



Halloysit Nano-Kil, Nano-SiO₂ ve Nano-CaO'in Tekli ve İkili Kullanımının Çimento Esaslı Harçların Özelliklerine Etkileri

Abdul Wakil Qarluq¹, Rıza Polat^{2*}, Fatma Karagöl³

¹ Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID: 0000-0002-9822-7697), wakil.qarluq2010@gmail.com

^{2*} Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID: 0000-0002-8990-035X), rizapolat@atauni.edu.tr

³ Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID: 0000-0003-1760-1972), fatma.karagol@atauni.edu.tr

(İlk Geliş Tarihi 09 Eylül 2020 ve Kabul Tarihi 16 Aralık 2020)

(DOI: 10.31590/ejosat.792365)

ATIF/REFERENCE: Polat, R., Qarluq, A. W. & Karagöl, F. (2020). Halloysit Nano-Kil, Nano-SiO₂ ve Nano-CaO'in Tekli ve İkili Kullanımının Çimento Esaslı Harçların Özelliklerine Etkileri. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (20), 815-826.

Öz

Nano boyutlu malzemeler çok büyük özgül yüzey alanlarına sahip oldukları için kimyasal aktiviteleri oldukça yüksektir. Bu yüksek reaktivite özelliği, çimento esaslı malzemelerin farklı özelliklerinin geliştirilmesinde dikkate değer bir rol oynamaktadır. Ayrıca bu malzemelerin filler etkisi ile gözenekleri doldurma mekanizmaları sayesinde yüksek mikro-yapı yoğunluğu elde edilmektedir. Bu sebeple nano parçacıkların kısmen de olsa çimento ile yer değiştirmesi mekanik ve durabilite özelliklerini geliştirmektedir. Bu amaçla, çimento yerine toplam bağlayıcı ağırlığının %1, %3 ve %5'i oranlarında halloysit nano-kil, nano-SiO₂ ve nano-CaO, tekli ve ikili kullanılarak harç karışımları üretilmiştir. Tüm karışımlarda su/bağlayıcı oranı ise 0.38 olarak seçilmiştir. Üretilen harç numunelerin, 7, 28 ve 60 günlük basınç dayanımları, 28 ve 60 günlük ultrases geçiş hızları ve Langavant yöntemi ile hidrasyon ısısı değerleri tespit edilmiştir. Sonuç olarak, nano malzeme kullanılması durumunda tüm karışımların hem erken yaş hem de ileri yaş basınç dayanımları artmıştır. En yüksek basınç dayanımı %3 halloysit nano-kil ve %5 nano-CaO içeren karışımlarda elde edilmiştir. Nano malzemelerin ikili kullanımının, basınç dayanımında tekli kullanım kadar etkili olmadığı tespit edilmiştir. Ultrases geçiş hızları sonuçları, dayanım sonuçları ile paralellik göstermektedir. Nano malzeme kullanılması durumunda hidrasyon ısılarında, nano-CaO içeren numunelerde CaO'in aktivitesinden dolayı artış gözlenmiştir fakat diğer tüm karışımlarda çok önemli bir değişiklik elde edilmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Halloysit nano-kil, Nano-SiO₂, Nano-CaO, Basınç dayanımı, Hidrasyon ısısı, Ultrases geçiş hızı.

The Effects of Single and Binary Usage of Halloysite Nano-Clay, Nano-SiO₂ and Nano-CaO on the Properties of Cement Based Mortars

Abstract

Since nano-sized materials have very large specific surface areas, their chemical activities are quite high. This high reactivity property plays a notable role in improving the different properties of cement-based materials. Besides, a high microstructure density is achieved thanks to the filler effect of these materials and the mechanism of filling the pores. Therefore, the replacement of nanoparticles with cement, even partially, improves its mechanical and durability properties. For this purpose, mortar mixtures were produced using 1%, 3% and 5% halloysite nano-clay, nano-SiO₂ and nano-CaO, single and dual, instead of cement. The water/binder ratio was chosen as 0.38 in all mixtures. Compressive strengths of 7, 28 and 60 days, ultrasonic pulse velocity for 28 and 60 days and heat of hydration were determined by the Langavant method of the produced mortar samples. As a result, in the case of using nanomaterials, the compressive strengths of all mixtures both in early and old age have increased. The highest compressive strength was obtained in mixtures containing 3% halloysite nano-clay and 5% nano-CaO. It has been determined that dual use of nanomaterials is not as effective

* Sorumlu Yazar: rizapolat@atauni.edu.tr; rizapolat@gmail.com

as singular use in compressive strength. Ultrasonic pulse velocity results are in line with strength results. According to the experimental results in the case of using nanomaterials, the hydration heat increased due to the activity of CaO in the samples containing nano-CaO. However, no significant change was obtained in all other mixtures.

Keywords: Halloysit nano-clay, Nano-SiO₂, Nano-CaO, Compressive strength, Hydration heat, Ultrasonic Pulse Velocity.

1. Giriş

Nano malzemeler ile ilgili ilk çalışmalar daha eskiye dayansa da, çimento esaslı malzemelerde kullanımı, 2000'li yılların başlarından bugüne gelişen teknoloji ile birlikte giderek artmıştır. Çimento esaslı malzemelerde, genellikle çapları 100 nm'den küçük olan, nano-SiO₂, nano-Cu₂O₃, nano-TiO₂, nano-Al₂O₃, nano-CaCO₃, nano-Fe₂O₃, nano Fe₃O₄, nano-ZrO₂, nano-ZnO₂, nano-CaO, nano-kil vb. farklı nano malzemeler kullanılmaktadır. Nano boyutta malzemeler, daha büyük boyutlara sahip aynı ürünlerden tamamen farklı olan üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle çimento hamuru ve harçların mekanik, fiziksel, kimyasal ve durabilite özelliklerini geliştirmektedir (Berra et al. 2012; Farzadnia et al. 2013a; Farzadnia et al. 2013b; Jo et al. 2007; Polat et al. 2017). Çimento hamuru doğal nano yapı malzeme olup, tri-kalsiyum silikat (C₃S) ve di-kalsiyum silikatin (C₂S) su ile reaksiyonu sonucu oluşan ve çimento hamurunun hemen hemen tüm özelliklerini etkileyen C-S-H jeli nano boyutlu bir yapıya sahiptir. Buna göre, çimento hamurunun moleküler yapısı nano teknoloji ile modifiye edilerek, betonun özellikleri iyileştirilebilir ve uygun maliyetli ve yüksek performanslı çimento esaslı malzemelerin iyileştirilmesine katkıda bulunulabilir (Morsy et al. 2011).

Kullanılan bu nano boyutta malzemelerle erken ve ileri yaş mekanik özellikler, durabilite ve performansı daha yüksek, boşluk oranı ve geçirimsizliği daha düşük yeni ürünler elde edilmektedir (Feng et al. 2020). Bununla birlikte, bazı durumlarda işlenebilirlik gelişse bile genellikle nano malzemeler çimento esaslı malzemelerin işlenebilirliğini negatif yönde etkilemektedir (Rechtes 2018). Özellikle nano silika gibi amorf yapı malzemeler sadece fiziksel olarak hidrat ürününü etkilemekle kalmamakta, aynı zamanda hem C₂S hem de C₃S ve su arasındaki reaksiyonla oluşturulan kalsiyum hidroksit (CH) ile reaksiyona girerek puzolan olarak işlev görmek ve ek C-S-H üreterek matrisin yoğun dokusunu arttırmaktadır (Farzadnia et al. 2013c; Hou et al. 2012; Shaikh et al. 2018).

Nano-SiO₂ ile yapılan araştırmalar incelendiğinde, parçacık boyutu 1–500 nm arasında değişen amorf yapı nano-SiO₂'in, yüksek özgül yüzey alanı ve yüksek puzolanik aktivitesinden dolayı çimento esaslı bağlayıcı malzemelerin hidrasyon hızını ve C-S-H jel oluşumunu artırdığı belirtilmiştir. Nano-SiO₂ çimento matrisi içerisinde oluşan boşlukları filler etkisi ile doldurarak ve çimento matrisindeki Ca(OH)₂ ile reaksiyona girerek ilave oluşturduğu C-S-H yapısı sayesinde agresif etkilere karşı mikro yapıyı geliştirir (Allalou et al. 2019; Heikal et al. 2018; Oltulu and Sahin 2011; Stefanidou and Papayianni 2012; Ye et al. 2007). Ayrıca, Nano-SiO₂ taneciklerinin hem yukarıda ifade edilen dolgu etkisi hem de puzolanik aktivitesi sayesinde oluşturulan ek CSH yapısı ile çekirdeklenme bölgesinin oluşumuna katkı sağlanmakta ve çimento harcının ara yüzeyi gelişmektedir (Hosseini et al. 2010). Bunun sonucu olarak, çimento matrisinin boşluk yapısını da geliştirmektedir. Böylece çimento esaslı beton ve harçların erken yaş dayanımını artırdığı (Hou et al. 2012; Li 2004; Rong et al. 2015; Singh et al. 2013; Yu

et al. 2020), işlenebilirlik, durabilite, geçirimsizlik ve yüksek sıcaklıklar altında termal stabilitesini geliştirdiği, priz süresini kısalttığı, erken yaş donma-çözülme hasarını azalttığı gibi birçok özelliğini iyileştirdiği ifade edilmiştir (Heikal et al. 2014; Kara 2020; Mohseni et al. 2015; Polat et al. 2015; Rong et al. 2015; Zahedi et al. 2015). Ayrıca, yüksek aktiviteye sahip bir malzeme olarak nano-SiO₂, gözenekli çözümlerdeki alkali türleriyle reaksiyona girerek ve gözenek yapısını iyileştirmek için jeller oluşturarak, son yıllarda araştırmacıların yoğunlaştığı konulardan olan ve çimentoya alternatif bağlayıcı olan geopolimerlerin mekanik ve durabilite özelliklerini iyileştirmekte (Sumesh et al. 2017) ve yine geopolimer harçların kireçlenmesini engellemektedir (Sun et al. 2020).

