bildirilmektedir (Zhao vd., 2017). Hirata vd., (2017) saf su ve sentetik çimento boşluk



çözeltisinde MPEG, IPEG ve APEG tipi PCE'lerin konformasyonlarını araştırmıştır (Şekil 2.20). Bu PCE'lerin ana zincirlerinin, negatif yüklü karboksilik asit gruplarının elektrostatik itki nedeniyle suda gerginleştiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, sentetik çimento boşluk çözeltisindeki PCE'lerde, yan zincirlerdeki topaklaşmanın yanı sıra ana zincir üzerindeki tuzlanma etkisi nedeniyle, ana zincirleri önemli ölçüde büzülmüştür ve deforme olmuştur. Ana ve yan zincirdeki bu konformasyon durumunun PCE'nin adsorpsiyonunu etkilediği belirtilmiştir. Zhang vd., (2017), pH 9'a yükseldiğinde hidrodinamik çapta ( $R_h$ ) bir artış olduğunu bildirmiştir. Ancak pH'ın 11'e yükselmesiyle ana zincirde büzülme meydana gelmiştir. Sonuç olarak, adsorpsiyon ve elektrostatik itkide bir azalma meydana gelmiştir. Shu vd., (2016) tarafından da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

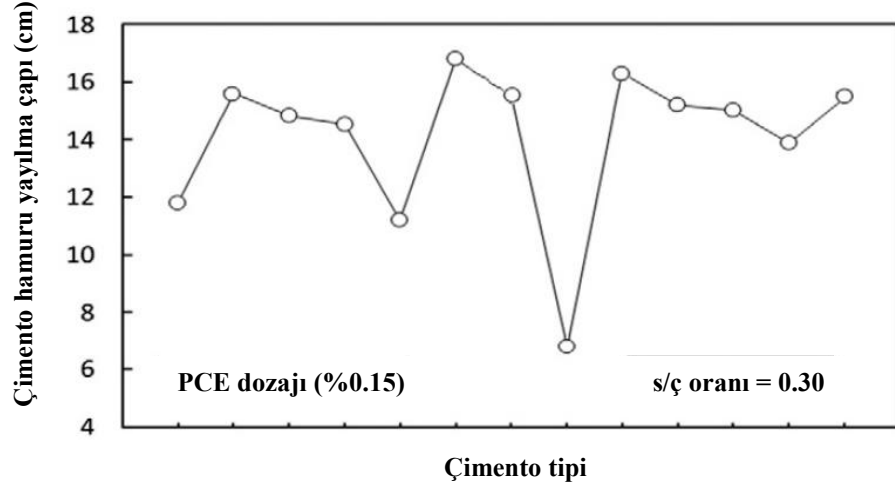


**Şekil 2.20.** Suda (a, b, c, d) ve çimento boşluk çözeltisinde (e, f, g, h) sırasıyla; MPEG tipi, IPEG tipi, IPEG tipi (aynı moleküler ağırlığında ancak farklı monomer dizisinde) ve APEG tipi PCE'lerin konformasyonları (Hirata vd., 2017)

### 2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Çimento Esaslı Parametreler

PCE ile betonun bileşenleri (çimento, agrega, puzolanlar vb) arasındaki uyum, özellikle saha uygulamalarında çok önemli yer tutmaktadır. Bu malzemelerle PCE arasındaki uyumsuzluk, düşük başlangıç kıvamı, kuma ve ayrışma, hızlı çökme kaybı, ani priz ve priz gecikmesi gibi çimentolu karışımların performansını olumsuz etkileyebilecek sonuçların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Birçok araştırmacı (Roussel vd., 2010; Perrot vd., 2012, Dalas vd., 2015a, Zhao vd., 2018b), çimentolu sistemlerin reolojik özelliklerinin katı parçacıklar arasındaki etkileşim yoluyla, özellikle bu parçacıkların içyapı özellikleri tarafından belirlendiğini belirtmektedir. Hidratasyon sonucu oluşan ürünlerin arasında köprü oluşması (C-S-H çekirdeklenmesi gibi) ve zamanla bu köprülerin sayısının artması nedeniyle daha güçlü bir ağ meydana gelmesi, zamanla işlenebilirliğin azalmasına ve hidratasyonun ilerlemesiyle, çimentolu malzemenin sertleşmesine yol açmaktadır (Roussel vd., 2012). Karışımda bulunan PCE polimeri, yüzeyine adsorbe olduğu çimento tanesinin sterik itkiyle diğer parçacıklardan uzaklaşmasını sağlar. Bu sayede ortamda topaklaşan parçacıkların hapsettiği su işlenebilirliğin artmasına katkı sağlar. Polimer moleküllerinin dağılımı ve parçacıklarla etkileşimi, çimentolu malzemelerin işlenebilirliğini büyük ölçüde etkilemektedir (Hot vd., 2014; Liu vd., 2019).

Çimento-katkı uyumunu etkileyen çimento kaynaklı parametrelere bağlı olarak PCE, farklı yayılma davranışı sergileyebilmektedir. Şekil 2.21’de geleneksel PCE’nin 13 farklı çimento hamurundaki yayılma davranışı gösterilmiştir. Buna göre, çimento kompozisyonunun yayılma davranışını çok ciddi oranda etkilediği görülmektedir (Plank vd., 2015). Çimento katkı uyumunu etkileyen en önemli faktörler; başta C<sub>3</sub>A içeriği olmak üzere kimyasal ve minerolojik bileşenler, sülfat içeriği, incelik, puzolanlar ve alçı şeklinde sayılabilir.



**Şekil 2.21.** PCE'nin 13 farklı çimento üzerinde yayılma performansı (Plank vd., 2015)

### 2.3.1. C<sub>3</sub>A içeriği

Hidratasyon sırasında hidrate fazların çökmesi ve karışımın işlenebilirliği, klinkerin kimyasal bileşeninden, özellikle trikalsiyum alüminat ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , C<sub>3</sub>A) içeriğinden (Gawlicki vd., 2010; Zingg vd., 2009) ve priz ayarlayıcı olarak çimentoya ilave edilen alçının miktarı ve türünden ciddi mertebede etkilenmektedir (Luke ve Aİtcin, 1990; Sarkar ve Xu, 1992). C<sub>3</sub>A'nın hidratasyonu ve C<sub>3</sub>A-alçı reaksiyonu sonucu ortaya çıkan etrenjit miktarı çözelti içerisindeki suyu tükettiğinden çimentolu sistemin reolojik özelliklerini olumsuz etkilemektedir (Luke ve Aİtcin, 1990; Prince vd., 2002; Röbler vd., 2007). Bu bağlamda çimentoda C<sub>3</sub>A miktarının düşük oranlarda olması çimento hamurunun reolojik özellikleri bakımından istenen bir durumdur (Aİtcin, 2004). Özellikle düşük s/ç oranına sahip yüksek performanslı betonların üretiminde C<sub>3</sub>A'nın işlenebilirliğe olumsuz etkisi dikkate alınmalıdır (Aİtcin ve Flatt, 2015).

C<sub>3</sub>A, çimentodaki en reaktif fazdır. Genellikle çimento ağırlığının %5-10'u gibi küçük miktarlarda bulunmasına rağmen çimentolu karışımların hem reolojik özelliklerini hem de erken yaşlarda mekanik performansını etkiler (Taylor, 1997; Mehta ve Monteiro, 2006). Normal dayanımlı beton üretiminde optimum C<sub>3</sub>A içeriğinin %8 olması tavsiye edilmektedir. Bu oran ile iyi erken yaş dayanımı elde edilebilmektedir. Düşük s/ç oranında yüksek performanslı beton üretiminde ise C<sub>3</sub>A içeriğinin %6 olması, beton reolojisinin daha kolay kontrol edilebilmesine imkân vermektedir (Aİtcin ve Flatt, 2015).

Ortamda herhangi bir sülfat kaynağı olmaması durumunda, C<sub>3</sub>A ile suyun temas etmesinden sonraki birkaç dakika içinde “ani priz” olarak adlandırılan etkiyle beton işlenemez hale gelir (Taylor, 1997). Bu kontrolsüz sertleşmeyi önlemek için klinkere alçı (kalsiyum sülfat) eklenir. Kalsiyum sülfatın C<sub>3</sub>A üzerine adsorbe olması ve genel reaksiyon hızını düşürmesiyle daha uzun işlenebilirlik elde edilir (Myers vd., 2017).

Hidratasyon işlemi ve PCE'nin adsorpsiyonu belirli sürelerde gerçekleşmektedir. Özellikle düşük alkali sülfat/C<sub>3</sub>A oranına sahip çimentolu karışımlarda PCE'nin ilk karıştırmadan birkaç dakika sonra karışıma eklenmesi, erken hidratasyon aşamasında katkının hızlı tüketimini büyük oranda azaltmaktadır (Habbaba vd., 2014). Eğer hazırlanan çimentolu karışım yeterli süre karıştırılmazsa, PCE uygun/istenen işlenebilirlik için yeterince adsorbe olamayabilir. Yüksek başlangıç akıcılığı için yüksek oranda PCE gereklidir ancak bu durum ilerleyen aşamada (birkaç dakika veya saat sonra) kismaya ve segregasyona neden olabilmektedir. Diğer yandan, PCE'nin adsorpsiyon dengesine hızlı ulaşması, daha hızlı çökme kaybına neden olabilmektedir (Liu vd., 2019). Yüksek ana zincir rijitliği (Shu vd., 2016), yüksek yük yoğunluğu, düşük hidrofobik grup içeriği (Ran vd., 2017) nedeniyle yüksek adsorpsiyon eğilimine sahip PCE'nin adsorpsiyon dengesine daha erken ulaşacağı bildirilmiştir. Literatürde C<sub>3</sub>A'nın PCE ile uyumunu araştıran çok sayıda çalışma mevcuttur. Bazı çalışmalarda, çimentolu karışımlara PCE ilavesinin, çimento bileşenlerinin çözünme hızını yavaşlatacağı (Prince vd., 2003), dolayısıyla etrenjit oluşumunun gecikeceği belirtilmiştir (Kreppelt vd., 2002). Adsorpsiyonla birlikte çimento yüzeyini kaplayan PCE'nin suyun ilerlemesini engellemesi, hidratasyonun gecikmesine neden olur. Ancak bunun tam aksine, PCE'nin varlığında etrenjitin oluşum hızının arttığını ve monosülfatın çökmesini hızlandırdığını ileri süren çalışmalar da mevcuttur (Roncero vd., 2002; Yu vd., 2013).

### **2.3.2. Sülfat içeriği**

Sülfat, çimentoda az miktarda bulunan ancak çimento katkı uyumunu ciddi şekilde etkileyen önemli bir bileşendir (Magarotto vd., 2003). Çimento hamurundaki sülfat; klinker, alçı, mineral katkı ve kimyasal katkı kaynaklı olabilmektedir. Çimentoda yeteri miktarda sülfatın olması; priz süresi, mekanik performans ve hacim stabilitesi üzerinde olumlu etkiye sahipken, aşırı sülfat varlığı yıkıcı hacim artışına ve PCE polimerleri ile

rekabetçi adsorpsiyona neden olabilmektedir (Ma ve Qian, 2018; Hanehara ve Yamada, 2008). Jiang vd. (1999), çimentonun başlangıç akıcılığını artırmak ve zamana bağlı akışkanlık kaybını azaltmak için yeterli alkali sülfat içeriğinin gerekli olduğunu bildirmiştir.

Sülfat hassasiyeti genellikle PCE polimer bileşimine ve moleküler yapısına bağlı bir parametredir. Ayrıca PEG yan zincir uzunluğunun azalması ve ana zincir üzerindeki karboksilat grupların yoğunluğunun artmasıyla genellikle adsorpsiyon artar. PCE'nin moleküler yapısındaki bu modifikasyonlar, daha yüksek adsorpsiyon ile sonuçlanır. Böylece, artan adsorpsiyon sonucunda sülfatın rekabetçi adsorpsiyon üzerindeki etkisi azalır (Zimmermann vd., 2009; He vd., 2019a; Han ve Plank, 2013). Rekabetçi adsorpsiyon nedeniyle, bazı durumlarda adsorpsiyon miktarı güvenilir bir şekilde belirlenemez. Bu durum, dengedeki kinetik nedenlerden dolayı doyma noktasının gerçek dışı belirlenmesinden kaynaklanır. Bu sorunu çözmek için Aitcin ve Flatt (2015), denge noktasına ulaşacağı kesin olan bir molekülü referans olarak kullanmayı önermişlerdir. Bu nedenle, referans molekülün denge noktasını kullanarak yüzeyleri kaplamak için gerekli PCE'yi hesaplamak daha iyi bir alternatif olarak görülmektedir. Bu yöntem için her bir molekülün kapladığı yüzeyin bir modeline ihtiyaç vardır. Bu amaçla Yazarlar tarafından, Denklem 2.8'de PCE'ler için kullanılacak model önerilmiştir:

$$S_A = \frac{\pi}{\sqrt{2}} a_N a_P (2\sqrt{2}(1 - 2x) \frac{a_P}{a_N})^{\frac{2}{5}} P^{\frac{9}{10}} N^{\frac{3}{10}} n \quad (2.8)$$

Burada  $S_A$ , her PCE molekülünün kapladığı yüzeydir.  $a_N$  ve  $a_P$  sırasıyla ana ve yan zincirlerdeki monomerlerin boyutudur.  $P$ , yan zincirdeki monomerlerin sayısıdır.  $N$ , bir yan zincir için ana zincirdeki monomerlerin sayısıdır.  $x$ , flory parametresidir ve  $n$ , her biri bir yan zincir taşıyan tekrar birimleridir.

Özellikle prekast sektöründe önemli sorunlara yol açan sülfat duyarlılığı, fonksiyonel gruplara dikarboksilat, fosfat veya fosfonat gibi yüksek oranda anyonik monomer eklenerek çözülmüştür (Marchon vd., 2013). Dikarboksilatların sülfatın rekabetçi adsorpsiyonuna karşı daha dirençli olduğu, aynı zamanda Habbaba vd. (2013) tarafından da ifade edilmiştir. Dalas vb (2015b), sülfonat ilaveli PCE'nin sülfat direncine karşı ciddi bir etki göstermediğini, silan ve fosfonat esaslı polimerlerin ise sülfat direncini artırdığını

belirtmiştir. Ayrıca, sülfat direnci en yüksek anyonik grubun fosfat anyonik monomeri olduğunu belirtmiştir. Pourchet vd. (2012),  $\text{COO}^-$  'ın ana zincir üzerindeki dağılımının sülfat direnci bakımından çok önemli olduğunu belirtmiştir. Buna göre,  $\text{COO}^-$  grupları birbirine ne kadar yakın olursa sülfat duyarlılığı o kadar düşük olmaktadır.

Yamada vd. (2000)'a göre, hidratasyon fazının zeta potansiyeli ve PCE'nin sülfat varlığında rekabetçi adsorpsiyonu, katkının adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrelerdir. Sülfatın varlığında PCE'nin performansının düşmesinin nedeni olarak ilk başta polikarboksilat polimerinin sülfat tarafından sarılmasından kaynaklandığı düşünülmekteydi (Yamada vd., 2001). Ancak, yapılan çalışmalarda sülfat ile PCE'nin rekabetçi adsorpsiyon davranışı nedeniyle sülfatın, çimento yüzeyinden katkıyı de-adsorbe etmesiyle (uzaklaştırması), yayılma etkisinin gelişmesinin engellendiği tespit edilmiştir (Song ve Plank vd., 2013).

### **2.3.3. İncelik**

Daha ince tane dağılımına sahip çimentolarda aynı kıvamı elde etmek için gerekli su ihtiyacı daha fazla olduğu bilinmektedir. Öte yandan, çimentonun inceliği arttıkça yüzey alanı artacağından, katkı, iri tanelere göre ince taneli çimentoya daha fazla adsorbe olur ve PCE'nin dispersiyon etkinliği artar (Mardani-Aghabaglou vd., 2017b; Kobya vd., 2022; Kaya, 2022).

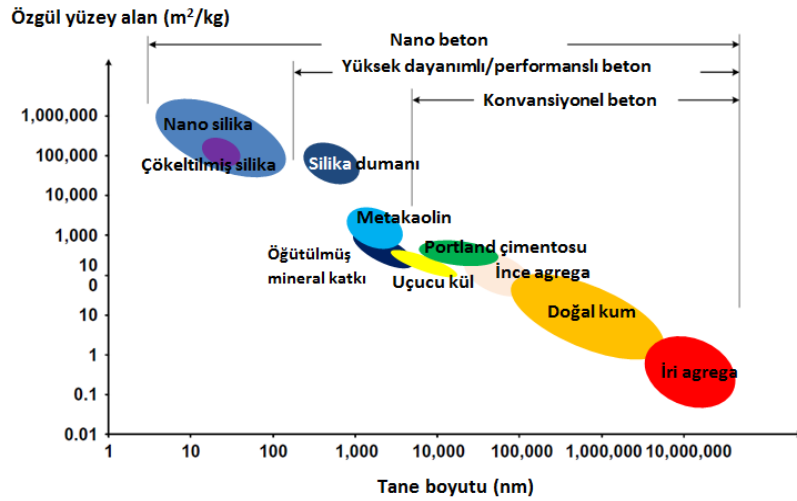
Mardani-Aghabaglou vd. (2017b) tarafından çimentonun inceliğinin çimento katkı uyumuna etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada, 2800 ile 4500  $\text{cm}^2/\text{g}$  arasında değişen dört farklı Blaine inceliğine sahip CEM I çimentosu kullanılmıştır. Buna göre, PCE kullanılmadığı durumda, çimento inceliğindeki artışla karışımların su ihtiyacı artmıştır. Böylelikle karışımların taze hal özellikleri olumsuz etkilenmiştir. Bununla birlikte, şaşırtıcı şekilde, PCE içeren karışımlarda ters bir davranış gözlemlenmiştir. Beklenenin tersi yönde gerçekleşen bu durumun, PCE'nin iri tanelere kıyasla daha ince çimento taneleri üzerine daha yüksek adsorpsiyon göstermesi nedeniyle çimento inceliğindeki artış, karışımların taze hal özelliklerini iyileştirmiştir.

Aydın vd. (2009), çimento inceliğinin çimento-su azaltıcı katkı uyumu üzerindeki etkisinin büyük ölçüde çimentonun kimyasal bileşimine bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

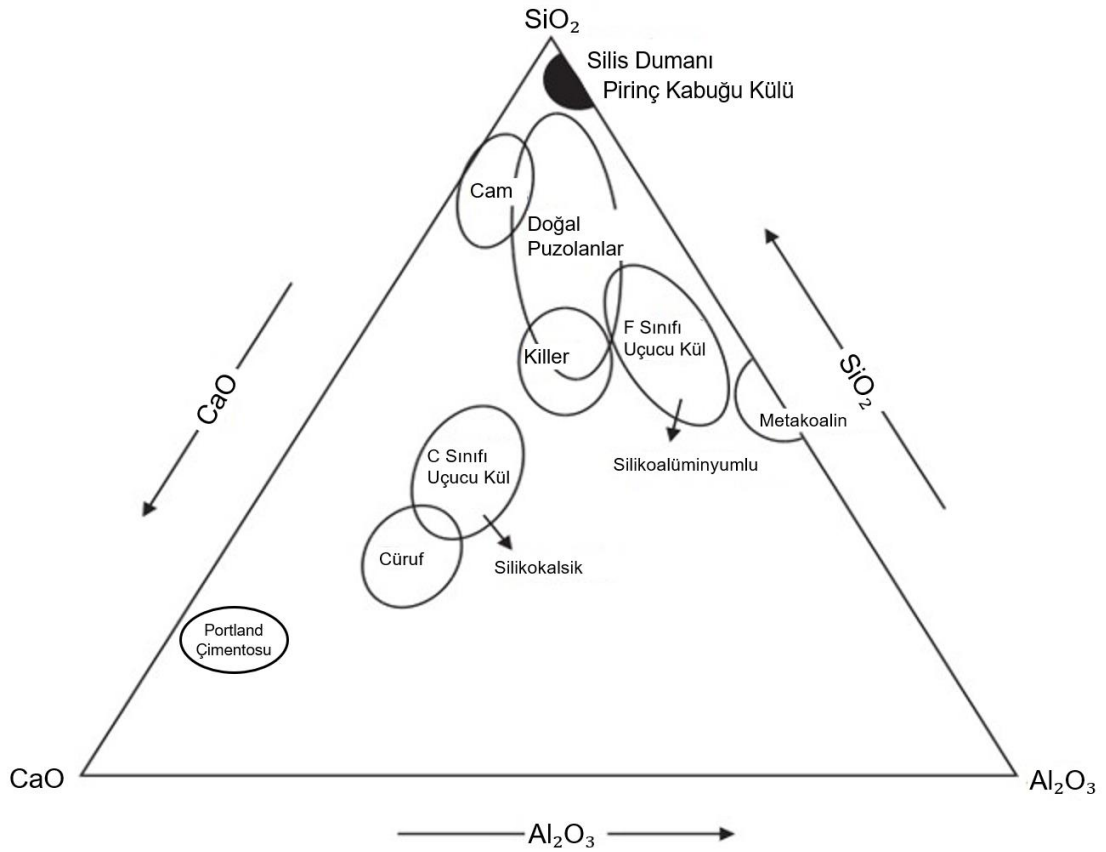
Ayrıca, çimento ve katkı uyumlu olduğunda çimentonun Blaine inceliği, Marsh hunisi başlangıç akış süresi veya çimento hamurunun başlangıç viskozitesi üzerinde önemli bir etki göstermemiştir. Bununla birlikte, uyumsuz çimentolar için, Blaine inceliğindeki belirli bir artış, çimento hamurunun başlangıç viskozitesini düşürmüştür.

#### 2.3.4. Puzolanlar

Puzolanik malzemeler, Portland çimentosunun hidratasyonu sırasında açığa çıkan kireç miktarına, camsı (amorfe) silis içeriğine ve inceliğine göre farklı hızlarda puzolanik reaksiyona girerler. Reaksiyon sonucu ikincil C-S-H meydana gelir. Bu sayede beton karışımlarının boşluk miktarı azalır (Mehta ve Monteiro, 2006). Şekil 2.22’de çeşitli puzolanlar, özgül yüzey alanları ve parçacık boyutlarına göre gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 2.23’te CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> üçlü diyagramına göre çimentolu malzemelerin kimyasal bileşenleri gösterilmiştir.



**Şekil 2.22.** Beton teknolojisinde kullanılan çeşitli puzolanların özgül yüzey alanları ve parçacık boyutları (Sobolev ve Ferrada-Gutierrez, 2005)



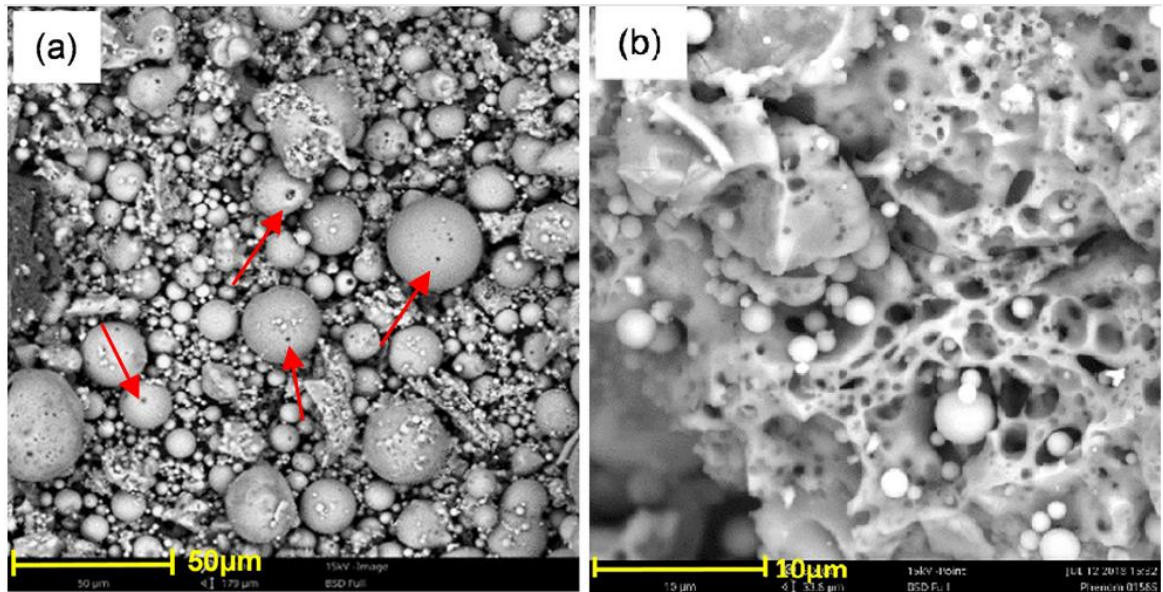
**Şekil 2.23.** Portland çimentosu, kalsiyum alüminat, kalsiyum sülfoalüminat ve cüruf, uçucu kül, silis dumanı, doğal puzolan, kil gibi en yaygın çimentolu malzemelerin tipik bileşimini temsil eden CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> üçlü diyagramı (Aitcin ve Flatt, 2015)

Uçucu külün genellikle küresel ve pürüzsüz yüzeyli olması nedeniyle akıcılığı olumlu etkilemesi, karışımların akışkanlaştırıcı katkı ihtiyacını azaltmaktadır. Ancak, bazı tür uçucu küllerin kullanımıyla karışımların su ihtiyacının arttığı da birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir (Toledano-Prodos vd., 2013; Mardani-Aghabaglou vd., 2014). Buna ek olarak, farklı parçacık boyut dağılımına sahip uçucu külün çimentoya eklenmesi, uçucu kül-çimento karışımının parçacık boyut dağılımının değişmesine neden olur. Bu durum, su ihtiyacını etkilemesi nedeniyle karışımların akışkanlık özelliklerinin değişmesine sebebiyet verir (Nagataki vd., 1984).

PCE'nin uçucu kül yüzeyindeki adsorpsiyon kapasitesi, negatif yüklerinden dolayı Portland çimentosu üzerindeki adsorpsiyonundan daha zayıftır (Mardani-Aghabaglou vd., 2014). Uçucu külün zeta potansiyel değeri genellikle negatif yüklü olmasına



(Cangialosi vd., 2009) ve yüzeyinde pozitif alanlar olmasına rağmen, bunların oranı olağanüstü derecede düşüktür. PCE, uçucu külün bu sınırlı pozitif yüzeyine adsorbe olur. Bununla birlikte, adsorpsiyon ile uçucu külün zeta potansiyel değerinde küçük bir değişiklik meydana gelir. Bu nedenle, uçucu külün dispersiyonunda PCE'nin elektrostatik itki performansından ziyade sterik engel baskındır (Wang vd., 2021). Ayrıca, yan zincirlerin kalkan etkisi, PCE'nin uçucu külün sınırlı pozitif bölgesine adsorpsiyonunu engelleyen önemli bir faktördür. Bu nedenle, adsorpsiyon için uygun bir yüzey yoksa PCE'nin çoğu adsorbe olmadan çözeltide kalır. Bu adsorbe olmayan PCE molekülleri, kayganlaştırıcı görevi görür ve parçacıklar arasında topaklaşmayı ve elektrostatik çekimi önler (Ma vd., 2021). Bu nedenle, adsorbe olmayan PCE molekülü, çimento ve uçucu kül tanecikleri için benzer davranış sergiler (Ushiro vd., 2013; Matsuzawa vd., 2019; Ilg ve Plank, 2019). Sarbark vd. (2004) bazı uçucu kül parçacıklarının gözenekli bir yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu gözeneklerin boyutu çok küçüktür, ancak PCE'nin nüfuz etmesi için yeterince büyüktür. Bu nedenle PCE, uçucu kül tanecikleri üzerindeki gözeneklere emilir ve böylece dispersiyon etkinliğini kaybeder. Farklı çaplardaki uçucu kül parçacıklarının SEM görüntüleri Şekil 2.24'te gösterilmektedir. Şekil 2.24a'da kırmızı oklarla gösterilen gözenekler Şekil 2.24b'de detaylı şekilde gösterilmektedir ve bu gözeneklerin çapları yüzlerce nanometre ile birkaç mikrometre arasında değişmektedir (Wang vd., 2021).



Şekil 2.24. Uçucu kül parçacıklarına ait SEM görüntüleri (Wang vd., 2021)

Uçucu kül katkılı çimento hamurunda adsorbe olan PCE miktarı, büyük ölçüde Portland çimentosunun uçucu kül ikame oranına ve kimyasal özelliğine, inceliğine ve yoğunluğuna bağlıdır. Ayrıca, çimentolu sistemlerde uçucu külün kullanılması, karışımların reolojik davranışını ciddi şekilde etkilemektedir (Mardani-Aghabaglou vd., 2014; Ng ve Justnes, 2016). Uçucu külde yanmamış kömür tozu kalması durumunda katkı ihtiyacında önemli oranda artış meydana geldiği bilinmektedir. Puertas vd. (2005), uçucu kül katkılı çimentolarla hazırlanan karışımlarda PCE kullanımı ile ortaya çıkan reolojik özelliklerin, katkısız çimentolarla oldukça benzer olduğunu belirtmiştir. Ancak Li vd. (2006), çimentonun %20 oranında uçucu kül ile ikame edilmesinin, PCE'nin adsorpsiyonunu azalttığını ifade etmiştir. Ng ve ve Justnes (2016)'e göre, düşük ikame oranlarında uçucu kül dolgu maddesi görevi görür ve akışkanlaştırıcı katkıların etkinliği üzerinde önemli bir etki yapmaz. Ancak uçucu külün %40'ın üzerinde ikame edilmesiyle PCE'lerin, naftalin sülfonat formaldehit polikondensat (NSF) ve lingosülfonat (LS)'a kıyasla daha düşük performans gösterdiğini belirtmiştir. Ayrıca uçucu kül oranının artmasıyla akışkanlaştırıcı katkıların priz geciktirme etkisi belirginleşmiştir. Çalışma sonucunda, çimento yerine uçucu külün ikame edilmesinin aynı katkı dozajında çimento parçacığına adsorbe olabilecek katkı miktarının artmasına ve daha yüksek dispersiyon etkisi ortaya çıkmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır. Toledano-Prodos vd. (2013) ve Altun vd. (2021), harç karışımlarında %30'a kadar uçucu kül kullanımının hedef yayılma için gerekli katkı ihtiyacında azalma sağladığını belirtmiştir. Benzer şekilde, Şahmaran vd. (2009), kendiliğinden yerleşen harçlarda %30'a kadar uçucu kül kullanımının karışımların işlenebilirlik üzerine olumlu etkisinin olduğu görülmüştür. Genel olarak, uçucu külün çimentolu sistemlerin taze hal özelliklerine etkisinin, kül ikame oranı, incelik, amorflik derecesi ve kimyasal özelliklere bağlı olarak değişkenlik gösterdiği görülmektedir.

Silis dumanı yüzeyinin negatif yüklü olduğu bilinmektedir (Foissy ve Persello, 1998). Bu nedenle çimentolu karışımlarda, çözeltide çözünmüş halde bulunan  $Ca^{+2}$  iyonları, silis dumanı yüzeyine adsorbe olur ve silis dumanının yüzey yükü pozitif olur. Bu sayede silis dumanı, negatif yüklü PCE'in adsorpsiyonu için ekstra yüzey sağlar ve PCE'nin adsorpsiyonu için çimento ile rekabet ortaya çıkar (Plank vd., 2009; Benaicha vd., 2015).

$Ca^{+2}$  ve silis dumanı arasındaki bu etkileşim bazı uçucu kül karışımlarında da gözlenir (Wang vd., 2021). Plank vd. (2009), silis dumanının çimentoya göre inceliğinin çok yüksek olması nedeniyle, çimento ağırlığının %16'sı oranında ikame edilmesi durumunda silis dumanının toplamda çimentonun iki katı yüzey alanına sahip olduğunu belirtmiştir. Bu nedenle PCE, silis dumanına, çimentoya göre daha öncelikli olarak adsorbe olur. Ancak, silis dumanı içeren karışımlarda adsorpsiyon miktarı, dispersiyon etkisi için tek başına yeterli değildir ve öncelikli olarak silis dumanının dağıtılması gerekmektedir. PCE'in moleküler yapısı, silis dumanı tanelerinin dağılması için büyük öneme sahiptir. Genel olarak, MPEG tipi PCE'ler çimentonun dispersiyonu için uygunken, APEG tipi PCE'ler silis dumanını dağıtmak için daha uygundur. Bu davranış, APEG tipi PCE'nin silis dumanı üzerine daha öncelikli olarak adsorbe olması ile açıklanırken, MPEG tipi PCE'ler hem çimentoya hem de silis dumanına daha dengeli bir afinite sergiler (Schröfl vd., 2012). Bu nedenle, yeterli dispersiyonun elde edilebilmesi amacıyla farklı mineral türleri içeren çimentolu sistemlerin hazırlanmasında farklı moleküler yapıya sahip PCE'lerin uygun kombinasyonları dikkate alınmalıdır (Plank vd., 2009).

Granüle yüksek fırın cürufu, demir üretimi sırasında ortaya çıkan bir yan üründür. Hammadde kaynağına ve safsızlık derecesine ve demir üretim sürecine bağlı olarak, cürufun kimyasal yapısı, camsı faz içeriği, inceliği ve parçacık boyut dağılımı gibi özellikleri değişebilmektedir (Panesar, 2019). Farklı fiziksel ve kimyasal yapıya sahip cürufların beton karışımlarında kullanılması, karışımların işlenebilirlik özelliklerini değiştirmektedir. Bunun nedeni ise, farklı kaynaklardan elde edilen cürufların  $Ca^{+2}$  iyonlarını adsorbe etme kapasitelerinin farklı olmasıdır (Cheah vd., 2019). Palacios vd. (2009), cürüflü çimentolarda katkı ihtiyacının daha az olduğunu belirtmiştir. Ayrıca PCE'nin molekül ağırlığının artmasıyla adsorpsiyonda artış görülmüştür.

PCE'nin yüksek fırın cürufu yüzeyine adsorpsiyonu, silis dumanına benzer şekilde gerçekleşmektedir. Habbaba ve Plank (2012) zeta potansiyel deneyi sonucuna göre, cüruf yüzeyinin negatif yüklü olduğunu belirlemiştir. Bu nedenle, ilk olarak  $Ca^{+2}$  iyonları, cüruf yüzeyine adsorbe olmasıyla pozitif yüklü yüzey meydana gelir. Bu durumda negatif yüklü PCE'nin adsorpsiyonu için ekstra yüzey alanı ortaya çıkar. Yingliang vd. (2020), ultra ince yüksek fırın cürufunun harç karışımlarının akışkanlığına olumsuz etki ettiğini ancak

basınç dayanımını artırdığını belirtmiştir. Ancak karışımlarda PCE kullanılmasıyla söz konusu olumsuz etki azalmıştır.

### **2.3.5. Alçı**

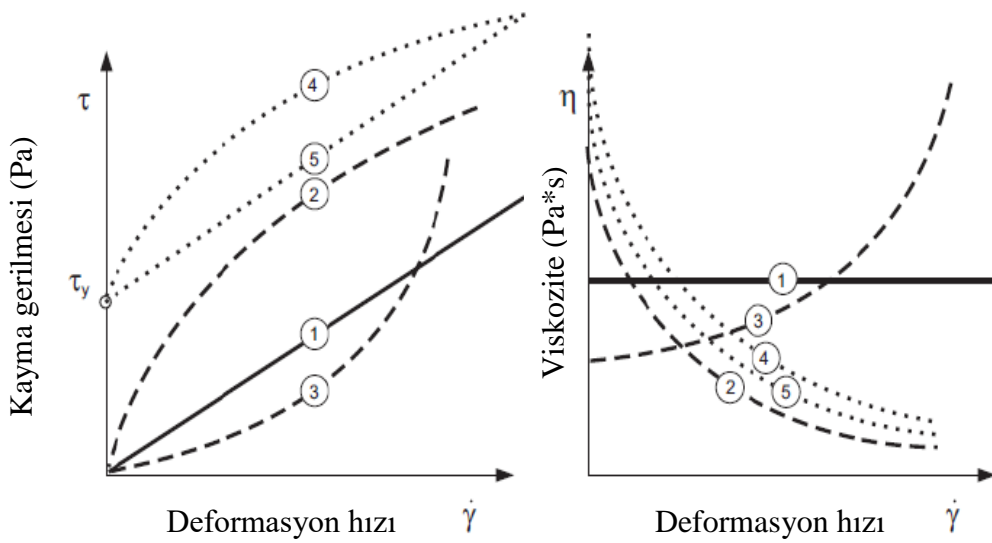
Çimentonun hidratasyonu sırasında alçının yokluğunda, çimentoda bulunan  $C_3A$ 'nın çok hızlı reaksiyona girerek karışımların işlenebilirliğini olumsuz etkilediği, bunu dengelemek için de karışımlara priz ayarlayıcı olarak alçı ilave edildiği daha önce belirtilmiştir. Bunun yanında alçı, inşaat sektöründe özellikle sıva amaçlı olarak da kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan iki tip alçı bulunmaktadır. Bunlar, Paris alçısı olarak bilinen  $\beta$ -kalsiyum sülfat hemihidrat ( $\beta$ -HH) ve  $\alpha$ -kalsiyum sülfat hemihidrat ( $\alpha$ -HH)'tır.  $\alpha$ -HH,  $\beta$ -HH'ye göre; daha düşük su talebi, daha hızlı priz özelliği ve daha yüksek dayanım özelliği nedeniyle daha iyi performans sergiler.  $\alpha$ -HH; hassas alet kalıpları, seramikler, endüstriyel sanatlar ve mimaride yaygın olarak uygulanmıştır (Guan vd., 2010). Yapılan literatür araştırmasında, alçılı karışımların işlenebilirliğinin artırılması amacıyla akışkanlaştırıcı katkı kullanıldığı pek çok çalışmaya rastlanılmıştır (Garg vd., 2016; Qi vd., 2021; Guan vd., 2010).

PCE moleküllerinin alçı yüzeyine adsorpsiyonu, alçı ve katkı partikülleri arasındaki etkileşimler nedeniyle hidrate fazların hidratasyon davranışını ve morfolojisini değiştirmektedir. Bu tür etkileşimler, sıklıkla kalsiyum sülfat sisteminin hidratasyonunu hızlandıran veya geciktiren bileşiklerin oluşumuyla sonuçlanır (Garg vd., 2016).

### **2.3.6. Reolojik özellikler**

Reoloji, gerilme etkisi altında maddenin deformasyonu ve akış özelliklerini inceleyen bilim dalı olarak tanımlanmaktadır (Tattershall ve Banfill, 1983). Reolojideki odak noktası, maddelerdeki parçacıkların göreceli hareketine göre maddelerin mikroyapı özelliklerini ilişkilendirmektir. Viskoz akış, elastik ve plastik deformasyon kavramları, maddenin dış kuvvetler altında gerilme ve zamana bağlı deformasyonunun nicel ilişkilerini doğrulamak için kullanılan reoloji kavramlarıdır (Zhang, 2017). Tez çalışması kapsamında akışkan özellikli çimentolu sistemlerin akma davranışları inceleneceğinden, genel olarak akma ile ilgili reolojik özellikler üzerinde durulmuştur. Akışkanlık, reoloji araştırmasında özel bir konudur ve akma davranışı, akma eğrisi yardımıyla

belirlenmektedir. Akma eğrisi; belirli bir sıcaklık, nem ve basınçta kayma gerilmesi ( $\tau$ ) ve deformasyon hızı ( $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$ ) veya viskozite ( $\eta$ ) ve deformasyon hızı ( $\dot{\gamma}$ ) arasındaki ilişki ile ifade edilmektedir (Felekoğlu, 2009). Deformasyon hızına bağlı olarak akışkan malzemelerin reolojik özellikleri incelendiğinde, çeşitli matematiksel modellerle ifade edilebilen akma eğrileri elde edilebilmektedir (Şekil 2.25). Bunlara ek olarak, literatürde farklı davranış gösteren ve çeşitli matematiksel modellerle ifade edilen akış davranışları da mevcuttur (Zhang, 2017; Schatzmann, 2005).



**Şekil 2.25.** Farklı özellikteki sıvılar için akma eğrileri, 1. Newtonyen akış davranışı, 2. Psödoplastik (yalancı plastik) akış davranışı, 3. Dilatant akış davranışı, 4. Eşik kayma gerilmeli deformasyon yumuşaması davranışı (Herschel-Bulkley davranışı), 5. Bingham akış davranışı

Newtonyen sıvılarda akma eğrisi, kayma gerilmesi ve deformasyon hızı arasındaki doğrusal ilişki ile ifade edilmektedir. Bu ilişki, Denklem 2.9'da gösterilmiştir.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.9)$$

Bu formülde viskozite ( $\eta$ ) sabittir. Newtonyen sıvılara süt, yağ, gliserin örnek olarak verilebilir. Ancak bilindiği gibi birçok sıvı Newtonyen akış göstermemektedir. Newtonyen olmayan sıvılar, power kanununa uyan sıvılar ve eşik kayma gerilmesine

sahip sıvılar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Power kanunua uyan sıvıların akma eğrisi, Denklem 2.10'daki formülle ifade edilmektedir:

$$\tau = m\dot{\gamma}^n \quad (2.10)$$

Burada m kıvam katsayısı, n ise Power kanunu üs endeksidir. Burada  $n < 1$  ise sıvıda deformasyon yumuşaması (psödoplastik akış) görülmekte,  $n > 1$  ise kayma kalınlaşması (dilatant akış) görülmektedir. Kayma yumuşaması gösteren malzemelere örnek olarak şampuanlar, kayma kalınlaşması gösteren akıcı malzemelere ise su-nişasta, su-kil karışımları verilebilir (Schatzmann, 2005; Felekoğlu, 2009).

Eşik kayma gerilmesine ( $\tau_0$ ) sahip plastik akış davranışı gösteren sıvılarda ise, sıvıların harekete geçmesi için bu değerin aşılması gerekir. Eğer uygulanan gerilme bu değerin altındaysa akış gerçekleşmez. Bu tarz sıvılarda eşik kayma gerilmesi geçildikten sonra Newtonyen akış gözlenir. Bu nedenle, söz konusu malzemeler, belli bir kayma gerilmesinin altında katı gibi davranır. Bu değerin üzerinde ise viskoz sıvı gibi davranır ve Bingham modeliyle ifade edilir (Denklem 2.11);

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} \quad (2.11)$$

Bingham modelinde viskozite ( $\eta$ ) plastik viskozite ( $\mu$ ) ile yer değiştirmiştir. Taze beton, harç, gres yağı, ketçap, salça, yoğurt, krem, diş macunu vb malzemeler Bingham davranış gösterir (Felekoğlu, 2009).

Ancak Bingham modeli sıvıların eşik kayma gerilmesine sahip olup Newtonyen olmayan sıvıların akış davranışlarını her zaman tanımlayamamaktadır. Bu nedenle Bingham modeli ile Power kanunu denklemlerinin birleştirilmesiyle Herschel-Bulkley modeli oluşturulmuştur ve Denklem 2.12'deki formülle ifade edilmektedir. Burada eğer Herschel-Bulkley indeksi  $n=1$  ise Newtonyen davranış,  $n > 1$  ise, kayma kalınlaşması (dilatant),  $n < 1$  ise kayma yumuşaması (psödoplastik) görülür (Shaltzmann, 2005).

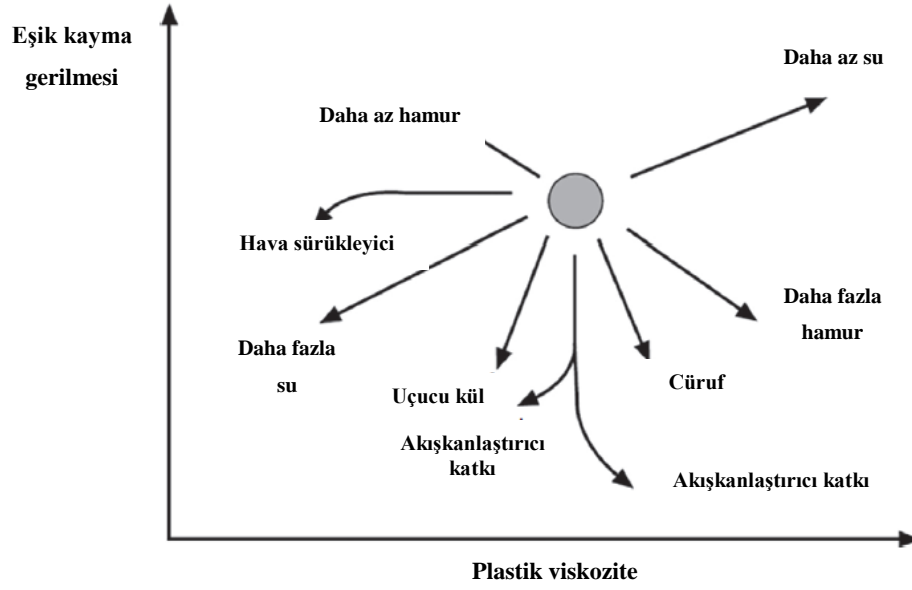
$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}^n \quad (2.12)$$

## Çimentolu sistemlerin reolojisi

Çimento tanelerinin su ile temas etmesinden sonra, çeşitli iyonlar hızlıca suda çözünür ve sonuç olarak, hidrate çimento tanelerinin yüzeyinde heterojen bir yük dağılımı ortaya çıkar. Bu heterojen yapı, büyük miktarda karışım suyunu hapseden topaklanmış çimento tanelerinin oluşumuna neden olur (Struble ve Sun, 1995). Bu arada, çimento taneciklerinin kimyasal aktivitesi, taze çimento hamurlarının reolojik özellikleri üzerinde önemli değişikliklere neden olmaktadır. İlerleyen hidrasyonla birlikte, karışım suyu azalır ve daha fazla hidrasyon ürünü ortaya çıkar. Bu da temas noktalarının sayısını ve dayanımını ciddi şekilde artırır. Sonuç olarak, taze haldeki çimentolu malzemenin akma gerilmesi ve plastik viskozitesi kademeli olarak artar ve viskoz sıvıdan viskoelastik davranış gösteren bir yarı katıya dönüşür, hidrasyon ürünlerinin oluşmasıyla birlikte elastik katı haline gelir. Bu dönüşüm, çimento esaslı malzemelerin işlenebilirliğinde önemli rol oynamaktadır (Zhang, 2017; Banfill, 2006; Yahia ve Khayat, 2001).

Çimento esaslı malzemelerin doğrusal olmayan akış davranışlarının tanımlanmasında en uygun modelin Herschel-Bulkley modeli olduğu birçok araştırmacı tarafından belirtilmiştir (Ferraris vd., 2001; Struble vd., 1998). Bingham modeli de çimento hamurlarının reolojik parametrelerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak kendiliğinden yerleşen betonlar gibi çok düşük eşik kayma gerilmesine sahip (sıfıra yakın) betonlarda Bingham modeli, anlamlı olmayan negatif eşik kayma gerilmesi değeri vermektedir (Felekoğlu, 2019). Bu sorunun çözümüne yönelik olarak modifiye Bingham modeli geliştirilmiştir (Anawe vd., 2018).

Çimentolu sistemlerin işlenebilirliği, agrega miktarından bağımsız olarak, çimento hamurunun reolojisi ile doğrudan ilişkilidir. Çimento hamurunun reolojisi ise, çimentonun içeriği, inceliği, öğütme süreci, karışımların s/ç oranı, karıştırma şekli ve süresi, ortam şartları, puzolan kullanımı ve akışkanlaştırıcı katkı özelliği gibi birçok faktöre bağlıdır (Ferraris vd., 2001). Şekil 2.26'da çeşitli karışım bileşenlerinin çimentolu sistemlerin reolojisine etkisi gösterilmiştir.



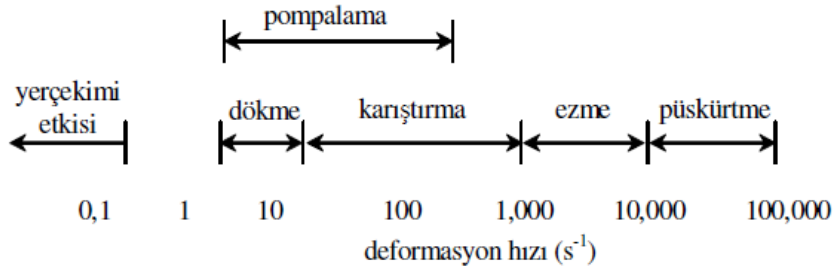
**Şekil 2.26.** Çimentolu karışım bileşenlerinin reolojiye etkisi (Newman ve Choo, 2003)

Çimentolu karışımlarının reolojisi esas olarak çimento esaslı malzemelerin kayma gerilmesi altında viskozite, plastisite ve elastisitenin değişimini içerir. Reolojik özellikler, uygulamada ve döküm işlemi konusunda önemli etkiye sahiptir. Farklı beton türlerinin akma gerilmesi ve plastik viskozite değerleri Çizelge 2.5'te (Khayat vd., 2019); taze betonda kullanılan deformasyon hızları ise Şekil 2.27'de (Saak, 2000) gösterilmiştir.

**Çizelge 2.5.** Farklı beton türlerinin akma gerilmesi ve plastik viskozite değerleri (Khayat vd., 2019)

Reolojik parametreler	Geleneksel beton	Kendiliğinden yerleşen beton	Yüksek dayanımlı beton	Ultra yüksek dayanımlı beton
Eşik kayma gerilmesi (Pa)	500 - 2000	5 - 50	50 - 2000	10 - 100
Plastik viskozite (Pa.s)	50 - 100	100 - 400	50 - 550	20 - 200

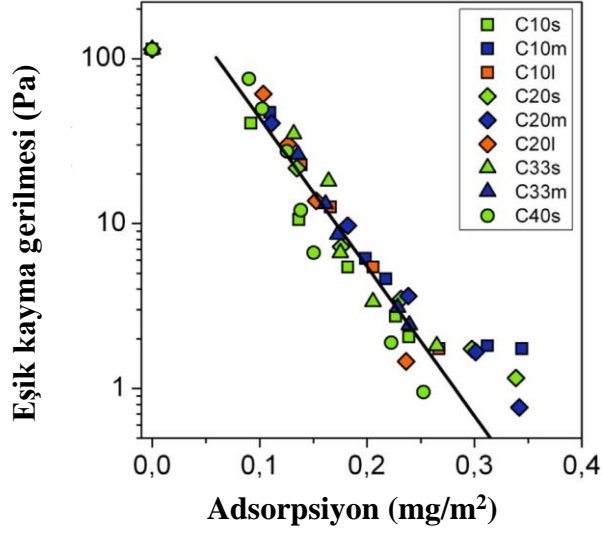




**Şekil 2.27.** Taze beton kullanılan deformasyon hızları (Saak, 2000)

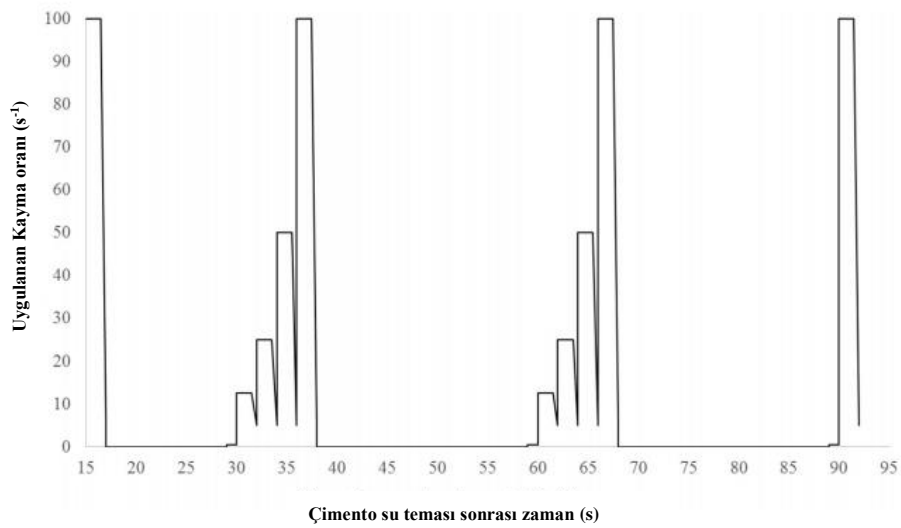
Segregasyon, pompalama basıncı, yüzey kalitesi ve kalıp basıncı, taze betonun reolojik özellikleriyle bağlantılıdır (Ferraris vd., 1992). Eşik kayma gerilmesinin artması, betonun pompalama basıncının artmasına neden olur. Bu nedenle, segregasyon olmadan ve minimum pompalama basıncı ile iyi bir yüzey kalitesi elde etmek için reolojik parametrelerin uygun kombinasyonu gereklidir (Nazar vd., 2020).

Çimento hamurunun eşik kayma gerilmesi, PCE'nin dispersiyon etkisiyle doğrudan ilişkilidir (Ran vd., 2009). Çimento yüzeyine adsorbe olan PCE, sterik itki ile çimento parçacıklarını birbirinden uzaklaştırır. Bu sayede parçacıklar arası çekim kuvveti azalır ve topaklaşmayla hapsolan su serbest kalır (Gelardi ve Flatt, 2016; Yamada ve Hanehara, 2001). PCE'nin çimento taneciklerine adsorpsiyonu ne kadar fazlaysa çimento hamurunun eşik kayma gerilmesi o kadar düşük olmaktadır. Çimento hamurunun reolojik özellikleri üzerine PCE'nin etkisi; anyonik grup sayısı, ana zincir uzunluğu, yan zincir uzunluğu ve sayısı gibi katkı parametreleri ile doğrudan ilişkilidir (Liu vd., 2019). Şekil 2.28'de (Dalas vd., 2015a) adsorbe olan karboksilat esaslı PCE'nin miktarına bağlı olarak adsorpsiyon ile eşik kayma gerilmesi arasındaki ilişki gösterilmiştir. Buna göre adsorpsiyon, çimento hamurunun eşik kayma gerilmesini kontrol etmektedir. Polimer yapısından bağımsız olarak adsorbe polimer miktarı arttıkça eşik kayma gerilmesinde azalma meydana gelmektedir.

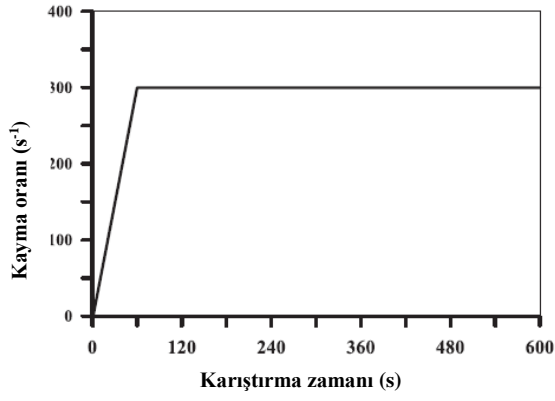


**Şekil 2.28.** Adsorbe PCE ve akma gerilmesi arasındaki ilişki (Dalas vd., 2015a)

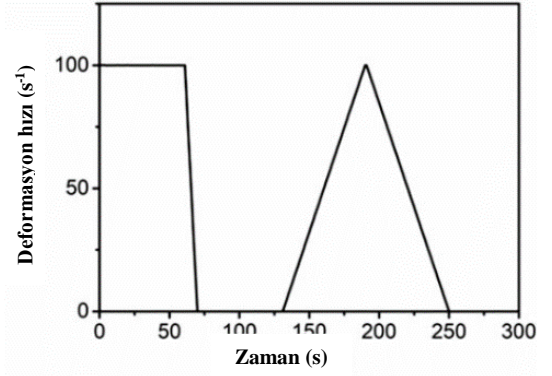
Çimentolu sistemlerde reolojik parametrelerin belirlenmesi amacıyla kullanılan çeşitli reometre konfigürasyonlarına bağlı olarak farklı deformasyon hız rejimi uygulamaları mevcuttur. Her çalışmaya özgü olarak planlanan bu rejimler, çimentolu sistemin pratikteki kullanım amacına uygun koşulları simüle etme hedefiyle tasarlanmaktadır. Bu amaçla, çeşitli çalışmalarda uygulanan deformasyon hızı rejimleri Şekil 2.29'da gösterilmiştir (Feys ve Asghari, 2019; Ke vd., 2020; Mardani-Aghabaglou, 2016; Haist vd., 2020).



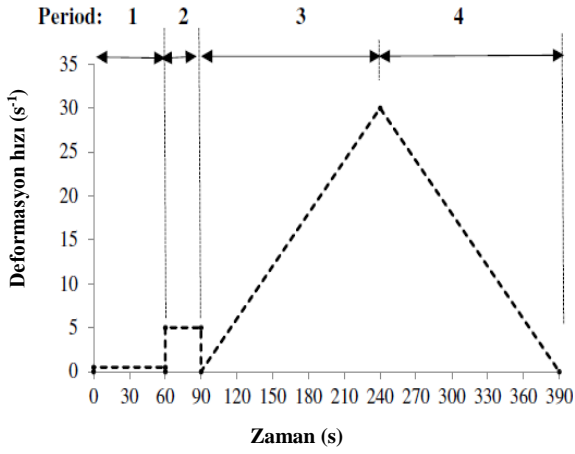
(Feys ve Asghari, 2019)



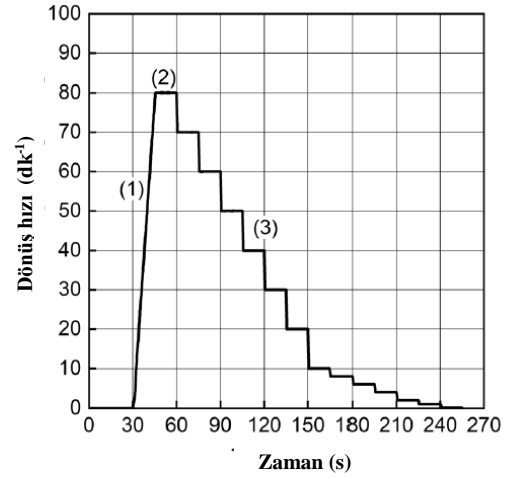
(Ke vd., 2020)



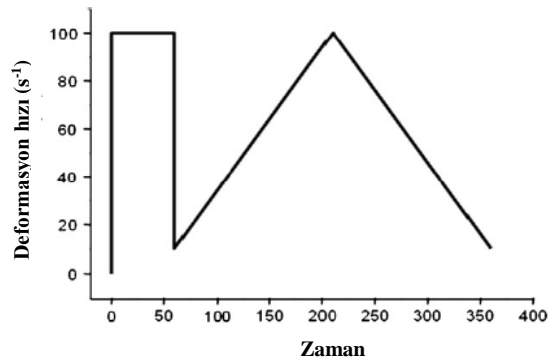
He vd., 2019b



Mardani-Aghabaglou, 2016



Haist vd., 2020



Alonso vd., 2013

Şekil 2.29. Çeşitli deformasyon hızı rejimleri

## 2.4. Konu İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Yapılan literatür taramasında, çimento-katkı uyumu üzerine çok sayıda çalışma olduğu tespit edilmiştir. Konu hakkında yapılmış çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

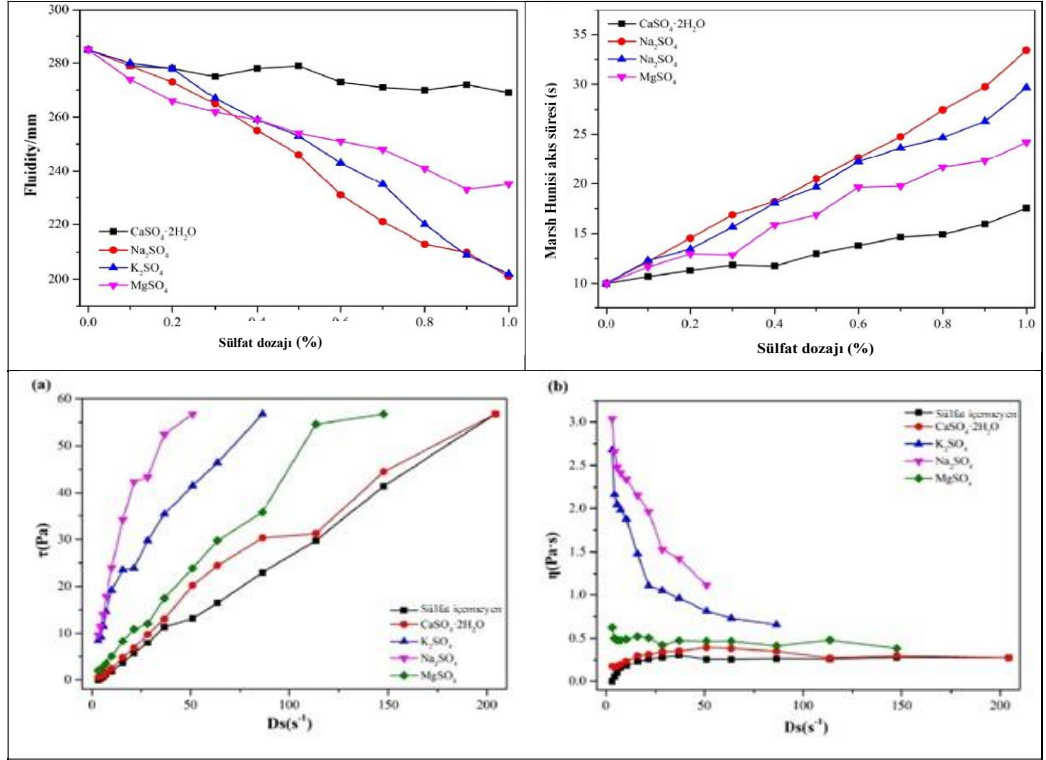
### Çimento özelliklerinin etkisi

#### C<sub>3</sub>A ve sülfat etkisi

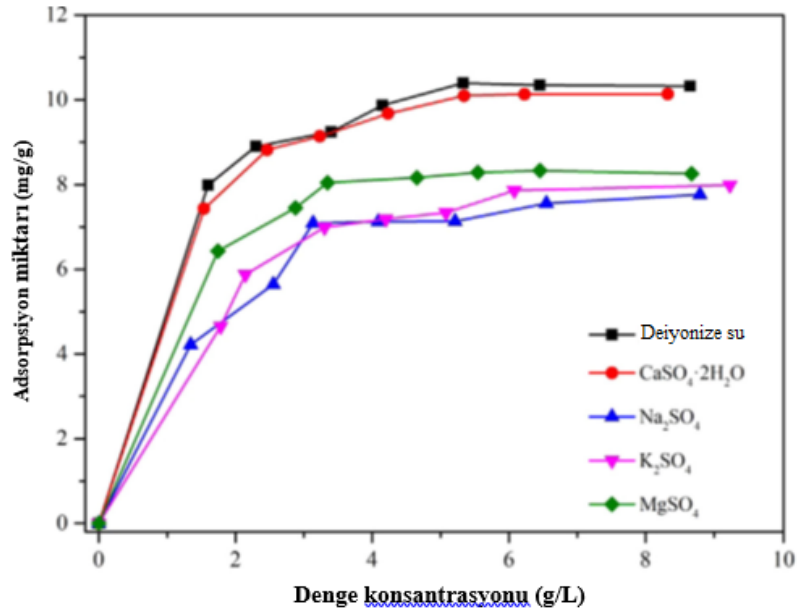
PCE ve polinaftalin sülfonat (PNS) esaslı su azaltıcı katkıların, sentetik, kübik ve ortorombik C<sub>3</sub>A üzerine adsorpsiyonu, Alonso ve Puertas (2015) tarafından araştırılmıştır. Ayrıca, katkıların adsorpsiyonu üzerinde sülfatların etkisi de incelenmiştir. Buna göre, katkıların kübik C<sub>3</sub>A üzerine adsorpsiyonunda sülfat içeriğinin en büyük etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, ortorombik C<sub>3</sub>A'nın sülfat varlığında daha yoğun şekilde reaksiyona girdiği ve sonuç olarak katkılar için daha az afiniteye sahip olduğu gözlenmiştir. Kübik C<sub>3</sub>A üzerine PNS'nin adsorpsiyonunun PCE'den daha yüksek olduğu belirtilmiştir ve PNS'nin sülfat rekabeti PCE'ye kıyasla daha yüksektir. Bunun nedeni ise, PNS'de bulunan sülfonat grupları ve ortamdaki sülfatlar arasındaki rekabettir. Ek olarak, katkıların varlığının ortorombik-C<sub>3</sub>A hidrasyonu üzerinde hiçbir etkisi görülmemiştir.

He vd.. (2020) tarafından yapılan çalışmada 4 farklı sülfatın, çimento hamurunun çeşitli taze hal özelliklerine ve PCE'nin adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Sülfat türünden bağımsız olarak sülfat oranının artmasıyla çimento hamurunun akıcılığının ciddi şekilde azaldığı ve marsh hunisi akış süresi ve viskozitesinin de arttığı Şekil 2.30'dan anlaşılmaktadır. En etkili sülfat türleri Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi alkali sülfatlardır. En düşük etki ise CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O eklenen karışımlarda görülmüştür. Ayrıca Şekil 2.31'e göre, çimento hamuruna sülfat eklenmediğinde en yüksek PCE adsorpsiyonu elde edilmiştir ve sülfat oranı arttıkça adsorpsiyonda azalma kaydedilmiştir. Sülfat miktarının %0,2'ye kadar artırılması, adsorpsiyon miktarında ciddi değişikliğe neden olmamıştır ancak sülfat oranı %0,2'ye ulaştığında su azaltıcı katkının adsorpsiyonunda doygunluğa ulaşılmıştır ve farklı sülfat türleri adsorpsiyon üzerinde farklı etki göstermiştir. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi, PCE'nin adsorpsiyonunun ciddi şekilde azalmasına neden olurken CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O

eklenen karışımda PCE adsorpsiyonu diğer sülfatlara göre en az etkilenen karışım olmuştur. Bunun sebebi ise,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gibi alkali sülfatlarda bulunan  $\text{SO}_4^{2-}$  'nin çözünmesi,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'deki  $\text{SO}_4^{2-}$  'nin çözünmesine göre çok daha hızlıdır. Karışımlarda PCE ile rekabet eden sülfat miktarının artması, PCE'nin etkinliğinin azalmasına neden olmaktadır.



**Şekil 2.30.** Farklı sülfat türlerinin çimento hamurunun yayılma, marsh hunisi akış süresi ve reolojisine etkisi (He vd., 2020)



**Şekil 2.31.** Farklı sülfat türlerinin çimento hamurunda PCE'nin adsorpsiyon davranışına etkisi (He vd., 2020)

Habbaba vd. (2013), ana zinciri maleik anhidrit ile modifiye edilmiş alileter anhidrit (APEG) esaslı PCE'nin geleneksel APEG ve MPEG tipi PCE'ye göre çimentonun içeriğindeki değişim durumundaki davranışını incelemiştir. Çimento hamuru akışkanlığı ve adsorpsiyon ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre, modifiye edilmiş PCE'nin tüm çimento numunelerini iyi şekilde dağıtmıştır. Ayrıca, çimento bileşimindeki yüksek C<sub>3</sub>A, serbest kireç ve alkali sülfat (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) konsantrasyonlarından modifiye PCE'nin daha az etkilenmesi nedeniyle, söz konusu PCE'nin gelişmiş çimento uyumu sergilediği ifade edilmiştir.

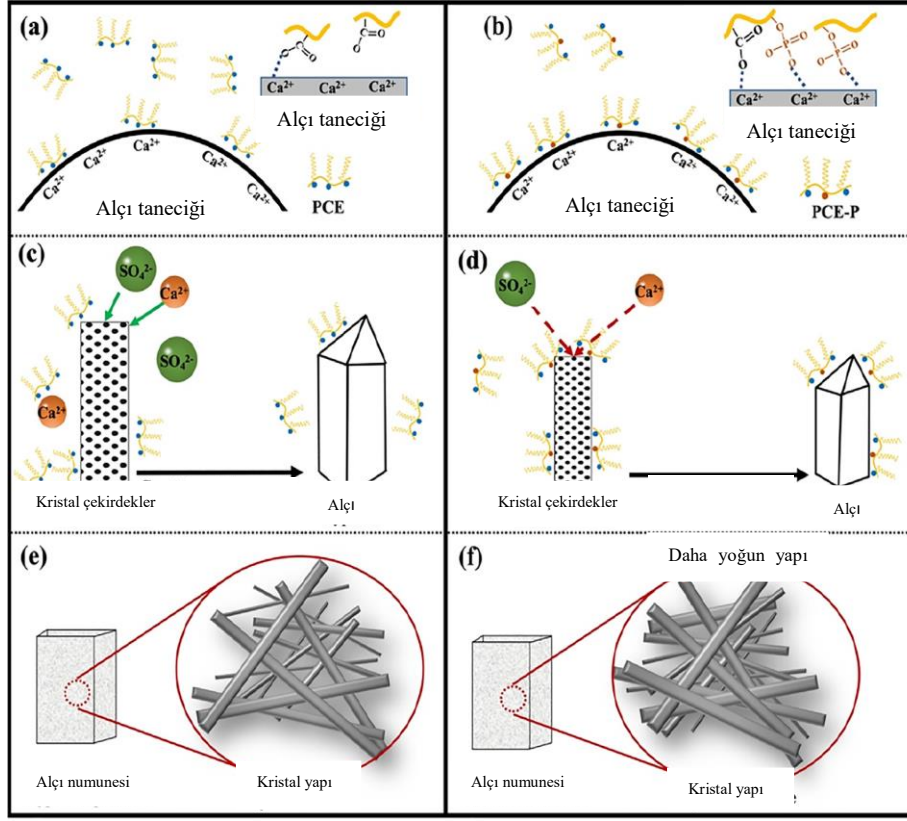
Magarotto vd., (2003) ve Yamada vd. (2001), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi alkali sülfatların hızlı çözünmeleri nedeniyle PCE'nin performansını çok ciddi şekilde etkileyebildiğini belirtmiştir. Jiang vd. (1999), PCE performansı açısından optimum Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeriğinin %0.4-0.5 olduğunu belirtmiştir. Vlad (2006), PCE performansının ağırlıkça %1.0 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ciddi şekilde azaldığını, buna karşın naftalin esaslı katkıının performansının çok daha hafif etkilendiğini göstermiştir. Aynı zamanda, daha yüksek dozda K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün PCE'lerin dağılma kabiliyetini artırabileceği gözlenmiştir.

## Alçı etkisi

Mardani-Aghabaglou vd., (2016) tarafından yapılan çalışmada, çimento alçı tipinin yüksek oranda su azaltıcı katkı içeren çimento hamuru, harç ve beton karışımlarının özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla aynı klinkerden hazırlanan ve priz geciktirici olarak kalsiyum sülfat hemihidrat veya dihidrat içeren iki farklı çimento kullanılmıştır. Hemihidrat içeren çimento kullanıldığında, karışımların taze hal ve reolojik özellikleri, dihidrat içeren karışımlara kıyasla olumsuz etkilenmiştir. Bununla birlikte, hemihidrat kullanımı erken basınç dayanımı üzerinde olumlu bir etkiye neden olmuştur. Ayrıca, çimentoda hemihidrat varlığının, karışımların kuruma büzülmesini artırdığı belirtilmiştir.

Başka bir çalışmada (Camarini ve Milito, 2011) karışımların mekanik özelliklerindeki ve mikroyapısındaki değişiklikleri gözlemek için yüksek fırın cürufu Portland çimentosuna  $\beta$  -hemihidrat eklenmiştir. Bu karışımdan hazırlanan ve üç yıl atmosfer şartlarına maruz bırakılan numunelerde hacim değişikliği görülmemesi etrenjit oluşmadığını göstermektedir.

Qi vd. (2021) tarafından %0, 10 ve 20 oranında fosfatın karboksilat ile ikame edilmesiyle hazırlanan su azaltıcı katkıların  $\beta$  - hemihidrat alçısı ile uyumu incelenmiştir. Buna göre, fosfat ikame oranı arttıkça adsorpsiyon miktarında artış görülmüştür. Bu nedenle daha güçlü adsorbe olan PCE, daha yüksek dağılmanın ortaya çıkmasını ve su azaltma oranının %24'ten %58'e çıkmasını sağlamıştır. Ayrıca yüksek adsorpsiyon miktarı, priz süresinin uzamasına neden olmuştur. Yüksek adsorpsiyon miktarının kalsiyum sülfat dihidratın kristal çökmesi üzerindeki olumsuz etkisi, priz geciktirici etkinin önemli bir nedeni kabul edilmektedir. Şekil 2.32'de alçı ile fosfat ikame edilen PCE'nin uyumunda adsorpsiyon (Şekil 2.32 (a) ve (b)), priz gecikmesi (Şekil 2.32 (c) ve (d)) ve su azaltma etkisi nedeniyle boşluksuz bir yapı oluşturması (Şekil 2.32 (e) ve (f)) şematize edilmiştir.



**Şekil 2.32.** PCE'nin alçı üzerindeki etkisi (Qi vd., 2021)

## Uçucu kül

Altun vd. (2021), uçucu kül ikame edilen harç ve hamur karışımlarında, PCE yan zincir uzunluğu değişiminin, karışımların bazı özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Buna göre hamur karışımlarında, çimento yerine uçucu külün ikame edilmesiyle karışımların akıcılık özelliği olumsuz etkilenmiştir. Ancak harç karışımlarında uçucu kül kullanımı, hedef yayılma için gerekli katkı ihtiyacının azalmasını sağlamıştır. Ayrıca uçucu kül, karışımların erken yaş basınç dayanımlarının düşmesine neden olurken su emme oranlarında azalma sağlamıştır. Ek olarak, PCE yan zincir uzunluğu değişiminin, uçucu kül içeren karışımların erken ve ileri yaş basınç dayanımı ve su emme kapasitesi üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.

Özen vd. (2021) tarafından, sabit molekül ağırlığında ana zincir ve yan zincir değişiminin uçucu küllü harç ve hamur karışımlarına etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sabit molekül ağırlığında ana zincir ve yan zincir uzunluk değişiminin harç karışımlarının



basınç dayanımı ve su emme kapasiteleri üzerine etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Ayrıca, uçucu kül kullanımından bağımsız olarak, sabit molekül ağırlığına sahip PCE ana zincir ve yan zincir uzunluklarının karışımların taze hal özellikleri üzerindeki etkisi benzer olmuştur.

