

SU AZALTICI KATKILARDA SÜLFONAT VE FOSFAT ANYONİK MONOMERLERİN KENDİLİĞİNDEN YERLEŞEN BETONLARIN TAZE HAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

*Muhammet Gökhan ALTUN** 

*Süleyman ÖZEN*** 

*Kemal KARAKUZU** 

*Ali MARDANI** 

Alınma:20.06.2022; düzeltme:01.07.2022; kabul:20.07.2022

Öz: Bu çalışmada, polikarboksilat-eter esaslı su azaltıcı katkının anyonik monomer içeriğinin kendiliğinden yerleşebilen beton (KYB) karışımlarının çeşitli taze ve sertleşmiş hal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, anyonik monomeri %100 karboksilat olan kontrol katkısına ilaveten, kontrol katkısının anyonik monomerinin %10 ve %30 oranında sülfonat ve fosfat ile ikame edilmesiyle birbirinden farklı 5 adet su azaltıcı katkı sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, su azaltıcı katkı anyonik monomerinin sülfonat ile ikame edilmesi, karışımların katkı ihtiyacını artırırken; zamana bağlı yayılma performanslarını olumlu yönde etkilemiştir. Fosfat ikame edilmesi durumunda ise karışımların katkı ihtiyacı azalırken zamana bağlı yayılma performansı olumsuz etkilenmiştir. Tüm karışımlar içerisinde taze hal özellikleri açısından en iyi performans %10 sülfonat ikame edilen katkı ile elde edilmiştir. Anyonik monomer değişimi, KYB karışımlarının basınç dayanımları, su emme oranları, ultrases geçiş hızları (UPV) ve dinamik elastisite modüllerinde önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Su azaltıcı katkı, kendiliğinden yerleşen beton, anyonik monomer, karboksilat, fosfat, sülfonat.

The Effect of Sulfonate and Phosphate Anionic Monomers of Water Reducing Admixtures on Fresh State and Mechanical Properties of Self Compacting Concrete

Abstract: In this study, the effect of anionic monomer content of polycarboxylate-ether based water reducing admixture on various fresh and hardened state properties of self-compacting concrete (SCC) mixtures was investigated. For this purpose, in addition to the control admixture whose anionic monomer is 100% carboxylate, 5 different water reducing admixtures were synthesized by replacing the anionic monomer of the control admixture with 10% and 30% sulfonate and phosphate. According to the results, the substitution of the water reducing admixture anionic monomer with sulfonate increases the admixture requirement of the mixtures; had a positive effect on time-dependent flowing performances. In the case of phosphate substitution, the admixture requirement of the mixtures decreased, while the time-dependent flowing performance was adversely affected. The best performance among all mixtures was obtained with 10% sulfonate substituted admixture. The anionic monomer change did not cause any significant changes in the compressive strength, water absorption rates, ultrasonic pulse velocity (UPV) and dynamic elasticity modules of the SCC mixtures.

Keywords: Water reducing admixture, self compacting concrete, anionic monomer, carboxylate, phosphate, sulfonate.

* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 16059, Bursa

** Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 16310, Bursa
İletişim Yazarı: Süleyman Özen (suleyman.ozen@btu.edu.tr)

1. GİRİŞ

Kendiliğinden yerleşen beton (KYB), döküm işlemi sırasında herhangi bir vibrasyona ihtiyaç duyulmayan, yüksek akıcılığa ve yüksek mekanik özelliklere sahip özel bir çimentolu karışım türüdür (Okamura ve Ouchi, 1999; Mehta ve Monteiro, 2004). Güçlendirme projeleri, estetik kalıp tasarımları, vibratörlerin kullanılmadığı sık donatılı yapılar ve yüksek performanslı betonlar, KYB'nin sıklıkla tercih edildiği bazı uygulama alanlarıdır (Kılınç, 2012). Normal betona kıyasla KYB'nin tasarımında dikkate alınması gereken birçok parametre vardır. İnce malzemelerin hacim oranı, agrega/bağlayıcı oranı, agrega türü ve şekli, KYB'nin taze ve sertleşmiş hal özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir (Aitcin, 2011; Alqadi ve diğ., 2013). Tüm bu parametrelerin haricinde, polikarboksilat esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkıları (PC), KYB karışımlarında istenen işlenebilirliğin/akıcılığın elde edilmesinde kullanılan olmazsa olmaz bileşenlerdendir.

PC'ler anyonik gruplara sahip ana zincir ve hidroksil veya metil ile sonlanan polietilen glikol (PEG) gruplara sahip tarak benzeri yan zincirlerden oluşmaktadır. Negatif yüklü anyonik gruplar çimento taneciğine adsorbe olur ve elektrostatik itki meydana gelir. PEG yan zincirler ise çimento taneciğini fiziksel olarak iterek sterik engel oluşturur. Böylece PC'nin dispersiyon performansı ortaya çıkmaktadır (Sha ve diğ., 2020). PC'nin adsorpsiyonu, çimentolu karışımlarda istenen dispersiyon performansının elde edilebilmesi için büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, literatürde PC'nin karboksilat anyonik monomerinin fosfat, fosfonat, sülfonat, organosilan gibi anyonik gruplarla çeşitli oranlarda ikame edilmesiyle polimer yapısında çeşitli modifikasyonlar yapılabilmektedir. Böylece daha yüksek adsorpsiyon elde edilerek çimentolu karışımlarda yüksek işlenebilirlik elde edilebilmektedir (Karakuzu ve diğ., 2021; Özen ve diğ., 2021a). Ancak, PC'nin çimento yüzeyindeki Ca^{2+} iyonlarına adsorpsiyonu, çimento ile suyun temasını engelleyerek hidrasyon reaksiyonlarını yavaşlatabilmektedir. Bu da çimentolu karışımların priz süresinin uzamasına yol açarak erken yaş dayanımını olumsuz etkilemektedir. Dolayısıyla adsorpsiyon miktarı ne kadar yüksekse geciktirme etkisi de o kadar yüksek olmaktadır (Zingg ve diğ., 2009). Bu sebeple PC'nin sentezinde kullanılan anyonik monomer içeriğinin hazırlanan karışımlarla uyumu, istenen performansın elde edilebilmesinde büyük önem taşımaktadır.

Özen ve diğ. (2020), PC ana zincir uzunluğundaki artışın, KYB karışımlarının işlenebilirlik performansını ve adsorpsiyon miktarını artırdığını, ancak ana zincir uzunluğunun belli bir değerden sonra artmasının adsorpsiyonu olumsuz etkilediğini belirtmiştir. Ayrıca ana zincir uzunluğu arttıkça, zamana bağlı akış/işlenebilirlik performansı da iyileşmiştir. He ve diğ. (2019), karboksilat yoğunluğunun ve anyonik monomer içeriğinin, PC'nin dispersiyon performansını önemli ölçüde etkilediğini belirtmiştir. Karboksilat yoğunluğunun artması ve ana zincire sülfonik grup ilave edilmesinin, PC'nin adsorpsiyon performansını olumlu etkilediği ifade edilmiştir. Lin ve diğ. (2021), fosfatın mükemmel Ca^{2+} bağlama kapasitesine sahip olduğunu ve en mükemmel dispersiyon performansının PC polimerinde karboksilat:fosfat ve karboksilat:sülfonat mol oranının 3:1 olduğunda elde edildiğini belirtmiştir.

