

**SU AZALTICI KATKI ZİNCİR UZUNLUKLARININ
FARKLI C₃A İÇERİĞİNE SAHİP ÇİMENTOLU
SİSTEMLERİN DAVRANIŞINA ETKİSİ**

Veysel KOBYA



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SU AZALTICI KATKI ZİNCİR UZUNLUKLARININ FARKLI C₃A İÇERİĞİNE
SAHİP ÇİMENTOLU SİSTEMLERİN DAVRANIŞINA ETKİSİ**

Veysel KOBYA
0000-0002-1226-8405

Doç. Dr. Ali MARDANI
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2023
Her Hakkı Saklıdır

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.

.././2023

Veysel KOBYA

ÖZET

Doktora Tezi

SU AZALTICI KATKI ZİNCİR UZUNLUKLARININ FARKLI C₃A İÇERİĞİNE SAHİP ÇİMENTOLU SİSTEMLERİN DAVRANIŞINA ETKİSİ

Veysel KOBYA

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali MARDANI

Bu tez çalışmasında, polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkı (PCE) molekülü zincir uzunluk değişiminin, farklı oranda C₃A içeren çimentolarla ve farklı oranda uçucu kül ikameli çimentolu sistemlerle etkileşimi incelenmiştir. Tez çalışması üç aşamadan oluşmuştur. Birinci aşamada, sabit yan zincir uzunluğunda (2400 g/mol) PCE molekülü ana zincir uzunlukları ve molekül ağırlıkları değiştirilmiştir. İkinci aşamada sabit ana zincir uzunluğunda (21k) PCE molekülü yan zincir uzunlukları ve molekül ağırlıkları değiştirilmiştir. Üçüncü aşamada ise benzer molekül ağırlığında PCE molekülü ana ve yan zincir uzunlukları değiştirilmiştir. Sentezlenen PCE'lerden biri orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip katkı olup üç aşamada da orta değer olarak yer almaktadır. Bu sebeple toplamda 7 adet PCE sentezi yapılmıştır. Sentezlenen PCE'lerin çimento C₃A içeriği ile etkileşiminin incelenmesi için 5 farklı C₃A oranına sahip çimento ile hamur ve harç karışımları hazırlanmıştır. Buna ek olarak, söz konusu PCE'lerle, çimento ağırlığına %15, %30 ve %45 oranında uçucu ikameli hamur ve harç karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımların taze hal, reolojik ve bazı sertleşmiş hal özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca, total organik karbon (TOC), dinamik ışık saçılımı (DLS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılarak PCE molekülü zincir uzunluk değişiminin çimento C₃A miktarı ve uçucu kül ile uyumu detaylıca incelenmiştir. Sonuçlara göre, belirli bir noktadan sonra ana zincir uzunluğu artışının (ana zincir uzunluğu 21k'dan büyük olduğunda) PCE'nin hidrodinamik çapını küçülttüğü, adsorbsiyon miktarını azalttığı ve performansını düşürdüğü tespit edilmiştir. Yan zincir uzunluğunun artışı (2400 g/mol'den büyük olması halinde) ise özellikle C₃A oranı yüksek çimento içeren karışımlarda reolojik özelliklerin olumsuz etkilenmesine yol açmıştır.

Anahtar Kelimeler: Su azaltıcı katkı, PCE, ana zincir uzunluğu, yan zincir uzunluğu, C₃A, uçucu kül, reoloji
2023, xiv + 205 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

EFFECT OF WATER REDUCING ADMIXTURE CHAIN LENGTH ON BEHAVIOUR OF CEMENTITIOUS SYSTEMS HAVING DIFFERENT C₃A CONTENTS

Veysel KOBYA

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali MARDANI

In this thesis, the interaction of polycarboxylate-based water-reducing admixture (PCE) molecule chain length change with cements containing different amounts of C₃A and cement systems with different ratios of fly ash was investigated. The thesis work consists of three stages. In the first stage, the main chain lengths and molecular weights of the PCE molecule with a fixed side chain length (2400 g/mol) were changed. In the second stage, the side chain lengths and molecular weights of the PCE molecule with a fixed main chain length (21k) were changed. In the third stage, the main and side chain lengths of the PCE molecule with similar molecular weight were changed. One of the synthesized PCEs is an admixture with medium main and side chain lengths, and it is intermediate in all three stages. For this reason, 7 PCE syntheses were made in total. In order to examine the interaction of the synthesized PCEs with the cement C₃A content, paste and mortar mixtures were prepared with cements having 5 different C₃A ratios. In addition, fly ash substituted paste and mortar mixtures of 15%, 30%, and 45% by weight of cement were prepared with these PCEs. The fresh state, rheological, and hardened state properties of the prepared mixtures were investigated. In addition, total organic carbon (TOC), dynamic light scattering (DLS), and scanning electron microscopy (SEM) analyses were performed to investigate the compatibility of PCE molecule chain length change with cement C₃A amount and fly ash in detail. According to the results, it was determined that after a certain point, the increase in the main chain length (when the main chain length is higher than 21k) reduces the hydrodynamic diameter of PCE, decreases the amount of adsorption, and decreases its performance. The increase in the length of the side chain (beyond 2400 g/mole) affected the rheological properties adversely, especially in the mixtures containing high C₃A cement.

Key words: Water reducing admixture, PCE, main chain length, side chain length, C₃A, fly ash, rheology

2023, xiv + 205 pages.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübesiyle yanımda olup desteğini hissettiren danışman hocam Doç. Dr. Ali MARDANI'ye,
Fikirleriyle çalışmamın gelişmesini sağlayan Prof. Dr. Kambiz RAMYAR, Prof. Dr. Burak FELEKOĞLU ve Dr. Öğr. Üyesi Süleyman ÖZEN'e,
Doktora sürecinde tezimin de içinde yer aldığı 219M425 No'lu TUBİTAK 1001 projesinin her aşamasında birlikte çaba gösterdiğimiz çalışma arkadaşım Dr. Kemal KARAKUZU'ya, deneysel çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Yahya KAYA, Hatice Gizem ŞAHİN, Müge TEMEL, Mustafa KANAT, Sultan Husein BAYQRA, Emrullah DİRLİK, Vedat AKBUGA, İbrahim ELDEMİR, Demet BİNGÖL, Fatma Nur ŞAHİN'e ve İnşaat Mühendisliği Yapı Malzemeleri Laboratuvarı ekibine,
PCE'lerin sentezlenmesinde verdikleri destek için Polisan Kimya AŞ Ar-ge Briminden Tolga KAPTI ve Ayda ÜNLÜ'ye, bağlayıcı malzemelerin temin edilmesinde verdikleri destek için Bolu Oyak Çimento, Bursa Çimento ve Bursa Beton yetkililerine,
Tezime sağladıkları destek için FDK-2022-804 Nolu LTP Projesi ile Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve 219M425 No'lu TUBİTAK 1001 Projesi ile TUBİTAK'a
Doktora eğitimim süresince burs sağlayan TUBİTAK 2211A ve YÖK100/2000 programına,
Her kararında olduğu gibi akademik kariyer kararında da yanımda oldukları için ailem ve tüm dostlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Veysel KOBYA
/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	4
2.1. Çimento	4
2.1.1. Çimento türleri	5
2.1.2. Çimentonun hidratasyonu	6
2.1. Mineral Katkılar	11
2.3. Su Azaltıcı Katkılar	14
2.3.1. Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıları	15
2.3.2. PCE'lerin kimyasal yapısı	17
2.4. Konu İle İlgili Yapılan Çalışmalar	25
2.4.1. Çimentolu sistemlerin reolojik özellikleri	25
2.4.2. Çimentolu bileşenleri ve hidratasyon ürünleri ile etkileşim	30
2.4.3. İnterkalasyon	34
2.4.4. Ph etkisi	36
2.4.5. Modifiye PCE	38
2.4.6. PCE adsorpsiyon konformasyonları	39
2.4.7. Hidratasyon	42
2.4.8. Konu ile ilgili yapılan çalışmaların genel değerlendirmesi	43
3. MATERYAL VE YÖNTEM	
3.1. Malzemeler	45
3.1.1. Çimento	45
3.1.2. Uçucu kül	46
3.1.3. Agrega	48
3.1.4. Karışım suyu	48
3.1.5. Polikarboksilat-eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkıları	48
3.2. Karışımların Hazırlanması ve Deneylerin Yapılışı	53
3.2.1. Jel geçirgenlik kromatografi (GPC) analizi	53
3.2.2. Adsorpsiyon miktarının belirlenmesi	54
3.2.3. Dinamik ışık saçılımı metodu (DLS)	55
3.2.4. Uygulanan deneysel yöntemler	55
3.3. Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Ön Deneyler	61
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	70
4.1. Birinci Aşama: PCE Ana Zincir Uzunluğu Değişiminin Çimentolu Sistemlerin Özelliklerine Etkisi	70
4.1.1. Adsorpsiyon	70
4.1.2. Hamur karışımları	72
4.1.3. Harç karışımları	95

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
4.2. İkinci Aşama: PCE Molekülü Yan Zincir Uzunluğu Değişiminin Çimentolu Sistemlerin Özelliklerine Etkisi	112
4.2.1. Adsorpsiyon	112
4.2.2. Hamur karışımları	114
4.2.3. Harç karışımları	130
4.3. Üçüncü Aşama: PCE Molekülü Ana ve Yan Zincir Uzunluğu Değişiminin Çimentolu Sistemlerin Özelliklerine Etkisi	147
4.3.1. Adsorpsiyon	147
4.3.2. Hamur karışımları	149
4.3.3. Harç karışımları	165
4.4. PCE Molekülü Zincir Uzunluk Değişiminin Çimentolu Sistem Özelliklerine Etkisinin Genel Değerlendirmesi	181
5. SONUÇ	189
Öneriler	192
KAYNAKLAR	193
ÖZGEÇMİŞ	204

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
C ₂ S	Dikalsiyum Silikat
C ₃ A	Trikalsiyum Alüminat
C ₄ AF	Tetrakalsiyum Alumino Ferrit
CaO	Kalsiyum Oksit
Cl ⁻	Klorür
cps	Centepoise
Fe ₂ O ₃	Demir III Oksit
K ₂ O	Potasyum Oksit
MgO	Magnezyum Oksit
Na ₂ O	Sodyum Oksit
SO ₃	Kükürt Trioksit
SiO ₂	Silisyum Dioksit
T _o	Eşik kayma gerilmesi (Pa)
γ̇	Deformasyon hızı
τ	Kayma gerilmesi
μ	Plastik viskozite
b	Herschel-Bulkley kıvam katsayısı
p	Herschel-Bulkley indeksi

Kısaltmalar	Açıklama
AA	Akrilik asit
AAME	Akrilik asit metil ester
ACI	American concrete institute
AP	Amonyum persülfat
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
K	Karboksilat
kDa	kiloDalton
LOI	Loss of ignition
MAA	Metakrilik Asit
mPEGMA	Metoksi Polietilen Glikol Metakrilat
MPA	Merkaptopropionik asit
MPa	Metrik Sistemin Basınç Birimi

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
Mw	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
Mn	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
PAAM	Poliasetamid
PAI	Puzolanik aktivite indeksi
PC	Polikarboksilat
PCE	Polikarboksilat esaslı katkı
PDI	Polidisperite index
PEG	Polietilen glikol
pH	Power of hydrogen
RAFT	Reversible addition-fragmentation chain transfer
Rc	PCE molekülü çekirdek boyutu
RI	Refractive index
RILEM	Réunion internationale des laboratoires et experts des matériaux
Rh	Hidrodinamik yarıçap
Rp	PCE molekülü yan zincir boyutu
S/b	Su/bağlayıcı
SEM	Scanning electron microscope
TOC	Total organic carbon
TS	Türk standartları
UK	Uçucu kül
XPEG	Polietilen glikol monometil eter
VAK	Viskozite arttırıcı katkı
YFC	Yüksek fırın cürufu

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Çimento ana bileşenlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri (Aİtcin ve Flatt, 2016)	8
Şekil 2.2. Portland çimentosunun hidrasyonu sırasında ısı salımının aşamalar halinde şematik olarak gösterimi (Taylor, 1998)	8
Şekil 2.3. Çimentonun hidrasyonu sonucu oluşan ürünlerin SEM görüntüleri (Frías vd., 2008)	9
Şekil 2.4. Kömür yakılan termik santralin basitleştirilmiş yakma sistemi (Tokyay, 2016; Whitfield, 2003)	12
Şekil 2.5. Süperakışkanlaştırıcı katkı içeren ve içermeyen beton karışımlarındaki su miktarı ve karışımların yayılması arasındaki ilişki (Aİtcin ve Flatt, 2016)	14
Şekil 2.6. Yıldız şekilli PCE'nin çimento yüzeyine adsorbe olması (Plank vd, 2015)	21
Şekil 2.7. Çimentolu karışım bileşenlerinin reoloji üzerine etkisi (Newman ve Choo, 2003)	26
Şekil 2.8. Taze beton kullanılan deformasyon hızları (Saak, 2000).	27
Şekil 2.9. Çalışmada kullanılan süperakışkanlaştırıcı katkıları (Ran vd., 2009)	29
Şekil 2.10. PCE'lerin çimento parçacıkları üzerinde adsorpsiyon yapısının şematik gösterimi: (a) düşük dozajda; (b) yüksek dozajda;(c) PCE'nin Van der Waals kuvveti (Kai vd., 2020).	32
Şekil 2.11. Çalışmada kullanılan PCE'nin kimyasal yapısı ve özellikleri, ana zincir (x): yan zincir (y) oranı 3:1 (Liu vd, 2015)	33
Şekil 2.12. PCE'nin kil tabakaları arasına interkale olması (Plank vd., 2015)	34
Şekil 2.13. PCE'lerin kimyasal yapısı ve şematik gösterimi (Feng vd, 2018).	35
Şekil 2.14. PCE'nin farklı pH değerindeki durumu (Wang vd, 2015)	37
Şekil 2.15. 5 dakikada ve 30 dakikada a.PCE'nin dispersiyonu b.PCE-VAK sisteminin dispersiyonu (Ma vd., 2020b).	39
Şekil 2.16. a.Her bir ana zincir boyunca N monomer ve bir yan zincirde P monomer içeren PCE'nin yapısı (Gay ve Raphael, 2001) b.Ana zinciri üzerinde N monomer, n segment içeren ve her segmentinde P monomer içeren bir yan zincire sahip tarak benzeri bir PCE'nin temsili gösterimi (Marchon vd., 2013)	40
Şekil 2.17. PCE'lerin β -C2S yüzeyindeki a.vakum bazlı (sol kısım) ve b.çözelti bazlı (sağ kısım) konformasyonları (Zhao vd, 2017)	42
Şekil 3.1. C2 çimentosu SEM görüntüleri a. 500X c. 1000X e. 2000X, Uçucu külün SEM görüntüleri b. 500X d. 1000X f. 2000X	47
Şekil 3.2. Sentezlenen PCE'lerin kimyasal yapısı	49
Şekil 3.3. Ana zincir uzunluğu değişen PCE'lerin teorik olarak temsili şematik çizimi	50
Şekil 3.4. Yan zincir uzunluğu değişen PCE'lerin teorik olarak temsili şematik çizimi	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.5. Ana ve yan zincir uzunluğu değişen PCE'lerin teorik olarak temsili şematik çizimi	52
Şekil 3.6. PCE'lere ait GPC diyagramları a. Orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 b. ana zincir uzunluğu yüksek AZ31k-YZ2400 c. yan zincir uzunluğu yüksek AZ21k-YZ3000	54
Şekil 3.7. Toplam organik karbon tayin cihazı	55
Şekil 3.8. a. Çalışmada kullanılan reometre b. Uygulanan reolojik yöntem (deformasyon hız rejimi)	58
Şekil 3.9. Otomatik vikat cihazı	60
Şekil 3.10. 0,30 su/bağlayıcı oranında, %0,10 PCE dozajı ve C9 çimentosu ile hazırlanan aşırı katı kıvamdaki hamur karışımının reometre kabındaki durumu	64
Şekil 3.11. Mardani-Aghabaglou (2016) tarafından uygulanan reolojik yöntem	65
Şekil 4.1. Ana zincir uzunlukları farklı PCE'lerin çimento üzerine adsorpsiyon miktarları	70
Şekil 4.2. Ana zincir uzunlukları değişen PCE'lerin uçucu kül üzerine adsorpsiyon miktarları	71
Şekil 4.3. 0,32 s/b oranına sahip karışımların nihai viskozite ve dinamik EKG değerleri	80
Şekil 4.4. PCE konformasyonları temsili şematik çizim a. AZ10k-YZ2400 b. AZ21k-YZ2400 c. AZ31k-YZ2400	82
Şekil 4.5. 0,32 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların nihai viskozite ve D.EKG değerleri	85
Şekil 4.6. 0,35 s/b oranına sahip karışımların nihai viskozite ve dinamik EKG değerleri	88
Şekil 4.7. 0,35 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların nihai viskozite ve D.EKG değerleri	91
Şekil 4.8. Hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri	92
Şekil 4.9. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri	94
Şekil 4.10. Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri	96
Şekil 4.11. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri	100
Şekil 4.12. Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan harç karışımlarının başlangıç (0.dk) yayılma ve 60.dk bağlı yayılma değerleri	104
Şekil 4.13. Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan uçucu kül ikameli harç karışımlarının başlangıç (0.dk) yayılma ve 60.dk bağlı yayılma değerleri	107
Şekil 4.14. Yan zincir uzunlukları değişen PCE'lerin çimento üzerine adsorpsiyon miktarları	113
Şekil 4.15. Yan zincir uzunluğu değişen PCE'lerin uçucu kül üzerine adsorpsiyon miktarları	114

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 4.16.	0,32 s/b oranına sahip karışımların nihai viskozite ve dinamik EKG değerleri	119
Şekil 4.17.	PCE konformasyonları şematik çizimi a.AZ21k-YZ1000 b.AZ21k-YZ2400 c.AZ21k-YZ3000	121
Şekil 4.18.	0,32 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların nihai viskozite ve D.EKG değerleri	123
Şekil 4.19.	0,35 s/b oranına sahip karışımların nihai viskozite ve dinamik EKG değerleri	125
Şekil 4.20.	0,35 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların nihai viskozite ve D.EKG değerleri	128
Şekil 4.21.	Hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri	129
Şekil 4.22.	Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri	130
Şekil 4.23.	Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri	132
Şekil 4.24.	Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri	136
Şekil 4.25.	Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan harç karışımlarının başlangıç (0.dk) yayılma ve 60.dk bağıl yayılma değerleri	138
Şekil 4.26.	Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan uçucu kül ikameli harç karışımlarının başlangıç (0.dk) yayılma ve 60.dk bağıl yayılma değerleri	143
Şekil 4.27.	Ana ve yan zincir uzunluğu değişen PCE'lerin çimento üzerine adsorpsiyon miktarları	147
Şekil 4.28.	Ana ve yan zincir uzunluğu değişen PCE'lerin uçucu kül üzerine adsorpsiyon miktarları	148
Şekil 4.29.	0,32 s/b oranına sahip karışımların nihai viskozite ve dinamik EKG değerleri	153
Şekil 4.30.	PCE konformasyonları şematik çizimi a.AZ17k-YZ3000 b.AZ21k-YZ2400 c.AZ40k-YZ1000	154
Şekil 4.31.	0,32 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların nihai viskozite ve D.EKG değerleri	157
Şekil 4.32.	0,35 s/b oranına sahip karışımların nihai viskozite ve dinamik EKG değerleri	160
Şekil 4.33.	0,35 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların nihai viskozite ve D.EKG değerleri	163
Şekil 4.34.	Hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri	164
Şekil 4.35.	Uçucu kül ikameli kamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri	165
Şekil 4.36.	Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri	168
Şekil 4.37.	Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri	171
Şekil 4.38.	Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan harç karışımlarının başlangıç (0.dk) yayılma ve 60.dk bağıl yayılma değerleri	173

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 4.39. Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan uçucu kül ikameli harç karışımlarının başlangıç (0.dk) yayılma ve 60.dk bağıl yayılma değerleri	172
Şekil 4.40. Ana zincir uzunluk değişiminin çimento C ₃ A ve etrenjit fazları ile etkileşimi	184
Şekil 4.41. Yan zincir uzunluk değişiminin çimento C ₃ A ve etrenjit fazları ile etkileşimi	185
Şekil 4.42. Ana ve yan zincir uzunluk değişiminin çimento C ₃ A ve etrenjit fazları ile etkileşimi	186

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 2.1.	Çimento üretiminde kullanılan ham malzemelerin kaynağı	4
Çizelge 2.2.	Çimento ana bileşenlerinin bazı özellikleri (Diawara, 2008)	5
Çizelge 2.3.	TS EN 197-1 Standardına göre çimento tipleri	5
Çizelge 2.4.	ASTM C 150 Standardına göre Portland çimento türleri ve kullanım alanları	6
Çizelge 2.5.	PCE tiplerinin bazı özellikleri	23
Çizelge 2.6.	Farklı beton türlerinin kayma gerilmesi ve plastik viskozite değerleri (Khayat vd, 2019)	27
Çizelge 2.7.	Çalışmada kullanılan PCE'lerin bazı özellikleri (Kai vd., 2020)	31
Çizelge 3.1.	Çimentolara ait kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikler	45
Çizelge 3.2.	F sınıfı uçucu külün fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri	46
Çizelge 3.3.	Standart CEN kumu tane boyu dağılımı ve limitleri	48
Çizelge 3.4.	Sabit yan zincir uzunluğunda ana zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı değişen PCE'lere ait bazı özellikler	50
Çizelge 3.5.	Sabit ana zincir uzunluğunda yan zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı değişen PCE'lere ait bazı özellikler	51
Çizelge 3.6.	Benzer molekül ağırlığında ana ve yan zincir uzunlukları değişen PCE'lere ait bazı özellikler	52
Çizelge 3.7.	Hamur karışımlarında optimum s/b ve PCE oranının belirlenmesi için yapılan tarama listesi	63
Çizelge 3.8.	4 periyotlu reolojik yöntem ile elde edilen reolojik parametreler	65
Çizelge 3.9.	Uçucu kül ikameli karışımlarda kullanılan çimentonun seçimi	67
Çizelge 4.1.	Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri	75
Çizelge 4.2.	Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri	77
Çizelge 4.3.	Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı)	79
Çizelge 4.4.	Uçucu kül ikameli Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı)	84
Çizelge 4.5.	Hamur Karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,35 s/b oranı)	87
Çizelge 4.6.	Uçucu kül ikameli hamur Karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,35 s/b oranı)	90
Çizelge 4.7.	Hamur karışımlarının su ihtiyacı ve priz süresi değerleri	92
Çizelge 4.8.	Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının su ihtiyacı ve priz süresi	93
Çizelge 4.9.	Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri	95
Çizelge 4.10.	Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskoite değerleri	99
Çizelge 4.11.	Harç karışımlarının hedef yayılma için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma sonuçları	103

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 4.12.	Uçucu kül ikameli harç karışımlarının hedef yayılma için katkı ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma değerleri	106
Çizelge 4.13.	Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş hal BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri	109
Çizelge 4.14.	Uçucu kül ikameli harç karışımlarının taze ve sertleşmiş hal BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri	110
Çizelge 4.15.	Harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri	111
Çizelge 4.16.	Uçucu kül ikameli karışımların basınç dayanım değerleri	112
Çizelge 4.17.	Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri	115
Çizelge 4.18.	Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri	116
Çizelge 4.19.	Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı)	119
Çizelge 4.20.	Uçucu kül ikameli Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı)	122
Çizelge 4.21.	Hamur Karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,35 s/b oranı)	124
Çizelge 4.22.	Uçucu kül ikameli hamur Karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,35 s/b oranı)	127
Çizelge 4.23.	Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri	131
Çizelge 4.24.	Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri	135
Çizelge 4.25.	Harç karışımlarının hedef yayılma için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma sonuçları	137
Çizelge 4.26.	Uçucu kül ikameli harç karışımlarının hedef yayılma için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma değerleri	141
Çizelge 4.27.	Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş hal BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri	144
Çizelge 4.28.	Uçucu kül ikameli harç karışımlarının taze ve sertleşmiş BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri	145
Çizelge 4.29.	Harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri	146
Çizelge 4.30.	Uçucu kül ikameli karışımların basınç dayanım değerleri	147
Çizelge 4.31.	Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri	150
Çizelge 4.32.	Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri	151
Çizelge 4.33.	Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı)	152
Çizelge 4.34.	Uçucu kül ikameli Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı)	156
Çizelge 4.35.	Hamur Karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,35 s/b oranı)	159
Çizelge 4.36.	Uçucu kül ikameli hamur Karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,35 s/b oranı)	162

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.37. Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri	167
Çizelge 4.38. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri	170
Çizelge 4.39. Harç karışımlarının hedef yayılma için PCE ihtiyacı ve zamanabağı yayılma sonuçları	172
Çizelge 4.40. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının hedef yayılma için PCE ihtiyacı ve zamana bağı yayılma değerleri	175
Çizelge 4.41. Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri	177
Çizelge 4.42. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının taze ve sertleşmiş BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri	178
Çizelge 4.43. Harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri	179
Çizelge 4.44. Uçucu kül ikameli karışımların basınç dayanım değerleri	179
Çizelge 4.45. PCE molekülü zincir uzunluğu değışiminin çimentolu sistemlerde incelenen özellikler açısından değılendirilmesi	181
Çizelge 4.46. PCE molekülü zincir uzunluğu değışiminin uçucu kül ikameli çimentolu sistemlerde incelenen özellikler açısından değılendirilmesi	187

1. GİRİŞ

Polikarboksilat-eter esaslı su azaltıcı katkıları (PCE), çimentolu sistemlerde işlenebilirliği artırmak, su/bağlayıcı (s/b) oranını azaltarak dayanım ve dayanıklılığı geliştirmek gibi amaçlarla kullanılmaktadır (He vd., 2017).

Çimento-PCE uyumunu etkileyen, çimento kaynaklı parametrelerin başında, çimentonun C_3A (trikalsiyum alüminat, $Ca_3Al_2O_6$, C_3A) içeriği gelmektedir (Gawlicki vd, 2010; Mardani-Aghabaglou vd, 2017b; Huang vd, 2020). Çimentonun hidratasyon reaksiyonları sonucu negatif yüklü silikatlar (C-S-H) ve pozitif yüklü alüminatlar (etrenjit) oluşmaktadır (Ferrari vd, 2012; Kong vd, 2013; Karakuzu vd, 2021). Negatif yüklü PCE, öncelikle pozitif yüklü alüminatların yüzeyine adsorbe olmaktadır (He vd, 2017). Karboksilat grupları, C_3A 'nın hidratasyonu sonucu oluşan etrenjit yüzeyine, C-S-H'a göre 3 ila 10 kat arasında daha fazla adsorbe olmaktadır (Dalas vd, 2015b; Zingg vd, 2008). C_3A miktarının artmasıyla alüminat fazlarının artması, su / PCE ihtiyacını arttırmaktadır. Bu sebeple, C_3A içeriğinin artması ile çimentolu sistemlerin taze hal özellikleri olumsuz etkilenir (Mardani-Aghabaglou vd, 2017b; Plank vd, 2007). Ayrıca PCE'ler alüminat yüzeyine silikat yüzeyine kıyasla daha fazla adsorbe olduğundan, alüminat fazlarının hidratasyon reaksiyonlarını daha fazla etkilerler (Hesse vd., 2011; Jansen vd., 2013; Dalas vd., 2015a; Kong vd., 2016). Tüm bu sebeplerden ötürü, PCE ile C_3A arasındaki etkileşimin daha açık şekilde bilinmesi, son derece önemlidir (Zingg vd, 2008; Dalas vd, 2015a; Mardani-Aghabaglou vd, 2016).

Literatürde PCE- C_3A etkileşimi hakkında çeşitli çalışmalar yapıldığı görülmüştür (Zing vd., 2009; Dalas vd., 2015; Kong vd., 2016; Mardani vd., 2017b; Kai vd., 2020; Zhao vd. 2021; Karakuzu vd., 2021). Ancak, PCE ana ve yan zincir özelliklerinin, PCE- C_3A etkileşimi üzerine etkisi hakkında sınırlı sayıda çalışma olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmanın amacı ve kapsamı:

Bu tez çalışmasında, PCE molekülü zincir uzunlukları değişiminin farklı oranda C_3A ve uçucu kül içeriğine sahip çimentolu sistemlerin taze ve sertleşmiş hal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın kapsamı iki ana başlık altında toplanmıştır:

PCE molekülü zincir uzunluklarının PCE-çimento uyumuna etkisinin belirlenmesi:

Bu başlıkta bağlayıcı olarak farklı C₃A içeriğine sahip 5 adet CEMI 42.5 R tipi çimento kullanılmıştır. Söz konusu çimentoların dördü aynı ham maddeden, beşincisi ise farklı hammadeden elde edilmiştir. Burada, PCE molekülü zincir uzunluklarının PCE-çimento uyumuna etkisi ve bu etkinin çimento özelliklerine göre değişimi detaylıca araştırılmıştır.

PCE molekülü zincir uzunluklarının uçucu kül ikameli bağlayıcılı sistemlerde PCE-bağlayıcı uyumuna etkisinin belirlenmesi:

Bu başlıkta çimentoya ek olarak, Türkiye’de temini kolay olan, termik santrallerin atığı F sınıfı uçucu kül kullanılmıştır. Uçucu kül, hazırlanan karışımlarda çimento ağırlığının %15, 30 ve 45’i oranında ikame edilmiştir.

Bu amaçla, PCE molekülü zincir uzunlukları üç aşamada değiştirilerek toplam 7 farklı PCE, Polisan Kimya A.Ş. tarafından sentezlenmiştir. İlk ana başlık altında, sentezlenen PCE’ler ve 5 farklı C₃A içeriğine sahip çimentolarla hamur ve harç karışımları hazırlanmıştır. İkinci başlık altında ise aynı PCE’ler ve seçilen çimento ile uçucu kül ikameli hamur ve harç karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan hamur ve harç karışımlarının taze hal, reolojik performans ve bazı sertleşmiş hal özellikleri incelenmiştir. Böylelikle tez çalışmasında, PCE zincir uzunluk değişiminin pek çok açıdan çeşitlendirilmesi ile (yalnızca ana zincir uzunluğu değiştirilerek, yalnızca yan zincir uzunluğu değiştirilerek, ana ve yan zincir uzunluğu değiştirilerek) PCE’nin çimento C₃A içeriği ve uçucu küllü bağlayıcı sistemlerle etkileşimine dair daha bütüncül bir kaynak oluşturmak amaçlanmıştır. Bu kapsamda, PCE molekülü zincir uzunluk değişiminin çimento C₃A içeriği ve uçucu küllü bağlayıcı sistemlerle etkileşimi üç aşamada incelenmiştir. Sentezlenen PCE’lerden biri orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip katkı olup üç grupta da orta değer olarak yer almaktadır.

1. Aşama: Sabit yan zincir uzunluğunda, PCE molekülü ana zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı değişiminin bağlayıcı-katkı uyumuna etkisinin incelenmiştir. Bu amaçla, ana zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı farklı ancak, yan zincir uzunluğu sabit 3 adet PCE sentezlenmiştir.

2. Aşama: Sabit ana zincir uzunluğunda, PCE molekülü yan zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı değişiminin bağlayıcı-katkı uyumuna etkisi irdelenmiştir. Bu amaçla, yan zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı farklı ancak, ana zincir uzunluğu sabit 3 adet PCE sentezlenmiştir.

3. Aşama: Benzer molekül ağırlıklarında, PCE molekülü ana ve yan zincir uzunluğu değişiminin bağlayıcı-katkı uyumuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, ana ve yan zincir uzunluğu farklı ancak, molekül ağırlığı benzer 3 adet PCE sentezlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında hazırlanan karışımlarda, Marsh hunisi akış süresi ve mini yayılma, PCE ihtiyacı, zamana bağlı yayılma, priz süresi, reolojik özellikleri, 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı, 28 günlük su emme kapasitesi deneyleri yapılmıştır. Ayrıca, geçirgenlik kromatografisi (GPC), toplam organik karbon (TOC), dinamik ışık saçılımı metodu (DLS), taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu bölümde çimentolu sistemlerde kullanılan çeşitli malzemeler hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca, PCE özelliklerinin çimentolu ve bağlayıcı sistemlerle etkileşimine dair literatürde yapılmış çalışmalar, altbaşlıklar altında gruplandırılarak özetlenmiştir.

2.1. Çimento

1824 yılında Joseph Aspin tarafından icat edilen Portland çimentosu, öğütülmüş kireçtaşı, ve kilin belirli oranlarda karıştırılarak döner fırında pişirilmesiyle elde edilen klinkerin alçıtaşı ile öğütülmesiyle üretilir. Su ile reaksiyona girdiğinde, çimento bağlayıcı özellik gösterir. Kil, kalker ve alçıtaşından gelen oksitlerin kimyasal reaksiyonları sonucu oluşan anabileşenler çimento hamurunun bağlayıcılık ve dayanıklılık özelliklerini etkiler (Kosmatka vd. 2002; Mehta ve Monteiro 2006; Neville ve Brooks, 2010). Kalsiyum oksit ve silis çimentonun ana oksitleridir. Çimentonun diğer ana oksitlerinden olan alüminat ve demir oksit ise çimentonun pişirme sıcaklığını düşürmek için gereklidir. Portland çimentosu üretiminde kullanılan hammadde kaynakları Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Çimento üretiminde kullanılan ham malzemelerin kaynağı (Özen, 2019)

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

Çimento ana bileşenlerinin bazı özellikleri ise Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Çimento ana bileşenlerinin bazı özellikleri (Diawara, 2008)

Anabileşen	Sembol	Kimyasal Formül	Reaktivite	Hidratasyon Isısı (j/g)
Trikalsiyum silikat	C ₃ S	3CaO.SiO ₂	Yüksek	500
Dikalsiyum silikat	C ₂ S	2CaO.SiO ₂	Düşük	250
Trikalsiyum alüminat	C ₃ A	3CaO.Al ₂ O ₃	Çok Yüksek	1340
Tetrakalsiyum alüminoferrit	C ₄ AF	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	Düşük	420

2.1.1. Çimento türleri

TS EN 197-1 “Genel Çimentolar- Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri” Standardına göre çimentolar beş ana tipe olmak üzere gruplandırılmıştır (Baradan vd, 2015). Bu gruplandırma Çizelge 2.3’te verilmiştir.

Çizelge 2.3. TS EN 197-1 Standardına göre çimento tipleri

Çimento Tipi	Açılımı
CEM I	Portland çimentosu
CEM II	Portland-kompoze çimento
CEM III	Yüksek fırın cürüflü çimento
CEM IV	Puzolanlı çimento
CEM V	Kompoze çimento

Normal portland çimentosu (CEM I) %95-100 oranında klinkere %3-6 oranında alçı taşı eklenerek öğütülerek üretilir. Portland çimentoları, ASTM C 150 'Standard Specification for Portland Cement' standartlarına göre beş farklı tip olarak sınıflandırılır. Her tipin açılımı ve kullanım alanları Çizelge 2.4'te verilmektedir.

Çizelge 2.4. ASTM C 150 Standardına göre Portland çimento türleri ve kullanım alanları

Tip	Açılımı	Kullanım alanı
I	Sınırlama bulunmamaktadır	Özeliği olmayan tüm işlerde
II	$C_3A < \% 8$	Zayıf sülfat etkisi bulunan yerlerde
II-MH	$C_3A < \% 8$ $C_3S + 4.75C_3A < \% 100$	Zayıf sülfat etkisi bulunan veya orta hidrasyon ısısı gereken yerlerde
III	$C_3A < \% 15$ C_3S yüksek	Yüksek erken dayanım istenen yerlerde
IV	$C_3A < \% 7$ $C_3S < \% 35$ $C_2S > \% 40$	Düşük hidrasyon ısısı gerektiren yerlerde
V	$C_3A < \% 5$ $2C_3A + C_4AF < \% 25$	Aşırı sülfat etkisi bulunan yerlerde

2.1.2. Çimentonun hidrasyonu

C₃S ve C₂S ana bileşenleri

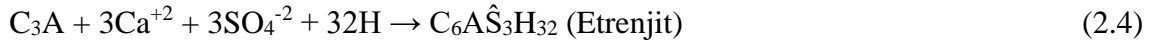
Sertleşmiş çimento hamurunun temelini oluşturan kalsiyum silikatlar (C-S-H ve CH), C₃S ve C₂S ana bileşenlerinin hidrasyonu sonucunda oluşmaktadır (Denklem 2.1 ve 2.2.). Ancak, C₃S'in reaksiyonunda C₂S'e kıyasla daha fazla suya ihtiyaç vardır. Bu nedenle C₃S reaksiyonunda daha fazla CH oluşmaktadır. C₃S, C₂S e kıyasla daha hızlı reaksiyona girdiğinden; C₃S'in hidrasyon reaksiyonu sonucu, aynı sürede 5-6 kat daha fazla C-S-H oluşur (Baradan, 2015).



C₃A ve C₄AF ana bileşenleri

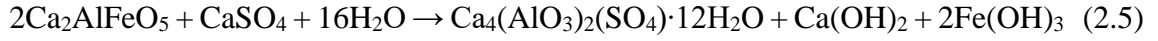
Çimento, su ile temas ettiğinde ilk reaksiyonu gerçekleştiren karma oksit C₃A'dır. C₃A, silikatlara kıyasla çimento içerisinde az miktarda bulunsa da, hızlı bir şekilde reaksiyona girer ve yüksek hidrasyon ısısı yaratır. C₃A'nın, çimentolu sistemlerin erken yaş dayanımı üzerinde önemli etkileri olsa da, nihai dayanımı üzerinde etkisi düşüktür.

Ayrıca, C₃A, hidratasyon reaksiyonları sırasında silikatlara kıyasla yaklaşık 2 kat su tüketir. C₃A'nın hidratasyonunda C₃AH₆ hidrate elemanı oluşur (Denklem 2.3). C₃A, sülfata karşı hassastır ve sülfat içeren ortamlarda reaksiyona girer. Bu nedenle çimento içerisinde bulunan alçı (CaSO₄) varlığında C₃A'nın hidratasyonundan iğne şeklinde etrenjit oluşur (Denklem 2.4) (Baradan, 2015).

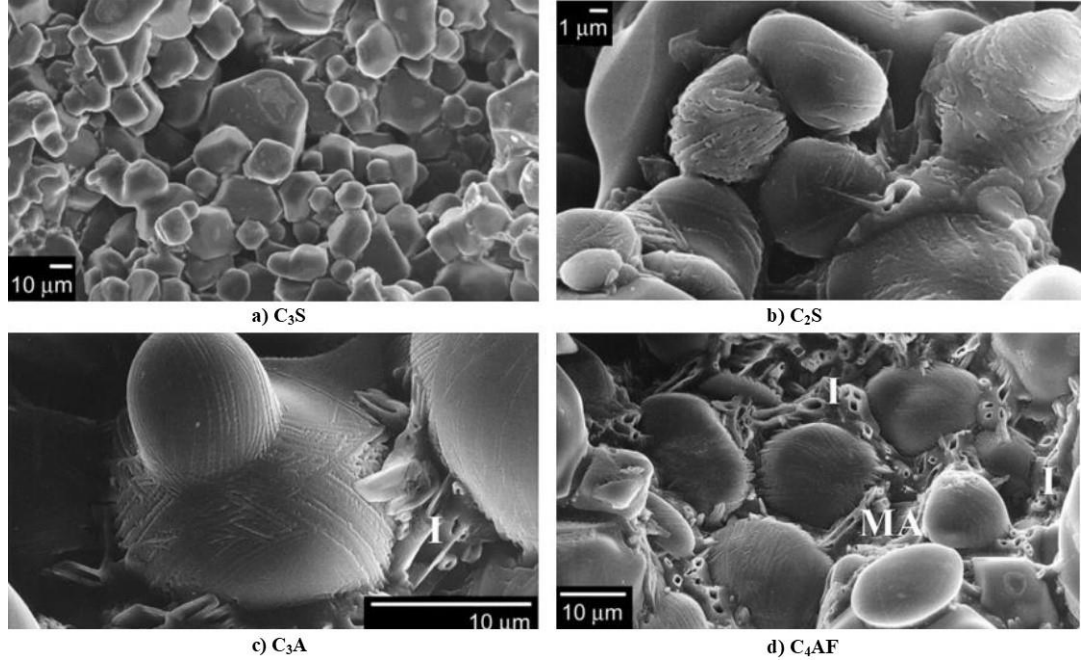


Ortamda sülfatın yeterli miktarda olmaması durumunda etrenjit kristalleri, bünyesinde daha az su bulunduran monosülfat alüminata (C₄A \hat{S} ₃H₁₂) dönüşür.

C₄AF, betonun dayanım ve dayanıklılık özellikleri açısından önemsiz bir bileşendir. C₄AF, çimentonun gri renkli olmasını sağlamaktadır (Neville ve Brooks 1987, Mehta ve Monteiro 2006). Kalsiyum alüminoferrit, hidratasyon sırasında yavaş reaksiyon göstererek demir oksitlerin çökmesine neden olur. C₄AF'nin hidratasyon sırasındaki ilgili reaksiyonu Denklem 2.5'de verilmiştir.

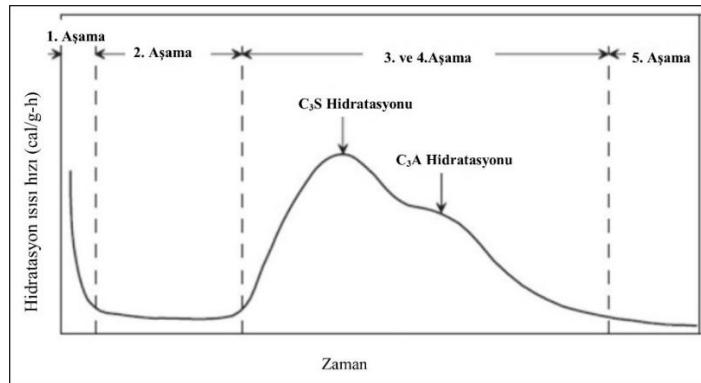


Çimento ana bileşenlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 2.1'de verilmiştir.

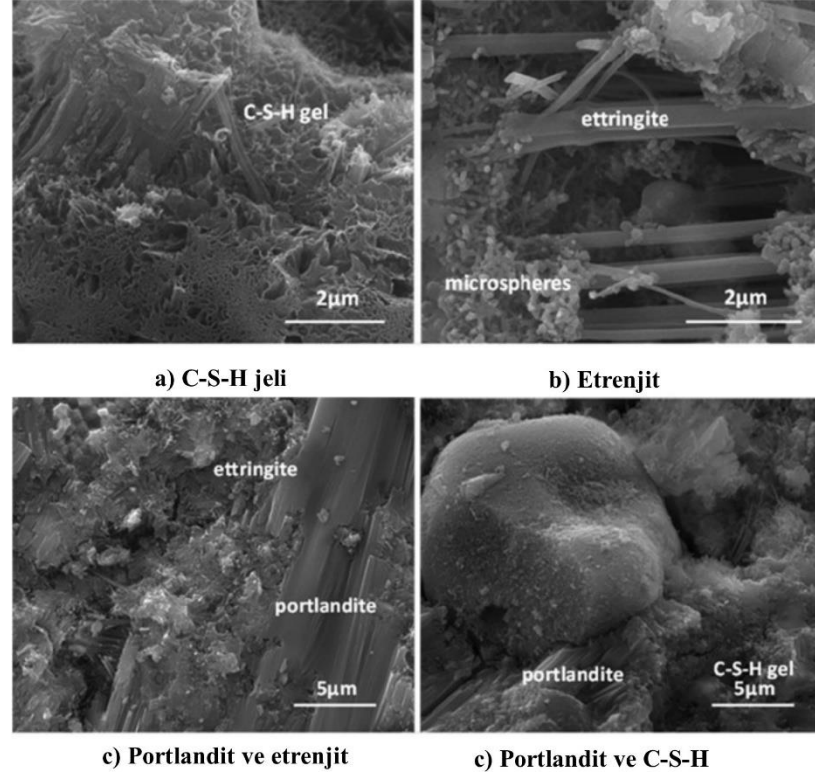


Şekil 2.1. Çimento ana bileşenlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri **a.** C₃S **b.** C₂S **c.** C₃A **d.** C₄AF (Aİtçin ve Flatt, 2016)

Çimentonun su ile temasıyla birlikte çeşitli reaksiyonlar gerçekleşir. Çimentoda hidrasyon aşamaları, zaman içinde ısı çıkış hızının değişimi ile Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Hidrasyon süreci, 5 aşamada gerçekleşir: 1.Aşama: Başlangıç hidrasyon (çözülme), 2. Aşama: Durgunluk, 3. Aşama: Hızlanma ve priz, 4. Aşama: Yavaşlama ve sertleşme, 5.Aşama: Kürlenme. Çimento hidrasyonu sonucu oluşan ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.2. Portland çimentosunun hidrasyonu sırasında ısı salımının aşamalar halinde şematik olarak gösterimi (Taylor, 1998)



Şekil 2.3. Çimentonun hidrasyonu sonucu oluşan ürünlerin SEM görüntüleri (Frías vd., 2008)

1. Aşama: Başlangıç hidrasyon (çözülme)

Bu aşamada ilk hidrasyon sırasında karışım suyu, çimento tanelerini ıslatır. Alkaliler, kalsiyum sülfat ve serbest kireç gibi kolay çözünen bileşenler çözülür. Bu çözülme süresinde (yaklaşık olarak 0-15 dk aralığında), alüminat ve silikat çözeltilerinin ısısını temsil eden hızlı bir ısı çıkışı olur. Ayrıca boşluk suyunda, Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , SO_4^{-2} ve OH^- iyonlarının miktarı artar. Öte yandan, Ca^{+2} , SO_4^{-2} iyonları ve C_3A 'nın etrenjite (kalsiyum alüminat trisülfat hidrat) dönüşmesine sebep olur. Etrenjitin yanı sıra, C_3S içeren çimento taneleri içinde az miktarda kalsiyum silika hidrat jeli (C-S-H) oluşur. Bu aşamada alüminat reaksiyonları çözeltideki sülfattan dolayı bastırılmıştır ve çimento taneleri hidrasyon ürünleri tabakası ile kaplandığından başlangıç ısı akışı büyük ölçüde azalmıştır (Neville ve Brooks 1987, Mehta ve Monteiro 2006).

2. Aşama: Durgunluk

Betonun, uygulama alanına taşınması ve kalıplara yerleştirilmesi için gerekli olan durgunluk aşaması (dormant period) 15 dakika ile 4 saat arasında değişebilmektedir. Bu hidrasyon aşamasında, çok düşük bir ısı çıkışı söz konusudur. Durgunluk periyodunun başlarında alüminat ve alçı fazlarının reaksiyonları, çimento hamurunun başlangıç priz süresinde baskın rol oynamaktadır. Alçının çözünmesiyle sisteme salınan sülfat iyonlarının çok az miktarda olması durumunda, karışımda ani priz meydana gelebilir. Ani priz, önemli miktarda ısı çıkışına neden olduğundan yalancı prizden ayrılır. Yalancı priz, hemihidrat veya anhidrit bileşenlerinden kaynaklanmaktadır. Alçıda çözünme çok fazla olursa (alçı, sodyum ve potasyum sülfatların hemihidrat formunun olmasından dolayı), yalancı prize neden olan yoğun alçı kristalleri meydana gelir. Ani prizde karışımın işlenebilirliği, yalancı prizde olduğu gibi su ilavesi olmaksızın, daha fazla karıştırılarak giderilemez (Neville ve Brooks, 1987; Mehta ve Monteiro, 2006; Bedard ve Mailvaganam, 2005).

3. Aşama: Hızlanma ve priz

Durgunluk periyodunun sonuna doğru, çimento taneciğinin dışındaki koruyucu hidrat tabakasının bozulması, C-S-H ve CH miktarlarının artması ve etrenjitin oluşması nedeniyle çimento hidrasyon hızlı bir şekilde artar. Bu aşamadaki beton artık kalıba yerleştirilemez durumdadır. C₂S hidrasyona başlar, C₃A ve daha düşük miktardaki C₄AF hidrasyona devam eder. Hızlanma periyodu sırasında, boşluk suyundaki kalsiyum ve sülfat iyonu konsantrasyonu, etrenjit oluşumundan dolayı azalır. Bu aşama çoğunlukla 4-8 saat arasında sürmektedir (Neville ve Brooks, 1987; Mehta ve Monteiro, 2006).

4. Aşama: Yavaşlama ve sertleşme

8-24 saat aralığında sürebilen bu aşamada çimento hamurunun ya da betonun sertleşmesi söz konusudur. Bu aşamada, boşluk hacmi, su ve hidrate olmayan çimento miktarı zamanla azalır. Yavaşlama aşamasında da C-S-H ve CH gibi hidrate ürünlerin oluşumu devam etmektedir. Buna ek olarak yavaşlama aşamasında bazen etrenjitin monosülfata dönüşümü gerçekleşebilir (Neville ve Brooks, 1987; Mehta ve Monteiro, 2006).

5. Aşama: Kürleme

Betonda talep edilen özelliklerin geliştirilebilmesi için betonun kalıba yerleştirilmesi ve sonlandırma işlemlerinden hemen sonra betonun nem içeriği ve sıcaklığı bir süre korunmalıdır. Bu sebeple, söz konusu aşamada betonun kürlenmesi gerekmektedir. Sertleşme sırasında, betonun özellikleri erken yaşta hızlı bir şekilde gelişir fakat sonrasında bu gelişim daha yavaş devam eder (Neville ve Brooks, 1987; Mehta ve Monteiro, 2006).

2.1. Mineral Katkılar

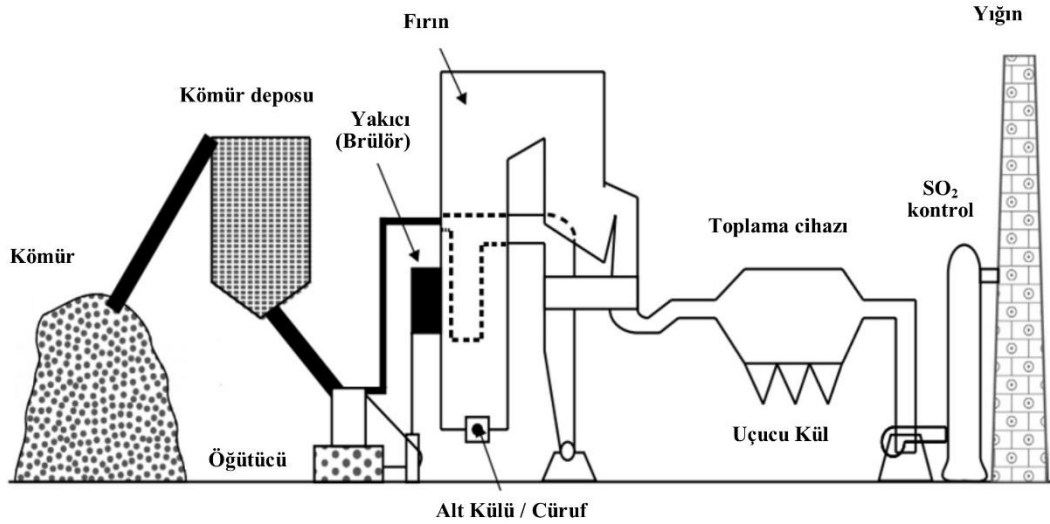
Mineral katkıları, betona yüksek miktarlarda eklenebilen ince öğütülmüş çözünmez mineral maddelerdir. Mineral katkıları, ince agrega yerine belirli oranlarda veya betonda başka bir ana bileşen olarak kullanılabilir. Çimentolu sistemlerde, çimentoya belirli oranlarda ikame edilebilen mineral katkılarıdır. Mineral katkıların betonda doğrudan bir bileşen olarak veya portland çimentosu ile birlikte kullanılmasının ana nedenleri, betonun taze halde işlenebilirliğini ve sertleşmiş halde dayanıklılığını arttırmaktır. Mineral katkıları; düşük reaktiviteli veya hiç reaktif olmayan malzemeler, puzolanlar ve gizli hidrolik malzemeler olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir. Birinci kategoridekiler öğütülmüş kireçtaşı, dolomit, kuvars ve sönmüş kireç gibi malzemeleri içerir. Öncelikle taze betonun, özellikle ince agrega miktarı düşük olanların işlenebilirliğini arttırmak için kullanılırlar. Bu tür betonlarda segregasyon ve kuma durumları ile karşılaşılabilir. Bu nedenle, iri agrega ve su tutma kapasiteleri, ince malzeme içeriği artırılarak artırılmalıdır (Tokyay, 2016; Baradan vd. 2012).

ACI Committee 216 raporunda (ACI 116, 2005) puzolanlar, kendi başına bağlayıcılık değeri çok az olan veya hiç olmayan, ancak ince öğütülmüş formda ve nem varlığında kalsiyum hidroksit ile reaksiyona girerek bağlayıcı özelliklere sahip bileşikler oluşturan silisli veya silisli ve alüminli malzemeler olarak tanımlanmaktadır.

Uçucu kül, yüksek fırın cürufu, silis dumanı, pirinç kabuğu külü, metekoalin gibi puzolanlar uygulamada tercih edilmektedir. Tez çalışması kapsamında, uçucu kül ikameli bağlayıcı sistemlerin özellikleri üzerine çalışıldığından bu bölümde uçucu kül açıklanmıştır.

Uçucu Kül

Uçucu kül, termik santrallerde kömürün yakılmasıyla elde edilen yan ürünlerden biridir. Pulverize kömür, termal enerjiyi elektriğe dönüştüren buhar jeneratörlerini çalıştırmak amacıyla suyu ısıtmak için kullanılmaktadır (Wesche, 1991). Kömürler, karbon ve bazı uçucu maddelerin yanı sıra kil, şeyl, kuvars, feldspat vb. safsızlıklar içermektedirler. Yanma işlemi sırasında safsızlıklardan oluşan kül, baca gazlarında asılı kalır. Bazıları bir araya gelip çökerek taban külünü oluştururken, geri kalanı gazlar tarafından taşınır ve mekanik ayırıcılar veya elektrostatik çöktürücüler tarafından toplanır. Mekanik ayırıcılar veya elektrostatik çöktürücüler tarafından toplanan küle uçucu kül denir (Tokyay, 1987). Kömür yakılan termik santralin yakma sistemi şematik olarak Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Kömür yakılan termik santralin basitleştirilmiş yakma sistemi (Tokyay, 2016; Whitfield, 2003)

Dünya çapında elektrik üretimi için geniş çaplı kömür kullanımından ötürü, milyonlarca ton atık uçucu kül ve yan ürünler oluşmaktadır. Bu santrallerde oluşan uçucu kül yıllık 500 milyon tonu bulmaktadır. Gün geçtikçe artan bu atığın bertaraf edilmesi daha da büyük sorun haline gelmektedir. Günümüzde dünya genelinde uçucu kül kullanımı %3-%57 arasında değişmektedir ve ortalama kullanım, oluşan uçucu kül miktarının yalnızca %16'sına karşılık gelmektedir. Kalan miktarın bertarafı ise hem ekonomik hem de

ekolojik bir sorun teşkil etmektedir (Joshi ve Lohita, 1997; Ahmaruzzaman, 2010; Xue ve Liu, 2021).

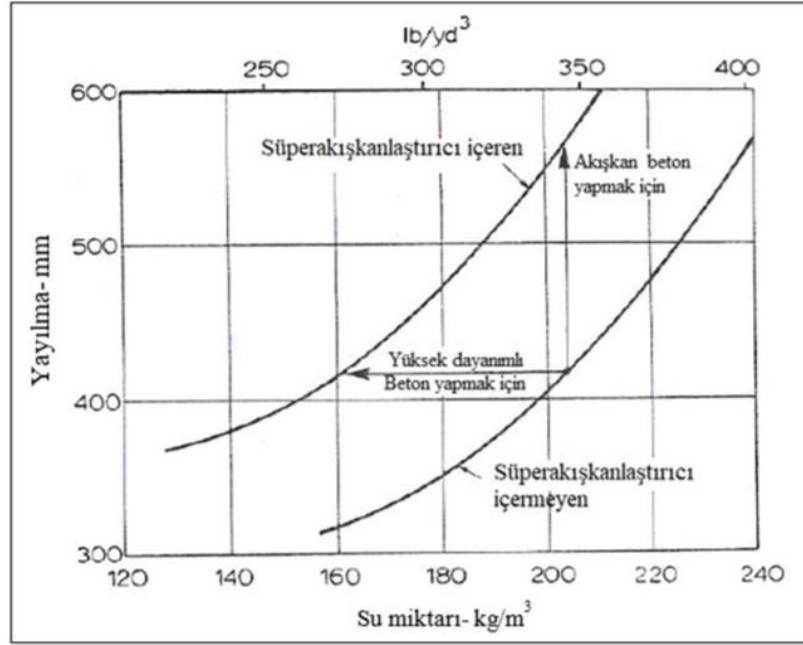
Uçucu külün enerji santralının fırınından çıktığında hızlı soğuması, %50-85'inin amorf hale gelmesini sağlar. Kömür yakılan termik santrallerde kullanılan yüksek sıcaklıkta yakma, kuru yakma ve akışkan yataklı yakma gibi üç farklı yakma süreci bulunmaktadır. Öte yandan, bu yöntemler içinden, kuru yakma işlemi yaygın olarak tercih edilmektedir (Wesche, 1991). Kuru yakma işleminde yanma sıcaklığı 1000°C ile 1400°C arasındadır. Bu aralıkta dahi farklı yanma sıcaklıklarında elde edilen uçucu küllerin mineral fazları gerek tip gerekse miktar olarak önemli farklılıklar gösterebilmektedir (Hubbard ve Dhir, 1984; Tokyay, 1998). Öte yandan kömürün yapısındaki safsızlıklar elde edilen uçucu külün mineralojik bileşimine yansiyabilmektedir.

Uçucu külün tane boyutu, öğütülen kömürün inceliği ve termik santralde kullanılan toplama cihazının tipine bağlıdır. Mekanik ayırıcılar tarafından toplanan uçucu küllerin tane boyutları, elektrostatik çökelticiler tarafından toplananlara göre daha büyüktür. Uçucu küllerin tane boyut aralığı genellikle 0,2-200 µm olarak bilinmektedir. Uçucu küllerin fiziksel özellikleri de termik santralde kullanılan kömürün kaynağına, yakma yöntemine, yakma cihazına ve toplama yöntemine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Bu sebeple farklı termik santrallerden temin edilen uçucu küller arasında önemli derecede farklılıklar gözlemlenebilmektedir. Ayrıca, aynı santralden temin edilen uçucu küller için bile üretim zamanına bağlı olarak farklılıklar ortaya çıkabilmektedir (Tokyay, 2016).

Uçucu külün beton üretiminde, çimento yerine ikame edilmesi hem uçucu külün bertaraf edilmesi ile hem de çimento ihtiyacının azalmasıyla çevresel ve ekonomik fayda sağlamaktadır. ASTM C618 Standardına göre uçucu kül ler F ve C olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Bu küllerin $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ içeriği %50'nin üzerinde olması gerekmektedir. Puzolanik özellik gösteren F sınıfı küllerde CaO içeriği %18'in altında iken, C sınıfı uçucu küllerde bu oran %18'in üzerindedir. F sınıfı uçucu küller, küresel şekli ve kayganlaştırıcı etkisi (bilye etkisi) sayesinde betonun işlenebilirliğini iyileştirebilmektedir (Ahmaruzzaman, 2010; Ramachandran, 2017; Altun vd., 2021; Özen vd., 2022).

2.3. Su Azaltıcı Katkılar

Su Azaltıcı katkılar veya akışkanlaştırıcı katkılar su azaltma oranı referans betona göre %5-12 arasında olan kimyasal katkılardır. 1935'te ilk nesil su azaltıcı katkı türü olan lignosülfonatlar geliştirilmiştir. Bir çeşit biopolimer olan lignosülfonatlar %5-10 oranında su azaltma sağlamaktadır. Yüksek oranda su azaltıcı katkı olarak da bilinen süperakışkanlaştırıcı katkılar ise %12'den fazla su azaltabilme yeterneğine sahiptir. Bu katkılar çimentolu sistemlerin taze halde, düşük su/çimento oranında bile 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). Şekil 2.5'te süperakışkanlaştırıcı katkıların, beton karışımlarının su miktarına ve yayılmasına etkisi gösterilmiştir.



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

Şekil 2.5'te de görüldüğü gibi karışımlara süperakışkanlaştırıcı katkı ilave edilmesiyle beton karışımların yayılma miktarlarında artış gözlemlenmiştir. Böylece taze haldeki beton; kuma veya ayrışmaya maruz kalmadan daha az sıkıştırma ile ya da hiç sıkıştırma olmaksızın yerleştirilebilmektedir. Öte yandan, yine Şekil 2.5'te görüldüğü gibi su

azaltıcı katkı kullanımını ile su/çimento oranını düşürülebilmekte ya da aynı su/çimento oranında su ve çimento miktarı azaltılarak ekonomiklik sağlanabilmektedir. Su miktarının azaltılmasıyla birlikte yüksek dayanımlı betonlar üretilebilmektedir (Neville, 2010).

2.3.1. Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıları

PCE'ler diğer su azaltıcı katkı türlerinden farklı olarak tarak benzeri bir molekül yapısına sahiptir (Flatt ve Schober, 2012). PCE'ler, ana zincirinde karboksilik grup, sülfonik grup, fosfat grup gibi anyonik gruplar ve polietilen gruplarına sahip tarak benzeri yan zincirlerin hidroksil veya metil ile sonlanan polimerlerdir. Anyonik monomerler, elektrostatik etkileşim ile çimento tanelerinin yüzeyine adsorbe olarak aynı yüke sahip olmasını sağlarlar. Böylece çimento tanelerinin topaklaşması engellenir. Sterik itki kuvveti sağlayan non-iyonik polietilen glikol (PEG) yan zincirleri, fiziksel olarak çimento tanelerini uzaklaştırarak akıcılığı olumlu yönde etkiler (Sha vd, 2020; Xiang vd, 2020). Ayrıca, adsorbe olmayan polimerler, özellikle düşük s/b oranında kayganlaştırıcı veya bilye gibi davranarak çimento parçacıklarının yayılmasına katkıda bulunurlar. Adsorpsiyon, serbest karboksilat gruplarının (COO-) sayısına bağlıdır; sterik itki ise adsorbe olan polimerin yan zincir özelliklerine bağlıdır (Nawa vd, 2000; Flatt vd, 2009; Erzengin vd., 2018).

PCE'lerde ana zincirler genellikle akrilik asit, metakrilik asit ve maleik asitten oluşmaktadır. Yan zincirler ise çoğunlukla polietilen glikolden (PEG) oluşmaktadır. Bu yan zincirler, ana zincire ester, amid veya eter bağları ile bağlanır. PCE polimerinin özelliklerini belirleyen başlıca parametreler şunlardır (Flatt ve Schober, 2012);

- Ana zincir uzunluğu,
- Ana zincir yapısı (akrilik, metakrilik, vinil, alil, malein, vb.),
- Ana zincir üzerinde bulunan anyonik grupların miktarı,
- Yan zincirlerin sayıları, yoğunluğu ve uzunluğu,
- Yan zincir ile ana zincir arasındaki bağın kararlılığı ve türü,
- PCE polimerinin toplam yük yoğunluğu.

Su azaltıcı katkının etki mekanizması

Literatürdeki birçok çalışmada, PCE yan zincirlerinin çimento parçacıklarının yüzeyinden çözelti içine doğru uzandığı bildirilmiştir. Ayrıca bu durumun sterik itki oluşturduğu ve çimentolu sistemlerin dağılma özelliğini önemli ölçüde iyileştirdiği ifade edilmiştir (Kirby ve Lewis 2004, Whitby vd, 2003; Laarz ve Bergström, 2000; Sakai ve Daimon, 1995; Uchikawa vd 1997; Ohta vd, 1997; Yamada vd, 2000; Kinoshita vd, 2000).

Su azaltıcı katkıları, çimento tanelerinin topaklaşmasını önlemekte ve elektrostatik etkiyle çimento hamurunun akışkanlığını arttırmaktadır. Çimento tanelerinin topaklaşmasına neden olan çekim kuvvetleri, negatif yüklü polimerlerin, çimento tanesi üzerinde tutunması sonucu, nötr veya negatif yüklü hale gelmekte ve dispersiyon etkisi gerçekleşmektedir (Mindess vd, 2003; Collepardi, 2005). Böylelikle, çözeltideki çimento taneleri benzer elektriksel yük taşıdığından aralarında bir itme kuvveti oluşmaktadır.

Sterik kuvvetler, çimentolu sistemlerde parçacık yüzeylerine adsorbe olan polimerlerden kaynaklanmaktadır. En önemli sterik kuvvet, itme eğilimidir (Aitcin ve Flatt, 2016). Uchikawa ve diğerlerinin (1997) yaptığı çalışmaya göre, çimentolu sistemlerde akışkanlaştırıcı katkıları olmadığı zaman, itme mekanizması yaklaşık 10 nm'lik bir mesafede başlayıp karışıma akışkanlaştırıcı eklendiğinde, itme mekanizmasının meydana geldiği mesafe artmaktadır. Polinaftalin sülfonat veya yan zinciri olmayan polikarboksilat esaslı katkılarda itme mesafesi yaklaşık 90 nm olmaktadır. Tarak şeklindeki yan zincirlere sahip polikarboksilat esaslı katkı çimento tanesine adsorbe olduğunda, itme mekanizmasının gerçekleştiği mesafe 500 nm'den daha da yüksek mesafeye ulaşmaktadır. Sterik etkinin elektrostatik etkiye göre en önemli avantajı, çözeltideki iyon tipi ve yoğunluğundan çok daha az etkilenmesidir (Houst vd, 1999).

2.3.2. PCE'lerin kimyasal yapısı

PCE'nin moleküler yapısının tasarımı, hedef ürünleri elde etmek ve moleküler yapıları uyarlamak için popüler bir yöntem haline gelmiştir (Yamada vd., 2000; Puertas, 2005; He vd., 2017). Bu durum moleküler yapı çeşitliliğinin gelişmesine yol açmıştır (Fiat vd, 2012; Toledano-Prados vd, 2013; Li vd, 2014; Özen, 2019; Altun vd, 2020).

Ana zincirlerin kimyasal yapısı

PCE' nin ana zinciri genellikle akrilik, metakrilik, maleik asitler, vinil, alil vb. maddelerden oluşmaktadır (Sha vd, 2020). Bir katkının ana zincirini oluşturan monomer tipi, katkının çimentolu sistemler üzerindeki performansını etkilemektedir. Örneğin, akrilik ve maleik esaslı katkıların ana zincirinin kimyasal yapısı aynı görünse de bu katkılar birbirinden farklı adsorpsiyon davranışı gösterir. Bunun nedeni, maleik yapılarıdaki yakın karboksilik gruplarının şelatlama yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Metakrilik ve metalitik esaslı katkıları için de olduğu gibi, karbonil ile ilişkili olarak metil grupları, ana zincirin hareketliliğini azaltır ve böylece polimerin adsorpsiyon davranışını değiştirebilir. Ana zincirin esnekliği, örneğin stiren monomerleri gibi, ayırıcı moleküllerin eklenmesiyle modifiye edilebilir (Aİtcin ve Flatt, 2016; Özen, 2019). Yüksek rijitlikte (stiffness) ana zincire sahip PCE, moleküler yapısının serbest dönüşümü engeller ve ana zinciri daha gergin hale getirir. Böylece çimento taneciği yüzeyindeki adsorpsiyon miktarı artar. Stiren ve metil birimleri ana zincir sertliğini artırabilirken, etil akrilat ve n-butil akrilat ters yönde etki eder (Sha vd, 2020).

Ana zincir monomeri akrilik asitten oluşan katkıların yan zincirlerle arasındaki bağ, ester veya amid bağı olabilmektedir. Akrilik ve maleik esaslı katkıların ester bağı, çimentolu bir sistemin sulu fazı gibi bir alkali ortamda hidrolize olabilmektedir. Yan zincirlerin bir kısmının ayrılması serbest karboksilik grupların sayısında artışa yol açmaktadır. Bu sayede zamanla daha yüksek yük yoğunluğuna dolayısıyla adsorpsiyon yeteneğine sahip katkıları oluşmaktadır. Adsorpsiyon yeteneğindeki değişim, çimento hamurunun işlenebilirlik kaybını telafi edebilmektedir. Bu özellik çimentolu sistemlerin zamana bağlı taze hal özelliklerini geliştirmek amacıyla üretilen katkıları için kullanılmaktadır (Aİtcin ve Flatt, 2016).

Ana zincir uzunluğu

PCE'nin ana zincir uzunluğu, adsorpsiyon davranışını, anyonik grup miktarını dolayısıyla PCE'nin performansını etkilemektedir. PCE ana zincir uzunluğunun artmasıyla ana zincir üzerindeki karboksilat grup sayısında artış meydana gelmektedir. Bu durumda adsorpsiyonda artış meydana gelmesi beklenmektedir (He vd, 2019). PCE'nin başta C-S-

H olmak üzere hidrate ürünler üzerine adsorpsiyonu, sözkonusu ürünlerin büyümesini engelleyerek priz süresinin gecikmesine neden olabilmektedir (Hu vd, 2019).

Ana zincirin belirli bir uzunluğa kadar artışının akışkanlığı olumlu etkilediği vurgulanmıştır (Wang vd., 2013). Yamada vd (2000), ana zincir uzunluğu farklı PCE'lerin performansını karşılaştırmış ve ana zinciri daha kısa PCE'lerde daha yüksek akışkanlık elde etmişlerdir. Özen vd. (2020a) üç farklı ana zincir uzunluğuna sahip PCE'nin (PC-10k, PC-21k, PC-31k) performansını inceledikleri çalışmada kısa ana zincire sahip PCE'nin anyonik grup miktarındaki azalmaya bağlı olarak düşük adsorpsiyon performansı sergilediği vurgulanmıştır. Dolayısıyla, kısa ana zincir uzunluğuna sahip PCE'nin (PCE-10k) dispersiyon davranışı daha kötü olmuştur. Kashani vd. (2014), uzun ana zincir veya büyük polimer moleküllerinin PCE'nin (Sayı ortalama molekül ağırlığı, $M_n > 50$ kDa) etkinliğini azaltan köprüleme etkisine sebep olduğunu belirtmiştir. Köprüleme etkisi, PCE'nin birden fazla taneciğe adsorbe olması/eklenmesidir. Bu durum, çoğu zaman TOC analizi ile tespit edilememektedir (Zhang vd, 2020). Köprüleme etkisi nedeniyle çimento taneleri arasında topaklaşma meydana gelir ve karışımların işlenebilirliği (akıcılığı) olumsuz etkilenir. Buna ek olarak, karışımda adsorbe olmayan serbest haldeki polimerler çözeltilde birbirine takılabilir ve viskoziteyi artırabilir (Zhang vd 2020). Aynı çalışmada yazarlar, orta moleküler ağırlığa (29500 g/mol) sahip PCE'nin, moleküler ağırlığı 21000 ile 64000 g/mol arasında olan beş PCE arasında en iyi dispersiyon performansını sergilediğini vurgulamıştır.

Karboksilik yoğunluk

PCE'nin karboksilik yoğunluğu adsorpsiyon ve dispersiyon davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. He vd. (2019), PCE moleküllerindeki karboksilik yoğunluk fonksiyonel grupların adsorpsiyon davranışını ve dispersiyonu önemli ölçüde etkilediğini bildirmiştir. Artan karboksilik yoğunluğu sayesinde veya PCE'nin ana zincirindeki karboksilik gruplarla sülfonik grupları ikame edilerek sentezlenen PCE'ler çimento tane yüzeyleri üzerinde daha yüksek adsorpsiyon sergilemiştir. Sonuç olarak taze çimento hamurunda daha yüksek başlangıç dispersiyon performansı elde edilmiştir. Feng vd. (2021) da karboksilik yoğunluk artışının çimento tanesine adsorbe olan PCE miktarını artırdığını belirtmiştir.