Yüksek kimyasal aktivite ve erken yaş yüksek hidrasyon ısısına sahip olan nano-CaO'in hem bu özellikleri hem de puzolanik reaksiyonu sayesinde erken yaş basınç dayanımını artırdığı bilinmektedir (Sun et al. 2020). Ayrıca, Polat et al. tarafından suyla reaksiyonu sonucunda (Ca(OH)₂ oluşumu) %93 civarında hacim genişlemesinden dolayı otojen rötreyi azalttığı ifade edilmiştir (Polat et al. 2019).

Hakamy and Shaikh (2015), nano kil partiküllerinin nano-kompozit çimento hamurlarının fiziko-mekanik ve termal özelliklerini geliştirdiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca nano-kil esasen yüksek oranda reaktif SiO₂ ve Al₂O₃ içermektedir ve ek CSH jel üretimi esnasında portlandit tüketimi üzerinde potansiyel bir etkiye sahiptir (Hakamy et al. 2015). Yapılan birkaç çalışmada nano kil ve nano SiO₂'in tek olarak çimento hamurlarının hidrasyon performansları üzerindeki etkileri araştırılmış ve nano SiO₂'in nano kil'den daha etkin olduğu ifade edilmiştir (Gawwad et al. 2017; Heikal et al. 2018).

Son yıllarda nano killerin hem düşük maliyet ve kolay temin edilmesinden hem de çimento ve betonun mühendislik özelliklerini ve performanslarını geliştirmesinden dolayı kullanımı artmıştır. Morfoloji ve kimyasal bileşimlerine göre nano killer kaolinit, bentonit, halloysit, montmorillonit, organik modifiye edilmiş organo killer ve hectorite gibi çeşitli gruplara ayrılmaktadır. Halloysit nano kil, tüp benzeri bir morfolojiye sahiptir ve Al:Si oranı 1 olan iki katmanlı alüminosilikat yapısından oluşmaktadır (Allalou et al. 2019). Farzadnia et al. tarafından yapılan çalışmada, kimyasal olarak, halloysit nanotüplerin dış yüzeyi SiO₂'ye benzer özelliklere sahipken, iç silindir çekirdeği Al₂O₃ ile ilişkilidir ve bu yapının çimento matrisini geliştirebileceği belirtilmiştir. Ayrıca çalışmada % 1, 2, 3 halloysit nano kil içeren harçların mekanik özellikleri, akışkanlığı, ısı davranışı ve dayanıklılığı incelenmiştir. % 3 ve %2 nanokil içeren numunelerin basınç dayanımı ve gaz geçirgenliğinin sırasıyla yaklaşık %24 ve %56 kadar iyileştiği belirtilmiştir (Farzadnia et al. 2013c). Ayrıca, Allalou et al. tarafından yapılan çalışmada, kalsine halloysit nano kilin, düşük klinker çimento harcının mekanik özellikleri ve mikroyapısı üzerindeki etkilerini iyileştirdiği belirtilmiştir (Allalou et al. 2019).

Nano boyutlu malzemelerin birlikte kullanıldığı çalışmalarda ise, nano-SiO₂ ve nano-TiO₂'un birlikte kullanılması durumunda

çimento harçlarının reolojik (Senff et al. 2012), dayanım, hızlı klor geçirirliiği, elektrik iletkenliiği ve su emme özelliklerinin iyileştiği (Mohseni et al. 2015) ifade edilmiştir. Nano-SiO₂ ve nano-CaCO₃'ün optimum oranlarda birlikte kullanımının yüksek performanslı betonların içyapılarını, dayanımlarını (Li et al. 2015) ve boşluk yapısını (Liu et al. 2020) iyileştirdiği ifade edilmiştir. Nano tozların etkinlikleri ve kimyasal yapılarındaki farklılıklardan ve karşılıklı etkileşimlerinden dolayı birlikte kullanımları farklı özellik sağlayabilmektedir. Nano tozların birlikte değerlendirildiği çalışmalar da mevcut olmasına rağmen nano-CaO, halloysit nano kil ve Nano-SiO₂'in çimento esaslı harçların özelliklerine etkileri ile ilgili birlikte kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada ise; nano boyutta kullanılan nano-CaO, Nano-SiO₂ ve halloysit nano kilin çimento esaslı harçların özelliklerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla farklı oranlarda halloysit nanokil, Nano-SiO₂ ve nano-CaO, tekil ve ikili (nano-CaO+halloysit nano kil ve nano-CaO+Nano-SiO₂) kullanılarak üretilen harçların hidratasyon ısı, 7, 28 ve 60 günlük basınç dayanımları ve ultrases geçiş hızı (UPV) değerleri deneysel olarak araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada, Erzurum Aşkale Çimento Sanayi Tic. A.Ş. tarafından üretilmiş olan TS EN 197-1'e (2012) uygun Normal Portland Çimentosu (CEM I 42.5-R) kullanılmıştır. Çimentonun fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de ve TS EN 196-1 (2016) standardına uygun olarak kullanılan CEN standart kumun elek analizi ise Tablo 2'de verilmiştir. Grace Yapı Kimyasalları San. ve Tic. A.Ş firmasına ait modifiye polimer esaslı sentetik karboksilat içeren ADVA Flow 375N adlı yüksek oranda su azaltıcı ve süper akışkanlaştırıcı katkı (SAK), katkı performansına, karışımların kıvamına ve ayrışmaya karşı direncine bağlı olarak %0.4-%1 aralığındaki oranlarında kullanılmıştır. Çalışmada, yapılan ön deneylerden elde edilen veriler ve literatür bilgisi dikkate alınarak çimento, kum oranı 1:2.5 ve su/çimento oranı 0.38 olarak belirlenmiştir. Çalışma da kullanılan nano-SiO₂ (NS) nano-CaO (NC) ve halloysit nano-kil (HNK)'nın özellikleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 1. Çimentonun fiziksel ve mekanik özellikleri

Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Miktar	Kimyasal Bileşenleri	Oran (%)
32 mikron elek kalıntı (%)	11.72	SiO ₂	18.35
Özgül Yüzey (cm ² /gr)	3708	Al ₂ SiO ₃	4.02
Özgül Ağırlık (gr/cm ³)	3.10	Fe ₂ O ₃	2.65
Priz Başlangıcı (dk)	155	MgO	3.47
Priz Sonu (dk)	205	CaO	64.07
Su İhtiyacı (%)	30.4	SO ₃	2.94
Hacim Genleşmesi (mm)	9.7	NaO ₂	0.21
2 Günlük Basınç Day. (N/mm ²)	24.9	K ₂ O	0.79
28 Günlük Basınç Day. (N/mm ²)	54.5	Serbest CaO	2.31
		Çözünmeyen kalıntı	0.88
		Kızdırma kaybı	2.87

Tablo 2. CEN standart kum elek analizi

Kare göz açıklığı (mm)	Elekte kalan kümülatif toplam (%)	Analiz sonuçları
2.00	0,00	0.00
1.60	7+5	6.78
1.00	33+5	32.60
0.50	67+5	68.04
0.16	87+5	87.52
0.08	99+1	99.50

Tablo 3. HNK, NC ve NS'nin özellikleri

Kullanılan nano-malzemesler	HNK	NC	NS
Formül	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ . 2H ₂ O	CaO	SiO ₂
Molekül ağırlığı (gr/mol)	258,16	56.08	60.08
Yoğunluk (gr/cm ³)	1.8-2.6	3.300	2.4
Yüzey alanı (m ² /gr)	64	≥ 90	130
Erime noktası noktası (°C)	-	2850	>1600
Kaynama noktası noktası (°C)	-	2850	2230
Ortalama partikül çapı (nm)	30-70x1-3	100	5-15

2.2. Yöntem

Harç karışımları hazırlanırken sadece çimento içeren kontrol numuneleri K ile gösterilmiştir. Tek çeşit nano malzeme içeren nano-SiO₂, nano-CaO ve halloysit nano-kil karışımlar sırasıyla, NS, NC ve HNK, iki farklı nano malzeme içeren karışımlar sırasıyla; nano-CaO+ halloysit nano-kil, NC+HNK ile ve nano-CaO+nano-SiO₂ ise NC+NS ile gösterilmiştir. Nano malzemeler bağlayıcı ağırlığının %1, %3 ve %5'i kadar olmak üzere 3 farklı oranda ve ikili karışımlarda (NC+HNK ve NC+NS) ise nano malzemelerin miktarları %0.5+0.5, %1.5+1.5 ve %2.5+2.5 olmak üzere eşit oranlarda kullanılmıştır. Karışımlar, kısaltılmış isimlerinin yanında oranları yazılarak örneğin NC%1 veya

