



Polikarboksilat-bazlı süperakışkanlaştırıcıların silis dumanı içeren çimento hamurlarının reolojik davranışına etkileri

The effects of polycarboxylate-based superplasticizers on the rheological behaviours of cement pastes containing silica fume

Siddika Gamze ERZENGİN^{1*}

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye.
gamzeerzengin@sdu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 23.03.2018, Kabul Tarihi/Accepted: 03.01.2019

doi: 10.5505/pajes.2019.06787

* Yazışılan yazar/Corresponding author

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

İnşaat sektöründe üstün özelliklere sahip çimento-esaslı yapı malzemelerine olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu çalışmada, beton karışımlara yüksek oranda akışkanlık sağlayan yeni nesil polikarboksilat-bazlı süperakışkanlaştırıcıların farklı türleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve silis dumanı içeren çimento hamurlarında performansları test edilmiştir. Farklı moleküler yapılar sahip bu polimerlerin çimento hamurlarının akışkanlık özelliklerine etkileri mini-çökme ve reoloji deneyleri ile araştırılmıştır. Reolojik davranışların incelenmesinde Bingham ve Herschel-Bulkley olmak üzere iki farklı model yaklaşımı kullanılmıştır. Süperakışkanlaştırıcı yapısında fumarik asit gibi bir dikarboksilik asit bulunmasının hamurların işlenebilirliğinde ve bu işlenebilirliğin zamana bağlı korunumunda etkileri olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen süperakışkanlaştırıcıların hamur yayılma çapını katkısız hamura göre %100'ün çok üzerinde arttırdığı ve karışımların zamana bağlı (2 sa.) etkin akışkanlık davranışı için tercih edilebileceği belirlenmiştir. Ayrıca bağlayıcı olarak sadece çimento içeren harçlarla karşılaştırıldığında, söz konusu süperakışkanlaştırıcıların çimento ve silis dumanlı harçlarda mekanik dayanımları geliştirdiği görülmüştür. Sonuç olarak, sentezlenen yeni nesil polikarboksilatların yüksek performanslı beton üretimlerinde kullanıma potansiyelinin bulunduğu anlaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Polikarboksilat, Silis dumanı, Çimento, Reoloji, Dayanım

Abstract

In construction sector, the necessity to cement-based materials having superior properties is increasing day by day. In this study, novel forms of new generation polycarboxylate-based superplasticizers which provide higher fluidity to concrete mixtures were synthesized, characterized and their performances in cement pastes containing silica fume were tested. The influences of polymers possessing different molecular structures on the flow properties of cement pastes were investigated with mini-slump and rheology tests. Two different model approaches as Bingham and Herschel-Bulkley were used to examine rheological behaviours. It was observed that, the existence of dicarboxylic acid as fumaric acid in superplasticizer structure have effects on pastes' workability and the time-dependent retention of this workability. It was determined that, synthesized superplasticizers increase the flow diameter of paste over 100% than plain paste and can be preferable for the effective fluidity behaviours of mixtures by time (2 hours). Additionally comparing with mortars containing only cement as binder, it was seen that superplasticizers in question improve the mechanical strengths of mortars possessing cement and silica fume. As a result, it was understood that the synthesized new generation polycarboxylates have potential to be used in high performance concrete production.

Keywords: Polycarboxylate, Silica fume, Cement, Rheology, Strength

1 Giriş

Son yıllarda yapı alanında Yüksek Performanslı Beton (YPB) oldukça önemli bir kavramı temsil etmektedir. Yapı projeleri değerlendirildiğinde, YPB kullanımına olan gereksinimin gün geçtikçe arttığı ve bu konuda ileri araştırmaların gerçekleştirilmesinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Burada temel olan noktalardan biri, beton üretiminde yüksek mekanik dayanım elde etmek amacıyla karışımın su/çimento oranının azaltılmasıdır fakat bu durum, sistemde etkin işlenebilirliğin sağlanması için süperakışkanlaştırıcı (SA) kullanımını beraberinde getirmektedir [1].

Süperakışkanlaştırıcılar veya yüksek oranda su azaltıcı katkıları beton karışımlarda işlenebilirliği artıran önemli kimyasal katkılarıdır. SA'lar, klasik su azaltıcı katkılara kıyasla farklı kimyasal yapılara sahiptir. Su azaltıcı katkıları beton karışımların su ihtiyacını %10-15 oranında azaltırken, süperakışkanlaştırıcı kullanımında bu durum %30-40'lara kadar yükselmektedir [2]. Polikarboksilat-bazlı ve yapısında polietilen oksit (PEO) yan zincirler taşıyan yeni SA'lar ilk olarak Nippon Shokubai ve Nippon Master Builder Technologies birlikteliği tarafından 1980'li yılların ortalarında üretilmeye

başlanmıştır [3]. Söz konusu katkıları, polimer molekül yapılarının ve polimer molekül ağırlıklarının kolay değiştirilebilirliği, PEO yan, blok grupları ve fonksiyonel yapısının kontrol edilmesiyle çeşitli özellikler kazanması, çimento içeren karışımda mükemmel dağıtma kabiliyetinin ve kararlılığının olması ve düşük kullanım dozlarında bile çimento hamurunda etkin dağılmayı sağlaması açısından tercih edilirdiği sürekli artan kimyasallardandır [4].

Silis dumanı (SD), silikoferrokrom üretimi sırasında filtrelerde toplanan, beton ve çimento teknolojisinde yaygın kullanıma sahip atık malzemelerdendir [5]-[7]. YPB elde etmek için mineral katkı olarak SD kullanımının gerekliliği literatürde aktarılmaktadır. Beton karışımlara uygun oranlarda silis dumanı katılması ve SA ile beraber kullanımı ile yüksek kaliteli ve ekonomik beton üretimi söz konusu olmaktadır [8].

Alkalin çözeltilerde silis yüzeyi negatif yük taşımaktadır. Yapılan çalışmalarda [9], silis dumanının yüzeyinde gerçekleşen bu etkinin silanol gruplarından proton uzaklaştırılmasına bağlı olduğu ifade edilmiştir. Çimento hamurunun gözenek suyu gibi tuz içeren ortamlarda, kationların adsorpsiyonu (yüzeye tutunma) söz konusu olabilmektedir. Dolayısıyla, başlangıçta negatif yüke sahip olan

silis dumanı yüzeyinin çimento gözenek suyunda çözünmüş Ca^{+2} iyonlarını adsorplama olasılığı bulunmaktadır. Araştırmalarda, negatif yüklü silis yüzeyinin adsorpsiyon sonrası pozitif yükü kaplandığı ifade edilmektedir [10]. Sonuç olarak, pozitif yüklü yüzeye sahip olan silis dumanı çimento yüzeyi ile polikarboksilat moleküllerinin tutunması konusunda yarışabilecek bir yapıya dönüşebilmektedir.