Farklı ana ve yan zincir yoğunluğuna sahip PCE'lerin puzolan ikameli imento karışımlarının özelliklerine etkileri incelendiğinde (Ng vd, 2020), optimum bir oranın (yan zincir: ana zincir oranı 1:1-1:16 aralığında) zerindeki ana zincir yoğunluğu artışıların karışımlarda topaklaşmaya neden olduğu görülmüştür. Bunun sebebi elektrostatik kuvvetler ile sterik engelleme etkisi arasındaki uyumsuzluk olarak açıklanmıştır. Bir başka çalışmada ana zincirin yan zincire oranının yükseltilmesinin, PCE molekülündeki negatif iyon gruplarının yoğunluğunu arttırdığını ve bunun da adsorbsiyonu artıracadığı belirtilmiştir (Kai vd, 2020).

Yan zincirlerin kimyasal yapısı

PCE'de bulunan yan zincirler, genellikle non-iyonik özellik göstermektedir. Yan zincirler, kimyasal olarak etilen oksitten meydana gelmektedir. Polietilen oksitler (PEO), yüksek moleküler ağırlıklı (>20000 g/mol) ve iyonik olmayan polimerlerdir. Bu polimerler hidrofilitik ve doğrusal bağ yapısına sahiptir. Hem sulu hem de organik zclerde yüksek oranda znebilmektedirler (Zhang, 2011). Polietilen oksitler, etilen oksidin metalik bir katalizör kullanılarak polimerizasyonuyla sentezlenmektedir. Bu tip polimerler 200 ila $7,0 \times 10^6$ g/mol arasında çok geniş bir molekül ağırlık aralığında bulunmaktadırlar. Düşük moleküler ağırlıklı polietilenoksitlere (<20000 g/mol), polietilenglikol (PEG) denilmektedir. Bunlar soğuk ve ılık suda tamamen znebilmektedir (Aıtcin ve Flatt, 2016; zen, 2019).

PEG yan zincirleri, katkıya yüksek hidrofilitik özelliği kazandırmaktadır. PCE'nin hidrofilitik karakteri, PEG yerine polipropilen oksit (PPO) yan zincirleri kullanılarak azaltılabilmektedir. PPO yan zincirlerine sahip katkılar farklı performans gösterebilir. Örneğin, bu tip katkılar kullanılarak çimentolu sistemlerde hava sürüklenmesinin azaltıldığı gözlemlenmiştir (Hirata vd. 2000). Polikarboksilat esaslı katkılarda, yan zincir olarak PEG veya PEG/PPO'dan farklı zincir türlerini kullanmak için de bazı çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, yan zincir olarak etoksile edilmiş poliamidler ve PEG içeren katkıların, çimentolu sistemlerde çok etkili olabileceği ve su/imento oranını 0.12'ye kadar düşürülmesine imkn verebileceği bildirilmiştir (Amaya vd, 2003).

PCE'lerin yan zincir uzunluğu istenen performansa bağlıdır ve bu nedenle değişken uzunluklarda olabilmektedir. Tipik moleküler ağırlık aralığı, zincirde 11-230 etilen oksit

birimine karşılık gelen 500 ile 10000 g/mol arasındadır. Ticari polimerlerin çoğu, 17-110 birime karşılık gelen yaklaşık 750-5000 g/mol moleküler ağırlıkta yan zincirler içerir (Flatt ve Schober, 2012).

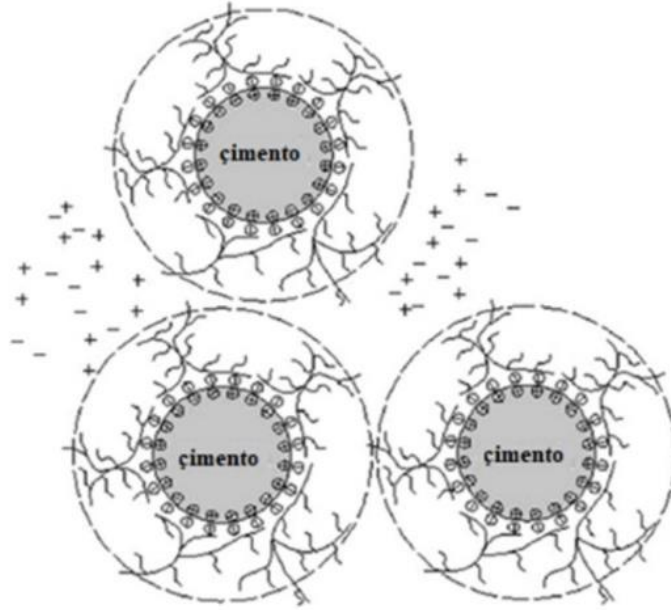
Farklı türde çok sayıda PCE dünya genelinde üretilmektedir. İlk PCE metakrilat ester (MPEG) temelli olup, bunu alil eter (APEG), vinil eter (VPEG), metialil eter (HPEG), izoprenol eter (IPEG), XPEG (Polietilen glikol monometil eter) ve PAAM (Poliasetamid) türü katkıları izlemiştir. MPEG türü katkıları özellikle Avrupa'da yaygınken, Asya'da daha çok IPEG ve HPEG tipi katkıları kullanılmaktadır. PCE'lerin ana zinciri ile yan zinciri arasındaki bağlantının stabilitesi dikkate alındığında, eter bağına sahip PCE'ler (örneğin HPEG, APEG, VPEG veya IPEG), metakrilik ester (MPEG) temelli PCE'lere göre daha kararlıdır (Sha vd, 2020).

MPEG tipi PCE

MPEG benzeri PCE'ler, iki farklı şekilde üretilebilir. İlk yöntem, metakrilik asidin methoxy poly (ethylene glycol) ile esterleştirilmesi sonucu elde edilir. Bu sayede, MPEG yan zincirleri ana zincir boyunca düzgün dağılır ve homojen, tarak benzeri bir polimer oluşur. Ancak bu yöntemin dezavantajı, uzun sentez süresi ve asit katalizörünün kalitesine bağlı olarak esterleşme derecesinin düşük olmasıdır (Plank vd, 2015). Ayrıca, bu yöntemle elde edilen MPEG, betonda önemli ölçüde hava sürükler (Lange ve Plank, 2012). İkinci ve oldukça yaygın bir yöntem, ω -methoxy poly (ethylene glycol) methacrylate ester makromonomerinin metakrilik asit ile sulu serbest radikal kopolimerizasyonudur ve MPEG tipi su azaltıcı katkı maddeleri hazırlamak için kullanılır (Plank vd, 2008). Bu yöntem daha kolaydır ve ana zincir uzunluğu, çeşitli zincir transfer maddeleri kullanarak ayarlanabilir (Plank vd, 2015).

APEG tipi PCE

APEG tipi PCE polimerleri, α -allyl- ω -methoxy veya ω -hydroxy poly(-ethylene glycol) eter kullanılarak sentezlenebilirler. Bu polimerler yüksek yayılma etkisi gösteren yıldız şekilli polimerler olarak da bilinmektedirler (Şekil 2.6). Üretimleri yığın halinde veya sulu çözelti olarak yapılabilir. Ancak, sulu polimerizasyon tekniği dezavantajlıdır ve uzun sentez süresi ve düşük katkı yoğunluğu gibi sorunlarla karşı karşıya kalınabilir. APEG tipi PCE'ler, yüksek adsorpsiyon özelliğine sahiptir ve bu nedenle karışımın plastik kıvamını 30 dakika boyunca koruyabilirler. Ancak, sonrasında kıvamın aniden düşmesine ve betonda kanamaya (kuma) neden olabilirler. Bu sorunu çözmek için, stiren veya alil maleat gibi aralayıcı moleküller kullanarak modifikasyon yapmak mümkündür. (Lange ve Plank, 2012; Plank vd, 2015).



Şekil 2.6. 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, allil eter teknolojisine göre avantajı, vinil eterlerin çok daha yüksek reaktiviteye sahip olmasıdır (Plank, 2017; Lei vd., 2022a).

HPEG tipi PCE

ω -hidroksi poli (etilen glikol)'nin akrilik asit ile eş-polimerizasyonu ile HPEG tipi PCE'ler elde edilir (Hamada vd, 2001). Çoğu HPEG tipi PCE, dispersiyon performansı bakımından MPEG veya APEG tipi katkılarından daha iyi performans gösterebilmektedir (Lei vd, 2022a).

IPEG tipi PCE

TPEG tipi PCE olarak da bilinen IPEG, izoprenil oksipoli(etilen glikol) eterden (isoprenyl oxy poly(ethylene glycol) ether) makromonomer ile akrilik asit ile eş-polimerizasyon yoluyla sentezlenmektedir (Yamamoto vd, 2004). Son yıllarda, özellikle Japonya ve Çin'de, IPEG tipi PCE, diğer su azaltıcı katkılarına kıyasla üstün performansı ve basit üretimi nedeniyle oldukça popüler hale gelmiştir. Ancak, MPEG tipi polyester türü PCE'lerin aksine, IPEG tipi PCE'lerin kıvam koruma performansı düşüktür, buna rağmen hem reaksiyon sürecinde hem de başlangıçtaki akışkanlık performansı ve maliyet açısından avantajları vardır (Lei vd., 2022b). IPEG tipi PCE'nin bir dezavantajı, izopren, su ve glikol içinde ayrışma potansiyelleridir ve bu istenmeyen süreci önlemek için, IPEG makromonomeri ve IPEG tipi PCE her zaman sulu çözelti içinde tutulmalıdır (Plank vd, 2017).

PCE tiplerinin bazı özellikleri Çizelge 2.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.5. PCE tiplerinin bazı özellikleri

PCE tipi	Üretim tarihi	Sentezleme metodu	Avantaj	Dezavantaj	Referans
MPEG	1987	Metakrilik asidin metoksi poli (etilen glikol) ile esterifikasyonu α -metoksi poli(etilen glikol) metakrilat ester makromonomerinin metakrilik asit ile sulu serbest radikal kopolimerizasyonu	Daha yüksek derecede esterleşme Kolay üretim	Daha yüksek maliyet, daha uzun sentez süresi ve daha yüksek hava sürüklenmesi -	(Langer ve Plank, 2012; Plank vd., 2015; Lei vd.,2022b)
APEG	1987	Maleik anhidrit ve ω -metoksi-a-allil poli(etilen glikol) makromonomerinin sulu çözeltide veya (nEO \leq 34 için) yığın halinde polimerizasyonu	Daha yüksek dispersiyon performansı	Henüz kısıtlı sayıda uygulama yapılmış olması, uzun sentez süresi ve işlenebilirlik kaybı	(Lange ve Plank, 2012; Plank vd., 2015; Lei vd.,2022b)
VPEG	1996	4-hidroksi bütül poli (etilen glikol) vinil eter ve maleik anhidrit veya akrilik asidin serbest radikal kopolimerizasyonu	Yüksek reaktivite	Pahalı soğutma ekipmanları gerektirmesi	(Plank, 2017; Lei vd., 2022a)
HPEG	2001	α -hidroksi poli (etilen glikol) ile akrilik asitin kopolimerizasyonu	Maliyet ve dozaj verimliliği	-	(Hamada vd., 2001; Lei vd., 2022a)
IPEG	2004	Akrilik asit ile enil oksit poli (etilen glikol) eterin (izoprenil oksit poli (etilen glikol) eter) kopolimerizasyonu	Kolay üretim, başlangıç akış performansı, ve maliyet	Düşük viskozite koruma performansı	(Yamamoto vd., 2004; Lei vd.,2022b)

Yan zincir uzunluğu

Uzun yan zincirler genellikle daha iyi sterik etki sağlamaktadır. Bu nedenle çimento hamurlarının akışkanlığını artırmaktadır. Bununla birlikte, yan zincir uzunluğunun artmasıyla hava sürüklenme etkisi meydana gelebilmektedir. Bu nedenle karışımlarda basınç dayanımı kaybı olabilir (Ma vd.,2021). Yan zincir uzunluğu belirli bir değeri aştığında fonksiyonel grupların içeriği azalır (Yamada vd, 2000; Ran vd, 2009). Bu durum, katkının su azaltma performansında azalmaya yol açar. Bu yüzden, farklı yapılara sahip PCE'lerde en iyi performansı sağlamak için yan zincirlerin uzunluğunun, optimum bir aralığa sahip olması gereklidir (Sha vd, 2020). Yan zincir uzunluğundaki artış, PCE'nin toplam yük yoğunluğunu azaltır. Bunun sonucu olarak, çimento hamurunun yüzeyinde daha az PCE adsorbe edilir. Yan zincir uzunluk artışı iki sebeple adsorpsiyonu düşürmüş olabilir. Bunlardan ilki uzun yan zincirin karboksil grubu üzerindeki kalkan etkisidir (shield effect). Bir diğeri ise sterik engelleme etkisi ile partiküller arasındaki mesafenin artıp adsorpsiyon ihtimalinin düşmesidir. (Feng vd, 2021).

Plank vd., (2008), yan zinciri hidrofilik hidroksil (–OH) ile sonlandırılan PCE'nin kıvam koruma performansının, hidrofobik metoksil grupları (–O – CH₃) ile sonlanan PCE'ninkinden az miktarda daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, amid grubu içeren PCE'ler betonda kullanıldığında, çözeltinin yüzey gerilimini önemli ölçüde azaltarak, geleneksel PCE'lere kıyasla, daha iyi hava sürüklenme ve kabarcık tutma performansı sergilediği belirtilmiştir.

Yan zincir yoğunluğu

Yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip PCE, adsorpsiyonu engellemekte ve çimento yüzeyindeki PCE adsorpsiyon miktarını azaltmaktadır. Tarak benzeri PCE'lerin yük yoğunluğu, serbest karboksilik grup sayısının artmasıyla, yani 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).

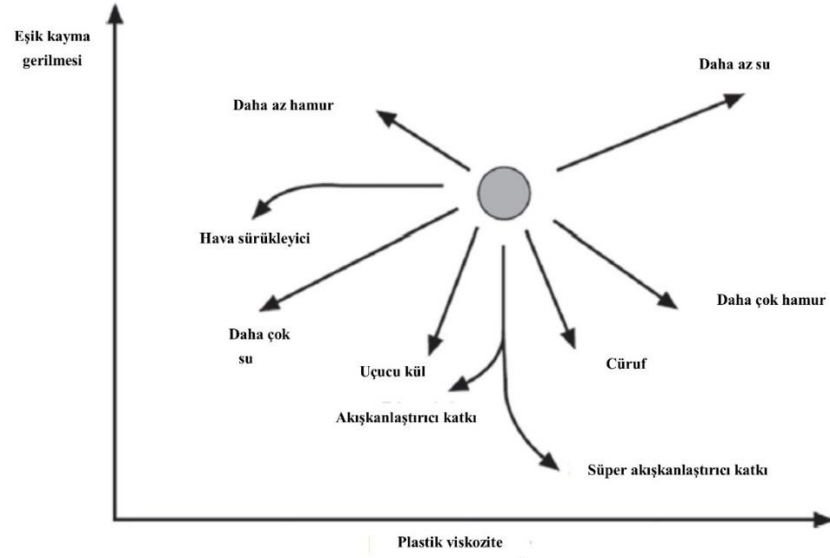
Molekül ağırlığı

Yüksek molekül ağırlığına sahip PCE'ler, genellikle yeni kısa menzilli (short-range) itki kuvvetlerine yol açmakta ve çimento tanecikleri üzerindeki adsorpsiyon miktarları molekül ağırlığının artışı ile artmaktadır (Sha vd, 2020; Zhang vd, 2020). Peng vd. (2013), farklı molekül ağırlığına sahip PCE'ler (32000 g/mol, 62000 g/mol, 132000 g/mol) sentezledikleri çalışma sonucunda, orta moleküler ağırlıklı PCE'nin (62.000 g/mol) en iyi dispersiyon performansına sahip olduğunu, yüksek moleküler ağırlıklı PCE'nin ise dispersiyonda en kötü performansı gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca moleküler ağırlık artışı ile zamana bağlı akışkanlık kaybı artmıştır. Liu vd., (2018) tarafından yapılan çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Öte yandan, Zhang vd. (2020), beş farklı molekül ağırlığına sahip PCE ile yaptıkları çalışmada, en yüksek moleküler ağırlığa sahip olan PCE'nin, s/ç oranı 0.40, 0.30 ve 0.20 olan karışımlarda, en düşük moleküler ağırlıklı olana göre sırasıyla, %26,3, 36,0 ve 37,5 oranlarında daha fazla adsorbe olduğunu belirtmiştir. Aynı çalışmada yüksek moleküler ağırlıklı PCE'nin adsorpsiyonunun, "köprüleme etkisi" de dâhil olmak üzere düşük moleküler ağırlıklı olandan daha güçlü olduğunu ifade edilmiştir.

2.4. Konu İle İlgili Yapılan Çalışmalar

2.4.1. Çimentolu sistemlerin reolojik özellikleri

Çimentolu sistemlerin işlenebilirliği, 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 su azaltıcı katkı özelliği gibi birçok faktöre bağlıdır (Ferraris vd, 2001). Şekil 2.7'de çeşitli karışım bileşenlerinin çimentolu sistemlerin reolojisine etkisi gösterilmiştir. Karışımlara eklenen su, kayma gerilmesini azaltırken aynı zamanda plastik viskoziteyi azaltır, kuma ve segregasyon riskini artırır. Su azaltıcı/akışkanlaştırıcı katkıları ise, kayma gerilmesini azaltırken, katkının ikincil özelliğine bağlı olarak plastik viskoziteyi azaltma veya artırma eğiliminde olabilmektedir (Newman ve Choo, 2003; Ferraris vd., 2017).



Şekil 2.7. Çimentolu karışım bileşenlerinin reoloji üzerine etkisi (Newman ve Choo, 2003)

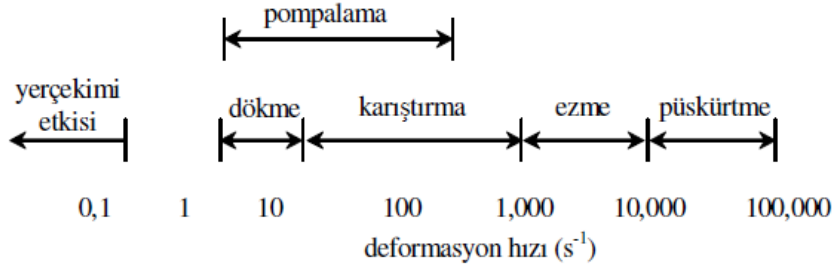
Çimentolu karışımlarının reolojisi esas olarak çimento esaslı malzemelerin kayma gerilmesi altında viskozite, plastisite ve elastisitenin değişimini içerir. Reolojik özellikler, uygulamada ve döküm işlemi konusunda önemli etkiye sahiptir. Farklı beton türlerinin kayma gerilmesi ve plastik viskozite değerleri Çizelge 2.6’da (Khayat vd, 2019); taze beton imalatında kullanılan deformasyon hızları ise Şekil 2.8’de (Saak, 2000) gösterilmiştir.

Betonun akışkanlığı, pompalama basıncı, kalıp basıncı ve yüzey kalitesi, taze betonun reolojik özellikleriyle ilgilidir (Ferraris vd., 2017). Eşik kayma gerilmesinin yükselmesiyle, betonun pompalama basıncının artar. Bundan ötürü, segregasyon olmaksızın ve minimum pompalama basıncıyla betonda iyi bir yüzey elde etmek için reolojik parametrelerin uygun kombinasyonu gereklidir (Nazar vd., 2020).

Çimento hamurunun eşik kayma gerilmesi, su azaltıcı katkının dispersiyon etkisiyle ilgilidir (Ran vd., 2009). Su azaltıcı katkının, çimento taneciklerine adsorbsiyonu ne kadar fazlaysa çimento hamurunun eşik kayma gerilmesi o kadar düşük olmaktadır.

Çizelge 2.6. Farklı beton türlerinin kayma 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 2.8. Taze beton kullanılan deformasyon hızları (Saak, 2000).

Su azaltıcı katkının çimento hamurunun reolojik özellikleri üzerine etkisi; anyonik grup sayısı, ana zincir uzunluğu, yan zincir uzunluğu ve sayısı gibi katkı parametreleri ile doğrudan ilişkilidir (Liu vd, 2019). Dalas ve diğerleri (2015), PCE adsorpsiyon miktarı ile eşik kayma gerilmesi arasındaki ilişkiyi inceledikleri çalışmada, PCE yapısından bağımsız olarak adsorbe polimer miktarı arttıkça eşik kayma gerilmesinde azalma meydana geldiğini vurgulamıştır.

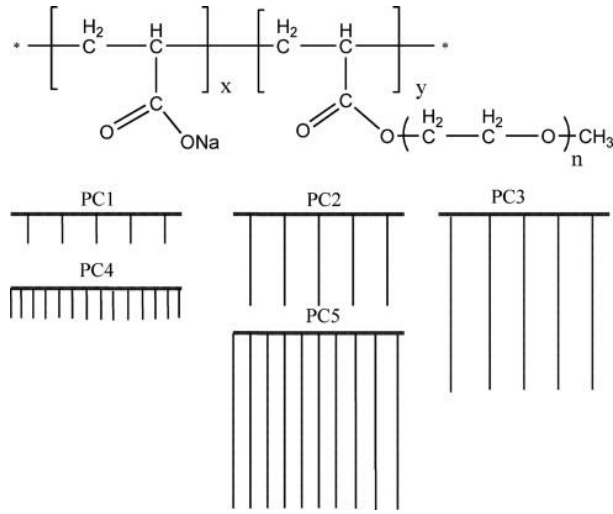
Phan vd (2006) çimentolu karışımların kayma hızı değişimiyle reolojik olarak farklı davrandığından bahsetmiştir. Düşük kayma hızlarında kayma incilmesi (shear thinning) gözlemlenir, Newton davranışı sırayı takip eder ve yüksek kayma hızlarında kayma kalınlaşması (shear thickening) gerçekleşir. Bir çimento hamuru için kayma gerilmesi, partiküller arasındaki koloidal ve temas etkileşimlerinden kaynaklanır ve katı partiküllerin hacim fraksiyonuna ve yapısına bağlıdır. PCE'ler, çimento partikülleri üzerine adsorbe edildikten sonra, sterik engelleme etkisi yoluyla çimento partiküllerini disperse eder (dağıtır). Böylece partiküller arası çekici kuvveti azaltır ve topaklanmış çimento partiküllerinde tutulan suyun serbest kalmasını sağlar (Gelardi vd, 2016; Yamada, 2001). Yüksek iyonik dayanıma sahip çimento boşluk çözeltisinde, elektrostatik itmenin etkisi azdır ve PCE'lerin çimentolu sistemlerdeki çalışma mekanizmasında sterik

etki baskındır (Palacios vd, 2012; Flat vd., 2009). Genel olarak, PCE'lerin dispersiyon kabiliyeti, sterik engelleme etkisine sebep olan non-iyonik yan zincirlerden gelir (Ran vd. 2009; Plank vd, 2008; Yamada vd., 2000).

Erzengin vd. (2018) farklı mol oranlarına (MAA / mPEGMA: 10/1 ve 15/1) ve yan zincir yoğunluklarına (mPEGMA-sayı ortalama moleküler ağırlık (Mn): 500 and 950 g/mol) sahip PCE'ler ile yaptığı çalışmada, reolojik özellikler açısından düşük yan zincir yoğunluğuna (Mn: 500 g/mol) sahip PCE'lerin, daha yüksek kıvam ve kıvam koruma sergilediğini vurgulamıştır. Feng vd. (2018) ise PCE'nin yan zincir özelliklerinin, taze hal performansında ana zincir özelliklerine kıyasla daha baskın olduğunu vurgulamıştır. Zincir uzunlukları ve molar oranları farklı beş PCE sentezleyerek yaptıkları çalışmada uzun yan zincirli ve düşük karboksilat içeriğine sahip PCE'nin, çimento hamurunun akışkanlığını etkili bir şekilde iyileştirebileceğini göstermişlerdir. Ran vd. (2016) aynı yan zincir uzunluğuna ve benzer karboksil içeriğine sahip, ancak farklı ana zincir uzunluklu ve moleküler ağırlığına (12 ile 50 kDa arasında değişen) sahip PCE'lerin adsorpsiyon ve dispersiyon özelliklerine etkisini incelemiştir. Metakrilik asitten oluşan MPEG tipi orta (medium) moleküler ağırlığa sahip PCE'nin (yaklaşık 20 kDa), çimento partikülleri üzerindeki adsorpsiyon miktarlarının zamanla kademeli olarak arttığını ifade etmişlerdir. Bu nedenle söz konusu katkının ana zincir uzunluğu/ moleküler ağırlığı yüksek (54 kDa) ve düşük (12 kDa) olan katılardan daha iyi dispersiyon ve kıvam koruma performansına sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca en yüksek moleküler ağırlığa sahip katkının (54 kDa), diğerlerine kıyasla erken hidrasyona ve düşük dispersiyona sebep olmuştur.

Yan zincir uzunluğunun, çimentolu sistemlerin adsorpsiyon, dispersiyon, reolojik davranışına ve zeta potansiyeli üzerine etkileri, Ran vd. (2009) tarafından araştırılmıştır. Farklı yan zincir uzunluklarına sahip, ancak birim molekül başına aynı karboksilik içeriğe (PC1, PC2 ve PC3) ve gram polimer başına aynı karboksilik içeriğe sahip iki grup tarak benzeri eşpolimer (PC4, PC2 ve PC5) kullanılmıştır (Şekil 2.9). Çalışmanın sonuçlarına göre, adsorbe olan PCE miktarı arttıkça dispersiyon etkisi artmıştır. Fakat yan zincir uzunluğu da dispersiyonu önemli derecede etkilemektedir. Uzun yan zincirler, kısa yan zincirlere göre daha fazla dispersiyon özelliğine sahiptir. Uzun yan zincirlere veya düşük iyon içeriğine sahip katkıların zeta potansiyelleri üzerinde etkisi sınırlı olmuştur. Yüksek

iyon içeriğine sahip kısa yan zincirli katkılarında ise, farklı moleküler konformasyonları ve adsorbe edilmiş PCE oryantasyonu nedeniyle en büyük nihai zeta potansiyelleri elde edilmiştir. Son olarak, PCE’lerde ana zincir ile yan zincirler arasında geometrik dengenin var olduğu ve optimum moleküler yapılarının tasarlanmasında söz konusu dengenin önemli olabileceği ifade edilmiştir. Bahsedilen geometrik denge, PCE'nin yapısı ile dağılım performansı arasındaki etkileşimi özetlemektedir.



Şekil 2.9. Çalışmada kullanılan süperakışkanlaştırıcı katkıları (Ran vd., 2009)

Yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde ana zincir uzunluğunun adsorpsiyonu arttırdığı ve eşik kayma gerilmesini düşürdüğü görülmüştür. Öte yandan, belirli bir optimum noktadan sonra ana zincirdeki uzama (örneğin $M_n > 50$ kDa) köprüleme etkisi sebebiyle reolojik özellikleri olumsuz etkilemektedir. Yan zincir uzunluklarının, çimentolu sistemlerin reolojik özellikleri üzerinde ana zincir özelliklerinden daha baskın olduğu görülmüştür. Uzun yan zincirler daha iyi dispersiyona sebep olurken adsorpsiyonu azaltabilmekte, belirli bir uzunluktan sonra (örneğin ≥ 3000 g/mol) polimerlerin birbirine takılarak etkinliğinin düşmesine sebebiyet verebilmektedir. Bu sebeple ana ve yan zincir uzunluklarının tasarımında denge güdülmeli gerekmektedir.

2.4.2. Çimentolu bileşenleri ve hidrasyon ürünleri ile etkileşim

C₃A'nın yüksek reaktiviteye sahip olması, PCE'nin performansı üzerine belirgin bir etkiye sahiptir. Ayrıca, negatif yüklü PCE molekülleri, C₃A'nın pozitif yüklü yüzeyine ve hidrasyon ürününe (kalsiyum sülfat fazı) karşı yüksek afinite sergiler (Alonso ve Puertas, 2015; He vd, 2017). Bu bağlamda uyumluluk sorunu öncelikle PCE molekülünün hidrasyon işlemi ile etkileşiminden gelmektedir (Ma vd., 2014).

Hidrasyon ürünlerinin hidrasyon hızı, boyutu, miktarı, morfolojisi ve yüzey özelliği işlenebilirliği büyük ölçüde etkilemektedir (Prince vd, 2003; Röbler vd, 2007). C₃A (Mardani vd., 2017) ve sülfat miktarı (Habbaba vd., 2014; Mohammed vd., 2018; Zhang vd., 2018) PCE'nin etkinliği açısından önemli iki parametredir. Yüksek C₃A içeriği, yüksek kayma gerilmesi ve görünür viskoziteye, zayıf kıvam koruma performansına, yüksek PCE ihtiyacına ancak yüksek erken yaş mukavemetine neden olur (Mardani vd., 2017, Zing vd., 2009; Karakuzu vd, 2021). Ayrıca C₃A'nın reaktivitesi, sülfat miktarı ve aralarındaki denge de hidrasyon oranı ve PCE gereksiniminde önemli parametrelerdir.

Zingg vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada, PCE'lerin PEG yan zincir yoğunluğu ve uzunluğu, çimentonun C₃A içeriğine bağlı olarak değiştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda, C₃A'nın artışıyla birlikte, karışımdaki eşik kayma gerilmesini düşürmek için PCE gereksiniminde artış gözlemlenmiştir. Yan zincir yoğunluğunun artması ile hamur karışımının eşik kayma gerilmesinin düştüğü ifade edilmiştir. Ayrıca kısa yan zincirlere ($p=23$) sahip katkıların, çimento hamurunun priz süresini, uzun yan zincirli ($p=102$) olanlara kıyasla daha fazla uzattığı görülmüştür. Burada p , yan zincirlerdeki PEO birimlerinin sayısıdır: $p = 23$ ve 102 . Bunun üzerine katkıların moleküler yapısının optimizasyonu bakımından, yüksek oranda yük bulduran uzun yan zincirlere ($p=102$) sahip PCE moleküllerinin, çimentolu sistemlerin işlenebilirlik performansını arttırabileceği iddia edilmiştir.

Kai vd. (2020), çalışmalarında farklı ana zincir ve yan zincir yoğunluğuna sahip PCE'ler ile farklı oranda C₃A içeriğine sahip çimentoların uyumunu incelemiştir. Değişen PCE oranlarına göre TOC ve zeta potansiyel analizleri yapılan çalışmanın sonucunda üç farklı PCE'nin de dozaja bağlı olarak farklı davranış sergilediği vurgulanmıştır (Şekil

2.10). PCE'lerin ana zincir uzunluğu ve yan zincir yoğunluğu aşağıda verilen denklem 2.6 ve 2.7'den hesaplanmıştır.

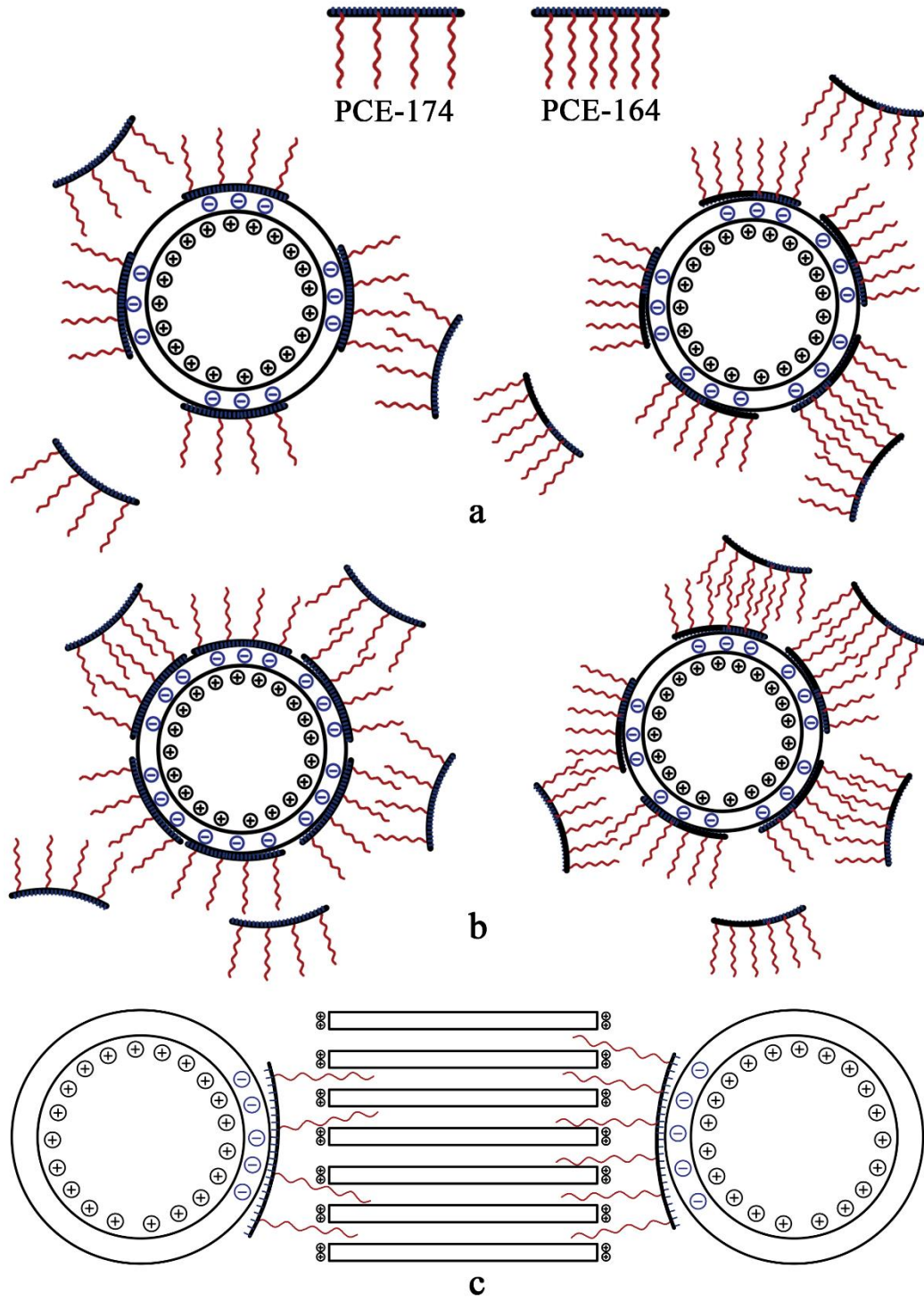
$$\text{Ana zincir uzunluğu} = \frac{M_w [\text{PCE}]}{M_w [\text{AA}] \times \frac{n[\text{AA}]}{n[\text{HPEG}] \times \text{HPEG (conv)}} + M_w [\text{HPEG}]} \times \frac{2}{\text{Yan zincir yoğunluğu}} \quad (2.6)$$

$$\text{Yan zincir yoğunluğu} = \frac{\text{HPEG (conv)} \times n [\text{HPEG}]}{n [\text{AA}] + \text{HPEG (conv)} \times n [\text{HPEG}]} \quad (2.7)$$

Burada "Mw" moleküler ağırlık, "n" sayı, "conv" dönüşüm oranıdır. Dönüşüm oranı, PCE molekülü zincirindeki dallanma yoğunluğunu hesaplamak için kullanılan bir birimdir. Çalışmada kullanılan PCE'lerin bazı özellikleri Çizelge 2.7'de verilmiştir. C₃A'nın hidrasyon ürününün (etrenjit) katmanlı bir yapıya sahip olduğu ve PCE moleküllerinin yan zincirlerinin, hidrasyon ürününün katmanları arasına fiziksel olarak yakalanma ihtimalinin olduğu ve bu durumun genel akışkanlığı azaltacağı belirtilmiştir. Düşük PCE dozajında, aynı çimento malzemesi için, daha kısa ana zincirlere sahip PCE-164, PCE-174'ten daha fazla adsorpsiyon sağlamıştır (Şekil 2.10 a). Yüksek PCE dozajında, PCE-164'ün daha yüksek yan zincir yoğunluğu, moleküllerin çimento parçacıkları üzerindeki bağlantı noktalarını kaplamada daha az etkili olmasına sebep olabilmektedir. Bu durumun ise yan zincirlerin birbirine takılmasından kaynaklanmış olabileceği vurgulanmıştır (Şekil 2.10 b). PCE-164 moleküllerinin daha kısa ana zincirlerinin çimento tanelerinin yüzeylerine tam olarak adsorbe olması olası değildir, ancak bunların konformasyonları partiküllerin dışında daha fazla yer kapladıkları anlamına gelir. Bu da adsorbe edilebilecek molekül sayısını azaltır (Şekil 2.10 c). Çalışmanın sonunda düşük ana zincir uzunluğuna ve yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip PCE'nin kıvam koruma bakımından C₃A artışına karşı en dirençli katkı olduğu vurgulanmıştır.

Çizelge 2.7. Çalışmada kullanılan PCE'lerin bazı özellikleri (Kai vd., 2020)

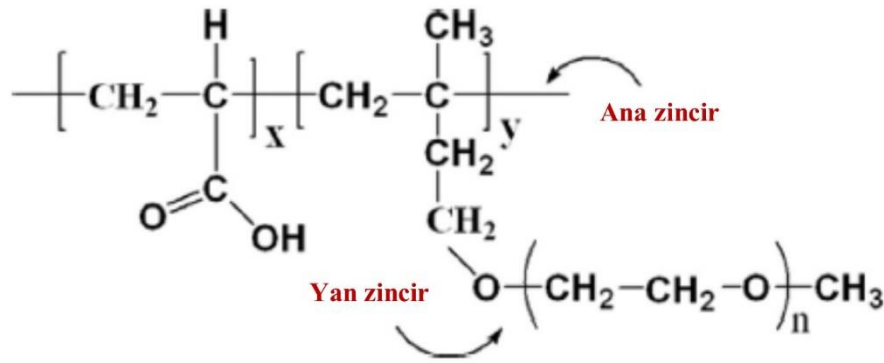
PCE tipi	Ana zincir Uzunluğu	Yan zincir yoğunluğu	Dönüşüm oranı (%)
PCE-164	153	0.251	93.80
PCE-172	172	0.199	92.18
PCE-174	174	0.168	94.20



Şekil 2.10. PCE'lerin çimento parçacıkları üzerinde adsorpsiyon yapısının şematik gösterimi: (a) düşük dozajda; (b) yüksek dozajda; (c) PCE'nin Van der Waals kuvveti (Kai vd., 2020).

Alonso vd. (20015)'nin çalışmalarına göre, PCE'nin etrenjit yüzeyine öncelikli olarak adsorbe olması nedeniyle, etrenjit yüzeyi PCE ile tamamen kaplandığında, PCE'nin C₃S'in reaktif bölgelerine adsorbe olmaktadır. Yazarlar, bu durumun C₃S'in çözünmesini engellediğini ve hidrasyonunu geciktirdiğini bildirmiştir. Hidrasyon reaksiyonları ile birlikte yüzey alanı artar ve polimer yüzey kaplaması azalır (Alonso vd., 2015; Mantellato vd., 2019).

Liu vd, (2015) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, C₃S'in hidrasyon davranışı ve CH kristallerinin morfolojik değişimleri incelenmiştir. PCE'nin kimyasal yapısı Şekil 2.11'de verilmiştir. Buna göre, PCE dozajının artmasıyla birlikte, C₃S hidrasyonunun geciktiği ve priz süresinin uzadığı belirtilmiştir. C₃S'in hidrate olmuş fazına ait zeta potansiyelinin negatif olması PCE'nin doğrudan adsorbe olmadığını işaret ederken, adsorbe olan PCE'nin Ca²⁺ miktarı ile ilişkili olduğu ortaya konulmuştur. Çalışmanın sonucunda, PCE ilavesinin C₃S hidrasyonunu geciktirdiği ve CH'in morfolojisine etki ettiği vurgulanmıştır. Ayrıca, çimento ağırlığına %0,2 PCE varlığında CH taneciklerinin ortalama boyutunun yaklaşık %2 küçüldüğü görülmüştür.



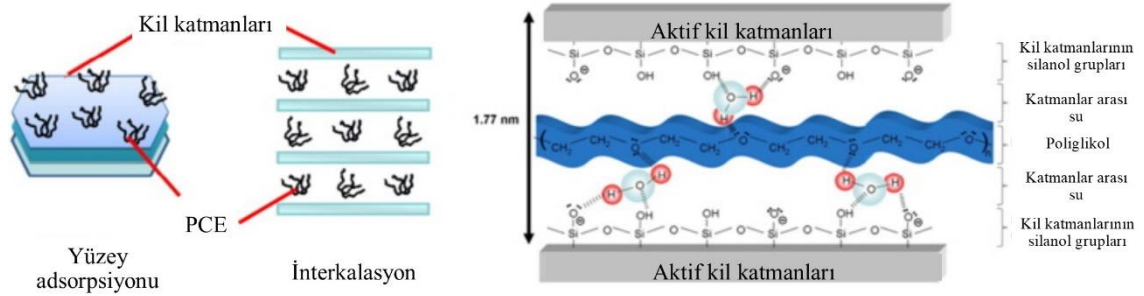
Şekil 2.11. Çalışmada kullanılan PCE'nin kimyasal yapısı ve özellikleri, ana zincir (x): yan zincir (y) oranı 3:1 (Liu vd, 2015)

Çalışmalardan elde edilen sonuçlar gözden geçirildiğinde, yüksek oranda C₃A varlığında belirli bir noktaya kadar yan zincir uzunluğu/yoğunluğu yüksek katkıların daha iyi dispersiyon performansı sergileyerek taze hal özelliklerini olumlu etkilediği sonucuna varılabilmektedir. PCE C₃A ve etrenjit yüzeyinde adsorbsiyonundan sonra, C₃S'nin reaktif bölgelerinde adsorbe olur. Bu durum, C₃S'nin çözünmesini yavaşlatır ve

hidratasyonunu geciktirir. Ayrıca, PCE'nin eklenmesiyle CH morfolojisi değişir ve CH kristallerinin ortalama boyutu azaltılabilir.

2.4.3. İnterkalasyon

İnterkalasyon, polietilen yan zincirlerin, ara katmandaki alüminosilikat tabakalarının yüzeyinde bulunan silanol gruplarına hidrojen bağları yoluyla bağlanması olarak ifade edilmektedir (Burchill vd., 1983; Nehdi, 2014; Ma vd., 2020a; Lei vd., 2022a). Bu durum, alüminosilikat levhalar arasındaki interkalasyona bağlı olarak yüksek oranda PCE kaybına neden olduğundan, PCE'nin dispersiyon etkisini azaltan ve uygulama sırasında istenmeyen bir durumdur (Werani ve Lei, 2021). PCE'nin kil tabakaları arasında interkale olduğu tipik bir örneği Şekil 2.12' de verilmiştir (Plank vd., 2015).

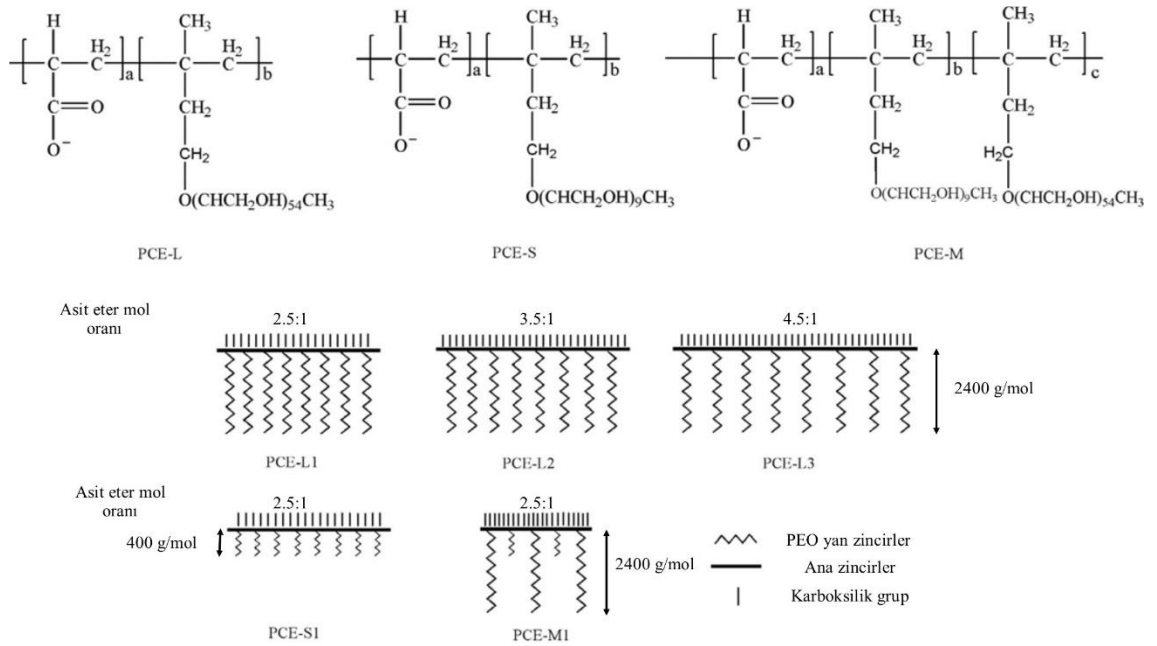


Şekil 2.12. PCE'nin kil tabakaları arasında interkale olması (Plank vd., 2015)

PCE'lerin kil toleransını artırmak için kısa yan zincir uzunluğuna sahip PCE kullanımı (Li, 2005) ve PEO yerine hidroksil alkil yan zincirleri kullanımı (Lei ve Plank, 2012) önerilerinde bulunulmuştur. Yan zincirin şeklinin değiştirilmesi de interkalasyonu önlemek için etkilidir. Yıldız ve kar tanesi şekilli (star-shaped, snowflake-shaped) yan zincirlere sahip PCE'lerin, geleneksel PCE den üstün kil toleransı sergilediği vurgulanmıştır (Liu, 2017; Chen vd., 2019). Uç nokta karboksil (terminal carboxyl) (Felekoğlu vd., 2008), alkil (Konan vd., 2008), ester (Plank vd., 2008) ve amid grubu (Sun vd., 2014) içeren fonksiyonel grupların, killerin varlığında bile PCE'nin dağılma

kapasitesini etkili bir şekilde geliştirebilmektedir (Ma vd., 2020a). Ayrıca, "feda edilen katkı maddeleri" (sacrificial additives) genellikle kilin içine ve kilin üzerine istenmeyen adsorpsiyonunu azaltmak için PCE'lerle formüle edilir (Jeknavorian vd., 2003).

Feng vd (2018), farklı karboksilik grup yoğunluğuna ve yan zincir uzunluğuna sahip PCE'lerin, taş tozu-çimento ile hazırlanan hamur karışımlarının adsorpsiyon ve dispersiyon özelliklerine etkisini araştırmıştır. Beş farklı PCE (Şekil 2.13) ile yapılan çalışmanın sonucunda uzun yan zincirli ve düşük miktarda karboksilatlı PCE'nin (PCE-L1) çimento hamurunun akışkanlığını etkili bir şekilde iyileştirebileceği görülmüştür. Taş tozu ikameli hamur karışımlarında kısa yan zincirli PCE'nin (PCE-S1) taş tozuna interkalasyonu daha zor olduğundan adsorpsiyon ve dispersiyon açısından incelenen katkılar arasında en iyi performansı sergilediği ifade edilmiştir.



Şekil 2.13. PCE'lerin kimyasal yapısı ve şematik gösterimi (Feng vd, 2018).

İnterkalasyon açısından, daha kısa bir yan zincire sahip PCE'nin daha iyi performans gösterdiğini söylemek mümkündür. PEO yerine hidroksil alkil yan zincirlerinin, yıldız şeklindeki veya kar tanesi şeklindeki PCE'lerin yanı sıra alkil, ester ve amid grupları

içeren fonksiyonel grupların kil toleransının daha yüksek olduğu da vurgulanmalıdır (Ma vd., 2020a). Öte yandan, bu alternatifler, üstün kil toleransına sahip uygun maliyetli PCE'yi tam olarak karşılayamamaktadır (Lei vd., 2022a). Bahsedilen parametreleri karşılayabilecek yeni PCE yapısına ihtiyaç duyulmaktadır.

2.4.4. Ph etkisi

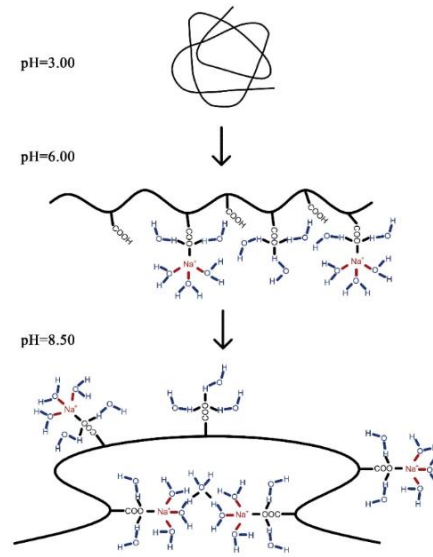
PCE'ler, ana zincir üzerindeki asit grupları nedeniyle $pH < 7$ olarak sentezlenmektedirler. Ancak daha güvenli kullanımı ve daha iyi performans sergilemesi amacıyla genellikle nötrleştirilmektedirler (Chomyn ve Plank, 2019). Aynı zamanda, çimentolu sistemlerin pH değeri her zaman 11'in üzerindedir (Kreppelt vd, 2002; Collepardi, 1998). Ayrıca, farklı ana zincir yapısına sahip PCE'ler pH değişimden etkilenmektedir. Zhang vd (2016), pH değerinin 9'a yükselmesi durumunda hidrodinamik çapta (polimerin serbest haldeki çapı-Rh) artış meydana geldiğini bildirmiştir. Ancak pH'ın 11'e yükselmesiyle ana zincirde büzülme ortaya çıkmıştır. Bunun sonucunda ise elektrostatik itki azalma olmuştur.

Metakrilik asit (MAA) içeren ana zincirin, pH kaynaklı belirgin bir biçimsel konformasyon sergilediği bilinmektedir. MAA, metil gruplarının hidrofobik etkileşimleri ve karboksilik asit grupları arasındaki hidrojen bağları nedeniyle $pH < 4$ 'te sıkı bir biçime sahiptir ve $pH > 5$ 'te genişler. MAA içeren ana zincir, pH 4-6 arasında olduğunda oldukça keskin bir şekilde genişlerken (Rh'ta büyük artış meydana gelir), akrilik asit (AA) içeren ana zincir, artan pH ile birlikte genişler (Sulatha ve Natarajan, 2011). Wang vd (2015) tarafından yapılan çalışmada, ana zinciri MAA ve AA'den oluşan katkıların, farklı pH derecesinde farklı etki gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca, $pH < 4$ 'te Rh'ın neredeyse sabit olduğu belirlenmiştir. Bu durum, MAA ana zincirinin düşük pH'larda topaklaştığını ve daha düşük bir Rh'a sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 2.14). Polimer, pH 4-6 aralığında Rh'daki ani artışla birlikte topaklaşmış bir biçimden düzensiz bir şekil alır. Ayrıca, MAA zincirlerinin molekül ağırlığı $pH < 4$ 'te neredeyse sabittir, pH 4-7 Aralığında artar.

Plank ve Sachsenhauser (2009) tarafından yapılan çalışmada, polikarboksilat esaslı akışkanlaştırıcı katkıların, anyonik yük yoğunluğunun belirlenmesi araştırılmıştır. Bu

amaçla sentezlenen PCE'lerin anyonik yük yoğunluğu, pH'ı 7 ve 12.6 olan sulu çözelti içinde tespit edilmiştir. Çalışmada pH değerinin artması ile PCE'lerin anyonik yükünün arttığı görülmüştür. Çözeltiye Ca^{+2} eklenmesiyle kalsiyum iyonlarının kompleksleşmesi ve karşı iyon yoğunluğu yoluyla karboksilat grupları tarafından bağlanmasının, anyonik yük yoğunluğunun azalmasına sebep olduğu açıklanmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, PCE'lerin anyonik yük yoğunluğu, pH'ın 7'den 12.6'ya yükselmesiyle artmaktadır. Bunun nedeni, karboksilik grupların protonsuz hale gelmesi olarak açıklanmıştır. PCE'lerin anyonik yük yoğunluğu, polimerdeki ester içeriği ile azalmaktadır. Buna ilaveten yan zincirlerin uzaması da yük yoğunluğunu azaltmaktadır. Genel olarak PCE'lerin hesaplanan yük yoğunlukları, kimyasal bileşime dayalı olarak hesaplanan yük yoğunluğundan yüksek görünmektedir. PCE'lerin yük yoğunlukları, her zaman adsorbsiyon davranışı ile örtüşmeyebilmektedir. Ayrıca PCE'nin yük yoğunluğu, beton karışım tasarımından etkilenebilmektedir (Schmidt vd., 2014).

Chomyn ve Plank (2019), PCE'lerin farklı pH değerlerinin (1,5, 7) performansını karşılaştırmıştır. Çalışmada, anyonik yük yoğunluğu yüksek PCE'lerde pH değerinin dispersiyon performansını etkilediği ve pH değeri 1,5 olarak ayarlandığında PCE'nin daha iyi performans gösterdiği belirtilmiştir. Ek olarak, pH 1.5' olduğunda 7'ye göre daha az etrenjit kristalleşmesi meydana gelmiştir. Bu durum, PCE dozajında bir azalmaya neden olmuştur.



Şekil 2.14. PCE'nin farklı pH değerindeki durumu (Wang vd, 2015)

2.4.5. Modifiye PCE

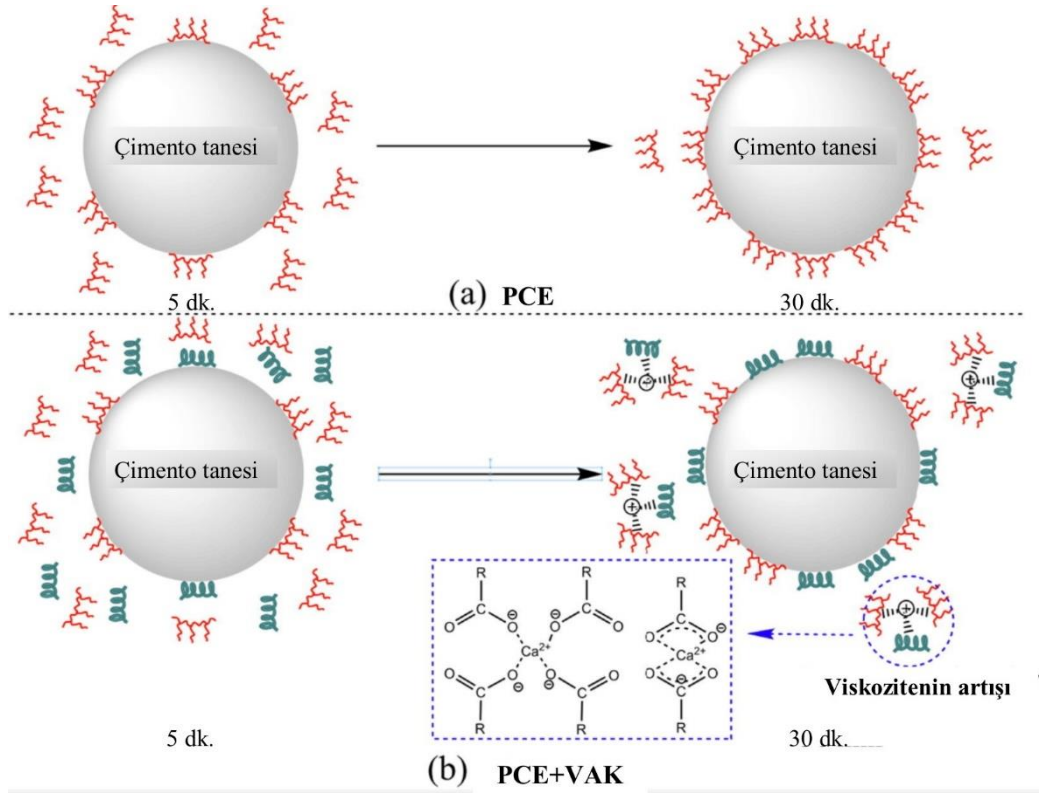
Çimento katkı uyumunu olumsuz etkileyen rekabetçi adsorpsiyon ve interkalasyon gibi sorunların çözümü için tarak benzeri yapıya sahip PCE'ye çeşitli modifikasyonlar yapılmaktadır.

Habbaba vd (2013), ana zinciri maleik anhidrit ile modifiye edilmiş APEG tipi PCE'nin, değişen çimento içeriği durumunda, geleneksel APEG ve MPEG tipi PCE'ye göre adsorpsiyon ve dispersiyon davranışını araştırmışlardır. Çimento hamuru akışkanlığı ve adsorpsiyon ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre, modifiye edilmiş PCE'nin dispersiyon performansı, tüm karışımlarda diğer PCE'lerden yüksektir. Ayrıca, çimento bileşimindeki yüksek C_3A , serbest kireç ve sülfat alkali sülfat (K_2SO_4) konsantrasyonlarından modifiye PCE'nin daha az etkilenmesi nedeniyle, söz konusu katkının gelişmiş çimento uyumu sergilediği ifade edilmiştir.

Liu vd, (2014), poliakrilikasit (PAA) ve amino metoksi polietilenglikol (amino-PEG) arasında amidasyon reaksiyonu ile amid-PCE'ler sentezlenerek söz konusu PCE'lerin çimento hamurunun akış performansına etkisini incelenmişlerdir. Çalışmanın sonucunda, 4:1 karboksil amino oranına sahip amid-PCE'nin en düşük yüzey gerilimi, en yüksek adsorpsiyon yüzdesi ve en iyi akışkanlaştırıcı özellik gösterdiği belirtilmiştir. Amidasyon reaksiyon süresinin, çimento hamurunun akışkanlığı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Sentezlenen amid-PCE'lerin geleneksel PCE'lere göre daha fazla hava sürüklenme, kabarcık tutma ve beton donma direncine sahip olduğu ifade edilmiştir.

Ma vd. (2020b), karboksilik grubu ve ester grubu, tarak benzeri viskozite artırıcı katkıya (VAK) yan zincir olarak eklenmiş ve VAK'ın moleküler yapısı, PCE'ye benzetilip bu polimerlerin çimento hamurunun reolojisi üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda PCE-VAK sisteminde, VAK'ın rekabetçi adsorpsiyon ile PCE'nin dispersiyonu üzerinde olumsuz bir etki yaptığı bildirilmiştir. Yan zincirdeki ester grubu, beklenti ile uyumlu olarak başlangıçta VAK'ın, PCE dispersiyonu üzerindeki olumsuz etkisini azaltabilmiştir. 5 dakikadan 30 dakikaya kadar, ayrıştırılmış ester gruplarının karboksil gruplarını serbest bırakabildiği ve PCE ile VAK arasındaki rekabetçi etkiyi

artırabildiği, bu durumun da sıvı fazda PCE miktarını arttırabilmiş olacağı vurgulanmıştır (Şekil 2.15). Söz konusu artışın segregasyon direncine katkı sağlayabildiği belirtilmiştir.



Şekil 2.15. 5 dakikada ve 30 dakikada a.PCE'nin dispersiyonu b. PCE-VAK sisteminin dispersiyonu (Ma vd., 2020b).

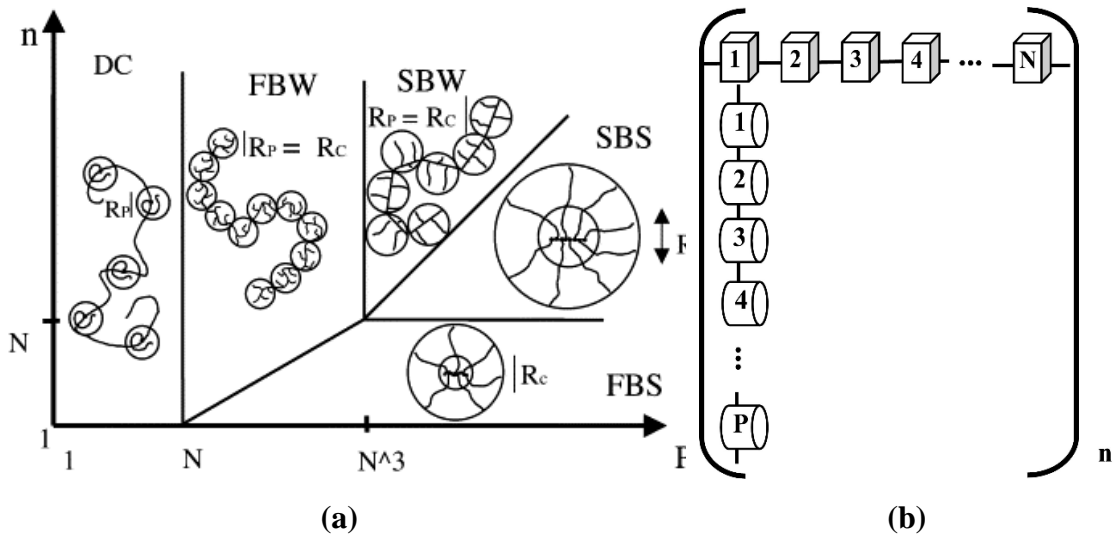
Bu bölümde özet olarak, APEG ve MPEG tipi PCE'nin maleik anhidrit ile modifikasyonu, yüksek veya reaktif C_3A oranına sahip çimento için sentezlenebileceği görülmüştür. Amidasyon reaksiyonu ile amid-PCE, yüksek donma-çözülme direncine sahip beton gerektiren uygulamalar için tercih edilebilmektedir. Beton uygulamalarında ayrışma riskini en aza indirmek için PCE'ye destek olarak viskozite arttırıcı katkı eklemek uygun bir alternatif olarak kabul edilebilir.

2.4.6. PCE adsorpsiyon konformasyonları

Tanecik yüzeyinde adsorbe olmuş PCE'lerin konformasyonel (yapısal) detayları, adsorpsiyon tabakası kalınlığı, yüzey kaplama alanı ve PCE'lerin dispersiyon özelliklerini

etkileyen sterik engelleme kuvveti ile ilişkili önemli özelliklerdir (Houst vd, 2008; Ran vd, 2009; Liu vd, 2012).

Gay ve Raphael (2001), her bir ana zincir boyunca N monomer ve bir yan zincirde P monomer içeren PCE'nin konformasyonunun, üç yapısal parametrenin karşılaştırmalı değerlerine bağlı olduğunu ve beş sınıfa ayrılabilceğini öne sürmüştür (Şekil 2.16.a). Şekilde gösterilen beş sınıf: dekore edilmiş zincirler (DC, decorated chains), esnek ana zincir helezon şekli (FBW, flexible backbone worm), gerilmiş ana zincir helezon şekli (SBW, stretched backbone worm), gerilmiş ana zincir yıldızı (SBS, stretched backbone star) ve esnek ana zincir yıldızı (FBS, flexible backbone star). R_c çekirdek boyutudur ve R_p yan zincir boyutudur.



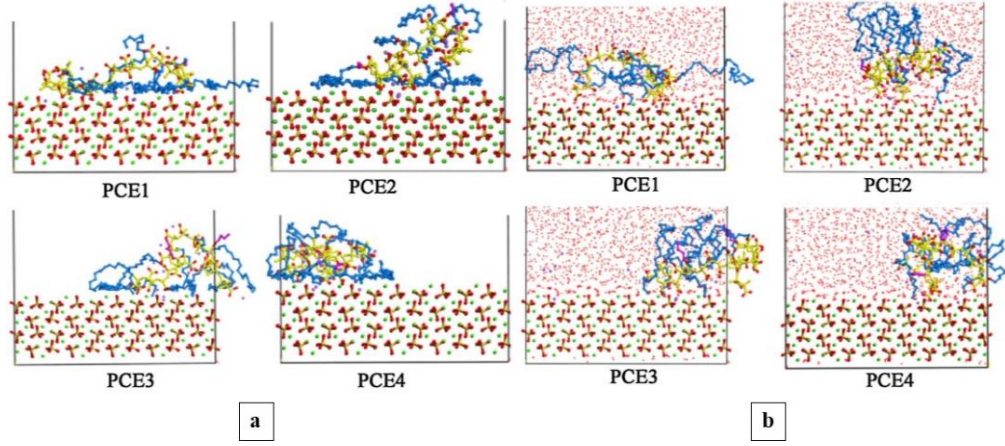
Şekil 2.16. a. Her bir ana zincir boyunca N monomer ve bir yan zincirde P monomer içeren PCE'nin yapısı (Gay ve Raphael, 2001) b. Ana zinciri üzerinde N monomer, n segment içeren ve her segmentinde P monomer içeren bir yan zincire sahip tarak benzeri bir PCE'nin temsili gösterimi (Marchon vd., 2013)

R_c , PCE molekülünün merkezi bölgesindeki her bir yan zincirin boyut, n yan zincir sayısı veya birkaç monomerdir. Bu çeşitli sınıflar şu şekilde anlaşılabilir: Yan zincirler kısa olduğunda ($P < N$), tüm tarak şişmiş yan zincirlerle dekore edilmiş basit bir nN monomer zinciri gibi davranır. Hem yan zincirlerin hem de genel molekülün dönme yarıçapları bir Flory ölçekleme yasasını (Flory scaling law) takip eder. Yan zincirler çok

uzunsa, omurgadan uzağa genişlerler ve tarak molekülünün genel yapısı, n kol uzunluğunda P olan bir yıldızın gibidir (FBS ve SBS sınıfları). Ana zincir boyunca yan zincirler arasındaki monomer sayısı azsa ($N < n$), ana zincir tamamen gerilir. Bu, gerilmiş omurga yıldız sınıfıdır (SBS). Daha büyük N değerleri için, ana zincir zayıf bir şekilde gerilir (esnek ana zincir yıldızı-FBS) (Gay ve Raphael, 2001).

Günümüzde, PCE adsorpsiyonunu mikroskobik düzeyde araştırmak için hesaplamalı simülasyonlar kullanılmaktadır. Çoğu simülasyon çalışmasında, çimento parçacıklarının yüzeyi, gerçek çimento yüzeylerinin bileşimsel ve yapısal karmaşıklıklarından dolayı yüklü bir substrat olarak basitleştirilmiş veya basit kristal (kalsit gibi) yapılarla ikame edilmiştir (Zhao vd., 2017).

Zhao vd. (2017) hidrofobik olarak modifiye edilmiş PCE'lerin adsorpsiyon konformasyonlarını incelemiştir. Hidrofobik olarak modifiye edilmiş PCE'ler modifiye edilmemiş olanla karşılaştırıldığında, bağlanma enerjisinde, adsorpsiyon konformasyonunda ve arayüzdeki su yoğunluğunda farklılıklar bulunmuştur. Çalışmada, hidrofobik olarak modifiye edilmiş PCE'lerin adsorpsiyon konformasyonları ve modifiye edilmemiş kontrol katkısını karşılaştırmak için sırasıyla vakumda ve belirgin çözeltilerde (explicit solvent) bir C_2S yüzeyinde adsorbe edilen dört farklı PCE'nin tüm atom modelleri kullanılmıştır. Vakum simülasyonları, hesaplama açısından belirgin çözelti simülasyonlarından çok daha kolay olduğu için tercih edilmiştir. Şekil 2.17' de, vakum bazlı (sol kısım) ve çözelti bazlı (sağ kısım) tüm atom moleküler dinamiği simülasyonlardan son konformasyon anlık görüntüleri gösterilmiştir. Hidrofobik olarak modifiye PCE'lerle karşılaştırıldığında, kontrol (PCE1) daha büyük bir düzlem içi yarıçapa (düzlem içi yüzey işgal edilen alan- in-plane surface occupied area) ancak daha küçük adsorpsiyon tabakası kalınlığına sahiptir. Modifiye edilmiş olanlar, (PCE2, PCE3 ve PCE4) benzer düzlem içi yüzey işgal alanlarına sahiptir. Çalışma sonunda modifiye grupların varlığının, adsorbe edilen konformasyonların şekil olarak daha küresel olmasına neden olduğu bulunmuştur. Düzlem içi yarıçap azalmış (in-plane Radius/ in-plane surface occupied area), ancak adsorpsiyon tabakası kalınlığı az miktarda artmıştır. PCE'lerin ağır atom yoğunluk profilleri ve arayüzdeki su yoğunluğu da model yüzeyine olan mesafenin bir fonksiyonu olarak elde edilmiş ve sonuçlar, bu parametrelerin adsorpsiyon konformasyonları ile ilişkili olabileceğini ortaya çıkarmıştır.



Şekil 2.17. PCE'lerin β -C2S yüzeyindeki **a.** vakum bazlı (sol kısım) ve **b.** çözelti bazlı (sağ kısım) konformasyonları (Zhao vd, 2017)

Yapılan çalışmalardan da görülebileceği gibi, PCE adsorpsiyon yapısı, adsorpsiyon tabakası kalınlığı, yüzey kaplama alanı, sterik etki ve dispersiyon performansı ile doğrudan ilişkilidir. PCE'nin ana zincir yoğunluğunun ve uzunluğunun artması adsorpsiyon miktarını arttırırken, sterik etkiyi azaltabilir ve Rh'in (hidrodinamik yarıçapı) azalmasına neden olabilir. Öte yandan, yan zincir yoğunluğunun ve uzunluğunun artması adsorpsiyon miktarını ve adsorpsiyon tabaka kalınlığını azaltırken, sterik engel nedeniyle R'yi artırabilir.

2.4.7. Hidratasyon

PCE'lerin zincir özellikleri, çimentonun hidratasyon hızı ve derecesini, dolayısıyla erken yaşlarda çimentolu sistemin dayanım gelişimini etkiler.

He vd. (2020) yaptıkları çalışmada, PCE'nin çimentonun hidratasyonu ve reolojik özellikleri ile etkileşimini incelenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, katkı dozajının artması, topaklaşma nedeniyle hapsedilen suyun serbest kalmasına ve viskozitenin azalmasına yol açmıştır. Ayrıca, PCE'nin çift tabakalı adsorpsiyon davranışı sergilediği ifade edilmiştir. PCE'nin hamur karışımlarına eklenmesi, 1 günlük basınç dayanımını olumsuz etkilemiştir; ancak 28 günlük sonuçlarda hidratasyon gecikmesi gözlenmemiştir. Ayrıca, PCE, çimento hamurunun hidratasyon ürünlerinin boyutunu küçülmüştür. Bunun

yanı sıra, iyi bir dispersiyon etkisi gösteren PCE, boşluk hacmi ve çapında azalmaya neden olmuştur.

Zhang vd (2019), çalışmalarında HPEG tipi PCE'lerin çimentonun hidrasyonuna ve erken yaş dayanımına olan etkisini incelemiştir. Yan zincir uzunluğu ve yoğunluğunun artması, adsorpsiyonun azalmasına neden olmuştur. PCE'lerin çimentonun hidrasyonunu geciktirici etkisinin, adsorpsiyon miktarı ile ilişkili olduğu ifade edilmiştir. Ancak, literatürün aksine, karboksilatların kalsiyum ile kompleks oluşturmasının hidrasyon gecikmesinde önemli bir rol oynamadığı vurgulanmıştır. Öte yandan, Kong vd (2016), farklı yoğunluk ve molekül ağırlığına sahip PCE'lerin hidrasyon davranışına etkisini araştırmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, yüksek yoğunluklu karboksilat grupları, kısa yan zincirler ve yüksek molekül ağırlığına sahip PCE'le, hidrasyonun gecikmesine neden olmuştur. Ancak, karboksilat gruplarının yoğunluğu arttıkça maksimum hidrasyon sıcaklığı azalmıştır. Metakrilik asit kullanımı arttıkça toplam hidrasyon ısıları azalırken, bunun sebebi metakrilik asitin, karboksil grupları ile benzer bir hidrasyon geciktirici etki göstermesine atfedilmiştir.