Mikanovic ve Jolicoeur (2008), kireçtaşı ve uçucu kül katkılı çimento ile PCE'nin uyumunu incelemiştir. Buna göre, kireçtaşı tozu kullanılarak hazırlanan hamur karışımlarında  $\text{Ca(OH)}_2$ 'nin miktarının artmasıyla PCE'nin etkinliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, uçucu kül kullanımının çimentonun reolojisini iyileştirdiği ve istenen reolojik özellikleri elde etmek için gerekli katkı ihtiyacını düşürdüğü farklı araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir (Erdoğan vd., 2011). Küresel şekle sahip olmaları ve uçucu kül parçacıklarının boyutu nedeniyle, uçucu kül kullanılarak hazırlanan hamur karışımları, kireçtaşı kullanılarak hazırlanan hamur karışımlarına göre daha düşük katkı dozajı gerektirmiştir (Artelt ve Garcia, 2008).

Habbaba ve Plank (2012), PCE'nin granüle yüksek fırın cürufu ve sülfat varlığında davranışını incelemiştir. Zeta potansiyel deneyi sonucuna göre, cüruf yüzeyinin negatif yüklü olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, ilk olarak  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları, cüruf yüzeyine adsorbe olarak birinci pozitif tabakayı oluşturur. Ardından, ortamda bulunan sülfat iyonları adsorbe olarak ikinci negatif tabakayı meydana getirir. Sonuç olarak, cürufun son yükü negatiftir. Karışıma, PCE'nin eklenmesiyle sülfat ve PCE arasında rekabetçi adsorpsiyon meydana gelebilir ve yüksek oranda anyonik monomer içeren katkılar, sülfatı de-adsorbe edebilir. Bu sayede katkı,  $\text{Ca}^{+2}$  tabakasına adsorbe olur ve dispersiyon meydana gelir. Ancak anyonik yük yoğunluğu düşük olan PCE'lerden bu davranış beklenmez.

Şahmaran vd. (2006), puzolan kullanılan beton karışımlarının özelliklerine PCE'nin etkisini incelemiştir. Bu amaçla, puzolan olarak uçucu kül, tuğla tozu, kireçtaşı tozu ve kaolin kullanarak kendiliğinden yerleşen beton (KYB) karışımları hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, uçucu kül ve kireçtaşı tozu, karışımların işlenebilirliğini artırmıştır. Ayrıca uçucu kül, karışımların priz süresinin gecikmesine neden olmuştur. Ancak uçucu küle ek olarak karışımlarda kireçtaşı tozunun kullanılmasıyla priz gecikmesinin engellendiği belirtilmiştir. Ayrıca, karışımlarda puzolan kullanılmasının PCE kullanımı ile akıcılığı olumlu etkilediği ifade edilmiştir.

Ng vd. (2016), lingosülfonat (LS), naftalin sülfonat formaldehit polikondensat (NSF) ve üç farklı PCE ile uçucu külün normal Portland çimentosuna %60'a kadar ikame edildiği harmanlanmış çimentoların uyumunu incelemiştir. Buna göre, düşük ikame miktarlarında, uçucu kül dolgu maddesi görevi görerek akışkanlaştırıcı katkıların etkinliği üzerinde önemli bir etki yapmamıştır. Ancak uçucu külün %40'ın üzerinde ikame edilmesiyle PCE'ler, NSF ve LS'ye kıyasla daha düşük performans göstermiştir. Ayrıca uçucu kül oranının artmasıyla akışkanlaştırıcı katkıların priz geciktirme etkisi belirginleşmiştir. Uçucu külün, çimentolu sistemlerin reolojik performansına olumlu etkisi şu şekilde açıklanmıştır: Çimento yerine uçucu kül ikame edilen karışımlarda su azaltıcı katkı / çimento oranı artar. Uçucu külün negatif yüklü yüzey alanına sahip olması nedeniyle, su azaltıcı katkıların zayıf adsorpsiyon davranışı gösterdiği bilinmektedir. Dolayısıyla uçucu külün ikame edilmesiyle, aynı katkı dozajında çimento parçacığına adsorbe olabilecek katkı miktarı artar. Bunun sonucunda daha yüksek dispersiyon etkisi ortaya çıkmış olur.

#### **Anyonik monomer tipi, hidrasyon gecikmesi ve reoloji**

Vo ve Plank (2020) tarafından yapılan çalışmada, %100 fosfat anyonik monomeri içeren, %50 fosfat ve %50 karboksilat monomeri içeren karma polimer ve %100 karboksilat içeren PCE sentezlenmiştir. Bu PCE'ler ile elde edilen adsorpsiyon, yayılma ve hidrasyon ısısı deneylerine ait sonuçlar karşılaştırılmıştır. Fosfat içeren PCE'ler, yüksek bağlanma eğilimi nedeniyle diğer PCE'lere göre daha fazla yayılma çapı sağlamıştır; ancak %100 karboksilat anyonik grubu içeren PCE'ler birbirine çok yakın yayılma çapı değeri vermiştir. Ayrıca, %100 fosfatlı PCE'nin daha fazla hidrasyon gecikmesine neden olduğu görülmüştür. Bu gecikmenin nedeni ise, fosfatın yüksek adsorpsiyon özelliği nedeniyle çimentonun su ile temasını engellemesi olarak ifade edilmiştir. Fosfatın karboksilata göre daha pahalı olması nedeniyle, PCE'lerin sentezlenmesinde fosfatlı anyonik monomerin karboksilat ile yer değiştirerek kullanılması tavsiye edilmiştir.

He vd. (2019) yaptıkları çalışmada, PCE'de bulunun karboksilat yoğunluğunun ve fonksiyonel grupların, PCE'lerin adsorpsiyon özelliklerini ve yayılma performansını ciddi şekilde etkilediğini belirtmiştir. Karboksilat yoğunluğunun artması ve sülfonik grupların ana zincire yerleştirilmesi, PCE'nin çimento yüzeyine adsorbe olma

yeteneğinde artış sağlamıştır. Bu sayede daha yüksek başlangıç yayılma özelliği elde edilmiştir.

Yamada vd. (2000), karboksilat ve sülfonik grupların ana zincir polimerizasyonu ve yan zincir uzunluğunun çimento hamurunun akıcılık ve priz süresi üzerine etkisini araştırmıştır. Sonuçlara göre daha kısa yan zincir, daha düşük ana zincir polimerizasyon derecesi ve daha yüksek sülfonik grup içeriğinin daha fazla yayılma çapı sağlamıştır. Ayrıca yüksek oranda sülfonik grup içeren PCE'lerin çimento hidrasyonunu ciddi oranda geciktirdiği belirtilmiştir.

Zhang vd. (2015)'nin çalışmasına göre, polikarboksilat esaslı katkıların geciktirme etkisini en fazla etkileyen fonksiyonel gruplar  $-\text{COO}^- > -\text{SO}_3^- > \equiv\text{N}^+$  şeklindedir. Zhao vd. (2018a) tarafından çeşitli anyonik fonksiyonel grupların  $\text{Ca}^{+2}$  ile bağlanması üzerine yapılan çalışmada, en güçlü bağı oluşturan grupların fosfonat  $\approx$  fosfat  $>$  karboksilat  $>$  sülfonat  $\approx$  sülfat şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir. Fosfonat ve fosfat gruplarının bağlanma kuvvetlerinin benzer olduğu, ayrıca sülfonat ve sülfat gruplarının da  $\text{Ca}^{+2}$  ile bağlanma kuvvetinin yakın olduğu belirtilmiştir. Zhao vd. (2018b) tarafından yapılan benzer bir çalışmada ise  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu ile en güçlü adsorpsiyon sağlayan fonksiyonel grupların fosfat  $>$  karboksilat  $>$  sülfonat sırasına göre olduğu belirlenmiştir.

Plank vd. (2007b), farklı anyonik grup içeren PCE'ler sentezleyerek, bu PCE'lerin çimento yüzeyindeki adsorpsiyonunu incelemiştir. Çimentonun yayılma performansının değerlendirilmesinde mini-çökme deneyiyle elde edilen yayılma çapı zamanın bir fonksiyonu olarak uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, anyonik grupların yayılmaya etkisinin  $-\text{SO}_3^- < -\text{COO}^- < -\text{PO}_3^{-2}$  şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

He vd. (2019b), farklı anyonik gruplara sahip PCE'lerin adsorpsiyon miktarı, disperisyon etkisi ve reolojiye etkisini araştırmak amacıyla karboksilat anyonik monomeri sülfonat ve fosfat anyonik monomer ile 1/3 ve 2/3 oranlarında ikame etmiştir. Çalışma sonucunda, en düşük adsorpsiyon ve akışkanlık performansı sülfonat ikameli PCE ile elde edilirken, en iyi sonuçlar fosfat ikameli katkılar ile sağlanmıştır.

He vd. (2020), PCE'nin adsorpsiyonunun, çimentonun hidratasyonu ve reolojik özelliklerine etkisini incelemiştir. Buna göre, PCE dozajının artmasıyla topaklaşma nedeniyle hapsolan suyun serbest kalması, viskozitenin azalmasına katkı sunmuştur. Ayrıca, PCE'nin çift tabakalı adsorpsiyon davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Hamur karışımlarına PCE eklenmesiyle 1 günlük basınç dayanımı sonuçları olumsuz etkilenirken, 28 günlük sonuçlarda hidratasyon gecikmesinin etkisi görülmemiştir. Ayrıca PCE, çimento hamurunun hidratasyon ürünlerinin boyutunda küçülmeye neden olmuştur. Ek olarak, PCE'nin iyi dispersiyon etkisi nedeniyle gözeneklilikte (boşluk hacmi) ve ortalama gözenek çapında azalma tespit edilmiştir.

Zhang vd. (2019), ana zinciri akrilik asit ve yan zinciri HPEG olan PCE'lerin çimentonun hidratasyonuna ve karışımların erken yaş dayanımına etkisini araştırmıştır. Elde edilen sonuçlar, PCE'nin çimento taneciği üzerine adsorpsiyonunun polimerin yapısı ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermiştir. Yan zincir uzunluğu ve yoğunluğunun artması, adsorpsiyonun azalmasına yol açmıştır. Dolayısıyla bu durum erken yaş basınç dayanımının artmasına neden olmuştur. Ayrıca, PCE'lerin çimentonun hidratasyonu üzerindeki gecikme etkisinin, adsorpsiyon miktarıyla bağlantılı olduğu belirtilmiştir. Ancak, literatürden farklı olarak karboksilatların kalsiyum ile kompleks oluşturmasının hidratasyon gecikmesi üzerinde küçük bir rol üstlendiği ifade edilmiştir.

Kong vd. (2016) tarafından, farklı molekül ağırlıklarına, farklı yoğunluklarda fonksiyonel gruplara ve yan zincirlere sahip PCE'lerin çimentonun hidratasyon davranışı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yüksek yoğunluklu karboksilat grupları, kısa yan zincirler ve yüksek molekül ağırlığına sahip PCE'ler, çimentonun hidratasyonunun gecikmesine neden olmuştur. Bununla birlikte, karboksilat gruplarının yoğunluğu arttığında, maksimum hidratasyon sıcaklığı azalmıştır. Ana zincirde akrilik asit yerine kullanılan metakrilik asitin miktarının artması, hidratasyon ısısının azalmasına ve maksimum hidratasyon ısısı için gereken sürenin kısılmasına neden olmuştur. Bunun nedeninin ise, metakrilik asitin karboksil grupları ile birlikte, benzer hidratasyon geciktirici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Winnefeld vd. (2007), farklı yan zincir uzunluğu, yoğunluğu ve farklı molekül ağırlığına sahip PCE'lerin hamur ve harç karışımlarının işlenebilirliği ve hidratasyonu üzerinde

çalışma yapmıştır. Buna göre, PEG yan zincirlerinin uzunluğunun ve yoğunluğunun azalmasıyla PCE'nin yük yoğunluğu artmıştır. Bu durum, yüksek adsorpsiyon nedeniyle durgunluk periyodunun uzamasına ve hidrasyonun gecikmesine neden olmuştur. Ayrıca PCE'nin molekül ağırlığının, priz süresi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı belirlenmiştir. PCE'lerin esas olarak alitin çözünmesini geciktirdiği vurgulanmıştır. Ek olarak, PCE'nin yan zincir yoğunluğunun azalması, karışımların işlenebilirliğini artırarak viskozitenin azalmasını sağlamıştır.

Qui vd., (2011), farklı tip yan zincir ve sülfonik grup içeren PCE'lerin çimentolu sistemlerdeki performanslarına etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla, zeta potansiyel, adsorbe tabaka kalınlığı, reolojik parametreler ve priz süresi deneyleri yapılmıştır. Sonuçlara göre, mol oranı 1:1 olan ve kısa ve uzun PEO yan zincirleri içeren PCE'nin, yalnızca kısa veya yalnızca uzun PEO yan zincirleri içeren PCE'ye kıyasla, çimento hamuru üzerinde daha iyi dispersiyon etkisi gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca, PCE'nin yan zinciri ne kadar kısa olursa, çimento hamurunun priz süresi o kadar uzun olmaktadır. Ek olarak, katkılarda sülfonik grup içeriğinin artmasıyla, priz süresinde önemli bir değişim görülmemiştir. Aynı zamanda, PC'nin performansı için PEO yan zincirleri ile sülfonik gruplar arasında geometrik bir denge olduğu ileri sürülmüştür.

Tian vd. (2019) tarafından; 25, 50 ve 80°C'lik sıcaklığa sahip hamur karışımlarında PCE'nin dispersiyon kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$  ve  $\equiv\text{N}^+$ - anyonik gruplarına sahip çeşitli polimerler sentezlenmiştir. Anyonik gruplara göre adsorpsiyon kabiliyetinin  $-\text{COO}^- > -\text{SO}_3^- > \equiv\text{N}^+$  sırasına göre olduğu belirlenmiştir. Karboksilat anyonik grubu içeren PCE'nin dispersiyon etkisi, sıcaklıktaki değişimden etkilenmemiştir. Ancak sülfonat anyonik grubu içeren PCE'nin artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon miktarının artmasına rağmen, dispersiyon performansı önemli ölçüde zayıflamıştır. Karboksilat anyonik grubu içeren PCE'ler, sülfonatlara kıyasla daha güçlü adsorpsiyon göstermesi ve  $\text{Ca}^{+2}$  ile kompleks oluşturmaları nedeniyle daha fazla priz gecikmesine neden olmuştur. Ayrıca sıcaklık artışı, hidrasyon reaksiyonlarının hızlanmasına neden olmuştur.

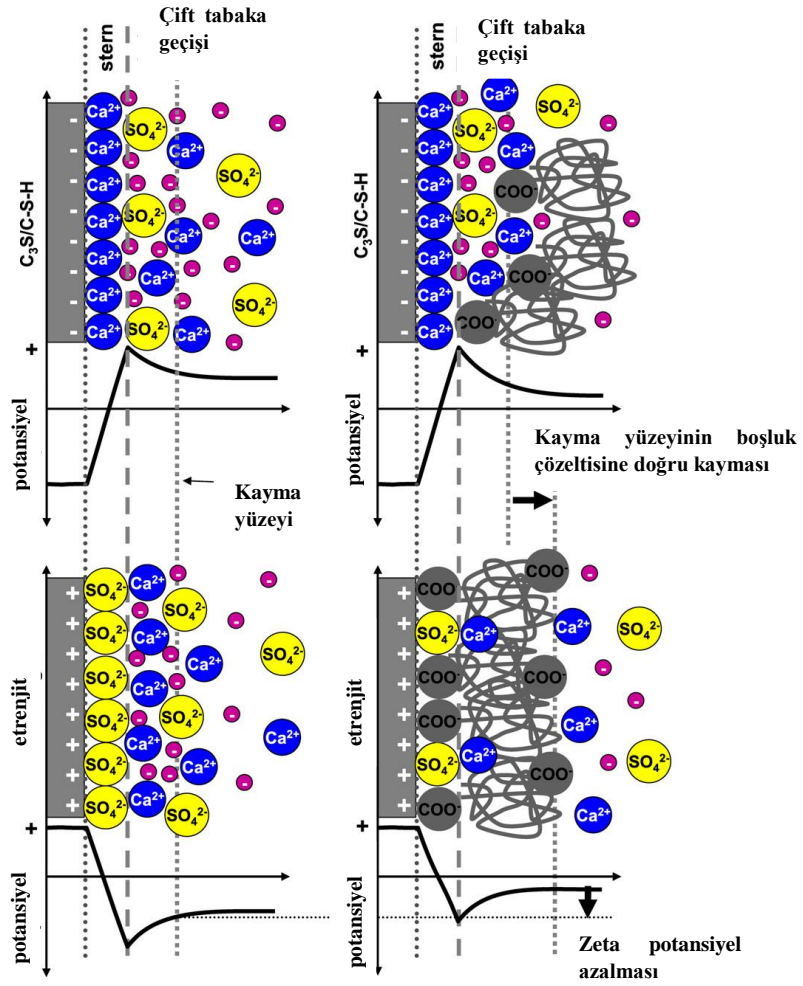
### **Adsorbe olmayan katkı**

Ilg ve Plank (2017) tarafından yapılan çalışmada farklı yan zincir yoğunluklarına sahip iki farklı IPEG tipi PCE sentezlenmiştir. Sentezlenen PCE’de adsorbe olmayan madde olarak dietilen glikol ve polieter amin, farklı oranlarda karıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yüksek anyonikliğe ve düşük yan zincir yoğunluğuna sahip olan IPEG tipi su azaltıcı polimerinin dispersiyon etkinliğinin her iki küçük molekül tarafından önemli ölçüde artışa neden olduğu şeklinde ifade edilmiştir. Bu etki, s/ç oranı 0.25’in altındaki karışımlarda belirginleşmektedir. Özellikle yüksek dayanımlı betonların üretiminde adsorbe olmayan küçük parçacıkların yeni tür yayılma mekanizmaları için giderek artan öneme sahip olacağı, yazarlar tarafından vurgulanmıştır.

### **Zeta potansiyeli**

C<sub>3</sub>S/C-S-H ve etrenjit yüzeyine adsorbe olan polikarboksilatın zeta potansiyel değerleri Zingg vd. (2008) tarafından araştırılmıştır. C<sub>3</sub>S/C-S-H ve etrenjitin PCE varken (sol sütun) ve yokken (sağ sütun) zeta potansiyel değerleri ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 2.33’te görselleştirilmiştir. Bilindiği gibi, negatif yüklü karboksilat polimeri, doğrudan negatif yüklü silikat yüzeyine adsorbe olamaz (Liu vd., 2019). Bu nedenle, PCE’nin adsorpsiyonunun gerçekleşmesi için bir karşıt iyon katmanına (esas olarak Ca<sup>+2</sup>) ihtiyaç vardır. Elektrostatik çekme kuvveti vasıtasıyla boşluk çözeltilisindeki yüksek Ca<sup>+2</sup> konsantrasyonu C<sub>3</sub>S ve C-S-H’ın kayma yüzeyinde yük dönüşümüne neden olur. Ayrıca, yüksek iyonik bir ortamda parçacık yüzeyine yakın bir mesafede olduğu düşünülen yoğun ve çok ince bir çift katmanlı kayma yüzeyi ortaya çıkar. Negatif yüklü karboksilat grupları kayma yüzeyinde (Şekil 2.33, sağ üst) adsorbe olur ve bu durum zeta potansiyeli ölçümleriyle tespit edilemez. C<sub>3</sub>S ve C-S-H’dan farklı olarak karboksilat grubu, doğrudan etrenjitin yüzeyine adsorbe olmaktadır (Şekil 2.33, sağ alt). Ancak negatif yüklü SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları, pozitif yüklü etrenjitin yüzeyinde yük değişimine neden olur. Kayma yüzeyinde negatif yüklü sülfat iyonları ile anyonik PCE arasındaki adsorpsiyon rekabetinde PCE baskındır. PCE polimerinin sülfata kıyasla düşük yük yoğunluğuna sahip olması, katkı varlığında çimentonun zeta potansiyel değerinin azalmasına neden olur (Şekil 2.33, sağ alt) (Zingg vd., 2008). Buna göre PCE, her üç yüzeyde de adsorbe olmuştur. Ayrıca etrenjitin zeta potansiyeli, PCE varlığından etkilenirken, silikatlar etkilenmeden kalır. Bu

durum, C<sub>3</sub>S ve C-S-H'nin kayma yüzeyindeki (veya yakın mesafede) Ca<sup>2+</sup> iyon tabakası üzerinde, polikarboksilat moleküllerinin adsorbe edildiğinin dolaylı bir göstergesi olabilirken, polikarboksilat molekülleri doğrudan etrenjit yüzeyine adsorbe olur. O dönemdeki mevcut literatüre yenilik getiren bu hipotez, PCE adsorpsiyonunun, silikat fazlarına kıyasla etrenjit üzerinde daha güçlü olmasının nedenini açıklamaktadır (Zingg vd., 2008).



**Şekil 2.33.** C<sub>3</sub>S/C-S-H ve etrenjitin PCE varken (sağ sütun) ve yokken (sol sütun) Zeta potansiyel değerleri (Zingg vd., 2008)

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların farklı oranda C<sub>3</sub>A içeriğine sahip çimento ve farklı oranda uçucu kül içeren hamur ve harç karışımları ile uyumu araştırılmıştır. Bu amaçla, detayları ‘Amaç ve Kapsam’ bölümünde, Bölüm 3.2.5 ve Bölüm 3.2.6’da verilen 2 aşama halinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

#### 3.1. Malzemeler

##### 3.1.1. Çimento

Çalışma kapsamında, OYAK Çimento Bolu Fabrikası tarafından aynı hammadde kullanılarak üretilen 4 farklı CEMI 42.5R tipi çimento kullanılmıştır. Üretici firma tarafından belirlenen çimentolara ait özellikler Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Çimentoların isimlendirilmesinde C<sub>3</sub>A oranları dikkate alınmıştır.

**Çizelge 3.1.** Çimentolara ait kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikler

Kimyasal Bileşenler	Birim	Çimento türü			
		C2	C3	C6	C9
SiO <sub>2</sub>	%	18,94	19,58	19,73	20,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	4,33	4,72	5,19	5,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	5,53	5,27	4,10	3,31
CaO	%	61,67	60,62	62,62	62,68
MgO	%	1,55	1,77	1,75	1,69
SO <sub>3</sub>	%	2,82	2,66	2,36	3,10
Na <sub>2</sub> O	%	0,31	0,32	0,36	0,26
K <sub>2</sub> O	%	0,57	0,54	0,57	0,58
Cl	%	0,0375	0,0417	0,0436	0,0495
S.CaO	%	0,75	0,86	1,11	0,70
KK	%	3,33	3,34	3,01	4,31



**Çizelge 3.1.** Çimentolara ait kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikler (devam)

Kimyasal Bileşenler	Birim	Çimento türü			
		C2	C3	C6	C9
C <sub>3</sub> A	%	2,13	3,60	6,82	9,05
C <sub>3</sub> S	%	58,98	47,60	52,96	48,42
C <sub>2</sub> S	%	9,80	20,22	16,61	21,25
C <sub>4</sub> AF	%	16,83	16,04	12,48	10,07
Fiziksel ve mekanik özellikler	Birim				
Özgül ağırlık		3,21	3,20	3,17	3,1
Özgül yüzey	cm <sup>2</sup> /g	3786	3754	3659	4259
İncelik	45 µ %	4,3	4,4	3,0	2,9
	90 µ %	4,8	0,2	0,2	0,0
Hacim genleşmesi	mm	1	1	1	1
2 günlük basınç dayanımı	MPa	25,8	24,6	26,3	25,8
28 günlük basınç dayanımı	MPa	48,5	48,4	51,0	50,7

### 3.1.2. Uçucu kül

Çalışma kapsamında, Seyitömer ve Orhaneli Termik Santrallerinden sırasıyla C ve F sınıfı uçucu kül temin edilmiştir. F sınıfı uçucu küle ait fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler Çizelge 3.2’de gösterilmiştir. Temin edilen uçucu küllerin çalışma kapsamında kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla ön deneme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar Bölüm 3.3’te detaylı şekilde anlatılmıştır. Ön çalışma sonuçları dikkate alınarak F sınıfı uçucu külün kullanılmasının uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca incelenen parametrelere göre, kullanılan PCE’lerle uyum bakımından en iyi performansı sergileyen çimento olarak C3 çimentosu belirlenmiştir. C3 çimentosunun %15, %30 ve %45 oranında uçucu kül ile ikame edilmesiyle hamur ve harç

karışımları hazırlanarak tüm deneyler tekrar edilmiştir. C3 çimentosunun seçiminde kullanılan metot Bölüm 3.3'te detaylı şekilde anlatılmıştır.

**Çizelge 3.2.** F sınıfı uçucu külün fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri

Oksit	%	Fiziksel özellikler	%
SiO <sub>2</sub>	59.22	Özgül ağırlık	2.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.86	<b>Mekanik özellikleri</b>	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.31	Dayanım aktivite indeksi (%)	7-günlük 85.9
CaO	3.09		28-günlük 100.7
MgO	1.31		90-günlük 110.2
SO <sub>3</sub>	0.17		
Na <sub>2</sub> O+0.658 K <sub>2</sub> O	1.4	<b>İncelik</b>	
Cl <sup>-</sup>	0.001	Özgül yüzey (Blaine) cm <sup>2</sup> /g	4300
Çözünmeyen kalıntı	0.32	0.045 mm elekte kalan (%)	10
Kızdırma kaybı	3.2		
Serbest CaO	0		

ASTM C 618 standartlarına göre, uçucu külün, SiO<sub>2</sub>+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≥ %50, Na<sub>2</sub>O≤ %1.5 ve SO<sub>3</sub>≤ %5 olmalıdır.

\*\*TS EN 450'ye göre, uçucu külün SO<sub>3</sub>≤%3 ve serbest CaO≤%1 olmalıdır.

### 3.1.3. Agregaya

Harç karışımlarının hazırlanmasında TS EN 196-1 standardına uygun CEN standart kumu kullanılmıştır. Agregaya ait tane dağılımı ve standart limitleri Çizelge 3.3'te gösterilmiştir.

**Çizelge 3.3.** Standart CEN kumu tane boyu dağılımı ve limitleri

Kare göz açıklığı (mm)	Kalan (%)	Standart limitleri
2.00	0	0
1.60	4.32	7 ± 5
1.00	33.98	33 ± 5
0.50	67.11	67 ± 5
0.16	86.85	87 ± 5
0.08	99.83	99 ± 5

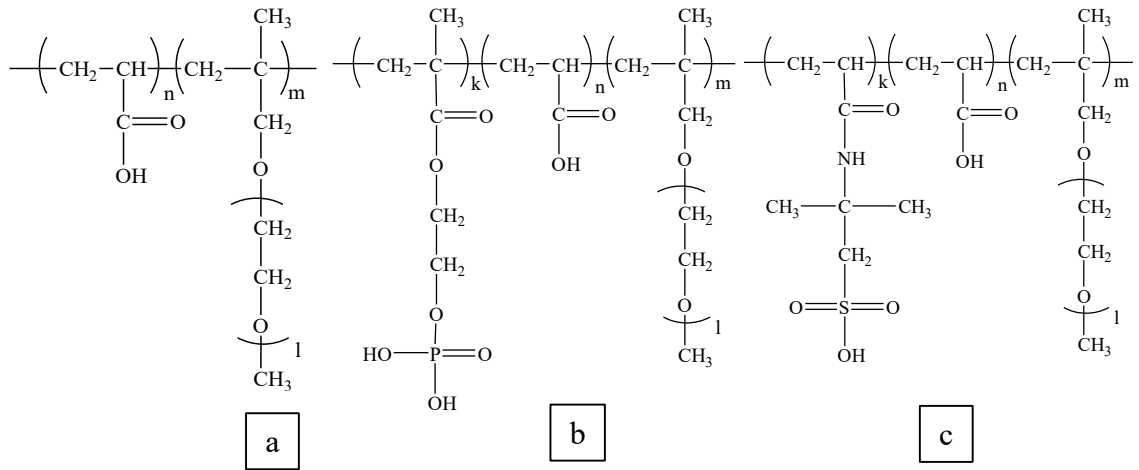
### 3.1.4. Su

Deneyleerde kullanılan karışım ve kür suyu şebeke suyundan temin edilmiştir. 22°C'lik oda sıcaklığında en az 24 saat süreyle bekletilen suyun, kullanılmadan önce oda sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır.

### 3.1.5. Polikarboksilat-eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkılar

#### PCE'lerin sentezlenmesi

Çalışma kapsamında kullanılan PCE'ler Polisan Kimya San A.Ş. tarafından sentezlenmiştir. PCE'lerin sentezlenmesinde akrilik asit (AA) ve polietilen glikol (PEG) kullanılmıştır. Zincir transfer ajanı, reaksiyon başlatıcı ve indirgeyici aktivatör olarak sırasıyla, merkaptopropionik asit (MPA), amonyum persülfat (AP) ve sodyum formaldehitsülfoksilat (SFS) kullanılmıştır. Sentez yöntemi olarak, serbest radikal polimerizasyon kullanılmıştır. 40°C'de su içinde çözödürölen PEG makromonomerinin sıcaklığı 35°C'ye düşürölerek çözeltiye başlatıcı AP ilave edilmiştir. Bu işlemin ardından sisteme AA, indirgeyici aktivatör SFS ve zincir transfer ajanı MPA ilave edilmiştir. Son olarak NaOH çözeltisi yardımıyla, pH 8'e getirilerek sentez reaksiyonu 6 saat içerisinde tamamlanmıştır (Altun, 2021). PCE'lerin kimyasal yapıları şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Sentezlenen PCE'lerin kimyasal yapısı a) Kontrol PCE b) Fosfat ikameli PCE c) Sülfonat ikameli PCE

## 1.aşamada sentezlenen PCE'ler

Çalışmanın 1.aşamasında, PCE anyonik grup değişiminin çimentolu sistemlerin çeşitli özelliklerine etkisini incelemek amacıyla aynı hammadde kullanılarak 3 farklı seride ancak farklı oranda anyonik grup içeriğine sahip katkı sentezlenmiştir. %100 mol oranında karboksilat olan kontrol PCE'ye ilaveten, kontrol PCE'nin anyonik grubu %1, %3, %5, %7, %9 ve %20 mol oranlarında sırasıyla fosfat ve sülfonat grupları ile ikame edilmiştir (Kontrol PCE'nin belirlenmesi için yapılan ön çalışmalar Bölüm 3.3'te ayrıntılı olarak anlatılmıştır). Böylelikle, toplam 13 adet HPEG tipi PCE sentezlenmiştir. Sentezlenen PCE'lerin isimlendirilmesi, anyonik grup tipine ve ikame oranına göre yapılmıştır. Örneğin, anyonik grubu %100 karboksilat olan kontrol PCE K ile, anyonik grubu %3 fosfat ve %97 karboksilat fonksiyonel gruplarından oluşan PCE F3 ile, anyonik grubu %80 karboksilat ve %20 sülfonat gruplarından oluşan PCE ise S20 ile gösterilmiştir. 1.aşamada sentezlenen PCE'lere ait özellikler Çizelge 3.4'te gösterilmiştir.

**Çizelge 3.4.** Anyonik grup değişimi yapılan PCE'lere ait bazı özellikler

PCE	Kati madde içeriği (%)	pH	Viskozite (cps)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	M <sub>w</sub> *	M <sub>n</sub> **	PDI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	Verim (%)	Anyonik yük yoğunluğu***		
									n	k	m
<b>K</b>	40,78	3,91	154	1,08	55000	26200	2,1	85	3	-	1
<b>F1</b>	40,16	2,91	158	1,08	58000	26300	2,2	86	2,98	0,03	1
<b>F3</b>	40,55	2,93	170	1,08	65000	27000	2,4	85	2,92	0,09	1
<b>F5</b>	39,97	2,93	156	1,08	61000	26500	2,3	84	2,84	0,15	1
<b>F7</b>	40,85	2,65	180	1,08	56100	26600	2,1	83	2,77	0,21	1
<b>F9</b>	40,65	2,54	188	1,08	53000	23000	2,3	82	2,73	0,27	1
<b>F20</b>	40,98	2,61	192	1,09	52000	22600	2,3	82	2,35	0,6	1
<b>S1</b>	39,96	1,08	168	3,26	62100	29500	2,1	86	2,98	0,03	1
<b>S3</b>	40,15	1,08	168	3,25	63000	28600	2,2	87	2,92	0,09	1
<b>S5</b>	40,56	1,08	162	3,26	58000	29000	2,0	87	2,84	0,15	1
<b>S7</b>	39,96	1,08	170	3,80	63000	28600	2,2	86	2,77	0,21	1
<b>S9</b>	40,70	1,08	162	3,22	60000	25000	2,4	84	2,73	0,27	1
<b>S20</b>	40,15	1,08	164	3,21	61000	29000	2,1	86	2,35	0,60	1

\*Ağırlık ortalama molekül ağırlığı

\*\*Sayı ortalama molekül ağırlığı

\*\*\*Anyonik/nonyonik mol oranı (akrilik asit : HPEG , n:m)

## 2.aşamada sentezlenen PCE'ler

1.aşamada sentezlenen PCE'ler ile yapılan çalışmalar sonucu, anyonik grubu %100 karboksilat olan kontrol PCE'ye ilaveten, fosfat ve sülfonat anyonik grubu ile ikame edilen gruplardan her bir seri için en iyi akıcılık/dispersiyon performansı, anyonik grubu sırasıyla %9 ve %5 oranında fosfat ve sülfonat ikame edilen PCE'ler ile elde edilmiştir. 2.aşama için PCE anyonik grup ikame oranlarının belirlenmesinde uygulanan yöntem hakkında detaylı bilgi Bölüm 3.3'te verilmiştir. Bu ikame oranları ile değiştirilmeden anyonik yük yoğunluğu 2.3:1, 3:1 ve 4:1 olmak üzere toplam 9 farklı HPEG tipi PCE sentezlenmiştir. Sentezlenme işleminde ana ve yan zincir özellikleri sabit tutularak, yalnızca anyonik yük yoğunluğu değiştirilmiştir. PCE'lerin isimlendirilmesinde anyonik grup tipi ve yük yoğunluğu dikkate alınmıştır. 2.aşamada sentezlenen PCE'lere ait özellikler Çizelge 3.5'te gösterilmiştir.

**Çizelge 3.5.** Farklı anyonik yük yoğunluğuna sahip PCE'lere ait bazı özellikler

PCE	Katı madde içeriği (%)	pH	Viskozite (cps)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	M <sub>w</sub> *	M <sub>n</sub> **	PDI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	Verim (%)	Anyonik yük yoğunluğu***
<b>K-2.3:1</b>	40,12	3,54	178	1,078	63000	30000	2,1	88	2.3:1
<b>K-3:1</b>	40,78	3,91	154	1,076	55000	26300	2,1	85	3:1
<b>K-4:1</b>	40,19	2,94	180	1,082	56000	26500	2,1	84	4:1
<b>F9-2.3:1</b>	40,19	2,97	134	1,078	60000	26000	2,3	84	2.3:1
<b>F9-3:1</b>	40,65	2,54	188	1,084	53000	23000	2,3	82	3:1
<b>F9-4:1</b>	40,14	3,21	155	1,080	54000	22500	2,4	83	4:1
<b>S5-2.3:1</b>	39,95	3,24	174	1,078	62000	29000	2,1	88	2.3:1
<b>S5-3:1</b>	40,56	3,26	162	1,080	58000	29000	2,0	87	3:1
<b>S5-4:1</b>	40,07	3,58	180	1,080	56000	28000	2,0	85	4:1

\*Ağırlık ortalama molekül ağırlığı

\*\*Sayı ortalama molekül ağırlığı

\*\*\*Anyonik/nonyonik mol oranı (akrilik asit : HPEG , n:m)

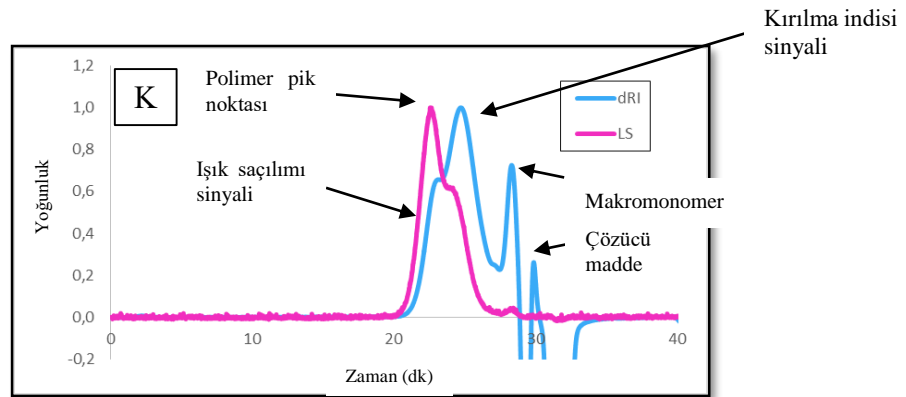
### 3.2. Karışımların Hazırlanması ve Deneilerin Yapılışı

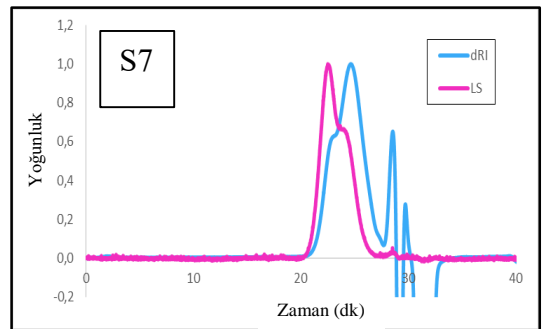
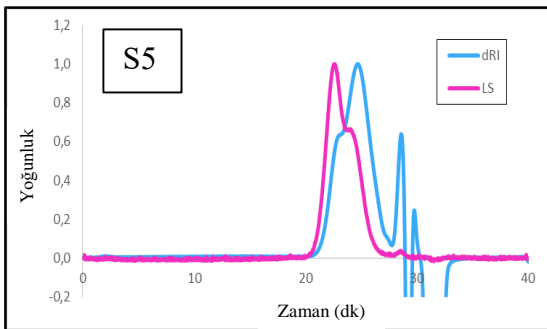
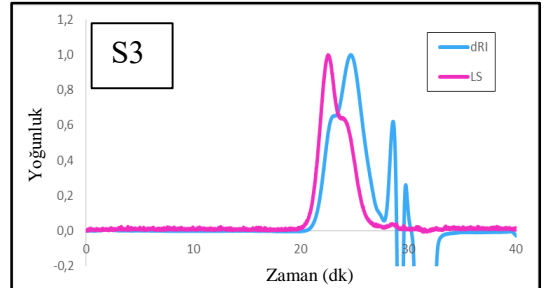
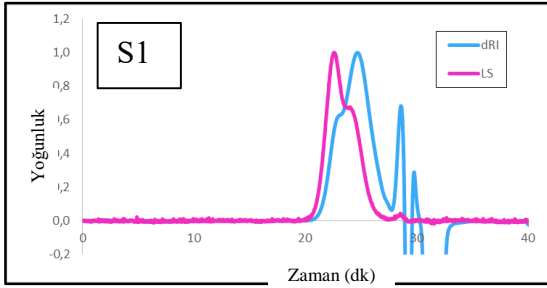
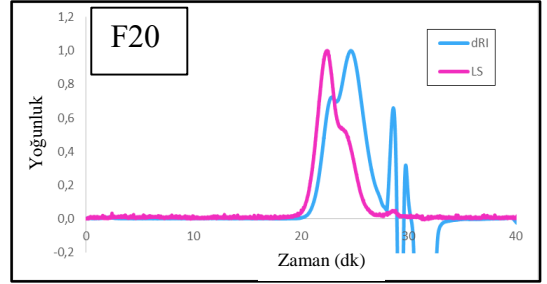
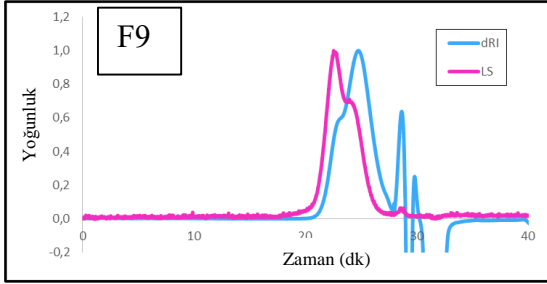
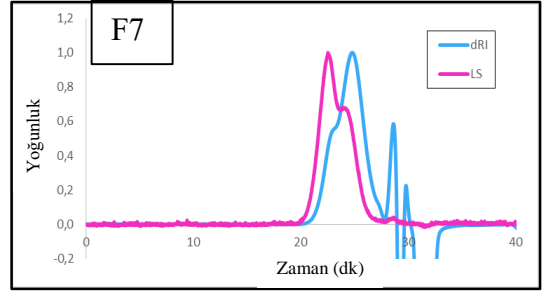
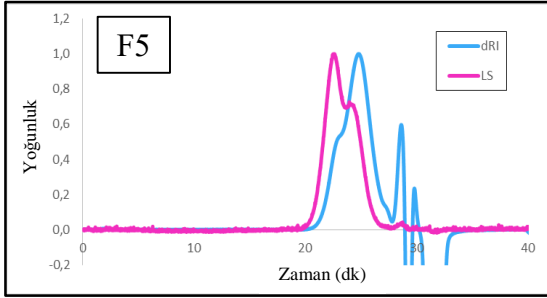
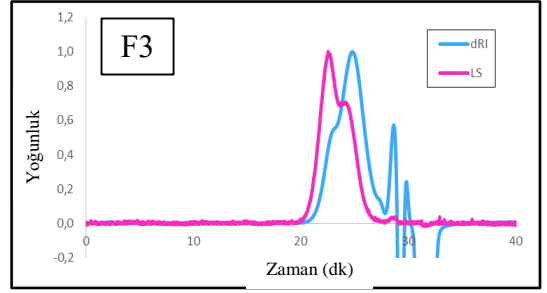
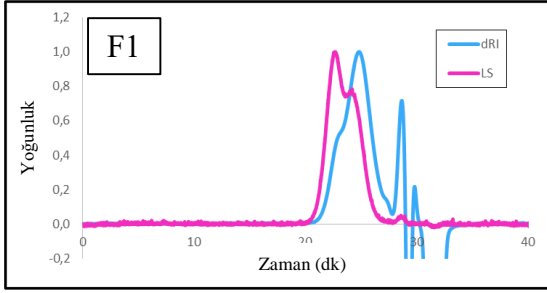
Farklı oranda C<sub>3</sub>A içeriğine sahip çimentoların, farklı özelliklere sahip PCE'ler ile uyumunu araştırmak amacıyla hamur ve harç karışımları hazırlanmıştır. Karışımların isimlendirilmesinde çimento C<sub>3</sub>A oranı, uçucu kül ikame oranı ve PCE tipi dikkate alınmıştır. Bu bağlamda örneğin, C2 çimentosu ve F9 katkısı ile hazırlanan karışım C2F9 ile gösterilmiştir.

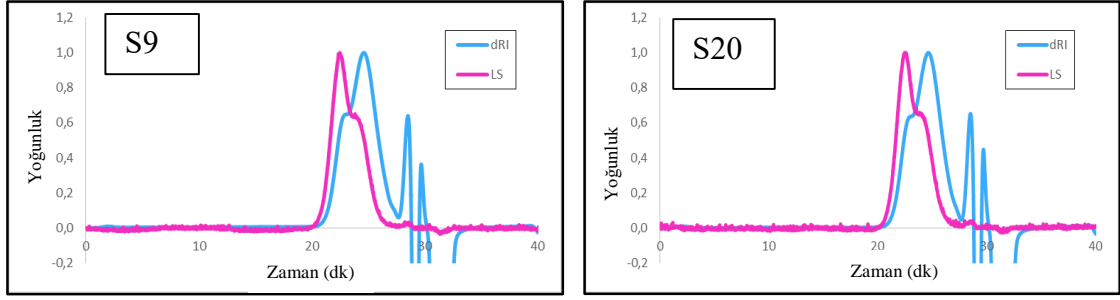
#### 3.2.1. Jel geçirgenlik kromatografi (GPC) analizi

Sentezlenen PCE'lerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M<sub>w</sub>), sayıca ortalama molekül ağırlığı (M<sub>n</sub>) ve polidispersite indeksi (PDI), Malvern Viscotek GPCmax cihazı ile belirlenmiştir (Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5) ve bazı PCE'lere ait GPC diyagramları Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Bu amaçla 2.0 mg/mL konsantrasyonluk bir PCE çözeltisi hazırlanmıştır. Numuneler, eluent olarak %0.1 NaNO<sub>3</sub> sulu çözeltisi (aqueous solution) kullanılarak 0.7 ml/dk'lık akış hızında analiz edilmiştir. Kalibrasyon standartları olarak polietilen glikogol (PEG) kullanılmıştır (Kong vd., 2016).

Işık saçılımı (LS) ve kırılma indisi (RI) yoğunluklarına sahip GPC diyagramlarındaki ise Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Diyagramlardaki ana pik değerler, polimer fraksiyonunu (katkı içerisindeki polimeri) göstermektedir. Bu diyagramlar kullanılarak katkılara ait M<sub>w</sub>, M<sub>n</sub> ve PDI değerleri belirlenmektedir. Ayrıca bu diyagramlarda, artık (residual) makromonomer, çözücü madde ve yan ürünler için sinyaller görülebilir (Stecher ve Plank, 2020).







**Şekil 3.2.** PCE'lere ait GPC diyagramları

### 3.2.2. Adsorpsiyon miktarının belirlenmesi

PCE'nin çimento ve uçucu kül taneciğine adsorpsiyonu, Tubitak Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı'nda (BUTAL) Total Organik Karbon (TOC) analizi kullanılarak belirlenmiştir. Analizin gerçekleştirilmesinde, Feng vd. (2018) tarafından uygulanan yöntem kullanılmıştır. Her tip PCE için, 3.2 g/l'tik derişim ile 32 g çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilere 16 g çimento ilave edilmiştir ve 2500 rpm hız ile 60 dk boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Ardından, katı ve sıvı fazlar 4000 rpm hız ile 10 dk boyunca santrifüj edilerek ayrıştırılmıştır. Elde edilen supernatant, deiyonize su ile seyreltilerek TOC analizi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon miktarı, PCE'nin çimento ile temasından önce ve sonra boşluk çözeltilisindeki fark miktarı olarak Denklem 3.1'deki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$Q = \frac{(T_0 + T_C - T_1)V/w}{m} \quad (3.1)$$

Burada Q, adsorpsiyon miktarını (mg/l);  $T_0$ , çimento eklenmeden önceki çözelti konsantrasyonunu (mg TOC/l);  $T_c$ , çimentonun TOC konsantrasyonunu;  $T_1$ , çimento eklendikten sonraki çözelti TOC konsantrasyonunu (mgTOC/l); V, çözelti hacmini (lt); w, PCE TOC konsantrasyonunu (mg TOC/mg PCE); m, çimento kütlesini (g) göstermektedir (Altun, 2021).

Yapılan deneyler (Bölüm 3.3) ve çimento özellikleri (Çizelge 3.1) göz önünde bulundurularak en iyi çimento katkı uyumu C3 çimentosu ile elde edilmiştir. Bu nedenle TOC analizi için C3 çimentosu kullanılmıştır.



### **3.2.3. Zeta-potansiyeli**

PCE'lerin elektrostatik itki performansının belirlenmesi amacıyla, ODTÜ Parçacık Boyutu ve Zeta Potansiyel Ölçüm Laboratuvarı'nda (PZL) her bir PCE tipi için zeta potansiyel ölçümü yapılmıştır. Ölçümlerde Malvern Nano ZS90 cihazı kullanılmıştır. Zeta potansiyel analizinin gerçekleştirilmesinde Plank vd. (2007) tarafından kullanılan yöntem uygulanmıştır.

### **3.2.4. X ışını kırınımı (XRD)**

X ışını kırınımı (XRD) analizi için, Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda (MERLAB) Bruker AXS/Discovery D8 model Cuk  $\alpha$  XRD analizörü kullanılmıştır. Ölçümler, 36 miliamper (mA) akım altında 40 kilovolt'ta (kV)  $2\theta = 8-10^\circ$  tarama aralığında numunelerde etrenjit oluşumunu incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Su/çimento (s/ç) oranı 0.35 olan hamur karışımları üretildikten 6 saat sonra 12 saat boyunca  $40^\circ\text{C}$ 'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan numuneler kırıldıktan sonra No:325 ( $45\ \mu\text{m}$ ) elekten elenerek XRD analizi gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.5. Birinci ve ikinci aşamada uygulanan deneysel yöntemler**

#### **Hamur karışımları**

Hamur karışımları üzerinde; Marsh hunisi akış süresi, mini çökme, priz süresi ile reolojik parametrelerin (viskozite ve dinamik eşik kayma gerilmesi (D.EKG) değerleri) belirlenmesi için deneyler yapılmıştır. Bu amaçla, hamur karışımlarının hazırlanması için özel olarak imal edilen yüksek devirli hızlı karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 3.3). Karıştırıcı, 2400 dev/dk karıştırma kapasitesine sahiptir.



**Şekil 3.3.** Yüksek devirli hızlı karıştırıcı

### **Marsh hunisi akış süresi ve mini çökme çapının belirlenmesi**

Karışımların akış süresinin belirlenmesi ilkesine dayanan Marsh hunisi deneyinde, karışımların hazırlanmasında kullanılan PCE dozajındaki artışın, akış süresini değiştirmedeği miktar doygunluk noktası olarak belirlenmektedir. Bu sayede hamur karışımlarının optimum PCE dozajının tespit edilmesi amaçlanmaktadır. Doygunluk noktasının üzerinde katkı kullanımı, ekonomik dezavantajının yanında karışımlarda ayrışmaya neden olmaktadır. Bu nedenle doygunluk noktasının belirlenmesi önem arz etmektedir.

Bu amaçla, literatürde yapılan çalışmalar göz önüne alınarak Marsh hunisi ve mini çökme deneyleri için 0.35 su/bağlayıcı (s/b) oranında hamur karışımları hazırlanmıştır (Aİtcin, 2004). Her çimento ve PCE tipi için hazırlanan hamur karışımlarında, bağlayıcı ağırlığının %0.5 ile %2'si arasında değişen 7 farklı oranda katkı kullanılmıştır.

Hamur karışımlarının hazırlanmasında aşağıdaki yöntem izlenmiştir:

- 1) Su ile katkı 30 s boyunca yavaş hızda (800 dev/dk) karıştırılmıştır.
- 2) Su ve katkı karışımının üzerine çimento ilave edilerek yavaş hızda 30 s daha karıştırılmıştır.
- 3) 30 s sonunda mikser durdurularak karıştırma kabının cidarına yapışan çimento parçaları sıyrıldıktan sonra, karışım 2 dk boyunca yüksek hızda (1600 dev/dk) karıştırılmıştır.

Homojen olarak hazırlanan yaklaşık 1.2 litrelik hamur karışımı vakit kaybetmeden alt ucu kapatılan Marsh hunisine doldurulmuştur. Ardından 700 ml'lik hacim boşalana kadar geçen süre kronometre ile tespit edilmiştir. Ölçülen süre, karışımın akış süresi olarak kaydedilmiştir.

Mini çökme deneyinde, Marsh hunisi deneyi için hazırlanan karışım kullanılmıştır. Bu amaçla, düzgün bir yüzeyin merkezine konulan, alt iç çapı 38.1 mm, üst iç çapı 19 mm ve yüksekliği 57.2 mm olan mini çökme deneyi aparatı hazırlanan hamur karışımıyla doldurulmuştur. Çökme aparatı dikey doğrultuda hızlıca kaldırılarak yayılmanın tamamlanması için 20 s beklenmiştir. Daha sonra çelik cetvel yardımıyla birbirine dik iki doğrultuda yayılma çapı ölçülerek ortalaması kaydedilmiştir (Aİtcin, 2004; Kantro, 1980).

### **Priz süresi tayini**

Priz süresi tayini deneyi TS EN 196-3'e uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla sonda kullanılarak hazırlanan tüm karışımların su ihtiyacı belirlenmiştir. Karışımların hazırlanmasında çimento ağırlığının %0.1'i oranında PCE ilave edilerek başlangıç ve bitiş priz süreleri belirlenmiştir.

### **Reolojik parametrelerin belirlenmesi**

Hamur karışımlarının nihai viskozite (bundan sonra viskozite olarak ifade edilecektir) ve dinamik eşik kayma gerilmesi (D.EKG) gibi reolojik parametrelerin akma eğrileri yardımıyla belirlenmesi amacıyla 2 farklı su/bağlayıcı oranına (0.32 ve 0.35) ve 3 farklı katkı dozajına (çimento ağırlığına %0, %0.10 ve %0.15) sahip hamur karışımları

hazırlanmıştır. Bu oranların belirlenmesinde uygulanan yöntemler Bölüm 3.3'te detaylıca anlatılmıştır.

Karışımların hazırlanmasında aşağıdaki yöntem uygulanmıştır:

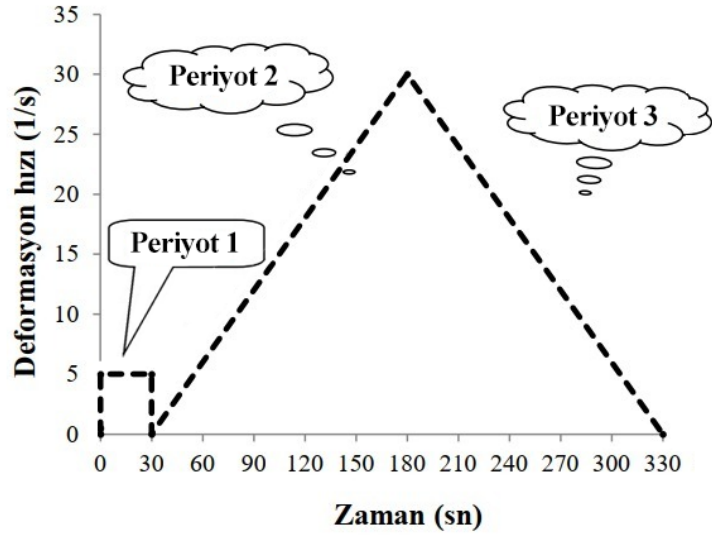
- 1) Su ve çimento, mikser kabına boşaltıldıktan sonra karışım 30 s boyunca yavaş hızda karıştırılmıştır.
- 2) Mikser durdurulduktan sonra, kabın cidarına yapışan çimento sıyrılmıştır.
- 3) Karışım 2 dk boyunca hızlı karıştırılmıştır. Böylece katkı içermeyen karışım toplam 2.5 dk boyunca karıştırılmıştır.
- 4) Katkı içeren karışımların hazırlanmasında ise yukarıdaki karıştırma yöntemine ilave olarak ikinci adımda çimentonun ağırlıkça %0.10'u oranında katkı karışıma ilave edilerek 2 dk boyunca hızlı karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım, reolojik ölçümü tamamlandıktan sonra mikser boşaltılmıştır ve üzerine ağırlıkça %0.05 oranında katkı ilave edilerek %0.15 katkı içeren karışım hazırlanmıştır. Bu işlem, her bir s/b oranı, çimento çeşidi ve katkı tipinde ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Katkı eklenmesi için bekletilen karışımların su kaybının önlenmesi için mikser kabının üzeri nemli bezle örtülmüştür.

Hamur ve harç karışımlarının reolojik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan ölçümlerde Şekil 3.4'te gösterilen 8 mm'lik bilyeli ölçüm sistemine (AntonPaar MCR52 Ball Measuring System - BMS) sahip reometre kullanılmıştır. Yapılan literatür araştırmasında (Mardani-Aghabaglou, 2016; Felekoğlu, 2009; Schatzman, 2005), harç karışımlarının reolojik ölçümlerinde taneli malzemelerin karakterizasyonu için geliştirilen bilyeli ölçüm sisteminin kullanılabileceği görülmüştür. Bu nedenle hamur ve harç karışımlarında bilyalı ölçüm sistemi (BMS) tercih edilmiştir.



**Şekil 3.4.** Reometre cihazı

Karışımların reolojik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla, Mardani-Aghabaglou (2016) tarafından kullanılan hız rejiminin modifiye edilmesiyle, Şekil 3.5'te gösterilen 3 periyotlu deformasyon hız rejimi kullanılmıştır. Deformasyon hız rejiminin belirlenmesinde yapılan ön deneyler Bölüm 3.3'te detaylı şekilde anlatılmıştır.



**Şekil 3.5.** Çalışma kapsamında kullanılan deformasyon hız rejimi

Uygulanan deformasyon hız rejimindeki periyotlar şu şekildedir:

**1. Periyot:** 1.periyotta 30 s boyunca  $5 \text{ s}^{-1}$ 'lik sabit bir deformasyon hızı uygulanmıştır. Burada, ölçüme başlamadan önce numunede deformasyon geçmişinin (yapısal bozulmaların) önlenmesi ve uniform şartların elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu aşamada ölçüm alınmamıştır.

**2. Periyot:** 2.periyotta, 150 s içinde deformasyon hızı 0'dan  $30 \text{ s}^{-1}$ 'e lineer artırılarak akma eğrisinin çıkış kısmı oluşturulmuştur ve her 5 s'de bir olmak üzere 30 adet ölçüm alınmıştır.

**3. Periyot:** 3.periyotta ise akma eğrisinin iniş kısmını oluşturmak amacıyla deformasyon hızı  $30 \text{ s}^{-1}$  'den 0'a 150 s içinde lineer şekilde azaltılmıştır ve her 5 s'de bir olmak üzere 30 adet ölçüm alınmıştır.

Yukarıda detaylı şekilde anlatılan ölçüm yönteminin amacı şu şekildedir (Felekoğlu, 2009):

1) Reometre sisteminin izin verdiği maksimum deformasyon hızı aralığında ( $0-35 \text{ s}^{-1}$ ) karışımların reolojik davranışları incelenmiştir. Bu sayede farklı karışımların reolojik parametrelerinin modellenmesi mümkün olmaktadır.

2) Deformasyon hızının çok uzun süre içerisinde artması (15 s veya daha fazla) çimentolu sistemlerdeki tiksotropi etkisinin ortaya çıkmasına neden olabilirken, çok kısa süre içerisinde artması ise (örneğin 1s içerisinde) bilyenin hızlı ivmelenmesi nedeniyle yalpalamasına, dolayısıyla sağlıklı ölçümün yapılamamasına neden olabilmektedir. Bu nedenle 5 s gibi ideal bir sürede deformasyon hızının artması, deformasyon sertleşmesi veya yumuşamasının gözlemlenebilmesi için idealdir.

Rheoplus yazılımı ile zaman, deformasyon hızı ve kayma gerilmesi değerleri kaydedilmiştir. Karışımlara uygulanan farklı deformasyon hızları sonucu 3.periyottan elde edilen ham veriler kullanılarak akma eğrileri çizilmiştir. Akma eğrilerinin Herschel-Bulkley modeli ile analiz edilmesiyle D.EKG ve viskozite değeri, her karışım için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Viskozite değeri, 3.periyotta hızın en yüksek değere ulaştığı noktada elde edilmiştir. D.EKG değeri ise, akma eğrisinin y-eksenini kestiği noktada elde

edilmiştir. Karışımların Herschel-Bulkley modeline göre D.EKG değeri ( $\tau_0$ ) Denklem 3.2'de gösterilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\tau = \tau_0 + b \cdot \dot{\gamma}^p \quad (3.2)$$

Burada,  $\tau$  kayma gerilmesini,  $\dot{\gamma} = \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)$  deformasyon hızını, b “Herschel-Bulkley kıvam katsayısını”, p ise “Herschel-Bulkley indeksini” simgelemektedir. Bu denklemde  $p > 1$  ise deformasyon sertleşmesi olarak adlandırılan Dilatant davranışı oluşmaktadır.  $p < 1$  ise deformasyon yumuşaması olarak adlandırılan "Pseudoplastik" davranışı oluşmaktadır. Bilindiği gibi, p değeri 1'e eşitse, model Bingham modeline dönüşmektedir. Bu modelde viskozite değeri anlık olarak ölçülmektedir. Ancak, viskozite eğrisi dikkate alındığında, belli bir deformasyon hızından sonra viskozite değerinin değişmediği görülmektedir. Bu değer o karışımın viskozite değeri olarak alınmıştır.

Karışımın hazırlanıp ölçüm yapılanaya kadar geçen sürenin tüm karışımlar için aynı olmasına özen gösterilmiştir. Bu yöntemde, hidrasyon reaksiyonlarının reolojik parametrelere etkisinin en aza indirilmesi amaçlanmıştır.

### **Harç karışımları**

Tüm harç karışımları ASTM C109'a uygun olarak hazırlanmıştır ve s/b oranı, kum/bağlayıcı oranı ve yayılma değeri sırasıyla 0.485, 2.75 ve  $270 \pm 20$  mm olarak sabit tutulmuştur. Karışımların homojen olarak hazırlanması için Hobart mikser kullanılmıştır. Harç karışımlarının yayılma değeri ASTM C1437'e uygun olarak belirlenmiştir. Ayrıca 0, 15, 30, 45 ve 60 dk'lık aralıkla zamana bağlı kıvam koruma performansları ölçülmüştür. Yayılma deneyleri yapılmadan önce karışımlar, her deneyden önce mikserde 125 rpm ile 30 s boyunca hızlı karıştırılmıştır.

Harç karışımlarının hava içeriği, ASTM C185-2'e uygun olarak 1 lt'lik aerometre cihazı ile belirlenmiştir. Ayrıca 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı ve 28 günlük su emme oranı, 3 adet 50 mm'lik küp numunenin ortalaması alınarak, sırasıyla ASTM C109 ve

ASTM C642-97'a göre belirlenmiştir. Karışımların taze ve sertleşmiş hal birim hacim ağırlığı değerleri TS EN 12390-7'e göre belirlenmiştir.

Harç karışımlarının reolojik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla 3 farklı oranda su azaltıcı katkı ve tek s/b oranına sahip karışımlar hazırlanmıştır. Bu parametreler dikkate alınarak harç karışımlarında, su azaltıcı katkı oranı %0, %0.10 ve %0.20 seçilmiştir. s/b oranı ise ASTM C109'a uygun olarak 0.485 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, katkı dozajlarının belirlenmesinde harç karışımlarının segregasyona uğramaması durumu dikkate alınmıştır.

ASTM C109'a uygun olarak harç karışımlarının hazırlanmasında aşağıdaki yöntem uygulanmıştır:

- 1) Su ve çimento, mikser kabına boşaltıldıktan sonra karışım 30 s boyunca yavaş hızda (62.5 devir/dk) karıştırılmıştır.
- 2) Mikser yavaş hızda dönerken 30 s içerisinde karışıma kum ilave edilmiştir.
- 3) Su, çimento ve agrega karışımı 30 s boyunca 125 devir/dk hızla karıştırılmıştır.
- 4) Mikser durdurularak karışım 90 s bekletilmiştir. Bu sürenin ilk 15 saniyesinde mikser kabının kenarları sıyrılmıştır.
- 5) Karışım 60 s boyunca 125 devir/dk hızla karıştırılır.
- 6) Katkı içeren karışımların hazırlanmasında da yukarıdaki karıştırma yöntemi uygulanmıştır. Ancak, karışımların hazırlanması sırasında yukarıdaki 4.adımda ağırlıkça %0.10 oranında katkı karışıma ilave edildikten sonra 5.adımla devam edilmiştir. Harç karışımlarının reolojik parametrelerinin belirlenmesinde, hamur karışımlarında uygulanan ölçüm yöntemi uygulanmıştır. Hazırlanan karışımın reolojik ölçümü tamamlandıktan sonra miksere boşaltılmıştır ve üzerine çimentonun ağırlığınca %0.10'u oranında katkı ilave edilerek %0.20 katkı içeren karışım hazırlanmıştır. Bu işlem, her bir çimento çeşidi ve katkı tipinde ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Deney esnasında karışımların su kaybının önlenmesi için mikser kabının üzeri nemli bezle örtülmüştür.



### 3.3. Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Ön Deneyler

#### Kontrol PCE'nin belirlenmesi için yapılan ön çalışmalar

Kontrol PCE'nin belirlenmesinde (Karakuzu vd., 2021a), farklı katı madde (polimer) içeriğine sahip PCE'lerin çimentolu sistemlerdeki bazı taze hal özelliklerine etkisini incelemek amacıyla 6 farklı PCE sentezlenmiştir. Ancak, bazı PCE tiplerinin sentezlenmesi için gerekli hammaddenin temininde sorun yaşanması ihtimali dikkate alınarak incelenen PCE sayısı üçe düşürülmüştür. Buna göre, ön deneme çalışması kapsamında ağırlıkça %30, %40 ve %60 oranında katı madde içeriğine sahip PCE'ler sentezlenmiştir. Tüm katkılarda anyonik/nonyonik mol oranı, yan zincir türü, sayısı, uzunluğu ve ana zincir uzunluğu sabit tutulmuştur. Tüm katkıların sentez aşamasında %0.5 oranında köpük kesici maddesi, polimer ve de-iyonize sudan oluşan karışıma ilave edilmiştir. Söz konusu katkılar kullanılarak hamur ve harç karışımları üretilmiştir. Hamur karışımlarında Marsh hunisi akış süresi, harç karışımlarında ise hedef yayılmayı sağlamak için katkı gereksinimi ve zamana bağlı yayılma değerleri ölçülmüştür (Karışımların hazırlanması ve deneylerin yapılmasına dair detaylı bilgi Bölüm 3'te verilmiştir). Katkı türünden bağımsız olarak tüm katkılarda katkı doygunluk noktası, katkı/çimento oranının %1 olduğu durumda tespit edilmiştir. Katı madde içeriğinin %30'dan %40 ve %60'a artmasıyla Marsh hunisi akış sürelerinde sırasıyla %3 ve %18 oranında azalmalar tespit edilmiştir.

Katı madde içeriğinin %40'a artmasıyla karışımda hedef yayılmayı ( $27\pm 2$ cm) sağlamak için katkı gereksiniminde %38'lik bir azalma saptanmıştır. Ancak, katkı polimer oranının %30'dan %60'a artması ile katkı ihtiyacında %56'lık bir artışın olduğu gözlemlenmiştir. Karışımların 60 dk sonundaki yayılma değerleri incelendiğinde, katkı polimer içeriğinin %30'dan %40 ve %60'a artmasıyla, karışımların kıvam koruma performansında sırasıyla, %8 ve %4'lük bir iyileşmeye olmuştur.

Ön deneme çalışmalarından elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, %40 oranında katı madde içeriğine sahip su azaltıcı katkının hedef yayılma için en düşük katkı ihtiyacı sergilediği görülmüştür. Ayrıca, söz konusu katkının, kıvam koruma açısından en

etkili performansı gösterdiği anlaşılmıştır. Bu nedenle çalışma kapsamında %40 oranında katı madde içeriğine sahip katkı, kontrol PCE olarak belirlenmiştir.

### **Su/bağlayıcı ve PCE dozajının belirlenmesi**

Flatt ve Bowen (2006) ile Struble ve Sun (1995), s/b oranının artmasıyla viskozite ve D.EKG değerlerinde zamana bağlı artışın azaldığını belirtmiştir. s/b oranının artmasıyla birlikte çimento tanecikleri arasındaki mesafenin artması nedeniyle hidrasyon ürünlerinin bağ kurabilmesi için daha fazla hidrate ürün gerekmektedir. Ayrıca s/b oranındaki değişim, PCE'nin adsorpsiyonunu da etkilemektedir (Shu vd., 2019). Bu nedenle, karışımların reolojik parametrelerinin belirlenmesinde s/b oranının etkisinin bilinmesi büyük önem arz etmektedir.

Çalışma kapsamında kullanılan çimentoların farklı C<sub>3</sub>A içeriğine sahip olması nedeniyle, hamur karışımlarında en uygun su/bağlayıcı ve PCE dozajının belirlenmesi amacıyla 4 farklı su/çimento oranına ve 5 farklı PCE dozajına sahip toplam 80 adet hamur karışımı hazırlanmıştır. Karışımlarda, su azaltıcı katkı olarak kontrol PCE kullanılmıştır. Çizelge 3.6'daki sonuçlara göre, çimento C<sub>3</sub>A oranı ve su/bağlayıcı oranından bağımsız olarak, hamur karışımlarında %0,05 oranında PCE kullanıldığında, katkısız karışımlara kıyasla karışımların akıcılık özelliğinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Dozajın çok düşük olmasının, PCE'nin karışımlar üzerinde yeterli etkinlik gösterememesine yol açtığı düşünülmektedir. Ayrıca, %0,15'in üzerinde PCE kullanıldığında karışımlarda genellikle segregasyon meydana gelmiştir. PCE dozajı ve çimento C<sub>3</sub>A içeriğinden bağımsız olarak, 0,40 su/çimento oranında hazırlanan karışımlarda genellikle segregasyon durumu görülmüştür.

0,30 su/çimento oranında hazırlanan C9 karışımında ise %0,15 oranında PCE ilavesine kadar karışımın aşırı katı olduğu görülmüştür. Çimentonun su ile temas etmesiyle birlikte, C<sub>3</sub>A'nın hızlı şekilde suyu tüketmesi, karışımların katılaşmasına neden olmaktadır (Mardani-Aghabaglou, 2016; Karakuzu vd., 2021b). %0,15'in altında PCE kullanılması ise, söz konusu çimento hamurunun ölçüm alınabilirliği için yeterli etkiyi sunmamıştır. 0,30 su/çimento ve %0,10 oranında PCE ile hazırlanan C9 çimentosuna ait hamur karışımının reometre kabındaki aşırı katı durumu Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar incelendiğinde segregasyon ve ölçüm alınabilirlik bakımından optimum

PCE dozajının %0, %0.10 ve %0.15 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca söz konusu kriterler bakımından en uygun su/çimento oranı ise 0,32 ve 0,35 olarak belirlenmiştir (Karakuzu vd., 2022a).

**Çizelge 3.6.** Hamur karışımlarında optimum PCE dozajı ve su/çimento oranının belirlenmesi için yapılan tarama listesi

PCE dozajı	su/bağlayıcı oranı															
	0,30				0,32				0,35				0,50			
	C2	C3	C6	C9	C2	C3	C6	C9	C2	C3	C6	C9	C2	C3	C6	C9
%0	✓	✓	✓	Δ	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	x	x	✓	✓
%0,05	✓	✓	✓	Δ	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	x	x	x	✓
%0,10	✓	✓	✓	Δ	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	x	x	x	✓
%0,15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	x	x	x	x
%0,20	x	x	✓	✓	x	x	✓	✓	x	x	✓	✓	x	x	x	x

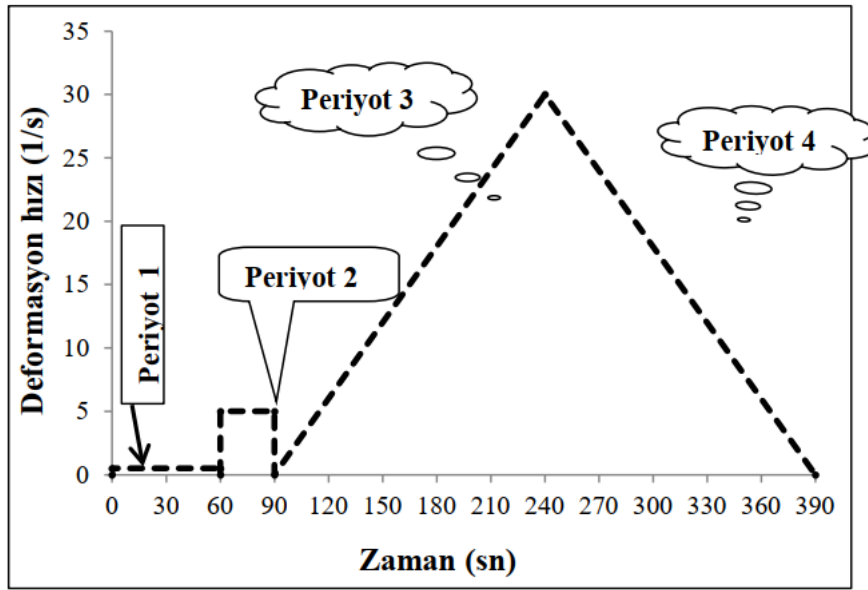
✓ : uygun      Δ : fazla katı      x ayrışma



**Şekil 3.6.** 0,30 su/bağlayıcı oranında ve %0,10 PCE ile hazırlanan C9 çimentosuna ait aşırı katı hamur karışımının reometre kabındaki durumu

### Deformasyon hız rejiminin belirlenmesi

Karışımların reolojik parametrelerinin tespit edilmesinde uygulanacak deformasyon hız rejiminin belirlenmesi amacıyla yapılan ön hazırlık çalışmalarında (Karakuzu vd., 2022b), Mardani-Aghabaglou (2016) tarafından kullanılan Şekil 3.7'deki 4 periyotlu ölçüm yöntemi uygulanmıştır. Bu amaçla, en düşük ve en yüksek C<sub>3</sub>A içeriğine sahip C2 ve C9 çimentoları ve kontrol PCE ile hamur karışımları hazırlanmıştır. 1. Periyottan elde edilen statik EKG ile 4.periyottan elde edilen viskozite ve D.EKG değerleri Çizelge 3.7'de gösterilmiştir (Karakuzu vd., 2022b).