Tablo 4. Harç karışım miktarları

Numune Kodu	Su	Çimento	HNK NC NS SAK				Kum
			(gr)				
K	470.1	1237.1	-	-	-	5.0	3092.8
HNK %1	470.1	1224.7	12.4	-	-	6.2	3092.8
HNK %3	470.1	1200.0	37.1	-	-	8.7	3092.8
HNK %5	470.1	1175.3	61.9	-	-	12.4	3092.8
NC %1	470.1	1224.7	-	12.4	-	6.2	3092.8
NC %3	470.1	1200.0	-	37.1	-	8.7	3092.8
NC %5	470.1	1175.3	-	61.9	-	12.4	3092.8
NC+HNK %0.5	470.1	1224.7	6.2	6.2	-	6.2	3092.8
NC+HNK %1.5	470.1	1200.0	18.6	18.6	-	8.7	3092.8
NC+HNK %2.5	470.1	1175.3	30.9	30.9	-	12.4	3092.8
NS %1	470.1	1224.7	-	-	12.4	6.2	3092.8
NS %3	470.1	1200.0	-	-	37.1	8.7	3092.8
NS %5	470.1	1175.3	-	-	61.9	12.4	3092.8
NC+NS %0.5	470.1	1224.7	-	6.2	6.2	6.2	3092.8
NC+NS %1.5	470.1	1200.0	-	18.6	18.6	8.7	3092.8
NC+NS %2.5	470.1	1175.3	-	30.9	30.9	12.4	3092.8

Karışımlar, TS EN 12390-1 (2013)'e uygun 50x50x50 mm'lik küp kalıplara iki kademe de şişlenerek doldurulduktan sonra masa tipi vibratör yardımıyla sıkıştırılmıştır. Hazırlanan numuneler, nem kaybı önlenecek şekilde muhafaza edilip 24 saat süreyle laboratuvar ortamında bekletilmiştir. 24 saatlik kür süresinin sonunda kalıpları sökülen numuneler sıcaklığı 20±2°C olan standart kür havuzuna yerleştirilmiştir. Kür sürelerinin sonunda her gruptan 3'er numune üzerinde sırasıyla ASTM C597 (2016) ve ASTM C109/C109M (2020) standartlarına uygun olarak UPV ve basınç dayanımı deneyleri yapılmıştır.

Hidrasyon ısı deneyi, TS EN 196-9 (2011) standardına uygun olarak yapılmıştır. Hidrasyon ısı ölçümleri için yarı adyabatik yöntemde (Langavant Metot) belirtilen karışım oranları ile harç numuneleri üretilmiştir. 360 gr bağlayıcı (çimento+nano malzeme), 1080 gr CEN standart kumu ve 180 gr su ile temel harç karışımları gerçekleştirilmiştir. Nano malzemeler ise dayanım karışımlarındaki oranlarda çimento yerine kullanılmıştır. Bu standart kapsamında sabit hacimde deney numunesi hazırlanarak 48 saatlik hidrasyon ısı sonuçları değerlendirilmiştir. Hidrasyon ısı deneyi harç fazının dökülür dökülmez standartta verilen süre içinde kalorimetreye yerleştirilmesi ve hidrasyon

NC+NS %0.5 gibi yüzdeleri ile birlikte kodlanmıştır. Karışım kodları ve üretilen harç karışım miktarları Tablo 4'te verilmiştir.

Çimento esaslı harç içerisinde nano malzemelerin homojen bir şekilde dağılması için, literatüre dayandırılarak aşağıda verilen karıştırma yöntemi takip edilmiştir (Polat et al. 2017). İlk olarak karışım suyunun bir miktarı ile nano malzeme 3-5 dakika boyunca karıştırılmıştır. İkinci olarak, bu karışıma sırasıyla su+SAK ve çimento eklenerek 3 dakika boyunca (ilk 15 sn yavaş) orta hızda karıştırılmıştır. Üçüncü adımda ise kum eklenerek 3 dakika daha orta hızda ve en son 3 dakika boyunca yüksek hızda karıştırma işlemi uygulanmıştır.

reaksiyonu esnasında açığa çıkan ısının referans numunesiyle karşılaştırılmasına dayanmaktadır. Hidrasyon reaksiyonları esnasında artan iç sıcaklıklar neticesinde yayılan ısı miktarları 48 saat boyunca kaydedilmiştir. Referans numune ile karşılaştırılarak deney sonuçları değerlendirilmiştir.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Basınç Dayanımı

Nano malzemelerin tekli kullanımı

Nano malzemelerin tekli ve ikili kombinasyonlarının çimento esaslı harçların basınç dayanımı üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için harç numuneler üretilmiş ve bu numunelerin 7, 28 ve 60 günlük basınç dayanım sonuçları Şekil 3.1'de verilmiştir.

HNK (%1, %3 ve %5) ve NC (%1, %3 ve %5) içeren karışımlar kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında, erken ve ileri yaş kür süreleri için basınç dayanımlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, %1, %3 ve %5 HNK içeren karışımların basınç dayanımları sırasıyla, 7 günlük kür için %39.3, %51.6 ve %41.1, 28 günlük kür için %7.0, %23.2 ve %26.5 ve 60 günlük

kür için ise %8.9, %32.1 ve %26.1 oranlarında artmıştır (Heikal and Ibrahim 2016). Farzadnia et al. tarafından yapılan bir çalışmada çimento esaslı harçlarda farklı oranlarda HNK kullanılması neticesinde basınç dayanımlarında %56'ya kadar artış olduğu gözlenmiştir (Farzadnia et al. 2013c). Bu çalışmada ise en yüksek basınç dayanım değeri %3 HNK içeren ve 60 günlük kür uygulanan karışıma aittir. Nano malzeme oranı %1'den %3'e yükseltildiğinde tüm kür süreleri için basınç dayanım değerleri paralel olarak artmaktadır. Dayanım artışı, nano boyutlu malzemenin çok yüksek özgül yüzey alanı ve yüksek reaktivitesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu malzemenin bir kısmı da yine harç karışımı içinde filler etki oluşturarak mevcut boşlukları doldurarak ve hidrate ürünlerin çekirdeklenme yüzeylerini artırarak daha geçirimsiz bir mikro yapı meydana getirmektedir.

Ayrıca, kil içindeki silika (SiO₂) ve kalsiyum hidroksit (CH) puzolanik reaksiyonu neticesinde mevcut CSH fazına ek olarak oluşan CSH fazı ile dayanım artışı elde edilmektedir ve bu artış (Sun et al. 2020), artan kür süresiyle uygun şartların mevcut olması durumunda devam ederek ileri yaşlarda daha yüksek sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır (Polat 2013). Ayrıca kilin yüksek alümin içeriği neticesinde ileri yaşlarda C-S-H yapısının yanında C-A-S-H yapısı oluşmakta ve böylece daha geçirimsiz bir mikroyapı meydana gelmektedir. Hong et al. tarafından nano kilin kullanılması ile hidrasyon reaksiyonun desteklendiği ve etrenjitin mikroyapısı ve şeklinin değiştiği ve böylece çimento matrisinin gözenek yapısının iyileştiği ifade edilmektedir (Hong et al. 2020).

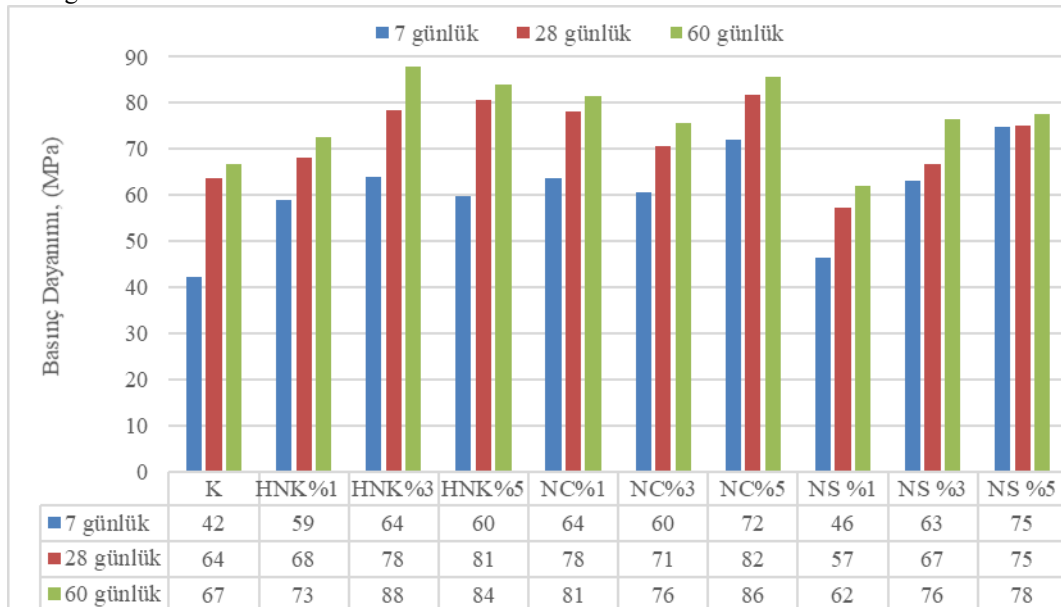
Sadece NC (%1, %3 ve %5) içeren karışımların basınç dayanımları, kontrol numunelerine göre sırasıyla, 7 günlük kür için %50.4, %43.1 ve %70.3, 28 günlük kür için, %22.5, %10.9 ve %28.3 ve 60 günlük kür süresi için %22.1, %13.6 ve %28.7 oranlarında artmıştır. NC için en yüksek basınç dayanımı %5 oranında NC içeren 60 günlük numunelerde 85.8 MPa olarak elde

edilmiştir. Polat (2013) tarafından yapılan bir çalışmada farklı oranlarda NC kullanılması durumunda katkı oranı arttıkça basınç dayanımında artış gözlenmiştir. %3 HNK içeren karışım ile aynı oranda NC içeren karışım karşılaştırıldığında HNK'nın yüksek alümin ve silis içeriğinden dolayı ileri yaş dayanımı daha yüksektir. %5 oranında katkı kullanıldığında ise NC içeren karışımların erken dayanımı çok daha yüksektir. İleri yaş dayanımları ise oldukça yakın değerlere sahiptir.