Genel olarak, PCE'nin ana zincir uzunluğunun belli oranlara kadar artışı ile birlikte adsorpsiyonun artması hidrasyonun gecikmesine yol açabilmektedir. PCE kullanımının hidrasyon ürünlerinin büyümesini engellemesi de priz süresini uzatan parametrelerdendir. Yan zincir uzunluğunun artışı dispersiyon etkisi ile çimento tanelerinin su ile temasını kolaylaştırarak hidrasyonu hızlandırabilmektedir.

2.4.8. Konu ile ilgili yapılan çalışmaların genel değerlendirmesi

PCE'nin ana zincir ve yan zincir özelliklerindeki değişimlerin çimentolu sistemlerin çeşitli özelliklerine etkisi hakkında literatürde yapılan çalışmalar detaylı şekilde incelenmiş ve aşağıda özetlenen sonuçlar elde edilmiştir:

- PCE'nin ana zincirini oluşturan monomer tipi, ana zincirin rijitliğini değiştirmektedir. Bu durum aynı zamanda PCE'nin adsorpsiyon özelliğini değiştirerek çimentolu sistemlerin reolojik performansını etkilemektedir. Yüksek rijitliğe sahip PCE'ler daha gergin halde olduğundan daha yüksek adsorpsiyon sağlamaktadır. Ayrıca, PCE'nin ana zincirinin uzun olması, anyonik grup miktarının artışına bağlı olarak

adsorpsiyonun da artmasına yol açmaktadır. Ancak, belli bir ana zincir uzunluğundan sonra, PCE'nin birden fazla çimento taneciklerine adsorpsiyonuna neden olan köprüleme etkisinin ortaya çıkmaktadır. Bu da PCE'nin etkinliğini azaltarak akıcılığı olumsuz etkilemektedir.

- Polietilen glikol (PEG) yan zincirler, sterik itki sayesinde çimentonun akıcılığı üzerinde büyük etkiye sahiptir. Ancak yan zincir uzunluğunun artması, toplam yük yoğunluğunun azalmasına dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına yol açar. Ayrıca uzun yan zincirlerin birbirlerine takılması sonucu PCE'nin etkinliğinde azalma meydana gelebilmektedir. Ek olarak yüksek yan zincir yoğunluğu, adsorpsiyonu engellemesi nedeniyle PCE'nin performansına olumsuz etki ederek çimentonun akıcılığını azaltmaktadır. Uzun yan zincirlerin karışımlarda hava sürüklemesi sebebiyle basınç dayanımının azalmasına neden olabilmektedir. Uzun yan zincire sahip PCE'lerin interkalasyonu nedeniyle, kil içeren karışımlarda kısa yan zincirlere sahip PCE'lerin kullanılması tavsiye edilmektedir. Ayrıca, yıldız ve kar tanesi şekilli yan zincirler ile PEO yerine hidroksil alkil yan zincirlerin kullanılması, PCE'nin üstün kil toleransı sergilemesi için önemlidir.

- PCE'nin çimento taneciğinin yüzeyine adsorbe olması, hidrasyonun yavaşlamasına dolayısıyla priz süresinin gecikmesine neden olmaktadır. Bu durum erken yaş dayanımlarına olumsuz etki ederken, ileriki yaşlarda bu etki ortadan kalkmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

3.1.1. Çimento

Çalışma kapsamında, 5 farklı CEM I 42.5R tipi Portland çimentosu kullanılmıştır. Bu çimentoların 4'ü Bolu OYAK Çimento Fabrikası tarafından aynı hammadde kullanılarak üretilmiştir. Beşinci çimento ise Bursa Çimento Fabrikasından temin edilmiştir. Çimentoların adlandırılmasında C₃A içeriği dikkate alınmıştır. Bursa Çimento tarafından gönderilen çimentonun ham maddesi, diğer çimentolardan farklı olduğundan, bu çimento CEM I olarak adlandırılmıştır. Üretici firmalardan temin edilen tüm çimentoların özellikleri de Çizelge 3.1'de yer almaktadır.

Çizelge 3.1. Çimentolara ait kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikler

Kimyasal Bileşenler	Birim	Çimento Türü				
		C2	C3	C6	C9	CEM I
SiO ₂	%	18,94	19,58	19,73	20,15	18,74
Al ₂ O ₃	%	4,33	4,72	5,19	5,53	5,37
Fe ₂ O ₃	%	5,53	5,27	4,10	3,31	3,04
CaO	%	61,67	60,62	62,62	62,68	64,11
MgO	%	1,55	1,77	1,75	1,69	1,21
SO ₃	%	2,82	2,66	2,36	3,10	2,68
Na ₂ O	%	0,31	0,32	0,36	0,26	0,34
K ₂ O	%	0,57	0,54	0,57	0,58	0,62
Cl	%	0,0375	0,0417	0,0436	0,0495	0,038
S.CaO	%	0,75	0,86	1,11	0,70	2,12
KK	%	3,33	3,34	3,01	4,31	3,60
C ₃ A	%	2,13	3,60	6,82	9,05	9,10
C ₃ S	%	58,98	47,60	52,96	48,42	64,5
C ₂ S	%	9,80	20,22	16,61	21,25	-
C ₄ AF	%	16,83	16,04	12,48	10,07	9,3

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

Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Birim	Çimento Türü				
		C2	C3	C6	C9	CEM I
Özgül ağırlık		3,21	3,20	3,17	3,1	3,15
Özgül yüzey	cm ² /g	3786	3754	3659	4259	3600
İncelik	45 µ %	4,3	4,4	3,0	2,9	7,4
	90 µ %	4,8	0,2	0,2	0,0	0,4
Priz başlangıcı	dk	185	180	180	140	180
Hacim genleşmesi	mm	1	1	1	1	1
2 günlük basınç dayanımı	MPa	25,8	24,6	26,3	25,8	28,8
28 günlük basınç dayanımı	MPa	48,5	48,4	51,0	50,7	56

3.1.2. Uçucu kül

Çalışma kapsamında, Seyitömer Termik santralinden C sınıfı uçucu kül ve Orhaneli Termik Santrallerinden F sınıfı uçucu kül temin edilmiştir. Çalışma kapsamında uçucu kül seçimi için iki tür külle de ön deneyler yapılmıştır. Yapılan ön deneyler ve elde edilen sonuçlar Bölüm 3.3'te detaylıca verilmiştir. Ön deneylerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda uçucu kül ikameli bağlayıcı sistemlerde kullanılmak üzere F sınıfı uçucu kül seçilmiştir. F sınıfı uçucu küle ait bazı özellikler Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. Ayrıca uçucu kül ikameli karışımlarda kullanılan C2 çimentosu ve F sınıfı uçucu külün SEM görüntüleri Şekil 3.1'de verilmiştir.

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

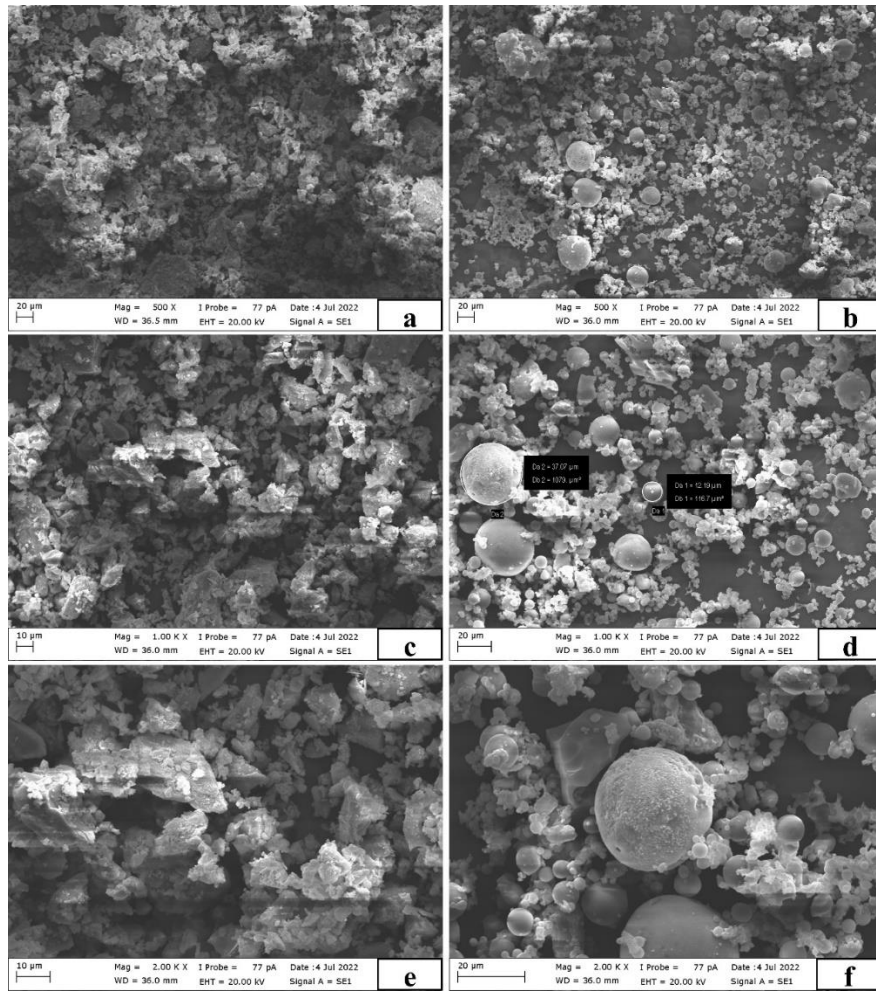
Oksit	%	Fiziksel özellikler	%
SiO ₂	59.22	Özgül ağırlık	2.31
Al ₂ O ₃	22.86	Mekanik özellikleri	
Fe ₂ O ₃	6.31		7-günlük 85.9
CaO	3.09		28-günlük 100.7
MgO	1.31	Dayanım aktivite indeksi (%)	90-günlük 110.2
SO ₃	0.17		

Çizelge 3.2. F sınıfı uçucu külün fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri (devam)

Oksit	%	Fiziksel özellikler	%
Na ₂ O+0.658 K ₂ O	1.4	İncelik	
Cl ⁻	0.001	Özgül yüzey (Blaine) m ² /kg	430
Çözünmeyen kalıntı	0.32	0.045 mm elekte kalan (%)	10
Kızdırma kaybı	3.2		
Serbest CaO	0		

*ASTM C 618 standartlarına göre, uçucu külün, SiO₂+ Al₂O₃+ Fe₂O₃≥ %50, Na₂O≤ %1.5 ve SO₃≤ %5 olmalıdır.

**TS EN 450'ye göre, uçucu külün SO₃≤%3 ve serbest CaO≤%1 olmalıdır.



Şekil 3.1. C2 çimentosu SEM görüntüleri a. 500X c. 1000X e. 2000X, Uçucu külün SEM görüntüleri b. 500X d. 1000X f. 2000X

3.1.3. Agregâ

Çalışma kapsamında, agregâ olarak TS EN 196-1 standardına uygun CEN Standart kumu kullanılmıştır. CEN Standart kumunun 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. Karışım suyu

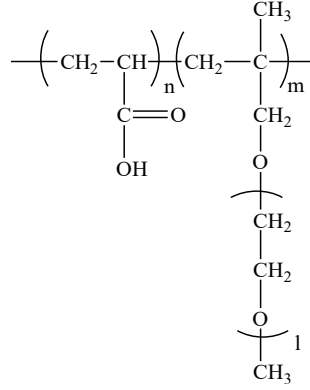
Çalışma kapsamında şebeke suyu kullanılmıştır. Hamur ve harç numuneleri hazırlamak için kullanılan şebeke suyu, 22°C'lik oda sıcaklığında en az 24 saat süreyle bekletilmiştir. Bu sayede karışım suyu sıcaklığı sabitlenmeye çalışılmıştır.

3.1.5. Polikarboksilat-eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkıları

PCE'lerin sentezlenmesi

Üç alt başlık altında (üç aşamada) zincir uzunluğu değiştirilen PCE'ler, Polisan Kimya San A.Ş. tarafından sentezlenmiştir. PCE'ler, akrilik asit (AA) ve polietilen glikol (PEG) kullanılarak sentezlenmiştir. Zincir transfer ajanı olarak merkaptopropiyonik asit (MPA), reaksiyon başlatıcısı olarak amonyum persülfat (AP) ve indirgeyici aktivatör olarak sodyum formaldehidsülfoksilat (SFS) kullanılmıştır. Serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenen PEG makromonomeri, su içinde 40°C'de çözülmüş ve sıcaklık 35°C'ye düşürüldükten sonra çözeltiliye AP başlatıcısı eklenmiştir. Bu işlemin ardından, sisteme AA, indirgeyici aktivatör SFS ve zincir transfer ajanı MPA eklenmiştir.

Sentez reaksiyonu, pH 8'e ayarlanan NaOH çözeltisi ile 6 saat içinde tamamlanmıştır (Altun, 2021). PCE'lerin kimyasal yapısı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Sentezlenen PCE'lerin kimyasal yapısı

Sentezlenen PCE'ler

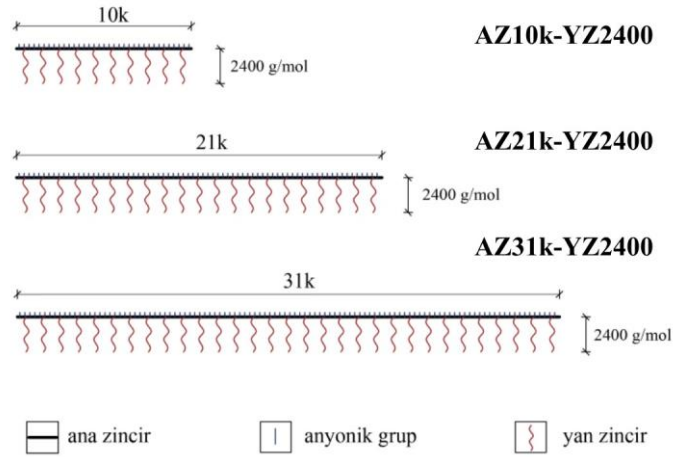
Çalışma kapsamında, 3 aşamada PCE sentezlenmiştir. Birinci aşamada, PCE molekülü yan zincir uzunlukları sabit tutulup ana zincir uzunlukları ve molekül ağırlıkları değiştirilmiştir. İkinci aşamada PCE molekülü ana zincir uzunlukları sabit tutulup yan zincir uzunlukları değiştirilmiştir. Üçüncü aşamada ise benzer molekül ağırlığında PCE molekülü ana ve yan zincir uzunlukları değiştirilmiştir. Sentezlenen PCE'lerden biri orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip katkı olup her üç aşamada sentezlenen PCE grubu içinde orta değer olarak yer almaktadır. Bu sebeple toplamda 7 adet PCE sentezi yapılmıştır. PCE'lerin serbest non-iyonik içeriği ve anyonik/non-iyonik grup oranı sırasıyla 2.78 mol ve 3 mol/mol olarak sabit tutulmuştur. Sabit yan zincir uzunluğuna sahip katkılarda, yan zincir uzunluğu 2400 g/mol'dür. Sabit ana zincir uzunluğuna sahip katkılarda ana zincir uzunluğu, 21 adet non-iyonik grup bağlanılacak şekilde sentezlenmiştir. Anyonik/non-iyonik grup oranı her bir polimerde sabit tutulduğu için ana zincir uzunlukları, barındırdıkları non-iyonik grup sayısına göre isimlendirilmiştir. Tüm katkıların isimlendirilmesinde ana ve yan zincir uzunlukları esas alınmıştır. Örneğin 21 adet non-iyonik grup içeren, bu sebeple 21k ana zincir uzunluğuna ve 2400 g/mol yan zincir uzunluğuna sahip PCE, AZ21k-YZ2400 şeklinde isimlendirilmiştir.

Birinci aşamada sentezlenen sabit yan zincir uzunluğunda PCE molekülü ana zincir uzunluğu değişen katkılara ait bazı özellikler Çizelge 3.4'te verilmiştir. Ayrıca söz konusu PCE'lerin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Sabit yan zincir uzunluğunda ana zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı değişen PCE'lere ait bazı özellikler

Özellikler	PCE tipi		
	AZ10k-YZ2400	AZ21k-YZ2400	AZ31k- YZ2400
Katı madde içeriği (%)	40,23	51,76	40,08
pH değeri	2,87	3,97	3,26
Viskozite (cps)	62	154	154
Yoğunluk (g/cm ³)	1,09	1,10	1,08
Mw* (g/mol)	27000	56000	78000
PDI*** (Mw/Mn**)	2,3	2,1	2,1
Ana zincir uzunlukları	10k	21k	31k
Yan zincir uzunlukları (g/mol)	2400	2400	2400
Hidrodinamik çap (Rh-nm)	346	323	219

*Ağırlık ortalama moleküler ağırlık **Sayı ortalama moleküler ağırlık ***Polidispersite indeksi



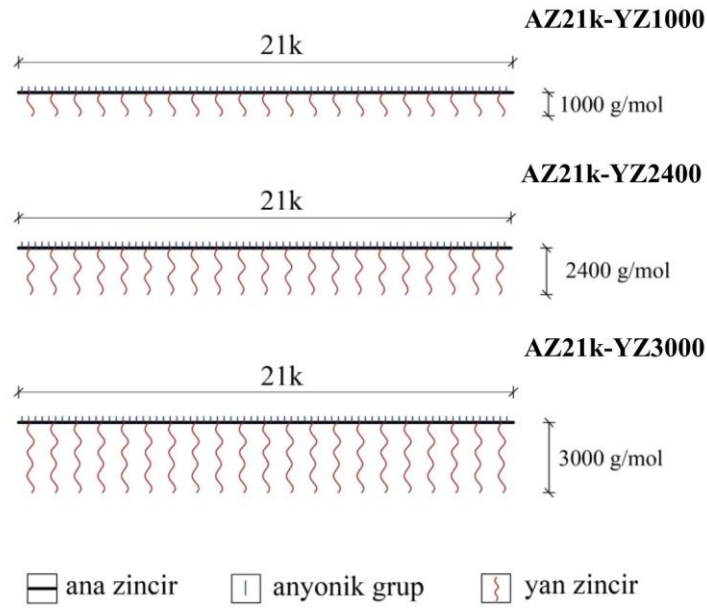
Şekil 3.3. Ana zincir uzunluğu değişen PCE'lerin teorik olarak temsili şematik çizimi

İkinci aşamada sentezlenen sabit ana zincir uzunluğunda PCE molekülü yan zincir uzunluğu değişen katkılarına ait bazı özellikler Çizelge 3.5'te verilmiştir. Ayrıca söz konusu PCE'lerin şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Sabit ana zincir uzunluğunda yan zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı değişen PCE'lere ait bazı özellikler

Özellikler	PCE tipi		
	AZ21k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ21k- YZ3000
Katı madde içeriği (%)	40,04	51,76	40,11
pH değeri	3,16	3,97	3,44
Viskozite (cps)	110	154	150
Yoğunluk (g/cm ³)	1,09	1,10	1,08
M _w * (g/mol)	26000	56000	69000
PDI*** (M _w /M _n **)	2,3	2,1	2,0
Ana zincir uzunlukları	21k	21k	21k
Yan zincir uzunlukları (g/mol)	1000	2400	3000
Hidrodinamik çap (Rh-nm)	302	323	617

*Ağırlık ortalama moleküler ağırlık **Sayı ortalama moleküler ağırlık ***Polidispersite indeksi



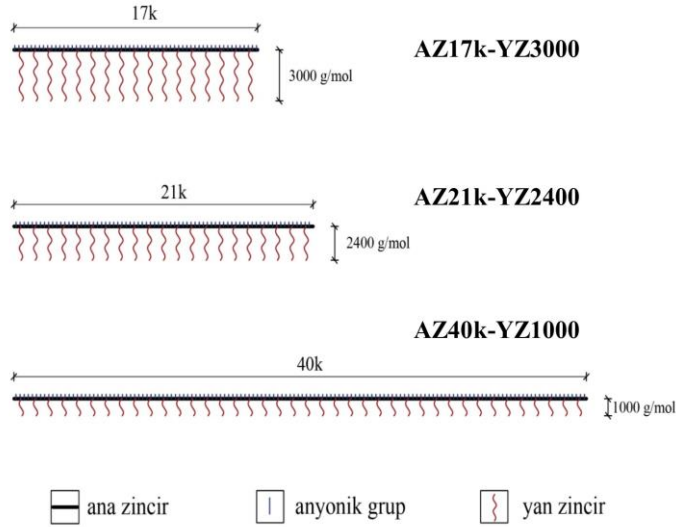
Şekil 3.4. Yan zincir uzunluğu değişen PCE'lerin teorik olarak temsili şematik çizimi

Üçüncü aşamada sentezlenen benzer molekül ağırlığında PCE molekülü ana ve yan zincir uzunlukları değişen katkılara ait bazı özellikler Çizelge 3.6’da verilmiştir. Ayrıca söz konusu PCE’lerin şematik gösterimi Şekil 3.5’te verilmiştir.

Çizelge 3.6. Benzer molekül ağırlığında ana ve yan zincir uzunlukları değişen PCE’lere ait bazı özellikler

Özellikler	PCE tipi		
	AZ40k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ17k- YZ3000
Katı madde içeriği (%)	40,08	51,76	40,26
pH değeri	3,27	3,97	3,34
Viskozite (cps)	160	154	140
Yoğunluk (g/cm ³)	1,09	1,1	1,08
Mw* (g/mol)	56000	56000	57000
PDI*** (Mw/Mn**)	2,3	2,1	2,1
Ana zincir uzunlukları	40k	21k	17k
Yan zincir uzunlukları (g/mol)	1000	2400	3000
Hidrodinamik çap (Rh-nm)	249	323	225

*Ağırlık ortalama moleküler ağırlık **Sayı ortalama moleküler ağırlık ***Polidispersite indeksi

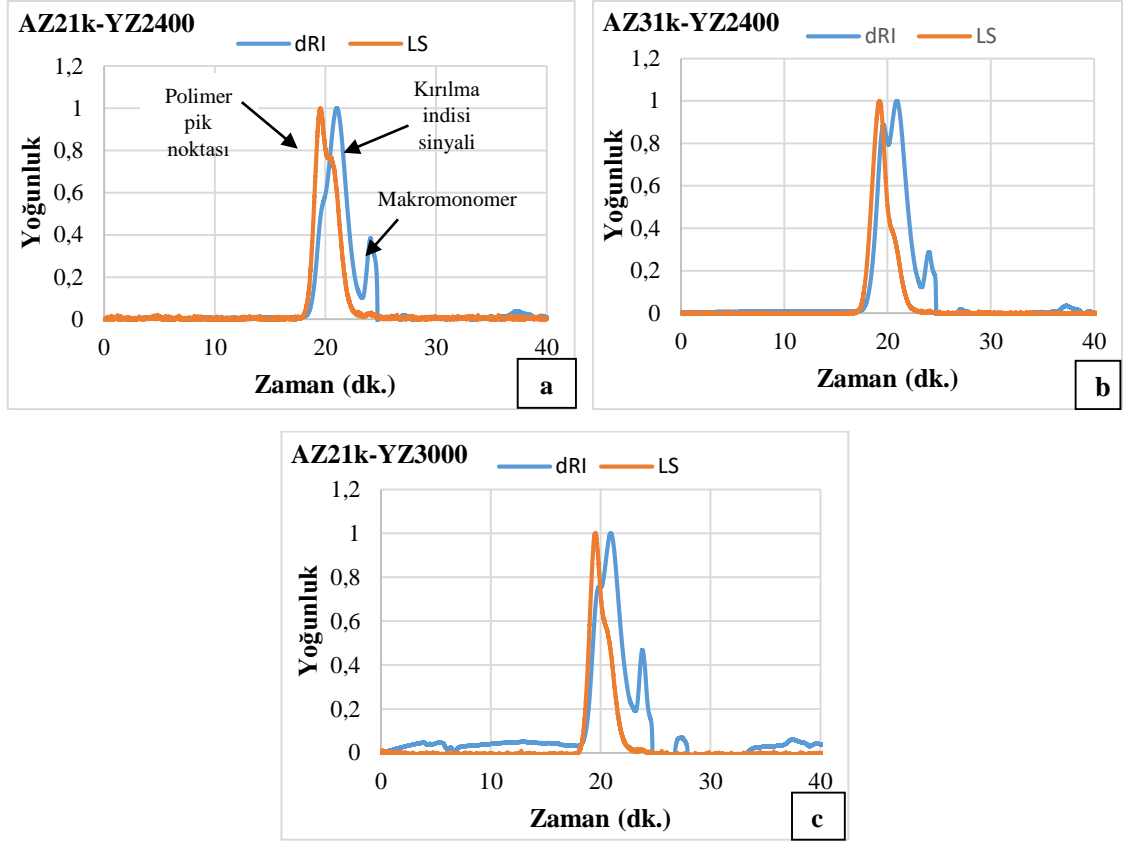


Şekil 3.5. Ana ve yan zincir uzunluğu değişen PCE’lerin teorik olarak temsili şematik çizimi

3.2. Karışımların Hazırlanması ve Deneilerin Yapılışı

3.2.1. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizi

Malvern Viscotek GPCmax cihazı kullanılarak, PCE'lerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw), sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn) ve polidispersite indeksi (PDI) belirlenmiştir. Bu amaçla 2.0 mg/mL PCE çözeltisi hazırlanmıştır. Kalibrasyon standartları olarak polietilen glikol (PEG) kullanılmıştır (Kong vd, 2016). Orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400, ana zincir uzunluğu yüksek AZ31k-YZ2400 ve yan zincir uzunluğu yüksek AZ21k-YZ3000 katkılarına ait ışık saçılımı (LS, laser light scattering detectors) ve kırılma indisi (RI, refractive index detector) yoğunluklarına sahip jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) diyagramları Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Diğer katkılara ait diyagramların benzer pik değerlerine sahip olması nedeniyle her aşamadan seçilen bir PCE'nin GPC diyagramı gösterilmiştir. Polimer fraksiyonunu (katkı içerisindeki polimeri) gösteren ana pik değerleri, diyagramlarda yer almaktadır. Bu diyagramlar, katkılara ait Mw, Mn ve PDI değerlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, bu diyagramlarda artık (residual) makromonomer, çözücü madde ve yan ürünler için sinyaller de görülebilmektedir (Stecher ve Plank, 2020).



Şekil 3.6. PCE'lere ait GPC diyagramları **a.** Orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 **b.** ana zincir uzunluğu yüksek AZ31k-YZ2400 **c.** yan zincir uzunluğu yüksek AZ21k-YZ3000

3.2.2. Adsorpsiyon miktarının belirlenmesi

PCE'nin C2 ve C9 çimentoları ve F sınıfı uçucu kül tanelerine adsorpsiyon miktarları, Tubitak Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı'nda (BUTAL) Total Organik Karbon (TOC) analizi ile tespit edilmiştir. TOC analizi yapılırken kullanılan cihaz Şekil 3.7'de verilmiştir. Söz konusu analiz yapılırken Li vd (2005) tarafından uygulanan yöntem izlenmiştir. Her PCE tipi için, 3.2 g/lit konsantrasyonunda 32 g çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilere 16 g çimento ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcıda 2500 rpm hızında 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, katı ve sıvı fazlar 4000 rpm hızında 10 dakika boyunca santrifüj edilerek ayrıştırılmıştır. Elde edilen supernatant, deiyonize su ile seyreltilerek TOC analizi yapılmıştır. Adsorpsiyon miktarı, PCE'nin

çimento ile temasından önce ve sonra boşluk çözeltilisindeki farktan, Denklem 3.1'deki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

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

Bu formülde Q, adsorpsiyon miktarını (mg/lt) ifade ederken, T₀ çimento eklenmeden önceki çözelti konsantrasyonunu (mg TOC/lt), T_c çimentonun TOC konsantrasyonunu, T₁ çimento eklendikten sonra çözeltideki TOC konsantrasyonunu (mgTOC/lt) ifade eder. V, çözelti hacmini (lt) w ise PCE'nin TOC konsantrasyonunu (mg TOC/mg PCE) temsil ederken, m çimento kütleini (g) ifade etmektedir (Altun, 2021).



Şekil 3.7. Toplam organik karbon tayin cihazı

3.2.3. Dinamik ışık saçılımı metodu (DLS)

Her bir PCE'nin hidrodinamik çapı (Rh), Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında elde edilmiştir. DLS analizinin yapılmasında Malvern CGS-3 marka cihaz kullanılmıştır. 90 derece dedektor açısında, oda sıcaklığında, 30 saniye süre ile peş peşe 3 ölçüm alınmıştır. PCE'lerin Rh değerleri bu üç ölçümün ortalamasını içermektedir.

3.2.4. Uygulanan deneysel yöntemler

Hamur karışımları

Marsh hunisi ve mini yayılma deneyleri

Marsh-hunisi akış sürelerinin belirlenmesi için 0.35 su/bağlayıcı (s/b) oranında hamur karışımları hazırlanmıştır (Aİtcin, 2004; Altun vd.,2021; Kobya vd., 2022). Marsh hunisi deneyi için hazırlanan karışım, alt iç çapı 38.1 mm, üst iç çapı 19 mm ve yüksekliği 57.2 mm olan mini yayılma deneyi aparatına doldurulup aparatın kaldırılması ile mini yayılma değerleri ölçülmüştür (Aİtcin, 2004; Kantro, 1980).

Hamur karışımları hazırlanırken aşağıdaki adımlar takip edilmiştir:

1. Su ile katkı 30 s boyunca yavaş hızda (800 dev/dk) karıştırılmıştır.
2. Su ve katkı maddesi karışımına çimento ilave edildi ve yine yavaş hızda 30 saniye daha karıştırıldı.
3. 30 saniye sonra mikser durduruldu ve çimento parçaları karıştırma kabının cidarından sıyıldıktan sonra, karışım 2 dakika boyunca yüksek hızda (1600 devir/dakika) karıştırıldı.

Homojen bir şekilde hazırlanan yaklaşık 1.2 litre hamur karışımı, alt ucu kapalı olan Marsh hunisine hızlıca dolduruldu. Sonra, 700 ml'lik hacim boşalana kadar geçen süre kronometre ile ölçüldü. Ölçülen süre, karışımın akış süresi olarak kaydedildi.

Mini yayılma deneyinde, Marsh hunisi deneyi için hazırlanan karışım kullanıldı. Bunun için, düzgün bir yüzeyin merkezine yerleştirilen mini yayılma deney aparatı, hazırlanan hamur karışımıyla dolduruldu. Çökme aparatı dikey doğrultuda hızlıca kaldırıldı ve yayılmanın tamamlanması için 20 saniye beklenildi. Daha sonra, çelik cetvel yardımıyla birbirine dik iki doğrultuda yayılma çapı ölçüldü ve ortalaması kaydedildi (Aİtcin, 2004; Kantro, 1980).

Reolojik parametrelerin belirlenmesi

Hamur ve harç karışımlarının reolojik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan ölçümlerde 8 mm'lik bilyeli ölçüm sistemine (AntonPaar MCR52 Ball Measuring System - BMS) sahip reometre kullanılmıştır.

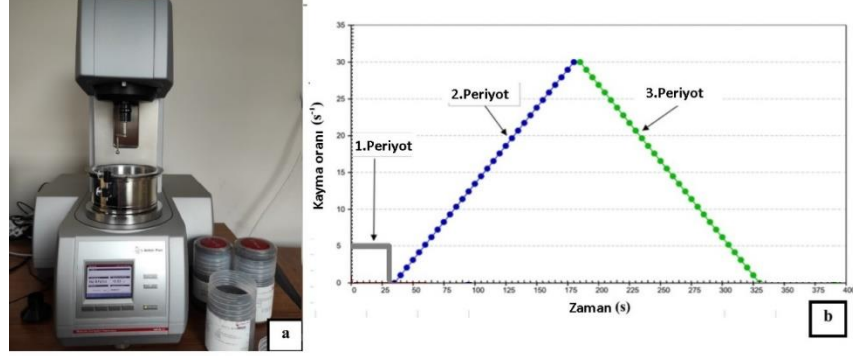
Hamur karışımlarının nihai viskozite ve dinamik eşik kayma gerilmesi (D.EKG) değerlerinin (reolojik parametreleri) belirlenmesi amacıyla iki farklı su/bağlayıcı oranına (0.32 ve 0.35) ve 3 farklı PCE dozajına (çimento ağırlığına %0, %0.10 ve %0.15) sahip hamur karışımları hazırlanmıştır. Söz konusu oranlar Bölüm 3.3'te açıklanan ön deneyler sonrasında belirlenmiştir.

Hamur karışımlarının hazırlanış yöntemi aşağıda açıklanmıştır:

1. Su ve çimento, karıştırma kabına dökülüp 30 s boyunca, hızlı karıştırıcıda yavaş hızda (800 dev/dk) karıştırılmıştır.
2. Mikser durdurulduktan sonra, kabın cidarına yapışan çimento sıyrılarak karışımın içine geri atılmıştır.
3. Karışım 2 dk boyunca hızlı (1600 dev/dk) karıştırılmıştır.
4. Toplam iki buçuk dakikalık karıştırmanın ardından, çimentonun ağırlıkça %0.10'u oranında PCE eklenen karışım, 2 dk daha hızlı karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım, reolojik ölçümü yapıldıktan sonra karışım kabına geri dökülmüş ve içine yine bağlayıcı ağırlığına %0.05 oranında PCE ilave edilerek %0.15 PCE içerikli karışım hazırlanmıştır. %0.05 PCE eklenmesi için kaptaki bekletilen karışımın su kaybetmemesi için kabın üzeri nemli bez ile örtülmüştür. Bu işlem, tüm hamur karışımları için aynı şekilde tekrarlanmıştır.

Karışımların reolojik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla, daha önce yapılan çalışmalar (Mardani vd., 2013; Mardani, Mardani vd., 2017; Mardani vd., 2021) göz önünde bulundurularak üç periyottan oluşan reolojik yöntem uygulanmıştır. Söz konusu reolojik yöntemin belirlenmesinde yapılan ön deneyler Bölüm 3.3'te açıklanmıştır.

Reolojik parametrelerin belirlenmesinde kullanılan reometre cihazı ve uygulanan reolojik yöntem (deformasyon hız rejimi) Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8. a. Çalışmada kullanılan reometre b. Uygulanan reolojik yöntem (deformasyon hız rejimi)

Üç periyottan uygulanan reolojik yöntem aşağıda açıklanmıştır:

1. Periyot: Karışıma ölçüm başlamadan önce yapısal bozulmaları önlemek için 30 saniye boyunca sabit 5 saniyede bir deformasyon hızı uygulanmıştır. Bu aşamada ölçüm yapılmamıştır.
2. Periyot: 150 saniye içinde deformasyon hızı lineer olarak artırılarak, akma eğrisinin çıkış kısmı oluşturulmuştur ve her 5 saniyede bir olmak üzere 30 ölçüm yapılmıştır.
3. Periyot: 150 saniye içinde deformasyon hızı lineer olarak azaltılarak, akma eğrisinin iniş kısmı oluşturulmuştur ve her 5 saniyede bir olmak üzere 30 ölçüm yapılmıştır.

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

Zaman, deformasyon hızı ve kayma gerilmesi değerleri Rheoplus yazılımı ile kaydedilmiştir. 3. periyotta elde edilen veriler kullanılarak karışımların akma eğrileri

oluşturulmuştur. Akma eğrileri, Herschel-Bulkley modeli ile analiz edilerek, her bir karışım için ayrı ayrı D.EKG ve nihai viskozite değerleri hesaplanmıştır.

Viskozite değeri, 3.peryotta hızın en yüksek değere ulaştığı noktada elde edilmiştir. D.EKG değeri, akma eğrisinin y-eksenini kestiği noktada elde edilmiştir. 3. Periyotta, viskozite eğrisinin sabitlendiği, viskozite değerinin değişmediği nokta (deformasyon hızının en yüksek olduğu nokta) nihai viskozite değeri olarak alınmıştır. Karışımların Herschel-Bulkley modeline göre D.EKG değeri (τ_0) Denklem 3.2'de gösterilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

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

Burada, τ kayma gerilmesini, $\dot{\gamma} = \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)$ deformasyon hızını, b “Herschel-Bulkley kıyım katsayısını”, p ise “Herschel-Bulkley indeksini” simgelemektedir. Söz konusu denklemde $p > 1$ olması durumunda, karışım, deformasyon sertleşmesi olarak adlandırılan Dilatant davranışı sergilemektedir. $p < 1$ ise karışım, deformasyon yumuşaması olarak adlandırılan "Pseudoplastik" davranışı sergilemektedir. p değeri 1'e eşitse, model, Bingham modeline dönüşmektedir.

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

Priz süresi tayini

TS EN 196-3 standartlarına uygun olarak, priz süresi tayini deneyi otomatik vikat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Otomatik vikat cihazı, Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Deney için hazırlanan tüm karışımların su ihtiyacı, sonda kullanılarak belirlenmiştir. Başlangıç ve bitiş priz süreleri, çimento ağırlığının %0.1'i oranında PCE ilave edilerek hazırlanan karışımlarla belirlenmiştir.



Şekil 3.9. Otomatik vikat cihazı

Harç karışımları

ASTM C109'a uygun olarak hazırlanan tüm harç karışımlarının s/b oranı, kum/bağlayıcı oranı ve yayılma değeri sırasıyla 0.485, 2.75 ve 270 ± 20 mm olarak sabit tutulmuştur. Karışımlar, homojen bir şekilde karıştırılmak üzere Hobart mikserinde hazırlanmıştır. Harç karışımlarının yayılma değerleri, ASTM C1437 standardına uygun olarak belirlenmiştir. Ayrıca, zamana bağlı yayılma performansları (kıvam koruma) 60.dakikaya kadar 15 dakikalık aralıklarla ölçülmüştür. Yayılma deneyleri tekrarlanmadan önce, karışımlar mikserde 125 rpm hızında 30 saniye boyunca hızlıca karıştırılmıştır.

Harç karışımlarının 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 Standardına göre belirlenmiştir. Karışımların taze ve sertleşmiş hal birim hacim ağırlığı değerleri TS EN 12390-7 Standardına göre belirlenmiştir.

Harç karışımlarının reolojik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla ASTM C109 Standardına uygun olarak karışımlar hazırlanmıştır. Söz konusu karışımlarda PCE dozajı bağlayıcı ağırlığınca %0, %0.10 ve %0.20 seçilmiştir.

ASTM C109 Standardına uygun olarak harç karışımları aşağıda sıralanan adımlarla hazırlanmıştır:

Çimento ve su, mikser kabına boşaltılarak 30 saniye boyunca 62.5 devir/dk hızla karıştırılmıştır.

Kum, mikser aynı hızda dönmeye devam ederken 30 saniye içinde karışıma eklenmiştir.

Karışım, 30 saniye boyunca 125 devir/dk hızla karıştırılmıştır.

Mikser durdurulmuş ve karışımın içinde kap cidarına yapışan kısmı sıyrılarak karışımın içine geri atılmıştır. PCE içeren karışımlara ilavesi yapılmıştır.

Karışım, 60 saniye boyunca 125 devir/dk hızla karıştırılmıştır.

Tüm harç karışımları, yukarıda açıklandığı şekilde karıştırılmıştır.

Karışımların isimlendirilmesi

Hazırlanan hamur ve harç karışımlarının isimlendirilmesinde bağlayıcı ve katkı tipi göz önünde bulundurulmuştur. Örneğin %2,13 C₃A içeren C2 çimentosu ve AZ21k-YZ2400 katkısı ile hazırlanan karışım C2-AZ21k-YZ2400 şeklinde isimlendirilmiştir. Uçucu kül ikameli karışımlarda ise uçucu kül ikame oranı ve katkı tipi dikkate alınmıştır. Örneğin uçucu kül ikameli karışımlarda kullanılmak için seçilen C2 çimentosu ağırlığınca %15 uçucu kül ikameli ve AZ21k-YZ2400 katkısı ile hazırlanan karışım C2UK15- AZ21k-YZ2400 şeklinde isimlendirilmiştir.

3.3. Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Ön Deneyler

Orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip PCE'nin belirlenmesi için yapılan ön çalışmalar

Zincir uzunlukları değiştirilecek PCE'nin belirlenmesi için farklı katı madde (polimer) içeriğine sahip PCE'lerin çimentolu sistemlerdeki bazı taze hal özelliklerine etkisi incelenmiştir (Karakuzu vd., 2021a). Bu doğrultuda, ağırlıkça %30, %40 ve %60 oranında katı madde içeriğine sahip üç farklı PCE sentezlenmiştir. Tüm PCE'lerde anyonik/nonyonik mol oranı, yan zincir türü, sayısı, uzunluğu ve ana zincir uzunluğu sabit tutulmuştur. PCE'ler kullanılarak hamur ve harç karışımları üretilmiştir. Hamur karışımlarında, Marsh hunisi akış süreleri belirlenirken, harç karışımlarında hedeflenen

yayılma değeri (27 ± 2 cm) için PCE gereksinimi ve zamana bağı yayılma performansları karşılaştırılmıştır. Tüm PCE türlerinde, katkı/çimento oranı %1 olduğunda, katkı doygunluk noktası tespit edilmiştir. Katı madde içeriği %30'dan %40 ve %60'a çıktığında, Marsh hunisi akış sürelerinde sırasıyla %3 ve %18 oranında bir azalma gözlemlenmiştir. Katı madde içeriği %40'a çıktığında, hedeflenen yayılma değerini (27 ± 2 cm) elde etmek için PCE gereksinimi, %30 katı madde içeren PCE'ye göre %38 azalmıştır. Ancak, katkı polimer oranı %30'dan %60'a çıktığında, PCE gereksiniminde %56 bir artış gözlemlenmiştir. Karışımların 60 dakika sonraki kıvam koruma performanslarına bakıldığında, katı madde oranının %30'dan %40 ve %60'a yükselmesiyle, karışımların kıvam koruma performanslarında sırasıyla %8 ve %4'lük bir iyileşme gözlemlenmiştir.

Ön deneme çalışmasının sonucunda, hedeflenen yayılma ve kıvam koruma açısından en iyi katkının %40 katı madde içeriğine sahip PCE olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, çalışmanın kontrol grubunda %40 katı madde içeriğine sahip PCE, tüm aşamalar için orta değer olarak (orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip PCE) olarak seçilmiştir.

Su/bağlayıcı ve PCE dozajının belirlenmesi

Su/bağlayıcı oranındaki artış, çimento tanecikleri arasındaki mesafeyi arttırmaktadır. Bu durumun sonucunda hidrasyon ürünlerinin bağ yapabilmesi için daha fazla hidrat ürünü gerektirdiğinden karışımların reolojik özelliklerini etkilemektedir. Daha yüksek s/b oranına sahip olan sistemlerde, topaklaşma azalmakta (Roussel vd., 2010), çimento tanelerinin adsorpsiyonu (elektrostatik etki) ve dispersiyonu daha az miktarda PCE ile sağlanabilmektedir (Zhang vd, 2016; Qian, 2021). Struble ve Sun (1995) yapmış oldukları çalışmalarda, s/b oranındaki artışın viskozite ve D.EKG değerlerinde zamana bağı artışın azaldığını ifade etmiştir. Öte yandan, s/b oranındaki değişim, PCE adsorpsiyonunu da etkilemektedir (Shu vd., 2019).

Farklı C₃A içeriğine sahip çimentoların kullanıldığı tez çalışmasında, optimum su/bağlayıcı ve PCE dozajını belirlemek için dört farklı s/b oranına ve 5 farklı PCE dozajına sahip 80 hamur karışımı hazırlanmıştır. Bu bağlamda PCE olarak orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 kullanılmıştır. %0,05 dozajında AZ21k-YZ2400 kullanıldığında, çimento C₃A oranı ve s/b oranından bağımsız olarak, hamur

karışımlarının akışkanlığında dikkate değer bir farklılık gözlemlenmemiştir. %0,15'in üzerinde PCE kullanımı ve 0,40 su/çimento oranında ise karışımlarda genellikle segregasyon sorunu olmuştur.

0,30 s/b oranında, C9 çimentosu ile hazırlanan karışımda, %0,15 oranına kadar PCE ilavesinde karışımın aşırı katı olduğu görülmüştür. Bu durum, çimentonun su ile temas etmesine bağlı olarak C₃A'nın hızlı şekilde suyu tüketmesi ile ilişkilendirilmiştir (Karakuzu vd., 2021b). 0,30 s/b oranında C9 çimentosu ve %0,10 dozajında PCE ile hazırlanan hamur karışımının reometre kabındaki aşırı katı durumu Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Hamur karışımları için optimum s/b ve PCE oranının seçilmesinde yapılan tarama listesi Çizelge 3.7'de verilmiştir. Sonuç olarak ayrışma olmadan ölçüm alınabilirlik bakımından en uygun PCE dozajları %0, %0.10 ve %0.15 olarak kaydedilmiştir. Ayrıca, incelenen parametreler açısından en uygun s/b oranı 0,32 ve 0,35 olarak belirlenmiştir (Karakuzu vd., 2022a).

Çizelge 3.7. Hamur karışımlarında optimum s/b ve PCE oranının belirlenmesi için yapılan tarama listesi

s/b oranı	Çimento tipi	PCE dozajı				
		0%	0,05%	0,10%	0,15%	0,20%
0,3	C2	#*	#	#	#	-
	C3	#	#	#	#	-
	C6	#	#	#	#	#
	C9	X**	X	X	#	#
0,32	C2	#	#	#	#	x
	C3	#	#	#	#	x
	C6	#	#	#	#	#
	C9	#	#	#	#	#
0,35	C2	#	#	#	#	-
	C3	#	#	#	#	-
	C6	#	#	#	#	#
	C9	#	#	#	#	#
0,5	C2	-	-	-	-	-
	C3	x	-	-	-	-
	C6	#	-	-	-	-
	C9	#	#	#	-	-

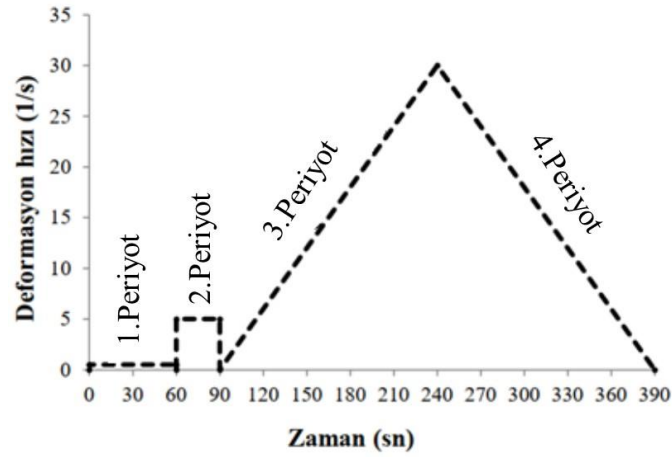
*#: uygun, ** X: fazla katı, *** -: ayrışma



Şekil 3.10. 0,30 su/bağlayıcı oranında, %0,10 PCE dozajı ve C9 çimentosu ile hazırlanan aşırı katı kıvamdaki hamur karışımının reometre kabındaki durumu

Reolojik yöntemin (deformasyon hız rejiminin) belirlenmesi

Mardani-Aghabaglou (2016) tarafından kullanılan ve Şekil 3.11'de gösterilen dört periyotlu ölçüm yöntemi, hamur ve harç karışımlarının reolojik özelliklerini belirlemek için denenmiştir. Deneme karışımları, en düşük ve en yüksek C_3A içeriğine sahip C2 ve C9 çimentoları ve orta ana ile yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ24000 katkısı kullanılarak hazırlandı. Çizelge 3.8'de, 1. periyottan elde edilen statik EKG, 4. periyottan elde edilen nihai viskozite ve D.EKG değerleri gösterilmektedir (Karakuzu vd., 2022b).



Şekil 3.11. Mardani-Aghabaglou (2016) tarafından uygulanan reolojik yöntem

Çizelge 3.8. 4 periyotlu reolojik yöntem ile elde edilen reolojik parametreler

Çimento	PCE Dozajı (%) [*]	Statik EKG (Pa)	D.EKG (Pa)	Nihai Viskozite (Pa.s)
	0	4560,0	98,0	6,8
C2	0,10	129,1	108,4	10,7
	0,15	2,1	22,7	2,2
C9	0	4560	120,2	11,1
	0,10	4560	168,2	11,2
	0,15	2833	180,5	12,6

^{*}çimento ağırlığına

Çizelge 3.8’de görüldüğü gibi PCE içermeyen C2 karışımında cihaz, maksimum kayma gerilmesi değerine (4560 Pa) ulaşmıştır. C2 çimentosuna %0,10 PCE eklendiğinde, PCE içermeyen karışıma kıyasla, statik EKG değerinin %97 oranında azalırken, D.EKG ve nihai viskozite değerleri, sırasıyla, %11 ve %57 oranında artmıştır. Ancak C2 çimentosuna %0,15 oranında PCE eklendiğinde incelenen tüm değerlerde önemli derecede düşüş meydana gelmiştir. Öte yandan, C9 çimentosu ile hazırlanan karışımlarında C2’ye kıyasla farklı sonuçlar elde edilmiştir. PCE içermeyen C9 karışımın maksimum kayma gerilmesi değerine ulaştığı gözlemlenmiştir. %0,10 PCE eklendiğinde de karışımın aşırı katı kıvamından ötürü maksimum statik EKG değerine ulaşılmıştır. Bu durum, D.EKG ve nihai viskozite değerlerinin sırasıyla %40 ve %1 artmasına neden olmuştur. Ancak PCE dozajı %0,15 olduğunda C2 çimentosu ile hazırlanan karışımdan

farklı olarak statik EKG değeri %38 oranında azalmış, D.EKG değeri ise %50 ve %14 oranında artmıştır. PCE ilavesi, C9 karışımının işlenebilirliğini arttırmış ve statik EKG değerinde düşüşe neden olmuştur. Ancak, kullanılan deformasyon hızı rejiminde, viskozite ve D.EKG değerlerinin belirlendiği 4. periyota kadar geçen sürenin, 1. periyottan elde edilen statik EKG değeri ile tutarsız olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, PCE'nin pozitif yüklü C₃A ve etrenjit yüzeyine adsorbe olması ve etkinliğinin azalması (Karakuzu vd., 2021; Kobya vd., 2023) gibi problemlerin ölçüm için geçen süre içinde ortaya çıktığı düşünülmüştür. %0,15 PCE kullanımı, C2 çimentosu ile hazırlanan karışımlarda reolojik özellikleri olumlu etkilerken, C9 çimentosu ile hazırlananlarda yüksek C₃A miktarı ve etrenjit oluşumundan dolayı su tüketimine bağlı olarak reolojik özellikler olumsuz etkilemiştir.

C9 karışımına %0.10 oranında PCE ilave edildiğinde statik EKG ve nihai viskozite değerinde değişiklik olmamasına rağmen D.EKG değerinde artış gözlemlenmiştir. Yapılan ön deneme çalışmasının sonuçları karşılaştırıldığında, Mardani-Aghabaglou (2016)'nun kullandığı reolojik yöntemin, hazırlanan karışımların statik ve dinamik EKG ve nihai viskozite değerleri arasında tutarsızlığa sebebiyet verdiği tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen PCE'lerin adsorpsiyon yeteneklerine bağlı olarak ölçüm süresi boyunca katkılarının dispersiyon performansının azalması ihtimali görülmüştür. Bütün bu faktörler göz önünde bulundurularak, Şekil 3.11'de verilen reolojik yöntemi yenilenerek 1. periyot iptal edilmiştir. Bu sayede, tez kapsamındaki reolojik ölçümlerde statik EKG değeri elde edilmemiştir. Bu nedenle, tez kapsamında Şekil 3.8'de gösterilen ve 3 periyottan oluşan reolojik yöntem kullanılmıştır.

Uçucu kül ikame edilen çimento tipinin belirlenmesi

Çalışma kapsamında hazırlanan çimento hamur ve harç karışımları üzerinde gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre, uçucu kül ikame edilecek karışımlar için çimento türü belirlenmiştir. Söz konusu seçimin yapılmasında katkı türleri ile en iyi reolojik performansı sergileyen çimento türü tercih edilmiştir. Bu amaçla çimentolu karışımlarda her bir su azaltıcı katkı için, tüm s/b ve PCE katkı oranlarında en düşük dinamik EKG (D.EKG) ve nihai viskozite (N.V) değerini veren çimentolar seçilmiştir. Tüm hamur ve harç karışımlarında, her bir PCE için en düşük dinamik EKG ve nihai viskozite değerinin elde edildiği çimentolar tespit edilmiştir. Daha sonrasında her bir çimento için en düşük dinamik EKG ve nihai viskozite değerinin elde edildiği karışım sayıları toplanmıştır (Çizelge 3.9). Seçimlerin yapıldığı sonuçlar, hamur ve harç karışımlarının reolojik özelliklerinin verildiği tartışma bölümlerinde detaylı olarak gösterilmiştir. Karışımların reolojik performanslarının değerlendirilmesi sonucunda, uçucu küllü karışımlarda kullanılmak üzere C2 çimentosu seçilmiştir. Söz konusu seçimler tüm çimentolu karışımların (hamur ve harç) reolojik performans sonuçlarının değerlendirilip, her bir katkı için en düşük dinamik EKG ve nihai viskozite değerlerinin elde edildiği çimento sonuçlarının toplanmasıyla yapılmıştır. Bu aşamada da aynı şekilde tekrar edilen seçim prosedürünün sonucunda C2 çimentosunun en uygun çimento olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.9. Uçucu kül ikameli karışımlarda kullanılan çimentonun seçimi

		Çimento tipi				
		C2	C3	C6	C9	CEMI
Hamur karışımları (s/b-0,32)	Nihai Viskozite-%0,1	0	1	0	0	2
	Dinamik EKG-%0,1	1	1	0	0	1
	Nihai Viskozite-%0,15	3	0	0	0	0
	Dinamik EKG-%0,15	3	0	0	0	0
	Bağıl Nihai Viskozite-%0,1	2	0	0	1	0
	Bağıl Dinamik EKG-%0,1	0	0	3	0	0
	Bağıl Nihai Viskozite-%0,15	3	0	0	0	0
	Bağıl Dinamik EKG-%0,15	3	0	0	0	0
Hamur karışımları (s/b-0,35)	Nihai Viskozite-%0,1	0	0	1	0	2
	Dinamik EKG-%0,1	0	0	2	0	1
	Nihai Viskozite-%0,15	2	0	0	0	1
	Dinamik EKG-%0,15	3	0	0	0	0
	Bağıl Nihai Viskozite-%0,1	3	0	0	0	0
	Bağıl Dinamik EKG-%0,1	0	0	0	0	3
	Bağıl Nihai Viskozite-%0,15	2	0	0	0	1
	Bağıl Dinamik EKG-%0,15	3	0	0	0	0
HAMUR TOPLAM		30	2	6	1	11

Çizelge 3.9. Uçucu kül ikameli karışımlarda kullanılan çimentonun seçimi (devam)

	Reolojik parametre	Çimento tipi				
		C2	C3	C6	C9	CEMI
Harç karışımları	Nihai Viskozite-%0,1	0	0	3	0	0
	Dinamik EKG-%0,1	0	1	2	0	0
	Nihai Viskozite-%0,2	0	2	0	0	1
	Dinamik EKG-%0,2	2	1	0	0	0
	Bağlı Nihai Viskozite-%0,1	0	0	3	0	0
	Bağlı Dinamik EKG-%0,1	0	1	0	1	1
	Bağlı Nihai Viskozite-%0,2	2	0	0	0	1
	Bağlı Dinamik EKG-%0,2	2	1	0	0	0
	HARÇ TOPLAM	6	6	8	1	3
TOPLAM	36	8	14	2	14	

Uçucu kül tipinin seçilmesi

Uçucu kül ikameli sistemlerin PCE'lerle uyumuna etkisini irdelemek amacıyla C2 çimentosu belli oranlarda uçucu külle ikame edilmiştir. Bu doğrultuda, C ve F sınıfı olmak üzere iki farklı tip uçucu kül temin edilmiştir. Her iki tip uçucu külle hazırlanan karışımlarda orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 kullanılmıştır.

Uçucu kül ikameli hamur ve harç karışımlarında ikame oranı ve PCE dozajının belirlenmesinde, öncelikle, karışımların homojen olarak karıştırılabilirliği, segregasyon ve reoloji cihazının ölçüm kapasitesi dikkate alınmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak en uyumlu uçucu kül tipi belirlenmiştir.

C sınıfı uçucu kül

0.32 s/b oranına sahip hamur karışımlarında C sınıfı uçucu külün %15 oranınının üzerinde ikamesi, genellikle karışımların aşırı katı olmasına ve homojen olarak karıştırılamamasına neden olmuştur. Bu durum, reometre cihazının maksimum kayma gerilmesi kapasitesini aşmasına bağlı olarak ölçüm alınamamasına neden olmuştur. C2-UK15 dışındaki karışımlardan reolojik ölçüm alınamaması nedeniyle, 0.32 s/b oranına sahip karışımlar dikkate alınmamıştır.

0.35 s/b oranı ile hazırlanan karışımlarda, %30 ve %45 oranında uçucu kül ikamesi karışımların aşırı katı olmasına neden olmuştur. C2UK-15 karışımında ise PCE dozajının

%0.15'in üzerinde olması, karışımın ayrışmasına neden olmuştur. Bu nedenle, C sınıfı uçucu kül kullanılan hamur karışımlarının hazırlanmasında uygun s/b oranı 0.35, uçucu kül ikame oranı %15, 20, 25 ve PCE dozajı %0, 0.10, 0.15 olarak seçilmiştir.

Harç karışımlarında s/b oranı, uçucu kül ikame oranı ve PCE dozajı gibi faktörlerin belirlenmesinde, hamur karışımlarında olduğu gibi karışımın ayrışması, aşırı sertleşmesi ve ölçüm alınabilirliği gibi faktörler de göz önünde bulundurulmuştur. Bu sebeple, C sınıfı uçucu küllü harç karışımları için uygun s/b oranı 0.52, uçucu kül ikame oranı %15, %20, %25 ve PCE dozajı %0, %0.1, %0.2 olarak seçilmiştir.

F sınıfı uçucu kül

Çimento ağırlığınca %15, 30, 45 oranında F sınıfı uçucu kül ikameli hamur ve harç karışımlarında %15, 30, 45 hazırlanmıştır. Söz konusu karışımlarda s/b oranı ve PCE dozajı, uçucu kül içermeyen karışımlarla aynı olacak şekilde seçilmiştir. F sınıfı uçucu kül içeren hamur karışımlarında, önceden dikkate alınan faktörler (reometre cihazından ölçüm alınabilirlik, karışımın aşırı katı olmaması, segregasyon olmaması) göz önünde bulundurularak, s/b oranı 0.32 ve 0.35 olarak belirlenmiş ve PCE dozajı %0, %0.1 ve %0.2 olarak seçilmiştir. Harç karışımlarında ise, s/b oranı 0.485 ve PCE dozajı %0, %0.1 ve %0.2 olarak belirlenmiştir.

C ve F sınıfı uçucu küller ile hazırlanan karışımlardan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, F sınıfı uçucu küllü hazırlanan karışımlarda, C sınıfı ile hazırlananların aksine daha düşük s/b ve PCE oranında reolojik ölçüm yapılabilmektedir. Ayrıca F sınıfı uçucu kül ikameli karışımlarda, uçucu kül içermeyen karışımlarla aynı s/b ve PCE oranında, reolojik ölçüm alınabilen karışımlar hazırlanabilmektedir. Bu sonuçlar dikkate alınarak, çimento-bağlayıcı uyumunu etkileyen parametrelerin belirlenmesi amacıyla hazırlanan hamur ve harç karışımlarında kullanılmak üzere F sınıfı uçucu kül seçilmiştir.

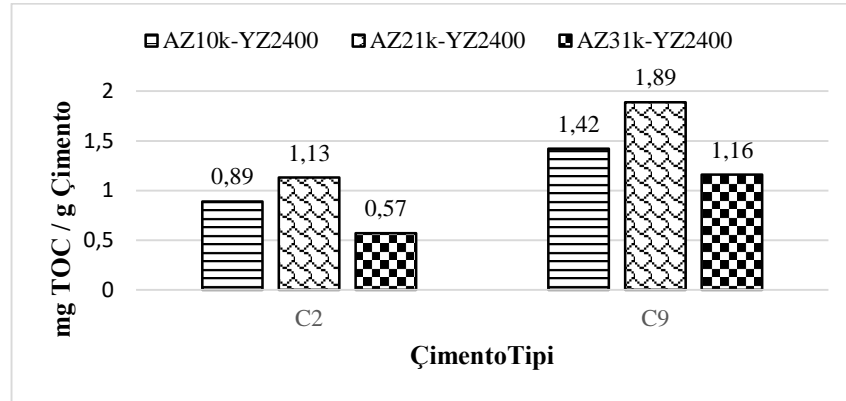
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında, PCE molekülü zincir uzunluklarının bağlayıcı-PCE uyumuna etkisi, yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda, üç ana başlık altında tartışılmıştır.

4.1. Birinci Aşama: PCE Ana Zincir Uzunluğu Değişiminin Çimentolu Sistemlerin Özelliklerine Etkisi

4.1.1. Adsorpsiyon

Sabit yan zincir uzunluğunda, ana zincir uzunlukları ve molekül ağırlıkları değişen PCE'lerin C2 ve C9 çimentosu üzerine TOC analizi sonucu belirlenen adsorpsiyon miktarları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

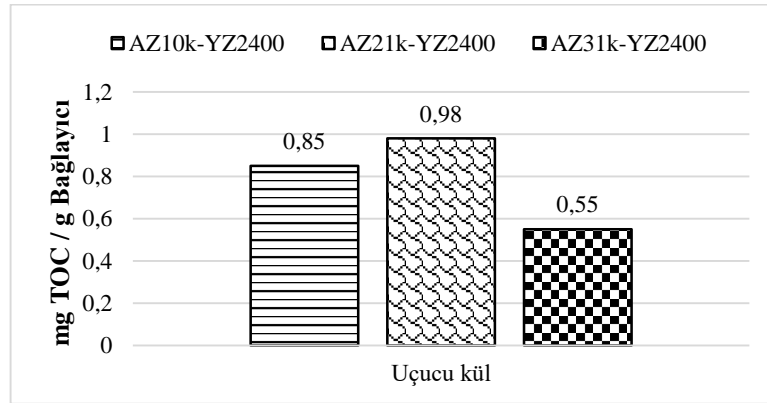


Şekil 4.1. Ana zincir uzunlukları farklı PCE'lerin çimento üzerine adsorpsiyon miktarları

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi sabit yan zincir uzunluğunda, ana zincir uzunluğunun 21k'ya kadar artması, çimento taneleri üzerine adsorpsiyon miktarının artmasına neden olmuştur. Orta ana zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400'ün C2 çimento tanesi üzerine adsorpsiyon miktarı, AZ10k-YZ2400'e kıyasla yaklaşık %27, AZ31k-YZ2400'e kıyasla yaklaşık %98 daha fazladır. Sabit yan zincir uzunluğunda kısa ana zincire sahip AZ10k-YZ2400'ün C2 çimento tanesi üzerine, orta ana zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400'e kıyasla daha az adsorbe olması molekül ağırlığının ve ana zincir uzunluğuna

bağlı olarak karboksilat miktarının düşük olması ile açıklanmaktadır (He vd., 2019; Zhang vd., 2020; Özen vd., 2020a; Feng vd., 2021). Öte yandan, uzun ana zincirli AZ31k-YZ2400'un, beklenenin aksine, düşük adsorpsiyon performansı sergilemesi, molekül ağırlığı ve zincir uzunluğundan ötürü gergin yapısını koruyamaması (Rh değerinin düşük olması, Çizelge 3.4) ve çözeltide serbest kalan polimerlerin birbirine takılması (Matsuzawa vd., 2019) ile ilişkilendirilmiştir. Sabit yan zincir uzunluğunda, PCE ana zincir uzunluğunun 21k'ya göre artışı ve azalışı C9 çimento taneleri üzerine adsorpsiyon miktarlarında, sırasıyla, %25 ve %39 azalmaya neden olmuştur. Ana zincir uzunluğundaki artış, PCE'nin molekül ağırlığını arttırmakta, bu durum ise katkının adsorpsiyon miktarını arttırmaktadır (Zhang vd., 2020). Öte yandan, PCE tipinden bağımsız olarak, C₃A miktarının artmasıyla PCE'lerin çimento tanesi üzerine adsorpsiyon kabiliyeti beklendiği gibi artmıştır.

Sabit yan zincir uzunluğunda, ana zincir uzunlukları ve molekül ağırlıkları değişen PCE'lerin uçucu kül üzerine TOC analizi sonucu belirlenen adsorpsiyon miktarları Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Ana zincir uzunlukları değişen PCE'lerin uçucu kül üzerine adsorpsiyon miktarları

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, PCE'nin uçucu kül taneleri üzerine adsorpsiyonu, ana zincir uzunluğunun 21 k'ye kadar artmasıyla artmıştır. PCE ana zincir uzunluğu değişiminin uçucu kül taneleri üzerine adsorpsiyon performansına etkisi, çimento tanelerinde olduğu

gibidir. Ayrıca, PCE'lerin uçucu kül üzerine adsorpsiyon miktarlarının, C2 çimentosu üzerine adsorpsiyon miktarına yakın olduğu da görülmektedir.

4.1.2. Hamur karışımları

Marsh-hunisi akış süresi ve Mini -yayıma

Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri ise Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi PCE dozajı arttıkça hamur karışımlarının akış süresinde azalma meydana gelmiştir. Ancak, belirli bir PCE dozajından sonra, karışımların akış sürelerinde dikkate değer mertebelerde değişim olmadığı görülmüştür. Bu dozajda, su azaltıcı katkının doygunluk noktası olarak belirlenmektedir (Peng ve ark, 2013).

PCE ana zincir uzunluğunun artışı ve azalışı Marsh hunisi akış süresi ve mini yayılma performansını düşürmüştür. Orta ana zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 içeren tüm karışımlar, %1,25 PCE oranında doygunluk noktasına ulaşmıştır. AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 katkıları içeren karışımlarda ise %1,5-3,5 aralığında PCE oranlarında doygunluk noktasına ulaşabilmişlerdir. Söz konusu katkıların doygunluk noktası, C₃A oranı arttıkça artmıştır.

AZ21k-YZ2400'ün, doygunluk noktasındaki akış süresinin, ana zincir uzunluğu düşük AZ10k-YZ2400 ve yüksek AZ31k-YZ2400'e kıyasla, %11-44 aralığında kısa olduğu görülmüştür.

PCE ana zincir uzunluğundaki azalmanın adsorpsiyon miktarını düşürdüğü bilinmektedir (Özen vd., 2020a; Sha vd., 2020; Ma vd., 2021). AZ10k-YZ2400'ün, AZ21k-YZ2400'e kıyasla, çimento tanelerine adsorpsiyonu azaldığından (Şekil 4.1) doygunluk noktası için PCE gereksinimi artmıştır.

Ana zincir uzunluğu yüksek AZ31k-YZ2400 katkısında ise köprüleme etkisi sebebiyle doygunluk noktası artış göstermiş olabilmektedir (Kashani vd, 2014). Köprüleme etkisi ile katkının birden fazla çimento taneciğine adsorbe olması nedeniyle çimento taneleri arasında topaklaşma meydana gelir ve karışımların işlenebilirliği olumsuz etkilenir (Zhang vd, 2020). Buna ek olarak, AZ31k-YZ2400'in adsorpsiyon miktarının, AZ21k-

YZ2400'den düşük olduğu gör÷lmektedir. Bu durum, söz konusu PCE'nin performansının düşük olmasının bir diğer nedenidir.

AZ21k-YZ2400 ile hazırlanan karışımlarda, mini yayılmalarda, doygunluk noktasına kadar %1-13 arasında artış gör÷lmüştür. Bu oran, AZ10k-YZ2400'da %48-74, AZ31k-YZ2400'da %51-103 arasındadır. Kısa ve uzun ana zincirli PCE'lerde doygunluk noktası yüksek olduğundan katkı miktarı artışı ile yayılma miktarının artışı daha belirgin olmuştur. AZ21k-YZ2400'de ise düşük dozajda doygunluk sağlandığı için mini yayılma değerlerinde büyük artışlar gör÷lmemiştir.

“Uçucu kül ikame edilen çimento tipinin belirlenmesi” bölümünde seçilen C2 çimentosu ile %15, 30 ve 45 oranında ikame edilen uçucu küllü hamur karışımlarının, Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Uçucu kül ikame oranı arttıkça tüm karışımların Marsh-hunisi akış sürelerinde artış gör÷lmüştür. Uçucu kül ikameli çimentolu sistemlerde, uçucu külün özelliklerine bağılı olarak işlenebilirliği, olumlu ve olumsuz etkileyen mekanizmalar vardır. Uçucu kül tanecikleri, yerini aldıkları çimento tanelerinden daha ince olduğundan yüzey alanı artar ve bu durum, topaklaşmaya ve PCE ve/veya su ihtiyacının artmasına neden olur (Mehta ve Monteiro, 2006; Özen vd., 2022). Şekil 3.1'de gör÷ldüğü gibi uçucu külün tanecik yapısında boşluklar mevcuttur. Bu durum, PCE'nin boşluklardan içeri girmesine ve etkinliğinin düşmesine neden olabilmektedir (Wang vd., 2021). Bu iki durum işlenebilirliği olumsuz etkiler. Öte yandan, uçucu kül parçacıklarının küresel şekli (Şekil 3.1), işlenebilirliği artıran bir "kayganlaştırıcı" etki (bilye etkisi) yaratır (Ferraris vd., 2001; Koehler vd., 2005). Marsh hunisi deneyi için hazırlanan tüm hamur karışımlarında (diğer alt başlıklardaki PCE'ler de dâhil olmak üzere) işlenebilirliği olumsuz etkileyen iki parametrenin baskın olduğu gör÷lmüştür.

AZ21k-YZ2400 ile hazırlanan karışımlarda %1,25 katkı oranında doygunluk noktasına ulaşılmıştır. Bu oran, AZ10k-YZ2400 için, %15, 30 ve 45 uçucu kül ikameli karışımlarda sırası ile %1,5, 2,25 ve 2,25; AZ31k-YZ2400 için ise %2,25, 2,25 ve 2,50'dir. Ayrıca, AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 içeren karışımlarda %0,5 PCE oranında marsh-hunisinden akış sağlanamamıştır. Genel olarak orta ana zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 katkısının en yüksek, AZ31k-YZ2400 katkısının ise en düşük performans

sergileyen PCE olduğu gör÷lmektedir. AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 katkılarının, PCE etkinliğini olumsuz etkileyen zincir özellikleri uçucu kül varlığında daha görünür hale gelmiştir. PCE ana zincir uzunluğunun belirli bir noktaya kadar, akıcılık özelliklerini olumlu etkilediği daha önce yapılan çalışmalarda da vurgulanmıştır (Wang vd., 2013; Özen vd., 2020a).