Literatür araştırmasında, farklı anyonik monomer içeriğine sahip PC'lerin çimentolu sistemler üzerindeki performansının incelendiği çok sayıda araştırmanın yapıldığı görülmüştür. Ancak söz konusu PC'lerin KYB karışımlarının taze ve sertleşmiş hal özelliklerine etkisi üzerine yapılan çalışmaların çok sınırlı olduğu görülmüştür. Özen ve diğ. (2021b) tarafından yapılan bir çalışmada, su azaltıcı katkı karboksilat anyonik monomeri, fosfat ve sülfonat ile ikame edilmiş ve KYB karışımlarının taze hal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen katkıların anyonik monomer tipinin haricinde birbirinden farklı olan anyonik/non-iyonik grup oranı, serbest non-iyonik grup içeriği, molekül ağırlığı ve ana zincir uzunluğunun KYB karışımları üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Bu çalışmada ise Özen ve diğ. (2021b) tarafından yapılan çalışmada sentezlenen katkıların anyonik monomer tipinin doğrudan etkisini ortaya koyabilmek amacı ile söz konusu katkıların bazıları revize edilmiştir. Anyonik/non-iyonik grup

oranı, serbest non-iyonik grup içeriği, molekül ağırlığı, ana zincir uzunluğu ve yan zincir uzunluğu sabit olacak şekilde tekrardan sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında, bu parametreleri sabitlenen katkılarda anyonik monomeri %100 karboksilat olan PC polimeri, %10 ve %30 oranında sırasıyla sülfonat ve fosfat ile ikame edilmiştir. Sentezlenen sülfonat ve fosfat anyonik grubu içeren PC'lerin KYB karışımlarının taze hal özelliklerine, basınç dayanımına, su emme kapasitesine, UPV ve dinamik elastisite modülüne etkisi incelenmiştir.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Malzemeler

2.1.1. Çimento

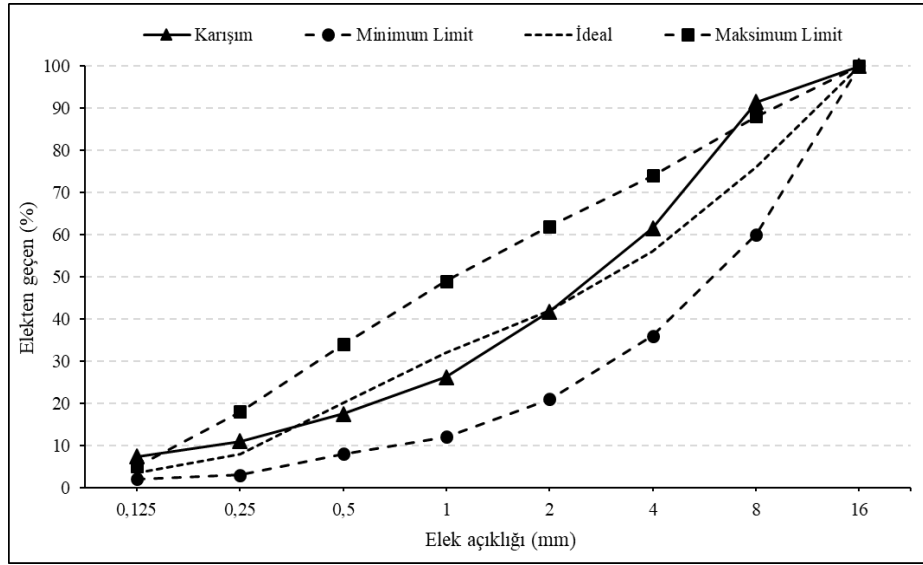
Araştırmada, bağlayıcı olarak, özgül yüzeyi ve özgül ağırlığı sırasıyla 3530 cm²/g ve 3,15 olan TS EN 197-1 standardına uygun CEM I 42.5R tipi çimento kullanılmış olup kullanılan çimentonun üretici firmadan temin edilen fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de, verilmiştir.

Tablo 1. Çimentonun kimyasal bileşimi, fiziksel ve mekanik özellikleri

Oksit	(%)	Fiziksel özellikleri		
SiO ₂	18,86	Özgül ağırlık	3,15	
Al ₂ O ₃	5,71	Mekanik özellikleri		
Fe ₂ O ₃	3,09	Basınç dayanımı (MPa)	1-günlük	14,7
CaO	62,7		2-günlük	26,8
MgO	1,16		7-günlük	49,8
SO ₃	2,39		28-günlük	58,5
Na ₂ O+0,658 K ₂ O	0,92	İncelik		
Cl ⁻	0,01	Özgül yüzey (Blaine, cm ² /g)	3530	
Çözünmeyen kalıntı	0,32	0,045 mm elekte kalıntı (%)	7,6	
Kızdırma kaybı	3,2			
Serbest CaO	1,26			

2.1.2. Agregası

Çalışmada agrega olarak, boyutları 0-4 mm ve 4-12 mm olan kırma kireçtaşı agregası kullanılmıştır. Agregaların özgül ağırlıkları ve su emme kapasiteleri TS EN 1097-6 standardına göre tespit edilmiştir. 0-4 mm kireçtaşı agregasının özgül ağırlığı 2,67 ve su emme kapasitesi %1,35 olarak, 4-12 mm kireçtaşı agregasının ise özgül ağırlığı 2,68 ve su emme kapasitesi %0,3 olarak belirlenmiştir. Hazırlanan KYB karışımlarında hedef yayılmayı sağlamak amacıyla 0-4 mm boyutundaki agregadan toplam agrega hacminin %55'i oranında, 4-12 mm boyutundaki agregadan ise toplam agrega hacminin %45'i oranında kullanılmıştır. Kullanılan agrega karışımının gradasyon eğrisi ve TS EN 206+A2'e uygun standart limitleri Şekil 1'de verilmiştir.

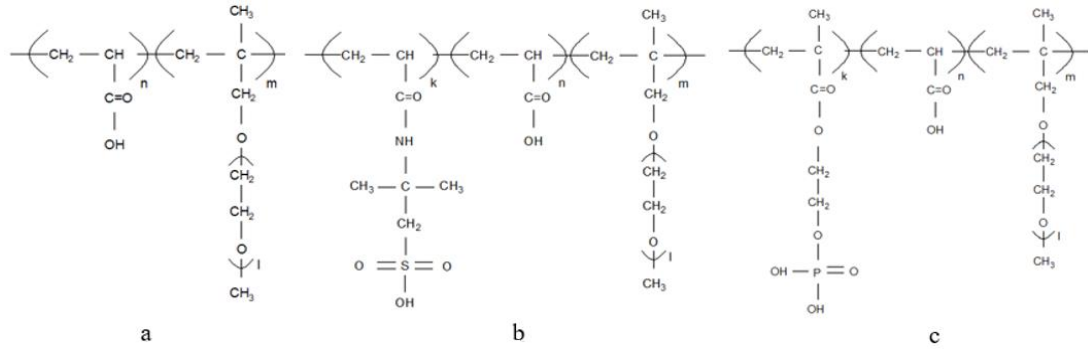


Şekil 1:

Agregra karışımının gradasyon eğrisi ve standart limitler (TS 802)