Şekil 3.7. Mardani-Aghabaglou (2016) tarafından uygulanan reolojik ölçüm yöntemi

Çizelge 3.7. 4 periyotlu ölçüm yöntemiyle elde edilen reolojik parametreler

Çimento	Dozaj (%)*	Statik EKG (Pa)	D.EKG (Pa)	Viskozite (Pa.s)
C2	0	4560	97,99	6,80
	0,10	129,14	108,35	10,65
	0,15	2,06	22,68	2,24
C9	0	4560	120,18	11,06
	0,10	4560	168,20	11,21
	0,15	2832,8	180,49	12,64

\*çimento ağırlığınca

1. periyotta çok düşük deformasyon hızında, karışımların örselenmeden önceki statik (durgun) EKG değeri belirlenmektedir. Çizelge 3.7 incelendiğinde, katkısız C2 karışımında cihazın maksimum kayma gerilmesi değerine (4560 Pa) ulaştığı görülmüştür. Ayrıca C2'ye %0.10 oranında katkı ilave edildiğinde statik EKG değerinde %97 oranında azalma meydana gelirken D.EKG ve viskozite değerlerinde ise sırasıyla %11 ve %57 oranında artış meydana gelmiştir. Hidratasyon reaksiyonları nedeniyle viskozite ve D.EKG'nin belirlendiği 4. periyoda kadar karışımdaki serbest suyun azalmasına bağlı olarak incelenen parametrelerde artış meydana geldiği düşünülmektedir. Ancak C2'ye %0,15 oranında PCE eklendiğinde incelenen tüm değerlerde çok ciddi bir düşüş meydana gelmiştir. Ancak reolojik sonuçlar C9 karışımlarında C2'ye kıyasla farklı elde edilmiştir. PCE içermeyen C9 karışımının maksimum kayma gerilmesi değerine ulaştığı gözlenmiştir. Ayrıca C9 karışımına %0,10 PCE ilave edildiğinde karışımın aşırı katı olması nedeniyle maksimum statik EKG değerine ulaşıldığı ancak D.EKG ve viskozite değerlerinin sırasıyla %40 ve %1 arttığı tespit edilmiştir. Öte yandan karışıma %0,15 PCE eklendiğinde C2'den farklı olarak statik EKG değerinin %38 oranında azaldığı, D.EKG değerinin ise %50 ve %14 oranında arttığı tespit edilmiştir. Karışıma PCE ilavesi ile ortaya çıkan dispersiyon etkisinden dolayı C9 karışımının işlenebilirliği artmış ve statik EKG değerinde düşüş olmuştur. Bununla birlikte, C<sub>3</sub>A'nın hidratasyon reaksiyonları ve PCE'nin zamanla C<sub>3</sub>A ve etrenjit yüzeyine adsorpsiyonu nedeniyle reolojik özellikler ciddi şekilde etkilenmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, kullanılan deformasyon hızı rejiminde viskozite ve D.EKG değerlerinin belirlendiği 4. periyota kadar geçen sürenin, 1. periyottan elde edilen statik EKG değeri arasında tutarsızlığa neden olduğu belirlenmiştir. Ayrıca PCE'nin yüksek adsorpsiyon afinitesi nedeniyle (Karakuzu vd., 2021b; Stecher ve Plank, 2019), PCE'nin etkinliğinin azalması gibi problemlerin ölçüm periyodu boyunca zamana bağlı olarak ortaya çıktığı gözlenmiştir. Ayrıca %0,15 PCE kullanımı C2 çimentosunda PCE'nin dispersiyon etkisinin baskın olmasına neden olurken, C9 çimentosunda C<sub>3</sub>A miktarı ve etrenjit oluşumundan dolayı su tüketimi baskın olmuştur.

Benzer durum C9 çimentosu ile hazırlanan karışımlarda da ortaya çıkmıştır. Katkısız C9 karışımının maksimum statik EKG değerine ulaştığı görülmüştür. Ayrıca, C9 karışımına %0.10 oranında katkı ilave edildiğinde statik EKG ve viskozite değerinde değişiklik

olmadığı, ancak D.EKG değerinin arttığı görülmüştür. Sonuçlar değerlendirildiğinde, kullanılan deformasyon hız rejiminde D.EKG ile viskozite değerinin belirlendiği 4.periyota kadar geçen sürenin uzun olmasının, 1.periyottan elde edilen statik EKG değeri ile 4.periyottan belirlenen viskozite ve D.EKG değerleri arasında uyumsuzluğa neden olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kullanılan katkıların adsorpsiyon özelliğinin yüksek olması nedeniyle ölçüm süresi boyunca zamana bağlı olarak katkıların etkinliğinin azalması gibi sorunların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar dikkate alınarak, Şekil 3.7'deki yöntem revize edilerek 1.periyot iptal edilmiştir ve yapılan reolojik ölçümlerde statik EKG dikkate alınmamıştır. Sonuç olarak, çalışma kapsamında Şekil 3.5'te gösterilen ve 3 periyottan oluşan yöntem uygulanmıştır.

### **Uçucu kül tipinin seçilmesi**

Çalışmada, uçucu külün çimento katkı uyumuna etkisini irdelemek amacıyla C3 çimentosu belli oranlarda uçucu küle ikame edilmiştir. Bu amaçla C ve F sınıfı olmak üzere iki tip uçucu kül temin edilmiştir. Uçucu küllü karışımlarda kullanılan C3 çimentosunun seçim metodu bu bölümün sonunda detaylı şekilde anlatılmıştır. Her iki tip uçucu küle hazırlanan karışımlarda kontrol PCE kullanılmıştır.

Uçucu kül kullanılarak hazırlanan hamur ve harç karışımlarının uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajının belirlenmesinde, ilk olarak, karışımların homojen olarak karıştırılabilirliği, ayrışma durumu ve reoloji cihazının ölçüm kapasitesini aşmaması dikkate alınmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak en etkili performansı sergileyen uçucu kül tipi belirlenmiştir. Bu aşamada, karışımların isimlendirilmesinde uçucu kül ikame oranı, s/b oranı ve katkı dozajı dikkate alınmıştır.

### **C sınıfı uçucu kül**

Farklı s/b oranı, uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajı dikkate alınarak hazırlanan hamur karışımlarına ait tarama listesi Çizelge 3.8'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, 0.32 s/b oranına sahip hamur karışımlarında uçucu külün %15'in üzerinde ikame edilmesi, genellikle karışımların aşırı katı olmasına ve homojen olarak karıştırılmamasına neden olmuştur. Bu durum karışımların kıvamının reometre cihazının maksimum kayma

gerilmesi kapasitesini aşmasına yol açmıştır. UK15 haricindeki karışımlardan reolojik ölçüm alınmaması nedeniyle, 0.32 s/b oranına sahip karışımlar dikkate alınmamıştır.

0.35 s/b oranı ile hazırlanan karışımlarda ise, uçucu külün %30 ve %45 oranında ikame edilmesi, karışımların aşırı katı olmasına neden olmuştur. UK15'te ise katkı dozajının %0.15'in üzerinde kullanılması, karışımın ayrışmasına neden olmuştur. Bu nedenle, C sınıfı uçucu kül kullanılan hamur karışımlarının hazırlanmasında 0.35 s/b oranı, %15, 20, 25 oranında uçucu kül ve %0, 0.10, 0.15 katkı dozajının uygun olduğu görülmüştür. C sınıfı uçucu külle hazırlanan ve reolojik ölçüm için uygun olmayan hamur karışımlarına ait bazı örnekler Şekil 3.8'de verilmiştir.

**Çizelge 3.8.** C sınıfı uçucu kül içeren hamur karışımlarının s/b oranı, ikame oranı ve PCE dozajının belirlenmesi için yapılan tarama listesi

PCE dozajı	s/b : 0.32					s/b : 0.35				
	UK15	UK20	UK25	UK30	UK45	UK15	UK20	UK25	UK30	UK45
0%	✓	Δ	Δ	Δ	Δ	✓	✓	✓	Δ	Δ
0,10%	✓	✓	Δ	Δ	Δ	✓	✓	✓	Δ	Δ
0,15%	✓	✓	Δ	Δ	Δ	✓	✓	✓	✓	Δ
0,20%	✓	✓	✓	Δ	Δ	X	✓	✓	✓	Δ
0,40%	✓	✓	✓	✓	Δ	X	✓	✓	✓	✓
✓	Uygun	Δ	Fazla katı	X	Ayrışma					



UK25-0.32-%0 (Aşırı katı)



UK15-0.35-%0.20 (Ayrışma)

**Şekil 3.8.** Bazı hamur karışımlarının reometre kabındaki görünüşü

Harç karışımlarında da hamur karışımlarına benzer olarak, s/b oranı, uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajının belirlenmesinde; karışımların ayrışması, aşırı katı olması ve ölçüm alınabilirliği dikkate alınmıştır. Çizelge 3.9 incelendiğinde, 0.485 ve 0.50 s/b oranına sahip karışımlarda reolojik parametrelerin kıyaslanabilmesi için UK15 haricinde yeterli ölçüm alınmadığı görülmektedir. Bu nedenle, C sınıfı uçucu küllü harç karışımları için s/b oranı 0.52, uçucu kül ikame oranı %15, 20, 25 ve katkı dozajı %0, 0.1, 0.2 olarak belirlenmiştir. Şekil 3.9'da C sınıfı uçucu küllü bazı harç numunelerine ait görseller verilmiştir.

**Çizelge 3.9.** C sınıfı uçucu kül içeren harç karışımlarının s/b oranı, ikame oranı ve katkı dozajının belirlenmesi için yapılan tarama listesi

PCE dozajı	s/b : 0,485					s/b : 0,50					s/b : 0,52				
	UK15	UK20	UK25	UK30	UK45	UK15	UK20	UK25	UK30	UK45	UK15	UK20	UK25	UK30	UK45
0%	✓	Δ	Δ	Δ	Δ	✓	Δ	Δ	Δ	Δ	✓	✓	✓	Δ	Δ
0,10%	✓	✓	Δ	Δ	Δ	✓	✓	✓	Δ	Δ	✓	✓	✓	✓	Δ
0,20%	✓	✓	✓	Δ	Δ	✓	✓	✓	✓	Δ	✓	✓	✓	✓	✓
0,40%	X	✓	✓	✓	Δ	X	✓	✓	✓	✓	X	✓	✓	✓	✓
	✓	Uygun		Δ	Fazla katı	X	Ayrışma								





UK25-0,50-%0,10  
(Aşırı katı)



UK20-0,52-%0,1 (Uygun  
kıvam)



UK25-0,52-%0,2 (Uygun  
kıvam)

**Şekil 3.9.** Bazı uçucu küllü harç karışımlarının reoloji ölçüm kabındaki görünüşü

### **F sınıfı uçucu kül**

F sınıfı uçucu kül içeren hamur ve harç karışımlarında %15, 30, 45 olmak üzere 3 farklı oranda uçucu kül ikame oranı seçilmiştir. Ayrıca s/b oranı ve katkı dozajı, uçucu kül içermeyen karışımlarla aynı olacak şekilde belirlenmiştir. Farklı s/b oranı, uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajı dikkate alınarak hazırlanan hamur ve harç karışımlarına ait tarama listesi sırasıyla Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11’te gösterilmiştir. Buna göre F sınıfı uçucu kül içeren hamur karışımlarında reolojik ölçüm alabilme durumu dikkate alınarak s/b oranı 0.32 ve 0.35 ve katkı dozajı %0, %0.1 ve %0.2 olarak belirlenmiştir. Harç karışımlarında ise, s/b oranı 0.485, katkı dozajı %0, 0.1 ve %0.2 olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 3.10.** F sınıfı uçucu kül içeren hamur karışımlarının s/b oranı, ikame oranı ve katkı dozajının belirlenmesi için yapılan tarama listesi

PCE dozajı	s/b:0,32			s/b:0,35		
	UK15	UK30	UK45	UK15	UK30	UK45
%0	✓	✓	✓	✓	✓	✓
%0,10	✓	✓	✓	✓	✓	✓
%0,15	✓	✓	✓	✓	✓	✓
%0,20	X	✓	✓	X	X	✓
%0,40	X	X	X	X	X	X

✓ Uygun Δ Fazla katı X Ayrışma

**Çizelge 3.11.** F sınıfı uçucu kül içeren harç karışımlarının ikame oranı ve katkı dozajının belirlenmesi için yapılan tarama listesi

PCE dozajı	s/b:0,485		
	UK15	UK30	UK45
%0	✓	✓	✓
%0,10	✓	✓	✓
%0,20	✓	✓	✓
%0,40	X	X	✓

✓ Uygun Δ Fazla katı X Ayrışma

C ve F sınıfı uçucu küller ile hazırlanan karışımlardan elde edilen tarama sonuçları dikkate alındığında, C sınıfı uçucu külün F sınıfı uçucu küle göre karışımların ölçüm alınabilirliğini daha fazla olumsuz etkilemiştir. Ayrıca, C sınıfı uçucu kül ile F sınıfına kıyasla, reolojik parametrelerin belirlenebilmesi için daha düşük ikame oranlarına ve daha yüksek s/b oranına ihtiyaç duyulması, olumsuz bir durum olarak değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar dikkate alınarak çalışma kapsamında, çimento-katkı uyumunu etkileyen parametrelerin belirlenmesi amacıyla hazırlanan hamur ve harç karışımlarında F sınıfı uçucu külün kullanılmasına karar verilmiştir.

### Uçucu kül ikame edilen çimento tipinin belirlenmesi

Çalışma kapsamında kullanılan katkılarla uyum bakımından en etkili performansı sergileyen çimentonun seçiminde şu şekilde bir metod kullanılmıştır; 1. aşamada hamur ve harç karışımlarından elde edilen viskozite ve D.EKG değerleri ile bağlı viskozite ve

bağıl D.EKG değerleri dikkate alınarak her çimento için bir performans sayısı hesaplanmıştır. Bu amaçla, su azaltıcı katkı tipi dikkate alınarak, her katkı dozajı için ayrı ayrı en düşük reolojik parametre değerinin hangi çimentodan elde edildiği belirlenmiş ve EKLER bölümünde mavi renkli olarak işaretlenmiştir. İşaretlenen hücre sayısı toplanarak her çimento için bir performans sayısı hesaplanmış ve Çizelge 3.12’de gösterilmiştir. EKG değerinin düşük olması, bir karışımın kolayca akışa geçme yeteneği olduğunu göstermektedir. Viskozitenin düşmesi de karışımın harekete geçtikten sonra hızlı akarak boşlukları dolduracağını gösterir. Her iki değer düşmesi karışımın kalıba yerleşebilirliği ve kompasitesi açısından yararlıdır. Bu açıdan, düşük EKG ve düşük viskozite değerleri katkı-çimento eşleşiminin performans kriterleri olarak dikkate alınabilir.

**Çizelge 3.12.** Uçucu kül ikame edilen çimentonun seçilmesinde kullanılan performans tablosu (Her çimento tipi için minimum reolojik değerleri veren karışım sayısı toplamı)

<b>Reolojik parametre</b>		<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C6</b>	<b>C9</b>
Hamur karışımları (s/b-0.32)	Viskozite-%0.1		13		
	D.EKG-%0.1	5	8		
	Viskozite-%0.15	11	2		
	D.EKG-%0.15	12	1		
	Bağıl Viskozite-%0.1		13		
	Bağıl D.EKG-%0.1		13		
	Bağıl Viskozite-%0.15	6	7		
	Bağıl D.EKG-%0.15	4	8	1	
Hamur karışımları (s/ç-0.35)	Viskozite-%0.1		10	3	
	D.EKG-%0.1		4	9	
	Viskozite-%0.15	12	1		
	D.EKG-%0.15	11	2		
	Bağıl Viskozite-%0.1		7	6	
	Bağıl D.EKG-%0.1	4	4	5	
	Bağıl Viskozite-%0.15	2	10	1	
	Bağıl D.EKG-%0.15	13			
<b>HAMUR TOPLAM</b>		<b>80</b>	<b>103</b>	<b>25</b>	<b>0</b>
Harç karışımları	Viskozite-%0.1		13		
	D.EKG-%0.1	2	8	3	
	Viskozite-%0.2		12	1	
	D.EKG-%0.2	8	3	2	
	Bağıl Viskozite-%0.1		13		
	Bağıl D.EKG-%0.1	2	8	1	3
	Bağıl Viskozite-%0.2	7	2	2	
	Bağıl D.EKG-%0.2	10	2	1	
<b>HARÇ TOPLAM</b>		<b>29</b>	<b>61</b>	<b>10</b>	<b>3</b>
<b>TOPLAM</b>		<b>109</b>	<b>165</b>	<b>35</b>	<b>3</b>

Çizelge 3.12’de katkı-çimento eşleşiminin performans kriteri olarak değerlendirilen en düşük reolojik parametreler, C3 çimentosu ile elde edilmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan uçucu küllü karışımlarda, C3 çimentosunun uçucu külle ikame edilerek kullanılmasına karar verilmiştir.

## **2.aşama için en etkili performansı sergileyen PCE’lerin seçimi**

Çalışmanın 2.aşamasında, PCE anyonik yük yoğunluğu değişiminin, bağlayıcı-katkı uyumuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, kontrol PCE’ye ek olarak 1. aşamada fosfat ve sülfonat grubu olarak ikame edilen gruplardan her bir seri için en etkili performansa sahip birer adet katkı seçilmiştir. Bu katkıların mevcut ikame oranları değiştirilmeden anyonik grubun yoğunluğu değiştirilip toplam anyonik/nanyonik mol oranları artırılarak ve azaltılarak 9 farklı PCE belirlenmiştir. Fosfat ve sülfonat anyonik grubu içeren katkının seçilmesinde, C3 çimentosunun seçimine benzer olarak, reolojik parametrelerden faydalanılmıştır. Her bir çimento tipi, uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajı ile hazırlanan hamur ve harç karışımlarının en düşük viskozite ve D.EKG değeri ile bağlı viskozite ve bağlı D.EKG değeri, fosfat ve sülfonat anyonik grubu içeren katkılar için ayrı ayrı belirlenerek EKLER bölümünde (EK7-18) mavi renkli işaretlenerek gösterilmiştir. En etkili performansı sergileyen katkının belirlenmesi amacıyla işaretlenen mavi renkli hücre sayısı toplanarak Çizelge 3.13 ve Çizelge 3.14’te gösterilmiştir.

**Çizelge 3.13.** 2. aşama anyonik yük yoğunluğu değişimi için uçucu kül içermeyen karışımlardan elde edilen katkı performans tablosu

	Reolojik parametre	PCE tipi											
		F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
Hamur karışımları (s/b-0.32)	Viskozite-%0.1					2	2				4		
	D.EKG-%0.1					4			1	1	1		1
	Viskozite-%0.15		1			2	1		1		2	1	
	D.EKG-%0.15		1		2	1			1	2		1	
	Bağıl Viskozite-%0.1					2	2				4		
	Bağıl D.EKG-%0.1					2	1		1	1	2		
	Bağıl Viskozite-%0.15		1			2	1		2		1	1	
	Bağıl D.EKG-%0.15		1			2	1			2	1	1	
Hamur karışımları (s/b-0.35)	Viskozite-%0.1				2	2				1	2	1	
	D.EKG-%0.1		1	1	1	1		1	1	2	2		
	Viskozite-%0.15				1	3				2	1		
	D.EKG-%0.15			1	1	1				2			
	Bağıl Viskozite-%0.1					2	1			1	3		
	Bağıl D.EKG-%0.1			1	1	3				1	2	1	
	Bağıl Viskozite-%0.15					4			1	2	1		
	Bağıl D.EKG-%0.15		1		2	1				2	1	1	
<b>HAMUR TOPLAM</b>		<b>6</b>	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>34</b>	<b>9</b>	<b>1</b>	<b>8</b>	<b>19</b>	<b>27</b>	<b>7</b>	<b>1</b>	
Harç karışımları	Viskozite-%0.1				2	2			2	2			
	D.EKG-%0.1				1	3			2	1	1		
	Viskozite-%0.2				1	3			1	3			
	D.EKG-%0.2				1	3			1	2	1		
	Bağıl Viskozite-%0.1				2	2			2	2			
	Bağıl D.EKG-%0.1	1		1		2			2	1			1
	Bağıl Viskozite-%0.2				1	3				3	1		
	Bağıl D.EKG-%0.2				1	3			2	1			1
<b>HARÇ TOPLAM</b>		<b>1</b>	<b>1</b>	<b>9</b>	<b>21</b>			<b>12</b>	<b>15</b>	<b>3</b>		<b>2</b>	
<b>TOPLAM</b>		<b>1</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>19</b>	<b>55</b>	<b>9</b>	<b>1</b>	<b>20</b>	<b>34</b>	<b>30</b>	<b>7</b>	<b>3</b>

**Çizelge 3.14.** 2. aşama anyonik yük yoğunluğu değişimi için uçucu kül içeren karışımlardan elde edilen katkı performans tablosu

	Reolojik parametre	PCE tipi											
		F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
Hamur karışımları (s/b-0.32)	Viskozite-%0.1				2	1			1	2			
	D.EKG-%0.1		1			2		1		1	1		
	Viskozite-%0.15				2		1	1	1	1			
	D.EKG-%0.15				2	1		1	1		1		
	Bağlı Viskozite-%0.1				2	1					3		
	Bağlı D.EKG-%0.1		1		1						2	1	
	Bağlı Viskozite-%0.15			1	3			1	1	1			
	Bağlı D.EKG-%0.15		1			1	1	1		2			
Hamur karışımları (s/b-0.35)	Viskozite-%0.1					2	1		1	2			
	D.EKG-%0.1				1	2		1		1	1		
	Viskozite-%0.15					3			1	2			
	D.EKG-%0.15					3			3				
	Bağlı Viskozite-%0.1					2	1		1	2			
	Bağlı D.EKG-%0.1			2		1		1		1	1		
	Bağlı Viskozite-%0.15					3			1	2			
	Bağlı D.EKG-%0.15	1		1		1			1		2		
<b>HAMUR TOPLAM</b>		<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>13</b>	<b>23</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>12</b>	<b>22</b>	<b>7</b>		
Harç karışımları	Viskozite-%0.1				3			1	1	1			
	D.EKG-%0.1	2				1		1	1		1		
	Viskozite-%0.2				2	1			1	2			
	D.EKG-%0.2		2		1			1	2				
	Bağlı Viskozite-%0.1				3			1	1	1			
	Bağlı D.EKG-%0.1				2	2				3			
	Bağlı Viskozite-%0.2				1	1			1	2			
	Bağlı D.EKG-%0.2				2	1			1	1			1
<b>HARÇ TOPLAM</b>		<b>2</b>	<b>2</b>		<b>14</b>	<b>6</b>		<b>4</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>1</b>		<b>1</b>
<b>TOPLAM</b>		<b>3</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>27</b>	<b>29</b>	<b>4</b>	<b>11</b>	<b>20</b>	<b>31</b>	<b>8</b>		<b>1</b>

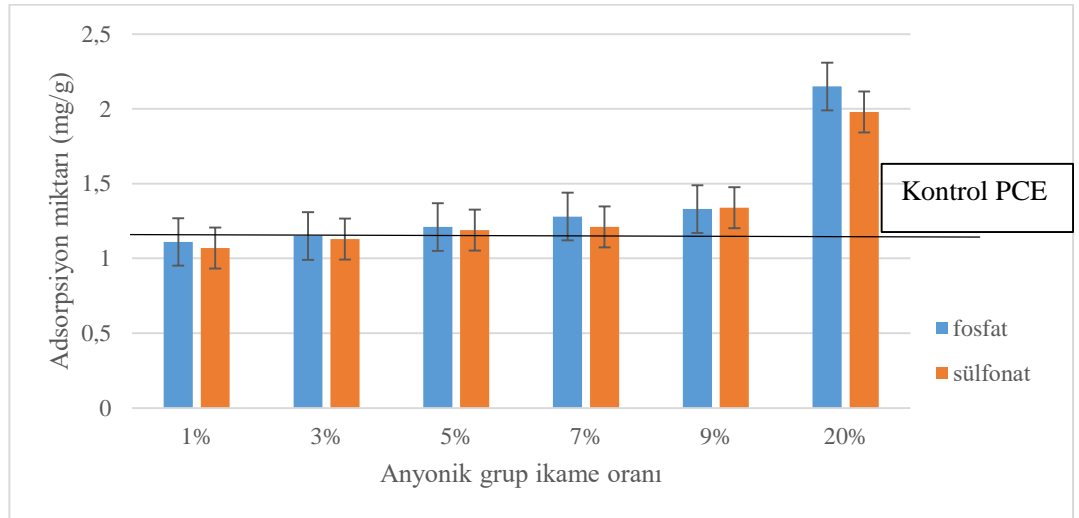
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneyler ve elde edilen sonuçlar ayrıntılı olarak değerlendirilerek tartışılmıştır. Daha önce belirtildiği gibi tez çalışması, 2 farklı aşama şeklinde gerçekleştirilmiştir.

### 4.1. Birinci Aşama: PCE Anyonik Grup Tipi ve İkame Oranının Farklı C<sub>3</sub>A İçeriğine Sahip Çimentolu Sistemler Üzerine Etkisi

#### Adsorpsiyon

PCE'nin adsorpsiyon davranışı, çimentolu sistemlerin akıcılığında çok önemli yere sahiptir. Ayrıca, PCE'nin molekül yapısı da, adsorpsiyon davranışını büyük ölçüde etkilemektedir (Wang vd., 2019; Altun vd., 2020; Karakuzu vd., 2021b). TOC analizi ile su azaltıcı katkı anyonik monomer değişiminin adsorpsiyona etkisi belirlenerek Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.1.** Karboksilat, fosfat ve sülfonat içeren PCE'lerin adsorpsiyon miktarları

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, karboksilatın fosfat ve sülfonat ile düşük oranlarda ikame edilmesi, PCE'lerin adsorpsiyon davranışını olumsuz etkilemiştir. Ancak, fosfat ve sülfonat ikame oranındaki artış ile birlikte, adsorpsiyon miktarı artmış ve en yüksek adsorpsiyon F20 ve S20 ile elde edilmiştir. Literatürde fosfat anyonik grubu içeren

PCE'lerin karboksilat ve sülfonat fonksiyonel gruplarına göre daha yüksek adsorpsiyon afinitesi gösterdiğini (Zhao vd., 2018a; Plank vd., 2007), ayrıca sülfonatın karboksilata göre adsorpsiyon açısından üstün performans gösterdiğini (Yamada vd., 2000; Altun vd., 2022a) ifade eden çalışmalar mevcuttur. Fosfat anyonik grubunun karboksilata göre iki kat daha fazla negatif yüklü olması nedeniyle daha yüksek miktarda  $Ca^{+2}$  ile bağlanmaktadır (Wang vd., 2019; Stecher ve Plank, 2019). Lin vd. (2021), en yüksek akıcılığı  $-COO^- : -SO_3^-$  ve  $-COO^- : -PO_3^{-2}$  molar oranının 3:1 olduğu PCE'lerle elde etmişlerdir. Ayrıca, fosfatın üstün  $Ca^{+2}$  bağlama yeteneğinin olduğunu ve kalsiyum iyonlarını bağlama kapasitesinin fosfat > sülfonat > karboksilat sırasına göre olduğunu belirtmiştir. Zhao vd. (2018), fonksiyonel grupların adsorpsiyon miktarlarının fosfat > karboksilat > sülfonat şeklinde olduğunu belirtmiştir. Plank vd. (2007), anyonik grupların çimento hamurunun yayılma değerine etkisinin  $-SO_3^- < -COO^- < -PO_3^{-2}$  şeklinde olduğunu belirtmiştir. Ayrıca He vd. (2019b), karboksilatın 1/3 ve 2/3 oranında fosfat ve sülfonat ile ikame edilmesiyle, en yüksek adsorpsiyonu fosfat grubu ile en düşük adsorpsiyonu ise sülfonat grubu ile elde etmiştir. Literatürde, fosfat içeren PCE'nin yüksek adsorpsiyon sağladığı bildirilmiştir. Ancak sülfonat içeren PCE'nin farklı çalışmalarda farklı adsorpsiyon davranışı sergilediği görülmüştür (Karakuzu vd., 2021b; Ma vd., 2021). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, Lin vd. (2021) tarafından elde edilen sonuçlarla uyum göstermektedir.

Stecher ve Plank (2019), anyonik grupların molekül ağırlığı bakımından  $-PO_3^{-2} > -SO_3^- > -COO^-$  şeklinde sıralandığını belirtmiştir. Molekül ağırlığının artması, polimer ana zincirinin büzülmesine ve hidrodinamik çapın (Rh) azalmasına yol açmaktadır. Hidrodinamik çap, PCE'nin adsorpsiyon özelliğini belirleyen önemli faktörlerden birisidir (He vd., 2019a). Zhang vd. (2017) ile He vd. (2019a), deiyonize su ve NaOH çözeltisinde fonksiyonel grupların hidrodinamik çaplarının  $-COO^- > -SO_3^- > -PO_3^{-2}$  şeklinde olduğunu belirtmiştir. Ancak boşluk çözeltisinde bu sıralama  $-PO_3^{-2} > -COO^- > -SO_3^-$  şeklinde olmaktadır. Dolayısıyla, polimer ana zincir uzunlukları için de aynı sıralama söz konusudur. Boşluk çözeltisinde fosfat anyonik grubunun hidrodinamik çapındaki bu büyük genişleme,  $Ca^{+2}$  ile kompleks oluşturması sırasında ortaya çıkmaktadır. Hidrodinamik çap değerindeki artış, ana zincir üzerindeki fosfat grupların erişilebilirliğini artırarak  $Ca^{+2}$  ile daha fazla kompleks oluşturmasını ve adsorpsiyonunun



artmasını sağlar (He vd., 2019b; Shu vd., 2016). Ancak düşük ikame oranlarında molekül ağırlığının artmasıyla ortaya çıkan büzülme etkisi, anyonik grupların yüksek adsorpsiyon ilgisinden daha baskın olmuştur ve adsorpsiyon azalmıştır. İkame oranının artmasıyla birlikte, PCE'nin adsorpsiyon ilgisinin artması etkisi baskın olmuştur. Bu nedenlerden ötürü, bu çalışmada fosfat ikame edilen katkıların adsorpsiyon miktarı daha yüksek olmuştur. Elde edilen bu sonuçların, literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır.

### **Zeta potansiyel**

Katkılara ait Zeta potansiyel değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Buna göre, ikame oranının artmasıyla birlikte fosfat ikame edilen PCE'lerin Zeta potansiyel değeri artarken, sülfonat içeren PCE'lerde %5 ikame oranından itibaren Zeta potansiyel değeri azalmıştır. Fosfat ve sülfonatın molekül ağırlığının yüksek olması (Stecher ve Plank, 2019), polimer ana zincirinin büzülmesine neden olmaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon bölümünde detaylı şekilde anlatıldığı gibi, NaOH çözeltisinde fonksiyonel grupların hidrodinamik çapları  $-COO^- > -SO_3^- > -PO_3^{2-}$  şeklindedir (He vd., 2019a). Bu nedenle, fosfat ve sülfonatın karboksilat anyonik grubu ile %1 oranında ikame edilmesi, polimer ana zincirinin büzülmesini ciddi şekilde etkilemiştir. Büzülme nedeniyle anyonik grupların daha az erişilebilir (accessible) olması, kontrol katkısına göre Zeta potansiyel değerinde F1 ve S1 için sırasıyla %66 ve %28 oranında azalmaya neden olmuştur. Ancak fosfatın karboksilata göre iki kat fazla negatif değerlikli olması nedeniyle (Zhao vd., 2018b; Plank vd., 2007), fosfat ikame oranının artmasıyla, büzülmenin Zeta potansiyel değeri üzerindeki olumsuz etkisi azalmıştır ve Zeta potansiyel değerinde artış meydana gelmiştir. Bu nedenle en yüksek Zeta potansiyel değeri F20 ile elde edilmiştir. Ayrıca, karboksilat ve sülfonat anyonik grupların çift tabakalı adsorpsiyon davranışı sergilediği bilinmektedir (Zhao vd., 2018a). Bu nedenle düşük ikame oranlarında sülfonatın Zeta potansiyel değeri, fosfattan daha yüksek olmuştur. Ancak ikame oranının %5'in üzerinde artması, sülfonat ikame edilen PCE'lerde büzülme nedeniyle Zeta potansiyel değerini olumsuz etkilemiştir. Zeta potansiyelinin daha çok polimerin çimento tanesi yüzeyine adsorpsiyonu açısından etkin olduğu ve genel olarak çimento taneleri arasındaki dispersiyon etkisine de katkısı olduğu ancak PCE'nin yan zincir kaynaklı fiziksel sterik itki mekanizmasının dispersiyon sağlamada daha baskın olduğu unutulmamalıdır (Uchikawa vd., 1997).

**Çizelge 4.1.** PCE Zeta potansiyel değerleri (mV)

Anyonik grup tipi	İkame oranı (%)						
	K	1	3	5	7	9	20
Karboksilat	-4,62						
Fosfat		-1,59	-1,43	-2,34	-2,81	-4,86	-7,17
Sülfonat		-3,33	-3,76	-5,53	-3,70	-3,62	-3,22

### Marsh hunisi

Marsh hunisi deneyi, kolay ve ucuz bir yöntem olması nedeniyle, saha uygulamalarında ve çimento katkı uyumu araştırmalarında sıklıkla tercih edilmektedir (Zheng vd., 2021; Özen vd., 2020a; Altun vd., 2021). Karışımların Marsh hunisi akış süreleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Bağlayıcı ağırlığının %0.25’i oranında PCE kullanıldığında akış gerçekleşmediği için, deneye %0.5 oranında katkı ile başlanılmıştır.

**Çizelge 4.2.** Hamur karışımlarına ait Marsh hunisi akış süreleri (s)

Çimento	PCE	PCE/çimento oranı (% ağırlıkça)						
		0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
C2	K	80,9	63,2	54,6	52,4	50,2	48,7	47,1
	F1	80,0	64,6	52,2	51,2	49,9	48,4	47,2
	F3	79,4	62,8	52,6	51,4	49,2	48,4	47,8
	F5	76,2	60,1	51,9	50,4	48,1	49,7	48,2
	F7	70,6	57,6	49,6	48,5	47,1	47,2	47,9
	F9	71,5	57,9	51,2	48,9	47,9	47,8	46,9
	F20	81,0	61,2	54,9	50,9	49,5	50,0	48,1
	S1	80,5	59,4	53,4	50,9	49,8	48,4	48,2
	S3	83,8	60,0	53,2	51,9	50,8	49,8	49,7
S5	79,9	60,8	55,0	50,2	50,8	49,5	49,5	
S7	80,0	61,0	54,2	53,0	52,3	51,4	51,2	
S9	86,3	65,2	56,2	53,6	53,2	52,2	52,0	
S20	94,1	69,8	58,0	56,2	55,4	53,2	53,3	

**Çizelge 4.2.** Hamur karışımlarına ait Marsh hunisi akış süreleri (s) (devam)

Çimento	PCE	PCE/çimento oranı (% , ağırlıkça)						
		0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
<b>C3</b>	K	77,4	52,7	44,5	43,9	42,8	42,7	42,7
	F1	77,6	52,5	42,3	42,2	42,0	41,6	41,5
	F3	75,6	54,0	43,5	43,2	41,7	41,4	41,3
	F5	78,5	59,5	45,5	45,7	44,9	42,1	42,1
	F7	75,1	53,1	45,1	42,1	41,9	40,6	39,6
	F9	81,0	52,9	45,3	43,2	42,3	42,6	42,7
	F20	80,6	55,3	47,3	45,0	43,6	43,0	42,9
	S1	79,7	60,9	50,7	47,6	46,9	44,1	44,0
	S3	77,5	60,6	49,4	46,2	45,4	43,5	43,4
	S5	76,2	54,2	46,4	43,9	42,6	42,2	42,1
	S7	78,2	62,0	50,3	46,7	45,9	44,2	44,3
	S9	84,0	63,7	52,1	46,8	46,1	45,1	45,1
	S20	90,1	64,4	51,0	47,4	47,1	46,6	46,5
	<b>C6</b>	K	77,4	61,8	50,8	46,2	46,4	46,1
F1		77,6	58,3	48,9	45,3	46,2	46,2	46,2
F3		75,6	57,6	48,8	45,2	45,8	44,3	44,3
F5		78,5	58,6	48,9	45,7	44,5	46,0	45,9
F7		75,1	52,8	42,5	42,5	42,4	41,9	41,3
F9		81,0	57,3	50,7	45,6	45,2	45,3	45,3
F20		80,6	53,7	47,4	46,3	42,9	42,1	42,0
S1		79,7	54,4	43,2	41,7	41,9	40,8	40,7
S3		77,5	55,1	47,3	45,0	44,3	45,2	45,1
S5		76,2	58,2	51,2	46,5	45,2	45,0	45,0
S7		78,2	54,3	47,4	45,6	45,0	44,9	44,9
S9		84,0	56,3	50,2	46,2	45,1	45,1	45,1
S20		90,1	56,2	51,7	50,6	48,7	46,1	46,1
<b>C9</b>		K	118,9	62,4	56,3	53,6	52,1	51,0
	F1	118,3	66,5	55,6	53,5	53,7	53,4	53,4
	F3	117,2	65,2	55,5	51,4	51,2	52,1	51,9
	F5	106,6	58,1	54,6	53,5	53,0	53,0	52,2
	F7	100,4	56,7	51,0	49,1	48,5	49,2	49,1
	F9	113,1	58,4	51,2	49,6	49,5	49,1	49,1
	F20	120,4	57,2	50,3	49,3	48,9	49,2	49,3
	S1	106,2	61,1	50,3	48,1	47,9	48,2	48,2
	S3	103,6	60,2	47,3	47,4	47,3	48,2	48,2
	S5	103,1	58,2	50,0	48,1	47,7	46,5	46,6
	S7	107,0	56,4	51,4	49,9	48,9	48,2	48,2
	S9	110,1	60,3	55,2	53,3	52,0	52,4	52,1
	S20	126,1	68,1	58,3	56,3	51,3	51,2	51,1

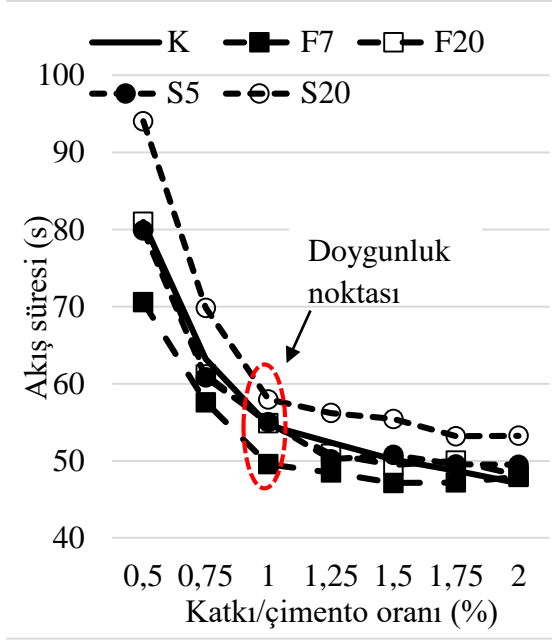
Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi, PCE tipinden ve C<sub>3</sub>A içeriğinden bağımsız olarak, katkı dozajının artmasıyla karışımların akış sürelerinde azalma meydana gelmiştir. Katkı doygunluk noktası ise, su azaltıcı katkı/çimento dozajının %1 olduğu durumda elde edilmiştir. Bu dozajdan itibaren katkı ilavesi, akış süresinde belirgin bir değişime neden olmamıştır. Karışımdaki katkı miktarının artması, katkının çimento yüzeyine adsorpsiyonunu artırmaktadır. Bu durum, karışımların akıcılığının artarak akış süresinin azalmasına neden olmaktadır. Ancak belli dozajdan sonra, katkının adsorpsiyonu doygunluk noktasına ulaşır ve katkı çözeltide serbest olarak kalır (Peng vd., 2013). Doygunluk noktasında en düşük akış süresi, fosfat anyonik grubu içeren katkılarda F7 katkısı ile elde edilirken, sülfonat anyonik monomeri içeren katkılarda ise S5 ile elde edilmiştir. F7 ve S5 katkıları, kontrol katkısına göre, akış süresinde sırasıyla %16 ve %11’e varan azalma sağlamıştır. Bu olumlu etki, fosfat ve sülfonat grubunun karboksilat fonksiyonel grubuna göre daha yüksek adsorpsiyon göstermesinden kaynaklanmaktadır (Dalas vd., 2015b; Özen vd., 2021a).

Bilindiği gibi adsorpsiyonun artmasıyla, hamur karışımlarının akıcılığında da artış meydana gelmektedir (Stecher ve Plank, 2019; Mardani-Aghabaglou vd., 2017a). Ancak Şekil 4.1’deki adsorpsiyon sonuçlarından farklı olarak, en düşük akış süreleri F7 ve S5 katkıları ile elde edilmiştir. Bu oranların üzerinde fosfat ve sülfonatin ikame edilmesi, katkının performansının azalmasına neden olmuştur. Dozajın artmasıyla, katkıların adsorpsiyon davranışında da değişiklikler meydana gelebilmektedir (Plank ve Sachsenhauser, 2009; Zhang vd., 2015). Fosfat ve sülfonat içeren PCE’lerde, ikame oranlarının artmasıyla artan adsorpsiyon afinitesi, adsorbe olmayan serbest katkının çimento yüzeyine adsorbe olan katkıları bloke etmesine yol açabilmektedir (Peng vd., 2013). Ayrıca, anyonik grup ikame oranı arttıkça adsorpsiyonun artması, katkının birden fazla çimento parçacığına adsorbe olarak köprüleme etkisine yol açabilmektedir (He vd., 2019c). Bu durum, çimentonun topaklaşmasına ve akıcılığının olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, adsorpsiyon sonuçlarından farklı olarak F7 ve S5 katkıları ile en düşük akış süreleri elde edilmiştir. Bu oranların üzerinde fosfat ve sülfonat ikame edilmesi, katkıların performansını köprüleme etkisi nedeniyle ciddi şekilde olumsuz etkilemiştir. En olumsuz performans F20 ve S20 katkıları ile hazırlanan karışımlarda elde edilmiştir. Her çimento tipi için kontrol PCE’ye ilaveten, fosfat ve sülfonat fonksiyonel

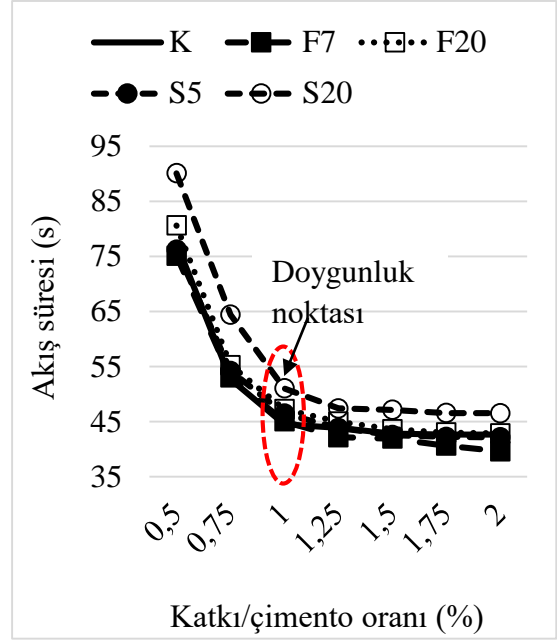
gruplarından artan katkı dozajıyla birlikte en iyi ve en kötü Marsh hunisi akış süresi performansı gösteren katkılar ve doygunluk noktası Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

Katkı tipinden bağımsız olarak, C<sub>3</sub>A oranının artmasıyla akış sürelerinde belirgin bir artış meydana gelmiştir. Ayrıca, karışıma ilave edilen katkı miktarının %0.5’ten %0.75’e artmasıyla elde edilen akış süresi, C<sub>3</sub>A oranının artmasıyla birlikte %15-53 oranında azalmıştır. Bu dozajda en büyük azalma C9 çimentosunda (%42-53) görülmüştür. C<sub>3</sub>A’nın çimentodaki en reaktif faz olduğu bilinmektedir (Taylor, 1997). Çimentonun su ile temas etmesiyle birlikte, C<sub>3</sub>A-alçı reaksiyonu sonucu etrenjit meydana gelir. Etrenjitin suyu hızlıca tüketmesi nedeniyle karışımların taze hal özellikleri olumsuz etkilenmektedir (Luke ve Aİtcin, 1990; Prince vd., 2002; Röbller vd., 2007). Zingg vd. (2008), çimentonun C<sub>3</sub>A içeriğindeki artışın, doygunluğa ulaşmak için gerekli katkı ihtiyacının artmasına neden olduğunu belirtmiştir. C9 çimentosu, yüksek C<sub>3</sub>A içeriği nedeniyle pozitif yüklü yüksek oranda alüminat fazına sahiptir (Zhang ve Kong, 2015). Ayrıca, C<sub>3</sub>A’nın hidratasyonu sonucu oluşan etrenjitin, katkının adsorbe olacağı yüzey alanını artırması da adsorpsiyonu artıran bir diğer önemli faktördür. Bu nedenle, C<sub>3</sub>A oranının artmasıyla birlikte katkı dozajının artması, karışımların akış süresinde ciddi azalma sağlamıştır. Bu nedenle akış süresindeki en fazla azalma C9 çimentosu ile elde edilmiştir. Bununla birlikte, çimentonun yüksek C<sub>3</sub>A içeriğinin hamur akış süresi üzerindeki olumsuz etkisi, PCE dozajının artmasıyla bir miktar azalmıştır.

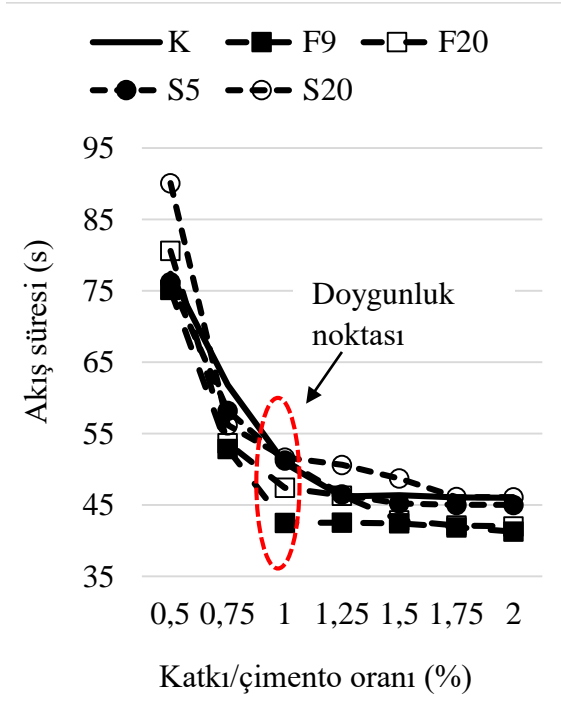
C3 çimentosunun C2’ye kıyasla, beklenenin aksine, doygunluk noktasında %5-19 oranında daha düşük akış süresi sağladığı görülmektedir. C2’nin C<sub>3</sub>A içeriği, C3’e kıyasla daha düşük olmasına rağmen, C<sub>3</sub>S miktarı ciddi oranda (%11.34) daha yüksektir (Çizelge 3.1). Bu nedenle C2 çimentosunda C<sub>3</sub>S’in akış süresi üzerine etkisi, C<sub>3</sub>A’dan daha baskın olmuştur.



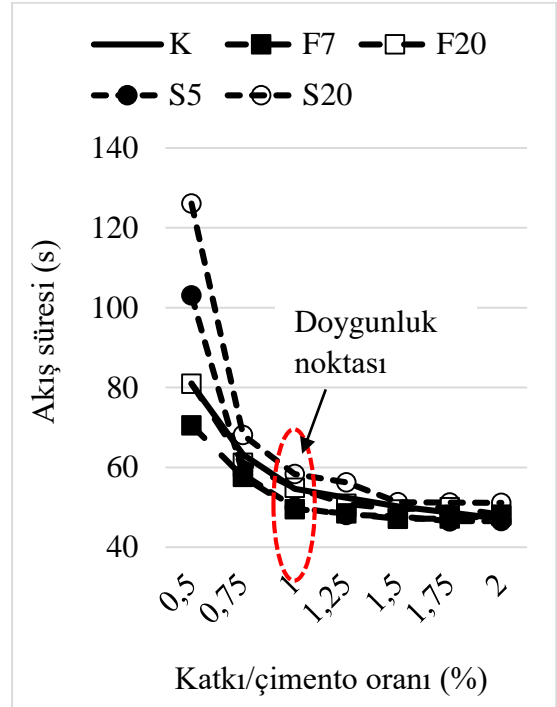
a)



b)



c)



d)

**Şekil 4.2.** a) C2, b) C3, c) C6, d) C9 çimentosu akış süresi ve doygunluk noktası

Hamur karışımlarına ait mini çökme çapı değerleri Çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Katkı tipinden ve C<sub>3</sub>A oranından bağımsız olarak katkı dozajının artması, karışımların mini

çökme çapını artırmıştır. Ancak karışımda belirli bir dozajın üzerinde katkı kullanılması, mini çökme çapında önemli bir değişime neden olmamakla birlikte, bazı karışımlarda belli oranda azalmaya neden olmuştur. Bu durumun, karışımların yüksek akıcılığa sahip olması ve ayrılmaya meyilli olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Mardani-Aghabaglou vd., 2016). Ayrıca, dozajın artmasıyla beraber adsorbe olmayan serbest katkının çimento yüzeyine adsorbe olan katkıyı bloke etmesi, katkının sterik etkisinin azalmasına yol açmıştır (Peng vd., 2013). Genel olarak, katkı anyonik grup değişiminin mini çökme çapı değeri üzerinde ciddi bir etkisinin olmadığı Çizelge 4.3'ten anlaşılmaktadır.

**Çizelge 4.3.** Hamur karışımlarına ait mini çökme çapı değerleri (cm)

		PCE/çimento oranı (% , ağırlıkça)						
Çimento	PCE	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
C2	K	17,1	18,8	19,2	19,1	19,8	19,7	19,7
	F1	17,6	18,2	19,5	19,4	19,0	19,3	19,3
	F3	18,1	18,5	18,9	18,6	19,2	19,5	19,5
	F5	17,8	18,4	19,5	19,3	19,6	19,6	19,5
	F7	18,2	18,7	18,8	19,3	19,2	19,2	19,4
	F9	18,1	18,9	19,0	19,0	19,1	19,1	19,0
	F20	17,9	19,5	16,8	19,0	19,1	19,2	19,2
	S1	17,6	19,4	19,6	19,8	19,9	19,8	19,8
	S3	18,3	19,4	19,4	19,2	19,5	19,5	19,5
	S5	18,0	18,9	19,2	19,1	19,3	19,3	19,3
	S7	17,9	18,3	19,0	18,8	19,1	19,2	19,0
	S9	18,1	18,2	18,6	19,0	18,8	19,1	19,1
	S20	18,1	19,3	19,6	19,6	19,7	19,5	19,5
C3	K	17,5	17,9	18,2	18,5	19,5	19,6	19,5
	F1	17,6	18,5	18,7	18,9	19,1	19,9	19,6
	F3	17,4	18,0	18,8	19,7	19,5	19,0	19,5
	F5	18,3	18,9	19,0	18,8	19,1	19,4	19,6
	F7	18,7	19,0	19,1	19,4	19,3	19,3	19,1
	F9	17,9	18,0	18,2	18,3	19,0	19,4	19,2
	F20	17,5	18,0	19,6	18,9	19,0	19,1	19,3
	S1	18,5	18,2	19,5	19,3	18,9	19,2	19,6
	S3	17,4	18,0	17,8	18,2	18,5	19,0	19,5
	S5	17,6	18,6	19,2	19,1	19,3	19,3	19,2
S7	18,0	18,7	19,0	20,2	18,9	19,1	18,9	

**Çizelge 4.3.** Hamur karışımlarına ait mini çökme çapı değerleri (cm) (devam)

		<b>PCE/çimento oranı (% , ağırlıkça)</b>						
<b>Çimento</b>	<b>PCE</b>	<b>0,5</b>	<b>0,75</b>	<b>1,0</b>	<b>1,25</b>	<b>1,5</b>	<b>1,75</b>	<b>2,0</b>
<b>C6</b>	S9	18,2	18,8	19,0	19,1	19,2	19,3	19,2
	S20	18,7	19,6	20,7	19,1	19,6	19,5	19,5
	K	17,9	18,3	18,3	19,4	19,4	19,5	19,6
	F1	18,2	18,8	19,5	19,4	19,7	19,6	19,5
	F3	18,5	18,8	19,5	19,3	19,4	19,5	19,5
	F5	17,9	18,0	19,3	19,5	19,6	19,6	19,6
	F9	18,1	18,1	18,6	19,0	19,0	19,1	20,2
	F7	17,7	19,2	19,7	19,9	19,9	19,8	19,9
	F20	18,2	18,4	18,3	18,8	18,9	19,3	19,3
	S1	17,9	19,0	19,1	19,2	19,6	19,6	19,1
	S3	17,5	18,0	18,2	20,0	18,1	18,7	18,7
	S5	18,1	18,1	18,2	18,5	18,9	19,0	19,1
	S7	17,8	18,2	19,0	18,4	18,8	18,9	19,3
	S9	18,3	19,1	19,0	18,8	19,1	19,4	19,6
	S20	18,3	19,3	19,7	19,6	19,6	19,5	19,8
	<b>C9</b>	K	17,8	17,5	17,7	18,2	18,4	19,1
F1		18,8	17,8	17,8	18,8	19,0	19,1	19,3
F3		18,7	18,8	19,1	19,1	19,0	19,1	19,5
F5		18,2	19,2	18,5	18,4	18,5	18,6	19,0
F9		17,3	18,8	19,3	19,0	19,4	19,4	19,2
F7		17,8	18,5	19,1	19,3	19,2	19,5	19,1
F20		16,9	18,8	18,8	18,8	19,0	19,3	19,2
S1		17,5	19,0	19,1	19,0	19,2	19,3	19,2
S3		18,1	19,3	19,5	19,8	19,5	19,5	19,5
S5		17,8	18,5	19,1	19,3	19,4	19,3	19,3
S7		17,6	18,1	18,3	18,2	18,5	18,8	18,8
S9		17,7	18,2	18,3	18,5	18,6	18,9	19,1
S20	18,0	19,3	20,0	19,1	19,5	19,5	19,5	

### **Harç karışımlarının zamana bağlı davranışları**

Hedef yayılmayı sağlayan katkı miktarında ve sabit katkı miktarı (%0.185) ile hazırlanan harç karışımlarının zamana bağlı yayılma deneyi sonuçları Çizelge 4.4'te, karışımların 60.dk bağıl yayılma değerleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Karışımların hedef yayılma değeri (27±2 cm) için katkı gereksinimleri karşılaştırıldığında, fosfat ikameli katkılarda, ikame oranı arttıkça katkı ihtiyacının kontrole göre yaklaşık olarak %4-15 oranında



azaldığı görülmüştür. Katkı ihtiyacındaki iyileşmenin en yüksek olduğu katkı F9'dur. Ancak F20 katkısında aynı yayılma çapı hedefi için gereken katkı ihtiyacında değişiklik olmamıştır. Adsorpsiyon bölümünde detaylıca anlatıldığı üzere, ikame oranının artması sonucu ortaya çıkan köprüleme etkisi (He vd., 2019a), katkının etkinliğinin azalmasına neden olabilmektedir. Sülfat ikameli katkılarda ise dikkate değer bir azalma gözlenmemiştir. Katkı türünden bağımsız olarak, çimento C<sub>3</sub>A oranının artmasıyla katkı ihtiyacında artış meydana gelmiştir.

Harç karışımlarında, hedef yayılma için katkı gereksinimi ve kıvam koruma performanslarının tespit edilmesine ek olarak, karışımların sabit katkı miktarında zamana bağlı yayılma davranışları incelenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi, bu amaçla tüm karışımlarda ayırmaya neden olmayan en uygun katkı dozajı olarak %0.185 seçilmiştir. Sabit katkı miktarında, katkı türünden bağımsız olarak C<sub>3</sub>A içeriği arttıkça yayılma çapı azalmıştır. Hedef yayılma için katkı gereksinimi ile üretilen karışımlara kıyasla sabit katkı miktarıyla üretilen harç karışımlarında genel olarak daha iyi kıvam koruma performansı görülmüştür. Öte yandan, sabit katkı miktarı ile üretilen karışımlarda kontrol katkısı ile fosfat ve sülfonat ikameli katkıların 60.dk'daki kıvam koruma performanslarının birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Fosfat ve sülfonat içeren katkılarda 60.dk'da en iyi kıvam koruma performansı F9 ve S7 katkıları ile elde edilmiştir. Hedef yayılmayı sağlayan katkı ihtiyaçlarının düşük olması nedeniyle, bu katkıların 0.dk'daki başlangıç yayılma performansları da daha yüksektir. Bu durum katkıların kıvam kayıplarının daha sınırlı olmasını ve 60.dk'daki yayılma performanslarının diğer katkılara göre daha yüksek olmasını sağlamıştır. Ancak, sabit katkı miktarında düşük dozajlarda katkı kullanılması nedeniyle karışımların zamana bağlı performanslarında dikkate değer bir farklılık olmadığı düşünülmektedir. Bilindiği gibi kıvam koruma performansında adsorbe olmayan PCE miktarı etken parametredir (Karakuzu vd., 2021). Ancak burada, sabit katkı miktarında elde edilen yayılmaların düşük olması, zamana bağlı olarak yayılma değerlerinin düşüşünü sınırlandırmıştır. Bu durum sabit kıvamda üretilen harçların ihtiva ettiği katkılar arasındaki farkların ayırt edilebilmesini güçleştirmiştir.

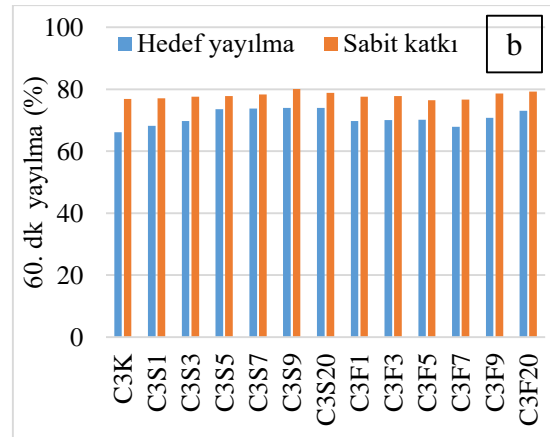
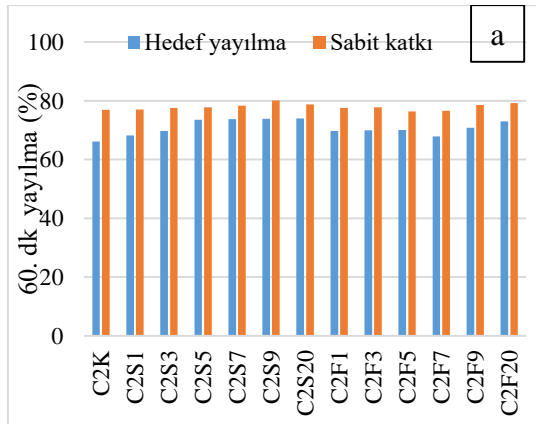
**Çizelge 4.4.** Hedef yayılma değerini sağlayan ve sabit PCE dozajında hazırlanan harç karışımlarının zamana bağlı yayılma sonuçları

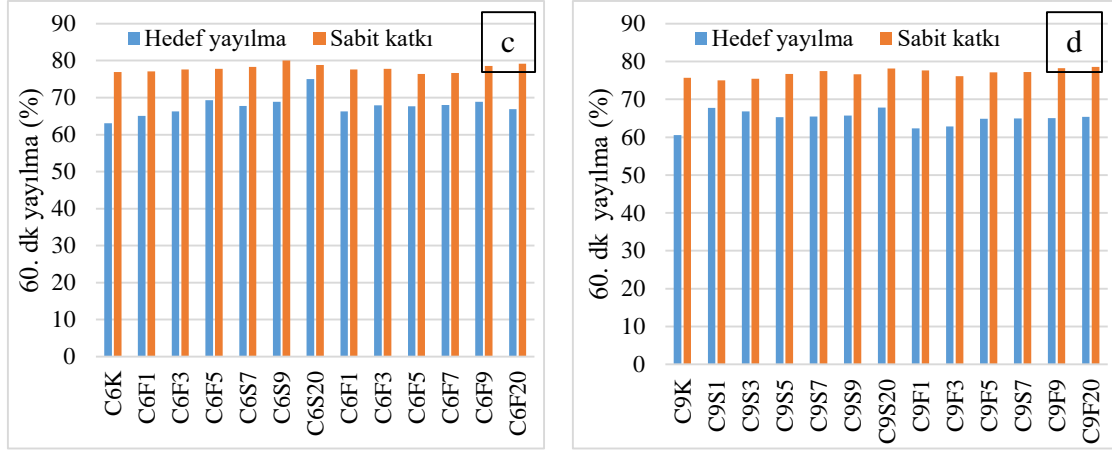
Çimento	PCE	PCE dozajı* (%)	Zamana bağlı yayılma (cm)					Sabit PCE dozajında* (%0,185) sabit yayılma (cm)				
			0dk	15dk	30dk	45dk	60dk	0dk	15dk	30dk	45dk	60dk
C2	K	0,26	26,0	19,2	18,8	17,6	17,3	23,8	21,6	20,1	18,9	18,3
	F1	0,26	27,4	21,2	19,7	19,5	19,1	23,2	20,3	19,6	18,5	18,0
	F3	0,25	27,0	21,7	19,5	19,3	18,9	23,4	19,9	19,2	18,6	18,2
	F5	0,24	27,1	22,5	20,5	19,6	19,0	23,3	19,2	18,7	18,2	17,8
	F7	0,23	27,4	21,3	20,4	19,3	18,6	23,1	20,1	19,0	18,4	17,7
	F9	0,22	26,7	21,7	20,4	19,3	18,9	23,8	21,2	20,8	19,3	18,7
	F20	0,26	26,7	21,5	20,7	20,1	19,5	22,1	19,6	18,8	18,1	17,5
	S1	0,27	26,7	20,8	19,6	19,0	18,2	24,0	21,7	20,2	19,3	18,5
	S3	0,27	27,4	22,2	21,1	20,5	19,1	24,1	21,2	20,6	19,5	18,7
	S5	0,27	28,0	24,3	22,7	21,3	20,6	23,9	21,0	20,5	19,7	18,6
	S7	0,27	27,8	23,0	21,6	20,5	20,0	24,0	21,3	20,7	19,8	18,8
	S9	0,28	27,6	23,2	22,5	21,2	20,4	23,6	20,9	20,2	19,6	18,9
S20	0,29	27,7	23,1	22,2	21,4	20,5	23,1	20,5	20,0	19,1	18,2	
C3	K	0,265	27,8	20,9	19,0	18,0	17,7	23,5	21,3	20,2	18,9	18,5
	F1	0,265	27,2	22,6	20,4	19,1	18,3	23,1	21,2	19,9	19,3	18,6
	F3	0,25	26,1	20,1	19,5	18,8	18,0	23,1	21,1	19,7	19,2	18,5
	F5	0,24	27,4	22,0	20,3	19,7	18,5	23,6	21,3	20,1	19,4	18,9
	F7	0,23	26,6	21,5	19,9	19,0	18,3	23,7	21,6	20,3	19,5	18,8
	F9	0,22	26,8	21,7	20,0	19,0	18,5	24,0	21,9	20,6	19,9	19,4
	F20	0,26	26,7	21,5	20,7	20,1	19,5	23,0	20,9	20,3	19,5	18,8
	S1	0,27	27,1	21,4	21,0	20,2	19,2	23,9	21,3	20,0	19,4	18,5
	S3	0,27	27,4	21,6	20,8	20,3	18,9	23,7	21,2	20,1	19,3	18,4
	S5	0,26	27,5	22,9	21,2	20,6	19,6	24,0	21,4	19,6	19,2	18,2
	S7	0,27	27,8	22,8	21,3	20,4	19,8	23,8	21,1	20,2	19,0	18,5
	S9	0,27	27,6	22,5	21,5	20,3	19,6	24,0	21,3	20,5	19,6	18,7
S20	0,28	26,3	23,4	21,5	20,5	20,1	23,6	21,0	19,9	19,2	18,3	
C6	K	0,27	27,9	21,0	19,1	17,9	17,6	22,9	21,0	20,1	19,6	18,6
	F1	0,27	27,0	21,9	20,2	19,4	17,9	22,4	21,0	20,1	19,1	17,8
	F3	0,26	27,1	21,0	20,0	19,1	18,4	22,7	20,4	19,6	19,2	18,1
	F5	0,25	27,2	20,3	19,5	19,4	18,4	22,8	20,5	19,8	19,3	18,2
	F7	0,24	27,5	21,7	20,6	19,6	18,7	23,0	21,2	20,3	19,4	18,2
	F9	0,23	27,3	21,1	20,3	19,6	18,8	23,0	21,1	20,3	19,2	18,3
	F20	0,34	27,2	21,1	19,9	19,1	18,2	23,4	21,6	20,7	19,9	18,9
	S1	0,27	27,5	21,1	19,3	18,5	17,9	21,6	19,6	18,5	18,1	17,3
	S3	0,27	27,3	21,2	19,7	19,0	18,1	22,5	21,0	20,2	19,3	17,9

**Çizelge 4.4.** Hedef yayılma değerini sağlayan harç karışımlarının zamana bağlı yayılma sonuçları (devam)

Çimento	PCE	PCE dozajı* (%)	Zamana bağlı yayılma (cm)					Sabit PCE dozajında* (%0,185) sabit yayılma (cm)				
			0dk	15dk	30dk	45dk	60dk	0dk	15dk	30dk	45dk	60dk
C3	S5	0,27	27,7	22,7	21,0	20,0	19,2	22,9	21,2	20,0	19,2	17,6
	S7	0,29	27,3	20,0	19,8	19,0	18,5	23,1	21,4	20,2	19,3	18,5
	S9	0,295	27,6	22,2	21,0	19,6	19	23,3	21,5	20,0	19,2	18,8
	S20	0,29	27,6	23,7	23,0	21,4	20,7	23,1	21,6	20,1	19,3	18,9
C9	K	0,395	26,9	19,9	18,6	17,2	16,3	22,5	20,3	19,5	19,1	18,0
	F1	0,395	27,9	20,8	18,2	18,5	17,4	21,8	19,6	18,3	17,2	16,5
	F3	0,39	27,2	19,8	18,9	17,3	17,1	21,9	19,5	18,8	17,7	17,0
	F5	0,38	27,6	20,0	18,8	18,0	17,9	22,2	19,4	18,7	17,5	16,9
	F7	0,35	27,1	20,8	19,3	18,5	17,6	22,3	19,8	18,9	17,9	17,2
	F9	0,33	27,2	21,0	19,2	18,3	17,7	22,4	19,9	18,7	17,8	17,3
	F20	0,49	26,9	21,4	19,2	18,0	17,6	22,5	20,1	19,0	18,1	17,6
	S1	0,38	27,3	21,4	19,8	19,2	18,5	21,0	18,8	17,8	17,1	16,5
	S3	0,35	27,4	21,2	19,6	19,1	18,3	22,0	19,1	18,3	17,1	16,5
	S5	0,33	27,4	21,2	19,6	19,1	18,3	22,0	19,0	18,2	17,1	16,6
	S7	0,37	27,7	21,2	20,1	19,3	18,1	21,9	19,1	18,4	17,3	16,8
	S9	0,37	27,5	20,8	19,9	18,9	18,0	22,2	19,6	18,9	17,8	17,2
	S20	0,39	27,7	21,4	20,6	19,6	18,8	21,8	19,2	18,7	17,6	16,7

\*Çimento ağırlığınca

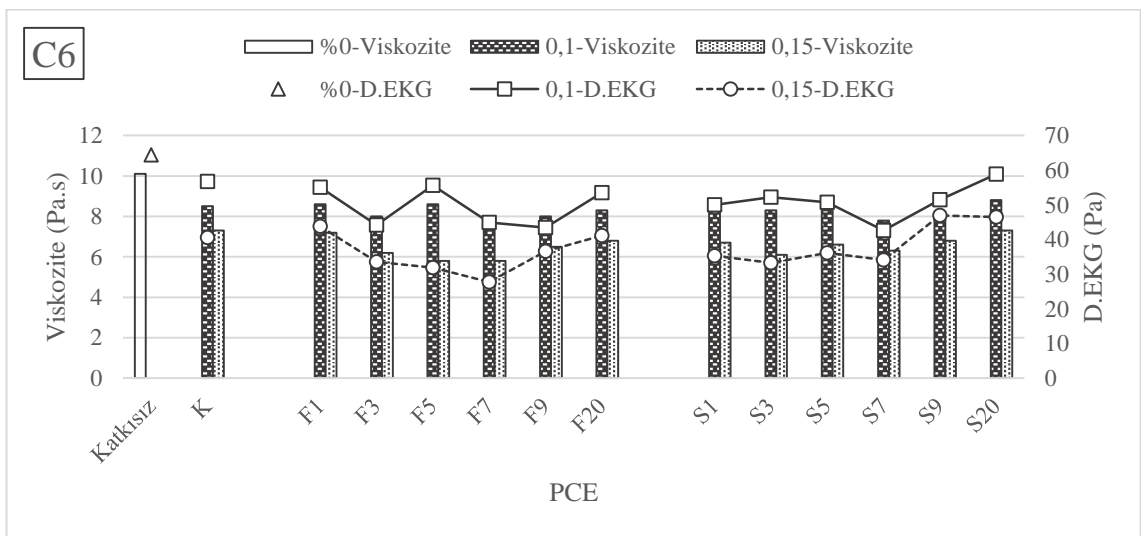
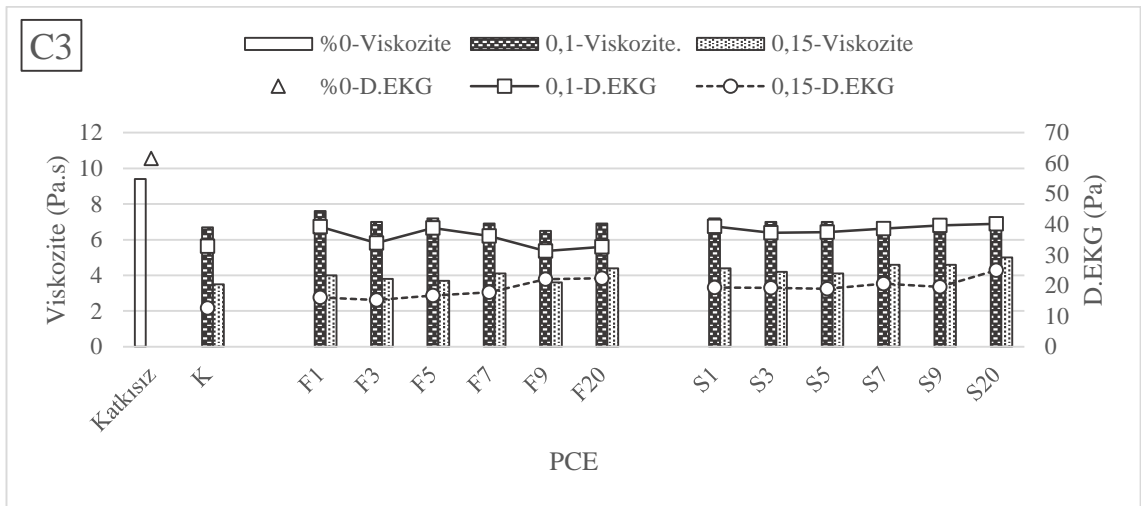
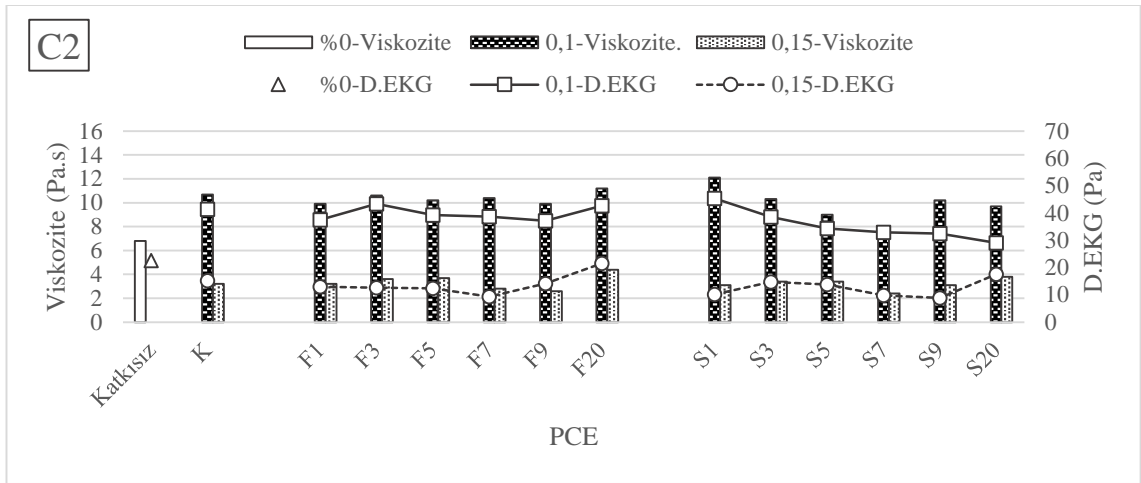


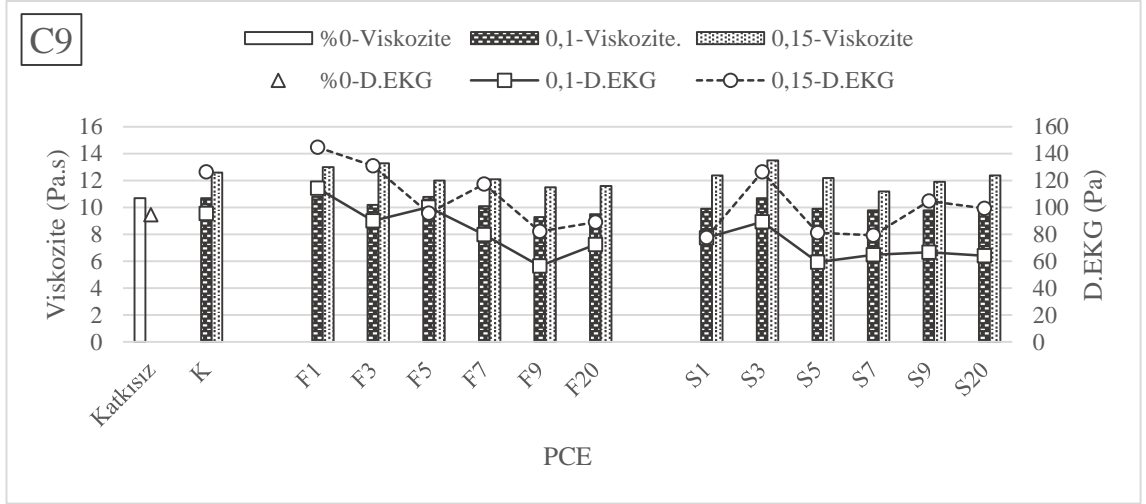


**Şekil 4.3.** a) C2 çimentosu b) C3 çimentosu c) C6 çimentosu d) C9 çimentosu ile hazırlanan harç karışımlarının 60. dk yayılma değerleri

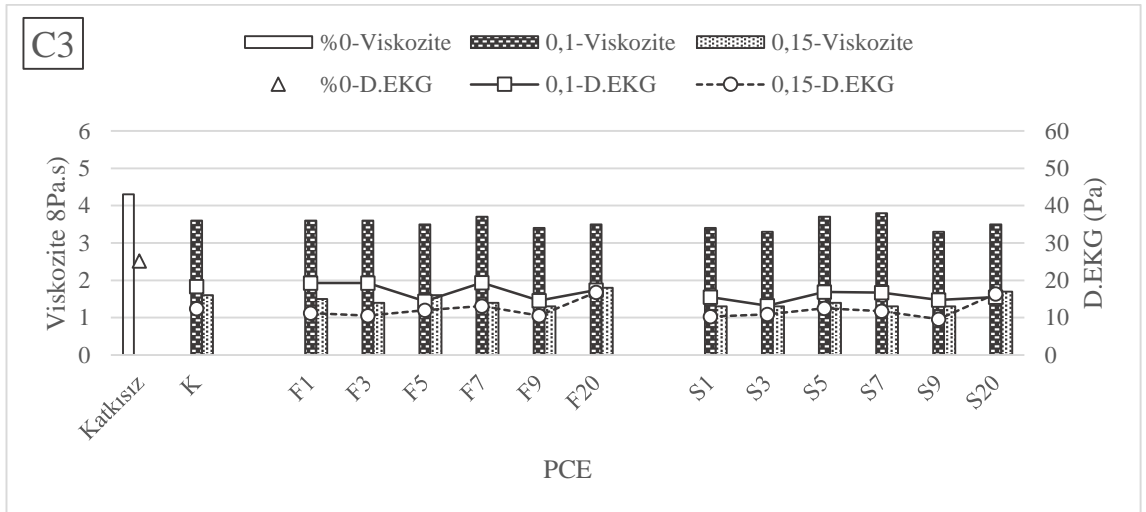
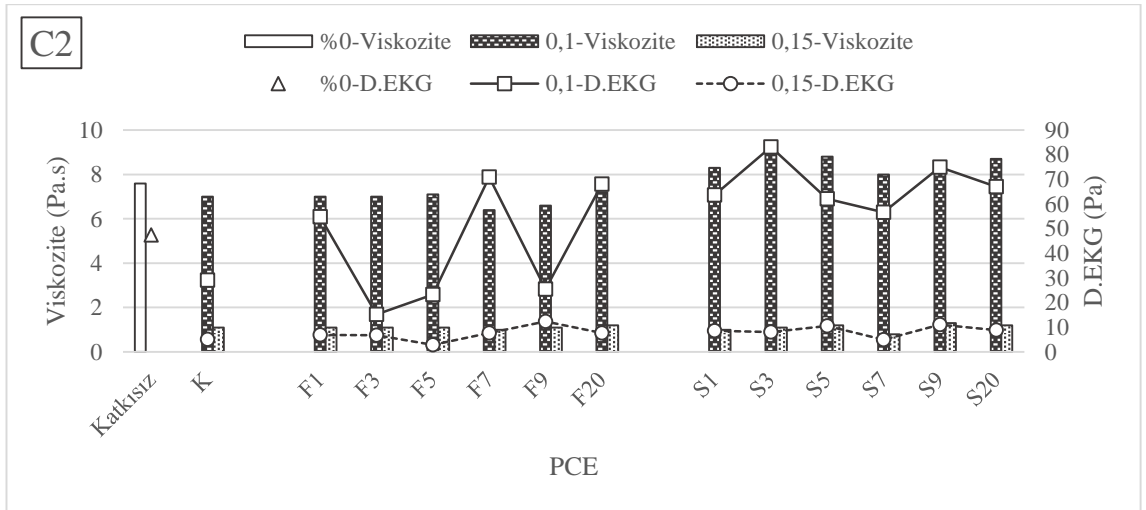
### Reolojik özellikler

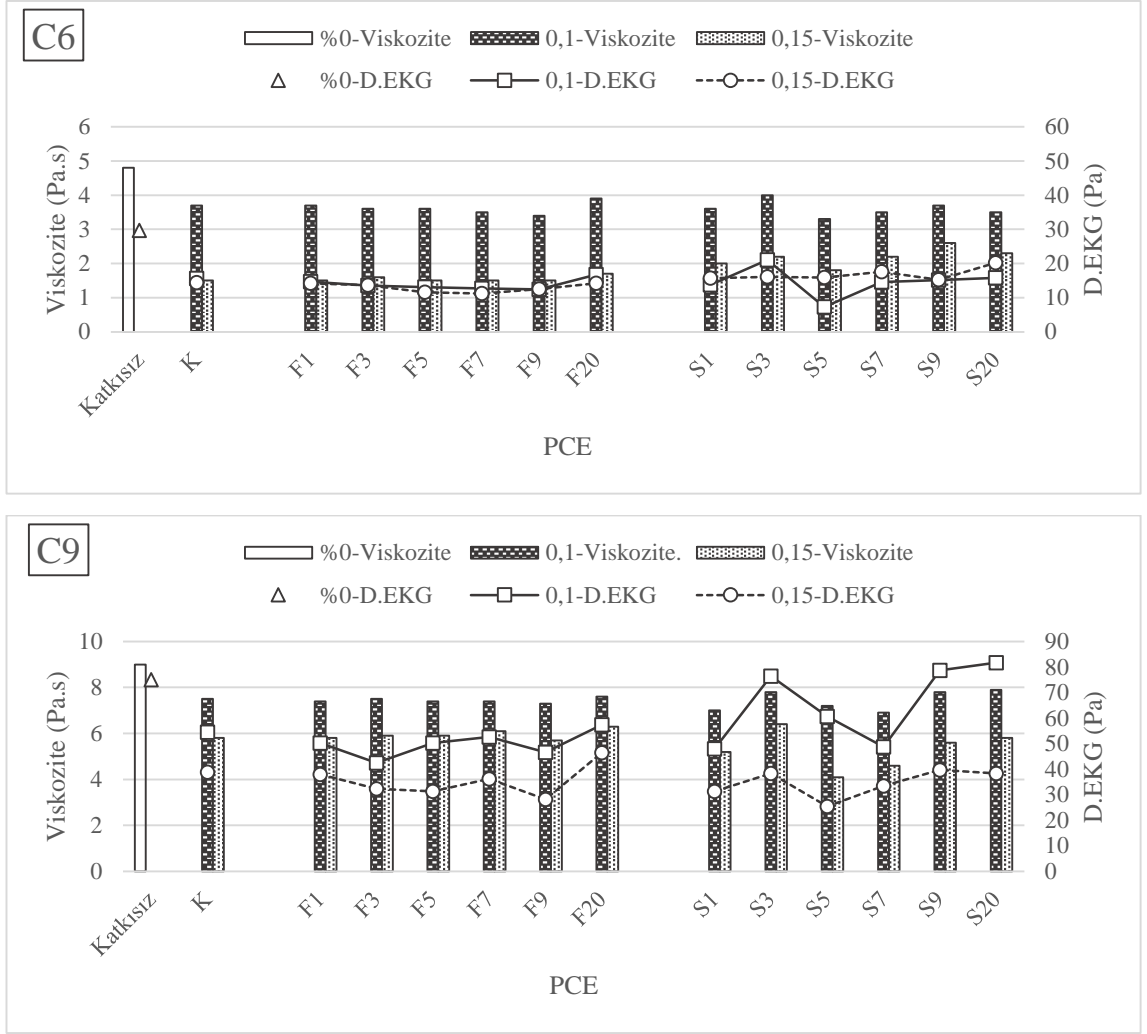
Hamur ve harç karışımlarının reolojik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla, her bir karışım için ayrı ayrı kayma gerilmesi/viskozite-deformasyon hızı grafiği (akma eğrisi) çizilmiştir. Elde edilen akma eğrilerinin, Herschel-Bulkley modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Buna göre hamur karışımları için elde edilen viskozite ve D.EKG değerleri Şekil 4.4-4.5'te gösterilmiştir. Beklenildiği gibi s/ç oranının 0.32'den 0.35'e yükselmesiyle, viskozite ve D.EKG değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bazı araştırmacılar (Flatt ve Bowen, 2006; Struble ve Sun, 1995), yüksek s/ç oranına sahip karışımların zamana bağlı olarak eşik kayma gerilmesi ve viskozite değerlerindeki artışın, düşük s/ç oranındaki karışımlara kıyasla daha yavaş olduğunu belirtmişlerdir. s/ç oranı arttıkça çimento taneleri arasındaki mesafe de artar. Bu nedenle hidrasyon reaksiyonları sonucu oluşan hidrate ürünlerin aralarında güçlü bağ kurabilmeleri için düşük s/ç oranındaki karışımlara kıyasla daha fazla hidrate ürün oluşması gereklidir. Shu vd. (2019), s/ç oranı azaldıkça karışımda adsorbe olmayan katkı miktarının arttığını belirtmiştir. Literatür bilgileri ışığında, s/ç oranının değişmesiyle çimento-katkı uyumu farklılık gösterdiğinden, iki farklı s/ç oranında hamur karışımları hazırlanarak, karışımların reolojik parametreleri incelenmiştir. Söz konusu s/ç oranlarının belirlenmesinde gerçekleştirilen çalışmalar Bölüm 3.3'te anlatılmıştır.