Betonun reolojik davranışı ve akış özellikleri, genellikle betonun yerleştirilmesi, durabilitesi (dayanıklılık) ve dayanımı üzerindeki etkilerinden dolayı önemlidir. Betonun taze hali akışkan davranış sergilemektedir ve çoğunlukla Bingham akışkan özelliklerini gösterdiği varsayılmaktadır [11]. Bu tip bir akışkan profilinde, eşik (kritik) kayma gerilimi ve plastik viskozite olmak üzere en az iki parametre akış davranışını açıklamakta kullanılmaktadır [12]. Bununla beraber, çimento içeren sistemlerin reolojik davranışlarını belirlemede son dönemlerde Herschel-Bulkley, Casson, Sisko, Williamson ve Modifiye Bingham gibi farklı reolojik modeller de kullanılmakta ve bu alandaki çalışmalar sunulmaya devam etmektedir [13].

Gerçekleştirilen çalışmada farklı moleküler yapıya sahip polikarboksilat-bazlı özgün SA'lar sentezlenmiş, sözkonusu polimerlerin yapısal karakterizasyonu ve ortalama molekül ağırlığı tayini sırasıyla FTIR spektroskopisi ve GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) yöntemleriyle belirlenmiştir. Sentezlenen SA'lar, YPB'nun önemli bileşenlerinden biri olan silis dumanlı çimento hamurlarında yüksek oranda akışkanlaştırma ve zamana bağlı performansları açısından değerlendirilmiş, hamurların reolojik davranışı Bingham (doğrusal) ve Herschel-Bulkley (HB) (doğrusal olmayan) model yaklaşımlarıyla incelenmiştir.

2 Deneysel çalışmalar

Deneysel çalışmalar aşağıda, kullanılan malzemeler, polimer sentezi-karakterizasyonu ve deney yöntemleri alt başlıklarında aktarılmaktadır.

2.1 Malzemeler

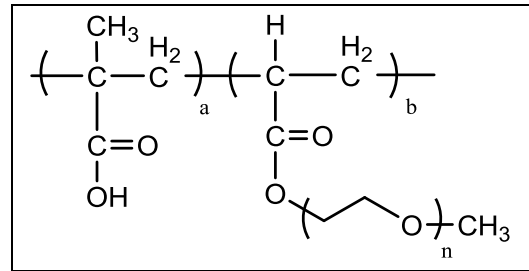
Süperakışkanlaştırıcı sentezinde monomer olarak metakrilik asit-MAA (Aldrich), fumarik asit-FA (Aldrich) ve metoksi polietilenglikol akrilat-mPEGA (Aldrich) kullanılmıştır. Polimerizasyon tepkimelerinin zincir transfer ajanı sodyum allil sülfonat-SAS ve başlatıcısı amonyum persülfat-APS sırasıyla Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan CEM I 42.5 R Portland çimentosu (PÇ) ve silis dumanının (SD) özellikleri Tablo 1'de sunulmaktadır.

Tablo 1: Portland çimentosu ve silis dumanının fiziksel ve kimyasal özellikleri.

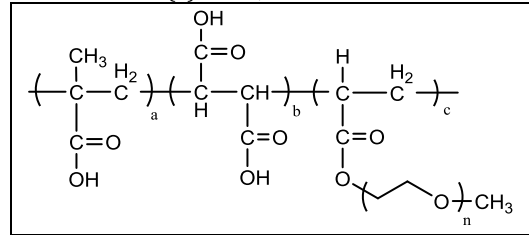
	PÇ (küt.%)	SD (küt.%)
SiO ₂	20.26	80.89
Al ₂ O ₃	4.27	1.11
Fe ₂ O ₃	3.37	1.58
Cr ₂ O ₃	-	4.70
CaO	63.05	2.66
MgO	1.53	3.30
SO ₃	3.01	-
Na ₂ O	0.10	-
K ₂ O	0.59	-
C	-	1.67
C ₃ S	61.34	-
C ₂ S	10.66	-
C ₃ A	5.60	-
C ₄ AF	10.25	-
Öz.ağırlık (g/cm ³)	3.14	2.21

2.2 Polikarboksilat-bazlı SA sentezi

Makromonomer (mPEGA) ve monomerlerinden (MAA ve FA) polimer sentezi, serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir. Öncelikle monomerler deiyonize suda çözülmüş, ardından zincir transfer ajanı (SAS) ortama ilave edilmiştir. Çözelti pH'ı NaOH çözeltisi ile 8'e ayarlanmıştır. Geri soğutucu altında, 75 °C sıcaklıkta ve azot gazı ortamında polimerizasyon reaksiyonu 4 sa'te tamamlanmıştır. Sentezlenen polimerler ek ayırma-saflaştırma işlemine gerek duyulmadan, doğrudan çözelti formunda çimento esaslı sistemlerde SA olarak kullanılabilir [14],[15]. Aşağıda, sentezlenen polimerlerin kimyasal yapıları Şekil 1'de yer almaktadır. Tablo 2'de ise, polimer çözeltilerinde yer alan kimyasalların oranları ve özellikleri verilmektedir.



(a): MAA; b: mPEGA.



(a): MAA; b: FA; c: mPEGA.

Şekil 1: Sentezlenen polimerlerin kimyasal yapıları.

Tablo 2: Polimer sentezinde kullanılan kimyasalların molar oranları ve özellikleri.

SA	mPEGA (M _n)	FA/MAA Molar oran	(MAA+FA)/mPEGA/SAS Molar oran
PC-FA1	480	0.2	60/ 1/ 0.4
PC-FA2	480	0.1	60/ 1/ 0.4
PC-FA3	480	0.05	60/ 1/ 0.4
PC-1	480	0	60/ 1/ 0.4

2.3 SA'ların karakterizasyonu

SA'ların yapısal karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) yöntemi ile yapılmıştır. Bu amaçla, sentezlenen polimerler çözeltilerinden çöktürülerek ayrılmış ve etanol ile yıkanmıştır. Elde edilen kuru polimerler FTIR (Perkin Elmer Spektrum 400 FT-Mid IR ATR) ile 400-4000 cm⁻¹ bölgesinde analiz edilmiştir. SA'ların ortalama molekül ağırlıkları ise Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Analizler, Ultrahydrogel 250, Ultrahydrogel 500 kolonlar (Waters) ve refraktif indeks dedektörü (Agilent 1260 Infinity) ile gerçekleştirilmiştir. GPC'de kalibrasyon amacıyla ortalama molekül ağırlığı 1870-594000 olan polietilen oksit ve polietilen glikol kullanılmıştır.

2.4 Deney yöntemleri

Silis dumanı içeren çimento hamurlarının (küt. %90 PÇ+ %10 SD) işlenebilirliğinin belirlenmesinde Kantro "mini çökme" metodu kullanılmıştır. Kantro'nun çalışmasında [16] çimento-

SA uyumu mini çökme konisi ile tayin edilmektedir. Burada kullanılan çökme konisinin boyutları; 36 mm üst iç çap, 64 mm alt iç çap ve 60 mm yükseklik şeklindedir. Deney şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Laboratuvar tipi karıştırıcıda çimento ve SD, su ve SA ile karıştırılarak çimento hamuru (su/çimento=0.31 veya su/bağlayıcı=0.28) hazırlanmıştır. Mini çökme konisi bir cam plaka üzerine yerleştirilmiş, hazırlanan çimento hamuru ile doldurulmuş ve üst yüzeyi metal bir çubuk ile düzlenerek dikey yönde çekilmiştir. Cam plakaya yayılan çimento hamurunun çapı, birbirleriyle 90° açı yapacak şekilde 2 defa ölçülmüş ve ortalaması hesaplanmıştır. Hamurun içinde bulunduğu kabın yüzeyi nemli bir bezle tamamen örtülerek bir sonraki ölçüm beklenmiş, Kantro "mini çökme deneyi" sırasıyla 60. ve 120. dk.'larda tekrarlanarak zamana bağlı işlenebilirlik belirlenmiştir [17].