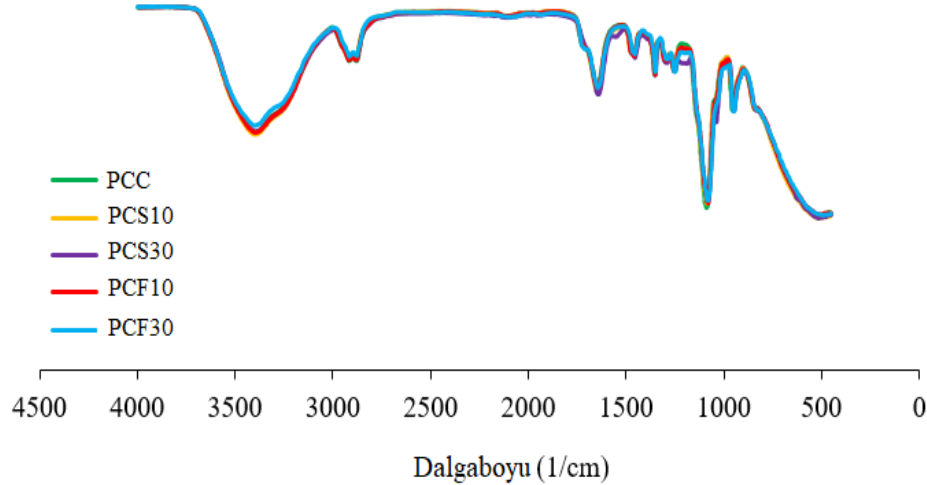
2.1.3. Su azaltıcı katkı

Özen ve diğ. (2021b) tarafından daha önce yapılan bir çalışmada sentezlenen katkıların anyonik monomer tipinin haricinde birbirinden farklı olan anyonik/non-iyonik grup oranı, serbest non-iyonik grup içeriği, molekül ağırlığı ve ana zincir uzunluğunun KYB karışımları üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Bu çalışmada ise anyonik/non-iyonik grup oranı, serbest non-iyonik grup içeriği, molekül ağırlığı, ana ve yan zincir uzunlukları sabit sadece anyonik monomer tipi birbirinden farklı 5 adet su azaltıcı katkı sentezlenmiştir. Anyonik monomeri %100 karboksilat olan PC polimeri, %10 ve %30 oranında sırasıyla sülfonat ve fosfat ile ikame edilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen PC'lerin isimlendirilmesi anyonik monomer içeriğine göre yapılmıştır. Anyonik monomeri %100 karboksilat grubundan oluşan katkı PC_C ile anyonik monomeri %10 ve %30 fosfat ile ikame edilen katkılar PC_{F10} ve PC_{F30} ile anyonik monomeri %10 ve %30 sülfonat ile ikame edilen katkılar ise PC_{S10} ve PC_{S30} ile gösterilmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan tüm KYB karışımlarında da katkılarda kullanılan isimlendirmeler kullanılmıştır. PC'lerin sentezlenmesinde Özen ve diğ. (2020) tarafından kullanılan yöntem uygulanmıştır. Sentezlenen katkıların katı madde oranları %47,8 ile 48,1 arasında, pH değerleri 4,05 ile 4,12 arasında, viskozite değerleri 295 ile 310 cps arasında ve yoğunlukları 1,13 ile 1,16 g/cm³ arasındadır.



Şekil 2:
PC'lerin şematik gösterimi;
a) karboksilat, b) sülfonat ikameli, c) fosfat ikameli

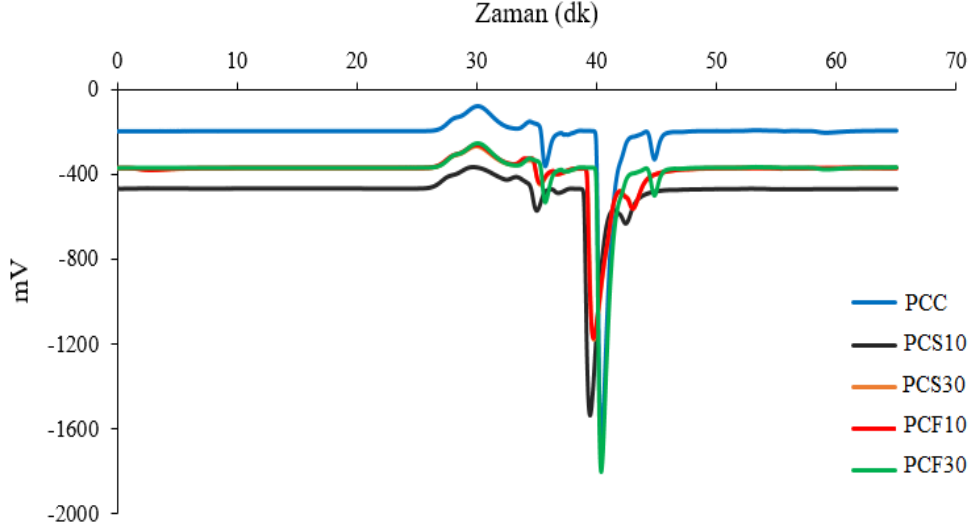
Sentezlenen katkıların bağ yapıları FTIR analizi ile incelenmiş olup söz konusu katkılara ait FTIR spektrumları Şekil 3'te gösterilmiştir. Sentezlenen katkıların fosfat, sülfonat ve karboksilat fonksiyonel gruplarının FTIR spektrumlarının benzer çıkması bağ yapılarının birbirine çok yakın olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar tüm sentez reaksiyonlarının düzgün gerçekleştiğini göstermektedir. Katkıların FTIR spektrumları göz önüne alındığında 3378 cm^{-1} 'deki tepe ve 2918 cm^{-1} 'deki tepe, sırasıyla O—H ve C—H gerinme bantlarına karşılık gelmektedir. Spektrumlar 1645 cm^{-1} 'de (C=H) gerinme titreşim zirvesine, 1087 cm^{-1} 'deki tepe ise C—O—C gerinmesine karşılık gelmektedir.



Şekil 3:
Anyonik monomer tipi farklı katkıların FTIR spektrumları

GPC analizi ile polimerlerin molekül ağırlık dağılımı, ortalama molekül ağırlığı, reaksiyona girmeyen polimer miktarı gibi katkının kimyasal yapısı hakkında birçok bilgi edinilebilmektedir. Çalışma kapsamında sentezlenen katkıların Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) spektrumları Şekil 4'te verilmiştir. GPC analizi sonuçlarına göre sentezlenen tüm katkıların anyonik/nanyonik grup oranı 3,47, serbest nanyonik grup miktarı 2,78 mol, molekül ağırlığı 48 kg/mol, ana zincir uzunluğu 21k (GPC analizinden hesaplanmış ve katsayı olarak

verilmiştir) ve yan zincir uzunluğu ise 2400 g/mol olacak şekilde sabit olup katkıların anyonik monomer içerikleri birbirinden farklıdır.



Şekil 4:
Anyonik monomer tipi farklı katkıların GPC spektrumları

2.2. Karışım Oranları ve Karıştırma Metodu

Literatürde yapılan çalışmalar ve yapılan ön deneyler neticesinde KYB karışımlarında su/çimento oranı, çimento dozajı ve yayılma değerleri sırasıyla 0,40, 480 kg/m³ ve 60±3 cm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Hedef yayılma değerini sağlamak amacıyla farklı miktarlarda katkı kullanılmıştır. Üretilen karışımların 1 m³ beton üretiminde kullanılan malzeme miktarları ve karışımların taze ve sertleşmiş hal birim ağırlıkları Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. KYB karışımlarının 1 m³ için karışım miktarları ve birim ağırlıkları

Karışım	Çimento (kg)	Su (kg)	DYK* Agrega (kg)		Su azaltıcı katkı (%)	Birim ağırlık (kg/m ³)	
			0-4 mm	4-11 mm		Taze	Sertleşmiş
PC _C	480	192	933	766	1,00	2241	2235
PC _{S10}	480	192	933	766	1,09	2283	2270
PC _{S30}	480	192	933	766	1,09	2220	2207
PC _{F10}	480	192	933	766	0,86	2263	2258
PC _{F30}	480	192	933	766	0,90	2249	2240

* Doymuş yüzey kuru

KYB karışımları pan tipi mikserde hazırlanmıştır. İlk olarak iri ve ince agregalar mikserde 30 saniye karıştırılmıştır. Ardından karışım işlemi sürerken karışım suyunun %20’si ilave edilerek 30 saniye daha karıştırılmıştır. Ardından çimento eklenerek 30 saniye daha karıştırılmıştır. Daha sonra karıştırma süreci devam ederken karışım suyunun %60’ı ilave edilerek 90 saniye daha karıştırılmıştır. Son olarak karışıma, kalan karışım suyu ilave edilerek 2

dakika daha karıştırılmıştır. Böylece karıştırma süresi toplam 5 dakika sürmüştür. Üretilen numuneler, $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa sahip kirece doygun su kürü havuzunda kürlenmiştir.

2.3. Test Yöntemleri

Çalışma kapsamında yapılan deneyler ve kullanılan standartlar Tablo 3'te verilmiştir. KYB karışımlarının zamana bağlı performanslarını tespit etmek amacıyla 1 saat boyunca her 20 dakikada bir yayılma, T50 süresi tayini, V hunisi, U kutusu ve L kutusu deneyleri tekrarlanmıştır. KYB karışımları deney süresince durağan halde buharlaşmaya mahal vermeden üstü kapalı bir şekilde bekletilmiş olup her tekrardan önce 30 saniye karıştırılmıştır. Karışımların 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı, 28 günlük su emme oranı ve ultrases geçiş hızı değerlerini belirlemek amacıyla 100 mm'lik küp numuneler hazırlanmıştır. UPV deneyinden elde edilen değerler kullanılarak numunelerin dinamik elastisite modülleri Denklem 1'e göre belirlenmiştir. (Neville ve Brooks, 2010; Philleo, 1995).

