



T.C.

**BATMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MİKRONİZE KALSİT İÇEREN YÜKSEK
HACİMDE UÇUCU KÜL KATKILI ÇİMENTO
HARÇLARININ MİKROYAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ömer DEMİREL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

**Haziran-2021
BATMAN
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Ömer DEMİREL tarafından hazırlanan “Mikronize Kalsit İçeren Yüksek Hacimde Uçucu Kül Katkılı Çimento Harçlarının Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 09/06/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Salih YAZICIOĞLU

.....

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Serhat DEMİRHAN

.....

Üye

Doç. Dr. Hasan Erhan YÜCEL

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Şahnaz TİĞREK
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Ömer DEMİREL

14.06.2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKRONİZE KALSİT İÇEREN YÜKSEK HACİMDE UÇUCU KÜL KATKILI ÇİMENTO HARÇLARININ MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ömer DEMİREL

Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Serhat DEMİRHAN

2021, 76 Sayfa

Jüri

Dr. Öğr. Üyesi Serhat DEMİRHAN
Prof. Dr. Salih YAZICIOĞLU
Doç. Dr. Hasan Erhan YÜCEL

Yüksek hacimde uçucu kül içeren katkılı çimento harçlarının sertleşmiş ve mikroyapısal özellikleri mikronize kalsit ve uçucu kül değişkenlerine bağlı olarak incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, farklı uçucu kül-çimento oranı ve mikronize kalsit ikame oranı sırasıyla 0.0, 0.25, 0.54, 1.0 ve %0, %2,5, %5 olan on iki karışım tasarlanmıştır. Farklı kür yaşlarında, sertleşmiş özellik ve mikroyapısal karakteristik itibarıyla sırasıyla basınç dayanımı, ultrasonik ses dalgası deneyi ve taramalı elektron mikroskopu analizi yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre; mikronize kalsit içeren karışımlarda özellikle uçucu kül ve mikronize kalsit kombinasyonu ile üretilen karışımlarda erken yaş sertleşmiş özelliklerinde belirgin düzeyde bir iyileşme elde edilmiştir. SEM görüntülerinde ise test sonuçlarını destekleyen sonuçlar gözlemlenmiştir. Her ne kadar uçucu kül kullanım oranı artışıyla birlikte erken yaş basınç dayanımında düşüş elde edilmişse de çekirdeklenme ve kimyasal etki mekanizmalarının bir neticesi olarak kontrol karışımına kıyasla 90 günlük basınç dayanımında daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Mikronize kalsit içermeyen kontrol karışımı ile %35 oranında uçucu kül ve %2,5 oranında da mikronize kalsit içeren çimento harçları karışımlarının 90 günlük basınç dayanımı değerleri sırasıyla 43,2 MPa ve 51,9 MPa olup, endüstriyel yan ürün olan uçucu külün yüksek oranda ikame edilmesi ve kalsit ile uçucu kül kombinasyonu ile çimentonun karbon ayak izinde yüksek seviyede bir azalma elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikronize kalsit, mineral katkı, SEM, uçucu kül.

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF HIGH VOLUME FLY ASH BLENDED CEMENT MORTARS INCLUDING MICRONIZED CALCITE

Ömer DEMİREL

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
BATMAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CIVIL ENGINEERING**

Advisor: Asst. Prof. Dr. Serhat DEMİRHAN

2021, 76 Pages

Jury

Advisor Asst. Prof. Dr. Serhat DEMİRHAN

Prof. Dr. Salih YAZICIOĞLU

Assoc. Prof. Dr. Hasan Erhan YÜCEL

The hardened and microstructural properties of cement mortars containing high volumes of fly ash were investigated depending on the variables of micronized calcite and fly ash. For this purpose, twelve mixtures with different fly ash to cement ratio and micronized calcite replacement levels of 0.0, 0.25, 0.54, 1.0 and 0%, 2.5%, 5%, respectively, were designed. In order to evaluate the hardened property and microstructural characteristics at different curing ages, compressive strength, ultrasonic pulse velocity test, and scanning electron microscopy analysis were performed. The experiment results showed that a significant improvement was obtained in early-age hardening properties in the mixtures including micronized calcite (especially in mixtures produced with a combination of fly ash and micronized calcite). On the other hand, the test results of hardened properties were confirmed by SEM images. Although a decrease in early-age compressive strength was achieved with the increase in fly ash replacement, as a result of nucleation and chemical action mechanisms higher results were obtained at the 90-day compressive strength comparing to the control mixture. The 90-day compressive strength values of the control mixture without micronized calcite and cement mortars containing 35% fly ash and 2.5% micronized calcite were 43.2 MPa and 51.9 MPa, respectively. Therefore, higher replacement level of fly ash and also a combination of calcite and fly ash resulted in a higher reduction in the carbon footprint of cement.

Keywords: Fly ash, micronized calcite, mineral admixture, SEM.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışması süresince sabırla beni destekleyen, engin deneyim ve bilgilerini bana aktaran ve yaklaşık iki yıldır hoşgörüsü ve anlayışı ile beni her zaman cesaretlendiren, motive eden ve yanımda olan değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Serhat DEMİRHAN'a içten teşekkür ederim.

Deney çalışmalarım sırasında laboratuvar, malzeme ve diğer imkânlarından yararlandığım Batman Üniversitesi Merkezi Uygulama ve Araştırma Merkezi (BÜMER) Yapı Malzemeleri Laboratuvarı'na ve Fernas Çimento Öğütme Tesisine (FERÇİM), FERÇİM Laboratuvar sorumlularına teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca, tüm eğitim hayatım boyunca beni yalnız bırakmayan aileme ve yüksek lisans eğitimim süresince gösterdiği sevgi ve manevi destekler için eşim Zeynep BAYRAK DEMİREL'e teşekkür ederim.

Ömer DEMİREL
BATMAN-2021

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Kireçtaşı Formasyonları.....	4
2.1.1.Kireçtaşı Formasyonlarının Etki Mekanizmaları.....	4
2.1.1.1. Filler Etkisi	4
2.1.1.2. Çekirdeklenme Etkisi.....	5
2.1.1.3. Seyreltme Etkisi	5
2.1.1.4. Kimyasal Etki	6
2.1.2. Makro Kalsiyum Karbonat	8
2.1.2.1. İşlenebilirlik	8
2.1.2.2. Mekanik Özellikler	8
2.1.2.3. Dayanıklılık	10
2.1.2.3.1. Asit Hücumu	10
2.1.2.3.2. Yüksek Sıcaklığa Maruz Kalma	10
2.1.3. Mikro Kalsiyum Karbonat	11
2.1.3.1. Hidratasyon Süreci.....	11
2.1.3.1.1. Partikül boyutu.....	15
2.1.3.1.2. İçerik	17
2.1.3.1.3. Kristal yapı.....	19
2.1.3.2. İşlenebilirlik	19
2.1.3.3. Mekanik Özellikler	20
2.1.3.4. Dayanıklılık	21
2.1.4. Nano kalsiyum karbonat	22
2.1.4.1 Hidratasyon süreci	22
2.1.4.2. Hidratasyon ürünleri	24
2.1.4.2.1. Çekirdeklenme etkisi	25
2.1.4.2.2. Seyreltme etkisi.....	25
2.1.4.2.3. Kimyasal etki	26
2.1.4.3. İşlenebilirlik	30
2.1.4.4. Mekanik Özellikler	31
2.1.4.5. Dayanıklılık	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Materyal.....	33
3.1.1. Normal Portland Çimentosu	33
3.1.2. Uçucu Kül.....	33
3.1.3. Mikronize Kalsit	34
3.1.4. CEN Standart Referans Kumu	36
3.1.5. Karışım Suyu	36
3.2. Deneysel Çalışma	36

3.2.1. Karışımların Hazırlanması	36
3.2.2. Sertleşmiş Hal Özellikleri	40
3.2.1.1. Basınç Dayanımı	40
3.2.2.2. Ultra Ses Dalgası Geçiş Hızı (UPV)	40
3.2.3. Mikroyapısal Özellikler	41
3.2.3.1. SEM görüntüsü	41
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	43
4.1. Basınç Dayanımı	43
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)	46
4.3. Ultrases Dalgası Geçiş Hızı (UPV)	50
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	55
5.1. Sonuçlar	55
5.2. Öneriler	56
KAYNAKLAR	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al_2O_3 : Alümina
 C_3A : Trikalsiyum alüminat
 C_3S : Trikalsiyum Silikat
 C_4AF : Tetrakalsiyum alümino ferrit
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Kalsiyum hidroksit (Portlandit)
Ca: Kalsiyum
 CaCO_3 : Kalsiyum Karbonat
CaO: Kalsiyum Oksit (Kireç)
CEM I: Portland Çimentosu
CEM II: Portland Kompoze Çimento
CEM IV: Puzolanik Çimento
 CO_2 : Karbondioksit
C-S-H: Kalsiyum- Silikat- Hidrat
MPa: Megapaskal (N/mm^2)
O: Oksijen
s/ç: Su ve çimento miktarının oranı
 μm : Mikrometre (1/1000 mm)

Kısaltmalar

AK: Aragonit Nano Kalsiyum Karbonat
MK: Mikronize Kalsit
MKK: Mikro Kalsiyum Karbonat
NK Kalsit Nano Kalsiyum Karbonat
PÇ: Normal Portland Çimento
SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu
TKM: Tamamlayıcı Katkı Malzemesi
UK: Uçucu Kül
UPV: Ultra ses dalgası geçiş hızı
 W_n : Buharlaşmayan su içeriği
XRD: X-Işınları Difraktometresi
YDB: Yüksek Dayanımlı Beton

1. GİRİŞ

Çimento, dünyada en çok tüketilen yapı malzemelerinden biridir. Yıllık 10 milyar tondan fazla üretilen çimentonun hem çevresel hem de ekonomik olmak üzere çok ciddi zararlı etkileri bulunmaktadır (Camiletti ve ark.,2016). Bir ton çimento klinkeri üretiminde 0.87 ton CO₂ gazı atmosfere salınmaktadır (Geological Survey (Ed.), 2016; Meyer, 2009). Küresel ölçekte çimento üretimi yaklaşık 4,2 milyar tona ulaşmış (Wang ve ark., 2018) ve her yıl da artması beklenmektedir. Bu durumun bir neticesi olarak çimento üretimindeki artışla birlikte kaynak ve enerji tüketimi daha da ciddi bir sorun olacaktır (Şimşek ve ark., 2013). Mineral katkı malzemelerinin çimento yerine ikame edilerek klinker kullanım oranını azaltmak için kullanılması durumunda maliyet düşmekte ve daha çevre dostu bir çimento elde edilmektedir (Taban ve Şimşek, 2009; Demir, 2010). Bu nedenle, mineral katkı malzemelerinin kullanılması karbondioksit emisyonu ve çimento klinkeri kullanımını azaltmak için etkili bir yoldur (Wang ve ark., 2018; Dorum ve ark., 2010; Dayı ve ark., 2013). Her ne kadar mineral katkıların çimento bazlı sistemlere dahil edilmesi mekanik özelliklere zarar vermemekte ve hatta uygun karışım tasarımı ile elde edilen betonun dayanıklılığını artırmakta ise de (Katz ve Baum, 2006), çok yüksek hacimde mineral katkı kullanımında puzolanik reaksiyonların bir neticesi olarak erken yaş dayanım gelişiminde düşüş saptanmakta ve bu durum mineral katkı ikame oranını kısıtlamaktadır (TS EN 197-1, 2012; Zou ve ark., 2020; Xiao ve ark., 2017). Nitekim, bu durumun bir neticesidir ki, genel çimentoların bileşim, özellik ve uygunluk kriterlerinin verildiği TS EN 197-1’de (2012) puzolanik malzemenin çimento yerine ikame edilmesinde CEM II’de en fazla %35 ve CEM IV’te ise en fazla %55’e kadar ikame oranına izin verilmektedir.

Kalsiyum karbonatın hammaddesi olan Kireçtaşı kalsit, aragonit, vaterit ve amorf kalsiyum karbonat gibi türleri bulunmaktadır (Wang ve ark., 2018). Bunlar arasında kalsit minerali en yaygın ve kararlı olanıdır. Kalsiyum karbonat bazlı minerallerin çimento bazlı kompozitlere dahil edilmesinin mekanik özelliklere zarar vermediği hatta çimentolu kompozitlerin erken yaş dayanımı, hidrasyon süreci, dayanıklılığı ve mikroyapısı üzerinde olumlu bir sinerjiye sahip olduğu doğrulanmıştır (Camiletti ve ark., 2013; Matschei ve ark., 2007; Irassar, 2009; Bentz ve ark., 2015). Bu maksatla, kalsiyum karbonatın çimento hamuru, harç veya beton üzerindeki etki mekanizmasını açıklığa kavuşturmak için birçok deneysel çalışma yapılmıştır (Liu ve ark., 2012; Heikal ve ark., 2000; Ye ve ark., 2007). Tüm yapılan çalışmalarda kalsiyum

karbonatın tane boyutu, kristal yapısı ve ikame oranı onun çimento esaslı sistemlerdeki etki mekanizmasını değiştirmektedir ve bu mekanizmalar genel olarak (i) filler etkisi, (ii) seyreltme etkisi, (iii) çekirdeklenme etkisi ve (iv) kimyasal etki olmak üzere dört ana grupta toplanabilmektedir (Lothenbach ve ark., 2011; Deschner ve ark., 2012; Scrivener ve ark., 2015; Berodier ve Scrivener, 2014; Wang ve ark., 2018).

Mikronize kalsit (MK), çimento üretiminde katkılı çimento tiplerinde öğütülmüş malzeme olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. MK'nin pozolanik aktivitesi olmamasına ve portlandit $[Ca(OH)_2]$ gibi alkali maddelerle reaksiyona girmemesine rağmen, mikronize $CaCO_3$ 'ın çimento bazlı kompozitlere katılmasıyla hidrasyon süreci ve işlenebilirlik gibi taze ve mekanik özellikler gibi sertleşmiş özellikler üzerine hem fiziksel (filler gibi) hem de kimyasal etkilere (alüminat fazıyla olan tepkime) sahip olabilmektedir (Wang, 2018; Vance ve ark., 2013; Medjigbodo ve ark., 2018). MK içeren çimento bazlı malzemelerde hidrasyon reaksiyonlarının seyri ve oluşan ürünlere olan etki MK'nin (1) ortalama tane boyutu, (2) kullanım (ikame) oranı ve (3) kristal yapıya bağlıdır.

MK'nin tane boyutu çimento bazlı malzemelerde fiziksel (filler etkisi veya seyreltme etkisi) veya kimyasal etkinin [kimyasal etki ($CaCO_3$ +alüminat fazı) veya çekirdeklenme etkisi ($C_3S + CaCO_3$)] seyrini değiştirmektedir. MK'nin tane boyutu arttıkça daha çok filler etkisi artarken daha küçük tane boyutlarında ise (çimento taneciklerinden küçük durumlarda) kümülatif hidrasyon ısı, hidrasyon ısısalım oranı ve hidrasyon ürünleri büyük ölçüde değişkenlik göstermektedir (Vance ve ark., 2013; Bentz ve ark., 2015; Thongsanitgarn ve ark., 2014; Bentz ve ark., 2012; Zajac ve ark., 2014). MK'nin ikame oranı da çimentonun hidrasyon mekanizmasını etkileyen temel parametrelerden bir tanesidir. Genel itibarıyla (C_3S ve alüminat fazına bağlı olarak), kireçtaşı tozu kaynağı olarak MK kullanım oranındaki artışla birlikte çekirdeklenme etkisinde de artış tespit edilmektedir. Çünkü C-S-H oluşumu için daha fazla çekirdeklenme etkisi bölgesi sağlanmaktadır (Matschei ve ark., 2007; Zajac ve ark., 2014). Farklı kristal yapıya sahip olan $CaCO_3$ 'ın çimentonun hidrasyon reaksiyonlarına etkisi de farklı olmaktadır. $CaCO_3$ kaynağı olarak kalsit, çimentonun hidrasyon mekanizmasını önemli ölçüde etkilerken bu durum aragonit için aynı olmamaktadır (Bentz ve ark., 2015; Bentz ve ark., 2017).

Mevcut tez çalışmasının öncelikli amacı yerli, nano boyutlu $CaCO_3$ taneciklerine kıyasen çok daha ucuz ve ticari olarak kolaylıkla temin edilebilen mikronize kalsit ve yüksek hacimde uçucu kül içeren sistemlerin (i) sertleşmiş ve (ii) mikroyapısal

özelliklerinin standartta uygun bir şekilde incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda farklı oranlarda MK ve yüksek hacimde uçucu kül içeren (%50'ye kadar) toplamda 12 karışım tasarlanmıştır. TS EN 197-1'e göre (2012) tasarlanmış olan karışımlarda, değişen MK ve UK oranlarına bağlı olarak mikronize boyuttaki kalsitin etki mekanizması da incelenmiş olacaktır. MK ve uçucu külün çimento yerine farklı oranlarda ikame edildiği mevcut çalışmada standart çimento harçlarının 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük basınç dayanımı ile ultrasonik ses dalgası analizleri ve sertleşmiş özellikleri diğer karışımlara göre üstün olan 180 günlük harç numunelerinin mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

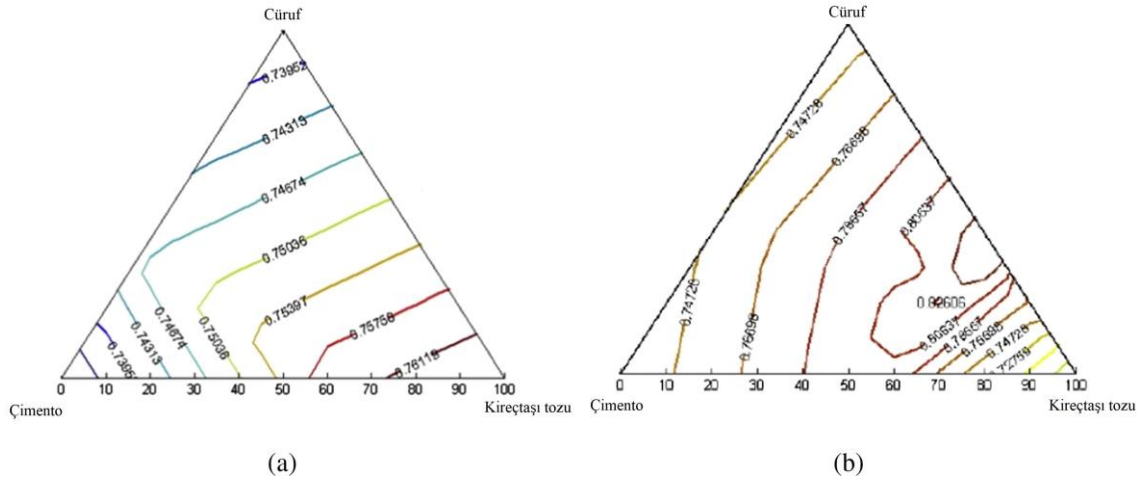
2.1. Kireçtaşı Formasyonları

2.1.1.Kireçtaşı Formasyonlarının Etki Mekanizmaları

Çimento bazlı malzemelerde yer alan kireçtaşı formasyonlarının etki mekanizmalarını açıklamak için farklı mekanizma şekilleri kullanılmıştır. Bazı bilim insanları (Martin ve ark., 2006; Schutter, 2011; Aqel ve ark., 2016) bu etki mekanizmalarını filler etkisi (filler etkisi dahil, çekirdeklenme etkisi ve seyreltme etkisi) ve kimyasal etki olmak üzere iki ana mekanizmaya ayırırken fakat diğerleri filler etkisi, çekirdeklenme etkisi, seyreltme etkisi ve kimyasal etkileri birbirinden bağımsız etkiler olarak tanımlamışlardır (Lothenbach ve ark., 2011; Deschner ve ark., 2012; Scrivener ve ark., 2015). Bu çalışmada etki mekanizmalarını tanımlamak için bağımsız etkiler olarak düşünülen filler etkisi, çekirdeklenme etkisi, seyreltme etkisi ve kimyasal etki biçiminde sınıflandırmıştır ve bu açıdan çimento bazlı malzemelerin taze ve sertleşmiş özellikleri üzerinde değerlendirmeler yapılacaktır.

2.1.1.1. Filler Etkisi

Kireçtaşı formasyonlarının filler etkisi doğrudan partikül boyutuyla ilgilidir. Çimento, kireçtaşı ve cürufun oluşturduğu karışım örneklerinin hesaplanan paketleme yoğunluğu Şekil 2.1'de gösterilmektedir (Schutter, 2011). Şekil 2.1. (a)'da görüleceği gibi kireçtaşı tozunun partikül boyutu, daha büyük ya da portland çimentosu (PÇ) ile benzer durumlarda ise karışımların paketleme yoğunluğu daha küçük fakat Şekil 2.1 (b)'de kireçtaşı tozunun partikül boyutu çimentondan daha ince olması paketleme yoğunluğunun daha büyük olduğu gösterilmektedir. Bu nedenle, eğer kireçtaşı tozunun partikül boyutu çimentonunkinden daha ince durumda ise kireçtaşı tozunun karışımındaki varlığının artırılması çimento partiküllerinin arasında kalan boşlukları doldurarak ve partikül dağılım boyutunu iyileştirecektir, nihayetinde çimento bazlı malzemelerin paketleme yoğunluğu artacaktır (Sellevold ve ark., 1982). Sonuç olarak, kireçtaşı formasyonlarının katkı maddesi olarak kullanılması beton için gerekli olan su miktarını azaltır, basınç dayanımı ve dayanıklılıkta artış meydana gelir (Martin ve ark., 2006). Fakat kireçtaşı formasyonlarının karışıma eklenmesi çimento partikülleri arasındaki boşlukları doldururken, çimento bazlı malzemelerin akışkanlığını azaltmaktadır (kireçtaşı tozlarının partikül boyutunun çok küçük olup özgül yüzey alanları yüksek olduğundan) (Li ve ark., 2016).



Şekil 2. 1. Çimento, cüruf ve kireçtaşı içeren karışımların hesaplanan paketleme yoğunluğu: (a) iri kireçtaşı, (b) ince kireçtaşı (Schutter, 2011)

2.1.1.2. Çekirdeklenme Etkisi

Soroka ve Setter (1976) kireçtaşı formasyonlarının çekirdeklenme etkisini ilk kez ortaya koyduğundan beri, birçok araştırmacı, ince öğütülmüş kireçtaşının hidrasyon ürünlerinin çökmesi için çekirdeklenme ortamları sağladığını (Irassar, 2009), hidrasyon reaksiyonunu hızlandığını (Craeye ve ark., 2010) ve çimentonun hidrasyon derecesini iyileştirdiğini doğrulamıştır (Martin ve ark., 2016). Kireçtaşı yüzeyinde C-S-H moleküllerinin çökmesinin artması durumu, kalsitte yer alan Ca ve O atomlarının düzlemsel konfigürasyonu ve C-S-H moleküllerinin katmanlarında yer alan CaO ile benzerliklerinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Rode, 2009). Partikül boyutu (Vance ve ark., 2013), yüzey yapıları (Dale ve ark., 2015), kireçtaşı miktarı (Thongsanitgarn ve ark., 2014) gibi unsurlar kireçtaşı formasyonlarının çekirdeklenme etkisini etkilerler. Ayrıca kireçtaşının partikül boyutu azaldıkça kireçtaşı formasyonlarının yüzey enerjisi ve emme kapasitesi artar. Çimentonun hidrasyon ürünleri kireçtaşı partiküllerini benzer yüzey yapılarıyla örtme eğilimindedir bu da kalsitte bulunan Ca ve O atomları ile C-S-H moleküllerinde bulunan CaO katmanlarını işaret etmektedir. Kireçtaşı tozu miktarı artıkça daha fazla çekirdeklenme alanı oluşacak olup ve daha fazla hidrasyon ürünü emilecektir. Fakat kireçtaşının çekirdeklenme etkisinde hangi etmenin daha baskın olduğu net değildir.

2.1.1.3. Seyreltme Etkisi

Kireçtaşı formasyonlarının seyreltme etkisi onun matristeki miktarıyla ilişkilidir. Çimentoda alümina miktarı az bulunduğundan yalnızca kireçtaşının az bir parçası reaksiyona girer. Bu nedenle karışımdaki çimento ikamesi olarak daha fazla kireçtaşı fraksiyonları eklenmesi çimento klinkeri ve hidrasyon ürünleri miktarını azaltır.

Ayrıca aynı su/bağlayıcı oranıyla, kireçtaşının bağlayıcı ya da puzolanik etkisi olmadığından çimento ile yer değiştirmesi seyreltme etkisi olarak bilinen serbest suyun çimento partikülleri ile reaksiyona girmesini artırır (Martin ve ark., 2016; Schutter, 2011; Deschner ve ark., 2012, Scrivener ve ark., 2015).

2.1.1.4. Kimyasal Etki

Kireçtaşı formasyonlarının karışım üzerindeki kimyasal etkisi, temelde partikül boyutundan ve çimento ve diğer katkıların içinde bulunan C_3A ve C_4AF içeriğinden etkilenir. Kireçtaşının partikül boyutu arttıkça kireçtaşının çözünme hızı da artar. Bu yüzden karışımdaki kalsiyum karbonat miktarının artması kireçtaşının kimyasal etkisini artırmaktadır. Öte yandan C_3A , C_4AF ve tamamlayıcı çimento katkıları alüminat kaynaklarını artırabilir bu da kireçtaşının kimyasal reaksiyonlarının artmasına olanak sağlar (De ve ark., 2011; Menendez ve ark., 2003). Kireçtaşının karışıma dahil edilmesi C-S-H moleküllerinin morfolojisini daha kısa ve kalın liflere dönüştürmüştür (Nehdi ve Mindess, 1996). Çimento klinkeri içerisinde yer alan alüminat fazı sınırlı olduğundan kireçtaşının çimento bazlı malzemelerdeki kimyasal etkisi azdır. Tamamlayıcı katkı malzemelerinde bulunan ilave alüminatlar kireçtaşının kimyasal etkisini artırabilir.