**Şekil 4.4.** 0.32 s/ç oranına sahip hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri

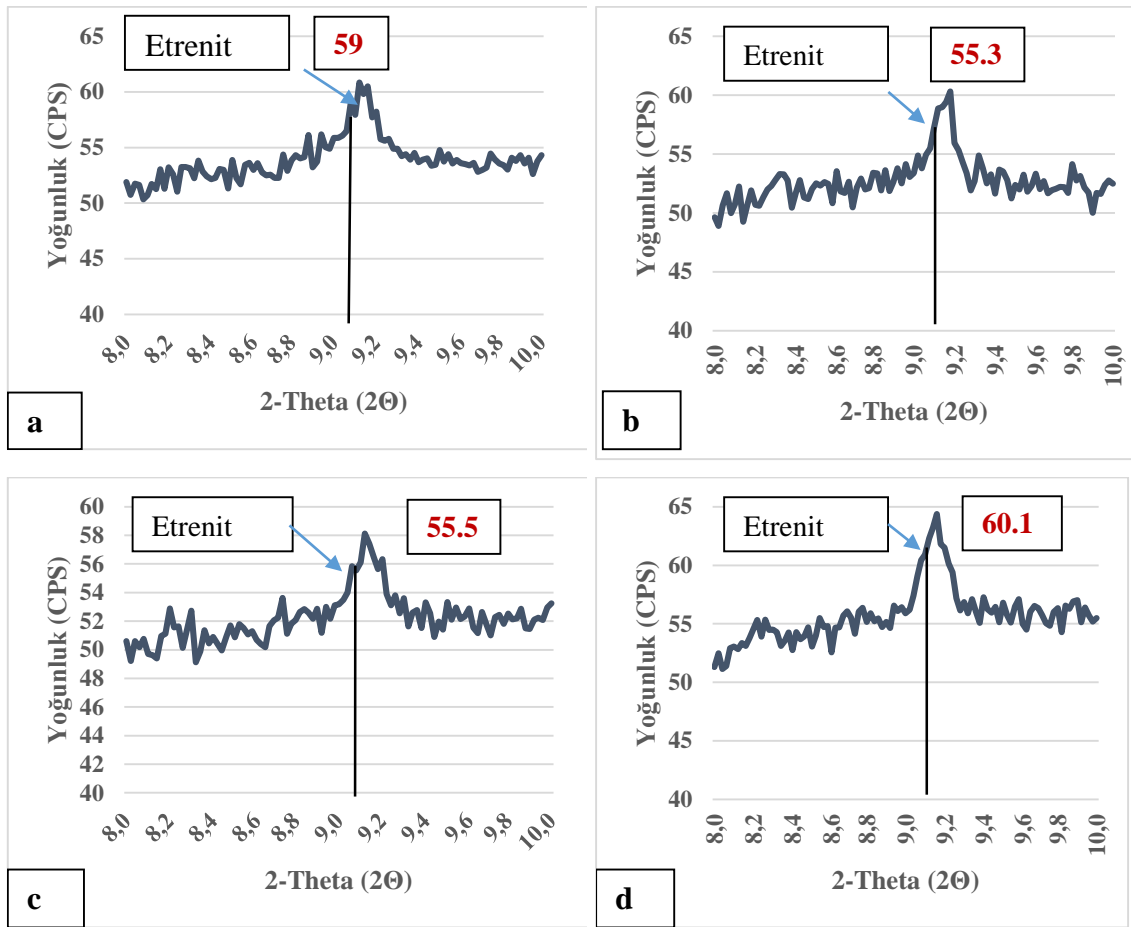




**Şekil 4.5.** 0.35 s/ç oranına sahip hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri

Katkısız karışımlarda  $C_3A$  oranının artması, karışımların taze hal özelliklerini genellikle olumsuz etkilemiştir.  $C_3A$  ve alçıtaşının su ile temas etmesiyle  $C_3A$  tanelerinin yüzeyinde çok hızlı şekilde etrenjit ortaya çıkmaktadır ve karışım suyunu tüketerek karışımın akıcılığının azalmasına neden olur (Zingg vd., 2009). Çimentoda bulunan alüminatın hidrasyonu, silikatın hidrasyonuna göre çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu nedenle, erken yaşta alüminat fazı baskındır (Dalas vd., 2015b; Zingg vd., 2008). Çimentonun suyla temas etmesi sonucu çözünen iyonlar, farklı yüklü yüzeyler oluşturur. Silikatlar ( $C_3S$  ve C-S-H) negatif yüklü, alüminatlar ise ( $C_3A$  ve etrenjit) pozitif yüklüdür (Kong vd., 2013; Ferrari vd., 2012). Pozitif ve negatif yükler arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle, negatif yüklü polikarboksilat polimeri, pozitif yüklü alüminatın (alüminat

fazının) yüzeyine adsorbe olur (He vd., 2017). Polikarboksilat polimeri, etrenjit yüzeyine C-S-H'a göre 3 ila 10 kat arasında daha fazla adsorbe olur. C<sub>3</sub>A içeriğinin artması, etrenjit miktarının artmasına, dolayısıyla PCE'nin adsorbe olacağı yüzey alanının artmasına yol açmaktadır. Bu durumun PCE ihtiyacının artmasına neden olduğu bilinmektedir (Mardani-Aghabaglou vd., 2017a; Plank vd., 2007). Bu nedenle, karışımlarda C<sub>3</sub>A içeriğinin artması, karışımların viskozite ve D.EKG değerlerinin artmasına neden olmuştur. Şekil 4.6'deki XRD sonuçlarına göre en yüksek etrenjit miktarı C9 ile elde edilirken, en düşük etrenjit ise C3 ile elde edilmiştir.



**Şekil 4.6.** Çimento hamurlarına ait XRD paternleri  $2\theta = 8 - 10^\circ$  : a) C2, b) C3, c) C6, d) C9

PCE tipinden bağımsız olarak, 0.32 s/ç oranında C2 çimentosu ile hazırlanan hamur karışımları dışında, katkısız karışımlara katkı ilave edilmesi, karışımların reolojik



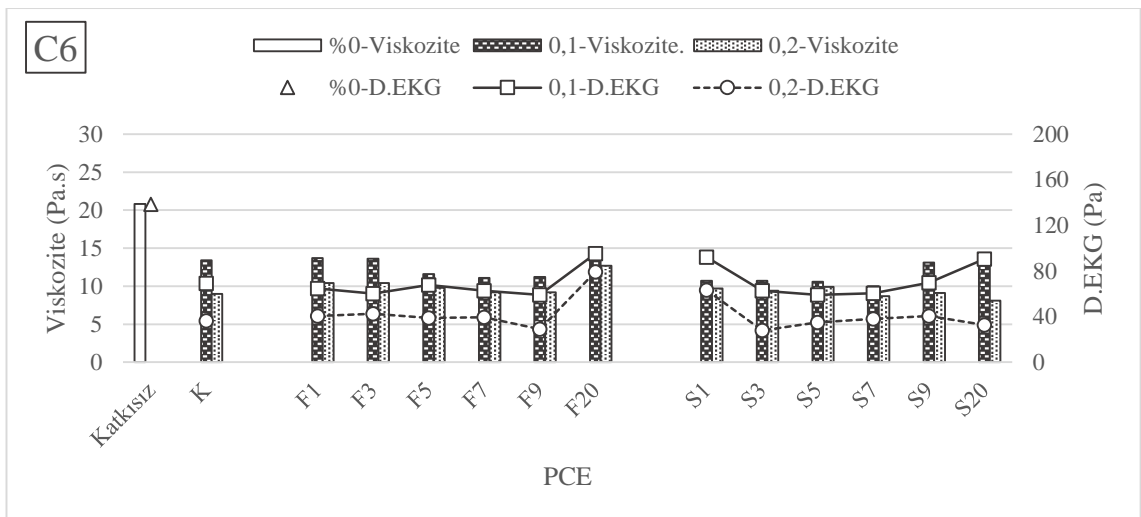
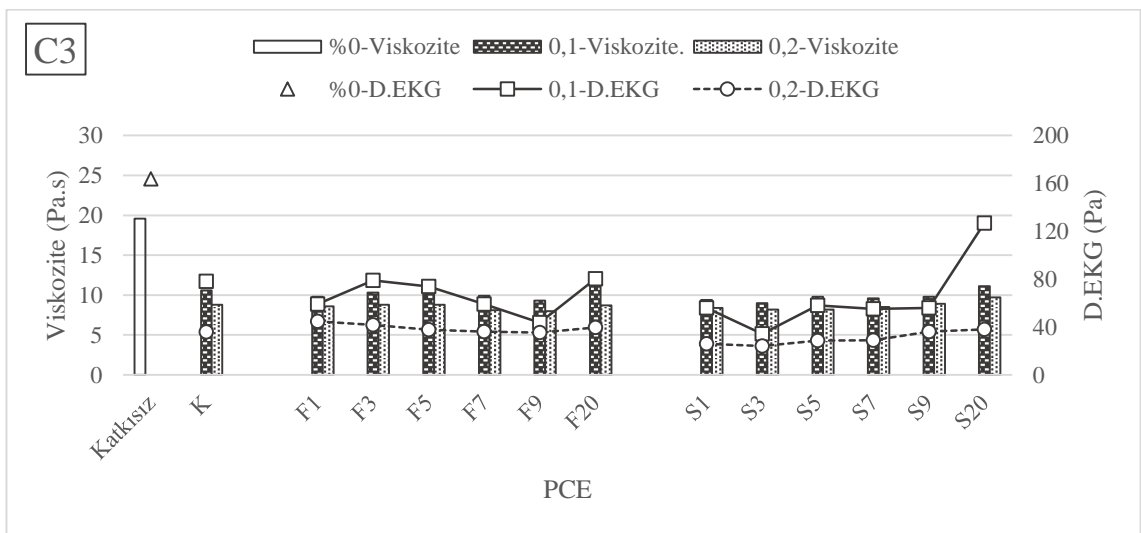
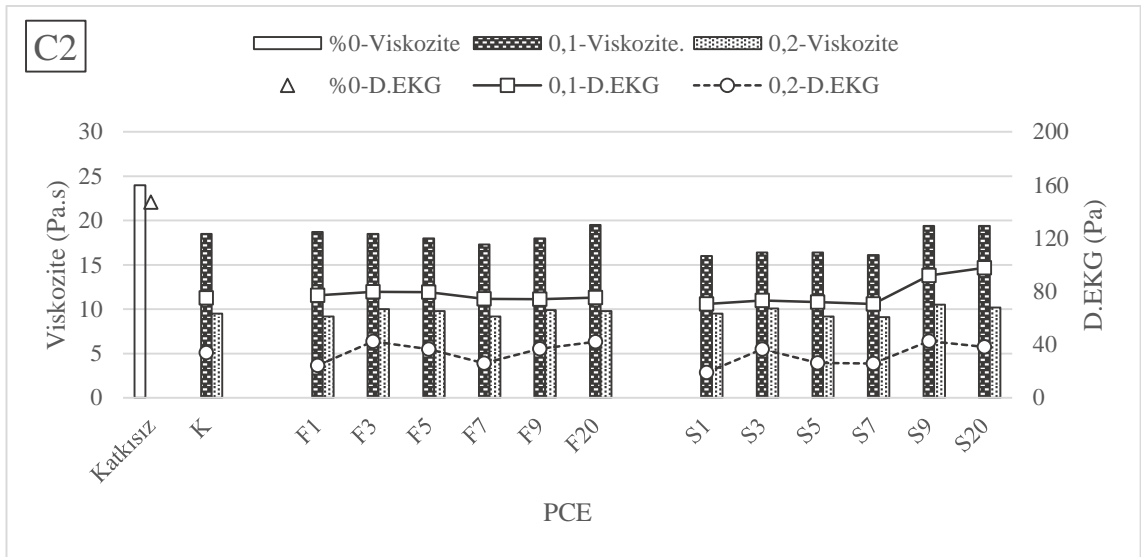
performansını genellikle olumlu etkilemiştir. Ancak, karışımlara %0.1 oranında katkı ilave edilmesiyle C2 çimentosu ile hazırlanan karışımlarda beklenenin aksine viskozite değerinde %83'e varan artış meydana gelmiştir. C2'nin, çalışmada kullanılan en düşük C<sub>3</sub>A oranına sahip olmasına rağmen, (C3'e göre %0.47 daha düşük C<sub>3</sub>A'ya sahiptir) C<sub>3</sub>S oranının C3 çimentosuna kıyasla %11.4 yüksek olması, C2 çimentosunun su ile daha hızlı reaksiyona girerek daha yüksek viskoziteye sahip olmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, katkı ilavesiyle birlikte ortaya çıkan dispersiyon etkisi, topaklaşmış çimento tanesinin dağılması sonucu su ile temas eden taneciklerin artmasına yol açmıştır. Bu durum, işlenebilirliğe katkı sunan serbest suyun azalmasına, dolayısıyla reolojik parametrelerin olumsuz etkilenmesine neden olmuştur. Bazı çalışmalarda, PCE kullanımının C<sub>3</sub>S'in çözünmesini hızlandırdığı ifade edilmiştir (Pirazzoli vd., 2005; Lin vd., 2021). Çizelge 3.1'den görüldüğü gibi, en yüksek C<sub>3</sub>S içeriği, C2 çimentosuna aittir. Bu nedenle, C<sub>3</sub>S'in hızlı reaksiyon vermesi sonucu reolojik parametreler, diğer çimentolara kıyasla daha fazla etkilenmiştir. Ancak bu etki, 0.35 s/ç oranında hazırlanan hamur karışımlarında, ortamda yeterli suyun bulunması nedeniyle, görülmemiştir.

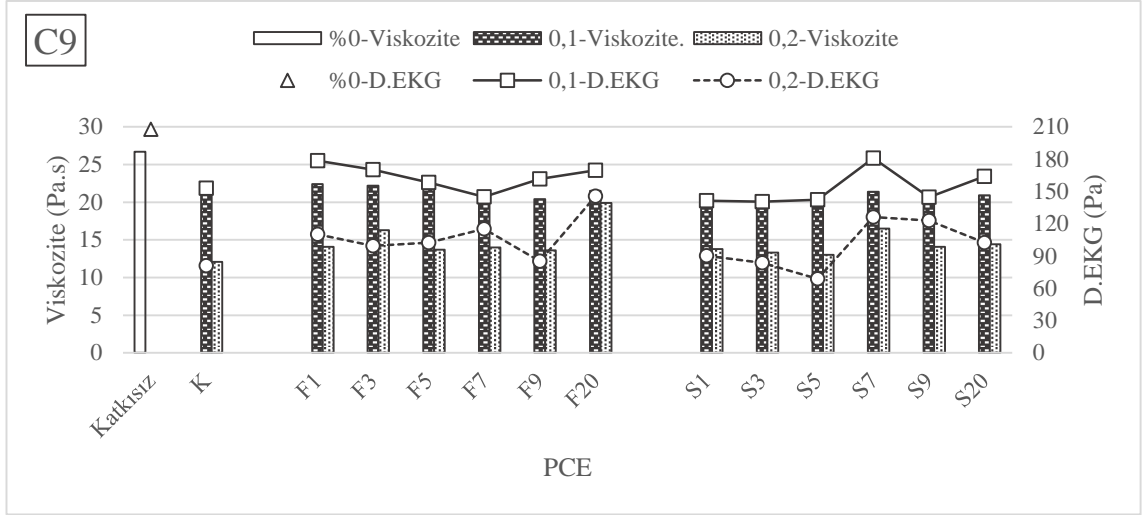
Benzer şekilde, 0.32 s/ç oranında C9 çimentosu ile hazırlanan karışımlara %0.15 oranında katkı ilave edildiğinde, katkısız karışımlara kıyasla viskozite ve D.EKG değerinde sırasıyla %36 ve %69'a varan oranlarda artış meydana gelmiştir. C9 çimentosunda ortaya çıkan bu durumun, C9'un yüksek C<sub>3</sub>A içeriğine ve yüksek inceliğe sahip olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir (Mardani-Aghabaglou vd., 2017b). Ancak 0.35 s/ç oranında hazırlanan hamur karışımlarında, ortamda yeterli suyun bulunması nedeniyle, bu etki görülmemiştir.

Şekil 4.4-4.5 incelendiğinde, çimento C<sub>3</sub>A oranından bağımsız olarak, PCE fosfat ve sülfonat içeriğinin belli bir orana kadar artması, karışımların reolojik parametrelerinin olumlu etkilenmesini sağlamıştır. 0.32 s/ç oranında, F9 ve S7 katkıları ile hazırlanan hamur karışımlarında viskozite ve D.EKG değerlerinde kontrol katkısına kıyasla sırasıyla yaklaşık %23-45 ve %25-43 arasında azalma tespit edilmiştir. Aynı şekilde 0.35 s/ç oranına sahip katkılarda bu oranlar yaklaşık %17-12 ve %31-40 arasındadır. Anyonik grup içeriği değişiminin reolojik parametrelere etkisi, adsorpsiyon miktarlarından farklılık göstermektedir. Bu farklılığın ortaya çıkmasının çeşitli nedenleri mevcuttur. Adsorpsiyon bölümünde detaylıca anlatıldığı üzere, fosfat ve sülfonatin çimento

yüzeyindeki  $Ca^{+2}$  iyonları ile kompleks oluşturma yeteneği karboksilatlardan daha yüksektir. Ayrıca  $Ca^{+2}$  ile daha güçlü bağ oluşturduğu ifade edilmiştir (Stecher ve Plank, 2019). Bu nedenle anyonik grup ikame oranının artması, reolojik parametreleri olumlu etkilemiştir. Ancak ikame oranının belli bir değerin üzerine çıkması, PCE'nin adsorpsiyon miktarını artırmasına rağmen reolojik parametrelerinin olumsuz etkilenmesine neden olmuştur. Fosfat ve sülfonat ikame oranının artmasıyla artan yüksek adsorpsiyon afinitesi, PCE'nin diğer çimento tanelerine de adsorbe olmasına yol açmaktadır. Bu nedenle köprüleme etkisi sonucu çimento tanelerinde topaklanma meydana gelebilmektedir (He vd., 2019a, Zhang vd., 2018). PCE moleküllerinin hidrodinamik çapı, boşluk çözeltisindeki  $Ca^{+2}$  konsantrasyonundan etkilenmektedir (Tiemeyer vd., 2014; Yan vd., 2010). Ayrıca, boşluk çözeltisindeki PCE'nin  $Ca^{+2}$  ile kompleks oluşturmasıyla hidrodinamik çapta ortaya çıkan genişleme, ana zincir uzunluğunun artmasına yol açar. Ayrıca boşluk çözeltisindeki  $Ca^{+2}$  konsantrasyonunun artması da adsorbe olan PCE'nin hidrodinamik çapının artmasına neden olur (Tian vd., 2021). Bu durum, köprüleme etkisinin artmasına neden olan bir diğer faktördür. Öte yandan, fosfat ve sülfonatın molekül ağırlığının karboksilata göre daha yüksek olması, ikame oranının artmasıyla molekülün büzülmesine ve hidrodinamik çapının azalmasına neden olur. Hidrodinamik çaptaki azalma nedeniyle katkının dispersiyon performansındaki bu olumsuz etki, yüksek adsorpsiyon sonucu ortaya çıkan olumlu etkiden daha baskın olmuştur. Söz konusu tüm bu etkiler sebebiyle, fosfat ve sülfonatın sırasıyla %9 ve %7'ye kadar ikame edilmesi, reolojik parametreleri olumlu etkilerken, bu oranların üzerinde ikame edilmesi olumsuz etkiye neden olmuştur.

Şekil 4.7'de harç karışımlarına ait reolojik parametreler verilmiştir. PCE tipinden bağımsız olarak, çimento  $C_3A$  oranının artmasıyla genellikle harç karışımlarının reolojik parametrelerinde artış meydana gelmiştir. Hamur karışımlarına benzer şekilde, çimento  $C_3A$  oranından bağımsız olarak, en etkili performans fosfat ve sülfonat anyonik grubu içeren katkılarda F9 ve S7 ile elde edilmiştir. Buna göre, karışımlara F9 ve S7 ilave edilmesiyle, kontrol katkısına kıyasla, viskozite ve D.EKG değerlerinde sırasıyla %44 ve %56'ya varan iyileşmeler meydana gelmiştir. Harç karışımlarında, hamur karışımlarına paralel sonuçlar elde edilmiştir.





**Şekil 4.7.** Harç karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri

### Birim hacim ağırlığı, hava içeriği ve su emme kapasitesi değerleri

Harç karışımlarına ait taze ve sertleşmiş birim hacim ağırlığı, hava içeriği ve su emme kapasitesi değerleri Çizelge 4.5'te gösterilmiştir. Buna göre, C<sub>3</sub>A içeriğinden bağımsız olarak PCE anyonik grup değişimi, karışımların incelenen özelliklerini önemli ölçüde etkilememiştir. Anyonik grup içeriğinden bağımsız olarak C2, C3 ve C6 çimentoları için taze ve sertleşmiş hal birim hacim ağırlığı 2170-2220 kg/m<sup>3</sup> ve 2160-2210 kg/m<sup>3</sup>, hava içeriği %6.30-%7.10, su emme oranı %8.16-%9.05 arasındadır.

Diğer çimentolara kıyasla, C9 çimentosu ile üretilen karışımların, yüksek oranda hava içeriğine bağlı olarak taze ve sertleşmiş hal birim hacim ağırlığında düşüş görülmektedir. Bu durum, su emme oranları ile de paralellik göstermektedir. C9 çimentosunun C<sub>3</sub>A oranının yüksek olması, daha fazla miktarda etrenjitin oluşmasına neden olmuştur. Etrenjitin pozitif yüklü olması nedeniyle, negatif yüklü katkıların etrenjite hızlı şekilde adsorbe olmasına neden olmaktadır. Bu durum, C<sub>3</sub>A oranının artması, yeterli dispersiyonun sağlanamamasına ve hava boşluklarının artmasına neden olabilmektedir (Dalas vd., 2015b; Zingg vd., 2008; Kong vd., 2013). Ayrıca, C9 çimentosunun inceliğinin diğer çimentolara kıyasla yüksek olması da C<sub>3</sub>A'nın reaktivitesinin artmasına ve işlenebilirliğin hızla düşmesine neden olmuştur. Açıklanan durumlardan ötürü, söz konusu karışımların birim hacim ağırlığı ve su emme kapasitesi değerlerinin de diğer karışımlara kıyasla C<sub>3</sub>A içeriğinden daha olumsuz etkilendiği düşünülmektedir.

**Çizelge 4.5.** Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş hacim ağırlığı, hava içeriği ve su emme kapasitesi

Çimento	PCE	Taze	Sertleşmiş	Hava	Su
		BHA*	BHA*	içeriği	emme
		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	%
C2	<b>K</b>	2220	2200	6,5	8,8
	<b>F1</b>	2220	2210	6,4	8,8
	<b>F3</b>	2210	2200	6,5	8,2
	<b>F5</b>	2210	2190	6,4	8,4
	<b>F7</b>	2230	2210	6,4	8,7
	<b>F9</b>	2170	2160	7,0	8,9
	<b>F20</b>	2180	2160	6,6	8,9
	<b>S1</b>	2210	2190	6,4	8,8
	<b>S3</b>	2200	2180	7,1	9,0
	<b>S5</b>	2190	2170	6,5	8,8
	<b>S7</b>	2220	2200	6,3	8,3
	<b>S9</b>	2180	2170	6,6	8,4
	<b>S20</b>	2220	2210	7,1	8,5
	C3	<b>K</b>	2220	2200	6,3
<b>F1</b>		2220	2190	6,8	9,0
<b>F3</b>		2210	2190	6,4	8,2
<b>F5</b>		2220	2210	6,3	8,6
<b>F7</b>		2240	2230	6,8	8,9
<b>F9</b>		2210	2200	6,8	9,0
<b>F20</b>		2170	2160	6,7	9,0
<b>S1</b>		2210	2190	6,5	8,9
<b>S3</b>		2200	2180	6,9	8,9
<b>S5</b>		2210	2210	7,0	9,0
<b>S7</b>		2180	2160	6,8	9,0
<b>S9</b>		2200	2180	6,5	8,3
<b>S20</b>		2190	2180	7,0	9,1
C6		<b>K</b>	2180	2170	6,8
	<b>F1</b>	2200	2180	6,7	8,9
	<b>F3</b>	2210	2200	6,2	8,1
	<b>F5</b>	2180	2170	6,3	8,1
	<b>F7</b>	2210	2190	6,6	8,9
	<b>F9</b>	2190	2170	6,5	9,0
	<b>F20</b>	2190	2180	6,6	9,0

**Çizelge 4.5.** Harç karışımlarının hava içeriği, taze ve sertleşmiş hal birim hacim ağırlığı değerleri (devam)

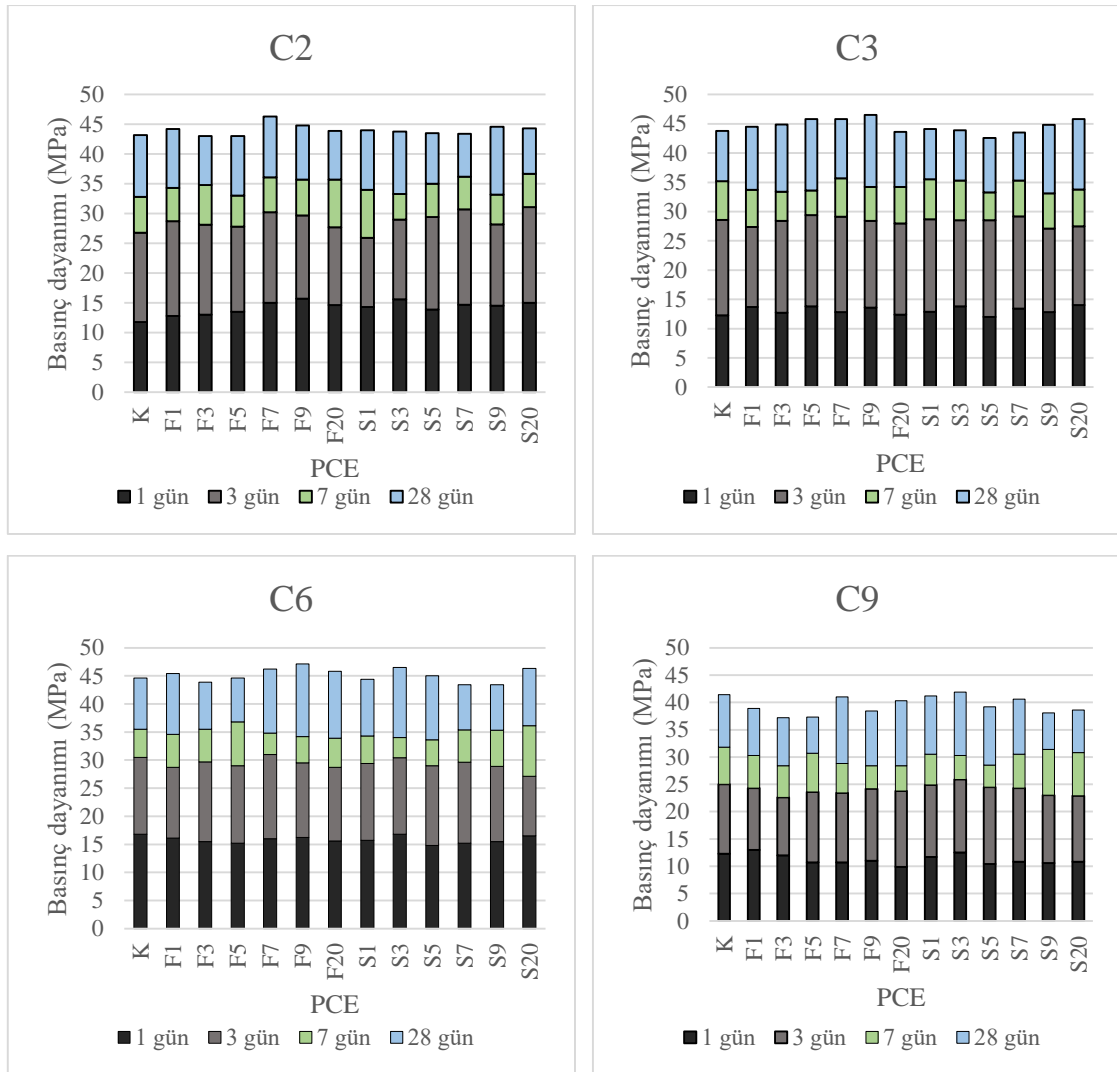
Çimento	PCE	Taze	Sertleşmiş	Hava	Su
		BHA*	BHA*	içeriği	emme
		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	%
C6	S1	2190	2180	6,9	8,9
	S3	2170	2160	6,9	8,8
	S5	2190	2180	6,8	9,0
	S7	2180	2170	7,1	8,7
	S9	2190	2180	6,9	8,3
	S20	2180	2160	7,2	9,0
C9	K	2170	2150	7,3	9,1
	F1	2160	2150	7,0	9,2
	F3	2160	2150	7,2	9,1
	F5	2170	2150	7,3	9,0
	F7	2160	2150	7,2	9,1
	F9	2150	2130	7,6	9,3
	F20	2160	2150	7,2	9,1
	S1	2150	2140	7,5	9,4
	S3	2140	2130	7,8	9,9
	S5	2130	2120	7,9	9,4
	S7	2130	2120	8,1	9,3
	S9	2110	2100	8,1	9,4
S20	2130	2120	7,9	9,4	

\*BHA = Birim hacim ağırlığı

### Basınç dayanımı

Harç karışımlarına ait basınç dayanımları Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Buna göre, beklenildiği gibi tüm karışımların basınç dayanımlarında zamanla artış meydana gelmiştir. Katkı anyonik grup değişiminin karışımların basınç dayanımlarında önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür (Altun vd., 2020). PCE tipinden bağımsız olarak, çimentoların bazı kimyasal özellikleri nedeniyle C<sub>3</sub>A içeriğinin erken yaş dayanımı üzerindeki etkisinin tam olarak yansımadağı anlaşılmıştır. Örneğin, C3’ün C<sub>3</sub>A oranının C2’den yüksek olmasına rağmen, C2 çimentosu C3’e kıyasla %11.4 oranında daha yüksek C<sub>3</sub>S içeriğine sahiptir (Çizelge 3.1). Bilindiği gibi, çimentodaki C<sub>3</sub>S bileşeni, karışımların erken yaş dayanımını önemli mertebede etkilemektedir. Bu nedenle C2 çimentosunun 1 günlük basınç dayanımı C3’e kıyasla yaklaşık %18’e kadar daha yüksektir. Ayrıca, C9 çimentosu ile hazırlanan karışımların basınç dayanımları diğer

çimentolara kıyasla daha düşüktür. C9 çimentosunun C<sub>3</sub>A oranının yüksek olması ve yüksek inceliğe sahip olması nedeniyle, PCE'ler ile uyumsuzluk sergilemiştir. Bu durum, yeterli dispersiyonun sağlanamaması nedeniyle karışımların boşluk miktarını arttırmıştır (Çizelge 4.5). Bu karışımlardaki yüksek hava içeriği ise, basınç dayanımının diğer karışımlara kıyasla daha düşük olmasına neden olmuştur. Ayrıca C9 çimentosuyla hazırlanan karışımlarda reaksiyonların çok hızlı gerçekleşmesi, kalsiyum sülfat hidratının (C $\bar{S}$ AH) boşluklu ve düzensiz yapıda oluşmasına, dolayısıyla basınç dayanımının azalmasına yol açmıştır. Bu nedenle 1, 3 ve 7 günlük dayanımlarda en yüksek basınç dayanımı C6 ile elde edilmiştir. 28 günlük dayanımlarda ise, C2, C3 ve C6 çimentoları arasında dayanım farkı ortaya çıkmamıştır.



**Şekil 4.8.** Harç karışımlarına ait basınç dayanımları

## 4.2. Birinci Aşama: PCE Anyonik Grup Tipi ve İkame Oranının Farklı Oranda Uçucu Kül İçeriğine Sahip Çimentolu Sistemler Üzerine Etkisi

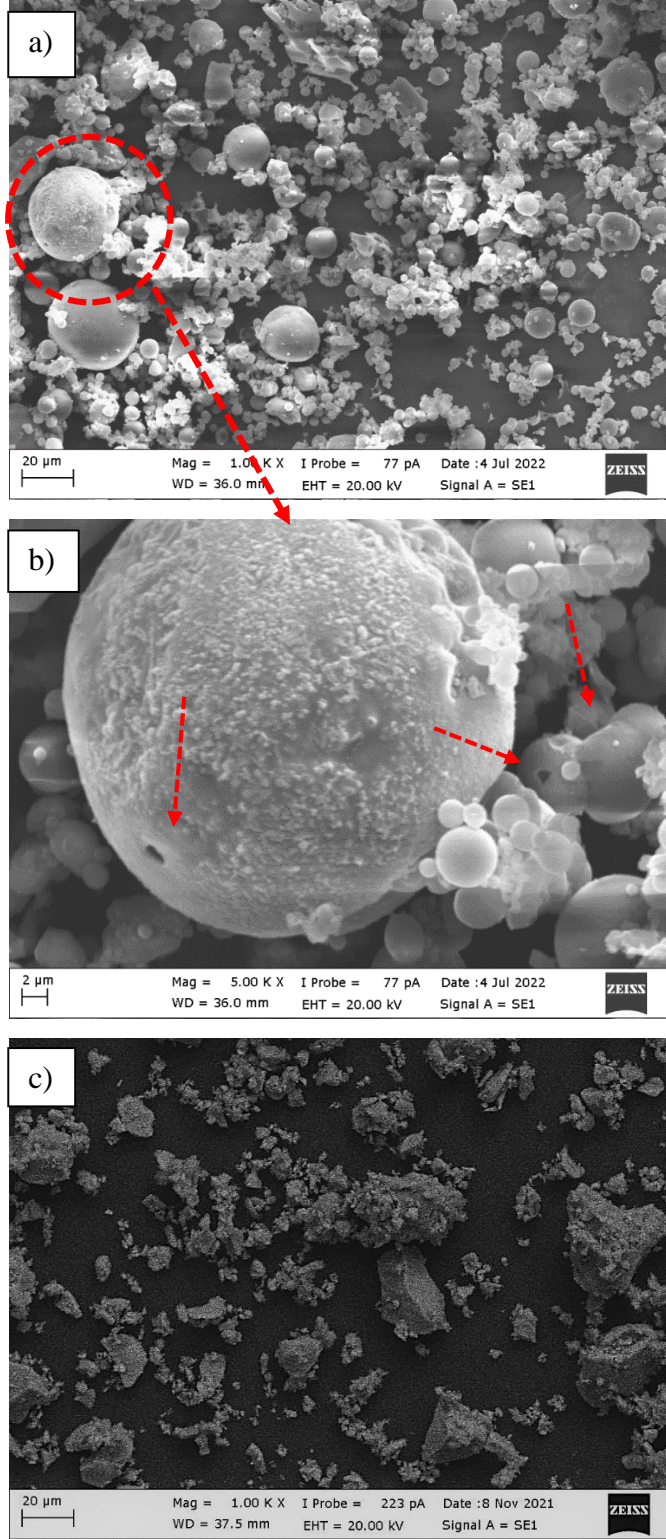
### Adsorpsiyon

Kontrol PCE'nin çimento ve uçucu kül tanelerine adsorpsiyonlarının birbirine çok yakın olduğu Çizelge 4.6'da görülmektedir. Ancak literatürde, uçucu kül yüzeyinde çimento parçacıklarına kıyasla daha fazla negatif yüklü fraksiyonların bulunması, negatif yüklü PCE'nin i adsorpsiyonunu zorlaştırdığı belirtilmiştir (Alonso ve Puertas, 2015; Wang vd., 2021; Mehta ve Monteiro, 2010; Bayqra vd., 2022). Şekil 4.9a'da farklı boyutlarda uçucu kül tanecikleri ve Şekil 4.9b'de uçucu külün yüzeyindeki boşluklar (kırmızı renkli oklarla gösterilmiştir). Şekil 4.9c'de ise çimento tanecikleri görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan uçucu kül tanecikleri üzerindeki gözeneklerin çapları yüzlerce nanometre ile birkaç mikrometre arasında değişmektedir. Bu gözeneklerin çapları PCE polimerinin nüfuz etmesi (penetration) için yeterince büyüktür. Dolayısıyla, bu gözeneklerden emilen PCE, uçucu külün dağıtılmasında etkisiz olmaktadır (Wang vd., 2021). Bu çalışmada, uçucu kül ile çimentonun birbirine yakın adsorpsiyon miktarlarının elde edilmesinde, uçucu külün boşluklu yapısı nedeniyle PCE'nin emilmesinin etkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, uçucu külün küresel yapısının yanı sıra düzensiz şekillere sahip olması, partiküllerin düzensiz alanlarında PCE moleküllerinin takılması riskini artırabilmektedir.

**Çizelge 4.6.** Kontrol PCE'nin çimento ve uçucu küle adsorpsiyon miktarları

	Çimento	Uçucu kül
Adsorpsiyon miktarı (mg/g)	1,01	0,98





Şekil 4.9. (a-b): Uçucu küle ve c): Çimentoya ait SEM görüntüsü

## Marsh hunisi

Uçucu külsüz karışımlara ilaveten, çimentonun %15, 30, 45 oranında uçucu kül içeren hamur karışımlarına ait Marsh hunisi akış süresi değerleri Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Bu tabloda karışımlar, uçucu kül içeriğine göre isimlendirilmiştir. Örneğin, uçucu kül içermeyen karışım UK0 ile gösterilmiştir. Uçucu külün karışımların akış süresini olumsuz etkilediği görülmektedir. Uçucu kül ikame oranının artmasıyla bu durum belirginleşmiştir. Uçucu külün çimentoya kıyasla daha yüksek inceliğe sahip olması, karışımdaki bağlayıcının toplam yüzey alanının artarak su ihtiyacının artmasına yol açmıştır (Mehta ve Monteiro, 2010; Mardani-Aghabaglou, 2016). Ayrıca uçucu külün daha düşük özgül ağırlığa sahip olması da hamur fazının hacminin artmasına, dolayısıyla viskozitenin artmasına neden olmuştur.

%15 oranında uçucu kül ikame edilen karışımlar için PCE doygunluk noktası %1 olarak belirlenirken, %30 ve %45 oranında uçucu kül içeren karışımlarda bu oran biraz artarak %1,25 olarak elde edilmiştir. Doygunluk noktası, Aitcin (2004) tarafından PCE dozajındaki artışın hamur karışımlarının akış süresini değiştirmedeği dozaj olarak tanımlanmıştır. Doygunluk noktası akış süreleri dikkate alındığında, %15 oranında uçucu kül ikame edilen karışımlarda, fosfat ve sülfonat ikameli PCE’lerin kontrol PCE’ye kıyasla en düşük akış süreleri F7 ve S5 ile elde edilmiştir. Söz konusu katkıları sırasıyla %20 ve %5 oranında azalma sağlamıştır. Ancak, anyonik grup modifikasyonu, %15 oranında uçucu kül ikame edilen karışımlar haricinde akış sürelerinde çok ciddi bir azalmaya neden olmadığı görülmüştür ve karışımlarda en düşük akış süresi F7 ve S5 katkıları ile elde edilmiştir. Zhang vd. (2015), PCE’lerin farklı dozajlarda farklı davranış sergilediğini ifade etmiştir. Marsh hunisi deneyinde kullanılan yüksek PCE dozajı nedeniyle adsorbe olmayan serbest PCE’nin, çimento yüzeyine adsorbe olan PCE’yi bloke etmesi de, sterik itkinin azalmasına neden olabilmektedir (Peng vd., 2013). Bu olumsuz etki, PCE anyonik grup içeriğindeki değişimin akış süresi üzerindeki etkisinin net olarak gösterememesine yol açmaktadır. Çimentonun %15, %30, %45 oranında uçucu kül ile ikame edilmesiyle, F7 katkısının kullanıldığı durumda, uçucu kül içermeyen karışımlara kıyasla, doygunluk noktası akış süresinde, sırasıyla, %16, %66, %104 oranında artış meydana gelmiştir. S5 katkısının kullanıldığı durumda ise söz konusu değerler sırasıyla, %38, %73, %126 olarak elde edilmiştir. Görüldüğü üzere, Marsh hunisi

akış süresi üzerinde, uçucu kül ikameli karışımların çoğunda en etkili performans F7 ile elde edilmiştir. Bu durum, fosfat ve sülfonat anyonik grubunun, karboksilata göre adsorpsiyon ilgisinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Yamada vd., 2000; Plank vd., 2007). Ayrıca, He vd. (2019), fosfat ve sülfonat anyonik grubu içeren PCE polimer ana zincirinin çimento çözeltisinde genişlediğini ve hidrodinamik çapının arttığını belirtmiştir. Bu sayede anyonik grupların erişilebilirliği ve sterik itki çapı artmıştır. Bu durum, fosfat ve sülfonat ikame edilen PCE'lerin performansını iyileştirmiştir. Ancak, anyonik grup ikame oranının artmasıyla artan adsorpsiyon afinitesi, PCE polimerinin birden fazla taneciğe aynı anda adsorbe olmasıyla topaklaşmaya neden olabilmektedir (Wang vd., 2021; He vd., 2019c). Bu nedenle, belirli oranların üzerinde fosfat ve sülfonatın ikame edilmesi, PCE'lerin performansını olumsuz etkileyerek akış sürelerinin artmasına neden olmuştur.

**Çizelge 4.7.** Uçucu kül içeren hamur karışımlarına ait Marsh hunisi akış süreleri (s)

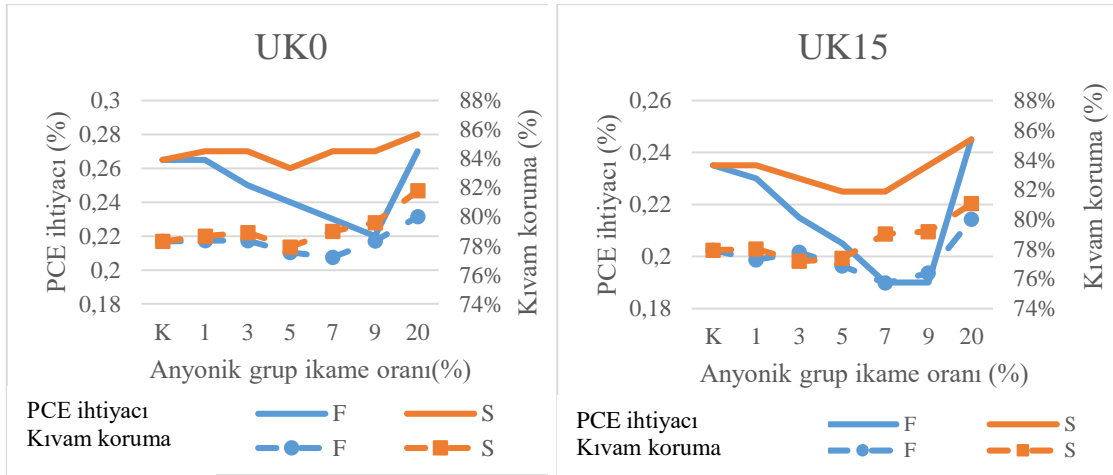
Karışım	PCE	PCE/bağlayıcı oranı (% , ağırlıkça)						
		0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
UK0	K	77,4	52,7	44,5	43,9	42,8	42,7	42,7
	F1	77,6	52,5	42,3	42,2	42,0	41,6	41,5
	F3	75,6	54,0	43,5	43,2	41,7	41,4	41,3
	F5	78,5	59,5	45,5	45,7	44,9	42,1	42,1
	F7	75,1	53,1	45,1	42,1	41,9	40,6	39,6
	F9	81,0	52,9	45,3	43,2	42,3	42,6	42,7
	F20	80,6	55,3	47,3	45,0	43,6	43,0	42,9
	S1	79,7	60,9	50,7	47,6	46,9	44,1	44,0
	S3	77,5	60,6	49,4	46,2	45,4	43,5	43,4
	S5	76,2	54,2	46,4	43,9	42,6	42,2	42,1
	S7	78,2	62,0	50,3	46,7	45,9	44,2	44,3
	S9	84,0	63,7	52,1	46,8	46,1	45,1	45,1
S20	90,1	64,4	51,0	47,4	47,1	46,6	46,5	
UK15	K	116,5	77,8	64,0	58,0	55,0	53,1	52,7
	F1	110,3	75,3	61,4	56,0	54,5	53,0	52,3
	F3	110,9	75,5	61,7	58,8	54,9	53,4	52,1
	F5	106,2	73,8	58,3	54,5	52,1	52,0	51,2

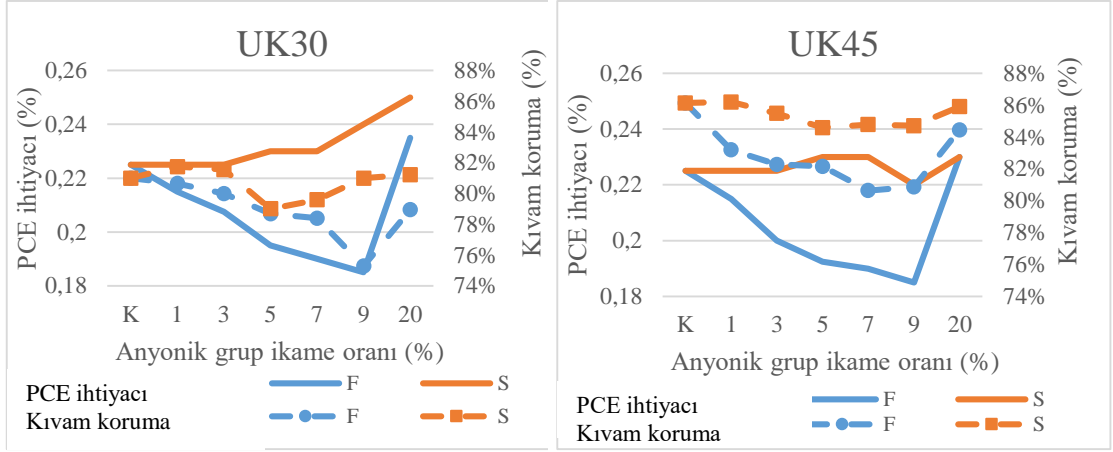
**Çizelge 4.7.** Uçucu kül içeren hamur karışımlarına ait Marsh hunisi akış süreleri (s)  
(devam)

Karışım	PCE	PCE/bağlayıcı oranı (% , ağırlıkça)						
		0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
UK15	F7	101,9	70,8	51,2	53,2	50,9	50,6	50,3
	F9	102,1	70,6	52,2	51,1	50,9	51,0	50,9
	F20	120,2	83,7	63,3	59,2	55,8	54,2	53,2
	S1	116,5	77,1	63,1	57,6	55,5	54,2	53,1
	S3	117,2	76,4	62,2	57,2	56,0	55,3	54,0
	S5	113,0	75,1	61,1	58,1	56,9	56,3	54,3
	S7	119,5	72,6	62,3	57,7	56,7	56,0	54,2
	S9	122,2	74,5	63,2	58,4	57,9	57,8	56,1
	S20	137,3	72,6	65,2	59,4	58,3	58,4	57,5
	UK30	K	148,7	95,5	80,8	73,2	71,5	71,2
F1		148,8	93,3	78,8	72,2	70,2	70,1	69,3
F3		147,4	90,9	75,5	71,3	66,4	65,2	66,3
F5		147,2	91,2	75,3	71,4	65,3	65,1	65,8
F7		146,2	90,9	74,6	70,1	65,6	65,3	66,1
F9		144,5	90,3	74,9	72,0	67,9	66,8	66,9
F20		158,2	98,5	77,1	73,3	72,9	71,7	71,3
S1		152,6	95,3	78,4	73,0	72,5	72,0	71,6
S3		156,1	94,4	77,3	73,2	72,1	71,9	71,3
S5		151,2	90,1	78,1	72,5	71,1	70,8	70,6
S7		154,6	92,1	77,1	72,5	71,8	71,2	70,9
S9		160,0	93,4	79,3	72,1	72,1	72,0	71,6
S20		176,6	89,8	79,2	74,9	73,3	72,6	72,2
UK45		K	186,1	113,9	97,1	89,4	86,0	85,3
	F1	187,2	114,2	98,2	90,2	85,2	85,3	85,1
	F3	178,8	112,4	96,9	89,1	86,2	84,4	84,2
	F5	161,2	106,5	92,9	87,0	84,7	83,2	83,2
	F7	165,0	108,2	92,3	86,1	84,8	84,2	83,2
	F9	172,2	110,0	97,0	90,2	86,0	85,1	85,3
	F20	200,8	123,4	108,1	98,2	90,2	88,2	87,2
	S1	189,1	115,0	98,2	90,1	88,2	87,4	87,2
	S3	190,7	121,9	103,6	96,0	92,6	91,9	90,9
	S5	180,2	116,2	100,8	95,4	89,5	88,8	86,1
	S7	182,8	112,5	97,5	92,2	90,2	89,2	88,1
	S9	190,1	116,2	98,5	95,1	92,1	91,2	91,0
	S20	208,5	110,9	96,3	93,4	93,8	90,8	91,9

## Harç karışımlarının kıvam koruma performansı

Harç karışımlarının yayılma değerleri Şekil 4.10'da verilmiştir. PCE tipinden bağımsız olarak, karışımlarda uçucu külün varlığı, hedef yayılma için PCE gereksiniminde uçucu külsüz karışımlara kıyasla azalmaya neden olmuştur. PCE ihtiyacındaki azalma UK15, UK30 ve UK45 karışımlarında sırasıyla %9-17, %11-19 ve %12-20 arasında gerçekleşmiştir. Uçucu kül taneciğinin yuvarlak ve pürüzsüz dokusu sayesinde, karışımların iç sürtünmesinin azalmasına katkı sunmaktadır. Uçucu külün bu özelliğinin, PCE gereksiniminin azalmasında etkin rol oynar (Mardani-Aghabaglou vd., 2014; Özen vd., 2022). Uçucu kül ikame oranından bağımsız olarak, fosfat anyonik grubu içeren karışımlarda F9 ile PCE gereksinimi %20'e varan oranlarda azalmıştır. Sülfonat içeren PCE'lerde ise S5 ile %17'e varan oranlarda iyileştirmiştir. Ayrıca, çimentoya kıyasla PCE'nin uçucu küle kısmen daha az adsorbe olması nedeniyle çözeltide serbest olarak kalan PCE'nin yağlayıcı (bilye) etkisi de, uçucu kül ikame oranının artmasıyla PCE gereksiniminin azalmasını sağlayan diğer faktördür (Wang vd., 2021; Matsuzawaa ve ak, 2019).





**Şekil 4.10.** Farklı uçucu kül ikame oranlarında hedef yayılmayı sağlayan PCE ihtiyaçları ve sabit PCE dozajında (%0.185, çimento ağırlığına) 60.dk'da kıvam koruma değerleri

Uçucu kül ikame oranının artması, PCE ihtiyacını azaltmasının yanında, karışımların zamana bağlı kıvam koruma performansını iyileştirmiştir. Buna göre, %0, %15, 30 ve 45 oranında uçucu kül içeren karışımlar, 60.dk'lık zaman aralığında sırasıyla %77-80, %76-81, %75-81 ve %81-86 arasında kıvam koruma performansı sergilemiştir. Uçucu kül ikame oranının artmasıyla azalan çimento miktarı, hidrasyon reaksiyonlarının yavaşlamasına neden olmaktadır. Ayrıca, PCE'nin uçucu küle kısmen daha az adsorbe olması nedeniyle çözültide serbest kalması, zamana bağlı adsorpsiyonun artmasına katkı sunarak kıvam koruma performansını iyileştirmiştir (Özen vd., 2021a; Karakuzu vd., 2021). Ayrıca, sabit katkı miktarı ile hazırlanan uçucu kül ikameli karışımlarda da zamana bağlı yayılma değerlerinde, uçucu kül içermeyen karışımlara kıyasla artış gözlemlenmiştir.

PCE'ler, harçların kıvam koruması bakımından karşılaştırılığında, F20 ve S20 en etkili performans sergileyen PCE'ler olarak öne çıkmaktadır. Burada, söz konusu PCE'ler ile hazırlanan karışımların katkı ihtiyaçlarının yüksek olması, dispersiyon performanslarının diğer PCE'lerden daha düşük olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, bu karışımların başlangıç yayılma çapı değerleri de düşük olmuştur. Düşük başlangıç yayılmasına sahip karışımlarda agreganın varlığından kaynaklanan yüksek iç sürtünme nedeniyle zamana bağlı yayılma kaybı daha düşük olmuştur. Ancak yüksek yayılmaya sahip karışımlarda, kıvam kaybı daha belirgin olmuştur. F20 ve S20 içeren karışımlarda, kontrol PCE'ye

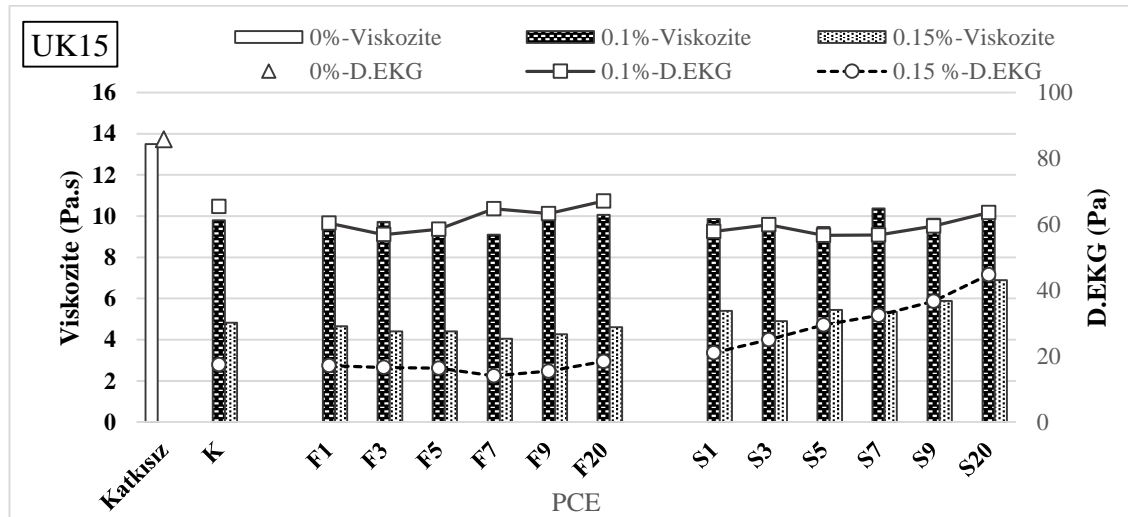
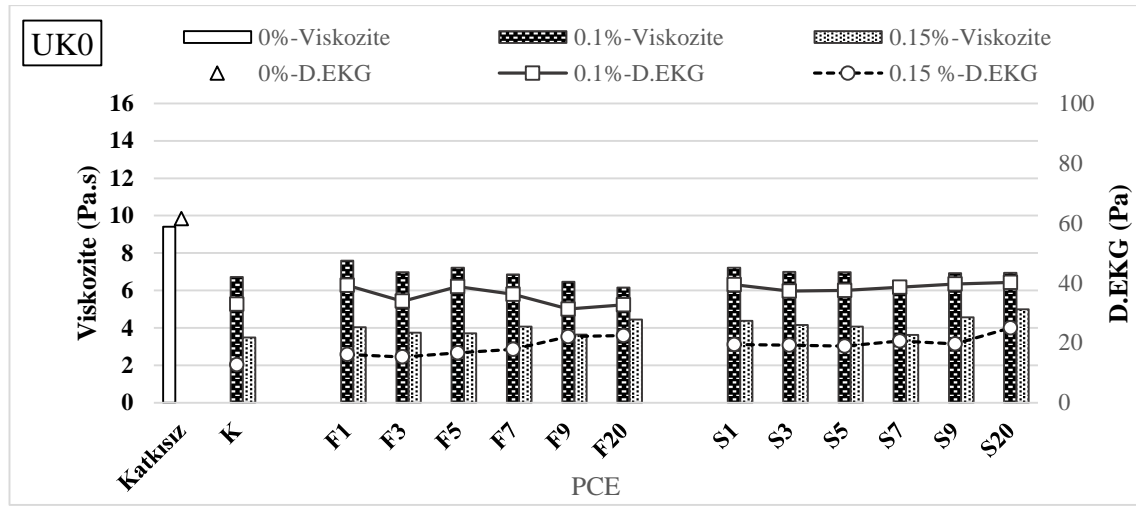
kıyasla UK0 ve UK15 karışımlarında %4 civarında daha iyi kıvam koruma performansı görülürken, UK30 ve UK45 karışımlarında ciddi bir farklılık görülmemiştir. Bunun nedeni ise, fosfat ve sülfonat anyonik grubu ikame oranının artmasıyla PCE'nin adsorpsiyon afinitesindeki artış, PCE tarafından çimento taneciğinin yüzeyinin daha fazla kaplanmasına neden olur ve bu da hidrasyon reaksiyonlarını yavaşlatır (Stecher ve Plank, 2019; Özen vd., 2021a). Dolayısıyla düşük oranda uçucu kül ikame edilen karışımlar, az da olsa daha iyi kıvam koruma performansı göstermiştir.

### **Reolojik özellikler**

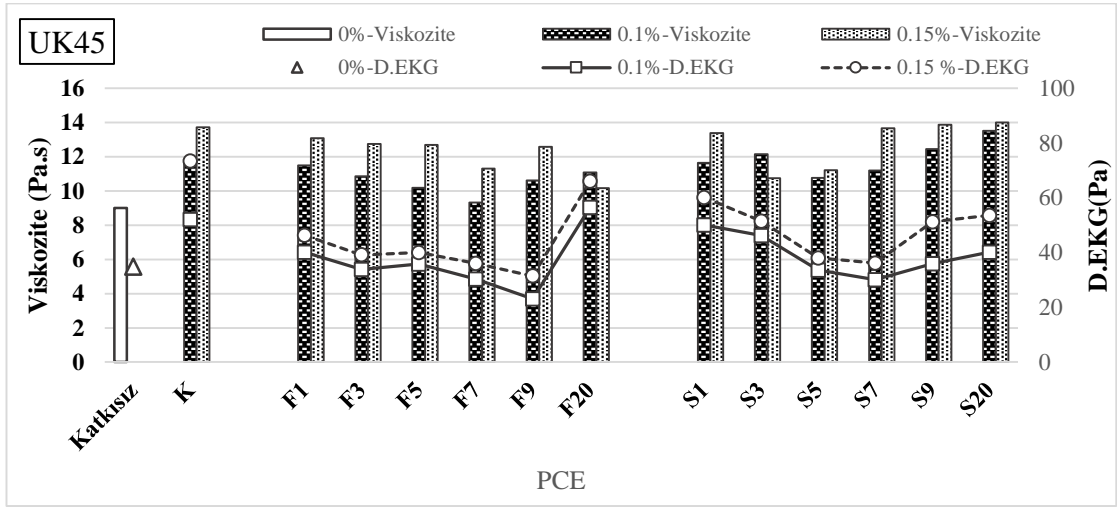
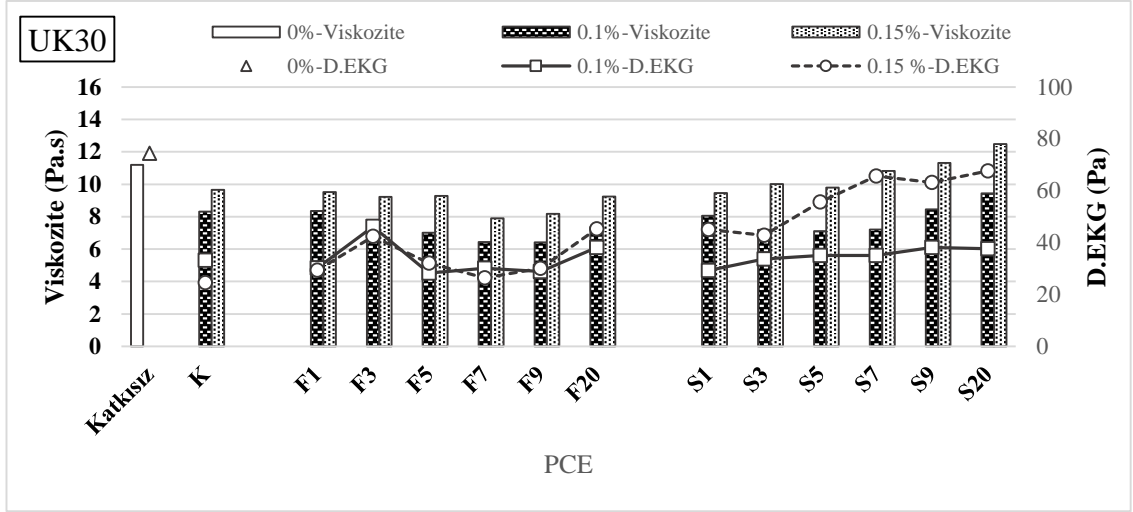
Hazırlanan hamur karışımlarına ait nihai viskozite ve D.EKG değerleri Şekil 4.11 ve 4.12'de gösterilmiştir. Hamur karışımlarında, s/b oranının 0.32'den 0.35'e artmasıyla, reolojik parametrelerde genellikle iyileşme görülmüştür. Hamur karışımlarına %15 oranında uçucu kül ilavesi, reolojik parametreleri olumsuz etkilemiştir. Bu azalma uçucu külün Blaine inceliğinin çimentodan daha yüksek olması nedeniyle artan su ihtiyacına atfedilmiştir. Ancak, uçucu kül içeriğinin %15'ten %30'a artmasıyla reolojik parametrelerde %17-41 arasında iyileşme (viskozite ve D.EKG değerlerinde düşüş) meydana gelmiştir. Burada, uçucu küllü karışımlarda daha fazla miktarda pürüzsüz yüzeye sahip partiküllerin varlığının, akıcılığı iyileştirdiği düşünülmektedir (Altun vd., 2021; Lee vd., 2003). PCE tipinden bağımsız olarak, %0.10 oranında PCE ilavesi, PCE içermeyenlere kıyasla, reolojik parametrelerde %22-73 arasında iyileşme sağlamıştır. Ancak, %30 ve %45 oranında uçucu kül içeren karışımlara %0.15 oranında PCE ilavesi, karışımların reolojik özellikleri olumsuz etkilenmiştir. %0.10 oranında PCE ilave edildiğinde uçucu külün pürüzsüz yüzeyi nedeniyle akıcılığa olumlu etki etme özelliği baskın gelmiştir. Bununla birlikte, %0.15 PCE eklendiğinde bu pozitif etki, muhtemelen stabilite kaybı nedeniyle kaybolmuştur.

Uçucu kül ikame oranından bağımsız olarak, PCE anyonik grup içeriğindeki değişim reolojik parametreler üzerinde büyük oranda farklılığa neden olmasa da, anyonik grup ikame oranının belli orana kadar artışı, karışımların reolojik parametrelerini olumlu etkilemiştir. Buna göre fosfat anyonik grubu içeren PCE'ler arasında en düşük viskozite ve D.EKG değeri F7 katkısı ile elde edilmiştir. Bu oranın üzerinde fosfat anyonik grup ikamesi, PCE'lerin etkinliğini azaltmıştır. Benzer şekilde, sülfonat anyonik grubu içeren

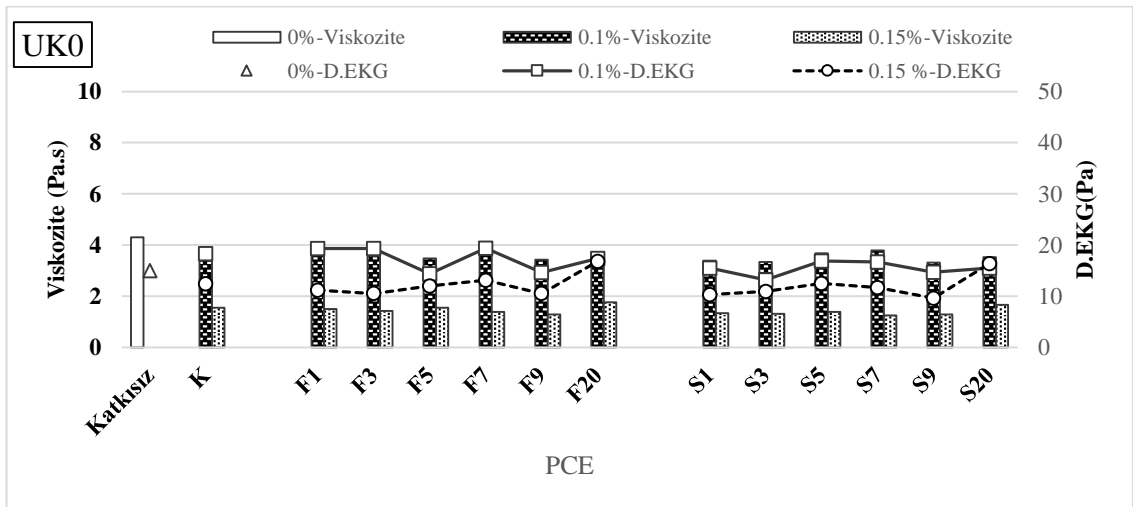
PCE'ler arasında viskozite ve D.EKG bakımından en etkili performans S5 katkısı ile elde edilmiştir. Literatürde fosfat ve sülfonatın adsorpsiyon afinitesinin karboksilata göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Zhao vd., 2018b; Sha vd., 2020). Yüksek adsorpsiyon afinitesi, polimerin aynı anda birden fazla bağlayıcı taneciğine adsorbe olarak köprüleme etkisiyle topaklaşmanın ortaya çıkmasına neden olabilmektedir (Wang vd., 2019; Lin vd., 2021). Ayrıca, fosfat ve sülfonatın molekül ağırlığının karboksilata göre daha yüksek olması, PCE polimer ana zincirinin büzülerek rijitliğinin kaybolmasına ve dispersiyon performansının azalmasına yol açabilmektedir (Stecher ve Plank, 2019). İlaveten Peng vd. (2013), PCE'lerin adsorpsiyon afinitesinin artması sonucu, çimento yüzeyine adsorbe olan PCE polimerinin diğer polimerler tarafından bloke edebileceğini ifade etmiştir.

