

**FARKLI YÜZEY AKTİF KİMYASAL MADDESİ İÇEREN
POLİKARBOKSİLAT ESASLI SU AZALTICI KATKI
KULLANIMININ ÇİMENTOLU SİSTEMLERİN
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ.**

Ayvaz EMİN



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI YÜZEY AKTİF KİMYASAL MADDESİ İÇEREN
POLİKARBOKSİLAT ESASLI SU AZALTICI KATKI KULLANIMININ
ÇİMENTOLU SİSTEMLERİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Ayvaz EMİN
0000-0002-1123-9928

Doç. Dr. Ali Mardani-Aghabaglou
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2021

TEZ ONAYI

Ayvaz Emin tarafından hazırlanan “Farklı Yüzey Aktif Kimyasal Maddesi İçeren Polikarboksilat Esaslı Su Azaltıcı Katkı Kullanımının Çimentolu Sistemlerin Özelliklerine Etkisi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ali Mardani-Aghabaglou
0000-0003-0326-5015

Başkan : Doç. Dr. Ali MARDANI AGHABAGLOU İmza
0000-0003-0326-5015
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Hacı Süleyman GÖKÇE İmza
0000-0002-6978-0135
Bayburt Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Dr.Öğr. Üyesi Gökhan Kaplan İmza
0000-0001-6067-7337
Atatürk Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
Yapı Malzemeleri Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof.Dr. Hüseyin Aksel EREN

Enstitü Müdürü

.././.....

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

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

beyan ederim.

.../.../.....

Ayvaz EMİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Farklı Yüzey Aktif Kimyasal Maddesi İçeren Polikarboksilat Esaslı Su Azaltıcı Katkı Kullanımının Çimentolu Sistemlerin Özelliklerine Etkisi

Ayvaz EMİN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali Mardani-Aghabaglou

Bu çalışmada, farklı etilen oksit/propilen oksit (EO/PO) esaslı hava sürükleyici yüzey aktif içerikli su azaltıcı katkıların beton karışımların taze hal, geçirgenlik özelliğine, basınç dayanımına ve donma-çözülme direncine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, ilk olarak silikon içeriği %20, 33 ve 38,5 olan hibrid silikon hava sürükleyici yüzey aktifler sentezlenmiştir. Daha sonra, ikame ve sentez metodu kullanılarak 7 farklı hava sürükleyici yüzey aktif içerikli su azaltıcı katkı üretilmiştir. İkame metodu ile üretilen su azaltıcı katkılarda, polikarboksilat eter esaslı su azaltıcı katkı yerine ağırlıkça %3 ve 5 oranında EO/PO esaslı hibrid silikon hava sürükleyici yüzey aktifler ikame edilmiştir. Diğer metotta ise su azaltıcı katkı sentezi sırasında ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında EO/PO esaslı hibrid silikon hava sürükleyici makromonomerler katkıya bağlanmıştır. Deneysel sonuçlarına göre, hibrid silikon yüzey aktiflerin su azaltıcı katkı ile ikame edilmesi beton karışımlarında hedef çökmeyi değerini sağlamak için katkı gereksinimini arttırmıştır. %20 ve %33 silikon içeren hava sürükleyici yüzey aktiflerin su azaltıcı katkılarda ikame metoduyla kullanılması beton karışımların geçirgenlik özelliklerini ve basınç dayanımını olumlu etkilerken, bu oranının %38,5'e artması ve sentez yönteminin kullanılması söz konusu özellikleri önemli mertebede etkilememiştir. Silikon içeriği %20 olan yüzey aktiflerin %3 ve 5 oranında ve %33 olan yüzey aktiflerin %5 oranında su azaltıcı katkılarda bulunması ile beton karışımların donma-çözülme direnci olumlu etkilenmiştir. Ancak, silikon içeriği %33 olan yüzey aktiflerin %3 oranında ve %38,5 olan yüzey aktiflerin %1, 3 ve 5 oranlarında su azaltıcı katkılarda kullanılması karışımların donma-çözülme performansını olumsuz etkilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Polikarboksilat eter esaslı su azaltıcı katkı, Yüzey aktif kimyasal madde, Harç karışımı, Beton karışımı

2021, ix + 94 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

Effect of Utilization of Polycarboxylate- based water reducing admixture containing different surface active agent on properties of cementitious systems.

Ayvaz EMIN

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ali Mardani-Aghabaglou

In this study, the utilization effect of high-range water reducing admixtures (HRWR) with different ethylene oxide/propylene oxide (EO/PO) based air-entraining surfactants on the permeability, compressive strength and freezing-thawing resistance of concrete mixtures was investigated. For this purpose, firstly, hybrid silicone air-entraining surfactants with a silicon content of 20, 33 and 38,5% were synthesized. Then, HRWRs containing 7 different air-entraining surfactants were produced by using the substitution and synthesis methods. In HRWRs produced by the substitution method, 3 and 5 wt.% of HRWR were substituted with EO/PO based hybrid silicone air-entraining surfactant. In the other method, EO/PO based hybrid silicon air-entraining macromonomers were bonded to the HRWR at ratios of 1, 3 and 5 wt.% during its synthesis process. According to the test results, replacing HRWR with hybrid silicone surfactants increased the admixture demand to provide the target slump value in concrete mixtures. The use of air-entraining surfactants containing 20% and 33% silicon in HRWR by substitution method positively affected the permeability and compressive strength of concrete mixtures, while the increase in this ratio to 38.5% by using the synthesis method did not affect these properties significantly. The presence of surfactant with 20% silicon in 3 and 5% of admixture and with 33% silicon in 5% of admixture positively affected the freezing-thawing resistance of concrete mixtures. However, the use of surfactants with 33% silicon content in 3% of admixture and 38.5% silicon in 1, 3 and 5% of admixture showed a negative effect on the freezing-thawing performance of the mixtures.

Key words: Polycarboxylate ether based water reducing admixture, Surface active agent, Mortar mixture, Concrete mixture.

2021, ix + 94 page

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konumunun belirlenmesinde, gelişmesinde, yazı kısmında ve her aşamasında yol gösterici önerileriyle bilgi ve tecrübelerini aktararak her zaman desteğini aldığım tez danışman hocam, sayın Doç. Dr. Ali MARDANI-AGHABAGLOU'ya en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarında yardımlarını ve kıymetli tecrübelerini hiç esirgenmeyen Dr. Öğr. Üyesi Süleyman ÖZEN'e,

Deneysel çalışmalarda kullanılan su azaltıcı katkıların temini için Başta Yüksek İnşaat Mühendisi Gökhan YILMAZ, Yüksek Kimyager Tolga KAPTI, Yüksek Kimyager Ayda ÜNLÜ ve Hüseyin ŞAHİN olmak üzere Polisan Kimya AŞ'ye,

Yapı malzemesi laboratuvarındaki çalışmalarında her zaman desteklerini aldığım Yüksek İnşaat Mühendisi Kemal KARAKUZU, Yüksek İnşaat Müh. Sultan Husein BAYQRA ve Yüksek İnşaat Mühendisi Veysel KOBYA'ya,

Yüksek Lisans eğitimim süresince 217M408 nolu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında aldığım burstan ve 1170284 proje numaralı TUBİTAK 1511 - TEYDEB Bilimsel Araştırma Altyapı Projesi kapsamında aldığım destekten dolayı TUBİTAK'a

Hayatım boyunca manevi desteklerini üzerimde hissettiğim anneme, babama, ablime ve bu yoğun çalışma sürecinde her türlü desteğini ve sabrını benden esirgemeyen, varlığı ile hayatıma değer katan eşim Safiia EMİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayvaz EMİN
.../.../.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Tarihçe ve Tanımlar	3
2.2.1. Katkıların birbiriyle ve çimentoyla uyumu	7
2.2.2. Doğal ve Sentetik Akışkanlaştırıcı Katkılar	7
2.2. Modifiye Edilmiş Katkıların Kimyası	8
2.2.1. Modifiye edilmiş Lignosülfonat esaslı katkıları (MLS)	8
2.2.2. Polinaftalin sülfonat esaslı katkıları (PNS)	9
2.2.3. Polimelamin sülfonat esaslı katkıları (PMS)	11
2.2.4. Polikarboksilat eter esaslı katkıları	12
2.3. Katkıların Çalışma Mekanizmaları	17
2.3.1. Dispersiyon kuvvetleri	18
2.3.2. Elektrostatik kuvvetler	18
2.3.3. Sterik kuvvetler	20
2.4. Hava Sürükleyici katkıları	22
2.4.1. Hava sürükleyici katkıların çalışma mekanizması	24
2.5. Modifiye Edilmiş Akışkanlaştırıcı Katkıların Betonun Taze Hal (Plastik) Özelliklerine Etkisi	27
2.5.1. Reolojik özellikleri	27
2.5.2. Çimentonun hidrasyon kimyası üzerindeki etkileri	30
2.5.3. İşlenebilirlik	33
2.5.4. Su azaltma etkisi	35
2.5.5. Hava içeriği	37
2.6. Beton Tasarım Parametreleri	40
2.7. Modifiye Akışkanlaştırıcı Katkıların Sertleşmiş Beton Özellikleri Üzerindeki Etkileri	42
2.7.1. Dayanım üzerine etkileri	42

2.7.2. Dayanıklılık (durabilite) üzerine etkileri.....	44
2.7.3. Donma çözünme direnci	45
2.7.4. Su geçirgenliği	46
2.7.5. Kimyasal geçirgenlik	47
3. MATERYAL VE YÖNTEM	48
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Karışım Oranı	48
3.1.1. Çimento	48
3.1.2. Agrega	49
3.1.3. Kimyasal katkı.....	51
3.1.4. Su.....	52
3.2. Deneysel Çalışma	53
3.2.1. Karışım Oranlarının Belirlenmesi	53
3.2.2. Karışımlarının hazırlanması	54
3.3. Yöntem	55
3.3.1. Su Emme Deneyi.....	55
3.3.2. Basınç Dayanımı	55
3.3.3. Kılcal Su Emme deneyi.....	56
3.3.4. Hızlı klor iyon geçirimsizliği deneyi.....	56
3.3.5. Basınçlı su altında su işleme derinliği.....	58
3.3.6. Donma çözünme deneyi	59
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	60
4.1. Taze hal özellikleri	60
4.2. Geçirgenlik Özellikleri (Transport Properties)	61
4.3. Basınç Dayanımı	67
4.4. Donma-Çözülme	69
5. SONUÇ	74
KAYNAKLAR	76
3.4. ÖZGEÇMİŞ.....	94

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Al_2O_3	Alüminyum Oksit
C_2S	Dikalsiyum Silikat
C_3A	Trikalsiyum Alüminat
C_4AF	Tetrakalsiyum Alumino Ferrit
CaO	Kalsiyum Oksit
K_2O	Potasyum Oksit
MgO	Magnezyum Oksit
Na_2O	Sodyum Oksit
SO_3	Kükürt Trioksit
SiO_2	Silisyum Dioksit

Kısaltmalar	Açıklama
ASTM	American Society for Testing Materials
BS	British Standart
MPa	Metrik Sistemin Basınç Birimi
TS EN	Türk Standartları, EN: Avrupa Normu
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
SD	Silis Dumanı
ITZ	Agrega-hamur Arayüzeyi
KYB	Kendiliğinden Yerleşen Beton
PMS	Polimelamin Sülfonat
PNS	Polinaftalin Sülfonat
PCE	Polikarboksilat Eter
LS	Lignosulfonat
HKS	Hava Sürükleyici Katkı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Bir lignosülfonat molekülünün tekrar eden birimi.	9
Şekil 2.2. Naftalinin ve sülfonat bileşiminin α ve β pozisyonlarında olan kimyasal yapısı	10
Şekil 2.3. Polinaftalin sülfonatların sentez aşamaları	10
Şekil 2.4. Polimelamin sülfonatların sentez aşamaları	11
Şekil 2.6. Su azaltıcı katkıların dağıtma etkisi a) topaklaşmış hamur; b) katkılı hamur.	19
Şekil 2.7. Katkıların sterik itme etkisi	21
Şekil 2.8. Sürfaktanların temel kimyasal yapısı	24
Şekil 2.9. HSK moleküllerinin sıvı faz- hava ara yüzünde dağılımı.....	26
Şekil 2.10. 28 günlük basınç dayanımı	43
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan agregaların granülometri eğrisi.	50
Şekil 3.2. Pan tipi beton mikseri.	55
Şekil 3.3. Kılcal su emme deney şeması.....	56
Şekil 3.4. Hızlı klor geçirimsizliği deney düzeneği.	57
Şekil 3.5. Su geçirimsizlik cihazı.....	58
Şekil 4.1. Karışımların içerdiği katkı miktarı ve yayılması arasındaki ilişki.....	60
Şekil 4.2. Beton karışımlarının 28 günlük su emme oranları.....	62
Şekil 4.3. Beton karışımlarının kılcal su emme değerleri.	63
Şekil 4.4. Karışımların kılcal su emme ve su emme oranları arasındaki ilişki.	64
Şekil 4.5. Karışımların klor-iyon geçirgenliği deney sonuçları.	64
Şekil 4.6. Klor iyon geçirgenliği ve su emme oranı arasındaki ilişki.	65
Şekil 4.7. Beton karışımların basınç altında su işleme derinliği sonuçları.	66
Şekil 4.8. Basınç altında su işleme derinliği-su emme oranı ve kılcal su emme arasındaki ilişki.	66
Şekil 4.9. Karışımların 28 günlük basınç dayanımı.	68
Şekil 4.10. Su Emme oranı- Basınç dayanımı ilişkisi	69
Şekil 4.11. 0, 100 ve 150 donma-çözülme çevrim sonrası beton karışımlarının basınç dayanım kaybı.	71
Şekil 4.12. 0, 100 ve 150 donma-çözülme çevrim sonrası beton karışımlarının UPV kaybı.....	71
Şekil 4.13. 150 donma-çözülme çevrim sonrası numunelerin durumu; (a) AA-5, AB-3 ve AB-5; (b) AC-5	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Su azaltıcı katkıların kimyasal esaslarına ve geliştirildiği yıllara göre sınıflandırılması	4
Çizelge 3.1. Çimentonun kimyasal bileşimi.	48
Çizelge 3.2. Çimentonun fiziksel ve mekanik özellikleri.	49
Çizelge 3.3. Beton karışımlarında kullanılan agregaların fiziksel özellikleri.....	49
Çizelge 3.4. Karışımlarda kullanılan agregaların elek analizi.	50
Çizelge 3.5. Hibrid silikon yüzey aktiflerin özellikleri.....	51
Çizelge 3.6. Su azaltıcı kimyasal katkı özellikleri.	52
Çizelge 3.7. EO/PO esaslı hibrid silikon yüzey aktif maddesi içeren ve içermeyen polikarboksilat eter esaslı su azaltıcı katkıların GPC analiz sonuçları.	52
Çizelge 3.8. 1 m ³ beton karışımında kullanılan teorik malzeme miktarlar ve BHA değerleri.....	53
Çizelge 3.9. 1 m ³ beton karışımında kullanılan düzeltilmiş malzeme miktarlar	54
Çizelge 3.10. Hızlı Klor İyon Geçirimsizlik deney sonuçlarına göre betonun klor geçirgenliği yönünden değerlendirilmesi.....	57
Çizelge 4.1. Başlangıç ve ikincil kılcal su emme oranları.	63
Çizelge 4.2. 150 donma-çözülme çevrimine maruz kalan 28 günlük numunelerin dayanım ve ultrases geçiş hızı değerleri.....	70

1. GİRİŞ

Literatüre göre beton karışımlarında kimyasal katkı kullanımı ile karışımların geçirimsizliğinin azalması üç farklı mekanizma ile sağlanmaktadır. Bunlar beton karışımlarında kontrollü şişme yaratmak, hava sürüklemek ve çözünmeyen kalıntı oluşturmak şeklindedir. Betonda kontrollü bir şekilde entrenjit oluşturulması sonucu meydana gelen şişme betondaki hava boşluklarını tıkararak karışımın geçirimsizliğini sağlamaktadır. Ancak, hava boşluklarının azalması ile karışımların donma çözünme direnci olumsuz etkilenmektedir. Diğer bir yandan beton karışımlarında çözünmeyen kalıntı içeren kimyasal katkı kullanımı karışımların boşluk miktarı azaltarak geçirimsizlik özelliğini iyileştirmektedir. Beton karışımlarında kontrollü, belirli miktar ve boyutta hava sürüklemek ise karışımların hem geçirimsizliğini hem de donma-çözünmeye karşı direncini arttırmaktadır. Betonun büyük boşluklarında bulunan suyun buza dönüşmesi sırasında hacmi artarak betonun içerisinde içsel gerilme olduğundan çatlak oluşumu kaçınılmaz hale gelmektedir. Hava sürükleme özelliği betonda üniform dağılmış küçük boşluklar oluşturur. Donma sırasında su bu küçük boşluklara itilerek donma direnci artırılmış olur.

Bu çalışmada, farklı yüzey aktif kimyasal maddeler içeren polikarboksilat eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı kullanımının harç ve beton karışımlarının bazı taze ve sertleşmiş hal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, ilk olarak silikon içeriği %20, 33 ve 38,5 olan hibrid silikon hava sürükleyici yüzey aktifler sentezlenmiştir. Daha sonra, ikame ve sentez metodu kullanılarak 7 farklı hava sürükleyici yüzey aktif içerikli su azaltıcı katkı üretilmiştir. İkame metodu ile üretilen su azaltıcı katkılarda, polikarboksilat eter esaslı su azaltıcı katkı yerine ağırlıkça %3 ve 5 oranında EO/PO esaslı hibrid silikon hava sürükleyici yüzey aktifler ikame edilmiştir. Diğer metotta ise su azaltıcı katkı sentezi sırasında ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında EO/PO esaslı hibrid silikon hava sürükleyici makromonomerler katkıya bağlanmıştır. Sentezlenecek su azaltıcı kontrol katkısının molekül ağırlığı ve yan zincir uzunluğu sırasıyla, 24000g/mol ve 2400 g/mol olacak şekilde sabit tutulmuştur. Kontrol katkısı olarak yüzey aktif kimyasal madde içermeyen polikarboksilat esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Söz konusu katkılar kullanılarak farklı harç ve beton karışımları

hazırlanmıştır. Hazırlanan harç karışımlarında yayılma, zamana bağı yayılma, hava miktarı ve birim hacim ağırlığı gibi taze hal özelliklerine ilaveten 28 günlük basınç dayanımları da ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara dayanarak taze hal ve dayanım açısından en iyi katkı seçimi yapılmıştır. Daha sonra seçilen katkıları kullanarak üretilen beton karışımlarının çökme, hava içeriği 28 günlük basınç dayanımı, su emme kapasitesi, kılcal su emme, klor iyon geçirgenliği, basınçlı su altında su işleme derinliği ve donma- çözünme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Katkı kullanım oranının çimentolu sistemlerin özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Katkıların etki mekanizması gözlemlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Tarihçe ve Tanımlar

Günümüzde çimentolu sistemlerin performansını artırmak için çeşitli özelliklerdeki katkı maddeleri aktif olarak kullanılmaktadır (Makshieva 2005, Izotov ve Sokolova 2006). Söz konusu katkı maddeleri terimi çözünür, çözünmez, inert, reaktif, sıvı ve katı olmak üzere inorganik ve organik yapıdaki kimyasal ve mineral maddeleri kapsamaktadır (Ramachandran ve ark., 1988).

ASTM C494 standardına göre, kimyasal katkılar; a) priz hızlandırıcı, b) priz geciktirici, c) su azaltıcı, d) su azaltıcı ve priz geciktirici, e) su azaltıcı ve priz hızlandırıcı, f) yüksek oranda su azaltıcı ve g) yüksek oranda su azaltıcı ve priz geciktirici olarak yedi farklı sınıfa ayrılmaktadır. Bu çalışmada, kullanılacak su azaltıcı katkılar, organik veya inorganik bileşenlerden oluşmakta olup beton karışımlarında istenilen kıvamı sağlamak için gereken su miktarını azaltmak amacıyla kullanılmaktadır.

Çizelge 1.1'de su azaltıcı katkıların zamanla içeriğinin ve etkinliğinin gelişimi gösterilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi su azaltıcı katkı teknolojisinde 1932'den başlayan bir gelişim mevcut ve günümüzde de bu gelişmeler hızla devam etmektedir.

Çizelge 1.1. Su azaltıcı katkıların kimyasal esaslarına ve geliştirildiği yıllara göre sınıflandırılması (Komarinskiy 2013).

Geliştirildiği yıl	Grup	Kimyasal esası	Su azaltma oranı %	İsmlendirme
1932	1	Sülfoaftalen - Formaldehit PNS	5-15	LSTM, CDSK-1, Plastiment BV 40
1936	2	Modifiye edilmiş Lignosülfonatlar LS	15-25	C-3, 40-03, Dophen, Mighty, Cormix, Crizo Fluid
1960	3	Sülfomelamin- Formaldehit PMS	15-30	NIL-10, Melment, Konplast, Zikament-FF
1993	4	Polikarboksilat esaslı PA	20-30	Melflux 1641 F, Woerment FM 787
1997	-	Polikarboksilik eter esaslı PE veya PCE	25-40	Sika ViskoCrete-20HE, 20 GOLD
1997	-	Akrilik kopolimer CAE	25-40	Flux 1

Yaygın olarak kullanılan su azaltıcı katkıların çimentolu sistemlerde su azaltma kapasitesi açısından sıralaması aşağıda verilmiştir (Nkinamubanzi ve ark., 2016):

- Su azaltma özelliği yaklaşık %10 olan lignosülfonatlar (LS) esas olarak çimentolu karışım uygulamalarında işlenebilirliği arttırmak amacıyla kullanılmaktadırlar.
- Polinaftalin sülfonatlar (PNS) olarak da bilinen sülfonatlanmış naftalin formaldehit kondensatları kil mineralleri ile zayıf bir etkileşime girerek %30'a kadar su azaltma özelliğine sahiptirler.

- Polimelamin sülfonat (PMS) veya sülfonatlı melamin formaldehit kondensatları, çimentolu sistemlerdeki su içeriğinin %20-30'dan daha fazla bir oranda düşürülmesini sağlamaktadırlar.
- Polikarboksilatlar ve akrilik kopolimerler (PCE'ler) gibi sentetik polimerlerin, çok yönlü kimyasal yapıları nedeniyle %40'a kadar su azaltma özellikleri vardır. Ancak karışımlarda bulunan kil mineralleri bu katkıların performansını olumsuz yönde etkileyebilmektedir.

Bilindiği gibi çimentolu karışımlarda su azaltıcı kimyasal katkıların kullanımı topaklaşmayı önlediği gibi dayanım ve dayanıklılık gereksinimini sağlamak için çimento miktarında artış gerektirmeden daha düşük maliyetli beton üretimine olanak sağlamaktadır. Katkıların sağladığı yüksek akışkanlık performansı sayesinde vibratör vb., aletler kullanılmadan ve daha düşük işçilik maliyetine sahip kendiliğinden yerleşen beton karışımlarının üretimi mümkün olmuştur (Komarinskiy 2013).

Beton karışımlarının mekanik ve taze hal özelliklerini iyileştirmek amacı ile birden fazla farklı tip kimyasal katkıların birlikte çeşitli kombinasyonlarla kullanıldığı bilinmektedir (Meng 2011, Beresford 2011). Çimentolu sistemlerde, kompleks katkı maddelerinin kullanılması, karışımın çeşitli parametrelerini iyileştirmektedir. Ayrıca, bazı durumlarda ortaya çıkan olumsuz yan etkileri önlemekte de yararlı olmaktadır (Wang 2014, Łazniewska-Piekarczyk ve Szwabowski 2012). Örneğin, akışkanlaştırıcı katkı kullanımıyla karışımın hava içeriğinin artması köpük giderici katkı ilavesiyle önlenmektedir (Golaszewski ve ark. 2005, Chia 2007). Karışımın hava içeriğinin düşük olduğu durumlarda ise karışıma hava sürükleyici katkı maddeleri ilave edilmektedir. Karışıma hava sürükleyici katkı ilavesi çimentolu sistemlerin plastik viskozitesini düşürerek işlenebilirlik performansının artmasında katkı sağlamaktadır (Struble ve Jiang 2004, Rajamane ve ark. 2002).

Su azaltıcı kimyasal katkılar, betonun karışımının sertleşmiş hal özelliklerini önemli ölçüde etkilemeden belirli bir işlenebilirlik düzeyine kadar, su/çimento oranını azaltılmasına olanak sağlamaktadır (Vatin ve ark. 2015). Uygulamada, bu etki üç şekilde kullanılmaktadır:

- 1) Karışıma su azaltıcı katkı maddesinin ilave edilmesiyle su/çimento oranında bir azaltma yapılarak kontrol karışımıyla aynı işlenebilirliğe, ancak daha yüksek dayanıma sahip beton üretimi mümkün olmaktadır.
- 2) Beton karışım oranlarında değişiklik yapılmadan, ölçme suyunun bir parçası olarak katkı doğrudan betona eklenirse, kontrol betonuyla benzer dayanım değerlerinde, ancak daha yüksek işlenebilirliğe sahip bir beton üretilebilmektedir.
- 3) Karışımın dayanıklılığını ve mühendislik özelliklerini olumsuz etkilemeden aynı su/çimento oranı ile ancak daha düşük çimento dozajı kullanarak kontrol betonuyla benzer işlenebilirlik ve dayanım özelliklerine sahip bir beton üretilebilmektedir.

Beton karışımlarda çok küçük ve iyi dağılmış hava kabarcık ağı elde etmek için karışımlara hava sürükleyici kimyasal katkı ilave edilmesi gerekmektedir (Gelardi ve ark. 2016). Betona sürüklenen hava yalnızca hava sürükleyici katkının etkisiyle değildir. Betonun karışımı sırasında tutulan hava kabarcıkları söz konusu hava sürükleyici katkıları tarafından stabilize olmakta ve düzenli hale gelmektedir (Marchon ve ark. 2016, Gagné 2016).

Betonda hava içeriğinin artırılması betonun dayanımında azalmaya yol açtığı bilinmektedir. Lomboy ve arkadaşları (Lomboy ve Wang 2010) betonda sürüklenen hava içeriğinin her %1'lik artışına karşılık ortalama olarak basınç dayanımında %5 oranında düşüşler meydana geldiğini bildirmişlerdir. Ancak sürüklenen hava sayesinde, betonun donma-çözülme etkilerine karşı dayanıklılığı artabilmektedir (Zhang ve ark. 2011, Hogberg 1971). Hava sürükleyici katkı maddelerinin kullanımı karışımlarda su azaltıcı katkıların neden olduğu ayrışmaya karşı direncini de güçlendirmektedir (Barabanshchikov ve ark. 2015, Korsun ve Korsun 2015, Korsun ve ark. 2015, Korsun ve Korsun 2014). Ayrıca yüksek oranda su azaltıcı katkılarla birlikte hava sürükleyici katkı maddelerinin kullanılması, beton karışımının taze hal özelliklerinin gelişmesine yardım etmektedir. Özellikle karışımların işlenebilirliğini artırılmasıyla, ince kesitli ve sık donatılı uygulamalarda betonun yerleştirilebilmesi açısından işçilikte kolaylık sağlamaktadırlar (Komarinskiy ve Chervova 2015).

2.2.1. Katkıların birbiriyle ve çimentoyla uyumu

Kimyasal katkıların çimentolu sistemlere ilavesiyle beklenen olumlu etkilerin yanında bazen olumsuz etkilerde ortaya çıkabilmektedir. Bu durumda kullanılan katkıların çimento ile uyumlu olmadığı söylenmektedir (Bahurudeen ve ark. 2014, Sosa ve ark. 2012, Vatin ve ark. 2011). Bu bağlamda Barabanshchikov ve arkadaşlarının (Barabanshchikov ve Komarinskiy 2014, Barabanshchikov ve ark. 2014) naftalen ve lignosülfonat bazlı su azaltıcı katkıların çeşitli çimento türleriyle uyumlu olmasına rağmen polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkı kullanıldığı durumlarda bazı olumsuz etkilerin meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Örneğin; Yüksek oranda su azaltıcı katkı ve hava sürükleyici katkılarının birlikte kullanıldığı karışımlarda iki ana sorun oluşabilmektedir;

- 1) Betonun kıvamında (çökme değerinde) artış olacağından dolayı sürüklenen hava içeriğinde azalma meydana gelebilir.
- 2) Karışım içerisindeki hava boşluk sisteminde ve aralık faktöründe değişiklikler meydana gelebilir (Mielenz ve Sprouse, 1979).

2.2.2. Doğal ve Sentetik Akışkanlaştırıcı Katkılar

Su azaltıcı kimyasal katkıların kullanımı 1930'lara dayanmaktadır. Doğal polimer esaslı katkıları sayı olarak sınırlı olmalarına rağmen sentetik olanlara kıyasla daha düşük üretim maliyetleri nedeniyle beton endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal polimerler: Nişasta, doğal sakız (reçine) ve bitki proteini içeren polimerlerdir. Buna, Welam sakızı, lignin, agar (deniz yosunlarından elde edilen jelatinimsi madde) örnek olarak verilebilir. Sentetik polimerler: Etilen ve vinil tabanlı polimerlerdir. Polietilen oksit, polikarboksilat, poliakrilat ve polivinil alkol gibi maddeler bu gruba örnek olarak verilebilir. Genel olarak, bu katkıları işlenebilirliği arttırmayı, düşük su/çimento oranına bağlı olarak betonun mekanik özelliklerini geliştirmeyi ve çimentonun rasyonel kullanımını sebebiyle nihai üründe tasarruf etmeyi sağlamaktadırlar (Puertas ve ark. 2005).

En yaygın kullanılan sentetik polimerler esaslı akışkanlaştırıcı katkıları ise genel olarak polinaftalin sülfonatlar, polimelamin sülfonatlar ve polikarboksilat kopolimerler olmaktadır. Bu katkıları daha yüksek dispersiyon yeteneğine sahip olduklarından doğal polimer esaslı veya diğer düşük veya orta menzilli su azaltıcılara kıyasla daha yüksek oranda su kesme özelliğine sahiptir. Sentetik akışkanlaştırıcı kimyasal katkıları 1960'larda tanıtıldı ve bazıları baskın sterik etkiler göstermesine rağmen genellikle çoğu çimento ile elektrostatik etkileşim göstermektedirler. Söz konusu katkıları günümüzde çok sayıda uygulamada başarılı bir şekilde yüksek performanslı beton geliştirmeyi mümkün kılmışlardır (Nkinamubanzi ve ark., 2016).