Bunlarla beraber daha önceki çalışmalarla bilinmektedir ki kireçtaşı formasyonlarının kimyasal reaksiyonun ile ilgili tutarsızlıklar bulunmaktadır. Bir yandan kireçtaşı formasyonlarının çimento içerisinde yer alan C_3A ile reaksiyona girdiği ve çimento bazlı malzemelerin alkalinitesini düşürdüğü bilinirken [ilgili reaksiyon denklemi (2.1) ve (2.2) de gösterilmiştir] (De ve ark, 2011) öte yandan Bizzozero ve Scrivener tarafından kireçtaşı formasyonlarının çimentodaki C_3A ile reaksiyona girdiği fakat karışımın alkalinitesini etkilemediği 2015 yılında denklem (2.3), (2.4) ile bildirilmiştir. Ayrıca kireçtaşının kalsiyum sülfoalüminat ile reaksiyona girdiği ve çimento bazlı malzemelerin alkalinitesini artırdığı bilinmektedir. Denklem (2.5), (2.6) ile gösterilmiştir (Martin ve ark, 2011). Bir başka çalışmada ise kireçtaşının kalsiyum sülfoalüminat ile reaksiyona girdiği ve çimento bazlı malzemelerin alkalinitesini azalttığı bildirilmiş olup denklem (2.7), (2.8) ile de gösterilmiştir (Scholer ve ark., 2015). (2.1)- (2.8) denklemlerinden kireçtaşının kimyasal etkisi matrislerin alkalinitesini, nemini, hacim kararlılığını etkileyebileceği görülmektedir, bu yüzden çimento bazlı malzemelerde kireçtaşının kimyasal etkisinin netleştirilmesi konusu büyük önem arz etmektedir (Wang ve ark., 2018).

$$\begin{aligned}
& C_3A + 0.5 C\bar{C} + 0.5 CH + 11.5H \\
& \rightarrow C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12} 89 \text{ cm}^3/\text{mol} + 0.5 \times 37 \text{ cm}^3/\text{mol} + 0.5 \times 33 \text{ cm}^3/\text{mol} \\
& \rightarrow 285 \text{ cm}^3/\text{mol}; \Delta V = 130 \text{ Vol}\%
\end{aligned} \tag{2.1}$$

$$\begin{aligned}
& C_3A + C\bar{C} + 11H \rightarrow C_4A\bar{C}H_{11} 89 \text{ cm}^3/\text{mol} + 37 \text{ cm}^3/\text{mol} \\
& \rightarrow 262 \text{ cm}^3/\text{mol}; \Delta V = 108 \text{ Vol}\%
\end{aligned} \tag{2.2}$$

$$\begin{aligned}
& 3C_3A + 0.5 C\bar{C} + 18H \\
& \rightarrow C_3A.C\bar{C}_{0.5}H_{12} + 2AH_3 3 \times 89 \text{ cm}^3/\text{mol} + 0.5 \times 37 \text{ cm}^3/\text{mol} \\
& \rightarrow 285 \text{ cm}^3/\text{mol} + 2 \times 33 \text{ cm}^3/\text{mol}; \Delta V = 23 \text{ Vol}\%
\end{aligned} \tag{2.3}$$

$$\begin{aligned}
& 3C_3A + C\bar{C} + 17H \\
& \rightarrow C_3A.C\bar{C}.H_{11} + 2AH_3 3 \times 89 \text{ cm}^3/\text{mol} + 37 \text{ cm}^3/\text{mol} \\
& \rightarrow 262 \text{ cm}^3/\text{mol} + 2 \times 33 \text{ cm}^3/\text{mol}; \Delta V = 8 \text{ Vol}\%
\end{aligned} \tag{2.4}$$

$$\begin{aligned}
& 6C_4A_3\bar{S} + C\bar{C} + 135H \\
& \rightarrow 2C_4A.C\bar{C}_{0.5}H_{12} + 2C_3A.3CH_{32} + 14AH_3 + 5CH_6 \times 309 \text{ cm}^3/\text{mol} + 37 \text{ cm}^3/\text{mol} \\
& \rightarrow 2 \times 285 \text{ cm}^3/\text{mol} + 2 \times 707 \text{ cm}^3/\text{mol} + 14 \times 33 \text{ cm}^3/\text{mol} + 5 \\
& \quad \times 33 \text{ cm}^3/\text{mol}; \Delta V = 38 \text{ Vol}\%
\end{aligned} \tag{2.5}$$

$$\begin{aligned}
& 3C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{C} + 72H \\
& \rightarrow 2C_4A\bar{C}H_{11} + 2C_3A.3C\bar{S}H_{32} + 6AH_3 3 \times 309 \text{ cm}^3/\text{mol} + 2 \times 37 \text{ cm}^3/\text{mol} \\
& \rightarrow 2 \times 262 \text{ cm}^3/\text{mol} + 2 \times 707 \text{ cm}^3/\text{mol} + 6 \times 33 \text{ cm}^3/\text{mol}; \Delta V = 43 \text{ Vol}\%
\end{aligned} \tag{2.6}$$

$$\begin{aligned}
& 3C_4A_3\bar{S}H_{12} + 2C\bar{C} + 72H \\
& \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12} 3 \times 309 \text{ cm}^3/\text{mol} + 33 \text{ cm}^3/\text{mol} + 37 \text{ cm}^3/\text{mol} \\
& \rightarrow 707 \text{ cm}^3/\text{mol} + 2 \times 285 \text{ cm}^3/\text{mol}; \Delta V = 28 \text{ Vol}\%
\end{aligned} \tag{2.7}$$

$$\begin{aligned}
& 3C_4A_3\bar{S}H_{12} + 2C\bar{C} + 18H \\
& \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2C_4A\bar{C}H_{11} 3 \times 309 \text{ cm}^3/\text{mol} + 2 \times 37 \text{ cm}^3/\text{mol} \\
& \rightarrow 707 \text{ cm}^3/\text{mol} + 2 \times 262 \text{ cm}^3/\text{mol}; \Delta V = 23 \text{ Vol}\%
\end{aligned} \tag{2.8}$$

2.1.2. Makro Kalsiyum Karbonat

Makro kalsiyum karbonat, kaba kireçtaşı agregaları (Maslehuddin ve ark., 2003; Alhozaimy, 2009) ve kaba kireçtaşı kumu (Chang ve ark., 2005) gibi partikül boyutları 1 mm'den daha büyük olan kalsiyum karbonatı ifade eder. Bu boyutta, kalsiyum karbonatın kimyasal ve çekirdeklenme etkileri önemli olmayıp, hidratasyon süreci üzerindeki etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Fakat, makro-kalsiyum karbonat agregalarının (iri kireçtaşı agregaları) su emilimi, partikül boyutu ve yapısı, çimento bazlı malzemelerin işlenebilirliğini, mekanik özelliklerini ve dayanıklılığı üzerine etki etmektedir (Cao ve ark., 2019).

2.1.2.1. İşlenebilirlik

Beton içerisinde bulunan agrega miktarı hacimsel olarak betonun $\frac{3}{4}$ 'ünü oluşturmaktadır. İri agregaların su emme kapasitesi, betonun taze özelliklerini önemli ölçüde etkiler. İlk 15 dakika taze betonun slump çökmesi en önemli olduğu ve kuru kaba kireçtaşı agregalarının ıslak olana göre daha yüksek bir çökme kaybına neden olduğu araştırmalara sonucu bulunmuştur. Çünkü kuru iri kireçtaşı agregası içeren taze beton yüksek su çimento oranına (s/ç) sahiptir (Alhozaimy, 2009). Ayrıca, taze betonun işlenebilirliği aynı zamanda iri kireçtaşı agregalarının yüzey dolgu ve tane boyutuna da bağlıdır. Agregaların incelik modülü azaldığında iri kireçtaşı agrega oranı azalmıştır. Bu sebeple, arzu edilen işlenebilirliği elde etmek için daha fazla su ihtiyacı oluşmaktadır (Yaşar ve ark., 2004).

2.1.2.2. Mekanik Özellikler

Su emme kapasitesi, taneciklerin büyüklüğü ve iri kireçtaşı agregalarının morfolojisi betonun mekanik özelliklerine etki etmektedir. Karışıma ıslak iri kireçtaşı agregalarının eklenmesi, kuru olanla karşılaştırıldığında daha yüksek basınç dayanımına sahip bir beton oluşturabilir (Alhozaimy, 2009). Ek olarak, daha küçük partikül boyutlu agregaların kullanılması Çizelge 2.1'de gösterildiği gibi daha yüksek basınç dayanımı oluşturabilir (Yaşar, 2004). İri taneli kireçtaşı agregası kullanılmasında sertleşmiş betonun basınç dayanımı 42,12 MPa'ya kadar çıkabilir (s/c: 0,33-0,36, 28 günlük). Aynı zamanda karışımda kireçtaşı agregası yerine 5 mm'den küçük kum ikame edilmesi kuruma büzülmesini de azalacaktır (Aquino ve ark., 2010).

Çizelge 2. 1. Farklı su / çimento oranı ve kürlenme günlerinde betonun basınç dayanımı (birim: MPa) (Yaşar, 2004)

Agrega Boyutu (mm)	s/ç= 0.33-0.36			s/ç=0.3			s/ç=0.4			s/ç=0.5		
	7 d	14 d	28 d	7 d	14 d	28 d	7 d	14 d	28 d	7 d	14 d	28 d
0-5	11.86	19.92	42.12	12.44	20.51	42.34	11.21	19.82	42.08	7.47	16.69	34.95
0-10	11.48	17.25	35.08	9.99	17.09	36.13	13.03	17.42	33.91	5.13	9.56	19.84
0-20	8.04	17.21	35.23	7.46	17.12	34.78	8.78	17.39	35.73	7.48	11.08	22.35
5-10	8.19	14.87	29.75	7.29	14.82	30.33	9.06	14.95	28.69	5.58	10.61	20.39
10-20	8.63	8.56	18.36	4.99	7.27	17.41	6.33	12.31	20.43	3.24	6.46	12.42

İri kireçtaşı agregalarının yapısı, betonun mukavemetini ve elastik modülünü etkiler (özellikle yüksek dayanımlı betonların (YDB)). Düşük s/ç nedeniyle YDB'nin dayanımları çimento hamuru ile iri agregalar arasındaki bağ mukavemetinden ziyade, agregaların mukavemetleri tarafından belirlenir (Beshr ve ark., 2003; Almusallam ve ark., 2004). Bu nedenle YDB'nin nihai dayanımını belirleyen etmenler mineraloji ve mukavemettir. Kalkerli kireçtaşı agregası (%85 kalsit), dolomitik kireçtaşı agregası (%80 dolomit) ve şist içeren kuvarsitik çakıl agregası gibi farklı yapılara sahip iri kireçtaşı agregaları ile karşılaştırıldığında dolomit kireçtaşı betonu en yüksek basınç dayanımına sahiptir (Almusallam ve ark., 2004). Aynı zamanda Beshr ve Almusallam (2003 ve 2004) dört tür iri kireçtaşını (kalkerli kireçtaşı, dolomitik kireçtaşı, kuvarsit kireçtaşı ve çelik cürufu) karşılaştırırken benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Ayrıca çelik cürüflü betonun en yüksek kopma dayanımına ve elastik modülüne sahip olduğunu, kalkerli kireçtaşı agregalarının yumuşak yapısı nedeniyle kuvarsitik, dolomitik ve kalkerli kireçtaşı agregaları ile hazırlanan beton numunelerinin bu durumu izlediğini buldular. Bu sonuçlar, Çizelge 2.2'de gösterildiği gibi farklı iri agregalardaki aşınma kaybı ile de kanıtlanmıştır (Beshr ve ark., 2003). Bununla birlikte karışımlara silis dumanı gibi bazı tamamlayıcı katkı malzemeleri (TKM) dâhil edilmesi kopma dayanımı kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) ve silis dumanının reaksiyonu nedeniyle artabilir. Bu yüzden dolomitik ve kalkerli kireçtaşı agregaları gibi mineral agregalarla hazırlanan beton kopma dayanımı için özellikle 90. gün dayanımında iyileşme sağlar (Almusallam ve ark., 2004).

Çizelge 2. 2. İri agregalarda aşınma kaybı

Agrega Tipi	Aşınma Kaybı (%)
Kalkerli kireçtaşı	34,2
Dolomitik kireçtaşı	24,2
Kuarsitik kireçtaşı	19,2
Çelik cürufu	11,6

2.1.2.3. Dayanıklılık

Bilindiği üzere kireçtaşı agregalarının beton karışımına eklenmesi, betonun dayanıklılığı (Irassar, 2008), özellikle de asit direncini ve yangın direncini etkileyebilir.

2.1.2.3.1. Asit Hücumu

Altyapı işlerinde kullanılan beton yapı elamanlarında genellikle bakterilerin etkisiyle, sülfürik asit tarafından saldırıya uğrar (Chang ve ark., 2005). Asitli ortamda bulunan betonun zarar görmesini azaltmak için iki etkili yol vardır. İlki betona uçucu kül ve silis dumanı gibi tamamlayıcı katkı malzemelerin dâhil edilerek asitle reaksiyona giren $\text{Ca}(\text{OH})_2$ varlığını azaltarak asit hücumunun etkisinin düşürülebilir (Caballero ve ark., 2000). İkincisi ise bozulması göze alınabilecek bir yüzey oluşturularak beton yüzeyine yakın noktalarda asit yoğunluğu azaltılabilir ve asit hücumuna maruz kalan betondaki bozulma oranını azaltabilir. Kalkerli kireçtaşı agregaları, asidik ortamı nötralize etmek ve pH değerini düşürmek için feda edilebilecek bir ortam görevi görebilir (Chang ve ark, 2005). Ek olarak, kalkerli kireçtaşı agregalı beton, TKM dâhil edildiğinde mükemmel bir sülfürik asit hücumu direnci kazanırlar.

2.1.2.3.2. Yüksek Sıcaklığa Maruz Kalma

Yüksek sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra betonun basınç dayanımı önemli ölçüde agregat tipine bağlıdır. Kireçtaşı ve silisli agregat betonunun yüksek sıcaklıklara maruz kaldıktan sonraki basınç dayanımları karşılaştırılmıştır (Arioz, 2007; Savva ve ark., 2004). Kireçtaşı agregalı beton, silisli agregalı betona kıyasla daha yüksek bir ısıl stabiliteye sahiptir, çünkü silisli agregalardaki kuvars, 570 °C'de polimorfik bir şekilde hacimsel olarak değişir, ancak kalsiyum karbonatın ayrışması 800-900 °C'de gerçekleşir (Arioz, 2007; Ma ve ark., 2015). Bununla birlikte otoklavlamada gerçekleşen etkinin işlevleri nedeniyle ikincil kuru klinker ve tamamlayıcı maddelerin hidrasyonu ve puzolanik etkinin betonun yangın sonrası dayanımı, özellikle 300 °C'den önce bir artış eğilimi gösterebilir (özellikle silisli agregalarla yapılmış betonlarda) (Savva ve ark.,

2004). Unutulmamalıdır ki sıcaklık 800 °C'yi aştığında, betonun kireçtaşı veya silisli agregalarla hazırlanmasına bakılmaksızın geri dönüşü olmayan bir şekilde bozulmaktadır.

Sonuç olarak, makro-kalsiyum karbonatların çimento bazlı malzemelerin işlenebilirliği, mekanik özellikleri ve dayanıklılığı üzerinde büyük ölçüde etkileri bulunmaktadır. Çimentolu bazlı malzemelere makro-kalsiyum karbonatın dâhil edilmesi hem yangın esnasında hem de yangın sonrasında mukavemetlerini arttırabilir (Cao ve ark., 2019).

2.1.3. Mikro Kalsiyum Karbonat

Kireçtaşı tozu ve kireçtaşı toz taneciği (pudra kıvamında) gibi mikro-kalsiyum karbonat (MKK) (1 µm – 1 mm), çimento üretiminde harmanlanmış veya öğütülmüş malzeme olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikro-kalsiyum karbonatın puzolanik aktivitesi olmamasına ve Ca(OH)_2 ve CaO gibi alkali maddelerle reaksiyona girememesine rağmen, mikro-kalsiyum karbonatın çimento bazlı malzemelere katılması hidrasyon süreci, taze karışımların ve sertleşmiş ürünlerin mekanik özellikleri üzerine hem fiziksel hem de kimyasal etkileri vardır. Bu nedenle MKK'nın, özellikle mikro-kalsiyum karbonatın çimento tanelerinden daha küçük bir partikül boyutuna sahip olması veya uçucu kül ve metakaolin gibi TKM içeren üçlü veya dörtlü karışımlara dahil edilmesi durumunda, etkisiz bir dolgu maddesi olarak kabul edilmesi kesin değildir, bu durumlarda MKK çimento hidrasyon sürecine katılabilir ve hidrasyon kinetiği ve mikro yapı faktörlerini etkileyebilir (Wang ve ark., 2018; Vance ve ark., 2013; Medjigbodo ve ark., 2018). Son olarak, mekanik özellikler ve dayanıklılık da etkilenecektir. Bu sebepten, mikro-kalsiyum karbonatın hidrasyon süreci, işlenebilirlik, mekanik özellikler ve dayanıklılık üzerindeki sonuçları sırasıyla devam eden bölümlerde incelenmektedir.

2.1.3.1. Hidratasyon Süreci

Bir mikro-kalsiyum karbonat olarak kireçtaşı tozu, makro-kalsiyum karbonattan daha yüksek bir özgül alana ve yüzey enerjisine sahiptir. Dolayısıyla kireçtaşı tozunun biriken hidrasyon ısısı üzerindeki etkileri, hidrasyon ısısının salınım hızı ve çimento bazlı malzemelerin hidrasyon ürünleri makro kalsiyum karbonatından farklıdır ve bu durum mikro kalsiyum karbonatın çeşitli partikül boyutu içeriği ve kristal yapısından kaynaklanır. Çizelge 2.3'de, mikro kalsiyum karbonatın çimento hamurunun hidrasyon sürecindeki ana etki mekanizmasını göstermektedir. Bu tabloya göre,

kireçtaşı tozunun hidratasyon sürecindeki ana etki mekanizması, partikül boyutu, içeriği ve kristal yapısı gibi özellikler yönüyle tartışılmaktadır.

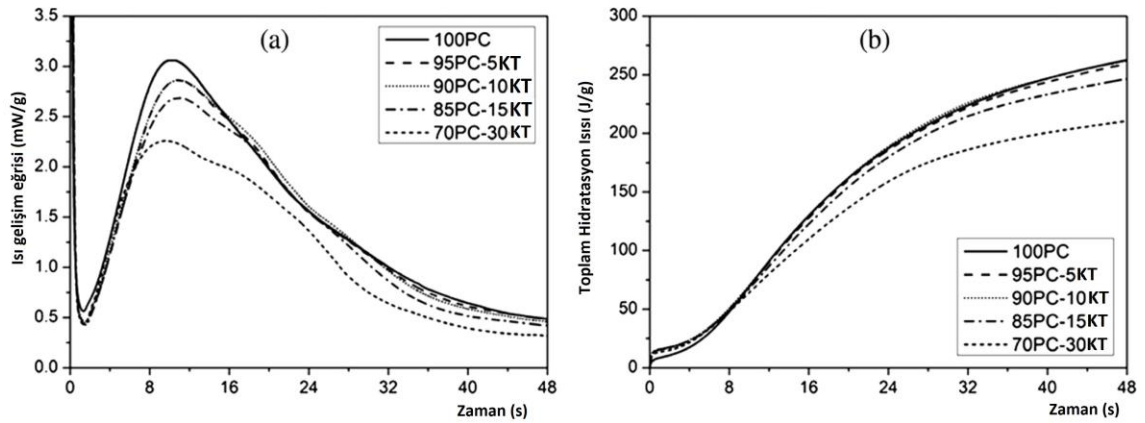
Çizelge 2. 3. Mikro-kalsiyum karbonatın çimento hidratasyonu üzerine etkisi (Cao ve ark., 2019)

Yazar (Tarih)	Bağlayıcı Türü		Partikül Boyutu (µm)		Blaine İnceliği (cm²/g)			Ana Etki mekanizması
	İçerik Oranı (wt.%)	Hacimsel Oran (vol. %)	Kireçtaşı Tozu	Portland Çimentosu	Kireçtaşı Tozu	Portland Çimentosu		
Bonavetti ve ark., 2001	20%) KT + (80%) PÇ	-	D ₆₁ = 13.2	D ₉₀ = 26.6	7100	2850	Kimyasal Etki	
Poppe ve ark., 2005	(0–67%) KT+ (33–100%) PÇ	-	D ₅₀ ≈ 10	D ₅₀ ≈ 17 (CEM I 42.5R); D ₅₀ ≈ 18 (CEM I 52.5); D ₅₀ ≈ 10 (CEM I 52.5 HSR LA)	5260	2810 (CEM I 42.5R); 2860 (CEM I 52.5); 4180 (CEM I 52.5 HSR LA)	Çekirdeklenme Etkisi, Kimyasal Etki	
Ye ve ark, 2007	(33–43%) KT + (57–67%) PÇ	-		-	5260	4200 (CEM I 52.5)	Çekirdeklenme Etkisi	
Lothenbach ve ark., 2008	PC4: (4%) KT + (96%) PÇ	-	Ortalama Partikül Boyutu=4	-		4130 (PÇ); 4290 (PC4)	Kimyasal Etki	
Weerdt ve ark., 2011	(0–5%) KT + (0–35%) UK + (65–100%) PÇ	-	D ₅₀ = 4	D ₅₀ = 11	8100	4500	Kimyasal Etki	
Bentz ve ark., 2012	-	(0–10%) KT + (30–40%) UK + (55–100%) PÇ	D ₅₀ (Kireçtaşının ortalama partikül boyutu) = 4.4, 16.4; Nano-LS (nm): 50–120	D ₅₀ (ortalama partikül boyutu) ≈ 20	-	4760	Çekirdeklenme Etkisi, Kimyasal Etki	

Çizelge 2.3.(Devam)

Vance ve ark., 2013	-	(0–40%) KT + (0–10%) UK/MK + (50–100%) PÇ	D ₅₀ (ortalama partikül boyutu) = 0.7, 3, 15	D ₅₀ ≈ 10	-	-	Çekirdeklenme Etkisi (0.7 ve 3 µm KT); Kimyasal Etki
Zajac ve ark., 2014	%15 oranında kireçtaşı içeren laboratuvar çimentosu, %1, %3, %9 oranlarında kireçtaşı içeren ticari çimento	-	D ₅₀ = 8 (Laboratuvar çimentosu içindeki kireçtaşı)	-	7000 (Laboratuvar çimentosu içindeki kireçtaşı)	-	Çekirdeklenme Etkisi, Kimyasal Etki
Thongsanitgam ve ark., 2014	(0–30%) KT + (0–30%) UK + (70–100%) PÇ; (0–15%) KT + (85–100%) UK	-	Maksimum partikül büyüklüğü: 5,20	-	-	-	Çekirdeklenme Etkisi, Kimyasal Etki (5 µm); Seyreltme Etkisi (20 µm)
Bentz ve ark., 2015	0–10%) KT + (0–20%) UK+ (75–100%) PÇ	-	D ₅₀ = 1.58 (İnce KT); D ₅₀ = 15.7 (İri KT); D ₅₀ = 7.11 (Mermertozu); D ₅₀ = 3.09 (Sturcal F); D ₅₀ = 1.59 (HT Sturcal F)	D ₅₀ =10.6 (CEM III); D ₅₀ = 9.85 (Beyaz Çimento); D ₅₀ = 11.9 (CEM I/II)	-	4810 (CEM III); 3970 (Beyaz Çimento); 3730 (CEM I/II)	Çekirdeklenme Etkisi (ince KT ve kalsit KT) Kimyasal Etki (ince KT); Seyreltme Etkisi (ince ve iri KT)
Schöler ve rk., 2015	0–20%) KT + (0–30%) UK + (20–30%) YFC+ 50% PÇ	-	D ₅₀ = 16	D ₅₀ = 11	4650	5180	Kimyasal Etki

Ayrıca mikro boyutlardaki (maksimum partikül boyutu: 20 μm) kalsiyum karbonatın çimentoya eklenmesiyle elde edilen karışımla ve saf portland çimentosu karışımının ısı gelişim eğrileri arasında önemli farkların olmadığı Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Ayrıca portland çimentosu karışımları için maksimum hidrasyon ısı 3.0 mW/g olup, kireçtaşı miktarının artmasıyla, azalmıştır. Şekil 2.2’de görüleceği üzere mikro kalsiyum karbonat partikülleri içeren karışımların 48 saatlik toplam hidrasyon ısılarının saf Portland çimento karışımından daha düşük olduğu ve kireçtaşı miktarının artışıyla azalma eğiliminde olduğu anlaşılmaktadır (Thongsanitgarn ve ark., 2014).