NS içeren karışımların ise 7 günlük kür süresi için basınç dayanımı kontrol numuneleri ile karşılaştırıldığında birincil olarak puzolanik etkisi ve reaktivitesinden dolayı, ikinci olarak filler etkisi sayesinde basınç dayanımları daha yüksektir. Ancak %1 oranında NS kullanılması durumunda 28 ve 60 günlük kür sürelerinin sonunda elde edilen basınç dayanımları kontrol numunesine göre daha düşüktür. %3 ve %5 NS içeren karışımlarda ise 7 ve 60 günlük kür süreleri için basınç dayanımlarının sırasıyla %4.6 ve %17.8, %14.5 ve %16.5 oranlarında arttığı gözlenmiştir. Ayrıca bu karışımların 28 günlük kür süresi neticesinde elde edilen basınç dayanım değerleri kontrol numunesine göre çok daha yüksektir. NS içeren karışımların yüksek silis içeriğinden dolayı ileri yaşlarda devam eden puzolanik reaksiyonlar neticesinde zamanla dayanım artışının belirginleştiği görülmektedir (Abd El Aleem et al. 2014; Madandoust et al. 2015; Rong et al. 2015; Said et al. 2012). En yüksek basınç dayanımı ise %5 oranında NS içeren karışıma ait olup 7, 28 ve 60 günlük basınç dayanımları sırasıyla 74.8, 75.0 ve 77.6 MPa'dır.

Nano malzemelerin ikili kullanımı

Nano malzemelerin ikili kombinasyon halinde kullanılması sonucunda üretilen harç numunelerinin 7, 28 ve 60 günlük basınç dayanımları Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1. K karışımı ve tekli karışımlara ait 7, 28 ve 60 günlük basınç dayanım sonuçlarının karşılaştırılması

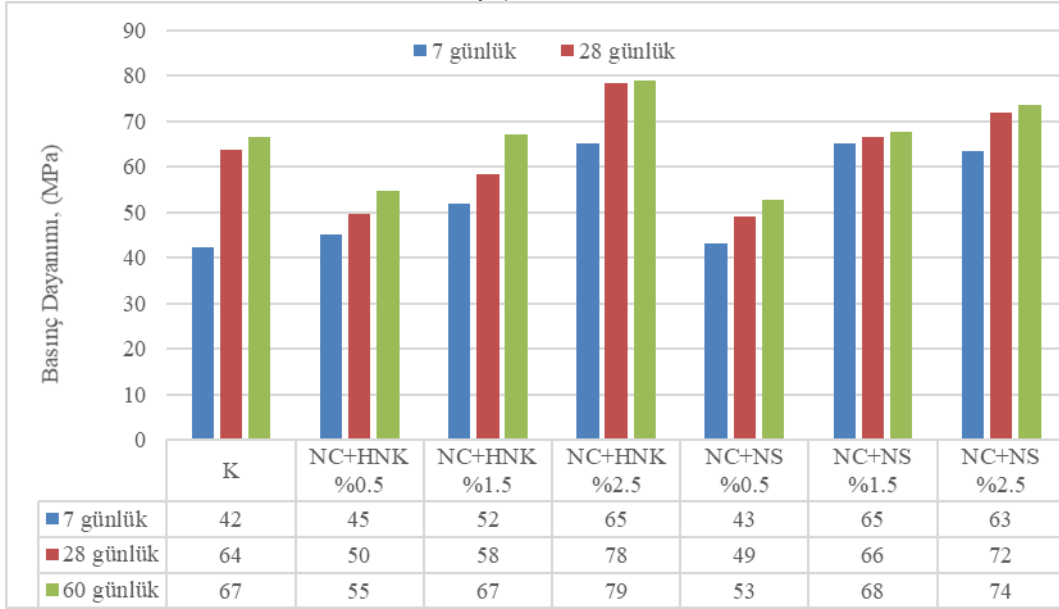
Elde edilen veriler incelendiğinde, bütün ikili kombinasyonlar için 7 günlük kür süresinin sonunda elde edilen basınç dayanım değerleri kontrol numunesine göre daha yüksektir. Özellikle katkı oranı arttıkça bu yükselişin daha fazla olduğu gözlenmektedir. Ancak kontrol numunelerine kıyasla %0.5'er oranlarda katkı kullanılması durumunda 28 ve 60 günlük

karışımların basınç dayanımlarının daha düşük olduğu görülmektedir. Kür süresi ve katkı oranının artışıyla basınç dayanımlarında elde edilen değerler de artmıştır. En yüksek dayanımlar ise NC+HNK %2.5 olan karışıma ait olup, kontrol numuneleri ile karşılaştırıldığında tüm kür süreleri (7, 28 ve 60 gün) için sırasıyla, %53.8, %23.1 ve %18.3 oranlarında artış

olduğu gözlenmiştir. Bu artışın temel sebebinin erken yaşta NC'den kaynaklanan yüksek CaO içeriği, ileri yaşta ise HNK kaynaklı yüksek alümin ve silis içeriği olduğu düşünülmektedir. Kimyasal olarak gerçekleştiği düşünülen puzolanik reaksiyonlar neticesinde daha yoğun mikroyapı ve CSH veya CASH fazı neticesinde daha geçirimsiz bir çimento pastası elde edilmektedir.

İkili kombinasyonların kullanılması durumunda elde edilen basınç dayanımları tekli kullanımlara ait basınç dayanımları ile karşılaştırıldığında, tekli kullanımlara ait özellikle ileri yaş

dayanımların daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Düşük oranlarda (örneğin %0.5) nano malzeme kullanımının azalan çimento içeriği de dikkate alındığında dayanım düşüşüne neden olduğu görülmektedir. Eğer daha yüksek basınç dayanım değerleri elde etmek isteniyorsa en az %1.5 gibi bir oranda kullanılması gereklidir. NC ve NS birlikte kullanıldığında ortamda yeterli miktarda reaksiyona girecek ürün varsa ve kür şartları uygun ise hem erken yaş hem de ileri yaş yüksek basınç dayanımları elde etmek mümkündür.



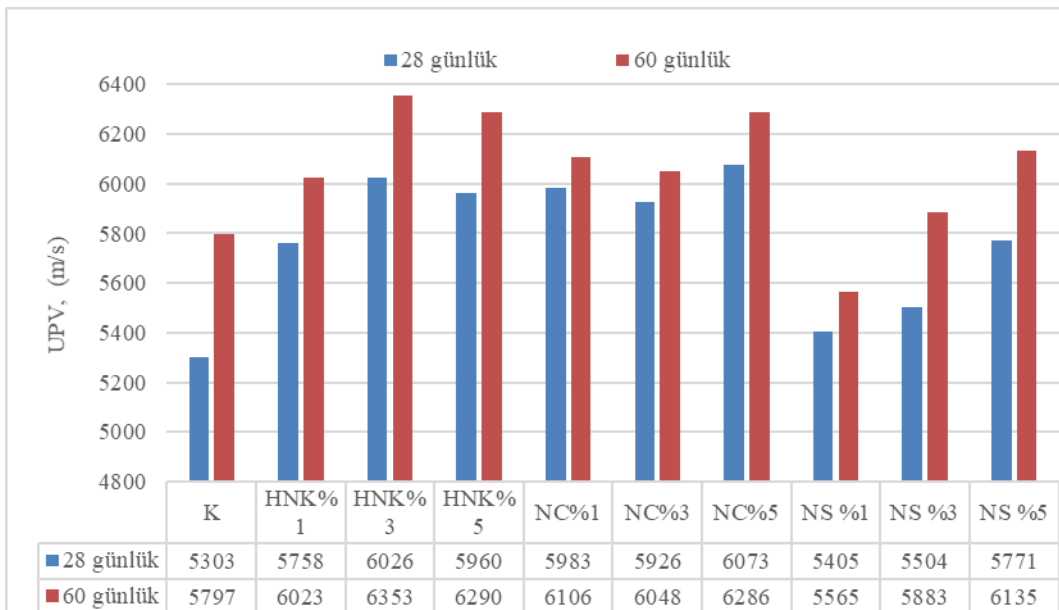
Şekil 3.2. K karışımı ve ikili karışımlara ait 7, 28 ve 60 günlük basınç dayanım sonuçlarının karşılaştırılması

