



Investigation of microstructural properties of high-volume fly ash blended cement mortars including micronized calcite

Ömer Demirel^{ID}, Serhat Demirhan*^{ID}

Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Batman University, Batman, 72060, Turkey

Highlights:

- Hydration mechanism of micronized calcite in fly ash including systems
- Microstructural properties of fly ash blended cement mortars
- Hardened properties of mortars

Keywords:

- Compressive strength
- SEM
- Fly ash
- Micronized calcite
- Mineral admixture

Article Info:

Research Article
Received: 14.10.2020
Accepted: 27.04.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.810835

Acknowledgement:

The authors gratefully acknowledge the technical support of Fenas Cement Grinding Plant (FERÇİM) and Batman University Central Research and Application Center

Correspondence:

Author: Serhat Demirhan
e-mail:
serhat.demirhan@batman.edu.tr
phone: +90 488 217 4173

Graphical/Tabular Abstract

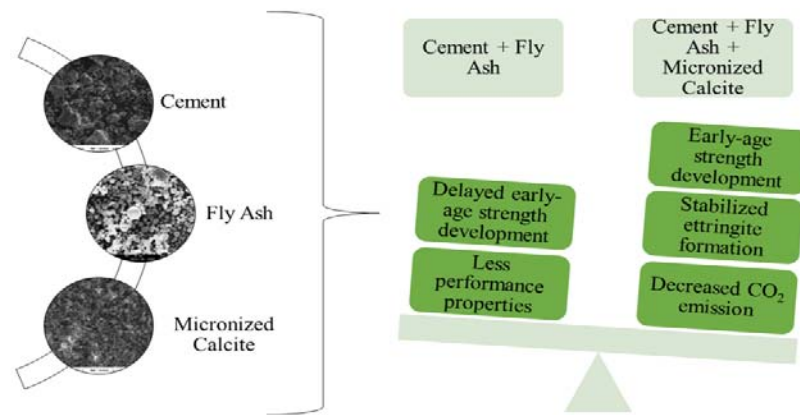


Figure A. Microstructural properties of fly ash blended mortars modified by micronized calcite

Purpose: The main goal of the current experimental study is to examine the hydration mechanism of mortars including commercially available and cheaper micronized calcite and also high-volume fly ash in terms of hardened and microstructural properties.

Theory and Methods:

Twelve different mixtures where both fly ash to Portland cement ratios and micronized calcite replacement levels were designed as 0.0, 0.25, 0.54, 1.0 and 0.0%, 2.5%, 5%, respectively, were tailored in accordance with TS EN 197-1. Compressive strength and ultrasonic pulse velocity as hardened property and SEM analysis as microstructural characteristics were conducted for different curing ages (depending on the testing method).

Results:

The experimental results showed that mixtures containing micronized calcite had a clear improvement in all curing ages, especially in the early-age hardening properties of mortars including both fly ash and micronized calcite. During examining microstructural characteristics of mortars, compressive strength results were approved and supported by SEM images. As a result of the combined action mechanism of calcite, better hardened properties were observed in mortars for the curing age of 90-day comparing to control mixtures.

Conclusion:

The action of hydration mechanism of micronized calcite is the main effective factor that depends on the total aluminate phase of the binder. By combining micronized calcite and a higher volume of fly ash, (i) a significant reduction in the carbon footprint, improvement in (ii) hardened and (iii) microstructural properties of the cement were achieved.



Mikronize kalsit içeren yüksek hacimde uçucu kül katkılı çimento harçlarının mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi

Ömer Demirel^{ID}, Serhat Demirhan*^{ID}

Batman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 72060 Merkez Batman, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Uçucu kül içeren sistemlerde mikronize kalsitin hidrasyon mekanizması
- Uçucu kül katkılı çimento harçlarının mikroyapısal özellikleri
- Harçların sertleşmiş özellikleri

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 14.10.2020

Kabul: 27.04.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.810835

Anahtar Kelimeler:

SEM,
uçucu kül,
mikronize kalsit,
mineral katkı

ÖZ

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 sonuçları gösterdi ki; 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 basınç dayanımı test sonuçlarını teyit eden 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 kıyasen 90 günlük basınç dayanımında daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Mikronize kalsit içeren 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, kalsit ve uçucu kül kombinasyonu ile çimentonun karbon ayak izinde yüksek seviyede bir azalma elde edilmiştir.

Investigation of microstructural properties of high-volume fly ash blended cement mortars including micronized calcite

H I G H L I G H T S

- Hydration mechanism of micronized calcite in fly ash including systems
- Microstructural properties of fly ash blended cement mortars
- Hardened properties of mortars

Article Info

Research Article

Received: 14.10.2020

Accepted: 27.04.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.810835

Keywords:

SEM,
fly ash,
micronized calcite,
mineral admixture

ABSTRACT

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, and a high level of reduction in the carbon footprint of the cement was achieved with the combination of calcite and fly ash.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : omerdemirel063@gmail.com, *serhat.demirhan@batman.edu.tr /