Sentezlenen SA'lar ile akışkanlaştırılan çimento hamurlarının reolojik davranışı, Yapı Malzeme Hücresine (BMC 90) sahip Anton Paar MCR 52 reometre ile kayma hızı kontrollü olarak 25°C sıcaklıkta incelenmiştir. Çimento hamuru (s/b=0.28) örnekleri zamana bağlı her ölçüm sırasında hücreye yerleştirilmeden önce elle karıştırılarak homojenize edilmiş ve dolayısıyla, bu örnekler reometre ile bir "ön karıştırma" basamağı uygulanmamıştır. Her bir hamura ait akış eğrisi 0.1-100 s⁻¹ artan kayma hızı aralığında alınan verilerle oluşturulmuş ve bu veriler RheoCompass1.11 yazılımı ile analiz edilmiştir. Çimento hamurlarının reolojik davranışı, Bingham ve HB modelleri ile incelenmiştir. Aşağıda sırasıyla Bingham (1) ve HB modellerine (2,3) ait denklemler yer almaktadır:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

$$\mu_{eff} = K |\dot{\gamma}|^{n-1} + \tau_0 |\dot{\gamma}|^{-1} \quad (3)$$

Burada τ kayma gerilimini (Pa) ve $\dot{\gamma}$ kayma hızını (s⁻¹) ifade etmektedir. Bingham model yaklaşımı, τ_0 eşik kayma gerilimi (Pa) ve μ_p plastik viskozite (Pa.s) olmak üzere iki parametreyi içermektedir.

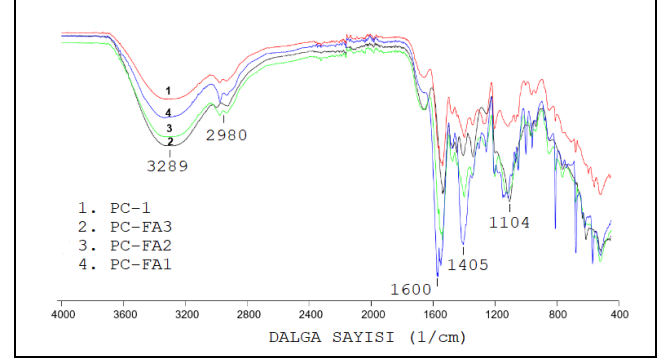
HB modelini tanımlayan parametreler ise, τ_0 HB eşik kayma gerilimi (Pa), K kıvam faktörü (Pa.sⁿ) ve n akış indeksidir. Burada akış indeksi değeri n<1 olduğunda kayma incelmeye davranışı, n>1 olduğunda ise kayma kalınlaşma davranışı söz konusudur. Akış indeksinin 1'e eşit olduğu durumda (n=1) akışkan Bingham modeli reolojik davranışına uygun olmaktadır. HB modelinde başlangıç kayma hızından farklı bir kayma hızında efektif viskozite Eşitlik 3 ile hesaplanabilmektedir. Çalışma kapsamında silis dumanı ile hazırlanan çimento hamurlarının reolojik davranışı, Kantro mini çökme deneyleri ile paralel olacak şekilde hidrasyonun 5., 60. ve 120. dakikalarında belirlenerek SA performansları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

3 Tartışma

3.1 Süperakışkanlaştırıcıların analizi

Hedeflenen SA'ların sentezlenebildiğini doğrulamak amacıyla, reaksiyona girmemiş monomer ve oligomerlerinden arındırılan polimerlere FTIR analizleri yapılmıştır. Şekil 2'de yer alan polimerlere ait spektrumlarda, 3289 cm⁻¹'deki geniş pik ve 2980 cm⁻¹'deki pik sırasıyla O-H ve C-H gerilme bandlarını temsil etmektedir. C-H eğilme bandına ait pik ise 1405 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 1600 cm⁻¹ civarında yer alan pik tekrarlayan MAA, FA birimleri ile makromonomerin (mPEGA)

yapısındaki C=O grubuna aittir. Ayrıca, mPEGA'ya ait karakteristik band 1104 cm⁻¹'de gözlenen eter (C-O-C) asimetric gerilme bandıdır. Spektrumlarda 1104 cm⁻¹'deki C-O-C'a ait pik yüksekliği sabit tutulduğunda, artan FA oranına bağlı olarak 1600 cm⁻¹'de gözlenen C=O'e ait pikin şiddetinin arttığı görülmektedir. Bu durum, FA içeren polimerlerdeki tekrarlanan FA biriminin MAA birimine olan molar oranının artışı doğrular niteliktedir.



Şekil 2: SA'ların yapısal analizi-FTIR spektrumları.

Polimerlerin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri (PDI=M_w/M_n) GPC ile belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 3'te sunulmuştur. Tablo 3'e göre, polimer ana zincir yapısında dikarboksilik asit (FA) grubunun da bulunması polimerin molekül ağırlığını arttırmaktadır. Burada en yüksek molekül ağırlığına sahip polimerin, ana zincirde en yoğun FA içeren polimer olduğu görülmektedir. Heterojenlik indeksi, molekül ağırlığı dağılımına göre polimerin eş-boyutluluğunu belirtmektedir. Heterojenlik indeksinin 1'e eşit olması, polimer içerisinde sadece tek bir molekül uzunluğunun yer aldığı ifade etmektedir [3]. FA içermeyen polimerde PDI, FA içerenlere göre daha düşük olarak belirlenmiştir. Bu sonuç daha az monomer çeşidiyle sentezlenen polimerde, polimerizasyonun kinetik olarak daha kontrollü yürütülebildiğini göstermektedir.

Tablo 3: Sentezlenen SA'ların molekül ağırlıkları ve PDI değerleri.

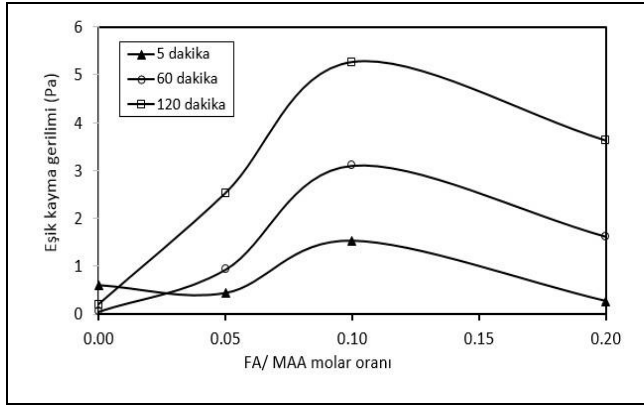
Polimer	M _n [Da]	M _w [Da]	PDI
PC-FA1	38860	116660	3.0
PC-FA2	12550	26753	2.1
PC-FA3	19179	41195	2.1
PC-1	11803	19554	1.7

3.2 Reolojik davranışın Bingham modeline göre incelenmesi

Çimento esaslı sistemlerin taze hal özelliklerinin belirlenmesinde reoloji, yaklaşık 100 yıllık çökme deneyine alternatif oluşturmaktadır [18]-[20]. Reolojik davranışın belirlenmesi, malzemenin akış özelliklerinin bilimsel bir yaklaşımla değerlendirilmesine ve bu alanda ayrıntılı bilgiler elde edilebilmesine olanak sağlamaktadır.