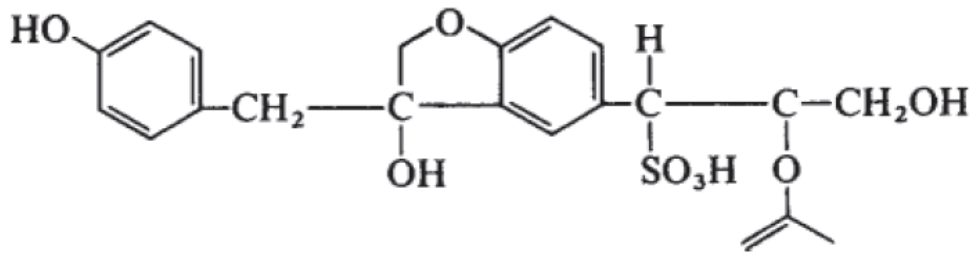
2.2 Modifiye Edilmiş Katkıların Kimyası

Burada, modifiye edilmiş lignosülfonat esaslı (MLS), polinaftalin sülfonat esaslı (PNS), polimelamin sülfonat esaslı (PMS) ve polikarboksilat eter esaslı (PC) kimyasal katkıların yapısı hakkında bilgi verilmektedir.

2.2.1. Modifiye edilmiş Lignosülfonat esaslı katkıları (MLS)

Lignin, ahşap bileşiminin yaklaşık %20'sini oluşturan, doğal ve yenilenebilir bir biopolimerdir. Söz konusu bu karmaşık malzeme selülozdan sonra dünya üzerindeki en bol bulunan ikinci organik moleküldür. Dünya genelindeki lignin üretiminin çoğunluğu enerji geri kazanımı ve kâğıt hamuru kimyasallarının yenilenmesi için kullanılmaktadır. Sadece %5'i kimyasal bir ürün olarak değerlendirilmektedir. Ahşaptan kâğıt hamuru üretimi işlemi sırasında, lignin ve selülozun ayrışma ürünleri, ligninin sülfonasyon ürünleri, çeşitli karbonhidratlar (şekerler) ve serbest sülfürlü asit veya sülfatlar içeren yan ürün şeklinde bir atık likör oluşur. Sonraki nötralizasyon, çökeltme ve fermantasyon süreçleri sonucunda çeşitli saflık ve bileşime sahip bir dizi lignosülfonat elde edilebilir (Hester 1979). Bu malzemelerin özelliği nötralize edici alkali türü, selüloz pişirme işlemi, fermantasyon derecesi ve hatta selüloz hammaddesi olarak kullanılan ahşabın türü ve yaşı gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir (Mielenz ve Sprouse 1979). Harcanan likördeki toplam katkıların yaklaşık %25'ini, betonun priz süresi üzerinde güçlü bir geciktirici etkiye sahip olabilecek şekerler oluşturur (Marchon ve Flatt 2016b).

Şeker içeriği yüksek olan katkıların betonun priz süresi üzerinde istenmeyen değişiklikler yaratmaktadır. Betonun priz süresini etkileyen Lignosülfonatlar, çökeltme, termik alkali reaksiyon, ultrafiltrasyon veya amin ekstraksiyonu işlemleriyle saflaştırılabilir ve şeker içeriği azaltılabilir. Bununla birlikte, şeker içermeyen Lignosülfonatlarda belirgin bir priz geciktirme etkisi göstermektedir. Böylece şekerlerin rolü genellikle ikincil veya tamamlayıcı olarak ifade edilmektedir (Reknes ve Gustafsson 2000). Lignosülfonat molekülü, hidroksil, karboksil, metoksil ve sülfonik asit grupları içeren bir fenilpropan bloğu olmaktadır (Ouyang 2006). Önceden küresel bir mikrojel birimi olarak sunulan LS'lerin yapısı günümüzde rastgele dallanmış polielektrolit makromoleküller olarak tanımlanmıştır (Myrvold 2008). Bir lignosülfonat molekülünün tekrar eden biriminin yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir.

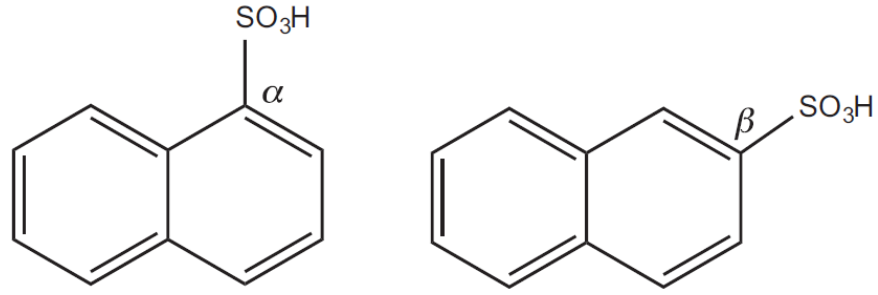


Şekil 2.1. Bir lignosülfonat molekülünün tekrar eden birimi.

2.2.2. Polinaftalin sülfonat esaslı katkıları (PNS)

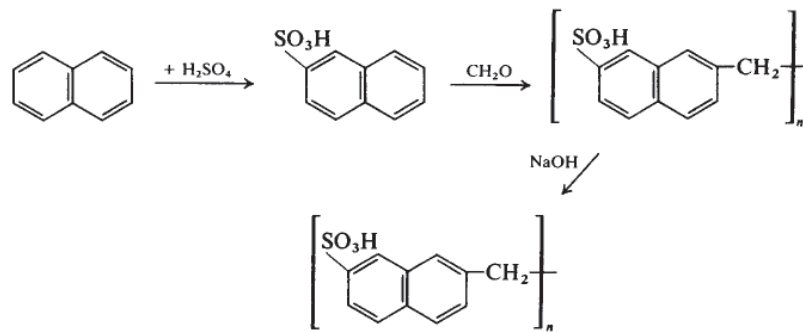
1930'larda geliştirilmiş sülfonatlanmış naftalin formaldehit kondensatları (SNFC) olarak da bilinen PNS'ler ilk olarak tekstil kimyasallarında ve sentetik kauçuğun üretiminde kullanılmıştır. 1960'ların sonunda Japonya'da beton katkı maddesi olarak ilk sentezlenen yüksek oranda su azaltıcı katkı üretiminde kullanılmıştır.

PNS sentezinin ilk aşaması naftalinin sülfürik asit ile sülfonasyonudur. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi naftalinin simetrisinden dolayı, hidrojenin sülfonat ile birleşmesi α veya β olmak üzere iki pozisyonda gerçekleşebilmektedir (Gelardi 2016).



Şekil 2.2. Naftalinin ve sülfonat bileşiminin α ve β pozisyonlarında olan kimyasal yapısı (Gelardi, 2016).

α -izomeri 100°C'nin altındaki sıcaklık koşullarında oluşurken, β -izomeri termodinamik açıdan daha kararlı olması ile birlikte 150°C'nin üstündeki sıcaklıklarda sentezlenebilmektedir (Piotte 1993). Sülfonasyon kalitesi ve tipi büyük bir önem taşımaktadır. Çünkü α -naftalin sülfonik asidin ve sülfürik asidin kalıntıları büyük ölçüde PNS'nin yoğunlaşmasını etkilemektedir. Ayrıca, sadece β -naftalin sülfonik asit ile polimerize edilmiş PNS'ler beklenen dispersiyon etkisini göstermektedir (Piotte 1993). β -izomeri, naftalinin, sülfonatin oluşumuna elverişli koşullar altında, oleum veya sülfür trioksit ile sülfonasyonu sonucunda elde edilebilmektedir. Ardından β -izomerinin formaldehid ile reaksiyona sokulması polimerizasyona yol açmaktadır. İstenen polimerizasyon derecesi elde edildikten sonra (moleküler ağırlık zamana bağlıdır), PNS üretiminin üçüncü ve son adımı gelmektedir. Bu aşama polimetilen naftalin sülfonik asidin sodyum hidroksit veya kireç ile nötrleştirilmesinden oluşmaktadır (Mollah ve ark. 2000). Jiang ve ark. (2001) PNS sentezinde sülfonasyon derecesinin yaklaşık %90 oranında olduğunu belirtmiştir. Polinaftalin sülfonatların sentez aşamaları Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



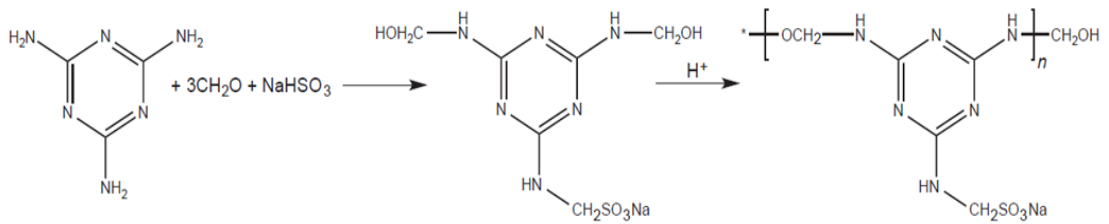
Şekil 2.3. Polinaftalin sülfonatların sentez aşamaları (Gelardi 2016).

Günümüzde, beton teknolojilerinde kullanılan PNS ve PMS'nin beton özellikleri üzerindeki performansı iyi bilinmektedir. İyi bir ticari PNS polimerinin sülfonasyon derecesi yaklaşık %90'dır ve bu grupların %85'inden fazlası β -pozisyonundadır. Çapraz bağlara sahip polimer zincirlerinin maksimum esnekliğini korumak için kontrol altında sentez gerçekleştirilmelidir (Piotte 1993, Nkinamubanzi 1993).

Bu işlem parametrelerine ek olarak, bu tür katkı maddelerini etkilemenin tek etkili yolu, PNS durumunda 32-75 kD aralığında moleküler ağırlıklarının değiştirilmesidir (Spiratos ve ark. 2003). Bu da sadece dar bir çeşitlilik sağlamaktadır, bu nedenle çimento ile uyumsuzluk esas olarak çimentodan kaynaklanmaktadır. Daha spesifik olarak, yukarıda belirtildiği gibi, çözünür alkali ve C_3A içeriği önemli bir rol oynamaktadır.

2.2.3. Polimelamin sülfonat esaslı katkıları (PMS)

Bu tip kimyasal ürünler ilk olarak 1950'lerde çeşitli endüstriyel alanlar için bir dispersant (dağıtıcı madde) olarak geliştirilmiştir (Flatt 2009). Ancak 1970'lerde su azaltma özelliği keşfedildikten sonra beton endüstrisinde yaygın olarak kullanılmıştır. Polimelamin sülfonatlar veya sülfonatlı melamin formaldehit kondensatları (SMFC) adı verilen bu sentetik katkıları yüksek oranda su azaltıcı kimyasal katkıları türü olmaktadır. PMS'lerin sentezi birkaç adımda gerçekleşmektedir. İlk olarak, formaldehitler alkali koşullar altında melaminin amino grupları ile reaksiyona girmesiyle metilolanmış bir melamin elde edilmektedir. Aynı alkali koşullar altında, metilol gruplarından birini sülfonlatmak amacıyla sodyum bisülfid kullanılır. Son olarak, polikondansasyon yöntemi ile polimerizasyon asidik koşullar altında gerçekleştirilmektedir. Ph değerinin yükseltilmesi reaksiyonu durdurur. Polimelamin sülfonatların sentez aşamaları Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Polimelamin sülfonatların sentez aşamaları (Gelardi ve Flatt 2016).

Pojana ve ark. (2003), PMS'lerin PNS'lere kıyasla çok daha yüksek bir ortalama oligomerik birim sayısına (yaklaşık 50-60) sahip olduğunu belirtmiştir (yaklaşık 10). Bu da PMS'lerin daha karmaşık dallanmış moleküler bir yapıya sahip olduğu anlamına gelmektedir.

PNS'ler ve PMS'ler benzer şekilde üretildiğinden, aynı dönemde geliştirildiğinden ve kullanıldığından, her iki kimyasalın kullanımı, stabilitesi ve toksisitesi üzerine literatürde çok sayıda karşılaştırmalı çalışma bulunmaktadır. Literatüre göre, bu katkıların aynı su azaltma veya plastikleştirme kabiliyetine sahip olmalarına rağmen, PMS'li çimento hamurlarında kıvam kaybının daha yüksek olduğu görülmüştür. PMS'lerin priz geciktirme özelliği daha zayıf olduğundan prekast beton endüstrisinde sıklıkla tercih edilmektedirler (Flatt ve Schober 2012). Ancak PMS'lerin çözeltilerinde serbest formaldehitlerin bulunma ihtimali bu kimyasalların kullanımını sınırlandırılabilirliği bildirilmiştir. Serbest formaldehitler 1981'den itibaren kanserojen maddeler listesine dâhil edilmiştir (Kanserojenler Raporu 2011 Report on Carcinogens, 2011).

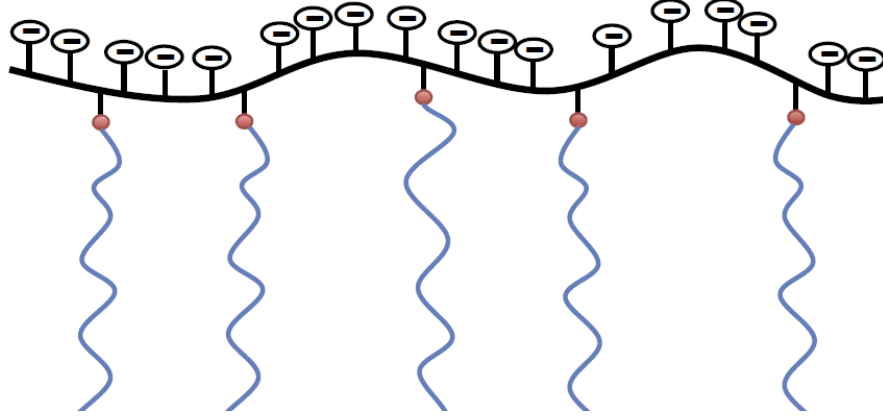
Toksisitedeki bir diğer önemli husus, bu kimyasal katkıların inşaat sahalarında kullanıldığı zaman çevre üzerindeki etkisidir (Redín ve ark. 1999, Ruckstuhl ve Suter 2003, Pojana ve ark. 2003). Ruckstuhl ve Suter (2003), çalışmalarında İsviçre'de inşa edilen bir tünele yakın yeraltı sularında PNS'lerin oligomerlerinin (dört polimerizasyon derecesine kadar) bulunduğunu ifade etmişlerdir.

2.2.4. Polikarboksilat eter esaslı katkılar

Polikarboksilat esaslı katkılar 1980'lerin ortalarında geliştirilmiştir. Yüksek oranda su azaltma özelliğine sahip polikarboksilatlar tarak şeklinde olan eşpolimerlerden oluşmuştur (Tsubakimoto ve ark. 1984).

Tarak şeklindeki eşpolimerlerin yapısı genellikle, polieterlerden oluşan iyonik olmayan yan zincirlerin bağlandığı, omurga denilen karboksilik grupları taşıyan bir ana zincirden oluşmaktadır. Şekil 2.5'te söz konusu bu eşpolimer yapısı gösterilmiştir (Gelardi ve

Flatt 2016). Bu kimyasal katkıları literatürde polikarboksilat eterler, polikarboksilat esterler veya polikarboksilatlar (PCE) olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.5. Polikarboksilat esaslı katkıların tarak benzeri yapısının şematik görünümü (Gelardi ve Flatt 2016).

Katkıda bulunan karboksilik gruplar ana zincirin negatif yüklü olmasını sağlamaktadır. Bu sayede, kimyasal katkı pozitif yüklü çimento tanelerine adsorbe olmaktadır. Çimento tanelerinin aynı yüke sahip olması sonucu kimyasal olarak taneler arası oluşan itirme kuvveti topaklaşmayı önlemektedir. Diğer yandan çimento tanesine adsorbe olmayan yan zincirler taneler arası fiziksel olarak itme kuvveti oluşturarak sterik etki topaklaşmayı engellemektedir. Adsorpsiyon büyük ölçüde serbest karboksil gruplarının sayısına bağlı iken, sterik stabilizasyon ise adsorbe olan polimerin yan zincirlerinin sayısına ve uzunluğuna bağlıdır (Flatt ve ark. 2009, Nawa ve ark. 2000). Ayrıca moleküler ağırlık dağılımı PCE'lerin adsorpsiyon davranışında belirgin bir rol oynamaktadır (Winnefeld ve ark. 2007). Bununla birlikte, katkı polimerinin tüm yapısal parametreleri adsorpsiyonu farklı boyutlarda etkilemektedir (Marchon ve ark. 2013).

Bilindiği gibi, su azaltıcı katkıının moleküler yapısı katkı performansını ciddi mertebede etkilemektedir. Polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkıların geniş bir moleküler yapı tipine sahip olduğu araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Marchon ve ark. 2016). Dolayısıyla katkı kimyasal yapısının uyarlanması ve geliştirilmesiyle farklı özelliklere sahip su azaltıcı katkı üretilmesi sağlanmaktadır.

Polikarboksilat esaslı katkıların etkinliğini belirleyen başlıca faktörler aşağıda sıralanmıştır:

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

Polikarboksilat esaslı katkıların sentezlenmesinde iki ana sentetik yaklaşım kullanılmaktadır. Bunlardan ilk, karboksilik grupları taşıyan bir monomerin ve yan zinciri taşıyan bir monomerin serbest radikal eşpolimerizasyonu olmaktadır. Bu yaklaşım basit deneysel prosedüründen ve uygun maliyetinden dolayı özellikle endüstride en yaygın kullanılan yöntem olmaktadır. Ayrıca, radikal eşpolimerizasyon, farklı monomer türlerinin ana zincire dahil edilmesi için ideal bir yaklaşım olmaktadır. Bu yaklaşımla katkı ana zincir boyunca olan yan zincirlerin gradyanı biçiminde dağılmaktadır.

Diğer yaklaşım ise monofonksiyonel PEG ile önceden oluşturulmuş bir omurga taşıyan karboksilik grupların polimer analog esterleşmesi ya da amidasyonu olmaktadır. Bu yaklaşımda, ana zincir uzunluğunun sabit olması nedeniyle daha dar bir yapı dağılımına ve daha düşük moleküler ağırlıklara sahip katkıların üretimini mümkün kılmaktadır. Aynı zamanda, bu yaklaşımla sentezlenen katkılarda yan zincirler ana zincir boyunca uniform bir şekilde dağılmaktadır (Aitcin ve Flatt 2016).

Ana zincirin kimyasal yapısı ve özellikleri

Akrilik esaslı katkılarda ana zincir eşpolimerlerinin monomer birimi akrilik asit iken, ana ve yan zincirler arasındaki bağ bir ester veya amid bağı olabilmektedir (Liu ve ark. 2013).

Akrilik veya maleik asit bazlı kompleks eter bağı, çimentolu sisteminin sulu fazı alkali ortamında hidrolize eğilimli olmaktadır. Yan zincirlerin bir bölümünün ayrışması (ayrılması), serbest karboksil gruplarının sayısında bir artışa neden olmaktadır. Böylece zamanla daha yüksek bir yük yoğunluğuna ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesine sahip PCE'ler oluşmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesindeki değişim, çimento hamurunun işlenebilirlik kaybını telafi edebilmektedir (Miao ve ark. 2013). Doğrusu bu özellik çimentolu sistemlerin zamana bağlı performansını geliştirmek amacıyla üretilen katkılar için kullanılmaktadır. Çapraz bağlara sahip akrilik esaslı PCE'ler benzer şekilde çimentolu sistemlerde zamanla kıvam koruma kabiliyeti göstermektedir. Miao ve arkadaşları (2013) çalışmalarında aşırı dallanmış bir yapıya sahip PCE'yi bu tür katkılara örnek olarak sunmuşlardır.

Akrilik asit yerine metakrilik asit kullanılırsa, üretilen PCE'lerin yan zincirleri hidrolize karşı daha dirençli olmaktadır. Ester bağının hidrolizi, katkı yapısına daha kararlı bağlara sahip asitler ikame edilerek aşılabilmektedir. Örnek olarak amid, imid ve eter bağları bu amaçla PCE'lerin yapısına sıklıkla dahil edilmektedir (Yamamoto ve ark. 2004).

Ayrıca, PCE üretiminde, alil eter makromonomerleri sıklıkla akrilik asit, maleik asit veya maleik anhidrit ile kopolimerize edilmektedir. Alil eter esaslı PCE'ler metakrilik esaslılara kıyasla genellikle daha düşük bir adsorpsiyon yeteneğine sahip olmasına rağmen kıvam koruma performansı açısından daha başarılı bir davranış sergilemektedir (Liu ve ark. 2013). Ayrıca, bu katkılar silis dumanı içeren karışımlarda daha etkili olduğu bildirilmiştir (Schröfl ve ark. 2012). Plank ve Sachsenhauser (2006), alil-ü-metoksipoletilen ve glikol-maleik anhidrit eşpolimerlerini, birincil yapısı iyi tanımlanmış bir alternatif monomer birimleri şeklinde sentezlemişlerdir. Ne maleik

anhidrit ne de alil ester monomerleri izole bir şekilde polimerizasyona uğramadığı bildirilmiştir. İzoprenil oksipol (etilen glikol) makromonomerleri, eter bağları ile bağlanan yan zincirlere sahip PCE'lerin üretilmesi amacıyla Yamamoto ve ark. (2004) tarafından akrilik asit ile eşpolimerize edilmiştir.

PCE'nin ana zincirini oluşturan monomerin tipi kimyasal katkının performansını büyük ölçüde etkilemektedir. Örneğin, akrilik ve maleik esaslı kimyasal katkıların ana zincirinin yapısı aynı görünmesine rağmen, bu tür PCE'ler farklı adsorpsiyon davranışı sergilemektedir. Ana zincirin esnekliği stiren monomerleri gibi ara moleküllerin yapıya ilave edilmesiyle değiştirilebilmektedir (Gelardi ve ark. 2016).

Güçlü bağ kurma kabiliyetine sahip silil fonksiyonel gruplarının metakrilik bazlı PCE'lerin ana zincirinde bulunması ile katkı adsorpsiyon özelliğinin arttırdığı tespit edilmiştir (Witt ve Plank 2012).

Amfoterik PCE'ler, kimyasal katkının adsorpsiyonunu iyileştirmek amacıyla kalsiyum konsantrasyonuna bağlı olarak silisyum dioksit veya kalsiyum silika hidrat gibi negatif yüklü bileşikler kullanılarak sentezlenmiştir. Bu amfoterik PCE'ler, kuaterner amonyum gruplarıyla ana zincirin karboksil gruplarını taşıyan monomerlerin polimerizasyonu sonucunda elde edilerek önemli avantaj sağlamıştır (Miao ve ark. 2011).

Tarak şekilli su azaltıcı katkılar polifosfonik asit esaslı olmaktadır. Kimyasal yapısı PCE'ye benzer olmakla birlikte ana zincir fosfonik gruplardan oluşmaktadır (Bellotto ve Zevnik, 2013). Bu tip kimyasal katkıların kendiliğinden yerleşen beton uygulamalarında etkili olduğu ve karışım bileşenlerinde yapılan küçük değişikliklere karşı daha stabil olduğu belirlenmiştir. Ancak, söz konusu katkıların önemli ölçüde bir priz geciktirme etkisine sahip oldukları bildirilmiştir (Bellotto ve Zevnik 2013).

Yan zincirin kimyasal yapısı ve özellikleri

PCE'lerin üretiminde kullanılan yan zincirler genellikle 750 ila 5000 g/mol molar kütleli polietilen glikol (PEG) gruplarından oluşmaktadır. Farklı kütlelere ve dolayısıyla

uzunluklara sahip PEG'ler yük yoğunluğunu dengelemek amacıyla aynı polimere dahil edilebilmektedir. PEG yan zincirleri PCE'ye yüksek hidrofilik özellik kazandırmaktadır. PCE'lerin hidrofilik özellikleri, PEG yerine polipropilen oksitten (PPO) oluşan yan zincirler kullanılarak azaltılabilmektedir. Ayrıca söz konusu PCE'lerdeki PPO yan zincirleri karışımlarda hava sürüklenmesini olumsuz yönde etkileyerek hava içeriğinin azalmasına sebep olabilmektedir (Hirata ve ark. 2000).

Hidroksil grupları içeren ve PEG yan zincirlere sahip PCE, metakrilik asit ve ω -hidroksi PEG metakrilat makromonomerinin radikal eşpolimerizasyonu sonucu üretilmektedir. Performans açısından, bu PCE'ler metoksi gruplarını içeren kimyasal katkıları gibi davrandığı bildirilmiştir (Plank ve ark. 2008).

Tarak benzeri su azaltıcı kimyasal katkılarda yaygın olarak yan zincir polimerleri olarak PEG veya PEG/PPO tercih edilmektedir. Bununla birlikte, farklı tiplerde yan zincirlerin kullanılması da etkili bir yaklaşım olarak görülmektedir. Örneğin, yan zincirler olarak etoksillenmiş poliamidler ve PEG içeren PCE'lerin akışkanlaştırıcı katkı olarak çok etkili olabileceği ve su/çimento oranını 0.12'ye kadar düşürebileceği bildirilmiştir (Amaya ve ark. 2003).

2.3 Katkıların Çalışma Mekanizmaları

Çimentolu sistemlerin işlenebilirlik kabiliyeti bir yandan parçacıklar arasındaki çekim ve itme kuvvetleri arasındaki dengeye diğer yandan karışım içinde meydana gelen kesme kuvvetlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Eğer çekim kuvvetleri baskın olursa parçacıklar topaklaşır ve karışım yüksek kayma gerilmesine sahip olur. Ancak itici kuvvetler baskın olursa, karışımın dağılımı daha stabil olmaktadır (Gelardi ve Flatt 2016). Yüksek oranda su azaltıcı katkıların kayma gerilmesi üzerindeki etkisi, çimento parçacıkları arasındaki genel çekim kuvvetini azaltan tanecikler arası itici kuvvetin meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır (Winnefeld ve ark., 2007).

2.3.1. Dispersiyon kuvvetleri

Van der Waals kuvvetleri olarak da adlandırılan dispersiyon kuvvetleri, elektromanyetik dalgaların yayılmasıyla bir parçacık içindeki yerel dalgalanmalar nedeniyle diğer bir parçacıkta bir tepki meydana gelmesi sonucu oluşmaktadır (Russel ve ark. 1992). Aynı izotropik maddeden yapılmış iki parçacık için bu etkileşim her zaman birbirlerini çekici bir davranış sergilemektedir.

İki küresel parçacık arasındaki çekim kuvvetleri nedeniyle oluşan dispersiyon potansiyeli (ψ_{vdW}) parçacıkların yarıçapları (a_1, a_2) ve aralarındaki mesafeye (h) bağlı olarak değişmektedir. Bu potansiyel Hamaker (1937) tarafından aşağıdaki eşitlikle formülize edilmiştir:

$$\psi_{vdW} = -AH_{(a_1, a_2, h)} \quad (1)$$

burada A Hamaker sabiti ve H_a geometrik faktördür.

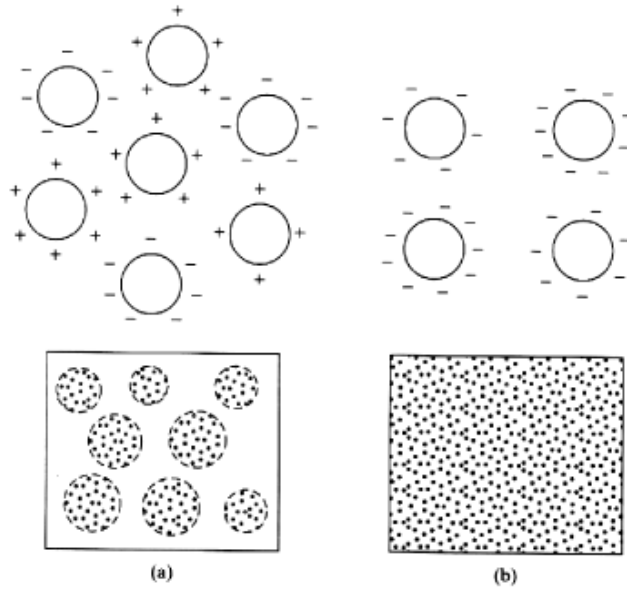
Mikroskopik teoride, Hamaker sabitinin parçacıklar arası mesafeden bağımsız olduğu varsayılmaktadır. Bununla birlikte, belirli bir mesafenin ($> 5-10$ nm) ötesinde, parçacıkların dipolleri arasında etkileşim yavaşlayabilmektedir. Bu nedenle Hamaker sabitinin değeri parçacıklar arası mesafenin artışı ile azalmaktadır.

Çimentolu sistemlerin kayma gerilmesinin hesaplanmasında kullanılan maksimum çekim kuvveti çok küçük bir mesafede meydana gelmektedir. Bu ayırma mesafesi adsorbe edilmiş polimerlerin yoğunluğu ile arttırılabilir bile çok etkili olmamaktadır. Bu nedenle, bir çimentolu sistemin dispersiyon kuvvetlerinin büyüklüğünü tahmin etmek için mikroskopik teori kullanılabilir (Gelardi ve Flatt 2016).

2.3.2. Elektrostatik kuvvetler

Su azaltıcı katkı maddeleri, çimento tanelerinin topaklaşmasını önleyerek karışım akışkanlığını arttırmaktadır. Çimento hamurunun topaklaşmasına sebep olan çekim

kuvvetleri, negatif yüklü PNS ve PMS gibi polimerlerin çimento tanesi üzerinde tutunması sonucu, nötr veya negatif yüklü hale gelmekte ve böylece dispersiyon etkisi oluşmaktadır (Ramyar, 2007). Katkının etkisiyle katı-sıvı arayüzeyinde oluşan kuvvetler, karışımın kararlılığını etkilemektedir. Çimento tanelerinin benzer elektriksel yük taşıması nedeniyle aralarında bir itme kuvveti oluşmaktadır. Bu elektriksel yükler yeterince fazla ise taneler topaklaşma oluşmaksızın birbirinden ayrı kalmaktadır. Şekil 2.6'da su azaltıcı katkının çimento tanelerinin dağıtılmasında olan etkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Su azaltıcı katkıların dağıtma etkisi a) topaklaşmış hamur; b) katkıli hamur (Mindess ve ark. 2003).