Çizelge 4.1. Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri

	Karışımlar	PCE oranı (%)															
		0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0	2,25	2,5	2,75	3,0	3,25	3,5	3,75	4,0	
Marsh-Hunisi Akış Süresi (s)	C2	AZ10k-YZ2400	X	96,2	64,8	55,2	49,4	46,2	45,3	45,9	46,1	-*	-	-	-	-	-
		AZ21k-YZ2400	78,9	62,2	57,6	52,4	50,2	48,7	49	-	-	-	-	-	-	-	-
		AZ31k-YZ2400	X	134	99,2	67,9	64,5	56,2	52,1	51,5	52,2	-	-	-	-	-	-
	C3	AZ10k-YZ2400	X**	X	96,8	65,7	54,8	48,0	44,9	43,6	44,1	-	-	-	-	-	-
		AZ21k-YZ2400	78,7	52,7	45,5	43,9	42,8	42,7	44,6	-	-	-	-	-	-	-	-
		AZ31k-YZ2400	X	X	137	111	95,8	81,2	75,8	73,6	72,8	-	-	-	-	-	-
	C6	AZ10k-YZ2400	X	X	103	81,9	65,3	56,0	48,3	47,5	47,9	-	-	-	-	-	-
		AZ21k-YZ2400	105	61,8	49,8	46,2	46,4	46,1	47,8	-	-	-	-	-	-	-	-
		AZ31k-YZ2400	X	X	X	113	95,8	78,3	63,8	58,2	56,3	-	-	-	-	-	-
	C9	AZ10k-YZ2400	X	X	X	X	X	X	X	X	166	129,4	102,2	87,5	77,1	59,2	58,5
		AZ21k-YZ2400	109	62,4	55,3	53,6	52,1	52,0	54,2	-	-	-	-	-	-	-	-
		AZ31k-YZ2400	X	X	X	X	X	X	X	X	132	103,3	81,6	71,4	64,0	59,2	57,9
CEM I	AZ10k-YZ2400	X	X	87,6	59,6	48,3	43,9	42,8	43,0	43,2	-	-	-	-	-	-	
	AZ21k-YZ2400	65,7	49	41	38,7	38,3	38,2	40	-	-	-	-	-	-	-	-	
	AZ31k-YZ2400	X	X	154	99	59,5	48,1	43,6	41,5	40,6	-	-	-	-	-	-	
Mini yayılma (cm)	C2	AZ10k-YZ2400	X	12,8	17,6	17,9	19	21,3	21	19,5	19	-	-	-	-	-	
		AZ21k-YZ2400	17,8	18,8	20,2	20,1	20,3	20,3	19,1	-	-	-	-	-	-	-	
		AZ31k-YZ2400	X	11,2	14,3	19,2	19,3	19,8	20,1	19,9	19,8	-	-	-	-	-	
	C3	AZ10k-YZ2400	X	X	12,4	18	19,4	19,8	20,8	20,2	20,3	-	-	-	-	-	
		AZ21k-YZ2400	16,2	17,4	17,6	17,8	19,5	19,6	18,5	-	-	-	-	-	-	-	
		AZ31k-YZ2400	X	X	10,2	14,1	18,6	19,9	20,3	19,8	20,2	-	-	-	-	-	

* Ayrışmadan dolayı ölçüm alınamamıştır. ** Marsh hunisinden akış sağlanamamıştır. *** Koyu renkle vurgulanan değerler doygunluk noktası Marsh-hunisi akış sürelerini temsil etmektedir.

Çizelge 4.1. Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri (devam)

	Karışımlar	PCE oranı (%)															
		0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0	2,25	2,5	2,75	3,0	3,25	3,5	3,75	4,0	
Mini yayılma (cm)	C6	AZ10k-YZ2400	X	X	13,2	15,6	19,2	20,0	20,5	20,6	20,3	-	-	-	-	-	-
		AZ21k-YZ2400	18,5	18,3	19,8	20,4	20,2	20,3	19,6	-	-	-	-	-	-	-	-
		AZ31k-YZ2400	X	X	X	12,8	14,5	17,8	19,4	20,0	19,8	-	-	-	-	-	-
	C9	AZ10k-YZ2400	X	X	X	X	X	X	X	X	10,3	14,1	16,3	17,6	18,0	18,4	18,3
		AZ21k-YZ2400	16,2	17,3	17,9	18,2	18,4	19,1	18,2	-	-	-	-	-	-	-	-
		AZ31k-YZ2400	X	X	X	X	X	X	X	X	11	-	-	18,5	18,8	18,7	18,9
	CEM I	AZ10k-YZ2400	X	X	11,5	17,6	22,8	23,1	23,4	22,8	22,6	-	-	-	-	-	-
		AZ21k-YZ2400	18,7	19,2	20	20,5	20,1	20,0	19,7	-	-	-	-	-	-	-	-
		AZ31k-YZ2400	X	X	9	15,1	16,5	18,3	20,3	20,4	19,9	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.2. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri

	Karışımlar	PCE oranı (%)											
		0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25	2,5	2,75	3	
Marsh- Hunisi Akış Süresi (s)	C2UK-15	AZ10k-YZ2400	X*	98,78	78,5	70,6	66,2	63,3	62,3	61,3	64,1	-**	-
		AZ21k-YZ2400	110,3	80,8	70,3	64,7***	62,3	61,3	59,6	-	-	-	-
		AZ31k-YZ2400	X	X	164,2	130,5	107,5	96,9	86,1	78,3	77,3	76,8	-
	C2UK-30	AZ10k-YZ2400	X	X	220,3	146,1	137,2	116,3	104,7	96,4	94,2	93,7	-
		AZ21k-YZ2400	141	99,5	85,7	78,5	75,8	74,2	73,8	-	-	-	-
		AZ31k-YZ2400	X	X	X	240,1	213,6	187,8	124,6	114,7	113,5	112,3	-
	C2UK-45	AZ10k-YZ2400	X	X	X	220,5	183,4	163,9	144,4	130,8	128,1	127,7	-
		AZ21k-YZ2400	193,8	151,2	104,7	97,2	94,3	92,8	93,1	-	-	-	-
		AZ31k-YZ2400	X	X	X	X	246,1	207,8	141,8	129,1	122,4	121,9	120,6
Mini yayılma (cm)	C2UK-15	AZ10k-YZ2400	X	18,5	18,7	18,9	19,2	20,3	20,1	20,4	20,3	20,2	-
		AZ21k-YZ2400	17,5	17,6	18,2	18	18	18,3	18,4	-	-	-	-
		AZ31k-YZ2400	X	X	12,8	14,2	17,4	17,9	18,3	18,8	19,2	19	-
	C2UK-30	AZ10k-YZ2400	X	X	13,2	15,7	17,6	18,4	18,2	18,9	19,1	19,2	-
		AZ21k-YZ2400	17,3	17,7	17,9	17,8	18	18,2	18,3	-	-	-	-
		AZ31k-YZ2400	X	X	X	13,7	15,8	17,2	17,9	18,2	18,4	18,4	-
	C2UK-45	AZ10k-YZ2400	X	X	X	16,5	17,3	17,6	18,7	19,1	19,2	19,1	-
		AZ21k-YZ2400	16,3	17	17,6	18,4	18,2	18,1	18,1	-	-	-	-
		AZ31k-YZ2400	X	X	X	X	14,1	15,2	16,8	17,9	18,3	18,4	18,6

* Ayırışmadan dolayı ölçüm alınamamıştır. ** Marsh hunisinden akış sağlanamamıştır. *** Koyu renkle vurgulanan değerler doygunluk noktası Marsh-hunisi akış sürelerini temsil etmektedir

Hamur karışımlarının reolojik özellikleri

Hazırlanan hamur karışımlarının reolojik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla, her bir karışım için kayma gerilmesi/viskozite-deformasyon hızı grafiği (akma eğrisi) çizilmiştir. Elde edilen akma eğrilerinin, Herschel-Bulkley modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. 0,32 s/b oranına sahip hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (N.V) Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

Aynı ham madde ile üretilen çimentolarla hazırlanan karışımlarda C₃A oranı artışı ile dinamik EKG ve nihai viskozite değerleri artmıştır. C₃A'nın yüksek reaktiviteye sahip olması, PCE'nin performansı üzerine belirgin bir etkiye sahiptir. Ayrıca, negatif yüklü PCE molekülleri, C₃A'nın pozitif yüklü yüzeyine ve hidrasyon ürününe (kalsiyum sülfat) karşı yüksek afinite sergiler (Alonso vd., 2015; He vd, 2017). Yüksek C₃A içeriği, yüksek kayma gerilmesi ve görünür viskozite, zayıf kıvam koruma, yüksek PCE ihtiyacı ancak yüksek erken yaş mukavemetine neden olur (Zing vd., 2009; Mardani vd., 2017).

C9 çimentosu ile hazırlananlar dışındaki tüm karışımlarda PCE oranı arttıkça D.EKG ve nihai viskozite değerlerinde düşüş görülmüştür. Yukarıda açıklanan nedenlerden ötürü C₃A miktarının artışı PCE'nin etkinliğini azaltıp çimento-katkı uyumsuzluğuna yol açmaktadır. Karışımların hazırlanması için geçen sürede daha hızlı ilerleyen hidrasyon reaksiyonları ve C₃A üzerine adsorbe olan daha fazla miktardaki PCE'nin bu olumsuz duruma neden olduğu düşünülmektedir.

0,32 s/b oranına sahip hamur karışımlarında reolojik parametreler kıyaslandığında, AZ21k-YZ2400 ile hazırlanan karışımlarla, genel olarak, AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 içerenlere kıyasla, çok daha düşük D.EKG ve nihai viskozite değerleri elde edilmiştir. C9 çimentosu ile hazırlanan karışımlar dışında, AZ21k-YZ2400'in diğer katkılarına kıyasla D.EKG değerleri %28-427; viskozite değerleri %7-122 aralığında daha düşüktür. Ayrıca, PCE miktarının %0,5'lik artışı ana zincir uzunluğu düşük ve yüksek olan, AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 içeren karışımların reolojik parametrelerinde önemli derecede düşüşe yol açmamıştır. Bu durum, söz konusu katkıların adsorpsiyon miktarlarının düşük olması (Şekil 4.1) ile ilişkilendirilmiştir. Bu bölümde incelenen

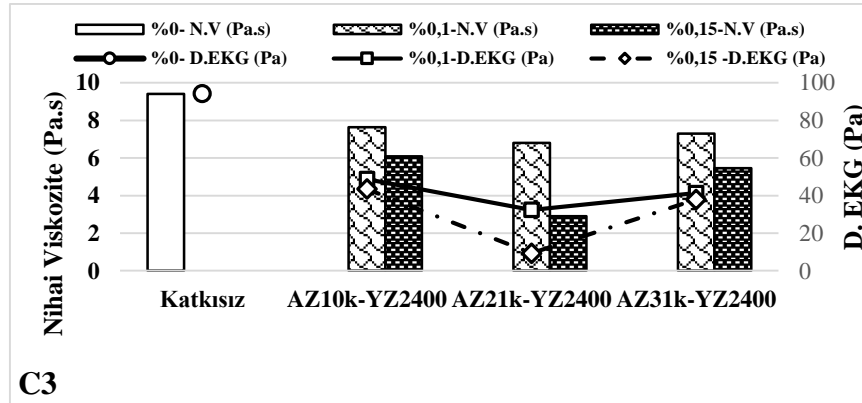
PCE'lerin yan zincir uzunlukları ve anyonik/non-iyonik grup oranları eşit olduğundan, adsorpsiyon miktarları performanslarındaki en önemli parametre olmuştur.

Çizelge 4.3. Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı)

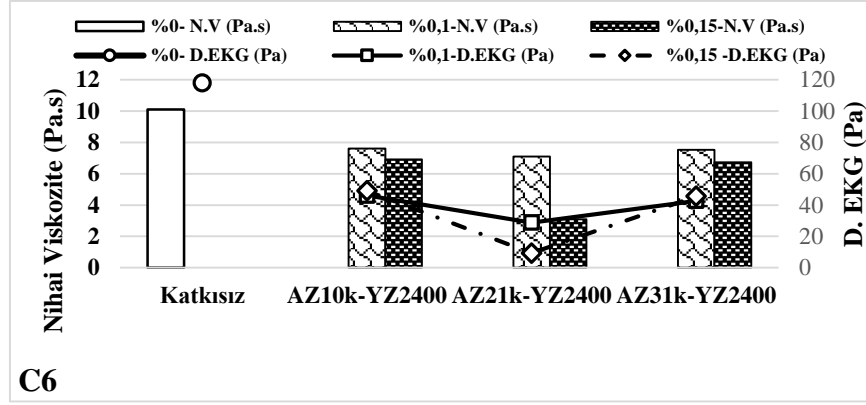
Karışım	Reolojik Parametreler				Bağıl Reolojik Parametreler (%)			
	Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400	Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400
C2-0	N.V (Pa.s)	12,9			100			
	D.EKG (Pa)	66,8			100			
C2-0.1	N.V (Pa.s)		13,4	8,6	16,2	103,9	66,7	125,6
	D.EKG (Pa)		46,7	23,9	47,3	69,9	35,8	70,8
C2-0.15	N.V (Pa.s)		4,5	3,3	4,6	34,9	25,6	35,7
	D.EKG (Pa)		28,1	11,6	27,8	42,1	17,4	41,6
C3-0	N.V (Pa.s)	9,4			100			
	D.EKG (Pa)	94,3			100			
C3-0.1	N.V (Pa.s)		7,6	6,8	7,3	81,3	72,3	77,7
	D.EKG (Pa)		48,7	32,4	41,4	51,7	34,4	43,8
C3-0.15	N.V (Pa.s)		6,1	2,9	5,5	64,8	30,9	58,1
	D.EKG (Pa)		43,5	9,3	37,9	46,1	9,9	40,2
C6-0	N.V (Pa.s)	10,1			100			
	D.EKG (Pa)	117,9			100			
C6-0.1	N.V (Pa.s)		7,6	7,1	7,5	75,2	70,3	74,5
	D.EKG (Pa)		46,1	28,8	42,7	39,1	24,4	36,2
C6-0.15	N.V (Pa.s)		6,9	3,1	6,7	68,5	30,7	66,5
	D.EKG (Pa)		49,0	9,3	45,6	41,6	7,9	38,6

Çizelge 4.3. Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı) (devam)

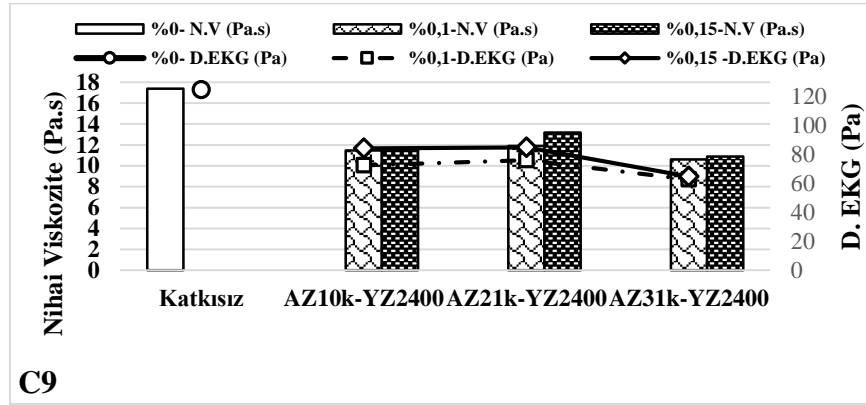
Karışım		Reolojik Parametreler				Bağıl Reolojik Parametreler (%)			
		Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400	Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400
C9-0	N.V (Pa.s)	17,4				100			
	D.EKG (Pa)	124,8				100			
C9-0.1	N.V (Pa.s)		11,5	11,9	10,6		66,0	68,4	60,9
	D.EKG (Pa)		72,6	76,1	62,8		58,2	61,0	50,4
C9-0.15	N.V (Pa.s)		11,6	13,2	10,9		66,7	75,9	62,6
	D.EKG (Pa)		84,3	85	64,8		67,6	68,1	52,0
CEM I- 0	N.V (Pa.s)	7,0	7,0	7,0	7,0	100			
	D.EKG (Pa)	81,9	81,9	81,9	81,9	100			
CEM I- 0.1	N.V (Pa.s)		6,7	6,3	7,9		95,7	90,0	112,9
	D.EKG (Pa)		49,8	43,1	56,0		60,8	52,6	68,4
CEM I- 0.15	N.V (Pa.s)		6,4	4,1	5,7		91,4	58,6	81,4
	D.EKG (Pa)		43,4	22,7	35,4		53,0	27,7	43,2



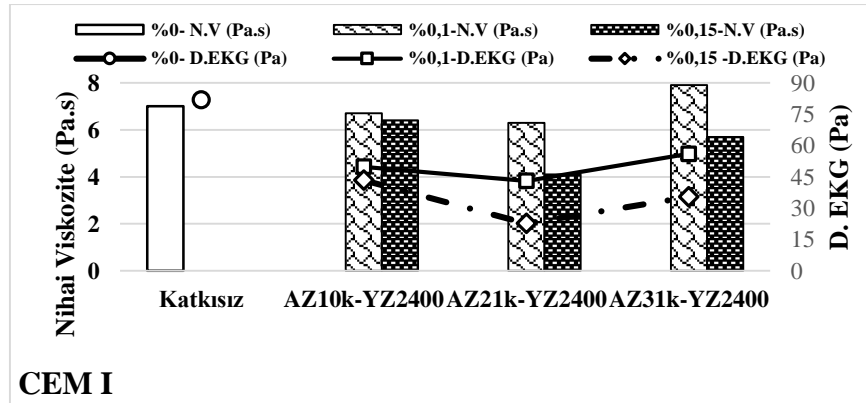
Şekil 4.3. 0,32 s/b oranına sahip karışımların nihai viskozite ve dinamik EKG değerleri



C6



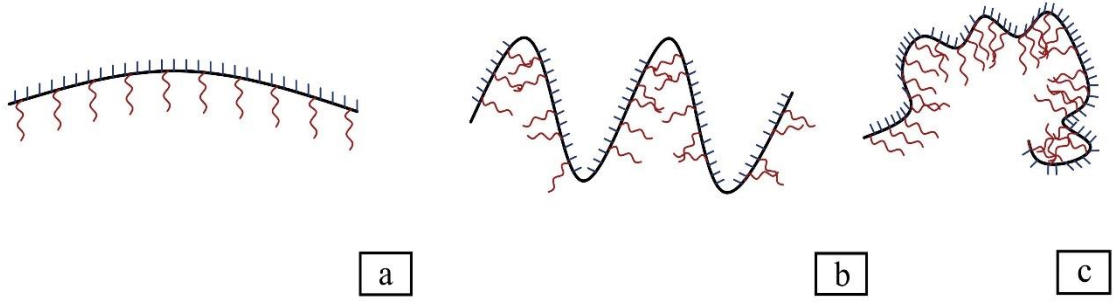
C9



CEM I

Şekil 4.3. 0,32 s/b oranına sahip karışımların nihai viskozite ve dinamik EKG değerleri (devam)

PCE'lerin konformasyonlarının şematik çizimleri Şekil 4.4.'te verilmiştir. Buna göre, AZ31k-YZ2400'min Rh değerlerinin diğerlerine göre düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 3.4, Şekil 4.4).



Şekil 4.4. PCE konformasyonları temsili şematik çizim **a.** AZ10k-YZ2400 **b.**AZ21k-YZ2400 **c.**AZ31k-YZ2400

Ana zincir uzunluğu yüksek olan AZ31k-YZ2400'ün performansının diğerlerinden düşük olması, söz konusu katkının adsorpsiyon miktarının diğerlerinden düşük olması, adsorbe olmayan PCE molekülü uzun ana zincirlerinin birbirine takılması ve daha önce de bahsedilen köprüleme etkisi ile ilişkilendirilmiştir. Ana zincir uzunluğunun belirli bir noktaya kadar akışkanlığı olumlu etkilediği daha önce yapılan çalışmalarda vurgulanmıştır (Wang vd., 2013; Özen vd., 2020a). Ayrıca, uzun ana zincire sahip PCE'lerde polimerin büzülmesine ya da polimerlerin kendi içinde hidrojen bağı yapıp birbirine takılarak etkinliğinin düşmesine bağlı olarak performansında düşüş görülebilmektedir.

0,32 s/b oranına sahip CEMI çimentosu ile hazırlanan karışımlarda, %0,10 PCE oranında, sabit yan zincir uzunluğunda PCE ana zincir uzunluğunun azalışı (AZ10k-YZ2400) ve artışı (AZ31k-YZ2400) nihai viskozite değerlerinde sırasıyla %6 ve %25,4; D.EKG değerlerinde %16 ve %30 artışa yol açmıştır. PCE oranı %0,15'e çıktığında, orta ana zincirli AZ21k-YZ2400'ün kısa (10k) ve uzun (31k) ana zincirli katkılara kıyasla üstünlüğü belirgin şekilde artmıştır. S/b oranının artışı ile AZ21k-YZ2400 karışımlarının nihai viskozite değerlerinde AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400'ya kıyasla %61 ve %33'e kadar azalma görülmüştür. Söz konusu azalmalar D.EKG için %113 ve %99'a kadar yükselmiştir. Sistemdeki su miktarının artışı ile PCE'nin daha iyi dispersiyon performansı sergilemesi AZ21k-YZ2400'ün uzun (31k) ve kısa (10k) ana zincirli katkılara olan üstünlüğünü arttırmıştır. Burada, daha önce bahsedilen sebeplere ek olarak katkıların C₃A ve etrenjit etkileşimleri de ön plana çıkmıştır. Çimentonun C₃A içeriği

genellikle %5-10 arasındadır (Karakuzu vd, 2021). Ayrıca, C_3A miktarının artışı taze hal özelliklerini olumsuz etkilediğinden C_3A bileşeni daha düşük oranlarda kullanılabilir (Aitcin; 2004). Çizelge 3.1’den görüldüğü gibi CEM I çimentosunun da C_3A oranı yüksektir. Bu durumda, C_3A ’nın hidratasyonu sonucu oluşan etrenjit miktarı da yüksek olacaktır. Etrenjit ve C_3A (alüminat fazları) pozitif yüklü olduğundan PCE alüminat fazlarına daha öncelikli adsorbe olma eğilimindedir (Dalas vd, 2015; Zingg vd, 2008; He vd, 2017; Karakuzu vd, 2021). Bu sebeple, C_3A miktarının artması karışımların su / PCE ihtiyacını artırır ve taze hal özelliklerini olumsuz etkiler (Plank vd, 2007; Mardani-Aghabaglou vd, 2017). Bu olumsuz etkiler varlığında uzun (31k) ve kısa (10k) ana zincirli katkıların performans düşüşünün daha belirginleştiği düşünülmektedir.

Katkıların molekül ağırlıkları $AZ10k-YZ2400 < AZ21k-YZ2400 < AZ31k-YZ2400$ (Çizelge 3.4) şeklinde sıralanmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda orta moleküler ağırlıklı PCE’lerin en iyi akış performansı sergilediği vurgulanmıştır (Peng vd, 2013a; Liu vd, 2018). Liu vd (2018), moleküler ağırlıkları 17500-79500 g/mol arasında değişen PCE’ler içinde en iyi akış performansını, moleküler ağırlığı 28700 g/mol olan PCE’nin, Peng vd. (2013a) ise moleküler ağırlıkları 32000-132000 g/mol arasında değişen PCE’ler içinde, moleküler ağırlığı 62000 g/mol PCE’nin en iyi akış performansını sergilediğini ifade etmiştir.

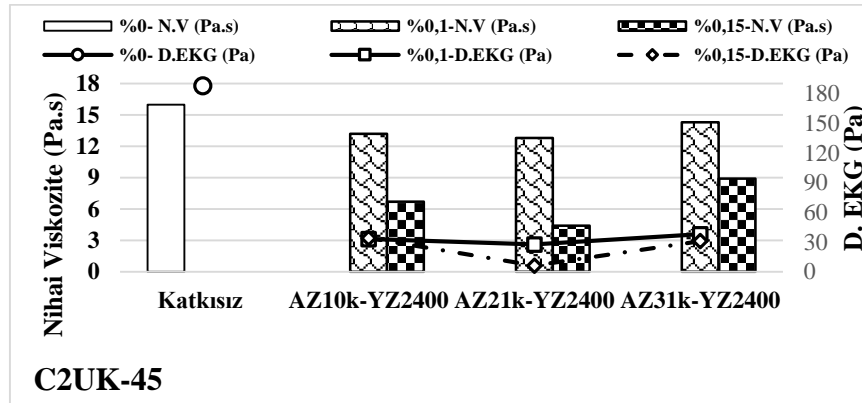
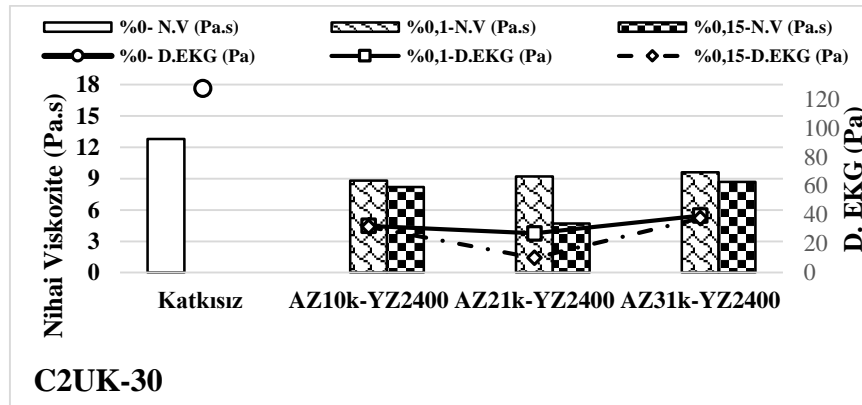
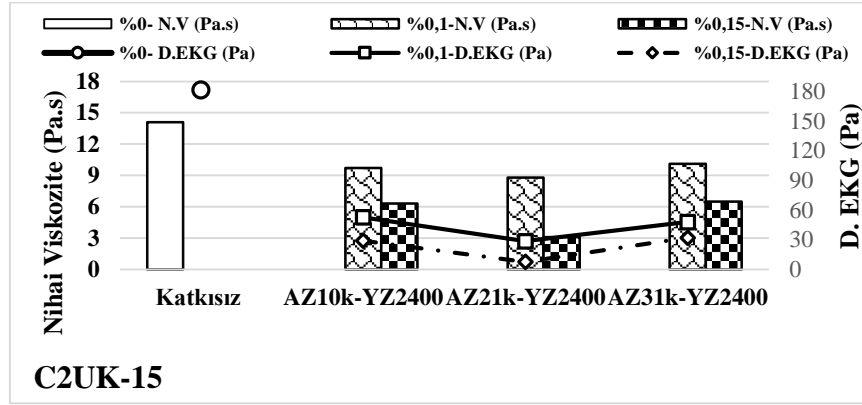
0,32 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.4’te ve Şekil 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Uçucu kül ikameli Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı)

Karışım	Reolojik Parametreler				Bağıl Reolojik Parametreler (%)			
	Katkısı z	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400	Katkısı z	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400
C2UK-15-0	N.V (Pa.s)	14,1			100			
	D.EKG (Pa)	181,4			100			
C2UK-15-0,1	N.V (Pa.s)		9,7	8,8	10,1	68,8	62,4	71,6
	D.EKG (Pa)		52,6	28,6	48	29,0	15,8	26,5
C2UK-15-0,15	N.V (Pa.s)		6,3	3,1	6,5	44,7	22,0	46,1
	D.EKG (Pa)		29,1	7,7	32,1	16,0	4,2	17,7
C2UK-30-0	N.V (Pa.s)	12,8			100			
	D.EKG (Pa)	127,3			100			
C2UK-30-0,1	N.V (Pa.s)		8,8	9,2	9,6	68,8	71,9	75,0
	D.EKG (Pa)		32,4	27,1	39,4	25,5	21,3	31,0
C2UK-30-0,15	N.V (Pa.s)		8,2	4,7	8,7	64,1	36,7	68,0
	D.EKG (Pa)		31,7	10,2	37,7	24,9	8,0	29,6
C2UK-45-0	N.V (Pa.s)	16			100			
	D.EKG (Pa)	187,7			100			
C2UK-45-0,1	N.V (Pa.s)		13,2	12,8	14,3	82,5	80,0	89,4
	D.EKG (Pa)		32,9	27,4	37,8	17,5	14,6	20,1
C2UK-45-0,15	N.V (Pa.s)		6,7	4,4	8,9	41,9	27,5	55,6
	D.EKG (Pa)		33,9	6,1	30,8	18,1	3,2	16,4

0,32 s/b oranına sahip karışımlarda, sabit yan zincir uzunluğunda ana zincir uzunluğunun 21k'ya göre artış ya da azalışı, tüm karışımlarda reolojik özellikleri (D.EKG ve nihai viskozite) olumsuz etkilemiştir. Uçucu kül içermeyen C2 karışımlarında ana zincir uzunluğunun azalması (AZ10k-YZ2400) ve artması (AZ31k-YZ2400) nihai viskozite değerlerinde %36-56 ve %40-88 artışa yol açmıştır. Benzer durumda, D.EKG değerlerinde ise %95-142 ve %98-120 artış görülmüştür. Uçucu kül ikameli karışımlarda da aynı eğilim tekrar etmiştir. Ayrıca, %0,15 PCE içeren, uçucu kül ikameli karışımlarda, orta ana zincirli AZ21k-YZ2400'nın, kısa (10k) ve uzun (31k) ana zincire sahip PCE'lere kıyasla nihai viskozite değerlerinde %103 ve %210; D.EKG değerlerinde ise %456 ve %405'e kadar azalma tespit edilmiştir. Ana zincir uzunluğundaki azalış ve artışa bağlı

olarak adsorpsiyon miktarlarındaki düşüş (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2), PCE miktarı arttıkça reolojik performanstaki farkın daha görünür olmasına yol açmıştır.



Şekil 4.5. 0,32 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların nihai viskozite ve D.EKG değerleri

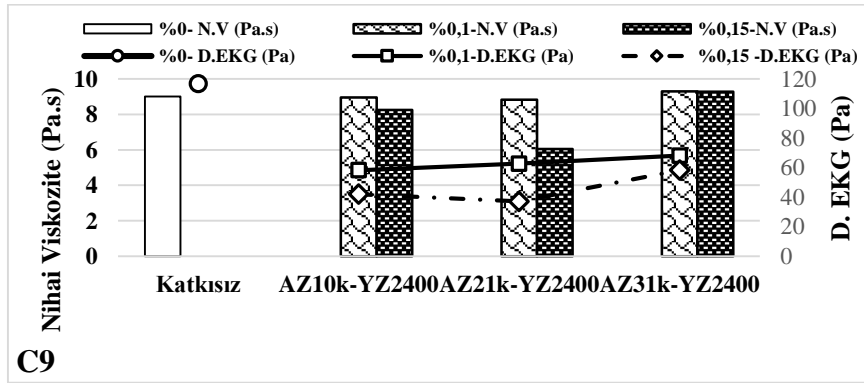
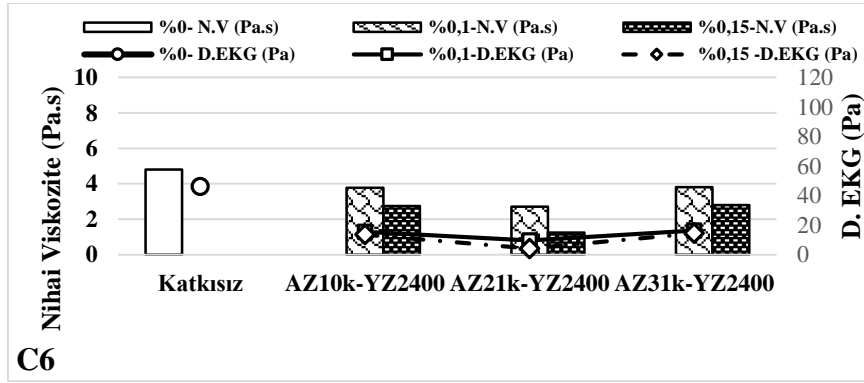
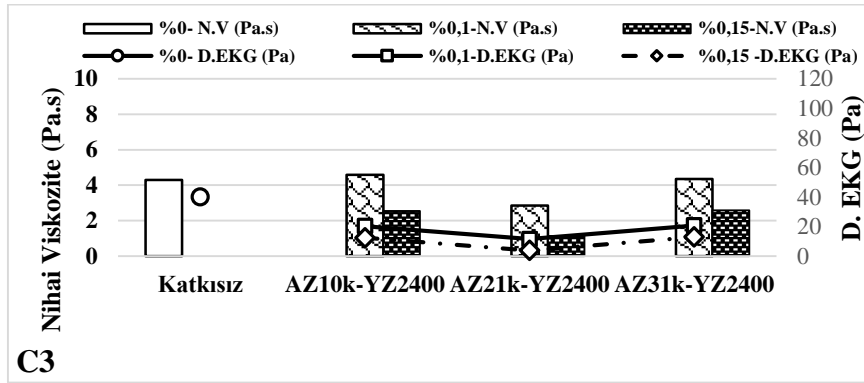
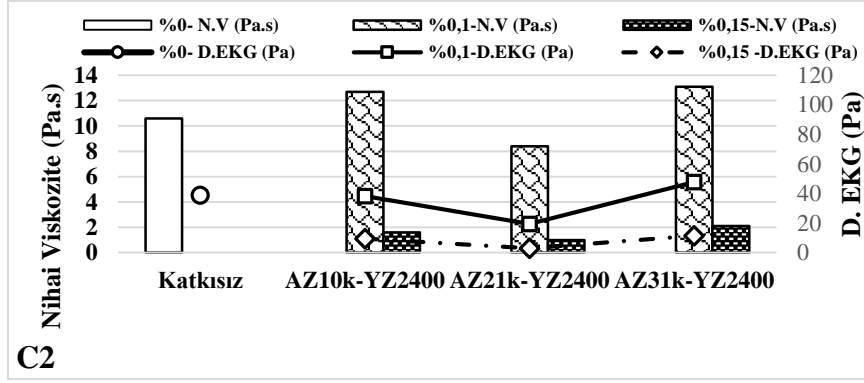
0,32 s/b oranına sahip karışımların reolojik özellikleri uçucu kül ikame oranı artışı ile genel olarak olumsuz etkilenmiştir. Uçucu külün, “Marsh hunisi akış süresi ve mini yayılma” başlığı altında belirtilen nedenlerle söz konusu olumsuzluğa yol açtığı düşünülmektedir. Öte yandan, orta yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ-2400 katkısı, uçucu kül ikame oranı artışının getirdiği olumsuzluklara karşı en dirençli PCE olmuştur. (Uçucu kül ikameli sistemlerde reolojik parametreler açısından bu başlıktaki diğer PCE'lere kıyasla, genellikle daha düşük oranda artışa yol açmıştır.)

0,35 s/b oranına sahip hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.5'te ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

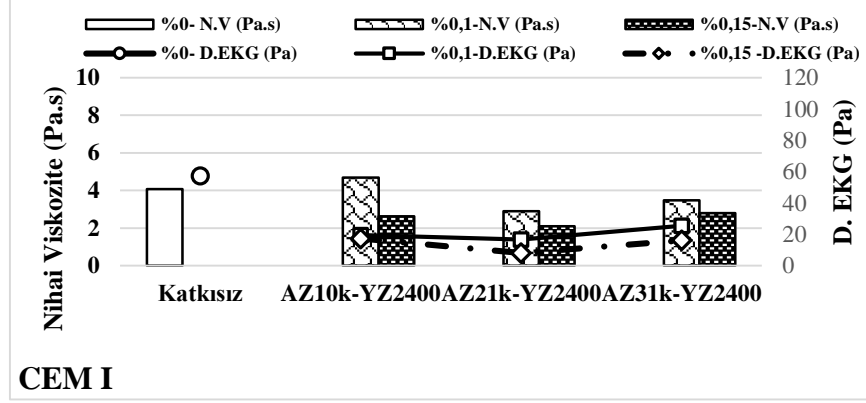
Tüm karışımlarda s/b oranının artması ile birlikte D.EKG ve nihai viskozite değerleri düşmüştür. Aynı hammaddeden üretilen çimentolarda C_3A artışı ile birlikte reolojik performanslarda düşüş gözlenmiştir. 0,35 s/b oranında tüm karışımlarda PCE oranı arttıkça D.EKG ve nihai viskozite değerlerinde düşüş tespit edilmiştir. Öte yandan s/b oranının artışı ile birlikte çeşitli PCE içeren hamurların D.EKG ve nihai viskozite değerleri de birbirine yaklaşmıştır. Düşük s/b oranına sahip olan sistemde, çimento tanecikleri arasındaki mesafe küçüktür. Bu durum topaklaşmayı artırır (Roussel vd, 2010). Bu nedenle PCE'nin çimento tanelerinin adsorpsiyonu (elektrostatik etki) ve dispersiyonu için daha fazla miktarda PCE'ye ihtiyaç doğar (Zhang vd, 2016; Qian, 2021). Karışımların s/b oranının artması ile birlikte C9 çimentosunda yaşanan çimento-katkı uyumsuzluğu ortadan kalkmıştır. Böylelikle söz konusu çimentoda PCE'ler reolojik özellikleri olumlu etkileyebilmiştir.

Çizelge 4.5. Hamur Karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,35 s/b oranı)

Karışım		Reolojik Parametreler				Bağıl Reolojik Parametreler (%)			
		Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400	Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400
C2-0	N.V (Pa.s)	10,6				100			
	D.EKG (Pa)	38,7				100			
C2-0.1	N.V (Pa.s)		12,7	8,4	13,1		119,8	79,2	123,6
	D.EKG (Pa)		38,2	19,3	47,7		98,7	49,9	123,3
C2-0.15	N.V (Pa.s)		1,6	1	2,1		15,1	9,4	19,8
	D.EKG (Pa)		9,4	2,9	11,3		24,3	7,5	29,2
C3-0	N.V (Pa.s)	4,3				100			
	D.EKG (Pa)	40,1				100			
C3-0.1	N.V (Pa.s)		4,6	2,9	4,4		106,7	66,3	101,4
	D.EKG (Pa)		20,3	11,6	20,8		50,7	28,9	51,8
C3-0.15	N.V (Pa.s)		2,5	1,1	2,6		59,1	26,5	60,0
	D.EKG (Pa)		12,5	3,9	12,9		31,1	9,6	32,2
C6-0	N.V (Pa.s)	4,8				100			
	D.EKG (Pa)	46,1				100			
C6-0.1	N.V (Pa.s)		3,8	2,7	3,8		78,8	56,3	79,4
	D.EKG (Pa)		15,4	9,7	16,3		33,5	20,9	35,3
C6-0.15	N.V (Pa.s)		2,8	1,3	2,8		57,3	26,0	58,3
	D.EKG (Pa)		13,6	4,2	14,5		29,5	9,2	31,5
C9-0	N.V (Pa.s)	9				100			
	D.EKG (Pa)	116,7				100			
C9-0.1	N.V (Pa.s)		9,0	8,8	9,3		99,4	98,0	103,2
	D.EKG (Pa)		58,2	62,6	68,1		49,9	53,7	58,4
C9-0.15	N.V (Pa.s)		8,3	6,1	9,3		91,7	67,2	103,0
	D.EKG (Pa)		42,0	37,1	58,3		36,0	31,8	49,9
CEM I-0	N.V (Pa.s)	4,1				100,0			
	D.EKG (Pa)	57,2				100,0			
CEM I-0.1	N.V (Pa.s)		4,7	2,9	3,5		114,1	70,7	84,9
	D.EKG (Pa)		19,5	16,7	25,5		34,1	29,2	44,5
CEM I-0.15	N.V (Pa.s)		2,6	2,1	2,8		64,1	51,2	68,3
	D.EKG (Pa)		17,3	8,1	16,2		30,2	14,2	28,3



Şekil 4.6. 0,35 s/b oranına sahip karışımların nihai viskozite ve dinamik EKG değerleri



Şekil 4.6. 0,35 s/b oranına sahip karışımların nihai viskozite ve dinamik EKG değerleri (devam)

0,35 s/b oranında C9 çimentosu dışındaki karışımlarda, AZ21k-YZ2400'nin, D.EKG ve viskozite değerleri, AZ10k-YZ2400'e kıyasla sırasıyla %60-223 ve %40-123 aralığında düşmüştür. AZ21k-YZ2400, AZ31k-YZ2400 ile kıyaslandığında, D.EKG değerlerinde %69-243 ve viskozite değerlerinde %41-126 aralığında azalma tespit edilmiştir. Burada s/b oranının 0,32'den 0,35'e artışı ile AZ21k-YZ2400'in, C₃A ve etrenjit yüzeyine adsorpsiyonunun getirdiği olumsuz etkinin ortadan kalktığı görülmektedir. Ayrıca, daha önce de vurgulandığı gibi s/b oranı artışı bu çalışmada incelen tüm PCE'lerin dispersiyon performansını da arttırmaktadır. Bu ise ana zincir uzunluğu değişen PCE'lerin performans farkının belirginleşmesine neden olmaktadır.

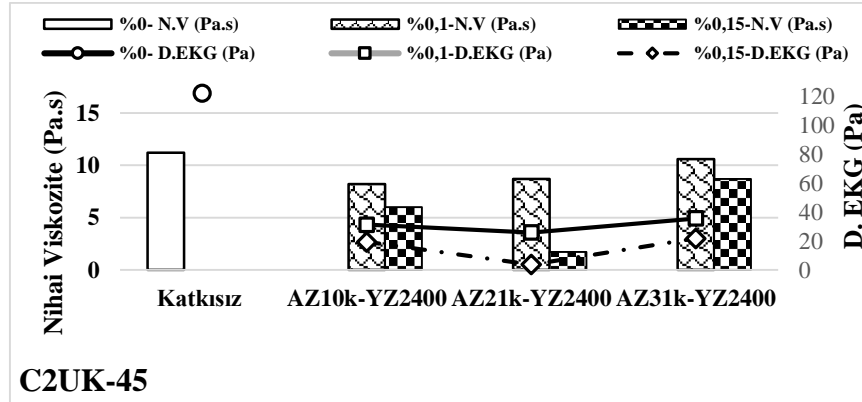
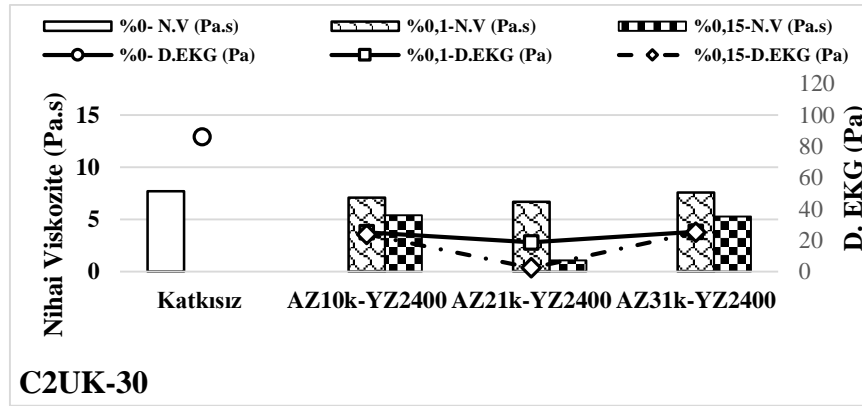
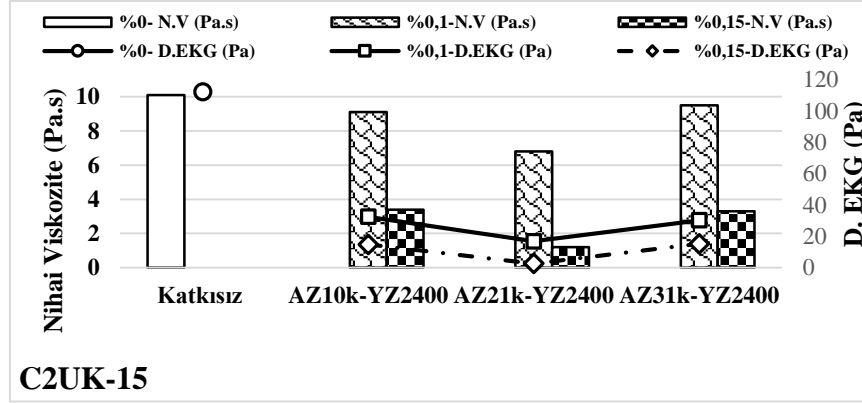
0,35 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.6'da ve Şekil 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,35 s/b oranı)

Karışım	Reolojik Parametreler				Bağlı Reolojik Parametreler (%)			
	Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400	Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400
C2UK-15-0	N.V (Pa.s)	10,6			100			
	D.EKG (Pa)	38,7			100			
C2UK-15-0,1	N.V (Pa.s)		8,4	12,7	13,1	79,2	119,8	123,6
	D.EKG (Pa)		19,3	38,2	47,7	49,9	98,7	123,3
C2UK-15-0,15	N.V (Pa.s)		1	1,6	2,1	9,4	15,1	19,8
	D.EKG (Pa)		2,9	9,4	11,3	7,5	24,3	29,2
C2UK-30-0	N.V (Pa.s)	10,1				100		
	D.EKG (Pa)	112,2				100		
C2UK-30-0,1	N.V (Pa.s)		6,8	9,1	9,5	67,3	90,1	94,1
	D.EKG (Pa)		16,9	32,5	30,2	15,1	29,0	26,9
C2UK-30-0,15	N.V (Pa.s)		1,2	3,4	3,3	11,9	33,7	32,7
	D.EKG (Pa)		2,7	14,8	15,2	2,4	13,2	13,5
C2UK-45-0	N.V (Pa.s)	7,7				100		
	D.EKG (Pa)	86,1				100		
C2UK-45-0,1	N.V (Pa.s)		6,7	7,1	7,6	87,0	92,2	98,7
	D.EKG (Pa)		18,7	25,2	25,5	21,7	29,3	29,6
C2UK-45-0,15	N.V (Pa.s)		1,1	5,4	5,3	14,3	70,1	68,8
	D.EKG (Pa)		2,5	23,8	25,2	2,9	27,6	29,3

Su/bağlayıcı oranının artması ile tüm karışımlarda reolojik parametrelerde düşüş görülmüştür. Bu durum diğer alt başlıklarda incelenen PCE'ler için de geçerli olmuştur. Karışımların s/b oranı artınca taneler arasındaki mesafe de artmaktadır. Bu durum topaklaşmanın azalmasına neden olmaktadır (Roussel vd, 2010; Zhang vd., 2016; Qian, 2021). Böylece PCE'nin dispersiyon etkisi daha da artmaktadır. Ayrıca, s/b oranının artışı ile uçucu kül ikameli karışımlarda, uçucu kül içermeyenlere kıyasla daha düşük nihai viskozite ve D.EKG değerleri elde edilmiştir. Burada s/b oranının artışı ile uçucu külün olumlu özelliklerinin baskın geldiği düşünülmektedir.

0,35 s/b oranına sahip karışımlarda da sabit yan zincir uzunluğunda ana zincir uzunluğunun 21k'ya göre artış ya da azalışı, tüm karışımlarda reolojik özellikleri (D.EKG ve N.V) olumsuz etkilemiştir. Burada, söz konusu olumsuz etkinin daha da arttığı görülmektedir. Özellikle %0,15 orta ana zincirli AZ21k-YZ2400 içeren, uçucu kül ikameli karışımlarda, kısa ve uzun ana zincire sahip PCE içerenlere kıyasla nihai viskozite değerlerinde %386 ve %412; D.EKG değerlerinde %853 ve %907'ye varan azalma tespit edilmiştir. Su/bağlayıcı oranının artması ile PCE'lerin performansları arasındaki fark daha da bariz olarak görülmüştür.



Şekil 4.7. 0,35 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların nihai viskozite ve dinamik EKG değerleri

Priz süresi

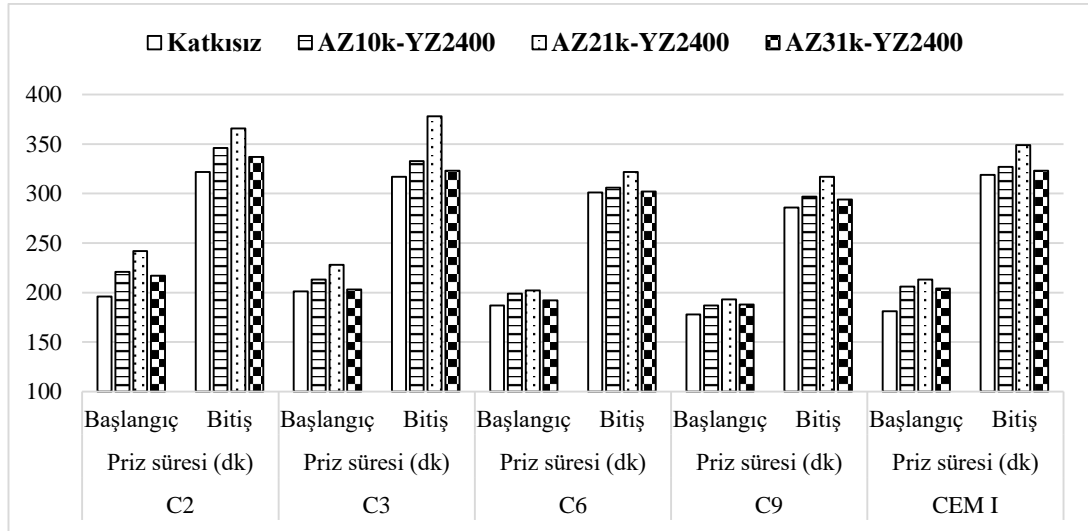
5 farklı çimento ile hazırlanan ve PCE içermeyen hamur karışımlarının priz süresi tayini TS EN 196-3'e uygun olarak yapılmıştır. Her bir karışımın su ihtiyacı, sonda ve taban plakası arasındaki mesafe (6 ± 1) mm'yi sağlayacak şekilde belirlenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen priz süreleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Çimento C₃A içeriğinin artması, hamur karışımları için gereken su ihtiyacının artmasına yol açmıştır. Priz süreleri

incelendiğinde, aynı hammaddeden üretilen çimentolarda C₃A oranı arttıkça priz süresinin kısaldığı görülmüştür.

Çizelge 4.7. Hamur karışımlarının su ihtiyacı ve priz süresi değerleri

Çimento tipi	Sonda ve taban plakası arası mesafe (6±1mm)	Su ihtiyacı (g)	Priz süresi (PCE içermeyen)	
			Başlangıç (dk)	Bitiş (dk)
C2	6	151	200	350
C3	5	150	202	352
C6	5	152	190	340
C9	7	163	182	332
CEMI	5	153	185	365

Sabit yan zincir uzunluğunda ana zincir uzunluğu değişen PCE'lerle hazırlanan karışımların priz süreleri Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri

PCE varlığında karışımların priz süreleri iki şekilde etkilenmektedir. Bunlardan ilkinde, çimento tanesine adsorbe olan PCE, taneciğin su ile temasını zorlaştırarak prizi geciktirir. İkincisi ise PCE, dispersiyon etkisi ile taneciğin su ile temas etme ihtimalini artırıp prizi

hızlandırır (Hesse vd., 2011; Jansen vd., 2013; Kong vd., 2016). PCE'nin ana zincir uzunluk değişimlerinin priz süresi üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde, söz konusu PCE'lerin yan zincir uzunlukları aynı olduğundan adsorpsiyon özellikleri üzerinde durulmuştur. Dolayısıyla adsorpsiyon miktarı en az olan AZ31k-YZ2400 içeren karışımın priz süresi, 21k ve 10k'ya kıyasla daha düşük olmuştur. PCE'nin çimento taneciğine adsorpsiyonunun artması, taneciğin su ile temasını yavaşlatabilmektedir. PCE'lerin başlangıç ve bitiş priz süreleri, bu eğilimle uyumlu olarak AZ21k-YZ2400 > AZ10k-YZ2400 > AZ31k-YZ2400 şeklinde sıralanmaktadır.

AZ21k-YZ2400 katkısı ile üretilen karışımlarda, PCE içermeyen karışımlara kıyasla başlangıç ve bitiş priz sürelerinde, sırasıyla, %8-24 ve %7-19 aralığında artış görülmüştür. Kısa ve uzun ana zincir uzunluğuna sahip AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 için ise başlangıç priz sürelerinde, PCE içermeyen karışımlara kıyasla %13'e varan artış gözlemlenmiştir. Öte yandan, söz konusu katkıların priz bitiş sürelerinde dikkate değer bir farklılık tespit edilmemiştir. Bu durum ise söz konusu katkıların adsorpsiyon performansları ile ilişkilendirilmiştir (Şekil 4.1).

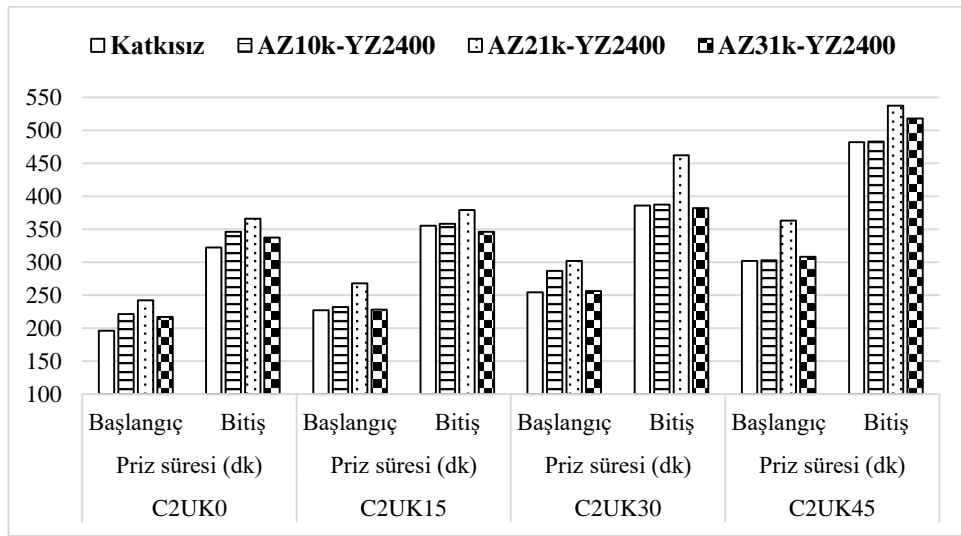
Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri belirlenerek Çizelge 4.8'de gösterilmiştir. %30 ve %45 oranında uçucu kül ikame edilmesi durumunda ise, uçucu külün yüzey alanını arttırması, topaklaşmaya ve su ihtiyacının artmasına neden olmuştur (Mehta ve Monteiro, 2006; Özen vd., 2022). Uçucu kül ikame oranının artması, karışımların priz süresini uzatmıştır. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının su ihtiyacı ve priz süresi

Çizelge 4.8. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının su ihtiyacı ve priz süresi

Karışım	Sonda ve taban plakası arası mesafe (6±1mm)	Su ihtiyacı (gr)	Priz Süresi (PCE içermeyen)	
			Başlangıç (dk)	Bitiş (dk)
C2UK-0	6	151	200	350
C2UK-15	7	152	227	355
C2UK-30	6	154	254	386
C2UK-45	6	157	302	478

Sabit yan zincir uzunluğunda ana zincir uzunluğu değişen PCE'lerle hazırlanan uçucu kül ikameli karışımların priz süreleri Şekil 4.9'da verilmiştir.

PCE molekülü ana zincir uzunluğunun 21k'ya kıyasla daha uzun veya daha kısa olması tüm karışımlarda priz süresini azaltmıştır. PCE'nin çimento ve uçucu kül üzerine adsorpsiyonunun priz geciktirici etkisi (Zhang vd., 2010; Tkaczewska, 2014 Kong vd., 2016; Plank vd.,2018; Koby vd., 2022) ile uyumlu olarak, PCE içeren karışımların priz süreleri AZ21k-YZ2400> AZ10k-YZ2400> AZ31k-YZ2400 şeklinde sıralanmaktadır.



Şekil 4.9. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri

AZ21k-YZ2400 katkısı ile hazırlanan uçucu kül ikameli karışımlarda, PCE içermeyen karışımlara kıyasla başlangıç ve bitiş priz sürelerinde, sırasıyla, %18-23 ve %7-20 aralığında artış görülmüştür. Kısa ve uzun ana zincir uzunluğuna sahip AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 için ise başlangıç priz sürelerinde, PCE içermeyen karışımlara kıyasla %13'e kadar artış gözlemlenmiştir. Öte yandan, söz konusu katkıların priz bitiş sürelerinde dikkate değer bir farklılık tespit edilmemiştir.

4.1.3. Harç karışımları

Harç karışımlarının reolojik özellikleri

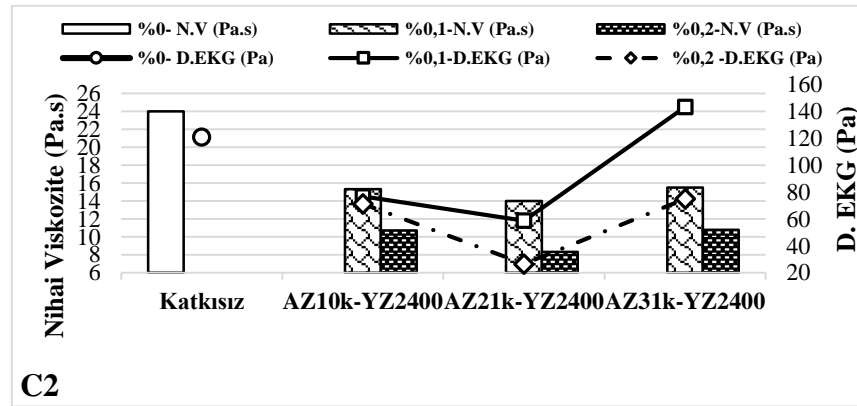
Hazırlanan harç karışımlarının reolojik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla, her bir karışım için kayma gerilmesi/viskozite-deformasyon hızı grafiği (akma eğrisi) çizilmiştir. Elde edilen akma eğrileri, Herschel-Bulkley modeli ile uyumludur. Tüm harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri

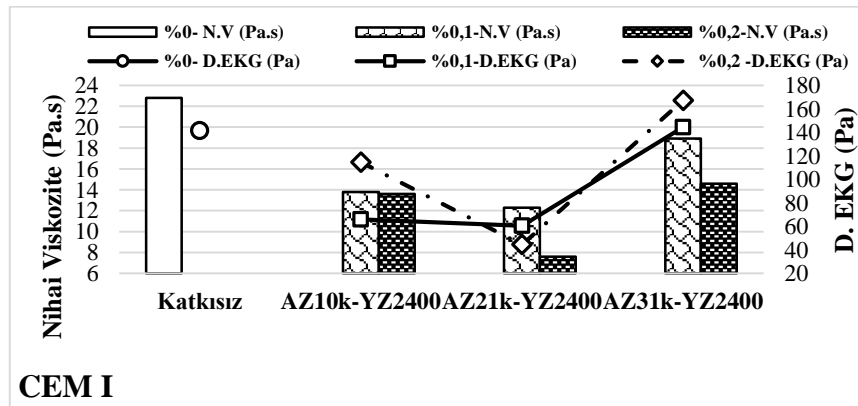
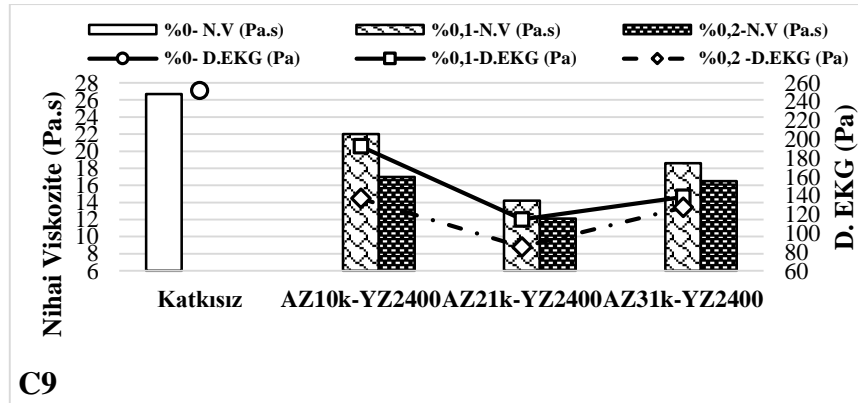
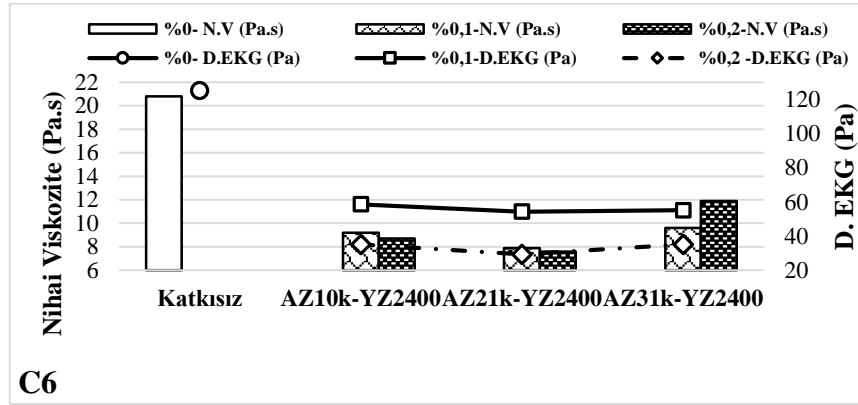
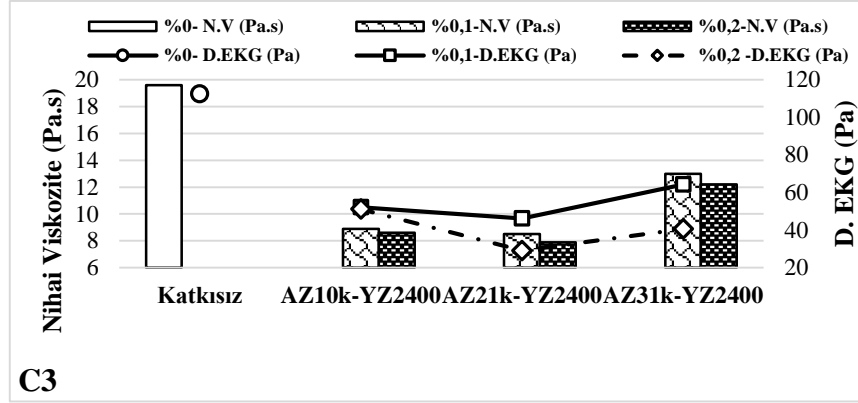
Karışım	Reolojik Parametreler				Bağıl Reolojik Parametreler (%)			
	Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400	Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400
C2-0	N.V (Pa.s)	24			100			
	D.EKG (Pa)	121,1			100			
C2-0.1	N.V (Pa.s)		15,3	14	15,5	63,8	58,3	64,6
	D.EKG (Pa)		76,8	58,7	143,4	63,4	48,5	118,4
C2-0.2	N.V (Pa.s)		10,7	8,3	10,8	44,6	34,6	45,0
	D.EKG (Pa)		71,3	26,5	74,9	58,9	21,9	61,8
C3-0	N.V (Pa.s)	19,6			100			
	D.EKG (Pa)	112,5			100			
C3-0.1	N.V (Pa.s)		8,9	8,5	13	45,4	43,4	66,3
	D.EKG (Pa)		52,2	46,2	64,3	46,4	41,1	57,2
C3-0.2	N.V (Pa.s)		8,6	7,9	12,2	43,9	40,3	62,2
	D.EKG (Pa)		51,2	29,1	40,6	45,5	25,9	36,1

Çizelge 4.9. Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (devam)

Karışım	Reolojik Parametreler				Bağıl Reolojik Parametreler (%)			
	Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400	Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400
C6-0	N.V (Pa.s)	20,8			100			
	D.EKG (Pa)	125,1			100			
C6-0.1	N.V (Pa.s)		9,2	7,9		44,2	38,0	46,2
	D.EKG (Pa)		58,6	54,3	55,1	46,8	43,4	44,0
C6-0.2	N.V (Pa.s)		8,7	7,6	11,9		41,8	57,2
	D.EKG (Pa)		35,1	29,3	35,1		28,1	23,4
C9-0	N.V (Pa.s)	26,7			100			
	D.EKG (Pa)	251,8			100			
C9-0.1	N.V (Pa.s)		22	14,2	18,6		82,4	53,2
	D.EKG (Pa)		192,4	114,6	138,6		76,4	45,5
C9-0.2	N.V (Pa.s)		17	12,1	16,5		63,7	45,3
	D.EKG (Pa)		136,9	85,4	127,4		54,4	33,9
CEM I-0	N.V (Pa.s)	22,8			100			
	D.EKG (Pa)	141,6			100			
CEM I-0.1	N.V (Pa.s)		13,8	12,3	18,9		60,5	53,9
	D.EKG (Pa)		66,1	60,6	144,4		46,7	42,8
CEM I-0.2	N.V (Pa.s)		13,6	7,6	14,6		59,6	33,3
	D.EKG (Pa)		114,7	44,5	167,2		81,0	31,4



Şekil 4.10. Harç karışımlarının D.EKG ve viskozite değerleri



Şekil 4.10. Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (devam)

PCE içeren harçların reolojik performansları kıyaslandığında, katkıları arasında AZ21k-YZ2400'ün AZ31k-YZ2400 ve AZ10k-YZ2400'e kıyasla üstün performans gösterdiği görülmektedir. AZ21k-YZ2400, C3, C6 ve C9 çimentosu ile hazırlanan karışımlarda, AZ10k-YZ2400'ya kıyasla, sırasıyla, %57-90, %11-135, %4-65 daha düşük D.EKG değerleri elde edilmiştir. Aynı karışımların viskozite değerleri kıyaslandığında AZ21k-YZ2400, C3, C6 ve C9 çimentosu ile hazırlanan karışımlarda, sırasıyla, %16-41, %26-36 ve %7-36 daha düşük değerler vermiştir. Katkı miktarı arttıkça, AZ21k-YZ2400'nin AZ10k-YZ2400'e kıyasla sergilediği üstün performans daha belirgin şekilde ortaya çıkmıştır. Ayrıca, AZ31k-YZ2400'ün genel olarak, AZ10k-YZ2400'e kıyasla daha düşük performans sergilediği tespit edilmiştir.

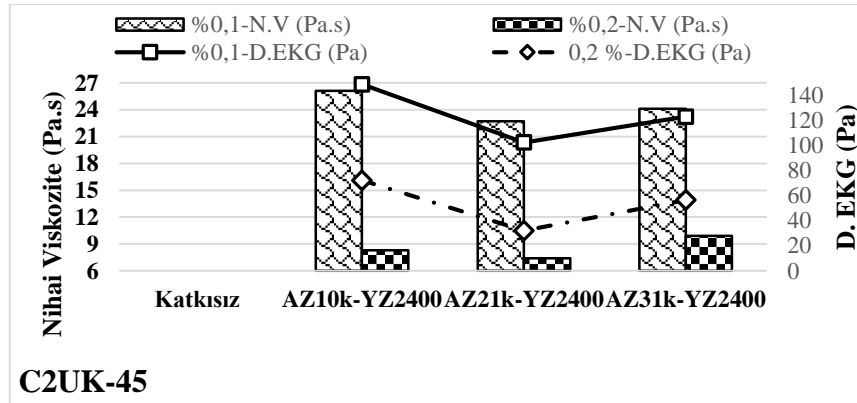
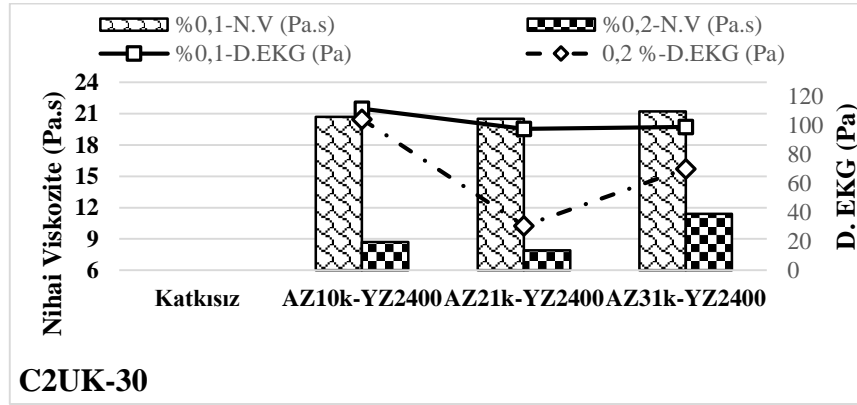
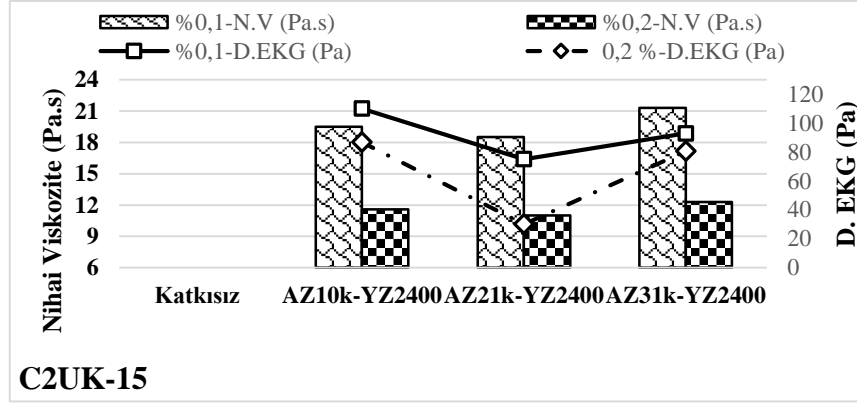
CEM I çimentosu ile üretilen, %0,1 PCE içeren harç karışımlarında AZ21k-YZ2400 katkısının D.EKG ve nihai viskozite değerleri, ana zinciri kısa (10k) katkıya kıyasla %9 ve %12; uzun (31k) olana kıyasla %54 ve %138 daha düşüktür. PCE miktarı artışı ile AZ21k-YZ2400 katkısını içeren harç karışımının reolojik performansının diğerlerine göre üstünlüğü daha da artmıştır. Burada, yüksek su miktarı (s/b oranı 0,485) ve agreganın varlığında AZ21k-YZ2400 katkısının diğer katkılara kıyasla performans farkının bariz şekilde arttığı görülmektedir.

Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.10'da ve Şekil 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.10. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskoite değerleri

Karışım		Reolojik Parametreler			Bağıl Reolojik Parametreler (%)				
		Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400	Katkısız	AZ10k- YZ2400	AZ21k- YZ2400	AZ31k- YZ2400
C2UK-15-0	N.V (Pa.s)	X*							X
	D.EKG (Pa)	X							X
C2UK-15-0,1	N.V (Pa.s)		19,5	18,5	21,3		100	94,9	109,2
	D.EKG (Pa)		110	75	92,9		100	68,2	84,5
C2UK-15-0,2	N.V (Pa.s)		11,6	11	12,3		100	94,8	106,0
	D.EKG (Pa)		86,8	30,1	80,6		100	34,7	92,9
C2UK-30-0	N.V (Pa.s)	X							X
	D.EKG (Pa)	X							X
C2UK-30-0,1	N.V (Pa.s)		20,7	20,5	21,2		100	99,0	102,4
	D.EKG (Pa)		111,7	97,7	99,1		100	87,5	88,7
C2UK-30-0,2	N.V (Pa.s)		8,7	7,9	11,4		100	90,8	131,0
	D.EKG (Pa)		104,4	30,7	70,1		100	29,4	67,1
C2UK-45-0	N.V (Pa.s)	X							X
	D.EKG (Pa)	X							X
C2UK-45-0,1	N.V (Pa.s)		26,1	22,7	24,1		100	87,0	92,3
	D.EKG (Pa)		148,8	102,4	123		100	68,8	82,7
C2UK-45-0,2	N.V (Pa.s)		8,3	7,4	9,9		100	89,2	119,3
	D.EKG (Pa)		72,2	32	56,4		100	44,3	78,1

* Maksimum tork değeri aşıldığı (karışım fazla katı kıvamda olduğundan) için ölçüm alınamamıştır.