Tel: +90 488 217 4173

2256

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

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 [1]. Bir ton çimento klinkeri üretiminde 0,87 ton CO₂ gazı atmosfere salınmaktadır [2]. Küresel ölçekte çimento üretimi yaklaşık 4,2 milyar tona ulaşmış [3] 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 [4]. Mineral katkı malzemelerinin çimento yerine ikame edilerek klinker kullanım oranını azaltmak için kullanılması durumunda maliyet düşmekte ve daha çevre dostu bir çimento elde edilmektedir [5, 6]. Bu nedenle, mineral katkı malzemelerinin kullanılması karbondioksit emisyonu ve çimento klinkeri kullanımını azaltmak için etkili bir yoldur [3, 7, 8]. Her ne kadar mineral katkıların çimento bazlı sistemlere dahil edilmesi mekanik özelliklere zarar vermekte ve hatta uygun karışım tasarımı ile elde edilen betonun dayanıklılığını artırmakta ise de [9] 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 [10, 11]. Nitekim, bu durumun bir neticesidir ki, genel çimentoların bileşim, özellik ve uygunluk kriterlerinin verildiği TS EN 197-1'de [10] 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 karbonat kaynağı olan Kireçtaşı doğada kalsit, aragonit, vaterit ve amorf kalsiyum karbonat gibi çeşitli minerallerden oluşabilmektedir [3]. 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 [12]. Bu maksatla, kalsiyum karbonatın çimento hamuru, harç veya beton üzerindeki etki mekanizmasını açıklığa kavuşturmak için birçok deneysel çalışma yapılmıştır [13, 14]. Tüm yapılan çalışmalarda kalsiyum karbonatın tane boyutu, kristal yapısı ve ikame oranı onun çimento esaslı sistemlerdeki etki mekanizmasını değiştirmektedir [3] ve bu mekanizmalar genel olarak (i) filler etkisi, (ii) seyreltme etkisi, (iii) çekirdeklenme etkisi ve (iv) kimyasal etki olmak üzere dört ana grupta toplanabilmektedir [15-17].

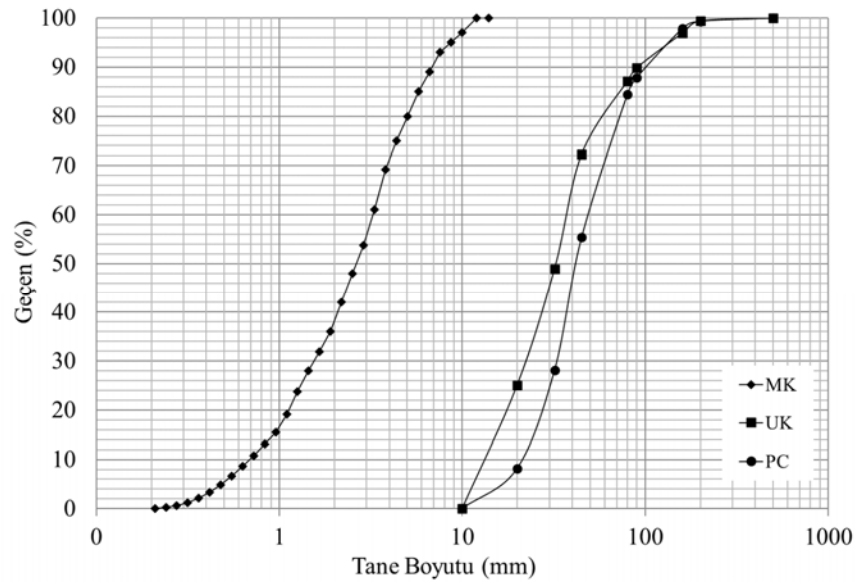
Mikronize CaCO₃ (MK), çimento üretiminde katkılı çimento tiplerinde öğütülmüş malzeme olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. MK'nin puzolanik aktivitesi olmamasına ve portlandit [Ca(OH)₂] gibi alkali maddelerle reaksiyona girmemesine rağmen, mikronize CaCO₃'ün çimento bazlı kompozitlere katılmasıyla 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 [18, 19]. 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 (CaCO₃+alüminat fazı) veya çekirdeklenme etkisi (C₃S+ CaCO₃)] 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 [12, 20, 21]. MK'nin ikame oranı da çimentonun hidrasyon mekanizmasını etkileyen temel parametrelerden bir tanesidir. Genel itibarıyla (C₃S 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 [21]. Farklı kristal yapıya sahip olan CaCO₃'ün çimentonun hidrasyon reaksiyonlarına etkisi de farklı olmaktadır. CaCO₃ kaynağı olarak kalsit, çimentonun hidrasyon mekanizmasını önemli ölçüde etkilerken bu durum aragonit için aynı olmamaktadır [22]. Mevcut deneysel çalışmanın öncelikli amacı yerli, nano boyutlu CaCO₃ 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 standarta 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 [10] tasarlanmış olan karışımlarda, değişen MK ve UK oranlarına bağlı olarak kalsiyum karbonatın mikronize boyutta 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 en iyi çıkan 90 günlük harç numunelerinin mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler ve Hazırlanma Teknikleri (Materials and Preparation Techniques)

Üretilen tüm standart harç karışımlarında; (i) laboratuvar ortamında klinker ve %5 oranında alçıtaşının 5 kg kapasiteli değirmende öğütülmesiyle üretilen ve TS EN 197-1'e [10] uygun olan Normal Portland Çimentosu (PÇ) (CEM I 42,5N), (ii) Sugözü termik santralinden elde edilen F tipi uçucu kül (UK), (iii) NiğTaş Mikronize işletmesinden tedarik edilen mikronize kalsit, (iv) TS EN 196-1'e [23] göre uygun ve en büyük tane boyutu 2 mm olan CEN standart referans kumu ve (v) içilebilir su kullanılmıştır. Bağlayıcı malzemelerin (PÇ, UK ve MK) tane boyutu dağılımı Şekil 1'de ve fiziksel özellikleri ile kimyasal kompozisyonları ise