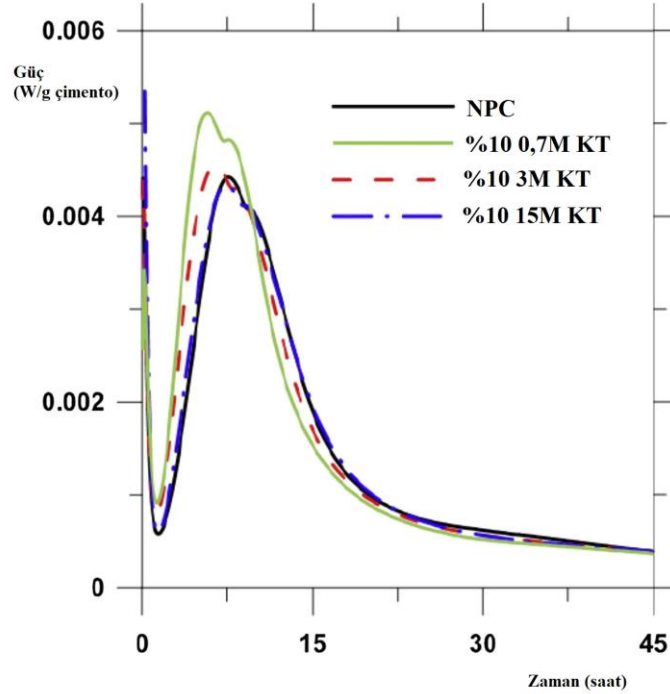


Şekil 2. 20 μm boyutunda kireçtaşı tozu içeren PC karışımlarının a) ısı gelişim eğrisi b) toplam hidrasyon ısı (Thongsanitgarn ve ark., 2014)

2.1.3.1.1. Partikül boyutu

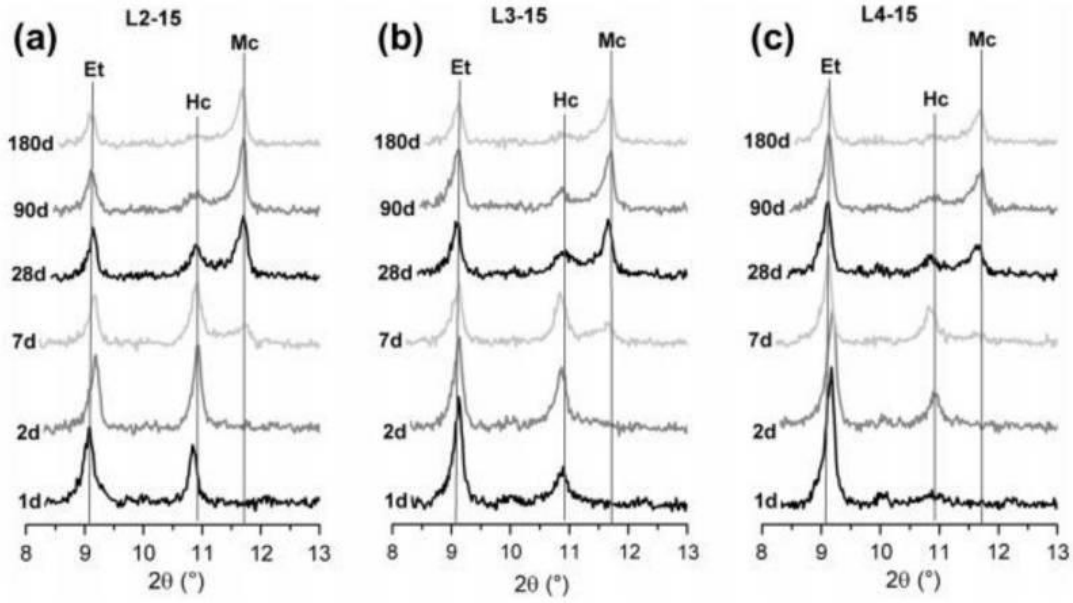
Mikro-kalsiyum karbonatın partikül boyutu, fiziksel etkilerini (filler etkisi, seyreltme etkisi ve çekirdeklenme etkisi) ve kimyasal etkilerini etkiler. Çimento bazlı malzemelerde daha kaba (çimento tanesi ile kıyaslanır ya da daha büyük) kireçtaşı tozu kullanıldığında, kireçtaşının ana etkisi filler etkisidir. Alkali ortamda kireçtaşı tozu yalnızca kum ve iri agregalar gibi agregalar arasındaki boşlukları doldurabilir, hidrasyon süreci gibi kimyasal aktivitelere katılamaz. Ancak, çimento bazlı malzemelere daha ince (çimento tanelerinden daha ince) bir kireçtaşı tozu eklendiğinde, biriken hidrasyon ısı, hidrasyon ısının salım hızı ve hidrasyon ürünlerinin tümü büyük ölçüde farklılıklar gösterir. Mikro kalsiyum karbonatın kimyasal etkisi için sonuçlar ilginç olabilir. Vance ve ark. (2013) çimento hidrasyonunda kireçtaşı tozunun partikül boyutunu araştırmış ve farklı incelikte üç kireçtaşı tozu kullanılmıştır. Şekil 2.2’de görüleceği üzere daha ince kireçtaşı tozu (ortalama parçacık boyutu = 0,7 veya 3 μm) kalsiyum silikatın hidrasyon sürecini önemli ölçüde hızlandırır ve hidrasyon zirvesini arttırır, çünkü daha ince kireçtaşı tozu daha geniş bir özgül alana ve yüzey enerjisine sahiptir bu durumda çekirdeklenme etkisi olarak bilinen kalsiyum

silikat hidratın (C-S-H) oluşumu ve gelişimi için ek çekirdeklenme alanları sağlar (Poppe ve Schutter, 2005; Ye ve ark., 2007; Bentz ve ark., 2015; Thongsanitgarn ve ark., 2014; Vance ve ark., 2013; Zajac ve ark., 2014).



Şekil 2. 3. Partikül boyutunun ısı salınım hızına etkisi (Vance ve ark., 2013)

Ayrıca, ikinci hidratasyon zirvesi genellikle kalsiyum alüminatın hidratasyonu olarak kabul edilir ve 0,7 μm kireçtaşı tozu dâhil edildiğinde önemli bir gelişme gösterecektir, bu da hemikarboalüminat ve monokarboalüminat gibi yeni hidratasyon ürünlerinin oluşumu anlamına gelir. Karboalüminatların oluşumu diğer birçok araştırmacı tarafından da doğrulanmıştır (Poppe ve Schutter, 2005; Bentz ve ark., 2015; Bonavetti ve ark., 2001; Zajac ve ark., 2014). Ancak hemikarboalüminat termostabil değildir ve esas olarak erken hidratasyon sürecinde (7 günden önce) mevcuttur ve daha sonra yavaş yavaş monokarboalüminata dönüşür. Karboalüminat oluşumu hemi ve monokarboalüminat oluşumunun kinetiği gibi birçok faktöre bağlıdır ve kalsiyum karbonatın çözünmesi yüksek pH koşullarında daha düşüktür bu da karboalüminat oluşumuna katılan gerçek kalsiyum karbonata oranla kireçtaşı tozu içeriğindeki karboalüminat oluşumunun daha az olmasına neden olur. Bu nedenden dolayı XRD modelindeki karboalüminat zirvelerinin yoğunluğu, Şekil 2.4'de gösterildiği gibi diğer hidratlara kıyasla daha düşüktür ve tespiti daha zordur (Zajac ve ark., 2014).



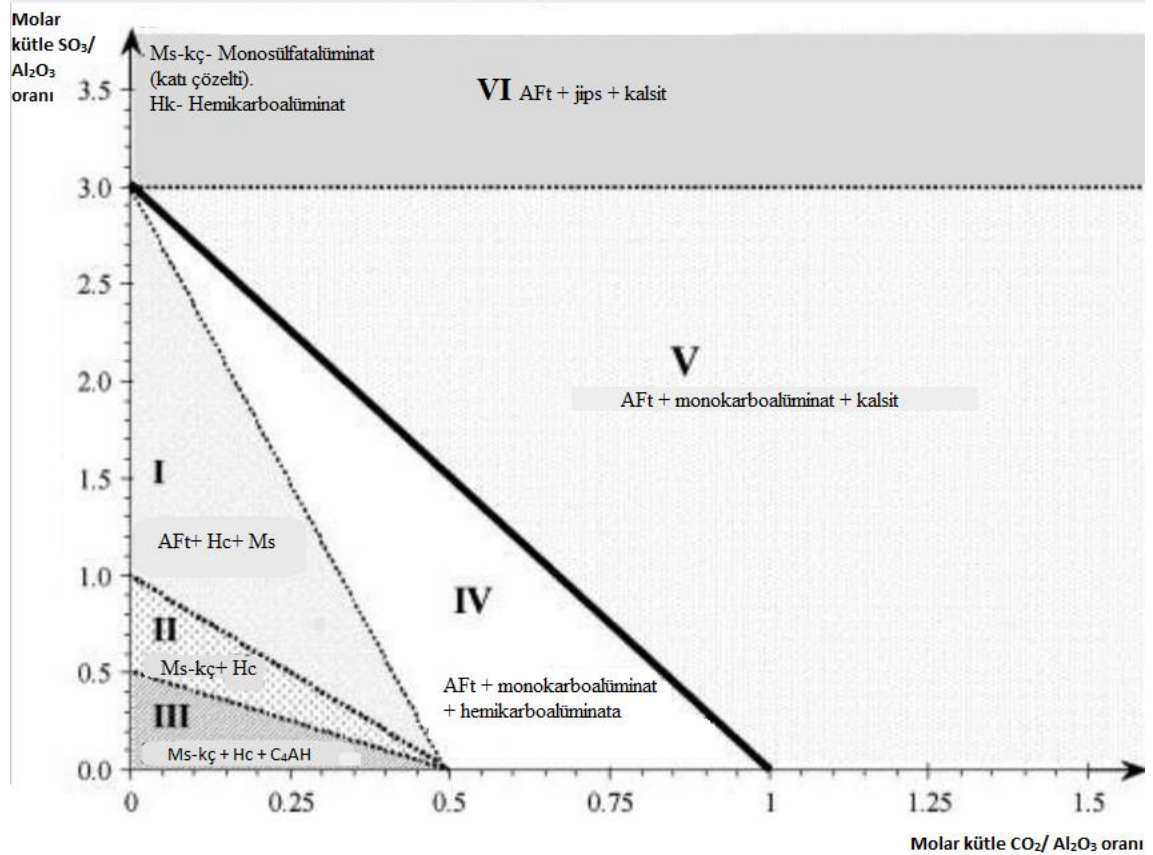
Şekil 2. 4. Portland çimentoları içeren laboratuvar kireçtaşının hidrasyonunda farklı miktarlarda anhidritin etkisi: (a)% 2,1 CaSO₄ +% 15 LS, (b)% 3 CaSO₄ +% 15 LS ve (c)% 3,8 CaSO₄ + 15 % LS. Etrinjit (Et), hemikarbonat (Hc), monokarbonat (Mc) ana refleksi (Zajac ve ark., 2014)

İkinci hidrasyon zirvesi için Bentz ve arkadaşları (2011) farklı incelikte kireçtaşı tozu ile hazırlanan çimentonun hidrasyonunun araştırılmasıyla da benzer bir sonuç elde etmişlerdir ve ince kireçtaşı tozu (nano-kireçtaşı tozu ve 4,4 µm kireçtaşı tozu) içeren çimentonun artan ikinci hidrasyon zirvesi için bir başka olasılık ise kalsiyum karbonatın yüksek pH koşullarında nispeten düşük çözünmesine rağmen kireçtaşı tozunun gözenek çözeltisine ek bir kalsiyum demir kaynağı sağlayabilmesidir. Çimento bazlı malzemelerde daha kaba kireçtaşı tozu (15 µm, 20 µm ve 15,7 µm kullanıldığında seyreltme etkisi ön plana çıkmaktadır Vance ve ark., 2013; Thongsanitgarn ve ark., 2014; Bentz ve ark., 2015). İri kireçtaşı toz çimentosunun ısı yayma oranının saf çimentodan daha yüksek olmasına rağmen, toplam hidrasyon ısı saf çimentoyla karşılaştırılabilir veya daha düşük olabilmektedir bu durum Şekil 2.3’de gösterilmiştir (Vance ve ark, 2013).

2.1.3.1.2. İçerik

Çimento hidrasyonu üzerindeki ana etki mekanizmalarını etki eden faktörlerden biri de kireçtaşı tozunun içeriğidir. Genelde kireçtaşı tozu içeriğinin artmasıyla çekirdeklenme etkisi artar. Bunun sebebi ise, C-S-H moleküllerinin ve akümülatif hidrasyon için daha fazla çekirdeklenme bölgesinin sağlanabilmesidir. Bununla beraber ısı yayma oranı da artacaktır. Kireçtaşı tozu içeriğinin kimyasal etki üzerindeki etkisi iki nedenden dolayı kompleks olabilir; (1) hemi- ve mono karboalüminat oluşumu esas olarak mevcut kalsiyum karbonat miktarından ziyade

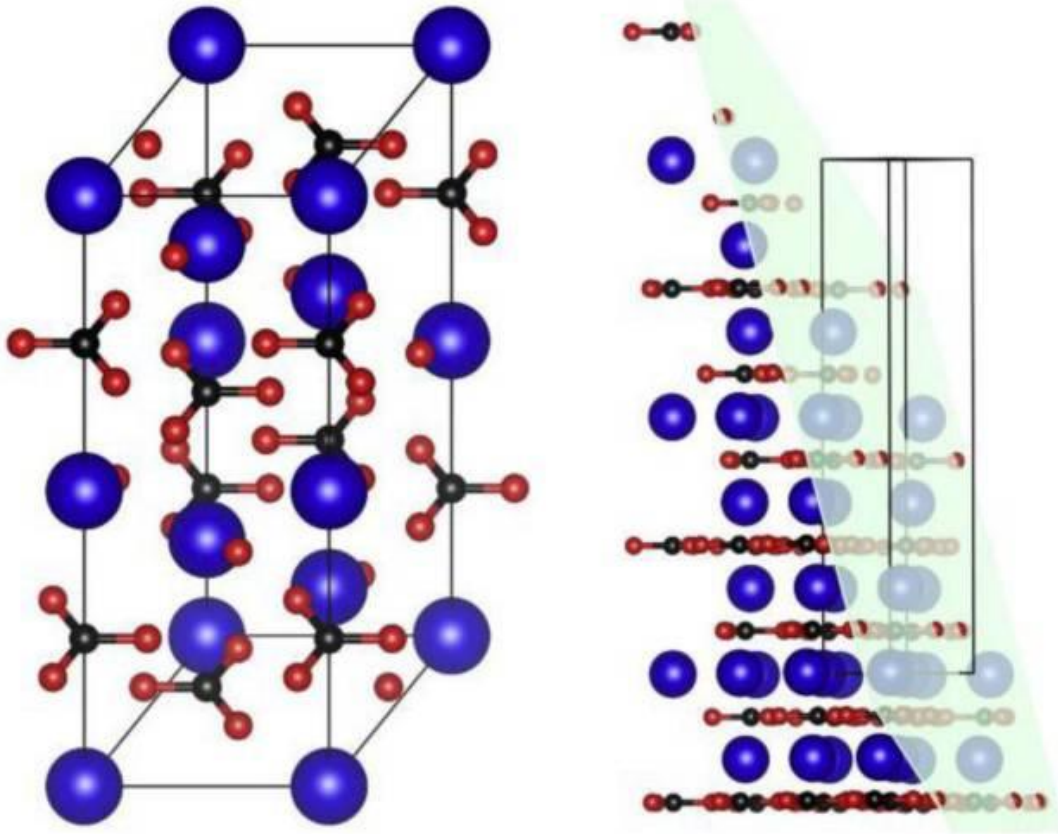
kinetiğine bağlı olmasından ve (2) kalsiyum karbonatın çözünme oranının az olup ve çimentodaki alüminat içeriğinin de düşük olmasından kaynaklıdır (Zajac ve ark., 2014). Fakat kireçtaşı tozunun kimyasal etkilerinin bazı nicel bağları hala kimyasal reaksiyon denklemlerine göre hesaplanabilir ve sonuçlar Şekil 2.5'te gösterilmiştir (Matschei ve ark., 2006). I, II ve III. bölgeler kesikli çizgilerle ayrılmıştır bu da bu bölgelerdeki hidratların yarı kararlı fazlar olduğu manasına gelir. Üç alandaki sınırlara göre, karboalüminat içeriği sülfat, karbonat ve alüminat içeriklerinden etkilenir. I ila IV. bölgelerde kalsit bulunmamaktadır, bu da kalsitin tamamen kalsiyum karbonat ve trikalsiyum alüminat (C_3A) reaksiyonuna katıldığı anlamına gelir. Ancak V ve VI bölgelerinde kalsit, çimento taneleri arasındaki boşlukları doldurmak için stabil bir dolgu görevi görür. Aksine seyreltme etkisi özellikle kireçtaşı tozu içeriğinin arttığı durumlarda, büyük bir artış göstermiştir (özellikle ultra ince kireçtaşı tozu kullanımında) (Wang ve ark., 2018). Çünkü ultra ince kireçtaşı tozu ile daha fazla serbest su miktarı boşluklara ikame edilebildiğinden, etkin s/ç oranı artmış olur.



Şekil 2. 5. 25 °C'de C_3A , $Ca(OH)_2$ ve değişen sülfat (SO_3 / Al_2O_3) ve karbonat oranlarından (CO_2 / Al_2O_3) oluşan hidratlı bir karışımın hesaplanan faz toplulukları (molar birimler) (Matschei ve ark., 2007)

2.1.3.1.3. Kristal yapı

Farklı kristal yapılara sahip kireçtaşı tozlarının çimento hidratasyonu üzerinde farklı etkileri olabilir. Aragonit (sturcal F) ve kalsitin (ısıl işlem görmüş katı F) çimento hidratasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Bentz ve ark., 2015). Kalsit hidratasyon reaksiyonlarını önemli ölçüde hızlandırırken aynı durum aragonit için geçerli değildir. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, kalsitin düzlemsel konfigürasyonu, C-S-H jelindeki CaO yüzeyine benzer olan Ca ve O atomlarından oluşur. (Bentz ve ark., 2017). Fakat aragonitin yüzeyinde sadece Ca atomları görülmüştür. Fakat kalsitin hidratasyon süreci üzerinde önemli katkıları olsa da aragonit ile olan benzer çözünme süreçleri kimyasal etki sürecinde farklılıklar göstermeyebilirler (Bentz ve ark., 2015).



Şekil 2. 6. Kalsit birim hücre genel görünümü (solda) ve (101-4) düzlemi (sağda). Daha iyi görselleştirme sağlamak için atom yarıçapı gerçek değerlerden düşürülmüştür. (Ca: büyük mavi atomlar; C: küçük siyah atomlar; O: küçük kırmızı atomlar) (Bentz ve ark., 2017)

2.1.3.2. İşlenebilirlik

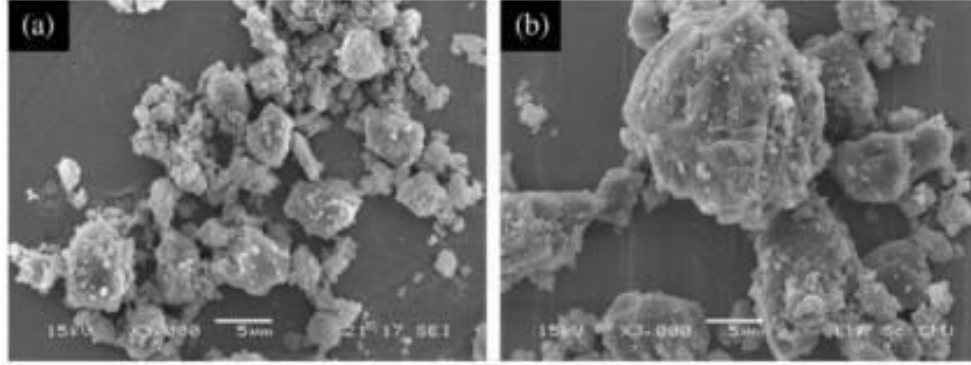
Kireçtaşı tozu içeren taze beton karışımının işlenebilirliği temelde partikül boyutu, içeriği ve yüzey morfolojisiyle ilişkilidir. Kireçtaşı tozunun partikül boyutundaki azalış ile viskozite de artış meydana gelir, özellikle partikül boyutu çimento tanecikleri ile eşit

veya daha küçük olduğu durumlarda, çünkü kireçtaşı tozunun filler etkisi ve daha yüksek yüzey spesifik yüzey alanına sahip olması bu durumu sağlamaktadır (Felekoglu, 2017). Bu yüzden, ortalama tanecik boyutu 20 µm küçük olan ince kireçtaşı tozu ile hazırlanan kendiliğinden yerleşen beton iyi bir ayrışma direnci ve işlenebilirliğe sahip olabilir (Felekoglu, 2017; Bosiljkov; 2003; Lertwattanaruk ve ark., 2017). Betonun viskozitesi, kireçtaşı tozunun karışımdaki değişim oranında da etkilenebilir, fakat değişim oranı ve viskozite değişimi arasında doğrusal bir ilişki bulunmamaktadır. Kireçtaşı tozunun akma stresi üzerindeki etkileri kompleks olabilir. Kaba kireçtaşı tozu (Blaine inceliği= 4430 cm³/g) yayılma akış değerlerini düşürebilirken (akma gerilimini artırabilir), ince kireçtaşı tozu (Blaine inceliği= 5380 cm³/g) yayılma akış değerlerini arttırmıştır (akma gerilimini azaltmıştır) (Felekoglu., 2017). Bentz ve ark. Felekoglundan daha ince bir kireçtaşı tozu kullanmış olup ince kireçtaşı tozunun akışkanlığını arttırabileceğini ve akma gerilimini azaltabileceğini bulmuştur. Cao ve ark. (2016) ayrıca kalsiyum karbonat morfolojisinin iğne benzeri şekle sahip (en- boy oranı: 10-60) karbonat lifi içeren çimento harcının viskozitesi ve akma gerilimi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Daha yüksek özgül alanı nedeniyle çimentonun ikame miktarının artmasıyla hem viskozite hem de akma gerilmesi artar. Ayrıca kireçtaşı tozunun saflığı, taze karışımın işlenebilirliğini etkilemektedir (Chowaniec, 2012).

2.1.3.3. Mekanik Özellikler

Bir kireçtaşı tozu olan mikro kalsiyum karbonat içeren çimento esaslı karışımların mekanik özellikleri kireçtaşının partikül boyutu, içeriği ve yüzey yapısından etkilenir. Partikül boyutu küçüldükçe, erken yaş dayanımı (7 günden önce) sabit bir miktardaki kireçtaşı içeriği ile arttığı bulunmuştur (Kenai ve ark., 2004; Vance ve ark., 2013; Bosiljkov, 2003, Lertwattanaruk ve ark., 2018). Fakat ileri yaşlarda, kireçtaşı tozunun eklenmesi basınç dayanımını azaltabilir çünkü daha ince kireçtaşı tozunun seyreltme etkisi, hidratasyon işleminin son aşamasında filler etkisinden veya çekirdeklenme etkisinden daha etkili olabilir (Kenai ve ark., 2004). İçerik miktarının artması ile eğilme basınç dayanımında düşüşler gözlenir (Kenai ve ark., 2004; Vance ve ark, 2013; Bosiljkov, 2003, Lertwattanaruk ve ark, 2018, Turk ve Nehdi, 2018). Bir yandan, ikame edilen malzemenin miktarı arttıkça karışımdaki çimento miktarı azalacağından mukavemet gelişimi düşer çünkü kireçtaşının bağlayıcılık özelliği yoktur. Diğer bir husus ise içerik değişim oranının artmasıyla seyreltme etkisi daha baskın hale gelir ve bu durum s/ç artırıp daha düşük dayanıklılığa neden olur. Fakat polivinil alkol elyaf (PVA) takviyeli modifiye edilmiş çimentolu kompozitlerin eğilme sorunları

kireçtaşı tozu ilave edildikten sonra iyileştirilebilir, çünkü kireçtaşı tozunun seyreltici etkisi nedeniyle PVA liflerinin karşımın içinde düzgün bir şekilde dağılabilmektedir (Turk ve Nehdi, 2018).



Şekil 2. 7. (a) 5 µm ve (b) 20 µm parçacık boyutuna sahip kireçtaşı tozunun taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

2.1.3.4. Dayanıklılık

Bazı özel ortamlarda beton asit hücumuna uğrayabilir. Hidratasyon işlemi ile üretilen Ca(OH)_2 asit iyonları arasındaki reaksiyon nedeniyle yüksek ağırlık kaybı meydana gelebilir ve bu nedenle mukavemetin bozulmasına neden olabilir. Kireçtaşı tozunun çimento bazlı malzemelere dahil edilmesi ağırlık kaybını azaltabilir (Lertwattanaruk ve ark., 2018; Ghrici ve ark., 2007). Ayrıca ikame içeriğinin artması ve partikül boyutunun azalması ile çimento harcı veya kireçtaşı tozu içeren beton asit hücumuna karşı daha iyi bir direnç sergiler. Bunun nedeni, çimentonun ikame içeriği daha yüksek olduğunda daha az Ca(OH)_2 üretilmesidir. Ayrıca, daha ince bir kireçtaşı tozu daha etkili bir filler etkisi ve daha yoğun bir karşım ortamı yaratabilir. (Lertwattanaruk ve ark., 2018). Bu nedenle, çimento bazlı malzemelere daha fazla ve daha ince kireç taşı tozu katılması, asit hücumuna karşı bir dereceye kadar daha iyi bir direnç sağlayabilir.

Ayrıca kireçtaşı tozunun çimento bazlı malzemelere dahil edilmesi, yüksek sıcaklığa karşı direnç yetenekleri açısından iyi olmayabilir. Kireçtaşı tozunun sıcaklık ve/veya içeriğindeki artışlarla birlikte, özellikle 800-900 °C’lerde kalsiyum karbonatın ayrışmasıyla basınç dayanımlarında ve ultra ses dalgası geçiş hızı (UPV) azalma ve ağırlık kaybında (Uysal ve Tanyildizi, 2012; Uysal, 2011) artış meydana gelir (Arioz, 2007; Ma ve ark, 2015). Fakat, bu referanslarda (Uysal ve Tanyildizi, 2012; Uysal, 2011) kullanılan kireçtaşı tozunun çimento tanelerine göre daha kaba olduğu ve özellikle daha fazla çimento ile değiştirildiğinde daha etkili bir seyreltme etkisine neden

olduğu dikkat çekicidir. Bu nedenle kalıntılar kireçtaşı tozu içermeyen 600 ° C'den önce olana kıyasla daha düşüktür.

Özetle, mikro-kalsiyum karbonatın filler etkisi dışındaki bütün ana etkileri çimento bazlı malzemelerin hidrasyon sürecini etkileyebilir. Bu etkiler, partikül boyutu, içeriği ve kristal yapısından önemli ölçüde etkilenir. Taze karışımın işlenebilirliği, filler etkisiyle partikül boyutundan ve içeriğinden de etkilenir. Dolayısıyla, mikro-kalsiyum karbonatın hidrasyon süreci ve işlenebilirlik üzerindeki etkisinden dolayı mekanik özellikler ve dayanıklılık da etkilenir. Makro ve mikro kalsiyum karbonat arasındaki temel fark fiziksel etkinin dışında (filler etkisi), daha ince yapıya sahip olmasından kaynaklı olarak kimyasal etkinin görülmesidir.