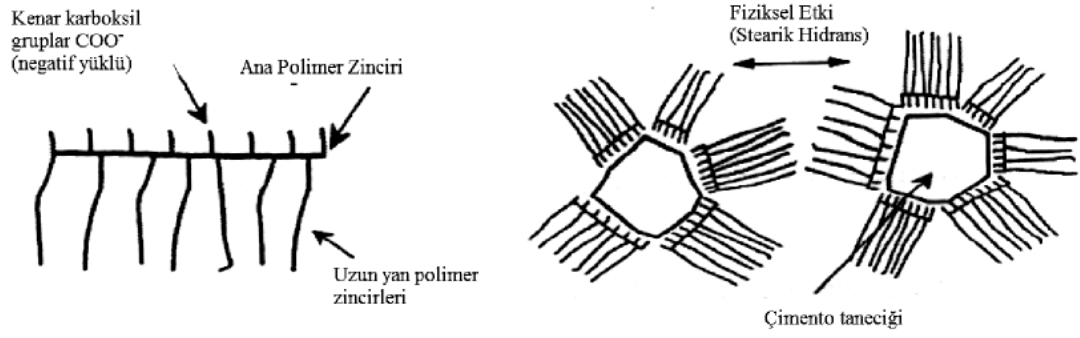
Bilindiği gibi katı maddelerinin çoğu suyun içinde iyonize olmaktadır. Bunun nedeni, yüksek dielektrik geçirgenliğe sahip suyun iyonlar için iyi bir çözücü olmasıdır (Ramyar 2007).

Su azaltıcı katkıların adsorpsiyonu zeta potansiyeli deneyi ile de ölçülebilmektedir. Ancak polikarboksilat esaslı katkıların potansiyeli, sterik itki kuvvetinin daha belirleyici olduğundan, katkı adsorpsiyonu TOC (Total organic carbon analizer) analizi ile belirlenmektedir. Su azaltıcı katkı içermeyen çimentolu sistemlerin zeta potansiyel değerleri hem negatif hem de pozitif olabilmektedir. Ancak her zaman küçük bir değer olmaktadır (Nagele 1985, 1986; Flatt ve Bowen, 2007). Katkının çimento yüzeyine adsorpsiyonu sırasında, su azaltıcı katkı çimento partiküllerine başlangıç zeta

potansiyelinden daha büyük bir negatif potansiyel kazandırmaktadır. Örneğin lineer su azaltıcı kimyasal katkıları içeren çimento parçacıklarında -30 mV ila -50 mV arası zeta potansiyel değerleri tespit edilmiştir (Ernsberger ve France 1945, Daimon ve Roy 1979, Flatt ve Bowen 2006). Lewis ve arkadaşlarına (2000) göre bu yükler sadece polimerlerin partiküllerin yüzeyine adsorpsiyonu sonucu ortaya çıkan yüklerle değil, aynı zamanda bazılarının adsorbe olmuş katmanın üzerinde yer almasıyla da ilişkili olarak değişmektedir. Eski nesil su azaltıcı katkıları çimentolu sistemlerin zeta potansiyelinin mutlak değerini (daha negatif değerler) arttırdığından, bu tür katkıların birincil mekanizması elektrostatik stabilizasyon olduğu yıllardır düşünülmektedir. Bununla birlikte bağlayıcı olarak beyaz Portland çimentosu kullanıldığı durumlarda bu tip katkılarda zeta potansiyel değerinin maksimum 7,5 mV olarak ölçüldüğü belirtilmiştir (Lewis ve ark. 2000). Yazarlar, zeta potansiyeli değerinin düşük olmasını daha önceki çalışmalara kıyasla ölçümlerin daha konsantre bir çözeltide gerçekleştirildiğinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Bu bağlamda, polinaftalen sülfonatların (PNS) seyreltilmiş koşullar altında beyaz çimentoya ve ayrıca γ -C₂S'ye (inert toz) adsorbe edilmesi sonucunda zeta potansiyel değerleri, çözeltideki Ca⁺ iyonlarının düşük konsantrasyonu nedeniyle, çok daha büyük değerler aldığı görülmüştür (Lewis ve ark. 2000).

2.3.3. Sterik kuvvetler

Polikarboksilat esaslı katkıların dispersiyon etkisi sterik (fiziksel-geometrisel) engelleme özelliği ile açıklanmaktadır (Mindess ve ark., 2003). Şekil 2.7'de görüldüğü gibi, polimer moleküllerindeki yan zincirler çimento taneleri arasında fiziksel bir bariyer oluşturarak topaklaşmayı önlemektedir. Sterik etki, elektrostatik etkinin aksine, çimento bileşiminden kaynaklanan, boşluk çözeltisindeki iyon tipi ve yoğunluğundan çok daha az etkilenmektedir. Sterik itkinin etkinliğinde ana zincir uzunluğu, yan zincirlerin uzunluğu ve yan zincirler arası mesafe önemli rol oynayan parametreler olarak bilinmektedir (Flatt ve Schober 2012).



Şekil 2.7. Katkıların sterik itme etkisi (Mindess ve ark. 2003).

Uchikawa ve arkadaşları (1997) tarafından sterik itici kuvvetlerin çimento parçacıklarının dağılmasında elektromanyetik kuvvetlere göre daha etkili olduğunu söylemişlerdir. Tarak şeklindeki eşpolimerlerin geliştirilmesiyle, yüksek oranda su azaltıcı katkıların dispersiyon mekanizmasında sterik itmenin önemli bir rol oynadığı anlaşılmıştır (Uchikawa ve ark. 1997, Flatt ve ark. 2001). Sterik kuvvetlerin, partiküllerin yüzeyinde adsorbe edilen polimerlerin varlığı nedeniyle ortaya çıktığı ve bu kuvvetlerin itici ve entropik (dağıtıcı) kökenli olduğu vurgulanmıştır.

Sterik itmeyi tanımlamak için çeşitli ifadeler önerilmiştir. Çoğu çalışmada karıştırmanın sebep olduğu olumsuz entropi, adsorbe edilmiş tabakaların üst üste binmesinden partiküller arasındaki mesafenin bu tabakanın kalınlığının iki katından daha az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu kuvvetin büyüklüğü, adsorbe yönteminin yanı sıra adsorbe edilmiş polimerin miktarına veya yüzey kaplama kapasitesine ve çözücünün doğasına bağlıdır (Gelardi ve Flatt 2016).

Su azaltıcı kimyasal katkıların mantar tipi adsorpsiyon morfolojisi (polimer zincirlerinin yüzeyden belirli bir mesafede yoğunlaşması) ile adsorbe edildiği varsayılarak, de Gennes (1987) tarafından ölçekleme teorisi geliştirilmiştir. Bu teori kullanılarak sterik kuvvetler hesaplanabilir.

Genel olarak, model türünden bağımsız, sterik kuvvetin, adsorbe olmuş tabakaların üst üste binmesinin başlamasından hemen sonra Van der Waals kuvvetini dengelediği belirlenmiştir. Palacios ve arkadaşları (2012) tarafından gerçekleştirilen atomsal kuvvet

mikroskopisi çalışmaları sonucu bu tabakanın kalınlığının 1.8 nm olduğu söylenmiştir. Sonuç olarak, parçacıklar arasındaki maksimum çekim kuvveti, adsorbe edilen tabakanın kalınlığının iki katına eşit bir mesafede Van der Waals kuvvetine eşit olduğu bildirilmiştir. Ancak, bu durumun sadece yüksek yüzey kaplama kapasitesine sahip sistemler için geçerli olduğu söylenmiştir. Polimerler tane yüzeylerini örtemediğinde, durumun daha karmaşık hale geldiği beyan edilmiştir (Kjeldsen ve ark. 2006). Ortalama sterik kuvvet değerleri istatistiksel olarak hesaplanarak kullanım alanları genişletilebilir (Flatt ve Schober 2012).

2.4 Hava Sürükleyici katkılar

Hava sürükleyici katkıların (HSK) keşfi, beton tarihindeki en önemli teknolojik gelişmelerden biridir. HSK'lar esas olarak çeşitli yüzey aktif maddelerin karışımlarıdır. Yüzey aktif maddelerin (sürfaktanların) bu süreçte oynadığı rolü anlamak için kimyasal özelliklerini öğrenmek önemlidir.

Hava sürükleyici katkıların üretimi için uygun olan farklı tiplerde çok sayıda yüzey aktif kimyasal katkı kullanılmaktadır. Bu bağlamda uygulamada kullanılan hammaddelerin bazıları nötrale aşıp reçineleri, yağ asidi tuzları, alkil-aril sülfonatlar, alkil sülfatlar ve fenol etoksilatlar olarak sıralanabilir (Marchon ve ark. 2016).

Hava sürükleyici katkılar, çimentolu sistemlerde kılcallık ile su emilimini azaltırken, karışımın içerisinde küçük hava kabarcıkları oluşturarak çimentolu sistemleri daha stabilize hale getirmekte (Seabra ve ark. 2007, Hartman ve ark. 2009, Neville ve Brooks 1987), karışımın işlenebilirliğini arttırmakta, yoğunluğu azaltmakta (Seabra ve ark. 2007, de Oliveira Romano ve ark. 2015), çimentonun hidrasyon reaksiyonlarını geciktirmekte (Mendes ve ark. 2017), termal iletkenliği azaltmakta (Mendes ve ark., 2019) ve kohezyonu iyileştirmektedir (Barabanshchikov ve Komarinskiy 2015).

Taze betondaki toplam hava hacmini ölçmek için iki standart test yöntemi bulunmaktadır. Geleneksel agregalarla üretilen betonlar için ASTM C231 standardına göre basınç yoluyla ve hafif veya çok gözenekli agregalarla üretilen hafif betonlar

için ASTM C173 standardına göre hacimsel yöntemle hava içeriği tespit edilmektedir. Ancak toplam hava hacmini ölçmek için bu test yöntemlerinin kullanılması, hava kabarcıklarının boyutuna ve aralığına dair herhangi bir gösterge sağlamamaktadır (Hartman ve ark. 2009).

Hava sürükleyici katkı içermeyen beton karışımlarında karıştırma esnasında çimento hamuru veya harç içinde sıkışan hava kabarcıkları stabil olmadığından birleşerek daha büyük kabarcıklar oluşmaktadır. Bu büyük kabarcıklar, kaldırma kuvveti nedeniyle betonun üst yüzeyine doğru hareket etme eğiliminde olmaktadır. Betonun sıkışması için uygulanan vibrasyon ve benzeri yöntemler, bu eğilimi hızlandırarak hava kabarcıklarının karışımdan çıkmasına sebep olmaktadır. Böylece betonda tutulan havanın nihai hacmi genellikle %3 seviyesinde ve hava kabarcıklarının çapı 0,3-5 mm aralığında olmaktadır (Mendes ve ark. 2019). Çimentolu sistemlerde bulunan bu stabil olmayan büyük hava kabarcıkları betonu donma-çözülme çevrimlerine karşı etkili bir şekilde koruyamadığı bildirilmiştir (Pigeon ve Pleau 1995). Söz konusu korumanın sağlanması için çok büyük olmayan, belirli büyüklükte hava kabarcıklarının beton karışımı içerisinde düzenli ve belirli aralıklarla bulunması gerekmektedir. Bu bağlamda çimentolu sistemlere hava sürükleyici kimyasal katkıları ilave edilmektedir (Aİtcin 2016b).

Hava sürükleyici katkıların çimentolu sistemlerde 2 ana çalışma mekanizmasına sahip olduğu Du ve Folliard, (2005) tarafından açıklanmıştır. Birinci mekanizma, hava sürükleyici katkı moleküllerinin hidrofilik özellikleri nedeniyle çimento parçacıklarının yüzeyinde bulunan pozitif alanlara sabitlenmesi şeklinde açıklanabilmektedir. İkinci mekanizma ise belirli molekül tiplerinin, suyun ara yüzünde bir zar oluşturan çözünmeyen hidrofobik bir kalıntı oluşturmaları olmaktadır. Böylece hava kabarcıkları, dispersiyonu destekleyen yeterince kalın ve güçlü bir katı film ile kaplanmaktadır. Sonuç olarak hava kabarcıklarının birleşmeleri önlenmiş olmakta ve belirli mesafede kalmaları sağlanmaktadır (Myers 2006). Hava kabarcıklarının birbirinden mesafesi, betonun donma-çözülme çevrimlerine karşı korunma derecesini etkileyen çok önemli bir parametre olduğu Aİtcin (2016b) tarafından bildirilmiştir. Bu parametre, boşluk faktörü olarak da adlandırılmaktadır. Boşluk faktörü, ASTM C457'ye göre optik bir

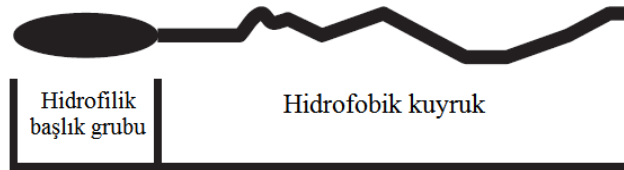
mikroskop altında beton yüzeyinde görünen hava kabarcıklarının arasındaki ortalama mesafe ölçülerek belirlenmektedir.

ASTM C233 ve C260 standartları, hava sürükleyici beton katkı maddeleri için test yöntemlerini kapsamaktadır. Uygun bir hava sürükleyici katkı dozajı kullanılarak elde edilen uygun bir kabarcık ağının hacimsel yüzeyi genellikle 25 mm^{-1} 'den fazla olmaktadır (Pigeon ve Pleau 1995). Bu gereksinimin yerine getirilmesi için genellikle $200 \text{ }\mu\text{m}$ 'den daha düşük bir aralık faktörüyle betonun üretilmesi gerekmektedir (Saucier ve ark. 2009).

Beton karışımlarda kullanılan hava sürükleyici katkı miktarı çimento inceliğine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Marchon ve ark. 2016). Aynı miktarda çimento içeren karışımlarda, daha yüksek incelik derecesine sahip örnek için katı yüzeylerde emilen HSK miktarı artmaktadır. Böylece karışım içerisine yeterince hava kabarcıklarının sürüklenmesi ve stabilizasyonu için daha fazla HSK ihtiyacı ortaya çıkmaktadır (Marchon ve ark. 2016).

2.4.1. Hava sürükleyici katkıların çalışma mekanizması

Genel olarak HSK'lar, farklı molekül ağırlığa ve adsorpsiyon özelliklerine sahip yüzey aktif maddelerin karışımlarından oluşmaktadırlar. Sürfaktanların temel kimyasal doğası Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



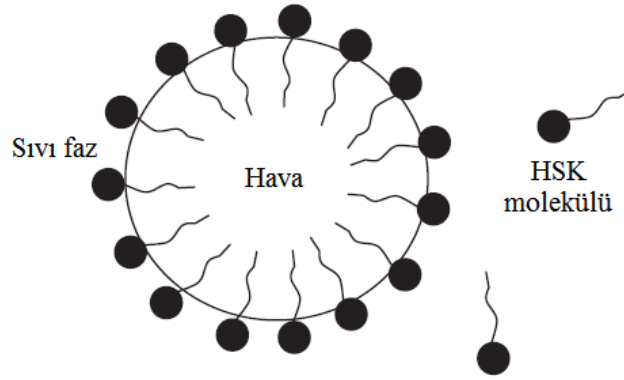
Şekil 2.8. Sürfaktanların temel kimyasal yapısı (Chatterji 2003).

Güçlü bir su çekimine sahip olan kimyasal birim hidrofilik başlık olarak adlandırılmaktadır. Suyu iten moleküler bileşense hidrofobik kuyruk olarak tanımlanmaktadır. Hidrofilik başlığın elektriksel yükü negatif ise anyonik, pozitif ise kationik, nötr ise nonyonik ve hem negatif hem de pozitif yüklü ise amfoterik

olabilmektedir (Myers 2006). Amfoterik molekül hem negatif hem de pozitif bir yük içerir veya potansiyel olarak içerebilmektedir. Ancak HSK'ların çoğu, oluşturdukları hava boşluklarının stabilitesi nedeniyle anyonik karakterdedir (Dodson 1990).

Beton sisteminde, agregaların toplam katı yüzey alanına katkısı, çimentolu malzemelere kıyasla önemsizdir. Çimento parçacık yüzeylerinin iyonik olduğunu ve yüksek serbest yüzey enerjisi içerdiğini düşünmek mantıklıdır. Serbest yüzey enerjisini azaltmak için yüzey aktif madde moleküllerinin çimento parçacıklarının yüzeylerine ve önceden çökelmiş hidrasyon ürünlerine adsorpsiyonu termodinamik etkiler açısından tercih edilmektedir (Du ve Folliard 2005).

Yüzey aktif madde moleküllerinin karışım içerisindeki dağılımı rastgeledir. Bununla birlikte, adsorbe olmuş moleküller, sıvı faz ile yüzey aktif madde arasındaki olumsuz etkileşimleri en aza indirme eğiliminde olan dağılım yönlerine sahiptirler. Şekil 6'da karışım içerisinde tutulan hava ve çevresindeki sıvı faz arasındaki, tek tabaka halinde hizalanan HSK molekülleri gösterilmektedir. HSK moleküllerinin hidrofobik kuyrukları, su moleküllerinin hidrofobik gruplar tarafından dağıtılmasını önlemek ve böylece sistemin toplam serbest enerjisini düşürmek amacıyla hava boşluklarına itilmektedirler. Yüzey aktif madde moleküllerinin hidrofilik başlıkları arasındaki karşılıklı itme kuvveti, sıvı fazın çekim kuvvetini azaltarak yüzey geriliminde azalmaya neden olmaktadır (Du ve Folliard 2005). İyonik HSK'ların itici kuvvetlerinin elektrostatik bileşeni nedeniyle, yüzey gerilimini azaltmadaki etkinlikleri, iyonik olmayan HSK'lardan daha yüksektir. Yüzey aktif maddelerin doğası ve konsantrasyonu, yüzey gerilimi (serbest yüzeyin enerjisi) ve boşluk sisteminin stabilitesi gibi faktörler, hava kabarcıkları ile sıvı faz arasındaki arayüzün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemektedir. Sürfaktan molekülleri arasındaki elektrostatik ve sterik itme kuvvetleri, hamur fazındaki hava kabarcıklarını stabilize etmeye yardımcı olmaktadır. Ayrıca karışımındaki iyonlar, organik maddeler ve polimerler yönlendirilmiş HSK molekülleri ile karmaşık etkileşimler yoluyla arayüz özelliklerini etkilemektedirler (Du ve Folliard 2005).



Şekil 2.9. HSK moleküllerinin sıvı faz- hava ara yüzünde dağılımı.

Şekil 2.9'dan da görüldüğü gibi karışıma ilave edilen HSK'nın karışım içerisindeki konumuna göre miktarı aşağıdaki denklemle ifade edilebilir.

$$A = A_S + A_I + A_B \quad (2)$$

burada A : karışım sistemine ilave edilen toplam HSK miktarı, A_S : katı yüzeylere adsorbe edilen veya emilen yüzey aktif madde miktarı, A_I : sıvı fazda serbest halde bulunan katkı miktarı, ve A_B ise sıvı faz ile hava ara yüzünde konsantre edilen yüzey aktif madde miktarını belirtmektedir (Du ve Folliard 2005).

Çimentonun devam eden hidrasyonu nedeniyle sisteminin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sürekli değiştiği ve bu bağlı sürfaktanların bu üç durumdaki dağılım dengesinin de dinamik olarak değişeceği bildirilmiştir. Sürfaktanın A_S bileşeninin, hava kabarcığı oluşumuna ve stabilizasyonuna çok az katkıda bulunduğu ancak A_B kısmının ise sürüklenen hava kabarcıklarının tutulmasından ve stabilizasyonundan sorumlu olduğu ifade edilmiştir. Katkının A_I kısmı adsorbe olan A_S ve A_B kısımları arasındaki dengeyi sağlamada önemli rol oynadığı vurgulanmıştır (Du ve Folliard 2005).

2.5 Modifiye Edilmiş Akışkanlaştırıcı Katkıların Betonun Taze Hal (Plastik) Özelliklerine Etkisi

2.5.1. Reolojik özellikleri

Çimentolu sistemlerin reolojik özellikleri, çimento hidratasyonu ürünlerinin partikülleri arasındaki çekme ve itme kuvvetlerinin doğası ile ilgilidir. Bu bağlamda Van der Waals çekim kuvvetleri sadece 5-7 nm'ye kadar olan tanecikler arası mesafelerde çok etkilidir. Bu kuvvetlerin zıttına çimento parçacıklarının yüzeyindeki serbest valans değerlerine sahip Ca, Al ve Si atomlarının katyonik doğasından dolayı elektromanyetik itme kuvvetleri meydana gelmektedir (Schober ve Flatt 2006). Bu durumda oluşan itme kuvveti, Van der Waals kuvvetlerinin etkisinden daha küçük olmaktadır. Ancak parçacıkların su molekülleri tarafından kaplanması nedeniyle parçacıklar arası mesafe 15 nm'ye kadar düşmektedir. Böylece Van der Waals kuvvetleri etkinliğini kaybetmektedir.

Su azaltıcı katkı maddelerinin etkinliği, kimyasal bileşimine ve ilave edildikleri betonların karışım oranlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Yüksek oranda su azaltıcı katkıların betonun reolojik özellikleri üzerindeki etkileri aşağıdaki gibi açıklanabilir:

- Çimento parçacıklarının yüzeyine adsorbe olan polimer miktarı çimentolu sistemin reolojik özelliklerini önemli mertebelerde etkilemektedir (Winnefeld ve ark., 2006).
- Su azaltıcı katkıları çimentolu sistemlerin hem akma gerilmesini hem de plastik viskozitesini düşürmektedir. Daha yüksek dozajlarda (örneğin PNS için %0,8) (Rixom 1974), akma gerilmesi sifıra yaklaşarak sistem esasen Newtonian sıvısına dönüşebilmektedir.
- Çimento bileşimindeki karma oksitlerin miktarı reolojik davranışı etkilemektedir. Böylece düşük C_3S/C_2S ve C_3A/C_4AF oranlarına sahip çimentolu sistemlerin viskozitesi daha yüksek olmakta ve su azaltıcı katkının etkisini azalmaktadır (Rixom ve Mailvaganam 1986).

- Çimentoya adsorbe olan katkı miktarı ile görünür viskozite arasında ters orantılı bir ilişkin var olduğu bildirilmiştir (Asakura 2014). Bu ilişki doygunluk seviyesine ulaşana kadar eğrisel devam etmektedir.
- Çimentolu sistemlerin reolojik özelliklerini etkileyen çimento kaynaklı faktörlerin, etki şiddeti sırasına göre çimentonun inceliği ile C₃A ve eşdeğer alkali içeriği olduğu bildirilmiştir. Bu faktörlere ilaveten, çimenton üretiminde kullanılan alçı türü ve miktarı ile su azaltıcı katkı yan zincir yoğunluğunun çimento katkı uyumuna etkisi olduğu vurgulanmıştır (Mardani-Aghabaglou 2016).
- Çimentonun Blaine yüzey alanı görünen viskoziteyi doğrudan etkilemektedir. Yüzey alanının artmasıyla sistemin viskozitesi de artış göstermektedir (Nawa ve Eguchi 1992).
- Reolojik özellikler üzerinde, karıştırma enerjisi ve ayrışma sorunlarının yanı sıra, agregaların bileşimi de önemli bir rol oynamaktadır. Şişme etkisi oluşturan killerin PCE esaslı katkıları içeren betonun taze hal özelliklerini olumsuz etkilediği tespit edilmiştir (Marchon ve ark. 2016).
- Düşük su/çimento oranına sahip karışımlarda, uzun yan zincirlere ve yüksek karboksilik asit/ester oranına (C/E) sahip PCE polimerleri, kısa yan zincirlere ve düşük C/E oranına sahip polimerlere göre daha etkili olmaktadır (Winnefeld ve ark. 2007).

Karışımların içerdiği kimyasal katkı türü ve miktarı çimentolu sistemlerin kayma gerilmesi değerlerinde değişikliğe neden olmaktadır. Mork (1996) normal su azaltıcı katkı içeren çimentolu sistemlerin kayma gerilmesi ve plastik viskozitesinin azaldığı, yüksek oranda su azaltıcı katkı içerenlerin ise kayma gerilmesi azalırken, plastik viskozitesinin arttığını ileri sürmektedir. Her iki katkı tipi için de, plastik viskozitedeki değişikliklerin yüksek katkı dozajlarında daha belirgin olduğu vurgulanmıştır. Benzer şekilde Smeplass (1994), betonda yüksek oranda su azaltıcı katkı kullanımını esas alarak katkının çimentolu sistemlerde kayma gerilmesini azalttığı, ancak plastik viskozite üzerinde çok az bir etkiye sahip olduğunu tespit etmiştir. Ho ve ark. (2002), gerçekleştirdikleri karşılaştırmalı çalışmada farklı yüksek oranda su azaltıcı katkıların

çimento hamurunun kayma gerilmesini azalttığını, ancak plastik viskozitede minimum azalmaya neden olduklarını görmüşlerdir.

Tattersall (1991), karışımlara yüksek oranda su azaltıcı katkı maddesinin ilave edilmesinin, düşük kum içeriğine ($K/A=0.35$) sahip betonda viskozitede bir artışa neden olduğunu, ancak yüksek kum içeriğine sahip ($K/A=0.45$) betonda viskozitenin azalmasına yol açtığını belirlemiştir.

Billberg ve ark., (1996), melamin ve naftalen esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı kullanımının kayma gerilmesinde ve plastik viskozitede bir azalmaya sebep olduğunu tespit etmişlerdir.

Tattersall (1991), naftalin ve melamin esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkıların etkinliklerinin çimentonun özelliklerine bağlı olarak değiştiğini ileri sürmüştür. Ayrıca, karışımlarda çimento içeriğinin artırılması ile katkı maddelerinin etkinliğini arttırmadığını iddia etmiştir. Faroug ve ark., (1999) PNS ve PMS esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkıların etkinliklerinin düşük su/çimento oranlarında daha belirgin olduğunu tespit etmişlerdir.

Hava sürükleyici katkıların taze çimento hamurunun reolojisi üzerindeki etkileri, katkının kendisinden ve sürüklenen havanın varlığından kaynaklanan değişiklikler açısından değerlendirilebilmektedir (Winnefeld ve ark. 2007). Hava sürükleyici katkıları, özellikle kötü sınıflandırılmış agregalara sahip karışımlar için işlenebilirliği arttırmada yardımcı olmaktadır. Sürüklenen hava, betonu kohezif hale getirip işlenebilirlik yönünden olumlu yönde etkilese de havanın aşırı miktarda sürüklenmesi betonun fazla yapışkan olmasına dolayısıyla yerleştirilebilmesinin zorlaşabilmesine sebep olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca betona hava sürüklenmesi karışımın ayrışma ve terleme riskini azalttığı bildirilmiştir (Kosmatka ve ark., 2002). Betonda hava sürükleyici katkı kullanımını plastik viskoziteyi, eşik kayma gerilmesinden çok daha fazla azalttığı Tattersall (1991) tarafından tespit edilmiştir. Benzer olarak Mork (1996) yaptığı çalışmalarda düşük miktarda kullanılan hava sürükleyici katkının plastik viskoziteyi azalttığını ve kayma gerilmesini daha yüksek dozlarda düşürebildiğini ileri sürmüştür.

Betonda, söz konusu plastik viskozitedeki azalmanın, küresel hava kabarcıklarının “bilyeli yatak” etkisi yaratmasından kaynaklandığı beyan edilmiştir (Winnefeld ve ark. 2007).

Tattersall ve Banfill'e (1983) göre bazı durumlarda çimento hamuruna hava sürüklenmesi akma gerilmesini artırabilmektedir. Bu artışın, hava sürükleyici katkı maddesi tarafından hava kabarcıkları üzerine uygulanan görünür negatif yükten kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu negatif yük, hidrate çimento tanelerini çekerek çimento tanecikleri arasında köprüler oluşturmaktadır (Myers 2006).

2.5.2. Çimentonun hidrasyon kimyası üzerindeki etkileri

Çimentolu sistemlerde yüksek oranda su azaltıcı katkı kullanılması hidrasyon mekanizmalarını etkileyerek karışımların taze halde işlenebilirlik performansını artırmaktadır. Su azaltıcı katkılarının etkisi, katkının katı madde oranına, miktarına ve molekül ağırlığına, katyon tipine, çimentodaki C_3A /alçı oranına, sülfat tipine ve sıcaklığa bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Ramachandran ve ark. 1988, Massazza ve ark. 1977, Mardani-Aghabaglou 2016).

Su azaltıcı katkı maddelerinin molekülleri ile çimento hidratlarının molekülleri arasındaki bağın doğası birçok çalışmada elektrik etkisini esas alarak açıklanmıştır (Özen 2019). Örneğin lignosülfonat moleküllerinin çimento yüzeyine adsorbe işlemi çimento parçacıklarında ve katkıda bulunan elektriksel yükün etkisi ile olmaktadır (Mailvaganam ve ark. 1983, Hester 1978). Hidroksikarboksilik asit esaslı katkılar için de benzer süreç geçerlidir (Collepari 1976).

Tüm su azaltıcı katkı maddelerinin yalnızca hidrate olmayan değil aynı zamanda hidrasyona uğramış portland çimentosu taneciklerine de adsorbe olduğu tespit edilmiştir (Roskopf ve ark. 1975). Örneğin Jolicoeur ve diğerleri (1994) tarafından hidroksikarboksilik asit (salisilik asit) ile yapılan model çalışmalarında katkının C_3A hidratları ile izole halde bir reaksiyona girdiği tespit edilmiştir. Ayrıca Collepari (1976) lignosülfonat esaslı katkıların, C_3A tarafından C_3S 'ye göre daha hızlı adsorbe

olduğunu belirlemiştir. Bunun nedenini C₃A molekülerinin daha hızlı hidratasyona uğraması olarak ileri sürmüşlerdir.