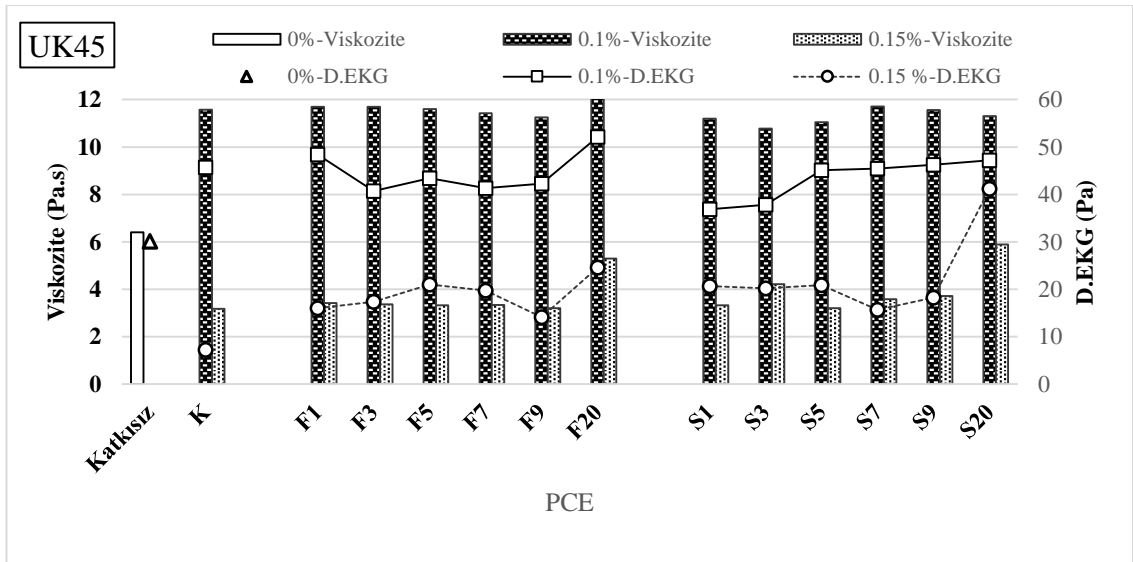
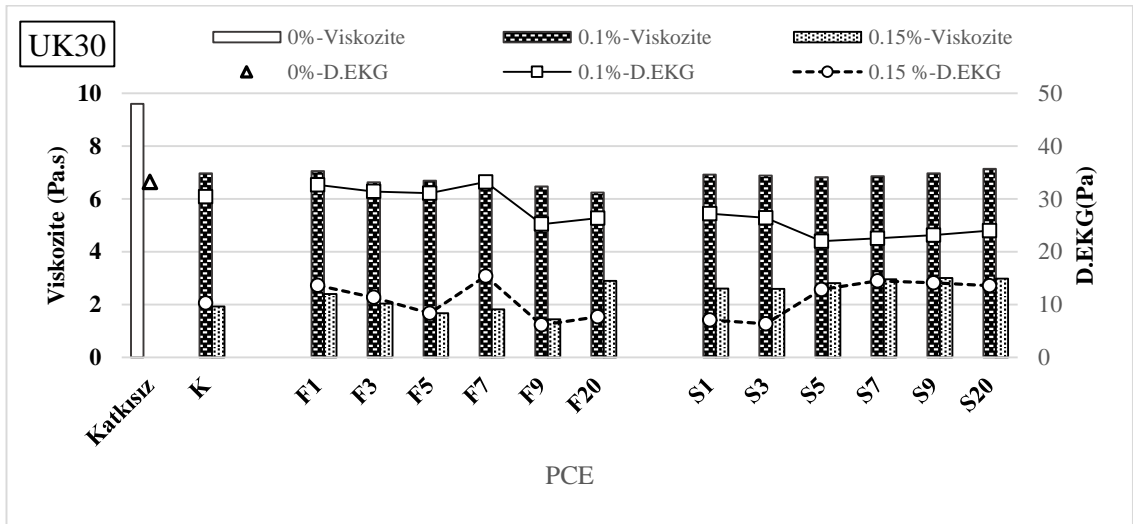
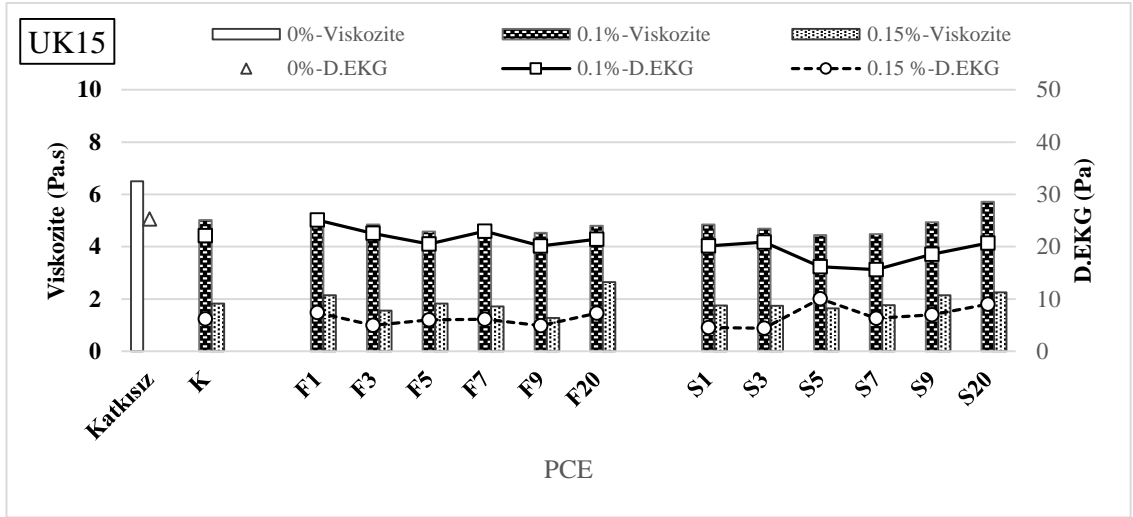






**Şekil 4.11.** 0.32 s/b oranına sahip hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri





Şekil 4.12. 0.35 s/b oranına sahip hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri

PCE anyonik grup tipinden bağımsız olarak, 0.35 s/b oranına sahip karışımlarda uçucu kül kullanılması, karışımların reolojik parametrelerini olumsuz etkilemiştir. Uçucu kül içeriğinin artmasıyla bu durum belirginleşmiştir. Ancak, PCE içermeyen UK45 karışımında, UK30'a kıyasla reolojik parametrelerde iyileşme (azalma) meydana gelmiştir. Daha önce detaylı şekilde bahsedildiği gibi uçucu külün çimentolu sistemlerin taze özelliklerine etkisi iki mekanizma ile açıklanmaktadır: i) Pürüzsüz ve yuvarlak bir yüzeye sahip olması nedeniyle iç sürtünmeyi azaltarak akıcılığa olumlu etki etmektedir. ii) Ayrıca, yüksek inceliğe sahip olması nedeniyle belli bir kıvam için su ihtiyacını artırmaktadır (Mehta ve Monteiro, 2010; Kobya vd., 2022). UK45 hamur karışımında, çimento miktarının %45 oranında azalması nedeniyle çimento ve uçucu kül tarafından tutulamayan su, karışımında serbest kalmıştır. Ayrıca, karışımında PCE'nin olmaması nedeniyle, topaklaşan bağlayıcının yeterince dağıtılamaması, serbest su miktarını artıran başka bir faktördür. Numunenin yüzeyinde terleme yoluyla hızlı şekilde su birikmesi stabilite kaybına yol açmış ve reolojik parametrelerin düzgün şekilde ölçümünü güçleştirmiştir. Şekil 4.13'te, PCE içermeyen UK45 karışımının üst kısmında biriken su görülmektedir. Bu durum, karışımın reolojik parametrelerinde azalmaya neden olmuştur. %0.10 oranında PCE ilavesiyle birlikte söz konusu karışımların reolojik parametrelerinde, artış meydana gelmiştir. PCE, akıcılığı iyileştirerek ve suyun kanamasını önleyerek daha homojen bir karışım elde edilmesini sağlamıştır. Böylece PCE olmadığında gözlenen stabilite sorunu ortadan kalkmıştır. Sonuç olarak %45 oranında uçucu kül içeren karışımlarda PCE eklenmesi ile reolojik özellikler iyileşmiş ve sağlıklı ölçüm alınabilmektedir.



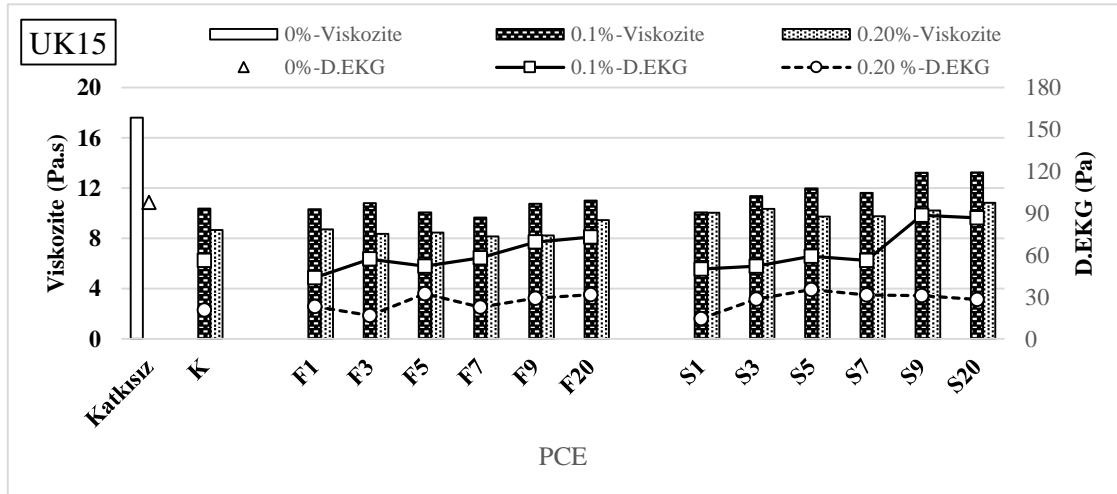
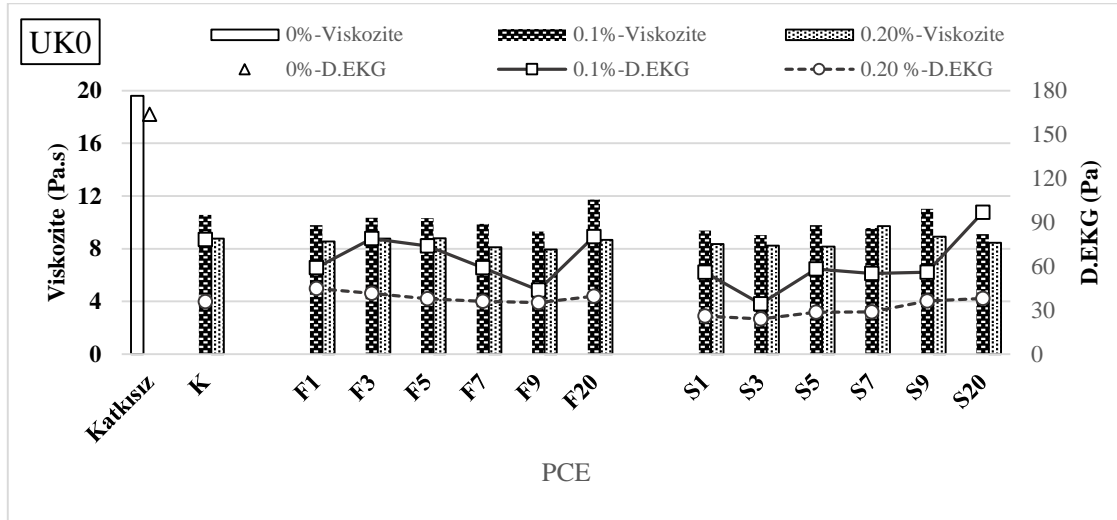
**Şekil 4.13.** 0.35 s/b oranında PCE içermeyen UK45 hamur karışımının yüzeyinde biriken su

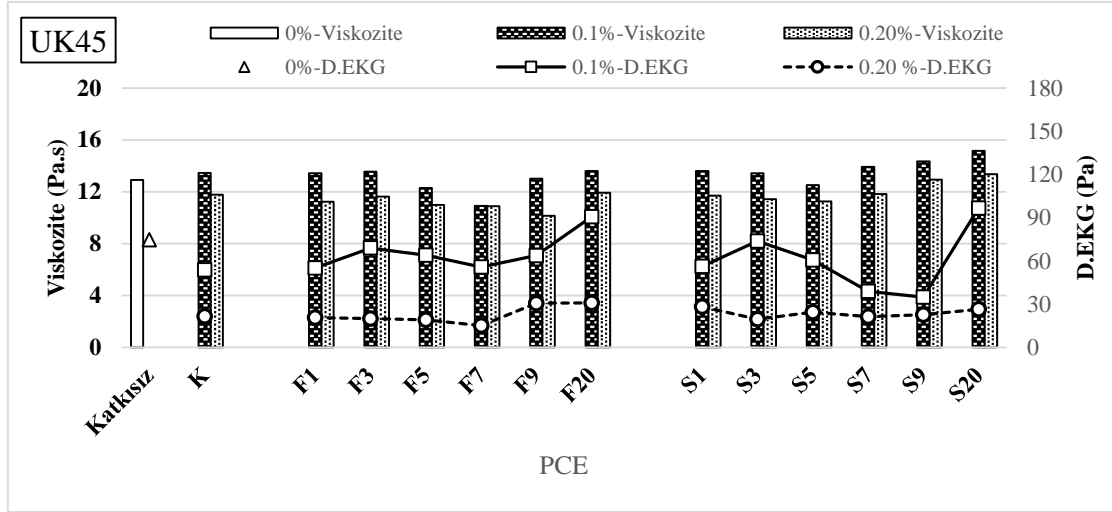
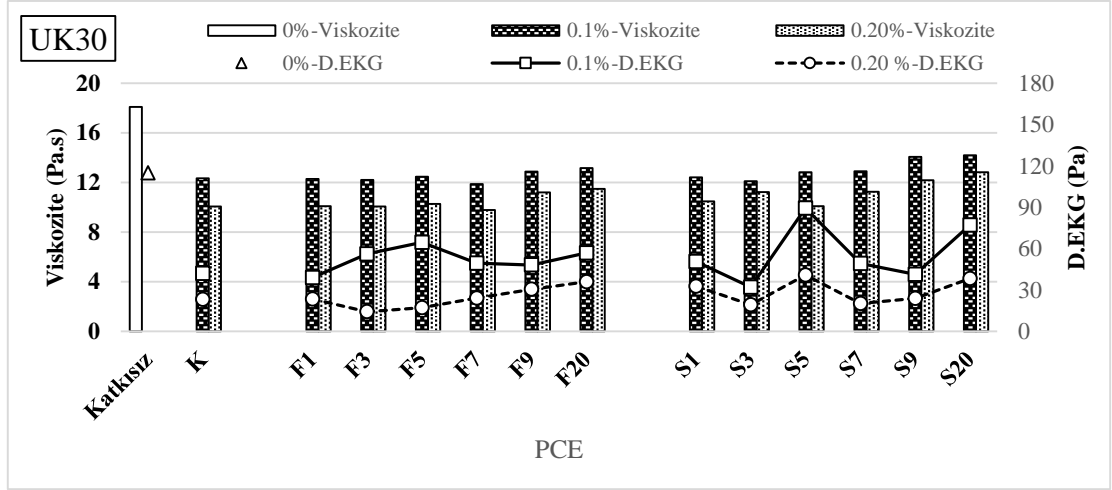
Uçucu kül ikame edilen harç karışımlarına ait viskozite ve D.EKG sonuçları Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, harç karışımlarına ait reolojik parametreler, uçucu kül ikame edilen hamur karışımları ile benzerlik göstermektedir. PCE içermeyen harç karışımlarının reolojik parametreleri, uçucu kül ikame oranının artmasıyla birlikte olumsuz etkilenmiştir ancak bu olumsuz etki, hamur karışımlarındaki kadar belirgin olmamıştır. Uçucu kül tanelerinin yuvarlak ve pürüzsüz yüzeyi nedeniyle agrega taneleri arasındaki sürtünmeyi azaltması sonucu, uçucu külün su ihtiyacını artırma etkisini baskıladığı düşünülmektedir.

PCE içermeyen UK45 karışımında UK30 karışımına kıyasla reolojik özelliklerinde azalma meydana gelmiştir. Hamur karışımlarına benzer olarak, çimento miktarının %45 oranında azalması, çimento ve uçucu kül parçacıklarının karışım suyunun bir kısmını tutamaması nedeniyle reolojik özelliklerin azalmasına ve suyun terleme sonucu numune yüzeyine çıkmasına neden olmuştur. Şekil 4.15'te reometre kabındaki numunenin yüzeyinde biriken su görülmektedir.

Uçucu kül ikame oranından bağımsız olarak, PCE anyonik grup ikame oranının belli orana kadar artışı, karışımların reolojik özelliklerini iyileştirmiştir. Bu nedenle, kontrol PCE'ye kıyasla harç karışımlarında en düşük viskozite ve D.EKG değeri, F7 ile elde

edilmiştir. F7 katkısı, kontrol PCE'ye göre reolojik parametrelerde yaklaşık %3-25 arasında azalma sağlamıştır. Bu oranın üzerinde katkı ikame edilmesi, reolojik parametreleri olumsuz etkilemiştir. Sülfonat içeren PCE'ler arasında en iyi performans, S5 ile hazırlanan harç karışımlarında elde edilmiştir ve reolojik özelliklerindeki buna karşılık gelen iyileşme %3-27 aralığında olmuştur. Sülfonat anyonik grubu ikamesinin %5'in üzerinde olması, reolojik parametreler üzerinde olumsuz etki göstermiştir.





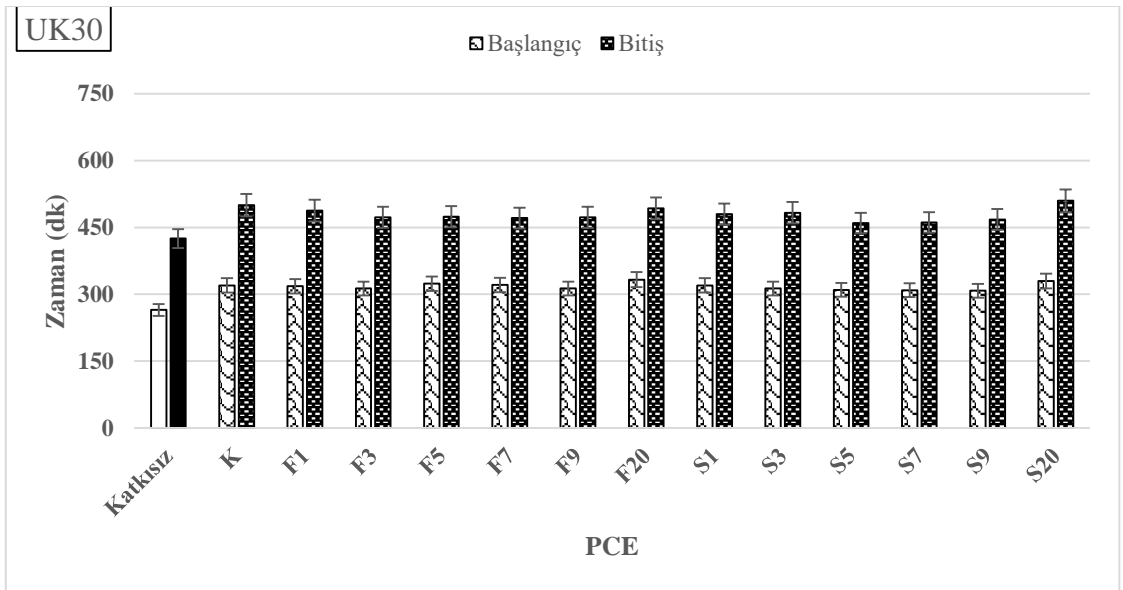
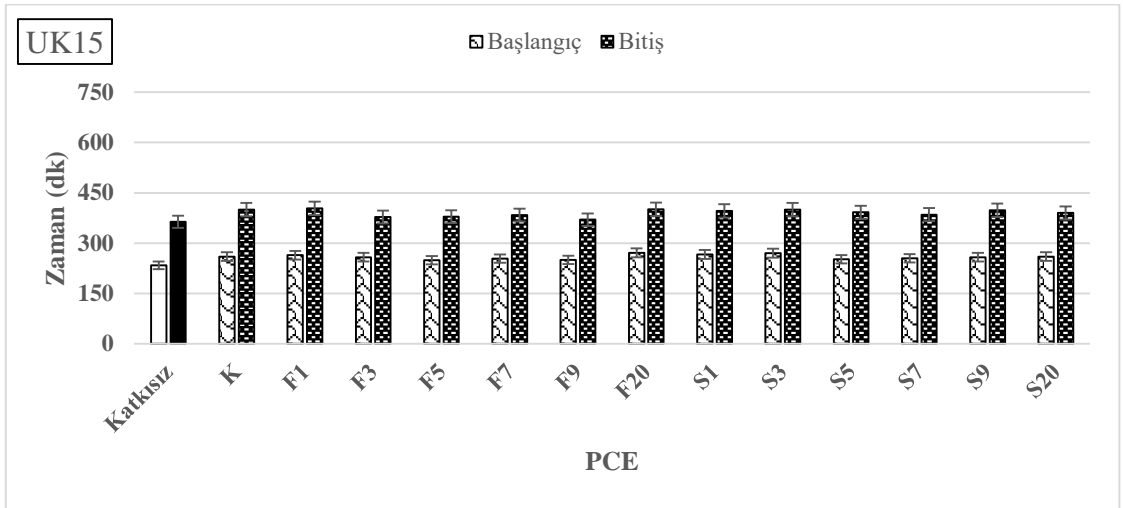
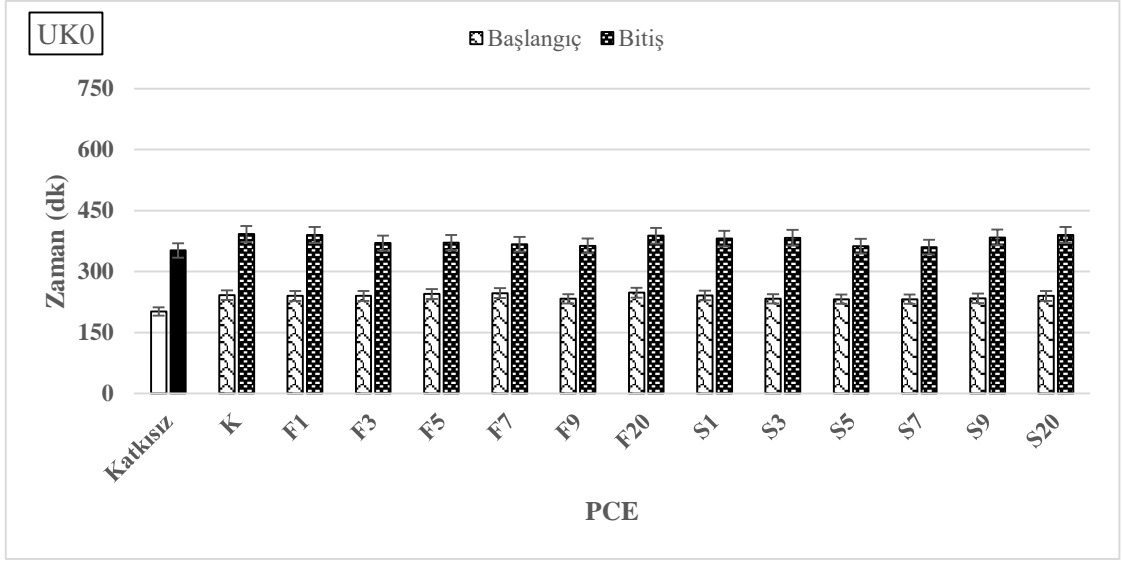
Şekil 4.14. Uçucu kül içeren harç karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri



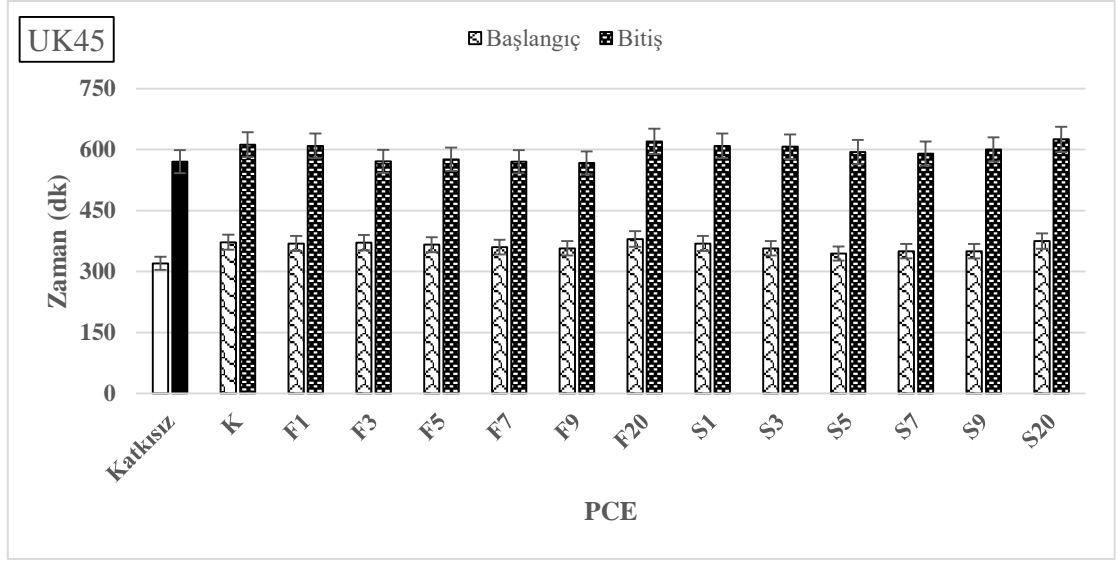
Şekil 4.15. %45 oranında uçucu kül içeren harç karışımlarının yüzeyinde biriken su

## Priz süresi

Hamur karışımlarının priz başlangıç ve bitiş süreleri Şekil 4.16'da gösterilmiştir. PCE içeriğinden bağımsız olarak, çimentonun uçucu küllü ikame edilmesi, karışımların priz süresini uzatmıştır. Uçucu kül ikame oranının artmasıyla bu durum belirginleşmiştir. Uçucu külün puzolanik aktivitesi sonucu priz süresi uzamaktadır (Mehta ve Monteiro, 2010). Uçucu kül ikame oranından ve PCE tipinden bağımsız olarak, hamur karışımlarına PCE ilavesi başlangıç ve bitiş süresini PCE içermeyen karışımlara kıyasla sırasıyla %14 ve %26'ya varan oranlarda geciktirmiştir. Ayrıca PCE anyonik grup ikame oranının belli değere kadar artması, priz süresini kısaltmıştır. Fosfat ve sülfonat anyonik grubu içeren PCE'ler arasında en kısa priz süresi sırasıyla %9 ve %5 oranında ikame edilen PCE'ler ile elde edilmiştir. Bu PCE'ler ile priz süresinde kontrol katkısına kıyasla %8'e varan oranlarda kısalmıştır. Bu değerlerin üzerinde anyonik grup ikame edilmesi, priz süresinin F9 ve S5'ye göre genellikle uzamasına neden olmuştur. Daha önce detaylı şekilde anlatıldığı gibi, PCE'lerin çimentolu sistemlerin priz süresi üzerine etkisi iki şekildedir: PCE bağlayıcı yüzeyine adsorbe olur ve hidrasyon reaksiyonları yavaşlar. Ayrıca PCE'nin dispersiyon etkisiyle birlikte bağlayıcı dağılarak hidrasyon hızlanır ve priz süresi kısalır (Karakuzu vd, 2021a; Altun vd., 2022b). İlaveten, bazı araştırmacılar, (Stecher ve Plank, 2019), fosfat ve sülfonat içeren PCE'lerin C<sub>3</sub>S'in çözünmesini hızlandırarak priz süresini kısalttığını belirtmiştir. Burada, katkısız karışımlara PCE ilavesi, adsorpsiyon nedeniyle PCE'nin prizi geciktirme etkisinin ön plana çıkmasını sağlamıştır. Kontrol katkısının anyonik grubunun fosfat ve sülfonat ile ikame edilmesi durumunda ise, PCE'nin artan dispersiyon etkisi nedeniyle priz süresinin kısalması etkisi belirgin olmuştur.







**Şekil 4.16.** Karışımların başlangıç ve bitiş priz süreleri

#### **Taze ve sertleşmiş birim hacim ağırlığı, hava içeriği ve su emme kapasitesi değerleri**

Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş birim hacim ağırlığı, hava içeriği ve su emme kapasitesi sonuçları Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. Uçucu kül ikame oranından bağımsız olarak, PCE anyonik grup tipi ve ikame oranı, karışımların incelenen özellikleri üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. PCE tipinden bağımsız olarak, çimentonun %30’a kadar uçucu kül ile ikame edilmesi, uçucu külsüz karışımlara kıyasla incelenen özellikler üzerinde değişikliğe neden olmamıştır. Ancak, bu oranın üzerinde uçucu kül ikamesiyle birlikte, hava içeriği ve su emme kapasitesi değerleri sırasıyla %10 ve %14’e varan oranlarda azalmıştır. Uçucu külün inceliğinin yüksek olması, boşlukları tıkayarak söz konusu özelliklerin iyileşmesine yol açmış olabilir. Ancak birim hacim ağırlığı değerlerinde değişiklik görülmemiştir. Harç karışımlarında birim hacim ağırlığı üzerindeki belirleyici etken agregadır (Mehta ve Monteiro, 2010). Bu nedenle, uçucu kül ikamesinin karışımların birim hacim ağırlığı üzerindeki etkisinin sınırlı olduğu düşünülmektedir.

**Çizelge 4.8.** Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş birim hacim ağırlığı, hava içeriği ve su emme kapasitesi sonuçları

Karışım	PCE	Taze	Sertleşmiş	Hava	Su
		BHA*	BHA*	içeriği	emme
		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	%
UK0	<b>K</b>	2220	2200	6,3	8,8
	<b>F1</b>	2220	2190	6,8	9,0
	<b>F3</b>	2210	2190	6,4	8,2
	<b>F5</b>	2220	2210	6,3	8,6
	<b>F7</b>	2240	2230	6,8	8,9
	<b>F9</b>	2210	2200	6,8	9,0
	<b>F20</b>	2170	2160	6,7	9,0
	<b>S1</b>	2210	2190	6,5	8,9
	<b>S3</b>	2200	2180	6,9	8,9
	<b>S5</b>	2210	2210	7,0	9,0
	<b>S7</b>	2180	2160	6,8	9,0
	<b>S9</b>	2200	2180	6,5	8,3
<b>S20</b>	2190	2180	7,0	9,1	
UK15	<b>K</b>	2240	2220	6,3	8,3
	<b>F1</b>	2230	2210	6,5	8,5
	<b>F3</b>	2210	2190	6,3	8,2
	<b>F5</b>	2220	2200	6,4	8,4
	<b>F7</b>	2240	2230	6,2	8,5
	<b>F9</b>	2210	2200	7,1	8,3
	<b>F20</b>	2200	2190	6,2	8,9
	<b>S1</b>	2210	2190	6,4	8,4
	<b>S3</b>	2210	2180	7,1	8,6
	<b>S5</b>	2200	2190	6,5	8,4
	<b>S7</b>	2210	2190	6,0	8,6
	<b>S9</b>	2180	2170	6,6	8,3
<b>S20</b>	2210	2200	6,2	8,4	
UK30	<b>K</b>	2230	2220	6,3	8,6
	<b>F1</b>	2220	2200	6,2	8,2
	<b>F3</b>	2240	2220	6,4	8,2
	<b>F5</b>	2220	2210	6,3	8,2
	<b>F7</b>	2240	2230	6,5	8,1
	<b>F9</b>	2220	2200	6,5	8,1
	<b>F20</b>	2190	2180	6,2	8,4
	<b>S1</b>	2210	2190	6,5	8,3
	<b>S3</b>	2210	2190	6,7	8,2
	<b>S5</b>	2210	2210	6,1	8,0
<b>S7</b>	2190	2170	5,8	8,0	

**Çizelge 4.8.** Harç karışımlarının hava içeriği, taze ve sertleşmiş hal birim hacim ağırlığı (devam)

Karışım	PCE	Taze	Sertleşmiş	Hava	Su
		BHA*	BHA*	içeriği	emme
		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	%
<b>UK30</b>	<b>S9</b>	2200	2180	6,2	7,9
	<b>S20</b>	2220	2190	5,9	8,1
	<b>K</b>	2220	2200	6,2	8,0
	<b>F1</b>	2210	2190	6,0	7,9
	<b>F3</b>	2220	2200	5,9	7,8
	<b>F5</b>	2190	2180	5,8	7,9
	<b>F7</b>	2200	2190	6,1	7,6
<b>UK45</b>	<b>F9</b>	2190	2180	6,1	7,7
	<b>F20</b>	2190	2180	5,8	7,8
	<b>S1</b>	2200	2190	5,9	7,9
	<b>S3</b>	2200	2180	6,0	7,8
	<b>S5</b>	2210	2200	5,8	8,0
	<b>S7</b>	2200	2190	5,3	8,2
	<b>S9</b>	2190	2170	5,9	7,3
	<b>S20</b>	2190	2170	5,5	8,0

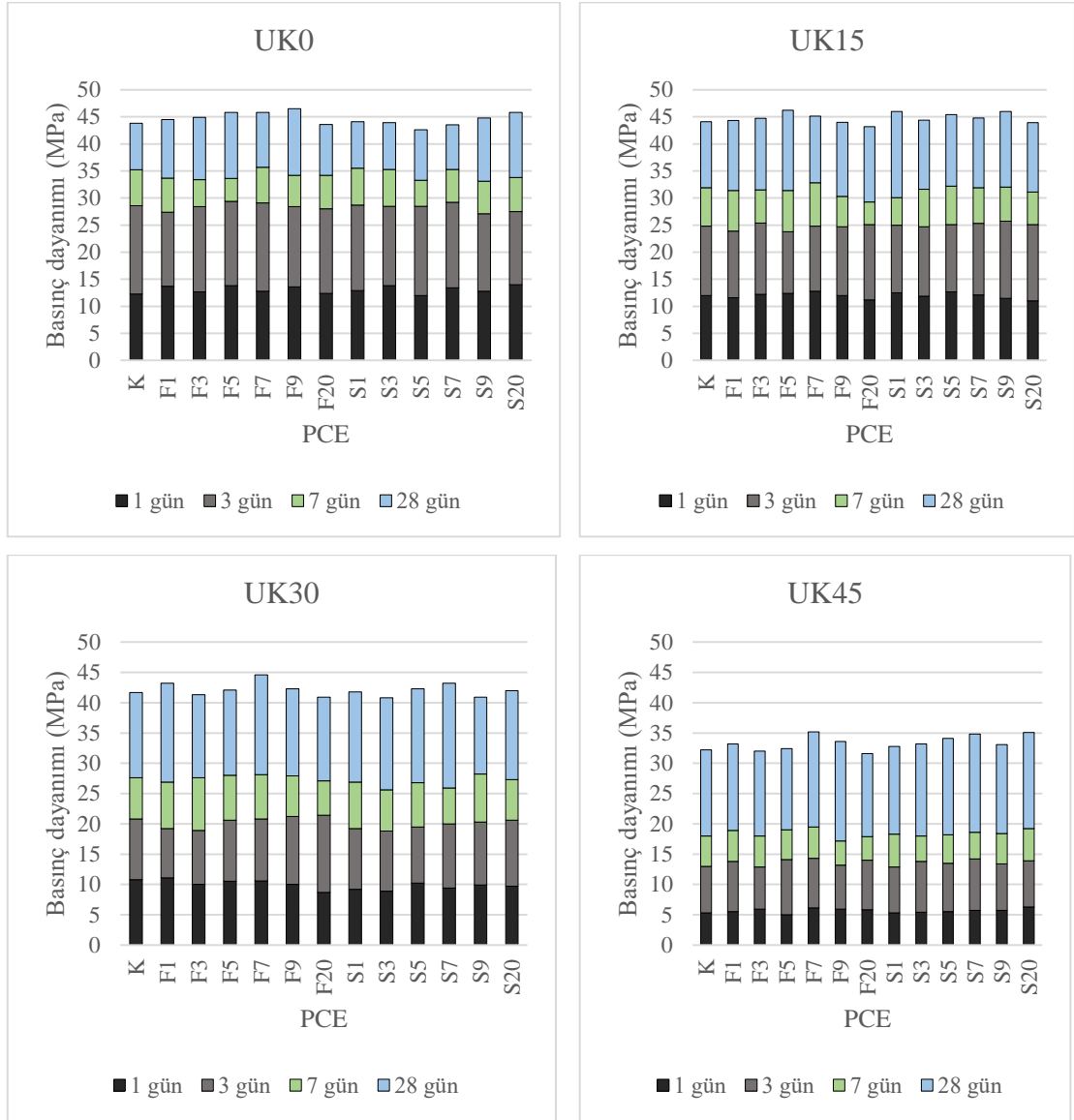
\*BHA=Birim hacim ağırlığı

#### Harç karışımlarının basınç dayanımı

Harç karışımlarına ait 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Uçucu kül ikame oranından bağımsız olarak, PCE anyonik grup tipi ve ikame oranı değişiminin, karışımların tüm yaşlardaki basınç dayanımına önemli etkisinin olmadığı görülmüştür. Hazırlanan karışımların s/b oranlarının ve hedef yayılma değerlerinin aynı olmasının, söz konusu benzerliğe neden olduğu düşünülmektedir.

PCE tipinden bağımsız olarak, karışımlarda uçucu kül kullanılması, karışımların 1, 3 ve 7 günlük erken yaş basınç dayanımını olumsuz etkilemiştir. %15 oranında uçucu kül kullanılan karışımlarda puzolanik reaksiyonlar sonucu 28 günlük basınç dayanımında, uçucu kül içermeyen karışımlara kıyasla dikkate değer bir değişiklik meydana gelmemiştir. Ancak uçucu kül içeriğinin %30’a ve %45’e çıkması, 28 günlük basınç dayanımının uçucu kül içermeyen harç karışımlarına kıyasla sırasıyla %3-9 ve %18-29 arasında azalmasına yol açmıştır. Uçucu külün bu olumsuz etkisi, çimento miktarındaki azalmadan ve puzolanik reaksiyon sonucu CH’ın C-S-H’a dönüşmesi için yeterli sürenin

geçmemesinden kaynaklanmaktadır (Mehta ve Monteiro, 2010). Bu nedenle 28 günlük basınç dayanımı bakımından harç karışımlarında optimum uçucu kül oranının %15 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.17. Uçucu kül içeren harç karışımlarına ait basınç dayanımları

### 4.3. İkinci Aşama: PCE Anyonik Grup Tipi ve Anyonik Yük Yoğunluğunun Farklı C<sub>3</sub>A İçeriğine Sahip Çimentolu Sistemler Üzerine Etkisi

#### Adsorpsiyon

PCE'nin yayılma performansının çimento taneciği yüzeyindeki adsorpsiyon davranışıyla doğrudan ilişkili olduğu bilinmektedir (Flatt ve Houst, 2001; Zhang ve Kong, 2015). Çalışma kapsamında PCE anyonik yük yoğunluğu değişiminin adsorpsiyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan TOC analizi sonuçları Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Anyonik yük yoğunluğu farklı PCE'lerin adsorpsiyon miktarları

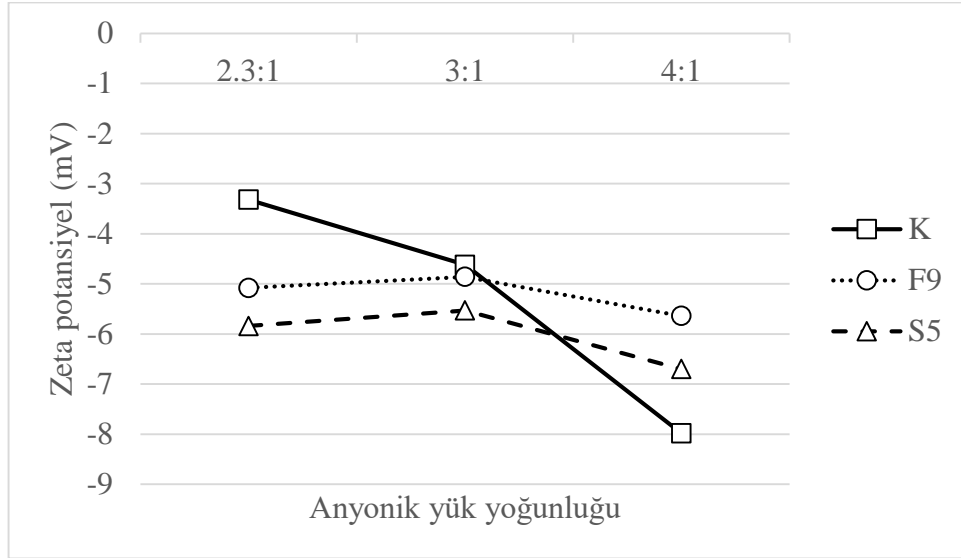
Şekil 4.18'de anyonik yük yoğunluğunun artmasının adsorpsiyonu artırdığı görülmektedir. Ancak, fosfat içeren PCE'de anyonik yük yoğunluğunun artması, diğer PCE'lere kıyasla daha düşük adsorpsiyona neden olmuştur ve anyonik yük yoğunluğu yüksek PCE'ler arasında en düşük adsorpsiyon miktarı F9-4:1 ile elde edilmiştir. Literatürde; PCE'nin adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrenin anyonik grup özelliği olduğu birçok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir (Zhao vd., 2018b; Plank vd., 2007). Öte yandan, bu parametrelerin yanında PCE konformasyonunun (ana zincir rijitliği, yan zincirlerin dağılımı vb) da adsorpsiyon ve dolayısıyla dispersiyon davranışı üzerinde etkili olduğunu belirten çalışmalar yapılmıştır (Chen vd., 2020; Hirata vd., 2017; Shu vd., 2019). Anyonik grupların ana zincir üzerindeki itme-çekme kuvvetlerinin,

polimerin konformasyonunu olumsuz etkilediği belirtilmiştir (Shu vd., 2019). Ayrıca, anyonik yük yoğunluğunun artmasıyla, PCE'nin molekül ağırlığı da genellikle artmaktadır. Söz konusu etkilerin polimer ana zincirinin gergin yapısının bozularak büzülmesine neden olduğu düşünülmektedir. Fosfat anyonik grubunun karboksilat ve sülfonata göre daha yüksek molekül ağırlığına sahip olması (Stecher ve Plank, 2019), anyonik yük yoğunluğunun artmasıyla birlikte polimer ana zincirinin daha fazla büzülmesine neden olabilmektedir. Büzülme nedeniyle polimerin hidrodinamik çapı ( $R_h$ ) azalır ve PCE'nin hem adsorpsiyon ilgisi hem de etkinliği azalır (Hirata vd., 2017). Bu durum PCE'nin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Hidrodinamik çap, çözeltideki polimerin konformasyonunun karakterize edilmesinde önemli bir parametredir ve adsorpsiyon tabakası kalınlığı ile lineer bir korelasyona sahiptir (Kirby vd., 2004). Bu korelasyon zincir esnekliğine, polimerin hidrofobikliğine (Shu vd., 2017), pH değeri ve iyonik güç gibi çözelti özelliklerine büyük oranda bağlıdır (Ma vd., 2021). Özet olarak, fosfat grubunun anyonik yük yoğunluğundaki artışın etkisi, belli bir değerden sonra karboksilat ve sülfonatın adsorpsiyona etkisine göre daha az olmuştur.

### **Zeta potansiyel**

PCE'lerin Zeta potansiyelleri Şekil 4.19'da gösterilmiştir. PCE'ler çimento taneleri ile esas olarak elektrostatik kuvvetler ve anyonik gruplar ile  $Ca^{+2}$  arasındaki kompleksleşme yoluyla etkileşime girmektedir. PCE ana zincir üzerindeki anyonik yük yoğunluğu arttığında, çimento taneciği yüzeyindeki adsorpsiyon miktarı da genellikle artar (He vd., 2019b; Plank vd., 2009; Wang vd., 2022) (Yukarıdaki 'adsorpsiyon' bölümünde detaylı olarak bahsedilmiştir). Dolayısıyla Zeta potansiyel sonuçlarıyla adsorpsiyon miktarı sonuçlarının paralellik göstermesi beklenmektedir. Ancak, PCE'nin sterik itki özelliği nedeniyle bu durum her zaman net olarak elde edilememektedir (Aİtcin ve Flatt, 2015). Anyonik yük yoğunluğunun 2.3:1'den 3:1'e artmasıyla fosfat ve sülfonat ikameli PCE'lerin Zeta potansiyelde ciddi bir etkisi olmamasına rağmen, kontrol PCE'nin Zeta potansiyelinde %40 oranında azalma meydana gelmiştir. Anyonik yük yoğunluğunun 3:1'den 4:1'e artmasıyla K, F9 ve S5'in Zeta potansiyel değerinde sırasıyla %72, %16 ve %21 oranında azalma olmuştur. Buna göre, PCE anyonik yük yoğunluğunun artması en fazla kontrol PCE'nin Zeta potansiyel değerini etkilerken, en az etkilenen ise F9 olmuştur. Anyonik yük yoğunluğunun 3:1'den 4:1'e artmasıyla polimer ana zincirinin rijitliğinin

bozularak büzülme meydana gelmesi, daha az erişilebilir anyonik gruplar nedeniyle en düşük Zeta potansiyel değerinin F9 ile elde edilmesine neden olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 4.19.** Anyonik yük yoğunluğu farklı PCE'lerin Zeta potansiyel değerleri

#### Marsh hunisi ve mini-çökme

Karışımların Marsh hunisi akış süreleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. PCE tipinden bağımsız olarak, C<sub>3</sub>A içeriğindeki artışla birlikte, akış sürelerinde belirgin bir artışın meydana geldiği Çizelge 4.9'dan görülmektedir. Doymunluk noktasında en yüksek akış süreleri C9 çimentosu ile elde edilirken, en düşük akış süresi ise C3 çimentosu ile hazırlanan karışımlarla elde edilmiştir (Doymunluk noktaları, Çizelge 4.9'da vurgulanmıştır).

Katkı dozajının artmasıyla karışımların akış sürelerinde belirgin bir azalma meydana gelmiştir. Adsorpsiyon miktarına paralel olarak ortaya çıkan dispersiyon etkisi, karışımların akıcılığının artması sonucu akış süresinin azalmasına neden olmaktadır (Özen vd., 2022). Ancak belli dozajdan sonra, PCE adsorpsiyonu doymunluk noktasına ulaşır ve çözeltide serbest olarak kalır. Doymunluk noktası, belli dozajdan sonra karışıma katkı ilavesiyle akış süresinin belirgin şekilde değişmediği dozaj olarak tanımlanmaktadır (Aitcin, 2004; Altun vd., 2021). Doymunluk noktasının üzerinde PCE kullanılması, karışımların akış süresini ciddi miktarda değiştirmedeğinden, ekonomik değildir (Mardani-Aghabaglou, 2016). Çimento tipinden ve anyonik grup içeriğinden bağımsız

olarak, karışımların doygunluk noktası genellikle anyonik yük yoğunluğu 3:1 ve 4:1 olan PCE'ler için PCE/çimento oranının %1 olduğu durumda elde edilirken, anyonik yük yoğunluğu 2.3:1 olan PCE'ler için bu nokta %1.25 olarak elde edilmiştir.

Çimento tipinden bağımsız olarak anyonik yük yoğunluğunun artması, karışımların akış sürelerini kısaltırken, bu oranın azalması da akış sürelerini uzatmıştır. Şekil 4.18'de görüldüğü üzere, anyonik yük yoğunluğunun artması nedeniyle, PCE'lerin adsorpsiyon miktarında artış meydana gelmiştir. Dolayısıyla, akış süreleri söz konusu artıştan olumlu etkilenmiştir. Doymuluk noktasında karboksilat, fosfat ve sülfonat anyonik gruplarını içeren PCE'lerde sırasıyla en etkili performans (en düşük akış süresi) K-4:1, F9-4:1 ve S5-4:1 ile elde edilmiştir. Doymuluk noktasında söz konusu katkıları ile K-3:1 katkısına göre Marsh hunisi akış süresinde sırasıyla %1-8, %6-12 ve %9-16 arasında azalma görülmüştür. Bu üç PCE içerisinde de en etkili performansı S5-4:1 göstermiştir. Daha önce detaylı şekilde bahsedildiği üzere, anyonik yük yoğunluğunun artmasıyla PCE'nin adsorpsiyonunda artış meydana gelmiştir. Ancak fosfat anyonik grubunun moleküller arası itme özelliğinin artması, ana zincirin rijitliğini bozarak büzülmesine ve etkinliğinin azalmasına yol açmış olabilir. Ayrıca, fosfat anyonik grubunun yüksek adsorpsiyon afinitesi (Stecher ve Plank, 2019) nedeniyle, PCE polimerlerinin birbirlerine takılarak bloke olabileceği ifade edilmiştir (Özen vd., 2020b). Ancak, S5-4:1'te, anyonik yük yoğunluğunun artmasından kaynaklanan olumlu etkinin, büzülmenin olumsuz etkisine baskın geldiği düşünülmektedir. Bu nedenle, S5-4:1 katkısı, diğer katkılarına göre daha iyi adsorpsiyon performansı sergilemiştir. Adsorpsiyon miktarlarına göre K-4:1 katkısı, F9-4:1 katkısından daha yüksek adsorpsiyon sağlamıştır. Öte yandan, akış süresi bakımından, F9-4:1'nin, K-4:1'ye göre daha iyi performans gösterdiği görülmektedir. Fosfatın karboksilata göre daha güçlü adsorbe olmasının (Plank ve Sachsenhauser, 2009) bu etkiye neden olduğu düşünülmektedir.



Çizelge 4.9. Hamur karışımlarına ait Marsh hunisi akış süreleri (s)

Çimento	PCE	PCE/çimento oranı (% , ağırlıkça)						
		0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
C2	K-2.3:1	115,9	77,4	57,6	<b>54,2</b>	53,0	53,7	52,9
	K-3:1	80,9	63,2	<b>54,6</b>	52,4	50,2	48,7	47,1
	K-4:1	78,9	58,2	<b>53,9</b>	51,8	50,0	48,8	48,7
	F9-2.3:1	104,6	71,9	57,6	<b>51,2</b>	47,4	44,7	44,1
	F9-3:1	71,5	57,9	<b>51,2</b>	48,9	47,9	47,8	46,9
	F9-4:1	68,3	56,2	<b>50,7</b>	49,9	48,6	48,6	48,4
	S5-2.3:1	135,1	110,0	63,8	<b>57,0</b>	55,1	54,9	54,5
	S5-3:1	79,9	60,8	<b>55,0</b>	50,2	50,8	49,5	49,5
	S5-4:1	70,9	57,3	<b>48,8</b>	47,8	47,8	46,5	46,7
C3	K-2.3:1	123,3	68,4	58,0	<b>52,9</b>	51,1	51,4	51,3
	K-3:1	77,4	52,7	<b>44,5</b>	43,9	42,8	42,7	42,7
	K-4:1	73,1	48,9	<b>42,4</b>	41,2	41,1	41,1	41,1
	F9-2.3:1	160,3	78,3	59,6	<b>51,2</b>	47,4	44,7	45,3
	F9-3:1	81,0	52,9	<b>45,3</b>	43,2	42,3	42,6	42,7
	F9-4:1	71,9	51,8	<b>42,0</b>	41,9	41,1	40,6	40,9
	S5-2.3:1	183,6	79,0	67,1	<b>59,2</b>	56,1	55,9	55,6
	S5-3:1	76,2	54,2	<b>46,4</b>	43,9	42,6	42,2	42,1
	S5-4:1	69,9	45,7	<b>40,4</b>	39,5	39,2	39,3	40,9
C6	K-2.3:1	110,7	81,0	65,0	<b>61,9</b>	60,8	59,7	60,1
	K-3:1	77,4	61,8	<b>50,8</b>	46,2	46,4	46,1	46,0
	K-4:1	72,1	57,9	<b>46,7</b>	43,4	42,9	43,0	42,9
	F9-2.3:1	156,9	76,7	58,1	<b>52,7</b>	48,9	47,0	47,2
	F9-3:1	81,0	57,3	<b>50,7</b>	45,6	45,2	45,3	45,3
	F9-4:1	76,0	56,4	<b>44,9</b>	42,4	42,0	41,2	41,1
	S5-2.3:1	184,5	79,0	65,3	<b>59,0</b>	56,9	56,1	57,2
	S5-3:1	76,2	58,2	<b>51,2</b>	46,5	45,2	45,0	45,0
	S5-4:1	74,2	54,0	<b>42,6</b>	41,3	40,4	40,1	41,5
C9	K-2.3:1	145,9	75,7	66,5	<b>58,4</b>	57,7	56,5	56,0
	K-3:1	118,9	62,4	<b>56,3</b>	53,6	52,1	51,0	50,9
	K-4:1	101,8	59,6	<b>53,0</b>	50,9	49,7	49,0	49,2
	F9-2.3:1	179,3	78,5	68,9	<b>65,1</b>	64,9	62,8	63,0
	F9-3:1	113,1	58,4	<b>51,2</b>	49,6	49,5	49,1	49,1
	F9-4:1	94,9	55,7	<b>50,5</b>	48,4	47,7	46,5	46,0
	S5-2.3:1	137,6	73,4	63,6	<b>60,3</b>	58,7	57,4	57,2
	S5-3:1	103,1	58,2	<b>50,0</b>	48,1	47,7	46,5	46,6
	S5-4:1	86,9	54,4	<b>47,3</b>	45,7	45,5	45,7	46,1

Hamur karışımlarına ait mini çökme çapı değerleri Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. PCE tipinden ve C<sub>3</sub>A oranından bağımsız olarak katkı dozajının artmasıyla karışımların mini çökme çapı artmıştır. Ancak karışımda belirli bir dozajın üzerinde katkı kullanılması, mini çökme çapını ciddi şekilde değiştirmemiştir, hatta bazı karışımların mini çökme çapında belli oranda azalmaya neden olmuştur. Bu durumun, karışımların ayrışma eğilimini artıran yüksek akıcılığa bağlı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Mini çökme çapı değeri Marsh hunisi akış süreleri ile genellikle paralellik göstermektedir. Ancak PCE anyonik yük yoğunluğu değişiminin mini çökme çapı üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır (Çizelge 4.10).

**Çizelge 4.10.** Hamur karışımlarına ait mini çökme çapı değerleri (cm)

Çimento	PCE	PCE/çimento oranı (% , ağırlıkça)						
		0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
C2	K-2.3:1	17,3	19,0	19,1	19,3	19,8	19,9	19,8
	K-3:1	17,1	18,8	19,2	19,1	19,8	19,7	19,7
	K-4:1	18,8	19,3	20,1	19,6	20,8	19,0	19,5
	F9-2.3:1	17,3	18,8	19,0	19,0	18,9	19,1	18,9
	F9-3:1	18,1	18,9	19,0	19,0	19,1	19,1	19,0
	F9-4:1	18,7	18,6	18,9	19,9	19,8	20,0	19,9
	S5-2.3:1	15,6	17,5	18,3	18,2	18,6	19,0	18,9
	S5-3:1	18,0	18,9	19,2	19,1	19,3	19,3	19,3
	S5-4:1	18,9	19,4	20,1	21,6	20,4	20,4	20,2
C3	K-2.3:1	17,1	18,1	18,3	18,5	19,6	20,7	20,2
	K-3:1	17,5	17,9	18,2	18,5	19,5	19,6	19,5
	K-4:1	19,4	19,6	19,7	20,0	19,7	19,8	20,0
	F9-2.3:1	15,6	17,9	18,0	19,1	19,3	19,2	19,1
	F9-3:1	17,9	18,0	18,2	18,3	19,0	19,4	19,2
	F9-4:1	18,1	19,6	19,7	19,3	19,7	20,1	20,0
	S5-2.3:1	16,0	18,1	18,5	18,1	18,5	18,5	18,6
	S5-3:1	17,6	18,6	19,2	19,1	19,3	19,3	19,2
	S5-4:1	19,2	19,8	21,0	21,4	21,3	21,4	21,0
C6	K-2.3:1	18,0	18,8	18,6	20,3	20,8	20,8	20,7
	K-3:1	17,9	18,3	18,3	19,4	19,4	19,5	19,6
	K-4:1	19,1	19,4	19,8	19,5	20,2	19,9	20,0
	F9-2.3:1	15,7	18,1	18,4	19,6	19,5	19,5	19,4
	F9-3:1	18,1	18,1	18,6	19,0	19,0	19,1	20,2
	F9-4:1	18,4	19,7	19,8	19,9	20,0	20,1	20,0

**Çizelge 4.10.** Hamur karışımlarına ait mini çökme çapı değerleri (cm) (devam)

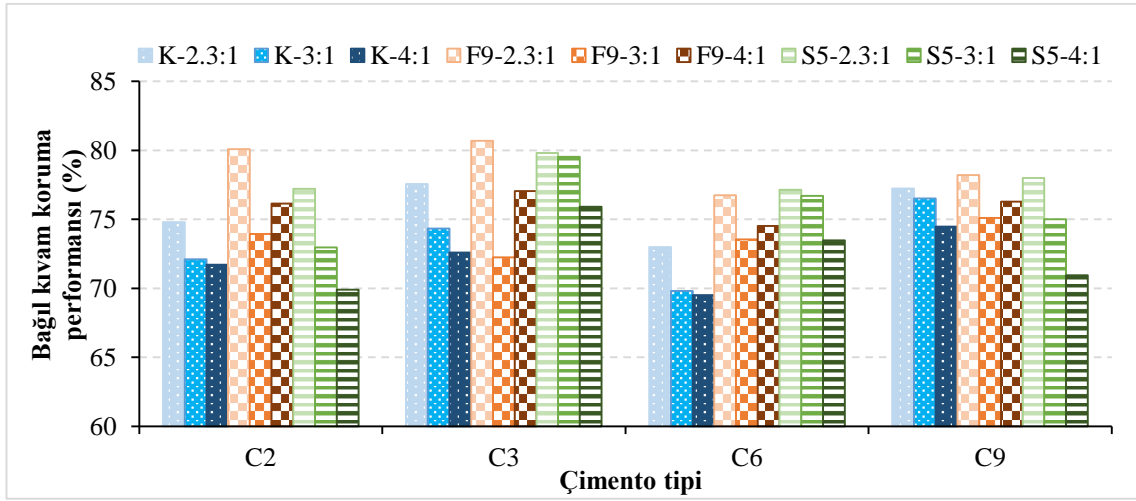
Çimento	PCE	PCE/çimento oranı (% , ağırlıkça)						
		0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
C6	S5-2.3:1	15,8	17,7	17,2	18,5	19,1	19,1	19,0
	S5-3:1	18,1	18,1	18,2	18,5	18,9	19,0	19,1
	S5-4:1	19,6	18,3	18,7	19,3	19,4	19,2	19,2
C9	K-2.3:1	17,6	18,5	18,8	20,5	19,6	20,6	20,3
	K-3:1	17,8	17,5	17,7	18,2	18,4	19,1	19,1
	K-4:1	18,3	18,9	19,5	19,5	19,4	19,2	19,2
	F9-2.3:1	13,0	18,1	19,1	19,1	19,7	19,7	19,6
	F9-3:1	17,3	18,8	19,3	19,0	19,4	19,4	19,2
	F9-4:1	17,6	20,1	19,7	19,2	19,6	19,4	19,5
	S5-2.3:1	16,7	18,0	17,7	18,8	18,9	19,0	18,9
	S5-3:1	17,8	18,5	19,1	19,3	19,4	19,3	19,3
	S5-4:1	18,1	18,7	19,3	19,1	18,0	19,2	19,1

#### **Harç karışımlarının zamana bağlı davranışları**

Harç karışımlarının 60 dk içindeki bağıl kıvam koruma değerleri Şekil 4.20’de gösterilmiştir. C<sub>3</sub>A’nın suyla temas etmesiyle oluşan etrenjitin suyu hızlı şekilde tüketmesi sonucu, karışımın işlenebilirliği azalmaktadır (Mehta ve Monteiro, 2010). PCE tipinden bağımsız olarak, çimento C<sub>3</sub>A içeriği artışının karışımların kıvam koruma performansına belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu durumun, çimentonun su ile temasından ölçümün yapıldığı zamana kadar geçen sürede C<sub>3</sub>A reaksiyonlarının önemli ölçüde tamamlanmış olmasına bağlanabilir.

Çimento C<sub>3</sub>A içeriğinden bağımsız olarak, karışımların kıvam koruma performansı, genellikle PCE’nin anyonik grup tipine ve anyonik yük yoğunluğuna göre değişkenlik göstermiştir. Buna göre, anyonik yük yoğunluğunun 2.3:1’den 3:1’e artmasıyla tüm PCE’lerin kıvam koruma performansı azalmıştır. Ancak, yük yoğunluğunun 3:1’den 4:1’e artmasıyla karboksilat ve sülfonat içeren PCE’lerde aynı trend görülürken, fosfat içeren PCE’nin kıvam koruma performansı %5’e kadar artmıştır. Anyonik yük yoğunluğunun artmasıyla birlikte adsorpsiyon miktarı artmıştır (Şekil 4.14). Böylece çözeltide serbest kalan polimer azalır ve PCE’nin zamana bağlı adsorpsiyonu azalır. Bu nedenle PCE anyonik yük yoğunluğundaki artışla, karışımların başlangıç yayılma

değerleri yüksek olurken zamana bağlı düşük adsorpsiyon sonucu kıvam koruma performansları azalmıştır. Ancak, F9-4:1'in çimentoyla güçlü adsorpsiyon bağı kurması nedeniyle (Stecher ve Plank, 2019) zamanla sülfat iyonlarının desorpsiyon etme özelliğine baskın gelmesi sonucu kıvam koruma performansının daha iyi olabileceği değerlendirilmiştir (Zingg vd., 2015; Han ve Plank, 2013). Sonuç olarak, kıvam koruma performansı bakımından anyonik yük yoğunluğu düşük olan K-2.3:1, F9-2.3:1 ve S5-2.3:1 katkıları 60.dk'da en iyi kıvam koruma performansını sergilemişlerdir. Bu PCE'lerin birbirine çok yakın şekilde %73-83 arasında değişen kıvam koruma performanslarına sahip olduğu görülmüştür.



**Şekil 4.20.** Harç karışımlarının 60.dk bağlı kıvam koruma performansı

### Reolojik özellikler

Hamur ve harç karışımlarının reolojik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla, her bir karışım için ayrı ayrı kayma gerilmesi/viskozite-deformasyon hızı grafiği (akma eğrisi) çizilmiştir. Elde edilen akma eğrilerinin, Herschel-Bulkley modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Buna göre, hamur karışımları için elde edilen viskozite ve D.EKG değerleri Şekil 4.21 ve 4.22'de gösterilmiştir.

Sonuçlara göre,  $C_3A$  oranının artması, karışımların reolojik özelliklerini genellikle olumsuz etkilemiştir. Alçı varlığında  $C_3A$ 'nın su ile teması sonucu,  $C_3A$ 'nın yüksek reaktivitesi nedeniyle (Zingg vd., 2008; Mehta ve Monteiro, 2010) hızlı şekilde etrenjit oluşur. Etrenjit, suyu tüketerek karışımın katılaşmasına ve akıcılığının azalmasına neden

olur (Mardani-Aghabaglou vd., 2016; Taylor, 1997). Bu nedenle, C<sub>3</sub>A oranının artmasıyla karışımların viskozite ve D.EKG değeri artmıştır. Literatürde çimento-PCE uyumu konusunda C<sub>3</sub>A'nın rolünü araştıran çok sayıda çalışma mevcuttur. Bazı araştırmacılar, karışımlara PCE ilavesinin, çimento bileşenlerinin çözünme hızını yavaşlatacağını (Prince vd. 2003), dolayısıyla etrenjit oluşumunun gecikebileceği belirtilmiştir (Kreppelt vd., 2002). Adsorpsiyonla birlikte PCE'nin çimento yüzeyini kaplaması suyun temasını kısıtlar ve hidrasyon reaksiyonlarının gecikmesine neden olur (Mardani-Aghabaglou vd., 2017b; 2021). Ancak bunun tam aksine, PCE'nin varlığında etrenjitin oluşum hızının arttığını ve monosülfonatin çökmesini hızlandırdığını ileri süren çalışmalar da mevcuttur (Roncero vd., 2002; Yu vd., 2013).

Çimento tipinden bağımsız olarak, 0.32 ve 0.35 s/ç oranına sahip hamur karışımlarında 2.3:1 ve 4:1 anyonik yük yoğunluğuna sahip PCE'ler, 3:1'e göre karışımların reolojik parametrelerini iyileştirmiştir (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22). Ancak söz konusu oranın artması (4:1), azalmasına (2.3:1) kıyasla, hamur karışımlarında daha düşük viskozite ve D.EKG değerinin elde edilmesini sağlamıştır. Yük yoğunluğu artışı ile elde edilen etki, PCE dozajının %0.10'dan %0.15'e artmasıyla daha da belirginleşmiştir. Daha önce detaylıca anlatıldığı üzere, anyonik yük yoğunluğunun artması, PCE'nin çimentoya adsorpsiyonun artmasına neden olmuştur. Daha yüksek miktarda adsorpsiyon ise genellikle daha yüksek dispersiyon etkisinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla hamur karışımlarında PCE anyonik yük yoğunluğunun artması, viskozite ve D.EKG'nin iyileşmesini sağlamıştır (Li vd., 2020; Sun vd., 2021; Wang vd., 2021). Bununla birlikte, düşük adsorpsiyona rağmen, PCE anyonik yük yoğunluğu kritik bir sınırın altında olduğunda reolojik özellikler iyileşmiştir. Ancak, bu durumda PCE'nin etkinliğini belirleyen önemli parametrelerden bir diğerinin de polimerin moleküler konformasyonu olduğu dikkate alınmalıdır (Shu vd., 2016:2019; Zhao vd., 2017). PCE anyonik grup yoğunluğunun artması, polimer ana zincirinin rijitliğini bozarak büzülmesine neden olabilmektedir. Bu durumda, PCE'nin etki alanını belirleyen hidrodinamik çap (R<sub>h</sub>) küçülür ve dispersiyon performansı azalır (Hirata vd., 2017). Ancak, bu çalışmada kullanılan PCE'lerde, genellikle, anyonik grup içeriğinin artmasıyla artan adsorpsiyon, büzülmenin neden olduğu adsorpsiyonun azalması etkisine göre daha baskın olmuştur. Bu nedenle K-4:1, F9-4:1 ve S5-4:1 katkıları, diğer katkılardan daha iyi performans

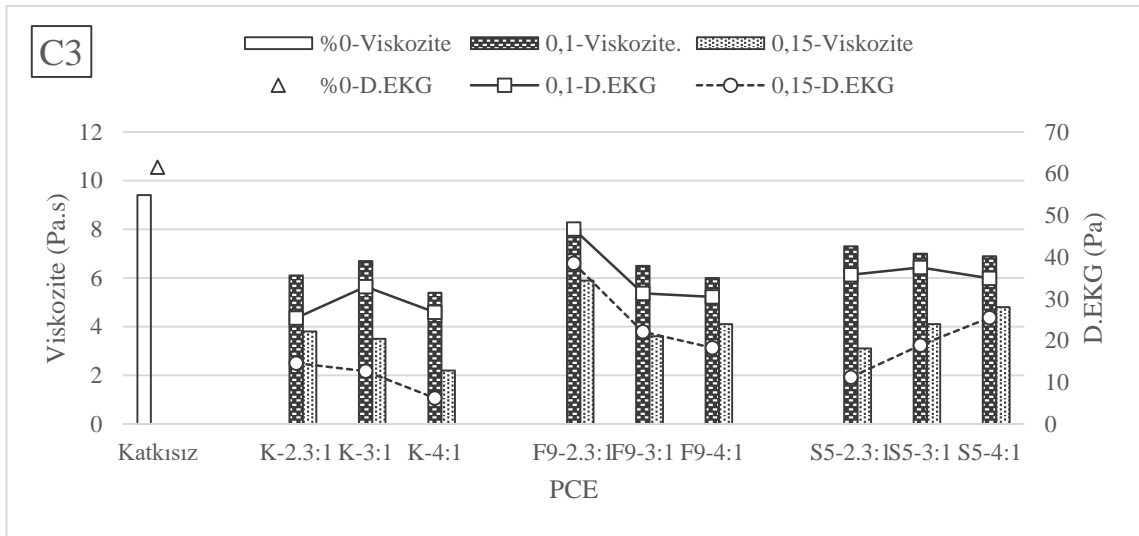
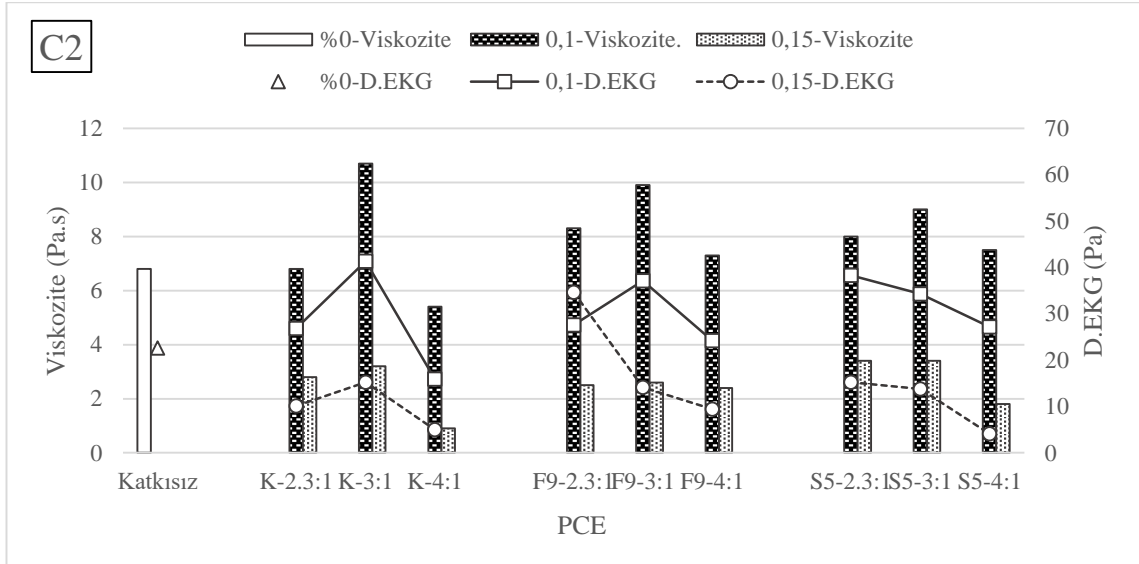
sergilemiştir. Bununla birlikte, düşük anyonik yük yoğunluğu, polimer ana zincir rijitliğini artırarak gerginleşmesine neden olabilmektedir. Bu durum, polimerin hidrodinamik çapının, sonuç olarak PCE'nin etkili alanının artmasını sağlamış olabilir. Böylelikle düşük adsorpsiyonun, PCE'nin dispersiyon performansına olumsuz etkisi telafi edilmiş olabilir. Dolayısıyla anyonik yük yoğunluğundaki azalma, reolojik parametreler üzerinde olumlu etki göstermiş olabilir.

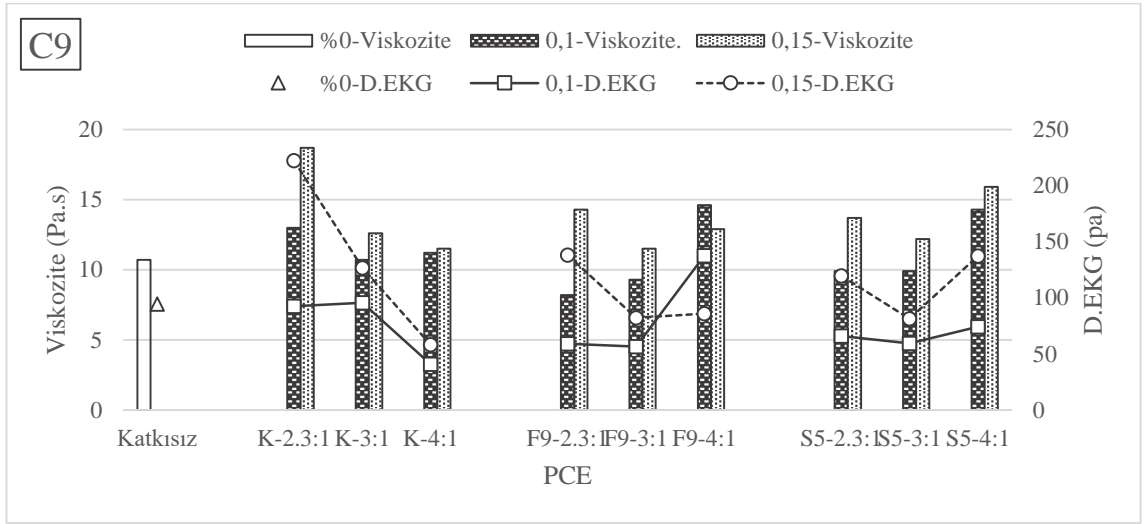
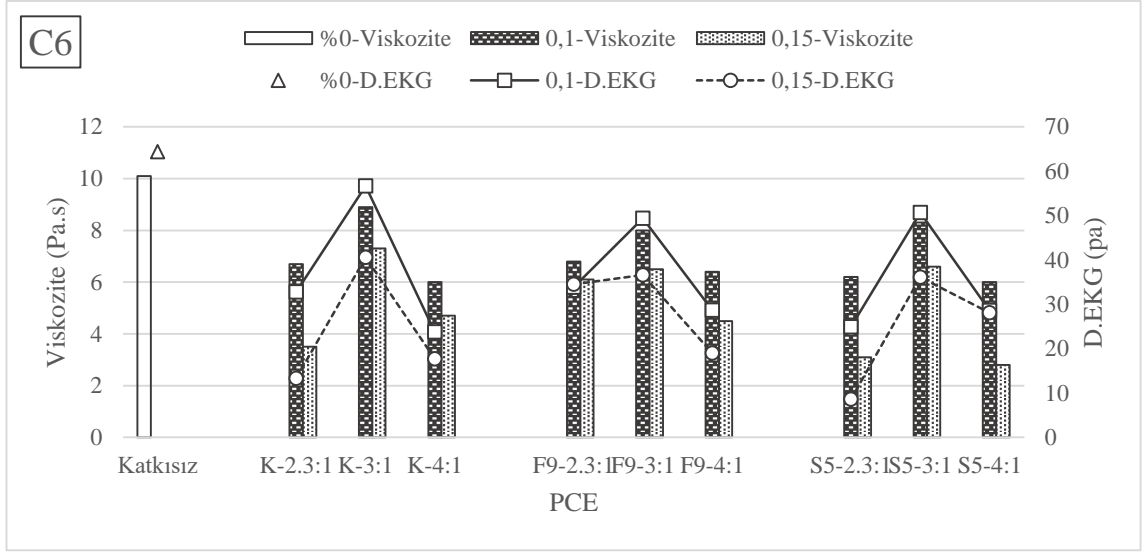
0.32 s/ç oranında C9 çimentosu ile hazırlanan karışımların diğer çimentolardan farklı davranış sergilediği görülmüştür. PCE ilavesiyle birlikte ortaya çıkan dispersiyon etkisi, C<sub>3</sub>A bileşenlerinin su ile etkileşimini artırmaktadır. PCE'nin dispersiyon etkisi nedeniyle daha fazla C<sub>3</sub>A'nın su ile temas etmesi, C<sub>3</sub>A hidratasyonunu artırmaktadır. Suyun etrenjit oluşumu ile hızlı tüketimi karışımın reolojik özelliklerini olumsuz etkiler. Ek olarak, PCE anyonik yük yoğunluğunun artması, adsorpsiyon ve dispersiyon performansını iyileştirir. Bu nedenlerle reolojik özellikler açısından C9 çimentosu ile hazırlanan hamur karışımlarına PCE ilavesi düşük C<sub>3</sub>A'lı çimentolu karışımlar kadar etkili olmamıştır. Bu etki, PCE dozajının %0.10'dan %0.15'e artmasıyla daha da belirginleşmiştir. Fakat bu durum, 0.35 s/ç oranında hazırlanan karışımlarda ortamda yeterince suyun olması nedeniyle görülmemiştir.