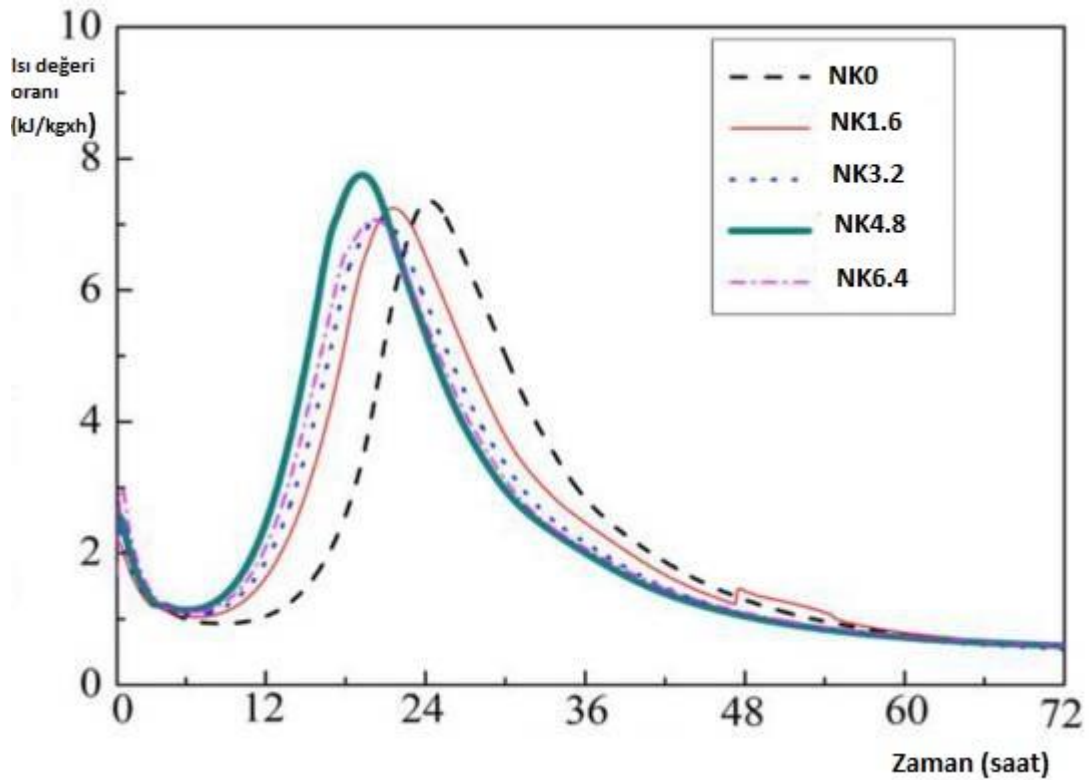
2.1.4. Nano kalsiyum karbonat

Nano partiküller genellikle 100 nm'den daha küçük partikül boyutuna sahip materyaller olarak tanımlanır ve daha büyük materyallerinde yapısında önemli gelişimlere neden olabilirler (Gao ve ark., 2018). Nano partiküllerin çimento bazlı malzemeler dâhil edilmesi, mekanik özelliklerini ve dayanıklılıklarını önemli ölçüde artırabilir (Silvestre ve ark., 2016; Farzadnia ve ark., 2013; Han ve ark., 2015). Nano-kalsiyum karbonat, inşaat sektöründe yaygın kullanım alanına sahip önemli nano partiküllerden biridir. Mikro-kalsiyum karbonat ile karşılaştırıldığında, nano-kalsiyum karbonat daha ince bir partikül boyutuna ve daha geniş spesifik alana sahiptir ve bu nedenle, sadece ufak bir miktar nano partikül ile bile çimento bazlı malzemelerin hidrasyon işlemi, işlenebilirliği, mekanik özellikleri ve dayanıklılığı üzerinde daha önemli bir etki gözlemlenebilir.

2.1.4.1 Hidratasyon süreci

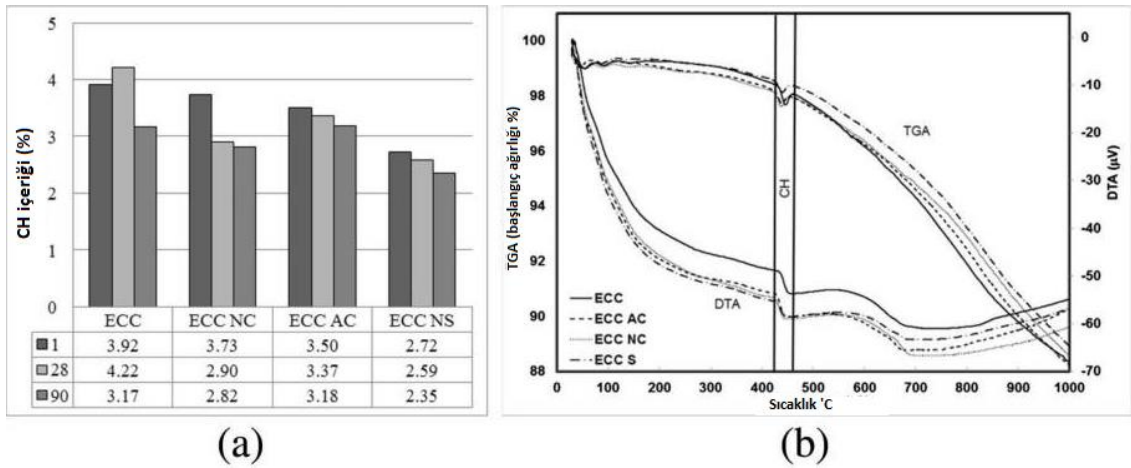
Nano kalsiyum karbonatın çimentonun hidrasyon sürecine etkisi içeriğine, tane boyutuna ve kristal yapısına bağlıdır (Camiletti ve ark., 2013; Jayapalan ve ark., 2013; Wu ve ark., 2016). Sato ve ark. (2011,2018) nano-kalsiyum karbonatın içeriği ve partikül boyutunun çimento hidrasyonu üzerindeki etkisini incelemiştir. Tri-kalsiyum silikatın (C_3S) indüksiyon periyodunda çimento hidrasyonunu çekirdeklenme etkisiyle hızlandırmasından dolayı karışımlarda nano kalsiyum karbonat (50-120 nm) kullanımının önemli etkisi vardır (Sato ve Diallo, 2018). Ayrıca kalsiyum karbonat içeriğinin artmasıyla birlikte, nano kalsiyum karbonatın hızlanma etkisi daha belirgin hale gelir ve C_3A ve C_4AF 'nin hidrasyon zirvesinde daha net bir görüntü elde edilir. Benzer sonuçlar Şekil 2.8'de gösterilmektedir (Wu ve ark., 2016). Hem stabil dönem

hem de ikinci hidratasyon zirvesinin görünümü (C_3A ve C_4AF 'nin hidratasyonu ile ilişkili) kısalmır. Bunu durumun nedenleri, nano kalsiyum karbonatın yüksek yüzey enerjisi nedeniyle C_3S suda çözündüğünde kalsiyum iyonlarının nano kalsiyum karbonat yüzeyine absorbe edilebilmesi ve böylece C_3S çevresindeki kalsiyum iyonlarının konsantrasyonunun azalmasına neden olmasıdır. Bu açıdan nano kalsiyum karbonat C_3S 'nin reaksiyonunu hızlandırmak için elverişlidir. Ek olarak, nano-kalsiyum karbonat içerisinde yer alan karbonat iyonları, C_3A ile reaksiyona girerek hemi- ve mono karbo alüminatlar oluştururlar (Makar ve ark., 2012; Wu ve ark., 2012). Fakat nano-kalsiyum karbonat ayrıca C_3S ile reaksiyona girerek C-S-H jeli ve $Ca(OH)_2$ oluşturabilir ve bu aynı zamanda daha erken ve daha yüksek hidratasyon ısısının nedeni olabilir. Şekil 2.8'de nano kalsiyum karbonatın seyreltme etkisi görülebilir çünkü ağırlık olarak %4,8 nano kalsiyum karbonat içeren (15-105 nm) daha yüksek ve daha erken hidratasyon ısısına sahiptir (Wu ve ark, 2016), bu durum nano kalsiyum karbonatın seyreltme etkisinin mikro kalsiyum karbonata (ağırlık olarak %10 içeren karışımlarda seyreltme etkisi görülür) oranla daha iyi performans sergilediği manasına gelmektedir (Vance ve ark, 2013).



Şekil 2. 8. Nano kalsiyum karbonat içeriğinin ultra yüksek dayanımlı betonun (UYDB) ısı değeri hızı üzerindeki etkileri (Wu ve ark., 2016)

Nano kalsiyum karbonatın kristal yapısı da çimento hidratasyon sürecini etkileyebilir. Kalsit nano-kalsiyum karbonat (NK) ve aragonit nano-kalsiyum karbonatın (AK) PVA içeren modifiye edilmiş çimentolu kompozitlerin özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Yeşilmen ve ark., 2015). Şekil 2.9'daki termogravimetrik analizden (TGA/ DTA) NC içeren modifiye edilmiş çimentolu kompozitler, 90 günlük kontrol grubuna kıyasla benzer bir Ca(OH)_2 içeriğine sahiptir çünkü AK'nin yüzey yapısı C-S-H oluşumu için daha az uygundur (Yeşilmen ve ark., 2015), bu durum AK'nin NK'ya göre hidratasyon sürecini hızlandırmada daha az etkili olduğu anlamına gelir (Bentz ve ark., 2015). Ancak karbon alüminat oluşumu, yaşın artmasıyla karbonatlaşma ve puzolanik etki nedeniyle Ca(OH)_2 içeriği azalmaktadır (bu durum sadece nano-silikon oksit için geçerlidir).



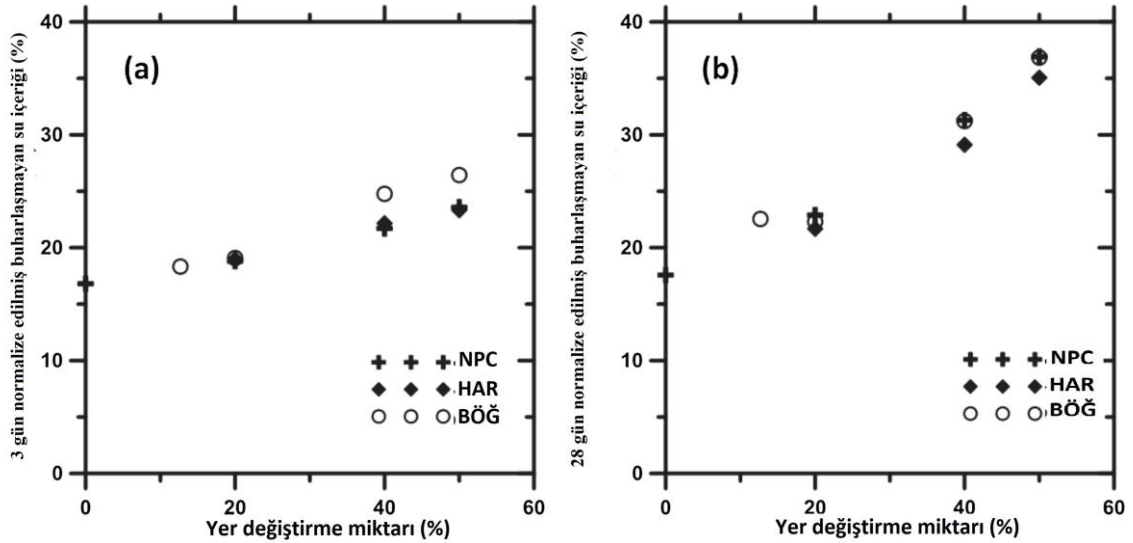
Şekil 2. 9. (a) Yaşla birlikte modifiye edilmiş çimentolu kompozit (ECC) karışımlarının Ca(OH)_2 içeriğinin değişimi. (b) 28 günlük karışımların tipik termogravimetrik analiz (TGA / DTA) eğrileri serisi (Yeşilmen ve ark., 2015)

2.1.4.2. Hidratasyon ürünleri

Kireçtaşı formasyonlarını içermeyen çimento bazlı malzemelerin ana hidratasyon ürünleri kalsiyum silikat hidrat (C-S-H), antrenjit, monosülfat ve kalsiyumhidroksit Ca(OH)_2 'dir. Yapılan çalışmalarda Portland çimentosuna kireçtaşı tozu eklenmesi, monosülfat yerine ek hemi- ve/ veya mono karbonat oluşumuyla sonuçlandı (De ve ark., 2011; Menendez ve ark., 2003). Ayrıca çimento bazlı karışımlara kireçtaşının eklenmesi az miktarlarda antrenjitlerin oluştuğu gözlemlenmiştir (Aashay ve ark., 2016). Hidratasyon ürünleri üzerinde filler etkisinin çok az bir etkisi bulunduğundan, çekirdeklenme, seyreltme ve kimyasal etki üzerinden detaylandırılacaktır (Wang ve ark., 2018).

2.1.4.2.1. Çekirdeklenme etkisi

Çekirdeklenme etkisi, kireçtaşı'nın çimento bazlı malzemelerin hidratasyon ürünleri üzerindeki etkisi partikül boyutuna bağlıdır. Buharlaşmayan su içeriği (W_n), miktarı çimento bazlı malzemelerin hidratasyon derecesini belirlemede kullanılabilir. Karışımların 3 ve 28. Gün buharlaşmayan su içerikleri araştırılmış olup Şekil 2.10'de gösterilmiştir (Aashay ve ark., 2016). Normal Portland Çimento (PÇ) cüruf- kireçtaşı tozunun birlikte öğütölüp harmanlanmasıyla elde edilen karışımların karışımlarının 3 günlük W_n değeri, PÇ- cüruf ve PÇ- cüruf- öğütölmüş kireçtaşı karışımlarından büyüktür fakat kireçtaşı'nın karışımlara eklenmesi durumu 28 günlük W_n değeri üzerinde çok az miktarda etkisi vardır. Çimento bazlı malzemelerin hidratasyon derecesini erken yaşlarda iyileştiren kireçtaşı'nın çekirdeklenme etkisine bağlanabilir. Ayrıca kireçtaşı tanecik boyutunun optimize edilmiş CH içeriğine etkisi araştırılmıştır. 15 μ m boyutunda kireçtaşı içeren karışımların optimize edilmiş CH içeriği (gram çimento başına CH içeriği) içerisinde kireçtaşı bulunmayan karışımlarla benzer derecelerdir. Buna karşılık 0,7 μ m ve 3 μ m boyutunu içeren karışımların normalize edilmiş CH içeriği 1 günlük periyotta daha yüksektir (Vance ve ark., 2013).



Şekil 2. 10. (a) 3 gün ve (b) 28 günde, klinker değiştirme seviyesinin bir fonksiyonu olarak klinker faktörüne göre normalize edilmiş buharlaşmayan su içeriği. NPC: NPC+ Cüruf, HAR: NPC'nin kireçtaşı ve cürufla harmanlanması, BÖĞ: NPC'nin kireçtaşı ve cürufla birlikte öğütülmesi (Aashay ve ark., 2016)

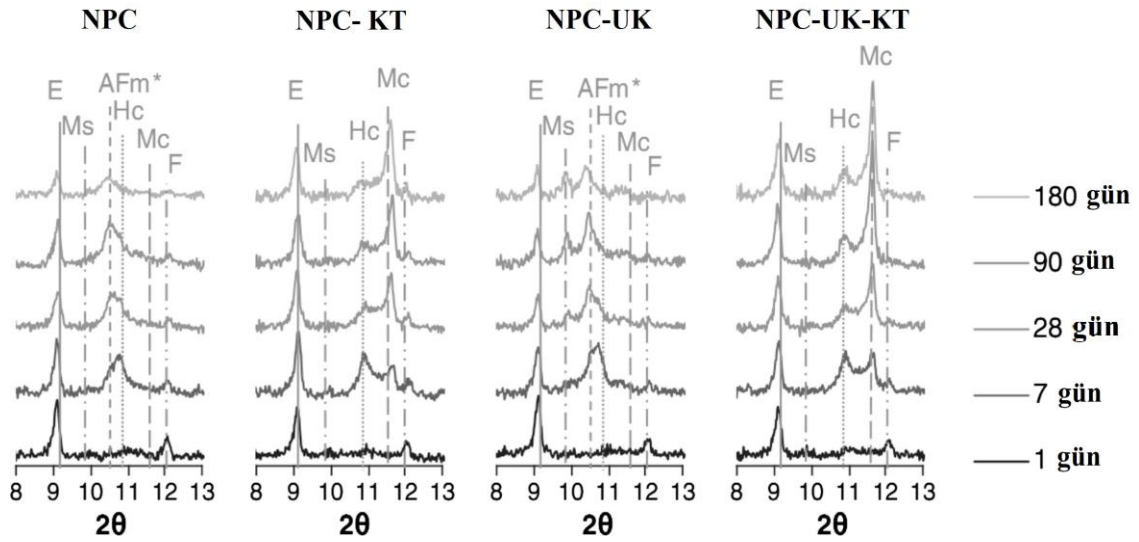
2.1.4.2.2. Seyreltme etkisi

Kireçtaşı formasyonlarının çimento bazlı malzemelerin hidratasyon ürünleri üzerindeki seyreltme etkisi genel olarak miktarından etkilenir. Kireçtaşı ve kuvars tozu gibi farklı mineral tozlarının çimento bazlı malzemelerin hidratasyon ürünleri üzerindeki etkilerini araştırılmıştır (Johanna ve ark., 2014). Mineral tozları içeren karışımların hidratasyon

derecesi daha yüksek olmasına rağmen çimento klinkeri oranı az olduğundan CH içeriği nispeten düşüktür, özellikle %30 ve %40 oranında mineral tozu içeren karışımların 1 günlük periyod diliminde bu durum daha da belirgindir. Yüksek oranda çimento değişimi önemli ölçüde CH içeriğini azaltmıştır.

2.1.4.2.3. Kimyasal etki

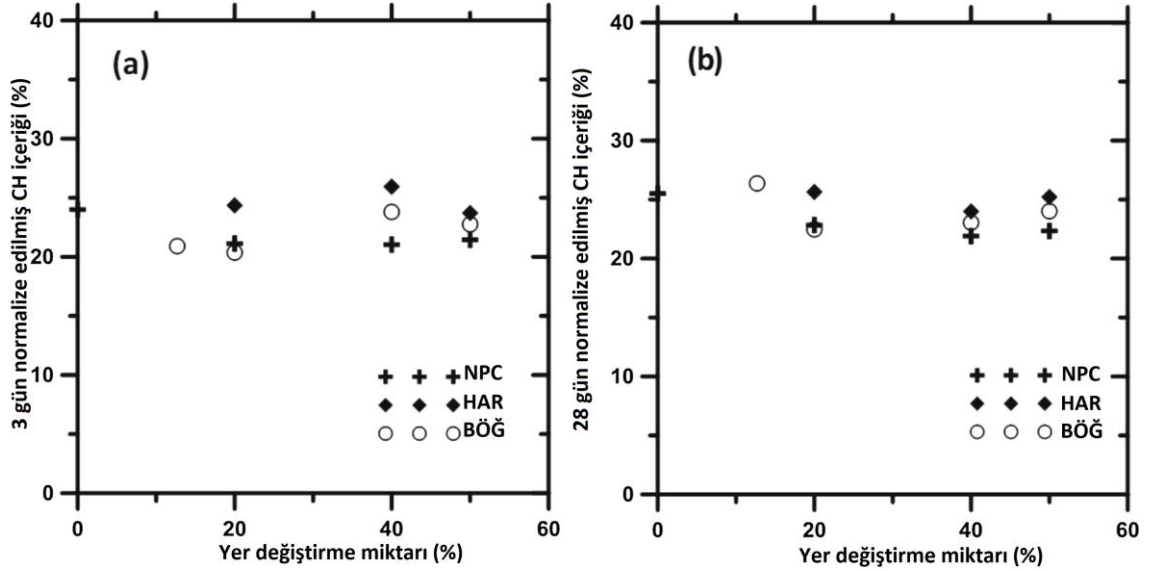
Partikül boyutu, miktarı ve tamamlayıcı katkı maddeler ile olan sinerjik etkisi kireçtaşının kimyasal etkisi etkileyen unsurlardır. Şekil 2.11’de gösterilen XRD verileri, kireçtaşı tozunun çimento bazlı malzemelere eklendiğinde alüminat fazının CaCO_3 ile reaksiyona girerek mono ve hemi karbonat oluşturduğunu göstermektedir (De ve ark., 2011). 7. günün ardından hemi karbonata karşılık gelen tepe noktası gözlemlenmiştir. Daha sonra hemi karbonatın zirve değerinde düşüş meydana gelirken mono karbonatında ise yükseliş görülmüştür. Kireçtaşı tozu içeren normal portland çimentosu karışımında kalsiyum hemi karboalüminatın erken yaşlarda oluştuğunu ve 28 gün sonra kalsiyum mono karboalüminata dönüştürüldüğü bulunmuştur (Ipavec, 2011). Fakat aynı zamanda kalsiyum mono karboalüminat hidratlarının 180 günde tespit edildiği ve kireçtaşı tozunun hidratasyon derecesinin erken yaşlardan çok düşük seviyelerde olduğu da bildirilmiştir.



Şekil 2. 11. 1, 7, 28, 90 ve 180 günlerde test edilen farklı karışımlar için XRD modelleri. Etrinit (E), monosülfat (Ms), sülfat ve karbonat içeren hidroksi-AFm (AFm*), hemikarbonat (Hc), monokarbonat (Mc) ve ferrit (F) tepe noktaları gözlemlenmiştir (De ve ark., 2011)

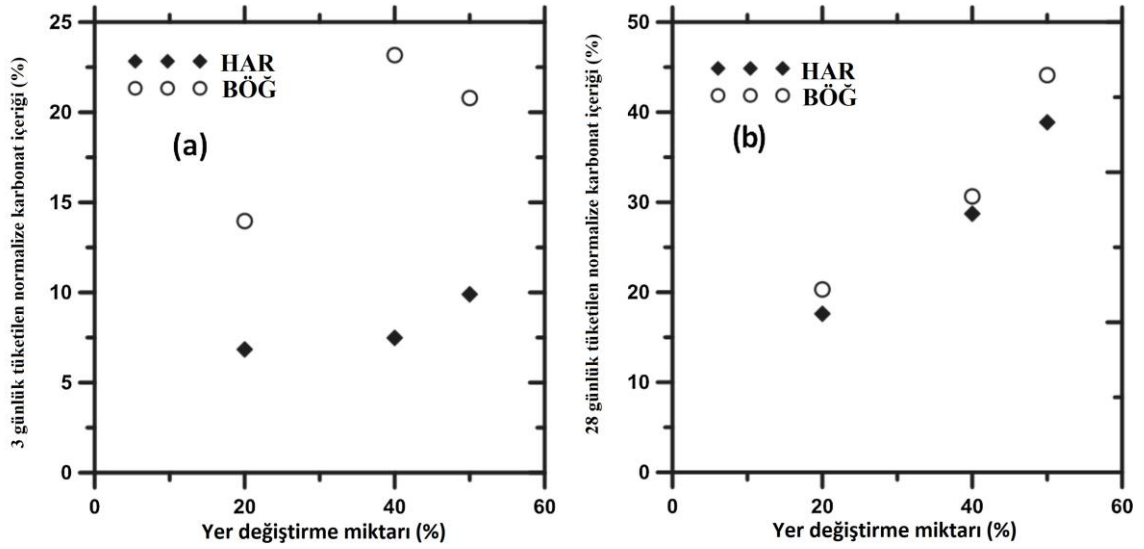
Kireçtaşı tozunun partikül boyutunun kimyasal etkisi üzerindeki etkisini açıklığa kavuşturmak için birlikte öğütülmüş ve harmanlanmış kireçtaşı karışımlarının normalize edilmiş CH içerikleri Şekil 2.12’de gösterildiği gibi incelenmiştir (Aashay ve ark.,

2016). Kireçtaşı tozunun birlikte öğütülmesi veya harmanlanması, karışımların normalize edilmiş CH içerikleri üzerinde çok az bir etkiyi sahiptir. Aynı zamanda karbon tüketimi ölçülerek kireçtaşının çimento bazlı malzemelerdeki kimyasal etkisi değerlendirilmiştir.



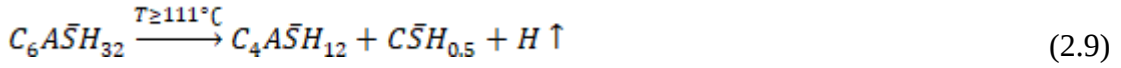
Şekil 2. 12. (a) 3 gün ve (b) 28 günde klinker ikame seviyesinin bir fonksiyonu olarak çizilen klinker faktörüne göre normalleştirilmiş CH içeriği (Aashay ve ark., 2016)

3 ve 28. Günlerin sonunda harmanlanmış ve öğütülmüş NPC- kireçtaşı tozu- cüruf sistemlerinde tüketilen karbonat içeriği Şekil 2.13'da gösterilmektedir (Aashay ve ark., 2016). Şekil 2.13 (a)'da 3 gün içinde harmanlanmış NPC-kireçtaşı tozu- cüruf karışımlarında tüketimin yaklaşık %5'i iken, öğütülmüş NPC-kireçtaşı tozu- cüruf karışımlarındaki karbonatların %10'undan fazlasının tüketildiği görülmektedir. Bu durum birlikte öğütülmüş NPC-kireçtaşı tozu-cüruf karışımlarındaki kireçtaşının daha ince partikül boyutuna bağlanabilir. Fakat 28 günde karbonat tüketimi birlikte öğütülmüş NPC- kireçtaşı tozu- cüruf karışımlarında ve harmanlanmış NPC- kireçtaşı tozu- cüruf karışımlarında benzerdi. İleriki yaşlarda kireçtaşı tozunun gecikmiş reaksiyonu ve yüksek tüketim oranı, daha iri ve daha az reaktif kireçtaşı partiküllerinin alüminat fazları ile reaksiyona girmesiyle açıklanabilir.