Su azaltıcı kimyasal katkılarının çimento hidratasyonunu geciktirdiği bilinmektedir (Nkinamubanzi ve ark. 2016). Bu bağlamda söz konusu bu etki çimentolu sistemlerin priz sürelerini de doğrudan etkilemektedir. Su azaltıcı kimyasal katkıların betonun priz süreleri üzerindeki etkisi, katkı tipi, çimento bileşimi ve özellikle betona ilave edilme şekli ve amacı gibi bir dizi faktöre bağlı olarak değişmektedir. Yüksek düzeyde işlenebilir beton elde etmek için doğrudan katkı ilavesiyle, başlangıç ve bitiş priz süreleri SMF < SNF < PCE sırasına göre artmaktadır (Comparet 2004). Karışımın çökme değeri sabit tutularak karışıma katkı ilave edilmesiyle su/çimento oranı azaltıldığında, priz süresi çok etkilenmemektedir. PNS ve PMS katkıları içeren karışımların priz sürelerinde küçük bir azalma ancak PCE esaslı katkıları içeren karışımlarda hafif bir artış olabildiği vurgulanmıştır. Fakat her iki şekilde de bu etkinin bir saatten fazla olmadığı beyan edilmiştir (Comparet 2004, Middendorf ve Singh 2007).

Tüm su azaltıcı katkıları (lignosülfonatlar hariç) arasında gerçekleştirilen karşılaştırmalı çalışmalarda, eşit dozlarda kullanılmaları durumunda, PCE'lerin en yüksek geciktirici etki yarattığı görülmüştür (Hanehara ve Yamada 1999, Robeyst ve De Belie 2009). Bu gecikmenin sistemindeki fazlardan (reaktan veya ürün) birine PCE'nin adsorbe olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

PCE'lerde yan zincirin olup olmaması da çimentolu sistemlerin hidratasyonu üzerinde etkisi olduğu bildirilmiştir. Yan zincirleri olmayan metakrilat monomerlerine sahip ana zincirlerden oluşan bir polimerin, mümkün olan en yüksek yük yoğunluğuna sahip bir polimerden beklendiği gibi çimento hidratasyonu üzerinde en yüksek etkiyi gösterdiği gözlenmektedir (Winnefeld ve ark 2007a). Bununla birlikte, Eusebio ve ark. (2011) sadece poliakrilat asit monomerlerinden oluşan bir ana zincirin C₃S hidratasyonunu etkilemediğini beyan etmiştir.

Regnaud ve ark. (2011), çimentolu sistemlerde bulunan farklı akrilat ve metakrilat esaslı PCE'lerin çimento hidratasyon mekanizmalarına etkisini incelemiştir. Metakrilat

esaslı PCE'nin neden olduğu priz gecikmesinin başlangıçta adsorbe edilen polimerlerin miktarına bağlı olduğunu, akrilat esaslı PCE'nin neden olduğu priz gecikmesinin ise gözeneklerde bulunan çözültide kalan polimer miktarına bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Genellikle yüksek oranda su azaltıcı katkı maddesinin karışımların işlenebilirliği arttırmak amacıyla kullanılması betonun priz süresini geciktirmektedir. Ancak karışım suyunu azaltmak amacı ile kullanıldığı durumda önemli ölçüde bir gecikmeye neden olduğu ifade edilmiştir (Ramachandran 1981).

Saucier ve Cameron (1991) tarafından yapılan çalışmada, portland çimentosu için izotermal koşullar altında hidrasyonun hangi değişimlere uğradığı aşağıdaki gibi açıklanmaktadır.

- Sodyum oleat bazlı hava sürükleyici katkıları çimentonun C_3S fazının hidrasyonunu etkilemez, ancak C_3A fazının reaksiyonlarını yavaşlatır. Oluşan kalsiyum-oleat-alüminat hidrat tuz tabakası nedeniyle, etrenjit ve monosülfat reaksiyonlarının yavaşlatmaktadır.
- Nötrleştirilmiş ahşap reçineleri, sülfatlar veya sülfonatlar gibi diğer anyonik esaslı hava sürükleyici maddelerinin yüksek dozajlarda kullanılması C_3S fazının hidrasyonunun gecikmesine yol açarken, C_3A fazının hidrasyonunu hızlandırmaktadır.
- Etoksilatlar gibi iyonik olmayan malzemelerin geleneksel Portland çimentosunun termal gücünü etkilemediği ileri sürülmüştür. Hidrasyon ürünlerinin morfolojisinde herhangi bir değişikliğin meydana gelmesiyle ilgili olarak literatürde bir çalışmaya rastlanmıştır.

Son zamanlarda, moleküler düzeydeki hesaplama simülasyonları ile ilgili olarak mikroskobik düzeyde çözültilerdeki sıvı-katı ara yüzeylerinde polimer moleküllerinin etkileşim özelliklerini incelemek amacıyla araştırmalar yapılmaya başlamıştır (Liu ve ark. 2019). Çimentodaki Ca^{2+} iyonlarının fosfonat, fosfat, karboksilat, sülfonat, sülfat ve hidroksil dahil olmak üzere farklı su azaltıcı katkı gruplarıyla bağlanması yoğunluk fonksiyonları teorisi yöntemleri ile araştırılarak bu grupların bağlanma dayanımı

(binding strength) fosfonat \approx fosfat > karboksilat > sülfonat \approx sülfat > hidroksil \approx su şeklinde sıralanmıştır (Zhao ve ark. 2018a).

2.5.3. İşlenebilirlik

Taze betonun zaman içinde işlenebilirliğini kaybettiği bilinmektedir. Bu olayın şiddeti karışımda kullanılan su azaltıcı katkının tipine ve dozajına ve karıştırma prosedürüne oldukça bağlı olduğu vurgulanmıştır. Çözeltideki adsorbe olmamış polimer miktarının zaman içinde akışkanlığı etkileyebileceği ifade edilmiştir. (Vickers ve ark. 2005). Karışım içindeki polimer rezervinin zamanla yeni oluşan yüzeylerle etkileşime girebileceği ya da polimerlerin hidrasyonun ilk saatlerinde silikatlardan daha hızlı hidratlanan alüminatlar ile etkileşime girdiği varsayılmaktadır. Her iki durumda da fazla miktarda yüzey alanlarını kaplamaları nedeniyle akışkanlığın daha uzun süre korunduğu bildirilmiştir (Nkinamubanzi ve ark. 2016).

Çökme değerindeki değişikliklerde su azaltıcı katkıların kimyasal yapısı önemli rol oynamaktadır. Malhotra'nın (1978) yaptığı çalışmada başlangıçtaki 50 mm'lik bir çökme değerini yaklaşık 260 mm'ye arttırmak için, %0,6 PMS veya LS bazlı katkı ilave edildiği vurgulanmıştır. Ancak bu çökme hedefinin %0,4 oranında SNF bazlı katkı ile sağlandığı beyan edilmiştir.

Uygulamada, daha fazla işlenebilirlik süresi isteniyorsa, moleküler yapı açısından, ana zincir üzerinde daha az yüke (daha düşük ilk adsorpsiyon) ve daha kısa yan zincirlere sahip polimerler tercih edilmesi vurgulanmıştır (Vickers ve ark. 2005). Hazır beton uygulamalarında bu durumun daha olası olduğu bildirilmiştir. İşlenebilirlik koruma gereksinimlerinin önemsiz olduğu prekast uygulamalarda, genellikle daha fazla iyonik polimerlerin bulunduğu katkıların tercih edilmesi önerilmiştir (Yamada ve ark. 2000).

Karışıma katkı ilave edildiğinde başlangıçta polimer büyük ölçüde adsorbe olmadığından, tükenmesi daha uzun sürmektedir. Bu bağlamda işlenebilirliğin uzun süre korunması için katkı gecikmeli olarak karışıma ilave edilebilmesi önerilmiştir (Aiad 2003). İşlenebilirliğin korunması için karışıma daha fazla miktarda katkı ilave

edilmesi durumunda karışımın başlangıç akışkanlığının artmasına sebep olacağı bildirilmiştir. Böylece, karışımlarda ayrışma riskinin artacağı ifade edilmiştir. Bu durumda, katkı dozajının azaltılması gerektiği beyan edilmiştir (Nkinamubanzi ve ark. 2016).

Karıştırma işleminin betonun başlangıç akışkanlığını etkilediği bilinmektedir. Vickers ve arkadaşları (2005) yaptıkları bir çalışmada aynı su/çimento oranı, karıştırma süresi ve katkı dozajına sahip beton ve çimento hamuru karışımlarında karıştırma hızının yüksek (700 devir/dk) olduğu durumlarda katkı gereksiniminin daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Bu durumun betonda çimento hamuru üzerine uygulanan enerji ile polimerin adsorbe olabilmesi için daha geniş yüzey alanına sahip parçacıklar oluşmasından kaynaklandığı beyan edilmiştir (Juilland ve ark. 2012).

Genellikle ilk karıştırma sırasında yüksek kesme kuvvetleri uygulandığından karışımlarda daha hızlı bir çökme kaybı gözlenmektedir. Nihayetinde, bu etkiler büyük olasılıkla hidrasyon reaksiyonları yoluyla farklı spesifik yüzey oluşum hızlarından, karıştırma sırasında meydana gelen kayma gerilmelerinde ve/veya kimyasal katkıların etkilerinden kaynaklanır (Marchon ve Flatt 2016b).

Beton karışımlarının akışkanlığının bazı durumlarda artış gösterdiği bildirilmiştir. Regnaud ve arkadaşları (2006), daha yüksek bir karıştırma enerjisi ve uzun süreli karıştırmanın zamanla akışkanlığın artmasını baskıladığını belirtmişlerdir. Yazarlar, bu durumun sülfatlar ve PCE'ler arasındaki rekabetten kaynaklandığını beyan etmişlerdir. Bu etkinin daha düşük kimyasal birleşme eğilimine sahip PCE'lerde daha belirgin olduğu vurgulanmıştır. Aslında, karışımlardaki yüksek başlangıç sülfat konsantrasyonu nedeniyle bu katkıların büyük kapsamda adsorbe olamadıkları düşünülmektedir. Sonuç olarak, hedeflenen akışkanlığa ulaşmak için daha yüksek bir PCE dozu gerekmektedir. Alüminat hidrasyonunun devamıyla ortamdaki sülfatlar tükendikçe, karışımdaki PCE'lerin çimento partiküllerine adsorpsiyonu artarak akışkanlığı artırmaktadır (Juilland ve ark. 2010). Ayrıca yazarlar, ortamda hemihidratın çözeltideki başlangıç sülfat konsantrasyonunu arttırdığından ilerleyen süreçte karışımın akışkanlığını arttırdığını ileri sürmüştür (Nkinamubanzi ve ark. 2016).

Akrilik ana zincirlere sahip PCE'ler karışım akışkanlığını gecikmeli olarak arttırdığı bildirilmiştir. Bu tip katkıların yüksek pH seviyesine sahip ortamlarda hidroliz yoluyla yan zincirlerini hızla kaybettiği vurgulanmıştır (Gelardi ve ark. 2016). Polimer üzerinde yeterli yan zincir kaldığı sürece yükleri zamanla artmakta dolayısıyla, dispersiyon kuvvetleri daha etkili olmaktadır. Bu nedenle, katkıların gecikmeli akışkanlaştırma özelliği yararlı veya zararlı olabilmektedir. Çoğu durumda, zamanla artan akışkanlık artışı istenmemektedir. Akışkanlığı zamanla artan karışımlarda taşıma sırasında veya yerleştirme işleminden sonra karışımlarda beklenmedik kasma veya ayrışma olaylarıyla karşılaşılabilir. Ancak, akışkanlığın zamanla artışı işlenebilirlik süresini uzatmak için faydalı olabilmektedir (Mantellato ve ark., 2016).

2.5.4. Su azaltma etkisi

Su azaltıcı katkı kullanımını ile sabit işlenebilirlik için karışımın su/çimento oranının azaltılabildiği bilinmektedir. Böylece üretimde tasarruf sağlanarak daha düşük bir çimento içeriği ile istenilen mukavemet sağlanacaktır.

Su azaltıcı katkıların su kesme performansını etkileyen parametreler aşağıda sıralanmıştır:

- 1) Katkı maddesinin tipi ve dozajı,
- 2) Karışıma ekleme sırası,
- 3) Karışımın işlenebilirlik seviyesi ve su-çimento oranı,
- 4) Çimentonun tipi ve içeriği,
- 5) Agreganın içeriği,
- 6) Cüruf ve uçucu kül gibi mineral katkı maddelerinin tipi ve miktarı,
- 7) Hava içeriği (Ramachandran 1996).

Burada, söz konusu bu parametrelerin su azaltıcı katkı performansına etkisi açıklanmıştır.

Agrega-çimento oranı

Su azaltıcı katkı maddelerinin çimentolu sistemlerde etkinliği ve faydaları agrega/çimento oranına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Hidroksillenmiş polimer ve hidroksikarboksilik asit türleri katkıların daha yüksek çimento içeriğine sahip (düşük agrega/çimento oranı) karışımlarda daha etkili olduğu vurgulanmıştır. Buna karşılık lignosülfonat esaslı katkı maddelerinin genellikle daha düşük çimento içerikli (yüksek agrega/çimento oranı) karışımlarda tercih edildiği vurgulanmıştır (Marchon ve ark. 2016).

Katkının karışıma eklenme sırası

Su miktarındaki azalma, katkının betona eklenme şekline bağlı olarak değişebilir. Kuru karışıma su ilave edilip bir süre karıştırıldıktan sonra katkının karışıma eklenmesi katkının başlangıçtaki hidratlara daha fazla adsorbe olmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla daha yüksek bir işlenebilirlik veya alternatif olarak su/çimento oranında daha fazla azalma sağlanabilmektedir (Cheung ve ark. 2018).

Çimento özellikleri

Lignosülfonat esaslı su azaltıcı katkıların su/çimento oranının düşürülmesindeki etkinliği çimentonun C_3A veya alkali içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Luke ve Aitcin (1991) yaptıkları bir çalışmada %9,44 ile %14,7 arasında değişen C_3A içeriğine sahip üç çimento tipi kullanılmıştır. Karışımlarda aynı işlenebilirlik seviyesi tutulması için kalsiyum-lignosülfonat bazlı bir katkı kullanarak su azaltma yüzdelerinde %4 ile %10 arasında değişiklikler gözlenmiştir. Aynı zamanda, su azaltıcı katkıların çimentolu sistemlerin akışkanlığı üzerindeki etkinliğinin ve ileri yaş dayanımının belirlenmesinde çimentodaki $C_3A/CaSO_4$ oranının önemli olduğu gösterilmiştir (Luke ve Aitcin 1991, Basile ve ark. 1997, Locher ve ark. 1976, Meyer ve Perenchio 1980).

Çimento alkali oranının azalmasıyla beton karışımlarının taze hal ve reolojik özelliklerinin iyileştiği öne sürülmüştür. Bu olayın, boşluk çözeltilisindeki alkali

içeriğinin artışıyla C₃A bileşeninin reaktivitesinin artmasından ve dolayısıyla kalsiyum sülfü-alüminat hidrat ürünlerinin oluşumunun hızlandığından kaynaklandığı vurgulanmıştır (Mardani-Aghabaglou ve ark. 2013).

Katkı tipi

Betonun su gereksinimini azaltma derecesi açısından katkıları şu şekilde sıralanabilir; lignosülfonatlar (LS) %10, polinaftalin sülfonatlar (PNS) %30'a kadar, polimelamin sülfonatlar (PMS) %30'dan daha fazla ve polikarboksilatlar ve akrilik eşpolimerler (PCE'ler) %40'a kadar çimentolu sistemlerde su azaltma potansiyeline sahiptirler (Nkinamubanzi ve ark. 2016).

Çimentolu sistemde eşit su azaltma performansı bakımından SNF ve SMF esaslı katkıları karşılaştırıldığında, SNF esaslı katkıdan daha fazla kullanıldığı Perenchio ve arkadaşları (1979) tarafından beyan edilmiştir. Popescu ve arkadaşları (1982) amonyum esaslı SNF'nin, sodyum bazlı SMF'nin ve lignosülfonat ile alkil aril sülfonat karışımının su azaltma yeteneklerini araştırmıştır. Her bir karışımda sabit katkı miktarı kullanıldığında sabit yayılma değerini sağlamak için su gereksinimi hesaplanmıştır. Bu bağlamda istenilen yayılma değeri katkısı, karışımda 0.25 su/çimento oranında sağlanmıştır. Bu oran yukarıda bahsi geçen katkıları içeren karışımlarda sırasıyla 0.21, 0.23 ve 0.23 olarak tespit edilmiştir.

2.5.5. Hava içeriği

Su azaltıcı katkıları çimentolu sistemlerde yüksek dozda kullanılması durumunda hava içeriğinin az miktarda artış gösterebildiği vurgulanmıştır. Burada SNF ve lignosülfonat esaslı katkıları örnek olarak gösterilebilmektedir. Ancak, katkıların akışkanlaştırıcı etkisi nedeniyle karışım içerisinde hapsolan havanın %1-3 olduğu söylenmiştir. Katkının karışımda artan dozu bu etkiyi daha belirgin hale getirebilmektedir. Chorinsky (1989)'in yaptığı çalışmada 0.42 su/çimento oranına ve %4,9 ilk hava içeriğine sahip bir karışımda SNF esaslı katkı dozajının artmasıyla hava içeriği sırasıyla %3,8, 1,7 ve 1,5

değerlere düştüğü görülmüştür. Ancak Lignosülfonat bazlı katkı kullanılması durumunda hava içeriğinin arttığı bildirilmiştir.

Su azaltıcı katkıları karışım içerisinde hava kabarcıklarının birleşmesine neden olabilmektedir. Na⁺ bazlı SNF içeren karışımda hava içeriği kaybı %2 olarak belirlenmiştir. Ancak karışımdaki polistiren sülfonatin Ca birleşiminin varlığında bu kayıp sadece %0,6 olduğu vurgulanmıştır (Sekiguchi 1989). Karıştırma sırasında büyük hava kabarcıklarının karışımın içinde kaldığı ve iyi bir vibratör uygulamasından sonra bile sertleşmiş betonda sıkışmış olarak kalabildiği beyan edilmiştir (Jolicouer 1993). Betondaki sürüklenen hava, agregaların stabilitesinin yanı sıra işlenebilirlik için de yararlı olmaktadır (Aİtcin 2016b).

Beton karışımının su/çimento oranındaki değişiklik beton kıvamını ve sonuç olarak havanın sürüklenmesini etkileyebilmektedir. Örneğin s/ç oranındaki bir azalma, harcın kayma gerilmesinin ve viskozitesinin artmasına neden olmaktadır. Söz konusu bu artışlar hava kabarcıklarının oluşumunu önleyen “enerji bariyerleri” oluşturmaktadır (Du ve Foliard 2005). Ayrıca, harcın kayma gerilmesi ile maksimum hava içerme boyutu arasında bir ilişki tanımlamak mümkün olmaktadır (Roussel 2006).

Hester (1979) ve Curtis (1975) karışım içerisindeki boşlukların aralık faktörünün değişmesinin betonun donma-çözülme dayanıklılığını etkilemediğini ileri sürmüşlerdir. Akışkan betondaki söz konusu hava içeriğinin azalması, karışımın viskozitesinin azalmasından veya kabarcıkların birleşmesi sonucu olarak sıkışan havanın salınmasından kaynaklandığı vurgulanmaktadır. Hava içeriğindeki kaybı telafi etmek için genellikle hava sürükleyici katkının dozajı arttırılmaktadır. Ayrıca karışım içerisine öncelikle su azaltıcı katkı ilave edilip yeterince karıştırma işlemi sağlandıktan sonra hava sürükleyici katkının ilave edilmesi hava boşluklarının süreksizliklerindeki artışları en aza indirmenin uygun bir yolu olarak önerilmiştir (Newman 2013).

Beton karışımlarına hava sürükleyici katkı eklenmesiyle sürüklenen hava miktarı çimento tipi, ek bağlayıcı malzemeler, diğer katkı maddeleri, karıştırma prosedürü, taşıma ve sıcaklık gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Ayrıca hava içeriği aşağıdaki durumlara göre de değişmektedir.

- Bağlayıcı malzeme inceliği arttıkça, genellikle daha düşük hava sürükleyici katkı dozajı yeterli olmaktadır.
- Uçucu kül, silis dumanı veya bentonit gibi yüksek karbon içeriğine sahip puzolanik malzemeler sürüklenen hava miktarını azaltmaktadırlar (ACI Committee 212, 1989).
- İnce agrega oranı arttıkça betondaki hava miktarı da artmaktadır (PCA, 1979).
- İri agrega maksimum tane boyutu arttıkça betonun hava ihtiyacı azalmaktadır. Maksimum tane boyut ne kadar büyük olursa, harç miktarı da o kadar küçük olmaktadır.
- Karışımda belirli bir hava içeriği elde etmek için gereken hava sürükleyici katkı miktarı, kullanılan agregaların parçacık şekline ve gradasyonuna bağlı olarak değişmektedir (ACI Committee 212 1989).
- İşlenebilirlik seviyesi arttıkça betonun hava tutma yeteneği artmaktadır.
- Su/çimento oranındaki bir artış kılcal hava boşluk miktarını, dolayısıyla hava içeriğini arttırmaktadır (ACI Committee 212 1989).
- Karıştırma süresi ve hızı optimize edilmelidir. Düşük devirli karıştırmada kabarcıklar homojen bir şekilde dağılamazken, aşırı karıştırma bir miktar havanın serbest kalmasına neden olmaktadır (Neville 1970, Adams ve Kennedy 1950).
- Uzun süreli taşıma ve titreşim işlemleri sürüklenen hava miktarını azaltmaktadır (bu nedenle betonun hava içeriği yerleştirilmeden hemen önce belirlenmelidir).
- Betona basınçlı buhar kürü uygulanması hava kabarcıklarının genişlemesine ve dolayısıyla mikro çatlakların oluşmasına neden olabilmektedir.
- Portland çimentosu ve silis dumanı içeren karışımlar daha yüksek hava sürükleyici katkı ihtiyacı gereksinimi artmaktadır (Durekovic ve Popovic 1990).

- Su azaltıcı katkı maddeleri bazen hava boşluğu sistemini dengesizleştirebilir. Daha düşük katkı dozajları kullanması yan etkileri önlemede etkili olabilmektedir (Plante ve ark. 1989, Saucier ve ark. 1990).
- Çökme değerini yaklaşık 50-100 mm arttırmak amacıyla betonun yeniden sulandırılması, hava boşluğunun aralık faktörü üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamasına rağmen, genellikle hava içeriğinde küçük bir artışa neden olmaktadır (Piogen ve ark. 1990).
- Çimentonun çözünür alkali içeriğindeki bir artış, özellikle ilk karıştırmadan 15 dakika sonra su azaltıcı katkının eklendiği beton karışımlarında, hava boşluğu sisteminin stabilitesini önemli ölçüde artırabilmektedir (Piogen ve ark. 1992).

2.6 Beton Tasarım Parametreleri

Kimyasal katkı maddeleri kullanılarak betonun taze hal özelliklerinin yanında sertleştirilmiş hal özellikleri de geliştirilebilmektedir (Souza ve ark., 2020).

Yüksek oranda su azaltıcı katkıların beton karışımlarda kullanılmasının üç olası amacı olduğu bilinmektedir. Katkı kullanımıyla;

- a. Çok düşük su/çimento oranına sahip beton üretilebilmektedir. Yüksek dayanımlı beton elde etmek için, aynı çimento içeriğinde karışımın su içeriği azaltılabilmektedir. Azalan işlenebilirlik, karışıma su azaltıcı katkı ilave edilmesiyle telafi edilebilmektedir. Bu yöntemle, çimentolu sistemlerde %30'a kadar su azaltımı yapılabilmekte ve su/çimento oranı 0.28'e kadar azaltılabilmektedir (Nkinamubanzi ve ark., 2016).
- b. Düşük çimento içerikli beton üretilebilmektedir. Karışımlarda hem çimento hem de su miktarı azaltılarak su/çimento oranı sabit tutulmaktadır. Karışımda çimento miktarı azaldığından dolayı karışım tasarımında ekonomik olarak tasarruf sağlanmaktadır. Ancak bu durumda betonun işlenebilirliği olumsuz etkilendiğinden su azaltıcı katkı ile karışıma işlenebilirlik kazandırılabilir.

- c. İşlenebilirliği daha iyi bir beton üretilebilmektedir. Oldukça akıcı bir kıvamına sahip kendiliğinden yerleşen betonlar yüksek oranda su azaltıcı katkıları kullanılarak üretilebilmektedir.

Agrega içeriğinin su azaltıcı katkıların performansı üzerinde önemli bir etkisi bulunmamaktadır (Jeknavorian ve ark. 2003). Ancak çimento tipi ve özellikleri su azaltıcı katkıların performansını önemli mertebelerde etkilemektedir. Örneğin düşük C₃A içeriğine sahip çimentolarda (sülfata dayanıklı çimento) su azaltıcı katkıların kullanımı priz sürelerini uzatmaktadır (Wang ve ark. 2009).

Beton karışımlarda hava sürükleyici kimyasal katkıların kullanılması, karışım tasarım parametreleri açısından dikkate alınması gereken üç değişikliğe yol açmaktadır:

- a) Sürüklenen hava hacminden dolayı birim hacim başına düşen çimento içeriğinin azalması,
- b) Kum içeriğinin azalmasını sağlayarak kohezyon artışı,
- c) Su içeriğinde azalmasını sağlayarak işlenebilirlik artışı (Ng ve Plank 2012).

Hava sürüklenmiş betonun karışım tasarımı, hava sürüklenmemiş betondan çok farklı değildir. Ancak hava kabarcıklarının betonun kıvamını ve işlenebilirliğini arttırdığı ve aynı zamanda dayanımını azalttığı göz önünde bulundurulmalıdır (Kudla ve ark., 2017). Kıvam ve işlenebilirliğin sabit tutulması şartıyla hava sürüklenmiş karışımlar için daha az su ve ince agrega yeterli olmaktadır. Yani karışımın hava hacmindeki artış, mutlak hacim yöntemi ile hesaplamada olduğu gibi, su ve ince agrega hacmindeki bir azalma ile telafi edilmektedir.

2.7 Modifiye Akışkanlaştırıcı Katkıların Sertleşmiş Beton Özellikleri Üzerindeki Etkileri

2.7.1. Dayanım üzerine etkileri

Betonarme yapıların taşıma gücünün öne çıktığı uygulamalarda betonun basınç dayanımı, eğilme dayanımı ve elastisite modülü gibi özellikler göz önünde bulundurulmalıdır. Ancak, belirli uygulamalar için, örneğin su yapılarında betonun geçirgenliği veya gözenekliliği gibi kriterlerde tasarımda dikkate alınmalıdır.

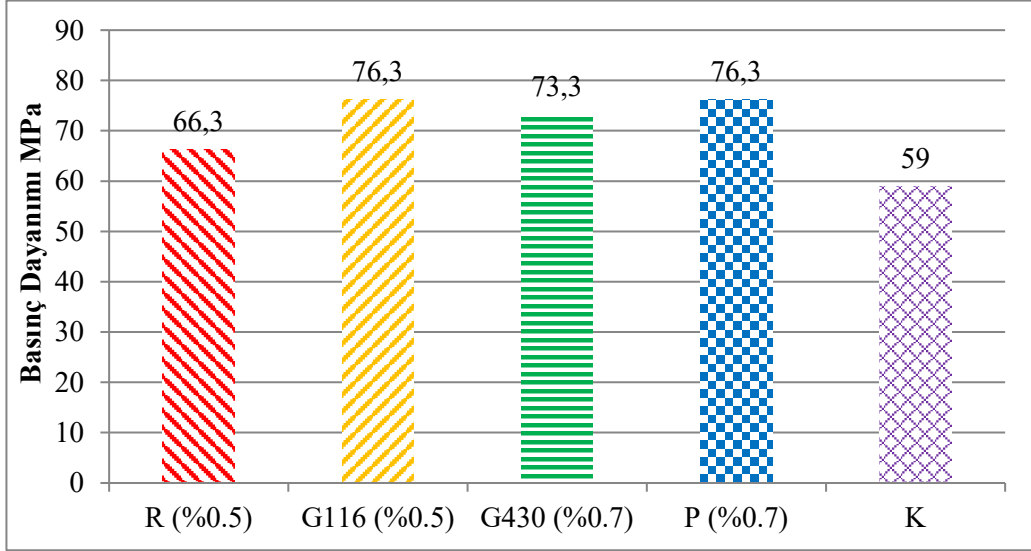
Betonların dayanımı, su/çimento oranının azalmasının bir sonucu olarak, yüksek oranda su azaltıcılarının kullanılmasıyla önemli ölçüde artırılabilir (Souza ve ark., 2020). Diğer yandan bu katkıların akışkanlaştırıcı olarak kullanılması ise dayanımı önemli ölçüde etkilememektedir. Ancak betona hava sürüklenmesi betonun veya harcın birim hacim ağırlığını daha düşük seviyeye çekmektedir. Betonda su/çimento oranı sabit tutularak hava sürükleyici katkı ilavesi basınç, çekme ve eğilme dayanımları ile elastisite modülünü düşürmektedir. Genel olarak, hava içeriğindeki her %1 artış nedeniyle yaklaşık %5 oranında dayanım azalmaktadır (Ziaei-Nia ve ark. 2018).

Su azaltıcı katkıları, su içeriğini azaltmadan yüksek düzeyde işlenebilir beton üretmek için eklendiğinde betonun dayanımının gelişimi üzerinde olumsuz bir etki oluşturmamaktadır. Aslında bazı çalışmalar dayanımda artışların meydana gelebileceğini de göstermektedir (Ng ve Plank 2012).

Hava sürükleyici ve su azaltıcı katkıların birlikte kullanılması sonucu sürüklenen hava betonun basınç dayanımında bir azalmaya yol açmaktadır. Ancak su azaltma etkisi dayanımı telafi edici bir artışa neden olmaktadır.