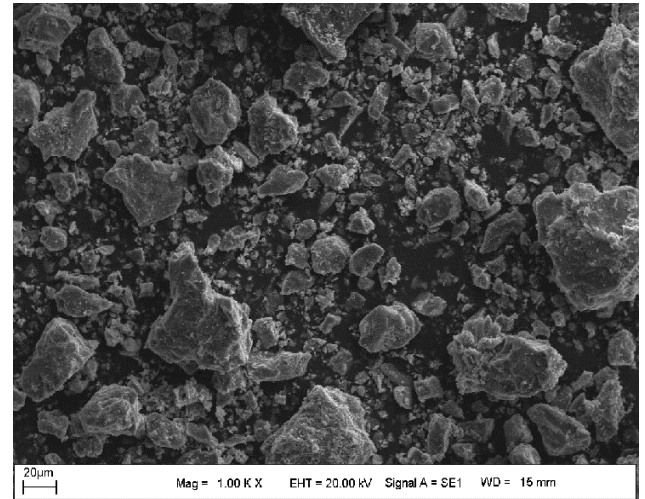


Şekil 1. Bağlayıcı malzeme tane boyutu dağılımı (Particle size distributions of binders)

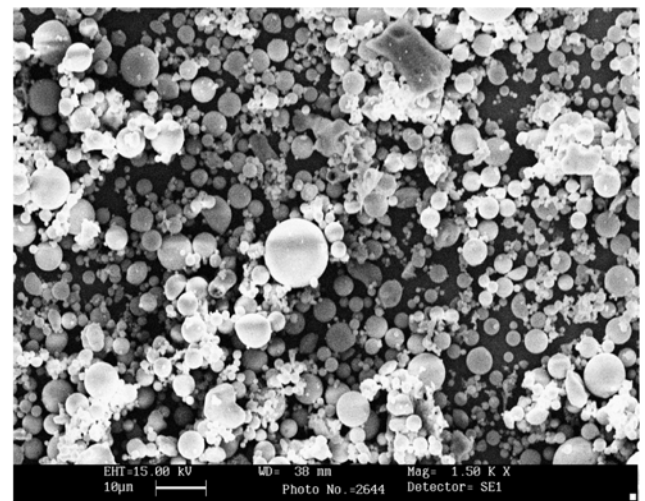
Tablo 1’de verilmiştir. Ayrıca, bağlayıcı malzemelerin SEM görüntüleri Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4’te verilmiş olup, MK’ye ait TGA/DTA ve XRD analizi sonuçları ise sırasıyla Şekil 5 ve Şekil 6’da verilmiştir. TGA/DTA analizinde CaCO_3 ’ün beklenen tipik majör zirvesi [24, 25] yaklaşık 800°C ’de gözlenmiştir. Bir de 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 [12, 26].

Tablo 1. Bağlayıcı malzeme fiziksel özellik ve kimyasal bileşenleri
(Physical properties and chemical compositions of binders)

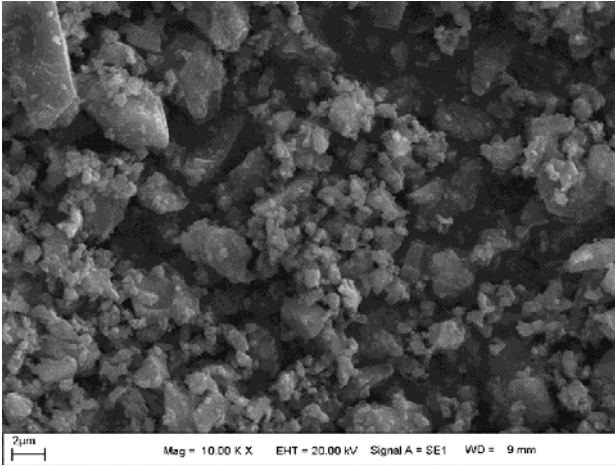
Kimyasal Bileşim, %	PÇ	UK	MK
SiO_2	20,41	61,07	0,28
Al_2O_3	5,34	19,99	0,19
Fe_2O_3	3,10	8,94	0,02
MgO	3,48	1,48	0,75
CaO	61,36	1,95	55,98
SO_3	2,57	0,43	0,03
Na_2O	0,37	0,91	-
K_2O	0,94	2,15	-
Kızdırma Kaybı	2,15	2,08	42,75
Fiziksel Özellikler			
Özgül Ağırlık, gr/cm^3	3,24	2,38	2,69
Blaine Özgül Yüzey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



Şekil 2. Çimento SEM görüntüsü (SEM image of cement)



Şekil 3. Uçucu kül SEM görüntüsü (SEM image of fly ash)