Çökme deneyi, çimento esaslı malzemelerde kayma eşiğini belirten bir deneydir. Reolojik ölçümler model parametrelerinden kayma eşiği, plastik viskozitenin (Bingham'a göre) yanı sıra dinlenmeye bırakılan malzemede ki tiksotropik artış, tiksotropik ve yapısal bozulmanın zamanla değişimlerinin tespit edilmesini mümkün kılmaktadır [21]-[23].

Silis dumanı içeren (küt. %90 PÇ+ %10 SD) çimento hamurlarının (bağlayıcı küt. göre %0.3 SA, s/b=0.28) reolojik davranışları öncelikli olarak Bingham modeli uyarınca incelenmiştir. Çimento hamurlarının hazırlanmasında kullanılan SA'lar dört farklı molar oranda FA içermektedir. Bu değerlerden FA/MAA oranının "0" olduğu kombinasyon (Tablo 2), polimer ana-zincirinde FA'ın bulunmadığını ve bu zincirin sadece MAA taşıyan polimer yapısıyla özdeş olduğunu ifade etmektedir. Şekil 3'te, model parametrelerinden "eşik kayma gerilimi"nin (τ_0) SA yapısındaki FA miktarına bağlı değişimi yer almaktadır. Burada, silis dumanlı hamurların eşik kayma gerilimlerinin polimer ana-zincirindeki FA artışından etkilendiği hidrasyonun 5., 60. ve 120. dk.'larında elde edilen sonuçlar incelendiğinde görülmektedir. FA, MAA'ten farklı olarak dikarboksilik asit grubundandır. Polimer yapısında FA miktarının artışı ile yüksek oranda artan karboksil (COO⁻) iyonları silis dumanı içeren çimento hamurlarının kayma eşiğini düşük miktarda artırmaktadır. Ancak, fumarik asitin metakrilik asitin beşte birine denk gelen 0.20 molar oranında tüm hidrasyon zamanları için eşik kayma geriliminde bir azalış olmaktadır.

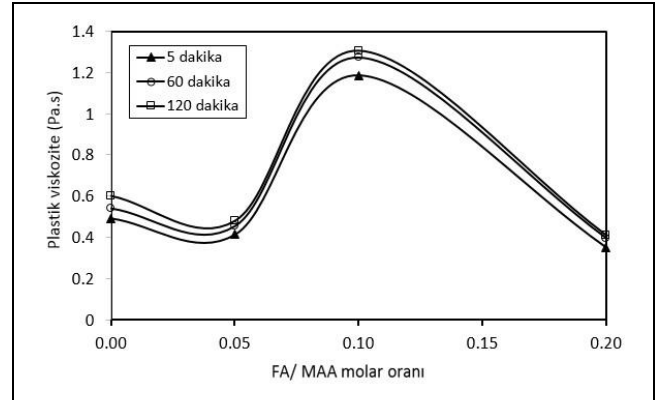


Şekil 3: Silis dumanlı hamurların SA yapısındaki FA/MAA molar oranına bağlı eşik kayma gerilimi değişimleri.

Bingham modelinde incelen diğer parametre ise, çimento hamurlarının "plastik viskozitesi (μ_p)"dir. Şekil 4'te plastik viskozite-FA/MAA molar oranı ilişkisi görülmektedir. Grafikten, FA/MAA=0.10 molar oranı dışında silis dumanlı çimento hamurlarının plastik viskozitelerinin, FA içermeyen SA (FA/MAA=0) ile hazırlanan hamurlardan düşük olduğu 120 dk.'lık süreçte belirlenmiştir. Genel anlamda değerlendirildiğinde, SA yapısındaki fumarik asitin Bingham modeli parametrelerinden plastik viskoziteyi azaltıcı etki gösterdiği, hamurların kayma eşiği değerlerini ise düşük bir miktar arttırdığı sonucu çıkarılabilir. Polikarboksilat türü süperakışkanlaştırıcıların pozitif yüklü (Ca²⁺) çimento yüzeyine adsorpsiyonunu takiben, bu polimerlerin taşıdıkları yan zincirler çimento tanecikleri arasında sterik engel oluşturarak taneciklerin etkin dağılımını sağlamaktadır. Klasik süperakışkanlaştırıcılara (polinaftalin sülfonat ve polimelamin sülfonat) kıyasla tarak tipi polikarboksilat kullanımında çimentonun dağılımını sağlayan baskın mekanizma sterik etki kaynaklıdır. Dolayısıyla, sadece elektrostatik etkinin dağıtıcı etki olduğu klasik SA'larla karşılaştırıldığında, polikarboksilat-bazlı SA'lar hem sterik hem de elektrostatik etkileriyle daha yüksek performans sergilemektedir.

SA yapısındaki FA ile plastik viskozitenin azalması (Şekil 4), polimer içeriğindeki artan karboksil grupları ile oluşan elektrostatik kuvvetlere bağlı itme gücünün artışına ve bu

gücün baskın sterik engelleme mekanizmasıyla birlikte hareket ederek çimento taneciklerinin mükemmel dağılımını sağlamasına bağlanabilir.

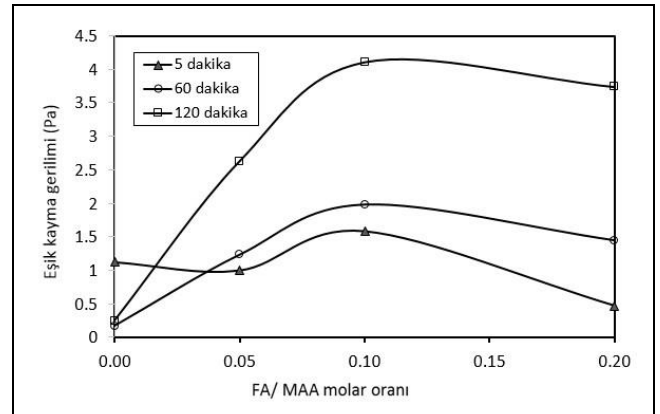


Şekil 4: Silis dumanlı hamurların SA yapısındaki FA/MAA molar oranına bağlı plastik viskozite değişimleri.

3.3 Reolojik davranışın HB modeline göre incelenmesi

Herschel-Bulkley modeli, silis dumanlı çimento hamurlarının reolojik davranışının incelendiği ikinci model yaklaşımıdır. Gerçekleştirilen reoloji deneyleri sonucunda, hamurlara ait HB model parametreleri olan eşik kayma gerilimi (τ_0 - HB), akış indeksi (n) ve kıvam faktörü (K) değerleri belirlenmiştir. Ayrıca, deneylerde kayma hızı ölçüm aralığı olarak belirlenen 0.1-100 s⁻¹ aralığında yer alan $\dot{\gamma}$ =30 s⁻¹ değerinde hamurların efektif viskoziteleri de hesaplanarak (Eşitlik 3) karşılaştırmalar yapılmıştır.