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

Denklemden; E_d dinamik elastisite modülünü (N/mm^2), V ultrases geçiş hızını (km/sn), ρ yoğunluğu (kg/m^3) ve μ ise Poisson oranını ifade etmektedir. (Poisson oranı: 0,2)

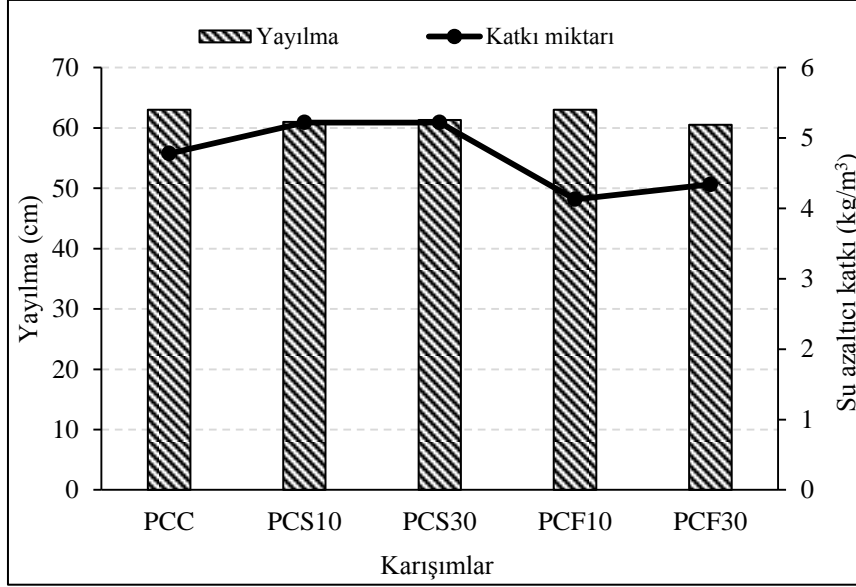
Tablo 3. Çalışma kapsamında uygulanan deneyler ve dikkate alınan standartlar

Deney adı	Standart
Taze hal birim ağırlık	TS EN 12350-6
Sertleşmiş hal birim ağırlık	TS EN 12390-7
Yayılma (Çökme)	EFNARC (2005)
T50 süresi	EFNARC (2005)
L kutusu	TS EN 12350-10
V hunisi	TS EN 12350-9
U kutusu	EFNARC (2002)
Basınç dayanımı	TS EN 12390-3
Su emme kapasitesi	ASTM C642
Ultrases geçiş hızı	TS EN 12504-4
Dinamik elastisite modülü	ASTM C597

3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

3.1. Taze Hal Özellikleri

Karışımların yayılma ve hedef yayılma aralığını sağlamak için ihtiyaç duyulan katkı miktarları Şekil 5'te gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi karışımların yayılmaları 60-63 cm arasındadır. Böylece bütün karışımlar EFNARC (2005)'ta belirtilen yayılma kriterlerine göre SF1 sınıfını sağlamaktadır.



Şekil 5:

Fosfat ve sülfonat fonksiyonel grubu ikame edilen su azaltıcı katkıları içeren KYB'lerin yayılma değerleri ve hedef yayılmayı sağlamak için gereken katkı miktarları

Hedef yayılma aralığını sağlamak için PC_C, PC_{S10}, PC_{S30}, PC_{F10} ve PC_{F30} karışımlarına sırasıyla %1, %1,09, %1,09, %0,86 ve %0,90 oranlarında su azaltıcı katkı ilave edilmiştir. PC_{S10} ve PC_{S30} karışımlarında kontrol karışımından %9 daha fazla su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Akışkanlık açısından olumsuz etkinin, KYB karışımlarda sülfonat ikameli katkıların adsorpsiyon performansının anyonik monomeri %100 karboksilat olan katkıdan daha zayıf olmasına bağlı olarak elektrostatik etkilerinin yetersiz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sülfonat yalnızca elektrostatik çekim gücü ile çimento taneciğine adsorbe olurken, karboksilat hem elektrostatik çekim kuvvetleri ile pozitif yüklü alüminat yüzeyine adsorbe olur hem de Ca⁺² iyonları ile kompleks oluşturarak negatif yüklü silikat yüzeyine adsorbe olur. Bu nedenle katkı ana zincirine sülfonat anyonik grubun ikamesi, karboksilat grubunun yoğunluğunu azaltacağından katkının adsorpsiyonunu zayıflatır (Zhang ve diğ., 2015; Yoshioka ve diğ., 2002). KYB karışımlarında bu katkıların etkilerinin zayıf olması karışımların eşik kayma gerilmesinin kontrol karışımından daha yüksek olmasına sebep olmuş ve hedef yayılma için gerekli katkı gereksinimini artırmıştır.

Kontrol karışımı ile karşılaştırıldığında PC_{F10} karışımında %14 ve PC_{F30}'da %10 daha az katkı kullanılmıştır. Fosfat anyonik monomerini karboksilat grubuna göre daha güçlü anyonik özelliğe bağlı olarak daha güçlü adsorpsiyon özelliği göstermesi, fosfat ikameli katkılarla hazırlanan karışımların daha iyi performans göstermesine neden olmuştur (Kraus ve diğ., 2015, Dalas ve diğ., 2015; Mosquet ve diğ., 1997). Bu sayede hedef yayılma için gerekli katkı ihtiyacı azalmıştır. Ayrıca fosfat grubunun Ca²⁺ iyonları ile daha güçlü etkileşimde olması ve

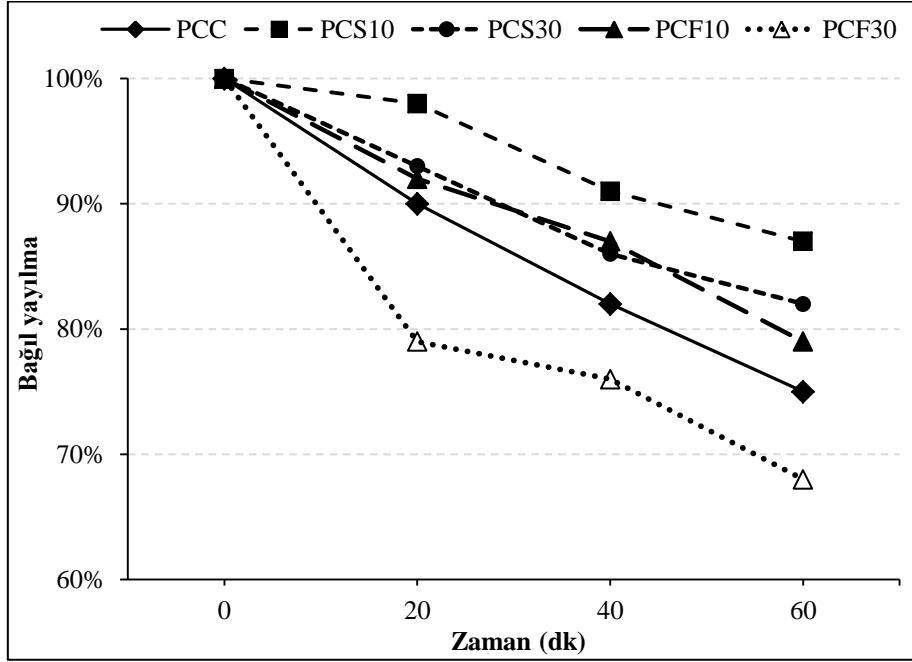
karboksilat grubuna kıyasla daha güçlü ankrajlama etkisine sahip olması, karboksilat grubundan daha üstün dispersiyon etkisi göstermesini sağlamıştır (Stecher ve Plank, 2019; Plank ve diğ., 2015; Zhao ve diğ., 2018). Böylece fosfat fonksiyonel grubu içeren katkıların etkisinin karboksilattan fazla olması, karışımların eşik kayma gerilmesini ve hedef yayılma için katkı miktarını azaltmıştır. Benzer olarak Stecher ve Plank (2019)'ın yaptığı çalışmada fosfat içerikli katkıların karboksilat içerikli olanlardan daha üstün performans gösterdiği ve karışımlarda katkı gereksinimini azalttığı belirtilmiştir.