Korchunov ve arkadaşları (2017) yeni nesil su azaltıcı katkıların çimento hamuru üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Bu bağlamda dört farklı katkı maddesi kullanmıştır. Bunların Rheobuild 1000 (R), Glenium 116 (G116), Glenium ACE 430 (G430) ve Pozzolith MR55 (P) katkıları olduğu bildirilmiştir. Üretici firmaların

önerileri üzerine ilk olarak çimentoya oranla %0,1-3 aralığında katkı kullanılarak su gereksiniminin değişimleri incelenmiştir. Katkısız (kontrol) ve her katkı için ideal karışım oranları belirlenerek 28 günlük basınç dayanımları ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



Şekil 2.10. 28 günlük basınç dayanımı (Korchunov ve ark. 2017).

Şekilde de görüldüğü gibi yüksek oranda su azaltıcı katkı kullanımının basınç dayanımı üzerinde pozitif bir etkisi olduğu görülmüştür. Bu bağlamda en etkili G116 ve P katkıları olmuştur. Bu katkılar kütlece %0,5 ve %0,7 oranlarında kullanılmalarına rağmen dayanımda katkısız karışıma kıyasla %30 artış sağlamışlardır (Korchunov ve ark. 2017). Sonuç olarak su azaltıcı katkı kullanımı betonların dayanım özelliklerini olumlu yönde etkileyerek daha uzun servis ömrü sağlamaktadır.

Kovchar ve Babitski (2010) donma-çözünme direncine bağlı olarak beton bileşiminin tasarlanması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu bağlamda su azaltıcı ve hava sürükleyici özellikleri taşıyan PFM-NLK katkısı kullanarak 30 farklı karışım tasarlamışlardır (PFM- NLK Rus yapımı modifiye edilmiş katkı marka ismi). Yapılan deneyler ve hesaplamalar sonucu, kullanılan modifiye katkının ve kabul edilen tasarım parametrelerinin betonun donma-çözülme etkilerine karşı direncini arttırdığını belirtmişlerdir.

Davaasenge ve ark., (2014) tarafından, PFM-NLK kimyasal katkısı kullanılarak soğuk iklim şartlarına karşı dayanıklı arbolit betonu üretmek amacıyla deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Arbolit beton, düşük katlı inşaatlarda duvar ve bölme inşaatı için kullanılan %80 organik dolgu (cips- doğranmış ağaç), bağlayıcı bileşenler (çimento) ve kimyasal katkıları (alüminyum sülfat, nitrat ve kalsiyum klorür) içeren bir beton türüdür. PFM-NLK kimyasal katkısı hem su azaltıcı hem de hava sürükleyici özelliklerini taşımaktadır. Bu katkının kullanım amacı kütle betonların dona karşı dayanıklılığını ve işlenebilirliğini arttırmaktır. Sonuç olarak modifiye katkı (PFM-NLK) kullanımının betonun hem basınç dayanımını hem de donma-çözünmeye karşı direncini iyileştirdiğini beyan etmişlerdir.

2.7.2. Dayanıklılık (durabilite) üzerine etkileri

Beton karışımlarda birden fazla katkı maddesi kullanılacaksa, dikkatli bir şekilde incelenerek karışım tasarımı yapılmalıdır. Lignosülfonat esaslı su azaltıcı katkıları sürüklenen hava miktarını ve toplam poroziteyi azaltma eğilimindedir. Aynı zamanda beton numunelerinin taze ve sertleştirilmiş halde yoğunluğunu, elastisite modülünü, eğilme ve basınç dayanımlarını arttırmaktadır. Doğal reçine esaslı hava sürükleyici katkıları ise numunelerin taze ve sertleştirilmiş hal yoğunluğunu ve elastisite modülünü belirli bir sınırdan tutma eğilimindedir. Ayrıca sürüklenen hava miktarını ve toplam poroziteyi arttırmaktadır (Souza ve ark. 2020).

Bilindiği gibi hava sürükleyici katkı maddeleri özellikle donma-çözünmeye maruz kalacak beton karışımların üretiminde kullanılır. Hava boşluklarının içeriği, boyutu, aralığı ve özgül yüzeyi donma- çözülme performansı açısından önemli parametrelerdir [1-3]. Bu parametreler, sırasıyla, HSK'nın miktarına ve tipine, sıcaklığa ve beton bileşenlerle ilgili diğer bazı özelliklere bağlıdır.

Lopez ve ark., (2009) hidrasyon ısısının ve yüzey ısı akışının etkisi altında HSK içeren ve içermeyen betonun taze hal davranış modelini simüle etmişlerdir. Çalışmalarında betonun donma-çözülme döngülerindeki sıcaklık değişimlerinden

kaynaklanan gerilmeleri önlemede hava kabarcıklarının rolünü inceleyerek sertleştirilmiş beton için bir model geliştirmişlerdir (Système 2013).

Khezhev ve ark., (2015) hava sürükleyici kimyasal katkı, vermikülit ve volkanik kül kullanımının beton karışımlarının ısıya karşı dayanıklılığı üzerindeki etkiyi araştırmıştır. Araştırma sonucunda geliştirilen karışımların daha düşük çimento içeriğine ve yoğunluğa sahip olmalarına rağmen kontrol karışımları ile yaklaşık aynı eğilme ve basınç dayanımlarına sahip olduğu görülmüştür. Kullanılan sönmemiş kireç ve inşaat alçısı, volkanik külün hidrasyon aktivitesini arttırarak dayanım kaybı olmaksızın büyük ölçüde çimento içeriğinde tasarruf sağlamıştır. Karışımlara %0,1-0,3 aralığında HSK eklenmesi ile karışımın yoğunluğu 40-50 kg/m³ aralığında azalmış ve su ihtiyacında düşme görülmüştür. Geliştirilen fiber-vermikülit-beton kompozitlerin ısıya karşı dayanıklılık özellikleri, iki katmanlı güçlendirilmiş çimento levhalar üzerinde incelenmiştir. Levhalar, standart bir titreşimli plaka üzerinde üretilmiştir. 190 × 190 mm boyutlarında iki katmanlı levhalar, GOST 30247.0–94 uyarınca yangına karşı dayanıklılık açısından test edilmiştir. Takviyeli çimento levhaların taşıma kapasitesi (R) açısından yangına dayanıklılık sınırı, yapısal tabakadaki (tabakaların sınırında) dokuma ağının 300 °C'ye kadar ısıtılmasıyla değerlendirilmiştir Testler sırasında iki katmanlı numunelerin bütünlüğünün bozulmaları tespit edilmemiştir (Khezhev ve ark. 2015).

2.7.3. Donma çözünme direnci

Beton karışımlarda donma- çözülme kaynaklı hasar yüzeyinin pullanması ile başlar ve betonun derinliklerine doğru devam eder (Shang ve ark. 2009). Bu koşullarda beton dayanıklılığının arttırılmasında en etkili parametrelerden biri karışımlarda hava sürükleyici kimyasal katkı kullanımını olmaktadır (ACI, 201.2R-08 2008). Bu tip etkilere maruz kalabilecek karışımlara hacimce %4-6 oranlarında hava sürüklenmesinin betonun donma-çözünme çevrimlerine karşı dayanma yeteneği üzerindeki önemli bir etkisi olduğu vurgulanmıştır (Shang ve ark. 2009).

1930'larda Amerika'nın kuzeydoğu eyaletlerinde hava sürükleyici katkı kullanılan bazı yolların donma-çözülme çevrimlerinin ve buz çözücü tuzların olumsuz etkilerine karşı

bölgedeki diğer yollardan daha fazla dayanıklılık olduğu bildirilmiştir (Makshieva 2005).

Sürekli ıslak tutulan bir ortamda betona hava sürüklenmiş bile olsa donma-çözülme döngüleri nedeniyle büyük hasarlar oluşabilmektedir. Kuruluk derecesine bağlı olarak donma-çözülme esnasında beton farklı tahribat derecelerine maruz kalmaktadır. Betonun su içeriği kritik doyma noktasının üzerinde olduğu durumda, akış direncinin akış uzunluğunun (kalınlığı) ile orantılı olması nedeniyle oluşacak hidrolik basınç betonun çekme dayanımını aşabilir ve çatlak oluşturabilir. Bu kritik kalınlığın yaklaşık 0.25 mm olduğu ve bu hasarı azaltmak için betona hava sürüklenme ihtiyacının olduğu belirtilmiştir. Ayrıca hava sürüklenmesi betonun buz çözücü maddelerin yıkıcı etkisine karşı direncini de arttırmaktadır (Botsman ve ark., 2016).

Yüksek oranda su azaltıcı katkıları betonda bir miktar hava sürüklenmeye neden olabilir. Ancak sürüklenen hava kabarcıkları, hava sürükleyici katkı kullanımıyla oluşturulan kabarcıklardan daha büyük olduğundan betonların donma-çözülme dayanıklılığını arttırmak için çok etkili olmadığı bildirilmiştir [26]. Yüksek oranda su azaltıcı katkı içeren hava sürüklenmiş betonun donma-çözülme döngüsüne karşı direncine ilişkin bazı belirsizlikler bulunmaktadır. Bununla birlikte, bazı araştırmalar aşağıdaki ifadeleri bildirmişlerdir. Hava sürüklenmiş su azaltıcı katkı içeren betonda, yeterli donma-çözülme koruması sağlayan hava boşluğu sisteminin aralık faktörü yaygın olarak kabul edilen minimum değeri (0,2 mm) genellikle aşmaktadır (Perenchio ve ark. 1978, Mielenz ve Sprouse 1979, Malhorta 1982). Ancak minimum boşluk faktörünün aşılmasına rağmen, betonun donma-çözülme direnci büyük ölçüde olumsuz etkilenmemektedir (Malhorta 1982). SNF esaslı su azaltıcı katkının artan dozaj seviyesi hava boşluğu sisteminin aralık faktörünü arttırdığı bilinmektedir (Malhorta 1982).

2.7.4. Su geçirgenliği

Yüksek oranda su azaltıcı kimyasal katkı kullanımı ile hedef kıvam için su gereksinimi azaldığından betonun kılcal emilimini de büyük ölçüde azaltmaktadır (Korchunov ve ark. 2017).

Hava sürüklenmiş harçta veya betonda aralık faktörüne uygun olarak oluşturulan boşluk sistemi numunelerin kılcal su emme oranını düşürmektedir. Çünkü matraste oluşturulan bağımsız boşluk sistemi suyun beton içerisinde ilerlemesine izin vermemektedir. Ayrıca betonlara hava sürüklenmesi ile işlenebilirlik seviyesi korunarak su/çimento oranı azaltılabilir. Bu yöntemle betonun geçirgenliği büyük ölçüde azaltılabilmektedir. Böylece betonun durabilite performansı artabileceği düşünülmektedir (Botsman ve ark. 2016).

2.7.5. Kimyasal geçirgenlik

Cheung ve arkadaşları (2018) beton karışımlara hava sürüklenmesi, sülfat saldırısına karşı betonun direncini arttırdığı beyan etmişlerdir. Bu etki, aynı işlenebilirlik seviyesi korunarak su/çimento oranında azaltma yapılmasıyla geçirgenliğin azalması ve agresif çözeltilerin betonun içine nüfuz edememesi ile ilişkilidir. Su azaltıcı katkı içeren betonun sülfat saldırısına duyarlılığı üzerine yapılan araştırmalar, katkı içermeyen ile içeren beton arasında anlamlı bir fark olmadığı sonucunu vermiştir (Malhorta 1982).

Hava sürüklenmemin uygun yapıldığı harç veya betonda çiçeklenme olayının daha az görüldüğü beyan edilmiştir. Bu azalmanın, kılcal yapıdaki tuz çözeltilerinin yüzeye doğru hareketinin engellenmesinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Kudla ve ark. 2017).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler ve Karışım Oranı

Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimi ile 1 m³ beton üretimi için kullanılan malzeme miktarları verilmiştir. Ortam şartlarının deney üzerindeki etkisini en aza indirmek amacı ile tüm malzemeler 48 saat deneyden önce 20±2 °C sıcaklığa sahip odada bekletilmiştir.

3.1.1. Çimento

Deneysel çalışmada TS EN 197-1 standardına uygun özgül yüzeyi ve özgül ağırlığı sırasıyla 3750 cm³/gr ve 3,19 olan CEM I 42,5 R tipi çimento kullanılmıştır. Kullanılan çimentonun kimyasal özellikleri Çizelge 3.1’de mekanik ve fiziksel özellikleri ise Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çimentonun kimyasal bileşimi.

Oksit (%)	Çimento
SiO ₂	18,86
Al ₂ O ₃	5,71
Fe ₂ O ₃	3,09
CaO	62,7
MgO	1,40 - 2,00
SO ₃ *	2,40 - 3,20
Na ₂ O+0.658 K ₂ O	0,40 - 0,80
Cl ⁻ *	<0,05
Çözünmeyen kalıntı	0,20 - 0,80
Kızdırma kaybı	2,00 - 2,80
Serbest CaO	1,00 - 1,80

*TS EN 197-1’e göre, SO₃ ≤ % 3.5 ve Cl⁻ ≤ 0.01 olmalıdır.

Çizelge 3.2. Çimentonun fiziksel ve mekanik özellikleri.

Fiziksel özellikler		
Özgül ağırlık		3,16 - 3,21
Basınç dayanımı (MPa)	2-günlük*	26,0 - 35,0
	28-günlük*	56,0 - 61,0
İncelik		
Özgül yüzey (Blain, cm ² /g)		3500 - 4000
0.045 mm elekte kalıntı (%)		

*TS EN 197-1'e göre, CEM I 42.5R tipi çimentonun 2 günlük basınç dayanımı ≥ 20 MPa ve 28 günlük basınç dayanımı ≥ 42.5 MPa olmalıdır

3.1.2. Agrega

Beton karışımlarında en büyük tane çapı 22,4 mm olan kırma kireçtaşı agregası kullanılmıştır. Agregaların TS EN 1097-6 standardına göre elde edilen özgül ağırlığı ve su emme kapasitesi Çizelge 3.3'te verilmiştir. Ayrıca Çizelge 3.4'te gösterilen agregaların elek analizi TS EN 206 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Beton karışımlarda, toplam agrega hacminin %55'i 0-4 mm (ince agrega), %13'i kadar 4-12 mm ve %29'i kadar 12-22 mm boyutlarında kırma kireçtaşı agregası kullanılmıştır.

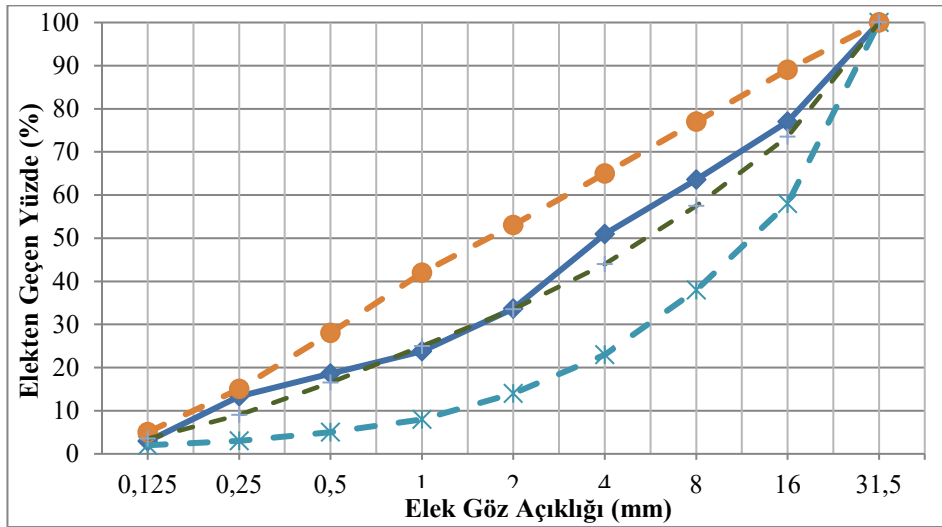
Çizelge 3.3. Beton karışımlarında kullanılan agregaların fiziksel özellikleri.

Boyut (mm)	Özgül Ağırlık	Su Emme Kapasitesi (%)
0-4	2,64	1,2
4-12	2,68	0,4
12-22	2,69	0,3

Çizelge 3.4. Karışımlarda kullanılan agregaların elek analizi.

Elek göz açıklığı (mm)	0-4 mm (Elekten Geçen, %)	4-12 mm (Elekten Geçen, %)	12-22 mm (Elekten Geçen, %)
22.4			97
16		97	22
11.2		85	2
8		43	
5.6	97	13	
4	87	4	
2	58		
1	41		
0.5	32		
0.250	23		
0.150	5		

Beton karışımında kullanılan agregaların gradasyon eğrisi ve TS EN 206 standart sınırları Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Şekil 3.1’den de anlaşıldığı gibi, agrega karışımlarının gradasyon eğrisi ilgili standart limitleri arasında ve ideal eğriye yakın olmuştur.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan agregaların granülometri eğrisi.

3.1.3. Kimyasal katkı

Çalışma kapsamında 7 farklı modifiye katkı kullanımının beton karışımların farklı özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, öncelikle %20, 33 ve 38,5 oranlarında silikon içeren ve farklı molekül ağırlığına sahip 3 farklı etilen oksit/propilen oksit (EO/PO) esaslı hibrid silikon hava sürükleyici yüzey aktif maddesi sentezlenmiştir. Saf polimerin ve yüzey aktif maddenin etkisini görebilmek için katkıya başka bir bileşen eklenmemiştir. Hazırlanan polimer çözeltileri her bir test için %20 katı madde oranına sahip olacak şekilde seyreltilerek kullanılmıştır. Sentezlenen yüzey aktif katkıların molekül ağırlığı, polieter molekül ağırlığı ve silikon oranı Çizelge 3.5'te verilmiştir. Yüzey aktiflerde silikona bağlı EO grupları silikonun ve sistemin su ile uyumunu arttırması ve PO grupları ise karışıma hava sürüklemesi için kullanılmıştır.

Çizelge 3.5. Hibrid silikon yüzey aktiflerin özellikleri.

Yüzey aktif	Polieter Türü*	Polieter molekül ağırlığı ** (g/mol)	Yüzey aktif molekül ağırlığı*** (g/mol)	Silikon Oranı (%)****
A	EO/PO	1000	6000	33
B	EO/PO	1000	10000	20
C	EO/PO	400	780	38,5

*Polieterler etilen oksit (EO) ve propilen oksitten (PO) oluşmaktadır.

**Silikon yüzey aktifin içeriğindeki polieterin molekül ağırlığı

***Silikon yüzey aktifin molekül ağırlığı

****Silikon yüzey aktifin içerdiği silikon oranı

Hava sürükleyici yüzey aktif içerikli su azaltıcı katkıların üretimi ikame ve sentez yöntemi olmak üzere iki farklı proseste gerçekleştirilmiştir. AA ve AB serileri ikame metodu ile AC serisi ise sentez metodu ile hazırlanmıştır. EO/PO esaslı hibrid silikon hava sürükleyici makromonomerler ağırlıkça %3 ve 5 oranında polikarboksilat eter esaslı su azaltıcı katkı ile ikame edilerek AA ve AB serisi katkıları üretilmiştir (AA-3, AA-5, AB-3 ve AB-5). Örneğin %3 yüzey aktif içeren 100 birim katkıda 97 birim su azaltıcı ve 3 birim EO/PO esaslı hibrid silikon yüzey aktif bulunmaktadır. AC serisinde ise su azaltıcı katkı sentezi sırasında ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında EO/PO esaslı hibrid silikon hava sürükleyici makromonomerler katkıya bağlanmıştır. Üretilen su azaltıcı katkıların özellikleri ve GPC analiz sonuçları sırasıyla, Çizelge 3.6 ve 3.7'de

verilmiştir. Katkıların isimlendirmeleri içerdiği yüzey aktifin türüne ve silikon yüzey aktif oranına göre yapılmıştır. Örneğin AB5 katkısı %5 oranında B isimli yüzey aktif maddesi içermektedir.

Çizelge 3.6. Su azaltıcı kimyasal katkı özellikleri.

Polimer	Yoğunluk (g/cm ³)	Katı madde miktarı (%)	pH	Viskozite
K	1,12	59,9	4,02	1050
AA-3	1,13	60,0	4,02	1050
AA-5	1,13	59,9	4,03	1060
AB-3	1,12	60,0	4,03	1055
AB-5	1,13	60,0	4,02	1060
AC-1	1,14	60,3	4,10	1055
AC-3	1,13	59,8	4,07	1070
AC-5	1,14	60,2	4,04	1075

Çizelge 3.7. EO/PO esaslı hibrid silikon yüzey aktif maddesi içeren ve içermeyen polikarboksilat eter esaslı su azaltıcı katkıların GPC analiz sonuçları.

Akışkanlaştırıcı Katkı	Molekül ağırlığı	Serbest %HPEG
K	42K	8,68
AA-3	42K	8,68
AA-5	42K	8,68
AB-3	42K	8,68
AB-5	42K	8,68
AC-1	48K	8,19
AC-3	48K	7,92
AC-5	49K	7,84

3.1.4. Su

Beton karışımlarının üretiminde ve bakımında içme şebeke suyu kullanılmıştır.

3.2 Deneysel Çalışma

3.2.1. Karışım Oranlarının Belirlenmesi

Tüm beton karışımların su/çimento oranı, çimento dozajı ve çökme değerleri sırasıyla, 0.38, 370 kg/m³ ve 21±2 cm olarak sabit tutulmuştur. İstenilen çökme değerini sağlamak için farklı oranlarda hibrid silikon hava sürükleyici yüzey aktif maddesi içeren su azaltıcı katkı kullanılmıştır. 1 m³ beton karışımı üretiminde kullanılan teorik ve düzeltilmiş malzeme miktarları sırasıyla Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3.8. 1 m³ beton karışımında kullanılan teorik malzeme miktarlar ve BHA değerleri.

Karışım kodu	Çimento (kg)	Su (kg)	Agrega (kg)			KK* (kg)	Yayıma (cm)	BHA* (kg/m ³)	
			0-4 mm	4-12 mm	12-22 mm			Teorik	Ölçülen
K	370	140	1180	270	562	3,7	22	2526	2462
AA-3	370	140	1180	270	562	3,96	22	2526	2481
AA-5	370	140	1180	270	562	3,92	22	2526	2480
AB-3	370	140	1180	270	562	3,85	21	2526	2518
AB-5	370	140	1180	270	562	3,85	21	2526	2520
AC-1	370	140	1180	270	562	3,92	21	2526	2388
AC-3	370	140	1180	270	562	4,63	22	2526	2380
AC-5	370	140	1180	270	562	4,26	22	2526	2366

BHA* : Birim hacim ağırlığı; KK* : Kimyasal katkı

Çizelge 3.9. 1 m³ beton karışımında kullanılan düzeltilmiş malzeme miktarları.

Karışım kodu	Çimento (kg)	Su (kg)	Agrega (kg)			KK* (kg)
			0-4 mm	4-12 mm	12-22 mm	
K	360.63	136.45	1150.10	263.16	547.76	3.61
AA-3	363.41	137.51	1158.98	265.19	551.99	3.89
AA-5	363.26	137.45	1158.51	265.08	551.77	3.85
AB-3	368.83	139.56	1176.26	269.14	560.22	3.84
AB-5	369.12	139.67	1177.20	269.36	560.67	3.84
AC-1	349.79	132.35	1115.53	255.25	531.30	3.71
AC-3	348.61	131.91	1111.80	254.39	529.52	4.36
AC-5	346.56	131.13	1105.26	252.90	526.40	3.99

3.2.2. Karışımlarının hazırlanması

Beton karışımları 56 litre Pan Tipi Beton Mikseri (Şekil 3.2) kullanılarak hazırlanmıştır. Beton karışımlarının homojenlik ve üniform olmasını sağlamak için aynı karıştırma yöntemi uygulanmıştır. Miksere öncelikle agregalar konulup kuru karışım 30 saniye karıştırılmıştır. Daha sonra toplam karışım suyunun %20'i karışıma ilave edilerek 30 saniye daha karıştırılmıştır. Islak karışıma çimento eklenip tekrar 30 saniye boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra karışım suyunun %60'ı ilave edilerek 90 saniye daha karıştırılmıştır. Suyun geri kalan kısmına (%20) hibrid silikon yüzey aktif maddesi içeren su azaltıcı katkı eklenerek karışıma ilave edilmiş ve beton karışımı mikserde 2 dakika daha karıştırılmıştır. Böylece, tüm karışımlarda, karıştırma süresi toplam 5 dakika olarak sabit tutulmuştur. Hazırlanan karışımlar standarda uygun bir şekilde kalıplara yerleştirip sıcaklığı 20°C ve bağıl nemi %95 olan kabinde 24 saat süre ile bekletilmiştir. Daha sonra numuneler kalıptan çıkartılıp, sıcaklığı 20°C olan su havuzunda deney güne kadar kürlenmiştir.



Şekil 3.2. Pan tipi beton mikseri.

3.3 Yöntem

3.3.1. Su emme deneyi

Beton karışımlarının 28 günlük su emme kapasitesi 100 mm'lik küp numuneler üzerinde ASTM C642 standardına göre tespit edilmiştir. Söz konusu deneyde 28 gün boyunca su kürü uygulanan numuneler sudan çıkartılıp yüzeyi havlu ile kurutulup suya doygün yüzey kuru ağırlığı (W_{SDYK}) ölçülmüştür. Daha sonra 105°C bir etüvde değışmeyen ağırlığa kadar kurutulup, ağırlığı (W_{KURU}) ölçülmüştür. Harç karışımlarının su emme kapasitesi Denklem 1'e göre hesaplanmıştır.

$$Su\ Emme(\%) = \frac{(W_{SDYK} - W_{KURU})}{W_{KURU}} \times 100 \quad (3.3.1)$$

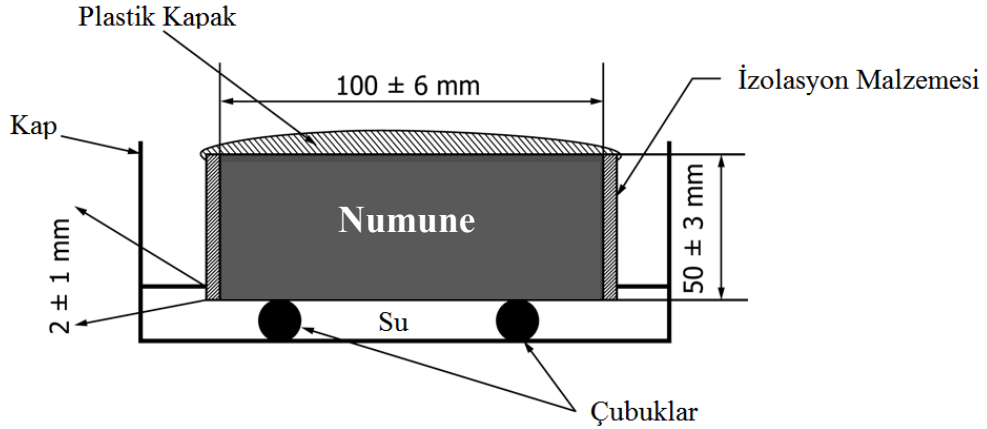
3.3.2. Basınç Dayanımı

Her seriden üçer numune 28 gün kür odasında %95±5 bağıl nem ortamında, 23±2°C sıcaklıkta tutulmuştur. Numunelerin basınç dayanımı TS EN 12390-3 "Beton-Sertleşmiş Beton Deneyleri- Bölüm 3: Deney Numunelerinde Basınç Dayanımının Tayini" standardına göre belirlenmiştir. Numuneler uygun bir test presi altında,

uygulanan gerilme hızı saniyede 0.15-0.35 N/mm² olacak şekilde ayarlanarak 28 günün sonunda kırılarak kırılma yükü belirlenmiştir. Bu yük, uygulandığı alana bölünerek numunenin basınç dayanımı belirlenmiştir.

3.3.3. Kılcal Su Emme deneyi

Kılcal su emme deneyi ASTM C1585 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Bu test için her bir karışımdan 3'er adet 10 cm'lik küp numuneler üretilip 28 gün kürlendikten sonra numuneler etüvde kuru hale getirilmiştir. Etüvden çıkarılan numuneler soğuduktan sonra her bir yüzeyinin tüm çevresi 5 cm yüksekliğinde su geçirmez malzeme ile kaplanarak tartılmıştır. Tabanı zemine değmeyecek şekilde çubuklar üzerine konup numunenin 0,3 cm'lik kısmı suya batacak şekilde su içinde bekletildikten 6 saat sonra ve 7 gün sonra sudan çıkarılıp numunenin ağırlıkları tartılmıştır.



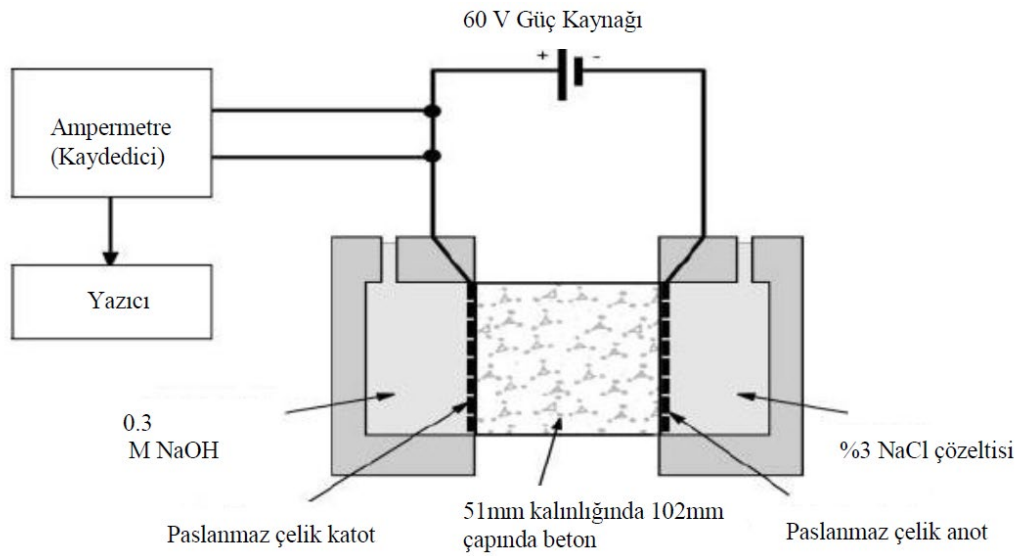
Şekil 3.3. Kılcal su emme deney şeması.