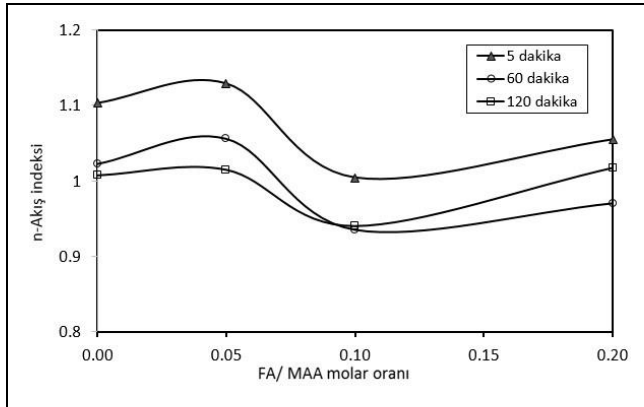
Şekil 5'te, çimento hamurlarının eşik kayma gerilimlerinin SA yapısındaki FA/MAA molar oranına bağlı değişimleri yer almaktadır. Burada Bingham modeli ile elde edilen sonuçlarla benzer şekilde, 0.1 molar oranına kadar FA/MAA artışına bağlı olarak kayma eşiğinde düşük oranda artış ve bu değerden sonra bir miktar azalma belirlenmiştir. Bilindiği gibi eşik kayma gerilimi, durağan haldeki akışkanın akışa geçebilmesi için gerekli olan düşük kayma gerilimini (Pa) temsil etmektedir. Çimento hamuru da kayma eşiğine sahip bir akışkandır ve bu eşik değer, çimento tanecikleri arasındaki etkileşim ağını bozacak enerjiye karşılık gelmektedir [24].



Şekil 5: Silis dumanlı hamurların SA yapısındaki FA/MAA molar oranına bağlı HB eşik kayma gerilimi değişimleri.

Şekil 6'da çimento hamurlarının akış indeksi- FA/MAA oranı ilişkisi sunulmaktadır. Şekil incelendiğinde, ana-zincirinde FA içermeyen ve düşük FA içeren SA'ların sisteme "kayma kalınlaşması" (n>1) davranışı kazandırmasına rağmen,

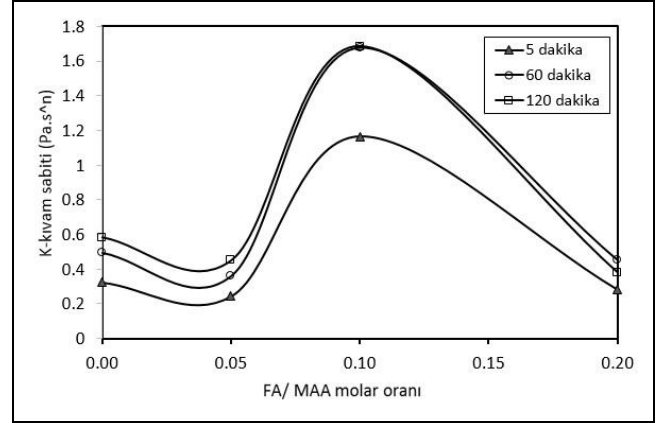
FA/MAA=0.10 ve üzerindeki oranlarda reolojik davranışın genellikle "Bingham" ($n=1$) ve "kayma incelmesi" ($n<1$) davranışına yöneldiği görülmektedir. Buradan çıkarılacak bir diğer sonuç ise, hamurların kayma kalınlaşması davranışının şiddetinin zamanla azalmasıdır. Polikarboksilat türü SA'larla hazırlanan çimento esaslı karışımların "kayma kalınlaşması" davranışı gösterdiği literatürde de belirtilmektedir [25]-[28]. Bu davranış genellikle karışımların düşük su/çimento içeriklerinde söz konusu olmaktadır. Yahia [25] yüksek performansa sahip çimento esaslı karışımların düşük su içeriklerinde kayma kalınlaşması, yüksek su içeriklerinde ise kayma incelmesi davranışı sergilediğini ifade etmiştir. Kayma kalınlaşması, çimento esaslı malzemelerin karıştırılması, pompalanması gibi yüksek kayma hızları gerektiren işlemlerde oldukça önemlidir. Bu tip malzemeler akışa geçebilmek için daha yüksek enerji gerektirdiği gibi, kullanılan ekipmanlara da zarar verip bozulmaya neden olabilir. Dolayısıyla bu özellik, kontrol edilmesi gerekli olan bir özelliktir. Sentezlenen SA'lardaki FA miktarının artışının, dikarboksilik (çift karboksil taşıyan) FA'nın süperakışkanlaştırıcı yapısındaki karboksil (COO^-) gruplarının ve bunların elektrostatik kuvvetinin artışına neden olduğu düşünülmektedir. Bu durumda, SA'nın sahip olduğu sterik engelleme gücünün yanında elektrostatik etki gücü de önemli olmaya başlamaktadır. Sonuç olarak, sterik engelleme gücü baskın SA'lar ile hazırlanan hamurlarda reolojik davranış kayma kalınlaşması iken, yüksek FA içeren SA'larda (FA/MAA=0.10 ve 0.20) bu durum elektrostatik kuvvetlerin de etkisiyle Bingham ve kayma incelmeye dönüşmekte ya da kayma kalınlaşması davranışının şiddeti azalmaktadır. Ancak Şekil 6'dan da görüleceği üzere, çimento esaslı sistemlerde "kayma kalınlaşması" davranışının etkisini kaybetmesi hamur içeriği ile ilgilidir, zira literatürde de silis dumanı içeren karışımlarda benzer duruma değinilmiştir [25],[26]. Farklı FA içeriğine sahip SA'larla hazırlanmış hamurlarda düşük FA miktarlarında reolojik davranış "kayma kalınlaşması" ($n>1$) ve Bingham ($n=1$) davranışına uyarken, FA/MAA oranının 0.1'e eşit olduğu noktada "kayma incelmesi" ($n<1$) davranışı belirgin olmaktadır.



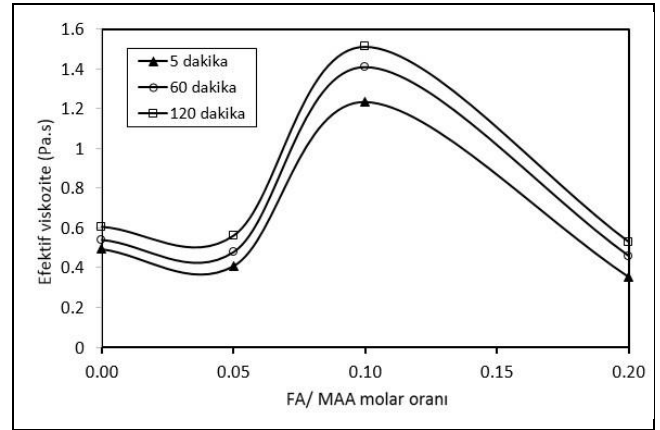
Şekil 6: Silis dumanlı hamurların SA yapısındaki FA/MAA molar oranına bağlı akış indeksi değişimleri.