Yayılma deneyi kapsamında KYB'lerin 500 mm yayılmaya ulaşma süresi (T_{50}), nihai yayılma çapı, V hunisi akış zamanı, L kutusunda H2 ile H1 yüksekliği oranı (H_2/H_1) ve T_{20} ve T_{40} süreleri, U kutusu yükseklik farkları (H_1-H_2) Tablo 4'de verilmiştir. Beklenildiği gibi zamanla karışımların kıvam kaybetmesinden dolayı tüm taze hal özellikleri olumsuz etkilenmiştir.

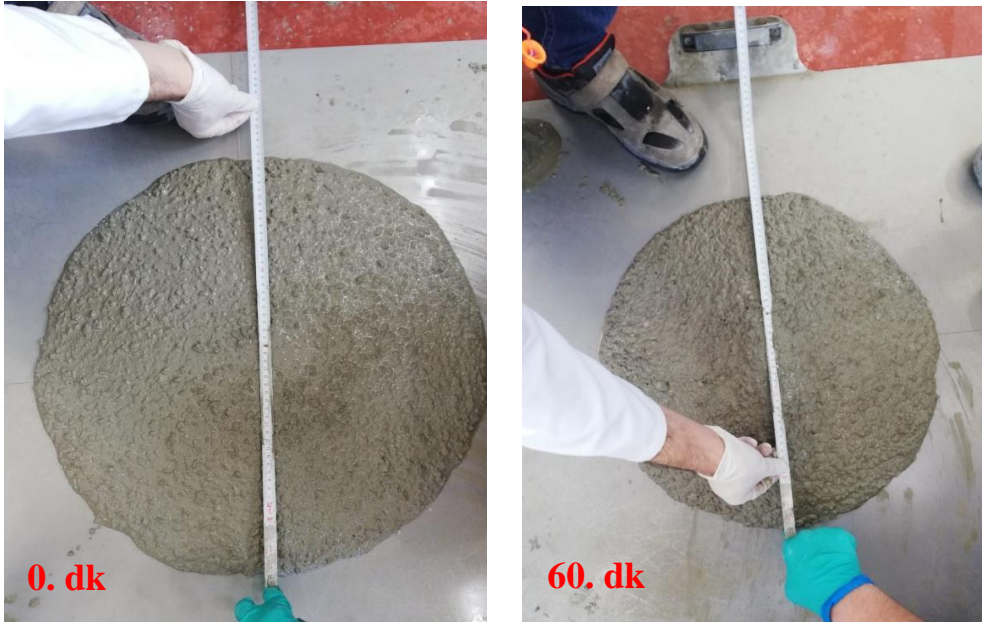
Tablo 4. Sülfonat ve fosfat fonksiyonel gruba sahip katkıları içeren KYB karışımlarının zamana bağlı yayılma, T_{50} , V hunisi, L kutusu ve U kutusu deney sonuçları

Karışım	Zaman (dk.)	Yayılma (cm)	T_{50} Süresi (s)	V Hunisi akış süresi (s)	L Kutusu yükseklik oranı (H_2/H_1)	L Kutusu geçiş süresi- T_{20} (s)	L Kutusu geçiş süresi- T_{40} (s)	U Kutusu yükseklik farkı (H_2-H_1) (cm)
PC_C	0	63	1,89	4,67	0,91	0,28	0,89	0
	20	56,5	3,93	6,07	0,73	0,61	1,38	1,4
	40	51,5	6,25	6,75	0,53	0,72	1,79	22,4
	60	47	-	10,76	0,28	1,79	3,31	34,7
PC_{S10}	0	61	2,29	5,36	0,93	0,26	0,57	2,8
	20	59,9	3,28	6,01	0,80	0,35	1,05	3
	40	55,8	4,17	6,53	0,73	0,39	1,54	9,3
	60	53	5,15	7,81	0,50	0,58	2,62	24,5
PC_{S30}	0	61,3	2,66	5,08	0,93	0,31	1,26	1,5
	20	57	2,87	5,50	0,74	0,44	1,65	3,8
	40	52,5	4,89	7,56	0,55	0,51	2,62	10,5
	60	50,5	7,34	8,26	0,41	0,92	4,69	29,3
PC_{F10}	0	63	2,17	4,76	0,90	0,20	0,72	0,8
	20	58	3,74	6,51	0,78	0,24	1,28	3
	40	55	5,4	6,97	0,70	0,58	2,39	8
	60	50	6,8	7,26	0,41	1,01	4,62	30,3
PC_{F30}	0	60,5	2,22	5,25	0,95	0,25	0,58	0,4
	20	48	-	10,11	0,38	0,40	1,64	31,5
	40	46	-	12,56	0,25	1,58	2,54	35,2
	60	41	-	14,03	-	-	-	38,5

Karışımların zamana bağlı olarak bağlı yayılma değişimi Şekil 6'da gösterilmiştir. Zamana bağlı olarak 20 dakika sonunda en fazla yayılma kaybı görülen karışım %20 ile PC_{F30} karışımı olurken, en az yayılma kaybı %2 ile PC_{S10} karışımında olmuştur (Şekil 7). Bu oranlar 60 dakika tamamlandığında PC_{F30} karışımında %32'ye, PC_{S10} karışımında ise %13'e yükselmiştir. Sülfonat anyonik grubu ikameli katkıları içeren karışımların kontrol karışımına kıyasla zamana bağlı kıvam koruma performansının daha iyi olduğu görülmüştür. Fosfat içeren katkıları arasında ise zamana bağlı olarak PC_{F10} kontrolden daha iyi performans gösterirken, PC_{F30} daha düşük olmuştur.



Şekil 6:
Sülfonat ve fosfat grubu ikame edilen katkıların KYB karışımlarının bağli yayılma değişimine etkileri



Şekil 7:
 PC_{S10} karışımının 0. ve 60. dakikada yayılma performansları

KYB'lerin doldurma yeteneğini ve viskozitesini incelemek amacıyla V hunisi deneyi yapılmıştır. Tüm KYB'lerin 0. dakikadaki V hunisi akış süreleri 4 ve 6 saniye arasında geręekleřmiřtir. Böylece tüm karışımlar EFNARC (2005) V hunisi akış kriterlerini ve viskozite

sınıflandırması açısından “VF1” sınıfını sağlamıştır. 1 saatlik değişimler incelendiğinde V hunisinden kesinti olmadan akışlar devam etmiştir ve tüm karışımların akış süreleri maksimum 27 saniye olan uygunluk kriteri sınırları içerisinde gerçekleşmiştir. KYB karışımlarda V hunisi akış performansı karışımların viskozitesine bağlıdır. Zamanla katkıların etkinliklerinin azalmasıyla kıvam kaybına bağlı olarak karışımların viskozitesinde artış olduğu görülmüştür. Böylece her bir karışımın akış hızı zamanla yavaşlamıştır.

Karışımların donatılar arasından geçiş yeteneğini incelemek için su azaltıcı katkı içeren KYB’ler üzerinde L kutusu deneyi gerçekleştirilmiştir. Tablo 4’den görüldüğü üzere KYB’lerin H_2/H_1 oranı 0,75’den büyük olduğundan EFNARC (2005)’a göre L kutusu uygunluk kriterini sağlamıştır. Tüm karışımlarda bu oran 0,8’den fazladır ve geçiş yeteneği sınıflandırması açısından PA2 sınıfını sağlamaktadır. 1 saat süresince 20 dakikada bir yapılan denemelerde kıvamlar olumsuz etkilense de L kutusu deneyleri başarı ile gerçekleştirilmiştir. Sadece PC_{F30} karışımı 60 dakika sonunda L kutusundan geçememiştir. KYB karışımlarının doldurma yeteneğini incelemek için EFNARC (2002) önerilerine göre U kutusu deneyi yapılmıştır. Tüm KYB karışımlarının H_2-H_1 farkı 30 cm’den küçük olduğundan kriteri sağlamaktadır. 1 saat boyunca yapılan U kutusu deneylerinde tüm KYB karışımlarının U kutusundan geçtiği tespit edilmiştir. Ancak 1 saat sonunda sadece PC_{S10} ve PC_{S30} betonları U kutusu kriterlerini sağlamayı devam ettirmiştir.