Şekil 4.11. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri

Uçucu kül ikamesi ile PCE içermeyen karışımlarda, katı kıvamdan dolayı ölçüm alınamamıştır. Ancak, %0,1 PCE içeren tüm karışımlarda ölçüm ve değerlendirme yapılabildiği görülmüştür. Bu durum, çalışmada kullanılan tüm PCE tipleri için geçerlidir. PCE eklenmesi ile uçucu kül ikameli karışımlarda reolojik özelliklerin iyileşmesi daha önceki çalışmalarda da vurgulanmıştır (Burgos-Montes vd., 2012; Alonso vd., 2013).

%0,1 PCE içeren karışımlarda, uçucu kül ikamesi ve ikame oranının artışı ile genelde reolojik özellikler olumsuz etkilenmiştir. Ancak, uçucu kül ikameli ve %0,2 PCE içeren bazı karışımlarda nihai viskozite değerlerinde, uçucu kül içermeyen karışıma kıyasla düşüş tespit edilmiştir. Sistemde yeteri miktarda PCE bulunduğu durumda, uçucu kül küresel şekli (Şekil 3.1b-3.1d), "kayganlaştırıcı" etki (ball bearing effect) yarattığından (Ferraris vd., 2001; Koehler vd., 2005), bu olumlu etki görülmüş olabilir. Ayrıca su miktarının artması ile sistemde serbest kalan PCE miktarının artması ile katkının bariyer etkisi oluşturması da topaklanmayı engelleyerek iyileşme sağlamış olabilir (Wang vd., 2021). PCE miktarının yetersiz kaldığı durumlarda ise uçucu külün daha önce belirtilen olumsuz özelliklerinin baskın geldiği düşünülmektedir.

Orta ana zincir uzunluğuna sahip PCE (AZ21k-YZ2400), tüm karışımlarda, kısa (10k) ve uzun (31k) ana zincirlilere kıyasla üstün performans sergilemiştir. Bu bağlamda, PCE'ler arasında hamur karışımlarına benzer eğilim görülmüştür. Ayrıca, %0,2 PCE içeren karışımlarda AZ21k-YZ2400'nin diğerlerine kıyasla üstün performansı daha da öne çıkmıştır. Bu serideki katkılarda yan zincir uzunluğu eşit olduğundan, sterik etkiye bağlı dispersiyon, katkının adsorbe olma yeteneği ile orantılı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, en iyi adsorpsiyon özelliği gösteren AZ21k-YZ2400'nin üstün performansı katkı miktarı arttıkça daha da görünür olmuştur. Ayrıca uzun ana zincirli AZ31k-YZ2400'ün Rh değerinin düşük olması, gergin yapısını koruyamadığı fikrini vermektedir. Bu nedenle söz konusu katkının adsorpsiyon ve dispersiyon performansı diğerlerinin gerisinde kalmıştır.

Harç karışımlarının PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma performansı

PCE molekülü ana zincir uzunluğu değişiminin, zamana bağlı yayılma davranışı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla harç karışımları hazırlanmıştır. Her bir karışımda hedef yayılma değerini (27 ± 2 cm) sağlamak için PCE ihtiyacı belirlenmiştir. PCE ihtiyaçları belirlendikten sonra, her bir karışımın, 60 dk boyunca, 15 dk aralıklarla yayılma değeri ölçülmüştür. Tüm harç karışımlarının hedef yayılma değerini (27 ± 2 cm) sağlamak için PCE ihtiyaçları ve zamana bağlı yayılma değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, PCE tipinden bağımsız olarak, aynı hammadde ile üretilen çimentolarla hazırlanan karışımlarında C_3A içeriğinin artışı ile PCE ihtiyacında artış meydana gelmiştir. PCE ihtiyacındaki artış, C9 çimentosu ile hazırlanan karışımlarda daha belirgin görülmektedir. C_3A 'nın çimentolu sistemlerin taze hal özelliklerini olumsuz etkilemesine dair benzer sonuçlara daha önceki çalışmalarda da rastlanmıştır (Plank vd, 2007; Zing vd, 2009; Mardani vd, 2017). Öte yandan C9 çimentosunun inceliğinin, diğerlerinden fazla olması da katkı ihtiyacını arttırdığından, taze hal özelliklerini olumsuz etkilemektedir. İnceliğin artışı su ihtiyacını arttırdığından taze hal özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Bu çalışmada kullanılan C9 çimentosu hem C_3A miktarının hem de inceliğinin yüksek olması sebebi ile katkı ihtiyacının bariz şekilde artmasına neden olmuştur.

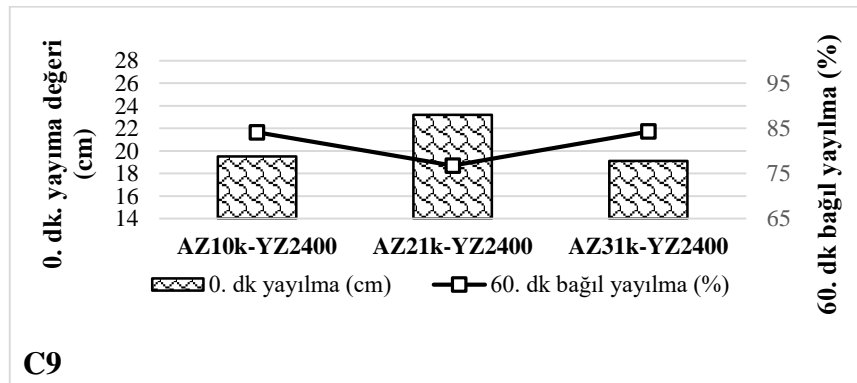
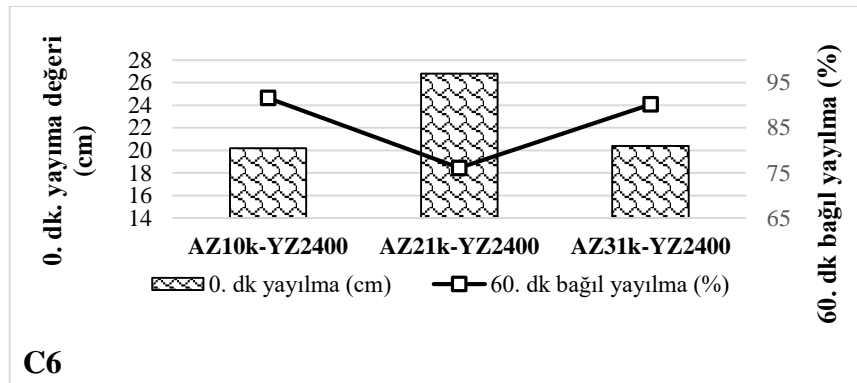
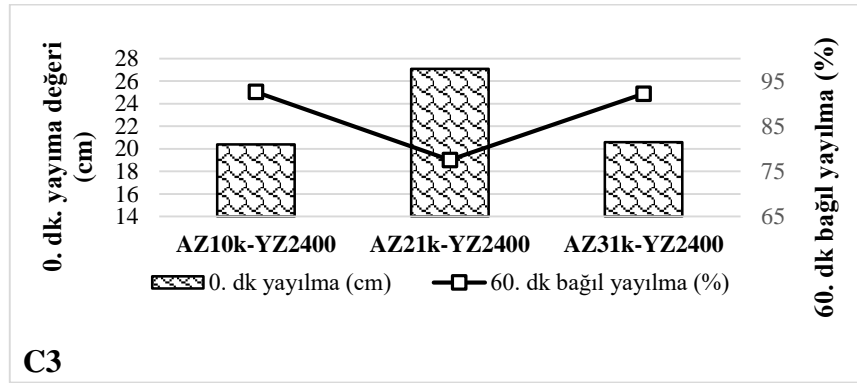
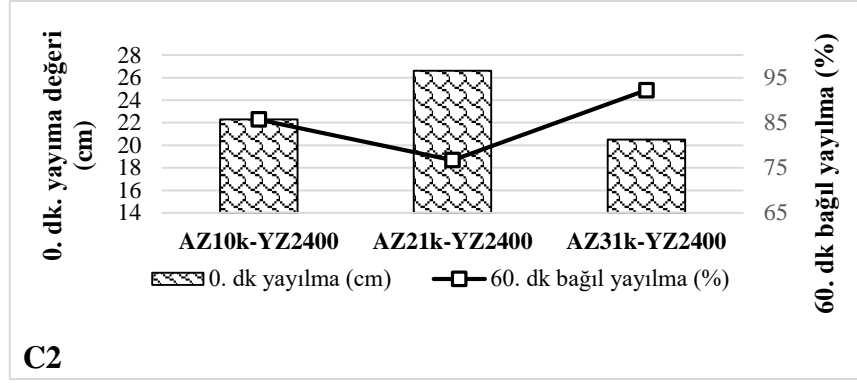
Hedef yayılma için, AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 katkılarının PCE gereksinimi, AZ21k-YZ2400 katkısına kıyasla, sırasıyla 3,9-4,5 ve 4,7-6,5 misli artış göstermiştir. Bu durumun AZ10k-YZ2400 katkısı için, ana zincir uzunluğunun kısalmasıyla birlikte adsorpsiyonun ve elektrostatik etkinin azalmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. AZ31k-YZ2400 katkısı için ise köprüleme etkisi, katkının büzülmesi ve polimerlerin birbirine takılması durumlarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Adsorpsiyon miktarlarında da her iki katkının da orta ana zincir uzunluklu katkının gerisinde kaldığı görülmüştür (Şekil 4.1). Sistemde agreganın varlığı ve hedef yayılmanın yüksek olması ile birlikte tüm bu olumsuz durumların etkisi daha da görünür olmuştur.

Çizelge 4.11. Harç karışımlarının hedef yayılma için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma sonuçları

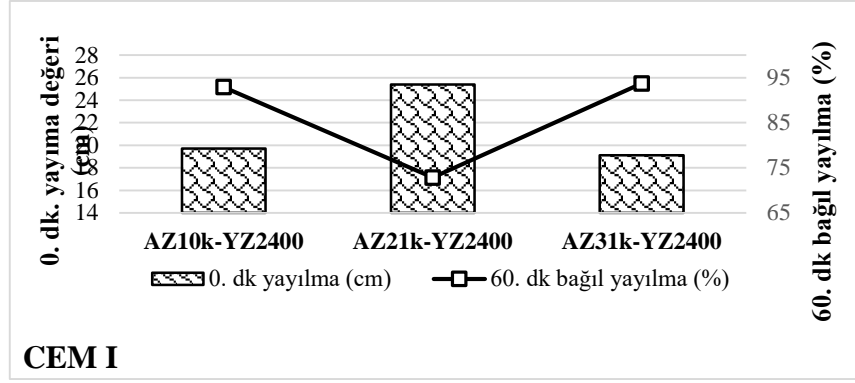
Karışımlar	PCE ihtiyacı (%)	Zamana Bağlı Yayılma (cm)					
		0.dk	15.dk	30.dk	45.dk	60.dk	
C2	AZ10k-YZ2400	1,28	27,0	24,5	23,5	22,0	21,6
	AZ21k-YZ2400	0,26	26,8	19,2	18,8	17,6	17,5
	AZ31k-YZ2400	1,49	26,9	24,1	23,0	22,6	22,2
C3	AZ10k-YZ2400	1,30	26,9	24,1	22,5	22,0	20,9
	AZ21k-YZ2400	0,26	27,8	20,9	19,0	18,0	17,7
	AZ31k-YZ2400	1,52	26,6	23,7	22,8	21,7	21,2
C6	AZ10k-YZ2400	1,35	27,0	23,6	22,5	21,7	20,5
	AZ21k-YZ2400	0,27	27,9	21,0	19,1	17,9	17,6
	AZ31k-YZ2400	1,65	26,5	23,4	21,7	20,9	20,5
C9	AZ10k-YZ2400	1,82	26,9	22,3	21,5	20,4	19,1
	AZ21k-YZ2400	0,39	28,0	20,8	18,8	17,3	16,8
	AZ31k-YZ2400	2,32	27,4	22,5	21,0	20,5	18,9
CEM I	AZ10k-YZ2400	1,65	26,6	23,0	22,3	21,2	20,5
	AZ21k-YZ2400	0,30	26,2	19,8	18,2	16,9	16,3
	AZ31k-YZ2400	2,24	26,5	22,5	21,5	20,8	19,7

PCE'lerin kıvam koruma performansları karşılaştırıldığında AZ21k-YZ2400, AZ10k-YZ2400 katkısından %18-24, AZ31k-YZ2400 katkısından ise %15-26 aralığında daha düşük performans sergilemiştir. Bu durumun, hedef yayılma için AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 katkılarının gereksinimlerinin, kontrol katkısına göre çok daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bilindiği gibi PCE'nin adsorbe olmayan kısmı, zamana bağlı kıvam koruma davranışı gibi akışkanlık özelliklerini belirlemektedir (Zhang ve Kong, 2015).

Bağlayıcı ağırlığınca %0,25 PCE içeren (sabit PCE miktarında) karışımların, başlangıç (0.dk) yayılma ve 0.dk'ya göre 60.dk bağıl yayılma değerleri Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan harç karışımlarının başlagıç (0 dk.) yayılma ve 60. dk bağıl yayılma değerleri



Şekil 4.12. Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan harç karışımlarının başlangıç (0.dk) yayılma ve 60.dk bağıl yayılma değerleri (devam)

Sabit PCE miktarında (%0,25), 60. dk yayılma kayıpları karşılaştırıldığında, AZ21k-YZ2400 katkısının, AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400'e kıyasla %7-16 aralığında düşük performans sergilediği görülmüştür. Bilindiği gibi, PCE'nin adsorbe olmayan kısmı, zamana bağlı kıvam koruma davranışı gibi işlenebilirlik özelliklerini belirlemektedir (Zhang ve Kong, 2015; Karakuzu vd., 2021a). Burada sabit katkı miktarında, AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 içeren karışımların adsorbe olmayan PCE miktarlarının AZ21k-YZ2400'ya kıyasla yüksek olması söz konusu PCE'lerin kıvam koruma performanslarını arttırmıştır.

C2 çimentosu ile %15, 30 ve 45 oranında ikame edilen uçucu küllü harç karışımlarının hedef yayılma değerini (27±2 cm) sağlamak için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma değerleri Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Uçucu kül kullanımıyla birlikte AZ21k-YZ2400 katkısının katkı ihtiyacı, uçucu külsüz C2-AZ21k-YZ2400 karışımına kıyasla yaklaşık %8-12 aralığında azalmıştır. AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 katkıları ile hazırlanan uçucu küllü karışımların katkı ihtiyacı ise uçucu külsüz karışımlara (C2-AZ10k-YZ2400 ve C2-AZ31k-YZ2400 karışımları) kıyasla dikkate değer bir düşüş görülmemiştir. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarında artan hamur hacminin ve uçucu kül tanelerindeki boşluklara adsorbe olarak işlevini yitiren PCE'lerin reolojik özellikleri olumsuz etkilediği, harç karışımlarında ise kayganlaştırıcı etkinin baskın geldiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.12. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının hedef yayılma için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma değerleri

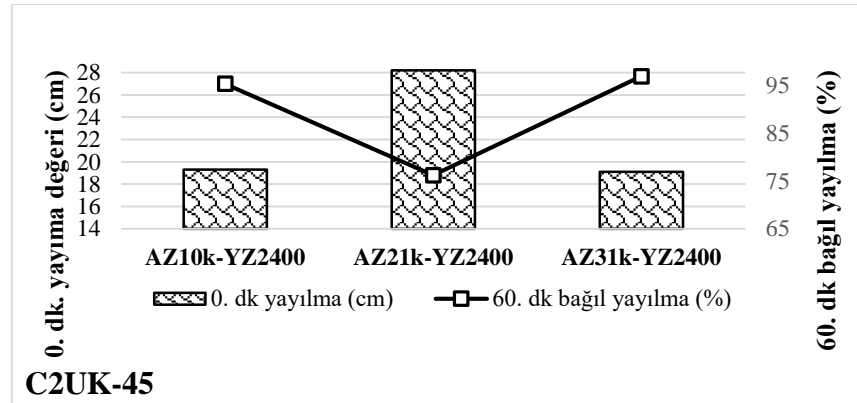
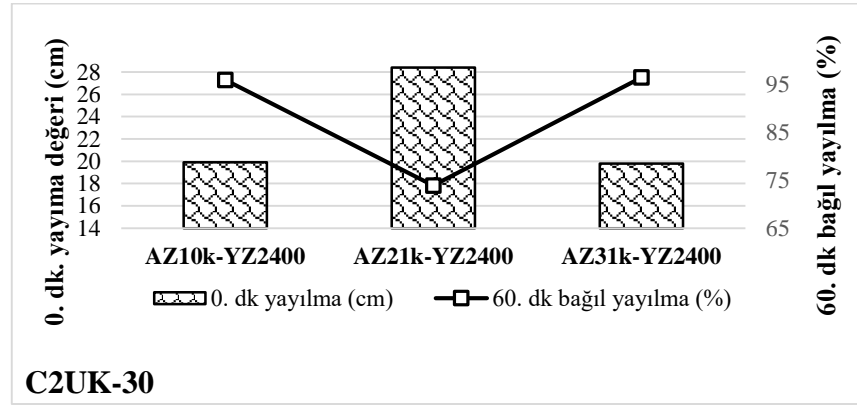
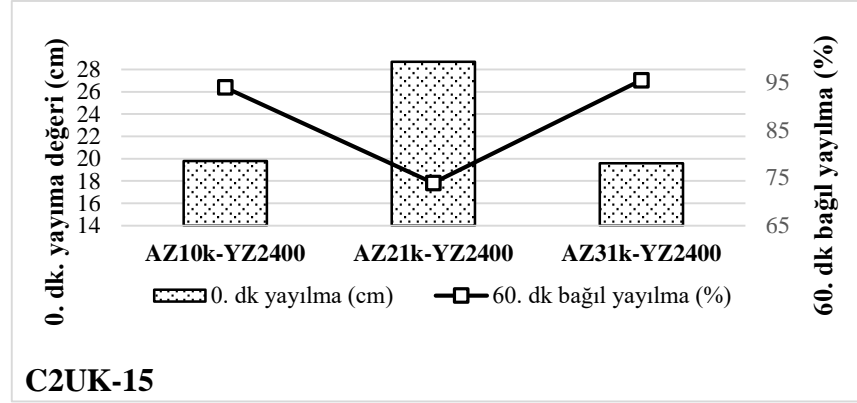
Karışımlar	PCE ihtiyacı (%)	Zamana Bağlı Yayılma (cm)					
		0dk	15dk	30dk	45dk	60dk	
C2UK-15	AZ10k-YZ2400	1,27	27,1	23,5	22,8	22,0	21,5
	AZ21k-YZ2400	0,24	27,9	23,1	22,1	21,1	20,8
	AZ31k-YZ2400	1,47	26,5	22,9	22,0	21,5	21,3
C2UK-30	AZ10k-YZ2400	1,26	26,9	23,5	22,8	22,6	20,1
	AZ21k-YZ2400	0,23	27,3	22,5	21,6	20,5	20,2
	AZ31k-YZ2400	1,48	26,7	23,0	22,4	21,8	21,5
C2UK-45	AZ10k-YZ2400	1,26	26,5	23,7	23,3	22,4	21,9
	AZ21k-YZ2400	0,23	27,2	22,2	21,8	21,4	20,8
	AZ31k-YZ2400	1,48	26,4	21,9	21,5	20,8	20,3

AZ21k-YZ2400 katkısının, katkı ihtiyacında AZ10k-YZ2400 katkısına kıyasla, 5,29-5,48; AZ31k-YZ2400 katkısına kıyasla 6,13-6,44 kat daha yüksek performans sergilediği görülmektedir. Buradan, uçucu kül varlığında orta ana zincir uzunluğuna sahip kontrol katkısının, AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 katkılarına kıyasla gösterdiği yüksek performansın daha da arttığı görülmektedir.

Uçucu kül ikameli harç karışımlarında PCE'lerin kıvam koruma performansları karşılaştırıldığında AZ21k-YZ2400 katkısı, AZ10k-YZ2400 katkısından yaklaşık olarak %7'ye, AZ31k-YZ2400 katkısından %8 'e kadar daha düşük performans sergilemiştir.

Uçucu kül varlığında genel olarak, harç karışımlarının kıvam koruma performansında artış gözlemlenmiştir. Uçucu kül ikamesi ile çimento miktarının azalmasıyla birlikte hidrasyon hızının azalması artan kıvam koruma performansı ile ilişkilendirilmiştir.

Bağlayıcı ağırlığınca %0,25 PCE içeren (sabit PCE miktarında) uçucu kül ikameli karışımların, başlangıç (0.dk) yayılma ve 0.dk'ya göre 60.dk bağıl yayılma değerleri Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan uçucu kül ikameli harç karışımlarının başlangıç (0.dk) yayılma ve 60.dk bağıl yayılma değerleri

Uçucu kül ikameli harç karışımlarında PCE'lerin kıvam koruma performansları karşılaştırıldığında AZ21k-YZ2400, AZ10k-YZ2400'den %20-23, AZ31k-YZ2400 katkısından ise %21-22 aralığında daha düşük performans sergilemiştir. Bu durum, 10k ve 31k ana zincir uzunluğuna sahip PCE'lerin adsorbe olmayan katkı miktarlarının, AZ21k-YZ2400'dan fazla olması ile ilişkilendirilmiştir (Özen vd., 2021a; Kobyta vd., 2023).

Uçucu kül varlığında genel olarak, harç karışımlarının kıvam koruma performansında artış gözlemlenmiştir. Priz sürelerinin tartışıldığı bölümde görüldüğü gibi uçucu kül ikamesi ve ikame oranının artması ile çimento miktarının azalmasına bağlı olarak priz süresi uzamıştır (hidratasyon hızı yavaşlamıştır). Bu durum ise karışımlarda kıvam koruma performansının artmasına yol açmıştır.

Birim hacim ağırlığı ve su emme değerleri

Harç karışımlarının taze hal ve sertleşmiş birim hacim ağırlık (BHA) ile 28 günlük su emme kapasitesi değerleri Çizelge 4.13'te verilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi PCE değişimi, harç karışımlarının BHA ve su emme kapasitesinde dikkate değer bir farklılık yaratmamıştır. Çimento tipinin değişimi, harç karışımlarında, C9 çimentosu dışında BHA ve su emme kapasitesinde bariz bir farklılığa yol açmamıştır. Öte yandan, C9 çimentosunun su emme kapasitesi, diğer çimentolara kıyasla yaklaşık %7 oranına kadar daha yüksek çıkmıştır. C9 çimentosunun C₃A miktarı ve inceliğindeki artışa bağlı olarak, PCE'nin adsorpsiyon ve dispersiyon etkisini azalttığı düşünülmektedir. Bu durum, söz konusu karışımın diğerlerine kıyasla daha boşluklu bir yapıda olmasına yol açmaktadır. C9 çimentosunun taze ve sertleşmiş hal BHA değerleri arasındaki farkın, diğerlerine kıyasla yüksek olması da boşluk miktarının daha fazla olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 4.13. Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş hal BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri

Çimento	Katkı	Taze BHA (kg / m ³)	Sertleşmiş BHA (kg / m ³)	Su Emme Kapasitesi (%)
C2	AZ10k-YZ2400	2300	2290	8,95
	AZ21k-YZ2400	2250	2230	8,89
	AZ31k-YZ2400	2260	2230	8,78
C3	AZ10k-YZ2400	2340	2300	8,76
	AZ21k-YZ2400	2260	2240	8,82
	AZ31k-YZ2400	2310	2270	8,87
C6	AZ10k-YZ2400	2320	2290	8,86
	AZ21k-YZ2400	2220	2180	8,91
	AZ31k-YZ2400	2350	2310	8,52
C9	AZ10k-YZ2400	2240	2210	9,28
	AZ21k-YZ2400	2190	2150	9,24
	AZ31k-YZ2400	2220	2180	9,15
CEM I	AZ10k-YZ2400	2260	2230	8,28
	AZ21k-YZ2400	2210	2190	8,15
	AZ31k-YZ2400	2230	2210	8,12

Uçucu kül ikameli harç karışımlarının taze ve sertleşmiş hal BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri Çizelge 4.14'te verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi, uçucu kül ikamesi ve PCE değişimi taze ve sertleşmiş hal BHA değerlerinde dikkate değer bir değişikliğe yol açmamıştır. Öte yandan, Uçucu kül ikamesiyle 28 günlük su emme kapasitelerinde az da olsa iyileşme tespit edilmiştir.

Çizelge 4.14. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının taze ve sertleşmiş hal BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri

Karışım	PCE	Taze hal BHA (kg / m ³)	Sertleşmiş hal BHA (kg / m ³)	28 Günlük Su Emme Kapasitesi (%)
C2UK-15	AZ10k-YZ2400	2240	2220	8,72
	AZ-21k-YZ2400	2270	2260	8,67
	AZ-31k-YZ2400	2200	2170	8,65
C2UK-30	AZ10k-YZ2400	2260	2240	8,44
	AZ-21k-YZ2400	2300	2280	8,23
	AZ-31k-YZ2400	2220	2190	8,95
C2UK-45	AZ10k-YZ2400	2240	2210	7,83
	AZ-21k-YZ2400	2280	2260	7,46
	AZ-31k-YZ2400	2230	2200	8,06

Basınç Dayanımı

Harç karışımlarının basınç dayanımı sonuçları Çizelge 4.15'te verilmiştir. Ana zincir uzunluğu değişen PCE'ler ile hazırlanan harç karışımlarının basınç dayanımları karşılaştırıldığında AZ21k-2400'ün en yüksek erken yaş dayanım performansı sergilediği görülmüştür. AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 katkıları ile hazırlanan karışımların 1 günlük basınç dayanım değerleri, AZ21k-YZ2400 ile hazırlananlara kıyasla yaklaşık %19-30 ve %14-28 aralığında düşüktür. Bu durum, AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 katkılarının hedef yayılma için PCE ihtiyacının, AZ21k-YZ2400'e göre 3,9-4,5 ve 4,7-6,5 kat daha fazla olmasından kaynaklanmış olabilir. PCE ihtiyacındaki bu aşırı artış, hidrasyon reaksiyonlarını uzatabilmektedir. Bu ise erken yaş dayanımını olumsuz etkilemektedir. İleri yaşlarda bu etkinin neredeyse ortadan kalktığı görülmektedir. Çimento tipinin, 28 günlük basınç dayanımlarında önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.15. Harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri

Çimento	Katkı	Basınç Dayanımı (Mpa)			
		1 Gün	3 Gün	7 Gün	28 Gün
C2	AZ10k-YZ2400	9,2	29,4	36,4	47,6
	AZ21k-YZ2400	12,1	29,8	38,3	48,3
	AZ31k-YZ2400	9,5	29,7	36,0	46,8
C3	AZ10k-YZ2400	7,1	28,7	38,5	49,9
	AZ21k-YZ2400	8,2	29,2	37,8	50,8
	AZ31k-YZ2400	6,9	27,6	39,8	48,1
C6	AZ10k-YZ2400	9,2	31,2	39,5	50,6
	AZ21k-YZ2400	11,1	32,1	41,9	52,7
	AZ31k-YZ2400	8,7	31,1	41,4	52,5
C9	AZ10k-YZ2400	8,2	29,0	37,2	45,6
	AZ21k-YZ2400	10,2	29,6	38,3	46,1
	AZ31k-YZ2400	7,9	28,7	36,8	44,3
CEM I	AZ10k-YZ2400	8,2	30,1	42,7	49,1
	AZ21k-YZ2400	11,8	29,7	40,6	48,4
	AZ31k-YZ2400	8,5	30,0	40,2	47,6

Uçucu kül ikameli harç karışımlarının basınç dayanımı sonuçları Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Uçucu kül içermeyen karışımlarda PCE molekülü ana zincir uzunluğunda 21k’ya göre azalış ve artış, 1 günlük basınç dayanımında %24 ve %21’lik azalmaya yol açmıştır. Uçucu kül ikamesi ile AZ10k-2400 ve AZ31k-2400 içeren karışımların, AZ21k-2400’e kıyasla 1 günlük basınç dayanımlarındaki azalma %49 ve %57’ye kadar yükselmiştir. Uçucu kül içermeyen karışımlarda katkı türünden bağımsız olarak ileri yaş basınç dayanımlarında dikkate değer bir fark gözlemlenmemiştir. Ancak, uçucu kül ikameli karışımlarda, AZ21k-2400 ile hazırlanan karışımların 28 günlük basınç dayanımları, AZ10k-2400 ve AZ31k-2400 karışımlara kıyasla %7-16 ve %6-17 aralığında artış göstermiştir.

PCE tipinden bağımsız olarak uçucu kül ikamesi ve ikame oranının artmasıyla erken yaş basınç dayanımlarında düşüş gözlemlenmiştir. Bunun sebebi uçucu kül ikamesi ile hidrasyon hızının azalması (Sarker ve McKenzie, 2009), ve uçucu külün yeterli mertebede gelişemeyen puzolanik reaksiyondur. Bu durum, çalışma kapsamında hazırlanan tüm karışımlar için geçerlidir.

Çizelge 4.16. Uçucu kül ikameli karışımların basınç dayanım değerleri

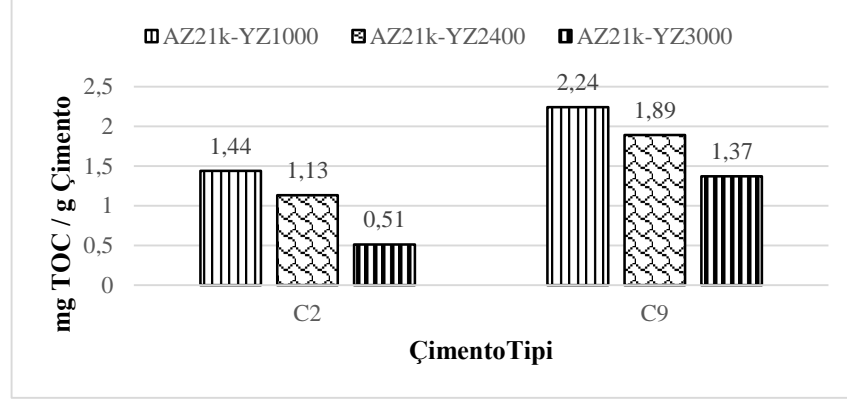
Karışım	Katkı	1 Gün	3 Gün	7 Gün	28 Gün
C2UK-15	AZ10k-YZ2400	4,4	17,8	23,8	44,1
	AZ21k-YZ2400	8,6	21,0	26,5	47,6
	AZ31k-YZ2400	3,8	15,0	20,8	39,5
C2UK-30	AZ10k-YZ2400	4,0	16,3	21,5	40,1
	AZ21k-YZ2400	7,4	22,1	27,9	43,1
	AZ31k-YZ2400	3,2	15,5	23,5	38,2
C2UK-45	AZ10k-YZ2400	3,1	11,6	18,6	32,5
	AZ21k-YZ2400	5,8	16,4	25,4	38,9
	AZ31k-YZ2400	2,8	14,6	19,7	36,4

4.2. İkinci Aşama: PCE Molekülü Yan Zincir Uzunluğu Değişiminin Çimentolu Sistemlerin Özelliklerine Etkisi

4.2.1. Adsorpsiyon

Sabit ana zincir uzunluğunda, yan zincir uzunlukları ve molekül ağırlıkları değişen PCE'lerin C2 ve C9 çimentosu üzerine, TOC analizi sonucu belirlenen adsorpsiyon miktarları Şekil 4.14'te gösterilmiştir.

Şekil 4.14'te görüldüğü gibi, yan zincir uzunluğu artışı ile katkıların çimento üzerine adsorpsiyonunda düşüş görülmüştür. En yüksek yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ3000'in C2 çimento üzerine adsorpsiyon miktarı, orta yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 ve kısa yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ1000'e kıyasla yaklaşık %55 ve %65 oranında daha düşüktür. PCE molekülünün yan zincir uzunluğu ve yoğunluğu arttıkça çimento üzerine adsorpsiyonu azalmaktadır (Winnefeld vd., 2007; Ma vd., 2021; Sha vd.,2020; Kobyva vd.,2023).

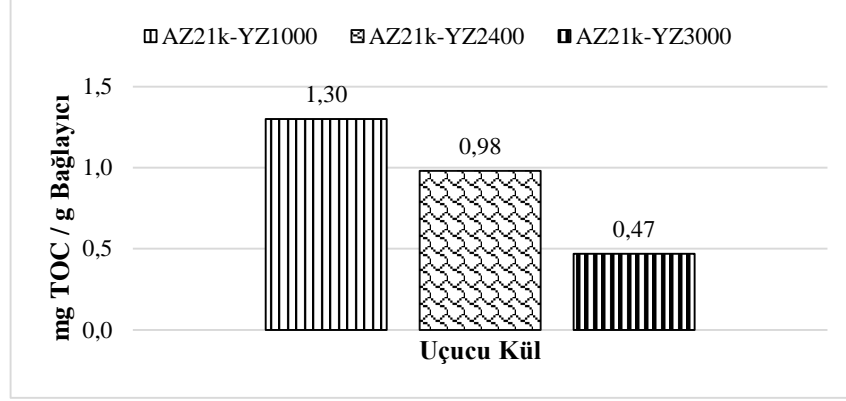


Şekil 4.14. Yan zincir uzunlukları değişen PCE'lerin çimento üzerine adsorpsiyon miktarları

Sabit ana zincir uzunluğunda, yan zincir uzunluğu artışı ile PCE'lerin çimento üzerine adsorpsiyon miktarlarında düşüş görülmüştür. En yüksek yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ3000'in C9 çimentosuna adsorpsiyon miktarı, AZ21k-YZ2400 ve AZ21k-YZ1000'e kıyasla yaklaşık %28 ve %39 daha düşüktür. PCE'nin çimento üzerine adsorpsiyonu yan zincirliği uzunluğu ve yoğunluğu arttıkça azalmasının nedeni uzun yan zincirlere sahip PCE'lerin, dispersiyon kuvveti veya iyon-dipol bağları ile çimento yüzeyine daha zayıf bir şekilde adsorbe olmasıdır. Ayrıca yan zincir uzunluğundaki artış, PCE'nin toplam yük yoğunluğunu azaltmakta bu durum ise PCE'nin adsorpsiyon miktarını düşürmektedir (Sha vd.,2020).

Sabit ana zincir uzunluğunda, yan zincir uzunlukları ve molekül ağırlıkları değişen PCE'lerin uçucu kül üzerine, TOC analizi sonucu belirlenen adsorpsiyon miktarları Şekil 4.15'te gösterilmiştir.

Şekil 4.15'te görüldüğü gibi, PCE'nin uçucu kül taneleri üzerine adsorpsiyonu, yan zincir uzunluğu arttıkça azalmıştır. PCE ana zincir uzunluğu değişiminin uçucu kül taneleri üzerine adsorpsiyon performansına etkisi, çimento tanelerinde olduğu gibidir. Ayrıca, PCE'lerin uçucu kül üzerine adsorpsiyon miktarlarınının, C2 çimentosu üzerine adsorpsiyon miktarına yakın olduğu da görülmektedir.



Şekil 4.15. Yan zincir uzunluğu değişen PCE'lerin uçucu kül üzerine adsorpsiyon miktarları

4.2.2. Hamur karışımları

Marsh-hunisi akış süresi ve Mini -yayılma

Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri ise Çizelge 4.17'de verilmiştir.

PCE yan zincir uzunluğu değişiminin doygunluk noktası akış sürelerinde ve mini çökme değerlerinde dikkate değer bir değişikliğe yol açmadığı görülmüştür.

Yan zincir uzunluğu değişen PCE'lerle hazırlanan hamur karışımlarında, C_3A artışının doygunluk noktası akış sürelerinde, dikkate değer bir artışa yol açmadığı görülmüştür. Öte yandan, %0,5 oranında PCE içeren hamur karışımlarında, en yüksek C_3A içeriğine sahip C9 çimentosu ile hazırlanan karışımların akış süresi, C3 çimentosu ile hazırlananlara kıyasla, ortalama %22 oranında daha yüksektir. Bu durum, daha önce belirtilen nedenlerle birlikte C_3A ve hidrasyon reaksiyonu sonucu ortaya çıkan etrenjit miktarının çözelti içerisindeki suyu tüketmesine, dolayısıyla taze hal özelliklerini olumsuz etkilemesine (Prince vd., 2002; Röbber vd., 2007) atfedilmiştir.

CEM I çimentosu ile hazırlanan karışımlarda yan zincir uzunluk değişimi, karışımların doygunluk noktası akış süreleri ve mini yayılma değerlerinde dikkate değer bir değişikliğe yol açmamıştır. Öte yandan, %0,5 PCE içeren karışımlarda orta yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 Marsh hunisinden, kısa yan zincirli AZ21k-YZ1000

ve uzun yan zincirli AZ21k-YZ3000'e kıyasla %14 ve %18 daha kısa sürede akış sağlamıştır. Yan zincir uzunluğunun artışı ile sterik etkiye bağlı dispersiyon etkisi artarken adsorpsiyon miktarının azaldığı bilinmektedir (Winnefeld vd., 2007; Altun vd., 2020-2021; Ma vd., 2021; Özen vd., 2021b-2022). Sonuç olarak, uzun ve kısa ana zincirli katkıların performans düşüklükleri AZ21k-YZ1000 için kısa yan zincirlere bağlı olarak dispersiyonun azalması; AZ21k-YZ3000 için ise düşük adsorpsiyon yeteneği (Şekil 4.14) ve uzun yan zincirlerin birbirine takılması (Kai vd., 2020) ile ilişkilendirilmiştir.

Çizelge 4.17. Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri

	Karışımlar	PCE oranı (%)								
		0,5	0,8	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25	
Marsh hunisi akış süresi (s)	C2	AZ21k-YZ1000	85,1	69,3	62,4	57,7	55,6	54,8	55,2	-
		AZ21k-YZ2400	81,9	65,2	60,9	55,7*	55,2	53,7	54,0	-**
		AZ21k-YZ3000	98,4	70,4	61,2	56,7	53,5	50,8	51,1	-
	C3	AZ21k-YZ1000	128,6	89,6	69,3	63,1	60,1	60,5	61,7	-
		AZ21k-YZ2400	86,8	62,7	59,3	53,9	52,8	52,5	54,6	-
		AZ21k-YZ3000	101,2	70,3	64,3	54,2	51,3	47,5	52,3	-
	C6	AZ21k-YZ1000	101,4	70,3	61,6	57,4	54,5	54,8	55,2	-
		AZ21k-YZ2400	97,8	62,7	53,9	49,8	49,2	49,1	50,8	-
		AZ21k-YZ3000	106,8	63,1	54,2	48,7	46,1	45,3	45,8	-
	C9	AZ21k-YZ1000	242,3	79,1	64,6	62,3	61,1	62,0	62,4	-
		AZ21k-YZ2400	128,9	65,4	59,8	55,4	55,1	54,3	53,8	-
		AZ21k-YZ3000	135,4	69,3	59,6	58,2	57,9	57,4	58,1	-
CEM I	AZ21k-YZ1000	87,8	53,1	48,0	45,9	45,0	45,2	45,9	-	
	AZ21k-YZ2400	75,6	54,0	46,0	43,7	43,3	43,2	45,1	-	
	AZ21k-YZ3000	92,7	59,5	51,2	48,3	45,9	44,9	45,3	-	
Mini yayılma (cm)	C2	AZ21k-YZ1000	17,3	19,3	19,2	19,9	20,5	21	20,3	-
		AZ21k-YZ2400	17,6	18,9	20,2	20,1	20,3	20,3	19,1	-
		AZ21k-YZ3000	17,1	18,5	18,6	18,5	18,8	19,2	18,2	-
	C3	AZ21k-YZ1000	13,0	17,3	17,5	18,0	20,1	20,6	19,4	-
		AZ21k-YZ2400	16,2	17,4	17,6	17,8	19,5	19,6	18,5	-
		AZ21k-YZ3000	11,0	17,2	17,0	17,3	17,9	17,8	17,5	-
	C6	AZ21k-YZ1000	16,1	18,3	19,0	19,0	21,3	21,0	20,3	-
		AZ21k-YZ2400	17,6	18,7	19,8	20,4	20,2	20,3	19,6	-
		AZ21k-YZ3000	17,3	18,0	18,1	18,6	20,5	21,3	20,8	-
	C9	AZ21k-YZ1000	13,3	17,5	18,8	19,0	19,5	21,3	20,9	-
		AZ21k-YZ2400	16,2	17,3	18,2	18,5	18,4	19,1	18,2	-
		AZ21k-YZ3000	17,3	18,1	18,1	19,2	19,6	21,4	20,7	-
CEM I	AZ21k-YZ1000	14,6	20,3	22,6	22,5	23,0	22,7	21,8	-	
	AZ21k-YZ2400	18,2	19,4	20,1	20,6	20,2	20,0	19,8	-	
	AZ21k-YZ3000	18,5	19,5	19,5	20,3	20,2	22,0	21,3	-	

* Koyu renkle vurgulanan değerler doygunluk noktası Marsh-hunisi akış sürelerini temsil etmektedir. ** Ayırışmadan dolayı ölçüm alınamamıştır.

“Uçucu kül ikame edilen çimento tipinin belirlenmesi” bölümünde seçilen C2 çimentosu ile %15, 30 ve 45 oranında ikame edilen uçucu küllü hamur karışımlarının, Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri

		Karışımlar	PCE oranı (%)							
			0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25
Marsh hunisi Akış süresi (s)	C2UK-15	AZ21k- YZ1000	136,5	98,4	88,1	82,9*	80,3	76,7	76,6	-**
		AZ21k- YZ2400	115,3	85,8	75,3	69,7	67,3	66,3	64,6	-
		AZ21k- YZ3000	121,9	90,1	75,3	70,9	68,6	68,5	68,1	-
	C2UK-30	AZ21k- YZ1000	171,1	120,4	105,3	98,4	95,4	93,6	92,1	-
		AZ21k- YZ2400	147,0	105,5	92,7	87,3	84,8	82,2	81,8	-
		AZ21k- YZ3000	162,8	111,7	93,7	91,9	91,6	91,8	92,4	-
	C2UK-45	AZ21k- YZ1000	214,8	147,6	130,8	124	122,0	121,0	123,0	-
		AZ21k- YZ2400	193,8	151,2	104,7	97,2	94,3	92,8	93,1	-
		AZ21k- YZ3000	188,9	124,5	107,7	99,3	93,8	91,3	91,1	-
Mini- yayılma (cm)	C2UK-15	AZ21k- YZ1000	16,1	18,0	18,7	20,0	20,5	21,5	21,8	-
		AZ21k- YZ2400	17,8	18,2	18,5	19,3	19,4	19,6	19,2	-
		AZ21k- YZ3000	18,8	19,5	19,6	20,0	21,4	21,6	21,5	-
	C2UK-30	AZ21k- YZ1000	17,3	18,0	19,1	19,6	20,2	21,7	21,8	-
		AZ21k- YZ2400	17,6	18,0	18,2	18,1	18,5	18,7	18,2	-
		AZ21k- YZ3000	18,4	19,0	19,2	19,4	20,1	20,8	21,4	-
	C2UK-45	AZ21k- YZ1000	16,3	18,1	19,0	19,4	19,7	19,8	20,4	-
		AZ21k- YZ2400	16,9	17,6	18,2	19,0	18,8	19,1	18,7	-
		AZ21k- YZ3000	18,5	19,6	19,5	19,9	20,1	20,7	21,2	-

* Koyu renkle vurgulanan değerler doygunluk noktası Marsh-hunisi akış sürelerini temsil etmektedir. ** Ayrışmadan dolayı ölçüm alınamamıştır.

Orta yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400, doğunluk noktasında, kısa yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ1000'e kıyasla %13-28 oranında daha düşük sürede akış sağlamıştır. Öte yandan, söz konusu katkının akış performansının AZ21k-YZ3000'e kıyasla dikkate değer bir artış göstermediği tespit edilmiştir.

PCE tipinden bağımsız olarak, uçucu kül ikameli hamur karışımlarında, ikame oranı artışı ile doğunluk noktası akış sürelerinde de artış gözlemlenmiştir. %15, 30 ve 45 uçucu kül ikamesi ile akış sürelerinde, aynı PCE'lerle hazırlanan uçucu külsüz C2 karışımlarına kıyasla sırasıyla %25-44, %57-71 ve %75-115 artış gözlemlenmiştir. Uçucu kül ikamesinin daha önce bahsedilen olumsuz etkilerinin bu kısımda da geçerli olduğu görülmektedir.

Uçucu kül içermeyen karışımlarda, PCE molekülünün yan zincir uzunluğu, doğunluk noktası akış süresinde dikkate değer bir değişikliğe yol açmamıştır. Ancak, %15, 30 ve 45 uçucu kül ikamesi ile AZ21k-YZ1000 içeren karışımların doğunluk noktası akış süresi, AZ21k-YZ2400 içerenlere kıyasla %19, %13 ve %28 artmıştır. Burada AZ21k-YZ1000'in diğer katkılardan yüksek adsorpsiyonuna rağmen, kısa yan zincirleri nedeniyle yeterli sterik etki gösterememiştir. Bu nedenle dispersiyon etkisi azalmıştır. Benzer durum daha önce yapılan çalışmalarda da vurgulanmıştır (Sha vd., 2020; Ma vd.,2021).

Hamur karışımlarının reolojik özellikleri

Hazırlanan hamur karışımlarının reolojik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla, her bir karışım için kayma gerilmesi/viskozite-deformasyon hızı grafiği (akma eğrisi) çizilmiştir. Elde edilen akma eğrilerinin, Herschel-Bulkley modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. 0,32 s/b oranına sahip hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.19'da ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

C2, C3 ve C6 çimentosu ile hazırlanan karışımlarda, PCE yan zincir uzunluğu artışının, genel olarak, karışımların reolojik özelliklerini olumlu etkilediği görülmektedir. Yan zincir uzunluğu artışının bu olumlu etkisi daha önceki çalışmalarda da vurgulanmıştır (Sha vd., 2020; Ma vd.,2021). Yan zincir uzunluk artışı ile adsorpsiyon miktarındaki düşüşe (Şekil 4.14) karşılık, reolojik özelliklerde iyileşme görülmüştür. Bu durum,

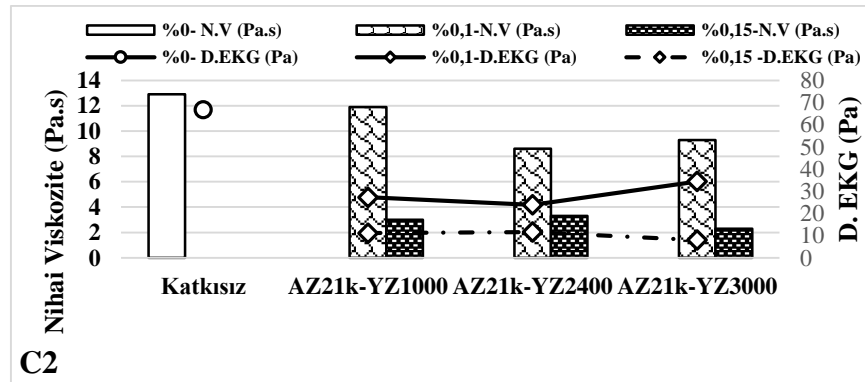
öncelikle, PCE'nin yan zincir özelliklerinin (sterik itki), çimentolu sistemlerin taze hal performansında, ana zincir özelliklerine kıyasla daha baskın olmasına atfedilmiştir (Feng vd., 2018). Uchikawa vd, (1997), çimentolu sistemlerde su azaltıcı katkıları olmadığı zaman, itme mekanizmasının yaklaşık 10 nm'lik bir mesafede başlayıp karışıma su azaltıcı katkı eklendiğinde, itme mekanizmasının etkin olduğu mesafenin arttığını ifade etmiştir. Polinaftalin sülfonat veya yan zinciri olmayan polikarboksilat esaslı katkılarda söz konusu itme mesafesi yaklaşık 90 nm olmaktadır. Tarak şeklindeki yan zincirlere sahip PCE çimento tanesine adsorbe olduğunda, itme mekanizmasının gerçekleştiği mesafe 500 nm'den daha da yüksek mesafeye ulaşmaktadır (Uchikawa vd, 1997).

0,32 s/b oranında, C9 çimentosu ile hazırlanan karışımlarda, AZ21k-YZ3000 içeren karışımın, yan zincir uzunluğu düşük olan PCE'lere kıyasla, sırasıyla %3-6 ve %3-16 aralığında daha yüksek viskozite ve D.EKG değerleri elde edilmiştir. Bu durum, C₃A'nın hidrasyon ürünü olan etrenjitin katmanlı bir yapıya sahip olması ve AZ21k-YZ3000 katkısının uzun yan zincirlerinin, etrenjitin katmanları arasına fiziksel olarak takılma ihtimaline atfedilmiştir (Kai vd.,2020). Burada, söz konusu AZ21k-YZ3000 katkısının Rh değerinin diğerlerinden önemli ölçüde yüksek olması (Çizelge 3.5, Şekil 4.17) polimer zincirlerinin birbirine (Ma vd., 2021) ve C₃A'nın hidrasyon ürünlerinin katmanları arasına takılma ihtimalini arttırmış olabilir.

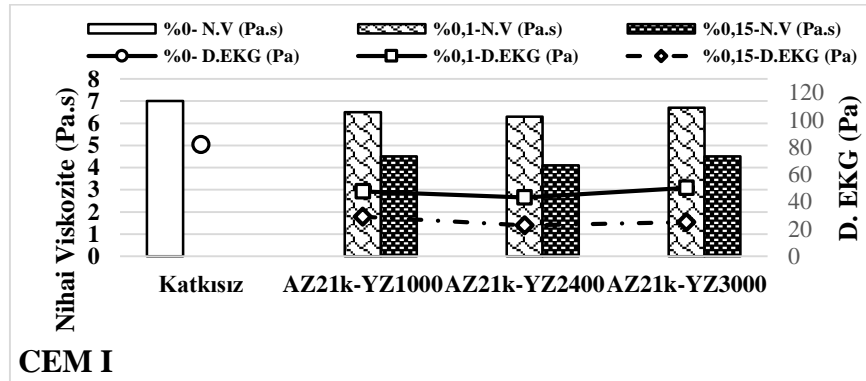
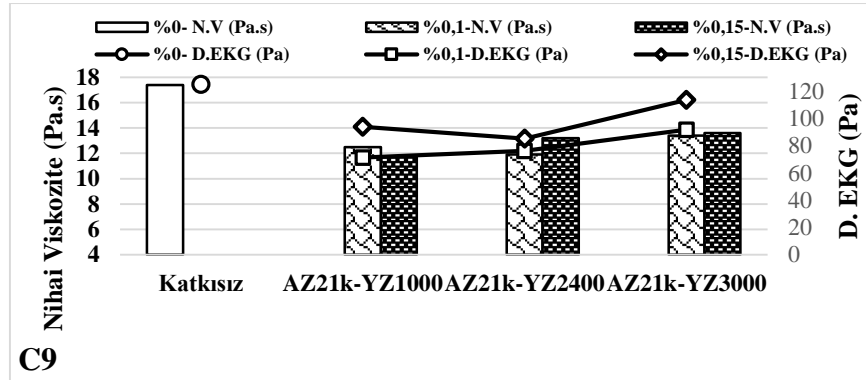
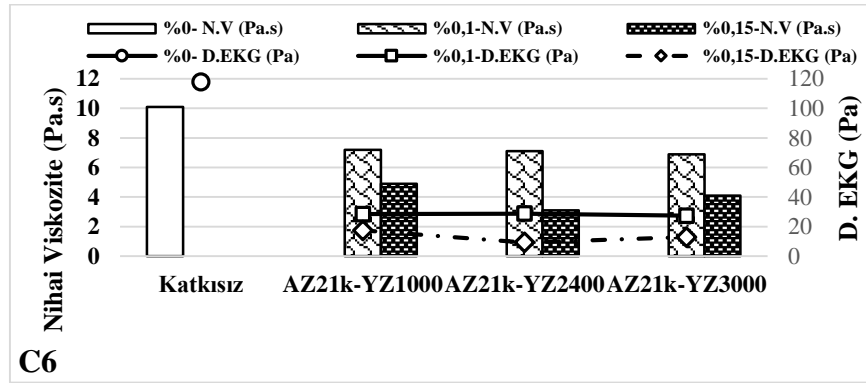
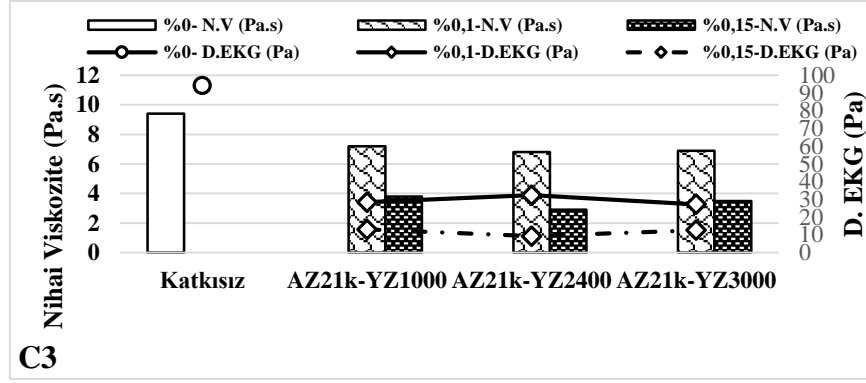
0,32 s/b oranına sahip karışımlarda, AZ21k-YZ2400 katkısının nihai viskozite değerlerinde, AZ21k-YZ1000 ve AZ21k-YZ3000 katkılarına kıyasla, sırasıyla, %39 ve 10'a kadar azalma görülmüştür. Söz konusu azalmalar D.EKG için %56 ve %17'e kadar yükselmiştir. S/b oranı artışı ile PCE'lerin reolojik performanslarının da aynı trendi gösterdiği tespit edilmiştir. Bu gruptaki PCE'ler için C₃A ve etrenjit etkileşiminin daha büyük oranda ortaya çıktığı düşünülmektedir. AZ21k-YZ1000, kısa yan zincirlerinden dolayı, diğer katkılara göre daha yüksek adsorbsiyon yeteneğine sahiptir (Şekil 4.14). Bu sebeple, söz konusu katkının, başlangıçta C₃A yüzeyine diğerlerine kıyasla daha fazla adsorbe olması muhtemeldir. Bu ise C₃A yüzeyinden etrenjit oluşumu ile AZ21k-YZ1000 katkısının etrenjit içine gömülüp işlevini yitirmesine yol açabilmektedir (Zhao vd., 2021). Uzun yan zincirli AZ21k-YZ3000'in ise etrenjit katmanlarının arasına fiziksel olarak takıldığından ya da çözeltide serbest kalan polimer yan zincirlerinin birbirine takılmasından dolayı performansının düştüğü düşünülmektedir.

Çizelge 4.19. Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı)

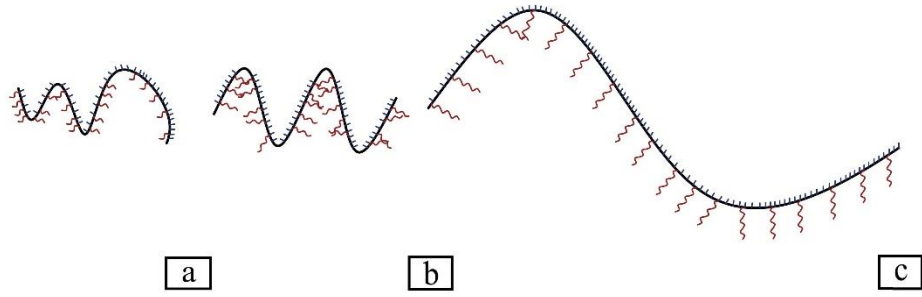
Karışım		Reolojik Parametreler			Bağlı Reolojik Parametreler (%)				
		Katkısız	AZ21k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ21k-YZ3000	Katkısız	AZ21k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ21k-YZ3000
C2-0	N.V (Pa.s)	12,9				100			
	D.EKG (Pa)	66,8				100			
C2-0,1	N.V (Pa.s)		11,9	8,6	9,3		92,2	66,7	72,1
	D.EKG (Pa)		27,3	23,9	34,4		40,9	35,8	51,5
C2-0,15	N.V (Pa.s)		3	3,3	2,3		23,3	25,6	17,8
	D.EKG (Pa)		11,1	11,6	8		16,6	17,4	12,0
C3-0	N.V (Pa.s)	9,4				100			
	D.EKG (Pa)	94,3				100			
C3-0,1	N.V (Pa.s)		7,2	6,8	6,9		76,6	72,3	73,4
	D.EKG (Pa)		28,4	32,4	27,2		30,1	34,4	28,8
C3-0,15	N.V (Pa.s)		3,8	2,9	3,5		40,4	30,9	37,2
	D.EKG (Pa)		13,1	9,3	12,6		13,9	9,9	13,4
C6-0	N.V (Pa.s)	10,1				100			
	D.EKG (Pa)	117,9				100			
C6-0,1	N.V (Pa.s)		7,2	7,1	6,9		71,3	70,3	68,3
	D.EKG (Pa)		28,4	28,8	27,4		24,1	24,4	23,2
C6-0,15	N.V (Pa.s)		4,9	3,1	4,1		48,5	30,7	40,6
	D.EKG (Pa)		17,4	9,3	12,9		14,8	7,9	10,9
C9-0	N.V (Pa.s)	17,4				100			
	D.EKG (Pa)	124,8				100			
C9-0,1	N.V (Pa.s)		12,5	11,9	13,4		71,8	68,4	77,0
	D.EKG (Pa)		71,2	76,1	91,6		57,1	61,0	73,4
C9-0,15	N.V (Pa.s)		11,7	13,2	13,6		67,2	75,9	78,2
	D.EKG (Pa)		93,7	85	113,4		75,1	68,1	90,9
CEM I-0	N.V (Pa.s)	7,0				100			
	D.EKG (Pa)	81,9				100			
CEM I-0,1	N.V (Pa.s)		6,5	6,3	6,7		92,9	90,0	95,7
	D.EKG (Pa)		47,6	43,1	50,2		58,1	52,6	61,3
CEM I-0,15	N.V (Pa.s)		4,5	4,1	4,5		64,3	58,6	64,3
	D.EKG (Pa)		29,1	22,7	25,0		35,5	27,7	30,5



Şekil 4.16. 0,32 s/b oranına sahip hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri



Şekil 4.16. 0,32 s/b oranına sahip hamur karışımlarının D. EKG ve nihai viskozite değerleri (devam)



Şekil 4.17. PCE konformasyonları şematik çizimi **a.** AZ21k-YZ1000 **b.** AZ21k-YZ24000 **c.** AZ21k-YZ3000

0,32 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.20’de ve Şekil 4.18’de verilmiştir.

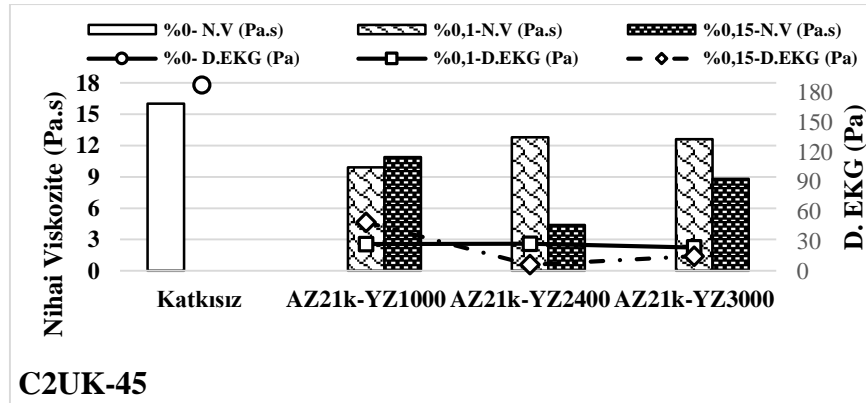
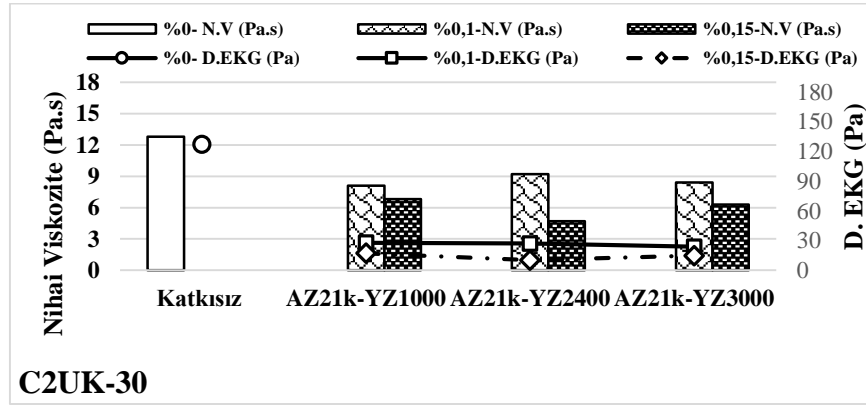
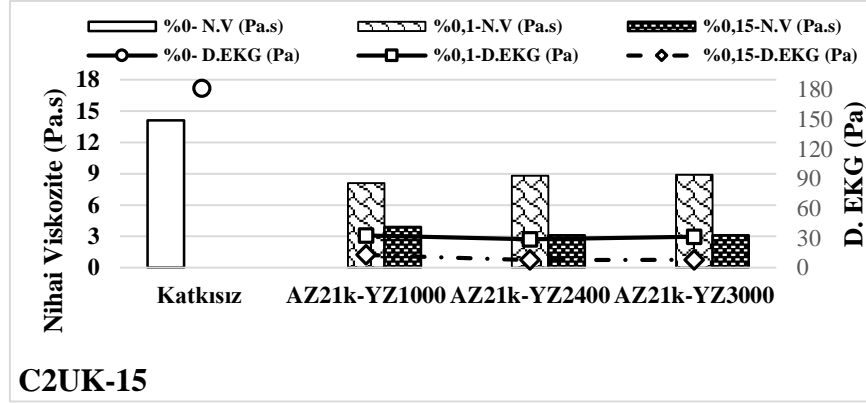
Uçucu kül içermeyen, %0,1 dozajında orta yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 ile hazırlanan 0,32 s/b oranına sahip karışımlarda, nihai viskozite değerleri, kısa (1000 g/mol) ve uzun (3000 g/mol) yan zincir uzunluğuna sahip PCE içerenlere kıyasla, sırasıyla, %38 ve %9 daha düşüktür. Ancak, aynı karışımlarda PCE dozajı %0,15’e çıktığında AZ21k-YZ2400 içeren karışımların, nihai viskozite ve D.EKG değerleri AZ21k-YZ3000’e kıyasla %30 daha yüksektir. Burada, düşük PCE dozajında AZ21k-YZ2400’ün, adsorpsiyon miktarının uzun yan zincirli katkıdan yüksek olması etkili olmuştur. Yüksek PCE dozajında ise yan zincir uzunluğu ile artan dispersiyon etkisi iki PCE’nin arasındaki adsorpsiyon farkına baskın gelmiş ve AZ21k-YZ3000’in reolojik performansı AZ21k-2400’ün önüne geçmiştir.

0,32 S/B oranında %30 ve %45 uçucu kül ikameli karışımlarda düşük PCE dozajında (%0,1) yan zincir uzunluğu artışı ile karışımların reolojik özelliklerinin olumsuz etkilenebildiği görülmektedir. Uçucu külün yapısındaki boşluklardan ve PCE’nin birden fazla uçucu küle adsorpsiyonu sonucu topaklaşmaya sebep olabilmesinden dolayı (Wang vd., 2021)(Şekil 3.1.b, d, ve f), uçucu küle adsorpsiyonun akıcılık üzerinde etkili olmadığı düşünülmektedir. Bu durumda, ikame oranının artması ile PCE’lerin çimento tanesi üzerine adsorpsiyon miktarının etkisi daha önemli hale gelmektedir. Bu sebeple, adsorpsiyon miktarı daha yüksek olan AZ21k-YZ1000’in etkinliğinin arttığı düşünülmektedir. Adsorpsiyon miktarı en düşük, yan zincir uzunluğu en yüksek olan AZ21k-YZ3000 %0.1

dozajında kullanıldığında, uçucu kül ikamesinin artışı ile reolojik performansının düşmesi de bu sebeple ilişkilendirilmiştir. Burada, PCE'lerin reolojik performansları ile Marsh-hunisi akış süresi performanslarının farklı olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, Marsh-hunisi akış süresi deneyinde kullanılan PCE oranlarının yüksek olmasıdır. PCE kullanım oranının artışı ile yan zincir uzunluğuna bağlı olarak dispersiyon etkisi, adsorbsiyon etkisine baskın gelmiştir (Sha vd., 2020; Ma vd., 2022). Benzer şekilde %0,15 PCE içeren karışımların reolojisine bakıldığında kısa yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ1000'in, diğer PCE'lere kıyasla düşük performans sergilediği görülmektedir.

Çizelge 4.20. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı)

Karışım	Reolojik Parametreler				Bağıl Reolojik Parametreler (%)			
	Katkısız	AZ21k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ21k-YZ3000	Katkısız	AZ21k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ21k-YZ3000
C2UK-15-0	N.V (Pa.s)	14,1			100			
	D.EKG (Pa)	181,4			100			
C2UK-15-0.1	N.V (Pa.s)		8,1	8,8	8,9	57,4	62,4	63,1
	D.EKG (Pa)		32,5	28,6	31,3	17,9	15,8	17,3
C2UK-15-0.15	N.V (Pa.s)		3,6	3,3	2,3	25,5	23,4	16,3
	D.EKG (Pa)		11,8	11,6	8	6,5	6,4	4,4
C2UK-30-0	N.V (Pa.s)	12,8			100			
	D.EKG (Pa)	127,3			100			
C2UK-30-0.1	N.V (Pa.s)		8,1	9,2	8,4	63,3	71,9	65,6
	D.EKG (Pa)		27,8	27,1	23,8	21,8	21,3	18,7
C2UK-30-0.15	N.V (Pa.s)		6,8	4,7	6,3	53,1	36,7	49,2
	D.EKG (Pa)		17,1	10,2	14,7	13,4	8,0	11,5
C2UK-45-0	N.V (Pa.s)	16			100			
	D.EKG (Pa)	187,7			100			
C2UK-45-0.1	N.V (Pa.s)		9,9	12,8	12,6	61,9	80,0	78,8
	D.EKG (Pa)		27	27,4	23,6	14,4	14,6	12,6
C2UK-45-0.15	N.V (Pa.s)		10,9	4,4	8,8	68,1	27,5	55,0
	D.EKG (Pa)		49	6,1	14,8	26,1	3,2	7,9



Şekil 4.18. 0,32 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri

0,35 s/b oranına sahip hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.21’de ve Şekil 4.19’da verilmiştir.

0,35 s/b oranına sahip hamur karışımlarında da C9 ile hazırlanan karışımlar dışında, yan zincir uzunluğundaki artış ile reolojik özelliklerde iyileşme (D.EKG ve viskozite değerlerinde düşüş) görülmüştür. Ayrıca, s/b oranının artışı ile su azaltıcı katkıların

reolojik performansının da birbirine yaklaştığı görülmüştür. Özellikle AZ21k-YZ2400 ve AZ21k-YZ3000 katkıları C9 çimentosu ile hazırlanan karışımlar dışında neredeyse aynı performansı sergilemiştir. Öte yandan, söz konusu karışımlarda AZ21k-YZ3000'in reolojik performansı AZ21k-YZ2400'e kıyasla %1-22 aralığında düşüş göstermiştir.

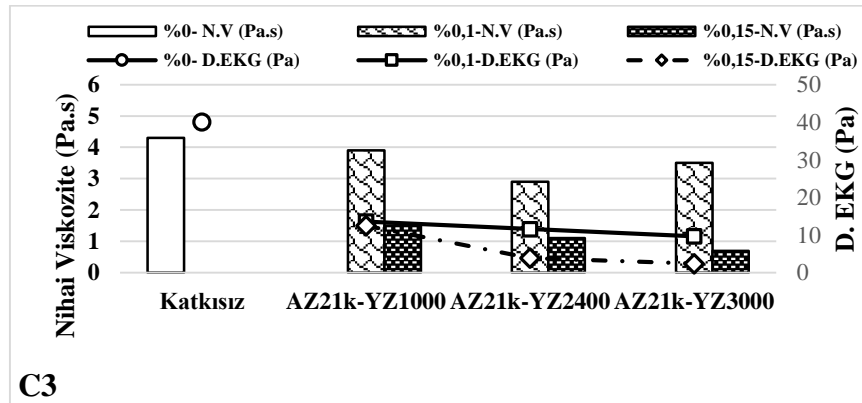
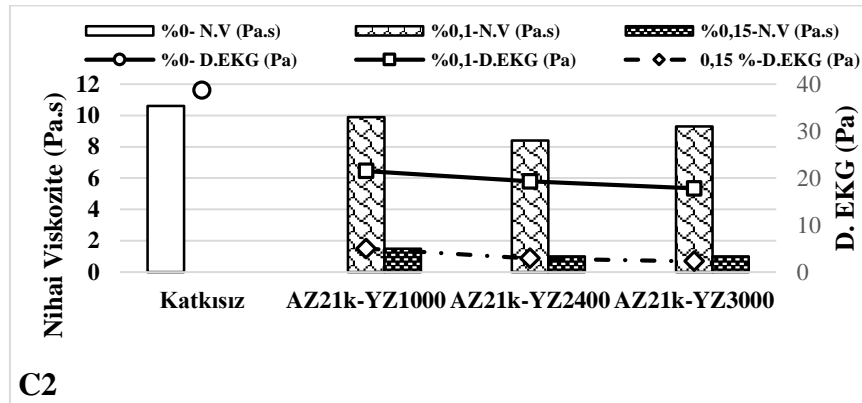
CEM I çimentosu ile hazırlanan karışımlarda, s/b oranı artışı ile PCE'lerin reolojik performanslarının da aynı trendi gösterdiği tespit edilmiştir. AZ21k-YZ1000, kısa yan zincirlerinden dolayı, diğer katkılara göre daha yüksek adsorbsiyon yeteneğine sahiptir. Bu sebeple, söz konusu katkının, başlangıçta C₃A yüzeyine diğerlerine kıyasla daha fazla adsorbe olması muhtemeldir. Bu ise C₃A yüzeyinden etrenjit oluşumu ile AZ21k-YZ1000'nin etrenjit içine gömülüp işlevini yitirmesine yol açabilmektedir (Zhao vd., 2021). Uzun yan zincirli AZ21k-YZ3000'in ise etrenjit katmanlarının arasına fiziksel olarak takıldığından ya da çözeltide serbest kalan polimer yan zincirlerinin birbirine takılmasından dolayı performansı düştüğü düşünülmektedir (Kai vd.,2020).