Şekil 7 ve Şekil 8'de SA yapısındaki FA miktarı ile sırasıyla kıvam sabiti ve efektif viskozite ilişkileri belirtilmektedir. Hamurların efektif viskoziteleri 30 s^{-1} kayma hızında hesaplanmıştır. En yüksek kıvamın ve efektif viskozitenin olduğu FA/MAA oranı 0.1'e denk gelmektedir ve bu değer en yüksek kayma eşliğinin (Şekil 5)'te gözlemlendiği değerdir. Sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, 0.1'e kadar artan FA/MAA molar oranları için kayma eşliği, kıvam sabiti ve efektif

viskozitenin arttığı ancak, 0.1'den sonra artan FA/MAA oranları için eğilimin tam ters yönde seyrettiği belirlenmiştir. Hamurların akış indeksleri incelendiğinde, yapısında FA içeren SA'lar ile hazırlanan silis dumanlı hamurlarda baskın akış özelliğinin zayıf "kayma kalınlaşması" veya "Bingham" akışa uymakta olduğu görülürken, özellikle FA/MAA=0.1 noktasında akış özelliğinin hidratasyonun başlangıcında "Bingham" ilerleyen zaman değerlerinde ise "kayma incelmesi" özelliğine dönüştüğü belirlenmiştir.



Şekil 7: Silis dumanlı hamurların SA yapısındaki FA/MAA molar oranına bağlı kıvam sabiti değişimleri.



Şekil 8: Silis dumanlı hamurların SA yapısındaki FA/MAA molar oranına bağlı efektif viskozite (kayma hızı= 30 s^{-1}) değişimleri.

3.4 SD içeren çimento hamurlarının yayılma bulguları

SD içeren çimento sistemlerinde, SA olarak polikarboksilat-esaslı katkı kullanımı pek çok çalışmada araştırılan konulardan olmuştur [10],[29]-[31]. Ultra yüksek performanslı betonların etkin bir şekilde sıvılaştırılabilmesinde polikarboksilatların kullanıldığı ifade edilmektedir [31].

Aşağıda yer alan Tablo 4'te, sentezlenen polikarboksilat-bazlı SA'lar ile hazırlanmış silis dumanlı çimento hamurlarının (küt. %90 PÇ+ %10 SD) yayılma sonuçları sunulmaktadır. İşlenebilirlik deneylerinde karşılaştırma amacıyla hazırlanan referans örnek, SA içeren hamurlarla aynı s/b oranında hazırlanan silis dumanlı çimento hamurudur ve bu örnekte SA katkı kullanılmamıştır.

Tablo 4: Kantro “mini çökme” metoduna göre silis dumanlı içeren çimento hamurlarının yayılma sonuçları (s/b=0.28 ; SA dozu %0.3 SA (g polimer/g bağlayıcı)).

SA	t (dk.)	D (cm)	Yayılma (%) (Ref.'a göre)	İşlenebilirlik koruma (%) (kendi içinde)
Ref.	5	6.5	100	belirlenemedi
	60	6.5	100	
	120	6.5	100	
PC-FA1	5	29.5	454	100
	60	29.5	454	100
	120	28.5	438	96.6
PC-FA2	5	27	415	100
	60	26	400	96.3
	120	25	385	92.6
PC-FA3	5	28	431	100
	60	27.5	423	98.2
	120	27.5	423	98.2
PC-1	5	29	446	100
	60	29	446	100
	120	29	446	100

Tablo 4’de 3 farklı FA miktarı içeren SA’ların silis dumanlı çimento hamurlarındaki işlenebilirlik değerleri; zamana bağlı olarak yayılma çapı (D-cm), referansa göre her örneğin yayılma yüzdesi ve her örneğin 5.dakika sonucuna göre kendi içinde işlenebilirliğinin korunması açısından verilmektedir. Burada FA içeren SA’lar ile karşılaştırma yapılması açısından, yapısında FA bulunmayan SA’lı (PC-1) hamurun sonuçları ve referans (katkısız) hamurun sonuçları da birlikte yer almaktadır.

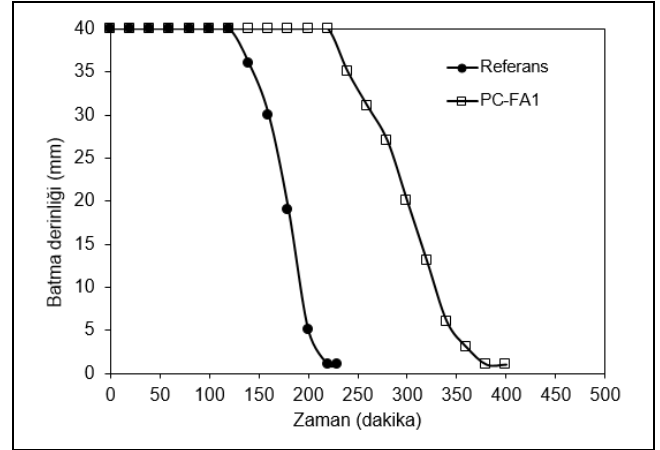
Tablo 4 incelendiğinde, silis dumanlı hamurlarda en yüksek işlenebilirliğe PC-FA1 (FA/MAA=0.2) ve PC-1 (FA/MAA=0) ile ulaşıldığı görülmektedir. Söz konusu SA’ları, işlenebilirlik performansı açısından sırasıyla PC-FA3 (FA/MAA=0.05) ve PC-FA2 (FA/MAA=0.1) takip etmektedir. SA yapısındaki fumarik asit/metakrilik asit oranının 0.2 civarında bulunması hamurların işlenebilirliğini, fumarik asit içermeyen SA ile hazırlanan hamura kıyasla bir miktar artırmaktadır.

Tablo 4’te dikkat edilmesi gereken diğer önemli bir durum ise, SA içeren örneklerin kendi içinde işlenebilirliğini ne kadar koruduğudur. Burada silis dumanlı hamurların, FA içeren ve FA içermeyen polikarboksilat bazlı SA’lar varlığında 2 sa. boyunca zamana bağlı işlenebilirliğinin korunması açısından yüksek değerlere (%90’ın üzerinde) sahip oldukları görülmektedir.

3.5 Sentezlenen SA’ların priz süresine etkileri

Çimento esaslı sistemlerin reolojik davranışları, kıvam, işlenebilirlik ve çimentonun priz alma özelliklerine bağlı olarak değişkenlik taşımaktadır. Sentezlenen SA’ların çimentonun priz almasına etkilerinin belirlenmesi amacıyla, daha önceki bölümlerde etkinliği görülen PC-FA1 örnek SA olarak seçilerek Vicat deneyi gerçekleştirilmiştir. Şekil 9’da katkısız çimento hamuru (referans) ve PC-FA1 katkılı çimento hamurunun batma derinliği-zaman ilişkisi sunulmaktadır.

Burada, PC-FA1 katkılı çimento hamurunun ilk ve son priz süresinin katkısız hamura göre geciktiği görülmektedir. Polikarboksilat-bazlı SA’ların kullanıldığı sistemlerde priz süresinin artması beklenen bir sonuçtur. Literatürde, bu durumun çeşitli priz hızlandırıcı katkılarla optimize edilebileceği ifade edilmektedir [15],[32].