Tüm deney sonuçlarından görüldüğü üzere KYB’ler üzerinde zamana bağlı olarak yapılan deneylerde sülfonat içeren katkılar kontrol katkısından daha iyi performans göstermiştir. Özellikle PC_{S10} karışımı tüm karışımlarla karşılaştırıldığında 1 saat boyunca en iyi kıvam koruma özelliğine sahiptir. Sülfonat fonksiyonel grubunun karboksilat grubuna kıyasla adsorpsiyon özelliğinin daha zayıf olmasından dolayı karışım içerisinde serbest halde bulunduğu düşünülmektedir. Bu bağlamda karışımdaki serbest katkının karışımın kıvamının ve işlenebilirliğinin zamanla korunmasını sağlamıştır (Sakai ve diğ., 2003).

Katkılarda karboksilat yerine %10 fosfat grubunun ikame edilmesi karışımların zamana bağlı özelliklerini geliştirirken, ikame oranının %30’a yükseltilmesi karışımların kıvam koruma özelliğini zayıflatmıştır. Katkı içeriğinde fosfat fonksiyonel grubunun artışı katkının adsorpsiyon hızının artmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Hızlı adsorbe olan katkının etkinliğinin daha erken azaldığı ifade edilmektedir (Kraus ve diğ., 2015; Dalas ve diğ., 2015). Bu bağlamda %30 oranında fosfat içerikli katkıların başlangıçtaki etkisi kontrol katkısından daha iyi olmasına rağmen zamanla etkisini hızlı bir şekilde kaybettiği görülmektedir.

Karışımların ayrışma direnci AASHTO T351 (2014) standardına göre görsel stabilite indeksi ile belirlenmiştir. Görsel stabilite indeksi, KYB’de ve geleneksel beton karışımlarda ayrışmanın görsel olarak değerlendirilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metot ile beton yayılmasını tamamladıktan sonra iri agregaların karışım içerisinde görsel dağılımını gözlemleyerek bir indeks belirlenir. Söz konusu indeks değerlendirilmesi yayılma testinden sonra yapılır. Yayılma deneyi ile KYB karışımlarda yatay serbest akışın ve doldurma kabiliyetinin belirlenmesinin yanında ayrışmaya karşı direnci ve karışımın stabilitesi hakkında bilgi edinilebilir. KYB’nin stabilitesi karışımın nakliye sırasında, yerleştirme sırasında ve yerleştirmeden sonra homojen kalma yeteneğidir. AASHTO T351 (2014)’deki yayılma deneyi sonrası karışım görsellerine göre karışımlara VSI değeri 0-3 arasında olan bir değer verilir. 0 değeri son derece kararlı, ayrışma veya terleme riski olmayan karışımı temsil etmektedir. 1 değeri alan karışımlar kararlı, segregasyon belirtisi olmayan ve beton yüzeyde terleme suyunun hafif bir parlaklık olarak görüldüğü karışımlardır. 2 değeri kararsız, yayılması tamamlanmış beton karışımın etrafında 10 mm’den küçük harç halesin görülmesi veya karışımın oluşturduğu dairenin merkezinde agrega yığının bulunduğu karışımları ifade etmektedir. 3 değeri ise son derece kararsız, yayılması tamamlanmış beton karışımın etrafında 10 mm’den büyük harç halesin görülmesi ve karışımda bulunan agregalarının büyük bir kısmının ortada yığıldığı karışımları ifade etmektedir. Şekil 7 ve 8’de çalışma kapsamında üretilen karışımların kararlı, segregasyona karşı dirençli ve beton yüzeyinde terlemeye bağlı hafif derecede parlama olduğu

görülmektedir. Bu bağlamda AASTO T351 (2014) standardına göre VSI-1 sınıfını sağlamaktadır.

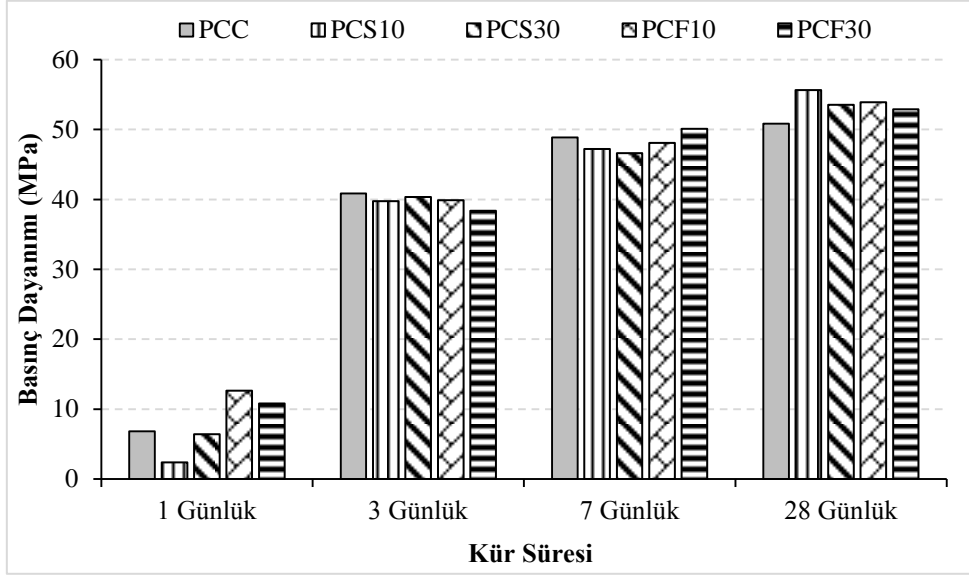


Şekil 8:
KYB karışımlarında görsel stabilite indeksi incelenmesi

3.2. Basınç Dayanımı

Anyonik monomeri karboksilat, fosfat ve sülfonattan oluşan katkıları içeren KYB karışımlarının 1, 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları Şekil 9'da verilmiştir. Karışımların 1 günlük dayanımları kıyaslandığında PC_{S10} ve PC_{S30} karışımlarının basınç dayanımları kontrol karışımına göre sırasıyla %65 ve %7 daha düşük elde edilmiştir. PC_{F10} ve PC_{F30} karışımların ise %85 ve %58 daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Zamanla tüm karışımların basınç dayanımları arasındaki farklar azalmıştır ve 3, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı sonuçlarının birbirine oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir.

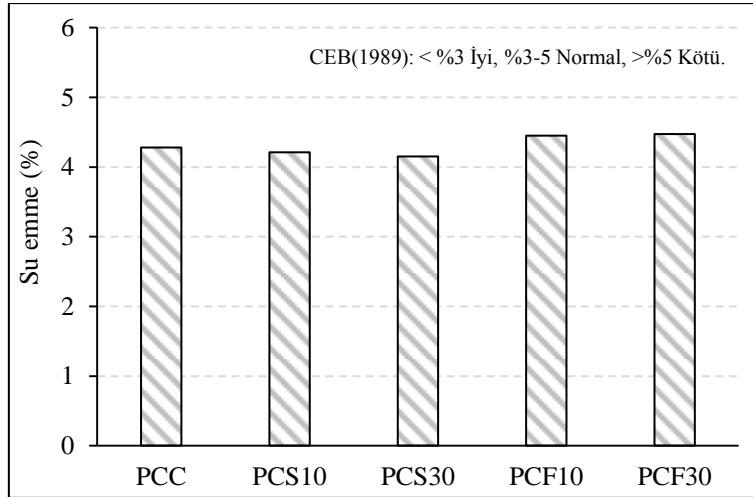
Bilindiği üzere PC polimer yapısı çimentolu sistemlerin hidratasyonu ve priz süresi üzerinde doğrudan etkiye sahiptir. Katkıların ana zinciri üzerinde bulunan anyonik monomerlerin çimento yüzeyinde bulunan Ca^{+2} iyonları ile etkileşiminin artmasına bağlı olarak çimentolu karışımların hidratasyon hızı azalmakta ve priz süresi artmaktadır (Plank ve Gretz, 2008; Felekoğlu ve Sarıkahya, 2008; Zingg ve diğ., 2009; Sun ve diğ., 2014; Kong ve diğ., 2016; Wang ve diğ., 2018). Bu bağlamda karışımlardaki katkı dozajının artmasıyla karışımların erken yaş dayanımları ters orantılı olarak azalma eğiliminde olmaktadır. Diğer karışımlara nazaran hedef yayılmayı sağlamak amacıyla ilave edilen katkı miktarları PC_{F10} ve PC_{F30} karışımlarında nispeten daha az olduğundan dolayı 1 günlük basınç dayanımları daha yüksektir.