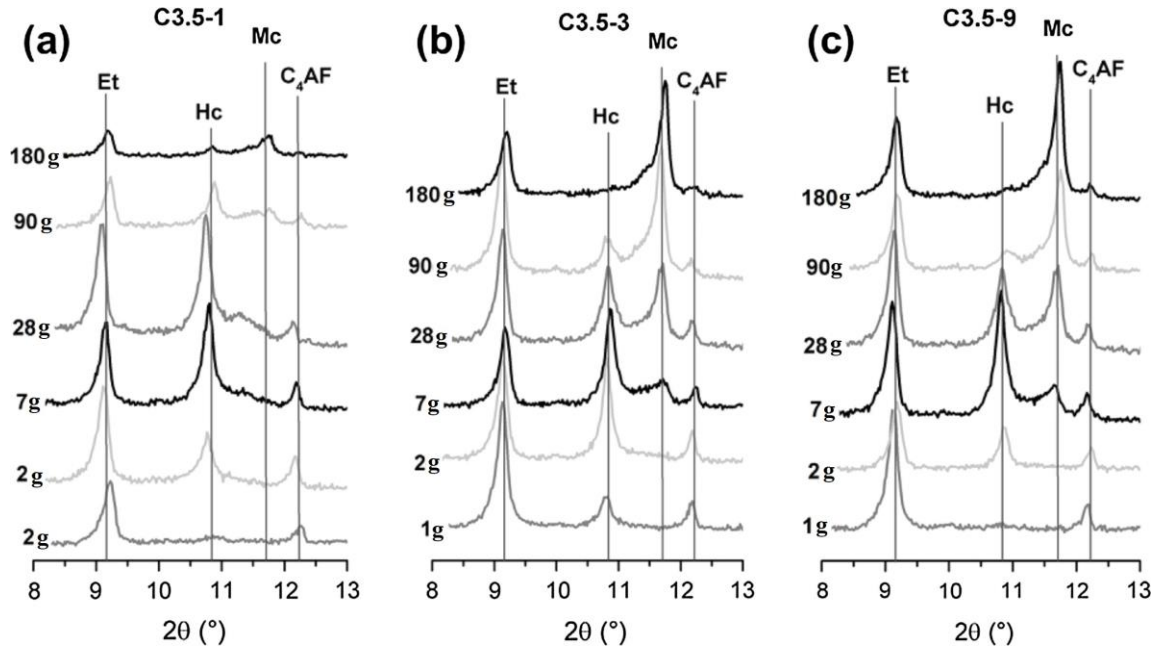
Şekil 2. 13. Klinker faktörüne göre normalleştirilmiş tüketilen karbonat içeriği: (a) 3 gün ve (b) 28 günde klinker ikame seviyesinin bir fonksiyonu olarak işaretlenmiştir

Karbonat fazlarının tüketimini ölçmeden önce kalsiyum karbo alüminatın termal ayrışma reaksiyonunun açıklığa kavuşturulması gerekmektedir. Denklem (2.9)-(2.11)'de gösterildiği gibi kalsiyum sülf alüminat termal koşullar altında ayrıştırıldığı bildirilmiştir (Vladimfr ve Otokar, 1975). Kalsiyum karbo alüminat ile sülf alüminat benzer molekül yapılarına sahiptirler. Termal analiz sırasında kalsiyum karbonat yeniden oluşturulursa, artık kalsiyum karbonat oranı artmasıyla birlikte kalsiyum karbo alüminat tüketimi ihmal edilebilir seviyelere ulaşacaktır.



Hem kalsiyumhidroksit hem de karbonalüminat içeriği kireçtaşı miktarından etkilenebilir. Ayrıca 7 günün sonunda karışımdaki normal portland çimentosunun %5'ni kireçtaşı ile değiştirmek normalize edilmiş CH içeriğini düşürmüştür. NPC- UK karışımında %5 uçucu kül ile kireçtaşı tozunun değişmesi durumunda 28 gün sonunda normalize edilmiş CH içeriğini düşürmüştür. Kalsiyum hemi karboalüminat oluşumunun CH içeriğindeki azalma meydana gelmesinden dolayı CH tüketebileceğini göstermiştir (De ve ark., 2011). Ayrıca kireçtaşı miktarının çimento bazlı malzemelerin karbo alüminat içeriğine etkisi de araştırılmıştır (Zajac ve ark., 2014). Şekil 2.14'de %3 kireçtaşı tozu (C3.5-3) ve %9 kireçtaşı tozu (C3.5-9) içeren çimento bazlı malzemelerin

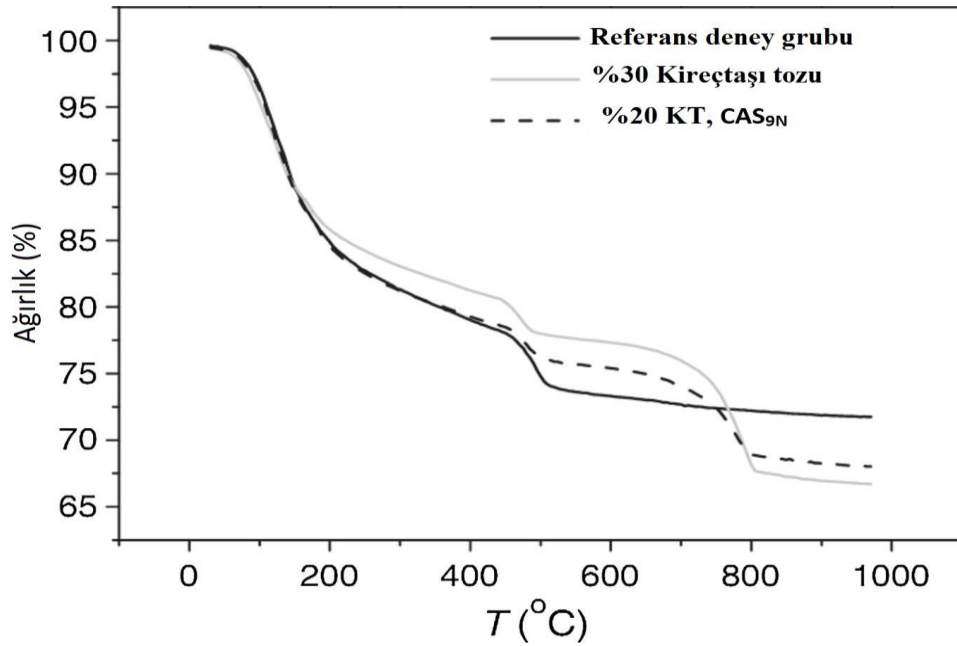
hemi karbonat yoğunluğunun tepe noktası, %1 kireçtaşı tozu (C3.5-1) içeren çimento bazlı malzemeden daha yüksek olduğu görülmektedir (Zajac ve ark, 2014). %1 kireçtaşı tozu (C3.5-1) içeren çimento bazlı malzemeler için monokarbonat oluşumu gecikmiş olup ana tepe noktası $2\theta \approx 11,3^\circ$ olarak tespit edilmiştir bu durum muhtemelen hemikarbonat ve monokarbonat arasında meydana gelen bileşimden kaynaklıdır (Runcevski ve ark, 2012). Monokarbonat tüm numunelerde kademeli olarak arttı ve monokarbonat oluşum oranı en düşük olan çimento bazlı malzeme %1 kireçtaşı tozu içeren (C3.5-1) numunesi olmuştur (Zajac ve ark, 2014).



Şekil 2. 14. Çimentoların hidrasyonuna farklı miktarlarda kireçtaşının etkisi: (a) C3.5-1, (b) C3.5-3 ve (c) C3.5-9. Etrinjit (Et), hemikarbonat (Hc), monokarbonat (Mc) ve ferrit fazın (C4AF) ana zirveleri gözlemlendi (Zajac ve ark, 2014)

Kireçtaşı ve tamamlayıcı katkı malzemeleri arasındaki sinerjik etki, kireçtaşı içeren çimento esaslı malzemelerin hidrasyon ürünlerini de etkiler. Kireçtaşı ve cüruf arasındaki sinerjik etki miktarını ölçmek için karbonat tüketimini veya hemi/monokarbonat içeriğini belirlemek gerekir (Damidot ve ark., 2011). Çimento klinkeri ikame seviyesinin artması ile karbonat tüketimi artmıştır. Karbonat tüketimi artması hemi ve monokarbonat içeriğini artırmıştır. Bunun nedeni cüruftaki reaktif alüminanın (%8,7) kireçtaşının reaktivitesini artırması olabilir (Aashay ve ark., 2016). Kalsiyum alüminosilikat camların (CAS) varlığında kireçtaşının kimyasal etkisi de artmıştır (Moesgaard ve ark., 2011). Şekil 2.15’de görüldüğü gibi %30 kireçtaşı içeren karışımdaki reaksiyon oranı %9 iken bu değer CAS_{9N}’nin %10 kireçtaşı ile değiştirilmesiyle %16’ya yükselmiştir (Moesgaard ve ark, 2011). Bunun nedeni CAS

camlarındaki nispeten yüksek Al_2O_3 içeriği olabilir. Portland kireçtaşı çimentolarında daha yüksek bir C_3A içeriğinin karbonat tüketimini arttırdığı önceki çalışmalarla da desteklenmiştir (Tsivilis ve ark., 1999; ve Zelic ve ark., 1999). Tamamlayıcı katkı maddelerdeki reaktif alümina kireçtaşının kimyasal etkisini artırabilse, 1 yıl sonra uçucu kül ve cürufun reaksiyon oranlarının sırasıyla ağırlık olarak %25-30 ve %70 şeklindedir (Ben ve ark., 2010; Kocaba ve ark., 2012) ve bu nedenle hemi/ mono-karbonat oluşumu sınırlıydı. Daha önceki çalışmalarda uçucu kül ve cüruftaki Al_2O_3 içeriği kullanımı %18,5 ve %7,9 olarak doğrulanmıştır (Scholer ve ark., 2015). Cüruf ve uçucu külün daha düşük aktivitesi nedeniyle, kireçtaşı içeren uçucu kül ve cüruf karışımlarının Al_2O_3 gerçek reaksiyon içeriği yaklaşık olarak sırasıyla %5 ve %5,5 şeklindedir. Sonuç olarak, kireçtaşı içeren çimento bazlı malzemelerde cüruf ve uçucu külün hemi- ve monokarbonat oluşumu üzerindeki etkileri sınırlı kalmıştır (Scholer ve ark., 2015).



Şekil 2. 15. 90 günde hidratlanmış çimento harçlarının termal gravimetrik analizi (Zelic ve ark., 1999)

2.1.4.3. İşlenebilirlik

Çimento bazlı karışımlardaki nano kalsiyum karbonatın işlenebilirlik özellikleri üzerine etkileri içerik ve partikül boyutu ile ilgilidir. Karışımın akma gerilimi ve viskozite partikül boyutu veya içeriğinin artışıyla, artış eğilimi gösterir (Liu ve ark., 2012; Shaikh ve Supit, 2015; Ge ve ark., 2014). Fakat nano-kalsiyum karbonatın partikül boyutu ve içeriği aynı anda dikkate alındığında, işlenebilirlik üzerindeki birleşik etkileri her birinin ayrı ayrı etkisinden farklı olabilir. Genel olarak çimento bazlı malzemelerin su ihtiyacı iki nedene bağlıdır: (1) çimento partiküllerinin arasındaki

boşlukları doldurma ve (2) çimento partiküllerinin yüzeyinde su emilmesi (Wu ve ark., 2016). Ek olarak, çimento bazlı malzemelerin işlenebilirlik özellikleri üzerine iki etki mekanizması etki edebilir: (1) boşluklardaki suyun nano-kalsiyum karbonat partikülleri ile ikame edilebileceği anlamına gelen seyreltme etkisi; (2) daha ince nano-kalsiyum karbonat partiküllerinin çimento partikülleri arasındaki boşluğu doldurabileceği ve aynı zamanda daha geniş özgül alanı ve daha yüksek yüzey enerjisi nedeniyle nano-kalsiyum karbonat yüzeyine daha fazla serbest su emilebileceği anlamına gelen filler etkisi. Her iki etki mekanizması da partikül boyutu ve nano-kalsiyum karbonat içeriğinden etkilenebilir ve bu nedenle içeriğin artmasıyla akışkanlık farklı şekilde işleyebilir (Camiletti ve ark., 2013; Wang ve ark., 2016).

2.1.4.4. Mekanik Özellikler

Nano kalsiyum karbonat içeren çimento bazlı malzemelerin mekanik özellikleri esas olarak içeriklerine bağlıdır. Eğilme dayanımı %2'lik (ağırlıkça) nano kalsiyum karbonatın (15-40 nm) karışıma katılmasıyla ilk etapta artarken sonrasında azalır. PVA içeren modifiye edilmiş çimentolu kompozitlerin orta açıklık yer değiştirmesi önemli ölçüde iyileşir özellikle erken yaşlarda (1 günden önce). Kalsit ve aragonit nano kalsiyum karbonatların eğilme ve basınç dayanımı özellikleri üzerindeki etkisi karşılaştırıldığında, kalsit C-S-H oluşumunu hızlandırmada daha etkili olduğundan kullanımı daha elverişlidir (Yeşilmen ve ark., 2016). Ayrıca karışımdaki nano kalsiyum karbonat oranının artmasıyla basınç dayanımı başlangıçta artarken ardından azalmalar meydana gelir (Liu ve ark., 2012; Wu ve ark., 2016, 2017; Ge ve ark., 2014). Bunun nedeni nano-kalsiyum karbonatın hidratasyon sürecini hızlandırıp C₃S ve C₃A ile reaksiyona girerek C-S-H ve karboalüminatlar oluşturmalarıdır ek olarak bu etkinin içeriğin bir dereceye kadar artmasıyla daha etkili olduğudur. Fakat karışımda fazla miktarda çimentonu nano kalsiyum karbonat ile yer değiştirdiğinde seyreltme etkisi görülüp daha etkili hale gelir. Ayrıca nano kalsiyumun birikmesi, mikro kalsiyum karbonattan farklı olarak basınç dayanımını ciddi oranda azaltacaktır (Kenai ve ark., 2004; Lertwattanaruk ve ark., 2018; Turk ve Nehdi, 2018). İlaveten, nano-kalsiyum karbonat eklenmesinden kaynaklanan daha yoğun karışım içeriği, hidratasyon ürünlerinin oluşumu için kullanılabilir alan sağlayamamıştır (Wu ve ark., 2016). Genel olarak nano kalsiyum karbonatın çimento bazlı malzemelere dahil edilmesi erken yaş dayanımını artırabilir ve tamamlayıcı katkı malzemelerinin eklenmesi ileri yaş dayanımları için yardımcı olabilir (Yang ve ark., 2018, bu nedenle, nano-kalsiyum

karbonat ve tamamlayıcı katkı malzemelerinin hibrit kullanımı hem erken yaşta hem de ileri yaşlarda basınç dayanımı üzerinde sinerjik bir etkiye sahip olabilir.

2.1.4.5. Dayanıklılık

Nano-kalsiyum karbonat içeren çimento bazlı malzemelerin asit hücumu özellikleri üzerindeki etkileri hakkında pek fazla çalışma bulunmamaktadır. Bununla birlikte, su emiciliği ve klorür geçirgenliği gibi diğer dayanıklılık testlerine göre, nano-kalsiyum karbonatın çimento bazlı malzemelere dâhil edilmesi matrisi yoğunlaştırabilir ve gözenekleri azaltabilir (Shaikh ve Supit, 2015). Bu nedenle sızdırmazlık ve asit hücumu direnci yeteneği özellikle kısmi ikame oranı arttıkça daha iyi olabilir.

Yüksek sıcaklığa maruz kalma için, nano kalsiyum karbonatın çimento bazlı malzemelere dâhil edilmesi herhangi bir ortamda ya da yüksek sıcaklıkta/ sonrasında en yüksek basınç dayanımı, maksimum basınç gerinimi, basınç tokluğu ve eğilme özelliklerini iyileştirir (Gao ve ark., 2018; Gao ve Li, 2015; Gao ve Zhao, 2017). Ancak 800 °C'den sonra kalsiyum karbonatın ayrışması nedeniyle dayanıklılık hızlı bir şekilde azalır.

Sonuç olarak, tıpkı mikro-kalsiyum karbonat gibi, nano-kalsiyum karbonat da filler etkisi, seyreltme etkisi, çekirdeklenme etkisi ve kimyasal etki ile hidrasyon sürecini, işlenebilirliği, mekanik özellikleri ve dayanıklılığı etkileyebilir. Tüm bu özellikler nano-kalsiyum karbonatın içeriğinden, partikül boyutundan ve morfolojisinde etkilenir. Fakat nano-kalsiyum karbonatın etkileri mikro-kalsiyum karbonatın etkilerine göre daha etkili olmasına rağmen nano kalsiyumun matris içinde birikme durumu mikro kalsiyum karbonattan daha fazladır bu durumun nedeni daha yüksek yüzey enerjisi ve daha geniş spesifik alana sahip olmasıdır (Cao ve ark., 2019).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

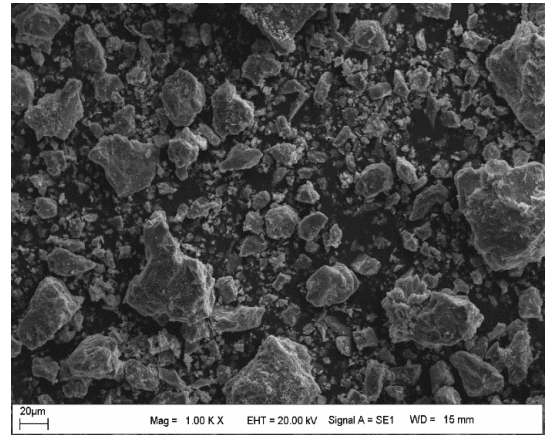
3.1. Materyal

3.1.1. Normal Portland Çimentosu

Piyasa koşullarına göre üretilen CEM I tipi çimentolarda minör ilave bileşen oranında kalkerli malzemeler CEM I tipi çimento içerisine eklendiği ve mevcut çalışmada bir nevi kalkerli malzeme olan mikronize kalsitin etkisinin incelenmesi hedeflendiği için CEM I tipi çimento laboratuvar ortamında beş (5) kg kapasiteli değirmende [Şekil 3.1 (a)] üretilmiştir. Bu amaç doğrultusunda Fernas Çimento Öğütme ve Paketleme Tesisinden (FER-ÇİM) temin edilen klinker malzemesi %5 oranında alçıtaşı ile birlikte TS EN 197-1'e uygun olarak öğütülerek Normal Portland Çimentosu (PÇ) (CEM I 42.5N) elde edilmiştir. PÇ'ye ait SEM görüntüleri Şekil 3.1 (b)'de gösterilmiştir.



(a)

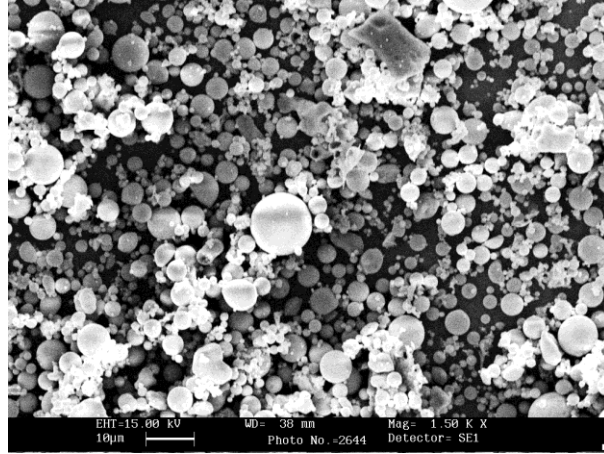


(b)

Şekil 3. 1. a) 5 kg kapasiteli değirmen b) PÇ'ye ait SEM görüntüsü

3.1.2. Uçucu Kül

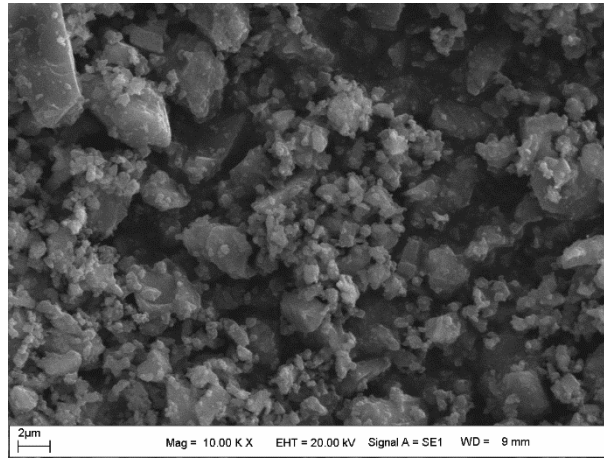
Mevcut deneysel çalışmada mineral katkı olarak İskenderun Sugözü Termik Santralinde taş kömürün yakılmasıyla açığa çıkan F tipi uçucu kül (UK) kullanılmıştır. Uçucu küle ait fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 3.1'de verilmiştir. UK'ye ait SEM görüntüsü Şekil 3.2'de verilmiştir.



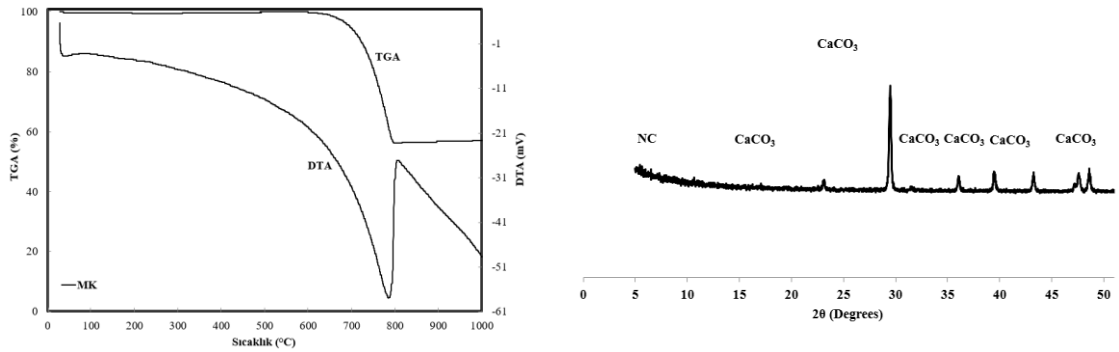
Şekil 3. 2. Uçucu küle ait SEM görüntüsü

3.1.3. Mikronize Kalsit

Fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1’de verilen Mikronize Kalsit (MK) Niğtaş A.Ş. firmasından temin edilmiştir. MK’ye ait SEM görüntüleri ve TGA/DTA&XRD analizi sonuçları sırasıyla Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’te verilmiştir.

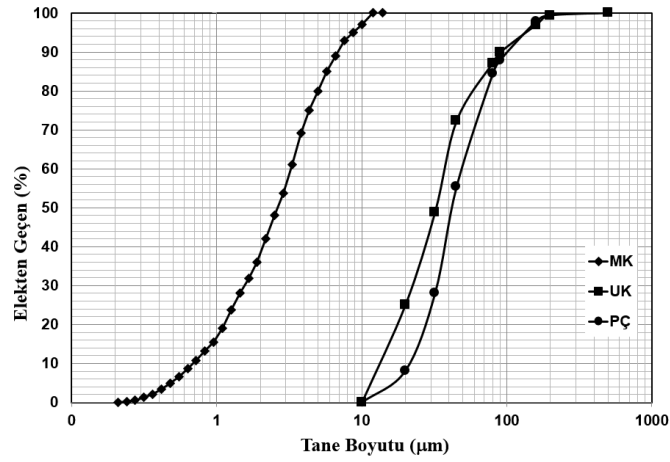


Şekil 3. 3. Mikronize kalsit SEM görüntüsü



Şekil 3. 4. Mikronize kalsit (a) TGA/DTA eğrisi ve (b)XRD kristal yapı diyagramı

Bağlayıcı malzemelerin (PÇ, UK ve MK) tane boyutu dağılımı Şekil 3.5’de ve fiziksel özellikleri ile kimyasal kompozisyonları ise Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Şekil 3.4-a’da görüldüğü üzere, TGA/DTA analizinde mikronize kalsitin (CaCO_3) beklenen tipik majör zirvesi yaklaşık 800 °C’de gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 3.4-b XRD diyagramında, CaCO_3 ağırlıklı olarak kalsit kristal fazına sahip olduğundan dolayı XRD diyagramında elde edilen kalsit zirveleri daha küçük zirvelerde gözlemlenmiş olup, bu durum literatürü destekler niteliktedir (Wang ve ark., 2006; Yang ve ark., 2008).



Şekil 3. 5. Bağlayıcı maddelerin tane boyut dağılımları

Çizelge 3. 1. Bağlayıcı malzeme fiziksel özellik ve kimyasal bileşenleri

Kimyasal Bileşim, %	PÇ	UK	MK
SiO_2	20,41	61,07	0,28
Al_2O_3	5,34	19,99	0,19
Fe_2O_3	3,10	8,94	0,02
MgO	3,48	1,48	0,75
CaO	61,36	1,95	55,98
SO_3	2,57	0,43	0,03
Na_2O	0,37	0,91	-
K_2O	0,94	2,15	-
Kızdırma Kaybı	2,15	2,08	42,75
Fiziksel Özellikler			
Özgül Ağırlık, gr/cm^3	3,24	2,38	2,69
Blaine Özgül Yüzey Alanı, cm^2/gr	3092	3560	-
Özgül Yüzey Alanı, m^2/cm^3	-	-	3,45
D50 (Ortalama Tane Boyutu), μ	-	-	2,60
D95 (En Büyük Tane Boyutu), μ	-	-	9,40
2 μ ’dan Küçük Tane, %	-	-	37,0

incelenmesi hedeflendiği için CEM I tipi çimento laboratuvar ortamında beş (5) kg kapasiteli değirmende üretilmiştir. Bu amaç doğrultusunda; klinker, klinkerin %5'i oranında alçıtaşı ve uçucu kül 25 dakika süreyle değirmende öğütülmüş ve akabinde 5 dakika ek süreyle (karışıma bağlı olarak) mikronize kalsit eklenmiştir.

UK ve MK bileşenlerinin standart çimento harçlarının hem sertleşmiş hem de mikroyapısal özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi için toplamda 12 farklı karışım TS EN 197-1'e göre (2012) tasarlanmıştır. Tüm karışımlarda su/bağlayıcı oranı standarta uygun olarak 0.5 olarak sabit tutulmuş ve *UK/PÇ* oranı ile MK ikame oranı sırasıyla 0.0, 0.25, 0.54, 1.0 ve %0.0, %2.5 ve %5.0 olarak belirlenmiştir. Tüm karışımların oranları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Her bir karışım harf ve rakamlardan oluşan bir kodlama ile ifade edilmiştir. Örneğin; **UK_5.0_PÇ_0.54** karışımında **5.0**, MK kullanım oranını ifade ederken **UK/PÇ_0.54** ise uçucu kül/portland çimentosu oranının **0.54** olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 3. 2. Çimento harçları bileşen ve kullanım oranları

Karışım #	Karışım Kodu	Çimento Tipi	UK/PC	Mikronize Kalsit, %	Blaine Özgül Yüzey Alan, cm ² /gr	Özgül Ağırlık, gr/cm ³
1	MK_0.0_UK/PC_0.0	CEM I	0	0.0	3092	3.24
2	MK_2.5_UK/PC_0.0	CEM I	0	2.5	3898	3.22
3	MK_5.0_UK/PC_0.0	CEM I	0	5.0	4002	3.21
4	MK_0.0_UK/PC_0.25	CEM II-A/V	0.25	0.0	3567	3.08
5	MK_2.5_UK/PC_0.25	CEM II-A/V	0.25	2.5	3922	3.06
6	MK_5.0_UK/PC_0.25	CEM II-A/V	0.25	5.0	4300	3.04
7	MK_0.0_UK/PC_0.54	CEM II-B/V	0.54	0.0	3960	2.95
8	MK_2.5_UK/PC_0.54	CEM II-B/V	0.54	2.5	4142	2.94
9	MK_5.0_UK/PC_0.54	CEM II-B/V	0.54	5.0	4682	2.92
10	MK_0.0_UK/PC_1.0	CEM IV-B	1.0	0.0	4217	2.88
11	MK_2.5_UK/PC_1.0	CEM IV-B	1.0	2.5	4345	2.84
12	MK_5.0_UK/PC_1.0	CEM IV-B	1.0	5.0	4500	2.82

Farklı oranlarda bağlayıcı malzemeler ve mikronize kalsit içeren standart karışımlar 4.7 litre kapasiteli harç mikserinde [Şekil 3.8 (a)] standarda uygun bir şekilde üretilmiş olup 4 cm × 4 cm × 16 cm [Şekil 3.8 (b)] boyutlarındaki standart prizmatik numune kalıplarına dökümleri yapılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.7. a) Harç mikseri b) standart prizmatik numune kalıbı (4x4x16 cm)

Üretilen taze harç numuneleri standart kalıpta 24 saat boyunca kür dolabında bekletilip, 24 saat sonra kalıptan çıkarılmış ve test edilecekleri kür yaşına kadar kür havuzunda bekletilmiştir.