3.3.4. Hızlı klor iyon geçirimliliği deneyi

Klor iyonu geçirgenliği testi ASTM C1202 standardına uygun bir şekilde her karışım için 3'er adet (h:5 R:10) numuneler üretilerek gerçekleştirilmiştir.

Hızlı klor geçirimliliği deneyi betonun elektriksel iletkenliği esasına dayanır. Deneyde çapı 100 mm, kalınlığı 50±2 mm olan numuneler kullanılır. Disk numunelerin yan yüzeyleri elektrik iletmeyen bir malzeme ile kaplanarak numuneler su içerisine

yerleştirilerek deney başlangıcına kadar suya doymun halde gelmesi sağlanır. Numuneler hızlı klor geçirgenliği deneyi için sudan çıkartılarak çözelti hücreleri arasında yerleştirilir. Hücreler, içlerine doldurulan çözeltilerin numuneye temasına izin veren ve kullanılan disk numunelere uygun boyutlara sahip bir tasarıma sahiptir. Deney için hücrelerden birisi %3'lük sodyum klorür (NaCl), diğeri ise 0,3M sodyum hidroksit (NaOH) ile doldurulur. Ardından 60V sabit potansiyel farkı uygulanarak beton diskten geçen elektrik akım şiddeti miktarı altı saat boyunca kaydedilir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Hızlı klor geçirgenliği deney düzeneği.

Çizelge 3.10. Hızlı Klor İyon Geçirgenlik deney sonuçlarına göre betonun klor geçirgenliği yönünden değerlendirilmesi (Şengül ve ark. 2003).

Geçen elektriksel yük miktarı (Coulomb)	Klor İyonu Geçirgenliği Yönünden Değerlendirme
>4000	Yüksek
2000-4000	Orta
1000-2000	Düşük
100-1000	Çok Düşük
<100	İhmal Edilebilir

3.3.5. Basınçlı su altında su işleme derinliği

Su geçirimsizlik deneyi TS EN 12390-8 “Beton - Sertleşmiş Beton Deneyleleri - Bölüm 8: Basınç Altında Su işleme Derinliğinin Tayini”, metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Bu deney için her seriden 3'er adet 150 mm küp numune üretilerek 28 gün boyunca kürlenmiştir. Deney numunesinin su basıncı uygulanacak yüzeyi, numune kür kabininden çıkartıldıktan hemen sonra, tel fırça ile pürüzlü hale getirilmiştir. Su basıncı, numunenin mastarlanmış yüzeyine uygulanmıştır. Şekil 4.14'te gösterilen cihaza yerleştirilen numunelere (72 ± 2) saat süreyle (500 ± 50) kPa su basıncı etki ettirilmiştir. Deney esnasında, deney numunesinin basınç uygulanmayan yüzeyleri, belirli aralıklarla gözlenmiştir ve yüzeylerde su görülmesi durumu kayda geçirilmiştir. Deney için, içilebilir nitelikteki şebeke suyu kullanılmıştır. Basıncın, belirtilen süreyle uygulanmasından sonra deneye son verilip numune test cihazından çıkartılmıştır. Basınçlı su uygulanan yüzeydeki fazla su temizlenerek numune, basınçlı su uygulanan yüzeye dik şekilde, TS EN 12390- 6'de “Beton- Sertleşmiş Beton Deneyleleri- Bölüm 6: Deney Numunelerinin Yarmada Çekme Dayanımının Tayini” verilen metoda uygun şekilde ortasından yarılarak, ikiye bölünmüştür. Numunenin bölünmesiyle ortaya çıkan yüzeyinin, su işleyen kısmı belirgin şekilde görülünceye kadar kurutulduktan hemen sonra, ıslak alanın sınırları işaretlenmiştir. Basınç uygulanan deney alanından itibaren, suyun işlediği en büyük derinlik, ölçülerek en yakın milimetreye yuvarlanarak kaydedilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Su geçirimsizlik cihazı.

TS EN 206/TS 13515 standardına göre maksimum su işleme derinliği 50 mm'den düşük ve numunelerin ortalama su işleme derinliği 40 mm'den düşükse, beton su geçirimsiz kabul edilir. Ayrıca, beton ortalama olarak 30 mm'den daha düşük su işleme derinliğine sahipse kimyasal zararlı sulara karşı da geçirimsiz kabul edilmektedir.

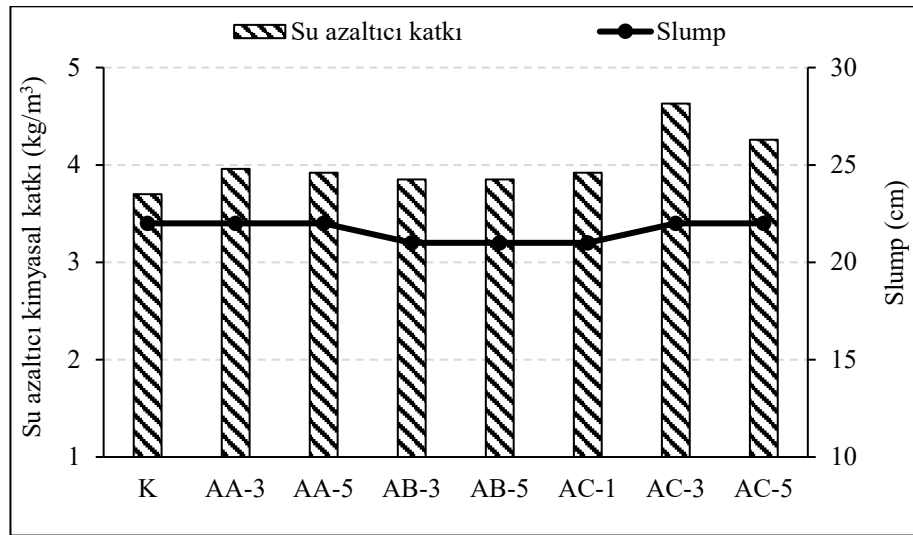
3.3.6. Donma çözünme deneyi

Karışımların donma-çözünme direnci ASTM C666 standardına uygun olarak 100 mm küp beton numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deney kapsamında numuneler havada dondurulup, suda çözülmeştir. Donma sıcaklığına ($-18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) 180 dakikalık bir sürede kademeli olarak ulaşılmıştır. Sonra suyun içinde 30 dakika $5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa kadar çözülme işlemi yapılmıştır. Bu uygulama 150 çevrim boyunca tekrar etmiştir. Tüm numunelerin her 50 çevrimde bir 150 çevrime kadar ultrases geçiş hızı ve basınç dayanımı sırasıyla, TS EN 12504-4 ve TS EN 12390-3 Standardına göre hesaplanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Taze hal özellikleri

Tüm beton karışımlarında çökme değerleri 21 ± 2 cm olarak sabit tutulmuştur. İstenilen çökme değerini sağlamak için farklı miktarlarda modifiye edilmiş katkı kullanılmıştır. Şekil 2'de karışımların içerdiği katkı miktarı ve çökme değerleri gösterilmiştir. Sonuçlardan da anlaşıldığı gibi, katkı tipinden bağımsız olarak, %1, 3 ve 5 oranlarında hibrid silikon hava sürükleyici yüzey aktif (HSYA) maddesinin PCE ile ikame edilmesi sonucu beton karışımlarında hedef yayılmayı sağlamak için katkı gereksinim %4-25 oranlarında artırmıştır. Bu olay, su azaltıcı katkının akışkanlık üzerindeki performansını kontrol eden PCE'nin ikame sonucu sistemde azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katkı gereksinimi açısından AC-3 ve AC-5 karışımları en düşük performansı sergilemiştir. AC-3 ve AC-5 katkılarında mevcut C isimli yüzey aktif maddesinin diğerlerine kıyasla, daha düşük polieter ve yüzey aktif molekül ağırlıklarına ve daha yüksek silikon miktarına sahip olduğu Şekil 4.1'den anlaşılmaktadır.



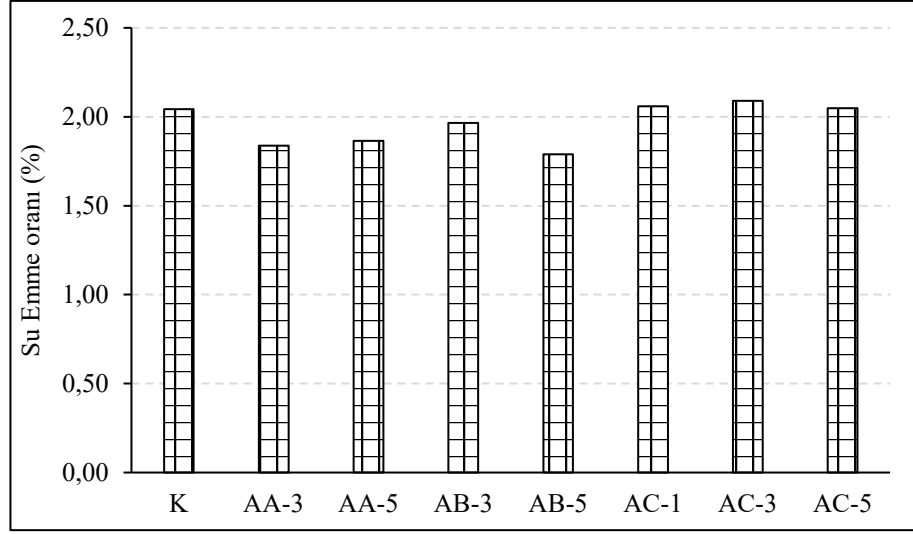
Şekil 4.1. Karışımların içerdiği katkı miktarı ve yayılması arasındaki ilişki

4.2. Geçirgenlik Özellikleri

Beton karışımlarının dayanıklılığını etkileyen en önemli faktörlerden biri betonun geçirgenlik performansıdır (Hadjsadok, Kenai, Courard, Michel, & Khatib, 2012; Tsivilis et al., 1999). Bu çalışmada, beton karışımlarının geçirgenlik performansı su emme, kılcal su emme, klor iyon ve basınç altında su işleme derinliği deneyleri ile incelenmiştir. Söz konusu deney sonuçlarındaki her bir değer 3 numunenin ortalama değeridir.

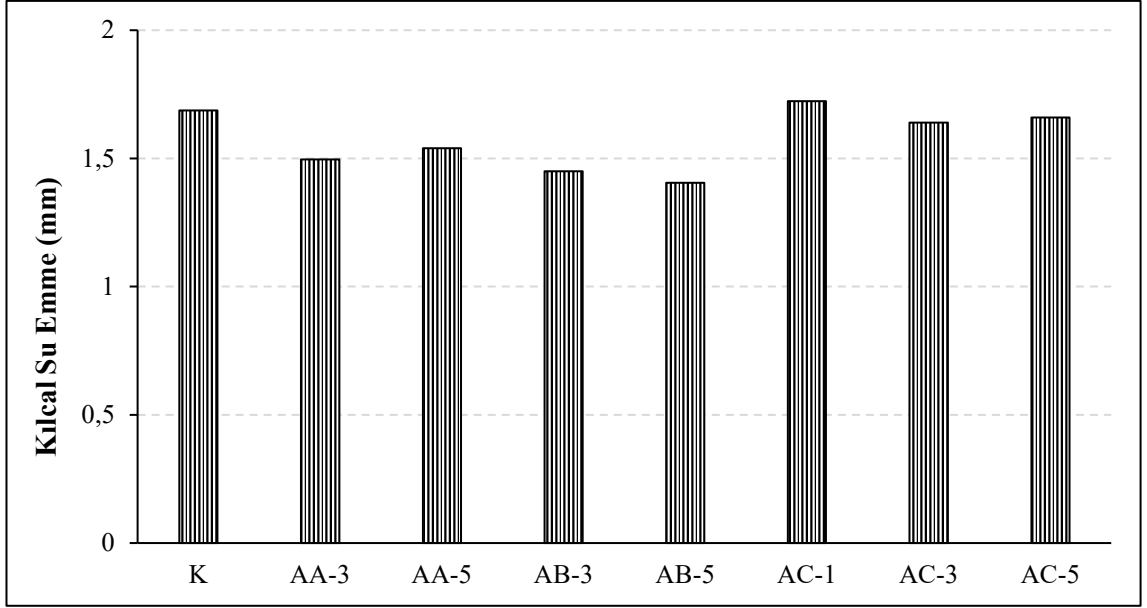
28 günlük beton karışımlarının su emme oranları Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Tüm karışımlarda su emme oranları %1,7-2,1 arasında ölçülmüştür. Bu bağlamda, tüm karışımlar su emme performansı açısından CEB (1989)’in sınıflandırmasına göre “iyi beton” kategorisinde yer almıştır. Şekil 3’den görüldüğü gibi AA ve AB serilerinin su emme oranları kontrol karışımına kıyasla %3-12 arasında azalmıştır. AC serisinin su emme oranları kontrol karışımına benzer olmuştur. Bilindiği gibi, beton numunelerinin içerisindeki süreksiz boşlukların geçirgenlik ve su emme davranışına etkisi düşük olmaktadır. Bu boşluklar betonun dayanımını çok düşük mertebelerde etkilemektedir. Ancak, birbirleri ile bağlantılı olan boşluklar beton karışımlarının hem dayanım hem geçirgenlik özelliklerini önemli derecede etkilemektedir (Neville 2011; Mindess et al. 2003). Birbirleri ile bağlantılı olmayan süreksiz hava boşlukları arasında suyun hareketinin zorlaşmasından dolayı suyun dışardan betonun iç kısımlarına doğru hareketi kısıtlı düzeyde olmaktadır (Mehta 1986; Neville et al. 2010).

AA ve AB serilerinde karışımlara sürüklenen hava kabarcıklarının birbirleriyle bağlantılı sürekli hava kabarcıkları değil aksine birbirleriyle bağlantısı olmayan kapalı hava boşluğu olduğu düşünülmektedir. Ayrıca çalışma kapsamında üretilen betonların su/çimento oranının 0.6’dan küçük olması da süreksiz hava kabarcıklarının oluşmasını güçlendirmektedir (Neville et al. 2010). Söz konusu hava kabarcıkları çimento hamurunda bulunan geleneksel kapiler boşluk sisteminden farklı olarak hidrasyon ürünleri ile dolmazlar. Böylece bu karışımların su emme oranları kontrol karışımdan daha düşük olmuştur.



Şekil 4.2. Beton karışımlarının 28 günlük su emme oranları.

Beton karışımların su emmesi betonun yapısındaki geçirgen kapiler boşluklara bağlı olurken kılcal su emmesi ise karışımların mikro boşluklarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Mardani-Aghabaglou ve ark. 2014). Bu bağlamda, kılcal su emme davranışında numunede var olan boşluğun boyutu önemli parametrelerden biridir. Kılcal su emme deneyinde betonun boşluk yapısını araştırmak için kılcal emme yoluyla betona giren suyun oranı belirlenmektedir. Karışımların kılcal su emme değerleri ile başlangıç ve ikincil kılcal su emme oranları sırasıyla, Şekil 4.3 ve Çizelge 4.1’de verilmiştir. Tablo 9’da başlangıç kılcal su emme oranı ilk 6 saatlik değerleri, ikincil kılcal su emme oranı 7 günlük değerleri ifade etmektedir. Beklenildiği gibi, katkı tipinden bağımsız olarak, tüm karışımlarda başlangıç kılcal su emme oranı ikinci kılcal su emme oranına kıyasla daha yüksek bir değer olmuştur. Beton karışımlarında mevcut kılcal boşluklar zamanla su tarafından dolduğundan kılcal su emme hızı azalmıştır. Ayrıca, ikincil kılcal su emme oranlarında daha büyük olan mikro boşlukların etkili olduğu Tuyan ve arkadaşları (2014) tarafından beyan edilmiştir. Su emme deneyinde de olduğu gibi, AA ve AB serisi karışımları kılcal su emme davranışı açısından kontrol karışımına göre daha üstün performans sergilemiştir. AC serisi kılcal su emme performansı açısından kontrol karışımına benzer davranış göstermiştir.

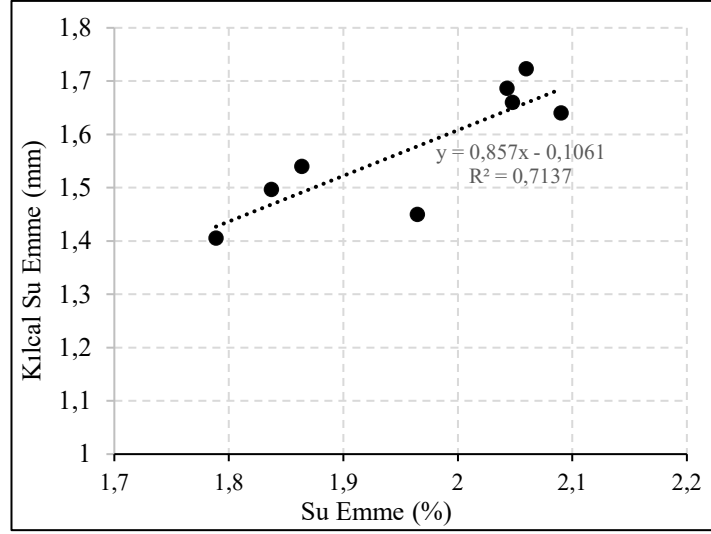


Şekil 4.3. Beton karışımlarının kılcal su emme değerleri.

Çizelge 4.1. Başlangıç ve ikincil kılcal su emme oranları.

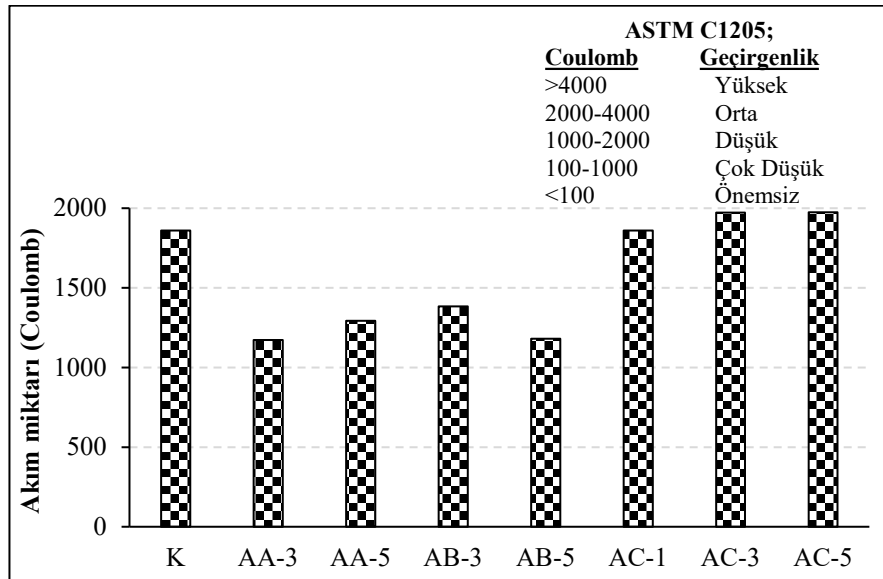
Karışım	Başlangıç kılcal su emme oranı ($1 \times 10^{-3} \text{ mm/s}^{1/2}$)	İkincil kılcal su emme oranı ($1 \times 10^{-4} \text{ mm/s}^{1/2}$)
K	3.65	10.48
AA-3	2.70	9.11
AA-5	2.97	9.41
AB-3	2.89	8.96
AB-5	2.51	8.55
AC-1	3.81	10.98
AC-3	3.64	10.38
AC-5	3.77	10.41

Karışımların kılcal su emme ve su emme oranları arasındaki ilişki Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi aralarında kuvvetli doğrusal bir ilişki olduğu tespit edilmiştir.



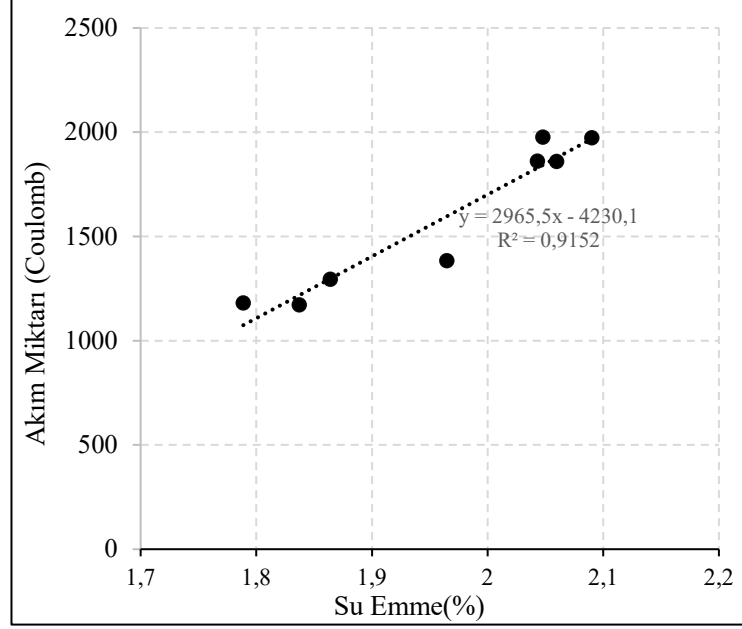
Şekil 4.4. Karışımların kılcal su emme ve su emme oranları arasındaki ilişki.

Karışımların klor-iyon geçirgenliği deney sonuçları Şekil 4.5’te gösterilmiştir. Katkı tipinden bağımsız olarak, tüm karışımların klor-iyon geçirgenlik değerleri 1000-2000 Coulomb arasında ölçülmüştür. Bu sebeple, ASTM C1205 standardına göre “düşük (low)” geçirgenlik sınıfında tanımlanmıştır. AA ve AB serisi karışımların klor-iyon geçirgenliği kontrol karışımına göre yaklaşık %25-35 daha düşük olmuştur. Özellikle AA-3 ve AB-5 karışımları klor-iyon geçirimsizliği bakımından en iyi performansı göstermiştir. Ancak, AC serisi kontrol karışımına benzer davranış sergilemiştir.



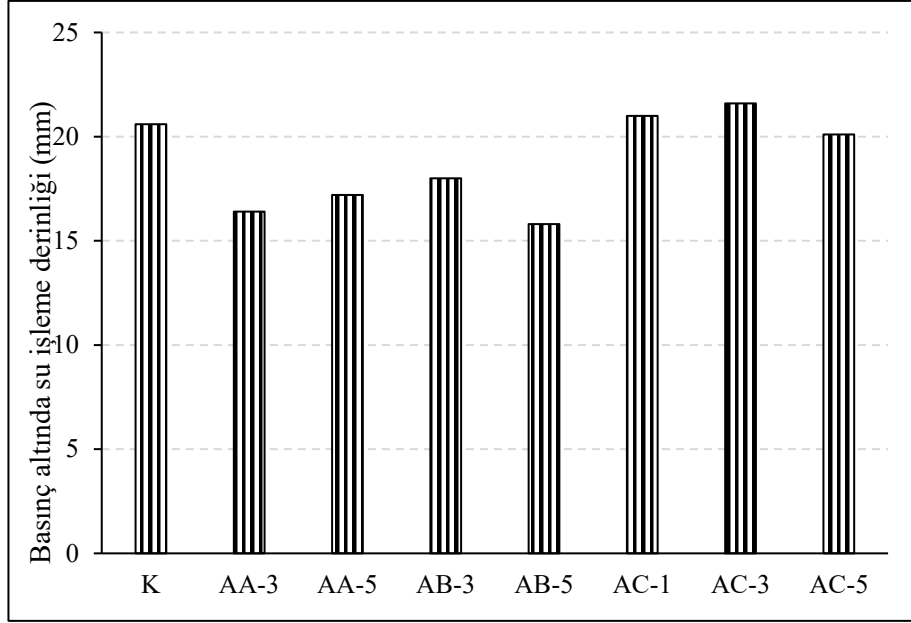
Şekil 4.5. Karışımların klor-iyon geçirgenliği deney sonuçları.

Beton karışımlarının klor iyon geçirgenliği-su emme oranı arasında kuvvetli doğrusal bir ilişkinin mevcut olduğu Şekil 4.6'dan da anlaşılmaktadır.



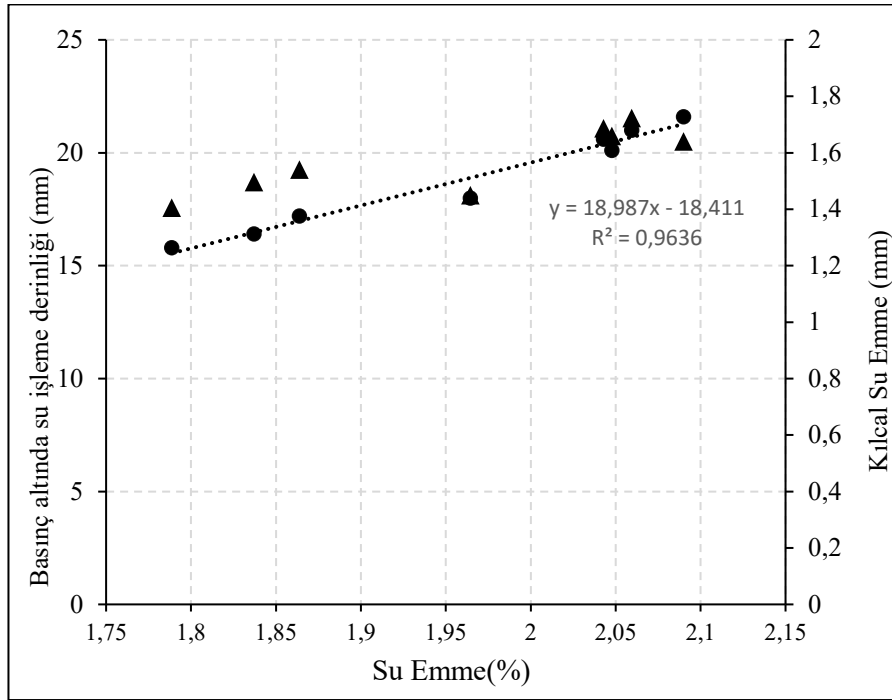
Şekil 4.6. Klor iyon geçirgenliği ve su emme oranı arasındaki ilişki.

Beton karışımlarının 28 günlük basınçlı su altında su işleme derinliği deneyi sonuçları Şekil 4.7'de gösterilmiştir. AA ve AB serisi karışımlarının su işleme derinliği kontrol karışımından daha düşük olurken, AC serisi karışımları kontrol karışımıyla benzer davranış sergilemiştir. Basınçlı su geçimsizliği bakımından en üstün performansı AB-5 karışımı göstermiştir. Tüm karışımların su işleme derinliği 50 ve 30 cm'den düşük olduğundan TS 13515 standardına göre hem geleneksel hem de zararlı kimyasal etkileri olan suya maruz kalacak beton yapılar için uygun karışımlardır.



Şekil 4.7. Beton karışımların basınç altında su işleme derinliği sonuçları.

Basınç altında su işleme derinliği-su emme oranı ve kılcal su emme arasındaki ilişki Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Beklenildiği gibi aralarında kuvvetli doğrusal bir ilişki olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.8. Basınç altında su işleme derinliği-su emme oranı ve kılcal su emme arasındaki ilişki.

Genel olarak AA ve AB serisi katkılarının geçirimsizlik özellikleri açısından daha başarılı olduğu sonuçlardan da anlaşılmıştır. Bu olumlu performansın akışkanlaştırıcı katkıların HSYA içermesine bağlı olarak diğer karışımlara göre matris yapısında daha küçük ve homojen dağılmış hava boşluklarının bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca HSYA içeren akışkanlaştırıcı katkılardaki polikarboksilat polimerinin çimento ile etkileşerek karışımın homojen olmasını ve hava boşluklarının betonda homojen dağılmasını sağladığı düşünülmektedir.

Betona hava sürüklenmenin beton geçirgenliği üzerinde olumlu veya olumsuz etkisi olduğu beyan edilmektedir. Neville (2011) sürüklenen havanın betonun geçirgenliğini azalttığını ileri sürerken, Kosmatka ve arkadaşları (2002) geçirgenliğe herhangi bir etkisinin olmadığını beyan etmişlerdir. Ayrıca matris sistemi içinde birbiriyle bağlantılı olmayan hava kabarcık ağının optimum miktarda bulunmamasına bağlı olarak beton içine giren su veya klor iyonlarının beton içinde hareket edebilmesi için daha uzun bir yol kat etmesi gerekmektedir. Böylece kapiler sistem aracılığıyla ilerleyebilen suyun hareketinin azaldığı rapor edilmektedir (Aİtcin ve ark. 2015, Zhang ve ark. 2018).

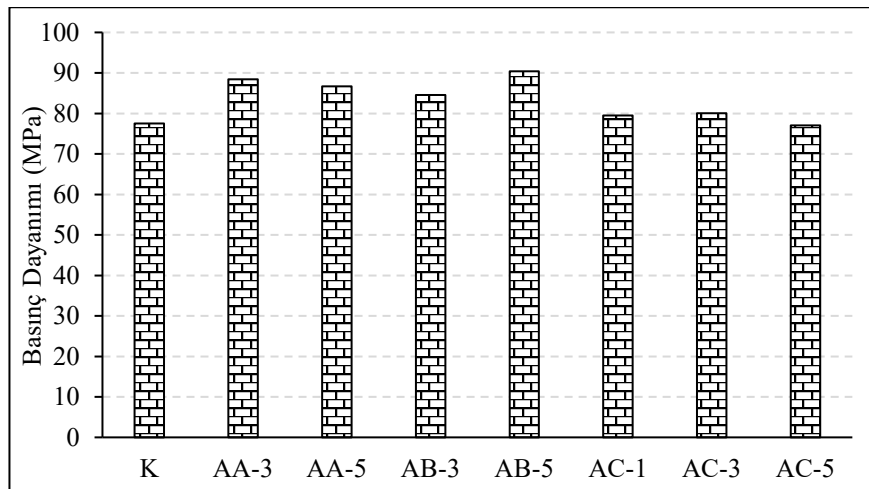
Zhang ve arkadaşları (2018) belirli sınır değerlerde küçük, sabit, homojen ve kapalı küresel hava kabarcıklarını uygun bir şekilde betona sürüklenmesiyle boşlukların birbirleriyle bağlantısının etkin bir şekilde kesildiğini böylece betonun geçirimsizliğinin arttırıldığını bildirmişlerdir. Bu bağlamda AA ve AB katkılarının matriste oluşturduğu hava kabarcık sistemi beton numunelerinin geçimsizliği üzerine olumlu etki göstermiştir. AC katkısının silikon miktarının diğer HSYA içeren katkılara göre daha yüksek olmasının hava kabarcıklarının beton içinde oluşumunu ve homojen dağılımını olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir. Bu bağlamda AC serisi katkıların numunelerin geçirimsizliği üzerine önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür.