Şekil 9:
KYB karışımlarının basınç dayanımları

3.3. Su Emme Kapasitesi

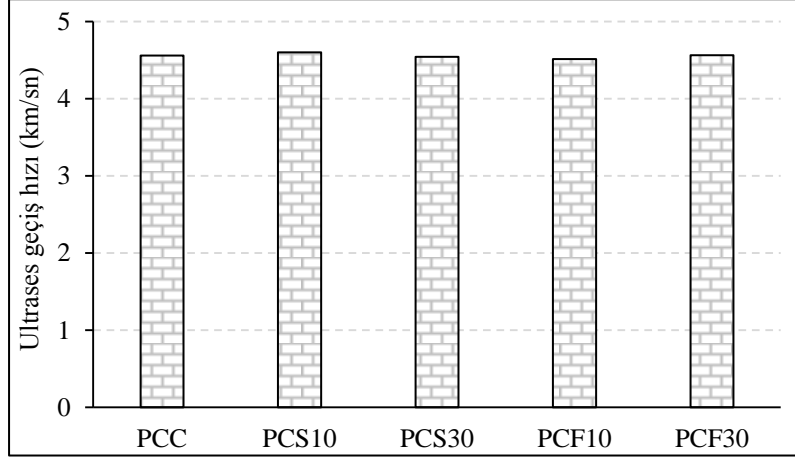
KYB karışımlarının 28 günlük su emme oranları Şekil 10’da gösterilmiştir. Tüm karışımların 28 günlük su emme oranlarının %4-4,5 arasında olduğu belirlenmiştir. CEB (1989)’in önerdiği sınıflandırmaya göre tüm KYB karışımları “normal beton” sınıfına girmektedir. Sonuçlardan da anlaşıldığı üzere katkıların karboksilat anyonik monomerlerinin sülfonat ve fosfat ile ikame edilmesinin KYB karışımlarının 28 günlük su emme oranlarını önemli ölçüde etkilemediği tespit edilmiştir.



Şekil 10:
KYB karışımlarının 28 günlük su emme oranları

3.4. Ultrases Geçiş Hızı ve Dinamik Elastisite Modülü

Karışımlarının 28 günlük UPV deneyi sonuçları Şekil 11’de gösterilmiştir. Katkı anyonik monomer değişimi, KYB karışımlarının 28 günlük ultrases geçiş hızında kayda değer bir etki oluşturmamıştır. Katkı türünden bağımsız olarak tüm karışımların UPV değerlerinin 4,5-5 km/sn arasında olduğu tespit edilmiştir. Leslie ve Cheesman (1949) ve Feldman (1977) tarafından Tablo 5’de verilen sınıflandırma dikkate alındığında, karışımların beton kalitesi bakımından “mükemmel” olduğu belirlenmiştir.



Şekil 11:

KYB karışımlarının 28 günlük ultrases geçiş hızı

Tablo 5. UPV’ye göre beton kalitesi sınıflandırması (Leslie ve Cheesman 1949, Feldman 1977)

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

KYB karışımlarının dinamik elastisite modülleri, karışımların yoğunluğu, UPV ve Poisson oranı değerleri kullanılarak Denklem 1 yardımıyla hesaplanmıştır. Buna göre PC_C karışımının dinamik elastisite modülü 41,83 GPa, PC_{S10} karışımının 43,32 GPa, PC_{S30} karışımının 41,01 GPa, PC_{F10} karışımının 41,43 GPa, PC_{F30} karışımının 42,03 GPa olarak belirlenmiştir. Hesaplanan değerler dikkate alındığında katkı anyonik monomer içeriği, KYB karışımlarının dinamik elastisite modüllerini önemli oranda etkilememiştir.

4. SONUÇ

Katkı türünden bağımsız, katkı miktarının artmasıyla KYB karışımlarının akışkanlığı olumlu yönde etkilenmiştir. Ancak, katkı oranının artması erken yaş basınç dayanımlarını olumsuz yönde etkilemiştir. Buna ilaveten, katkı türü ve miktarındaki değişimin, karışımların 28 günlük basınç dayanımı, su adsorpsiyonu, ultrases geçiş hızı ve dinamik elastisite modülü üzerinde kayda değer bir etki oluşturmadığı gözlemlenmiştir.

Katkı anyonik monomerinin fosfat veya sülfonat ile ikame edilmesiyle KYB karışımlarında EFNARC (2005) yer alan kriterlere göre V hunisi akış süresi, yayılma ve L kutusu geçiş performansı açısından sırasıyla VF1, SF1 ve PA2 sınıfları sağlanmıştır. Ayrıca, tüm karışımlarda U kutusu doldurma ve geçiş performansları için EFNARC (2002)'da yer alan uygunluk kriterleri sağlanmıştır.

KYB karışımlarının ayrışma direnci görsel stabilite indeksi belirlenerek değerlendirilmiştir. AASHTO T351'deki görseller incelendiğinde çalışma kapsamında üretilen KYB karışımlarının kararlı, ayrışmaya karşı dirençli olduğu ve VSI-1 sınıfını sağladığı tespit edilmiştir.

Katkı anyonik monomerinin sülfonat ile ikamesi hedef yayılmayı sağlamak için gerekli katkı miktarını arttırırken, fosfat ikame edilmesi ise güçlü adsorpsiyon özelliklerinden dolayı azaltmıştır.

Katkı anyonik monomerinin sülfonat ile ikamesi karışımların zamana bağlı yayılma performanslarını olumlu yönde etkilemiştir. Fosfat kullanımında ise aksine zamana bağlı yayılma performans düşük çıkmıştır. Tüm karışımlar içerisinde en iyi sonucu %10 sülfonat ikameli katkı göstermiştir. Bu durum zamana bağlı V hunisi, L kutusu ve U kutusu deneylerinde de benzerdir.

Sonraki çalışmalarda kullanılan katkı türlerinin su azaltıcı etkisinin yanında, priz süresinin ve hava içeriğinin belirlenmesi katkının priz alma davranışının ve hava sürüklenme etkisinin daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazar(lar), bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadırlar.

YAZAR KATKISI

Muhammet Gökhan ALTUN, Süleyman ÖZEN, Kemal KARAKUZU ve Ali MARDANI çalışmanın kavramsal ve/veya tasarım süreçlerinin belirlenmesi ve yönetimi, veri toplama, veri analizi ve yorumlama, makale taslağının oluşturulması, fikrinsel içeriğin eleştirel incelenmesi, son onay ve tam sorumluluk kısımlarına katkı sağlamışlardır.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) ve Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri'ne (BAP) (Proje No: 219M425, AYP (MH)-2016/16, DDP (MH)-2018/9, DDP(MH)-2019/15) katkılarından dolayı teşekkür eder. Ayrıca ikinci yazar, doktora çalışması sırasında TÜBİTAK'ın (Proje No: 217M408) sağladığı burs nedeniyle teşekkür eder. Yazarlar ayrıca çimento, agrega ve su azaltıcı katkının sağlanmasında ve özelliklerinin belirlenmesinde desteklerinden dolayı Bursa-Beton Hazır Beton ve Polisan Yapı Kimyasalları A.Ş yetkililerine teşekkür eder.