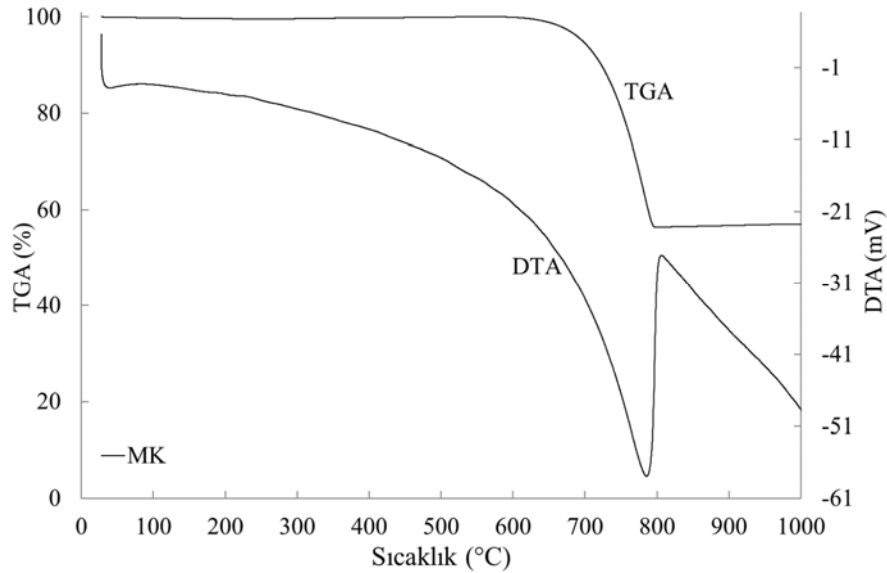


Şekil 4. Mikronize kalsit SEM görüntüsü
(SEM image of micronized calcite)

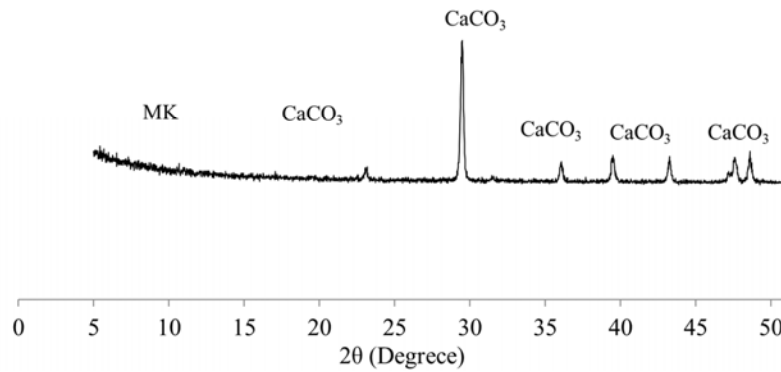
2.2. Karışımların Oranlanması ve Numunelerin Hazırlanması

(Mixture Proportions and Specimen Preparation)

Malzemelerin yüzey alanı-hacim oranı arttıkça Van Der Walls kuvvetleri yüksek çekim etkisi nedeniyle bu tür malzemelerde topaklaşma ihtimali artmaktadır. Bu nedenle, mikronize boyutlu mineral katkıların matris içerisinde homojen olarak dağıtılması büyük bir önem arz etmektedir. Mevcut ihtimalin azaltılması ve etkili/homojen bir dağılımın sağlanması için (i) ultrasonifikasyon, (ii) sürfaktant ve (iii) mekanik öğütme gibi yöntemler literatürde önerilmektedir [27]. Mekanik öğütme yöntemi uygulamaya en yakın olması nedeniyle mevcut çalışmada mikronize minerallerin homojen dağılım sağlanması için tercih edilmiştir. Genel itibarıyla, ticari olarak temin edilebilen CEM I tipi çimentolarda minör ilave bileşen oranında kalkerli malzemeler CEM I tipi çimento içerisine eklendiği ve



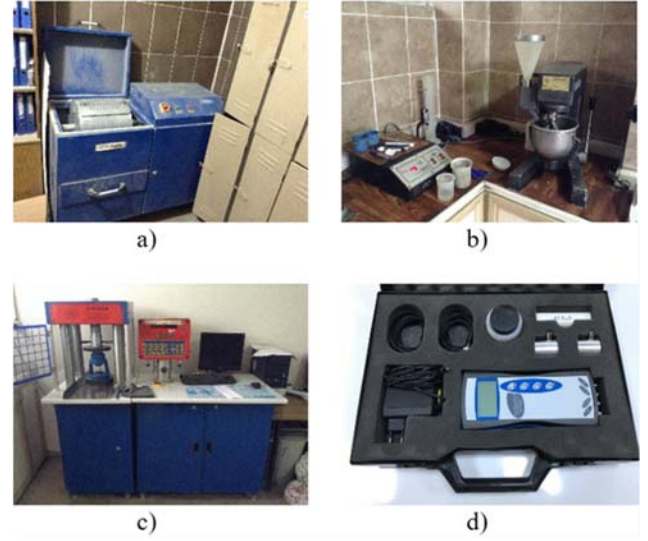
Şekil 5. Mikronize kalsitin TGA/TDA eğrisi (TGA/TDA curve of micronized calcite)



Şekil 6. Mikronize kalsitin XRD kristal yapı diyagramı (XRD crystal structure diagram of micronized calcite)