3.2. UPV

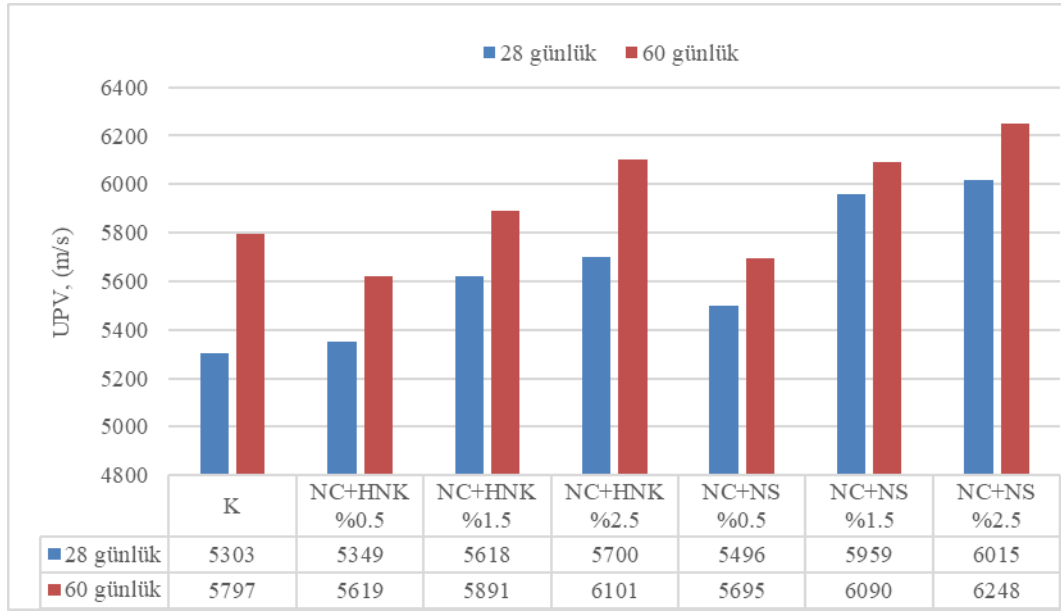
UPV, çimento tabanlı malzemelerin çatlak ve kusurlarının dağılımını tahmin etmek ve kalitesini değerlendirmek için kullanılan bir yöntemdir. Numunenin bir yüzünden gönderilen ses dalgaları herhangi bir kusur veya boşluğa rastladıklarında yolunu değiştirmekte ve aldığı mesafe artmaktadır. Böylece ses

dalgasının hızı azalmaktadır. Bazen de çatlakların olduğu noktalarda düzensiz sonuçlar verebilmektedir.

Karışımlara ait UPV sonuçları Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te verilmiştir. Çimento esaslı malzemelerde yoğunluğu yüksek olan karışımların UPV değerleri de yüksek olmaktadır ve basınç dayanımları ile genellikle paralellik göstermektedir (Erdoğan 2010).



Şekil 3.3. K karışımı ve tekli karışımlara ait 28 ve 60 günlük UPV değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 3.4. K karışımı ve ikili karışımlara ait 28 ve 60 günlük UPV değerlerinin karşılaştırılması

%1, %3 ve %5 HNK içeren karışımların UPV değerlerinin kontrol numunelerine kıyasla, 28 günlük kür süresi için sırasıyla %8.6, %13.6 ve %12.4 ve 60 günlük kür süresi için ise %3.9, %9.6 ve %8.5 arttığı gözlenmiştir. Tekli karışımlarda bütün nano malzemeler için numunelerin UPV değerleri basınç dayanım değerlerine paralel olarak değişmektedir. Örneğin %1, %3 ve %5 NC içeren karışımlarda 28 günlük UPV değerlerinin sırasıyla %12.8, %11.7 ve %14.5, 60 günlük UPV değerlerinin ise sırasıyla, %5.3, %4.3 ve %8.4 arttığı gözlenmiştir. NS için karışımlarda katkı oranına bağlı olarak UPV değerleri artmaktadır. NS %1 karışımı hariç diğer bütün karışımlarda elde edilen UPV değerleri kontrol numunesine kıyasla daha yüksektir. NS %3 ve NS %5 karışımları için 28 ve 60 günlük UPV değerlerinin sırasıyla, %3.8 ve %8.8 ve 60 günlük UPV değerlerinin ise %1.5 ve %5.8 oranlarında arttığı gözlenmiştir.

İkili kombinasyonların kullanıldığı karışımlar incelendiğinde UPV ve basınç dayanım değerlerinin yine paralellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bütün ikili gruplarda 28 günlük UPV değerleri kontrol numunesine kıyasla daha yüksektir. Hem 28 gün hem de 60 günlük sonuçlar incelendiğinde en yüksek değerlerin NC+NS%1.5 ve NC+NS%2.5 gruplarına ait olduğu gözlenmektedir. Örneğin, NC+NS%2.5 karışımının kontrol numunesine kıyasla 28 ve 60 günlük UPV değerleri sırasıyla %13.4 ve %7.8 oranında artmıştır. Bu durumun hem nano malzemenin özellikle silisin çok yüksek reaktivitesinden ve erken yaştaki filler etkisinden ayrıca NC'nin erken yaştaki dayanıma katkısından ve beton boşluk yapısının hızlı bir şekilde gelişmesinden ve ilerleyen süreçte devam eden puzolanik reaksiyondan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir (Fan et al. 2015).

3.3. Hidratasyon Isısı

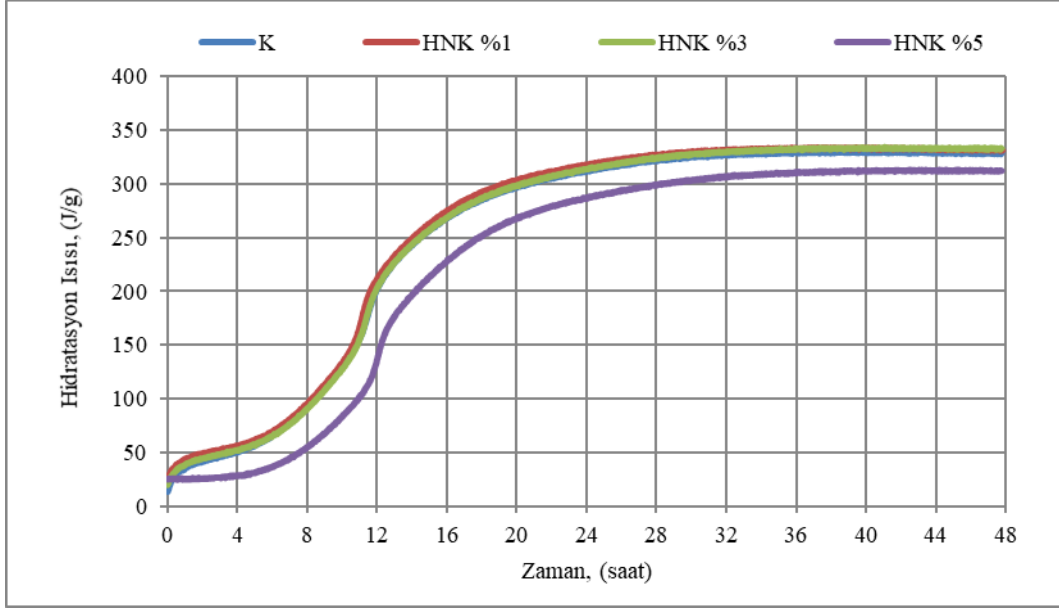
Kontrol ve nano katkı içeren karışımlara ait Langavant yöntemine göre yapılan hidratasyon ısıları deney sonuçları Şekil 3.5 - Şekil 3.9'da verilmiştir.

Şekil 3.5 incelendiğinde HNK%1 ve HNK%3 karışımlarının hidratasyon ısıları ile kontrol karışımının hidratasyon ısısının yaklaşık değerlerde olduğu gözlenirken HNK%5 karışımının hidratasyon ısısının kontrol numunesine göre daha düşük olduğu görülmektedir.

HNK %1 ve HNK %3 karışımlarında hidratasyon ısısının çok azda olsa yükselmesinin sebebi, düşük miktarda HNK kullanıldığında çimento ile reaksiyonu neticesinde, kil taneleri tarafından tutulan suyun çimento taneleri tarafından emilerek reaksiyonun devamının sağlanması olarak değerlendirilmiştir. Nano malzeme oranı arttıkça çimento miktarındaki düşüş sebebiyle hidratasyon ısısında da düşüş meydana gelmiştir. Ancak ileri yaşlarda elde edilen basınç dayanım sonuçlarına bakıldığında devam etmesi muhtemel olan puzolanik reaksiyonlar neticesinde zamanla hidratasyon ısılarının da kontrol numunesine yaklaşacağı düşünülmektedir. Şekil 3.5 incelendiğinde ilk 24 saatten sonraki zaman diliminde aradaki farkın kapandığı görülmektedir (Farzadnia et al. 2013c; Polat 2013; Sumesh et al. 2017; Sun et al. 2020). Özellikle, %5 HNK kullanımı durumunda, çimento miktarının azalması da ısının düşme sebeplerindedir.