4.3. Basınç Dayanımı

Beton karışımlarının 28 günlük basınç dayanım değerleri Şekil 4.9'da gösterilmiştir. AA ve AB serisi karışımların geçirgenlik özelliklerindeki azalmaya bağlı olarak kontrol karışımına göre basınç dayanımlarında %16'ya kadar artış görülmüştür. Bilindiği gibi,

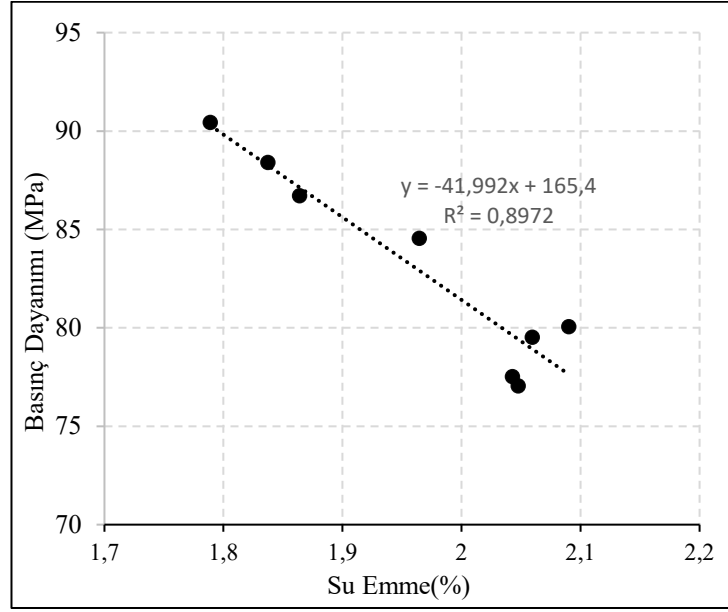
çimento hamurunda bir çatlak oluştuğunda, gerilme yığılmasının ve enerjinin büyük bir kısmı çatlağın ucunda yoğunlaşmaktadır (Kumar et al. 2009). Çatlak gelişimi sırasında çatlak ucu bir hava kabarcığıyla karşılaştığında, enerjisi hava kabarcığının tüm yüzeyine yayılmaktadır. Böylece çatlağın ilerlemesi yavaşlayabilmekte veya engellenmektedir. Ayrıca, beton içine sürüklenen homojen hava sisteminin terleme ve ayrışma (segregasyon) riskini önemli ölçüde azalttığı bilinmektedir. Buna ilaveten sürüklenen hava betonda iç terlemeyi azalttığından dolayı agrega-hamur ara yüzeyinin zayıflamasını engelleyen bir parametre olmaktadır (Aİtcin 2016). Betonda yeterli düzeyde düzenli hava boşluk sisteminin bulunması, çimento partiküllerinin karışım içerisinde daha iyi dağılmasını sağlayarak, su ile çimento tanecikleri arasındaki teması artırmaktadır. Böylece çimento hidrasyonunun gelişimi arttığından dolayı betonda hidrasyon ürünlerinin miktarında artış olmaktadır. Söz konusu hidrasyon ürünlerindeki artışın basınç dayanımını olumlu etkilemektedir (Ouyang et al. 2008). Bu bağlamda AA ve AB serisi karışımlarda düzenli ve süreksiz boşluk dağılımının çatlağın gelişimini azaltmasından, daha güçlü bir ara yüzeyin oluşmasını sağlamasından ve hidrasyon ürünlerinin daha fazla oluşmasından dolayı basınç dayanımlarının olumlu yönde etkilendiği düşünülmektedir.

AC serisi karışımlarında boşluk dağılımının etkisiz olmasından kaynaklı basınç dayanımları geçirgenlik özelliklerinde de olduğu gibi kontrol karışımına benzer olmuştur.



Şekil 4.9. Karışımların 28 günlük basınç dayanımı.

Su emme oranı ve basınç dayanımı arasındaki ilişki Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Karışımların su emme oranları ile basınç dayanımları arasında ters orantılı bir ilişkinin mevcut olduğu görülmüştür.



Şekil 4.10. Su Emme oranı- Basınç dayanımı ilişkisi

4.4. Donma-Çözülme

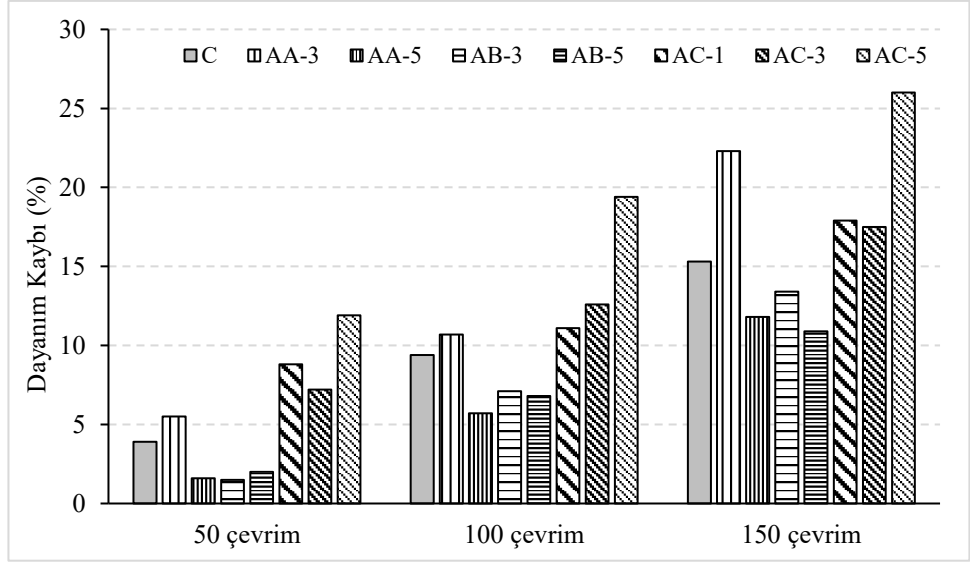
150 donma-çözülme çevrimine maruz kalan 28 günlük beton karışımların her 50 çevrimde basınç dayanımı ve ultrases geçiş hızı değerleri belirlenmiş ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Ayrıca, beton karışımlarının 0, 50 ve 150 çevrim sonrası basınç dayanımı ve ultrases geçiş hızı kaybı Şekil 4.11 ve 4.12'de gösterilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, numunelerin donma-çözölmeye maruz kalmasıyla basınç dayanımı ve ultrases geçiş hızı değerlerinde azalma olmuştur. Donma-çözölme çevrim sayısının artmasıyla dayanımdaki ve ultrases geçiş hızındaki azalma daha belirgin olarak görülmüştür.

Çizelge 4.2. 150 donma-çözülme çevrimine maruz kalan 28 günlük numunelerin dayanım ve ultrases geçiş hızı değerleri

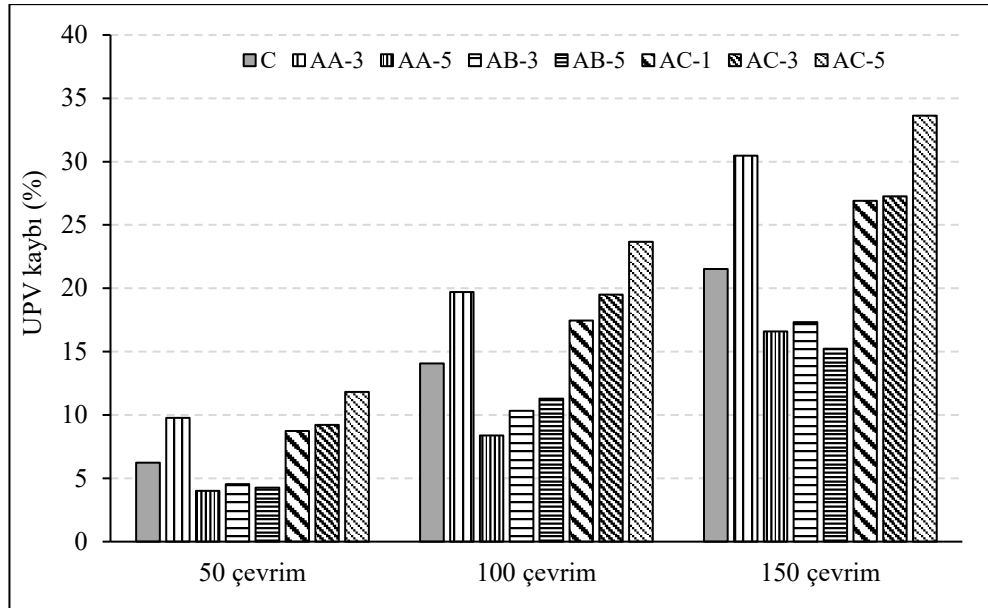
Karışım	0 çevrim		50 çevrim		100 çevrim		150 çevrim	
	Basınç Dayanımı (MPa)	UPV (km/s)	Basınç Dayanımı (MPa)	UPV (km/s)	Basınç Dayanımı (MPa)	UPV (km/s)	Basınç Dayanımı (MPa)	UPV (km/s)
K	81.85	5.62	78.66	5.27	74.15	4.83	69.33	4.41
AA-3	88.64	5.94	83.79	5.36	79.14	4.77	69.84	4.13
AA-5	86.71	5.72	85.32	5.49	81.72	5.24	76.49	4.77
AB-3	83.46	5.71	82.2	5.45	77.52	5.12	72.28	4.72
AB-5	90.43	6.11	88.6	5.85	84.25	5.42	80.57	5.18
AC-1	83.40	5.50	76.07	5.02	74.15	4.54	68.43	4.02
AC-3	81.66	5.54	75.81	5.03	71.34	4.46	67.34	4.03
AC-5	83.35	5.41	73.43	4.77	67.14	4.13	61.69	3.59

AA-5, AB-3 ve AB-5 karışımlarının donma direnci açısından en üstün performans sergilediği sonuçlardan anlaşılmıştır. 150 donma-çözülme çevrimi sonrası söz konusu numunelerde gözle görülebilir herhangi bir pullanma (scaling) veya hasar gözlemlenmemiştir (Şekil 4.13(a)). AA-5, AB-3 ve AB-5 karışımları 150 donma-çözülme çevrimine maruz kaldıktan sonra yaklaşık %12 dayanım ve %16 UPV kaybına uğramıştır.

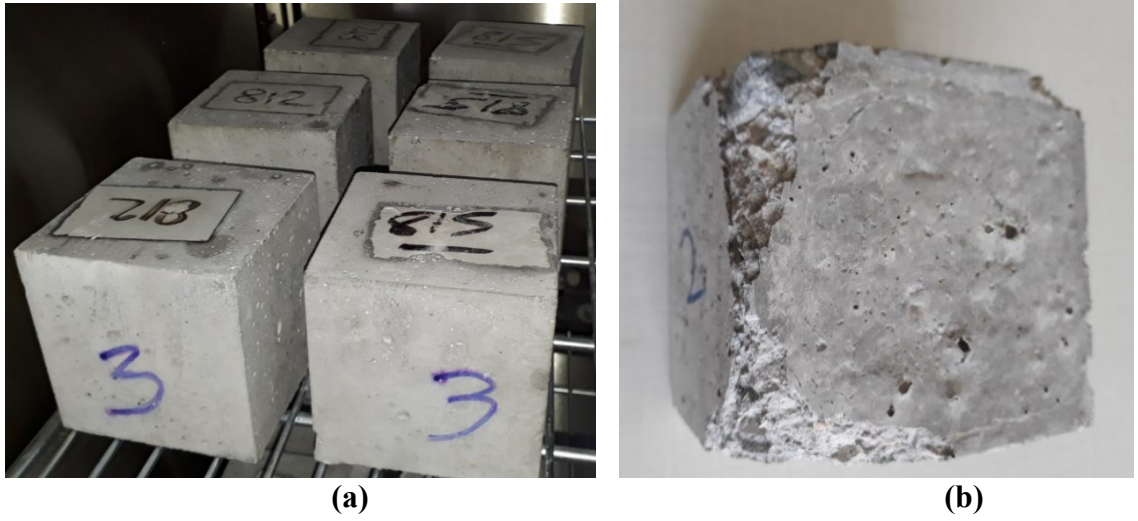
AC serisi karışımları donma-çözülme direnci açısından en düşük performans sergileyen karışım olmuştur. Özellikle AC-5 karışımı bu bağlamda en kötü performansı göstermiştir. Bu karışımın 150 çevrim sonrası basınç dayanım kaybı %26 olurken, UPV kaybı yaklaşık %34 olmuştur. Şekil 14b'den görüldüğü gibi AC-5 numunesinin 150 donma-çözülme çevrimine maruz kaldıktan sonra yüzeyinde pullanmalar (scaling) ve numunenin belirli yerlerinde hasarlar meydana gelmiştir.



Şekil 4.11. 0, 100 ve 150 donma-çözülme çevrim sonrası beton karışımlarının basınç dayanım kaybı.



Şekil 4.12. 0, 100 ve 150 donma-çözülme çevrim sonrası beton karışımlarının UPV kaybı



Şekil 4.13. 150 donma-çözülme çevrim sonrası numunelerin durumu; (a) AA-5, AB-3 ve AB-5; (b) AC-5

AA-5, AB-3 ve AB-5 katkılarının beton karışımına üniform, birbirlerine yakın ve uygun aralık faktörüne (spacing factor) sahip hava kabarcıkları sürüklediği düşünülmektedir. Bu hava kabarcık sistemi donmakta olan su için bir kaçış alanı oluşturmaktadır. Beton içinde donması sırasında suyun genişmesiyle oluşan içsel genişleme basıncı (internal expansive pressure) söz konusu bu boşluklar sayesinde azalmaktadır. Böylece donmanın vereceği hasar azaltılmaktadır (Tuyan ve ark. 2014, Mardani-Aghabaglou ve ark. 2013, 2019a, 2019b). Ayrıca Şekil 4.2, 4.3, 4.5 ve 4.7’de görüldüğü üzere bu karışımların içindeki boşluk sistemine bağlı olarak geçirgenlik özellikleri az olduğundan beton içinde donabilen su miktarı daha az olmaktadır. (Mardani-Aghabaglou et al. 2019b).

AA-3 ve AC serisi beton karışımlarının donma-çözülme direnci kontrol karışımına kıyasla daha düşük olduğu sonuçlardan da gözlemlenmiştir. Bu durumunun betonun içinde üniform ve uygun aralık faktörüne sahip olmayan hava kabarcık sisteminin bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Araştırmacılara göre, aralık faktörü değeri küçük olsa dahi donma-çözülme karşı bazen direnç sağlanamamaktadır (Pigeon ve Pleau 1995, Aïtcin ve ark. 1998). Saucier ve arkadaşlarına (1991) ve Aïtcin (2016) göre, karıştırma sırasında küçük hava boşlukları birleşmiş ve stabil olmayan birbirleriyle bağlantılı büyük hava boşluk sistemini oluşturmuş olabilir. Şekil 4.2, 4.3, 4.5 ve 4.7’de görüldüğü üzere birbiriyle bağlantılı boşluklar sayesinde özellikle AC

serisi karışımların geçirgenlikleri diğer karışımlara göre daha yüksek olmuştur. Geçirgenliğin artmasıyla beton içinde donma-çözülme sırasında hasar verebilecek su miktarı da fazla olmaktadır. Bu durumda aralık faktörünün de büyük olmasından kaynaklı numunelerin donma-çözülme direnci düşmekte ve çevrim sırasında numuneler hasar görmektedir (Mardani-Aghabaglou ve ark. 2019b).

5. SONUÇ

Bu çalışmada kullanılan malzemeler ve yöntemler doğrultusunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Polikarboksilat eter esaslı su azaltıcı katkılara hibrid silikon yüzey aktif ikame edilmesi veya bağlanması beton karışımların istenilen çökme değerine ulaşılması için katkı gereksinimi artırmıştır. HSYA içeren katkılarda kontrol katkısına kıyasla daha az akışkanlaştırıcı katkı bulunmasının bu duruma sebep olduğu düşünülmektedir.
- İçerisinde %20 ve %33 silikon bulunan EO/PO esaslı HSYA'ların PCE'lere %3 ve 5 oranlarında ikame edilmesi beton karışımların su emme, kılcal su emme, klor iyon geçirgenliği, basınç altında su işleme derinliği gibi geçirgenlik özelliklerini azaltmıştır. Karışımların geçirgenliğinin azalması, katkıların numunelerde homojen, düzenli ve birbirleriyle bağı bulunmayan kapalı küresel hava kabarcıkları oluşturmasından kaynakladığı düşünülmektedir. Süperakışkanlaştırıcı katkılara içerisinde %38,5 silikon bulunan EO/PO esaslı HSYA'ların bağlanması numunelerin geçirgenlik performansına önemli bir etkisi olmamıştır.
- %20 ve %33 silikon içeren HSYA'ların PCE'lere %3 ve 5 oranlarında ikame edilmesi beton karışımların 28 günlük basınç dayanımını üzerine olumlu etkisi olmuştur. Basınç dayanımındaki bu olumlu etkinin numunelerdeki boşluk dağılımının çatlak gelişimini yavaşlatmasından, daha fazla hidrasyon ürünü ve daha güçlü ara yüzeyin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katkılarda %38,5 silikon içeren HSYA'ların bulunması kontrol karışımı ile kıyaslandığında basınç dayanımına önemli bir etkisi olmamıştır.
- 150 donma-çözülme çevrimine maruz kalan tüm beton karışımlarında basınç dayanımı ve ultrases geçiş hızı kaybı meydana gelmiştir. Kontrol katkısı ile karşılaştırıldığında %20 silikon içeren HSYA'ların PCE'lere ikame edilmesi ve %33 silikon içeren HSYA'ların PCE'lere %5 oranında ikame edilmesi beton numunelerin donma-çözülme direncini artırmıştır. Söz konusu bu karışımlarda dayanım kaybı ve

ultrases geçiş hızı kaybı kontrol karışımına göre daha düşük oranlarda olmuştur. Katkıların beton karışımların donma-çözülme direncini artıran üniform, birbirlerine yakın ve uygun aralık faktörüne (spacing factor) sahip hava kabarcıkları sürüklediği ve geirimsizliğinde etkisiyle beton içinde hasar verebilecek suyun az olduğu düşünülmektedir.

- Katkıların içerisinde %38,5 silikon bulunan HSYA'ların bağlanması ve %33 silikon içeren HSYA'ların PCE'lere %3 oranında ikame edilmesi beton karışımların donma-çözülme direncini artıracak bir boşluk sistemi oluşturmadığı düşünülmektedir. Böylece kontrol karışımı ile kıyaslandığında bu karışımlarda donma-çözülme çevrimlerinden kaynaklı hasarların arttığı, basınç dayanımı ve ultrases geçiş hızı değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

ACI, 201.2R-08, 2008. Guide to Durable Concrete. ACI manual of concrete practice, American Concrete Institut, Farmington Hills

Adams, R.F. and Kennedy, J.C. 1950. Effect of Batch Size and Different Mixers on the Properties of Air Entrained Concrete. Laboratory Report No. C-532. US Bureau of Reclamation, Denver, Colorado.

Aiad, I. 2003. Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 33(8): 1229-1234.

Aïtcin, P. C. 2016a. Water and its role on concrete performance: Science and Technology of Concrete Admixture, Editor(s): Aïtcin, P. C., & Flatt, R. J., pp. 75-86.

Aïtcin, P. C. 2016b. Entrained air in concrete: rheology and freezing resistance: Science and Technology of Concrete Admixtures, Editor(s): Aïtcin, P. C., & Flatt, R. J., pp. 87-95.

Aïtcin, P. C., & Flatt, R. J. (Eds.). 2015. Science and technology of concrete admixtures, Woodhead Publishing, United Kingdom, pp. 585.

Aïtcin, P.C. 1998. High Performance Concrete. E and FN Spon, London, UK, pp. 569.

Amaya, T., Ikeda, A., Imamura, J., Kobayashi, A., Saito, K., Danzinger, W. M., & Tomoyose, T. 2004. *U.S. Patent No. 6,680,348.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

American Concrete Institute Committee 212, 1989. *Guide for Use of Admixtures in Concrete*, pp. 9.

Asakura, T., Ishizuka, T., Miyajima, T., Toyoda, M., & Sakamoto, S. 2014. Prediction of low-frequency structure-borne sound in concrete structures using the finite-difference time-domain method. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 136(3): 1085-1100.

ASTM Standard C173/C173M-12, 2012a. Standard Test Method for Air Content of Freshly Mixed Concrete by the Volumetric Method. ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM Standard C231/C231M-10, 2010. Standard Test Method for Air Content of Freshly Mixed Concrete by the Pressure Method. ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM Standard C233/C233M-10, 2011. Standard Test Method for Air-Entraining Admixtures for Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM Standard C260/C260M-10, 2010b. Standard Specification for Air-Entraining Admixtures for Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM Standard C457/C457M-12, 2012b. Standard Test Method for Microscopical Determination of Parameters of the Air-void System in Hardened Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM Standard C666 / C666M-15, 2015. Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing, ASTM International, West Conshohocken, PA.

Bahurudeen A., Marckson A.V., Kishore A., Santhanam M. 2014. Development of sugarcane bagasse ash based Portland pozzolana cement and evaluation of compatibility with superplasticizers. *Construction and Building Materials*, 68: 465–475.

Barabanshchikov Yu.G., Komarinskiy M.V. 2014a. Influence of superplasticizer S-3 on the technological properties of concrete mixtures. *Advanced Materials Research*, 941–944: 780–785.

Barabanshchikov Yu.G., Komarinskiy M.V. 2014b. Superplasticized technological properties of concrete mixtures. *Construction of Unique Buildings and Structures*, 6(21): 58–69.

Barabanshchikov, Y., & Komarinskiy, M. 2015. Effect of air-entraining agent lhd on the technological properties of concrete mix containing superplasticizer s-3. *Applied Mechanics and Materials*, 725: 419-424.

Bellotto, M., & Zevnik, L. 2013. New poly-phosphonic superplasticizers particularly suited for the manufacture of high performance SCC. *Rheology and Processing of Construction Materials–7th RILEM International Conference on Self-Compacting Concrete and 1st RILEM International Conference on Rheology and Processing of Construction Materials. RILEM Publications SARL* pp. 269-276.

Bensted, J. 2002. Calcium aluminate cements. *Structure and performance of cements*, 2: 114-138.

Beresford D. 2011. Cost savings achieved using designer admixtures. *Concrete (London)*, 45(8): 33–34.

Billberg, P., Petersson O., and Norberg, J. 1996. New Generation of Superplasticizers. Production Methods and Workability of Concrete, Proc. of the Conf. Editor(s): P.J.M. Bartos, C.L. Marris, and D.J. Cleland, RILEM, E&FN Spon, 295-306.

Botsman L.N., Strokova V. V., Ischenko A. V., Botsman A. N. 2016. Improving the Efficiency of concrete through the application of additives of various nature. *Vestnik BGTU*, 6: 91-93.

Cheung, J., Roberts, L., & Liu, J. 2018. Admixtures and sustainability. *Cement and Concrete Research*, 114: 79-89.

Chia K.-S., Zhang M.-H. 2007. Workability of air-entrained lightweight concrete from rheology perspective. *Magazine of Concrete Research*, 59(5): 367–375.

Choi, P., Yeon, J. H., & Yun, K. K. 2016. Air-void structure, strength, and permeability of wet-mix shotcrete before and after shotcreting operation: The influences of silica fume and air-entraining agent. *Cement and Concrete Composites*, 70: 69-77.

Chorinsky, E. G. F. 1989. Influence of Superplasticizers on the Bleeding Characteristics of Flowing Concrete, *Admixtures for Concrete*, Chapman and Hall, London, pp. 429-432.

Colleparidi, M. 1976. Assessment of the “Rheoplasticity” of Concretes. *Cement and Concrete Research*, 6(3): 401-407.

Collins, A. R. 1944. The destruction of concrete by frost. *Journal of the institution of civil engineers*, 23(1): 29-41.

Compartet, C. 2004. Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d’un ciment Portland et des superplastifiants du béton. *Université de Bourgogne*.

Curtis, R. J. 1975. Recipe for Durability in Concrete Pile Mixes. *Contract Journal*, 266(5002).

Dafico D.D.A., Ferro K.M.D.S., Cavalcante M.C.D.O. 2004. Performance Analysis of Waterproofing Additives for Mortars. I Conferência Latino-Americana de Construção Sustentável X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, São Paulo.

Daimon, M., & Roy, D. M. 1979. Rheological properties of cement mixes: II. Zeta potential and preliminary viscosity studies. *Cement and Concrete Research*, 9(1): 103-109.

Davaasenge S. S., Burenina O. N., Petukhova E. S. 2014. Sawdust-Concrete Modification to Improve the Physical and Mechanical Properties. *Scientific Journal of KubSAU*, 101(7): 348-357.

De Gennes, P. G. 1987. Polymers at an interface; a simplified view. *Advances in colloid and interface science*, 27(3-4): 189-209.

de Oliveira Romano, R. C., dos Reis Torres, D., & Pileggi, R. G. 2015. Impact of aggregate grading and air-entrainment on the properties of fresh and hardened mortars. *Construction and Building Materials*, 82: 219-226.

Du, L., & Folliard, K. J. 2005. Mechanisms of air entrainment in concrete. *Cement and concrete research*, 35(8): 1463-1471.

Durekovic, A. and Popovic, K. 1990. Superplasticizer and air-entraining agent demand in OPC mortars containing silica fume: Admixtures for Concrete: Improvement of Properties, Editor: E. Vazquez, Chapman & Hall, London, pp. 1-9.

Ernsberger, F. M., & France, W. G. 1945. Portland Cement Dispersion by Adsorption of Calcium Lignosulfonate. *Industrial & Engineering Chemistry*, 37(6): 598-600.

Eusebio, L. G., Goisis, M., Manganelli, G., & Gronchi, P. 2011. Structural effect of comb-polymer on the hydration of C3S phase. *XIII ICCI-International Congress on the Chemistry of the Cement*. pp. 1-7, ESP.

Fan, W., Stoffelbach, F., Rieger, J., Regnaud, L., Vichot, A., Bresson, B., & Lequeux, N. 2012. A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity. *Cement and concrete Research*, 42(1): 166-172.

Faroug, F., Szwabowski, J., and Wild, S. 1999. Influence of Superplasticizers on Workability of Concrete, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 11(2): 151-157.

Flatt, R. J., & Bowen, P. 2006. Yodel: a yield stress model for suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(4): 1244-1256.

Flatt, R. J., & Bowen, P. 2007. Yield stress of multimodal powder suspensions: an extension of the YODEL (Yield Stress mODEL). *Journal of the American Ceramic Society*, 90(4): 1038-1044.

Flatt, R. J., Houst, Y. F., Bowen, P., Hofmann, H., Widmer, J., & Sulser, U. 2000. Electrosteric Repulsion Induced by Superplasticizers between Cement Particles-An Overlooked Mechanism. *ACI SPECIAL PUBLICATIONS*, 195: 29-42.

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. *Understanding the rheology of concrete*, pp. 144-208.

Gagné, R. 2016. Air entraining agents: Science and Technology of Concrete Admixtures, Editor(s): Aïtcin, P. C., & Flatt, R. J., pp. 379-391.

Gelardi, G., Flatt, R. J. 2016. Working mechanisms of water reducers and superplasticizers: Science and Technology of Concrete Admixtures, Editor(s): Aïtcin, P. C., & Flatt, R. J., pp. 257-278.

Gelardi, G., Mantellato, S., Marchon, D., Palacios, M., Eberhardt, A. B., & Flatt, R. J. 2016. Chemistry of chemical admixtures: Science and technology of concrete admixtures, Editor(s): Aïtcin, P. C., & Flatt, R. J., pp. 149-218.

Golaszewski J., Szwabowski J., Soltysik P. 2005. Influence of air entraining agents on workability of fresh high-performance concrete. *Proceedings of the International Conference on Admixtures - Enhancing Concrete Performance*. pp. 171–182.

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.

Hamaker, H. C. 1937. The London—van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10): 1058-1072.

Hanehara, S., & Yamada, K. 1999. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology. *Cement and Concrete Research*, 29(8): 1159-1165.

Hang, M. Y., & Zhang, W. 2011. Efficiency air-entraining water-reducing agent in concrete study on the freeze-thaw resistance. *Applied Mechanics and Materials*, 71: 3566-3571.

Hansen, T. C., & Eriksson, L. 1966, April. Temperature change effect on behavior of cement paste, mortar, and concrete under load. *Journal Proceedings*, 63(4): 489-504.

Hartmann, C., Jeknavorian, A., Silva, D. & Benini, H. 2009. Chemical admixture for concrete and cement: *Concrete Science and technology*, Editor: GC Isaia, Ibracon, pp 347–380.

He, Y., Zhang, X., Hong, W., Shui, L., Wang, X., Wang, H., & Peng, L. 2020. Effects of polycarboxylate superplasticisers with various functional groups on the pore structure of cement mortar. *Advances in Cement Research*, 32(11): 510-518.

Hester, W. T. 1979. Superplasticizers in Ready Mixed Concrete (A Practical Treatment of Everyday Operations). *NRMC Publication No. 158*, Silver Springs, Maryland, USA.

Hester, W.T. 1978. First International Symposium on Superplasticizers in *Concrete*, Ottawa, Canada, ACI Publication SP-62, 533–58.

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

Ho, D.W.S., Sheinn, A.M.M., Ng, C.C., and Tam, C.T. 2002. The use of quarry dust for SCC applications, *Cement and Concrete Research*, 32(4): 505-511.

Hogberg E. 1971. Air entraining admixtures (Luftporbildande betongtillsatsmedel). *Cem Betong*. 46(4): 485–497.

Hot, J., Bessaies-Bey, H., Brumaud, C., Duc, M., Castella, C., & Roussel, N. 2014. Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes. *Cement and concrete research*, 63: 12-19.