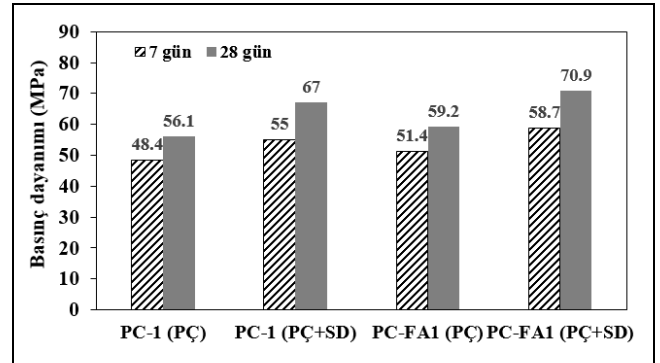


Şekil 9: Çimento hamurlarının Vicat deneyi ile elde edilen batma derinliği-zaman ilişkisi (s/ç=0.25, PC-FA1 dozu=%0.1).

3.6 SD içeren çimento harçlarının basınç dayanımı

Yüksek dayanımlı beton 1950’li yıllardan itibaren normal dayanımlı betonun yerini almaya başlamıştır [29]. Burada asıl olan, düşük su/çimento oranı ve yüksek bağlayıcı içeriğidir. Ayrıca, karışımların yeterli homojenlikte ve işlenebilirlikte olması için yüksek oranda akışkanlaştırıcı (su kesici) katkıları kullanılmaktadır.

Silis dumanı ve polikarboksilat bazlı SA’ların çimento harçlarının (küt. %90 PÇ + %10 SD) mekanik dayanımı üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla örnekler (bağlayıcı küt. göre %0.3 SA, s/b=0.39) hazırlanarak, 7 ve 28 günlük dayanımlar TS EN 196-1 [33] standardına göre belirlenmiştir. Şekil 10’da fumarik asit içeren (PC-FA1) ve içermeyen (PC-1) SA’ların varlığında, sadece çimento ve çimento-SD ile üretilen harçların karşılaştırmalı dayanım sonuçları yer almaktadır.



Şekil 10: Silis dumanı içeren ve içermeyen çimento harçlarının 7 ve 28 günlük mekanik dayanımı.

Burada, iki sonuç öne çıkmaktadır:

- 1) SA yapısındaki fumarik asit bileşeni hem PÇ hem de PÇ+SD ile hazırlanan harçlarda mekanik dayanımı diğer SA’ya göre (PC-1) olumlu yönde etkilemektedir,
- 2) Her iki SA ile üretilen harçlarda kütlece %10 oranındaki SD içeriği, mekanik dayanımda 7 ve 28 günde artışlara neden olmaktadır.

Literatürde, çimento-esaslı sistemlerde SD’nin çimento ile belirli oranda yer değiştirmesinin basınç dayanımı üzerindeki olumlu etkilerinden bahsedilmektedir [29],[30]. Behnood ve Ziari’nin gerçekleştirdikleri çalışmada [29], küt. %6 ve %10

oranında SD içeren ve farklı s/ç içeriğindeki karışımların yüksek sıcaklıktaki mekanik dayanımları incelenmiştir. 20 °C sıcaklıkta yürütülen beton dayanım testlerinde (s/ç=0.30), SD miktarı artışına bağlı olarak 7 ve 28 günlük dayanımlarda artışlar belirlenmiştir. Heikal vd. ise, kütlece %0.75-1.5 polikarboksilat ile hazırlanan PÇ+SD hamurlarda sadece PÇ içeren hamura kıyasla daha yüksek basınç dayanımı değerleri elde edildiğini ifade etmiştir [30]. Silis dumanı sahip olduğu puzolanik aktivitesi ile gözenek boyutunu azaltmasının yanı sıra agrega-hamur ara yüzeyinde daha iyi bağ oluşturarak malzemede dayanım artışına neden olmaktadır [34].

4 Sonuçlar

Farklı moleküler yapılarda özgün olarak sentezlenen polikarboksilat-bazlı yeni nesil SA'ların, silis dumanı içeren çimento hamurlarını akışkanlaştırma performansı zamana bağlı olarak incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- 1) Betonun üretilip, nakledilmesi, pompalanması ve şekil verilmesi için gereken sürede malzemenin akışkan olması beklenmektedir. Buna dayanarak çalışmada, çimento hamurlarının akış özellikleri reoloji ve mini-çökme deneyleri ile 2 sa. boyunca incelenerek sentezlenen SA'ların etkileri belirlenmiştir,
- 2) Beton karışımlara uygun oranlarda SD katılarak ve SA ile etkin bir şekilde akışkanlaştırılarak Yüksek Performanslı Beton üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Çalışmada, karışım kütlelerinin %90'ı oranında PÇ ve %10'u oranında SD kullanılarak çimento hamurları hazırlanmıştır. Yapısında dikarboksilik asit grubundan FA içeren PC-FA1'in hamurların işlenebilirliğini muadillerine göre düşük bir miktar artırdığı belirlenmiştir. Sentezlenen polikarboksilat bazlı SA'ların genel anlamda çimento hamuru işlenebilirliğini katkısız hamura kıyasla etkin bir şekilde koruduğu görülmüştür,
- 3) Taze haldeki çimento esaslı sistemlerin akış davranışının reoloji deneyleri ile incelenmesi, uygulama sahasına kolay uyarlanabilen çökme deneyine kıyasla daha bilimsel bir bakış açısını da beraberinde getirmektedir. Bu ölçümler sistemi tanımlayan model parametrelerini (eşik kayma gerilimi, plastik viskozite, kıvam faktörü, akış indeksi vb.) belirlemeye ek olarak, malzemenin zamanla yapısal/tiksotropik açıdan (taneciklerin kayma gerilimi etkisi ortadan kalktığında (durağan durum) biraraya gelmesi ve kayma gerilimi etkisinin başlamasıyla birbirinden ayrılması) değerlendirilebilmesine de olanak sağlamaktadır. Çalışmada, silis dumanlı çimento hamurlarının reolojik davranışının Bingham (doğrusal) ve Herschel-Bulkley (doğrusal olmayan) model yaklaşımlarına yüksek oranda uyduğu ($R^2 > 0.98$) belirlenmiştir,
- 4) Bingham modeline göre, hamurların kayma eşiğini en fazla düşüren SA'nın PC-1 ve PC-FA3 olduğu görülmüştür. Genel anlamda değerlendirildiğinde, SA yapısındaki fumarik asitin Bingham modeli parametrelerinden plastik viskoziteyi azaltıcı etki gösterdiği (PC-FA2 katkılı hamurun viskozitesi dışında) ve kayma eşiği değerlerini düşük bir miktar

arttırdığı tespit edilmiştir. HB modeli açısından değerlendirildiğinde, Bingham ile benzer şekilde kayma eşiğinin bir miktar arttığı görülmüştür. PC-FA türü SA'lar ile akışkanlaştırılan silis dumanlı hamurların zayıf "kayma kalınlaşması" veya "Bingham" davranışı sergilediği belirlenmiştir,

- 5) FA içeren ve içermeyen polikarboksilatlar ile akışkanlaştırılan harçlarda, karışımda kütle %10 SD varlığının 7 ve 28 günlük mekanik dayanımlar üzerinde artışlara neden olduğu gözlenmiştir. Burada, FA bileşeninin SA'nın performansını söz konusu sistemde daha fazla geliştirdiği ifade edilebilir. YPB üretiminde, SD gibi kullanılan mineral katkıların yanında tercih edilecek SA'ların özellikleri de oldukça önemlidir. Polikarboksilat bazlı SA'lar moleküler tasarımlarının kolay değiştirilebilmesi ve buna bağlı olarak çimento içerisindeki performanslarının artırılabilmesi nedeniyle, günümüzde üzerinde en çok çalışılan ve sürekli yeni türleri geliştirilen beton katkılarındandır. Gerçekleştirilen çalışma ile, SA yapısındaki FA'in işlenebilirlik, işlenebilirliğin korunması ve mekanik dayanım anlamında SD+PÇ sistemine olumlu katkılar sağladığı ve YPB üretiminde kullanılabilirliğinin olduğu anlaşılmıştır.