Çizelge 4.21. Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,35 s/b oranı)

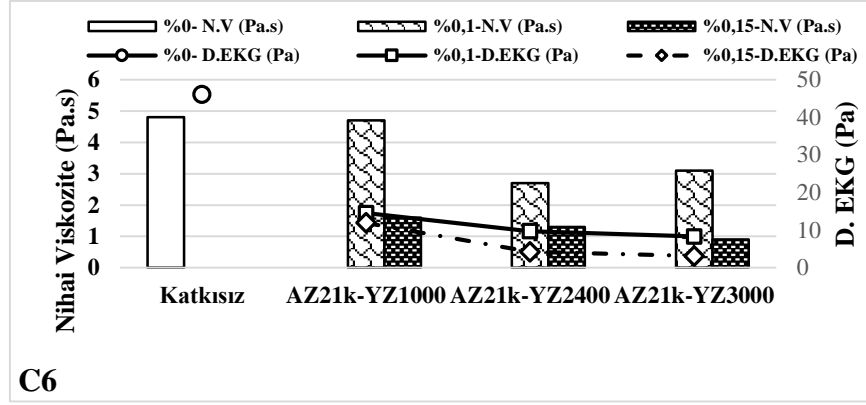
Karışım		Reolojik Parametreler			Bağıl Reolojik Parametreler (%)				
		Katkısız	AZ21k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ21k-YZ3000	Katkısız	AZ21k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ21k-YZ3000
C2-0	N.V (Pa.s)	10,6				100			
	D.EKG (Pa)	38,7				100			
C2-0,1	N.V (Pa.s)		9,9	8,4	9,3		93,4	79,2	87,7
	D.EKG (Pa)		21,5	19,3	17,8		55,6	49,9	46,0
C2-0,15	N.V (Pa.s)		1,5	1	1		14,2	9,4	9,4
	D.EKG (Pa)		5	2,9	2,3		12,9	7,5	5,9
C3-0	N.V (Pa.s)	4,3				100			
	D.EKG (Pa)	40,1				100			
C3-0,1	N.V (Pa.s)		3,9	2,9	3,5		90,7	67,4	81,4
	D.EKG (Pa)		13,6	11,6	9,7		33,9	28,9	24,2
C3-0,15	N.V (Pa.s)		1,5	1,1	0,7		34,9	25,6	16,3
	D.EKG (Pa)		12,5	3,9	2,4		31,2	9,7	6,0
C6-0	N.V (Pa.s)	4,8				100			
	D.EKG (Pa)	46,1				100			
C6-0,1	N.V (Pa.s)		4,7	2,7	3,1		97,9	56,3	64,6
	D.EKG (Pa)		14,5	9,7	8,3		31,5	21,0	18,0
C6-0,15	N.V (Pa.s)		1,6	1,3	0,9		33,3	27,1	18,8
	D.EKG (Pa)		11,9	4,2	3,1		25,8	9,1	6,7

Çizelge 4.21. Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,35 s/b oranı)
(devam)

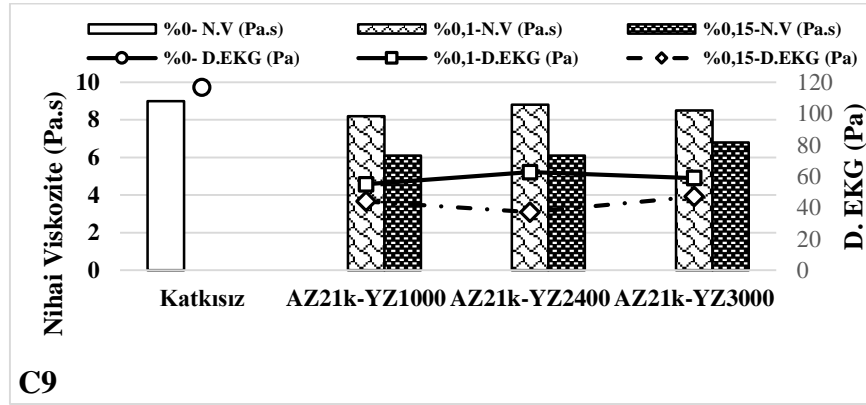
Karışım		Reolojik Parametreler			Bağıl Reolojik Parametreler (%)				
		Katkısız	AZ21k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ21k- YZ3000	Katkısız	AZ21k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ21k- YZ3000
C9-0	N.V (Pa.s)	9				100			
	D.EKG (Pa)	116,7				100			
C9-0,1	N.V (Pa.s)		8,2	8,8	8,5		91,1	97,8	94,4
	D.EKG (Pa)		54,9	62,6	58,9		47,0	53,6	50,5
C9-0,15	N.V (Pa.s)		6,1	6,1	6,8		67,8	67,8	75,6
	D.EKG (Pa)		43,9	37,1	47		37,6	31,8	40,3
CEM I-0	Viskozite (Pa.s)	4,1				100			
	D.EKG (Pa)	57,2				100			
CEM I-0,1	Viskozite (Pa.s)		3,2	2,9	3,8		78,6	71,3	93,4
	D.EKG (Pa)		16,5	16,7	18,2		28,8	29,2	31,8
CEM I-0,15	Viskozite (Pa.s)		2,8	2,1	2,4		68,8	51,6	59,0
	D.EKG (Pa)		10,9	8,1	9,9		19,0	14,2	17,3



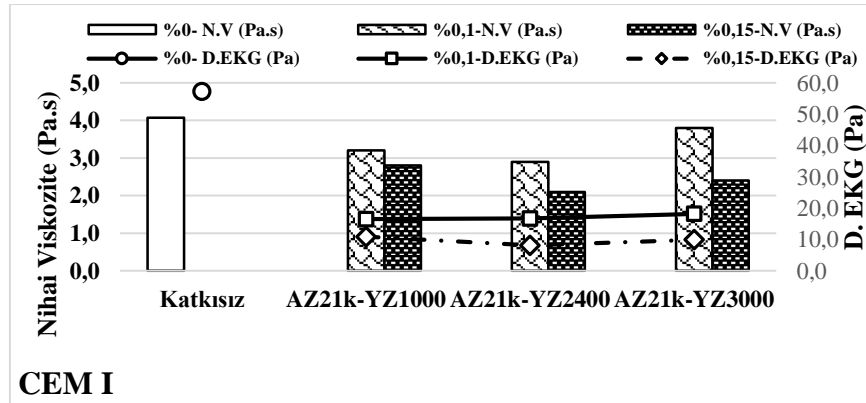
Şekil 4.19. 0,35 s/b oranına sahip karışımların D.EKG ve nihai viskozite değerleri



C6



C9



CEM I

Şekil 4.19. 0,35 s/b oranına sahip hamur karışımlarının dinamik EKG ve nihai viskozite değerleri (devam)

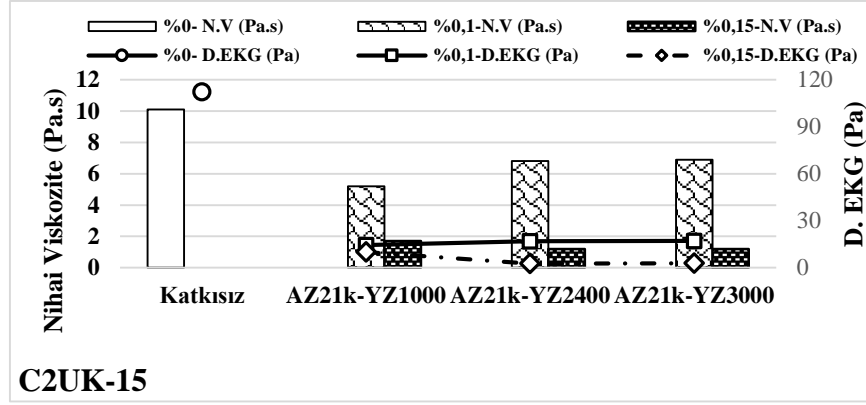
0,35 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.22’de ve Şekil 4.20’de verilmiştir.

Su miktarının artmasıyla PCE’lerin reolojik performansları arasındaki ilişki değişmemiştir. Öte yandan, 0,35 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların reolojik özelliklerinde uçucu külsüz karışımlara kıyasla iyileşme görülmüştür.

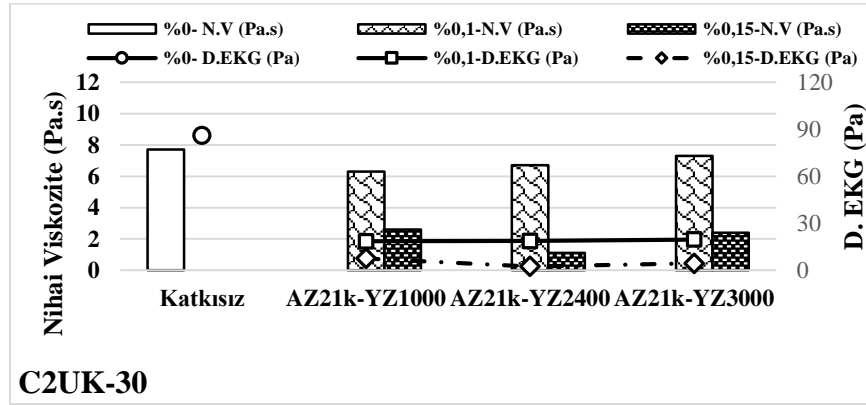
Uçucu kül içermeyen C2 karışımlarında, AZ21k-YZ1000 reolojik özellikler açısından en düşük performansı sergilerken, AZ21k-YZ2400 ve AZ21k-YZ3000 katkılarının performansları arasında dikkate değer bir fark görülmemiştir. Öte yandan, uçucu kül ve düşük dozajda (%0,1) PCE içeren karışımlarda uzun yan zincir reolojik özellikleri olumsuz etkilemiştir. %0,1 PCE içeren uçucu kül ikameli karışımlarda, orta yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 ile hazırlanan karışımların nihai viskozite değerleri, AZ21k-YZ1000 karışımlarına kıyasla, %5-33 aralığında artış gösterirken, D.EKG değerlerindeki artış %15'in altında kalmıştır. AZ21k-YZ3000 ile hazırlanan karışımların nihai viskozite değerleri, AZ21k-YZ1000'e kıyasla, %7-33 arasında, D.EKG değerleri ise %6-19 arasında artış göstermiştir. %0.15 PCE oranına sahip karışımlarda ise genel olarak en iyi performansın (en düşük D.EKG ve nihai viskozite) AZ21k-YZ2400 ile sağlanırken en kötü performansı AZ21k-YZ1000 sergilemiştir.

Çizelge 4.22. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,35 s/b oranı)

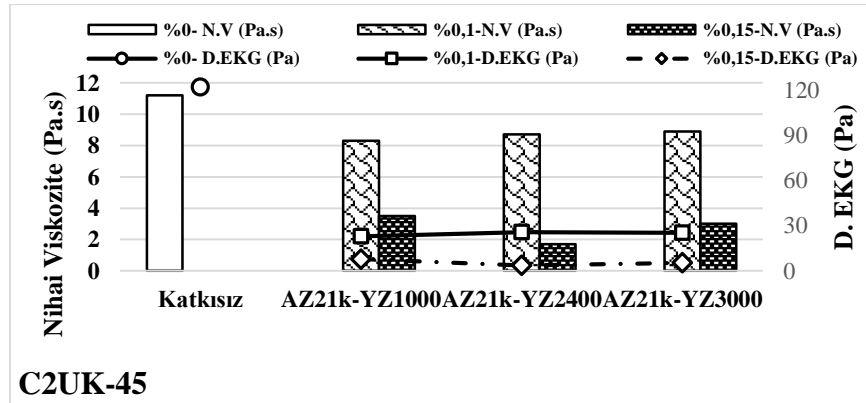
Karışım	Reolojik Parametreler				Bağıl Reolojik Parametreler (%)			
	Katkısız	AZ21k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ21k-YZ3000	Katkısız	AZ21k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ21k-YZ3000
C2UK-15-0	N.V (Pa.s)	10,1			100			
	D.EKG (Pa)	112,2			100			
C2UK-15-0,1	N.V (Pa.s)		5,2	6,8	6,9	51,5	67,3	68,3
	D.EKG (Pa)		14,4	16,9	17,1	12,8	15,1	15,2
C2UK-15-0,15	N.V (Pa.s)		1,7	1,2	1,2	16,8	11,9	11,9
	D.EKG (Pa)		10	2,7	2,9	8,9	2,4	2,6
C2UK-30-0	N.V (Pa.s)	7,7			100			
	D.EKG (Pa)	86,1			100			
C2UK-30-0,1	N.V (Pa.s)		6,3	6,7	7,3	81,8	87,0	94,8
	D.EKG (Pa)		18,5	18,7	19,6	21,5	21,7	22,8
C2UK-30-0,15	N.V (Pa.s)		2,6	1,1	2,4	33,8	14,3	31,2
	D.EKG (Pa)		7,6	2,5	4,4	8,8	2,9	5,1
C2UK-45-0	N.V (Pa.s)	11,2			100			
	D.EKG (Pa)	122,2			100			
C2UK-45-0,1	N.V (Pa.s)		8,3	8,7	8,9	74,1	77,7	79,5
	D.EKG (Pa)		23	25,8	25,3	18,8	21,1	20,7
C2UK-45-0,15	N.V (Pa.s)		3,5	1,7	3	31,2	15,2	26,8
	D.EKG (Pa)		7,8	3,6	5,3	6,4	2,9	4,3



C2UK-15



C2UK-30

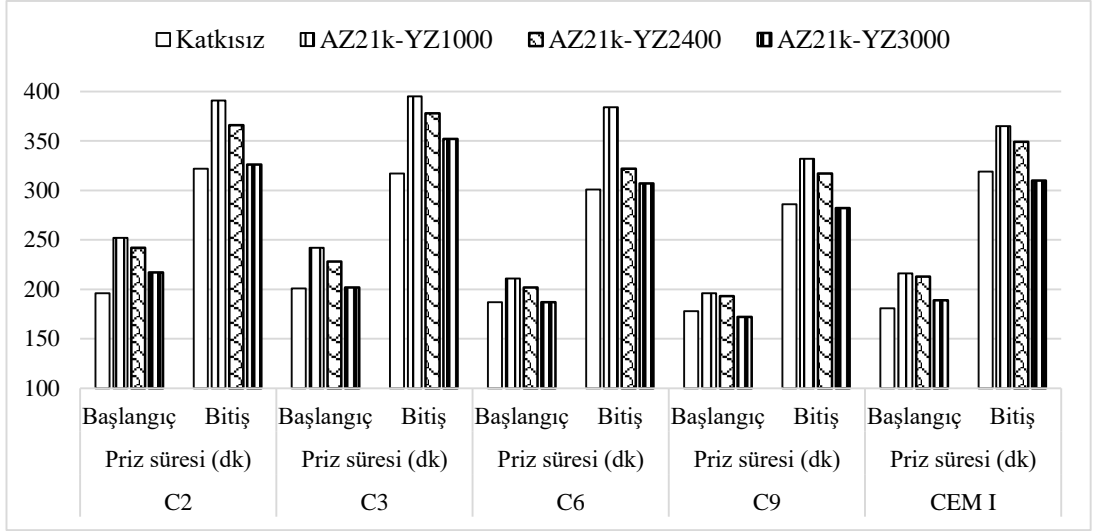


C2UK-45

Şekil 4.20. 0,35 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların D.EKG ve nihai viskozite değerleri

Priz süresi

Sabit ana zincir uzunluğunda yan zincir uzunluğu değişen katkılarla hazırlanan karışımların priz süreleri Şekil 4.21’de verilmiştir.

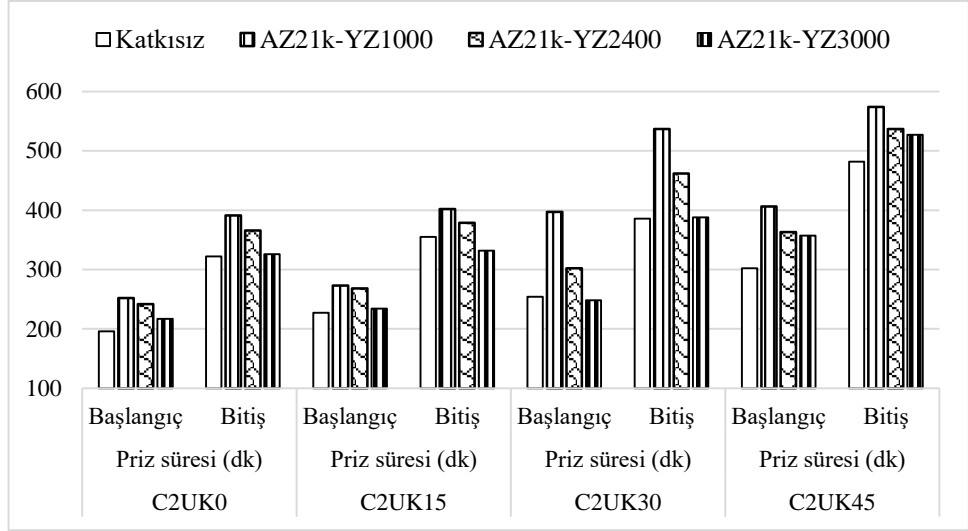


Şekil 4.21. Hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri

PCE'nin yan zincir uzunluk değişiminin, başlangıç ve bitiş priz süresi üzerindeki etkisi gözlemlendiğinde, PCE'lerin AZ21k-YZ1000> AZ21k-YZ2400> AZ21k-YZ3000 şeklinde sıralandığı görülmektedir. Burada yan zincir uzunluğu arttıkça adsorpsiyon miktarının azalması (Şekil 4.14), çimento taneciğinin su ile temas olasılığını arttırmaktadır. Ayrıca, dispersiyon etkisi ile çimento taneciğinin su ile temasının artmasına bağlı olarak yan zincir uzunluğu artışı ile priz süreleri bariz şekilde azalmıştır.

Kısa yan zincirli AZ21k-YZ1000 katkısı ile hazırlanan karışımların priz başlangıç ve bitiş süreleri, PCE içermeyen karışımlara kıyasla, sırasıyla, %10-29 ve %14-28 aralığında artmıştır. Uzun yan zincirli AZ21k-YZ3000 katkısı ile hazırlanan karışımlarda ise PCE içermeyen karışımlara kıyasla, başlangıç ve bitiş sürelerinde dikkate değer bir farklılık görülmemiştir. Şekil 4.14'te verildiği gibi adsorpsiyon performansı en yüksek olan AZ21k-YZ1000 katkısı karışımların priz süresini en çok arttıran katkı olmuştur. Adsorpsiyon performansı en düşük olan AZ21k-YZ3000 katkısında ise priz süresinde dikkate değer farklılıklar gözlemlenmemiştir.

Aynı katkılarla hazırlanan uçucu kül ikameli hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri

Yan zincir uzunluğu değişen katkılarla hazırlanan karışımlar kendi içinde kıyaslandığında, uçucu kül ikame oranından bağımsız olarak, PCE molekülü yan zincir uzunluğu arttıkça karışımların priz süreleri kısalmıştır. Burada, yan zincir uzunluğu artışı ile hem adsorpsiyonun azalması hem de dispersiyonun artmasına bağlı olarak bağlayıcı tanelerinin su ile teması da artmıştır. Sonuç olarak priz süresi kısalmıştır.

AZ21k-YZ1000 katkısı ile hazırlanan uçucu kül ikameli karışımlarda, PCE içermeyenlere kıyasla başlangıç ve bitiş priz sürelerinde, sırasıyla, %20-56 ve %19-39 aralığında artış görülmüştür. AZ21k-YZ3000 katkısı ile hazırlanan karışımlarda ise başlangıç priz sürelerinde, PCE içermeyen karışıma kıyasla %18'e kadar artış gözlemlenirken, bitiş priz sürelerinde dikkate değer bir farklılık görülmemiştir.

4.2.3. Harç karışımları

Harç karışımlarının reolojik özellikleri

Tüm harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.23'te ve Şekil 4.23'te verilmiştir.

Tüm karışımlarda, PCE kullanımı ile D.EKG ve nihai viskozite değerlerinde düşüş görülmüştür. Reolojik özellikler açısından en yüksek performansı AZ21k-YZ2400; en düşük performansı ise AZ21k-YZ1000 sergilemiştir. Burada, yan zincir uzunluğu düşük AZ21K-1000'in performansı, söz konusu katkıının C₃A hidratasyon ürünlerinin arasında kalması (interkalasyon) (Plank vd., 2006) ile ilişkilendirilmiştir. Düşük yan zincir uzunluğunun, PCE'nin C₃A hidratasyon ürünleri arasında kalması (interkalasyon) eğilimini arttırdığı Plank vd. (2007b) tarafından ifade edilmiştir.

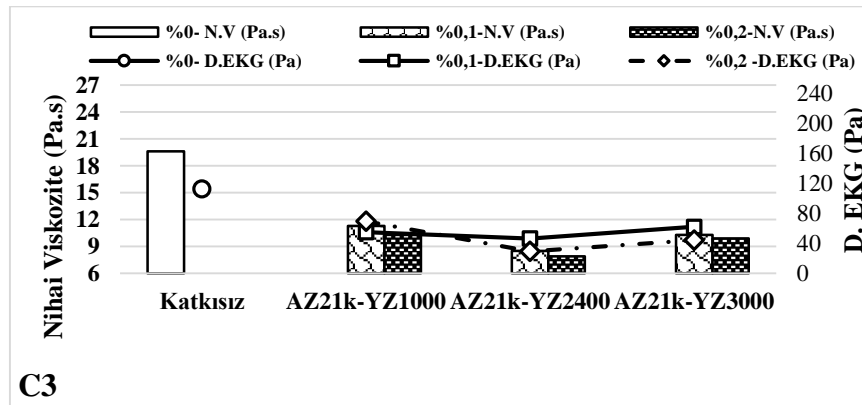
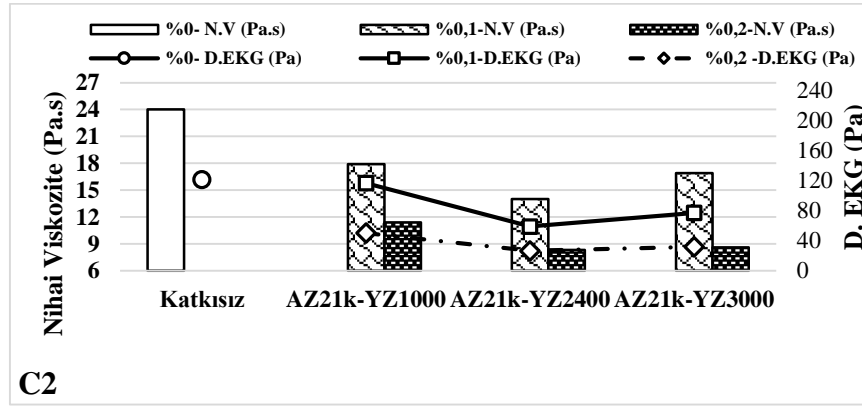
CEM I çimentosu ile hazırlanan harç karışımlarında, %0,1 PCE içeren karışımların nihai viskozite değerlerinde, yan zincir uzunluğu değişimine bağlı olarak dikkate değer bir farklılık gözlemlenmemiştir. Ancak aynı karışımlarda, kısa yan zincirli AZ21k-YZ1000'in D.EKG değerleri, AZ21k-YZ2400 ve AZ21k-YZ3000'e kıyasla %93 ve %24 artış göstermiştir. PCE dozajı %0,2'ye çıktığında ise en iyi ve en kötü reolojik performansı, sırasıyla, AZ21k-YZ2400 ve AZ21k-YZ1000'in sergilediği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.23. Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri

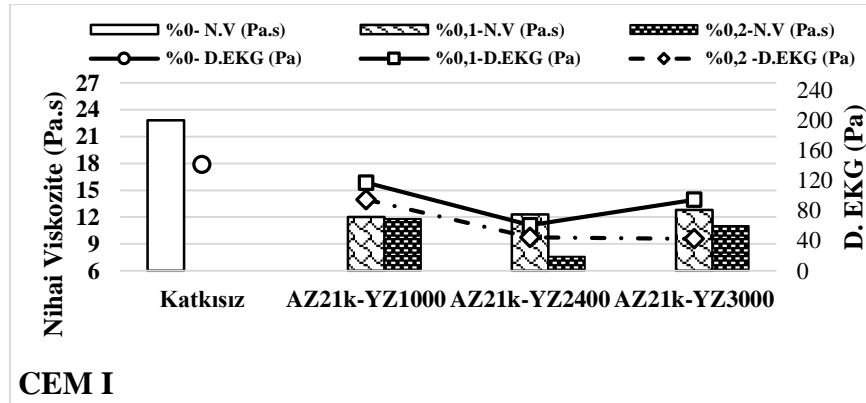
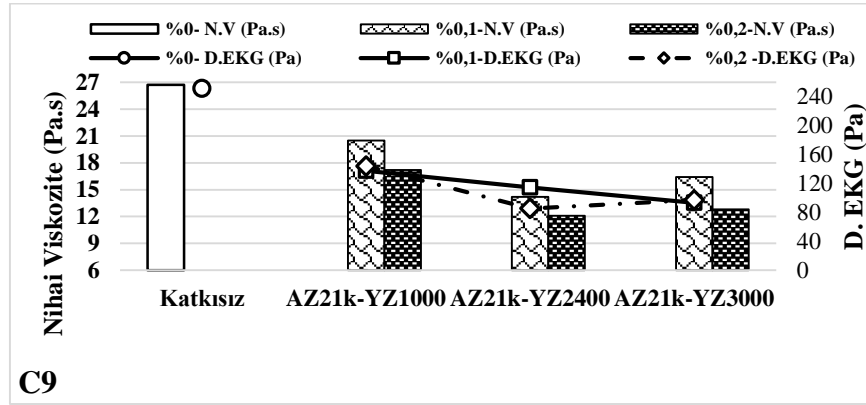
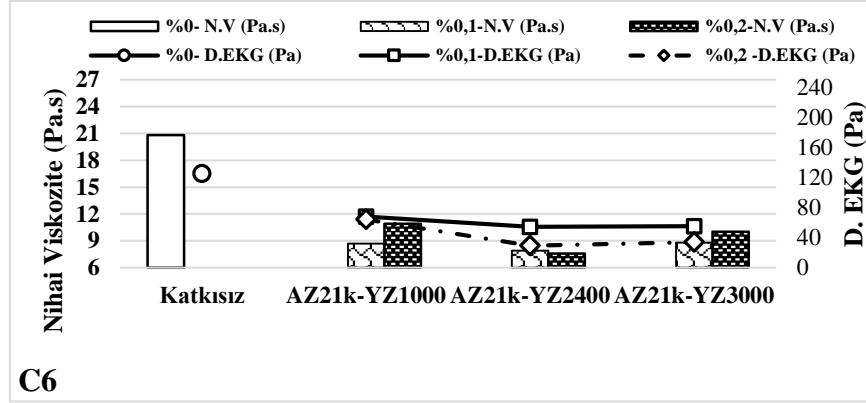
Karışım	Reolojik Parametreler				Bağıl Reolojik Parametreler (%)			
	Katkısız	AZ21k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ21k-YZ3000	Katkısız	AZ21k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ21k-YZ3000
C2-0	N.V (Pa.s)	24,0			100			
	D.EKG (Pa)	121,1			100			
C2-0,1	N.V (Pa.s)		17,9	14,0	16,9	74,6	58,3	70,4
	D.EKG (Pa)		116,5	58,7	76,9	96,2	48,5	63,5
C2-0,2	N.V (Pa.s)		11,4	8,3	8,6	47,5	34,6	35,8
	D.EKG (Pa)		50	26,5	31,7	41,3	21,9	26,2
C3-0	N.V (Pa.s)	19,6			100			
	D.EKG (Pa)	112,5			100			
C3-0,1	N.V (Pa.s)		11,3	8,5	10,3	57,7	43,4	52,6
	D.EKG (Pa)		54,7	46,2	61,8	48,6	41,1	54,9
C3-0,2	N.V (Pa.s)		10,3	7,9	9,9	52,6	40,3	50,5
	D.EKG (Pa)		69,1	29,1	44,1	61,4	25,9	39,2
C6-0	N.V (Pa.s)	20,8			100			
	D.EKG (Pa)	125,1			100			
C6-0,1	N.V (Pa.s)		8,7	7,9	8,8	41,8	38,0	42,3
	D.EKG (Pa)		67,9	54,3	55,1	54,3	43,4	44,0
C6-0,2	N.V (Pa.s)		10,9	7,6	10,0	52,4	36,5	48,1
	D.EKG (Pa)		64,2	29,3	34,1	51,3	23,4	27,3

Çizelge 4.23. Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (devam)

Karışım		Reolojik Parametreler			Bağıl Reolojik Parametreler (%)				
		Katkısız	AZ21k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ21k- YZ3000	Katkısız	AZ21k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ21k- YZ3000
C9-0	N.V (Pa.s)	26,7				100			
	D.EKG (Pa)	251,8				100			
C9-0,1	N.V (Pa.s)		20,5	14,2	16,4		76,8	53,2	61,4
	D.EKG (Pa)		137,8	114,6	93,4		54,7	45,5	37,1
C9-0,2	N.V (Pa.s)		17,2	12,1	12,8		64,4	45,3	47,9
	D.EKG (Pa)		144,1	85,4	97,2		57,2	33,9	38,6
CEM I- 0	N.V (Pa.s)	22,8				100			
	D.EKG (Pa)	141,6				100			
CEM I- 0,1	N.V (Pa.s)		12	12,3	12,8		52,6	53,9	56,1
	D.EKG (Pa)		117,2	60,6	94,5		82,8	42,8	66,7
CEM I- 0,2	N.V (Pa.s)		11,8	7,6	11		51,8	33,3	48,2
	D.EKG (Pa)		94,7	44,5	42,6		66,9	31,4	30,1



Şekil 4.23. Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri



Şekil 4.23. Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (devam)

Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.24'te ve Şekil 4.24'te verilmiştir.

PCE tipinden bağımsız olarak, %15 uçucu kül ikameli karışımlarda, nihai viskozite değerleri, aynı PCE'lerle hazırlanan uçucu kül içermeyen karışımlara kıyasla %32 oranına kadar artış göstermiştir. Benzer şekilde, %30 ve %45 uçucu kül ikameli

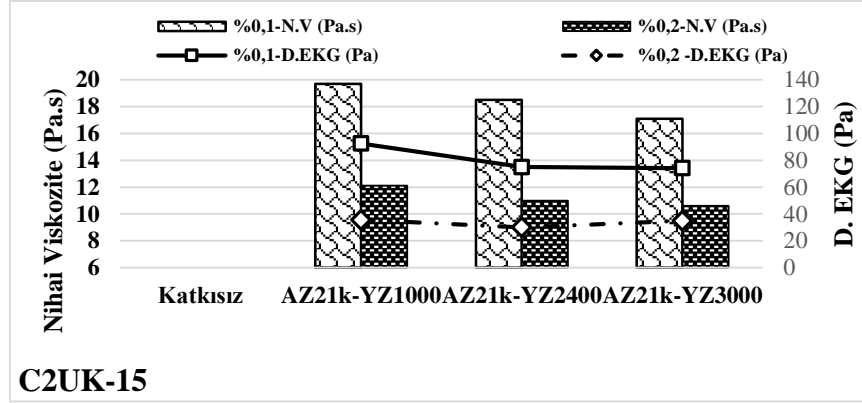
karışımlarda, PCE oranı %0,1 iken nihai viskozite değerlerinde, aynı PCE'lerle hazırlanan uçucu külsüz karışımlara kıyasla, sırasıyla %46 ve %62 oranlarına kadar artış görülmüştür. %0,1 PCE içeren karışımlarda uçucu kül ikame oranı arttıkça nihai viskozite değerleri artmıştır. Ancak, %30 ve %45 uçucu kül ikameli karışımlarda, PCE oranı %0,2'ye çıkartıldığında nihai viskozite değerlerinde, uçucu külsüz karışımlara kıyasla %5-22 oranında düşüş görülmüştür.

Uçucu kül içeriği artışı ile sistemde yeterince PCE olması durumunda, uçucu külsüz karışıma kıyasla PCE'nin adsorbe olabileceği çimento oranı arttığından ve uçucu külün kayganlaştırıcı etkisinden dolayı reolojik özellikler olumlu etkilenmiştir. Yüksek s/b ve PCE oranında, agrega varlığında, ikame oranı artınca, uçucu külün daha önce ifade edilen olumlu etkilerinin baskın geldiği görülmektedir. Ayrıca, AZ21k-YZ1000'in diğer katkılara göre daha düşük reolojik performansı olmasına rağmen söz konusu katkının uçucu kül ikame oranı artışı ile diğer PCE'lerden daha uyumlu olduğu görülmektedir. (Söz konusu katkıyla hazırlanan uçucu kül ikameli karışımların, uçucu külsüz karışıma göre bağıl nihai viskozite değerleri diğerlerinden daha düşüktür). Bu durum, AZ21k-YZ1000'in adsorpsiyon miktarının diğerlerinden yüksek olması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, uzun yan zincirlere sahip AZ21k-YZ3000'in %45 uçucu kül ikameli karışımlarda reolojik performansının düştüğü görülmektedir. Söz konusu PCE için bu durum, sistemde yüksek oranda polimer olması ile yan zincirlerin birbirine takılması (Kai vd., 2020) ve düşük adsorpsiyona bağlı olarak eloktrastatik etkinin düşmesi (Winnefeld vd., 2007; Ma vd., 2021; Sha vd.,2020) ile ilişkilendirilmiştir. Öte yandan, uçucu kül ikameli harç karışımlarında da genel olarak orta yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 katkısı en iyi reolojik performans sergileyen PCE olmuştur.

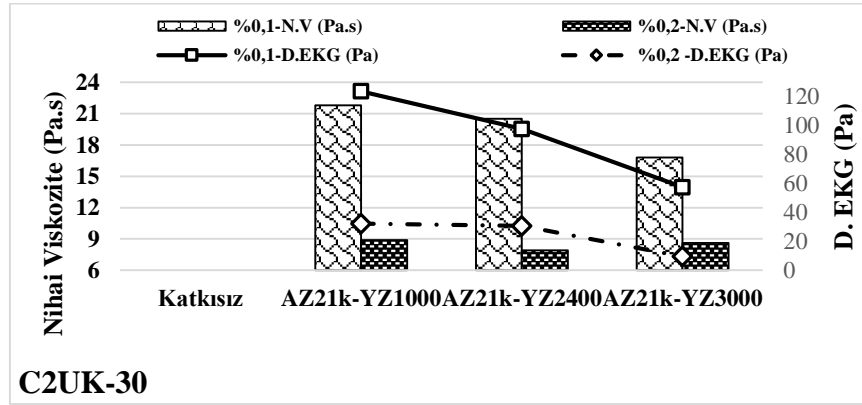
Çizelge 4.24. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri

Karışım	Reolojik Parametreler				Bağlı Reolojik Parametreler (%)			
	Katkısız	AZ21k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ21k- YZ3000	Katkısız	AZ21k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ21k- YZ3000
C2UK-15- 0	N.V (Pa.s)	X*			X			
	D.EKG (Pa)	X			X			
C2UK-15- 0,1	N.V (Pa.s)		19,7	18,5		100**	93,9	86,8
	D.EKG (Pa)		92,5	75	74,1	100	81,1	80,1
C2UK-15- 0,2	N.V (Pa.s)		12,1	11	10,6	100	90,9	87,6
	D.EKG (Pa)		35,6	30,1	34,9	100	84,6	98,0
C2UK-30- 0	N.V (Pa.s)	X			X			
	D.EKG (Pa)	X			X			
C2UK-30- 0,1	N.V (Pa.s)		21,8	20,5	16,8	100	94,0	77,1
	D.EKG (Pa)		123,7	97,7	57,4	100	79,0	46,4
C2UK-30- 0,2	N.V (Pa.s)		8,9	7,9	8,6	100	88,8	96,6
	D.EKG (Pa)		32,2	30,7	9,5	100	95,3	29,5
C2UK-45- 0	N.V (Pa.s)	X			X			
	D.EKG (Pa)	X			X			
C2UK-45- 0,1	N.V (Pa.s)		24,1	22,7	19,6	100	94,2	81,3
	D.EKG (Pa)		96,8	102,4	85,4	100	105,8	88,2
C2UK-45- 0,2	N.V (Pa.s)		9,7	7,4	8,3	100	76,3	85,6
	D.EKG (Pa)		27,5	32	18,9	100	116,4	68,7

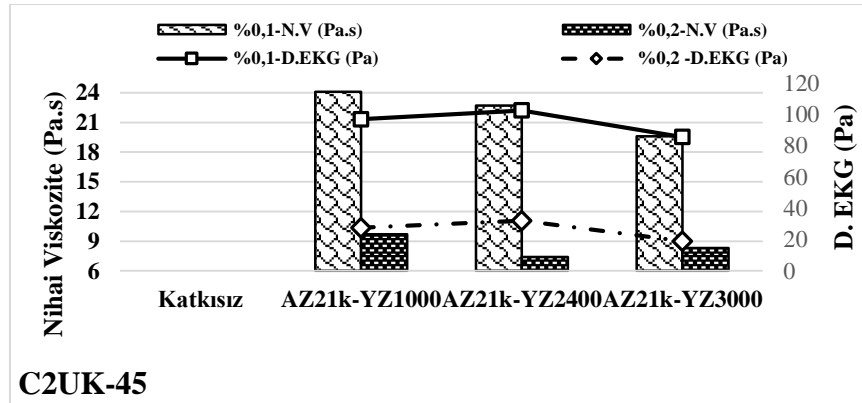
*Reometre cihazından ölçüm alınamamıştır. ** Katkısız karışımlarda ölçüm alınamadığından bağlı değerlendirme AZ21k-YZ1000 katkısına göre yapılmıştır.



C2UK-15



C2UK-30



C2UK-45

Şekil 4.24. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri

Harç karışımlarının PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma performansı

Tüm harç karışımlarının, hedef yayılma değerini (27 ± 2 cm) sağlamak için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma değerleri Çizelge 4.25'te verilmiştir.

Hedef yayılma için kısa yan zincirli AZ21k-YZ1000 katkısı ihtiyacının, AZ21k-YZ2400 ve AZ21k-YZ3000 katkılarına kıyasla, sırasıyla, %23-%37 ve %13-28 artış gösterdiği görülmüştür. PCE ihtiyacı açısından en iyi performansı AZ21k-YZ2400 sergilemiştir.

Öte yandan AZ21k-YZ2400 katkısının yayılma performansının, AZ21k-YZ3000 katkısından önemli derecede yüksek olmadığı tespit edilmiştir. Yan zincir uzunluğu artışı PCE'nin adsorpsiyon derecesini azalttığından, yan zincir uzunluğu seçiminde optimum bir aralığın olduğu Sha vd. (2021) tarafından ifade edilmiştir.

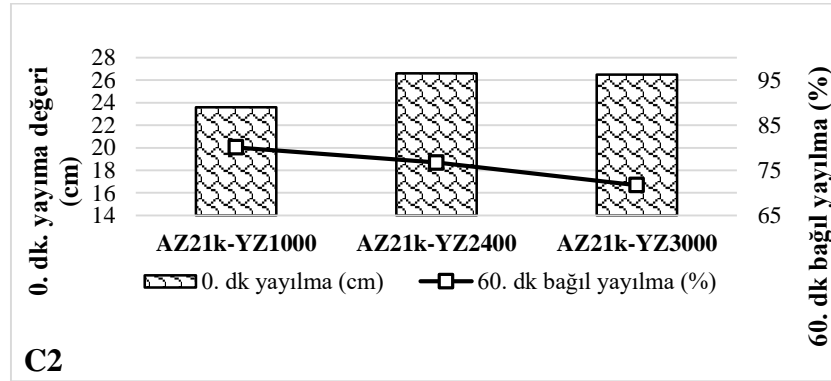
60 dk. sonrası yayılma kayıpları (kıvam koruma performansı) karşılaştırıldığında AZ21k-YZ1000 ve AZ21k-YZ3000 katkılarının yakın performans sergilediği görülmektedir. Bilindiği gibi kıvam korum performansında çimentoya adsorbe olmayan PCE miktarı önem kazanmaktadır (Zhang ve Kong, 2015). AZ21k-YZ3000'in kıvam koruma performansı adsorbe olmayan PCE miktarının daha fazla olması ile ilişkilendirilmiştir. AZ21k-YZ1000'in kıvam koruma performansının AZ21k-YZ2400'e kıyasla yüksek olması ise, söz konusu katkının hedef yayılma için katkı gereksiniminin diğer katkılara oranla yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.25. Harç karışımlarının hedef yayılma için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma sonuçları

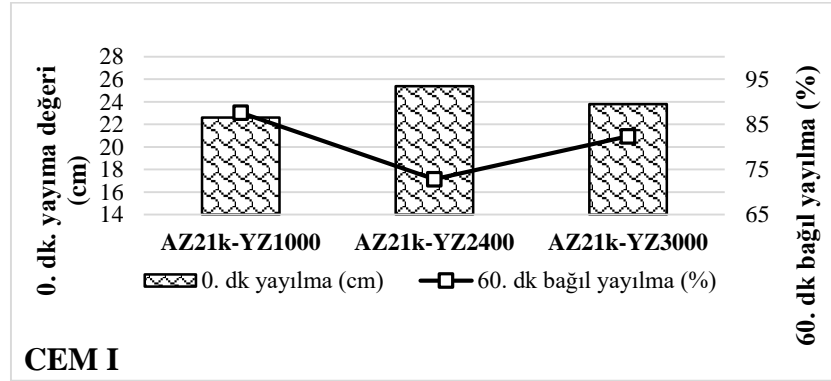
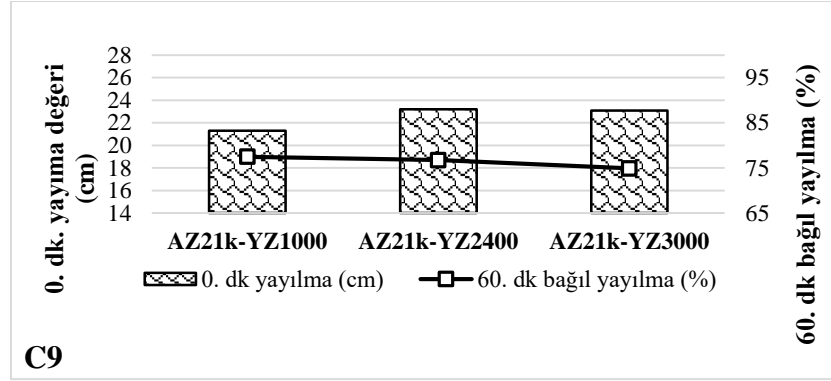
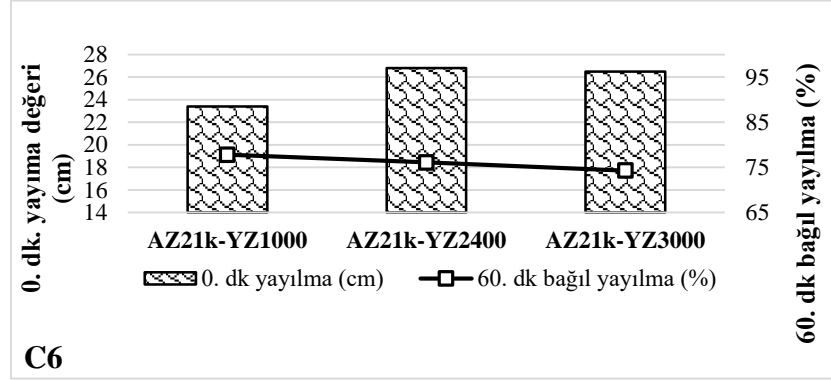
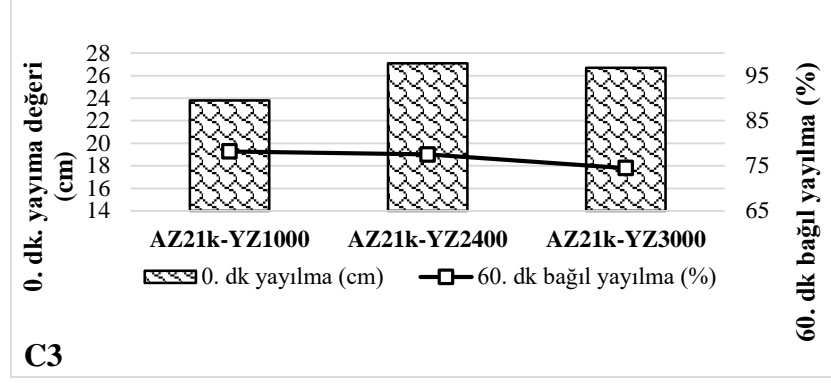
Karışımlar	PCE ihtiyacı (%)	Zamana Bağlı Yayılma (cm)					
		0.dk	15.dk	30.dk	45.dk	60.dk	
C2	AZ21k-YZ1000	0,32	27,8	24,8	23,0	22,0	20,9
	AZ21k-YZ2400	0,26	26,8	19,2	18,8	17,6	17,5
	AZ21k-YZ3000	0,27	27,8	26,2	23,3	22,0	20,8
C3	AZ21k-YZ1000	0,33	27,1	23,4	22,0	20,8	20,1
	AZ21k-YZ2400	0,26	27,8	20,9	19,0	18,0	17,7
	AZ21k-YZ3000	0,28	27,6	25,8	23,8	21,6	21,0
C6	AZ21k-YZ1000	0,36	26,9	23,3	22,5	21,6	20,7
	AZ21k-YZ2400	0,27	27,9	21,0	19,1	17,9	17,6
	AZ17k-YZ3000	0,29	27,7	25,2	24,1	22,1	20,8
C9	AZ21k-YZ1000	0,48	27,2	20,9	20,0	19,6	19,2
	AZ21k-YZ2400	0,39	28,0	20,8	18,8	17,3	16,8
	AZ21k-YZ3000	0,41	27,3	23,2	21,9	21,2	19,5
CEM I	AZ21k-YZ1000	0,41	27,5	25,6	24,8	23,0	21,0
	AZ21k-YZ2400	0,30	26,2	19,8	18,2	16,9	16,3
	AZ21k-YZ3000	0,32	27,2	25,8	24,6	23,7	21,4

Bağlayıcı ağırlığınca %0,25 PCE içeren (sabit PCE miktarında) karışımların başlangıç (0.dk) yayılma ve 0.dk'ya göre 60.dk bağıl yayılma değerleri Şekil 4.25'te verilmiştir.

Sabit PCE miktarında, AZ21k-YZ1000 ile hazırlanan karışımların başlangıç yayılma değeri, AZ21k-YZ2400 ve AZ21k-YZ3000 ile hazırlananlara kıyasla %5-13 düşüktür. Aynı ham madde ile üretilen çimentolarda PCE molekülü yan zincir uzunluk değişimi ile katkıların kıvam koruma performanslarında ise dikkate değer bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Ancak, CEM I çimentosu ile hazırlanan karışımlarda, kısa yan zincirli AZ21k-YZ1000 ve uzun yan zincirli AZ21k-YZ3000'in kıvam koruma performansının, AZ21k-YZ2400'e kıyasla %20 ve %13 daha yüksek olduğu görülmüştür. AZ21k-YZ1000 ve zincirli AZ21k-YZ3000'in, sabit katkı miktarında 0.dk yayılma değeri, AZ21k-YZ2400'den %11 ve %6 düşüktür. Ayrıca, AZ21k-YZ3000'in adsorbsiyon performansının bu başlıktaki diğer katılardan düşük olması (Şekil 4.14) sebebiyle adsorbe olmayan katkı miktarı yüksektir. Bu da söz konusu katkının kıvam koruma performansını arttırabilmektedir (Zhang ve Kong, 2015; Karakuzu vd., 2021).



Şekil 4.25. Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan harç karışımlarının başlangıç (0.dk) yayılma ve 60. dk bağıl yayılma değerleri



Şekil 4.25. Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan harç karışımlarının başlangıç (0.dk) yayılma ve 60.dk bağıl yayılma değerleri (devam)

C2 çimentosu ile %15, 30 ve 45 oranında ikame edilen uçucu küllü harç karışımlarının hedef yayılma değerini (27 ± 2 cm) sağlamak için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma değerleri Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Uçucu kül ikamesiyle hedef yayılma için AZ21k-YZ1000, AZ21k-YZ 2400 ve AZ21k-YZ 3000 katkı gereksinimlerinde, uçucu kül içermeyen C2 karışımlarına kıyasla, sırasıyla yaklaşık, %6-%13, %8-12 ve %14-18 aralığında azalma olmuştur. Uçucu kül ikameli harç karışımlarında görülen bu performans artışı, uçucu külün küresel şeklinden dolayı kayganlaştırıcı etkisine (Koehler vd., 2004) atfedilmiştir. Hamur karışımlarında artan hamur hacminin ve PCE'nin uçucu kül tanelerindeki boşluklara adsorbe olarak işlevini yitirmesinin reolojik özellikleri olumsuz etkilediği; harç karışımlarında ise kayganlaştırıcı etkinin baskın geldiği düşünülmektedir.

60. dk bağıl yayılma değerleri karşılaştırıldığında, AZ21k-YZ1000, AZ21k-YZ2400 ve AZ21k-YZ3000 katkılarıyla hazırlanan uçucu kül ikameli karışımlarda kıvam koruma performansının, aynı katkılarla hazırlanan C2 karışımlarına kıyasla, sırasıyla yaklaşık %18-%38, %9-%27 ve %13-%20 aralığında daha yüksek olduğu görülmüştür. Beklenildiği gibi uçucu kül ikamesi ile çimento miktarının azalmasına bağlı olarak hidrasyon hızı da azaldığından söz konusu karışımların kıvam koruma performansları artmıştır.

Çizelge 4.26. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının hedef yayılma için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma değerleri

Karışımlar	PCE ihtiyacı (%)	Zamana Bağlı Yayılma (cm)					
		0dk	15dk	30dk	45dk	60dk	
C2UK-15	AZ21k-YZ1000	0,28	26,7	24,2	22,9	22,3	22,0
	AZ21k-YZ2400	0,24	27,9	23,1	22,1	21,1	20,8
	AZ21k-YZ3000	0,24	27,3	23,5	22,7	22,4	21,5
C2UK-30	AZ21k-YZ1000	0,28	27,4	24,7	23,8	22,7	21,9
	AZ21k-YZ2400	0,23	27,3	22,5	21,6	20,5	20,2
	AZ21k-YZ3000	0,23	27,5	23,2	22,4	21,7	20,4
C2UK-45	AZ21k-YZ1000	0,30	27,5	24,4	22,5	21,7	21,0
	AZ21k-YZ2400	0,23	27,2	22,2	21,75	21,4	20,8
	AZ21k-YZ3000	0,23	27,5	24,6	22,4	21,8	21,2

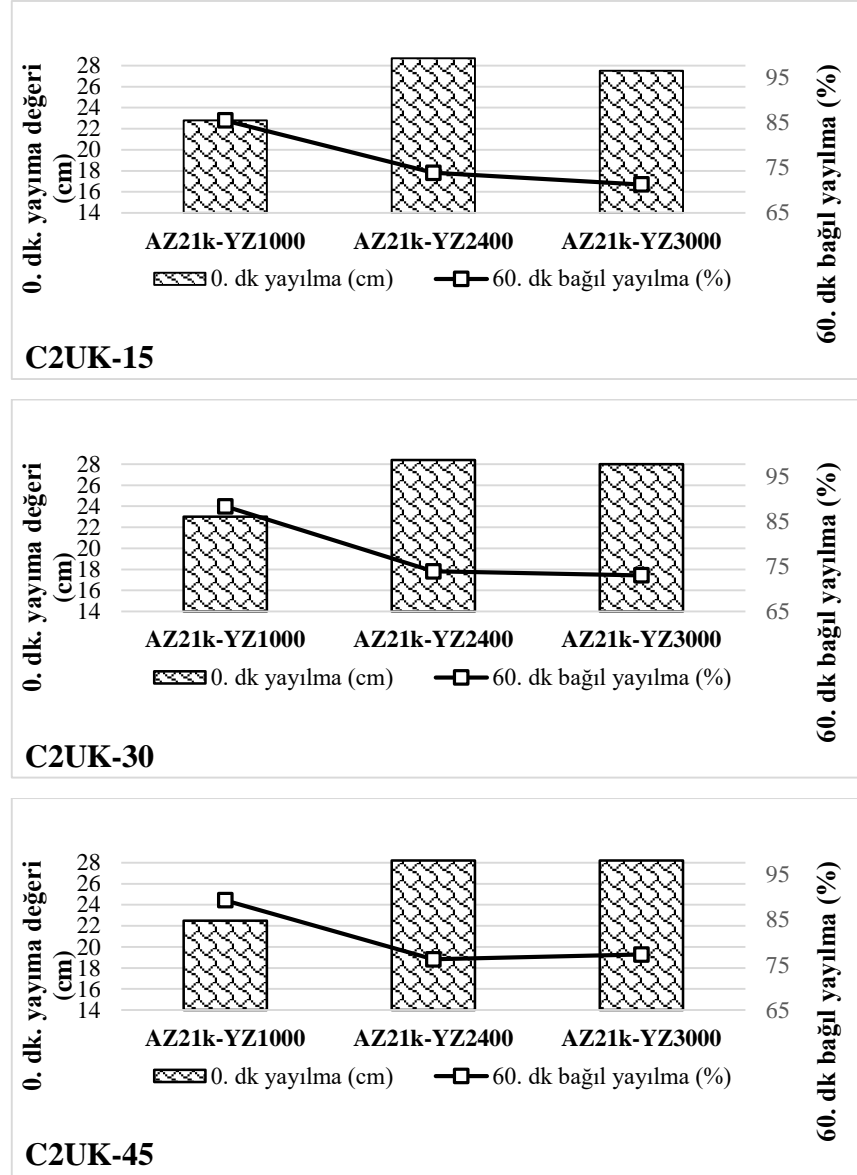
Bağlayıcı ağırlığınca %0,25 PCE içeren (sabit PCE miktarında) uçucu kül ikameli karışımların başlangıç (0.dk) yayılma ve 0.dk'ya göre 60.dk bağıl yayılma değerleri Şekil 4.26'da verilmiştir.

Uçucu kül ikamesiyle hedef yayılma için AZ21k-YZ1000, AZ21k-YZ2400, AZ21k-YZ3000 gereksinimlerinde, aynı PCE'lerle hazırlanan ve uçucu kül içermeyen karışımlara kıyasla, sırasıyla %6-%12, %8-11 ve %11-15 arasında azalma olmuştur. Burada, yüksek oranda PCE kullanımının uçucu külün işlenebilirlik açısından olumlu olan özelliklerini ön plana çıkardığı görülmektedir.

60. dk bağıl yayılma değerleri karşılaştırıldığında, uçucu kül ikameli karışımlarda kıvam koruma performansı, aynı katkılarla hazırlanan uçucu külsüz karışımlarla benzer çıkmıştır.

Yan zincir uzunluğu artışıyla, hedef yayılma için PCE ihtiyacında tüm karışımlarda, %14-23 arasında azalma görülmüştür. Öte yandan, AZ21k-2400 ve AZ21k-YZ3000 katkılarının PCE ihtiyaçlarında dikkate değer bir fark gözlemlenmemiştir. Burada yine, yüksek PCE oranında, PCE yan zincir uzunluğu artışı ile sterik etkisi baskın gelmiştir (Sha vd., 2020; Ma vd., 2021).

Uçucu kül içermeyen C2 karışımlarında, AZ21k-YZ2400, AZ21k-YZ3000'in, 60.dk yayılma kayıpları, AZ21k-YZ1000'e kıyasla %13 ve %19 yüksektir. Uçucu kül ikameli karışımlarda ise, AZ21k-YZ2400, AZ21k-YZ3000'in, 60.dk yayılma kayıpları, AZ21k-YZ1000'e kıyasla ortalama %15 ve %16 yüksektir. Uçucu kül ikame oranının artması PCE'lerin kıvam koruma performansı arasındaki fark üzerinde etkili olmamıştır. Burada kısa yan zincirli AZ21k-YZ1000'in tüm karışımlarda sabit katkı miktarında başlangıç yayılma miktarı, diğer katkılardan %13-20 daha düşüktür. Bu nedenle söz konusu PCE'nin zamana bağlı yayılma kaybının daha düşük (kıvam performansının daha yüksek) olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.26. Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan uçucu kül ikameli harç karışımlarının başlangıç (0.dk) yayılma ve 60.dk bağıl yayılma değerleri

Birim Hacim Ağırlığı ve Su Emme Değerleri

Harç karışımlarının, taze ve sertleşmiş BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri Çizelge 4.27’de verilmiştir. Çimento tipinin değişimi, C9 çimentosu dışında, BHA ve su emme kapasitesinde bariz bir farklılığa yol açmamıştır. Öte yandan, C9 çimentosu ile hazırlanan harçların su emme kapasitesi, diğer harçlardan %7’ye varan oranda yüksek çıkmıştır. Bu durum, C9 çimentosunun C₃A miktarı ve inceliğindeki artışa bağlı olarak, PCE’nin adsorpsiyon ve dispersiyon etkisini azaltmasından, bu nedenle söz konusu

karışımın, diğer çimentolara kıyasla daha boşluklu bir yapıda olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.27. Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş hal BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri

Çimento	Katkı	Taze BHA (kg / m ³)	Sertleşmiş BHA (kg / m ³)	Su Emme Kapasitesi (%)
C2	AZ21k-YZ1000	2380	2320	7,98
	AZ21k-YZ2400	2250	2230	8,89
	AZ21k-YZ300	2220	2180	9,01
C3	AZ21k-YZ1000	2310	2280	8,18
	AZ21k-YZ2400	2260	2240	8,82
	AZ21k-YZ300	2210	2170	8,77
C6	AZ21k-YZ1000	2270	2230	7,88
	AZ21k-YZ2400	2220	2180	8,91
	AZ21k-YZ300	2230	2210	8,72
C9	AZ21k-YZ1000	2180	2130	8,48
	AZ21k-YZ2400	2190	2130	9,24
	AZ21k-YZ300	2170	2120	9,43
CEM I	AZ21k-YZ1000	2270	2240	7,99
	AZ21k-YZ2400	2210	2190	8,15
	AZ21k-YZ300	2180	2150	8,55

Uçucu kül ikameli harç karışımlarının taze ve sertleşmiş BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri Çizelge 4.28’de verilmiştir.

Çizelge 4.28’de görüldüğü gibi, uçucu kül ikameli karışımlarda PCE tipi değişiminin taze ve sertleşmiş BHA ve su emme kapasitesinde dikkate değer bir farklılık oluşturmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.28. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının taze ve sertleşmiş BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri

Karışım	Katkı	Taze hal BHA (kg / m ³)	Sertleşmiş hal BHA (kg / m ³)	28 Günlük Su Emme Kapasitesi (%)
C2UK-15	AZ21k-YZ1000	2210	2180	8,70
	AZ21k-YZ2400	2270	2260	8,67
	AZ21k-YZ300	2200	2170	8,68
C2UK-30	AZ21k-YZ1000	2270	2240	8,40
	AZ21k-YZ2400	2300	2280	8,23
	AZ21k-YZ300	2260	2240	8,92
C2UK-45	AZ21k-YZ1000	2250	2210	7,80
	AZ21k-YZ2400	2280	2260	7,46
	AZ21k-YZ300	2260	2230	8,00

Basınç Dayanımı

Harç karışımlarının basınç dayanımı sonuçları Çizelge 4.29’da verilmiştir. PCE’lerin basınç dayanımı üzerine etkisi karşılaştırıldığında, erken yaş dayanımı için genel olarak, AZ21k-YZ3000 katkısının, AZ21k-YZ1000 katkısından daha yüksek performans sergilediği görülmektedir. Burada AZ21k-YZ3000, hem adsorpsiyon miktarının az olması (Şekil 4.14) hem de dispersiyon etkisi ile prizi hızlandırarak erken yaş basınç dayanımında üstün performans sergilemiştir. 28 günlük basınç dayanımlarına bakıldığında, dikkate değer bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Çizelge 4.29. Harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri

Çimento	Katkı	Basınç Dayanımı (MPa)			
		1 Gün	3 Gün	7 Gün	28 Gün
C2	AZ21k-YZ1000	11,8	29,5	35,9	45,4
	AZ21k-YZ2400	9,2	29,8	38,3	48,3
	AZ21k-YZ3000	12,3	25,3	35,7	45,8
C3	AZ21k-YZ1000	10,9	24,8	38,2	47,5
	AZ21k-YZ2400	8,2	29,2	37,8	50,8
	AZ21k-YZ3000	12,8	28,7	35,4	46,7
C6	AZ21k-YZ1000	13,1	30,5	35,3	49,7
	AZ21k-YZ2400	11,1	32,12	41,9	52,7
	AZ21k-YZ3000	14,4	32,1	37,1	49,2
C9	AZ21k-YZ1000	9,8	26,4	34,8	41,8
	AZ21k-YZ2400	10,2	29,62	38,3	46,1
	AZ21k-YZ3000	12,8	25,6	34,3	42,9
CEM I	AZ21k-YZ1000	10,2	32,7	38,1	44,1
	AZ21k-YZ2400	11,8	29,7	40,6	48,4
	AZ21k-YZ3000	10,7	31,3	43,7	48,1

Uçucu kül ikameli harç karışımlarının basınç dayanımı sonuçları Çizelge 4.30’da verilmiştir.

Uçucu kül içermeyen karışımlarda PCE molekülü yan zincir uzunluğunun basınç dayanımlarına dikkate değer bir etkisi olmamıştır. Ancak, uçucu kül ikameli karışımlarda kısa yan zincirli AZ21k-YZ1000 karışımlarının, 1 günlük basınç dayanımı, AZ21k-YZ2400’e kıyasla %35 oranına kadar düşüktür. Ayrıca söz konusu azalma oranının uçucu kül miktarı arttıkça arttığı görülmektedir. %30 ve %45 uçucu kül ikameli karışımlarda, AZ21k-YZ1000 katkısı içeren karışımlarının 28 günlük basınç dayanımı, AZ21k- YZ 2400’e kıyasla, sırasıyla %10 ve %12 azalmıştır. Öte yandan uzun yan zincirli AZ21k-YZ3000 içeren karışımların, AZ21k-YZ2400 içerenlerle 28 günlük dayanımlarının yakın olduğu görülmektedir.

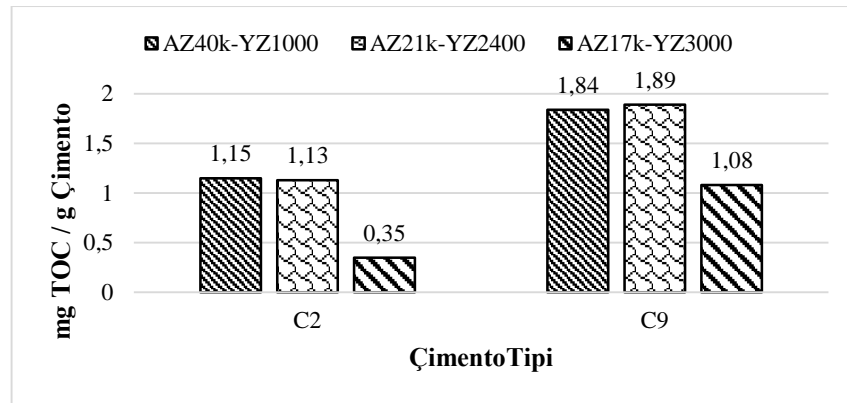
Çizelge 4.30. Uçucu kül ikameli karışımların basınç dayanım değerleri

Karışım	Katki	Basınç Dayanımı (MPa)			
		1 Gün	3 Gün	7 Gün	28 Gün
C2UK-15	AZ21k-YZ1000	8,3	25,8	32,6	47,1
	AZ21k-YZ2400	8,6	21,0	26,5	47,6
	AZ21k-YZ3000	9,7	26,1	31,8	46,8
C2UK-30	AZ121k-YZ1000	5,7	18,8	23,9	39,1
	AZ21k-YZ2400	7,4	22,1	27,9	43,1
	AZ21k-YZ3000	7,8	23,7	28,2	43,2
C2UK-45	AZ121k-YZ1000	3,8	13,5	18,1	34,4
	AZ21k-YZ2400	5,8	16,4	25,4	38,9
	AZ21k-YZ3000	6,3	17,2	26,1	37,8

4.3. Üçüncü Aşama: PCE Molekülü Ana ve Yan Zincir Uzunluğu Değişiminin Çimentolu Sistemlerin Özelliklerine Etkisi

4.3.1. Adsorpsiyon

Benzer moleküler ağırlıkta, ana ve yan zincir uzunlukları değişen PCE'lerin C2 ve C9 çimentosu üzerine TOC analizi sonucu belirlenen adsorpsiyon miktarları Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



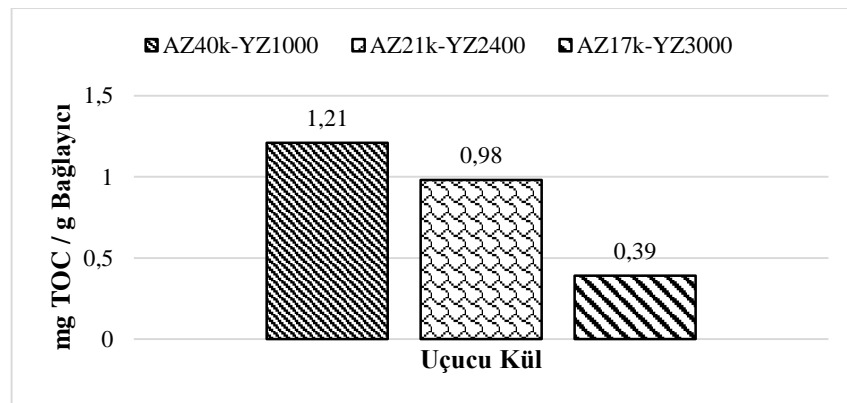
Şekil 4.27. Ana ve yan zincir uzunluğu değişen PCE'lerin çimento üzerine adsorpsiyon miktarları

Benzer molekül ağırlığında, ana zincir uzunluğu düşük, yan zincir uzunluğu yüksek AZ17k-YZ3000 katkısının, C2 çimento tanesi üzerine adsorpsiyon miktarı, AZ21k-

YZ2400 ve AZ40k-YZ1000 katkılarına kıyasla %69 ve %70 oranında düşük olmuştur. Ana zincir uzunluğundaki artış, polikarboksilat miktarını, bu durum ise katkının adsorpsiyon miktarını arttırabilmektedir (Zhang vd., 2020). Ayrıca, daha önceki bölümde de ifade edildiği gibi PCE'nin yan zincir uzunluğundaki azalma çimento tanesi üzerine adsorpsiyonunu arttırmaktadır (Winnefeld vd., 2007; Ma vd., 2021). Burada, AZ40k-YZ1000'in, uzun ana zincirlerine rağmen AZ21k-YZ2400'e yakın adsorpsiyon performansı sergilemesi bu katkının konformasyonundan kaynaklanmaktadır (Gay vd., 2001; Ran vd., 2009). Çizelge 3.6'da görüldüğü üzere AZ40k-YZ1000 katkısının Rh değeri AZ21k-YZ2400'inkinden yaklaşık %30 oranında düşüktür. AZ40k-YZ1000'in, kısa yan zincir ve uzun ana zincire sahip olmasının katkının kendi içinde kıvrılma olasılığını arttırarak Rh değerini düşürdüğü düşünülmektedir. Bu durum ise söz konusu katkının adsorpsiyon miktarını da etkilemiştir.

AZ40k-YZ1000 katkısının, C9 çimentosu üzerine adsorpsiyon miktarı, AZ17k-YZ3000 katkısına kıyasla %70 daha yüksek olmuştur. Söz konusu katkının C9 çimentosu üzerine adsorpsiyon performansının orta ana ve yan zincirli AZ21k-YZ2400 katkıları ile benzer olduğu görülmüştür.

Ana ve yan zincir uzunlukları değişen PCE'lerin uçucu kül üzerine, TOC analizi sonucu belirlenen adsorpsiyon miktarları Şekil 4.28'de gösterilmiştir.



Şekil 4.28. Ana ve yanzincir uzunluğu değişen PCE'lerin uçucu kül üzerine adsorpsiyon miktarları

Şekil 4.28’de görüldüğü gibi ana ve yan zincir uzunluğu değişen PCE’lerin uçucu kül taneleri üzerine adsorpsiyon eğilimleri çimento ile benzerdir. AZ17k-YZ3000 katkısının uçucu kül taneleri üzerine adsorpsiyonu, AZ40-YZ1000 katkısına kıyasla %68; AZ21k-YZ2400 katkısına kıyasla %60 daha düşük olmuştur.

4.3.2. Hamur karışımları

Marsh-hunisi akış süresi ve Mini -yayılma

Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri ise Çizelge 4.31’de verilmiştir.

Katkıların doygunluk noktası akış süreleri karşılaştırıldığında, orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 katkısı, AZ40k-YZ1000 ve AZ17k-YZ3000’e kıyasla, %12-%35 ve %5-%14 arasında daha iyi performans sergilemiştir.

%0,5 oranında PCE içeren hamur karışımlarında en yüksek C₃A içeriğine sahip C9 çimentosu ile hazırlanan karışımların akış süresinde, aynı su azaltıcı katkıları ve C3 çimentosu ile hazırlananlara kıyasla %49-159 oranında artış görülmüştür. Burada, %0,5 oranında PCE içeren karışımlarda söz konusu C₃A artışının olumsuz etkisi çok daha büyük oranda görülmüştür. Bu bölümdeki katkıların C₃A artışından daha fazla etkilenmeleri, hem uzun ana zincir, kısa yan zincir (AZ40k-YZ1000) hem de kısa ana zincir uzun yan zincir etkileşimi (AZ17k-YZ3000) ile ilişkilendirilmiştir. Uzun ana zincir ve kısa yan zincire sahip katkılarda köprüleme etkisi (Kashani vd, 2014), katkının büzülmesi (gergin yapısını koruyamaması) (Zhang vd., 2020), kısa yan zincirlerden ötürü daha az dispersiyon etkisi (Sha vd., 2020) gibi olumsuz etkilerin birleşmesinden kaynaklanmış olabilir. Kısa ana zincir ve uzun yan zincire sahip AZ17-YZ300’de ise, daha düşük adsorpsiyon davranışı (Zhang vd., 2020) ve uzun yan zincirlerin birbirine (Ma vd., 2021) ve etrenjitin katmanları arasına (Kai vd., 2022) takılmasından kaynaklanabilmektedir.

Doygunluk noktasında mini çökme değerleri karşılaştırıldığında, PCE tipinin belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.31. Hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri

Karışımlar		PCE oranı (%)							
		0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	
Akış süresi (s)	C2	AZ40k-YZ1000	82	69,7	65,3	62,5*	60,5	60,4	60,2
		AZ21k-YZ2400	81,9	65,2	60,9	55,7	55,2	53,7	54
		AZ17k-YZ3000	102,1	74,4	64,1	59,9	57,9	57,6	57,2
	C3	AZ40k-YZ1000	89,9	77,4	70,9	66,8	65,6	65,5	65,2
		AZ21k-YZ2400	86,8	62,7	59,3	53,9	52,8	52,5	54,6
		AZ17k-YZ3000	125,8	84	69,2	59,6	57,7	57,6	57,4
	C6	AZ40k-YZ1000	86	73,8	65,1	61,3	59,3	58,8	58,1
		AZ21k-YZ2400	97,8	62,7	53,9	49,8	49,2	49,1	50,8
		AZ17k-YZ3000	117,4	74,5	70,1	56,7	53,5	52,9	52,1
	C9	AZ40k-YZ1000	232,5	89,9	79,6	74,7	74,2	74	74,3
		AZ21k-YZ2400	128,9	65,4	59,8	55,4	55,1	54,3	53,8
		AZ17k-YZ3000	188,7	78,5	67,6	62,9	60,9	60,7	60,5
CEM I	AZ40k-YZ1000	67,9	50,7	47,4	46,8	46,1	46,2	47,6	
	AZ21k-YZ2400	75,6	54	46	43,7	43,3	43,2	45,1	
	AZ17k-YZ3000	87,5	61,2	50,7	48,9	46,8	46,5	46,2	
Mini yayılma (cm)	C2	AZ40k-YZ1000	18	18,8	19	20,2	20,6	19,8	19,9
		AZ21k-YZ2400	17,6	18,9	20,2	20,1	20,3	20,3	19,1
		AZ17k-YZ3000	19	20	21,5	22,5	22,6	22,4	22,2
	C3	AZ40k-YZ1000	17,8	18,4	19,3	19,4	19,5	19,5	19,4
		AZ21k-YZ2400	16,2	17,4	17,6	17,8	19,5	19,6	18,5
		AZ17k-YZ3000	17,4	18,6	19,5	19,5	20,8	21,2	21
	C6	AZ40k-YZ1000	18	18,5	18,7	19,2	19,7	19,8	19,6
		AZ21k-YZ2400	17,6	18,7	19,8	20,4	20,2	20,3	19,6
		AZ17k-YZ3000	17,6	18,8	20	19,8	20,5	21,2	21
	C9	AZ40k-YZ1000	12,2	18,4	19,4	20,5	19,7	19,6	19,8
		AZ21k-YZ2400	16,2	17,3	18,2	18,5	18,4	19,1	18,2
		AZ17k-YZ3000	16,7	18,7	19,6	20,2	19,9	20,1	20,2
CEM I	AZ40k-YZ1000	18,4	21,2	22	21,1	20,8	20,6	20,9	
	AZ21k-YZ2400	18,2	19,4	20,1	20,6	20,2	20	19,8	
	AZ17k-YZ3000	19,1	20,8	21,1	20,8	21,2	21	21,1	

* Koyu renkle vurgulanan değerler doygunluk noktası Marsh-hunisi akış sürelerini temsil etmektedir.