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 7a) üretilmiştir. Bu amaç doğrultusunda, klinker, %5 oranında alçıtaşı ve UK 25 dakika süreyle değirmende öğütülmüş ve akabinde 5 dakika ek süreyle (karışıma bağlı olarak) MK eklenmiştir. UK ve MK bileşenlerinin standart çimento harçlarının hem sertleşmiş hem de mikroyapısal özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi için toplamda 12 farklı karışım TS 197-1'e göre [10] tasarlanmış ve TS EN 196-1'e göre [23] basınç dayanımı tayini ve TS EN 12504-4'e göre de [28] Ultrasonik atımlı dalga hızının (UPV) tayini analizleri/deneyleri belirtilen standartlara uygun bir şekilde yapılmıştır. Ayrıca, 90 günlük basınç dayanımı testleri yapılmış olan numunelerden CEM I ve %2,5 MK içeren karışımlarından alınan numunelerin de taramalı elektron mikroskobu görüntüleri mikroyapısal inceleme için değerlendirilmiştir. Bu amaçla 90 günlük harç numunelerinin SEM görüntüleri de mevcut deneysel sonuçları teyid etmek için elde edilmiştir. Tasarlanmış 12 karışımda su/bağlayıcı oranı standartta uygun olarak 0,5 olarak sabit tutulmuş ve UK/PC 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 Tablo 2'de verilmiştir. Her bir karışım harf ve rakamlardan oluşan bir kodlama ile ifade edilmiştir. Örneğin; MK_5,0_UK/PC_0,54 karışımında MK_5,0'te 5,0, MK kullanım oranını ifade ederken UK/PC_0,54 ise uçucu kül/portland çimentosu oranının 0,54 olduğunu ifade etmektedir.

Farklı oranlarda bağlayıcı malzemeler ve mikronize kalsit içeren standart karışımlar 4,7 litre kapasiteli harç mikserinde (Şekil 7b) standarda uygun bir şekilde üretilmiştir. Basınç dayanımı tayini 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 7c); UPV deneyi basınç dayanımı testine tabi tutulacak numuneler kırılmadan önce 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük numuneler için Matest marka cihazla yapılmış (Şekil 7d) ve SEM görüntüleri ise İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında temin edilmiştir.



Şekil 7. Çimento harcı üretim ve analizlerinde farklı amaçlarla kullanılan cihazlar
(Devices being used in the production and testing of cement mortars)

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

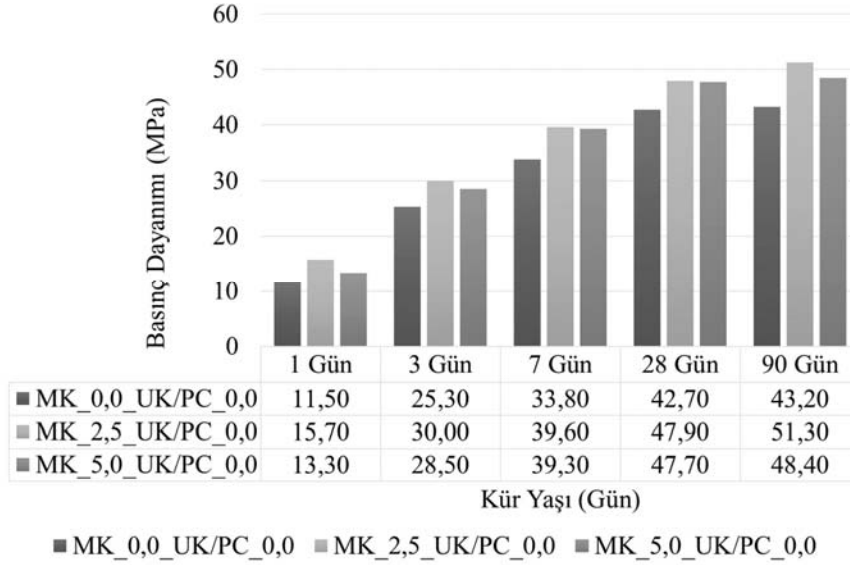
3.1. Basınç Dayanımı (Compressive Strength)

Basınç dayanımı değişiminin izlenmesi için üretilen standart çimento harçları 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük kür yaşlarında basınç dayanımı testine tabi tutulmuştur. Uçucu kül kullanım oranına göre basınç dayanımı sonuçları Şekil 8, Şekil 9, Şekil 10 ve Şekil 11'de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü üzere, MK kullanımından dolayı artan kimyasal ve çekirdeklenme etkilerinin bir neticesi olarak tüm kür yaşlarında, özellikle erken yaş dayanım gelişiminde, UK kullanım oranına bakılmaksızın harçların basınç dayanımında belirgin bir artış/iyileşme gözlemlenmiştir.

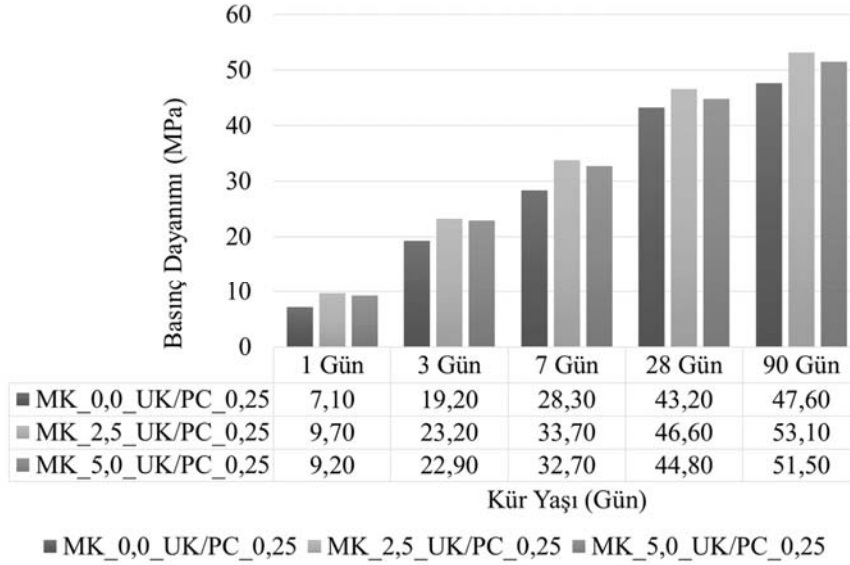
Uçucu külsüz ilk üç karışımın erken yaş dayanım gelişimlerinde de artış elde edilmiştir. MK kullanım oranı %2,5'i aştığında, seyreltme etkisinin de bir sonucu olarak, basınç dayanımında neredeyse aynı sonuçlar elde edilmiş