KAYNAKLAR

1. Alqadi, A.N., Mustapha, K.N.B., Naganathan, S. ve Al-Kadi, Q.N. (2013) Development of self-compacting concrete using contrast constant factorial design. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 25(2), 105-112. doi:10.1016/j.jksues.2012.06.002
2. AASHTO T351 (2014). Standard Method of Test for Visual Stability Index (VSI) of Self-Consolidating Concrete (SCC). *American Association of State Highway and Transportation Officials*.
3. ASTM C597 (2016) Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete, *American Society for Testing and Materials*.
4. ASTM C642 (2021) Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete, *American Society for Testing and Materials*.
5. CEB-FIB (1989) Diagnosis and assessment of concrete structures - state of art report. *CEB Bull*, 192: 83-85.
6. Dalas, F., Nonat, A., Pourchet, S., Mosquet, M., Rinaldi, D. ve Sabio, S. (2015) Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption. *Cement and Concrete Research*, 67: 21-30. doi:10.1016/j.cemconres.2014.07.024
7. EFNARC (2002) Specification and Guidelines for self-compacting concrete. *European Federation for Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems*, London, UK: Association House.
8. EFNARC (2005) The European guidelines for self-compacting concrete. Specification, Production and Use.
9. Feldman, R.F. (1977) Non-Destructive Testing of Concrete CBD-187. National Research Council of Canada Ottawa Ontario.
10. Felekoğlu, B. ve Sarıkahya, H. (2008) Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 22(9): 1972-1980. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.07.005
11. He, Y., Zhang, X., Wang, Y., Kong, Y., Ji, T., Shui, L. ve Wang, H. (2019) Effect of PCs with Different Functional Groups on the Performance of Cement Paste. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 34(5), 1163-1169. doi:10.1007/s11595-019-2173-0
12. Karakuzu, K., Kobya, V., Mardani-Aghabaglou, A., Felekoğlu, B. ve Ramyar, K. (2021) Adsorption properties of polycarboxylate ether-based high range water reducing admixture on cementitious systems: A review. *Construction and Building Materials*, 312, 125366. doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.125366
13. Kılınc, C. (2012) Kendiliğinden Yerleşen Betonlar, *Hazır Beton*, July – August, 70-75.
14. Kong, F.R., Pan, L.S., Wang, C.M. ve 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. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.178
15. Kraus, A., Dierschke, F., Becker, F., Schuhbeck, T., Grassl, H. ve Groess, K. (2015) Method for producing phosphated polycondensation products and the use thereof. U.S. Patent No. 9,156,737. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

16. Leslie, J.R. ve Cheesman, W.J. (1949) An ultrasonic method of studying deterioration and cracking in concrete structures. *Journal of the American Concrete Institute*. 46(9): 17-36. doi:10.14359/12041
17. Lin, X., Pang, H., Wei, D., Lu, M. ve Liao, B. (2021) Effect of superplasticizers with different anchor groups on the properties of cementitious systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 127207. doi:10.1016/j.colsurfa.2021.127207
18. Mehta, M. ve Monteiro, M. (2004) Concrete: Microstructure, Properties and Materials.
19. Mosquet, M., Chevalier, Y., Brunel, S., Guicquero, J.P. ve Le Perchec, P. (1997) Polyoxyethylene di-phosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, 65(12): 2545-2555. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970919)65:12<2545::AID-APP24>3.0.CO;2-Y
20. Neville, A.M. ve Brooks. J.J. (2010) Concrete Technology. 2nd ed., Longman, UK, 442p.
21. Okamura, H. ve Ouchi, M. (1999) Self-compacting concrete. Development, present use and future. In *Self-Compacting Concrete: Proceedings of the First International RILEM Symposium* (pp. 3-14). Cachan Cedex, France: Rilem Publications.
22. Özen, S., Altun, M.G. ve Mardani-Aghabaglou, A. (2020) Effect of the polycarboxylate based water reducing admixture structure on self-compacting concrete properties: Main chain length. *Construction and Building Materials*, 255, 119360. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119360
23. Özen, S., Altun, M.G., Mardani- Aghabaglou, A. ve Ramyar, K. (2021a) Effect of main and side chain length change of polycarboxylate- ether- based water- reducing admixtures on the fresh state and mechanical properties of cementitious systems. *Structural Concrete*, 22, E607-E618. doi:10.1002/suco.201900489
24. Özen, S., Altun, M.G., Mardani-Aghabaglou, A., Ünlü, A. ve Ramyar, K. (2021b) Effects of anionic monomer type of water-reducing admixture on fresh properties, compressive strength and water adsorption of self-compacting concrete. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 35(11), 1203-1218. doi:10.1080/01694243.2020.1840896
25. Philleo, R. (1955) Comparison of results of three methods for determining young's modulus of elasticity of concrete. *Journal of American concrete institute*, 51(1): 461-470. doi:10.14359/11690
26. Aitcin, P.C. (2011) High Performance Concrete, Taylor & Francis.
27. Plank, J. ve Gretz, M. (2008) Study on the interaction between anionic and cationic latex particles and Portland cement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330(2-3), 227-233. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.08.005
28. Plank, J., Sakai, E., Miao, C. W., Yu, C. ve Hong, J. X. (2015) Chemical admixtures— Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement and concrete research*, 78, 81-99. doi:10.1016/j.cemconres.2015.05.016
29. Sakai, E., Yamada, K. ve Ohta, A. (2003) Molecular structure and dispersion-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan. *Journal of advanced concrete technology*, 1(1): 16-25. doi:10.3151/jact.1.16
30. Sha, S., Wang, M., Shi, C. ve Xiao, Y. (2020) Influence of the structures of polycarboxylate superplasticizer on its performance in cement-based materials-A review. *Construction and Building Materials*, 233, 117257. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117257
31. Stecher, J. ve Plank, J. (2019) Novel concrete superplasticizers based on phosphate esters. *Cement and Concrete Research*, 119, 36-43. doi:10.1016/j.cemconres.2019.01.006

32. Sun, G., Wang, L., Weng, L.T., Zhang, J., Li, Z. ve Chen, G. (2014) Determination of adsorption mechanism of polycarboxylate-ether based superplasticizers using crystallization, thermal and mass spectrometry methods. *RSC Advances*, 4(49): 25479-25485. doi:10.1039/c4ra02362e
33. TS 802 (2016) Beton karışım tasarımı hesap esasları, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
34. TS EN 197-1 (2012) Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
35. TS 206+A2 (2021) Beton-Özellik, performans, imalat ve uygunluk, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
36. TS EN 1097-6 (2022) Agregaların mekanik ve fiziksel özellikleri için deneyler - Bölüm 6: Tane yoğunluğunun ve su emme oranının tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
37. TS EN 12350-6 (2021) Beton - Taze beton deneyleri - Bölüm 6: Birim hacim kütlesi, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
38. TS EN 12350-9 (2011) Beton - Taze beton deneyleri - Bölüm 9: Kendiliğinden yerleşen beton - V hunisi deneyi, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
39. TS EN 12350-10 (2011) Beton - Taze beton deneyleri - Bölüm 10: Kendiliğinden yerleşen beton - L kutusu deneyi, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
40. TS EN 12390-3 (2021) Beton - Sertleşmiş beton deneyleri - Bölüm 3: Deney numunelerinin basınç dayanımının tayin, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
41. TS EN 12390-7 (2021) Beton - Sertleşmiş beton deneyleri - Bölüm 7: Sertleşmiş betonun birim hacim kütlesinin tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
42. TS EN 12504-4 (2021) Yapılarda beton deneyleri - Bölüm 4: Ultrasonik atımlı dalga hızının tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
43. Wang, X., Zhang, J., Yang, Y., Shu, X. ve Ran, Q. (2018) Effect of side chains in block polycarboxylate superplasticizers on early-age properties of cement paste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 133(3): 1439-1446. doi:10.1007/s10973-018-7231-x
44. Yoshioka, K., Tazawa, E.I., Kawai, K. ve Enohata, T. (2002) Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cement and concrete research*, 32(10), 1507-1513. doi:10.1016/s0008-8846(02)00782-2
45. Zhang, Y.R., Kong, X.M., Lu, Z.B., Lu, Z.C. ve Hou, S.S. (2015) Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 67, 184-196. doi:10.1016/j.cemconres.2014.10.004
46. Zhao, H., Yang, Y., Wang, Y., Shu, X., Wu, S., Ran, Q. ve Liu, J. (2018) 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), 1-10. doi:10.1007/s00894-018-3853-y
47. Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., Figi, R. ve Gauckler, L. (2009) Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts. *Cement and Concrete Composites*, 31(3), 153-162. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.01.005