Şekil 3.6 incelendiğinde NC içeren karışımların hidratasyon ısılarının kontrol numunesine kıyasla, ilk 24 saatte belirgin bir artış gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca nano-malzeme oranı arttıkça aradaki farkın daha da açıldığı görülmektedir. Bu durumun temel nedeninin NC'nin yüksek CaO içeriği olduğu düşünülmektedir. Çünkü hem nano malzemenin yüksek spesifik yüzey alanı hem de yüksek kireç içeriği (CaO'nin suyla reaksiyonu oldukça hızlı) hidratasyon reaksiyon hızının ve ısısının artmasına neden olmuştur (Polat 2013). 48 saat sonunda ise yüksek oranda NC (%3 ve %5) içeren karışımların hidratasyon ısıları kontrol numunesine göre daha yüksektir. Örneğin 48 saat sonunda NC%5 karışımının hidratasyon ısıları kontrol numunesine göre %1.8 daha yüksektir. Ancak %1 NC içeren karışımın sonuçları kontrol numunesinden daha düşüktür. Çok az da olsa aradaki fark daha düşük çimento içeriğinden kaynaklanmış olabilir.

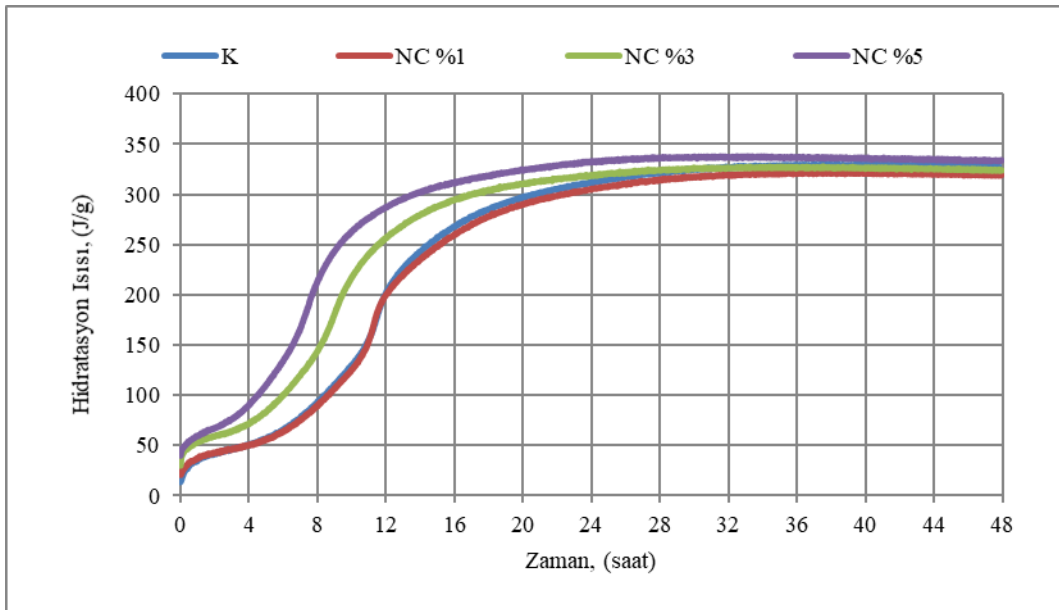
Nano-SiO₂ içeren karışımların hidratasyon ısıları incelendiğinde kontrol numunesine kıyasla daha farklı sonuçların elde edildiği görülmektedir (Şekil 3.7). Öyle ki katkı oranları değiştiğçe sonuçlar farklılaşmaktadır. Örneğin NS%1 karışımının hidratasyon ısısının 48 saat sonunda azaldığı, NS%5 karışımının ise kontrol numunesi ile paralellik gösterdiği gözlenmektedir.



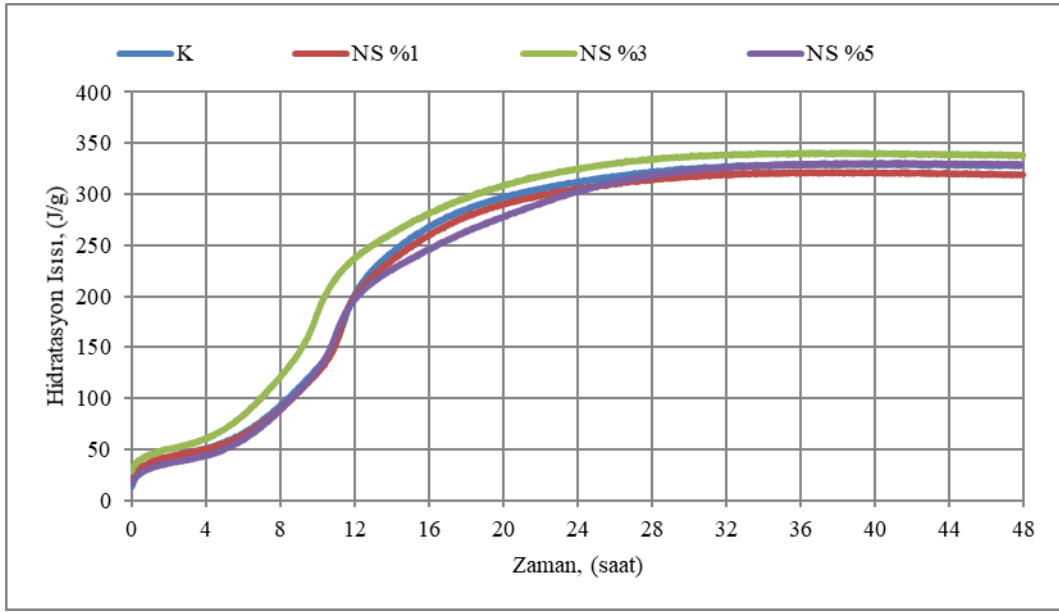
Şekil 3.5 HNK ve kontrol karışımlarına ait 48 saatlik hidrasyon ısı dağılımlarının karşılaştırılması

NS%3 karışımının hidrasyon ısısında özellikle ilk 4 saatten sonra 15. saate kadar ciddi bir artış gerçekleştiği, zaman ilerledikçe bu artışın devam ettiği görülmektedir (Said et al. 2012). İlk 15 saatlik artışın sebebinin nano-SiO₂'in çok küçük tane boyutu olduğu düşünülmektedir. Ayrıca silis, yüksek yüzey alanı nedeniyle alitin (C₃S) hidrasyonunu hızlandırır (Kurdowski and Nocunwczelik 1983). Alite ait başlangıçtaki ısı değişimi aktif silisin mevcudiyetinde yoğunlaşmaktadır (ACI, 1996). Dolayısıyla ilk 4 saatte meydana gelen ısı artışı alitin reaksiyonuna dayandırılabilir. Erken yaştaki dayanım sonuçları ile karşılaştırıldığında paralel sonuçların elde edildiği gözlenmektedir. 15. saatten sonra reaksiyonların yavaşlamasıyla beraber artış hızı biraz azalarak paralel bir eğri elde edilmiştir.

Ancak ileri yaşlarda elde edilen yüksek basınç dayanımları, tahmini olarak ortamdaki alitin %80'inin reaksiyonu neticesinde başlayan puzolanik reaksiyonların devamı neticesinde hidrasyon reaksiyonunun devam ettiğini ancak hızının azaldığını ifade etmektedir. Buna binaen 48 saatlik sonuçlar incelendiğinde en yüksek sonucun %3 nano-malzeme içeren karışıma ait olduğu ve %5 katkı içeren karışımın daha düşük bir hidrasyon ısısına sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni ise yüksek oranda katkı kullanılması durumunda azalan çimento miktarı olarak düşünülmektedir.



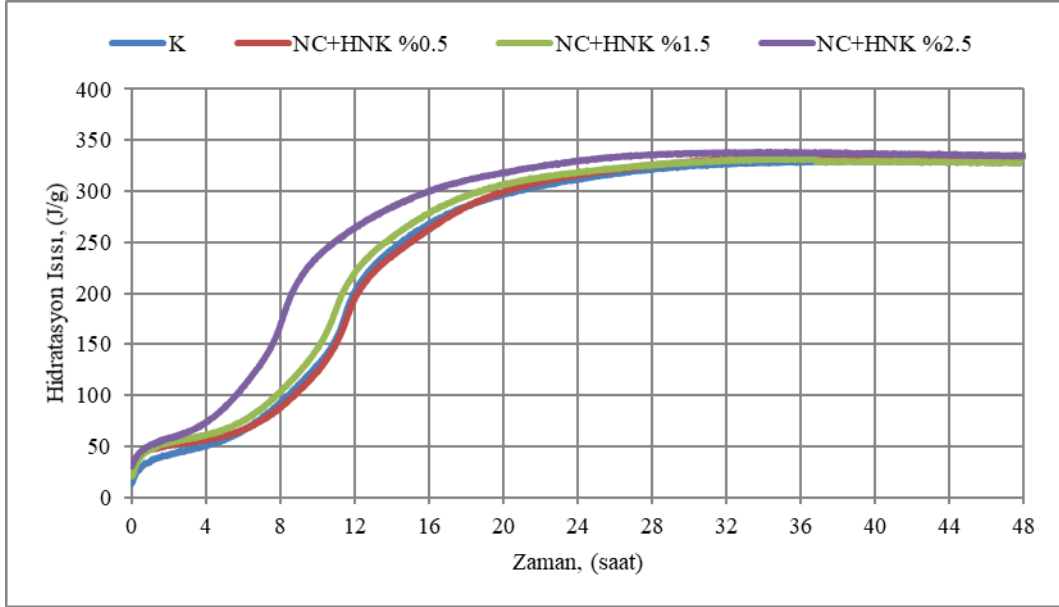
Şekil 3.6. NC ve kontrol karışımlarına ait 48 saatlik hidrasyon ısı dağılımlarının karşılaştırılması