Tablo 2. Çimento harçları bileşen ve kullanım oranları (Ingredients and mixture proportions of cement mortars)

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	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	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	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	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



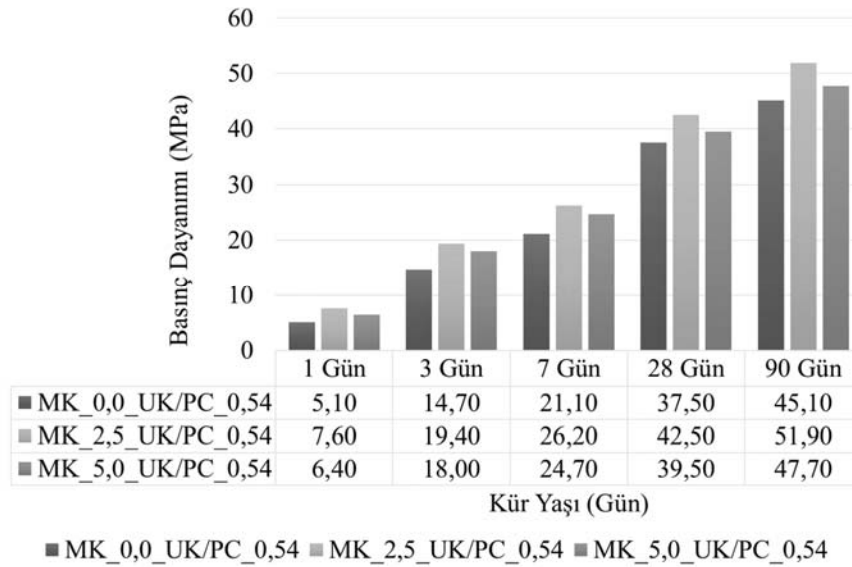
Şekil 8. UK/PC_0,0 için 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük harç numuneleri ortalama basınç dayanımı değerleri
(Average compressive strength results of mortars for the curing ages of 1, 3, 7, 28 and 90 for UK/PC_0,0)



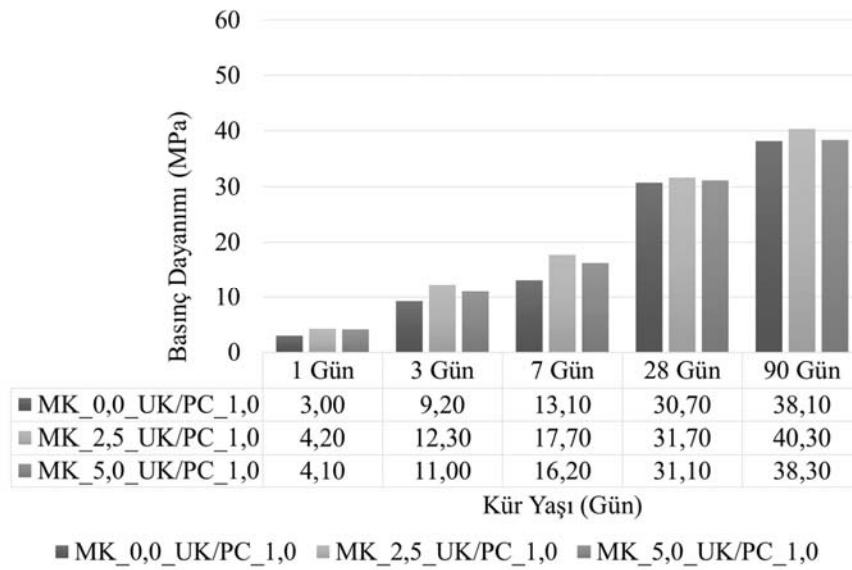
Şekil 9. UK/PC_0,25 için 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük harç numuneleri ortalama basınç dayanımı değerleri
(Average compressive strength results of mortars for the curing ages of 1, 3, 7, 28 and 90 for UK/PC_0,25)

veya kısmi bir düşüş elde edilmiştir. Her ne kadar beton üzerine yapılan bazı çalışmalarda [29] 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 30.00 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 olmaktadır [30]. Dolayısıyla, dayanım gelişimini hızlandıran etki erken yaşta matris mikroyapısını daha yoğun şekle dönüştüren ve bağlayıcı malzeme hidratasyonunu hızlandıran MK'nin varlığından kaynaklıdır [31]. MK gibi $CaCO_3$ bazlı minerallerin varlığında erken yaş dayanım gelişiminde iyileşme elde edilmesine rağmen [32, 33] 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



Şekil 10. UK/PC_0,54 için 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük harç numuneleri ortalama basınç dayanımı değerleri
(Average compressive strength results of mortars for the curing ages of 1, 3, 7, 28 and 90 for UK/PC_0,54)



Şekil 11. UK/PC_1,0 için 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük harç numuneleri ortalama basınç dayanımı değerleri
(Average compressive strength results of mortars for the curing ages of 1, 3, 7, 28 and 90 for UK/PC_1,0)

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 hidrasyon 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.