Literatürde, anyonik grupların PCE'nin dispersiyon performansına etkisinin fosfat>sülfonat>karboksilat sırasıyla olduğunu belirten çok sayıda çalışma mevcuttur (Zhao vd., 2018a; Sowidnich vd., 2015; Özen, 2019). Fosfatın üstün dispersiyon performansı nedeniyle anyonik yük yoğunluğunun artmasıyla birlikte, en üstün performansın da F9-4:1 katkısı ile elde edilmesi beklenmekteydi. Ancak anyonik yük yoğunluğu yüksek katkıları kendi aralarında karşılaştırıldığında, en etkili reolojik performans S5-4:1 katkısı ile elde edilmiştir. Fosfat ikameli katkı, sülfonat ikameli olana göre daha yüksek molekül ağırlığına sahiptir (Stecher ve Plank, 2019). Bu nedenle, anyonik yük yoğunluğunun artmasıyla, fosfat içeren PCE'nin büzülmesinin sülfonata göre daha fazla olabilir. Bu nedenle, S5-4:1'nin adsorpsiyon ve dispersiyon performansı, F9-4:1'den daha yüksektir.

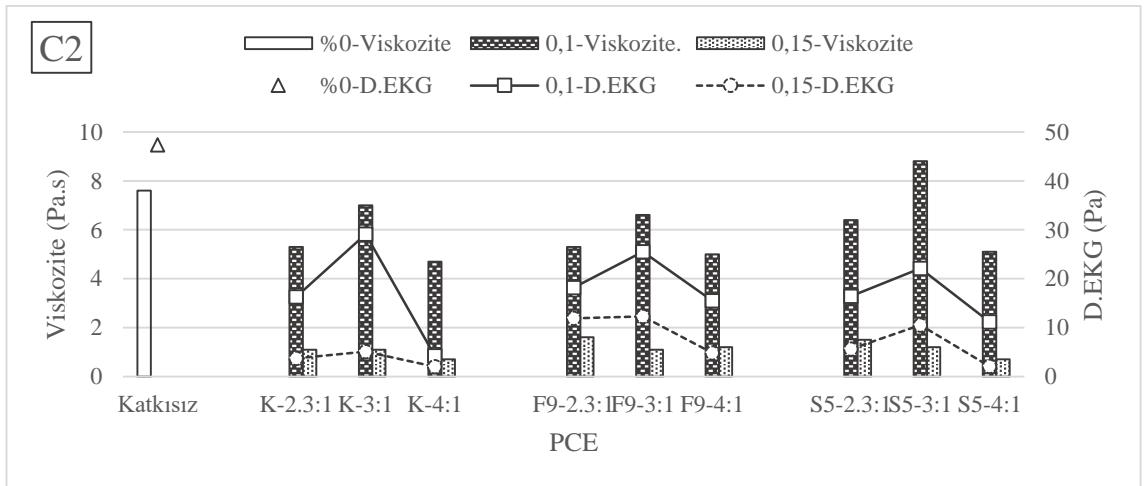
PCE anyonik yük yoğunluğunun azalması, hamur karışımlarında Marsh hunisi akış süresi ile reolojik parametreler üzerinde farklı etki göstermiştir. Akış süresinin belirlenmesinde

kullanılan karışımlardaki PCE dozajının reoloji deneyinde kullanılan PCE dozajına göre çok daha yüksek olması, bu farkın büyük ölçüde oluşmasına neden olmuştur. PCE'ler farklı dozajlarda farklı adsorpsiyon davranışı sergileyebilmektedir (Dalas vd., 2015a; Zhao vd., 2017). Çimento tipinden bağımsız olarak 0.32 s/ç oranına sahip, karboksilat, fosfat ve sülfonat esaslı PCE içeren hamur karışımlarında anyonik yük yoğunluğunun artması ile kontrol PCE'ye göre viskozitenin şiddetinde sırasıyla %50, %39 ve %61'e varan azalma elde edilmiştir. Benzer şekilde; karboksilat, fosfat ve sülfonat esaslı PCE içeren D.EKG değerlerinde %61, %53 ve %50'ye varan azalma görülmüştür. 0.35 s/ç oranına sahip karboksilat, fosfat ve sülfonat esaslı PCE içeren hamur karışımlarında ise viskozitedeki azalma %36, %28 ve %41'e varan oranlarda iken, D.EKG değerindeki azalma ise %30, %47 ve %52'ye varan oranlarda olmuştur.

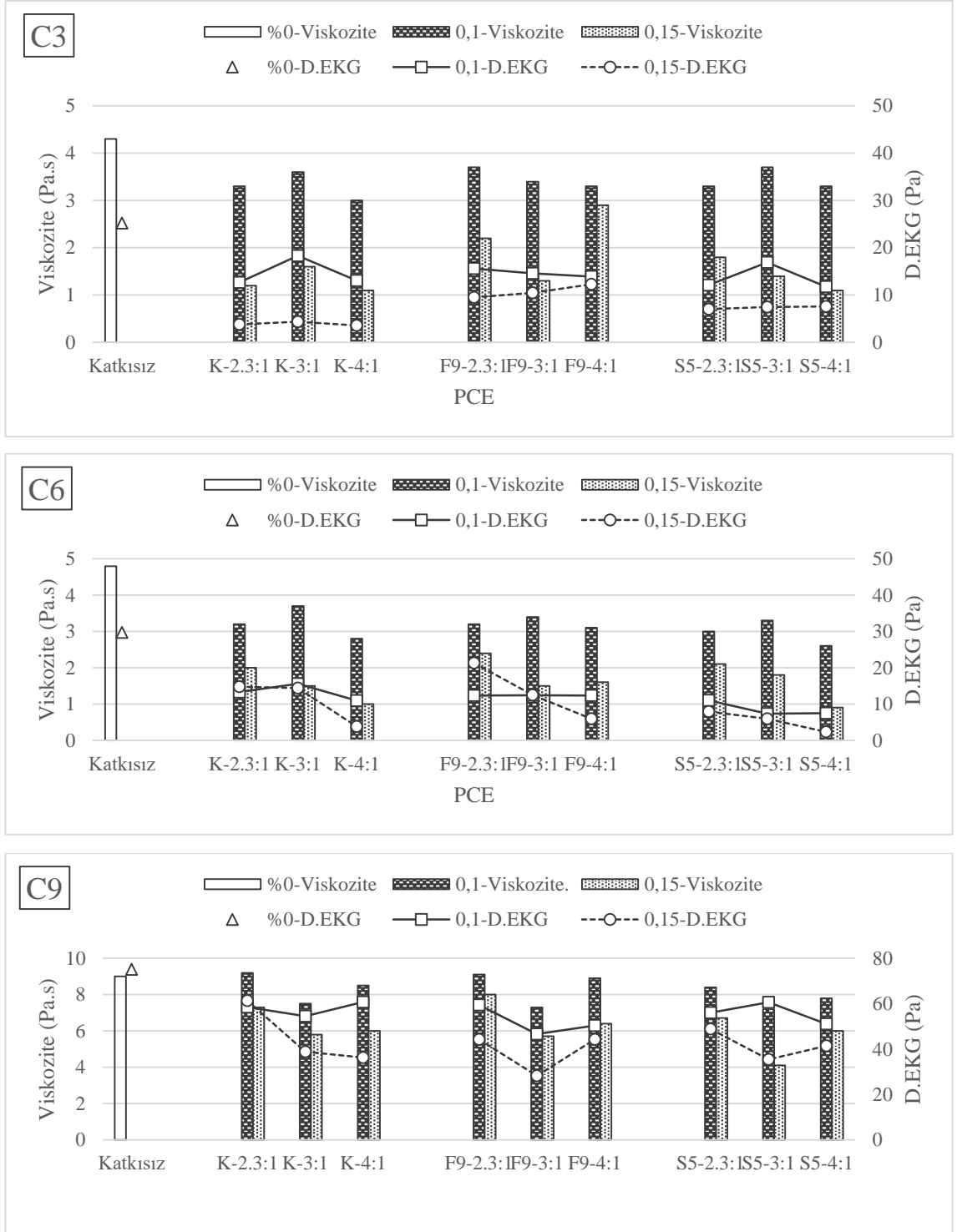




**Şekil 4.21.** 0.32 s/ç oranına sahip hamur karışımlarının viskozite ve D.EKG değerleri





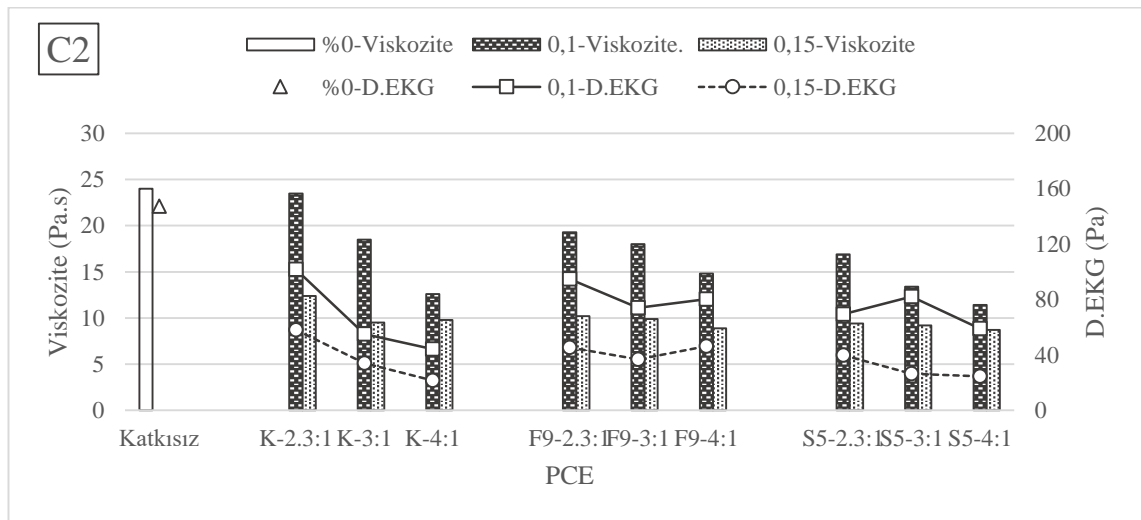


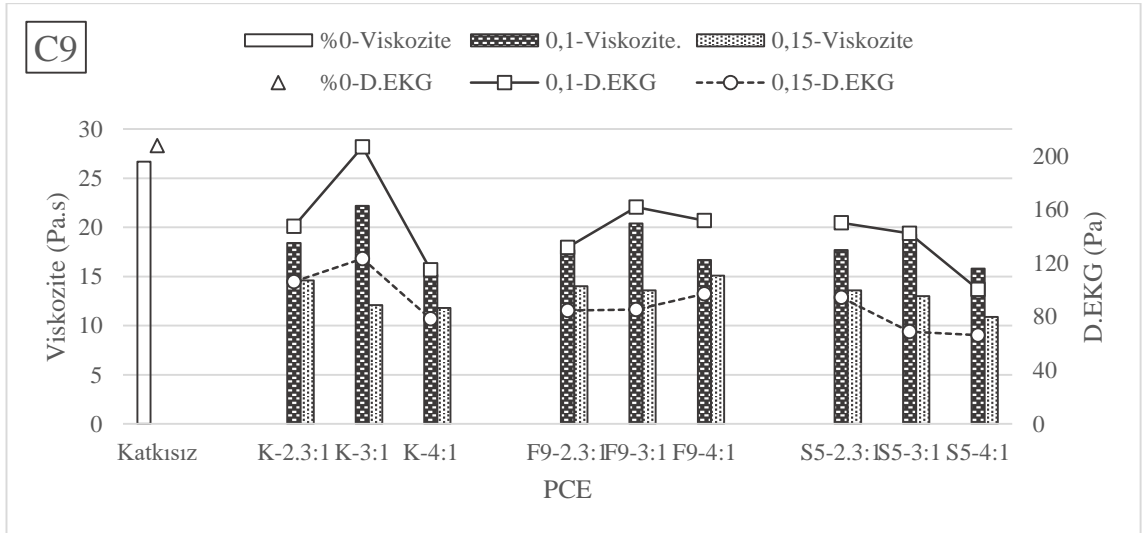
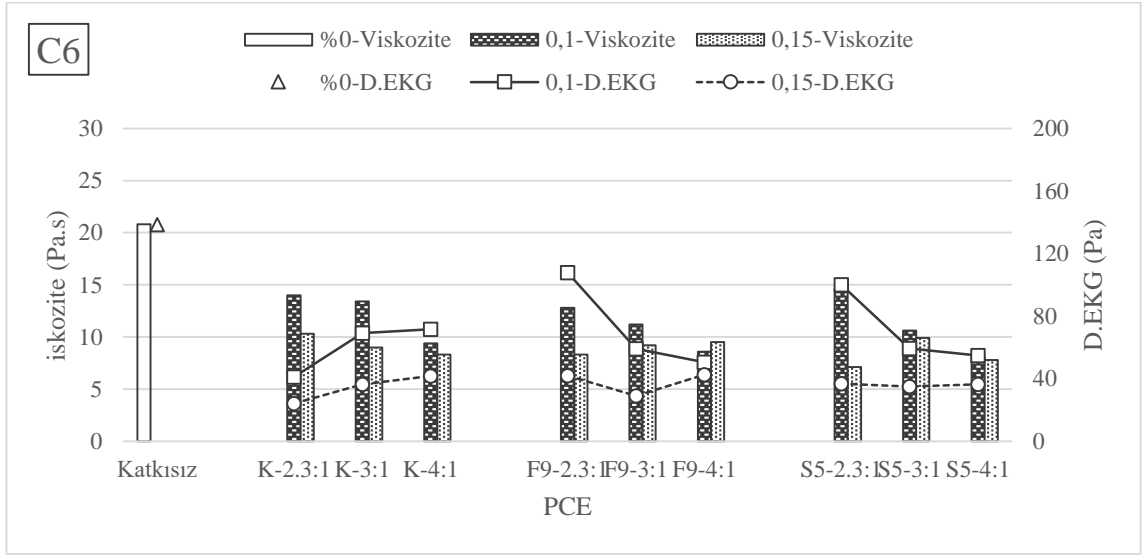
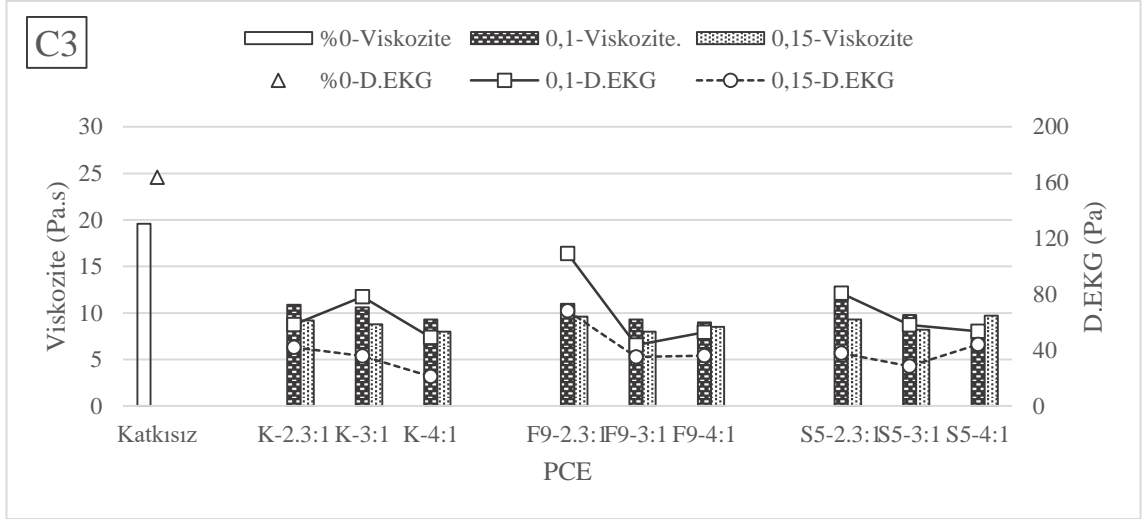
**Şekil 4.22.** 0.35 s/ç oranına sahip hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değeri

Şekil 4.23, harç karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerlerini göstermektedir. PCE tipinden bağımsız olarak, genellikle harç karışımlarının reolojik parametreleri, artan

çimento C<sub>3</sub>A içeriği ile artmıştır. Ancak daha düşük C<sub>3</sub>A içeriğine sahip olmasına rağmen C2 çimentosunun reolojik parametreleri C3 çimentosuna göre daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni, C2 çimentosunun daha yüksek C<sub>3</sub>S içeriğinden ve belki de PCE'nin C<sub>3</sub>S'nin çözünmesi üzerindeki hızlandırıcı etkisinden kaynaklanıyor gibi görünmektedir. En kötü reolojik performans, hamur karışımlarına benzer şekilde C9 çimentosu ile elde edilmiştir.

Çimento C<sub>3</sub>A içeriğinden bağımsız olarak PCE anyonik yük yoğunluğunun artması, C9 çimentosu hariç, harç karışımlarının reolojik parametrelerini olumlu etkilemiştir. Çimento-PCE uyumsuzluğu bakımından harç karışımları, hamur karışımlarına göre kısmen farklı davranış sergilemiştir. Hamur karışımlarında koloidal kuvvetlerin etkisi büyük iken harç karışımlarında taneler arası sürtünme kuvvetlerinin etkisi daha baskındır (Shu vd., 2019, Krieger ve Dougherty, 1959). Bu nedenle harç karışımlarında PCE anyonik yük yoğunluğunun azalmasıyla reolojik parametrelerde düşüş gözlenmiştir. Çimento tipinden bağımsız olarak, harç karışımlarında en etkili performans, hamur karışımlarına benzer şekilde, K-4:1, F9-4:1 ve S5-4:1 ile elde edilmiştir. Bu PCE'ler arasında ise en etkili performansı S5-4:1 sergilemiştir.

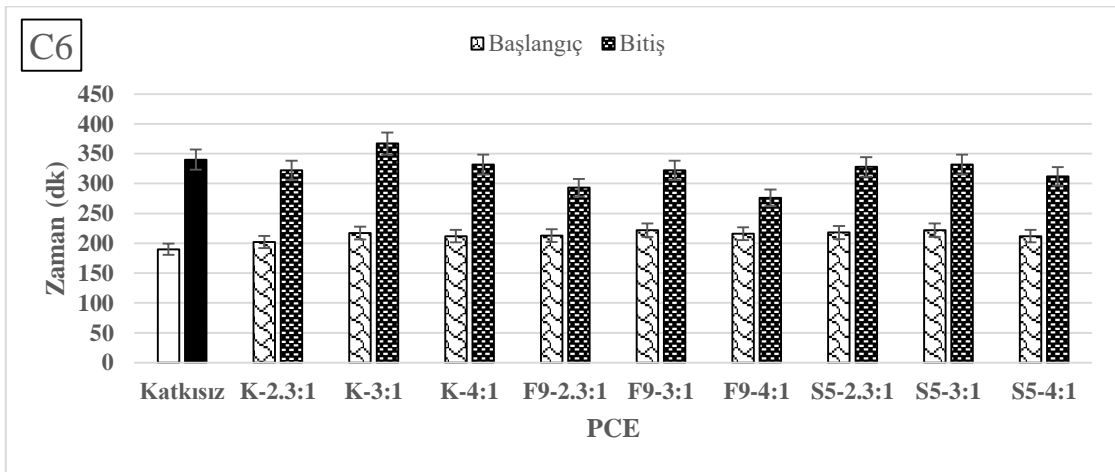
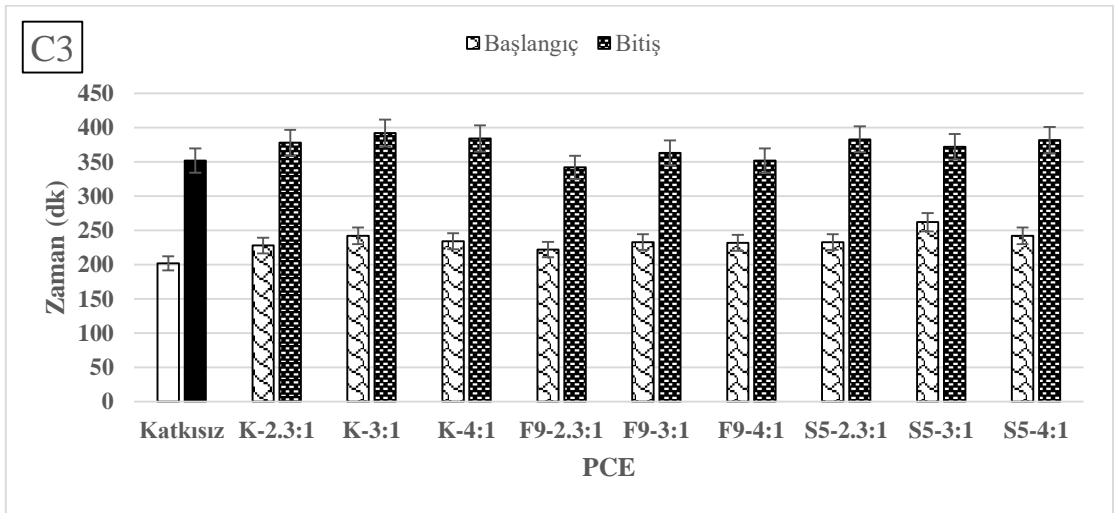
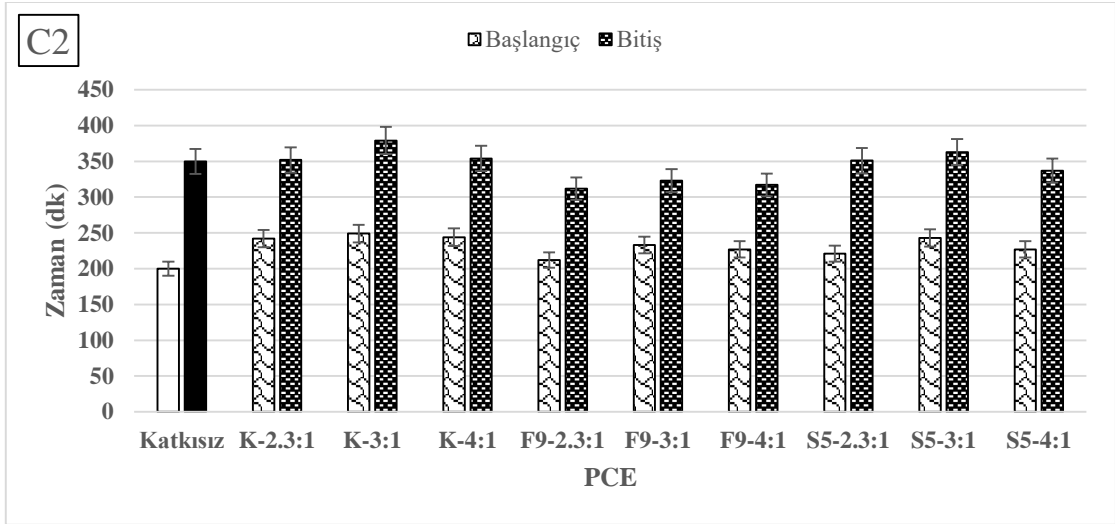


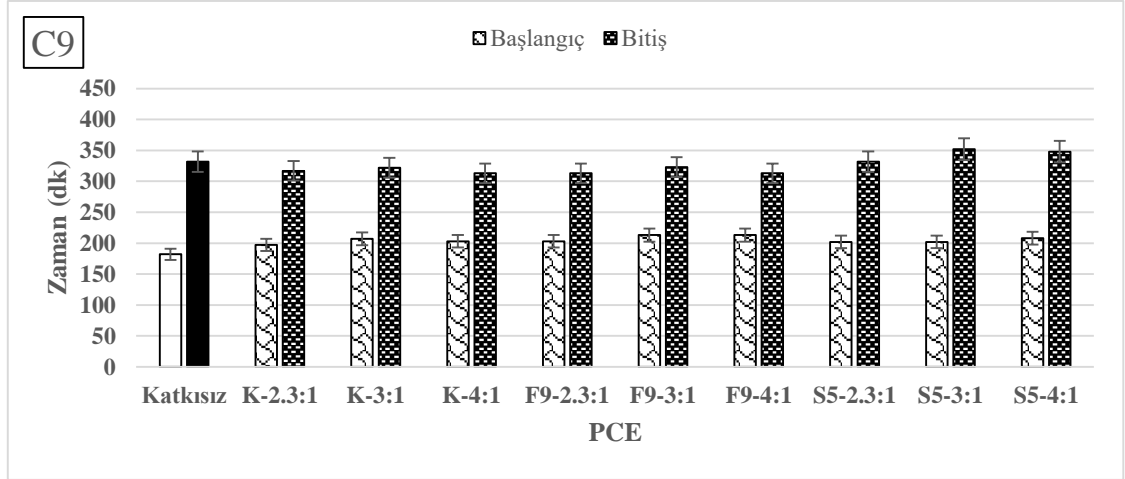


**Şekil 4.23.** Harç karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değeri

## Priz süresi

Karışımlara ait başlangıç ve bitiş priz süreleri Şekil 4.24'te gösterilmiştir. PCE içeriğinden bağımsız olarak, çimento C<sub>3</sub>A içeriğinin artması priz süresinin kısalmasına neden olmuştur. En kısa priz süresi C9 ile elde edilmiştir. Çimento C<sub>3</sub>A içeriğinden ve PCE anyonik grup tipinden bağımsız olarak, hamur karışımlarına PCE ilavesi, başlangıç ve bitiş priz süresini uzatmıştır. Burada, PCE'nin priz geciktirme etkisi belirgin şekilde görülmektedir. PCE anyonik yük yoğunluğunun karışımların başlangıç ve bitiş süreleri üzerindeki etkisi farklı olmuştur. Anyonik yük yoğunluğunun 2.3:1'den 3:1'e artması, priz süresinin uzamasına neden olmuştur. Ancak yük yoğunluğunun 3:1'den 4:1'e artması, priz süresinin kısalmasına yol açmıştır. Literatürde, PCE'nin çimentonun priz süresine etkisi iki mekanizma ile açıklanmıştır. İlk olarak, PCE anyonik grupları çimento yüzeyindeki Ca<sup>+2</sup> ile kompleks oluşturarak çimento taneciğinin yüzeyini kaplar ve suyun difüzyonunu zorlaştırır. Böylece hidrasyon reaksiyonları yavaşlar. Ayrıca, PCE'nin etrenjit ve C-S-H gibi hidrasyon ürünlerine adsorpsiyonu da hidrate ürünlerin büyümesini engeller (Kong vd., 2016; Marchon ve Flatt, 2016). Bu durum, priz süresinin uzamasına neden olur. İkinci olarak ise, PCE'nin adsorpsiyonuyla ortaya çıkan dispersiyon etkisi, topaklaşan çimentonun dağılmasını sağlar. Bu durum, çimento taneciklerinin su ile temas eden yüzeyinin artmasına ve dolayısıyla hidrasyon reaksiyonlarının hızlanmasına yol açar (Altun vd., 2022b). Böylece, priz süresi kısalmaktadır. Şekil 4.18'deki adsorpsiyon miktarları değerlendirildiğinde, PCE'nin priz süresine etkisinde yukarıda bahsedilen iki mekanizmanın da görüldüğü belirlenmiştir. PCE anyonik grup türünden bağımsız olarak, PCE'nin anyonik yük yoğunluğunun 2.3:1'den 3:1'e yükselmesi adsorpsiyonu artırarak, çimento hidrasyonunun azalmasına, başlangıç ve bitiş priz sürelerinin yaklaşık %14'e kadar azalmasına neden olmuştur. Bununla birlikte, yük yoğunluğunun 3:1'den 4:1'e artmasıyla dispersiyon etkisinin artması, başlangıç ve bitiş priz sürelerinde ihmal edilebilir bir azalma ile sonuçlanmıştır. Ayrıca, başlangıç ve bitiş süreleri bakımından en kısa priz süresi fosfat içeren PCE'ler ile elde edilirken, en uzun priz süresi kontrol PCE ile elde edilmiştir. Fosfat ve sülfonat içeren PCE'lerin C<sub>3</sub>S'in çözünmesini hızlandırdığı ifade edilen çalışmalar mevcuttur (Stecher ve Plank, 2019; Pirazolli vd., 2005). Bu çalışmada, fosfat anyonik grubunun prizi hızlandırmada daha etkili olduğu görülmüştür.





**Şekil 4.24.** Hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri

### **Birim hacim ağırlığı, hava içeriği ve su emme kapasitesi değerleri**

Harç karışımlarına ait taze ve sertleşmiş hal birim hacim ağırlığı, hava içeriği ve su emme kapasitesi değerleri Çizelge 4.11’de gösterilmiştir. Buna göre, C<sub>3</sub>A içeriğinden bağımsız olarak PCE tipi değişimi, karışımların incelenen özelliklerini önemli mertebede etkilememiştir. PCE tipinden bağımsız olarak, C2, C3 ve C6 çimentoları için taze ve sertleşmiş hal birim hacim ağırlıkları sırasıyla 2170-2240 kg/m<sup>3</sup> ve 2160-2210 kg/m<sup>3</sup>, hava içeriği %6.2-7.2 arasında, su emme oranı %8-9 arasında ölçülmüştür. Ancak C9 çimentosu ile hazırlanan karışımlar, incelenen tüm özellikler bakımından en kötü performansı sergilemiştir. Diğer çimentolara kıyasla, C9 çimentosu ile üretilen karışımlarda, yüksek hava içeriğine bağlı olarak daha düşük taze ve sertleşmiş birim hacim ağırlığı elde edilmiştir. C9 çimentosunun C<sub>3</sub>A içeriğinin yüksek olmasının yanında yüksek inceliğe sahip olması, çimentonun su ile hızlı şekilde reaksiyona girerek yüksek miktarda etrenjit oluşmasına yol açmaktadır. Oluşan etrenjitin suyu hızlı şekilde tüketmesi nedeniyle karışımın işlenebilirliği azalmakta ve karışımda hapsolmuş hava içeriği artmaktadır (Dalas vd., 2015b; Zingg vd., 2008; Kong vd., 2013).

**Çizelge 4.11.** Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş birim hacim ağırlığı, hava içeriği ve su emme kapasitesi sonuçları

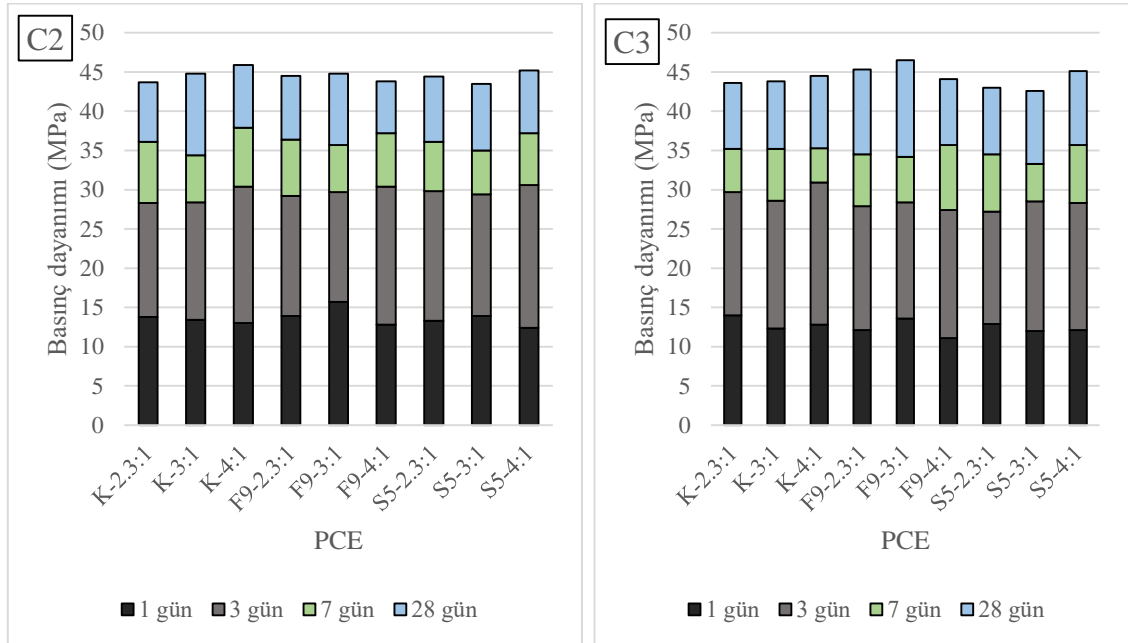
Çimento	PCE	Taze	Sertleşmiş	Hava	Su
		BHA*	BHA*	içeriği	emme
		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	%
C2	K-2.3:1	2210	2170	6,6	8,4
	K-3:1	2220	2200	6,5	8,8
	K-4:1	2220	2200	6,6	8,6
	F9-2.3:1	2190	2180	6,3	8,7
	F9-3:1	2170	2160	7,0	8,9
	F9-4:1	2240	2210	6,2	8,2
	S5-2.3:1	2210	2200	6,3	8,4
	S5-3:1	2190	2170	6,5	8,8
	S5-4:1	2240	2210	6,3	8,1
C3	K-2.3:1	2230	2190	7,2	8,6
	K-3:1	2220	2200	6,3	8,8
	K-4:1	2240	2220	6,5	8,7
	F9-2.3:1	2220	2200	6,6	8,7
	F9-3:1	2210	2200	6,8	9,0
	F9-4:1	2210	2190	6,7	8,2
	S5-2.3:1	2210	2200	6,7	8,7
	S5-3:1	2210	2210	7,0	9,0
	S5-4:1	2240	2220	6,3	8,0
C6	K-2.3:1	2190	2160	7,6	8,5
	K-3:1	2180	2170	6,8	8,8
	K-4:1	2200	2180	7,0	9,2
	F9-2.3:1	2210	2180	6,7	8,5
	F9-3:1	2190	2170	6,5	9,0
	F9-4:1	2180	2160	6,3	8,7
	S5-2.3:1	2220	2200	7,1	9,0
	S5-3:1	2190	2180	6,8	9,0
	S5-4:1	2220	2190	6,8	8,3
C9	K-2.3:1	2170	2160	8,0	9,5
	K-3:1	2170	2150	7,3	9,1
	K-4:1	2160	2130	8,2	9,4
	F9-2.3:1	2140	2130	7,8	9,2
	F9-3:1	2150	2130	7,6	9,3
	F9-4:1	2110	2090	8,1	9,5
	S5-2.3:1	2150	2140	7,9	9,6
	S5-3:1	2130	2120	7,9	9,4
	S5-4:1	2160	2140	7,5	9,0

\*BHA=Birim hacim ağırlığı

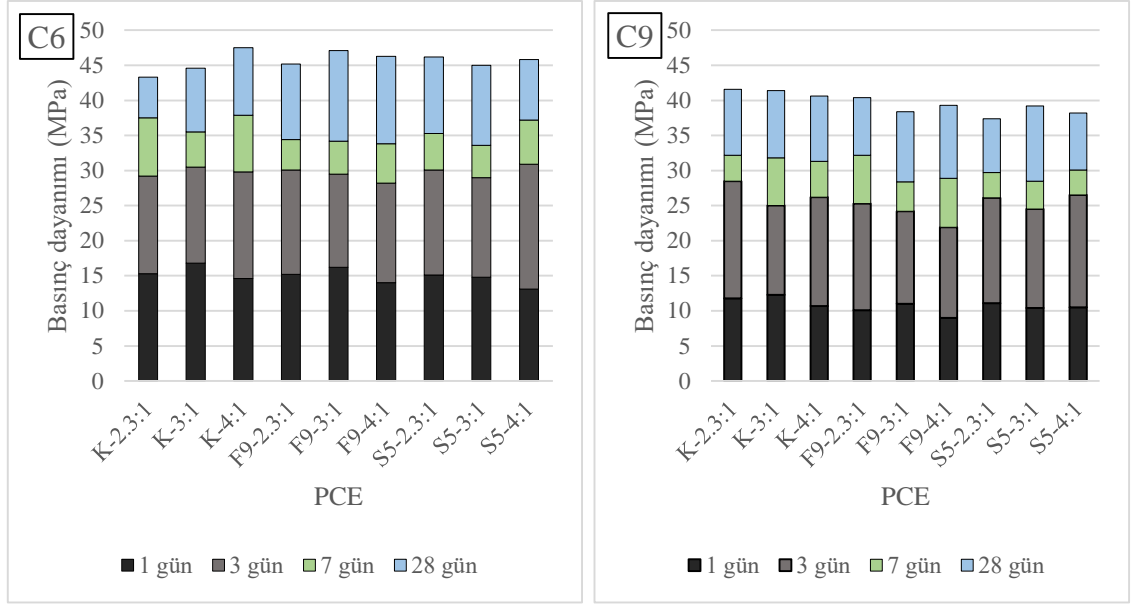
## Basınç dayanımı

Hazırlanan harç karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları Şekil 4.25'te gösterilmiştir. PCE tipinden bağımsız olarak, çimento C<sub>3</sub>A içeriğinin yanında C<sub>3</sub>S içeriği de özellikle erken yaş basınç dayanımlarında önemli etkiye sahiptir. Bu nedenle C2 çimentosu ile hazırlanan karışımlarda C3 çimentosuna kıyasla 1, 3 ve 7 günlük dayanımlarında sırasıyla %16, %11 ve %7'ye varan oranlarda daha yüksek erken yaş dayanımı elde edilmiştir. 1 ve 3 günlük erken yaşta en yüksek basınç dayanımları C6 çimentosu ile elde edilmiştir. Burada C<sub>3</sub>A'nın erken yaş dayanımına etkisi daha net ortaya çıkmıştır. C9 çimentosunun basınç dayanımları, tüm yaşlarda diğer çimentolardan daha düşüktür. Bu yüksek hidratasyon oranı ve yüksek etrenjit oluşumunun yanı sıra yüksek hava içeriğinden kaynaklanan C9 ile PCE'ler arasındaki uyumsuzluğun açık bir göstergesidir.

Çimento C<sub>3</sub>A oranından bağımsız olarak, PCE anyonik grup tipinin ve anyonik yük yoğunluğundaki değişimin karışımların basınç dayanımlarında önemli bir farka neden olmadığı görülmüştür. Bunun nedeni, hazırlanan karışımların yakın yayılma değerine sahip olmasına bağlanmıştır







**Şekil 4.25.** Harç karışımlarına ait basınç dayanımı sonuçları

#### 4.4. İkinci Aşama: PCE Anyonik Grup Tipi ve Anyonik Yük Yoğunluğunun Uçucu Kül İçeren Çimentolu Sistemler Üzerine Etkisi

##### Marsh hunisi ve Mini-çökme

Hamur karışımlarının Marsh hunisi akış süreleri Çizelge 4.12’de gösterilmiştir. Aİtcin (2004) doygunluk noktasını, PCE ilavesinin akış süresini değiştirmediği dozaj olarak belirtmiştir. PCE tipinden bağımsız olarak, PCE dozajının artmasıyla akış sürelerinde azalma meydana gelmiştir. Doygunluk noktasından sonra ise akış sürelerinde dikkate değer bir azalma olmamıştır. Uçucu kül ikame oranına ve PCE tipine bağlı olarak, PCE’lerin doygunluk noktalarının (Çizelge 4.12’te vurgulanmıştır) bağlayıcı ağırlığının %1 ile %1.5 arasında olduğu bulunmuştur. Doygunluk noktasında en düşük akış sürelerinin; anyonik yük yoğunluğu yüksek olan K-4:1, F9-4:1 ve S5-4:1 katkıları ile elde edilmiştir. Bu anyonik yük yoğunluğu yüksek katkılar, doygunluk noktasında akış sürelerini K-3:1 katkısına göre, sırasıyla, %12-15, %11-15 ve %15-21 azaltmıştır. Bu üç katkı arasından en etkili performans (en düşük akış süresi) ise S5-4:1 ile elde edilmiştir. Yüksek anyonik yük yoğunluğuna sahip PCE’lerin çimento taneciğine adsorpsiyon afinitesinin yüksek olduğu bildirilmiştir (Wang vd., 2016). PCE’nin anyonik grup özelliklerinin yanında adsorpsiyon afinitesini belirleyen önemli faktörlerden birisinin moleküler konformasyonu olduğu belirtilmiştir (Zhao vd., 2017; Shu vd., 2019; Flatt vd., 2009). Anyonik yük yoğunluğunun artması, polimer ana zincirinin büzülmesine ve anyonik grupların erişilebilirliğinin azalmasına neden olur (He vd., 2021). Bu durumda, anyonik yük yoğunluğunun artmasıyla birlikte adsorpsiyon miktarında beklenen artış, moleküler büzülme nedeniyle baskılanarak düşebilir. Söz konusu etkiler, katkının etkinliğinin azalmasına neden olabilmektedir. Diğer bir ifadeyle, K, F9 ve S5 katkılarında anyonik yük yoğunluğunun artması, katkının performansını iyileştirirken, S5’in anyonik yük yoğunluğundaki artış, F9’a göre performansının iyileşmesinde daha etkili olmuştur. Bu durum büyük oranda, sülfonik gruplarına göre daha yüksek moleköl ağırlığına sahip fosfat anyonik grubun, polimer ana zincirinin daha fazla büzülmesine neden olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir (Plank ve Sachsenhauser, 2009; Stecher ve Plank, 2019). Uçucu kül içermeyen çimentolu sistemde karşılaşılan benzer durum, uçucu kül ikameli sistemlerde de gözlenmiştir.

PCE tipinden bağımsız olarak karışımlarda uçucu kül kullanılması, hamur karışımlarının akış sürelerini artırmıştır. Bu durum, uçucu kül içeriğindeki artışla daha da belirgin hale gelmiştir. Uçucu külün çimentoya kıyasla daha yüksek inceliğe sahip olması nedeniyle su ihtiyacını artırması, karışımların akış süresinin artmasında önemli etken olduğu düşünülmektedir (Mehta ve Monteiro, 2014; Altun vd., 2022b).

**Çizelge 4.12.** Hamur karışımlarının Marsh hunisi akış süreleri (s)

Karışım	PCE	PCE/bağlayıcı oranı (% , ağırlıkça)						
		0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
UK0	K-2.3:1	123,3	68,4	58,0	<b>52,9</b>	51,1	51,4	51,3
	K-3:1	77,4	52,7	<b>44,5</b>	43,9	42,8	42,7	42,7
	K-4:1	73,1	48,9	<b>42,4</b>	41,2	41,1	41,1	41,1
	F9-2.3:1	160,3	78,3	59,6	<b>51,2</b>	47,4	44,7	45,3
	F9-3:1	81,0	52,9	<b>45,3</b>	43,2	42,3	42,6	42,7
	F9-4:1	71,9	51,8	<b>42,0</b>	41,9	41,1	40,6	40,9
	S5-2.3:1	183,6	79,0	67,1	<b>59,2</b>	56,1	55,9	55,6
	S5-3:1	76,2	54,2	<b>46,4</b>	43,9	42,6	42,2	42,1
	S5-4:1	69,9	45,7	<b>40,4</b>	39,5	39,2	39,3	40,9
UK15	K-2.3:1	235,0	101,8	78,8	65,0	<b>52,2</b>	51,7	51,8
	K-3:1	116,5	77,8	<b>64,0</b>	58,0	55,0	53,1	52,7
	K-4:1	96,8	67,6	<b>55,3</b>	54,6	53,0	52,9	51,8
	F9-2.3:1	261,4	111,4	82,6	74,7	<b>69,3</b>	67,8	67,1
	F9-3:1	102,1	70,6	<b>51,2</b>	51,1	50,9	51,0	50,9
	F9-4:1	95,0	69,8	<b>51,2</b>	50,3	49,9	49,6	49,1
	S5-2.3:1	231,0	92,2	75,4	70,5	<b>66,9</b>	65,3	65,0
	S5-3:1	113,0	75,1	<b>62,3</b>	58,1	56,9	56,3	54,3
	S5-4:1	92,1	62,6	<b>50,3</b>	48,5	47,8	47,3	48,1
UK30	K-2.3:1	160,3	92,8	82,7	75,9	<b>67,8</b>	66,7	66,5
	K-3:1	148,7	95,5	80,8	<b>73,2</b>	71,5	71,2	71,0
	K-4:1	117,3	78,6	<b>68,4</b>	65,7	62,7	61,3	62,0
	F9-2.3:1	274,8	123,3	94,5	87,9	<b>82,6</b>	82,3	83,1
	F9-3:1	144,5	90,3	74,9	<b>72,0</b>	67,9	66,8	66,9
	F9-4:1	143,2	86,3	<b>71,5</b>	69,6	67,9	66,6	66,6

**Çizelge 4.12.** Uçucu kül içeren hamur karışımlarına ait Marsh hunisi akış süreleri (s) (devam)

Karışım	PCE	PCE/bağlayıcı oranı (% , ağırlıkça)						
		0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
UK30	S5-2.3:1	256,9	119,0	94,9	87,4	<b>84,3</b>	83,1	83,3
	S5-3:1	151,2	90,1	78,1	<b>72,5</b>	71,1	70,8	70,6
	S5-4:1	123,7	86,3	<b>68,1</b>	67,2	67,0	66,8	66,3
	K-2.3:1	209,3	126,1	101,8	<b>90,6</b>	88,1	87,7	87,9
	K-3:1	186,1	113,9	97,1	<b>89,4</b>	86,0	85,3	84,8
	K-4:1	144,5	97,0	<b>85,5</b>	84,5	78,3	78,0	78,2
UK45	F9-2.3:1	285,8	116,9	103,3	<b>98,3</b>	97,0	97,1	97,1
	F9-3:1	172,2	110,0	97,0	<b>90,2</b>	86,0	85,1	85,3
	F9-4:1	151,8	103,5	<b>83,7</b>	81,0	79,9	80,1	79,3
	S5-2.3:1	272,7	137,7	115,9	<b>107,2</b>	107,1	106,1	106,5
	S5-3:1	180,2	116,2	100,8	<b>95,4</b>	89,5	88,8	86,1
	S5-4:1	167,5	100,6	<b>82,6</b>	79,1	76,8	75,8	78,0

Hamur karışımlarına ait mini çökme deneyi sonuçları Çizelge 4.13'te verilmiştir. Uçucu kül içeriğinden bağımsız olarak, PCE/bağlayıcı oranının artmasıyla mini çökme çapında artış görülmüştür. Ancak belli bir dozajın üzerinde mini çökme değerinde artış meydana gelmemiştir. Marsh hunisi akış sürelerine benzer olarak, PCE anyonik yük yoğunluğunun artması, karışımların mini çökme çapını artırırken, söz konusu PCE özelliğinin azalması mini çökme çapının azalmasına neden olmuştur. Ancak karışımların mini çökme çapındaki bu fark çok fazla belirgin değildir. Uçucu kül içeriğinin artmasının hamur karışımlarının mini çökmesi üzerine ciddi etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.

**Çizelge 4.13.** Uçucu kül içeren hamur karışımlarına ait mini çökme çapı değerleri (cm)

Karışım	PCE	PCE/bağlayıcı oranı (% , ağırlıkça)						
		0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
UK0	K-2.3:1	17,1	18,1	18,3	18,5	19,6	20,7	20,2
	K-3:1	17,5	17,9	18,2	18,5	19,5	19,6	19,5
	K-4:1	19,4	19,6	19,7	20,0	19,7	19,8	20,0
	F9-2.3:1	15,6	17,9	18,0	19,1	19,3	19,2	19,1

**Çizelge 4.13.** Uçucu kül içeren hamur karışımlarına ait mini çökme çapı değerleri (cm)  
(devam)

Karışım	PCE	PCE/bağlayıcı oranı (% , ağırlıkça)						
		0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
UK0	F9-3:1	17,9	18,0	18,2	18,3	19,0	19,4	19,2
	F9-4:1	18,1	19,6	19,7	19,3	19,7	20,1	20,0
	S5-2.3:1	16,0	18,1	18,5	18,1	18,5	18,5	18,6
	S5-3:1	17,6	18,6	19,2	19,1	19,3	19,3	19,2
	S5-4:1	19,2	19,8	21,0	21,4	21,3	21,4	21,0
UK15	K-2.3:1	16,6	19,0	19,9	20,9	21,0	20,5	20,1
	K-3:1	17,9	18,7	19,3	19,5	20,1	20,1	20,1
	K-4:1	17,7	18,6	18,0	19,5	19,0	19,0	19,3
	F9-2.3:1	16,2	18,1	19,4	18,9	19,6	20,0	19,8
	F9-3:1	17,7	18,0	18,2	18,5	18,4	18,8	18,6
	F9-4:1	17,5	17,7	17,8	18,0	18,0	18,3	18,2
	S5-2.3:1	15,9	17,6	18,6	19,1	19,1	19,8	19,5
	S5-3:1	17,7	18,3	18,3	18,5	18,6	18,8	18,8
	S5-4:1	17,8	18,2	18,4	17,8	19,0	18,3	19,0
UK30	K-2.3:1	18,1	19,7	20,1	20,2	20,1	20,3	20,0
	K-3:1	17,7	18,5	19,3	19,5	19,6	19,6	19,5
	K-4:1	17,9	19,0	18,6	20,1	18,5	18,8	18,5
	F9-2.3:1	16,7	18,7	19,3	19,5	19,3	19,7	19,5
	F9-3:1	18,3	19,1	19,7	19,7	19,9	20,0	19,9
	F9-4:1	17,6	17,0	17,5	17,1	18,5	18,3	18,3
	S5-2.3:1	17,5	18,6	18,5	18,1	19,0	18,8	18,8
	S5-3:1	17,0	18,1	18,2	18,2	18,3	18,6	19,0
	S5-4:1	17,9	17,4	17,5	18,3	17,4	18,0	18,2
UK45	K-2.3:1	17,4	18,5	18,1	18,5	19,0	19,0	18,9
	K-3:1	18,2	17,6	18,2	18,1	18,2	18,2	18,2
	K-4:1	18,5	17,8	19,1	18,8	18,2	18,3	18,5
	F9-2.3:1	15,8	16,7	16,8	16,6	17,1	17,3	17,2
	F9-3:1	17,5	18,0	18,2	20,0	18,1	18,8	18,7
	F9-4:1	18,8	17,3	17,7	17,3	18,4	18,4	18,5
	S5-2.3:1	17,1	18,3	18,9	18,7	18,1	18,3	18,2
	S5-3:1	17,8	17,6	17,7	18,3	18,4	19,1	19,0
	S5-4:1	17,6	16,8	17,4	17,6	18,2	18,9	18,6

## Harç karışımlarının yayılma davranışları

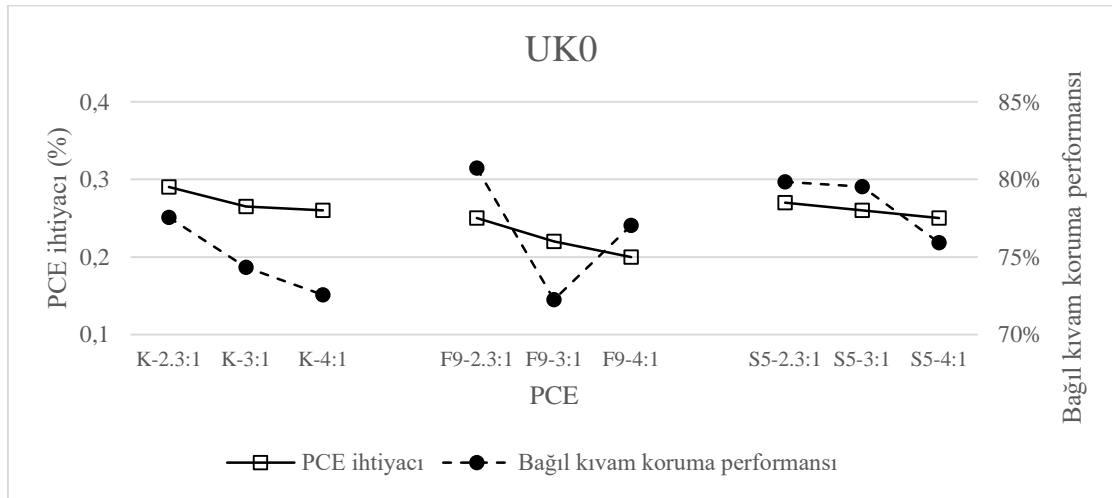
Harç karışımlarına ait yayılma davranışları Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Karışımlarda uçucu kül kullanılması, PCE tipinden bağımsız olarak, hedef yayılma ( $27\pm 2$  cm) için gerekli PCE ihtiyacının azalmasını sağlamıştır. Buna göre, %15, %30 ve %45 oranında uçucu kül ikame edilen karışımlarda, uçucu kül içermeyen karışımlara kıyasla sırasıyla, PCE ihtiyacında %14, %17 ve %23'e varan azalma tespit edilmiştir. Bu azalmanın nedeni olarak iki parametre ön plana çıkmaktadır. Bunlardan ilki; uçucu külün küresel yapısı kaydırıcı etkiye neden olur ve içsel sürtünmeyi azaltarak işlenebilirliği olumlu etkiler. İkincisi ise; uçucu kül ikame edilen karışımlarda hidrasyon hızı ve buna bağlı olarak çimentonun erken hidrasyon ürünleri azalır. Uçucu külün puzolanik reaksiyonunun çimentonun hidrasyonuna kıyasla yavaş ilerlemesi nedeniyle karışımların işlenebilirliği olumlu etkilenmektedir. Ayrıca, uçucu kül ikamesi nedeniyle azalan çimento içeriğine (seyreltme etkisi) göre etkili PCE dozajının artması da PCE ihtiyacını azaltmaktadır (Mehta ve Monteiro, 2014; Wang vd., 2021; Altun vd., 2021; Altun vd., 2022b).

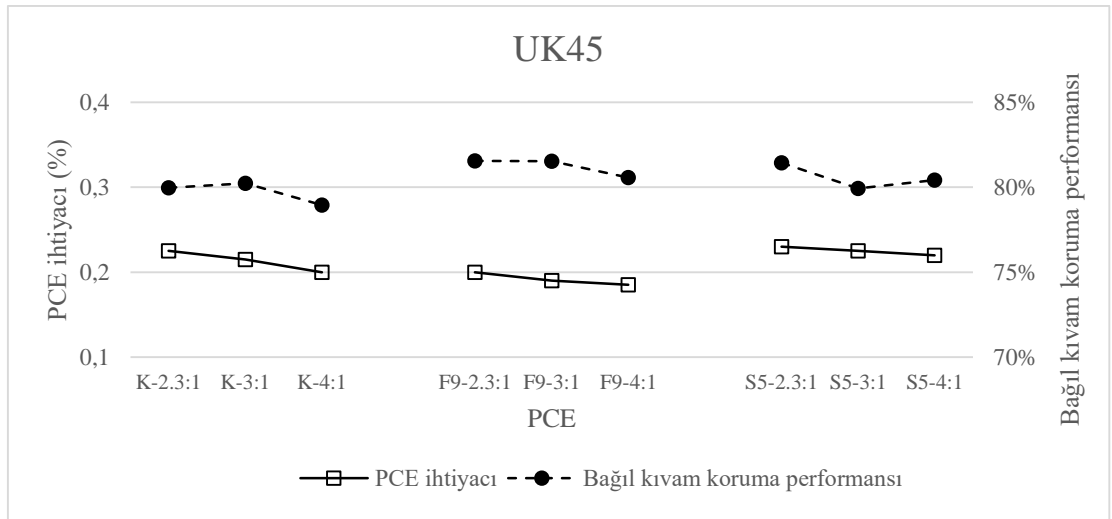
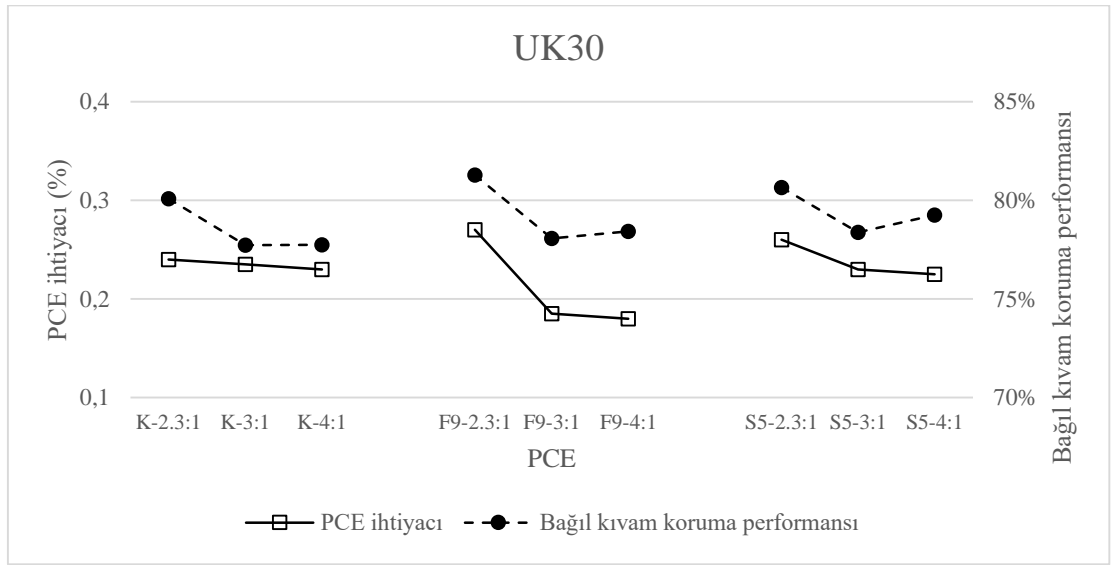
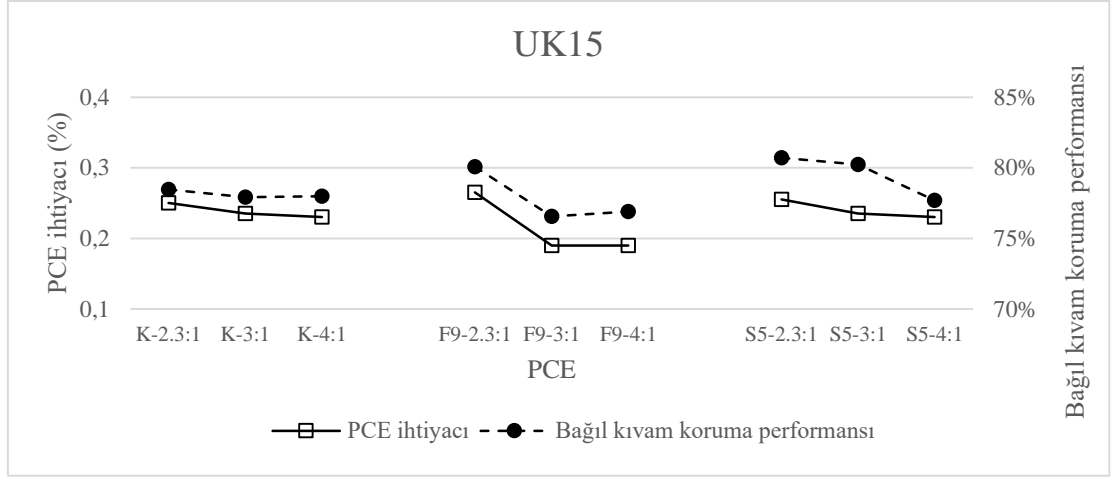
Uçucu kül ikame oranından bağımsız olarak, PCE anyonik yük yoğunluğundaki artış PCE ihtiyacını azaltmıştır. Burada belli bir yayılma çapı hedefi ( $27\pm 2$  cm) için en düşük PCE ihtiyaçları, uçucu kül içermeyen serilerde olduğu gibi K-4:1, F9-4:1 ve S5-4:1 ile elde edilmiştir. Bu katkıların K-3:1 katkısına kıyasla PCE ihtiyacındaki azalma oranları ise sırasıyla, %2-11, %18-25 ve %2-6 arasında olmuştur. Bu katkıların arasında en etkili performans F9-4:1 ile elde edilmiştir. Daha önce ifade edildiği gibi, PCE anyonik grup tipi, dispersiyon performansını önemli ölçüde etkilemektedir (Zhao vd., 2018a; Özen vd., 2021a). Ayrıca PCE anyonik yük yoğunluğunun artması, PCE'nin adsorpsiyon afinitesini artırmaktadır (He vd., 2019a). Stecher ve Plank (2019), fosfat anyonik grubu içeren PCE'nin, karboksilat ve sülfonata göre daha yüksek dispersiyon performansı gösterdiğini belirtmiştir. Plank vd. (2007), anyonik grupların çimento hamurunun yayılması üzerindeki etkinliğinin  $-\text{PO}_3^{-2} > -\text{COO}^- > -\text{SO}_3^-$  şeklinde sıralanabileceğini belirtmiştir.

Harç karışımların sabit dozajda (%0.2, bağlayıcı ağırlığınca) 60.dk'ya göre kıvam koruma performansları Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Karışımlara uçucu kül ikame edilmesi, PCE tipinin kıvam koruma performansı üzerindeki etkisini zayıflatmıştır. Bu durum, uçucu kül ikame oranı arttıkça belirginleşmiştir. Uçucu kül içermeyen

karışımların 60.dk'da kıvam koruma performansı %72-80 arasında iken, uçucu kül içeriğinin %45'e çıkmasıyla bu oran %79-82'ye yükselmiştir. Sonuç olarak, uçucu kül ikame oranının artması, karışımların zamana bağlı kıvam koruma performansını artırmıştır. Uçucu kül ikame oranının artmasıyla çimento miktarının azalması, erken hidratasyon reaksiyonlarını yavaşlatır. Ayrıca PCE'nin uçucu küle adsorpsiyon miktarları düşüktür. Bu nedenle adsorbe olmamış (serbest) PCE'lerin artışı, karışımların kıvam koruma performansının iyileşmesiyle sonuçlanmıştır (Chen vd., 2012; Tkaczewska, 2014).

Karboksilat (K) ve sülfonat (S5) içeren PCE'lerin anyonik yük yoğunluğunun artması, uçucu kül içermeyen karışımların kıvam koruma performansını azaltmıştır. Ancak fosfat içeren PCE'de (F9), anyonik yük yoğunluğunun 3:1'den 4:1'e artmasıyla kıvam koruma performansında iyileşme meydana gelmiştir. Anyonik yük yoğunluğunun artmasının PCE'nin adsorpsiyonunu artırdığı daha önce belirtilmişti. Çimento yüzeyine adsorbe olan PCE, zamanla yeni oluşan hidratasyon ürünleri tarafından kaplanır. Bu nedenle, hidratasyon ürünlerinin katmanları arasında sıkışan PCE molekülleri etkinliğini kaybeder. Sonuç olarak karışımların kıvam koruma performansı azalır (Tue vd., 2008). Ancak, bazı araştırmacılar (Stecher ve Plank, 2019; Wang vd., 2022), fosfat içeren PCE'lerin anyonik yük yoğunluğunun artmasıyla, PCE'nin daha güçlü bağ ile adsorbe olduğunu ve hatta sülfat adsorpsiyonu ile rekabet edebildiğini bildirmiştir. Bu güçlü adsorpsiyon bağı sayesinde F9-4:1 ile hazırlanan harç karışımları nispeten daha iyi kıvam koruma performansı sergilemiştir (Han ve Plank, 2013).





**Şekil 4.26.** Karışımların hedef yayılma için PCE ihtiyacı ve %0.2 PCE dozajında bağlı kıvam koruma performansı



## Reolojik özellikler

Her bir hamur ve harç karışımı için kayma gerilmesi/viskozite-deformasyon hızı grafiği çizilmiştir. Akma eğrilerinin Herschel-Buckley modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri Şekil 4.28-4.29’te gösterilmiştir.

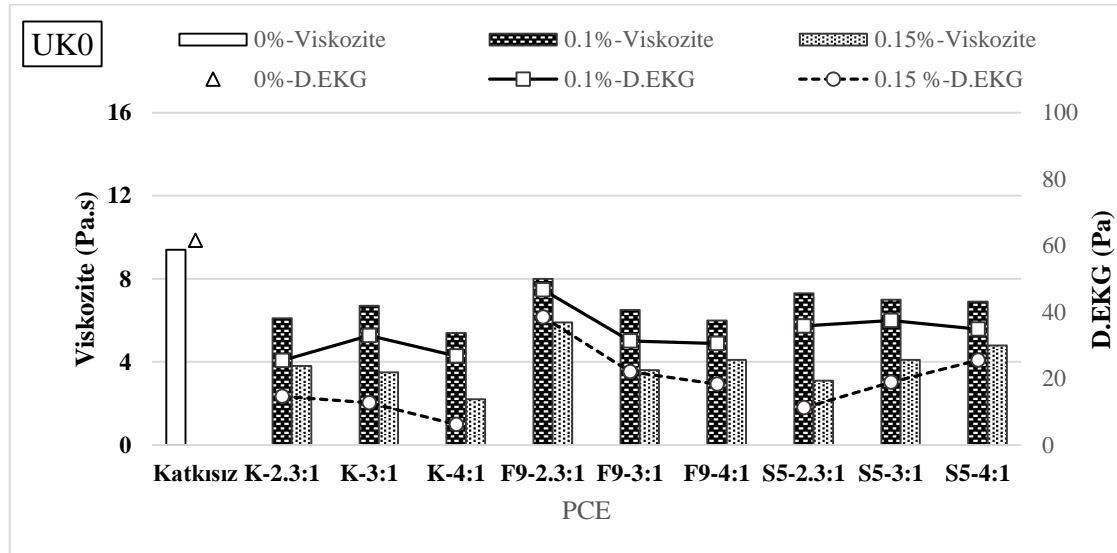
Sonuçlara göre, 0.32 s/b oranına sahip hamur karışımlarında %15 oranında uçucu kül ikame edilmesi, kül içermeyen karışımlara kıyasla, genellikle viskozite ve D.EKG değerini artırmıştır. Ancak uçucu kül ikame oranının %15’ten %30’a artmasıyla, karışımlara PCE ilavesiyle birlikte, reolojik parametrelerde farklı davranış görülmüştür. %15 oranında uçucu kül içeren tüm karışımlara %0.15 oranında katkı ilavesi, %0.10’a göre viskozite ve D.EKG değerlerinde iyileşme sağlamıştır. Uçucu kül içeriği %30 olan karışımlara %0.10 oranında katkı ilavesi, %15 uçucu kül içeren karışımlara kıyasla viskozite ve D.EKG değerlerini azaltmıştır. Ancak %30 uçucu kül ikameli karışımlarda, %0.15 oranında katkı ilave edilmesi, beklenenin aksine karışımların reolojik parametrelerini, %0.10 katkı içerenlere kıyasla olumsuz etkilemiştir. Benzer olumsuz etki, %45 oranında uçucu kül içeren karışımlarda da görülmüştür.

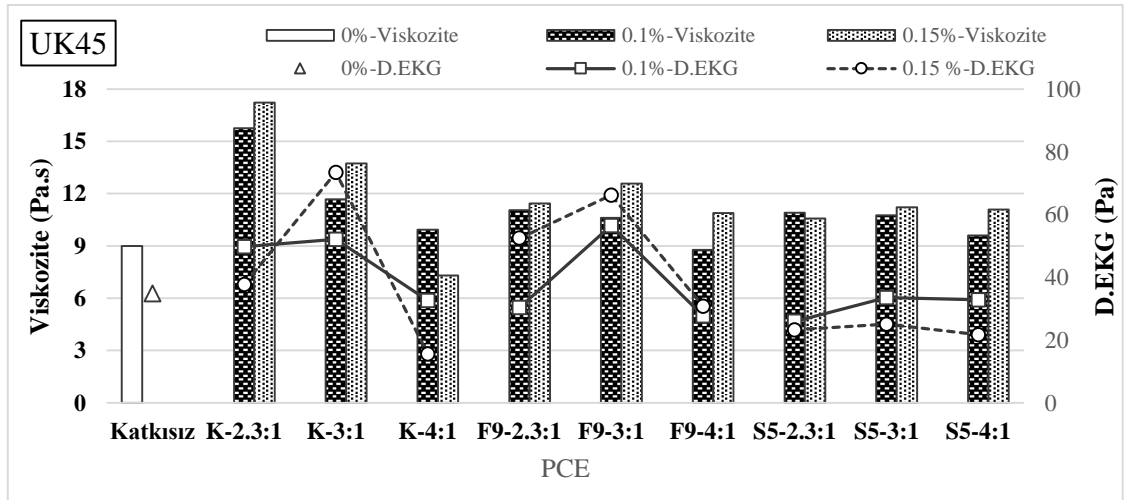
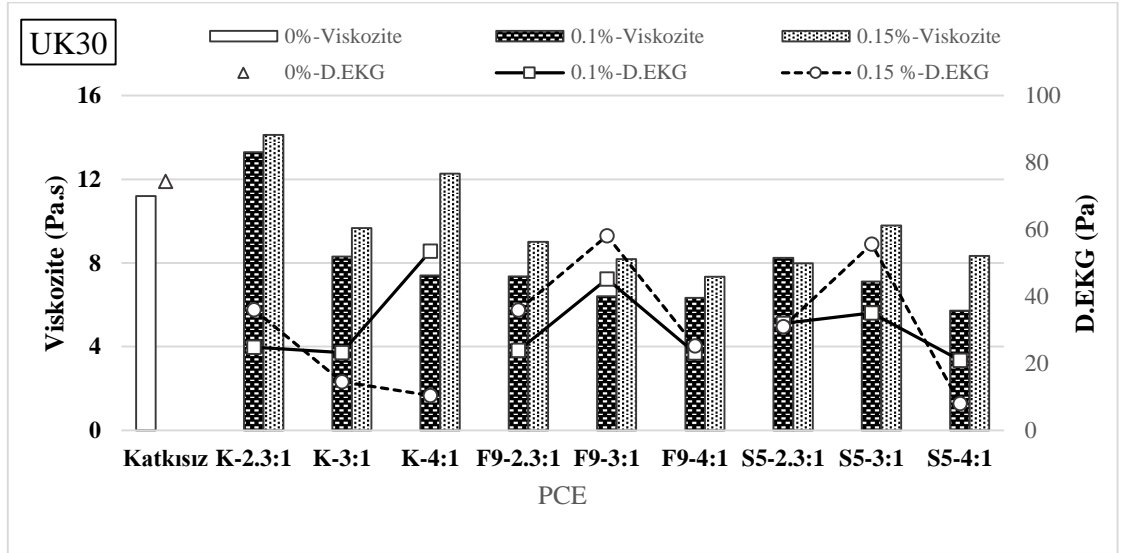
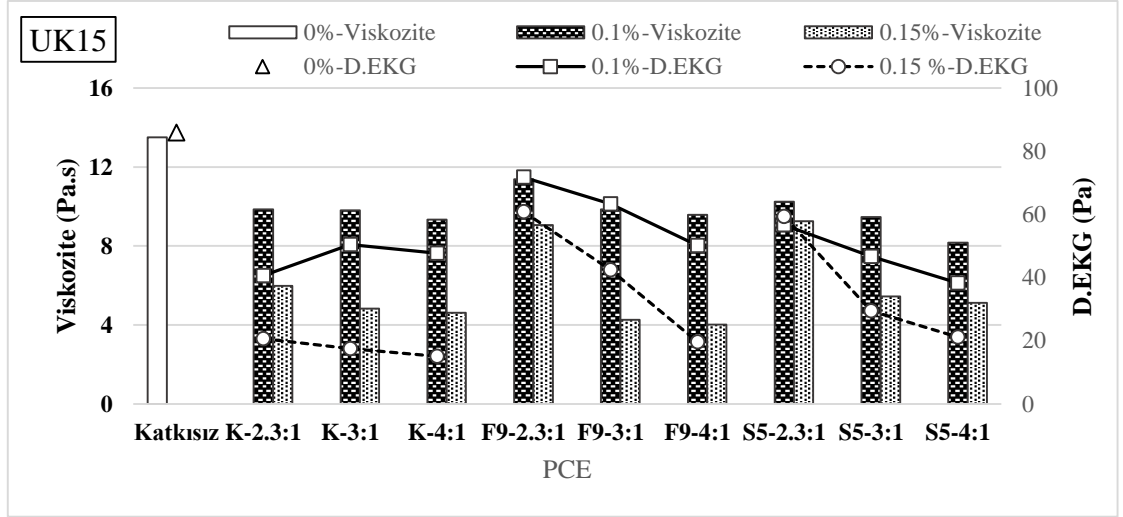
s/b oranının 0.32’den 0.35’e çıkmasıyla, karışımların reolojik parametrelerinde iyileşme görülmüştür. Ancak, 0.35 s/b oranına sahip karışımlarda uçucu kül ikame edilmesi, 0.32 s/b oranına sahip karışımlara benzer olarak, reolojik parametreleri olumsuz etkilemiştir.