Şekil 3.7. NS ve kontrol karışımlarına ait 48 saatlik hidrasyon ısı dağılımlarının karşılaştırılması

NC+HNK%0.5, NC+HNK%1.5 ve NC+HNK%2.5 karışımlarına ait olan Şekil 3.8 incelendiğinde hidrasyon ısılarının kontrol numunesine göre ilk 20 saatte nano malzeme oranının artışına bağlı olarak belirgin bir artış gösterdiği tespit edilmiştir. Özellikle %2.5 katkı içeren karışımın hidrasyon ısı hem diğer gruplardan hem de kontrol numunesinden oldukça yüksektir. Burada yüksek NC içeriği ve HNK'daki yüksek alümin içeriği reaksiyonların ilk başta silis içeren katkılara oranla daha hızlı seyretmesini sağlamıştır. Ayrıca Şekil 3.5 ve 3.6'da

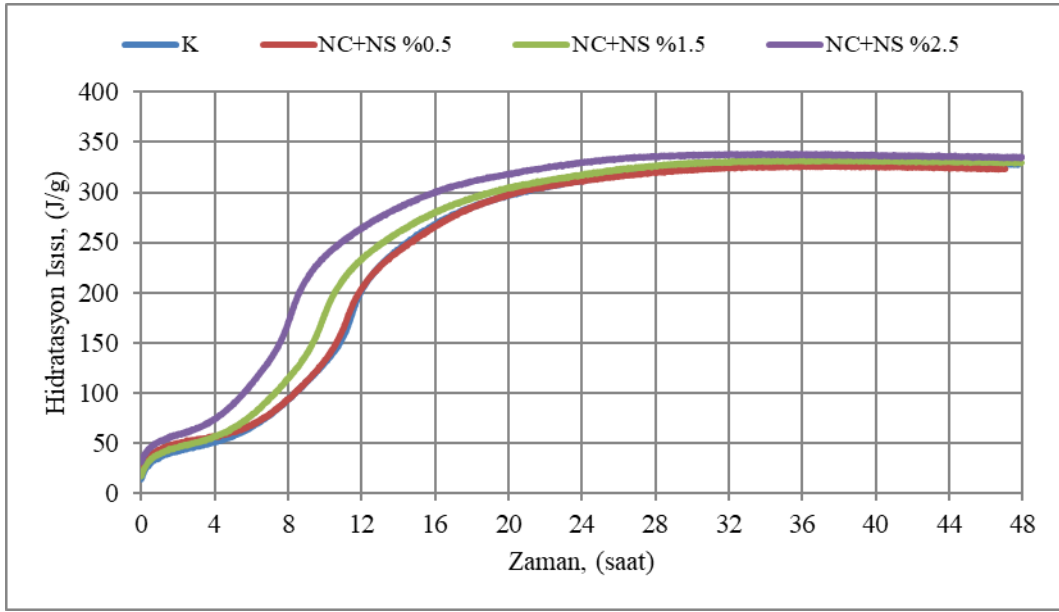
görüldüğü gibi, HNK ve NC tek başlarına kullanıldıklarında en düşük sonuç HNK%5 karışımına ait iken en yüksek sonuç ise NC%5 karışımına aittir. Fakat ikili kombinasyon şeklinde kullanıldığında ciddi artış olduğu gözlenmektedir. Aynı sonuçlar basınç dayanım değerleri ile de örtüşmektedir. 48. saatte ise sonuçların birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmektedir. En yüksek sonuç yine %1.8'lik artışla %2.5 katkı içeren karışıma aittir.



Şekil 3.8. NC+HNK ve kontrol karışımlarına ait 48 saatlik hidrasyon ısı dağılımlarının karşılaştırılması

Şekil 3.9'da görüldüğü gibi NC+NS%0.5, NC+NS%1.5 ve NC+NS%2.5 karışımlarının hidrasyon ısılarının kontrol numunesine kıyasla, ilk 24 saatlik sürede önemli bir artış gösterdiği, karışımlardaki katkı oranı arttıkça bu artışın belirginleştiği tespit edilmiştir. Özellikle ilk 20 saatte artış çok daha belirgin seyretmektedir. Ayrıca hem silisin alitlerin reaksiyonunu hızlandırması hem de yüksek nano-CaO içeriğinden dolayı NC+NS%2.5 karışımının ilk 4 saatte en yüksek hidrasyon ısısına da sahip olduğu görülmektedir.

Bu süreçte mevcut nano-CaO içeriğinin artması hem puzolanik reaksiyon sürecini hızlandırmış hem de nano-malzemelelerin yüksek yüzey alanı reaksiyon hızını artırmıştır. 48 saat sonunda ise NC+NS%0.5 karışımının katkı oranının da düşük olmasından dolayı hidrasyon ısısında kontrol numunesine göre bir düşüş gözlenirken diğer karışımların %1.5 ve %1.8 oranında ısı artışı sağladığı tespit edilmiştir. 48 saatlik en yüksek sonuç ise %1.8 ile NC+NS%2.5 karışımına aittir.



Şekil 3.9. NC+NS ve kontrol karışımlarına ait 48 saatlik hidrasyon ısı dağılımlarının karşılaştırılması

4. Sonuç

Bu çalışma kapsamında; NC, NS ve HNC'in tekli ve ikili kullanımlarının çimento esaslı harçların hidrasyon ısı, basınç dayanımları ve UPV değerlerine etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak;

- Nano malzeme içeren karışımların basınç dayanımı, UPV ve hidrasyon ısı değerleri incelendiğinde kullanılan katkı içeriği, katkı yüzdesi ve çeşidine bağlı olarak sonuçların değiştiği gözlenmektedir. Ancak genel olarak kullanılan nano-malzeme harç karışımların özelliklerini geliştirmektedir. Literatürde mevcut katkıların bazıları ile yapılmış çalışmalar olmakla birlikte özellikle HNK ve diğer katkıların kombinasyon halinde kullanımları bulunmamaktadır. İkili kombinasyon halinde kullanılan karışımların sonuçlarının özellikle yüksek dozajda çok daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.
- Basınç dayanım sonuçları incelendiğinde sadece HNK, NC veya NS içeren karışımların, katkı oranı ve kür süresine bağlı olarak erken ve ileri yaşlarda (7, 28, 60 gün), kontrol numunesine kıyasla (NS%1 karışımı hariç), basınç dayanımları genel olarak artmıştır. HNK%3 ve NC%5 karışımları en yüksek basınç dayanımına sahip olan iki gruptur. Aynı şekilde UPV sonuçları da basınç dayanım sonuçları ile paralellik göstermektedir.
- İkili kombinasyonlarda ise toplam bağlayıcının %0,5'i kadar nano malzeme eklenmesi halinde kontrol numunesine göre bütün kür süreleri için düşük dayanımlar elde edilmiştir. Ancak katkı miktarının artışıyla basınç dayanımları artmıştır. %1 ve %2.5 katkı oranlarının her ikisi içinde NC+HNK karışımlarının basınç dayanımları, NC+NS karışımlarının dayanımlarından daha yüksektir.
- Hidrasyon ısı deney sonuçları incelendiğinde, özellikle NC içeren karışımların ilk 15 saatteki hidrasyon ısılarının diğer karışımlara göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. HNK'nın yüksek oranda (%5) tek başına kullanımı, kontrol numunesi ve diğer kullanım yüzdelere (%1 ve %3) göre daha düşük sonuçlar vermektedir. Tek

başına kullanılması durumunda NS için optimum oran ise %3 olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde basınç dayanımı ve UPV sonuçları hidrasyon ısıları ile paralellik göstermektedir.

- NC+HNK ve NC+NS karışımları için ilk 24 saatte kullanılan nano malzemelerin özellikle nano-CaO'nin yüzdesine bağlı olarak katkı oranı arttıkça hidrasyon ısıları da belirgin bir şekilde artmıştır. 48 saatlik süre boyunca da hidrasyon ısı artışının devam ettiği gözlenmiştir.