C2 çimentosu ile %15, 30 ve 45 oranında ikame edilen uçucu küllü hamur karışımlarının, Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri Çizelge 4.32’de verilmiştir.

PCE tipinden bağımsız olarak, uçucu kül ikameli hamur karışımlarında, ikame oranı artışı ile doyunluk noktası akış sürelerinde de artış gözlemlenmiştir. %15, 30 ve 45 uçucu kül ikamesi ile akış sürelerinde, aynı PCE'lerle hazırlanan uçucu külsüz karışımlara kıyasla sırasıyla %25-44, %57-71 ve %75-115 artış gözlemlenmiştir. Uçucu kül ikamesinin daha önce bahsedilen olumsuz etkilerinin bu kısımda da geçerli olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.32. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının Marsh-hunisi akış süresi ve mini yayılma değerleri

Karışımlar		PCE oranı (%)							
		0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	
Akış süresi (s)	C2UK-15	AZ40k-YZ1000	122,3	101,2	93,2	89,3*	87,4	87,1	88,3
		AZ21k-YZ2400	115,3	85,8	75,3	69,7	67,3	66,3	64,6
		AZ17k-YZ3000	148,1	100,9	83,8	74,1	73,2	72,4	72,1
	C2UK-30	AZ40k-YZ1000	157,2	128,8	119,1	114,3	112,7	112,1	113,4
		AZ21k-YZ2400	147	105,5	92,7	87,3	84,8	82,2	81,8
		AZ17k-YZ3000	172,5	119,8	103,1	92,9	88,3	85,6	84,7
	C2UK-45	AZ40k-YZ1000	187,6	151,2	138,9	133,2	132,9	132,1	134,8
		AZ21k-YZ2400	193,8	151,2	104,7	97,2	94,3	92,8	93,1
		AZ17k-YZ3000	194,7	130,4	114,7	105,5	104,4	104,1	106,8
Mini yayılma (cm)	C2UK-15	AZ40k-YZ1000	19,9	21,9	21	21,2	21	21,3	21,6
		AZ21k-YZ2400	17,8	18,2	18,5	19,3	19,4	19,6	19,2
		AZ17k-YZ3000	19,2	20,8	21	21,1	21,5	21,5	22
	C2UK-30	AZ40k-YZ1000	18,8	19,7	19,2	19,7	20	20,1	19,3
		AZ21k-YZ2400	17,6	18	18,2	18,1	18,5	18,7	18,2
		AZ17k-YZ3000	18,5	20,9	21,5	21	21,2	21,4	21,8
	C2UK-45	AZ40k-YZ1000	16	16,7	16,8	17	17,2	17,4	16,3
		AZ21k-YZ2400	16,9	17,6	18,2	19	18,8	19,1	18,7
		AZ17k-YZ3000	16,6	17,1	17,6	18,1	19	19,2	18,3

* Koyu renkle vurgulanan değerler doyunluk noktası Marsh-hunisi akış sürelerini temsil etmektedir.

Hamur karışımlarının reolojik özellikleri

Hazırlanan hamur karışımlarının reolojik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla, her bir karışım için kayma gerilmesi/viskozite-deformasyon hızı grafiği (akma eğrisi) çizilmiştir. Elde edilen akma eğrilerinin, Herschel-Bulkley modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. 0,32 s/b oranına sahip hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.33'te ve Şekil 4.29'da verilmiştir.

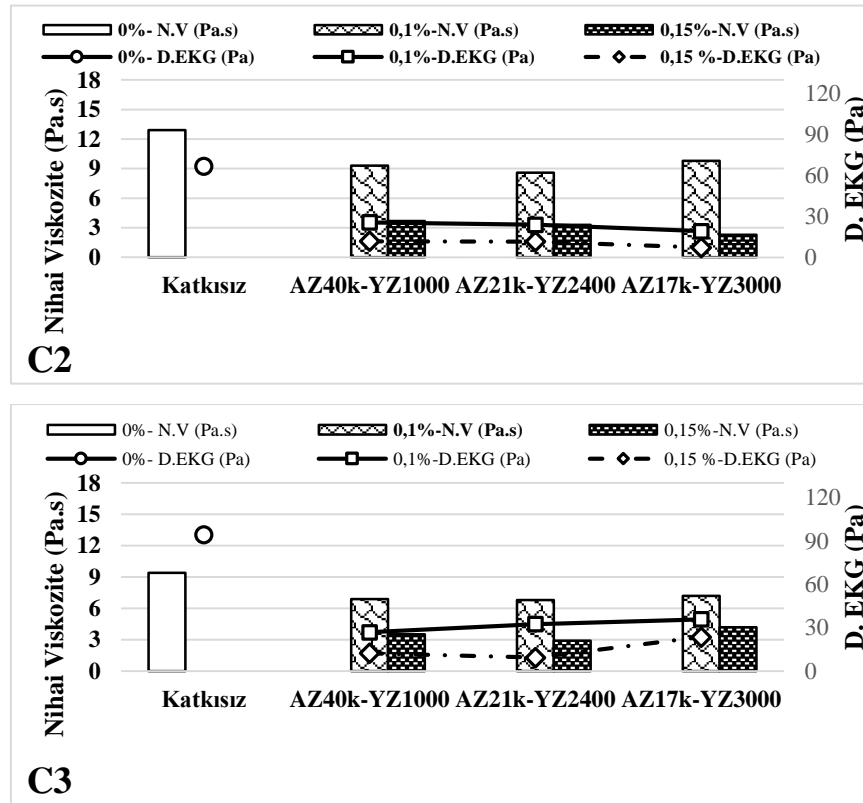
0,32 s/b oranında, C2, C3 ve C6 çimentosu ile hazırlanan karışımlarda, AZ17k-AZ3000 katkısının, genel olarak, karışımların reolojik özelliklerini, diğer katkılara kıyasla daha olumlu etkilediği görülmektedir. C9 çimentosu ile hazırlanan karışımlar incelendiğinde, katkı tipinden bağımsız olarak PCE-çimento uyumsuzluğu tespit edilmiştir. Bu durum, yan zincirleri AZ40k-YZ1000'e kıyasla daha uzun olan AZ21k-YZ2400 ve AZ17k-YZ3000' de daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Burada, AZ40k-YZ1000'nin, düşük yan zincirlerine rağmen ana zincirin uzun olması ve konformasyonu sebebi ile C₃A hidrasyon ürünleri arasına daha az interkale olduğu düşünülmüştür. PCE'lerin olası konformasyonları Şekil 4.30'da çizilmiştir. Şekil 4.30 ve Çizelge 3.6.'da de görüldüğü gibi AZ40k-YZ1000'in uzun ana zincirleri, yan zincirlerin de kısa olmasıyla birlikte gergin yapısını koruyamamış ve kendi içine kıvrılmıştır.

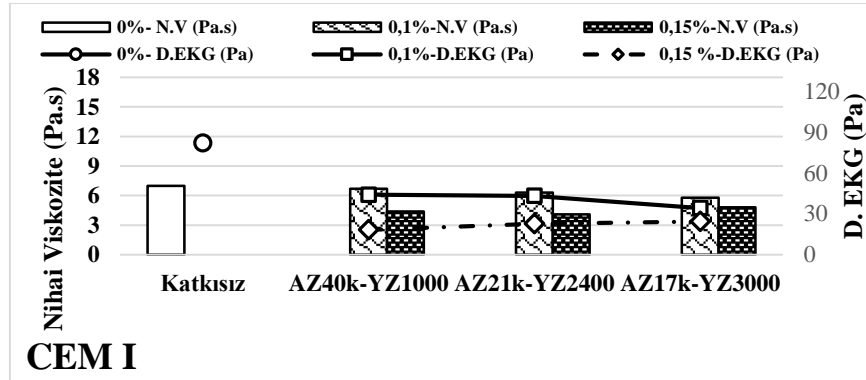
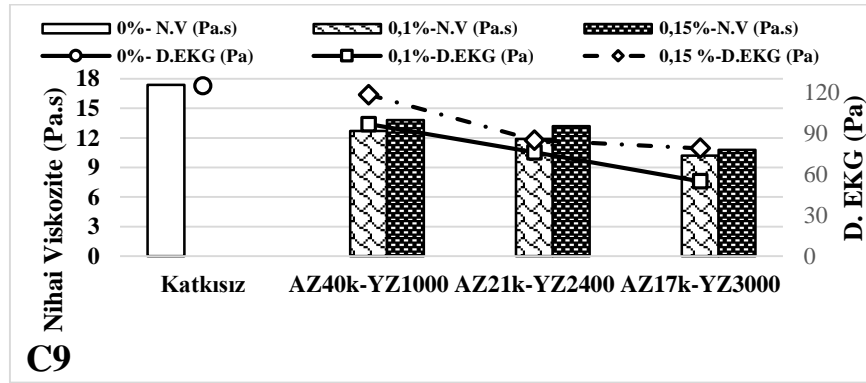
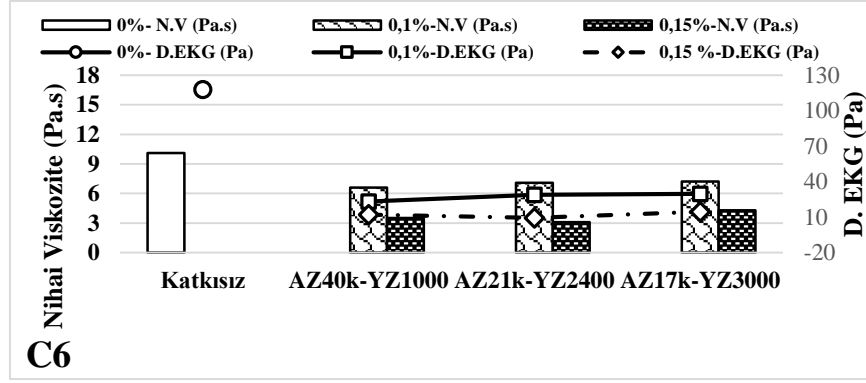
Çizelge 4.33. Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı)

Karışım	Reolojik Parametreler				Bağıl Reolojik Parametreler (%)			
	Katkısız	AZ40k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ17k-YZ3000	Katkısız	AZ40k-YZ1000	AZ21k-YZ2400	AZ17k-YZ3000
C2-0	N.V (Pa.s)	12,9			100			
	D.EKG (Pa)	66,8			100			
C2-0,1	N.V (Pa.s)		9,3	8,6	9,8	72,1	66,7	76,0
	D.EKG (Pa)		25,6	23,9	19,2	38,3	35,8	28,7
C2-0,15	N.V (Pa.s)		3,7	3,3	2,3	28,7	25,6	17,8
	D.EKG (Pa)		11,8	11,6	7,2	17,7	17,4	10,8
C3-0	N.V (Pa.s)	9,4			100			
	D.EKG (Pa)	94,3			100			
C3-0,1	N.V (Pa.s)		6,9	6,8	7,2	73,4	72,3	76,6
	D.EKG (Pa)		26,8	32,4	35,7	28,4	34,4	37,9
C3-0,15	N.V (Pa.s)		3,5	2,9	4,2	37,2	30,9	44,7
	D.EKG (Pa)		12,3	9,3	23,5	13,0	9,9	24,9
C6-0	N.V (Pa.s)	10,1			100			
	D.EKG (Pa)	117,9			100			
C6-0,1	N.V (Pa.s)		6,6	7,1	7,2	65,3	70,3	71,3
	D.EKG (Pa)		23,2	28,8	29,7	19,7	24,4	25,2
C6-0,15	N.V (Pa.s)		3,5	3,1	4,3	34,7	30,7	42,6
	D.EKG (Pa)		12,1	9,3	14,5	10,3	7,9	12,3

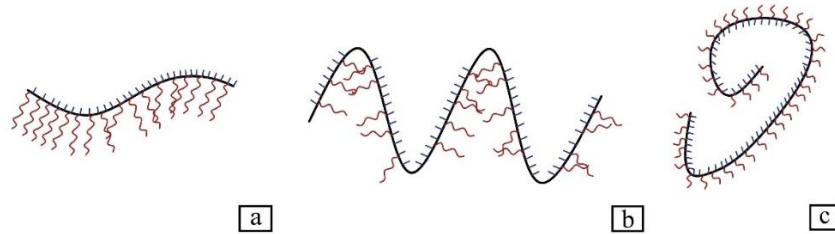
Çizelge 4.33. Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı) (devam)

Karışım		Reolojik Parametreler			Bağıl Reolojik Parametreler (%)				
		Katkısız	AZ40k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ17k- YZ3000	Katkısız	AZ40k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ17k- YZ3000
C9-0	N.V (Pa.s)	17,4				100			
	D.EKG (Pa)	124,8				100			
C9-0,1	N.V (Pa.s)		12,7	11,9	10,2		73,0	68,4	58,6
	D.EKG (Pa)		96,8	76,1	54,9		77,6	61,0	44,0
C9-0,15	N.V (Pa.s)		13,8	13,2	10,8		79,3	75,9	62,1
	D.EKG (Pa)		118,3	85,0	79,0		94,8	68,1	63,3
CEM I-0	N.V (Pa.s)	7,0				100			
	D.EKG (Pa)	81,9				100			
CEM I-0.1	N.V (Pa.s)		5,8	6,3	6,7		82,9	90,0	95,7
	D.EKG (Pa)		34,2	43,1	44,0		41,8	52,6	53,7
CEM I-0.15	N.V (Pa.s)		4,8	4,1	4,4		68,6	58,6	62,9
	D.EKG (Pa)		24,4	22,7	18,3		29,8	27,7	22,3





Şekil 4.29. 0,32 s/b oranına sahip hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (devam)



Şekil 4.30. PCE konformasyonları şematik çizimi a. AZ17k-YZ3000 b. AZ21k-YZ2400 c. AZ40k-YZ1000

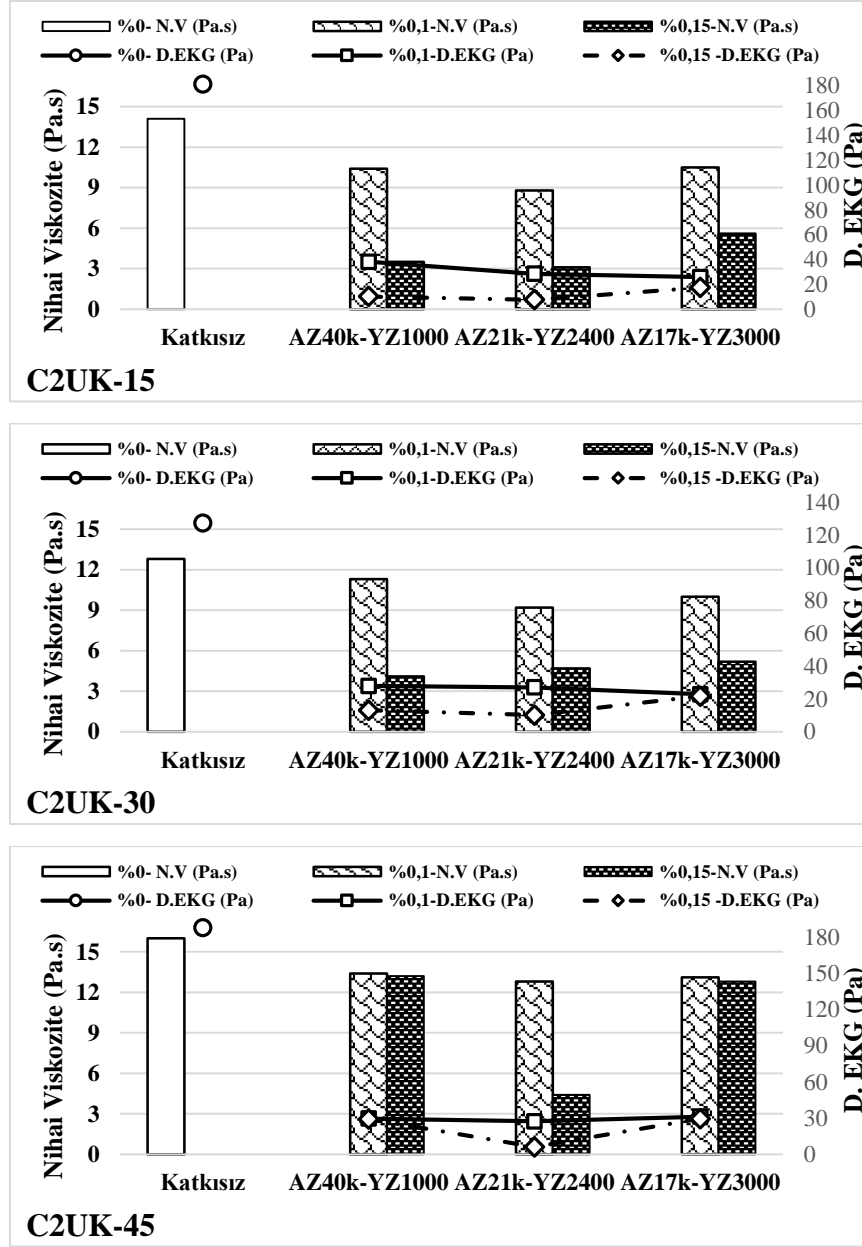
0,32 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.34'te ve Şekil 4.31'de verilmiştir.

0,32 s/b oranına sahip karışımlarda, uçucu kül ikamesi ile genel olarak, karışımların reolojik parametrelerinde artış gözlemlenmiştir.

Katkılar kendi arasında kıyaslandığında, orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 reolojik özellikler açısından en iyi performansı (en düşük D.EKG ve nihai viskozite) sergilemiştir. Benzer sonuçlar daha önceki çalışmalarda da vurgulanmıştır (Liu vd., 2018; Peng vd., 2013b). AZ40k-YZ1000 ve AZ17k-YZ3000'in reolojik performansının ise birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu bağlamda, AZ17k-YZ3000'in uçucu kül ikameli hamur karışımlarında etkinliğinin düştüğünü söylemek mümkündür. Uçucu kül ikame oranı arttıkça AZ17k-YZ3000'in performansındaki düşüş (aynı katkı ile hazırlanan uçucu kül içermeyen karışımlara göre D.EKG ve nihai viskozite değerlerinde yükseliş) göze çarpmaktadır. Bu durum, çimento hacmi azaldıkça özellikle adsorbe olmayan AZ17k-YZ3000 polimerlerinin uzun yan zincirlerinin birbirine takılmasından kaynaklanmış olabilmektedir (Kai vd., 2020; Altun vd., 2021; Özen vd., 2022).

Çizelge 4.34. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,32 s/b oranı)

Karışım	Reolojik Prametreler				Bağlı Reolojik Prametreler (%)			
	Katkısız	AZ40k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ17k- YZ3000	Katkısız	AZ40k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ17k- YZ3000
C2UK-15-0	N.V (Pa.s)	14,1			100			
	D.EKG (Pa)	181,4			100			
C2UK-15-0.1	N.V (Pa.s)		10,4	8,8	10,5	73,8	62,4	74,5
	D.EKG (Pa)		38,3	28,6	25,9	21,1	15,8	14,3
C2UK-15-0.15	N.V (Pa.s)		3,5	3,1	5,6	24,8	22,0	39,7
	D.EKG (Pa)		10,2	7,7	17,5	5,6	4,2	9,6
C2UK-30-0	N.V (Pa.s)	12,8			100			
	D.EKG (Pa)	127,3			100			
C2UK-30-0.1	N.V (Pa.s)		11,3	9,2	10	88,3	71,9	70,9
	D.EKG (Pa)		28	27,1	22,9	22,0	21,3	12,6
C2UK-30-0.15	N.V (Pa.s)		4,1	4,7	5,2	32,0	36,7	36,9
	D.EKG (Pa)		13,1	10,2	21,7	10,3	8,0	12,0
C2UK-45-0	N.V (Pa.s)	16			100			
	D.EKG (Pa)	187,7			100			
C2UK-45-0.1	N.V (Pa.s)		13,4	12,8	13,1	83,8	80,0	92,9
	D.EKG (Pa)		29,6	27,4	31,2	15,8	14,6	17,2
C2UK-45-0.15	N.V (Pa.s)		13,2	4,4	12,8	82,5	27,5	90,8
	D.EKG (Pa)		29,2	6,1	29,5	15,6	3,2	16,3



Şekil 4.31. 0,32 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların D.EKG ve nihai viskozite değerleri

0,35 s/b oranına sahip hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.35'te ve Şekil 4.32'de verilmiştir.

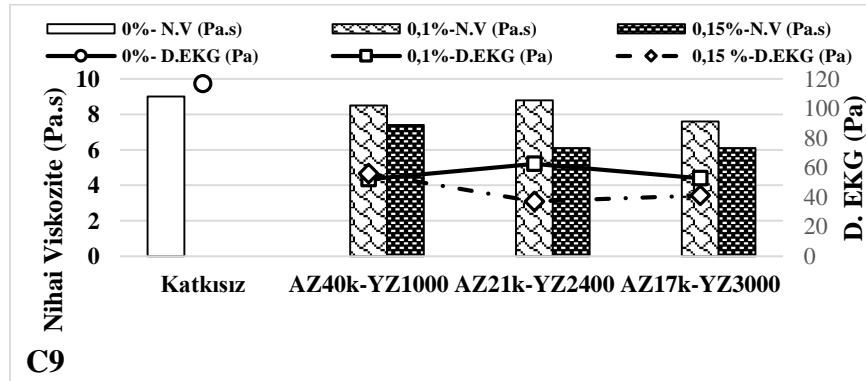
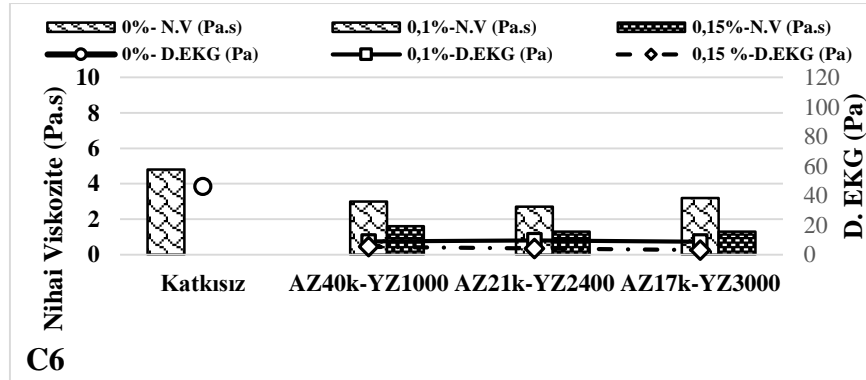
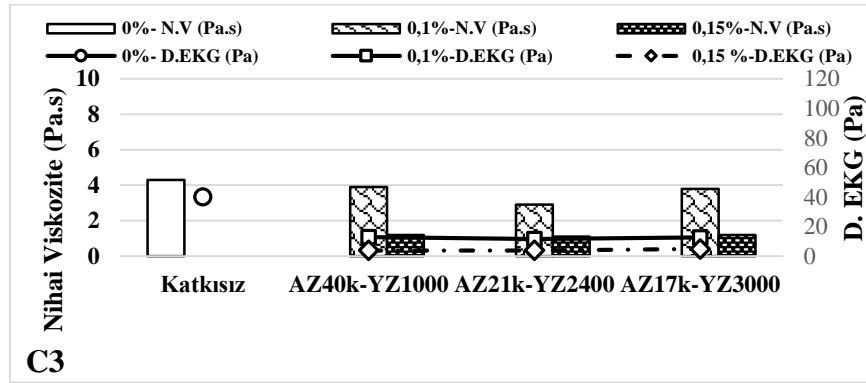
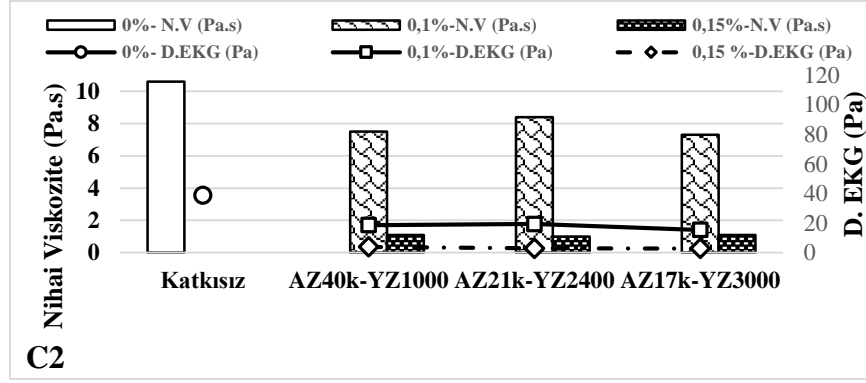
S/b oranının artışı ile PCE'lerin D.EKG ve nihai viskozite değerleri de birbirine yaklaşmıştır. Fakat C9 çimentosunda yan zincir uzunluğu daha yüksek olan AZ21k-YZ2400 ve AZ17k-YZ3000'in reolojik performansının kısa yan zincirli AZ40k-

YZ1000'e kıyasla, %7-%10 ve %12-%36 oranında yüksek olduğu görülmüştür. Burada s/b oranının artmasıyla uzun yan zincirlerin birbirine takılma ihtimali azalmış ve AZ21k-YZ2400 ve AZ17k-YZ3000'nin dispersiyon etkisi ile daha iyi performans sergilemesine yol açmış olabilir.

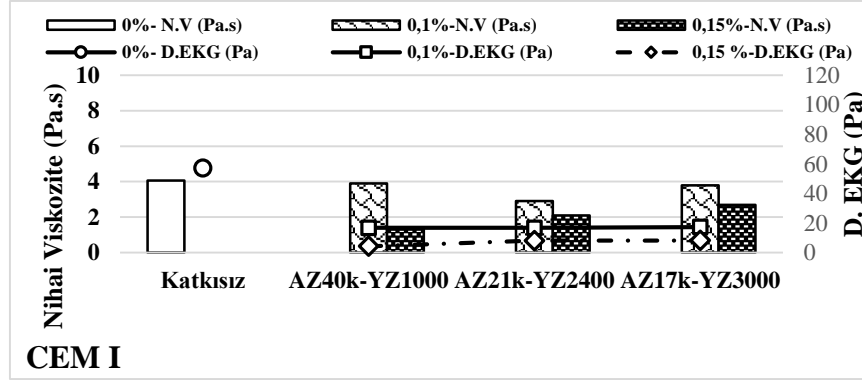
CEM I çimentosu ile hazırlanan karışımlarda, AZ21k-YZ2400 katkısının nihai viskozite değerleri, AZ17k-YZ3000'e kıyasla %35; AZ40k-YZ1000'e kıyasla %31 ve %4 oranında azalmıştır. Su içeriğinin artması ile düşük PCE oranında da AZ21k-YZ2400'in sterik engelleme etkisine bağlı olarak dispersiyon performansının AZ40k-YZ1000'e kıyasla arttığı göze çarpmaktadır. Bu durum, PCE oranının artmasıyla değişmemiştir. Ancak, PCE oranının artmasıyla, AZ21k-YZ2400 katkısının reolojik performansı AZ17k-YZ3000'e kıyasla %38 ve %47 oranında düşmüştür. Burada, su ve PCE miktarının artması ile sterik engelleme etkisine bağlı dispersiyon etkisinin adsorbsiyon performansına baskın geldiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.35. Hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,35 s/b oranı)

Karışım	Reolojik Parametreler				Bağlı Reolojik Parametreler (%)			
	Katkısız	AZ40k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ17k- YZ3000	Katkısız	AZ40k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ17k- YZ3000
C2-0	N.V (Pa.s)	10,6			100			
	D.EKG (Pa)	38,7			100			
C2-0,1	N.V (Pa.s)		7,5	8,4	7,3	70,8	79,2	68,9
	D.EKG (Pa)		18,6	19,3	15,3	48,1	49,9	39,5
C2-0,15	N.V (Pa.s)		1,1	1	1,1	10,4	9,4	10,4
	D.EKG (Pa)		3,9	2,9	2,8	10,1	7,5	7,2
C3-0	N.V (Pa.s)	4,3	4,3	4,3	4,3			
	D.EKG (Pa)	40,1	40,1	40,1	40,1			
C3-0,1	N.V (Pa.s)		3,9	2,9	3,8	90,7	67,4	88,4
	D.EKG (Pa)		12,8	11,6	12,6	31,9	28,9	31,4
C3-0,15	N.V (Pa.s)		1,2	1,1	1,2	27,9	25,6	27,9
	D.EKG (Pa)		3,9	3,9	4,8	9,7	9,7	12,0
C6-0	N.V (Pa.s)	4,8				100		
	D.EKG (Pa)	46,1				100		
C6-0,1	N.V (Pa.s)		3,0	2,7	3,2	62,5	56,3	66,7
	D.EKG (Pa)		9,0	9,7	8,8	19,5	21,0	19,1
C6-0,15	N.V (Pa.s)		1,6	1,3	1,3	33,3	27,1	27,1
	D.EKG (Pa)		5,4	4,2	3,1	11,7	9,1	6,7
C9-0	N.V (Pa.s)	9,0						
	D.EKG (Pa)	116,7						
C9-0,1	N.V (Pa.s)		8,5	8,8	7,6	94,4	97,8	84,4
	D.EKG (Pa)		52,2	62,6	52,8	44,7	53,6	45,2
C9-0,15	N.V (Pa.s)		7,4	6,1	6,1	82,2	67,8	67,8
	D.EKG (Pa)		56	37,1	41,1	48,0	31,8	35,2
CEM I-0	N.V (Pa.s)	4,1				100		
	D.EKG (Pa)	57,2				100		
CEM I-0.1	N.V (Pa.s)		3,9	2,9	3,8	95,8	71,3	93,4
	D.EKG (Pa)		16,8	16,7	17,3	29,4	29,2	30,2
CEM I-0.15	N.V (Pa.s)		1,3	2,1	2,7	31,9	51,6	66,3
	D.EKG (Pa)		4,3	8,1	8,2	7,5	14,2	14,3



Şekil 4.32. 0,35 s/b oranına sahip karışımların D.EKG ve nihai viskozite değerleri



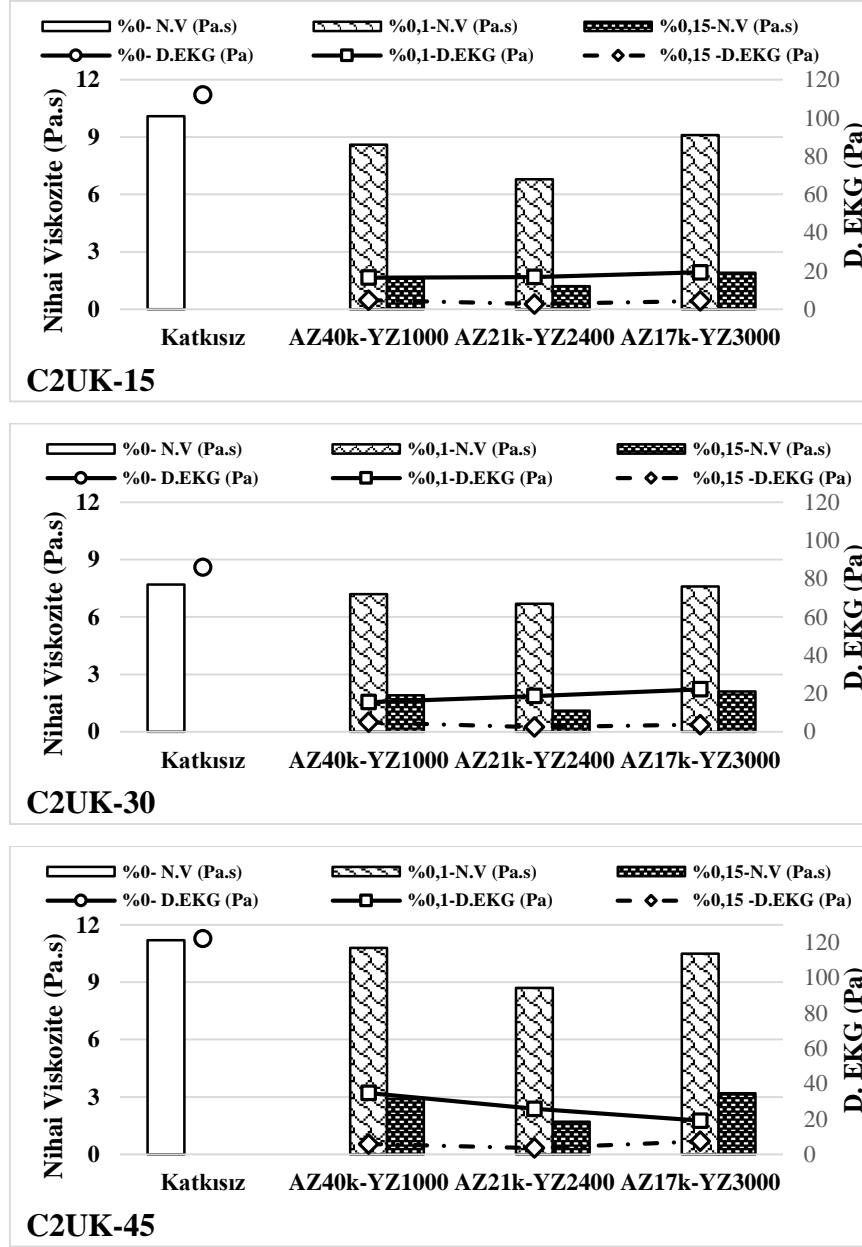
Şekil 4.32. 0,35 s/b oranına sahip karışımların D.EKG ve nihai viskozite değerleri (devam)

0,35 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.36'da ve Şekil 4.33'te verilmiştir.

0,35 s/b oranında da uçucu kül ikamesi genel olarak, AZ40k-YZ1000 ve AZ17k-YZ3000 içeren karışımların reolojik özelliklerini olumsuz etkilemiştir. Ancak, %0,1 oranında AZ21k-YZ2400 içeren %15 ve %30 uçucu kül ikameli karışımların reolojik parametrelerinde aynı PCE ile hazırlanan uçucu külsüz karışıma (C2-AZ21k-YZ2400) kıyasla, sırasıyla %19 ve %20 oranına kadar düşüş görülmüştür. Benzer durum, %0,1 AZ40k-YZ1000 içeren karışımlar için de geçerlidir. Söz konusu iki katkının adsorpsiyon değerlerinin yakın olduğu görülmektedir (Şekil 4.27 ve Şekil 4.28). Su içeriğinin artması ile adsorpsiyon yetenekleri birbirine yakın olan bu katkıları, aynı katkılarla hazırlanan uçucu külsüz karışımlara göre daha iyi reolojik performans sergilemiştir. Ayrıca, uçucu kül ikameli karışımlarda AZ21k-YZ2400 katkısının bağıl reolojik performans artışı daha uzun yan zincirlerinden ötürü, AZ40k-YZ1000'dan yüksek olmuştur.

Çizelge 4.36. Uçucu kül ikameli hamur karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (0,35 s/b oranı)

Karışım		Reolojik Parametreler			Bağlı Reolojik Parametreler (%)				
		Katkısız	AZ40k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ17k- YZ3000	Katkısız	AZ40k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ17k- YZ3000
C2UK-15-0	N.V (Pa.s)	10,1				100			
	D.EKG (Pa)	112,2				100			
C2UK-15-0.1	N.V (Pa.s)		8,6	6,8	9,1		85,1	67,3	90,1
	D.EKG (Pa)		16,5	16,9	19,3		14,7	15,1	17,2
C2UK-15-0.15	N.V (Pa.s)		1,6	1,2	1,9		15,8	11,9	18,8
	D.EKG (Pa)		4,7	2,7	4,3		4,2	2,4	3,8
C2UK-30-0	N.V (Pa.s)	7,7				100			
	D.EKG (Pa)	86,1				100			
C2UK-30-0.1	N.V (Pa.s)		7,2	6,7	7,6		93,5	87,0	98,7
	D.EKG (Pa)		15,5	18,7	22,2		18,0	21,7	25,8
C2UK-30-0.15	N.V (Pa.s)		1,9	1,1	2,1		24,7	14,3	27,3
	D.EKG (Pa)		5,0	2,5	3,7		5,8	2,9	4,3
C2UK-45-0	N.V (Pa.s)	11,2				100			
	D.EKG (Pa)	122,2				100			
C2UK-45-0.1	N.V (Pa.s)		10,8	8,7	10,5		96,4	77,7	93,8
	D.EKG (Pa)		34,8	25,8	19,1		28,5	21,1	15,6
C2UK-45-0.15	N.V (Pa.s)		2,9	1,7	3,2		25,9	15,2	28,6
	D.EKG (Pa)		5,8	3,6	7,4		4,7	2,9	6,1



Şekil 4.33. 0,35 s/b oranına sahip uçucu kül ikameli karışımların D.EKG ve nihai viskozite değerleri

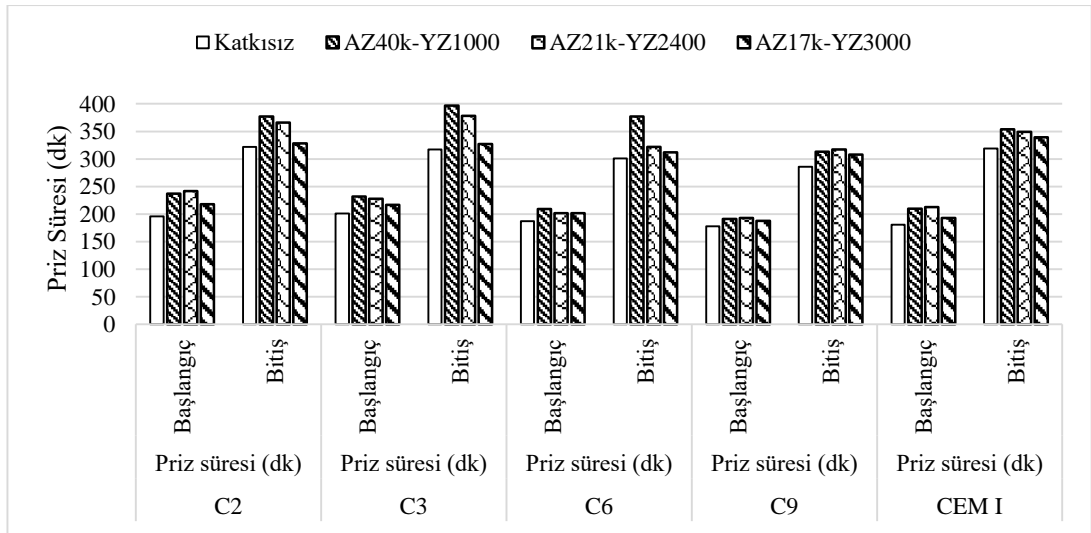
Priz süresi

Benzer molekül ağırlığında ana ve yan zincir uzunluğu değişen katkılarla hazırlanan karışımların priz süreleri Şekil 4.34'te verilmiştir.

PCE'nin ana ve yan zincir uzunluk değişiminin başlangıç ve bitiş priz süresine etkisi incelendiğinde, PCE'lerin AZ40k-YZ1000> AZ21k-YZ2400> AZ17k-YZ3000 şeklinde

sıralandığı görülmektedir. 40k ana zincir uzunluğuna sahip PCE'nin, 21k uzunluğunda olana yakın adsorpsiyon performansı sergilediği görülmektedir. Bu bağlamda, burada, yan zincir uzunluklarının priz süresine etkisinin belirgin olduğunu söylemek mümkündür. AZ17k-YZ3000'nin ise hem adsorpsiyon miktarının düşük olması hem de dispersiyon etkisinin daha fazla olması ile söz konusu katkıyı içeren karışımlarda priz süresini kısalttığı düşünülmektedir.

Uzun ana ve kısa yan zincirli AZ40k-YZ1000 katkısı ile hazırlanan karışımların priz başlangıç ve bitiş süreleri, PCE içermeyen karışımlara kıyasla, sırasıyla, %7-21 ve %10-25 aralığında artmıştır. Uzun yan zincirli AZ17k-YZ3000 katkısı ile hazırlanan karışımlarda ise PCE içermeyen karışımlara kıyasla, başlangıç ve bitiş sürelerinde, genel olarak, dikkate değer bir farklılık görülmemiştir.



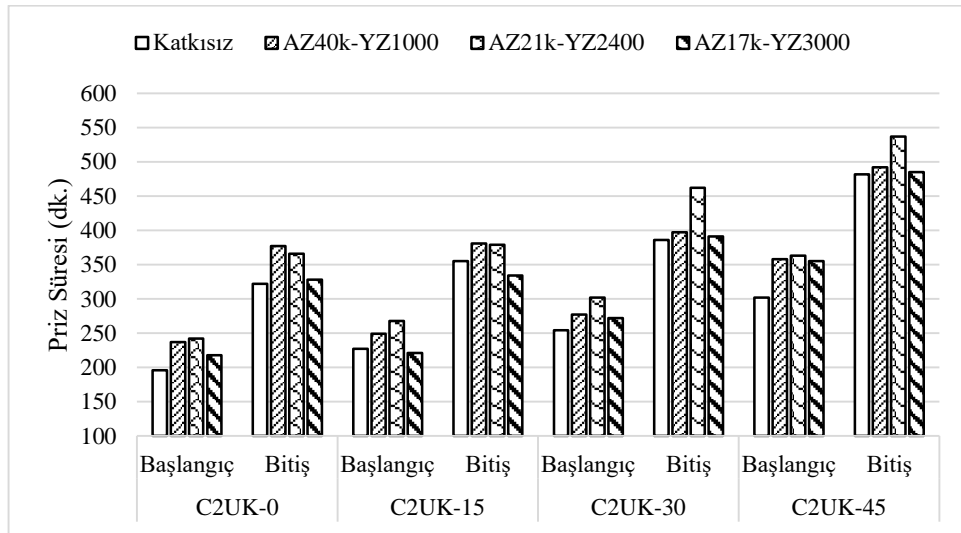
Şekil 4.34. Hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri

Aynı katkılarla hazırlanan uçucu kül ikameli hamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri Şekil 4.35'te verilmiştir.

Uçucu kül ikameli tüm karışımlarda uçucu kül ikamesinden bağımsız olarak, PCE'ler priz sürelerine göre $AZ17k-YZ3000 < AZ21k-YZ2400 < AZ40k-YZ1000$ şeklinde sıralanmaktadır. Öte yandan, genel olarak, AZ24k-YZ2400 ve AZ40k-YZ1000 içeren

karışımların priz sürelerinin birbirine yakın olduğu da görülmektedir. Söz konusu katkıların adsorpsiyon miktarlarının birbirine yakın olması (Şekil 4.28) priz süresinde benzer performans sergilemelerini sağlamış olabilir. AZ17k-YZ3000 ise hem düşük adsorpsiyon hem de daha yüksek dispersiyon etkisi ile karışımların priz süresini kısaltmıştır.

Çimentolu karışımlarla benzer şekilde AZ40k-YZ1000 katkısının kullanımıyla, başlangıç ve bitiş priz sürelerinde PCE içermeyenlere kıyasla %21'e kadar artış gözlemlenmiştir. AZ17k-YZ3000 katkısı içeren karışımlarda ise PCE içermeyenlere kıyasla dikkate değer bir farklılık gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.35. Uçucu kül ikameli kamur karışımlarının başlangıç ve bitiş priz süreleri

4.3.3. Harç karışımları

Harç Karışımlarının Reolojik Özellikleri

Tüm harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.37'de ve Şekil 4.36'da verilmiştir.

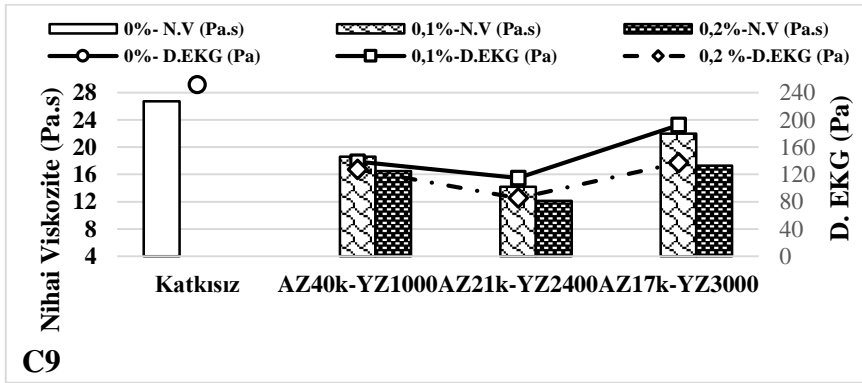
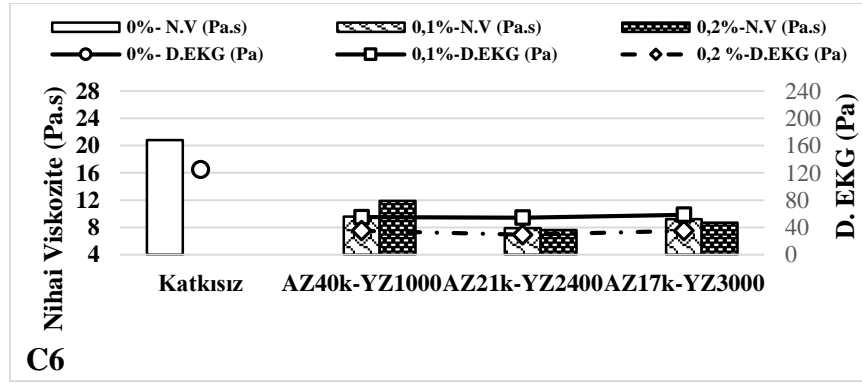
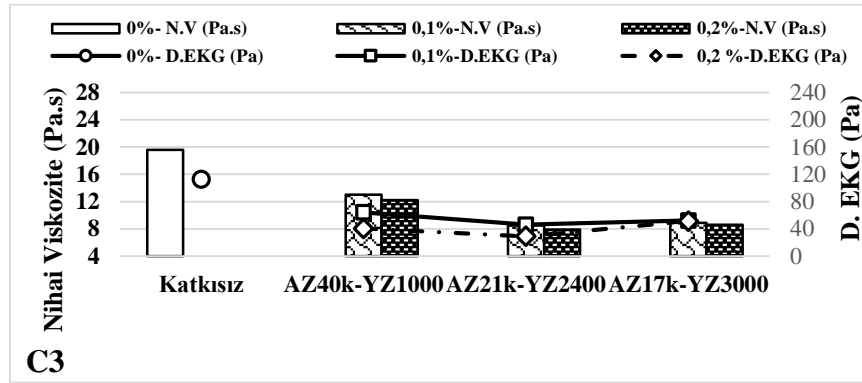
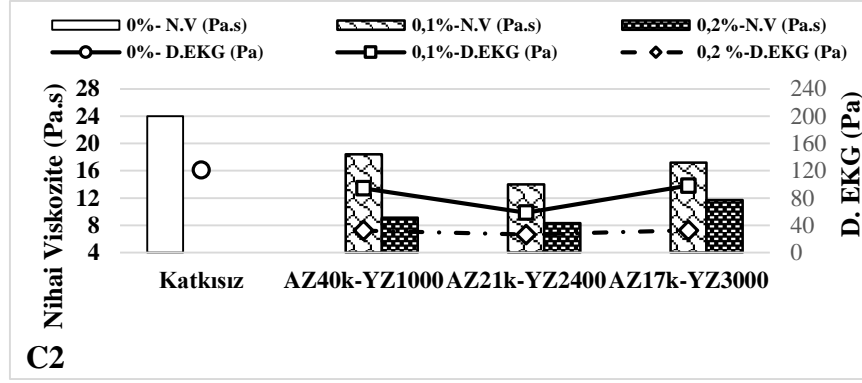
Aynı ham maddeden üretilen çimentolarla hazırlanan karışımlarda, reolojik özellikler açısından en yüksek performansı AZ21k-YZ2400 sergilemiştir. AZ21k-YZ2400 katkısı

ile hazırlanan karışımların reolojik parametrelerinde, AZ40k-YZ1000'e kıyasla %76 oranına, AZ17k-YZ3000 ile hazırlananlara kıyasla, %54 oranına varan düşüş görülmüştür. Orta ana ve yan zincir içeren PCE ile diğerleri arasındaki reolojik performans farkı, genel olarak, C₃A miktarı arttıkça yükselmiştir. Burada, AZ21k-YZ2400'nin zincir uzunluklarının sentezlenen katkıları için optimum aralıkta olduğunu söylemek mümkündür. PCE'nin performansının artırılması için ana ve yan zincir uzunluklarının optimum bir aralıkta olması gerektiği, literatürde yapılan pek çok çalışmada vurgulanmıştır (Ran vd., 2009; Kashani vd.,2014; Zhang vd., 2020; Kai vd.,2020).

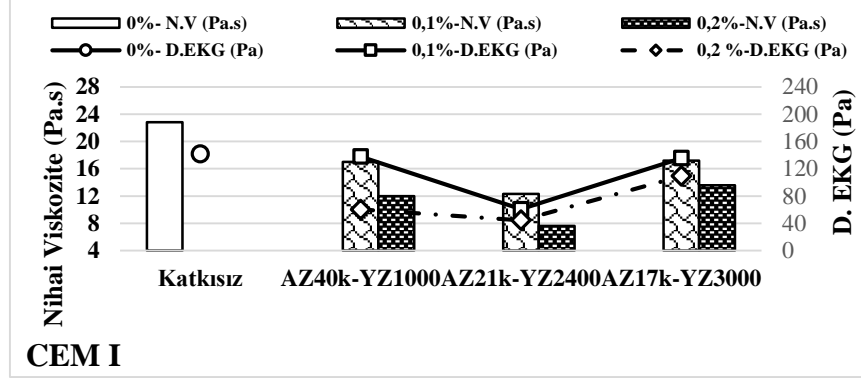
CEM I çimentosu ile hazırlanan, %0,1 PCE içeren harç karışımlarının reolojik özellikleri incelendiğinde, AZ21k-YZ2400 katkısının en iyi performansı (en düşük D.EKG ve nihai viskozite) sergilediği görülmektedir. Ayrıca, kısa ana ve uzun yan zincire sahip AZ17k-YZ3000 ve uzun ana ve kısa yan zincire sahip AZ40k-YZ1000'in performanslarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. PCE dozajı %0,2'ye çıktığında ise en yüksek reolojik performansı (en düşük D.EKG ve N.V değerleri) AZ21k-YZ2400, en düşük performansı ise AZ40k-YZ1000 sergilemiştir.

Çizelge 4.37. Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri

Karışım	Reolojik Parametreler				Bağıl Reolojik Parametreler (%)			
	Katkısız	AZ40k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ17k- YZ3000	Katkısız	AZ40k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ17k- YZ3000
C2-0	N.V (Pa.s)	24			100			
	D.EKG (Pa)	121,1			100			
C2-0.1	N.V (Pa.s)		18,4	14	17,2	76,7	58,3	71,7
	D.EKG (Pa)		94,2	58,7	98,2	77,8	48,5	81,1
C2-0.2	N.V (Pa.s)		9,1	8,3	11,7	37,9	34,6	48,8
	D.EKG (Pa)		32,2	26,5	32,5	26,6	21,9	26,8
C3-0	N.V (Pa.s)	19,6			100			
	D.EKG (Pa)	112,5			100			
C3-0.1	N.V (Pa.s)		13	8,5	8,9	66,3	43,4	45,4
	D.EKG (Pa)		64,3	46,2	52,2	57,2	41,1	46,4
C3-0.2	N.V (Pa.s)		12,2	7,9	8,6	62,2	40,3	43,9
	D.EKG (Pa)		40,6	29,1	51,2	36,1	25,9	45,5
C6-0	N.V (Pa.s)	20,8			100			
	D.EKG (Pa)	125,1			100			
C6-0.1	N.V (Pa.s)		9,6	7,9	9,2	46,2	38,0	44,2
	D.EKG (Pa)		55,1	54,3	58,6	44,0	43,4	46,8
C6-0.2	N.V (Pa.s)		11,9	7,6	8,7	57,2	36,5	41,8
	D.EKG (Pa)		35,1	29,3	35,1	28,1	23,4	28,1
C9-0	N.V (Pa.s)	26,7			100			
	D.EKG (Pa)	251,8			100			
C9-0.1	N.V (Pa.s)		18,6	14,2	22	69,7	53,2	82,4
	D.EKG (Pa)		138,6	114,6	192,4	55,0	45,5	76,4
C9-0.2	N.V (Pa.s)		16,5	12,1	17,3	61,8	45,3	64,8
	D.EKG (Pa)		127,4	85,4	136,9	50,6	33,9	54,4
CEM I-0	N.V (Pa.s)	22,8			100			
	D.EKG (Pa)	141,6			100			
CEM I-0.1	N.V (Pa.s)		17	12,3	17,2	74,6	53,9	75,4
	D.EKG (Pa)		138	60,6	135,6	97,5	42,8	95,8
CEM I-0.2	N.V (Pa.s)		12	7,6	13,6	52,6	33,3	59,6
	D.EKG (Pa)		60,3	44,5	109,3	42,6	31,4	77,2



Şekil 4.36. Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri



Şekil 4.36. Harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri (devam)

Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri Çizelge 4.38’de ve Şekil 4.37’de verilmiştir.

Genel olarak, %15 uçucu kül ikameli karışımların reolojik parametreleri, aynı PCE’lerle hazırlanan uçucu kül içermeyen karışımlara kıyasla %57 oranına kadar artış göstermiştir. Benzer şekilde, %0,1 PCE içeren %30 ve %45 uçucu kül ikameli karışımların reolojik parametrelerinde, %20-66 aralığında ve %74 oranına kadar artış görülmüştür. Ancak, %30 ve %45 uçucu kül ikameli AZ21k-YZ2400 ve AZ17k-YZ3000 karışımlarında, PCE oranı %0,2’ye çıkartıldığında nihai viskozite değerlerinde, aynı PCE’lerle hazırlanan uçucu kül içermeyen C2 karışımlarına kıyasla %5-37 düşüş görülmüştür. Burada, yeterli PCE dozajında, uçucu kül varlığında katkıların dispersiyon yeteneğinin arttığını söylemek mümkündür. Bir diğer ifadeyle, yeterli PCE olması durumunda uçucu külün olumlu özellikleri baskın gelmiş olabilir. AZ40k-YZ1000 katkısı ise, yapısal/konformasyonel özelliklerinden dolayı uçucu kül varlığında bu performansı sergileyememiştir. Harç karışımlarında s/b oranı 0,485 olduğundan taneler arası mesafe daha fazladır (Roussel vd, 2010). Bu durum, hem AZ40k-YZ1000’e kıyasla daha uzun yan zincire sahip PCE’lerin dispersiyon performansını arttırmış hem de AZ17k-YZ3000 katkısının uzun yan zincirlerinin birbirine takılma ihtimalini azaltmış olabilir.

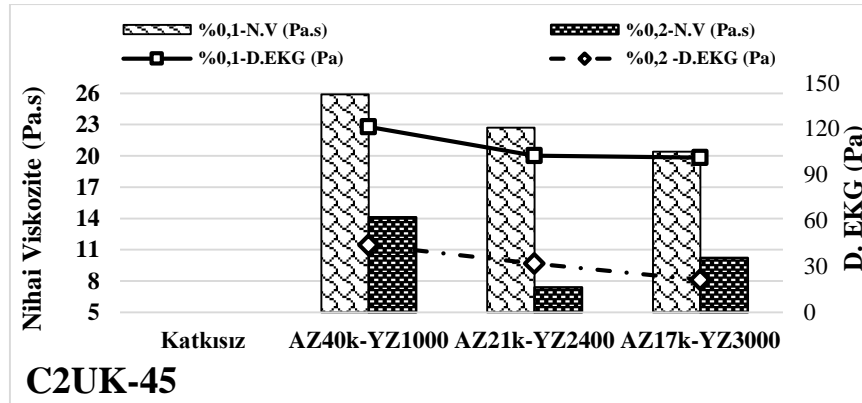
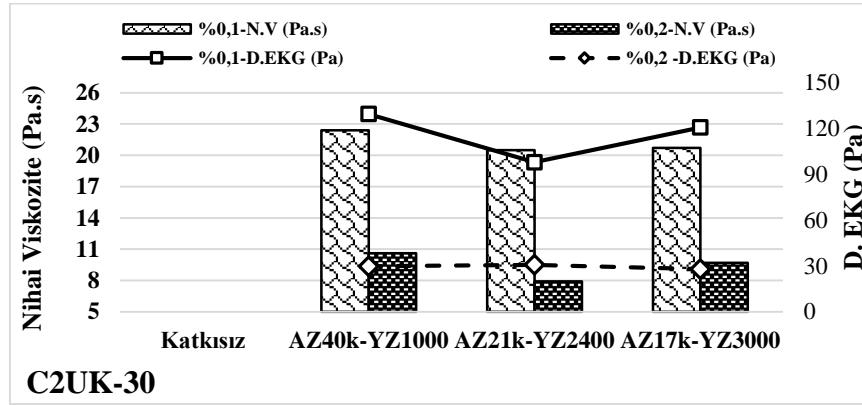
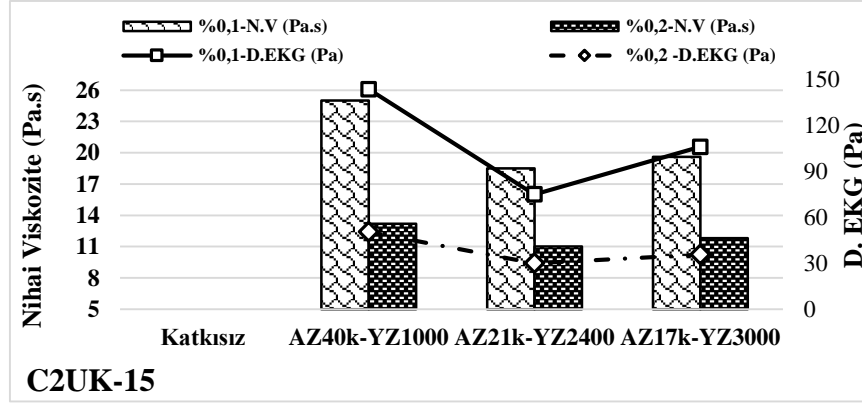
Katkılar kendi içlerinde kıyaslandığında, hamur karışımlarının reolojik özelliklerinde olduğu gibi, orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 reolojik özellikler açısından en iyi performansı (en düşük D.EKG ve nihai viskozite) sergilemiştir. Öte yandan, hamur karışımlarının aksine, harç karışımlarında kısa ana ve uzun yan zincirli

AZ17k-YZ3000, uzun ana ve kısa yan zincirli AZ40k-YZ1000'den daha iyi performans sergilemiştir.

Çizelge 4.38. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri

Karışım	Reolojik Parametreler				Bağıl Reolojik Parametreler (%)			
	Katkısız	AZ40k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ17k- YZ3000	Katkısız	AZ40k- YZ1000	AZ21k- YZ2400	AZ17k- YZ3000
C2UK-15- 0	N.V (Pa.s)	X*			X*			
	D.EKG (Pa)	X			X			
C2UK-15- 0,1	N.V (Pa.s)		25,0	18,5	19,6	100	74,0	78,4
	D.EKG (Pa)		143,8	75	106,1	100	52,2	73,8
C2UK-15- 0,2	N.V (Pa.s)		13,2	11	11,8	100	83,3	89,4
	D.EKG (Pa)		50,6	30,1	35,7	100	59,5	70,6
C2UK-30- 0	N.V (Pa.s)	X			X			
	D.EKG (Pa)	X			X			
C2UK-30- 0,1	N.V (Pa.s)		22,4	20,5	20,7	100	91,5	92,4
	D.EKG (Pa)		129,2	97,7	120,4	100	75,6	93,2
C2UK-30- 0,2	N.V (Pa.s)		10,6	7,9	9,7	100	74,5	91,5
	D.EKG (Pa)		29,8	30,7	27,9	100	103,0	93,6
C2UK-45- 0	N.V (Pa.s)	X			X			
	D.EKG (Pa)	X			X			
C2UK-45- 0,1	N.V (Pa.s)		25,9	22,7	20,4	100	87,6	78,8
	D.EKG (Pa)		121,2	102,4	101,2	100	84,5	83,5
C2UK-45- 0,2	N.V (Pa.s)		14,1	7,4	10,2	100	52,5	72,3
	D.EKG (Pa)		44,1	32	21,2	100	72,6	48,1

*Reometre cihazından ölçüm alınamamıştır.



Şekil 4.37. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının D.EKG ve nihai viskozite değerleri

Harç karışımlarının PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma performansı

Tüm harç karışımlarının, hedef yayılma değerini (27±2 cm) sağlamak için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma değerleri Çizelge 4.38’de verilmiştir.

PCE’lerin katkı ihtiyaçları karşılaştırıldığında, AZ21k-YZ24000 katkısının hedef yayılma için gereksinimi, AZ40k-YZ1000 ve AZ17k-YZ3000’e kıyasla %28-41 ve %7-

12 arasında daha düşük olmuştur. Hedef yayılma için katkı gereksiniminin yüksek olması, sistemde daha fazla PCE miktarından ötürü AZ40k-YZ1000 için köpürüleme etkisi ve polimer ana zincirlerinin birbirine takılması ihtimalini arttırmış olabilmektedir. Benzer şekilde, hedef yayılmanın sağlanması için sistemde daha fazla miktarda AZ17k-YZ3000 katkısının sistemde bulunması, polimer yan zincirlerin birbirine takılarak yayılma performansının düşmesine neden olmuştur.

PCE'lerin kıvam koruma performansı karşılaştırıldığında, AZ21k-YZ2400 katkısının, AZ40k-YZ1000 ve AZ17k-YZ3000'e kıyasla %6-22 ve %13-30 aralığında düşük performans sergilediği tespit edilmiştir. AZ40k-YZ1000 ve AZ17k- YZ3000 katkılarının hedef yayılma için gereksinimi AZ21k-YZ2400'den fazla olduğundan, sistemde daha fazla PCE bulunmaktadır. Sistemde daha fazla PCE bulunması adsorbe olmayan PCE miktarını ve dolayısıyla kıvam koruma performansını arttırmaktadır (Zhang ve Kong, 2015; Karakuzu vd., 2021; Kobya vd., 2023).

Çizelge 4.39. Harç karışımlarının hedef yayılma için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma sonuçları

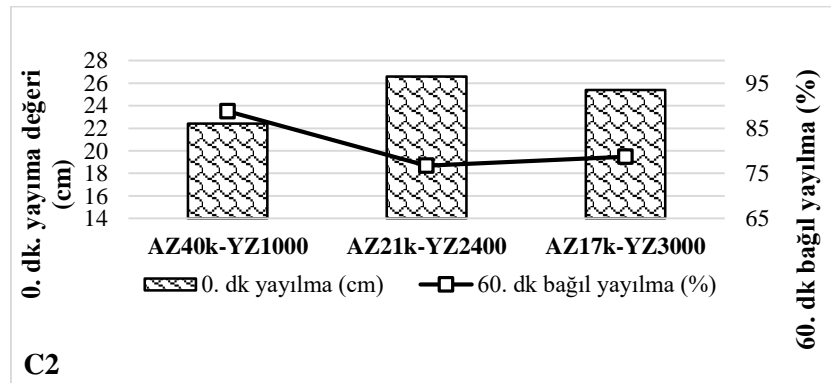
	Karışımlar	PCE ihtiyacı (%)	Zamana Bağlı Yayılma (cm)				
			0.dk	15.dk	30.dk	45.dk	60.dk
C2	AZ40k-YZ1000	0,34	27,5	23,5	21,5	21,1	20,7
	AZ21k-YZ2400	0,26	26,8	19,2	18,8	17,6	17,5
	AZ17k-YZ3000	0,30	28,0	25,2	24,0	22,7	22,0
C3	AZ40k-YZ1000	0,36	27,2	22,3	21,6	21,2	21,0
	AZ21k-YZ2400	0,26	27,8	20,9	19,0	18,0	17,7
	AZ17k-YZ3000	0,32	27,7	24,8	23,6	22,9	22,5
C6	AZ40k-YZ1000	0,38	27,4	21,0	19,8	18,5	18,3
	AZ21k-YZ2400	0,27	27,9	21,0	19,1	17,9	17,6
	AZ17k-YZ3000	0,32	27,7	24,8	23,6	22,9	22,5
C9	AZ40k-YZ1000	0,50	27,6	21,0	19,8	18,4	18,1
	AZ21k-YZ2400	0,39	28,0	20,8	18,8	17,3	16,8
	AZ17k-YZ3000	0,40	27,5	22,5	20,1	19,4	18,7
CEM I	AZ40k-YZ1000	0,42	27,0	24,2	21,6	21,0	20,5
	AZ21k-YZ2400	0,30	26,2	19,8	18,2	16,9	16,3
	AZ17k-YZ3000	0,32	26,6	24,4	22,7	20,6	20,2

Bağlayıcı ağırlığına %0,25 PCE içeren (sabit PCE miktarında) karışımların başlangıç (0.dk) yayılma ve 60.dk'ya göre 60.dk bağıl yayılma değerleri Şekil 4.38'de verilmiştir.

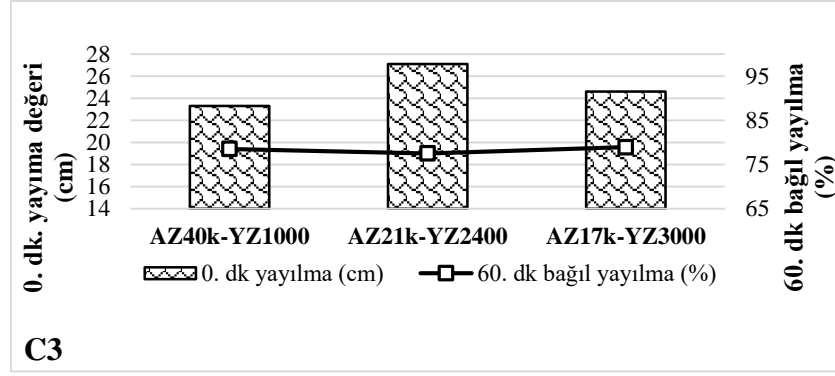
Aynı ham maddeden üretilen çimentolarla hazırlanan karışımlarda, AZ40k-YZ1000 ve AZ17k-YZ3000 katkıları, hedef yayılma için PCE ihtiyacında, AZ21k-YZ2400'e kıyasla, sırasıyla, %28-40 aralığında ve %19 oranına kadar artış göstermiştir.

PCE'lerin kıvam koruma performanslarında ise dikkate değer bir farklılık görülmemiştir. Bu durumun, AZ21k-YZ2400 ve AZ40k-YZ1000 katkılarının adsorpsiyon miktarlarının yakın olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. AZ17k-YZ3000 katkısı ise diğer PCE'lerden düşük adsorpsiyon miktarına rağmen benzer kıvam koruma performansı sergilemiştir. Bu durum ise, söz konusu PCE'nin dispersiyon yeteneği sebebiyle çimento tanelerinin su ile temasını arttırarak hidrasyon reaksiyonlarını hızlandırması (priz süresini kısaltması, Şekil 4.34) ile ilişkilendirilmiştir.

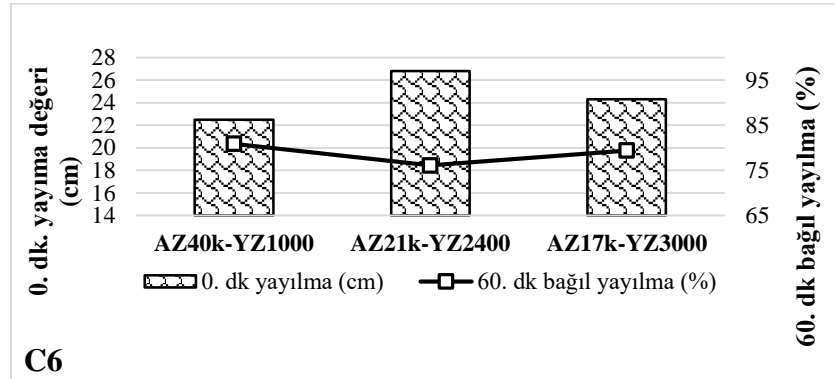
CEM I çimentosu ile hazırlanan karışımlarda, AZ17k-YZ3000 ve AZ40k-YZ1000 katkılarının kıvam koruma performansının, AZ21k-YZ2400'e kıyasla %5 ve %17 daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi AZ17k-YZ3000 için adsorbe olmayan katkı miktarının daha fazla olması, AZ40k-YZ1000 için ise başlangıç (0.dk) yayılma değerinin, AZ21k-YZ2400'den %26 daha düşük olması ile ilişkilendirilmiştir.



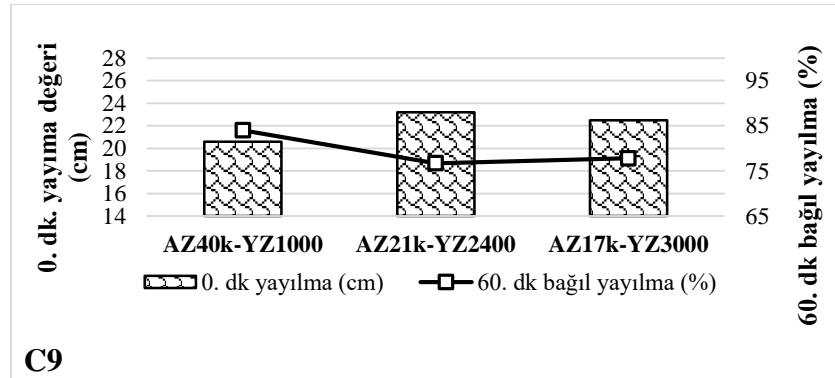
Şekil 4.38. Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan harç karışımlarının başlangıç (0. dk) yayılma ve 60. Dk bağıl yayılma değerleri



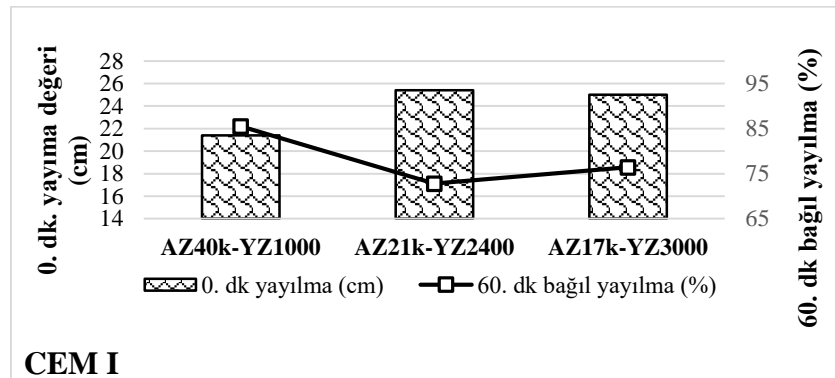
C3



C6



C9



CEM I

Şekil 4.38. Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan harç karışımlarının başlangıç (0.dk) yayılma ve 60.dk bağıl yayılma değerleri (devam)

C2 çimentosu ile %15, 30 ve 45 oranında ikame edilen uçucu küllü harç karışımlarının hedef yayılma değerini (27 ± 2 cm) sağlamak için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma değerleri Çizelge 4.40’da verilmiştir.