PCE polimerinin adsorpsiyon afinitesi, anyonik grupların sayısına, ana zincir üzerindeki konumlarına ve çözeltideki  $Ca^{+2}$  konsantrasyonuna bağlıdır. Bu nedenle, PCE’nin etkili anyonik yükü için polimer yapısı büyük önem taşımaktadır (Plank ve Sachsenhauser, 2009; Uchikawa vd., 1997; Zhang vd., 2017). Stecher ve Plank (2019), PCE’nin karboksilik grup yoğunluğu arttıkça  $Ca^{+2}$  monodental (tek dişli) bağlanmanın ortaya çıkması nedeniyle bağlama kapasitesinin azaldığını belirtmiştir. Benzer sonuçlar, Ran vd. (2010) tarafından da elde edilmiştir. Ancak bazı araştırmacılar (He vd., 2019b; Li vd., 2020; Sun vd., 2021; Wang vd., 2022), karboksilat yoğunluğunun artmasına paralel olarak PCE’nin adsorpsiyonunun arttığını, dolayısıyla karışımların viskozite ve D.EKG değerlerinde iyileşme meydana geldiğini belirtmişlerdir. Ancak bu durum, karışımların zamana bağlı kıvam koruma performansını olumsuz etkilemiştir. Shu vd., (2019), ana zincir üzerindeki anyonik grupların itme-çekme kuvvetleri, polimerin konformasyonunu

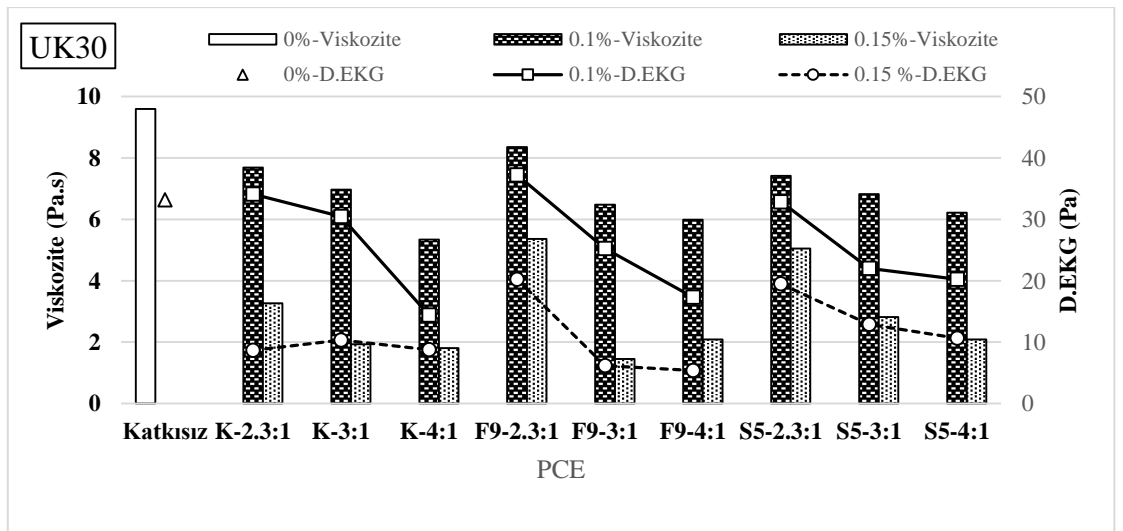
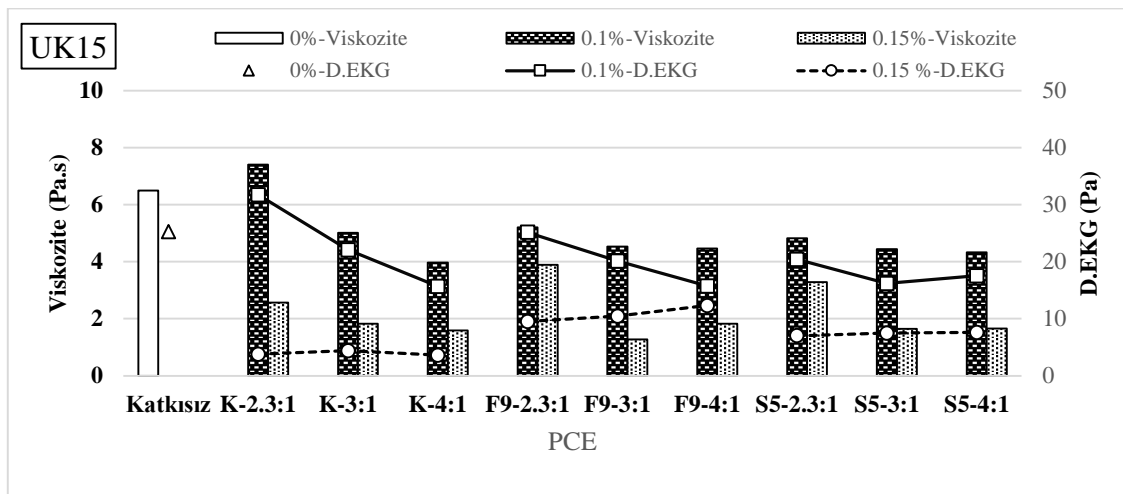
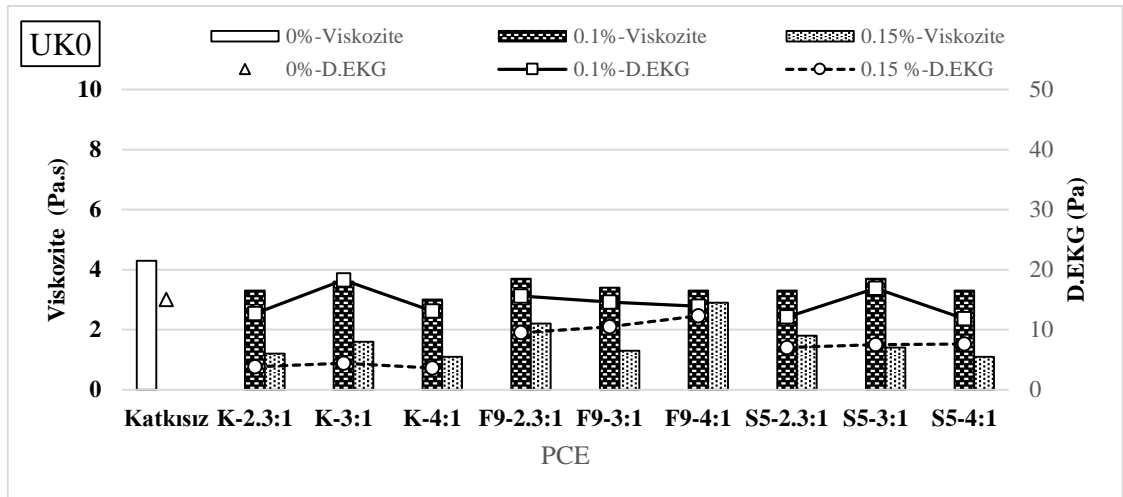
etkilediğini belirtmiştir. Ayrıca, PCE'nin anyonik yük yoğunluğundaki değişim, ana zincirin gerginliğinin değişmesine neden olabilmektedir (Stecher ve Plank, 2019). Karboksilatın molekül ağırlığı daha yüksek olan fosfat ve sülfonat anyonik grubu ile ikame edilmesi, PCE'nin hidrodinamik çapının büzülerek azalmasına neden olmaktadır (Hirata vd., 2017). Ancak bu çalışmada, anyonik yük yoğunluğunun artmasıyla artan adsorpsiyon afinitesi, hidrodinamik çapın büzülmesiyle ortaya çıkan olumsuz etkiyi baskılamış olabilir. Bu nedenle, anyonik yük yoğunluğunun artmasıyla reolojik parametrelerde iyileşme elde edildiği değerlendirilmiştir.

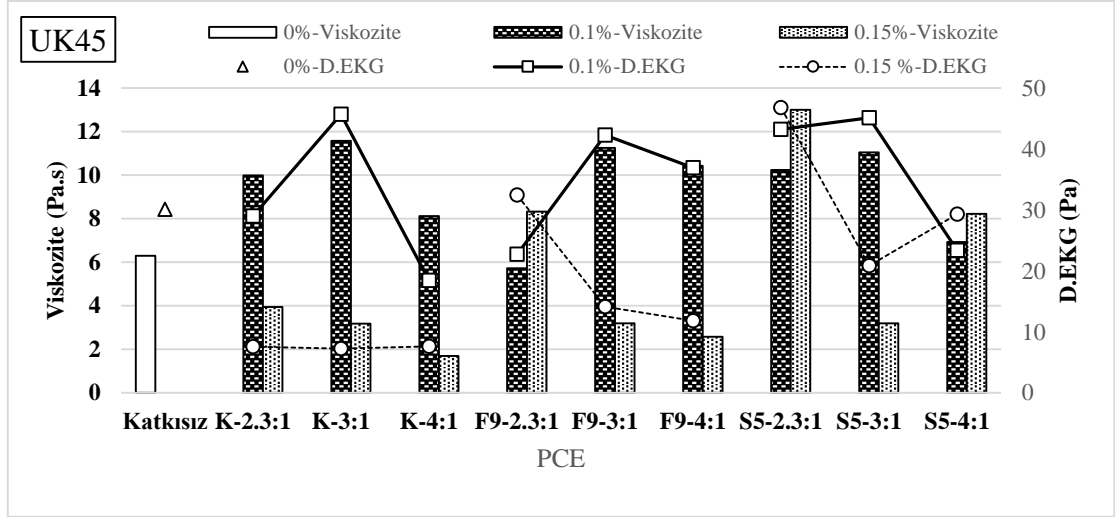
Uçucu kül ikame oranından ve s/b oranından bağımsız olarak, PCE anyonik yük yoğunluğunun artmasıyla karışımların reolojik parametreleri olumlu etkilenirken, yük yoğunluğunun azalmasıyla olumsuz etkilenmiştir. Hamur karışımlarında en iyi reolojik performans, K-4:1, F9-4:1 ve S5-4:1 katkıları ile elde edilmiştir. Bu PCE'ler arasında ise en üstün olanı S5-4:1'dir. Fosfat anyonik grubunun sülfonata kıyasla molekül ağırlığının daha yüksek olmasının, yüksek anyonik yük yoğunluğuna sahip fosfat ikameli katkılarda büzülmeyi artırarak anyonik özelliğinin azalmasına yol açtığı (Stecher ve Plank, 2019; He vd., 2019b; Lee vd., 2003) düşünülmektedir.





Şekil 4.27. 0.32 s/b oranına sahip uçucu kül içeren hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri





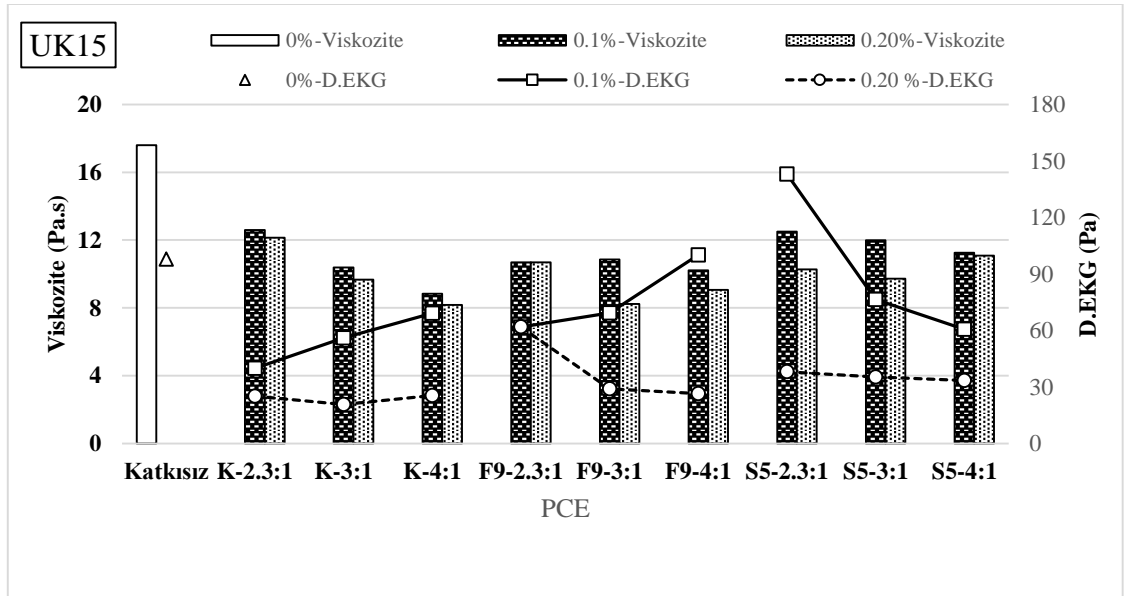
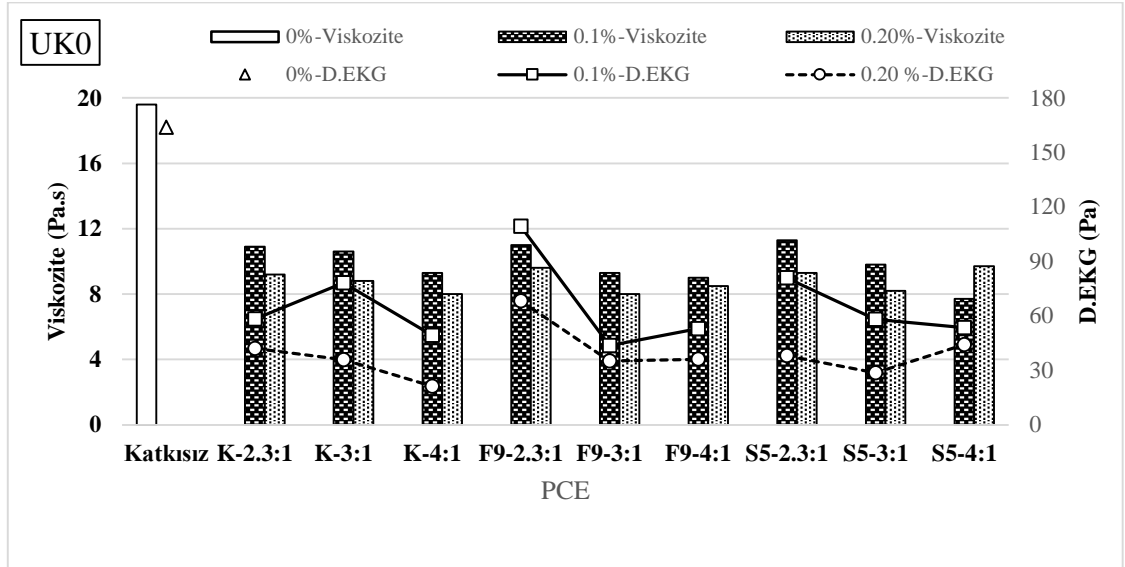
**Şekil 4.28.** 0.35 s/b oranına sahip uçucu kül içeren hamur karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri

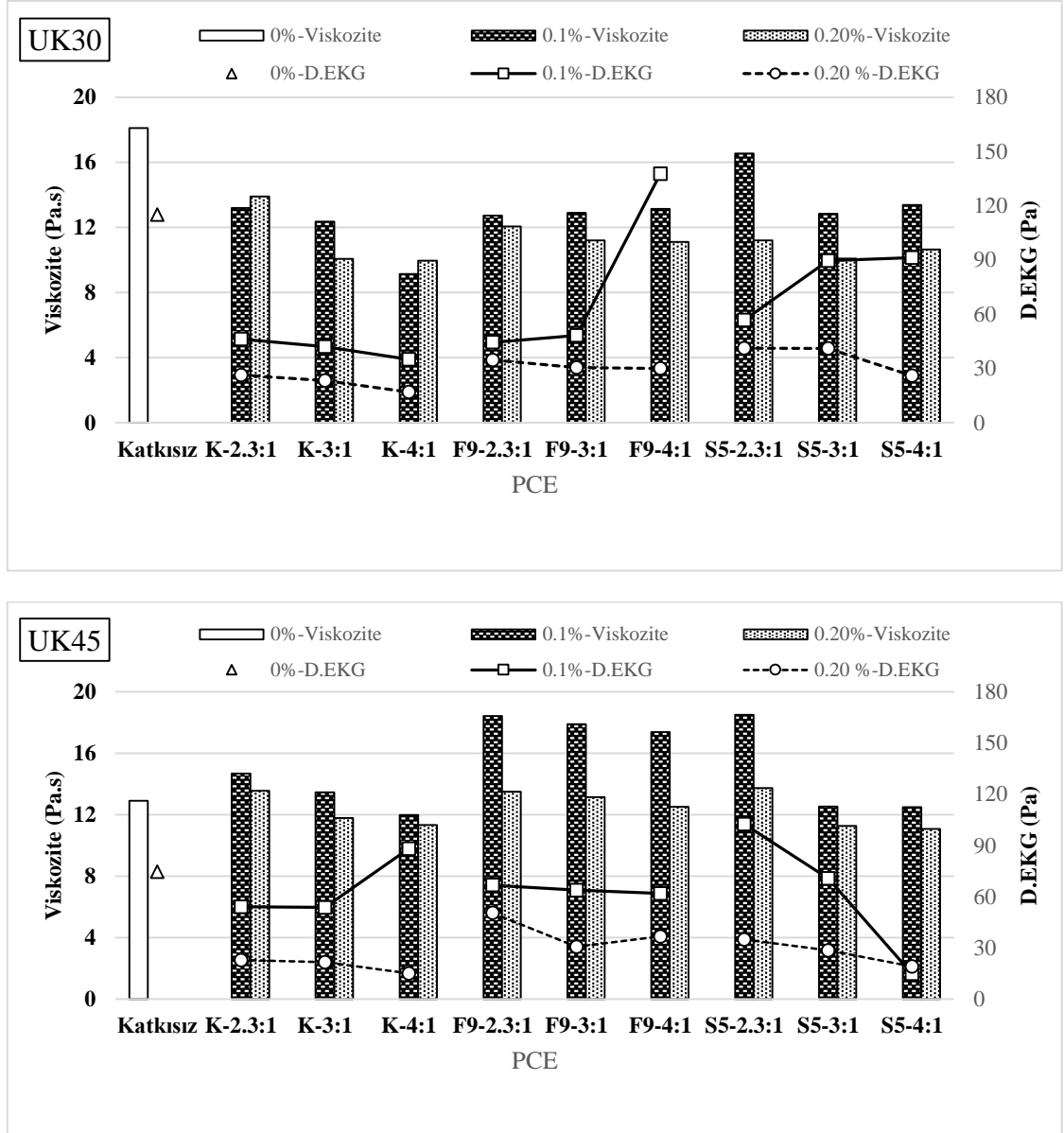
Uçucu kül ikame edilen harç karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri Şekil 4.29’da gösterilmiştir. PCE tipinden bağımsız olarak, uçucu kül ikamesi, karışımların su ihtiyacını artırma etkisiyle viskozite ve D.EKG değerlerini olumsuz etkilemiştir. Bununla birlikte, uçucu kül ikame oranının artmasıyla, reolojik parametrelerdeki değişim, hamur karışımlarındaki kadar belirgin olmamıştır. Bu gözlem, ince agreganın harç karışımlarında kayma indükleyici (shear) rolüne dayandırılabilir.

Çimento süspansiyonlarının akış özellikleri, katı parçacıklar ve su arasındaki arayüzler tarafından yönetilir. Bu nedenle hamur karışımlarında akış özelliğini kontrol eden baskın etken, çimento - su arayüzeyidir. Bu etki, ince agrega ilave edilmesiyle harç karışımlarında aşamalı olarak seyreltilmektedir (Banfill, 2003). Agregada taneler arasında ihmal edilebilir düzeyde sürtünme olduğundan; çimento, uçucu kül ve PCE arasındaki güçlü kolloidal etkileşim çimento hamurunda daha güçlüdür. İnce agreganın kesme (shear) indükleyici etkisi, çimento kolloidal kuvvetlerini bastırır ve reolojik parametrelerin büyüklüğünü azaltır. Bu nedenle, uçucu külün reolojik parametreler üzerine olumsuz etkisinin harç karışımlarında ince agrega tarafından seyreltiği söylenebilir (Banfill, 2003; Ferraris, 1996).

Uçucu kül ikame oranından bağımsız olarak, katkı anyonik yük yoğunluğunun artması, harçların reolojik parametrelerini olumlu etkilemiştir. PCE serileri arasında en etkili

performans K-4:1, F9-4:1 ve S5-4:1 katkıları ile elde edilmiştir. Bu üç PCE arasında ise en etkili performans S5-4:1 katkısı ile elde edilmiştir.



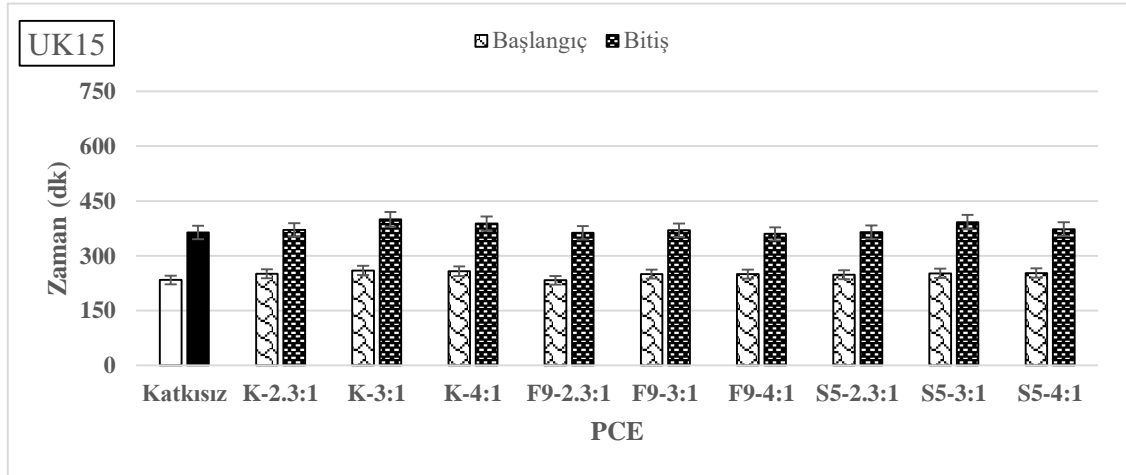
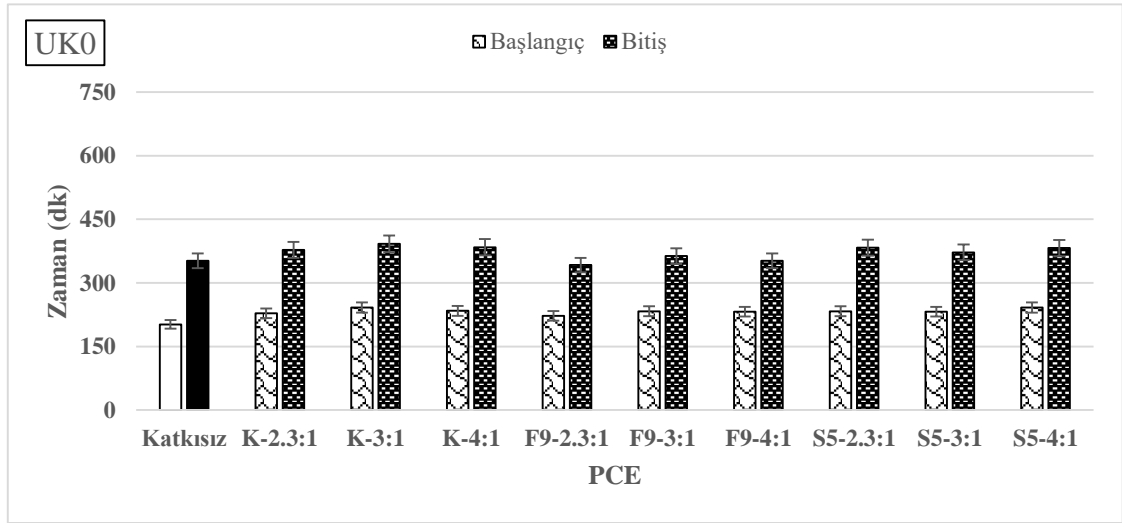


Şekil 4.29. Harç karışımlarına ait viskozite ve D.EKG değerleri

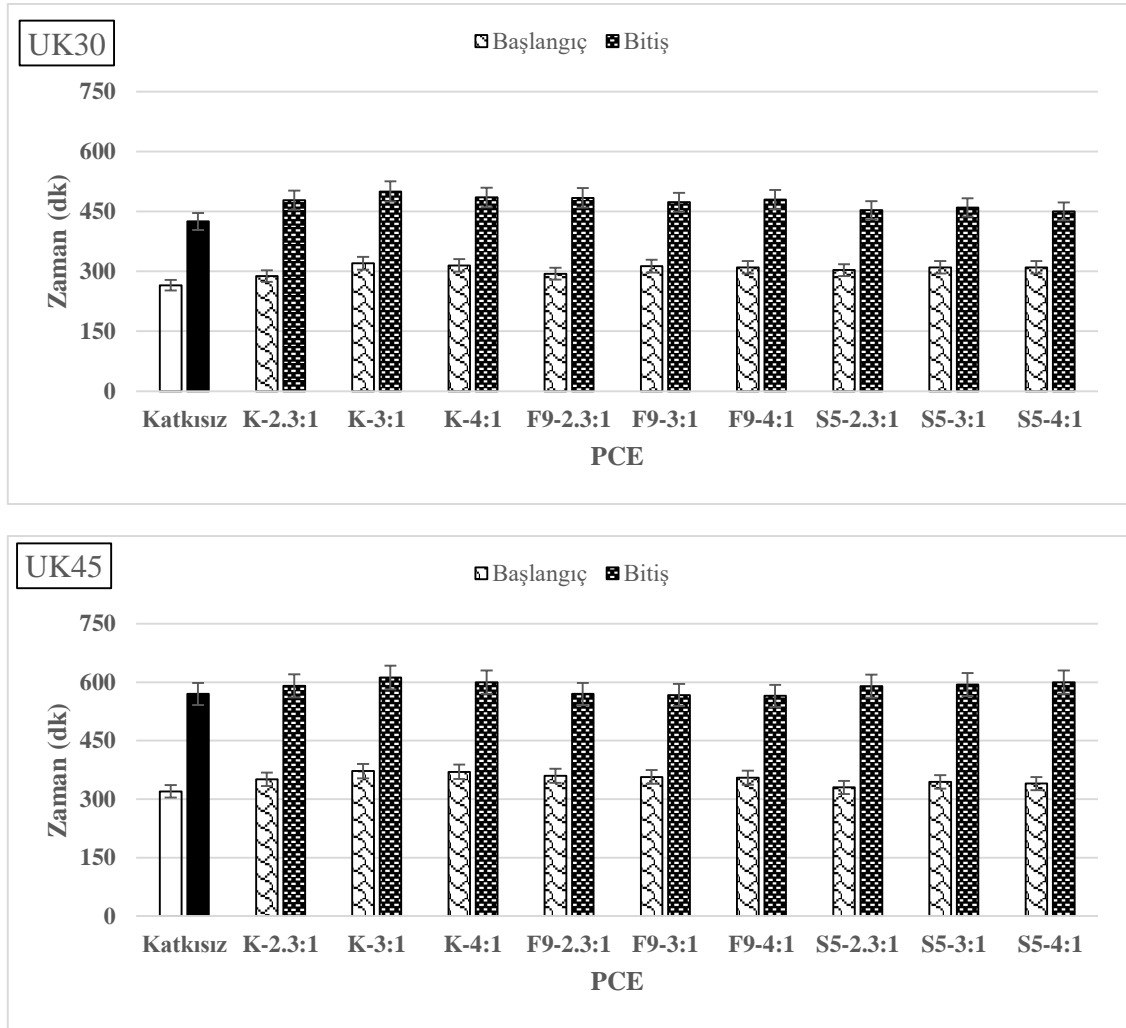
### Priz süresi

Hamur karışımlarına ait priz süresi sonuçları Şekil 4.30'da gösterilmiştir. PCE tipinden bağımsız olarak, uçucu kül varlığında hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz sürelerinde gecikme görülmüştür. Bu durum, uçucu kül içeriğindeki artışla beraber daha da artmıştır. Uçucu kül ikame oranından ve PCE içeriğinden bağımsız olarak, hamur karışımlarına PCE ilavesi, PCE içermeyen karışımlara kıyasla başlangıç ve bitiş priz süresini sırasıyla %20 ve %17'ye varan oranlarda uzatmıştır. PCE anyonik yük

yoğunluğundaki değişim, priz süreleri üzerinde farklı şekilde etki göstermiştir. Anyonik yük yoğunluğunun 2.3:1'den 3:1'e artması, adsorpsiyonun artması nedeniyle priz süresini uzatmıştır. Yük yoğunluğunun 3:1'den 4:1'e artması ise dispersiyon etkisinin artması sonucu daha fazla bağlayıcının su ile temas etmesine ve hidrasyon reaksiyonların artarak priz süresinin kısılmasına neden olmuştur. Ayrıca, fosfat ve sülfonat anyonik grubu içeren PCE'lerin, anyonik grubu %100 karboksilat olan kontrol katkısına göre daha güçlü dispersiyon etkisi nedeniyle priz süresinin daha kısa olduğu görülmüştür.







Şekil 4.30. Hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri

### Birim hacim ağırlığı, hava içeriği ve su emme kapasitesi değerleri

Harç karışımlarına ait taze ve sertleşmiş birim hacim ağırlığı, hava içeriği ve su emme sonuçları Çizelge 4.14’te gösterilmiştir. Uçucu kül ikame oranından bağımsız olarak PCE tipinin, karışımların incelenen özellikleri üzerine ciddi mertebede etki etmediği görülmektedir. PCE tipinden bağımsız olarak çimentonun %30’a kadar uçucu külle ikame edilmesi, karışımların incelenen özelliklerini değiştirmemiştir. Ancak bu oranın üzerinde uçucu kül ikamesiyle birlikte hava içeriği ve su emme kapasitesi kapasitesi değerleri sırasıyla %14 ve %12’ye varan oranlarda azalmıştır. Bu iyileşmede, uçucu külün incelik gibi karakteristik özelliğinin etkisinin olduğu düşünülmektedir. Ayrıca uçucu kül

ikamesi, birim hacim ağırlığı değerlerini değiştirmemiştir. Burada, agreganın varlığının önemli faktör olması değerlendirilmiştir.

**Çizelge 4.14.** Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş birim hacim ağırlığı, hava içeriği ve su emme kapasitesi sonuçları

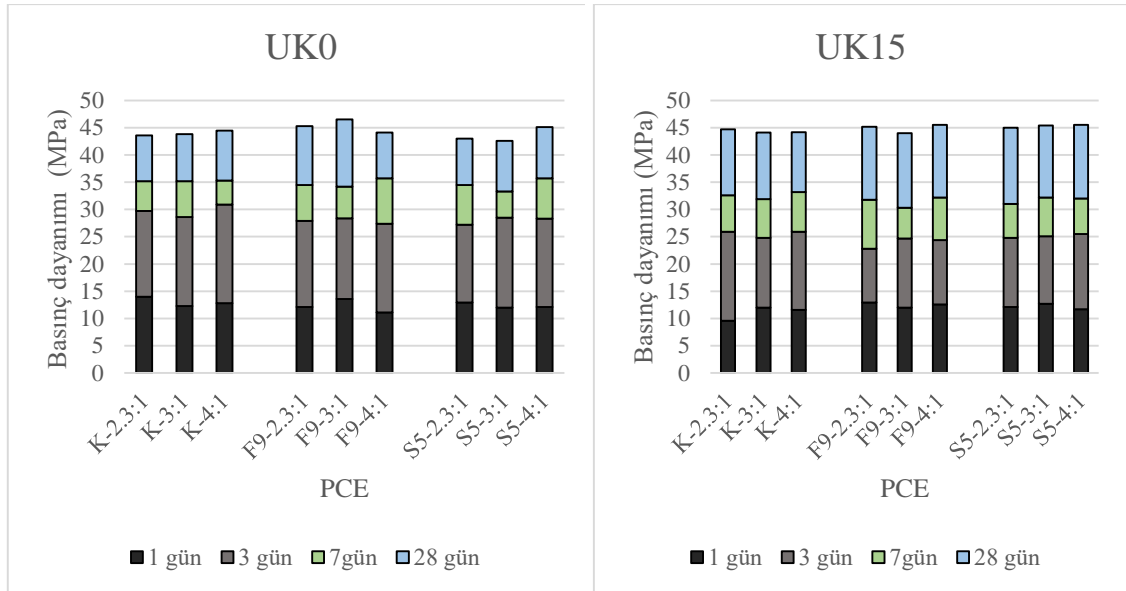
Çimento	PCE	Taze	Sertleşmiş	Hava	Su
		BHA*	BHA*	içeriği	emme
		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	%
UK0	K-2.3:1	2230	2190	7,2	8,6
	K-3:1	2220	2200	6,3	8,8
	K-4:1	2240	2220	6,5	8,7
	F9-2.3:1	2220	2200	6,6	8,7
	F9-3:1	2210	2200	6,8	9,0
	F9-4:1	2210	2190	6,7	8,2
	S5-2.3:1	2210	2200	6,7	8,7
	S5-3:1	2210	2210	7,0	9,0
	S5-4:1	2240	2220	6,3	8,0
UK15	K-2.3:1	2220	2200	7,1	8,5
	K-3:1	2240	2220	6,3	8,3
	K-4:1	2220	2210	6,6	7,9
	F9-2.3:1	2210	2200	6,4	8,9
	F9-3:1	2210	2200	7,1	8,3
	F9-4:1	2200	2190	6,7	8,2
	S5-2.3:1	2220	2210	7,0	8,5
	S5-3:1	2200	2190	6,0	8,6
	S5-4:1	2220	2210	6,5	8,0
UK30	K-2.3:1	2200	2180	6,6	8,1
	K-3:1	2230	2220	6,3	8,6
	K-4:1	2220	2200	6,2	8,8
	F9-2.3:1	2230	2220	6,7	8,6
	F9-3:1	2220	2200	6,5	8,1
	F9-4:1	2180	2170	6,4	8,2
	S5-2.3:1	2230	2220	6,	8,1
	S5-3:1	2210	2210	6,1	8,0
	S5-4:1	2210	2200	6,3	7,9
UK45	K-2.3:1	2200	2180	6,3	7,6
	K-3:1	2210	2200	6,2	8,0
	K-4:1	2180	2180	6,1	7,9
	F9-2.3:1	2200	2190	5,8	7,6
	F9-3:1	2190	2180	6,1	7,7
	F9-4:1	2000	2190	6,8	8,0
	S5-2.3:1	2180	2170	5,9	8,1
	S5-3:1	2210	2200	6,0	8,0
	S5-4:1	2000	2190	5,5	7,8

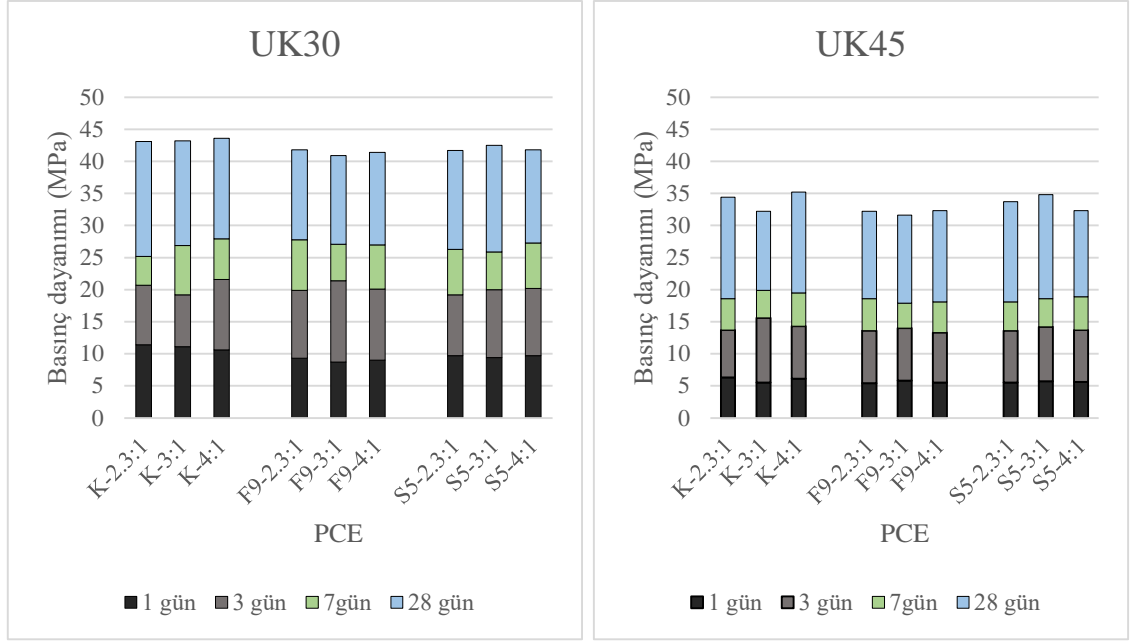
BHA = Birim hacim ağırlığı

## Basınç dayanımı

Harç karışımlarına ait 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları Şekil 4.31’de gösterilmiştir. Buna göre, PCE tipinden bağımsız olarak uçucu kül ikamesi, karışımların 1, 3 ve 7 günlük basınç dayanımını azaltmıştır. Artan uçucu kül ikamesiyle birlikte bu durum, daha da belirginleşmiştir. Karışımlarda %15 oranında uçucu külün ikame edilmesi ise basınç dayanımında göz ardı edilebilir bir etki göstermiştir. Ancak, uçucu kül ikame oranının %30 ve %45’e çıkması, 28 günlük basınç dayanımının uçucu külsüz karışımlara kıyasla sırasıyla %1-12 ve %18-32 arasında azalmasına neden olmuştur. Uçucu külün bu olumsuz etkisi, puzolanik reaksiyon sonucunda CH’ların C-S-H’a dönüşmesi için yetersiz süreye bağlanabilir (Mehta ve Monteiro, 2014). Bu nedenle 28 günlük basınç dayanımı açısından, harç karışımlarında optimum uçucu kül oranı %15 olarak belirlenmiştir.

Uçucu kül ikame oranından bağımsız olarak, PCE anyonik grup içeriği değişimin, tüm yaşlardaki basınç dayanımına ciddi oranda etki etmediği anlaşılmıştır. Bu nedenle, PCE anyonik grup içeriği, uçucu kül içeren ve içermeyen karışımların basınç dayanımları üzerinde benzer etki gösterdiği görülmüştür.





**Şekil 4.31.** Harç karışımlarının basınç dayanımı sonuçları

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada, polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkı anyonik grup içeriğinin, farklı oranda C<sub>3</sub>A ve uçucu kül içeriğine sahip çimentolu sistemlerin çeşitli taze ve sertleşmiş hal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışma kapsamında yürütülen deneysel çalışmalar sonucu aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

### **PCE Anyonik Grup Tipi ve İkame Oranının Farklı C<sub>3</sub>A İçeriğine Sahip Çimentolu Sistemler Üzerine Etkisi**

- Anyonik grup ikame oranının artması, dozaja bağlı olarak, PCE'nin çimentolu sistemdeki davranışını değiştirmiştir. Marsh hunisi akış süresinde ve mini yayılda en etkili performans %7 fosfat (F7) ve %5 sülfonat içeren (S5) PCE'ler ile elde edilirken; PCE ihtiyacı, kıvam koruma performansı ve reolojik özellikler açısından en etkili performans, F9 ve S7 ile elde edilmiştir.
- Anyonik grup ikame oranının akışkanlık üzerindeki etkinliği karışımdaki PCE dozajı ile değişmiştir. Marsh hunisi ve mini yayılma deneylerindeki yüksek PCE dozajı, boşluk çözeltilisinde adsorbe olmayan PCE'yi artırmış ve çimento taneleri üzerine adsorbe olan polimerleri bloke etmiştir.
- Fosfat ve sülfonatin düşük oranlarda ikame edilmesiyle, PCE'nin molekül ağırlığındaki artışın neden olduğu büzülme etkisi baskın olmuş ve adsorpsiyon azalmıştır. İkame oranının artması ile fosfat ve sülfonatin yüksek adsorpsiyon afinitesi baskın olmuştur ve fosfat ve sülfonat için %20 ikame oranı ile en yüksek adsorpsiyon elde edilmiştir.
- Adsorpsiyon sonuçlarının aksine, en iyi taze hal performansı fosfat ve sülfonatin sırasıyla %9 ve %7 ikame edildiği PCE'ler ile elde edilmiştir. Karboksilatın bu oranların üzerinde ikame edilmesi, köprüleme etkisiyle birden fazla çimento taneciğine adsorbe olarak, karışımların topaklaşmasına ve işlenebilirliğinin azalmasına neden olmuştur. Bu nedenle ikame oranı seçiminde, bahsedilen parametlerin dikkate alınması gerektiği sonucuna varılmıştır.
- PCE içeriğinden bağımsız olarak, çimento C<sub>3</sub>A oranının artması, karışımların taze hal özelliklerini olumsuz etkilemiştir. Bu nedenle C9 çimentosunun PCE ihtiyacı en

yüksektir. Ayrıca incelenen özellikler üzerinde  $C_3A$ 'nın yanında  $C_3S$  içeriği ve inceliğin de karışımların performansı bakımından önemli etkenlerden olduğu anlaşılmıştır.

- $C_3A$  oranının belli bir değere kadar artması karışımların erken yaş basınç dayanımlarının artmasını sağlamıştır. Bu nedenle 1, 3 ve 7 günlük dayanımlarda en yüksek dayanım C6 ile elde edilmiştir. C9 çimentosunun  $C_3A$  içeriğinin yüksek olması ve yüksek inceliğe sahip olması nedeniyle hızlı reaksiyona girmesi,  $C\bar{S}AH$ 'ın boşluklu ve düzensiz yapıda oluşmasına neden olmuştur. Bu nedenlerden ötürü C9 çimentosu ile hazırlanan karışımlarda yüksek su emme oranı ve hava içeriği ve en düşük basınç dayanımı elde edilmiştir.
- Bu bağlamda, hamur ve harç karışımlarında arzu edilen en etkili performansın elde edilmesi için, PCE anyonik grup tipi ve ikame oranının yanında düşük  $C_3A$  içeriğine sahip çimentoların kullanılması, çimento-katkı uyumu bakımından önerilebilir. Ayrıca deneysel çalışma sonuçları,  $C_3S$  ve incelik parametrelerinde de önemli değişiklikler olması durumunda çimento PCE katkı uyumunun etkilenebileceğini göstermiştir.

### **PCE Anyonik Grup Tipi ve İkame Oranının Farklı Oranda Uçucu Kül İçeriğine Sahip Çimentolu Sistemler Üzerine Etkisi**

- Uçucu kül ikamesi, hedef yayılma için PCE ihtiyacının azalmasına katkı sunmuştur ve uçucu kül özelliklerinin, karışımın kıvamı üzerindeki baskın etkisi ortaya çıkmıştır.
- Uçucu külün %15 oranında ikame edilmesi, uçucu kül içermeyen karışımlara kıyasla reolojik parametreleri olumsuz etkilemiştir. Ancak uçucu kül ikame oranının %15'ten %30'a artması, reolojik parametreleri olumlu etkilemiştir. Yüksek uçucu kül içeriğinden kaynaklanan karışım viskozitesindeki azalma bu davranıştan sorumlu görünmektedir. İkame oranının %45'e artırılması, muhtemelen bağlayıcının yüksek yüzey alanının etkisiyle artan su ihtiyacı nedeniyle karışımın reolojisini daha da olumsuz etkilemiştir.
- Uçucu kül ikame oranının artmasıyla azalan çimento içeriği, erken yaşlarda hidratasyon ürünlerinin oluşum hızını azaltmış ve karışımların kıvam koruma performansı iyileşmiştir. Uçucu küllü sistemlerde taze hal özellikleri bakımından en etkili performans anyonik grubu sırasıyla %7 ve %5 oranında fosfat ve sülfonat ile ikame edilen PCE'lerde elde edilmiştir.

- %45 oranında uçucu kül ikamesi, PCE yokluğunda hamur ve harç karışımlarının stabilitesini bozmuştur. Karışımlara uygun miktarda PCE ilave edilmesi, topaklaşmış bağlayıcının düzgün dağılarak sorunun ortadan kalkmasını sağlamıştır. Bu çalışmada, PCE'nin dispersiyon etkisi sayesinde söz konusu karışımların homojen şekilde hazırlanmasına katkı sunduğu sonucu elde edilmiştir.
- Harç karışımlarında uçucu külün %15'in üzerinde ikame edilmesi, tüm yaşlarda basınç dayanımını olumsuz etkilemiştir.

### **PCE Anyonik Grup Tipi ve Anyonik Yük Yoğunluğunun Farklı C<sub>3</sub>A İçeriğine Sahip Çimentolu Sistemler Üzerine Etkisi**

- Çimento C<sub>3</sub>A içeriğinin artması, karışımların taze özelliklerini genellikle olumsuz etkilemiştir.
- PCE anyonik yük yoğunluğunun artması adsorpsiyon afinitesini ve dispersiyon performansını artırmıştır. Ancak, anyonik yük yoğunluğunun artması, farklı anyonik gruplar üzerinde farklı sonuçların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Anyonik yük yoğunluğunun 3:1'den 4:1'e artmasıyla fosfat içeren PCE'nin etkinliği, polimer yapısındaki fiziksel değişiklik nedeniyle, sülfonat içeren PCE'ye göre azalmıştır. Çalışma kapsamında dispersiyon yeteneği bakımından en etkili performans, %5 oranında sülfonat anyonik grubu içeren ve anyonik yük yoğunluğu yüksek olan PCE (S5-4:1) ile elde edilmiştir.
- Anyonik yük yoğunluğunun azalması, Marsh hunisi akış süresini artırmıştır, ancak hamur reolojisi üzerinde değişken etki göstermiştir. Bu durum, Marsh-hunisi deneyinde kullanılan PCE dozajının daha yüksek olması ile ilişkilendirilmiştir.
- Anyonik yük yoğunluğundaki değişim, hamur ve harç karışımlarının davranışını farklı şekilde etkilemiştir. Bu durum, hamur karışımlarında koloidal kuvvetlerin etkisine, harç karışımlarında ise agregalar arasındaki sürtünme kuvvetlerinin baskın olması ile ilişkilendirilmiştir.
- Çimento C<sub>3</sub>A içeriğinin belli bir değere kadar artması, sertleşmiş hal özelliklerini olumlu etkilemiştir. Erken yaşta en yüksek dayanım C6 çimentosu ile elde edilmiştir. Ancak C9 çimentosunun yüksek C<sub>3</sub>A içeriği (9.05%) PCE ihtiyacını artırmıştır. Yüksek PCE dozajları ise, çimento-PCE uyumsuzluğunun bir işareti olan daha yüksek hava

içeriğine neden olmuştur. Ayrıca,  $C_3A$  içeriğine ilaveten, çimentonun  $C_3S$  oranı ve inceliği de karışımların taze ve sertleşmiş hal performansını büyük ölçüde etkilemiştir.

### **PCE Anyonik Grup Tipi ve Anyonik Yük Yoğunluğunun Uçucu Kül İçeren Çimentolu Sistemler Üzerine Etkisi**

- Hamur karışımlarına uçucu külün ikame edilmesi, Marsh hunisi akış süresini artırmıştır. Akış süresi bakımından en etkili performans, %5 oranında sülfonat içeren ve anyonik yük yoğunluğu yüksek PCE (S5-4:1) ile elde edilmiştir.
- Uçucu kül ikamesi, harç karışımlarının kıvam koruma performansını artırmıştır ve hedef yayılma için gerekli PCE ihtiyacını azaltmıştır. Böylece, uçucu kül ikame oranının artmasıyla, PCE tipinin harç karışımlarının kıvam koruma performansı üzerine etkisi azalmıştır.
- Anyonik yük yoğunluğunun artmasıyla, hedef yayılmayı sağlayan PCE ihtiyacı azalmıştır. Bu bakımdan en etkili performans %9 oranında fosfat içeren ve anyonik yük yoğunluğu yüksek PCE (F9-4:1) ile elde edilmiştir.
- Çimentonun hamur ve harç karışımlarında uçucu külün ikame edilmesi, su işlenebilirliği düşürerek reolojik parametreleri olumsuz etkilemiştir. Ancak uçucu külün harç karışımlarındaki olumsuz etkisi, hamur karışımlarındaki kadar belirgin olmamıştır.
- Uçucu külün çimentoya kıyasla küresel ve pürüzsüz yapısı iç sürtünmeyi azaltmasının yanında, yüksek inceliğinin reolojik parametreler üzerindeki olumsuz etkisini azaltmıştır.
- PCE anyonik yük yoğunluğunun artması, hamur ve harç karışımlarının reolojik performansını iyileştirmiştir ve reoloji bakımından en etkili performans %5 oranında sülfonat içeren ve anyonik yük yoğunluğu yüksek PCE (S5-4:1) ile elde edilmiştir.
- Harç karışımlarında, %15'in üzerinde uçucu kül ikame edilmesi, tüm yaşlarda karışımların basınç dayanımının azalmasına neden olmuştur. PCE anyonik grup tipi ve içeriği, tüm yaşlardaki basınç dayanımını ciddi oranda etkilememiştir.



## Genel Değerlendirme

Bu bölümde, tez kapsamında hazırlanan karışımlardan elde edilen sonuçlar değerlendirilip deneysel çalışmalar kapsamında en iyi ve en kötü performansı sergileyen PCE'ler belirlenmiştir. Tüm sonuçlar Çizelge 4.15 ile Çizelge 4.16'da özetlenmiştir. Hamur karışımlarının reolojik performanslarının karşılaştırılmasında, 0.32 s/b oranı dikkate alınmıştır.

Farklı C<sub>3</sub>A içeriğine sahip çimentolarla hazırlanan karışımlar dikkate alındığında, 1. aşamada, karışımların %36'sında en iyi performansı anyonik grubu %9 oranında fosfat ikameli (F9) PCE gösterirken, karışımların %36'sında en kötü performansı sergileyen PCE, anyonik grubu %20 oranında sülfonat ikameli (S20) PCE olmuştur.

2. Aşamada ise karışımların %40'ında en iyi performansı sergileyen PCE, anyonik grubu %5 oranında sülfonat ikame edilen ve anyonik yük yoğunluğu yüksek (S5-4:1) PCE olmuştur ve en kötü performans sergileyen PCE, anyonik grubu %9 oranında fosfat ikame edilen ve anyonik yük yoğunluğu düşük (F9-2.3:1) PCE olmuştur.

Uçucu kül ikame edilen karışımlarda, 1. aşamada karışımların %48 ve %58'inde en iyi ve en kötü performans sırasıyla F7 ve S20 katkıları ile elde edilmiştir. 2. aşamada ise karışımların %33 ve %36'sında en iyi ve en kötü performans S5-4:1 ve F9-2.3:1 katkıları ile elde edilmiştir. Bu bağlamda, F7 ve F9'un birbirine yakın performans sergilediği değerlendirilmektedir.

**Çizelge 4.15.** Anyonik grup içeriği ve anyonik yük yoğunluğu değişiminin farklı C<sub>3</sub>A içeriğine sahip hamur ve harç karışımlarının özelliklerine etkisinin genel değerlendirmesi

Deney türü	PCE Oranı	Çimento Tipi	1.Aşama: Anyonik Grup İçeriği Değişimi		2.Aşama: Anyonik Yük Yoğunluğu Değişimi		
			En İyi Performans	En Kötü Performans	En İyi Performans	En Kötü Performans	
TOC		C3	F20	S1	S5-4:1	K-2.3:1	
Marsh hunisi		C2	F7	S20	S5-4:1	S5-2.3:1	
akış süresi		C3	F7	S20	S5-4:1	S5-2.3:1	
(Doygunluk noktası, s)		C6	F7	S20	S5-4:1	K-2.3:1	
		C9	F7	S20	S5-4:1	F9-2.3:1	
Hamur Karışımları	Viskozite (Pa*s)	%0,1 PCE	C2	F9	S1	F9-4:1	K-3:1
		C3	F9	F1	K-4:1	F9-2.3:1	
		C6	S7	S20	S5-4:1	K-3:1	
		C9	F9	F1	F9-2.3:1	F9-4:1	
		%0,15 PCE	C2	S7	F20	S5-4:1	S5-2.3:1
		C3	F9	F1	S5-4:1	F9-2.3:1	
	C6	F5	F1	S5-4:1	K-3:1		
	C9	F9	S3	K-4:1	K-2.3:1		
	D.EKG (Pa)	%0,1 PCE	C2	S20	S1	K-4:1	K-3:1
		C3	F9	S20	K-4:1	F9-2.3:1	
		C6	F9	S20	K-4:1	K-3:1	
		C9	F9	F1	K-4:1	F9-4:1	
%0,15 PCE		C2	S9	F20	S5-4:1	F9-2.3:1	
C3		F3	S20	K-4:1	F9-2.3:1		
C6	F7	S20	S5-2.3:1	K-3:1			
C9	S7	F1	K-4:1	K-2.3:1			
Harç Karışımları	PCE İhtiyacı	% bağlayıcı ağırlığınca	C2	F9	S20	S5-4:1	F9-2.3:1
		C3	F9	S20	S5-4:1	F9-2.3:1	
		C6	F9	F20	S5-4:1	K-3:1	
		C9	F9	F20	S5-4:1	K-2.3:1	
	Kıvam Koruma	%	C2	S9	F7	F9-2.3:1	S5-4:1
		C3	F20	S5	F9-2.3:1	K-4:1	
		C6	S20	S5	S5-2.3:1	K-4:1	
		C9	F20	F1	F9-2.3:1	S5-4:1	
	Viskozite (Pa*s)	%0,1 PCE	C2	S7	F20	S5-4:1	K-2.3:1
		C3	S1	F20	S5-4:1	S5-2.3:1	
		C6	S7	F20	S5-4:1	S5-2.3:1	
		C9	F9	F1	S5-4:1	K-3:1	
%0,2 PCE		C2	S5	S9	S5-4:1	F9-2.3:1	
C3		F9	S20	K-4:1	S5-4:1		
C6		S7	F20	S5-2.3:1	K-2.3:1		
C9		S5	F20	S5-4:1	F9-4:1		
D.EKG (Pa)	%0,1 PCE	C2	S70	S20	K-4:1	K-2.3:1	
	C3	S3	S20	F9-3:1	F9-2.3:1		
	C6	F9	F20	K-2.3:1	F9-2.3:1		
	C9	F7	S7	S5-4:1	K-3:1		
	%0,2 PCE	C2	S1	F20	K-4:1	K-2.3:1	
	C3	S3	S20	K-4:1	F9-2.3:1		
	C6	S3	S20	K-2.3:1	K-4:1		
	C9	F9	F20	S5-4:1	K-3:1		

**Çizelge 4.16.** Anyonik grup içeriği ve anyonik yük yoğunluğu değişiminin uçucu küllü hamur ve harç karışımlarının özelliklerine etkisinin genel değerlendirmesi

Deney türü	PCE Oranı	Çimento Tipi	1.Aşama: Anyonik Grup İçeriği Değişimi		2.Aşama: Anyonik Yük Yoğunluğu Değişimi		
			En İyi Performans	En Kötü Performans	En İyi Performans	En Kötü Performans	
Hamur Karışımları	Marsh hunisi akış süresi (Doygunluk noktası, s)	UK15	F7	S20	S5-4:1	F9-2.3:1	
		UK30	F7	S20	S5-4:1	F9-2.3:1	
		UK45	F7	F20	S5-4:1	S5-2.3:1	
	Viskozite (Pa*s)	% 0,1 PCE	UK15	F7	S20	S5-4:1	F9-2.3:1
			UK30	F9	S20	S5-4:1	K-2.3:1
			UK45	F7	S20	F9-4:1	K-2.3:1
		% 0,15 PCE	UK15	F7	S20	F9-4:1	F9-2.3:1
			UK30	F7	S20	F9-4:1	K-2.3:1
			UK45	F7	S20	K-4:1	K-2.3:1
	D.EKG (Pa)	% 0,1 PCE	UK15	S5	F20	S5-4:1	F9-2.3:1
			UK30	F5	F3	S5-4:1	K-2.3:1
			UK45	F9	F20	F9-4:1	K-2.3:1
		% 0,15 PCE	UK15	F7	S20	F9-4:1	S5-2.3:1
			UK30	F7	S20	F9-4:1	K-2.3:1
			UK45	F9	F20	S5-4:1	K-2.3:1
	PCE İhtiyacı	% bağlayıcı ağırlığına	UK15	F9	F20	F9-4:1	F9-2.3:1
			UK30	F9	S20	F9-4:1	F9-2.3:1
			UK45	F9	S20	S5-2.3:1	F9-4:1
Kıvam Koruma	%	UK15	S20	F7	S5-2.3:1	F9-2.3:1	
		UK30	S20	F9	F9-3:1	F9-2.3:1	
		UK45	S20	F7	F9-2.3:1	K-4:1	
Harç Karışımları	Viskozite (Pa*s)	% 0,1 PCE	UK15	F7	S20	K-4:1	S5-2.3:1
			UK30	F7	S20	K-4:1	S5-2.3:1
			UK45	F7	S20	K-4:1	F9-2.3:1
		% 0,2 PCE	UK15	F7	S20	K-4:1	K-2.3:1
			UK30	F7	S20	K-4:1	K-2.3:1
			UK45	F9	S20	K-4:1	S5-2.3:1
	D.EKG (Pa)	%0,1 PCE	UK15	F1	S9	K-2.3:1	S5-2.3:1
			UK30	F9	S5	K-4:1	F9-4:1
			UK45	S9	S20	S5-4:1	S5-2.3:1
		% 0,2 PCE	UK15	S1	F5	K-3:1	F9-2.3:1
			UK30	F3	S5	S5-4:1	S5-2.3:1
			UK45	F7	F20	S5-4:1	F9-2.3:1

## Öneriler

- Fosfat ve sülfonat anyonik gruplarına ilaveten, organo silanol gibi farklı anyonik grupları içeren PCE'lerin çimento-katkı uyumuna etkisi incelenebilir.
- PCE ana ve yan zincir özelliklerinin farklı oranda C<sub>3</sub>A içeriğine sahip çimentolarla uyumu incelenebilir.
- Bu çalışmada kullanılan F sınıfı uçucu küle ilaveten, C sınıfı uçucu kül, silis dumanı, metakaolin gibi farklı puzolanların çimento-katkı uyumuna etkisi incelenebilir.
- PCE anyonik grup içeriğinin, farklı inceliklere sahip çimentolarla uyumu incelenebilir.
- PCE'nin zamana bağlı adsorpsiyon davranışı TOC analizi ile belirlenebilir.

## KAYNAKLAR

- Aiad, I. (2003). Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 33(8), 1229-1234.
- Aitcin, P. C., & Flatt, R. J. (Eds.). (2015). *Science and technology of concrete admixtures*. Woodhead publishing.
- Aitcin, P.C., (2004). *High Performance Concrete*. E&FN SPON, New York
- Alonso, M. M., & Puertas, F. (2015). Adsorption of PCE and PNS superplasticisers on cubic and orthorhombic C3A. Effect of sulfate. *Construction and Building Materials*, 78, 324-332.
- Altun, M.G., (2021). *Yüksek oranda su azaltıcı katkı kimyasal yapısının uçucu kül içeren çimentolu sistemlerin özelliklerine etkisi*, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Bursa
- Altun, M. G., Özen, S., & Mardani-Aghabaglou, A. (2020). Effect of side chain length change of polycarboxylate-ether based high range water reducing admixture on properties of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 246, 118427.
- Altun, M. G., Özen, S., & Mardani-Aghabaglou, A. (2021). Effect of side chain length change of polycarboxylate-ether-based high-range water-reducing admixture on properties of cementitious systems containing fly ash. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 33(4), 04021015.
- Altun, M. G., Özen, S., Karakuzu, K., & Mardani, A. (2022a). Su azaltıcı katkılarda sülfonat ve fosfat anyonik monomerlerin kendiliğinden yerleşen betonların taze hal ve mekanik özelliklerine etkisi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 27(2), 699-716.
- Altun, M. G., Özen, S., Karakuzu, K., & Mardani, A. (2022b). Single and multi-effects of polycarboxylate main and side chain lengths on setting time, viscosity and yield stress of cementitious mixtures containing fly ash, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 33(4), 04021015
- Aydın, S., Aytaç, A. H., & Ramyar, K. (2009). Effects of fineness of cement on polynaphthalene sulfonate based superplasticizer-cement interaction. *Construction and Building Materials*, 23(6), 2402-2408.
- Banfill PFG. (2011). Additivity effects in the rheology of fresh concrete containing water reducing admixtures. *Construction Building Materials*, 25(6), 2955-2960.
- Baradan, B., (2015). *Beton*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir
- Baroghel-Bouny, V. (1994). Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances (Doctoral dissertation, Ecole nationale des ponts et chaussées).
- Bayqra, S. H., Mardani-Aghabaglou, A., & Ramyar, K. (2022). Physical and mechanical properties of high volume fly ash roller compacted concrete pavement (A laboratory and case study). *Construction and Building Materials*, 314, 125664.
- Benaïcha, M., Roguiez, X., Jalbaud, O., Burtschell, Y., & Alaoui, A. H. (2015). Influence of silica fume and viscosity modifying agent on the mechanical and rheological behavior of self compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 84, 103-110.

- Bentz, D. P., & Ferraris, C. F. (2010). Rheology and setting of high volume fly ash mixtures. *Cement and Concrete Composites*, 32(4), 265-270.
- Bessaies-Bey, H., Palacios, M., Pustovgar, E., Hanafi, M., Baumann, R., Flatt, R. J., & Roussel, N. (2018). Non-adsorbing polymers and yield stress of cement paste: Effect of depletion forces. *Cement and Concrete Research*, 111, 209-217.
- Boikova, A. I., Domansky, A. I., Paramonova, V. A., Stavitskaja, G. P., & Nikushchenko, V. M. (1977). The influence of Na<sub>2</sub>O on the structure and properties of 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Cement and Concrete Research*, 7(5), 483-492.
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, San Diego
- Cangialosi, F., Notarnicola, M., Liberti, L., & Stencel, J. (2009). The role of weathering on fly ash charge distribution during triboelectrostatic beneficiation. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 683-688.
- Casagrande, C. A., Jochem, L. F., Onghero, L., de Matos, P. R., Repette, W. L., & Gleize, P. J. P. (2020). Effect of partial substitution of superplasticizer by silanes in Portland cement pastes. *Journal of Building Engineering*, 29, 101226.
- Cheah, C. B., Chow, W. K., Oo, C. W., & Leow, K. H. (2020). The influence of type and combination of polycarboxylate ether superplasticizer on the mechanical properties and microstructure of slag-silica fume ternary blended self-consolidating concrete. *Journal of Building Engineering*, 31, 101412.
- Coppola, L., Lorenzi, S., Kara, P., & Garlati, S. (2017). Performance and compatibility of phosphonate-based superplasticizers for concrete. *Buildings*, 7(3), 62.
- Cornelius, C., Hibshman, C., & Marand, E. (2001). Hybrid organic-inorganic membranes. *Separation and Purification Technology*, 25(1-3), 181-193.
- Dalas, F., Pourchet, S., Nonat, A., Rinaldi, D., Sabio, S., & Mosquet, M. (2015a). Fluidizing efficiency of comb-like superplasticizers: The effect of the anionic function, the side chain length and the grafting degree. *Cement and Concrete Research*, 71, 115-123.
- Dalas, F., Nonat, A., Pourchet, S., Mosquet, M., Rinaldi, D., & Sabio, S. (2015b). Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption. *Cement and Concrete Research*, 67, 21-30.
- de Reese, J., & Plank, J. (2011). Adsorption of polyelectrolytes on calcium carbonate— which thermodynamic parameters are driving this process? *Journal of the American Ceramic Society*, 94(10), 3515-3522.
- Erdogdu, S., Arslantürk, C., & Kurbetci, S. (2011). Influence of fly ash and silica fume on the consistency retention and compressive strength of concrete subjected to prolonged agitating. *Construction and Building Materials*, 25:1277–81.
- Fan, W., Stoffelbach, F., Rieger, J., Regnaud, L., Vichot, A., Bresson, B., & Lequeux, N. (2012). A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 166-172.
- 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., Bernard L., Deschner F., Kaufmann J., Winnefeld F., & Plank J., (2012). Characterization of polycarboxylate-ether based superplasticizer on cement clinker surfaces. *Journal of American Ceramic Society*, 95, 2189–2195.

- Flatt R.J., & Houst Y.F., (2001). A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 31, 1169–1176.
- Flatt, R.J., & Bowen, P., (2006). Yodel: a yield stress model for suspensions. *Journal of American Ceramic Society*, 89(4):1244–1256
- Flatt, R.J., Schober, I., Raphael, E., Plassard, C., & Lesniewska, E., (2009). Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants. *Langmuir*, 25(2), 845-855
- Foissy, A. & Persello, J. (1998). *Surface group ionization on silicas*, In: A. P. Legrand Ed. *The Surface Properties of Silicas*. Chichester: Wiley, 365-414.
- Franceschini, A. Abramson S., Mancini V., Bresson B., Chassenieux C., & Lequeux N, (2007). New covalent bonded polymer-calcium silicate hydrate composites. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 913–922.
- Gawlicki, M., Nocuń-Wczelik, W., & Bąk, Ł. (2010). Calorimetry in the studies of cement hydration: setting and hardening of Portland cement–calcium aluminate cement mixtures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100(2), 571-576.
- Giraudeau, C., D'Espinoze De Lacaillerie, J. B., Souguir, Z., Nonat, A., & Flatt, R. J. (2009). Surface and intercalation chemistry of polycarboxylate copolymers in cementitious systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(11), 2471-2488.
- Gonçalves, M. C., & Margarido, F. (2015). *Materials for Construction and Civil Engineering*. Cham, Switzerland: Springer.
- Gu, P., Ramachandran, V.S., Beaudoin, J.J., Quinn, E., (1995). Electrochemical behavior of Portland cement pastes containing phosphonates. *Advanced Cement Based Materials*. 2, 182–188.
- Guo, X., & Wang, J. (2019). Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111850.
- Habbaba A., Lange A., & Plank J., (2013). Synthesis and performance of a modified polycarboxylate dispersant for concrete possessing enhanced cement compatibility, *Journal of Applied Polymer Science*. 129, 346–353.
- Habbaba, A., & Plank, J., (2012). Surface chemistry of ground granulated blast furnace slag in cement pore solution and its impact on the effectiveness of polycarboxylate superplasticizers, *Journal of American Ceramic Society*, 95, 768–775.
- Habbaba, A., Dai, Z., & Plank, J. (2014). Formation of organo-mineral phases at early addition of superplasticizers: the role of alkali sulfates and C3A content, *Cement Concrete Research*, 59,112–117.
- Han S., & Plank J., (2013). Mechanistic study on the effect of sulfate ions on polycarboxylate superplasticisers in cement, *Advances in Cement Research*, 25(4) 200–207.
- Han, S., Yan, P., & Kong, X. (2011). Study on the compatibility of cement-superplasticizer system based on the amount of free solution. *Science China Technological Sciences*, 54(1), 183-189.
- 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.
- Haque, M. N., & Kayali, O. (1998). Properties of high-strength concrete using a fine fly ash. *Cement and Concrete Research*, 28(10), 1445-1452.

- 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., Shu, X., Wang, X., Yang, Y., Liu, J., & Ran, Q. (2019a). Effects of polycarboxylates with different adsorption groups on the rheological properties of cement paste. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 41(6), 873-883
- He, Y., Zhang, X., Wang, Y., Kong, Y., Ji, T., Shui, L., Wang, H., & Wang, H. (2019b). Effect of PCEs with Different Functional Groups on the Performance of Cement Paste. *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science*, 34(5), 1163-1169.
- He, Y., Zhang, X., Shui, L., Wang, Y., Gu, M., Wang, X., Wang, H., & Peng, L. (2019c). 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
- He, Y., Zhang, X., Liu, S., Hooton, R. D., Ji, T., & Kong, Y. (2020). Impacts of sulphates on rheological property and hydration performance of cement paste in the function of polycarboxylate superplasticizer. *Construction and Building Materials*, 256, 119428.
- He, Y., Liu, S., Luo, Q., Zhang, Y., Wang, X., & Liao, G. (2021). Effects of sulfates on adsorption-dispersing polycarboxylate behaviour with different carboxylic densities. *Advances in Cement Research*, 33(11), 496-505.
- Hirata, T., Branicio, P., Ye, J., Zheng, J., Tomike, Y., Lange, A., ... & Sullivan, M. (2017). Atomistic dynamics simulation to solve conformation of model PCE superplasticisers in water and cement pore solution. *Advances in Cement Research*, 29(10), 418-428.
- Hot, J., Bessaies-Bey, H., Brumaud, C., Duc, M., Castella, C., & Roussel, N. (2014). Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 63, 12-19.
- Hou, S. S., Kong, X. M., Cao, E. X., Han, S., & Hao, X. (2010). Effects of chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer in cementitious systems. *Journal of China Ceramic Society*, 38(9), 1698-1701.
- Houst, Y. F., Bowen, P., Perche, F., Kauppi, A., Borget, P., Galmiche, L., ... & Reknes, K. (2008). Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cement and Concrete Research*, 38(10), 1197-1209.
- Hsu, K. C., Chiu, J. J., Chen, S. D., & Tseng, Y. C. (1999). Effect of addition time of a superplasticizer on cement adsorption and on concrete workability. *Cement and Concrete Composites*, 21(5-6), 425-430.
- Hu, J., Ge, Z., & Wang, K. (2014). Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. *Construction and Building Materials*, 50, 657-663.
- Huang, T., Yuan, Q., He, F., & Xie, Y. (2020). Understanding the mechanisms behind the time-dependent viscoelasticity of fresh C3A-gypsum paste. *Cement and Concrete Research*, 133, 106084.
- Ilg, M., & Plank, J. (2017). Flow enhancers for high strength concrete of low water-to-cement ratio (< 0.40). *Concrete for the Modern Age Developments in Materials and Processes*, 52-61. 20-22 November 2017, Oman



- Ilg, M., & Plank, J. (2020). Non-adsorbing small molecules as auxiliary dispersants for polycarboxylate superplasticizers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 587, 124307.
- Jaturapitakkul, C., Kiattikomol, K., Sata, V., & Leekeeratikul, T. (2004). Use of ground coarse fly ash as a replacement of condensed silica fume in producing high-strength concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(4), 549-555.
- Jiang S.P., Kim B.G., & Aitcin P.C., (1999). Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement superplasticizer compatibility, *Cement and Concrete Research*, 29 (1) 71–78.
- Jiang, W., & Roy, D.M., (1992). Rheology in hydration and setting, in: J.M. Clarke (Ed.), *Hydration and Setting in Cements*, 145–152, E & FN Spon Press, London.
- Kai, K., Heng, Y., & Yingbin, W. (2020). Effect of chemical structure on dispersity of polycarboxylate superplasticiser in cement paste. *Advances in Cement Research*, 32(10), 456-464.
- 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.
- Karakuzu, K., Kobya, V., Felekoğlu, B., Ramyar, K., Mardani-Aghabaglou, A., (2021a). Effect of high range water reducing admixture polymer ratio on some fresh state properties of cement. *International Asian Congress on Contemporary Sciences-V*, June 1-2, 2021/Nakhchivan State University, Azerbaijan
- Karakuzu, K., Kobya, V., Mardani-Aghabaglou, A., Felekoğlu, B., & Ramyar, K. (2021b). Adsorption properties of polycarboxylate ether-based high range water reducing admixture on cementitious systems: A review. *Construction and Building Materials*, 312, 125366.
- Karakuzu, K., Kobya, V., & Mardani, A. (2022a). Reolojik parametreleri ölçülebilen farklı c<sub>3</sub>a oranına sahip hamur karışımlarında optimum su azaltıcı katkı dozajının ve su muhtevasının belirlenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (37), 17-20.
- Karakuzu, K., Kobya, V., Mardani, A., Felekoğlu, B., Ramyar, K., (2022b). Effect of Different C<sub>3</sub>A Content on Rheological Parameters in Paste Mixtures, *10th Asia Conference on Mechanical and Materials Engineering*, June 6-8, 2022, South Korea (Online)
- Kaufman Katz, A. K., Glusker, J. P., Beebe, S. A., & Bock, C. W. (1996). Calcium ion coordination: a comparison with that of beryllium, magnesium, and zinc. *Journal of the American Chemical Society*, 118(24), 5752-5763.
- Kaya, Y. (2022). *Farklı tip klinker öğütme kolaylaştırıcı katkı kullanımının çimentolu sistemlerin özelliklerine etkisi*, Yüksek lisans tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Kirby, G., & Lewis, J. (2004). Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions. *Journal of American Ceramic Society*, 87(9):1643–1652.
- Kobya, V., Kaya, Y., & Mardani-Aghabaglou, A. (2022). Effect of amine and glycol-based grinding aids utilization rate on grinding efficiency and rheological properties of cementitious systems. *Journal of Building Engineering*, 47, 103917.
- 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.

- Kong, X., Zhang, Y., & Hou, S. (2013). Study on the rheological properties of Portland cement pastes with polycarboxylate superplasticizers. *Rheologica Acta*, 52(7), 707-718.
- Koohestani, B., Bussi re, B., Belem, T., & Koubaa, A. (2017). Influence of polymer powder on properties of cemented paste backfill. *International Journal Of Mineral Processing*, 167, 1-8.
- Kreppelt F., Weibel M., Zampini D., & Romer M., (2002). Influence of solution chemistry on the hydration of polished clinker surfaces-a study of different types of polycarboxylic acid-based admixtures. *Cement and Concrete Research*, 32(2) 187–198.
- Krieger, I. M., & Dougherty, T. J. (1959). A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Transactions of the Society of Rheology*, 3(1), 137-152.
- Kwan, A. K. H., & Li, Y. (2013). Effects of fly ash microsphere on rheology, adhesiveness and strength of mortar. *Construction and Building Materials*, 42, 137-145.
- Lange, A., & Plank, J., (2016). Contribution of non-adsorbing polymers to cement dispersion, *Cement and Concrete Research*, 79,131–136.
- Lee, S.H., Kim, H.J, Sakai, E., Daimon, M., (2003). Effect of particle size distribution of fly ash–cement system on the fluidity of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 33(5):763–8.
- Li, C. Z., Feng, N. Q., & Chen, R. J. (2005). Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers. *Cement and Concrete Research*, 35(5), 867-873.
- Li, H., Yao, Y., Wang, Z., Cui, S., & Wang, Y. (2020). Influence of monomer ratios on molecular weight properties and dispersing effectiveness in polycarboxylate superplasticizers. *Materials*, 13(4), 1022.
- Lin, X., Pang, H., Wei, D., Lu, M., & Liao, B. (2021). Effect of superplasticizers with different anchor groups on the properties of cementitious systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 127207.
- Liu, J., Ran, Q., Miao, C., & Qiao, M. (2012). Effects of grafting densities of comb-like copolymer on the dispersion properties of concentrated cement suspensions. *Materials Transactions*, 53(3), 553-558.
- Liu, J., Yu, C., Shu, X., Ran, Q., & Yang, Y. (2019). Recent advance of chemical admixtures in concrete. *Cement and Concrete Research*, 124, 105834.
- Liu, M., Gao, Y., Zhang, L., Jiang, G., Zeng, C., & Wang, P. (2021). The application of thermal analysis to study the hydration behavior of tricalcium aluminate-gypsum in the presence of polycarboxylate-based superplasticizers. *Thermochimica Acta*, 696, 178821.
- Luke, K., & Aitcin, P.C. (1990). Effect of superplasticiser on ettringite formation. *Ceramic Transactions*, 16, 147-166.
- Ma, J., Wang, T., Qi, S., Fan, S., Zheng, S., & Ran, Q. (2018). Effects of structure on the properties of low-molecular-weight superplasticizer using phosphonate as the adsorption group. *Colloid and Polymer Science*, 296(3), 503-514.
- Ma, Y., Bai, J., Shi, C., Sha, S., & Zhou, B. (2021). Effect of PCEs with different structures on hydration and properties of cementitious materials with low water-to-binder ratio. *Cement and Concrete Research*, 142, 106343.