- Huang, F., Li, H., Yi, Z., Wang, Z., & Xie, Y. 2018.** The rheological properties of self-compacting concrete containing superplasticizer and air-entraining agent. *Construction and Building Materials*, 166: 833-838.
- Izotov, V. S., & Sokolova, J. A. 2006.** Himicheskie dobavki dlja modifikacii betona. Paleotip, Moskova, pp. 244.
- 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.
- Jiang, S., & Petrov, N. 2001.** Cement/superplasticizer interaction: the case of polysulfonates. *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, 233.
- Jiang, S., Kim, B. G., & Petrov, N. 2001.** L'interaction ciment/superplastifiant. Cas des polysulfonates. *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, 233.
- Jolicoeur, C., Nkinamubanzi, P. C., Simard, M. A., & Piotte, M. 1994.** Progress in understanding the functional properties of superplasticizers in fresh concrete. *Special Publication*, 148: 63-88.
- Jolicoeur, C., Perreault, F., Simard, M. A., and Nuyt, A. 1993.** The Chemistry of Concrete Superplasticizers, Rheology and Hydration kinetics of Portland Cement Pastes Containing Mixture of Naphthalene and Melamine Based Superplasticizers, Concrete Admixtures Course, Ottawa, Canada Oct 13-14.
- Juilland, P., Gallucci, E., Flatt, R., & Scrivener, K. 2010.** Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. *Cement and Concrete Research*, 40(6): 831-844.
- Juilland, P., Kumar, A., Gallucci, E., Flatt, R. J., & Scrivener, K. L. 2012.** Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems. *Cement and Concrete Research*, 42(9): 1175-1188.
- Kaimin, N. I. U., & Bo, T. I. A. N. 2006.** Equivalent Fatigue Thermal Stress Coefficient of Cement Concrete Pavement. *China Journal of Highway and Transport*, 19(5): 23-28.
- Karagöl, F., Yegin, Y., Polat, R., Benli, A., & Demirboğa, R. 2018.** The influence of lightweight aggregate, freezing–thawing procedure and air entraining agent on freezing–thawing damage. *Structural Concrete*, 19(5): 1328-1340.
- Khayat, K. H. 1998.** Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials—an overview. *Cement and Concrete Composites*, 20(2-3): 171-188.

- Khezhev T.A., Zhukov A.Z., Khezhev Kh. A. 2015.** Fire-retardant and high-temperature (oxidation-resistant) vermikulitobetonnye composites with the application of pumice and pumice. *E-journal Engineering journal of Don*, 2: 35.
- Kjeldsen, A. M., Flatt, R. J., & Bergström, L. 2006.** Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions. *Cement and Concrete Research*, 36(7): 1231-1239.
- Komarinskiy M.V. 2013.** A productivity of reciprocating concrete pump. *Construction of Unique Buildings and Structures*, 611: 43–49.
- Komarinskiy M.V., Chervova N.A. 2015.** Concrete mixes transportation in construction of unique buildings and structures. *Construction of Unique Buildings and Structures*, 1(28): 6–31.
- 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.
- Korchunov, I.V., Akhmetzhanov, A.M., & Sidorova, E.N. 2017.** The influence of new generation plasticizers on the properties of cement. *International Scientific Journal: Innovative Science*, (1-2): 81-83.
- Korsun V., Korsun A. 2015.** The Influence of Precompression on Strength and Strain Properties of Concrete under the Effect of Elevated Temperatures. *Applied Mechanics and Materials*, 725–726: 469–474.
- Korsun V., Vatin N., Korsun A., Nemova D. 2015.** Heterogeneous shrinkage of high-strength concrete by the volume of large-size structural elements. *Applied Mechanics and Materials*, 723: 445–450.
- Korsun V.I., Korsun A.V. 2014.** The influence of the scale effect and high temperatures on the strength and strains of high performance concrete. *Vestnik MGSU*, 3: 179–188.
- Kosmatka, S. H., Kerkhoff, B., & Panarese, W. C. 2002.** Design and control of concrete mixtures. *Skokie, IL: Portland Cement Association*, 5420: 60077-1083.
- Kosmatka, S.H., Kerkoff, B., Panarese, W.C., McLeod, N.F., McGrath, R.J., 2002.** Design and Control of Concrete Mixtures, EB 101, seventh ed. Cement Association of Canada, Ottawa, Canada, ISBN 0-89312-218-1. 368 pp.
- Kovchar S.N., Babitski V.V. 2010** Designing of Concrete Structure with due Account of its Frost Resistance. *Science & Technique*, (3):15-20.
- Kudla Yu., Brykov A., Myakin S. & Mikhailova E. 2017.** Effect of mineral additives on the performance of air-entraining surfactants in materials based on Portland cement. *Cement and its Applications*, (3): 98-101.

Kumar, S., & Barai, S. V. 2009. Effect of softening function on the cohesive crack fracture parameters of concrete CT specimen. *Sadhana*, 34(6): 987-1015.

Lachemi, M., Hossain, K. M. A., Lambros, V., Nkinamubanzi, P. C., & Bouzoubaa, N. 2004. Performance of new viscosity modifying admixtures in enhancing the rheological properties of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 34(2): 185-193.

Lange, A., & Plank, J. 2016. Contribution of non-adsorbing polymers to cement dispersion. *Cement and Concrete Research*, 79: 131-136.

Lange, A., Hirata, T., & Plank, J. 2014. Influence of the HLB value of polycarboxylate superplasticizers on the flow behavior of mortar and concrete. *Cement and Concrete Research*, 60: 45-50.

Łażniewska-Piekarczyk B., Szwabowski J. 2012. The influence of the type of anti-foaming admixture and superplasticizer on the properties of self-compacting mortar and concrete. *Journal of Civil Engineering and Management*, 18(3): 408–415.

Lewis, J. A., Matsuyama, H., Kirby, G., Morissette, S., & Young, J. F. 2000. Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated cement suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(8): 1905-1913.

Lifshitz, E. M., & Hamermesh, M. 1992. The theory of molecular attractive forces between solids. *Perspectives in Theoretical Physics*, 329-349.

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. H., Du, X. D., Huang, B., & Chen, L. N. 2013. Synthesis and properties of methacrylate-based and allylether-based polycarboxylate superplasticizer in cementitious system. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 2(3-4): 218-226.

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.

Lomboy G., Wang K. 2010. Effects of strength, permeability, and air void parameters on freezing-thawing resistance of concrete with and without air entrainment. *ASTM Special Technical Publication*. 1511: 135–154.

Lopez de Murphy, M., Lissenden, C., & Xiao, C. 2009. Technology evaluation on characterization of the air void system in concrete (No. FHWA-PA-2009-013-PSU 020). Pennsylvania. Dept. of Transportation. Bureau of Planning and Research.

- Ma, J., Shang, Y., Peng, C., Liu, H., Zheng, S., Wang, Y., Qi, S., & Ran, Q. 2019.** Synthesis and properties of comb-like and linear polymers: Effects of dispersant structure on the bubble structure, surface activity, adsorption, and rheological performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 562: 336-344.
- Ma, J., Shang, Y., Peng, C., Liu, H., Zheng, S., Zhao, H., Oi, S., & Ran, Q. 2020.** Synthesis, characterization, and performance of novel phosphate-modified polymers as air-entraining agents. *Construction and Building Materials*, 232: 117231.
- Mailvaganam, N. P. 1979.** Slump Loss in Flowing Concrete, Superplasticizers in Concrete, *Amer. Concr. Res. SP-62*: 389-403.
- Mailvaganam, N. P., Bhagrath, R. S., & Shaw, K. L. 1983.** Effects of admixtures on portland cement concretes incorporating blast furnace slag and fly ash. *Special Publication*, 79: 519-538.
- Makshieva, E. A. 2005.** Sovremennoe stroitel'stvo s sovremennymi dobavkami. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tehnologii XXI veka*, (12), 16.
- Malhotra, V. M. 1982.** Mechanical properties and freezing and thawing resistance of non-air-entrained, air-entrained, and air-entrained superplasticized concrete using ASTM Test C 666, procedures A and B. *Cement, Concrete and Aggregates*, 4(1): 3-23.
- Malhotra, V. M. and Malanka, D. 1978.** Performance of Superplasticizers in Concrete, Ottawa, Canada, II:673-707.
- Marchon, D., & Flatt, R. J. 2016a.** Mechanisms of cement hydration: Science and technology of concrete admixtures, Editor(s): Aïtcin, P. C., & Flatt, R. J., 129-145.
- Marchon, D., & Flatt, R. J. 2016b.** Impact of chemical admixtures on cement hydration: Science and technology of concrete admixtures, Editor(s): Aïtcin, P. C., & Flatt, R. J., 279-304.
- Marchon, D., Mantellato, S., Eberhardt, A. B., & Flatt, R. J. 2016.** Adsorption of chemical admixtures: Science and Technology of Concrete Admixtures, Editor(s): Aïtcin, P. C., & Flatt, R. J., pp. 219-256.
- Marchon, D., Sulser, U., Eberhardt, A., & Flatt, R. J. 2013.** Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete. *Soft Matter*, 9(45): 10719-10728.
- Mardani-Aghabaglou, A. 2016.** Portland çimentosu ve süper akışkanlaştırıcı katkı uyumunun incelenmesi. *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Mardani-Aghabaglou, A., Andiç-Çakir, Ö., & Ramyar, K. 2013.** Freeze-thaw resistance and transport properties of high-volume fly ash roller compacted concrete designed by maximum density method. *Cement and Concrete Composites*, 37: 259-266.

Mardani-Aghabaglou, A., Beglarigale, A., Yazıcı, H., & Ramyar, K. 2019b. Transport properties and freeze-thaw resistance of mortar mixtures containing recycled concrete and glass aggregates. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 23(1): 53-69.

Mardani-Aghabaglou, A., Tuyan, M., & Ramyar, K. 2015. Mechanical and durability performance of concrete incorporating fine recycled concrete and glass aggregates. *Materials and Structures*, 48(8): 2629-2640.

Mardani-Aghabaglou, A., Yüksel, C., Beglarigale, A., & Ramyar, K. 2019a. Improving the mechanical and durability performance of recycled concrete aggregate-bearing mortar mixtures by using binary and ternary cementitious systems. *Construction and Building Materials*, 196: 295-306.

Massazza, F., Costa, U., & Corbella, E. 1977. Influence of beta-naphthalene sulphonate formaldehyde condensate superplasticizing admixture on C3A hydration. Seminar on Reaction of Aluminates During the Setting of Cement, Cembureau, Eindhoven, the Netherlands, pp. 73-146.

Mehta P. K. 1986. Concrete Structure properties and materials. Prentice Hall, New Jersey, USA, pp. 450.

Mendes, J. C., Moro, T. K., Figueiredo, A. S., do Carmo Silva, K. D., Silva, G. C., Silva, G. J. B., & Peixoto, R. A. F. 2017. Mechanical, rheological and morphological analysis of cement-based composites with a new LAS-based air entraining agent. *Construction and Building Materials*, 145: 648-661.

Mendes, J. C., Pinto, P. B., da Silva, H. E. A., Barreto, R. R., Moro, T. K., & Peixoto, R. A. F. 2019. Macroporous mortars for laying and coating. Revista de la Construcción. *Journal of Construction*, 18(1): 29-41.

Meng, F. 2011. Study on effects of admixture and shrinkage models on high-performance concrete. *Advanced Materials Research*, 168-170: 1073–1076.

Miao, C., Qiao, M., Ran, Q., Liu, J., Zhou, D., Yang, Y., & Mao, Y. 2013. "Preparation method of hyperbranched polycarboxylic acid containing copolymer cement dispersant." U.S. Patent No. 9,175,122. 3 Nov.

Miao, C., Ran, Q., Liu, J., Mao, Y., Shang, Y., & Sha, J. 2011. New generation amphoteric comb-like copolymer superplasticizer and its properties. *Polymers and Polymer Composites*, 19(1): 1-8.

Middendorf, B., & Singh, N. B. 2007. Poly (methacrylic acid) sodium salt interaction with hydrating Portland cement. *Proceedings 12 th Int. Cong. Chem. Cem.; 2007; Montreal, Canada*, 8-13.

Mielenz, R. C., & Sprouse, J. H. 1979. High-Range Water-Reducing Admixtures; Effect on the Air-Void System in Air-Entrained and Non-Air-Entrained Concrete, *Special Publication*, 62: 167-192.

Mielenz, R. C., & Sprouse, J. H. 1979. Superplasticizer in Concrete. *ACI Publication SP-62*: 171-92.

Mielenz, R.C., Wolkodoff, J.S., Backstrom, H.L., Flack, H.L. 1958. Origin, evolution, and effects of the air void system in concrete : part 1. entrained air in unhardened concrete. *Journal of the American Concrete Institute* 30(1): 95-121.

Mindess, S., Young, F. J., & Darwin, D. 2003. Concrete 2nd Edition. Prentice Hall, Harlow, UK, pp. 644.

Mollah, M. Y. A., Adams, W. J., Schennach, R., & Cocks, D. L. 2000. A review of cement–superplasticizer interactions and their models. *Advances in Cement Research*, 12(4): 153-161.

Mork, J.H. 1996. A Presentation of the BML Viscometer, P.J.M. Bartos, C.L. Marrs, and D.J. Cleland, Eds., *Production Methods and Workability of Concrete, Proc. of the Conf. RILEM, E&FN Spon*, 369-376.

Myrvold, B. O. 2008. A new model for the structure of lignosulphonates: Part 1. Behaviour in dilute solutions. *Industrial crops and products*, 27(2): 214-219.

Nägele, E. 1985. The zeta-potential of cement. *Cement and Concrete Research*, 15(3): 453-462.

Nägele, E. 1986. The Zeta-potential of cement: Part II: Effect of pH-value. *Cement and Concrete Research*, 16(6): 853-863.

Nawa, T., & Eguchi, H. 1992. Effect of cement characteristics on the fluidity of cement paste containing an organic admixture. Proceeding of the 9th International Congress on Cement Chemistry, New Dehli, Inde, 4: 579-603.

Nawa, T., Ichiboji, H., & Kinoshita, M. 2000. Influence of temperature on fluidity of cement paste containing superplasticizer with polyethylene oxide graft chains. *Special Publication*, 195: 181-194.

Neville, A. M. 2011. Properties of concrete. 5th edition. Prentice Hall, Harlow, UK, pp. 620.

Neville, A. M., & Brooks, J. J. 1987. Concrete technology. England: Longman Scientific & Technical, pp. 242-246.

Neville, A. M., Brooks, J. J. 2010. Concrete Technology. 2nd edition. Prentice Hall, Harlow, UK, pp. 434.

Neville, A.M. 1970. Creep of Concrete: Plain, Reinforced and Prestressed, Amsterdam, North Holland Publishing Co., pp. 128.

Newman, K. 2013, September. British Ready Mixed Concrete Association. In Advances in Ready Mixed Concrete Technology: Proceedings of the First International Conference on Ready-Mixed Concrete Held at Dundee University, 29th September–1st October 1975. Elsevier.

Ng, S., & Plank, J. 2012. Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers. *Cement and concrete research*, 42(6): 847-854.

Nkinamubanzi, P. C., & Aïtcin, P. C. 2004. Cement and superplasticizer combinations: compatibility and robustness. *Cement, concrete and aggregates*, 26(2): 1-8.

Nkinamubanzi, P. C., Mantellato, S., & Flatt, R. J. 2016. Superplasticizers in practice: In Science and technology of concrete admixtures, Editor(s): Aïtcin, P. C., & Flatt, R. J., pp. 353-377.

Nkinamubanzi, P.-C. 1993. Influence des dispersants polymériques (superplastifiants) sur les suspensions concentrées et les pâtes de ciment. Ph.D. thesis, No. 853. Université de Sherbrooke, 180 p.

Nowak-Michta, A. 2015. Influence of superplasticizer on porosity structures in hardened concretes. *Procedia Eng*, 108: 262-269.

Ouyang, X., Guo, Y., & Qiu, X. 2008. The feasibility of synthetic surfactant as an air entraining agent for the cement matrix. *Construction and Building Materials*, 22(8): 1774-1779.

Ouyang, X., Qiu, X., & Chen, P. 2006. Physicochemical characterization of calcium lignosulfonate a potentially useful water reducer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 282: 489-497.

Özen, S. 2019. Yüksek Oranda Su Azaltıcı Katkı Özelliklerinin Çimentolu Sistemlerin Davranışına Etkisi. *Doktora Tezi*, BUÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.

Palacios, M., Bowen, P., Kappler, M., Butt, H. J., Stuer, M., Pecharromán, 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.

Perenchio, W. F., Whiting, D. A., and Kantro, D. L. 1979. Water Reducer, Slump Loss and Entrained Air Void Systems as Influenced by Superplasticizers, Proc. 1st Int 'l. Symp. Superplasticizers in Concrete, CANMET, Ottawa, Canada; Amer. Concr. Res. Inst. SP-62:137-155.

Perenchio, W. F., Whiting, D. A., & Kantro, D. L. 1978. Water reducer slump loss and entrained air void system as influenced by superplasticizers. In Proc.-First CANMET/ACI International Symposium on Superplasticizers Ottawa, Canada, pp. 295-324.

Pigeon, M. 2014. Durability of concrete in cold climates. CRC Press.

Pigeon, M., Plante, P., Plean, R. and Banthia, N. January-February, 1992. Influence of soluble alkalis on the production and stability of the air-void system in superplasticized and non-superplasticized concrete. *ACI Materials Journal*, 9(1): 24-31.

Pigeon, M., Pleau, R., 1995. Durability of Concrete in Cold Climates, Modern Concrete Technology 4. E & FN SPON, London, 244 pp.

Pigeon, M., Saucier, F. and Plante, P. (1990). Air-void stability, Part 4: Retempering. *ACI Materials Journal*, 7(3): 252-9.

Piotte, M., 1993. Caractérisation du poly(naphtal_enesulfonate): influence de son contre-ion et de sa masse molaire sur son interaction avec le ciment. *Ph.D thesis*, Université de Sherbrooke.

Plank, J., & Sachsenhauser, B. 2006. Impact of molecular structure on zeta potential and adsorbed conformation of α -allyl- ω -methoxypolyethylene glycol-maleic anhydride superplasticizers. *Journal of advanced concrete technology*, 4(2): 233-239.

Plank, J., Andres, P. R., Krause, I., & Winter, C. 2008. Gram scale separation of casein proteins from whole casein on a Source 30Q anion-exchange resin column utilizing fast protein liquid chromatography (FPLC). *Protein expression and purification*, 60(2): 176-181.

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.

Plante, P., Pigeon, M. and Saucier, F. 1989. Air-void stability, Part 2: Influence of superplasticizers and cement. *ACI Materials Journal*, 6: 581-9.

Pojana, G., Carrer, C., Cammarata, F., Marcomini, A., & Crescenzi, C. 2003. HPLC determination of sulphonated melamines-formaldehyde condensates (SMFC) and lignosulphonates (LS) in drinking and ground waters. *International Journal of Environmental & Analytical Chemistry*, 83(1): 51-63.

Popescu, G., Muntean, M., Horia, B., Stelian, I., Dan-Florin, A., and Bujor, A. 1982. Effect of Superplasticizers on Portland Cement Mortars and Pastes. *II Cemento*, 79:107-114.

Portland Cement Association 1979. Design and Control for Concrete Mixtures. 12th Edition, Skokie, Illinois.

Powers, T. C. 1954, May. Void space as a basis for producing air-entrained concrete. In *Journal Proceedings*, 50(5): 741-760.

Puertas, F., Santos, H., Palacios, M., & Martínez-Ramírez, S. 2005. Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes. *Advances in Cement Research*, 17(2): 77-89.

Rajamane N.P., Annie Peter J., Neelamegam M., Dattatreya J.K., Gopalakrishnan S. 2002. Effect of airentaining agent on cement composites containing mineral admixtures. *Indian Concrete Journal*, 76(9): 581–585.

Ramachandran, V. S. 1983. Adsorption and Hydration Behavior of Tricalcium Aluminate-Water and Tricalcium Aluminate-Gypsum-Water Systems in the Presence of Superplasticizers. *J. Am. Concr. Inst.*, 80:235-241.

Ramachandran, V. S. 1996. Concrete admixtures handbook: properties, science and technology. William Andrew.

Ramachandran, V. S. 1981. Influence of superplasticizers on the hydration of cement, Proceedings of Third International Congress on Polymers in Concrete, Koriyama, Japan, pp. 1071-81.

Ramachandran, V. S., Feldman, R. F., & Kolleparidi, M. 1988. Additives in concrete. Stroiizdat, Moscow, pp. 575.

Ran, Q., Ma, J., Wang, T., Zhao, H., Song, F., Fan, S., ... & Liu, J. 2016. Synthesis, characterization and dispersion properties of a series of bis (phosphonic acid) amino-terminated polymers. *Colloid and Polymer Science*, 294(1): 189-198.

Ran, Q., Zhao, H., Shu, X., Zhang, Q., Yang, Y., Liu, J., & Wu, S. 2015. Molecular dynamics study of the effects of calcium ions on the conformational properties of comb-like poly (acrylic acid-co-methyl allyl polyoxyethylene ether). *Computational Materials Science*, 109: 90-96.

Redin, C., Lange, F. T., Brauch, H. J., & Eberle, S. H. 1999. Synthesis of Sulfonated Naphthalene-Formaldehyde Condensates and their Trace-analytical Determination in Wastewater and River Water. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 27(3): 136-143.

Regnaud, L., Nonat, A., Pourchet, S., Pellerin, B., Maitresse, P., Georges, S., & Perez, J. P. 2006, October. Changes in Cement Paste and Mortar Fluidity after mixing induced by PCP: A parametric study.

Regnaud, L., Rossino, C., Alfani, R., & Vichot, A. 2011. Effect of comb type superplasticizers on hydration kinetics of industrial Portland cements. In *Proceedings of the 13th International Conference of Cement Chemistry*, 195: 61-73.

Reknes, K., & Gustafsson, J. 2000. Effect of modifications of lignosulfonate on adsorption on cement and fresh concrete properties. *Special Publication*, 195: 127-142.

Report on Carcinogens, 2011. National Toxicology Program, twelfth ed. National Institute of Health. DIANE Publishing

Rixom, M. R. 1974. Development of an admixture to produce flowing or self-compacting concrete. *Precast concrete*, 5(11): 633-637.

Rixom, M. R., & Mailvaganam, N. P. 1986. Chemical Admixtures for Concrete, E. & F. N. Spon Ltd., New York, 306p.

Robeyst, N., & De Belie, N. 2009. Effect of superplasticizers on hydration and setting behaviour of cements. In *9th ACI international conference on Superplasticizers and other chemical admixtures in Concrete*, pp. 61-73. American Concrete Institute (ACI).

Roskopf, P. A., Linton, F. J., & Pepler, R. B. 1975. Effect of various accelerating chemical admixtures on setting and strength development of concrete. *Journal of Testing and Evaluation*, 3(4): 322-330.

Roussel, N. 2006. A theoretical frame to study stability of fresh concrete. *Materials and structures*, 39(1): 81-91.

Ruckstuhl, S., Suter, M. J. F., & Giger, W. 2003. Sorption and mass fluxes of sulfonated naphthalene formaldehyde condensates in aquifers. *Journal of contaminant hydrology*, 67(1-4): 1-12.

Russel, W. B., Russel, W. B., Saville, D. A., & Schowalter, W. R. 1991. Colloidal dispersions. *Cambridge university press*.

Saucier, F., & Cameron, G. 1991. Air-Void Stability, Part V: Temperature, General Analysis, and Performance Index. *Materials Journal*, 88(1): 25-36.

Saucier, F., Pigeon, M. and Plante, P. 1990. Air-void stability, Part 3: Field test on superplasticized concretes. *ACI Materials Journal*, 7(1): 3-11.

Schober, I., & Flatt, R. J. 2006. Optimizing polycarboxylate polymers. *Special Publication*, 239: 169-184.

Schröfl, C., Gruber, M., & Plank, J. 2012. Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC). *Cement and Concrete Research*, 42(11): 1401-1408.

Seabra, M. P., Labrincha, J. A., & Ferreira, V. M. 2007. Rheological behaviour of hydraulic lime-based mortars. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3): 1735-1741.

Sekiguchi, Y., Okada, T., and Ulugai, T. 1989. Relative Effects of Ca-Polystyrene Sulfonate and Na-Sulfonated-based Superplasticizers on Properties of Flowing Concrete, *ACI SP*, 119:157-170.

Shang, H., Song, Y., & Ou, J. 2009. Behavior of air-entrained concrete after freeze-thaw cycles. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 22(3): 261-266.

Slanicka, S. 1980. Influence of Water soluble Melamine Formaldehyde Resin on the Hydration of C,S, C,A+CaSO₄-2H₂O Mixes and Cement Pastes, 7th Int’I. Congr. Chem. Cements, Paris, 11: 161-166.

Smeplass, S. 1994. Applicability of the Bingham Model to High Strength Concrete, P.J.M Bartos, Ed., *Proceedings, Special Concretes: Workability and Mixing*, Paisley, Scotland: RILEM, 145-151.

Sosa M.E., Villagrán-Zaccardi Y.A., Zega C.J., Peralta J.P. 2012. Fresh properties of mortar made with pozzolanic cement and water reducers. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1488: 34–40.22.

Souza, A. T., de Almeida Carvalhais, C., & dos Santos, W. J. 2020. Analysis of chemical admixtures combination on coating mortar using Simplex network method. *Construction and Building Materials*, 239: 117796.

Spiratos, N., Page, M., Mailvaganam, N. P., Malhotra, V. M., & Jolicoeur, C. 2003. Superplasticizers for concrete: Fundamentals, technology, and practice. Ottawa, Ontario: Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development. *Inc, 2003*, 322.

Struble L.J., Jiang Q. 2004. Effects of air entrainment on rheology. *ACI Materials Journal*, 101(6): 448–456.

Systèmes D. 2013. Abaqus analysis user’s manual, Simulia Corp. Providence, RI, USA Volume III: Materials.

Tattersall, G. H. 1991. Workability and quality control of concrete. CRC Press.

Tattersall, G.H., and Banfill, P.F.G. 1983. The Rheology of Fresh Concrete. Marshfield, MA: Pitman Publishing.

Tsubakimoto, T., Hosoido, M., & Tahara, H. 1984. U.S. Patent No. 4,471,100. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Tuyan, M., Mardani-Aghabaglou, A., & Ramyar, K. 2014. Freeze–thaw resistance, mechanical and transport properties of self-consolidating concrete incorporating coarse recycled concrete aggregate. *Materials & Design*, 53: 983-991.

- 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.
- Van den Heede, P., Furniere, J., & De Belie, N. 2013.** Influence of air entraining agents on deicing salt scaling resistance and transport properties of high-volume fly ash concrete. *Cement and Concrete Composites*, 37: 293-303.
- Vatin N.I., Petrosov D.V., Kalachev A.I., Lahtinen P. 2011.** Use of ashes and ash-and-slag wastes in construction. *Magazine of Civil Engineering*, 4: 16–21.
- Vatin, N. I., Barabanshchikov, Y. G., Komarinskiy, M. V., & Smirnov, S. I. 2015.** Modification of the cast concrete mixture by air-entraining agents. *Magazine of Civil Engineering*, (4): 3-10.
- Vickers Jr, T. M., Farrington, S. A., Bury, J. R., & Brower, L. E. 2005.** Influence of dispersant structure and mixing speed on concrete slump retention. *Cement and concrete Research*, 35(10): 1882-1890.
- Wang, X. Y. 2014.** Properties prediction of ultra high performance concrete using blended cement hydration model. *Construction and Building Materials*, 64: 1-10.
- Wang, Z.-M., Zhao, L., Tian, N., 2009.** The Initial Hydration Behaviors of Cement Pastes with Different Types of Superplasticizers, 9th Canmet/ACI Int. Conf. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Sevilla, Spain, pp. 267-278.
- Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., & Götz, T. 2006, May.** Polymer structure/concrete property relations of HRWRA. In *Eighth CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology, Supplementary Papers*, pp. 159-177.
- 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.
- Witt, J., & Plank, J. 2012.** A novel type of PCE possessing silyl functionalities. *Special Publication*, 288: 1-14.
- 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. US Patent 6727315 B2, filed June 1, 2002 and issued April 27, 2004.

Zhang Y., Cai J.-D., Xu S.-L., Yue C.-X. 2011. Experimental investigation of effect of admixture on concrete strength and frost-resistance. *International Conference on Electric Technology and Civil Engineering, ICETCE 2011 – Proceedings*. 5774370: 2180–2183.

Zhang, P., Li, D., Qiao, Y., Zhang, S., Sun, C., & Zhao, T. 2018. Effect of air entrainment on the mechanical properties, chloride migration, and microstructure of ordinary concrete and fly ash concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30(10): 04018265.

Zhao, H., Yang, Y., Shu, X., Wang, Y., Wu, S., Ran, Q., & Liu, J. 2018a. The binding of calcium ion with different groups of superplasticizers studied by three DFT methods, B3LYP, M06-2X and M06. *Computational Materials Science*, 152: 43-50.

Zhao, H., Yang, Y., Wang, Y., Shu, X., Wu, S., Ran, Q., & Liu, J. 2018b. Binding of calcium cations with three different types of oxygen-based functional groups of superplasticizers studied by atomistic simulations. *Journal of molecular modeling*, 24(11): 321.

Zheng, T., Zheng, D., Qiu, X., Yang, D., Fan, L., & Zheng, J. 2019. A novel branched claw-shape lignin-based polycarboxylate superplasticizer: Preparation, performance and mechanism. *Cement and Concrete Research*, 119: 89-101.

Zhou, T., Bazant, M. Z., & Pellenq, R. J. 2015. Modeling freeze-thaw in concrete. CSHub@ MIT, *Research Brief* (5).

Ziaei-Nia, A., Tadayonfar, G. R., & Eskandari-Naddaf, H. 2018. Effect of air entraining admixture on concrete under temperature changes in freeze and thaw cycles. *Materials Today: Proceedings*, 5(2): 6208-6216.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayvaz Emin
Doğum Yeri ve Tarihi : Rusya/ Rostov
Yabancı Dil : Rusça

Eğitim Durumu
Lise : Rusya
Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi

Çalıştığı Kurum/Kurumlar :

İletişim (e-posta) : iminov.ayvaz@gmail.com

Yayımları :