Şekil 3. 8. Kür dolabı ve Kür havuzu

3.2.2. Sertleşmiş Hal Özellikleri

3.2.1.1. Basınç Dayanımı

Tasarlanıp, dökümü gerçekleştirilen bu 12 karışım TS EN 196-1'e göre (2016) basınç dayanımı tayinleri 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük yaşlarda 4 cm × 4 cm × 16 cm boyutlarındaki standart prizmatik numuneler üzerinde 2000 kN kapasiteli basınç cihazıyla (Şekil 3.9) yapılmıştır.



Şekil 3. 9. 2000 kN kapasiteli basınç cihazı

3.2.2.2. Ultra Ses Dalgası Geçiş Hızı (UPV)

Ultrases Dalgası Geçiş Hızı (Ultrasonic Pulsive Velocity, UPV) testi, çimento bazlı malzemelerin tahribatsız bir şekilde kalitelerini kontrol etmek için kullanılan tahribatsız deneysel bir metottur. Bu testte, çimento bazlı malzemelerin mukavemeti ve kalitesi, bir beton yapıdan veya doğal kaya oluşumundan geçen ultrasonik bir darbenin hızı ölçülerek değerlendirilir Çizelge 3.3'de ultra ses dalgası geçiş hızı ve beton kalitesi ilişkisi gösterilmiştir (Mishra, 2016; Demirhan, 2020).

Çizelge 3. 3. Geçiş hızı ve beton kalitesi ilişkisi

Geçiş Hızı (km/sn)	Beton kalitesi
4,5 üstü	Mükemmel
3,5- 4,5	İyi
3,0-3,5	Orta
3,0 altı	Şüpheli

UPV ölçümleri, basınç dayanımı testine tabi tutulacak numuneler kırılmadan önce 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük numuneler için Matest marka cihazla yapılmış olup, Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. UPV ölçümleri

3.2.3. Mikroyapısal Özellikler

3.2.3.1. SEM görüntüsü

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikro-morfolojik ve kimyasal bileşim özelliklerin detaylı incelenmesi ve analizi için mevcut olan farklı kullanım özellikleri olan bir alettir (Zhou ve ark., 2006). SEM, 300.000 ve hatta 1.000.000x'e (bazı modern modellerde) ulaşan yüksek bir büyütme oranında çalışır ve çok hassas bir şekilde çok çeşitli malzemelerden görüntüler üretir (Abdullah ve Mohammed, 2019). Bu deney çalışmasında yer alan numunelerin SEM analizleri İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.



Şekil 3.11. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Mevcut tez kapsamında standartlara uygun üretilen numunelerin sertleşmiş hal özellikleri ve mikroyapısal özellikleri incelenmiş olup, tüm bu testlerden elde edilen sonuçlara ilişkin bilgilere bu bölümde yer verilmiştir.

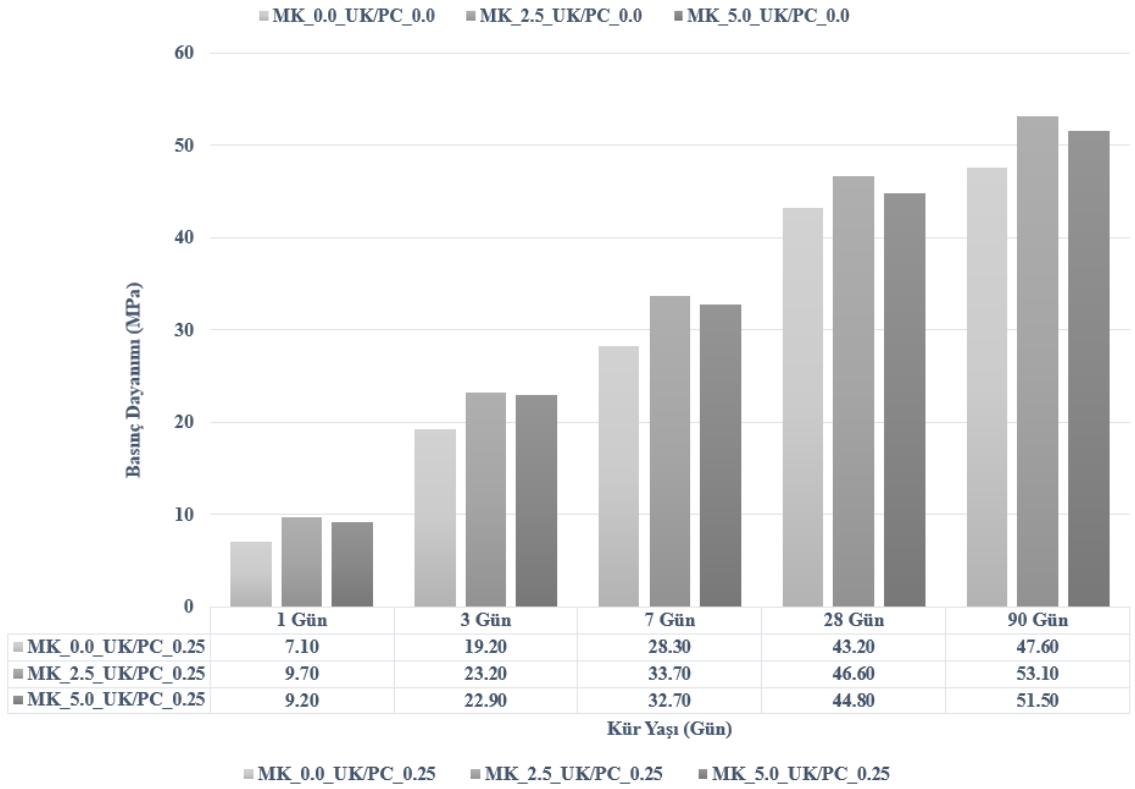
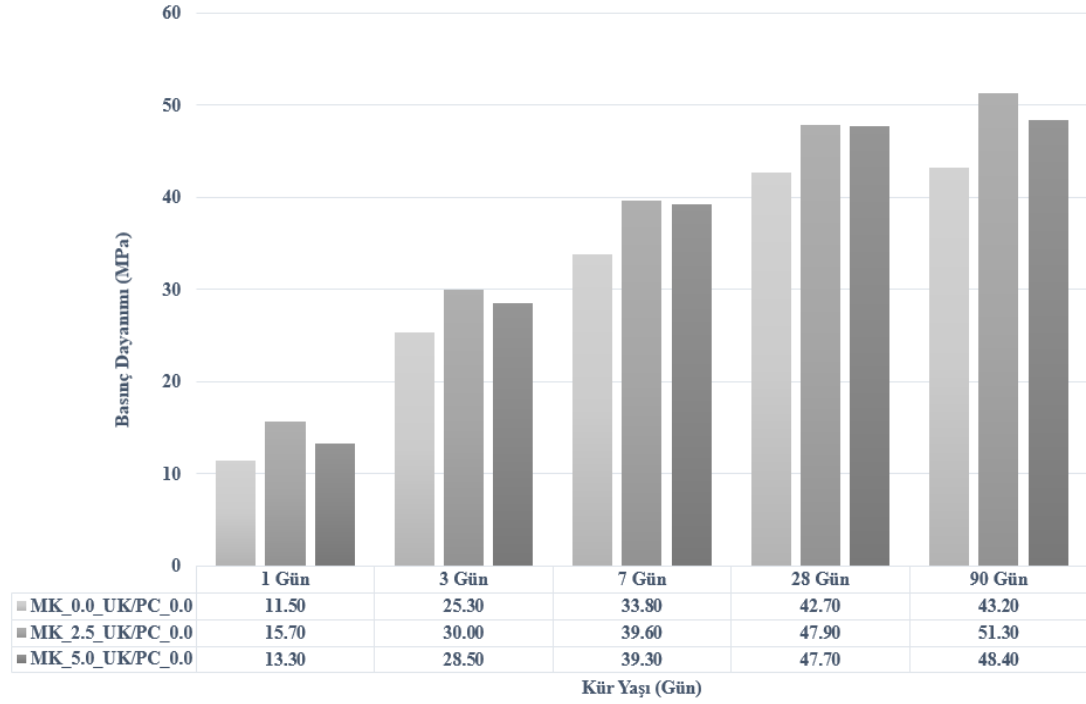
4.1. Basınç Dayanımı

Basınç dayanımı değişiminin izlenmesi için üretilen standart çimento harçları 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük kür yaşlarında basınç dayanımı testine tabi tutulmuştur. Basınç dayanımı sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, MK kullanımından dolayı artan kimyasal ve çekirdeklenme etkilerinin (nucleation/seeding effect) bir neticesi olarak tüm kür yaşlarında, özellikle erken yaş dayanım gelişimde, UK kullanım oranına bakılmaksızın harçların basınç dayanımında belirgin bir artış/iyileşme gözlemlenmiştir.

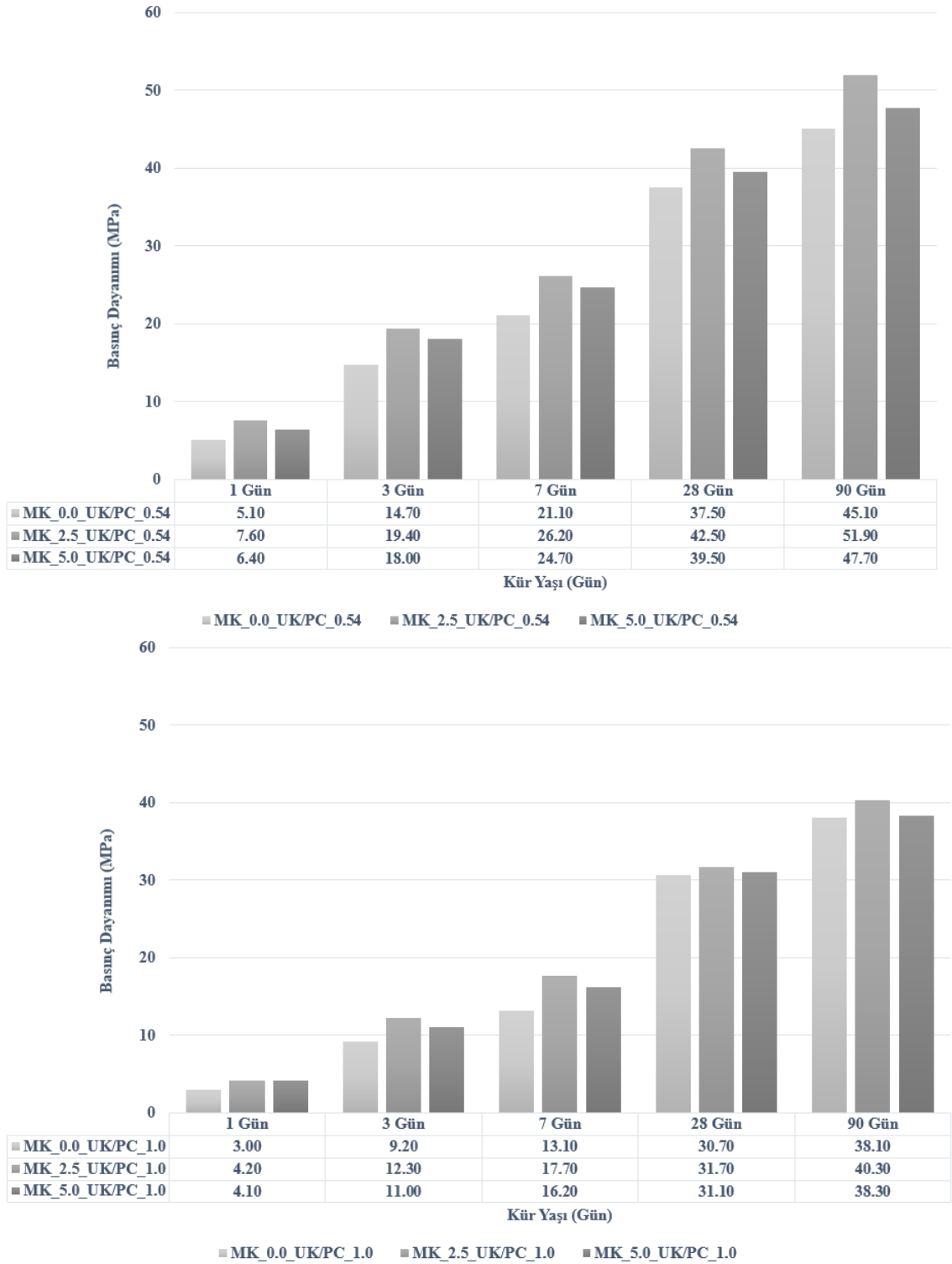
Uçucu külsüz ilk üç karışımın erken yaş dayanım gelişimlerinde de artış elde edilmiştir. MK kullanım oranı %2.5’i aştığında, seyreltme etkisinin de bir sonucu olarak, basınç dayanımında neredeyse aynı sonuçlar elde edilmiş veya kısmi bir düşüş elde edilmiştir. Her ne kadar beton üzerine yapılan bazı çalışmalarda (Kara, 2020). MK kullanım oranının %10’u aşmaması önerilmiş olsa da harç düzeyinde yapılan mevcut çalışmada elde edilen durum %2.5 ve/veya daha düşük bir MK ikame oranının yer değiştirme için yeterli olduğunu göstermiştir. Örneğin, UK içermeyen ve %2.5 MK’in ikame edildiği karışımlarda 3 ve 28 günlük kür yaşları için sırasıyla 30 MPa ve 47.90 MPa olarak elde edilirken %5 MK ikame oranında ise aynı kür yaşları için sırasıyla 28.50 MPa ve 47.70 MPa olarak elde edilmiştir. Her ne kadar MK’nin puzolanik özelliği olmasa da çimento bazlı ortamda C_3S ’nin hidratasyon kinetiği tetiklendiği için C-S-H oluşumu hızlanmakta, daha düşük bir gözeneklilik ve daha yoğun bir mikroyapı elde edildiğinden MK kullanımıyla erken yaş dayanım gelişiminde artış oluşmaktadır (Akçaözoğlu ve Güldür, 2017). Dolayısıyla, dayanım gelişimini hızlandıran etki erken yaşta matris mikroyapısını daha yoğun şekle dönüştüren ve bağlayıcı malzeme hidratasyonunu hızlandıran MK’nin varlığından kaynaklıdır (Duval, 2002). MK gibi $CaCO_3$ bazlı minerallerin varlığında erken yaş dayanım gelişiminde iyileşme elde edilmesine rağmen (Kenai ve ark., 2004; Vance ve ark, 2013; Bosiljkov, 2003) yüksek ikame oranlarında ve/veya ikame oranı arttıkça belli bir orandan sonra bağlayıcı malzeme oranında azalma olduğundan ve daha az hidratasyon ürünü elde edileceğinden dolayı ileriki dönem kür yaşlarında daha düşük bir dayanım gelişimi

saptanmaktadır. Bu durum, seyreltme etkisi olarak bilinmektedir. Bu durumun muhtemel bir neticesidir ki, %5 MK ikameli karışımlarda %2.5'e kıyasen kısmi bir düşüş elde edilmiş olup, bu durum belirtilen seyreltme etkisi mekanizmasına bağlı olabilmektedir. Seyreltme etkisi matris içerisindeki ikame oranına doğrudan bağlıdır. Düşük alüminat fazlı bağlayıcı sistemlerde (mevcut çalışma için sadece çimento içeren karışımlarda) MK'nin sadece az bir kısmı reaksiyonlara katılmaktadır. Böylece, daha yüksek MK ikame durumunda çimento klinkeri içeriğinde azalma oluşmakta ve dolayısıyla hidratasyon ürünlerinde azalma elde edilmektedir. Belirtilenlere ilave olarak, aynı su/bağlayıcı oranında, MK'nin kendiliğinden bağlayıcı özelliği olmadığı için MK'nin çimento yerine ikame durumunda çimento tanecikleriyle reaksiyona giren serbest su miktarını artırdığından dolayı ikame durumuna göre dayanımda farklı oranlarda azalma gözlemlenebilmektedir.

Şekil 4.1'de görüldüğü üzere, kür yaşına bakılmaksızın, UK ikame oranı arttıkça PÇ'ye kıyasen UK kaynaklı alüminat fazında artış oluştuğundan dolayı kimyasal etki neticesinde oluşan hidratasyon ürünlerinde artış oluşmasının bir neticesi olarak hem erken yaş hem de ileriki dönem dayanım gelişiminde belirgin düzeyde artışlar elde edilmiştir (De ve ark., 2010; Wang ve ark., 2018; Aashay ve ark., 2016). MK'nin puzolanik malzeme ile olan sinerjisi, MK ve UK ikame oranlarına ilave olarak puzolanik malzemedeki alüminat fazına da bağlıdır. Tüm bu parametrelere bağlı olarak alüminat fazı MK ile reaksiyon göstererek ilave hidratasyon ürünlerini, yani karbonat gruplarında oksijen atomları ve ara katman suları arasında güçlü hidrojen bağları olan özel bir kristal yapıya sahip bir madde olan hemi- ve monokarboalüminatları oluşturmaktadır (Moon ve ark., 2012; De ve ark., 2011). Yüksek hacimde UK ile birlikte MK içeren katkılı çimento harçlarında ağırlıklı olarak kimyasal etkinin bir neticesi olarak basınç dayanımı gelişiminde göze çarpan belirgin bir katkı elde edilmiştir. Örneğin, MK_0.0_UK/PC_0.0 (MK içermeyen PÇ'li çimento harcı karışımı) ve MK_2.5_UK/PC_0.54 (%35 oranında UK ve %2.5 oranında da MK içeren çimento harçları) karışımlarının 90 günlük basınç dayanımı değerleri sırasıyla 43.2 MPa ve 51.9 MPa'dır. Böylece %35 UK'li (daha yeşil ve doğa dostu) ve %2.5 MK ikameli katkılı çimento harcıyla, CEM I 42,5 tipli çimento ile üretilen harçlara kıyasen, uzun dönemde daha yüksek dayanım elde edilmiştir. Buna binaen, MK minerali kullanımıyla yüksek hacimde UK içeren katkılı çimentolar hem nispeten daha düşük karbon ayak izi hem de daha yüksek basınç dayanımıyla yüksek bir katma değer sağlayabilmektedir (Nath ve ark., 2018; Hosan ve Shaikh, 2020; Tosti ve ark., 2018).



Şekil 4. 1. 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük harç numuneleri ortalama basınç dayanımı değerleri



Şekil 4. 2. (Devam)

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

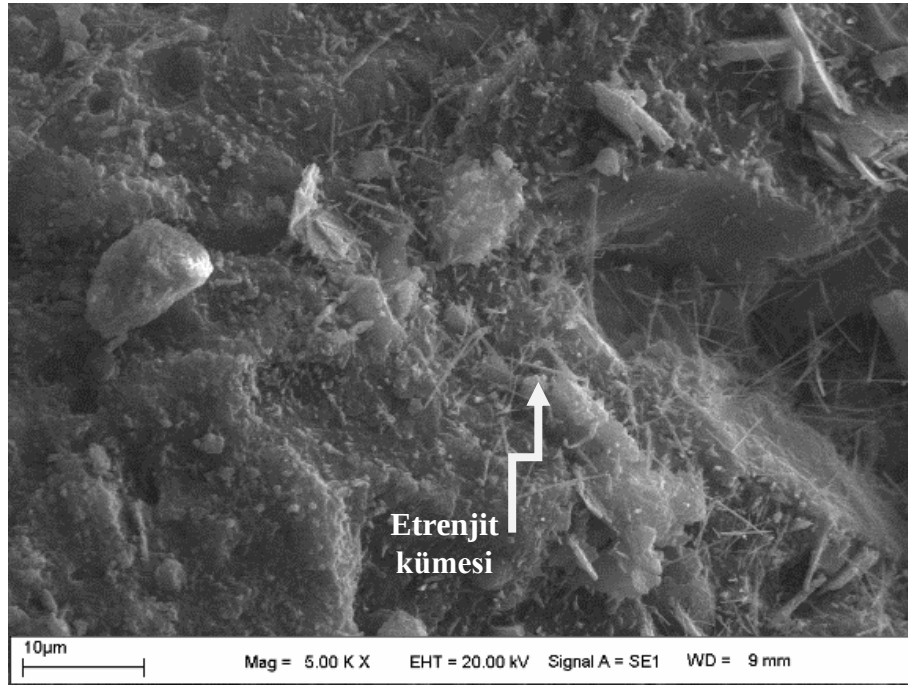
UK içeren/içermeyen çimento bazlı harçların 180 günlük kür yaşları için MK taneciklerinin hidrasyon mekanizması üzerine etkisini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile mikroyapısal inceleme yapılmıştır. Bu amaç

doğrultusunda, basınç dayanımı itibarıyla genel olarak en iyi sonuçların elde edildiği %2.5 MK içeren karışımların (UK kullanım oranına bakılmaksızın) ve MK içermeyen PÇ'li çimento harçlarının SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.2'de görüldüğü üzere, bir nevi kontrol karışımı olan MK_0.0_UK/PC_0.0 kodlu karışıma kıyasen %2.5 oranında MK'nin ikame edildiği MK_2.5_UK/PC_0.0 kodlu karışımda daha fazla etrenjit oluşumu gözlemlenmiştir. Etrenjit, alçıtaşı ve alüminat fazı arasında gelişen reaksiyonlar neticesinde oluşmakta ve alçıtaşı tüketildiğinde arta kalan alüminat fazı etrenjit ile reaksiyona girmekte ve böylece monosülfat ya da AFm oluşmaktadır. CaCO_3 kaynağı olarak MK varlığında; MK, çimento ve/veya puzolanik malzemelerin alüminat fazı ile reaksiyona girmekte hemi- veya monokarboalüminatları oluşturmaktadır ki dolaylı olarak etrenjitin tekrar ayrışması engellenmiş olmaktadır. Böylece, MK'nin matris içerisinde bulunmasıyla etrenjit oranında artış elde edilmiştir (Weerdts ve ark., 2011). Etrenjit oluşumu/ayrışması itibarıyla mevcut çalışmada SEM ile elde edilen sonuçlar (Şekil 4.2) yukarıda belirtilen literatür sonuçlarını destekler niteliktedir.



a) MK_0.0_UK/PC_0.0

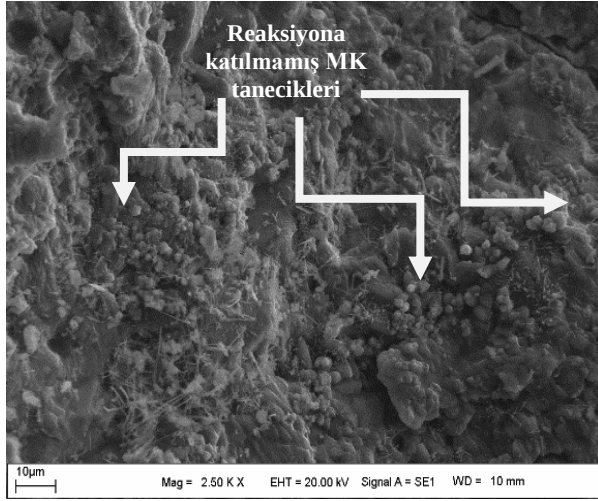
Şekil 4. 3. Etrenjit oluşumu



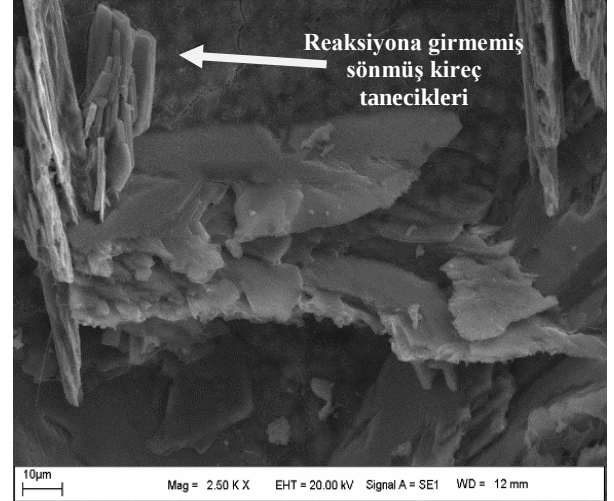
b) MK_2.5_UK/PC_0.0

Şekil 4. 4. (Devam)

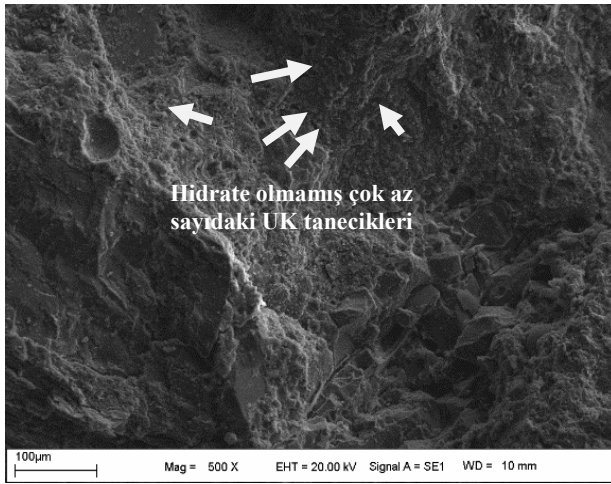
Bunlara ilave olarak, Şekil 4.3'te verilen SEM görüntülerinde görüldüğü üzere reaksiyona katılmamış MK tanecikleri ve hidratasyon reaksiyonları sonucunda oluşup pozolanik reaksiyona katılmamış sönmüş kireç bileşiği sırasıyla en fazla UK'nin ikame edildiği MK_2.5_UK/PC_1.0 (Şekil 4.3-a) ve MK_0.0_UK/PC_0.0 (Şekil 4.3-b) karışımlarında tespit edilmiştir. Reaksiyonlarda rol almamış MK tanecikleri (i) % 2.5 ikame oranının yüksek geldiğine (basınç dayanımı sonuçlarında da %2.5 ve üzeri MK ikamesinde çok az veya hiç gelişim gözlemlenmemiş olması bu ihtimali daha yüksek tutmakla birlikte) ve/veya (ii) yüksek Wan der Wall kuvvetleri etkisinden dolayı topaklaştığına bir delil olabilir. Ayrıca, 180 günlük kür yaşındaki bazı harçların SEM görüntülerinde hidrate olmamış çok az sayıda UK taneciklerine de rastlanılmıştır (Şekil 4.3-c). Demirhan (2020), CaCO_3 kaynağının hem sönmüş kireç hem de karboalüminat içeriğini etkilediğini tespit etmiştir ki hidratasyon reaksiyonları neticesinde oluşmuş olan sönmüş kireç kimyasal etki neticesinde oluşan kalsiyum hemikarboalüminat (Hc) tarafından tüketilmektedir. Ayrıca, 7 gün ve sonrasında yüksek zirvelerde Hc gözlemlenirken kademeli olarak azalarak yerine monokarboalüminat (Mc) oluşur (Ipavec ve ark., 2016). Mevcut çalışmanın bulguları belirtilen literatür çalışmasıyla uyumlu çıkmış olup, Şekil 4.3-d ve Şekil 4.3-e'de verilen SEM görüntüsünde görüldüğü üzere, 180 günlük harç numunelerinin matrisleri içerisinde Mc tespit edilmiş ve bu durum yukarıda belirtilen ifadeleri teyit eder niteliktedir.