Kaynakça

- Abd El Aleem, S., Heikal, M., & Morsi, W. M. (2014). Hydration characteristic, thermal expansion and microstructure of cement containing nano-silica. *Construction and Building Materials*, 59, 151-160. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.02.039
- Allalou, S., Kheribet, R., & Benmounah, A. (2019). Effects of calcined halloysite nano-clay on the mechanical properties and microstructure of low-clinker cement mortar. *Case Studies in Construction Materials*, 10, e00213.
- ASTM C109 / C109M-20b, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50 mm] Cube Specimens), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020, www.astm.org. (2020). In.
- ASTM C597-16, Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org. (2016). In.
- Berra, M., Carassiti, F., Mangialardi, T., Paolini, A. E., & Sebastiani, M. (2012). Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*, 35, 666-675. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.132
- Erdoğan, Y. T. (2010). *Beton*, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayını, Ankara.
- Fan, Y. F., Zhang, S. Y., Wang, Q., & Shah, S. P. (2015). Effects of nano-kaolinite clay on the freeze-thaw resistance of

- concrete. *Cement & Concrete Composites*, 62, 1-12. doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.05.001
- Farzadnia, N., Ali, A. A. A., & Demirboga, R. (2013a). Characterization of high strength mortars with nano alumina at elevated temperatures. *Cement and Concrete Research*, 54, 43-54. doi:10.1016/j.cemconres.2013.08.003
- Farzadnia, N., Ali, A. A. A., Demirboga, R., & Anwar, M. P. (2013b). Characterization of high strength mortars with nano Titania at elevated temperatures. *Construction and Building Materials*, 43, 469-479. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.02.044
- Farzadnia, N., Ali, A. A. A., Demirboga, R., & Anwar, M. P. (2013c). Effect of halloysite nanoclay on mechanical properties, thermal behavior and microstructure of cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 48, 97-104. doi:10.1016/j.cemconres.2013.03.005
- Feng, P., Chang, H. L., Liu, X., Ye, S. X., Shu, X., & Ran, Q. P. (2020). The significance of dispersion of nano-SiO₂ on early age hydration of cement pastes. *Materials & Design*, 186. doi:10.1016/j.matdes.2019.108320
- Gawwad, H. A. A., Abd El-Aleem, S., & Faried, A. S. (2017). Influence of nano-silica and -metakaolin on the hydration characteristics and microstructure of air-cooled slag-blended cement mortar. *Geosystem Engineering*, 20(5), 276-285. doi:10.1080/12269328.2017.1323678
- ACI Committee 234 (1996). Guide for the use of silica fume in concrete. *Aci Materials Journal*, 93(2), 193-193. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:A1996UG60400012
- Hakamy, A., Shaikh, F. U. A., & Low, I. M. (2015). Characteristics of nanoclay and calcined nanoclay-cement nanocomposites. *Composites Part B-Engineering*, 78, 174-184. doi:10.1016/j.compositesb.2015.03.074
- Heikal, M., Abdel-Gawwad, H. A., & Ababneh, F. A. (2018). Positive impact performance of hybrid effect of nano-clay and silica nano-particles on composite cements. *Construction and Building Materials*, 190, 508-516. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.09.163
- Heikal, M., Ali, A. I., Ismail, M. N., & Ibrahim, S. A. N. S. (2014). Behavior of composite cement pastes containing silica nano-particles at elevated temperature. *Construction and Building Materials*, 70, 339-350. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.07.078
- Heikal, M., & Ibrahim, N. S. (2016). Hydration, microstructure and phase composition of composite cements containing nano-clay. *Construction and Building Materials*, 112, 19-27. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.177
- Hong, Z. J., Zuo, J. P., Zhang, Z. S., Liu, C., Liu, L., & Liu, H. Y. (2020). Effects of nano-clay on the mechanical and microstructural properties of cement-based grouting material in sodium chloride solution. *Construction and Building Materials*, 245. doi:UNSP 118420 10.1016/j.conbuildmat.2020.118420
- Hosseini, P., Booshehrian, A., & Farschi, S. (2010). Influence of Nano-SiO₂ Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Cement Mortars for Ferrocement. *Transportation Research Record*(2141), 15-20. doi:10.3141/2141-04
- Hou, P., Wang, K., Qian, J., Kawashima, S., Kong, D., & Shah, S. P. (2012). Effects of colloidal nano SiO₂ on fly ash hydration. *Cement & Concrete Composites*, 34(10), 1095-1103.
- Jo, B. W., Kim, C. H., & Lim, J. H. (2007). Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Aci Materials Journal*, 104(4), 404-407. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000248435900009
- Kara, C. (2020). Nano SiO₂ Katkılı Çimento Harçlarının Mekanik Özelliklerine Yüksek Sıcaklığın Etkisi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 19, 247-253. doi:10.31590/ejosat.722814
- Kurdowski, W., & Nocunwczelik, W. (1983). The Tricalcium Silicate Hydration in the Presence of Active Silica. *Cement and Concrete Research*, 13(3), 341-348. doi:10.1016/0008-8846(83)90033-9
- Li, G. Y. (2004). Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*, 34(6), 1043-1049. doi:10.1016/j.cemconres.2003.11.013
- Li, W. G., Huang, Z. Y., Cao, F. L., Sun, Z. H., & Shah, S. P. (2015). Effects of nano-silica and nano-limestone on flowability and mechanical properties of ultra-high-performance concrete matrix. *Construction and Building Materials*, 95, 366-374. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.05.137
- Liu, R., Xiao, H. G., Geng, J. S., Du, J. J., & Liu, M. (2020). Effect of nano-CaCO₃ and nano-SiO₂ on improving the properties of carbon fibre-reinforced concrete and their pore-structure models. *Construction and Building Materials*, 244. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118297
- Madandoust, R., Mohseni, E., Mousavi, S. Y., & Namnevis, M. (2015). An experimental investigation on the durability of self-compacting mortar containing nano-SiO₂, nano-Fe₂O₃ and nano-CuO. *Construction and Building Materials*, 86, 44-50. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.100
- Mohseni, E., Miyandehi, B. M., Yang, J., & Yazdi, M. A. (2015). Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash. *Construction and Building Materials*, 84, 331-340. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.006
- Morsy, M. S., Alsayed, S. H., & Aqel, M. (2011). Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar. *Construction and Building Materials*, 25(1), 145-149. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.06.046
- Oltulu, M., & Sahin, R. (2011). Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃ powders on compressive strength and capillary permeability of cement mortar containing silica fume. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 528(22-23), 7012-7019. doi:10.1016/j.msea.2011.05.054
- Polat, R. (2013). Genleştirilmiş perlit agregası, nano ve mikro boyutta CaO ve MgO ve kil'in yüksek mukavemetli betonların otojen rötreleri üzerindeki etkisi. (Doktora Tezi Doktora Tezi). Ataturk Üniversitesi,
- Polat, R., Demirboga, R., & Karagol, F. (2017). The effect of nano-MgO on the setting time, autogenous shrinkage, microstructure and mechanical properties of high performance cement paste and mortar. *Construction and Building Materials*, 156, 208-218. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.08.168
- Polat, R., Demirboga, R., & Karagol, F. (2019). Mechanical and physical behavior of cement paste and mortar incorporating nano-CaO. *Structural Concrete*, 20(1), 361-370. doi:10.1002/suco.201800132
- Polat, R., Demirboga, R., & Khushefati, W. H. (2015). Effects of nano and micro size of CaO and MgO, nano-clay and expanded perlite aggregate on the autogenous shrinkage of

- mortar. *Construction and Building Materials*, 81, 268-275. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.02.032
- Reches, Y. (2018). Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. *Construction and Building Materials*, 175, 483-495. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214
- Rong, Z. D., Sun, W., Xiao, H. J., & Jiang, G. (2015). Effects of nano-SiO₂ particles on the mechanical and microstructural properties of ultra-high performance cementitious composites. *Cement & Concrete Composites*, 56, 25-31. doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.11.001
- Said, A. M., Zeidan, M. S., Bassuoni, M. T., & Tian, Y. (2012). Properties of concrete incorporating nano-silica. *Construction and Building Materials*, 36, 838-844. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.06.044
- Senff, L., Hotza, D., Lucas, S., Ferreira, V. M., & Labrincha, J. A. (2012). Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 532, 354-361. doi:10.1016/j.msea.2011.10.102
- Shaikh, F., Chavda, V., Minhaj, N., & Arel, H. S. (2018). Effect of mixing methods of nano silica on properties of recycled aggregate concrete. *Structural Concrete*, 19(2), 387-399. doi:10.1002/suco.201700091
- Singh, L. P., Karade, S. R., Bhattacharyya, S. K., Yousuf, M. M., & Ahalawat, S. (2013). Beneficial role of nanosilica in cement based materials - A review. *Construction and Building Materials*, 47, 1069-1077. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.052
- Stefanidou, M., & Papayianni, I. (2012). Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes. *Composites Part B-Engineering*, 43(6), 2706-2710. doi:10.1016/j.compositesb.2011.12.015
- 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. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.04.206
- Sun, K. K., Peng, X. Q., Wang, S. P., Zeng, L., Ran, P., & Ji, G. X. (2020). Effect of nano-SiO₂ on the efflorescence of an alkali-activated metakaolin mortar. *Construction and Building Materials*, 253. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118952
- TS EN 196-1. Çimento deney metotları - Bölüm 1: Dayanım tayini. (2016). In: Türk Standartları Enstitüsü.
- TS EN 196-9. Çimento deney yöntemleri - Bölüm 9: Hidratasyon ısı - Yarı adyabatik yöntem. (2011). In.
- TS EN 197-1-Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri. (2012). In: Turkey: Türk Standartları Enstitüsü.
- TS EN 12390-1. Beton - Sertleşmiş beton deneyleri - Bölüm 1: Deney numunesi ve kalıplarının şekil, boyut ve diğer özellikleri. (2013). In: Türk Standartları Enstitüsü.
- Ye, Q., Zhang, Z. N., Kong, D. Y., & Chen, R. S. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, 21(3), 539-545. doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.09.001
- Yu, J., Zhang, M., Li, G. Y., Meng, J., & Leung, C. K. Y. (2020). Using nano-silica to improve mechanical and fracture properties of fiber-reinforced high-volume fly ash cement mortar. *Construction and Building Materials*, 239. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117853
- Zahedi, M., Ramezani pour, A. A., & Ramezani pour, A. M. (2015). Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration. *Construction and Building Materials*, 78, 354-361. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.045.