5 Kaynaklar

- [1] Büyükyagcı A, Tuzcu G, Aras L. "Synthesis of copolymers of methoxy polyethylene glycol acrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid: Its characterization and application as superplasticizer in concrete". *Cement and Concrete Research*, 39(7), 629-635, 2009.
- [2] Ramachandran VS. *Concrete Admixtures Handbook*. 2nd ed. New Jersey, USA, Noyes Publications, 1995.
- [3] Plank J, Pöllmann K, Zouaoui N, Andres PR, Schaefer C. "Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains". *Cement and Concrete Research*, 38, 1210-1216, 2008.
- [4] Cho HY, Suh JM. "Effects of the synthetic conditions of poly(carboxylate-g-(ethylene glycol) methyl ether) on the dispersibility in cement paste". *Cement and Concrete Research*, 35, 891-899, 2005.
- [5] Yeğinoğlu MA. "Silis dumanının beton katkı maddesi olarak değerlendirilmesi". *TMMOB İnşaat Müh. Odası, Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması Sempozyumu*, Ankara, Türkiye, Ekim 1997.
- [6] Ay N, Topçu İB. "Silikoferrokrom baca tozunun betonda kullanılması". *TMMOB İnşaat Müh. Odası, Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması Sempozyumu*, Ankara, Türkiye, Kasım 1993.
- [7] Ay N, Topçu İB. "The influence of silicoferrochromium fume on concrete properties". *Cement and Concrete Research*, 25(2), 387-394, 1995.
- [8] Topçu İB, Kaval M. "Betonda silis dumanı kullanımının ekonomik analizi". *Osmangazi Üniversitesi Müh.-Mim. Fak. Dergisi*, 14(1), 18-31, 2001.
- [9] Foissy A, Persello J. *Surface Group Ionization on Silicas*. Editor: Legrand AP. The Surface Properties of Silicas, 365-414, Chichester, England, Wiley, 1998.
- [10] Plank J, Schroefl C, Gruber M, Lesti M, Sieber R. "Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: The importance of PCE

- compatibility with silica fume". *Journal of Advanced Concrete Technology*, 7(1), 5-12, 2009.
- [11] Ferraris CF, De Larrard F, Martys N. *Fresh Concrete Rheology: Recent Developments*. Editors: Mindess S, Skalny J. Materials Science of Concrete VI, 215-241, Westerville, USA, The American Ceramic Society, 2001.
- [12] Ferraris CF. "Measurement of the rheological properties of high performance concrete: State of the art report". *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 5, 104, 461-478, 1999.
- [13] Nehdi M, Rahman MA. "Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction". *Cement and Concrete Research*, 34, 1993-2007, 2004.
- [14] Erzenin SG, Bodur A, Perçin Özkorucuklu S, Yıldırım G, Coban Ö. "Applications of sulfonate-carboxylate copolymers in cement". *Advances in Cement Research*, 28(10), 630-642, 2016.
- [15] Erzenin SG, Kaya K, Perçin Özkorucuklu S, Özdemir V, Yıldırım G. "The properties of cement systems superplasticized with methacrylic ester-based polycarboxylates". *Construction and Building Materials*, 166, 96-109, 2018.
- [16] Kantro DL. "Influence of water reducing admixtures on properties of cement pastes-a miniature slump test". *Cement, Concrete and Aggregates*, 2, 56-67, 1980.
- [17] Li Z, Ding Z. "Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag". *Cement and Concrete Research*, 33, 579-584, 2003.
- [18] Tattersall GH. "The rationale of a two-point workability test". *Magazine of Concrete Research*, 25, 169-172, 1973.
- [19] Tattersall GH, Banfill PFG. *The Rheology of Fresh Concrete*. London, Pitman, 1983.
- [20] Wallevik OH, Gjorv OE. "Modification of the two-point workability apparatus". *Magazine of Concrete Research*, 42, 135-142, 1990.
- [21] Roussel N, Coussot P. "Fifty-cent rheometer" for yield stress measurements: from slump to spreading flow". *Journal of Rheology*, 49, 705-718, 2005.
- [22] Wallevik JE. "Relationship between the Bingham parameters and slump". *Cement and Concrete Research*, 36(7), 1214-1221, 2006.
- [23] Wallevik OH, Feys D, Wallevik JE, Khayat KH. "Avoiding inaccurate interpretations of rheological measurements for cement-based materials". *Cement and Concrete Research*, 78, 100-109, 2015.
- [24] Roussel N, Lemaître A, Flatt RJ, Coussot P. "Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art". *Cement and Concrete Research*, 40, 77-84, 2010.
- [25] Yahia A. "Shear-thickening behavior of high-performance cement grouts-Influencing mix-design parameters". *Cement and Concrete Research*, 41, 230-235, 2011.
- [26] Cyr M, Legrand C, Mouret M. "Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives". *Cement and Concrete Research*, 30, 1477-1483, 2000.
- [27] Feys D, Verhoeven R, De Schutter G. "Fresh self compacting concrete, a shear thickening material". *Cement and Concrete Research*, 38, 920-929, 2008.
- [28] Feys D, Verhoeven R, De Schutter G. "Why is fresh self-compacting concrete shear thickening?". *Cement and Concrete Research*, 39, 510-523, 2009.
- [29] Behnood A, Ziari H. "Effects of silica fume addition and water to cement ratio on the properties of high-strength concrete after exposure to high temperatures". *Cement and Concrete Composites*, 30, 106-112, 2008.
- [30] Heikal M, Morsy MS, Aiad I. "Effect of polycarboxylate superplasticizer on hydration characteristics of cement pastes containing silica fume". *Ceramics-Silikáty*, 50(1), 5-14, 2006.
- [31] Schröfl Ch, Gruber M, Plank J. "Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC)". *Cement and Concrete Research*, 42, 1401-1408, 2012.
- [32] Aiad I, Mohammed AA, Abo-El-Enein SA. "Rheological properties of cement pastes admixed with some alkanolamines". *Cement and Concrete Research*, 33, 9-13, 2003.
- [33] Türk Standartları Enstitüsü. "TS EN 196-1, Çimento Deney Metotları-Bölüm 1: Dayanım Tayini". Ankara, Türkiye, 35, 2016.
- [34] Tashiro C, Ikeda K, Inoue Y. "Evaluation of pozzolanic activity by the electric resistance measurement method". *Cement and Concrete Research*, 24(6), 1133-1139, 1994.