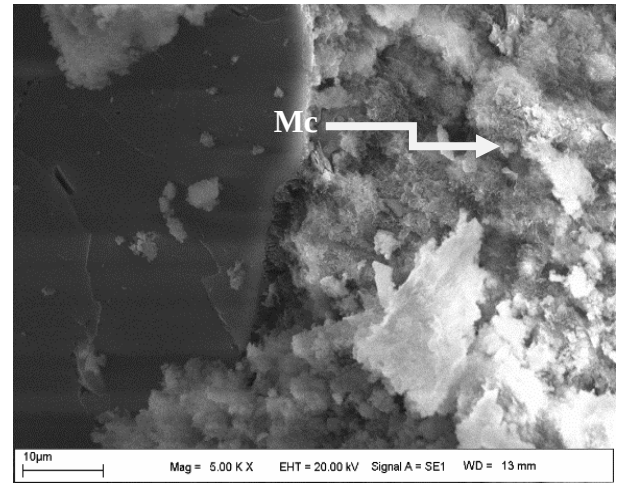
a)



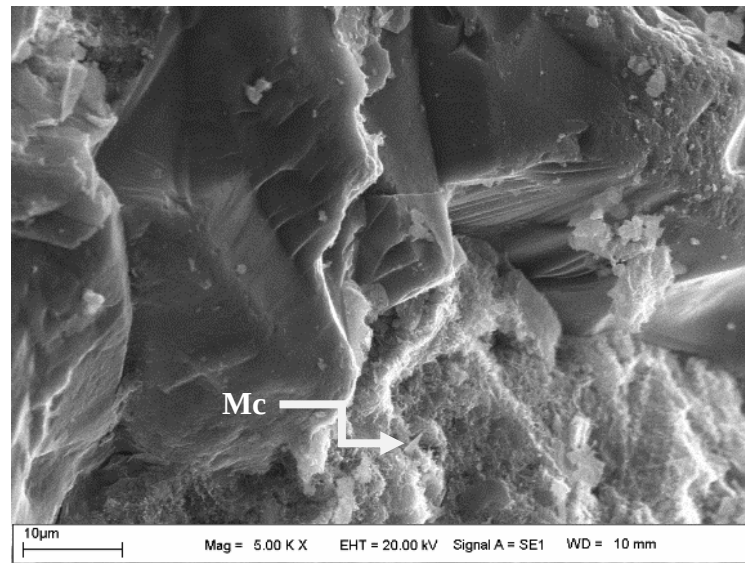
b)



c)



d)



e)

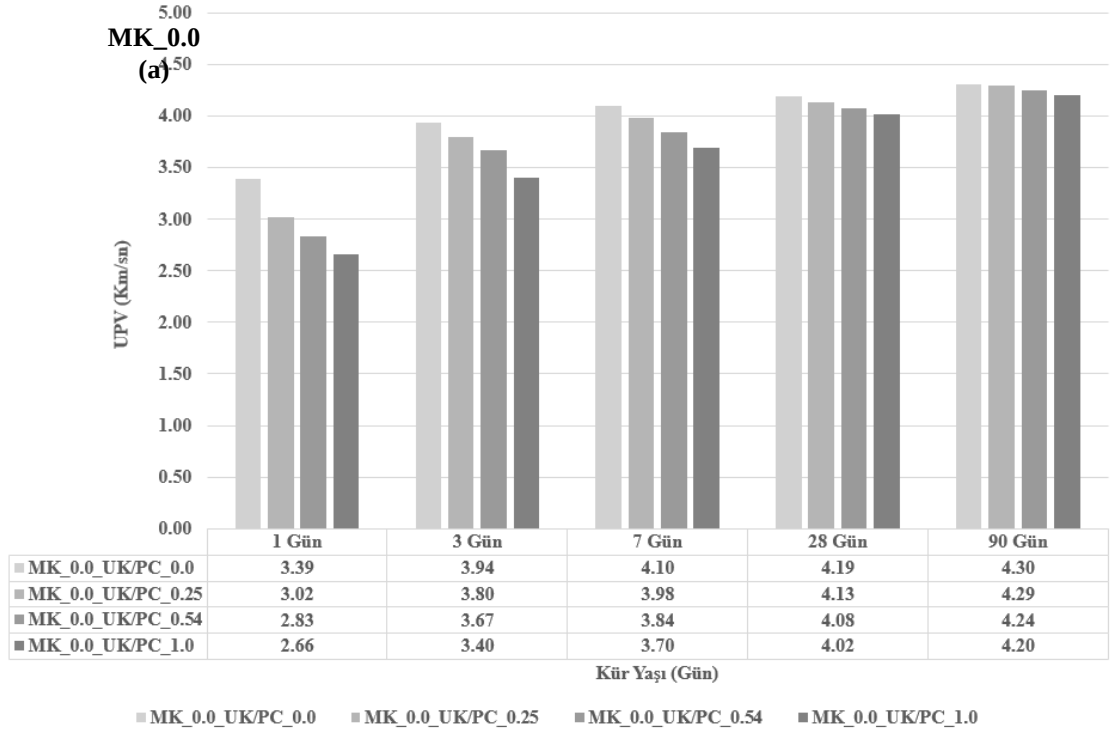
Şekil 4. 5. SEM görüntüleri

4.3. Ultrases Dalgası Geçiş Hızı (UPV)

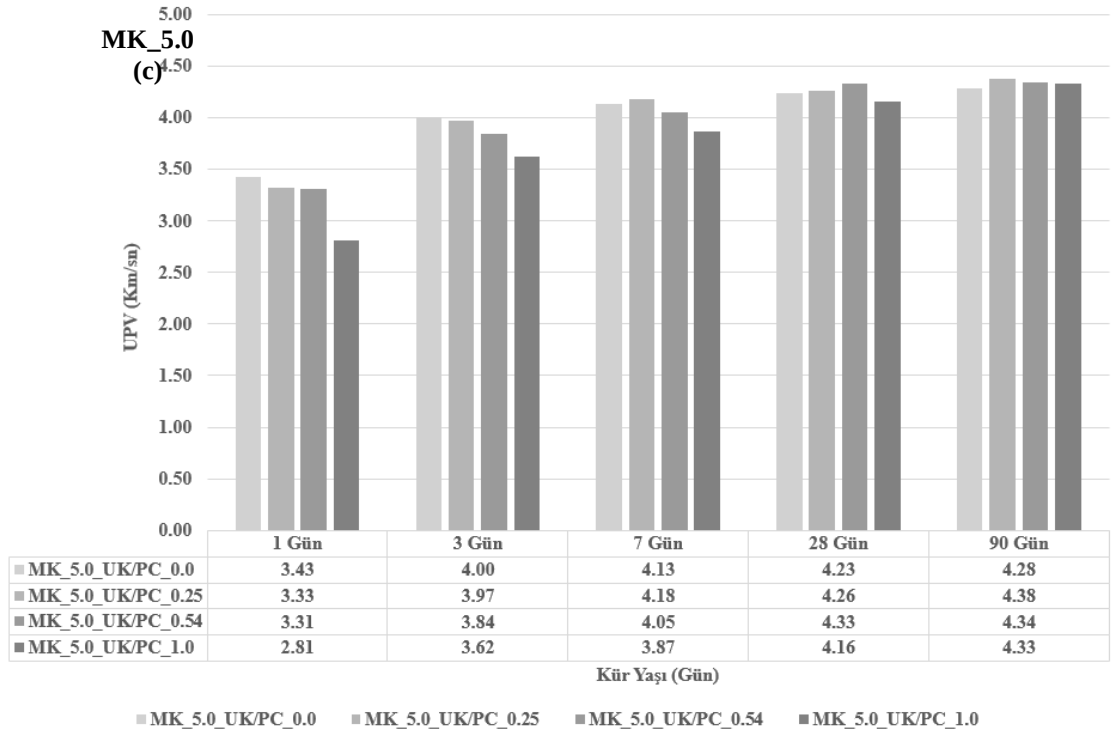
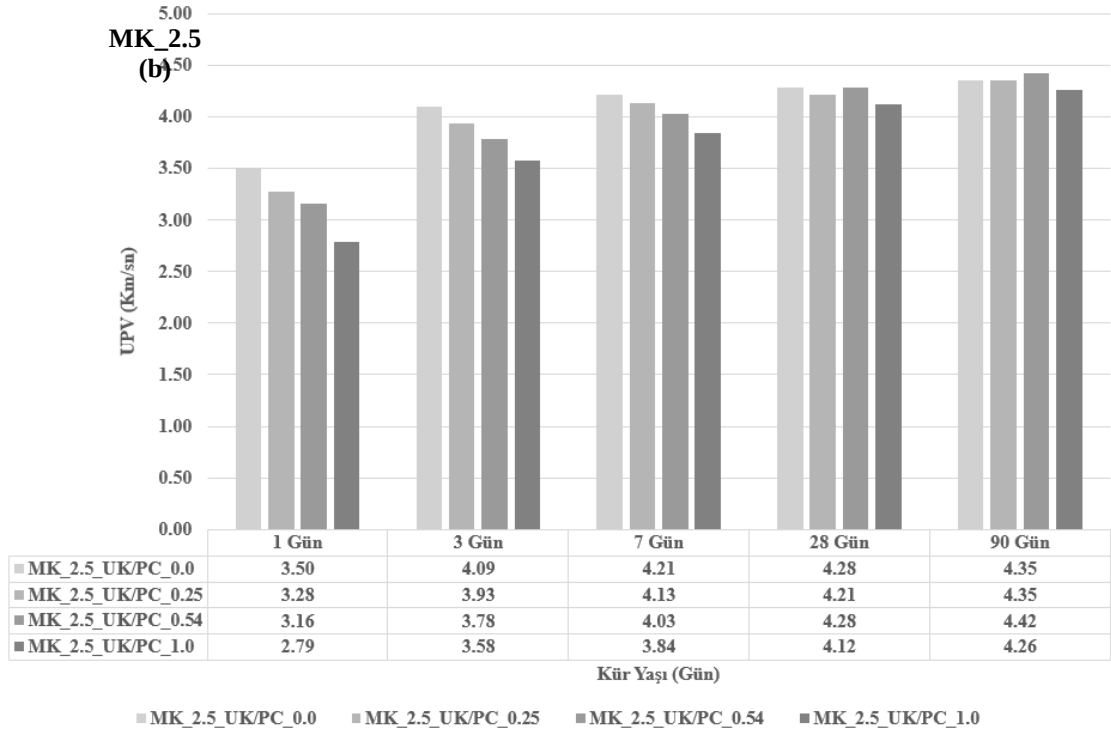
UPV deneyi; tahribatsız bir deney yöntemi olup, çimento bazlı malzemelerin kalite, homojenlik, üniformite, mikroçatlak ve porozite gibi mikroyapısal özelliklerin tespit edilmesi için kullanılan bir deneydir (Sumesh ve ark., 2017; Domingo ve Hirose, 2009; Karagol ve ark., 2013). 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük kür yaşları için UPV test sonuçları UK ve MK ikame oranlarına göre Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4'te görüldüğü üzere, MK kullanım oranına bakılmaksızın UK ikame oranının artması UPV değerlerinin düşmesi ile neticelenmiştir. Bu durum, UK'nin düşük puzolanik reaktivitesinden (Mohammed ve ark., 2018) ve yüksek oranda ikame durumunda da seyreltme etkisi oluşmasından dolayı daha az yoğun ve mikroyapısal gelişimi tamamlanmamış bir sistem (Rao ve ark., 2016) ve dolayısıyla daha düşük UPV değerleriyle neticelenmiştir. Devam etmekte olan hidrasyon reaksiyonlarının bir neticesi olarak UK ve MK kullanım oranına bakılmaksızın, erken yaş UPV değerleri arasındaki fark ileriki dönem UPV sonuçları arasındaki farktan daha yüksek tespit edilmiştir. Bu nedenle, artan hidrasyon reaksiyonları ve hidrasyon ürünlerinin neticesinde en yüksek UPV sonuçları ileriki yaşlarda elde edilmiştir. (i) MK'nin bir nevi filler etkisi, (ii) hidrasyon reaksiyonları neticesinde C-S-H jel oluşumları ve (iii) puzolanik reaksiyon ile kimyasal etkinin de (MK+toplam alüminat fazı) bir neticesi olarak oluşan ilave hidrasyon ürünleri neticesinde gözenek yapısında azalma meydana gelmiş ve bu durum da ileriki yaşlar için daha yüksek UPV değerleri ile neticelenmiştir (Zareei ve ark., 2019). UK içermeyen karışımlarda, MK kullanım oranı arttıkça seyreltme etkisinin de bir neticesi olarak mikroyapısal yoğunlukta bir azalma oluşmuş ve MK kullanım oranı artışıyla birlikte UPV değerlerinde kısmî bir azalma gözlemlenmiş olup, genel olarak en yüksek değerler MK ikame oranının %2.5 olduğu karışımlarda tespit edilmiştir.

Yukarıda belirtilenlere ilave olarak, özellikle 3 günlük kür yaşında, normal hidrasyon reaksiyonlarına ilave olarak hem çekirdeklenme etkisi (MK+ C_3S etkileşimi) hem de kimyasal etkinin (MK+toplam alüminat fazı) kombine etkisiyle ilave hidrasyon ürünlerindeki artışın bir neticesi olarak erken yaş UPV değerlerinde artış elde edilmiştir. Buna ilave olarak, UK ikame oranı arttıkça (basınç dayanımı kısmında da belirtildiği üzere) alüminat fazı artması sonucu, kimyasal etkinin ilave hidrasyon ürünleri neticesinde UPV sonuçlarında artış tespit edilmiştir.

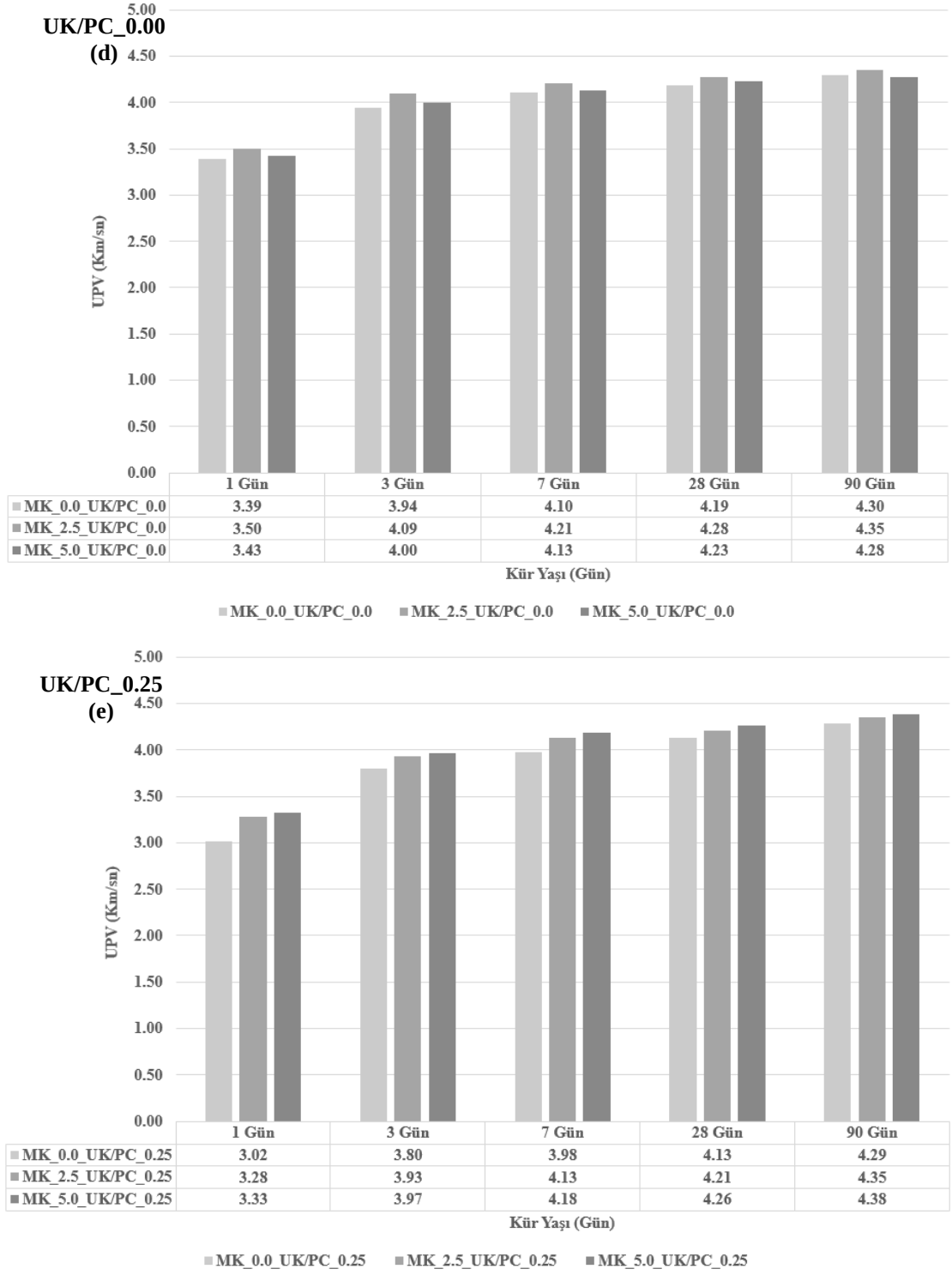
Hem çekirdeklenme hem de kimyasal etkinin birleşik etkisiyle 28 ve 90 günlük kür yaşları için MK_0.0_UK/PC_0.0 (100% Çimento) karışımına kıyasen MK_2.5_UK/PC_1.0 (50% PÇ+50% UK) karışımında UPV test sonucu itibariyle neredeyse aynı mikroyapısal özellik elde edilmiştir. Çimento bazlı malzemelerin mikroyapısal kalitesi UPV sonuçları 4.5 km/sn., 3.5-4.5 km/sn., 3.0-3.5 km/sn., 2.0-3.0 km/sn. ve 2.0 km/sn.'den küçük olmasına göre sırasıyla mükemmel, iyi, normal, kötü ve çok kötü olarak sınıflandırılmaktadır (Belaribi ve ark., 2016). UK ikame oranına bakılmaksızın, MK içeren 28 günlük tüm karışımların UPV test sonuçları 4.0 km/sn.'den yüksek tespit edilmiştir. Malhotra (Malhotra, 1976) çimento bazlı malzemelerde UPV değer aralığının 3.66–4.58 km/sn. olması durumunda çimento bazlı malzemenin iyi bir dayanıklılık sergileyeceğini tespit etmiştir. Mevcut deneysel araştırmada, UPV sonuçları 4.0 km/sn.den yüksek olarak üretildiği için tüm karışımlar dayanıklı bir harç olarak sınıflandırılabilir (Mohseni ve ark., 2015) yani “iyi” olarak değerlendirilebilir.



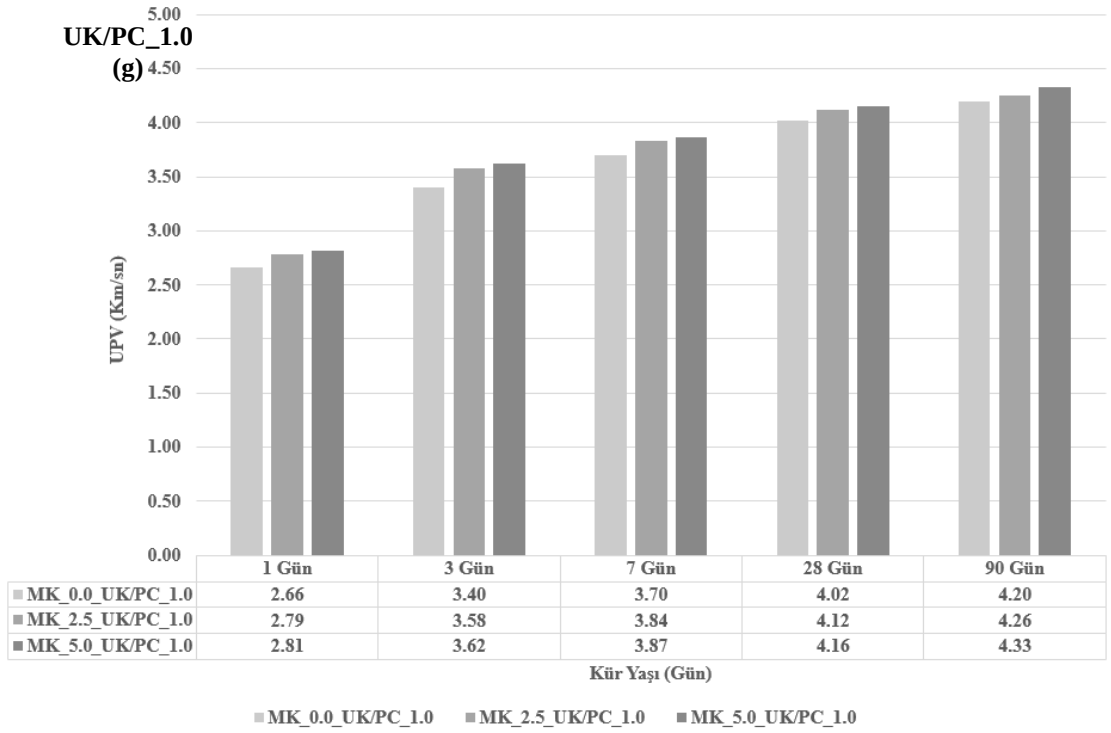
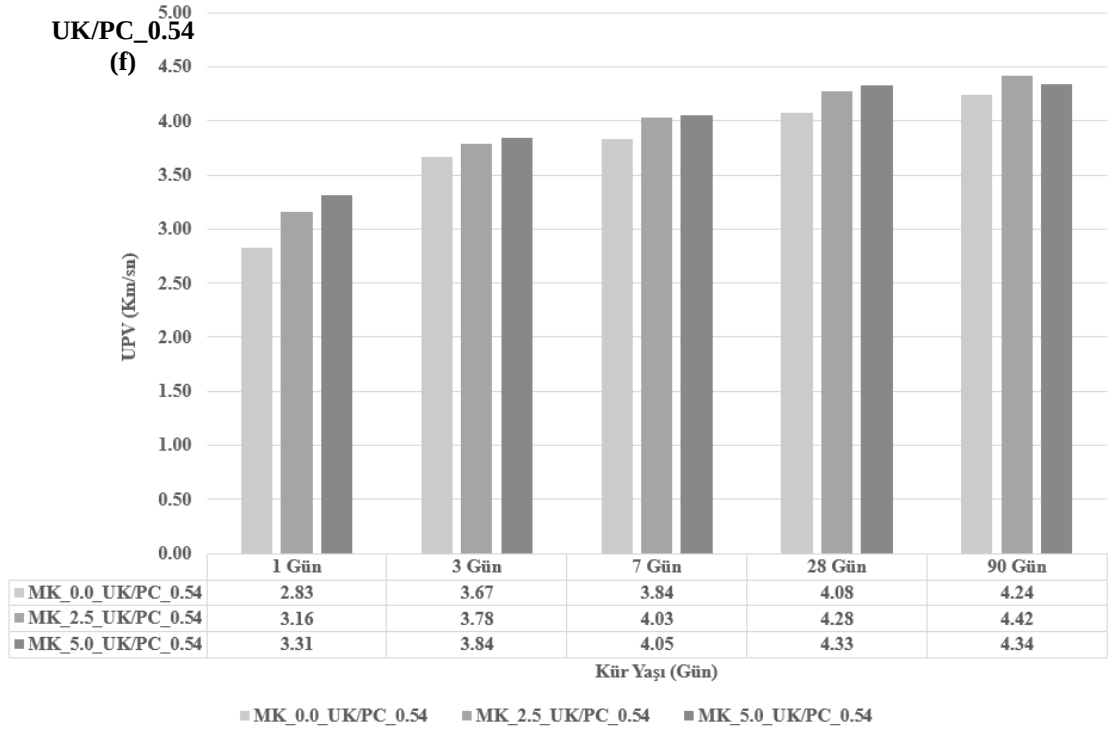
Şekil 4. 6. 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük UPV sonuçları



Şekil 4. 7. (Devam)



Şekil 4. 8. (Devam)



Şekil 4. 9. (Devam)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

%50 ikame oranına kadar yüksek hacimde uçucu kül içeren katkılı çimentolarda mikronize kalsitin harç düzeyindeki çimento bazlı sistemlerde harç numunelerinin hem sertleşmiş hem de mikroyapısal özellikleri üzerine olan etkisi mevcut çalışmada incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre aşağıda verilen sonuçlara varılmıştır;

- MK içeren uçucu külsüz karışımlarda MK ikame oranı arttıkça seyreltme etkisinin bir neticesi olarak basınç dayanımında aynı veya kısmi bir düşüş tespit edilmiştir.
- MK_0.0_UK/PC_0.0 [MK içermeyen PÇ'li çimento harcı karışımı] ve MK_2.5_UK/PC_0.54 [%35 oranında UK yani, UK/PÇ oranı $\frac{35}{65}=0.54$ oranındaki karışım ve %2.5 oranında MK içeren çimento harçları] karışımlarının 90 günlük basınç dayanımı değerleri sırasıyla 43.2 MPa ve 51.9 MPa olup, çimentonun karbon ayak izinde yüksek seviyede bir azalma elde edilmiştir.
- Genel olarak, dayanıma katkı ve ekonomi itibarıyla, %2.5 ikame oranındaki MK içeren karışımlarda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.
- SEM görüntülerinde, alüminat fazı MK tarafından tüketildiğinden ve etrenjitin monosülfatlara dönüşmesi engellendiğinden dolayı MK içeren karışımlarda daha fazla etrenjit gözlemlenmiştir.
- Portlandit (sönmüş kireç) kalsiyum hemi-karboalüminat tarafından tüketildiğinden bazı karışımlarda puzolanik reaksiyona girmemiş uçucu kül tanecikleri tespit edilmiştir.
- UPV değerlerinde, kür yaşı ilerledikçe artan hidrasyon ürünlerinden ve gelişen mikroyapısal şartlardan dolayı UPV değerlerinde artış elde edilirken UK ikame artışıyla birlikte azalış saptanmıştır.
- MK'nin etki mekanizmalarının bir neticesi olarak 28 ve 90 günlük kür yaşları için MK_0.0_UK/PC_0.0 (100% Çimento) karışımına kıyasen MK_2.5_UK/PC_1.0 (50% PÇ+50% UK) karışımında UPV test sonucu itibarıyla neredeyse aynı mikroyapısal özellik elde edilmiştir.