Şekillerde görüldüğü üzere, kür yaşına bakılmaksızın, UK ikame oranı arttıkça PÇ'ye kıyasen UK kaynaklı alüminat fazında artış olduğundan dolayı kimyasal etki neticesinde oluşan hidrasyon ürünlerinde artış oluşmasının bir neticesi olarak hem erken yaş hem de ileriki dönem dayanım gelişiminde belirgin düzeyde artışlar elde edilmiştir [3, 34]. 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 hidrasyon 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 mono-karboalüminatları oluşturmaktadır [35]. Yüksek

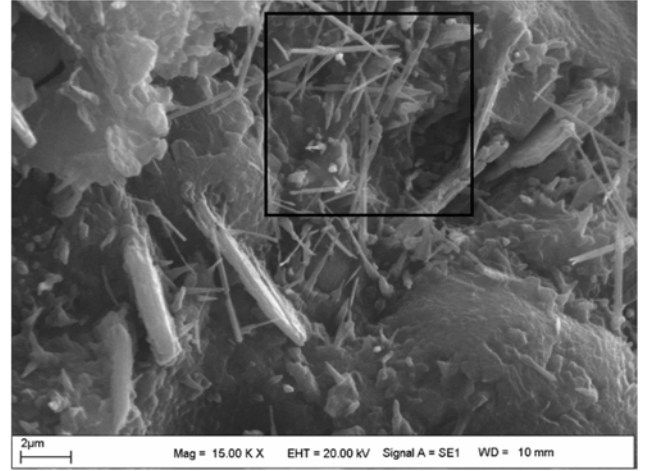
hacimde UK ile birlikte MK içeren katkıli çimento harçlarında ağırlıklı olarak kimyasal etkinin bir neticesi olarak basınç dayanımı gelişiminde göze çarpan belirgin bir katkı elde edilmiştir. Örneğin, MK_0,0_UK/PC_0,0 (MK içermeyen PÇ'li çimento harcı karışımı) ve MK_2,5_UK/PC_0,54 (%35 oranında UK ve %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 katkıli 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 katkıli çimentolar hem nispeten daha düşük karbon ayak izi hem de daha yüksek basınç dayanımıyla yüksek bir katma değer sağlayabilmektedir [36-38].

3.2. Taramalı Elektron Mikroskopi Analizi (SEM Analysis)

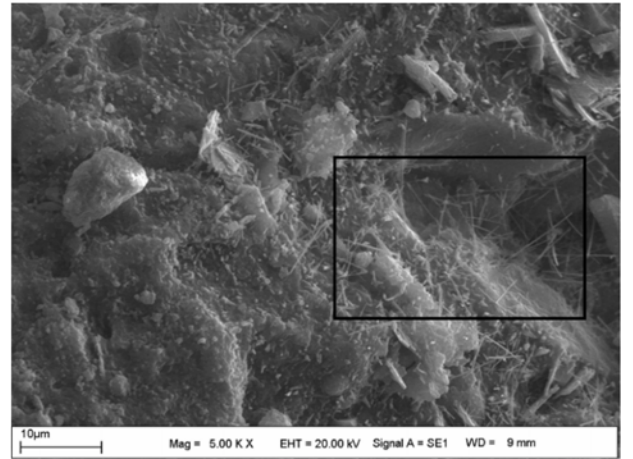
UK içeren/içermeyen çimento bazlı harçların 180 günlük kür yaşları için MK taneciklerinin hidrasyon mekanizması üzerine etkisini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ile mikroyapısal inceleme yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, basınç dayanımı itibarıyla genel olarak en iyi sonuçların elde edildiği %2,5 MK içeren karışımların (UK kullanım oranına bakılmaksızın) ve MK içermeyen PÇ'li çimento harçlarının SEM analizi yapılmıştır. Şekil 12 ve Şekil 13'te görüldüğü üzere, bir nevi kontrol karışımı olan MK_0,0_UK/PC_0,0 kodlu karışıma (Şekil 12) kıyasen %2,5 oranında MK'nin ikame edildiği MK_2,5_UK/PC_0,0 kodlu karışımda (Şekil 13) daha fazla etrenjit oluşumu gözlemlenmiştir. Etrenjit, alçıtaşı ve alüminat fazı arasında gelişen reaksiyonlar neticesinde oluşmakta ve alçıtaşı tüketildiğinde artı kalan alüminat fazı etrenjit ile reaksiyona girmekte ve böylece monosülfat ya da AFm oluşmaktadır. CaCO₃ kaynağı olarak MK varlığında; MK, çimento ve/veya puzolanik malzemelerin alüminat fazı ile reaksiyona girmekte hemi- veya mono-karboalüminatları oluşturmaktadır ki dolaylı olarak etrenjitin tekrar ayrışması engellenmiş olmaktadır. Böylece, MK'nin matris içerisinde bulunmasıyla etrenjit oranında artış elde edilmiştir [39]. Etrenjit oluşumu/ayrışması itibarıyla mevcut çalışmada SEM ile elde edilen sonuçlar (Şekil 12 ve Şekil 13) yukarıda belirtilen literatür sonuçlarını destekler niteliktedir.