Uçucu kül ikamesiyle hedef yayılma için AZ21k-YZ2400 katkısı ihtiyacında, C2-AZ21k-YZ2400 karışımına kıyasla, %8-11 aralığında azalma görülmüştür. AZ17k-YZ3000 ve AZ40k-YZ1000 katkıları ile üretilen uçucu küllü karışımlarda ise aynı katkılarla üretilen uçucu külsüz C2 karışımlarına kıyasla dikkate değer bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Uçucu kül ikameli karışımlarda, AZ21k-2400’ün hedef yayılma için PCE gereksinimi, AZ40k-YZ1000 ve AZ17k-YZ3000’e kıyasla %29-34 ve %14-21 aralığında daha düşük olmuştur.

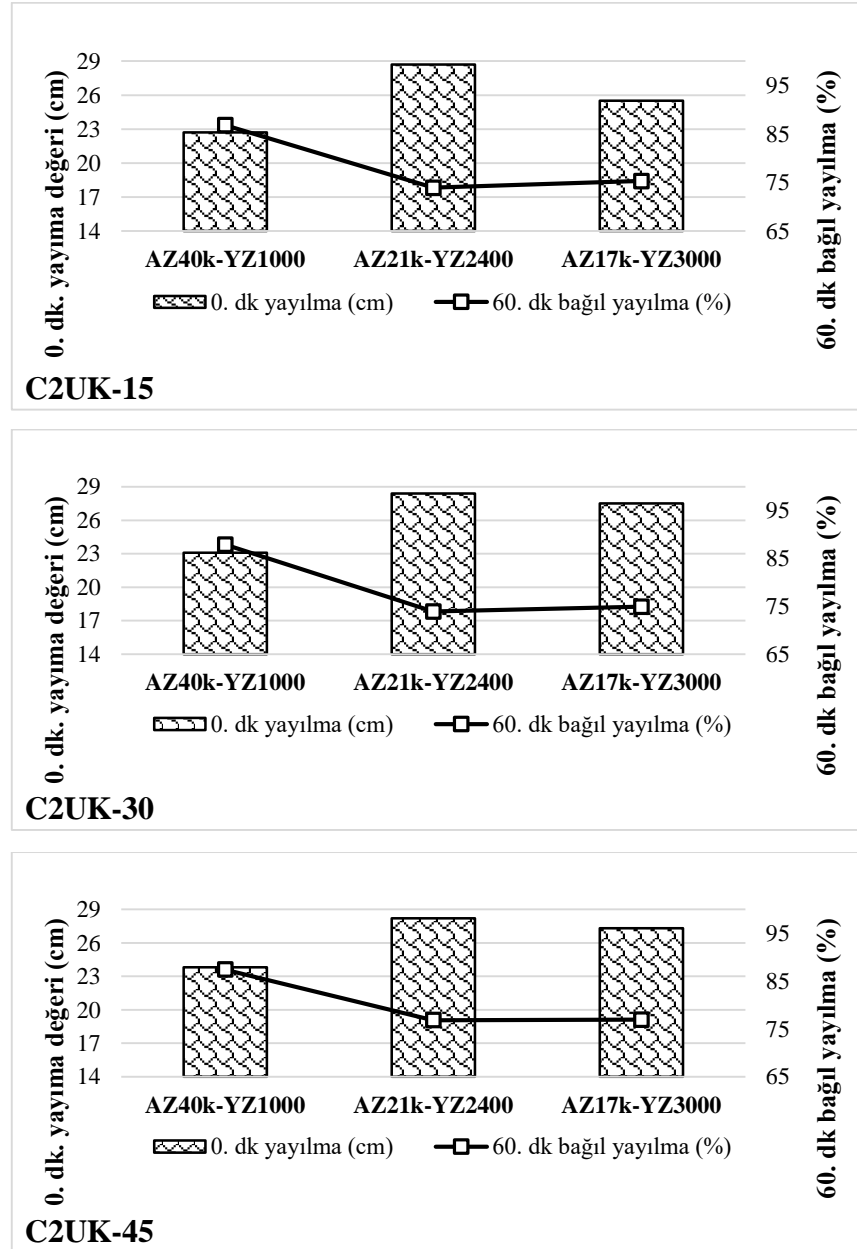
Çizelge 4.40. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının hedef yayılma için PCE ihtiyacı ve zamana bağlı yayılma değerleri

Karışımlar	PCE ihtiyacı (%)	Zamana Bağlı Yayılma (cm)					
		0dk	15dk	30dk	45dk	60dk	
C2UK-15	AZ40k-YZ1000	0,34	27,1	23,5	22,3	21,3	20,7
	AZ21k-YZ2400	0,24	27,9	23,1	22,1	21,1	20,8
	AZ17k-YZ3000	0,28	27,9	25,2	22,7	21,7	21,2
C2UK-30	AZ40k-YZ1000	0,35	27,3	23,3	22,5	21,6	21,1
	AZ21k-YZ2400	0,23	27,3	22,5	21,6	20,5	20,2
	AZ17k-YZ3000	0,28	27,5	25,3	23,3	21,3	20,6
C2UK-45	AZ40k-YZ1000	0,35	27,5	25,3	23,3	21,3	19,7
	AZ21k-YZ2400	0,23	27,2	22,2	21,75	21,4	20,8
	AZ17k-YZ3000	0,29	27,5	25,1	22,5	20,7	20

Bağlayıcı ağırlığınca %0,25 PCE içeren (sabit PCE miktarında) uçucu kül ikameli karışımların başlangıç (0.dk) yayılma ve 0.dk’ya göre 60.dk bağıl yayılma değerleri Şekil 4.39’da verilmiştir.

Kıvam koruma performansları karşılaştırıldığında, AZ21k-YZ2400 ve AZ17k-YZ3000 katkıları arasında dikkate değer bir farklılık gözlemlenmemiştir. Öte yandan, AZ40k-YZ1000’in kıvam koruma performansı, AZ21k-YZ2400’e kıyasla %15-18 aralığında

yüksektir. Kıvam koruma performansında taneciğe adsorbe olmayan PCE'nin etkin olduğu bilinmektedir (Karakuzu vd., 2021; Kobyta vd., 2023). AZ40k-YZ1000'in AZ21k-YZ2400 ile benzer adsorpsiyon performansına rağmen daha yüksek kıvam koruma performansı sergilemesi söz konusu katkının, başlangıç yayılmasının düşük olması ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.39. Sabit PCE miktarında (%0,25) hazırlanan uçucu kül ikameli harç karışımlarının başlangıç (0. dk) yayılma ve 60.dk bağıl yayılma değerleri

Birim Hacim Ağırlığı ve Su Emme Değerleri

Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri Çizelge 4.41’de verilmiştir. Çimento ve PCE tipinin değişimi, BHA ve su emme kapasitesinde bariz bir farklılığa yol açmamıştır.

Çizelge 4.41. Harç karışımlarının taze ve sertleşmiş BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri

Çimento	Katkı	Taze BHA (kg / m ³)	Sertleşmiş BHA (kg / m ³)	Su Emme Kapasitesi (%)
C2	AZ40k-YZ1000	2210	2160	6,5
	AZ21k-YZ2400	2250	2230	6,1
	AZ17k-YZ300	2350	2240	4,9
C3	AZ40k-YZ1000	2270	2250	6,4
	AZ21k-YZ2400	2260	2240	6,3
	AZ17k-YZ300	2300	2270	4,8
C6	AZ40k-YZ1000	2210	2170	6,4
	AZ21k-YZ2400	2220	2180	6,8
	AZ17k-YZ300	2300	2260	5,1
C9	AZ40k-YZ1000	2200	2160	6,9
	AZ21k-YZ2400	2190	2150	7,2
	AZ17k-YZ300	2280	2240	5,8
CEM I	AZ40k-YZ1000	2250	2210	6,1
	AZ21k-YZ2400	2210	2190	6,4
	AZ17k-YZ300	2310	2270	5,6

Uçucu kül ikameli harç karışımlarının taze ve sertleşmiş BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri Çizelge 4.42’de verilmiştir. Uçucu ikameli karışımlarda PCE tipi değişiminin taze ve sertleşmiş BHA ve su emme kapasitesinde dikkate değer bir farklılık oluşturmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.42. Uçucu kül ikameli harç karışımlarının taze ve sertleşmiş BHA ve 28 günlük su emme kapasitesi değerleri

Karışım	Katkı	Taze hal BHA (kg / m ³)	Sertleşmiş hal BHA (kg / m ³)	28 Günlük Su Emme Kapasitesi (%)
C2UK-15	AZ40k-YZ1000	2210	2160	6,5
	AZ21k-YZ2400	2250	2230	6,1
	AZ17k-YZ3000	2350	2240	4,9
C2UK-30	AZ40k-YZ1000	2270	2250	6,4
	AZ21k-YZ2400	2260	2240	6,3
	AZ17k-YZ300	2300	2270	4,8
C2UK-45	AZ40k-YZ1000	2210	2170	6,4
	AZ21k-YZ2400	2220	2180	6,8
	AZ17k-YZ300	2300	2260	5,1

Basınç Dayanımı

Harç karışımlarının basınç dayanımı sonuçları Çizelge 4.43'te verilmiştir. PCE'lerin basınç dayanımı üzerine etkisi karşılaştırıldığında, erken yaş dayanımı için genel olarak, AZ17k-YZ3000'in, diğerlerinden daha yüksek performans sergilediği görülmektedir. Bu durum, daha önce de ifade edildiği gibi söz konusu katkının adsorpsiyon ve dispersiyon özelliklerinden ötürü prizi hızlandırmasından (Şekil 4.34) kaynaklanmaktadır. 28 günlük basınç dayanımlarında, PCE değişiminin dikkate değer bir değişikliğe yol açmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.43. Harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri

Çimento	Katkı	Basınç Dayanımı (MPa)			
		1 Gün	3 Gün	7 Gün	28 Gün
C2	AZ40k-YZ1000	11,2	26,5	30,8	47,9
	AZ21k-YZ2400	12,1	29,8	38,3	48,3
	AZ17k-YZ3000	15	27,8	31,8	51,1
C3	AZ40k-YZ1000	10,9	26,9	34,5	48,8
	AZ21k-YZ2400	8,2	29,2	37,8	50,8
	AZ17k-YZ3000	13,5	26,6	32,1	51,8
C6	AZ40k-YZ1000	13,3	28,1	32,9	50,8
	AZ21k-YZ2400	11,1	32,12	41,9	52,7
	AZ17k-YZ3000	15,5	28	36,4	53,1
C9	AZ40k-YZ1000	10,2	24	31,3	45,4
	AZ21k-YZ2400	10,2	29,6	38,3	46,1
	AZ17k-YZ3000	14,2	29,3	37,7	48,8
CEM I	AZ40k-YZ1000	9,9	31,3	39,8	47,8
	AZ21k-YZ2400	11,8	29,7	40,6	48,4
	AZ17k-YZ3000	13,7	32,2	40,6	49,5

Uçucu kül ikameli harç karışımlarının basınç dayanımı sonuçları Çizelge 4.44'te verilmiştir.

Çizelge 4.44. Uçucu kül ikameli karışımların basınç dayanım değerleri

Karışım	Katkı	Basınç Dayanımı (MPa)			
		1 Gün	3 Gün	7 Gün	28 Gün
C2UK-15	AZ40k-YZ1000	7,9	23,5	28,7	39,8
	AZ21k-YZ2400	8,6	21	26,5	47,6
	AZ17k-YZ3000	9,8	25,8	29,4	46,2
C2UK-30	AZ40k-YZ1000	6,1	20,4	26,1	35,6
	AZ21k-YZ2400	7,4	22,1	27,9	43,1
	AZ17k-YZ3000	8	22,5	27,8	42,6
C2UK-45	AZ40k-YZ1000	3,5	13,2	17,9	31,7
	AZ21k-YZ2400	5,8	16,4	25,4	38,9
	AZ17k-YZ3000	6,1	16,8	25,6	38,3

Uçucu kül içermeyen karışımlarda, bir günlük basınç dayanımlarında AZ17k-YZ3000 en iyi, AZ40k-YZ1000 en kötü performansı sergilemiştir. 28 günlük dayanımlarda yine en iyi performansı AZ17k-YZ3000 sergilerken, diğer iki katkının arasında dikkate değer bir

fark olmamıştır. Öte yandan, AZ17k-YZ3000 ve AZ21k-YZ2400 katkıları arasında 28 günlük dayanımları açısından dikkate değer bir farklılık gözlemlenmemiştir.

Uçucu kül ikamesi ile AZ17k-YZ3000, erken yaş dayanımında yine en yüksek dayanım sağlayan katkı olmakla birlikte, orta ana ve yan zincire sahip AZ21k-YZ2400'e kıyasla sağladığı üstünlük ileri yaşlarda azalmıştır. Burada, uçucu kül ikamesi ile AZ17k-YZ3000 polimerinin kısa ana ve uzun yan zincirlerinden ötürü hidrasyonu hızlandırması (priz süresini kısaltması, Şekil 4.34) etkisi azalmıştır. Öte yandan, AZ40k-YZ1000 içeren karışımlarda uçucu kül ikamesi ve ikame oranının artışı ile hem erken hem de ileri yaş dayanımlarında, diğer PCE'lere kıyasla ciddi mertebede düşüş görülmektedir. %45 uçucu kül içeren AZ40k-YZ1000 karışımlarının, AZ21k-YZ2400'e kıyasla 1 günlük basınç dayanımı %40; 28 günlük basınç dayanımı %18 oranında düşüktür.

4.4. PCE Molekülü Zincir Uzunluk Değişiminin Çimentolu Sistem Özelliklerine Etkisinin Genel Değerlendirmesi

Bu bölümde, PCE molekülü zincir uzunluk değişiminin, çimento C₃A miktarı ve uçucu kül ikameli çimentolu sistemlerle etkileşimini genel çerçevede değerlendirmek amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, çimentolu hamur ve harç karışımlarında yapılan deneyler sonucunda en iyi ve en kötü performansı sergileyen PCE'ler Çizelge 4.45'te; uçucu kül ikameli hamur ve harç karışımlarında yapılan deneyler sonucunda en iyi ve en kötü performansı sergileyen PCE'ler Çizelge 4.46'da gösterilmiştir. Ayrıca katkıların C₃A ve etrenjit fazları ile etkileşimi Şekil 4.40, 4.41 ve 4.42' de görselleştirilerek özetlenmiştir. Hamur karışımlarının reolojik parametrelerinin değerlendirilmesinde, daha iyi karşılaştırma imkânı olduğu için 0,32 s/b oranına sahip karışımlar seçilmiştir.

Çizelge 4.45. PCE molekülü zincir uzunluğu değişiminin çimentolu sistemlerde incelenen özellikler açısından değerlendirilmesi

Deney türü	Çimento Tipi	PCE Tipi			
		En iyi performans	En kötü performans		
Hamur Karışımları	Doygunluk noktası akış süresi (s)	C2	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	
		C3	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	
		C6	AZ21k-YZ2400	AZ40k-YZ1000	
		C9	AZ21k-YZ2400	AZ10k-YZ2400	
		CEM I	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	
	Viskozite*	%0,1 PCE	C2	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
			C3	AZ21k-YZ2400	AZ10k-YZ2400
			C6	AZ17k-YZ3000	AZ10k-YZ2400
			C9	AZ40k-YZ1000	AZ17k-YZ3000
			CEM I	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
%0,15 PCE	C2	AZ21k-YZ2400	AZ10k-YZ2400		
	C3	AZ21k-YZ2400	AZ10k-YZ2400		
	C6	AZ21k-YZ2400	AZ10k-YZ2400		
	C9	AZ40k-YZ1000	AZ31k-YZ2400		
	CEM I	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400		

*0,32 s/b oranına sahip hamur karışımları

Çizelge 4.45. PCE molekülü zincir uzunluğu değişiminin çimentolu sistemlerde incelenen özellikler açısından değerlendirilmesi (devam)

	Deney türü	Çimento Tipi	PCE Tipi		
			En iyi performans	En kötü performans	
Hamur Karışımları	D.EKG*	%0,1 PCE	C2	AZ17k-YZ3000	AZ10k-YZ2400
			C3	AZ17k-YZ3000	AZ10k-YZ2400
			C6	AZ17k-YZ3000	AZ10k-YZ2400
			C9	AZ40k-YZ1000	AZ17k-YZ3000
			CEM I	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
		%0,15 PCE	C2	AZ21k-YZ2400	AZ10k-YZ2400
			C3	AZ21k-YZ2400	AZ10k-YZ2400
			C6	AZ21k-YZ2400	AZ10k-YZ2400
			C9	AZ40k-YZ1000	AZ31k-YZ2400
			CEM I	AZ21k-YZ2400	AZ10k-YZ2400
Harç Karışımları	PCE İhtiyacı	% bağlayıcı ağırlığınca	C2	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
			C3	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
			C6	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
			C9	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
			CEM I	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
	Kıvam Koruma	%	C2	AZ10k-YZ2400	AZ21k-YZ3000
			C3	AZ10k-YZ2400	AZ21k-YZ3000
			C6	AZ10k-YZ2400	AZ21k-YZ3000
			C9	AZ31k-YZ2400	AZ21k-YZ3000
			CEM I	AZ31k-YZ2400	AZ21k-YZ3000
Viskozite	%0,1 PCE	C2	AZ21k-YZ2400	AZ40k-YZ1000	
		C3	AZ21k-YZ2400	AZ17k-YZ3000	
		C6	AZ21k-YZ2400	AZ10k-YZ2400	
		C9	AZ21k-YZ2400	AZ40k-YZ1000	
		CEM I	AZ21k-YZ2400	AZ40k-YZ1000	
	%0,2 PCE	C2	AZ21k-YZ2400	AZ17k-YZ3000	
		C3	AZ21k-YZ2400	AZ17k-YZ3000	
		C6	AZ21k-YZ2400	AZ10k-YZ2400	
		C9	AZ21k-YZ2400	AZ40k-YZ1000	
		CEM I	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	

*0,32 s/b oranına sahip hamur karışımları

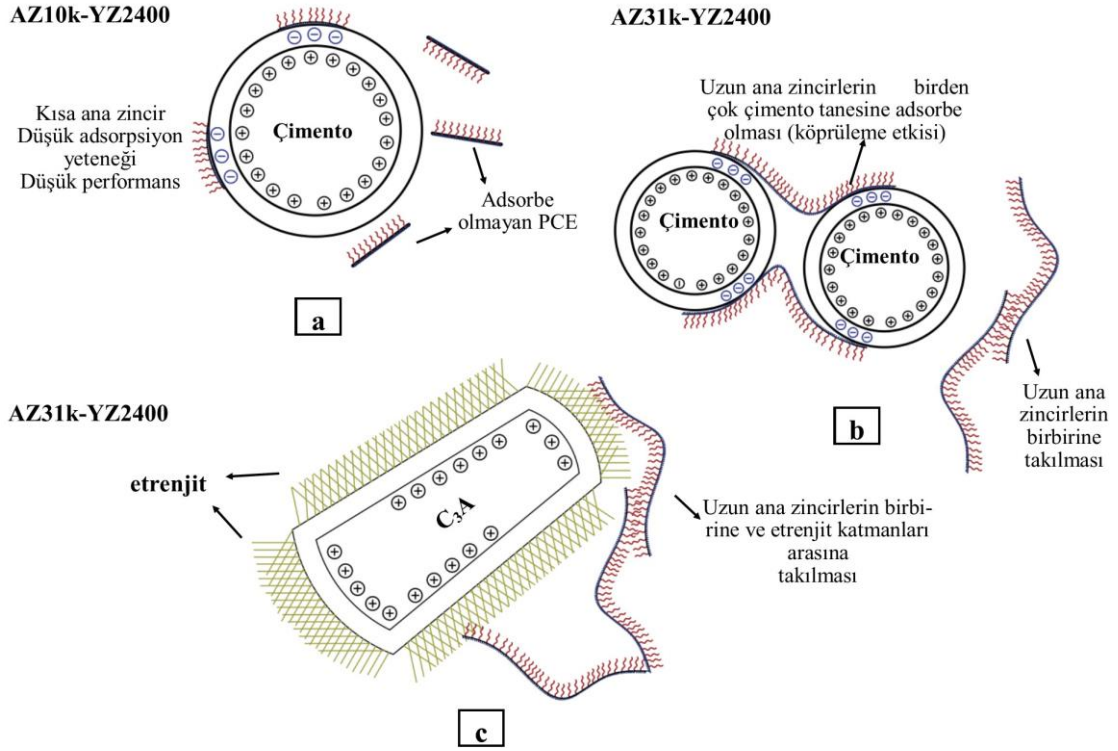
Çizelge 4.45. PCE molekülü zincir uzunluğu değişiminin çimentolu sistemlerde incelenen özellikler açısından değerlendirilmesi (devam)

	Deney türü	Çimento Tipi	PCE Tipi		
			En iyi performans	En kötü performans	
Harç Karışımları	D.EKG	%0,1 PCE	C2	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
			C3	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
			C6	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
			C9	AZ21k-YZ2400	AZ40k-YZ1000
			CEM I	AZ21k-YZ2400	AZ21k-YZ3000
	%0,2 PCE	C2	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	
		C3	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	
		C6	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	
		C9	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	
		CEM I	AZ17k-YZ3000	AZ31k-YZ2400	
1 Günlük Basınç Dayanımı (MPa)			C2	AZ17k-YZ3000	AZ31k-YZ2400
			C3	AZ17k-YZ3000	AZ31k-YZ2400
			C6	AZ17k-YZ3000	AZ31k-YZ2400
			C9	AZ17k-YZ3000	AZ31k-YZ2400
			CEM I	AZ17k-YZ3000	AZ31k-YZ2400

Çizelge 4.45'te görüldüğü gibi orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 katkısı, tüm karışımların %68'inde en iyi performans (en düşük D.EKG ve nihai viskozite değerleri, hedef yayılma için en düşük PCE ihtiyacı, en yüksek kıvam koruma ve erken basınç dayanımı) sergileyen PCE olmuştur. Kısa ana zincir ve uzun yan zincire sahip AZ17k-YZ3000 katkısı ise %17 ile AZ21k-YZ2400'ü takip etmektedir. Burada, AZ21k-YZ2400 katkısının diğer PCE'lerden üstün performans sergilediği açıkça görülmektedir. Ayrıca, AZ21k-YZ2400 katkısı, Çizelge 4.45'te de görüldüğü gibi en iyi performans sergileyemediği %32'lik dilimde, hiçbir karışımda en kötü performans sergileyen PCE olmamıştır. Öte yandan, AZ17k-YZ3000, tartışma kısmında detaylıca açıklanan nedenlerden ötürü, özellikle C₃A oranı yüksek bazı karışımlarda en kötü performans sergileyen PCE olmuştur.

Sabit yan zincir uzunluğunda uzun ana zincire sahip AZ31k-YZ2400 tüm karışımların %43'ünde en kötü performans sergileyen PCE olmuştur. Söz konusu PCE'yi, karışımların

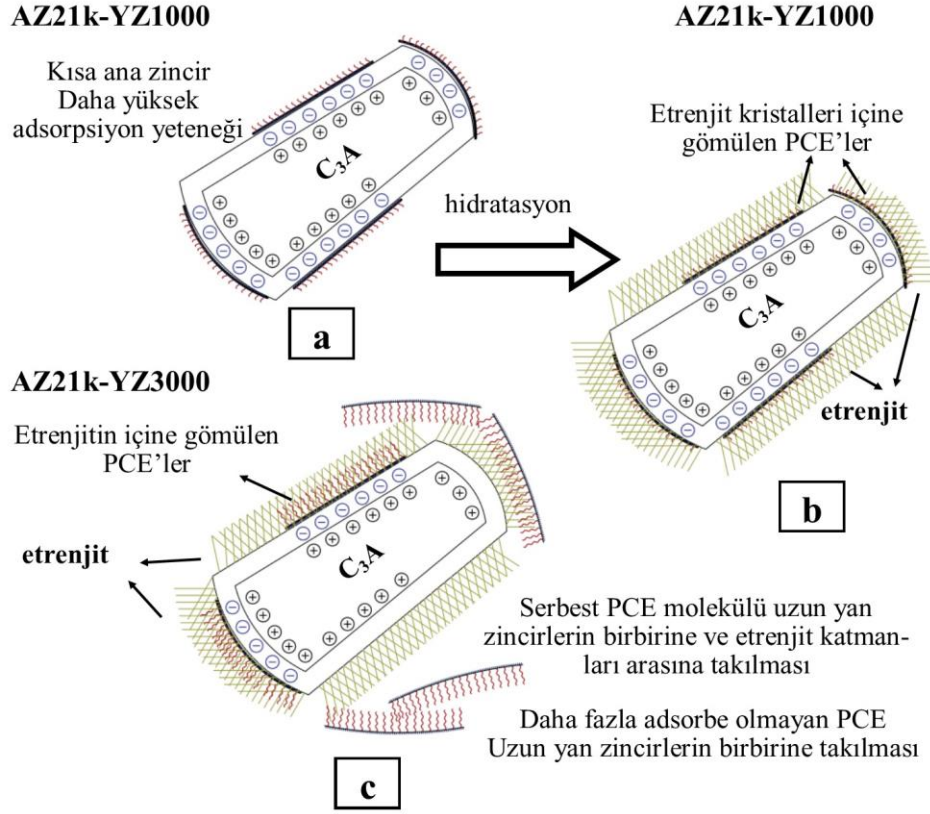
%25'inde en kötü performans sergileyen AZ10k-YZ2400 izlemektedir. Sıralamayı %10 ile AZ40k-YZ1000 ve AZ21k-YZ3000 takip etmektedir. Çizelge 4.45'te özetlenen sonuçlardan görüldüğü gibi, C₃A içeriği değişen çimentolu sistemlerle en uyumlu olan PCE, orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400'dür.



Şekil 4.40. Ana zincir uzunluk değişiminin çimento C₃A ve etrenjit fazları ile etkileşimi

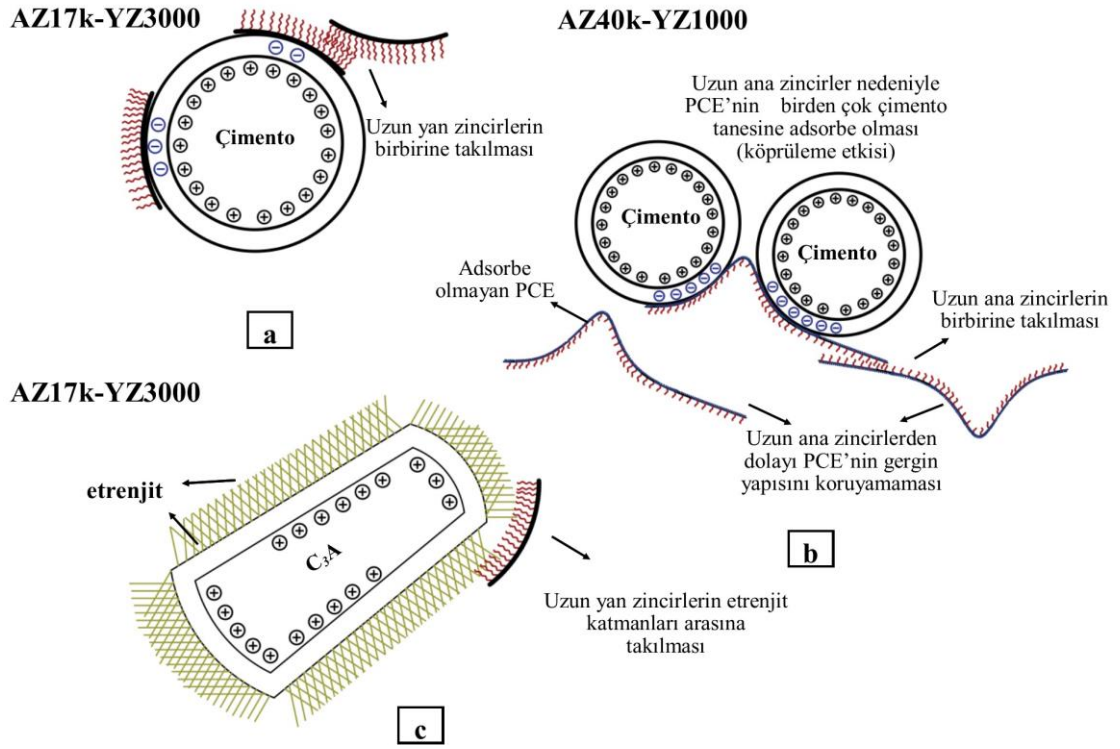
Şekil 4.40.a'da AZ10k-YZ2400 katkısının negatif yüklü karboksilat grubunun elektrostatik etki ile çimento tanesine (Ca⁺² iyonları aracılığı ile) adsorpsiyonu gösterilmiştir. Şekil 4.40.a'da görüldüğü gibi kısa ana zincirli (10k) PCE için yüksek katkı ihtiyacı ve düşük reolojik performans, düşük adsorpsiyon yeteneği ile ilişkilendirilmiştir (He vd., 2019; Sha vd., 2020; Ma vd., 2021; Karakuzu vd., 2021; Kobyta vd., 2023). Şekil 4.40.b'de görüldüğü gibi uzun ana zincirli (31k) PCE için katkı dozajı arttıkça, sistemde daha çok PCE bulunmasına bağlı olarak ana zincirlerin birbirine takılma (Matsuzawa vd., 2019) ve birden fazla taneciğe adsorbe olarak topaklanma (Kashani vd., 2014; Zhang vd., 2020) ihtimali arttırmıştır. Ayrıca, yüksek C₃A

içeriğinden ötürü, yüksek oranda PCE içeriğinde, uzun ana zincirlerin etrenjitin katmanları arasına takılma ihtimali de artmış olabilir (Şekil 4.40.c.)(Kai vd.,2020).



Şekil 4.41. Yan zincir uzunluk değişiminin çimento C₃A ve etrenjit fazları ile etkileşimi

Şekil 4.41'de katkıların, negatif yüklü karboksilat gruplarının, C₃A'nın pozitif yüzeyine adsorpsiyonu görülmektedir. Şekilde, kısa yan zincirli AZ21k-YZ1000 katkısının etrenjit kristalleri içine gömülmesi (Şekil 4.41.b) ve uzun yan zincirli AZ21k-YZ3000 katkısının etrenjit katmanları arasına ve birbirine takılması (Şekil 4.41.c) gösterilmiştir. Şekil 4.41.a'da AZ21k-YZ1000 katkısının yüksek adsorpsiyon performansından dolayı C₃A kristallerine adsorpsiyonu ve C₃A'nın hidrasyonu sonucu yüzeyinde oluşan etrenjit kristalleri içine gömülmesi (Şekil 4.41.b) görselleştirilmiştir. Şekil 4.41.c'de görüldüğü gibi AZ21k-YZ3000 katkısının uzun yan zincirlerine bağlı olarak düşük adsorpsiyon yeteneğinin sonucu olarak etrenjit kristalleri arasına gömülme durumunun AZ21k-YZ1000'e kıyasla daha düşük oranda gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 4.42. Ana ve yan zincir uzunluk değişiminin çimento C_3A ve etrenjit fazları ile etkileşimi

Kısa ana ve uzun yan zincire bağlı olarak düşük adsorpsiyon yeteneği sergileyen AZ17k-YZ3000 katkısında yan zincirlerin birbirine ve etrenjit katmanları arasına takılması, sırasıyla, Şekil 4.42.a ve Şekil 4.42.c'de gösterilmiştir. Şekil 4.42.b'de ise uzun ana ve kısa yan zincirli AZ40k-YZ1000 katkısının birden fazla çimento tanesine adsorpsiyonu, uzun ana zincirlerinin birbirine takılması ve gergin yapısını koruyamaması görselleştirilmiştir.

Çizelge 4.46. PCE molekülü zincir uzunluğu değişiminin uçucu kül ikameli çimentolu sistemlerde incelenen özellikler açısından değerlendirilmesi

	Deney türü	Uçucu kül ikameli karışımlar	PCE Tipi		
			En iyi performans	En kötü performans	
Hamur Karışımları	Doygunluk noktası akış süresi (s)	C2UK-15	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	
		C2UK-30	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	
		C2UK-45	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	
	Viskozite* (Pa*s)	%0,1 PCE	C2UK-15	AZ21k-YZ1000	AZ17k-YZ3000
			C2UK-30	AZ21k-YZ1000	AZ40k-YZ1000
			C2UK-45	AZ21k-YZ1000	AZ31k-YZ2400
		%0,15 PCE	C2UK-15	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
			C2UK-30	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
			C2UK-45	AZ21k-YZ2400	AZ40k-YZ1000
	D.EKG* (Pa)	%0,1 PCE	C2UK-15	AZ17k-YZ3000	AZ10k-YZ2400
			C2UK-30	AZ17k-YZ3000	AZ31k-YZ2400
			C2UK-45	AZ21k-YZ3000	AZ31k-YZ2400
		%0,15 PCE	C2UK-15	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
			C2UK-30	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
			C2UK-45	AZ21k-YZ2400	AZ21k-YZ1000
PCE İhtiyacı	% bağlayıcı ağırlığına	C2UK-15	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	
		C2UK-30	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	
		C2UK-45	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400	
Kıvam Koruma	%	C2UK-15	AZ31k-YZ2400	AZ21k-YZ3000	
		C2UK-30	AZ31k-YZ2400	AZ21k-YZ3000	
		C2UK-45	AZ31k-YZ2400	AZ17k-YZ3000	
Harç Karışımları	Viskozite (Pa*s)	%0,1 PCE	C2UK-15	AZ21k-YZ2400	AZ40k-YZ1000
			C2UK-30	AZ21k-YZ3000	AZ40k-YZ1000
			C2UK-45	AZ21k-YZ3000	AZ10k-YZ2400
		%0,2PCE	C2UK-15	AZ21k-YZ3000	AZ40k-YZ1000
			C2UK-30	AZ21k-YZ2400	AZ31k-YZ2400
			C2UK-45	AZ21k-YZ2400	AZ40k-YZ1000
	D.EKG (Pa)	%0,1 PCE	C2UK-15	AZ21k-YZ2400	AZ40k-YZ1000
			C2UK-30	AZ21k-YZ3000	AZ40k-YZ1000
			C2UK-45	AZ21k-YZ3000	AZ10k-YZ2400
		%0,2 PCE	C2UK-15	AZ21k-YZ2400	AZ10k-YZ2400
			C2UK-30	AZ21k-YZ3000	AZ10k-YZ2400
			C2UK-45	AZ21k-YZ3000	AZ10k-YZ2400
1 Günlük Basınç Dayanımı (MPa)		C2UK-15	AZ17k-YZ3000	AZ31k-YZ2400	
		C2UK-30	AZ17k-YZ3000	AZ31k-YZ2400	
		C2UK-45	AZ21k-YZ3000	AZ31k-YZ2400	

Çizelge 4.46’da görüldüğü gibi orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 katkısı, tüm karışımların %48’inde en iyi performans sergileyen PCE olmuştur. Sabit ana zincir uzunluğunda uzun yan zincire sahip AZ21k-YZ3000 katkısı ise %25 ile AZ21k-YZ2400’ü takip etmektedir. Uçucu kül ikameli karışımlarda da AZ21k-YZ2400 katkısının diğer PCE’lerden üstün performans sergilediği açıkça görülmektedir. Ayrıca,

AZ21k-YZ2400 katkısı, Çizelge 4.46'da de görüldüğü gibi en iyi performans sergileyemediği %52'lik dilimde, hiçbir karışımda en kötü performans sergileyen PCE olmamıştır. Öte yandan, AZ21k-YZ3000 katkısı karışımların %8'inde en kötü performans sergileyen PCE olmuştur.

Uçucu kül ikameli karışımlarda da sabit yan zincir uzunluğunda uzun ana zincire sahip AZ31k-YZ2400 tüm karışımların %47'sinde en kötü performans sergileyen PCE olmuştur. Söz konusu PCE'yi, karışımların %22'sinde en kötü performans sergileyen AZ40k-YZ1000 izlemektedir. Sıralamayı %17 ile AZ10k-YZ2400 takip etmektedir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, PCE molekülü zincir uzunluk değişiminin, farklı oranda C₃A ve uçucu kül içeriğine sahip çimentolu sistemlerin çeşitli taze ve sertleşmiş hal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu bağlamda yapılan ön deneylerle hamur ve harç karışımlarının reolojik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan reolojik yöntem, s/b ve PCE oranı gibi parametreler belirlenmiştir. Ayrıca, Total Organik Karbon (TOC), dinamik ışık saçılımı (DLS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılarak sentezlenen PCE'lerin farklı oranda C₃A ve uçucu kül içeriğine sahip çimentolu sistemlerle etkileşimi detaylıca araştırılmıştır. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

PCE molekülü ana zincir uzunluğu değişiminin çimento C₃A içeriği ve uçucu kül ikameli sistemlerle etkileşimi

- Farklı C₃A içeriğine sahip çimentolarla hazırlanan hamur karışımlarında hem Marsh-Hunisi akış süresi hem de reolojik özellikler açısından en iyi ve en kötü performansı sergileyen katkılar, sırasıyla, sabit yan zincir uzunluğunda (2400 g/mol) orta ana zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 ve uzun ana zincire sahip AZ31k-YZ2400 katkılarıdır. Uçucu kül ikameli karışımlarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.
- Aynı ham maddeden üretilen çimentolarla hazırlanan hamur karışımlarında, C₃A miktarı artışı ile Marsh-hunisi akış süresi, dinamik eşik kayma gerilmesi ve nihai viskozite değerlerinde genellikle artış görülmüştür. Ayrıca, uçucu kül ikamesi ile birlikte karışımlarda dinamik eşik kayma gerilmesi ve nihai viskozite değerlerinde artış görülmüştür. Bu durum, diğer alt başlıklardaki PCE'lerle hazırlanan karışımlar için de benzer olmuştur.
- Harç karışımlarının reolojik özellikleri karşılaştırıldığında, hamur karışımları ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. En düşük dinamik eşik kayma gerilmesi ve nihai viskozite değerleri orta ana zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 katkısı ile

elde edilmiştir. En yüksek dinamik eşik kayma gerilmesi ve nihai viskozite değerleri ise uzun ana zincirli AZ31k-YZ2400 katkısı ile elde edilmiştir.

- Harç karışımlarında hedef yayılma için en düşük ve en yüksek PCE ihtiyaçları, sırasıyla, AZ21k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 katkısı ile hazırlanan karışımlarda olmuştur.
- Uçucu kül ikameli harç karışımlarında, uçucu kül ikamesi ile PCE içermeyen karışımlarda reolojik ölçüm alınamamıştır. Buradan, PCE varlığında uçucu kül ikameli karışımların reolojik performansının arttığı tespit edilmiştir. Bu durum, diğer alt başlıklardaki PCE'lerle hazırlanan karışımlar için de benzer olmuştur.
- Taze ve sertleşmiş hal birim hacim ağırlık (BHA) ve 28 günlük su emme kapasitesi değerlerinde dikkate değer bir değişiklik görülmemiştir. Bu durum, diğer alt başlıklardaki PCE'lerle hazırlanan karışımlar için de benzer olmuştur.
- AZ10k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 katkıları ile hazırlanan harç karışımlarının, 1 günlük basınç dayanımlarında, orta ana zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 ile üretilen karışımlara kıyasla düşüş görülmüştür. Öte yandan 28 günlük basınç dayanımlarında dikkate değer bir değişiklik görülmemiştir.
- Çimento tipi değişiminin, 28 günlük basınç dayanımlarında önemli derecede değişikliğe yol açmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, uçucu kül ikamesi ile beklenildiği gibi harç karışımlarının basınç dayanımında düşüş tespit edilmiştir. Bu durum, diğer alt başlıklardaki PCE'lerle hazırlanan karışımlar için de benzer olmuştur.

PCE molekülü yan zincir uzunluğu değişiminin çimento C₃A içeriği ve uçucu kül ikameli sistemlerle etkileşimi

- Farklı C₃A içeriğine sahip çimentolarla hazırlanan hamur karışımlarında Marsh-hunisi akış süresi performansında sabit ana zincir uzunluğunda (21k) yan zincir uzunluk değişiminin dikkate değer bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Reolojik özellikler açısından ise en yüksek ve en düşük performansı sergileyen katkıları, sırasıyla, sabit ana zincir uzunluğunda (21k) orta yan zincir uzunluğuna sahip

AZ21k-YZ2400 ve kısa yan zincirli AZ21k-YZ1000 olmuştur. Öte yandan, uzun yan zincirli AZ21k-YZ3000 katkısının reolojik performansı, C₃A miktarı arttıkça düşmüştür.

- Uçucu kül ikameli hamur karışımlarında hem hem Marsh-Hunisi akış süresi hem de reolojik özellikler açısından en iyi ve en kötü performansı sergileyen katkıları, sırasıyla, AZ21k-YZ2400 ve AZ21k-YZ1000 olmuştur.
- Harç karışımlarında katkıların reolojik özellikleri karşılaştırıldığında, hamur karışımları ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. En düşük dinamik eşik kayma gerilmesi ve nihai viskozite değerleri AZ21k-YZ2400 ile elde edilirken en yüksek değerler AZ21k-YZ1000 ile elde edilmiştir.
- Harç karışımlarında hedef yayılma için en düşük ve en yüksek PCE ihtiyaçları, sırasıyla, AZ21k-YZ2400 ve AZ21k-YZ1000 katkısı ile hazırlanan karışımlarda olmuştur.
- AZ21k-YZ3000 ile hazırlanan harç karışımlarında, AZ21k-YZ1000 katkısı ile hazırlananlara kıyasla, 1 günlük basınç dayanımlarında artış görülmüştür. Öte yandan, 28 günlük basınç dayanımlarında dikkate değer bir farklılık gözlemlenmemiştir.

PCE molekülü ana ve yan zincir uzunluğu değişiminin çimento C₃A içeriği ve uçucu kül ikameli sistemlerle etkileşimi

- Farklı C₃A içeriğine sahip çimentolarla hazırlanan hamur karışımlarında Marsh-hunisi akış süresi performansında benzer molekül ağırlığında en iyi ve en kötü performansı sergileyen katkıları, sırasıyla orta ana ve yan zincir uzunluğuna sahip AZ21k-YZ2400 ve uzun ana ve kısa yan zincire sahip AZ40k-YZ1000 olmuştur. Uçucu kül ikameli karışımlarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.
- Farklı C₃A içeriğine sahip çimentolarla hazırlanan hamur karışımlarında reolojik özellikler açısından en yüksek ve en düşük performansı sergileyen katkıları, sırasıyla, kısa ana ve uzun yan zincire sahip AZ17k-YZ3000 ve uzun ana ve kısa yan zincirli AZ40k-YZ1000 olmuştur. Öte yandan, kısa ana ve uzun yan zincirli

AZ17k-YZ3000 katkısının reolojik performansı, C₃A miktarı arttıkça düşmüştür. Uçucu kül ikameli karışımlarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

- Harç karışımlarında katkıların reolojik özellikleri karşılaştırıldığında, en düşük dinamik eşik kayma gerilmesi ve nihai viskozite değerleri AZ21k-YZ2400 ile elde edilirken en yüksek değerler AZ40k-YZ1000 ile elde edilmiştir. Uçucu kül ikameli karışımlarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.
- Harç karışımlarında hedef yayılma için en düşük ve en yüksek PCE ihtiyaçları, sırasıyla, AZ21k-YZ2400 ve AZ31k-YZ2400 katkısı ile hazırlanan karışımlarda olmuştur.
- AZ17k-YZ3000 ile hazırlanan harç karışımlarda, 1 günlük basınç dayanımlarında, diğer katkılara kıyasla artış görülmüştür. Öte yandan 28 günlük basınç dayanımlarında dikkate değer bir farklılık gözlemlenmemiştir.

Öneriler

- PCE molekülü zincir uzunluk değişiminin su kesme özelliğine etkisi üzerinden maliyet hesabı yapılarak mevcut şartlar altında daha ekonomik beton üretimi araştırılmalıdır.
- PCE molekülü zincir uzunluk değişiminin metakaolin gibi farklı puzolanlar ile uyumu incelenmelidir.
- PCE molekülü zincir uzunluk değişiminin çimentolu sistemlerin tiksotropik davranışına etkisi incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 327-363.
- Aïtcin, P.C., (2004). *High Performance Concrete*. E&FN SPON, New York
- Aïtcin, P.C., Flatt, R.J. (Eds.). (2016). *Science and technology of concrete admixtures*. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 59. Cambridge, UK.
- Albrecht, G., Weichmann, J., Penkner, J., & Kern, A. (1996). Copolymers based on oxyalkyleneglycol alkenyl ethers and derivatives of unsaturated dicarboxylic acids. EP0736553.
- 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.
- Alonso, M. M., Palacios, M., & Puertas, F. (2013). Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 35(1), 151-162.
- 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.
- Amaya, T., Ikeda, A., Imamura, J., Kobayashi, A., Saito, K., Danzinger, W.M., Tomoyose, T. (2003). Cement dispersant and concrete composition containing the dispersant. EP Patent 1184353 A4, filed December 24, 1999 and issued August 13, 2003.
- Burchill, S., Hall, P. L., Harrison, R., Hayes, M. H. B., Langford, J. I., Livingston, W. R., ... & Tuck, J. J. (1983). Smectite-polymer interactions in aqueous systems. *Clay Minerals*, 18(4), 373-397.
- Burgos-Montes, O., Palacios, M., Rivilla, P., & Puertas, F. (2012). Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions. *Construction and Building Materials*, 31, 300-309.
- Chen, J. Zhang, S. Zhang, S. et al. (2019). Design and performance test of snowflake antifouling polycarboxylate water reducer (in chinese), *Journal of Building Materials*, 22.54–59.
- Chomyn, C., & Plank, J. (2019). Impact of different synthesis methods on the dispersing effectiveness of isoprenol ether-based zwitterionic and anionic polycarboxylate (PCE) superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 119, 113-125.
- Collepari, M. (1998). Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete. *Cement and concrete composites*, 20(2-3), 103-112.
- Collepari, M. (2005). Admixtures-enhancing concrete performance, 6th International Congress on Global Construction and Ultimate Concrete Opportunities, 5-7 July, Dundee, UK.

- 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.
- Dalas, F., Pourchet, S., Nonat, A., Rinaldi, D., Sabio, S., & Mosquet, M. (2015). 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., Pourchet, S., Rinaldi, D., Nonat, A., Sabio, S., & Mosquet, M. (2015a). Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early $C_3A-CaSO_4$ hydration. *Cement and Concrete Research*, 69, 105-113.
- Diawara, H. (2008). Parametric study of self-consolidating concrete. Ph.D. Thesis, University of Nevada, Department of Civil and Environmental Engineering, Las Vegas, USA.
- Erzengin, S. G., Kaya, K., Özkorucuklu, S. P., Özdemir, V., & Yıldırım, G. (2018). The properties of cement systems superplasticized with methacrylic ester-based polycarboxylates. *Construction and Building Materials*, 166, 96-109.
- Felekoğlu, B., & Sarıkahya, H. (2008). Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 22(9), 1972-1980.
- Feng, H., Feng, Z., Wang, W., Deng, Z., & Zheng, B. (2021). Impact of polycarboxylate superplasticizers (PCEs) with novel molecular structures on fluidity, rheological behavior, and adsorption properties of cement mortar. *Construction and Building Materials*, 292, 123285.
- 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 the American Ceramic Society*, 95(7), 2189-2195.
- Ferraris C.F., Obla K.H., Hill R. (2001) The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research*, 31(2):245–255.
- Ferraris, C. F., Billberg, P., Ferron, R., Feys, D., Hu, J., Kawashima, S., ... & Tregger, N. (2017). Role of rheology in achieving successful concrete performance, A contribution from ACI Committee 238, *Workability of Fresh Concrete*, 43-51
- Fiat, D., Lazar, M., Baciu, V., & Hubca, G. (2012). Superplasticizer polymeric additives used in concrete. *Materiale Plastice*, 49, 62-67.
- Flatt, R. J., Schober, I., Raphael, E., Plassard, C., & Lesniewska, E. (2009). Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants. *Langmuir*, 25(2), 845-855.
- Flatt, R., & Schober, I. (2012). Superplasticizers and the rheology of concrete. In *Understanding the rheology of concrete* (144-208). Woodhead Publishing
- 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.
- Gay, C., & Raphael, E. (2001). Comb-like polymers inside nanoscale pores. *Advances in Colloid and Interface Science*, 94(1-3), 229-236.

- Gelardi G., Mantellato S., Marchon D., Palacios M., Eberhardt A.B. and Flatt R.J., (2016). Chemistry of chemical admixtures, in *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Woodhead Publishing, 149–218
- 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 and Concrete Research*, 59, 112-117.
- 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(1), 346-353.
- Hamada, D., Yamato, F., Mizunuma, T., & Ichikawa, H. (2001). Additive mixture for cement-based concrete or mortar contains a copolymer of polyalkoxylated unsaturated acid and a mixture of alkoxylated carboxylic acid with a corresponding ester and/or an alkoxylated alcohol. Germany Patent DE10048139 A, 1, 12.
- He, Y., X. Zhang, and R. D. Hooton. (2017). “Effects of organosilanemodified polycarboxylate superplasticizer on the fluidity and hydration properties of cement paste.” *Construction and Building Materials*, 132 (Feb): 112–123.
- 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., Zhang, X., Shui, L., Wang, Y., Gu, M., Wang, X., ... & Peng, L. (2019). Effects of PCEs with various carboxylic densities and functional groups on the fluidity and hydration performances of cement paste. *Construction and Building Materials*, 202, 656-668.
- Hesse, C., Goetz-Neunhoeffler, F., & Neubauer, J. (2011). A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions. *Cement and Concrete Research*, 41(1), 123-128.
- Hirata, T., Kawakami, H., Nagare, K., Yuasa, T. (2000). Cement Additive. EP Patent 1041053 A1, filed March 9, 2000 and issued October 4,.
- 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..
- Hu, K., Sun, Z., & Yang, H. (2019). Effects of polycarboxylate superplasticizers with different functional units on early hydration behavior of cement paste. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 31(5), 04019041.
- 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.
- Jansen, D., Goetz-Neunhoeffler, F., Neubauer, J., HaerzSchel, R., & Hergeth, W. D. (2013). Effect of polymers on cement hydration: A case study using substituted PDADMA. *Cement and Concrete Composites*, 35(1), 71-77.
- Jeknavorian, A. A., Jardine, L., Ou, C. C., Koyata, H., & Folliard, K. (2003). Interaction of superplasticizers with clay-bearing aggregates. *Special Publication*, 217, 143-160.
- Joshi, R. C., & Lohita, R. P. (1997). *Fly ash in concrete: production, properties and uses* (Vol. 2). CRC Press.

- Kai, K., Heng, Y., & Yingbin, W. (2020). Effect of chemical structure on dispersity of polycarboxylate superplasticizers in cement paste. *Advances in Cement Research*, 32(10), 456-464.
- Kalıpcılar, İ., Mardani-Aghabaglou, A., Sezer, G. İ., Altun, S., & Sezer, A. (2016). Assessment of the effect of sulfate attack on cement stabilized montmorillonite. *Geomechanics and Engineering*, 10(6), 807-826.
- 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., & Mardani, A. (2022a). Reolojik Parametreleri Ölçülebilen Farklı C₃A 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 C₃A Content on Rheological Parameters in Paste Mixtures, 10th Asia Conference on Mechanical and Materials Engineering, June 6-8, 2022, South Korea (Online)
- 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. (2021). Adsorption properties of polycarboxylate ether-based high range water reducing admixture on cementitious systems: A review. *Construction and Building Materials*, 312, 125366.
- Kashani, A., Provis, J.L., Xu, J., Kilcullen, A.R., Qiao, G.G., & van Deventer, J. S. (2014). Effect of molecular architecture of polycarboxylate ethers on plasticizing performance in alkali-activated slag paste. *Journal of Materials Science*, 49(7), 2761-2772.
- Khayat, K. H., Meng, W., Vallurupalli, K., & Teng, L. (2019). Rheological properties of ultra-high-performance concrete—An overview. *Cement and Concrete Research*, 124, 105828.
- Kinoshita, M., Nawa, T., Iida, M., Ichiboji, H. (2000). Effect of chemical structure on fluidizing mechanism of concrete superplasticizer containing polyethylene oxide graft chains. 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, American Concrete Institute, Nice, France, SP-195, 163-180.
- Kirby, G.H., Lewis, J. A. (2004). Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(9): 1643-1652.
- 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.
- Kobya, V., Karakuzu, K., Mardani, A., Felekoğlu, B., & Ramyar, K. (2023). Combined Interaction of PCE Chains Lengths, C₃A and Water Content in Cementitious Systems. *Construction and Building Materials*, 378, 131178.
- Koehler, E. P., Fowler, D. W., Ferraris, C. F., & Amziane, S. (2005). A new, portable rheometer for fresh self-consolidating concrete. *ACI Special Publications*, 233, 97.

- Konan, K. L., Peyratout, C., Cerbelaud, M., Smith, A., Bonnet, J. P., & Jacquet, A. (2008). Influence of two dispersants on the rheological behavior of kaolin and illite in concentrated calcium hydroxide dispersions. *Applied Clay Science*, 42(1-2), 252-257.
- 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. M., Zhang, Y. R., Hou, S. S. (2013). Study on the rheological properties of portland cement pastes with polycarboxylate superplasticizers. *Rheol. Acta* 52 (7): 707-718.
- Kong, X., Pakusch, J., Jansen, D., Emmerling, S., Neubauer, J., & Goetz-Neuhoeffer, F. (2016). Effect of polymer latexes with cleaned serum on the phase development of hydrating cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 84, 30-40.
- 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.
- Laarz, E., Bergström, L. (2000). The effect of anionic polyelectrolytes on the properties of aqueous silicon nitride suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(4): 431-440.
- Lange, A., and J. Plank. (2016). Contribution of non-adsorbing polymers to cement dispersion. *Cement and Concrete Research*, 79:131-136.
- Lange, A., and Plank, J. (2012). Study on the foaming behaviour of allyl ether-based polycarboxylate superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 42(2), 484-489.
- Lei, L., & Plank, J. (2012). A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance. *Cement and Concrete Research*, 42(10), 1299-1306.
- Lei, L., Hirata, T., & Plank, J. (2022b). 40 years of PCE superplasticizers-History, current state-of-the-art and an outlook. *Cement and Concrete Research*, 157, 106826.
- Lei, L., Palacios, M., Plank, J., & Jeknavorian, A. A. (2022a). Interaction between polycarboxylate superplasticizers and non-calcined clays and calcined clays: A review. *Cement and Concrete Research*, 154, 106717.
- 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, Y., Yang, C., Zhang, Y., Zheng, J., Guo, H., & Lu, M. (2014). Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviors of cement mortars with TPEG-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers. *Construction and Building Materials*, 64, 324-332.
- 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., Yang, Y., Zhang, Q., Shu, X., Ran, Q., & Liu, J. (2018). Effect of molecular weight of slow-release Polycarboxylate Superplasticizer on the properties of cementitious system. *Advances in Cement Research*, 30(7), 285-292.
- 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., Lei, J., Guo, L., Du, X., & Li, J. (2015). The application of thermal analysis, XRD and SEM to study the hydration behavior of tricalcium silicate in the presence of a polycarboxylate superplasticizer. *Thermochimica Acta*, 613, 54-60.
- Liu, X., Wang, Z., Zhu, J., Zheng, Y., Cui, S., Lan, M., & Li, H. (2014). Synthesis, characterization and performance of a polycarboxylate superplasticizer with amide structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 448, 119-129.
- Ma, B., Li, C., Lv, Y., Tan, H., Wang, H., Qi, H., Qi Y., & Chen, P. (2020b). Preparation for polyacrylic acid modified by ester group in side chain and its application as viscosity enhancing agent in polycarboxylate superplasticizer system. *Construction and Building Materials*, 233, 117272.
- Ma, B., Ma, M., Shen, X., Li, X., & Wu, X. (2014). Compatibility between a polycarboxylate superplasticizer and the belite-rich sulfoaluminate cement: Setting time and the hydration properties. *Construction and Building Materials*, 51, 47-54.
- 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.
- Ma, Y., Shi, C., Lei, L., Sha, S., Zhou, B., Liu, Y., & Xiao, Y. (2020a). Research progress on polycarboxylate based superplasticizers with tolerance to clays-A review. *Construction and Building Materials*, 255, 119386.
- Mantellato, S., Palacios, M., & Flatt, R. J. (2019). Relating early hydration, specific surface and flow loss of cement pastes. *Materials and Structures*, 52(1), 1-17.
- Marchon, D., Sulser, U., Eberhardt, A., & Flatt, R. J. (2013). Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete. *Soft Matter*, 9(45), 10719-10728.
- Mardani-Aghabaglou, A. (2016). 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. (2017b). Effect of cement C₃A content on properties of cementitious systems containing high-range water-reducing admixture. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29(8), 04017066.
- Mardani-Aghabaglou, A., Kankal, M., Nacar, S., Felekoğlu, B., & Ramyar, K. (2021). Assessment of cement characteristics affecting rheological properties of cement pastes. *Neural Computing and Applications*, 33(19), 12805-12826.
- Mardani-Aghabaglou, A., Son, A. E., Felekoğlu, B., & Ramyar, K. (2017a). Effect of cement fineness on properties of cementitious materials containing high range water reducing admixture. *Journal of Green Building*, 12(1), 142-167.
- Mardani-Aghabaglou, A., Tuyan, M., Yılmaz, G., Arıöz, Ö., & Ramyar, K. (2013). Effect of different types of superplasticizers on fresh, rheological and strength properties of self-consolidating concrete. *Construction and Building Materials*, 47, 1020-1025.
- Matsuzawa, K., Shimazaki, D., Kawakami, H., & Sakai, E. (2019). Effect of non-adsorbed superplasticizer molecules on fluidity of cement paste at low water-powder ratio. *Cement and Concrete Composites*, 97, 218-225.

- Mehta, P. K., Monteiro, P. J., & Concrete-Microstructure, P. (2006). Materials. McGrawHill, PJM, United States, 85-86.
- Mindess, S., Young, J.F., Darwin, D. (2003). Concrete. Prentice-Hall, Pearson Education Inc., Second Edition, 644 p.
- Mohammed, S., & Safiullah, O. (2018). Optimization of the SO₃ content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties. *Construction and Building Materials*, 164, 362-370.
- Nagare, K., (2006). Storage and/or transportation method of polyalkylene glycol monomers. U.S. Patent No 7,030,282, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Ng, P.G., Cheah, C.B., Ng, E.P., Oo, C.W., & Leow, K.H. (2020). The influence of main and side chain densities of PCE superplasticizer on engineering properties and microstructure development of slag and fly ash ternary blended cement concrete. *Construction and Building Materials*, 242, 118103.
- 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, pp. 181e194.
- Nazar, S., Yang, J., Thomas, B.S., Azim, I., & Rehman, S.K.U. (2020). Rheological properties of cementitious composites with and without nano-materials: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 122701.
- Nehdi, M. L. (2014). Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art. *Construction and Building Materials*, 51, 372-382.
- Newman, J., Choo, B.S. (2003). *Advanced Concrete Technology 2: Concrete Properties*, first ed. Butterworth-Heinemann. p. 352.
- Ohta, A., Sugiyama, T., Tanaka, Y. (1997). Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers. 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, American Concrete Institute, Rome, Italy, SP-173, 359–378.
- Özen, S., (2019). Effect of high range water reducing admixture properties on behaviour of cementitious system, PhD Thesis, Bursa Uludag University, Bursa, Turkey.
- 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., & Ramyar, K. (2022). Multi-effect of superplasticisers main and side-chain length on cementitious systems with fly ash. *Magazine of Concrete Research*, 1-13.
- Özen, S., Altun, M. G., Mardani-Aghabaglou, A., & Ramyar, K. (2021.b). 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., Ünlü, A., & Ramyar, K. (2021.a). 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.
- Palacios, M., Bowen, P., Kappler, M., Butt, H. J., Stuer, M., Pecharromás, C., & Puertas, F. (2012). Repulsion forces of superplasticizers on ground granulated blast furnace slag in alkaline media, from AFM measurements to rheological properties. *Materiales de Construcción*, 62(ARTICLE), 489-513.
- 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.
- Phan, T. H., Chaouche, M., & Moranville, M. (2006). Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 36(10), 1807-1813.
- Plank, J. (2017). *Concrete admixtures—Current status and perspectives for the future Concrete for the modern age developments in materials and processes*, 15, Whittles Publishing
- 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 Applied Polymer Science*, 106:3889–3894.
- Plank, J., Dai, Z., Zouaoui, N., & Vlad, D. (2006). Intercalation of polycarboxylate superplasticizers into C3A hydrate phases. *Special Publication*, 239, 201-214.
- Plank, J., Pöllmann, K., Zouaoui, N., Andres, P. R., & Schaefer, C. (2008). Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly (ethylene glycol) side chains. *Cement and Concrete Research*, 38(10), 1210-1216.
- 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., Schönlein, M., & Kanchanason, V. (2018). Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (CSH) in the presence of polycarboxylate superplasticizers. *Journal of Organometallic Chemistry*, 869, 227-232.
- 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., Santos, H., Palacios, M., & Martínez-Ramírez, S. (2005). Polycarboxylate superplasticizer admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes. *Advances in Cement Research*, 17(2), 77-89.
- Qian, Y. (2021). Effect of polycarboxylate ether (PCE) superplasticizer on thixotropic structural build-up of fresh cement pastes over time. *Construction and Building Materials*, 291, 123241.
- Ramachandran, D., George, R. P., Vishwakarma, V., & Kamachi Mudali, U. (2017). Strength and durability studies of fly ash concrete in sea water environments

- compared with normal and superplasticizer concrete. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 21(4), 1282-1290.
- Ran, Q., Liu, J., Yang, Y., Shu, X., Zhang, J., & Mao, Y. (2016). Effect of molecular weight of polycarboxylate superplasticizer on its dispersion, adsorption, and hydration of a cementitious system. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(5), 04015184.
- 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.
- Roussel, N., Lemaître, A., Flatt, R. J., & Coussot, P. (2010). Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art. *Cement and Concrete Research*, 40(1), 77-84.
- Saak, A. W. (2000). Characterization and modelling of the rheology of cement paste: With applications toward self-flowing materials. PhD Thesis, Northwestern University, Evanston, Illinois, June, 256p.
- Sakai, E., & Daimon, M. (1995). Mechanisms of superplastification, in: J. Skalny, S. Mindess (Eds.), *Materials Science of Concrete IV*, American Ceramic Society, Westerville, OH, 91-111.
- Schmid, M., & Plank, J. (2020). Dispersing performance of different kinds of polycarboxylate (PCE) superplasticizers in cement blended with a calcined clay. *Construction and Building Materials*, 258, 119576.
- Schmidt, W., Brouwers, H. J. H., Kühne, H. C., & Meng, B. (2014). Influences of superplasticizer modification and mixture composition on the performance of self-compacting concrete at varied ambient temperatures. *Cement and Concrete Composites*, 49, 111-126.
- Sha, F., Li, S., Liu, R., Li, Z., & Zhang, Q. (2018). Experimental study on performance of cement-based grouts admixed with fly ash, bentonite, superplasticizer and water glass. *Construction and Building Materials*, 161, 282-291.
- 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., 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.
- Stecher, J., & Plank, J. (2019). Novel concrete superplasticizers based on phosphate esters. *Cement and Concrete Research*, 119, 36-43.
- Sulatha, M. S., & Natarajan, U. (2011). Origin of the difference in structural behavior of poly (acrylic acid) and poly (methacrylic acid) in aqueous solution discerned by explicit-solvent explicit-ion MD simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(21), 11785-11796.
- Sun, C., Zheng, G. J., Bi, Y., & Zhou, H. (2014). Synthesis for an amide-ester type polycarboxylate superplasticizer and its application in concrete. In *Advanced Materials Research*, 989, 233-237.
- Tkaczewska, E. (2014). Effect of the superplasticizer type on the properties of the fly ash blended cement. *Construction and Building Materials*, 70, 388-393.

- 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.
- Uchikawa, H., Hanehara, S., Sawaki, D. (1997). The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cement and Concrete Research*, 27(1): 37-50.
- 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, X., Ye, X., & Zhang, G. (2015). Investigation of pH-induced conformational change and hydration of poly (methacrylic acid) by analytical ultracentrifugation. *Soft Matter*, 11(26), 5381-5388.
- Wang, Z., Kang, Y., & Peng, J. (2021). Microstructural Characteristics Analysis of PCE Copolymer from Methyl Allyl Polyethylene Glycol and Methacrylic Acid based on Determination of Monomer Reactivity Ratios. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 36(2), 223-229.
- Wang, Z., Lu, Z., Lu, F., Liu, X., & Li, H. (2013). Effect of backbone length on properties of comb-shaped structure polycarboxylate superplasticizers. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 41(11), 1534-1539.
- Werani, M., & Lei, L. (2021). Influence of side chain length of MPEG-based polycarboxylate superplasticizers on their resistance towards intercalation into clay structures. *Construction and Building Materials*, 281, 122621.
- Whitby, C.P., Scales, P.J., Grieser, F., Healy, T.W., Kirby, G., Lewis, J.A., Zukoski, C.F. (2003). PAA/PEO comb polymer effects on rheological properties and interparticle forces in aqueous silica suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 262(1): 274-281.
- Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., & Götz, T. (2007). Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement and Concrete Composites*, 29(4), 251-262.
- Xiang, S., Gao, Y., & Shi, C. (2020). Progresses in synthesis of polycarboxylate superplasticizer. *Advances in Civil Engineering*, 2020, 8810443,14
- Yamada, K. (2001). Interaction mechanism of cement and superplasticizers-The roles of polymer adsorption and ionic conditions of aqueous phase. *Concrete Science and Engineering*, 3, 135-145.
- 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
- Yamamoto, M., Uno, T., Onda, Y., Tanaka, H., Yamashita, A., Hirata, T., & Hirano, N. (2004). Copolymer for cement admixtures and its production process and use, U.S. Patent No. 6,727,315. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Zhang, L., Miao, X., Kong, X., & Zhou, S. (2019). Retardation effect of PCE superplasticizers with different architectures and their impacts on early strength of cement mortar. *Cement and Concrete Composites*, 104, 103369.
- Zhang, Q. (2011). Investigating Polymer Conformation in Poly (Ethylene Oxide) (PEO) Based Systems for Pharmaceutical Applications. Master Thesis. Department of Applied Physics, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.

- Zhang, Q., Ran, Q., Zhao, H., Shu, X., Yang, Y., Zhou, H., & Liu, J. (2016). pH-induced conformational changes of comb-like polycarboxylate investigated by experiment and simulation. *Colloid and Polymer Science*, 294(11), 1705-1715.
- Zhang, Q., Shu, X., Yu, X., Yang, Y., & Ran, Q. (2020). Toward the viscosity reducing of cement paste: Optimization of the molecular weight of polycarboxylate superplasticizers. *Construction and Building Materials*, 242, 117984.
- Zhang, S., Xu, X., Memon, S. A., Dong, Z., Li, D., & Cui, H. (2018). Effect of calcium sulfate type and dosage on properties of calcium aluminate cement-based self-leveling mortar. *Construction and Building Materials*, 167, 253-262.
- Zhang, Y., Kong, X., Gao, L., & Wang, J. (2016). Rheological behaviors of fresh cement pastes with polycarboxylate superplasticizer. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 31(2), 286-299.
- 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.
- Zhao, H., Yang, Y., Shu, X., Wang, T., & Ran, Q. (2021). Comparison of Adsorption Conformation of Comb-Shaped Polycarboxylate on Tricalcium Aluminate (100) and Ettringite (100) Surfaces: A Molecular Dynamics Study. *Advanced Theory and Simulations*, 4(6), 2100079.
- 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 and Concrete Composites*, 31(3), 153-162.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Veysel Kobya
Doğum Yeri ve Tarihi :
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : İzmit Mimar Sinan Lisesi, 2006
Lisans : Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği
Bölümü, 2011
Yüksek Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği
Anabilim Dalı, 2016
İletişim (e-posta) :
Yayımları :

1. **Kobya, V.**, Karakuzu, K., Mardani, A., Felekoğlu, B., & Ramyar, K. (2023). Combined Interaction of PCE Chains Lengths, C₃A and Water Content in Cementitious Systems. *Construction and Building Materials*, 378, 131178.
2. **Kobya, V.**, Karakuzu, K., Mardani, A., Felekoğlu, B., & Ramyar, K. (2023). Effect of Chain Characteristics of Polycarboxylate-Based Water-Reducing Admixtures on Behavior of Cementitious Systems: A Review. *Journal of Materials in Civil Engineering* (Kabul Edildi, Basım Aşamasında)
3. **Kobya, V.**, Karakuzu, K., & Mardani, A. (2023). Effect of Water Reducing Admixture Main and Side Chain Length Variation on the Time Dependent Slump Flow Performance of Mixtures with Different C₃A Content. *International Journal of Science Engineering and Management*, 10(1).
4. **Kobya, V.**, Karakuzu, K., Mardani, A., (2022). Effect of Water-Reducing Admixture Main Chain Length Change on Consistency Retention Performance of Mortar Mixtures Having Different C₃A Content. *European Journal of Engineering and Natural Sciences*, 7(1), 65-69.
5. Durgun, M. Y., Özen, S., Karakuzu, K., **Kobya, V.**, Bayqra, S. H., & Mardani-Aghabaglou, A. (2022). Effect of high temperature on polypropylene fiber-reinforced mortars containing colemanite wastes. *Construction and Building Materials*, 316, 125827.
6. Özen, S., Durgun, M. Y., **Kobya, V.**, Karakuzu, K., & Mardani-Aghabaglou, A. (2022). Effect of colemanite ore wastes utilization on fresh properties and compressive strength of cementitious systems. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(10), 12873-12887.
7. Karakuzu, K., **Kobya, V.**, Mardani, A., Felekoğlu, B., & Ramyar, K. (2022). Effect of Different C₃A Content on Rheological Parameters in Paste Mixtures. In *Key Engineering Materials* (Vol. 936, pp. 205-209). Trans Tech Publications Ltd.
8. Karakuzu, K., **Kobya, V.**, & Mardani, A. (2022). Reolojik Parametreleri Ölçülebilen Farklı C₃A Oranına Sahip Hamur Karışımlarında Optimum Su Azaltıcı Katkı Dozajının ve Su Muhtevasının Belirlenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (37), 17-20.

9. **Kobyas, V.**, Kaya, Y., & Mardani-Aghabaglou, A. (2021). Effect of amine and glycol-based grinding aids utilization rate on grinding efficiency and rheological properties of cementitious systems. *Journal of Building Engineering*, 103917.
10. Karakuzu, K., **Kobyas, V.**, Mardani-Aghabaglou, A., Felekoğlu, B., & Ramyar, K. (2021). Adsorption properties of polycarboxylate ether-based high range water reducing admixture on cementitious systems: A review. *Construction and Building Materials*, 312, 125366.
11. Mardani-Aghabaglou, A., Karakuzu, K., **Kobyas, V.**, & Hatungimana, D. (2021). Durability performance and dimensional stability of road concrete containing dry-shake surface hardener admixture. *Construction and Building Materials*, 274, 121789.
12. Ouedraogo, H. A., Özen, S., **Kobyas, V.**, Sagirolu, S., & Mardani-Aghabaglou, A. (2021). Comparison of Fresh and Hardened Properties of Self-Compacting Concrete Mixture From Different Aspect Ratio of Steel Fiber View Point. *Journal of Green Building*, 16(1), 115-138.
13. Ozdemir, M. T., **Kobyas, V.**, Yayli, M. O., & Mardani-Aghabaglou, A. (2021). Vibration analysis of steel fiber reinforced self-compacting concrete beam on elastic foundation. *Computers and Concrete*, 27(2), 85-97.
14. Özdemir, M. T., **Kobyas, V.**, Yayli, M. Ö., & Aghabaglou, A. M. (2019). Buckling analysis of steel fiber column with different cross-section and boundary conditions using Euler-Bernoulli beam theory. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(1), 330-344.