- Ma, Y., Sha, S., Zhou, B., Lei, F., Liu, Y., Xiao, Y., & Shi, C. (2021). Adsorption and dispersion capability of polycarboxylate-based superplasticizers: a review. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 1-38.
- Magarotto, R., Torresan, I., & Zeminian, N., (2003). Effect of alkaline sulfates on performance of superplasticizers. *Proceeding of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement: Cement's Contribution to Development in the 21st Century*, Durban, South Africa (Grieve G and Owens G (eds)), 2, 569–580
- Marchon, D. (2015). *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, 10719–10728.
- Marchon, D., Juilland, P., Gallucci, E., Frunz, L., & Flatt, R. J. (2017). Molecular and submolecular scale effects of comb-copolymers on tri-calcium silicate reactivity: Toward molecular design. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(3), 817-841.
- Mardani-Aghabaglou, A., Sezer, G. İ., & Ramyar, K. (2014). Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point. *Construction and Building Materials*, 70, 17-25.
- Mardani-Aghabaglou, A. (2016). Investigation of cement-superplasticizer admixture compatibility, Ph.D. thesis, Ege University, Engineering Faculty, Civil Engineering Department, Izmir, Turkey.
- Mardani-Aghabaglou, A., Boyacı, O. C., Hosseinneshad, H., Felekoğlu, B., & Ramyar, K. (2016). Effect of gypsum type on properties of cementitious materials containing high range water reducing admixture. *Cement and Concrete Composites*, 68, 15-26.
- Mardani-Aghabaglou, A., Felekoğlu, B., & Ramyar, K., (2017a). Effect of cement C3A content on properties of cementitious systems containing high-range water-reducing admixture, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29, 04017066
- Mardani-Aghabaglou, A., Son, A. E., Felekoglu, B., & Ramyar, K. (2017b). Effect of cement fineness on properties of cementitious materials containing high range water reducing admixture. *Journal of Green Building*, 12(1), 142-167.
- 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.
- Mardani-Aghabaglou, A., Öztürk, H. T., Kankal, M., & Ramyar, K. (2021). Assessment and prediction of cement paste flow behavior; Marsh-funnel flow time and mini-slump values. *Construction and Building Materials*, 301, 124072.
- Mehta, P.K., & Monteiro, P.J.M. (2006). *Concrete*, 3rd Edition., McGraw-Hill Companies Inc., New York.
- Mehta, P. K., & Monteiro, P. J. M. (2010). *Concrete: microstructure, properties, and materials*. 3th edition, McGraw-Hill Education.
- Mehta, P. K., & Monteiro, P. J. (2014). *Concrete: microstructure, properties, and materials*. McGraw-Hill Education.
- Mindess, S., Young, F., & Darwin, D. (2003). *Concrete*, 2nd edition. Technical Documents, 585.

- Minet, J., Abramson, S., Bresson, B., Sanchez, C., Montouillout, V., & Lequeux, N. (2004). New layered calcium organosilicate hybrids with covalently linked organic functionalities. *Chemistry of Materials*, *16*(20), 3955-3962.
- Minet, J., Abramson, S., Bresson, B., Franceschini, A., Van Damme, H., Lequeux, N., (2006). Organic calcium silicate hydrate hybrids: a new approach to cement based nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, *16*, 1379–1383.
- Müller, I. (2006). *Influence of cellulose ethers on the kinetics of early Portland cement hydration*, Doctoral dissertation, Zugl.: Münster (Westfalen), Universität Karlsruhe,
- Myers R.J., Geng G., Li J., Rodríguez E.D., Ha J., Kidkhunthod P., Sposito G., Lammers L.N., Kirchheim A.P., & Monteiro P.J.M., (2017). Role of adsorption phenomena in cubic tricalcium aluminate dissolution, *Langmuir*, *33*, 45–55
- Nagataki, S., Sakai, E., & Takeuchi, T., (1984). The fluidity of fly ash–cement paste with superplasticizer, *Cement and Concrete Research*, *14* (5), 631–8.
- 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. (2010). *Concrete Technology*. 2nd ed., Longman, UK,
- Ng, S., & Justnes, H. (2016). Influence of plasticizers on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high content of fly ash, *Cement and Concrete Composite*, *65*, 41-54.
- Nicoleau, L., Schreiner, E., & Nonat, A. (2014). Ion-specific effects influencing the dissolution of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, *59*, 118-138.
- Özen, S., (2019). *Yüksek oranda su azaltıcı katkı özelliklerinin çimentolu sistemlerin davranışına etkisi*, Doktora tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Bursa
- Özen, S., Altun, M. G., & Mardani-Aghabaglou, A. (2020a). Effect of the polycarboxylate based water reducing admixture structure on self-compacting concrete properties: Main chain length. *Construction and Building Materials*, *255*, 119360.
- Özen, S., Altun, M. G., Mardani-Aghabaglou, A., & Ramyar, K. (2020b). Effect of nonionic side chain length of polycarboxylate-ether-based high-range water-reducing admixture on properties of cementitious systems. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, *14*(6), 1573-1582
- Özen, S., Altun, M. G., Mardani-Aghabaglou, A., Ünlü, A., & Ramyar, K. (2021a). Effects of anionic monomer type of water-reducing admixture on fresh properties, compressive strength and water adsorption of self-compacting concrete. *Journal of Adhesion Science and Technology*, *35*(11), 1203-1218.
- Özen, S., Altun, M. G., Mardani-Aghabaglou, A., & Ramyar, K. (2021b). Effect of main and side chain length change of polycarboxylate-ether-based water-reducing admixtures on the fresh state and mechanical properties of cementitious systems. *Structural Concrete*, *22*, E607-E618.
- Özen, S., Altun, M. G., Mardani-Aghabaglou, A., & Ramyar, K. (2022). Multi-effect of superplasticisers main and side-chain length on cementitious systems with fly ash. *Magazine of Concrete Research*, 1-13
- Palacios, M., Puertas, F., Bowen, P., & Houst, Y. F. (2009). Effect of PCs superplasticizers on the rheological properties and hydration process of slag-blended cement pastes. *Journal of Materials Science*, *44*(10), 2714-2723.

- Panesar, D. K. (2019). *Supplementary cementing materials. In Developments in the Formulation and Reinforcement of Concrete* (pp. 55-85). Woodhead Publishing.
- Peng, J., Qu, J., Zhang, J., Chen, M., & Wan, T. (2005). Adsorption characteristics of water-reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster. *Cement and Concrete Research*, 35(3), 527-531.
- Peng, X., Li, X., & Li, Z. (2013). Evaluation of the dispersing properties of polycarboxylate-type superplasticizers with different molecular weight in cement systems. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34(9), 1265-1272.
- 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.
- Pirazzoli, I., Alesiani, M., Capuani, S., Maraviglia, B., Giorgi, R., Ridi, F., & Baglioni, P. (2005). The influence of superplasticizers on the first steps of tricalcium silicate hydration studied by NMR techniques. *Magnetic Resonance Imaging*, 23(2), 277-284.
- Plank J., & Hirsch C., (2007). Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption, *Cement and Concrete Research*, 37 537–542.
- Plank, J., & Sachsenhauser, B. (2009). Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution. *Cement and Concrete Research*, 39(1), 1-5.
- Plank, J., Brandl, A., & Lummer, N.R., (2007). Effect of different anchor groups on adsorption behavior and effectiveness of poly (N, Ndimethylacrylamide-co-Ca2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) as cement fluid loss additive in presence of acetone-formaldehydesulfite dispersant. *Journal of Applying Polymer Science* 106:3889–3894
- 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., Sakai, E., Miao, C. W., Yu, C., & Hong, J. X. (2015). Chemical admixtures—Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement and Concrete Research*, 78, 81-99.
- Plank, J., Schroefl, C., Gruber, M., Lesti, M., & Sieber, R. (2009). Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: the importance of PCE compatibility with silica fume. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 7(1), 5-12.
- Plank, J., Zhimin, D., Keller, H., Hössle, F. V., & Seidl, W. (2010). Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement. *Cement and Concrete Research*, 40(1), 45-57.
- Pourchet S., Comparet C., Nicoleau L., & Nonat A., (2007). Influence of polycarboxylate superplasticizers on tricalcium silicate hydration, *Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montréal, Canada*, 8–13 July, 132–145.
- Pourchet S., Liautaud S., Rinaldi D., & Pochard I., (2012). Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate, *Cement and Concrete Research*, 42, 431–439.
- Pourchet, S., Comparet, C., Nonat, A., & Maitrasse, P (2006). Influence of three types of superplasticizers on tricalciumaluminate hydration in presence of gypsum. *Proceedings of the 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*. ACI, 239,151–158.

- Prince, W., Espagne, M., & Aïtcin, P. C. (2003). Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility. *Cement and Concrete Research*, 33(5), 635-641.
- Prince, W., Edwards-Lajnef, M., & Aïtcin, P. C. (2002). Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste. *Cement and Concrete Research*, 32(1), 79-85.
- Puertas, F., Alonso, M. M., & Vázquez, T. (2005). Effect of polycarboxylate admixtures on portland cement paste setting and rheological behaviour. *Materiales de Construcción*, 55(277), 61-73.
- Qi, H., Ma, B., Tan, H., Su, Y., Jin, Z., Li, C., ... & Luo, Z. (2021). Polycarboxylate superplasticizer modified by phosphate ester in side chain and its basic properties in gypsum plaster. *Construction and Building Materials*, 271, 121566.
- Qu, H., Fu, C. E., Yang, W., Yang, Z., & Zhang, L. (2018). Preparation, application and water reducing mechanism of a novel fluorescent superplasticizer with improved flow retaining ability and clay tolerance. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(12), 1829-1839.
- 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.
- 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., Song, F., Wang, T., Fan, S., Ma, J., Yang, Y., & Liu, J. (2017). Effect of the different hydrophobic groups of polycarboxylate superplasticizers on the properties in cement mortars. *Polymer Composites*, 38(9), 1783-1791.
- Ran, Q., Zhao, H., Shu, X., Zhang, Q., Yang, Y., Liu, J., & Wu, S. (2015). Molecular dynamics study of the effects of calcium ions on the conformational properties of comb-like poly (acrylic acid-co-methyl allyl polyoxyethylene ether). *Computational Materials Science*, 109, 90-96.
- Rao, A. V., Kulkarni, M. M., Amalnerkar, D. P., & Seth, T. (2003). Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330(1-3), 187-195.
- Roncero, J., Valls, S., & Gettu, R. (2002). Study of the influence of superplasticizers on the hydration of cement paste using nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction techniques. *Cement and Concrete Research*, 32(1), 103-108.
- Rößler, C., Möser, B., & Stark, J. (2007). *Influence of superplasticizers on C3A hydration and ettringite growth in cement paste*. Finger Institute for building materials science, Bauhaus-University Weimar, (11)
- Sarbak, Z., Stańczyk, A., & Kramer-Wachowiak, M. (2004). Characterisation of surface properties of various fly ashes. *Powder Technology*, 145(2), 82-87.
- Sarkar, S. L., & Aimin, X. (1992). Preliminary study of very early hydration of superplasticized C3A+ gypsum by environmental SEM. *Cement and Concrete Research*, 22(4), 605-608.
- Schatzmann, M., Fischer, P. and Bezzola, G.R., (2003). Rheological behaviour of fine and large particle suspensions. *Journal of Hydraulic Engineering, ASCE*, 129 (10):796-803

- Schröfl, C., Gruber, M., & Plank, J. (2012). Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC). *Cement and Concrete Research*, 42(11), 1401-1408.
- Sha, S., Wang, M., Shi, C., & Xiao, Y. (2020). Influence of the structures of polycarboxylate superplasticizer on its performance in cement-based materials-A review. *Construction and Building Materials*, 233, 117257.
- Shu, X., Ran, Q., Liu, J., Zhao, H., Zhang Q., Wang, X., Yang, Y., Liu, J., (2016). Tailoring the solution conformation of polycarboxylate superplasticizer toward the improvement of dispersing performance in cement paste, *Construction and Building Materials*, 116,289–298
- Shu, X., Zhao, H., Wang, X., Zhang, Q., Yang, Y., Ran, Q., & Liu, J. (2017). Effect of hydrophobic units of polycarboxylate superplasticizer on the flow behavior of cement paste. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(2), 256-264.
- Shu, X., Wang, Y., Yang, Y., Wang, X., Zhang, Q., Zhao, H., Ran, Q., & Liu, J. (2019). Rheological properties of cement pastes with polycarboxylate superplasticizers of varied backbone stiffness. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 31(6), 04019092.
- Sobolev, K., & Gutiérrez, M. F. (2005). How nanotechnology can change the concrete world. *American Ceramic Society Bulletin*, 84(10), 14-17.
- Song, H., & Plank, J., (2013). Mechanistic study on the effect of sulfate ions on polycarboxylate superplasticizers in cement, *Advance in Cement Research*, 25 200–207.
- Sowoidnich, T., Rachowski, T., Rößler, C., Völkel, A., & Ludwig, H. M. (2015). Calcium complexation and cluster formation as principal modes of action of polymers used as superplasticizer in cement systems. *Cement and Concrete Research*, 73, 42-50.
- Stecher, J., & Plank, J. (2019). Novel concrete superplasticizers based on phosphate esters. *Cement and Concrete Research*, 119, 36-43
- Struble, L., Sun, G.K., (1995). Viscosity of Portland cement paste as a function of concentration. *Advanced in Cement Based Materials* 2(2):62–69
- Sun, W., Pan, L., Li, J., Xu, N., & Guo, Z. (2021). Enhancing the application of mechanochemistry in the synthesis of high-concentration polycarboxylate superplasticizer: is aqueous copolymerization needed? *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-9.
- Švegl, F., Šuput-Strupi, J., Škrlep, L., Kalcher, K., (2008). The influence of aminosilanes on macroscopic properties of cement paste, *Cement and Concrete Research*, 38, 945–954.
- Taylor, H.F.W., (1997). *Cement Chemistry, 2nd edition*, Thomas Telford, London, UK.
- Şahmaran, M., Christianto, H. A., & Yaman, İ. Ö. (2006). The effect of chemical admixtures and mineral additives on the properties of self-compacting mortars. *Cement and Concrete Composites*, 28(5), 432-440.
- Şahmaran, M., Yaman, İ. Ö., & Tokyay, M. (2009). Transport and mechanical properties of self consolidating concrete with high volume fly ash. *Cement and Concrete Composites*, 31(2), 99-106.
- Şahmaran, M., Yaman, İ. Ö., Tokyay, M., (2008). Transport and mechanical properties of self consolidating concrete with high volume fly ash. *Cement and Concrete Composite*, 31(2), 99–106.

- Tian, H., Kong, X., Sun, J., Wang, D., & Huang, C. (2019). Fluidizing effects of polymers with various anchoring groups in cement pastes and their sensitivity to environmental temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(20), 47494.
- Tian, H., Kong, X., Miao, X., Jiang, L., & Pang, X. (2021). A new insight into the working mechanism of PCE emphasizing the interaction between PCE and Ca<sup>2+</sup> in fresh cement paste. *Construction and Building Materials*, 275, 122133.
- Tiemeyer, C., Lange, A., & Plank, J. (2014). Determination of the adsorbed layer thickness of functional anionic polymers utilizing chemically modified polystyrene nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 456, 139-145.
- Tkaczewska, E. (2014). Effect of the superplasticizer type on the properties of the fly ash blended cement, *Construction and Building Materials*, 70, 388-393.
- Tokuyai, M. (2016). *Cement and concrete mineral admixtures*, CRC Press.
- Toledano-Prados, M., Lorenzo-Pesqueira, M., González-Fonteboa, B., & Seara-Paz, S. (2013). Effect of polycarboxylate superplasticizers on large amounts of fly ash cements. *Construction and Building Materials*, 48, 628-635
- Tramaux, A., Azema, N., El Bitouri, Y., David, G., Negrell, C., Poulesquen, A., Haas, J., & Remond, S., (2018). Synthesis of phosphonated comb-like copolymers and evaluation of their dispersion efficiency on CaCO<sub>3</sub> suspensions part ii: effect of macromolecular structure and ionic strength, *Powder Technology*, 334, 163–172.
- Tue, N. V., Ma, J., & Orgass, M. (2008). Influence of addition method of superplasticizer on the properties of fresh UHPC. In Proceedings of the 2nd International Symposium on Ultra-High Performance Concrete, Kassel, Germany.
- Uchikawa, H., Hanehara, S. and 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
- 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 The effect of superplasticizer present in pore solution on flowability of low water-to-powder cement paste, mineral additives. Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of cement, New Delhi, Vol III, 79-85.
- Vlad, D., (2006). *Mechanistic investigation of the sulfate effect on polycarboxylate-based superplasticizers in K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-activated fgd-anhydrite*. Dissertation, Technische Universität München, Germany.
- Vo, M. L., & Plank, J., (2020). Dispersing effectiveness of a phosphated polycarboxylate in  $\alpha$ - and  $\beta$ -calcium sulfate hemihydrate systems. *Construction and Building Materials*, 237, 117731.
- Vovk, A. I., Vovk, G. A., & Usherov-Marshak, A. V. (1997). Regularities of hydration and structure formation of cement pastes in the presence of superplasticizers with different molecular mass. *Special Publication*, 173, 763-780.
- Wang, B., Qi, S., Fan, S., Wang, T., Ma, J., Han, Z., & Ran, Q. (2019). Synthesis and properties of a novel structure of phosphated superplasticizer. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 41(5)742-750
- Wang, C., Kayali, O., & Liow, J. L. (2021). The effectiveness and mechanisms of superplasticisers in dispersing class F fly ash pastes. *Powder Technology*, 392, 81-92.



- Wang, H., Qi, C., Farzam, H., & Turici, J. I. M., (2006). *Interaction of materials used in concrete*. *Concrete International*, 28(4), 47-52.
- Wang, X., Ran, Q., Yang, Y., & Shu, X., (2016). Impact of molecular weight of block polycarboxylate superplasticisers on the dispersion of cement paste. *Advances in Cement Research*, 28(6), 371-377.
- Wang, X., Yang, Y., Zhang, J., Shu, X., Ran, Q., & Song, S. (2022). Compatibility between polycarboxylate ether with wifferent charge densities and cement. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 34(1), 04021402.
- Wieland P., Kraus A., Albrecht G., Becher K., & Grassl H., (2011). US Patent No: 7,910,640 B2 Polycondensation product based on aromatic or heteroaromatic compounds, method for the production thereof, and use thereof, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- 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(4), 251-262.
- Yamada, K., (2011). Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 41(7): 793–798
- 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
- Yamada., K., Ogawa, S., & Hanehara, S., (2001). Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylatetype superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase. *Cement and Concrete Research* 31(3), 375–383
- Yan, M., Yang, D., Deng, Y., Chen, P., Zhou, H., & Qiu, X. (2010). Influence of pH on the behavior of lignosulfonate macromolecules in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 371(1-3), 50-58.
- Yang J.Y., (2003). *Adsorption characteristics of various dispersants and competitive adsorption between lignosulfonate and superplasticizers on portland cement* (Master (Master Thesis) Technische Universität München, 12.
- Yingliang, Z., Jingping, Q., Zhengyu, M. A., Zhenbang, G., & Hui, L. (2020). Effect of superfine blast furnace slags on the binary cement containing high-volume fly ash. *Powder Technology*, 375, 539-548.
- Yoshioka, K., Tazawa, E., Kawai, K., & Enohata, T., (2002). Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals, *Cement and Concrete Research*, 32, 1507–1513
- Yu, Y., Liu, J., Ran, Q., Qiao, M., & Zhou, D. (2013). Current understanding of comb-like copolymer dispersants impact on the hydration characteristics of C3A–gypsum suspension. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(1), 437-444.
- Zhang, Y. (2017). *Study on Microstructure and Rheological Properties of Cement-Chemical Admixtures-Water Dispersion System at Early Stage*. Springer.
- 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.
- Zhang, Y., & X. Kong. (2015). Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 69, 1–9.

- Zhao, H., Wang, Y., Yang, Y., Shu, X., Yan, H., & Ran, Q. (2017). Effect of hydrophobic groups on the adsorption conformation of modified polycarboxylate superplasticizer investigated by molecular dynamics simulation. *Applied Surface Science*, 407, 8-15.
- Zhang Q., Ran Q., Zhao H., Shu X., & Yang, Y., (2017). Effect of counterions on comb-like polycarboxylate conformation in aqueous solutions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38 (5), 721-728,
- Zhao, H., Yang, Y., Shu, X., Wang, Y., Wu, S., Ran, Q., & Liu, J. (2018a). The binding of calcium ion with different groups of superplasticizers studied by three DFT methods, B3LYP, M06-2X and M06. *Computational Materials Science*, 152, 43-50.
- Zhao, H., Yang, Y., Wang, Y, Shu, X., Wu, S., Ran, Q., & Liu, J. (2018b). Binding of calcium cations with three different types of oxygen-based functional groups of superplasticizers studied by atomistic simulations. *Journal of Molecular Modeling*, 24:321
- Zheng, D., Bezuijen, A., & Emidio, G. D. (2021). A New Model for Predicting the Marsh Funnel Test. *International Journal of Geomechanics*, 21(2), 06020042.
- Zimmermann, J., Hampel, C., Kurz, C., Frunz ,L., Flatt, R.J., (2009). Effect of Polymer Structure on the Sulfate-Polycarboxylate Competition, in: T.C. Holland, P. Gupta, V.M. Malhotra (Eds.), Ninth ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Seville, 165–175.
- Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., & Gauckler, L. (2008). Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases. *Journal of Colloid and Interface Science*, 323(2), 301-312.
- 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 Concrete Composite*, 31,153–162.

## EKLER

- EK 1** 0.32 s/ç oranına sahip hamur karışımlarına ait reolojik parametreler ile en iyi performansı gösteren çimento tipinin belirlenmesi
- EK 2** 0.32 s/ç oranına sahip hamur karışımlarına ait bağıl reolojik parametreler ile en iyi performansı gösteren çimento tipinin belirlenmesi
- EK 3** 0.35 s/ç oranına sahip hamur karışımlarına ait reolojik parametreler ile en iyi performansı gösteren çimento tipinin belirlenmesi
- EK 4** 0.35 s/ç oranına sahip hamur karışımlarına ait bağıl reolojik parametreler ile en iyi performansı gösteren çimento tipinin belirlenmesi
- EK 5** Harç karışımlarına ait reolojik parametreler ile en iyi performansı gösteren çimento tipinin belirlenmesi
- EK 6** Harç karışımlarına ait bağıl reolojik parametreler ile en iyi performansı gösteren çimento tipinin belirlenmesi
- EK 7** 0.32 s/ç oranına sahip hamur karışımlarına ait reolojik parametreler ile 2.aşama PCE tipinin belirlenmesi
- EK 8** 0.32 s/ç oranına sahip hamur karışımlarına ait bağıl reolojik parametreler ile 2.aşama PCE tipinin belirlenmesi
- EK 9** 0.35 s/ç oranına sahip hamur karışımlarına ait reolojik parametreler ile 2.aşama PCE tipinin belirlenmesi
- EK 10** 0.35 s/ç oranına sahip hamur karışımlarına ait bağıl reolojik parametreler ile 2.aşama PCE tipinin belirlenmesi
- EK 11** Harç karışımlarına ait reolojik parametreler ile 2.aşama PCE tipinin belirlenmesi
- EK 12** Harç karışımlarına ait bağıl reolojik parametreler ile 2.aşama PCE tipinin belirlenmesi
- EK 13** 0.32 s/ç oranına sahip uçucu kül ikame edilen hamur karışımlarına ait reolojik parametreler ile 2.aşama PCE tipinin belirlenmesi
- EK 14** 0.32 s/ç oranına sahip uçucu kül ikame edilen hamur karışımlarına ait bağıl reolojik parametreler ile 2.aşama PCE tipinin belirlenmesi
- EK 15** 0.35 s/ç oranına sahip uçucu kül ikame edilen hamur karışımlarına ait reolojik parametreler ile 2.aşama PCE tipinin belirlenmesi
- EK 16** 0.35 s/ç oranına sahip uçucu kül ikame edilen hamur karışımlarına ait bağıl reolojik parametreler ile 2.aşama PCE tipinin belirlenmesi
- EK 17** Uçucu kül ikame edilen harç karışımlarına ait reolojik parametreler ile 2.aşama PCE tipinin belirlenmesi
- EK 18** Uçucu kül ikame edilen harç karışımlarına ait bağıl reolojik parametreler ile 2.aşama PCE tipinin belirlenmesi

**EK 1. 0.32 S/Ç Oranına Sahip Hamur Karışımlarına Ait Reolojik Parametreler İle En İyi Performansı Gösteren Çimento Tipinin Belirlenmesi**

Reolojik parametre	Katkısız	K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
<b>C2-0</b>	Viskozite (Pa*s)	6,8	9,9	10,6	10,2	12,4	9,9	11,2	12,1	10,3	9,0	8,0	10,2	9,7
	D.EKG (Pa)	22,6	37,5	43,4	39,3	38,7	37,1	42,7	45,4	38,6	34,3	32,9	32,5	29
<b>C2-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	10,7	3,2	3,6	3,7	2,8	2,5	4,4	3,1	3,4	3,4	2,4	3,1	3,8
	D.EKG (Pa)	41,4	13	12,6	12,4	9,3	14,1	21,5	10,2	14,7	13,8	9,8	8,9	17,6
<b>C2-0,15</b>	Viskozite (Pa*s)	15,2												
	D.EKG (Pa)													
<b>C3-0</b>	Viskozite (Pa*s)	9,4	7,6	7,0	7,2	6,9	6,5	6,2	7,2	7,0	7,0	6,4	6,9	6,9
	D.EKG (Pa)	61,5	39,2	33,9	38,8	36,2	31,3	32,7	39,4	37,3	37,5	38,6	39,7	40,2
<b>C3-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	6,7	4,0	3,8	3,7	4,1	3,6	4,4	4,4	4,2	4,1	3,6	4,6	5,0
	D.EKG (Pa)	32,9	16,1	15,3	16,7	17,8	22,1	22,4	19,4	19,2	18,9	20,6	19,6	25
<b>C3-0,15</b>	Viskozite (Pa*s)	3,5												
	D.EKG (Pa)	12,7												
<b>C6-0</b>	Viskozite (Pa*s)	10,1	8,6	8,0	8,6	8,0	8,0	7,3	8,4	8,3	8,3	7,8	8,2	7,8
	D.EKG (Pa)	64,4	55,1	44,2	55,6	44,9	43,4	53,5	50	52,2	50,7	42,6	51,5	58,9
<b>C6-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	8,5	7,2	5,2	5,8	5,8	6,5	6,4	6,7	6,1	6,6	6,3	7,3	6,8
	D.EKG (Pa)	56,7	43,8	33,6	31,9	27,7	36,6	41,1	35,3	33,3	36,1	34,1	46,9	46,5
<b>C6-0,15</b>	Viskozite (Pa*s)	7,3												
	D.EKG (Pa)	40,6												
<b>C9-0</b>	Viskozite (Pa*s)	10,7	10,8	10,2	11,8	10,1	9,3	9,5	9,9	10,7	9,9	9,8	9,8	10,9
	D.EKG (Pa)	94,6	114,4	90,1	100,4	79,9	56,4	72,5	77,5	89,4	59,3	64,8	66,7	64
<b>C9-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	95,6	13,0	13,3	12,0	12,1	11,5	10,6	12,4	14,5	12,2	13,9	11,2	11,9
	D.EKG (Pa)	126,6	144,8	131,1	95,8	117,4	82,3	89,1	77,6	126,6	81,3	79,3	104,9	99,4
<b>C9-0,15</b>	Viskozite (Pa*s)	126,6												
	D.EKG (Pa)													

**EK 2. 0.32 S/Ç Oranına Sahip Hamur Karışımlarına Ait Bağlı Reolojik Parametreler İle En İyi Performansı Gösteren Çimento Tipinin Belirlenmesi**

Reolojik parametre	Katkısız	K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
<b>C2-0</b>	Viskozite (Pa*s)	100%	146%	157%	150%	183%	146%	165%	178%	152%	132%	118%	151%	144%
	D.EKG (Pa)	100%	39%	45%	40%	40%	38%	44%	47%	40%	35%	34%	33%	30%
<b>C2-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	158%	47%	53%	37%	41%	37%	65%	45%	50%	50%	36%	46%	56%
	D.EKG (Pa)	43%	13%	13%	15%	10%	15%	22%	11%	15%	14%	10%	9%	18%
<b>C2-0,15</b>	Viskozite (Pa*s)	47%												
	D.EKG (Pa)	16%												
<b>C3-0</b>	Viskozite (Pa*s)	100%												
	D.EKG (Pa)	100%												
<b>C3-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	72%	81%	74%	77%	73%	69%	66%	77%	75%	74%	74%	74%	74%
	D.EKG (Pa)	24%	28%	28%	26%	22%	23%	23%	28%	27%	27%	28%	28%	29%
<b>C3-0,15</b>	Viskozite (Pa*s)	37%	43%	39%	40%	43%	39%	47%	47%	39%	43%	49%	49%	53%
	D.EKG (Pa)	9%	12%	11%	12%	13%	16%	16%	14%	14%	14%	15%	14%	18%
<b>C6-0</b>	Viskozite (Pa*s)	100%												
	D.EKG (Pa)	100%												
<b>C6-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	84%	85%	79%	85%	79%	79%	72%	83%	82%	82%	77%	81%	78%
	D.EKG (Pa)	32%	31%	25%	31%	27%	25%	30%	28%	30%	29%	24%	29%	33%
<b>C6-0,15</b>	Viskozite (Pa*s)	72%	72%	52%	58%	57%	64%	63%	66%	60%	66%	77%	73%	68%
	D.EKG (Pa)	23%	25%	19%	18%	16%	21%	23%	20%	19%	20%	14%	27%	26%
<b>C9-0</b>	Viskozite (Pa*s)	100%												
	D.EKG (Pa)	100%												
<b>C9-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	100%	101%	95%	111%	94%	87%	89%	93%	100%	92%	91%	92%	91%
	D.EKG (Pa)	80%	96%	76%	84%	67%	47%	61%	65%	75%	50%	54%	56%	54%
<b>C9-0,15</b>	Viskozite (Pa*s)	118%	121%	125%	112%	113%	108%	99%	116%	136%	114%	130%	105%	105%
	D.EKG (Pa)	106%	121%	110%	80%	99%	69%	75%	65%	106%	68%	67%	88%	83%

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu küllük ikame oranı ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerim (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

**EK 3. 0.35 S/Ç Oranına Sahip Hamur Karışımlarına Ait Reolojik Parametreler İle En İyi Performansı Gösteren Çimento Tipinin Belirlenmesi**

Reolojik parametre	Katkısız K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
<b>C2-0</b>	Viskozite (Pa*s)	7,0	7,0	7,1	6,4	6,6	7,2	8,3	9,0	8,8	8,0	8,4	8,7
	D.EKG (Pa)	54,8	15,2	23,2	51	25,5	68,1	63,7	63,2	22,1	56,6	75	67
<b>C2-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1	1,2	1,0	1,1	1,2	0,8	1,3	1,2
	D.EKG (Pa)	6,9	6,8	2,9	7,7	12,3	7,7	8,6	8	10,5	4,9	11,1	8,8
<b>C3-0</b>	Viskozite (Pa*s)	3,6	3,6	3,5	3,7	3,4	3,5	3,4	3,3	3,7	3,8	3,3	3,5
	D.EKG (Pa)	19,3	19,3	14,4	19,4	14,6	17,4	15,5	13,2	16,9	16,7	14,7	15,5
<b>C3-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	1,5	1,4	1,6	1,4	1,3	1,8	1,3	1,3	1,4	1,3	1,3	1,7
	D.EKG (Pa)	11,2	10,5	12	13,1	10,5	16,8	10,3	10,9	12,5	11,7	9,6	16,4
<b>C6-0</b>	Viskozite (Pa*s)	3,7	3,6	3,6	3,5	3,8	3,9	3,6	4,0	3,3	3,5	3,7	3,5
	D.EKG (Pa)	14,7	13,5	13,1	12,7	12,4	16,7	13,7	21	7,3	14,6	15,1	15,8
<b>C6-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	1,5	1,6	1,5	1,5	1,5	1,7	2,0	2,2	1,8	2,2	2,6	2,3
	D.EKG (Pa)	14,2	13,6	11,6	11,2	12,5	14,2	15,7	16,1	15,9	17,6	15,2	20,2
<b>C9-0</b>	Viskozite (Pa*s)	7,4	7,5	7,4	7,4	7,3	7,6	7,0	7,8	7,2	6,9	7,8	7,3
	D.EKG (Pa)	50,2	42,5	50,3	52,6	46,6	57,4	48	76,5	60,6	48,7	78,7	81,7
<b>C9-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	5,8	5,9	5,9	6,1	5,7	6,3	5,2	6,4	4,1	4,6	5,6	5,8
	D.EKG (Pa)	38	32,3	31,3	36,2	28,2	46,5	31,3	38,4	25,4	33,4	39,7	38,3

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçuşu küllük ikame oran ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

**EK 4. 0.35 S/Ç Oranına Sahip Hamur Karışımlarına Ait Bağlı Reolojik Parametreler İle En İyi Performansı Gösteren Çimento Tipinin Belirlenmesi**

Reolojik parametre	Katkısız	K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
<b>C2-0</b>	Viskozite (Pa*s)	100%	104%	103%	105%	94%	97%	106%	123%	133%	129%	118%	124%	128%
	D.EKG (Pa)	100%	37%	10%	16%	35%	17%	46%	43%	43%	15%	38%	51%	45%
<b>C2-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	91%	17%	17%	16%	15%	16%	17%	15%	16%	18%	11%	19%	18%
	D.EKG (Pa)	33%	5%	5%	2%	5%	8%	5%	6%	5%	7%	3%	8%	6%
<b>C2-0,15</b>	Viskozite (Pa*s)	14%												
	D.EKG (Pa)	3%												
<b>C3-0</b>	Viskozite (Pa*s)	100%												
	D.EKG (Pa)	100%	36%	38%	37%	40%	36%	37%	36%	36%	39%	35%	35%	38%
<b>C3-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	84%	32%	32%	24%	32%	24%	29%	26%	22%	28%	28%	24%	26%
	D.EKG (Pa)	30%	16%	14%	17%	15%	14%	19%	14%	13%	15%	14%	14%	18%
<b>C3-0,15</b>	Viskozite (Pa*s)	36%	19%	17%	20%	22%	17%	28%	17%	18%	21%	19%	16%	27%
	D.EKG (Pa)	21%												
<b>C6-0</b>	Viskozite (Pa*s)	100%												
	D.EKG (Pa)	100%	38%	36%	35%	35%	38%	39%	36%	40%	33%	36%	37%	35%
<b>C6-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	77%	25%	23%	22%	21%	21%	28%	23%	35%	12%	24%	25%	26%
	D.EKG (Pa)	26%	15%	16%	15%	15%	15%	17%	20%	22%	18%	34%	25%	22%
<b>C6-0,15</b>	Viskozite (Pa*s)	31%	24%	23%	19%	19%	21%	24%	26%	27%	27%	29%	25%	34%
	D.EKG (Pa)	24%												
<b>C9-0</b>	Viskozite (Pa*s)	100%												
	D.EKG (Pa)	100%	70%	70%	69%	69%	68%	71%	65%	73%	67%	65%	73%	65%
<b>C9-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	83%	29%	29%	29%	30%	27%	33%	27%	44%	35%	28%	45%	47%
	D.EKG (Pa)	31%	54%	55%	55%	57%	54%	59%	48%	60%	38%	43%	52%	52%
<b>C9-0,15</b>	Viskozite (Pa*s)	65%	22%	18%	18%	21%	16%	27%	18%	22%	15%	19%	23%	22%
	D.EKG (Pa)	22%												

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu küllük ikame oran ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

**EK 5. Harç Karışımlarına Ait Reolojik Parametreler İle En İyi Performansı Gösteren Çimento Tipinin Belirlenmesi**

Reolojik parametre	Katkısız	K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
<b>C2-0</b>	Viskozite (Pa*s)	24,0												
	D.EKG (Pa)	147,2												
<b>C2-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	18,5	18,7	18,5	18,0	17,3	18,0	19,5	16,0	16,4	13,4	18,3	19,4	19,4
	D.EKG (Pa)	75,1	77,2	79,8	79,5	74,5	74,1	75,3	70,6	73,2	72,1	70,6	92	97,9
<b>C2-0,2</b>	Viskozite (Pa*s)	9,5	9,2	10,0	9,8	9,2	9,9	9,8	9,5	10,1	9,2	9,4	10,5	10,2
	D.EKG (Pa)	34	24,4	42,5	36,7	26	36,9	42,3	19,2	36,7	26,3	25,8	42,8	38,3
<b>C3-0</b>	Viskozite (Pa*s)	19,6												
	D.EKG (Pa)	163,8												
<b>C3-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	10,6	9,8	10,3	10,3	9,9	9,3	11,7	9,4	9,0	9,8	9,6	11,0	9,1
	D.EKG (Pa)	78,2	59,1	79	73,9	59	43,7	80,3	55,9	34,3	58,1	55,1	56	126,9
<b>C3-0,2</b>	Viskozite (Pa*s)	8,8	8,6	8,8	8,8	8,1	8,0	8,7	8,4	8,2	8,2	9,7	8,9	8,5
	D.EKG (Pa)	35,9	44,7	71,6	37,7	36,1	35,2	39,6	25,9	24,1	28,6	28,9	36,2	37,9
<b>C6-0</b>	Viskozite (Pa*s)	20,8												
	D.EKG (Pa)	138,5												
<b>C6-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	13,4	13,7	13,6	11,6	11,1	11,2	14,0	10,7	10,7	13,8	13,3	13,1	11,0
	D.EKG (Pa)	69,1	64,6	60,2	67,8	62,8	59,1	95,2	92,1	62,6	59,2	60,4	69,8	90,4
<b>C6-0,2</b>	Viskozite (Pa*s)	9,0	10,4	10,4	9,8	9,2	9,2	12,7	9,7	9,4	9,9	8,7	9,1	8,1
	D.EKG (Pa)	36,4	40,5	42,6	38,8	39,4	29	79,3	63,4	27,9	35	37,9	40,6	32,6
<b>C9-0</b>	Viskozite (Pa*s)	26,7												
	D.EKG (Pa)	207,7												
<b>C9-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)	22,2	22,4	22,2	22,0	20,8	20,4	21,5	19,6	20,0	19,3	23,4	20,2	20,0
	D.EKG (Pa)	153,1	178,6	170,2	158,4	145	161,7	169,7	141,3	140,6	142,3	180,9	144,7	164,1
<b>C9-0,2</b>	Viskozite (Pa*s)	12,1	14,1	16,3	13,7	16,0	13,6	19,9	13,8	13,3	13,0	16,5	14,1	14,4
	D.EKG (Pa)	80,9	110,2	99,4	102,5	115,1	85,3	145,6	90,3	83,7	68,8	126,1	122,8	102,5

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır



## EK 6. Harç Karışımlarına Ait Bağlı Reolojik Parametreler İle En İyi Performansı Gösteren Çimento Tipinin Belirlenmesi

Reolojik parametre	Katkısız	K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
<b>C2-0</b>	Viskozite (Pa*s)	100%	78%	77%	75%	72%	75%	81%	67%	68%	56%	76%	81%	81%
	D.EKG (Pa)	100%	43%	44%	44%	41%	41%	41%	39%	40%	40%	39%	51%	54%
<b>C2-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)		38%	42%	41%	38%	41%	41%	40%	42%	38%	39%	44%	43%
	D.EKG (Pa)		13%	23%	14%	14%	20%	23%	11%	20%	14%	14%	24%	21%
<b>C3-0</b>	Viskozite (Pa*s)	100%	50%	53%	53%	50%	47%	60%	48%	46%	50%	49%	56%	46%
	D.EKG (Pa)	100%	35%	47%	44%	35%	26%	48%	33%	20%	34%	33%	33%	75%
<b>C3-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)		44%	45%	45%	41%	40%	44%	43%	42%	42%	49%	45%	43%
	D.EKG (Pa)		26%	42%	22%	21%	21%	23%	15%	14%	17%	17%	21%	22%
<b>C6-0</b>	Viskozite (Pa*s)	100%	66%	65%	56%	53%	54%	67%	52%	51%	66%	64%	63%	53%
	D.EKG (Pa)	100%	41%	38%	43%	40%	37%	60%	58%	40%	38%	38%	44%	57%
<b>C6-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)		50%	50%	47%	44%	44%	61%	47%	45%	48%	42%	44%	39%
	D.EKG (Pa)		26%	27%	25%	25%	18%	50%	40%	18%	22%	24%	26%	21%
<b>C9-0</b>	Viskozite (Pa*s)	100%	84%	83%	82%	78%	76%	80%	73%	75%	72%	88%	76%	75%
	D.EKG (Pa)	100%	47%	45%	42%	38%	43%	45%	37%	37%	38%	48%	38%	43%
<b>C9-0,1</b>	Viskozite (Pa*s)		53%	61%	51%	60%	51%	75%	52%	50%	49%	62%	53%	54%
	D.EKG (Pa)		21%	29%	27%	30%	23%	39%	24%	22%	18%	33%	33%	27%

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

**EK 7. 0.32 S/C Oranına Sahip Hamur Karışımlarına Ait Reolojik Parametreler İle  
2.Aşama PCE Tipinin Belirlenmesi**

Reolojik parametre	Katksız K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
<b>C2-0</b>	Viskozite (Pa*s) 6,8 D.EKG (Pa) 22,6	9,9	10,6	10,2	12,4	9,9	11,2	12,1	10,3	9,0	8,0	10,2	9,7
<b>C2-0,1</b>	Viskozite (Pa*s) 10,7 D.EKG (Pa) 41,4	37,5	43,4	39,3	38,7	37,1	42,7	45,4	38,6	34,3	32,9	32,5	29
<b>C2-0,15</b>	Viskozite (Pa*s) 3,2 D.EKG (Pa) 15,2	3,2	3,6	3,7	2,8	2,5	4,4	3,1	3,4	3,4	2,4	3,1	3,8
<b>C3-0</b>	Viskozite (Pa*s) 9,4 D.EKG (Pa) 61,5	13	12,6	12,4	9,3	14,1	21,5	10,2	14,7	13,8	9,8	8,9	17,6
<b>C3-0,1</b>	Viskozite (Pa*s) 6,7 D.EKG (Pa) 32,9	7,6	7,0	7,2	6,9	6,5	6,2	7,2	7,0	7,0	6,4	6,9	6,9
<b>C3-0,15</b>	Viskozite (Pa*s) 3,5 D.EKG (Pa) 12,7	39,2	33,9	38,8	36,2	31,3	32,7	39,4	37,3	37,5	38,6	39,7	40,2
<b>C6-0</b>	Viskozite (Pa*s) 10,1 D.EKG (Pa) 64,4	4,0	3,8	3,7	4,1	3,6	4,4	4,4	4,2	4,1	3,6	4,6	5,0
<b>C6-0,1</b>	Viskozite (Pa*s) 8,5 D.EKG (Pa) 56,7	16,1	15,3	16,7	17,8	22,1	22,4	19,4	19,2	18,9	20,6	19,6	25
<b>C6-0,15</b>	Viskozite (Pa*s) 7,3 D.EKG (Pa) 40,6	8,6	8,0	8,6	8,0	8,0	7,3	8,4	8,3	8,3	7,8	8,2	7,8
<b>C9-0</b>	Viskozite (Pa*s) 10,7 D.EKG (Pa) 94,6	55,1	44,2	55,6	44,9	43,4	53,5	50	52,2	50,7	42,6	51,5	58,9
<b>C9-0,1</b>	Viskozite (Pa*s) 10,7 D.EKG (Pa) 94,6	7,2	5,2	5,8	5,8	6,5	6,4	6,7	6,1	6,6	6,3	7,3	6,8
<b>C9-0,15</b>	Viskozite (Pa*s) 12,6 D.EKG (Pa) 126,6	43,8	33,6	31,9	27,7	36,6	41,1	35,3	33,3	36,1	34,1	46,9	46,5
<b>C9-0,1</b>	Viskozite (Pa*s) 10,7 D.EKG (Pa) 94,6	10,8	10,2	11,8	10,1	9,3	9,5	9,9	10,7	9,9	9,8	9,8	10,9
<b>C9-0,15</b>	Viskozite (Pa*s) 12,6 D.EKG (Pa) 126,6	114,4	90,1	100,4	79,9	56,4	72,5	77,5	89,4	59,3	64,8	66,7	64
<b>C9-0,15</b>	Viskozite (Pa*s) 12,6 D.EKG (Pa) 126,6	13,0	13,3	12,0	12,1	11,5	10,6	12,4	14,5	12,2	13,9	11,2	11,9
<b>C9-0,15</b>	Viskozite (Pa*s) 12,6 D.EKG (Pa) 126,6	144,8	131,1	95,8	117,4	82,3	89,1	77,6	126,6	81,3	89,3	104,9	99,4

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu kül ikame oran ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

**EK 8. 0.32 S/Ç Oranına Sahip Hamur Karışımlarına Ait Bağlı Reolojik Parametreler İle 2.Aşama PCE Tipinin Belirlenmesi**

Reolojik parametre	Katkısız K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
<b>C2-0</b>	Viskozite (Pa*s) 100%	146%	157%	150%	183%	146%	165%	178%	152%	132%	118%	151%	144%
	D.EKG (Pa) 100%	96%	102%	89%	71%	69%	76%	88%	61%	106%	96%	74%	82%
<b>C2-0,1</b>	Viskozite (Pa*s) 158%	47%	53%	37%	41%	37%	65%	45%	50%	50%	36%	46%	56%
	D.EKG (Pa) 44%	36%	51%	24%	28%	24%	54%	40%	40%	39%	43%	25%	46%
<b>C3-0</b>	Viskozite (Pa*s) 100%	81%	74%	77%	73%	69%	66%	77%	75%	74%	74%	74%	74%
	D.EKG (Pa) 100%	64%	57%	65%	61%	54%	57%	69%	67%	62%	64%	64%	64%
<b>C3-0,1</b>	Viskozite (Pa*s) 72%	43%	39%	40%	43%	39%	47%	47%	39%	43%	49%	49%	53%
	D.EKG (Pa) 37%	32%	30%	31%	34%	29%	38%	36%	37%	41%	36%	37%	41%
<b>C6-0</b>	Viskozite (Pa*s) 100%	85%	79%	85%	79%	79%	72%	83%	82%	82%	77%	81%	78%
	D.EKG (Pa) 100%	82%	63%	77%	63%	65%	62%	70%	76%	74%	61%	75%	94%
<b>C6-0,1</b>	Viskozite (Pa*s) 84%	72%	52%	58%	57%	64%	63%	66%	60%	66%	77%	73%	68%
	D.EKG (Pa) 72%	65%	36%	49%	41%	51%	55%	54%	53%	53%	61%	65%	62%
<b>C9-0</b>	Viskozite (Pa*s) 100%	101%	95%	111%	94%	87%	89%	93%	100%	92%	91%	92%	91%
	D.EKG (Pa) 100%	159%	91%	151%	98%	78%	101%	88%	94%	85%	79%	96%	103%
<b>C9-0,1</b>	Viskozite (Pa*s) 100%	121%	125%	112%	113%	108%	99%	116%	136%	114%	130%	105%	105%
	D.EKG (Pa) 118%	169%	152%	134%	176%	115%	101%	156%	159%	121%	154%	125%	116%
<b>C9-0,15</b>	Viskozite (Pa*s) 152%												
	D.EKG (Pa) 152%												

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu kütlükame oranı ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

**EK 9. 0.35 S/C Oranına Sahip Hamur Karışımlarına Ait Reolojik Parametreler İle  
2.Aşama PCE Tipinin Belirlenmesi**

Reolojik parametre	Katkısız K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
<b>C2-0</b>	Viskozite (Pa*s) 7,6												
	D.EKG (Pa) 47,4												
<b>C2-0,1</b>	Viskozite (Pa*s) 7,0	7,0	7,0	7,1	6,4	6,6	7,2	8,3	9,0	8,8	8,0	8,4	8,7
	D.EKG (Pa) 49,1	54,8	25,2	23,2	51	25,5	68,1	63,7	63,2	22,1	56,6	75	67
<b>C2-0,15</b>	Viskozite (Pa*s) 1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1	1,2	1,0	1,1	1,2	0,8	1,3	1,2
	D.EKG (Pa) 5,1	6,9	6,8	2,9	7,7	12,3	7,7	8,6	8	10,5	4,9	11,1	8,8
<b>C3-0</b>	Viskozite (Pa*s) 4,3												
	D.EKG (Pa) 25,2												
<b>C3-0,1</b>	Viskozite (Pa*s) 3,6	3,6	3,6	3,5	3,7	3,4	3,5	3,4	3,3	3,7	3,8	3,3	3,5
	D.EKG (Pa) 18,3	19,3	19,3	14,4	19,4	14,6	17,4	15,5	13,2	16,9	16,7	14,7	15,5
<b>C3-0,15</b>	Viskozite (Pa*s) 1,6	1,5	1,4	1,6	1,4	1,3	1,8	1,3	1,3	1,4	1,3	1,3	1,7
	D.EKG (Pa) 12,4	11,2	10,5	12	13,1	10,5	16,8	10,3	10,9	12,5	11,7	9,6	16,4
<b>C6-0</b>	Viskozite (Pa*s) 4,8												
	D.EKG (Pa) 29,7												
<b>C6-0,1</b>	Viskozite (Pa*s) 3,7	3,7	3,6	3,6	3,5	3,8	3,9	3,6	4,0	3,3	3,5	3,7	3,5
	D.EKG (Pa) 15,6	14,7	13,5	13,1	12,7	12,4	16,7	13,7	21	7,3	14,6	15,1	15,8
<b>C6-0,15</b>	Viskozite (Pa*s) 1,5	1,5	1,6	1,5	1,5	1,5	1,7	2,0	2,2	1,8	2,2	2,6	2,3
	D.EKG (Pa) 14,4	14,2	13,6	11,6	11,2	12,5	14,2	15,7	16,1	15,9	17,6	15,2	20,2
<b>C9-0</b>	Viskozite (Pa*s) 9,0												
	D.EKG (Pa) 75,1												
<b>C9-0,1</b>	Viskozite (Pa*s) 7,5	7,4	7,5	7,4	7,4	7,3	7,6	7,0	7,8	7,2	6,9	7,8	7,3
	D.EKG (Pa) 54,5	50,2	42,5	50,3	52,6	46,6	57,4	48	76,5	60,6	48,7	78,7	81,7
<b>C9-0,15</b>	Viskozite (Pa*s) 5,8	5,8	5,9	5,9	6,1	5,7	6,3	5,2	6,4	4,1	4,6	5,6	5,8
	D.EKG (Pa) 38,8	38	32,3	31,3	36,2	28,2	46,5	31,3	38,4	25,4	33,4	39,7	38,3

\*Maavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu küllük ikame oran ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerim (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

**EK 10. 0.35 S/Ç Oranına Sahip Hamur Karışımlarına Ait Bağlı Reolojik Parametreler İle 2.Aşama PCE Tipinin Belirlenmesi**

Reolojik parametre		Katkısız	K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
C2-0	Viskozite (Pa*s)	100%													
	D.EKG (Pa)	100%													
C2-0,1	Viskozite (Pa*s)	91%		104%	103%	105%	94%	97%	106%	123%	133%	129%	118%	124%	128%
	D.EKG (Pa)	40%		37%	38%	44%	48%	37%	46%	43%	56%	52%	38%	51%	45%
C2-0,15	Viskozite (Pa*s)	14%		17%	17%	16%	16%	15%	17%	15%	16%	18%	11%	19%	18%
	D.EKG (Pa)	5%		5%	7%	6%	5%	4%	5%	6%	5%	7%	3%	7%	6%
C3-0	Viskozite (Pa*s)	100%													
	D.EKG (Pa)	100%													
C3-0,1	Viskozite (Pa*s)	84%		38%	38%	37%	40%	36%	37%	36%	36%	39%	35%	35%	38%
	D.EKG (Pa)	70%		65%	65%	67%	65%	64%	62%	64%	65%	58%	61%	58%	59%
C3-0,15	Viskozite (Pa*s)	36%		16%	14%	17%	15%	14%	19%	14%	13%	15%	14%	14%	18%
	D.EKG (Pa)	22%		22%	26%	25%	20%	24%	33%	24%	21%	24%	19%	14%	27%
C6-0	Viskozite (Pa*s)	100%													
	D.EKG (Pa)	100%													
C6-0,1	Viskozite (Pa*s)	77%		36%	36%	35%	35%	38%	39%	36%	40%	33%	34%	37%	35%
	D.EKG (Pa)	71%		75%	69%	59%	73%	72%	70%	67%	74%	63%	65%	72%	65%
C6-0,15	Viskozite (Pa*s)	31%		15%	16%	15%	15%	15%	17%	20%	22%	18%	34%	25%	22%
	D.EKG (Pa)	41%		41%	39%	36%	35%	48%	41%	36%	42%	33%	43%	49%	42%
C9-0	Viskozite (Pa*s)	100%													
	D.EKG (Pa)	100%													
C9-0,1	Viskozite (Pa*s)	83%		70%	70%	69%	69%	68%	71%	65%	73%	67%	65%	73%	65%
	D.EKG (Pa)	88%		86%	83%	92%	91%	81%	84%	85%	89%	72%	69%	83%	75%
C9-0,15	Viskozite (Pa*s)	65%		54%	55%	55%	57%	54%	59%	48%	60%	38%	43%	52%	52%
	D.EKG (Pa)	63%		58%	48%	64%	63%	58%	69%	46%	69%	32%	38%	55%	58%

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

**EK 11. Harç Karışımlarına Ait Reolojik Parametreler İle 2.Aşama PCE Tipinin Belirlenmesi**

Reolojik parametre	Katkısız K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
<b>C2-0</b>	Viskozite (Pa*s) 24,0 D.EKG (Pa) 147,2	18,7	18,5	18,0	17,3	18,0	19,5	16,0	16,4	13,4	18,3	19,4	19,4
<b>C2-0,1</b>	18,5 75,1	77,2	79,8	79,5	74,5	74,1	75,3	70,6	73,2	72,1	70,6	92	97,9
<b>C2-0,2</b>	9,5 34	9,2	10,0	9,8	9,2	9,9	9,8	9,5	10,1	9,2	9,4	10,5	10,2
<b>C3-0</b>	Viskozite (Pa*s) 19,6 D.EKG (Pa) 163,8	34,4	42,5	36,7	26	36,9	42,3	39,2	36,7	26,3	25,8	42,8	38,3
<b>C3-0,1</b>	10,6 78,2	9,8	10,3	10,3	9,9	9,3	11,7	9,4	9,0	9,8	9,6	11,0	9,1
<b>C3-0,2</b>	8,8 35,9	59,1	79	73,9	59	43,7	80,3	55,9	34,3	58,1	55,1	56	126,9
<b>C6-0</b>	Viskozite (Pa*s) 20,8 D.EKG (Pa) 138,5	8,6	8,8	8,8	8,1	8,0	8,7	8,4	8,2	8,2	9,7	8,9	8,5
<b>C6-0,1</b>	13,4 69,1	44,7	71,6	37,7	36,1	35,2	39,6	25,9	24,1	28,6	28,9	36,2	37,9
<b>C6-0,2</b>	9,0 36,4	13,7	13,6	11,6	11,1	11,2	14,0	10,7	10,7	13,8	13,3	13,1	11,0
<b>C9-0</b>	Viskozite (Pa*s) 26,7 D.EKG (Pa) 207,7	64,6	60,2	67,8	62,8	59,1	95,2	92,1	62,6	59,2	60,4	69,8	90,4
<b>C9-0,1</b>	22,2 153,1	10,4	10,4	9,8	9,2	9,2	12,7	9,7	9,4	9,9	8,7	9,1	8,1
<b>C9-0,2</b>	12,1 80,9	40,5	42,6	38,8	39,4	29	79,3	63,4	37,9	35	37,9	40,6	32,6
<b>C9-0,1</b>	22,2 153,1	22,4	22,2	22,0	20,8	20,4	21,5	19,6	20,0	19,3	23,4	20,2	20,0
<b>C9-0,2</b>	12,1 80,9	178,6	170,2	158,4	145	161,7	169,7	141,3	140,6	142,3	180,9	144,7	164,1
		14,1	16,3	13,7	16,0	13,6	19,9	13,8	13,3	13,0	16,5	14,1	14,4
		110,2	99,4	102,5	115,1	85,3	145,6	90,3	83,7	68,8	126,1	122,8	102,5

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

## EK 12. Harç Karışımlarına Ait Bağlı Reolojik Parametreler İle 2.Aşama PCE Tipinin Belirlenmesi

Reolojik parametre	Katkısız	K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
<b>C2-0</b>														
Viskozite (Pa*s)	100%													
D.EKG (Pa)	100%													
<b>C2-0,1</b>														
Viskozite (Pa*s)		77%	78%	77%	75%	72%	75%	81%	67%	68%	56%	76%	81%	81%
D.EKG (Pa)		41%	43%	44%	44%	41%	41%	41%	39%	40%	40%	39%	51%	54%
<b>C2-0,2</b>														
Viskozite (Pa*s)		39%	38%	42%	41%	38%	41%	41%	40%	42%	38%	39%	44%	43%
D.EKG (Pa)		19%	13%	23%	14%	14%	20%	23%	11%	20%	14%	14%	24%	21%
<b>C3-0</b>														
Viskozite (Pa*s)	100%													
D.EKG (Pa)	100%													
<b>C3-0,1</b>														
Viskozite (Pa*s)		54%	50%	53%	53%	50%	47%	60%	48%	46%	50%	49%	56%	46%
D.EKG (Pa)		46%	35%	47%	44%	35%	26%	48%	33%	20%	34%	33%	33%	75%
<b>C3-0,2</b>														
Viskozite (Pa*s)		45%	44%	45%	45%	41%	40%	44%	43%	42%	42%	49%	45%	43%
D.EKG (Pa)		21%	26%	42%	22%	21%	21%	23%	15%	14%	17%	17%	21%	22%
<b>C6-0</b>														
Viskozite (Pa*s)	100%													
D.EKG (Pa)	100%													
<b>C6-0,1</b>														
Viskozite (Pa*s)		65%	66%	65%	56%	53%	54%	67%	52%	51%	66%	64%	63%	53%
D.EKG (Pa)		44%	41%	38%	43%	40%	37%	60%	58%	40%	38%	38%	44%	57%
<b>C6-0,2</b>														
Viskozite (Pa*s)		43%	50%	50%	47%	44%	44%	61%	47%	45%	48%	42%	44%	39%
D.EKG (Pa)		23%	26%	27%	25%	25%	18%	50%	40%	18%	22%	24%	26%	21%
<b>C9-0</b>														
Viskozite (Pa*s)	100%													
D.EKG (Pa)	100%													
<b>C9-0,1</b>														
Viskozite (Pa*s)		83%	84%	83%	82%	78%	76%	80%	73%	75%	72%	88%	76%	75%
D.EKG (Pa)		41%	47%	45%	42%	38%	43%	45%	37%	37%	38%	48%	38%	43%
<b>C9-0,2</b>														
Viskozite (Pa*s)		45%	53%	61%	51%	60%	51%	75%	52%	50%	49%	62%	53%	54%
D.EKG (Pa)		21%	29%	26%	27%	30%	23%	39%	24%	22%	18%	33%	33%	27%

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçuşu kül ikame oranı ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve stüfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

**EK 13. 0.32 S/Ç Oranına Sahip Uçucu Kül İkame Edilen Hamur Karışımlarına Ait Reolojik Parametreler İle 2.Aşama PCE Tipinin Belirlenmesi**

Karışım	Reolojik parametreler	Katkısı z	K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
UK15-0	Viskozite (Pa*s)	13,5													
	D.EKG (Pa)	85,8													
UK15-0,10	Viskozite (Pa*s)	9,8		9,8	9,7	9,7	9,1	9,9	10,1	9,9	9,4	9,5	10,4	9,9	10,5
	D.EKG (Pa)	65,4		60,4	56,9	58,6	64,7	63,3	67,1	57,9	59,9	56,7	56,7	59,5	63,6
UK15-0,15	Viskozite (Pa*s)	4,8		4,7	4,4	4,4	4,1	4,3	4,6	5,0	4,9	5,4	5,4	5,9	6,9
	D.EKG (Pa)	17,5		17,1	16,6	16,4	14,1	15,5	18,4	21,0	25,1	29,5	32,4	36,6	44,7
UK30-0	Viskozite (Pa*s)	11,2													
	D.EKG (Pa)	74,4													
UK30-0,10	Viskozite (Pa*s)	8,3		8,4	7,1	7,0	6,4	6,4	7,4	8,1	7,2	7,1	7,2	8,5	9,4
	D.EKG (Pa)	33,2		30,2	46,2	28,2	30,1	28,9	38,1	29,2	33,7	35,1	35,1	38,1	37,6
UK30-0,15	Viskozite (Pa*s)	9,7		9,5	9,2	9,3	7,9	8,2	9,3	9,5	10,0	9,8	10,8	11,3	12,5
	D.EKG (Pa)	24,5		29,4	42,4	32,1	26,4	30,1	45,3	45,1	42,9	55,6	65,6	63,2	67,6
UK45-0	Viskozite (Pa*s)	9,0													
	D.EKG (Pa)	34,9													
UK45-0,10	Viskozite (Pa*s)	11,7		11,5	10,9	10,2	9,3	10,6	11,1	11,7	12,2	10,8	11,2	12,5	13,5
	D.EKG (Pa)	52,1		40,2	33,8	35,8	30,3	23,0	56,5	50,1	46,3	33,6	30,1	36,0	40,2
UK45-0,15	Viskozite (Pa*s)	13,7		13,1	12,7	12,7	11,3	12,6	10,2	13,4	12,8	11,2	13,7	13,9	14,0
	D.EKG (Pa)	73,5		46,4	39,2	40,0	36,1	31,4	66,2	60,1	51,5	38,0	36,2	51,3	53,6

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır



**EK 14. 0.32 S/Ç Oranına Sahip Uçucu Kül İkamе Edilen Hamur Karışımlarına Ait Bağlı Reolojik Parametreler İle 2.Aşama PCE Tipinin Belirlenmesi**

Karışım	Reolojik parametreler	Katkısız K	F1 F3 F5 F7 F9 F20 S1 S3 S5 S7 S9 S20														
			F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20			
UK15-0	Viskozite (Pa*s) 100%		72%	72%	71%	67%	73%	74%				73%	70%	70%	77%	73%	77%
	D.EKG (Pa) 100%		68%	56%	66%	59%	76%	76%				71%	73%	72%	73%	73%	73%
UK15-0,10	Viskozite (Pa*s)	72%												70%			
	D.EKG (Pa)	69%												72%			
UK15-0,15	Viskozite (Pa*s)	36%												40%			
	D.EKG (Pa)	29%												40%			
UK30-0	Viskozite (Pa*s) 100%																
	D.EKG (Pa) 100%																
UK30-0,10	Viskozite (Pa*s)	74%												64%			
	D.EKG (Pa)	50%												42%			
UK30-0,15	Viskozite (Pa*s)	86%												88%			
	D.EKG (Pa)	63%												59%			
UK45-0	Viskozite (Pa*s) 100%																
	D.EKG (Pa) 100%																
UK45-0,10	Viskozite (Pa*s)	78%												72%			
	D.EKG (Pa)	27%												23%			
UK45-0,15	Viskozite (Pa*s)	91%												75%			
	D.EKG (Pa)	39%												29%			

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu kül ikame oranı ve katkı dozu için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

**EK 15. 0.35 S/Ç Oranına Sahip Uçucu Kül İkame Edilen Hamur Karışımlarına Ait Reolojik Parametreler İle 2.Aşama PCE Tipinin Belirlenmesi**

Karışım	Reolojik parametreler		Katkısız K											
	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20		
UK15-0	Viskozite (Pa*s) 6,5		5,1	4,9	4,6	4,7	4,5	4,8	4,9	4,7	4,4	4,5	4,9	5,7
	D.EKG (Pa) 25,3		25,1	22,5	20,5	22,9	20,1	21,5	20,1	20,9	16,2	15,6	18,6	20,7
UK15-0,10	Viskozite (Pa*s) 5,0		2,1	1,6	1,8	1,7	1,3	2,6	1,8	1,7	1,6	1,8	2,1	2,3
	D.EKG (Pa) 22,1		7,4	5,0	6,0	6,1	4,9	7,3	4,5	4,4	10,0	6,3	7,0	9,0
UK15-0,15	Viskozite (Pa*s) 9,6		7,1	6,6	6,7	6,5	6,5	6,2	6,9	6,9	6,8	6,9	7,0	7,1
	D.EKG (Pa) 33,2		32,7	31,4	31,1	33,2	25,3	26,3	27,2	26,5	22,0	22,6	23,2	24,0
UK30-0,10	Viskozite (Pa*s) 7,0		2,4	2,0	1,7	1,8	1,5	2,9	2,6	2,6	2,8	3,0	3,0	3,0
	D.EKG (Pa) 30,5		13,6	11,4	8,4	15,4	6,2	7,7	7,1	6,4	12,9	14,5	14,1	13,6
UK30-0,15	Viskozite (Pa*s) 10,3		11,7	11,7	11,6	11,4	11,3	12,7	11,2	10,8	11,1	11,7	11,6	11,3
	D.EKG (Pa) 30,1		48,4	40,7	43,5	41,3	42,3	52,1	36,9	37,8	45,1	45,5	46,3	47,2
UK45-0	Viskozite (Pa*s) 11,6		3,4	3,4	3,3	3,3	3,2	5,3	3,3	4,2	3,2	3,6	3,7	5,9
	D.EKG (Pa) 30,1		16,0	17,4	21,0	19,7	14,2	24,6	20,7	20,2	20,9	15,7	18,3	41,2
UK45-0,10	Viskozite (Pa*s) 3,2		11,7	11,7	11,6	11,4	11,3	12,7	11,2	10,8	11,1	11,7	11,6	11,3
	D.EKG (Pa) 45,7		48,4	40,7	43,5	41,3	42,3	52,1	36,9	37,8	45,1	45,5	46,3	47,2
UK45-0,15	Viskozite (Pa*s) 7,2		3,4	3,4	3,3	3,3	3,2	5,3	3,3	4,2	3,2	3,6	3,7	5,9
	D.EKG (Pa) 30,1		16,0	17,4	21,0	19,7	14,2	24,6	20,7	20,2	20,9	15,7	18,3	41,2

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

**EK 16. 0.35 S/Ç Oranına Sahip Uçucu Kül İkame Edilen Hamur Karışımlarına Ait Bağlı Reolojik Parametreler İle 2.Aşama PCE Tipinin Belirlenmesi**

Karışım	Reolojik parametreler	Katkısız K	F1 F3 F5 F7 F9 F20 S1 S3 S5 S7 S9 S20									
			Viskozite (Pa*s) 100%	77%	74%	70%	71%	69%	74%	74%	72%	68%
D.EKG (Pa)	100%	69%	62%	56%	63%	62%	66%	62%	64%	57%	66%	73%
Viskozite (Pa*s)	77%	33%	24%	28%	26%	20%	40%	27%	27%	25%	33%	35%
D.EKG (Pa)	61%	26%	18%	21%	24%	13%	32%	20%	20%	31%	27%	26%
Viskozite (Pa*s) 100%	28%	73%	69%	69%	68%	67%	65%	72%	71%	71%	72%	74%
D.EKG (Pa)	22%	65%	63%	62%	66%	65%	68%	70%	68%	68%	71%	74%
Viskozite (Pa*s)	72%	25%	21%	17%	19%	15%	30%	27%	27%	29%	31%	31%
D.EKG (Pa)	61%	19%	16%	12%	22%	19%	24%	22%	20%	21%	24%	23%
Viskozite (Pa*s) 100%	20%	134%	134%	133%	131%	129%	146%	128%	123%	127%	134%	129%
D.EKG (Pa)	20%	98%	102%	109%	103%	98%	121%	86%	88%	90%	90%	94%
Viskozite (Pa*s)	20%	39%	39%	38%	38%	37%	61%	38%	48%	37%	41%	67%
D.EKG (Pa)	15%	23%	24%	24%	25%	24%	42%	35%	34%	25%	19%	49%

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

**EK 17. Uçucu Kül İkame Edilen Harç Karışımlarına Ait Reolojik Parametreler İle  
2.Aşama PCE Tipinin Belirlenmesi**

Karışım	Reolojik parametreler		Katkısız K	F1	F3	F5	F7	F9	F20	S1	S3	S5	S7	S9	S20
	C3UK15-0	Viskozite (Pa*s)		17,6		10,3	10,8	10,1	9,7	10,9	11,0	10,2	11,4	12,0	11,6
	D.EKG (Pa)	97,8		43,7	57,2	52,1	58,1	69,3	72,9	50,1	52,0	59,2	56,2	88,6	86,8
C3UK15-0,10	Viskozite (Pa*s)	10,4		8,7	8,4	8,5	8,2	8,2	9,5	10,1	10,4	9,7	9,8	10,2	10,8
	D.EKG (Pa)	20,7		23,2	16,7	32,3	22,8	29,0	31,6	14,5	28,4	35,3	31,3	31,0	28,2
C3UK30-0	Viskozite (Pa*s)	18,1													
	D.EKG (Pa)	115,0													
C3UK30-0,10	Viskozite (Pa*s)	12,4		12,3	12,2	12,5	11,9	12,9	13,2	12,4	12,1	12,8	12,9	14,1	14,2
	D.EKG (Pa)	42,0		39,2	56,2	64,6	49,5	48,2	56,9	50,6	32,0	89,6	49,3	41,5	77,1
C3UK30-0,15	Viskozite (Pa*s)	10,1		10,1	10,1	10,3	9,8	11,2	11,5	10,5	10,0	10,1	11,3	12,2	12,8
	D.EKG (Pa)	23,3		23,5	14,3	17,2	24,2	30,6	36,1	32,9	19,4	41,0	20,3	23,9	38,4
C3UK45-0	Viskozite (Pa*s)	12,9													
	D.EKG (Pa)	74,6													
C3UK45-0,10	Viskozite (Pa*s)	13,5		13,4	13,5	12,3	12,2	13,0	13,6	13,6	13,4	12,5	13,9	14,3	15,2
	D.EKG (Pa)	53,7		55,0	68,9	64,1	55,7	63,7	90,5	56,1	73,8	60,7	38,9	34,9	96,6
C3UK45-0,15	Viskozite (Pa*s)	11,8		11,2	11,6	11,0	10,9	10,2	11,9	11,7	11,4	11,3	11,8	12,9	13,4
	D.EKG (Pa)	21,6		20,5	19,9	19,2	15,0	30,6	30,9	28,2	19,5	24,5	21,4	22,7	26,5

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

**EK 18. Uçucu Kül İkame Edilen Harç Karışımlarına Ait Bağlı Reolojik Parametreler İle 2.Aşama PCE Tipinin Belirlenmesi**

Karışım	Reolojik parametreler	Katkısız K	F1 F3 F5 F7 F9 F20								S1 S3 S5 S7 S9 S20				
			C3UK15-0	Viskozite (Pa*s) 100% D.EKG (Pa) 100%		60%	63%	59%	57%	64%	64%	60%	67%	70%	68%
C3UK15-0,10	Viskozite (Pa*s) D.EKG (Pa)	61% 70%	67%	63%	67%	63%	73%	77%	67%	90%	61%	74%	99%	100%	100%
C3UK15-0,15	Viskozite (Pa*s) D.EKG (Pa)	51% 51%	51%	49%	50%	48%	48%	55%	51%	61%	57%	57%	60%	64%	64%
C3UK30-0	Viskozite (Pa*s) 100% D.EKG (Pa) 100%		48%	45%	51%	43%	53%	57%	48%	49%	57%	52%	52%	52%	48%
C3UK30-0,10	Viskozite (Pa*s) D.EKG (Pa)	68% 81%	68%	67%	69%	66%	71%	73%	68%	67%	71%	71%	78%	78%	78%
C3UK30-0,15	Viskozite (Pa*s) D.EKG (Pa)	56% 52%	56%	71%	82%	70%	75%	88%	75%	75%	66%	97%	82%	86%	86%
C3UK45-0	Viskozite (Pa*s) 100% D.EKG (Pa) 100%		52%	47%	57%	45%	48%	57%	52%	58%	56%	62%	67%	71%	71%
C3UK45-0,10	Viskozite (Pa*s) D.EKG (Pa)	85% 111%	84%	85%	77%	77%	82%	85%	85%	84%	79%	87%	90%	95%	95%
C3UK45-0,15	Viskozite (Pa*s) D.EKG (Pa)	74% 81%	114%	101%	94%	83%	74%	106%	71%	104%	98%	111%	111%	115%	115%
			71%	73%	69%	68%	64%	75%	74%	74%	71%	74%	81%	84%	84%
			77%	76%	73%	77%	76%	77%	77%	77%	79%	81%	86%	84%	84%

\*Mavi renkle işaretlenen bölümler, her uçucu kül ikame oranı ve katkı dozajı için en etkili reolojik parametrelerin (en düşük viskozite ve D.EKG değeri) elde edildiği fosfat ve sülfonat anyonik grup tipine ait deney sonuçlarıdır

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kemal KARAKUZU  
Doğum Yeri ve Tarihi : Fatsa/Ordu, 23.04.1990  
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu  
Lise : Fatsa Lisesi  
Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü  
Yüksek Lisans : Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği A.B.D.

İletişim (e-posta) : karakuzu.kemal@gmail.com