5.2. Öneriler

Mevcut deneysel çalışmadan elde edilen sonuçların TGA/TDA analizi gibi analizler aracılığıyla da incelenmesi ve akabinde *elde edilecek yeni deneysel sonuçlar* ve *mevcut deneysel çalışmadan elde edilen sonuçların* teyit edilmesi önerilmektedir. Bir de, yüksek hacimde kullanılan uçucu kül nedeniyle hem daha ekolojik hem de daha ekonomik olarak elde edilen çimentolarda mikronize kalsit kullanılması ile ne düzeyde bir maliyet değişimi elde edildiğinin de incelenmesi ayrıca önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aashay, A., Gaurav, S., Narayanan, N., 2016, Ternary blends containing slag and interground/blended limestone: hydration, strength, and pore structure, *Constr. Build. Mater.* (102), 113–124.
- Abdullah, A., Mohammed, A., 2019, Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review.
- Akçaözoğlu, K., & Güldür, Ş. E., 2017 Mikronize Kalsit ve Uçucu Kül Katkısının Beton Özelliklerine Etkisinin Araştırılması, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(2), 658-668.
- Alhozaimy, A.M., 2009, Effect of absorption of limestone aggregates on strength and slump loss of concrete, *Cem. Concr. Compos.*, (31), 470–473.
- Almusallam, A.A., Beshr, H., Maslehuddin, M., Al-Amoudi, O.S.B., 2004, Effect of silica fume on the mechanical properties of low quality coarse aggregate concrete, *Cem. Concr. Compos.*, (26), 891–900.
- Anonymous, 2016, Geological Survey (Ed.), Mineral commodity summaries 2016, Government Printing Office, Virginia.
- Aqel M., Panesar D.K., Hydration kinetics and compressive strength of steamcured cement pastes and mortars containing limestone filler, *Constr. Build. Mater.* 113 (2016) 359–368.
- Aquino, C., Inoue, M., Miura, H., Mizuta, M., Okamoto, T., 2010, The effects of limestone aggregate on concrete properties, *Constr. Build. Mater.*, (24), 2363–2368.
- Arioz, O., 2007, Effects of elevated temperatures on properties of concrete, *Fire Safety J.*, (42), 516–522.
- Belaribi, H., Mellas, M., Rahmani, F., 2016, the relationship between the compressive strength and ultrasonic pulse velocity concrete with fibers exposed to high temperatures, in: Third Int Conf Energy, *Mater Appl Energ Pollut.*, 158–164.
- Ben, H.M., De, W.K., Lothenbach, B., 2010, Quantification of the degree of reaction of fly ash, *Cem. Concr. Res.* 40 (11), 1620–1629.
- Bentz, D. P., Ardani, A., Barrett, T., Jones, S. Z., Lootens, D., Peltz, M. A., ... & Weiss, W. J., 2015, Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete, *Construction and Building Materials*, (75), 1-10.

- Bentz, D. P., Ferraris, C. F., Jones, S. Z., Lootens, D., & Zunino, F., 2017, Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance, *Cement and Concrete Composites*, 78, 43-56.
- Bentz, D. P., Sato, T., De la Varga, I., & Weiss, W. J., 2012, Fine limestone additions to regulate setting in high volume fly ash mixtures, *Cement and Concrete Composites*, 34(1), 11-17.
- Bentz, D.P., Ardani, A., Barrett, T., Jones, S.Z., Lootens, D., Peltz, M.A., Sato, T., Stutzman, P.E., Tanesi, J., Weiss, W.J., 2015, Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete, *Constr. Build. Mater.*, (75), 1–10.
- Bentz, D.P., Ferraris, C.F., Jones, S.Z., Lootens, D., Zunino, F., 2017, Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance, *Cem. Concr. Compos.*, (78), 43–56.
- Berodier, E. S. K. S. G., & Scrivener, K., 2014, Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C- S- H, *Journal of the American Ceramic Society*, 97(12), 3764-3773.
- Beshr, H., Almusallam, A.A., Maslehuddin, M., 2003, Effect of coarse aggregate quality on the mechanical properties of high strength concrete, *Constr. Build. Mater*, (17), 97–103.
- Bizzozero, J., Scrivener, K.L., 2015, Limestone reaction in calcium aluminate cement–calcium sulfate systems, *Cem. Concr. Res.*, (76), 159–169.
- Bonavetti, V.L., Rahhal, V.F., Irassar, E.F., 2001, Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements, *Cem. Concr. Res.*, (31), 853–859.
- Bosiljkov, V.B., 2003, SCC mixes with poorly graded aggregate and high volume of limestone filler, *Cem. Concr. Res.*, (33), 1279–1286.
- Caballero, C.E., Sanchez, E., Cano, U., Gonzalez, J.G., 2000, On the effect of fly ash on the corrosion properties of reinforced mortars, *Corros. Rev.*, (18), 105–112.
- Camiletti, J., Soliman, A. M., & Nehdi, M. L., 2013, Effects of nano-and micro-limestone addition on early-age properties of ultra-high-performance concrete, *Materials and Structures*, 46(6), 881-898.
- Camiletti, J., Soliman, A.M., Nehdi, M.L., 2013, Effect of nano-calcium carbonate on early-age properties of ultra-high-performance concrete, *Mag. Concr. Res.*, (65), 297–307.

- Camiletti, J., Soliman, A.M., Nehdi, M.L., 2013, Effects of nano- and micro-limestone addition on early-age properties of ultra-high-performance concrete, *Mater. Struct.*, (46), 881–898.
- Cao, M., Ming, X., He, K., Li, L., & Shen, S., 2019, Effect of macro-, micro-and nano-calcium carbonate on properties of cementitious composites—A review. *Materials*, 12(5), 781.
- Cao, M., Xu, L., Zhang, C., 2016, Rheology, fiber distribution and mechanical properties of calcium carbonate (CaCO₃) whisker reinforced cement mortar, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, (90), 662–669.
- Chang, Z., Song, X., Munn, R., Marosszeky, M., 2005, Using limestone aggregates and different cements for enhancing resistance of concrete to sulphuric acid attack, *Cem. Concr. Res.*, (35), 1486–1494.
- Chowaniec, O., 2012, Limestone Addition in Cement. Ph.D. Thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Switzerland.
- Craeye, B., Schutter, G.D., Desmet, B., Vantomme, J., Heirman, G., Vandewalle, L., Kadri, E., 2010, Effect of mineral filler type on autogenous shrinkage of self compacting concrete, *Cem. Concr. Res.* 40 (6), 908–913.
- Cyr M., Lawrence P., Ringot E., Efficiency of mineral admixtures in mortars Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 264–277.
- Çiftçi, M., and Demirhan, S. (2021). Effect of nano type and slag replacement level on cement mortars. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(2), 482-496.
- Dale, P.B., Ahmad, A., Tim, B., Scott, Z.J., Didier, L., Max, A.P., Taijiro, S., Paul, E.S., Jussara, T., Weiss, W.J., 2015, Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete, *Constr. Build. Mater.* (75), 1–10.
- Damidot, D., Lothenbach, B., Herfort, D., Glasser, F.P., 2011, Thermodynamics and cement science, *Cem. Concr. Res.* 41 (7), 679–695.
- Dayı, M., Aruntaş, H., Çavuş, M., & Şimşek, O., 2013, Zeolit, Uçucu Kül Ve Atık Cam Malzemelerin Portland Kompoze Çimento Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28(3).

- Demir, İ., 2010, Alkali-silika reaksiyonu etkisine maruz aynı oranda silis dumanı ve uçucu kül içeren harçların mekanik özellikleri, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 25(4).
- Demirhan, S. (2017). Nano Malzemeler İle Modifiye Edilmiş Yüksek Performanslı Hibrid Lif Donatılı Betonlar (Doctoral dissertation, Doktora Tezi).
- Demirhan, S. (2020). Combined Effects of Nano-Sized Calcite and Fly Ash on Hydration and Microstructural Properties of Mortars. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(6), 1051-1067.
- Deschner F., Winnefeld F., Lothenbach B., Seufert S., Schwesig P., Dittrich, S., Neunhoeffter F.G., Neubauer J., Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash, *Cem. Concr. Res.* 42 (10) (2012) 1389–1400.
- Deschner, F., Winnefeld, F., Lothenbach, B., Seufert, S., Schwesig, P., Dittrich, S., Neunhoeffter, F.G., Neubauer, J., 2012, Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash, *Cem. Concr. Res.*, 42 (10), 1389–1400.
- Domingo, R., Hirose, S., 2009, Correlation Between Concrete Strength and Combined Nondestructive Tests for Concrete Using High-Early Strength Cement, Tokyo Institute of Technology (3), 1-8
- Dorum, A., Koçak, Y., Yılmaz, B., & Uçar, A., 2010, Uçucu Kül Katkılı Çimento Hidratasyonuna Elektrokinetik Özelliklerin Etkisi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 25(3).
- Duval, R., 2002, Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars, *Materials Journal*, 99(2), 138-142.
- Farzadnia, N., Abang Ali, A.A., 2013, Demirboga, R. Characterization of high strength mortars with nano alümina at elevated temperatures, *Cem. Concr. Res.*, (54), 43–54.
- Felekoglu, B., 2007, Utilisation of high volumes of limestone quarry wastes in concrete industry (self-compacting concrete case), *Resour. Conserv. Recycl.*, (51), 770–791.
- Gao, D., Li, H., 2015, Compressive stress-strain relationship of fiber and nano sized materials reinforced concrete after exposure to high temperature, *China Civ. Eng. J.* (10), 10–20.
- Gao, D., Zhao, L., Chen, G., 2017, Compressive stress-strain relationship of fiber and nanosized material reinforced concrete in high temperature, *China Civ. Eng. J.* (9), 46–58.

- Gao, D., Zhao, L., Chen, G., 2018, Flexural behavior of fiber and nanoparticle reinforced concrete at high temperatures, *Fire Mater.*, (42), 725–740.
- Ge, Z., Wang, K., Sun, R., Huang, D., Hu, Y., 2014, Properties of self-consolidating concrete containing nano-CaCO₃. *J. Sustain. Cement-Based Mater.* (3), 191–200.
- Ghrichi, M., Kenai, S., Said-Mansour, M., 2007, Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements, *Cem. Concr. Compos.*, (29), 542–549.
- Han, T., Wang, H., Jin, X., Yang, J., Lei, Y., Yang, F., Yang, X., Tao, Z., Guo, Q., Liu, L., 2015, Multiscale carbon nanosphere–carbon fiber reinforcement for cement-based composites with enhanced high-temperature resistance, *J. Mater. Sci.*, (50), 2038–2048.
- Heikal, M., El-Didamony, H., & Morsy, M. S, 2000, Limestone-filled pozzolanic cement, *Cement and Concrete Research*, 30(11), 1827-1834.
- Hosan, A., Shaikh, F. U. A., 2020, Influence of nano-CaCO₃ addition on the compressive strength and microstructure of high volume slag and high volume slag-fly ash blended pastes, *Journal of Building Engineering*, 27, 100929.
- Ipavec, A., Gabrovšek, R., Vuk, T., Kaučič, V., Maček, J., & Meden, A., 2011, Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite- Containing Portland Cement, *Journal of the American Ceramic Society*, 94(4), 1238-1242.
- Irassar, E. F., 2009, Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler—A review, *Cement and Concrete Research*, 39(3), 241-254.
- Jayapalan, A.R., Lee, B.Y., Kurtis, K.E., 2013, Can nanotechnology be ‘green’? Comparing efficacy of nano and microparticles in cementitious materials, *Cem. Concr. Compos.*, (36), 16–24.
- Kara, İ. B., 2020, Kalsitin Çimento İkame Malzemesi Olarak Kullanımının Basınç Dayanımına Etkisi, *Journal of Investigations on Engineering and Technology*, 3(1), 10-16.
- Karagol, F., Demirboga, R., Kaygusuz, M.A., Yadollahi, M.M, Polat, R., 2013, The influence of calcium nitrate as antifreeze admixture on the compressive strength of concrete exposed to low temperatures, *Cold Reg. Sci. Technol.* (89), 30–35.
- Katz, A., & Baum, H., 2006, Effect of high levels of fines content on concrete properties, *ACI Materials Journal*, 103(6), 474.
- Kenai, S., Soboyejo, W., Soboyejo, A., 2004, Some engineering properties of limestone concrete, *Mater. Manuf. Process*, (5), 949–961.

- Kocaba, V., Gallucci, E., Scrivener, K.L., 2012, Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (3), 511–525.
- Lertwattanaruk, P., Sua-iam, G., Makul, N., 2018, Effects of calcium carbonate powder on the fresh and hardened properties of self-consolidating concrete incorporating untreated rice husk ash. *J. Clean. Prod.*, (172), 3265–3278.
- Li, W.G., Huang, Z.Y., Zu, T.Y., Shi, C.J., Duan, W.H., Shah, S.P., 2016, Influence of nanolimestone on the hydration, mechanical strength, and autogenous shrinkage of Ultrahigh-performance concrete, *J. Mater. Civil Eng.* 28 (1).
- Liu, X., Chen, L., Liu, A., & Wang, X., 2012, Effect of nano- CaCO_3 on properties of cement paste, *Energy Procedia*, (16), 991–996.
- Lothenbach B., Scrivener K.L., Hooton, R.D., Supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Res.*, 41 (12) (2011) 1244–1256.
- Ma, Q., Guo, R., Zhao, Z., Lin, Z., He, K., 2015, Mechanical properties of concrete at high temperature—A review, *Constr. Build. Mater.*, (93), 371–383.
- Makar, J.M., Beaudoin, J.J., Trischuk, K., Chan, G.W., Torres, F., 2012, Effect of n- CaCO_3 and metakaolin on hydrated Portland cement, *Adv. Cem. Res.* (24), 211–219.
- Malhotra, V.M., 1976, Testing Hardened Concrete: Nondestructive Methods, Iowa State University Press.
- Maslehuddin, M., Sharif, A.M., Shameem, M., Ibrahim, M., Barry, M.S., Comparison of properties of steel 2003, Slag and crushed limestone aggregate concretes, *Constr. Build Mater.*, (17), 105–112.
- Matschei, T., Lothenbach, B., & Glasser, F. P., 2007, The role of calcium carbonate in cement hydration, *Cement and Concrete Research*, 37(4), 551–558.
- Medjigbodo, G., Rozière, E., Charrier, K., Izoret, L., Loukili, A., 2018, Hydration, shrinkage, and durability of ternary binders containing Portland cement, limestone filler and metakaolin, *Constr. Build. Mater.*, (183), 114–126.
- Menendez, G., Bonavetti, V., Irassar, E.F., 2003, Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag, *Cem. Concr. Compos.*, (25), 61–67.
- Meyer, C., 2009, The greening of the concrete industry, *Cement and Concrete Composites*, 31(8), 601–605.

- Mishra, G., 2016, What is Ultrasonic Testing of Concrete for Compressive Strength? [online], <https://theconstructor.org/concrete/ultrasonic-test-on-concrete/2847/> [Ziyaret Tarihi: 4 Nisan 2021].
- Mohammed, B. S., Adamu, M., & Liew, M. S., 2018, Evaluating the effect of crumb rubber and nano silica on the properties of high volume fly ash roller compacted concrete pavement using non-destructive techniques, *Case studies in construction materials* (8), 380-391.
- Mohseni, E., Ranjbar, M.M., Tsavdaridis, K.D., 2015, Durability properties of highperformance concrete incorporating nano-TiO₂ and fly ash, *Am. J. Eng. Appl. Sci*, 8 (4), 519–526.
- Moon, J., Oh, J. E., Balonis, M., Glasser, F. P., Clark, S. M., & Monteiro, P. J., 2012, High pressure study of low compressibility tetracalcium aluminum carbonate hydrates 3CaO· Al₂O₃· CaCO₃· 11H₂O, *Cement and Concrete Research* 42(1), 105-110.
- Nath, P., Sarker, P. K., Biswas, W. K., 2018, Effect of fly ash on the service life, carbon footprint and embodied energy of high strength concrete in the marine environment, *Energy and Buildings* (158), 1694-1702.
- Nehdi, M., Mindess, S., 1996, Optimization of high strength limestone filler cement mortars, *Cem. Concr. Res.*, 26 (6), 883–893.
- Poppe, A., De Schutter, G., 2005, Cement hydration in the presence of high filler contents, *Cem. Concr. Res.* (35), 2290–2299.
- Rao, S.K., Sravana, P., Rao, T.C., 2016, Experimental studies in ultrasonic pulse velocity of roller compacted concrete pavement containing fly ash and M-sand, *Int. J. Pavement Res. Technol.* 9 (4), 289–301.
- Rode, S., Oyabu, N., Kobayashi, K., Yamada, H., Kühnle, A., 2009, True atomic-resolution imaging of (1014) calcite in aqueous solution by frequency modulation atomic force microscopy, *Langmuir* (25), 2850–2853.
- Sato, T., Beaudoin, J.J., 2011, Effect of nano-CaCO₃ on hydration of cement containing supplementary cementitious materials, *Adv. Cem. Res.*, (23), 33–43.
- Sato, T., Diallo, F., 2018, Seeding effect of nano-CaCO₃ on the hydration of tricalcium silicate. Transportation research record, *J. Trans. Res. Board.*, (2141), 61–67.
- Savva, A., Manita, P., Sideris, K.K., 2005, Influence of elevated temperatures on the mechanical properties of blended cement concretes prepared with limestone and siliceous aggregates, *Cem. Concr. Compos.*, (27), 239–248.

- Scholer, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Zajac, M., 2015, Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder, *Cem. Concr. Compos.*, (55), 374–382.
- Schutter G.D., Effect of limestone filler as mineral addition in self-compacting concrete, in: 36th Conference on our World in Concrete & Structures, 14–16 August 2011, Singapore.
- Scrivener K.L., Lothenbach B., Belie N.D., Grayaert E., Skibsted R., Snellings J., Vollpracht A., TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs – State of the art on methods to determine degree of reaction of SCMs, *Mater. Struct.* 48 (4) (2015) 835–862.
- Scrivener, K. L., Lothenbach, B., De Belie, N., Grayaert, E., Skibsted, J., Snellings, R., & Vollpracht, A., 2015, TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs, *Materials and Structures*, 48(4), 835-862.
- Sellevold, E.J., Bager, D.H., Jensen, E.K., Knudsen, T., 1982, Silica fume-cement pastes: hydration and pore structure, in: *Condensed Silica Fume in Concrete*, Institutt for Bygningsmateriallære, Norges Tekniske Høgskole, Norway, BML, 82.610.
- Shah, S. P., Konsta-Gdoutos, M. S., Metaxa, Z. S., & Mondal, P., 2009, Nanoscale modification of cementitious materials. In *Nanotechnology in Construction* (3), 125-130, Springer, Berlin, Heidelberg.
- Shaikh, F.U.A., Supit, S.W.M., 2014, Mechanical and durability properties of high volume fly ash (HVFA) concrete containing calcium carbonate (CaCO₃) nanoparticles, *Constr. Build. Mater.* (70), 309–321.
- Shaikh, F.U.A., Supit, S.W.M., 2015, Chloride induced corrosion durability of high volume fly ash concretes containing nano particles, *Constr. Build. Mater.* (99), 208–225.
- Silvestre, J., Silvestre, N., de Brito, J., 2016, Review on concrete nanotechnology. *Eur. J. Environ, Civ. Eng.*, (20), 455–485.
- Soroka, I., Setter N., 1976, Calcareous fillers and the compressive strength of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 6 (3), 367–376.
- Sumesh, M., Alengaram, U. J., Jumaat, M. Z., Mo, K. H., & Alnahhal, M. F., 2017, Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and mortar–A review, *Construction and Building Materials* (148), 62-84.

- Şimşek, B., Şimşek, E. H., & Altunok, T., 2013, Bir Çimento Döner Fırın Sistemi Yüzeyinden Isı Kayıplarının Ampirik ve İstatistiki Modellenmesi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28(1).
- Taban, S., & Şimşek, O., 2009, Zeolitik tüf katkı oranı ve deniz suyunun çimentonun fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 24(1).
- Thongsanitgarn, P., Wongkeo, W., Chaipanich, A., & Poon, C. S., 2014, Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: Effect of limestone particle size, *Construction and Building Materials*, (66), 410-417.
- Tosti, L., van Zomeren, A., Pels, J. R., & Comans, R. N., 2018, Technical and environmental performance of lower carbon footprint cement mortars containing biomass fly ash as a secondary cementitious material, *Resources, Conservation and Recycling* (134), 25-33.
- TS EN 197-1, Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri, 2012.
- TS EN 197-1, Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri
- Tsivilis, S., Chaniotakis, E., Badogiannis, E., Pahoulas, G., Ilias, A., 1999, A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements, *Cem.Concr. Res.* (21), 07–116.
- Turk, K., Nehdi, M.L., 2018, Coupled effects of limestone powder and high-volume fly ash on mechanical properties of ECC, *Constr. Build. Mater.*, (164), 185–192.
- Uysal, M., 2012, Self-compacting concrete incorporating filler additives: Performance at high temperatures, *Constr. Build. Mater.*, (26), 701–706.
- Uysal, M., Tanyildizi, H., 2012, Estimation of compressive strength of self compacting concrete containing polypropylene fiber and mineral additives exposed to high temperature using artificial neural network, *Constr. Build. Mater.*, (27), 404–414.
- Vance, K., Aguayo, M., Oey, T., Sant, G., & Neithalath, N., 2013, Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin, *Cement and Concrete Composites*, (39), 93-103.
- Vance, K., Aguayo, M., Oey, T., Sant, G., Neithalath, N., 2013, Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin, *Cem. Concr. Compos.* (39), 93–103.

- Vladimfr, S., Otokar, V., 1975, Thermal decomposition of ettringite under hydrothermal conditions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 357–359.
- Wang, D., Shi, C., Farzadnia, N., Shi, Z., Jia, H., & Ou, Z., 2018, A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. *Construction and Building Materials*, (181), 659-672.
- Wang, D., Shi, C., Wu, Z., Wu, L., Xiang, S., Pan, X., 2016, Effects of nanomaterials on hardening of cement–silica fume–fly ash-based ultra-high-strength concrete, *Adv. Cem. Res.*(28), 555–566.
- Wang, K., & Lomboy, G. R., 2014, Nanoparticle modified concrete materials: opportunities, challenges and prosperities. In *Construction Materials and Structures: Proceedings of the First International Conference on Construction Materials and Structures*, 16.
- Wang, X. Y., 2018, Analysis of hydration and strength optimization of cement-fly ash-limestone ternary blended concrete, *Construction and Building Materials*, (166), 130-140.
- Weerdt, D. K., Haha, M.B., Le Saout, G., Kjellsen, K.O., Justnes, H., Lothenbach, B., 2011, Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, *Cem. Concr. Res.*, (41), 279–291.
- Weerdt, D.K., Justnes H., Kjellsen K.O., Sellevold E.J., 2010, Fly ash-limestone ternary composite cements: synergetic effect at 28 days, *Nordic Concr Res* (42), 51–70
- Wu, Z., Shi, C., Khayat, K.H., Wan, S., 2016, Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra-high strength concrete (UHSC), *Cem. Concr. Compos.*, (70), 24–34.
- Xiao, H., Wang, W., & Goh, S. H., 2017, Effectiveness study for fly ash cement improved marine clay, *Construction and Building Materials*, (157), 1053-1064.
- Yang, H., Che, Y., Leng, F., 2018, High volume fly ash mortar containing nano-calcium carbonate as a sustainable cementitious material: microstructure and strength development, *Sci. Rep.*, (8), 16439.
- Yaşar, E., Erdoğan, Y., Kılıç, A., 2004, Effect of limestone aggregate type and water—Cement ratio on concrete strength, *Mater. Lett.*, (58), 772–777.
- Ye, G., Liu, X., De Schutter, G., Poppe, A. M., & Taerwe, L., 2007, Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes, *Cement and Concrete Composites*, 29(2), 94-102.

- Yeşilmen, S., Al-Najjar, Y., Balav, M.H., Sahmaran, M., Yıldırım, G., Lachemi, M., 2015, Nano-modification to improve the ductility of cementitious composites, *Cem. Concr. Res.*, (76), 170–179.
- Zajac, M., Rossberg, A., Le Saout, G., & Lothenbach, B., 2014, Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Composites*, (46), 99-108.