Bunlara ilave olarak, Şekil 14-Şekil 17 SEM görüntülerinde görüldüğü üzere reaksiyona katılmamış MK tanecikleri ve hidrasyon reaksiyonları sonucunda oluşup puzolanik reaksiyona katılmamış sönmüş kireç bileşiği sırasıyla en fazla UK'nin ikame edildiği MK_2,5_UK/PC_1,0 (Şekil 14) ve MK_0,0_UK/PC_0,0 (Şekil 15) 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 16). Weerdt ve Diğ. [39] CaCO₃ kaynağının hem sönmüş kireç hem de karboalüminat içeriğini etkilediğini tespit etmiştir ki hidrasyon reaksiyonları neticesinde oluşmuş olan sönmüş kireç kimyasal etki neticesinde oluşan kalsiyum hemi-karboalüminat (Hc) tarafından tüketilmektedir. Ayrıca, 7 gün ve sonrasında yüksek zirvelerde Hc gözlemlenirken kademeli olarak azalarak yerine mono-karbonat (Mc) oluşur [40]. Mevcut çalışmanın bulguları belirtilen literatür çalışmasıyla uyumlu çıkmış olup, Şekil 17'de verilen SEM görüntüsünde görüldüğü üzere, 180 günlük harç numunelerinin matrisleri içerisinde Mc tespit edilmiş ve bu durum yukarıda belirtilen ifadeleri teyit eder niteliktedir.



Şekil 12. MK_0,0_UK/PC_0,0 karışımında etrenjit oluşumu (Formation of ettringite in MK_0,0_UK/PC_0,0 mixture)

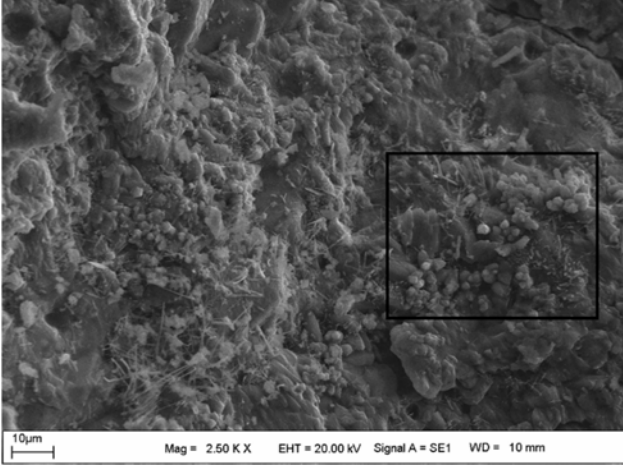


Şekil 13. MK_2,5_UK/PC_0,0 karışımında etrenjit oluşumu (Formation of ettringite in MK_2,5_UK/PC_0,0 mixture)

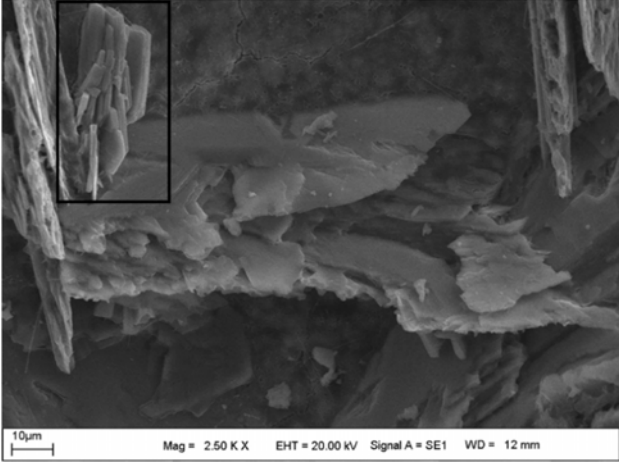
3.3. Ultrasonik Ses Dalgası Geçiş Hızı (Ultrasonic Pulsive Velocity, UPV)

UPV deneyi; tahribatsız bir deney yöntemi olup, çimento bazlı malzemelerin kalite, homojenlik, üniformite, mikro çatlak ve porozite gibi mikroyapısal özelliklerin tespit

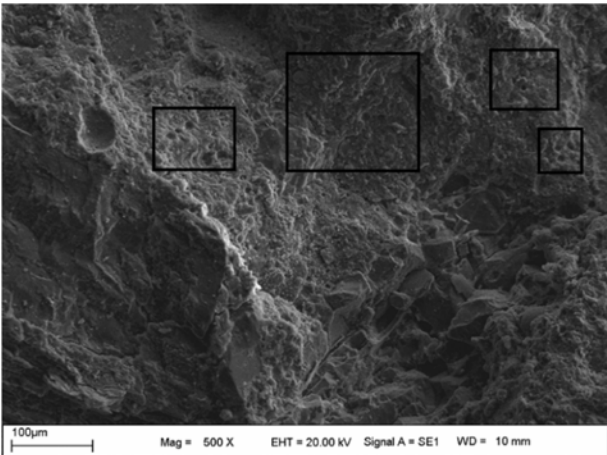
edilmesi için kullanılan bir deneydir [41, 42]. 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük kür yaşları için UPV test sonuçları UK ve MK ikame oranlarına göre Şekil 18-Şekil 24'te verilmiştir.



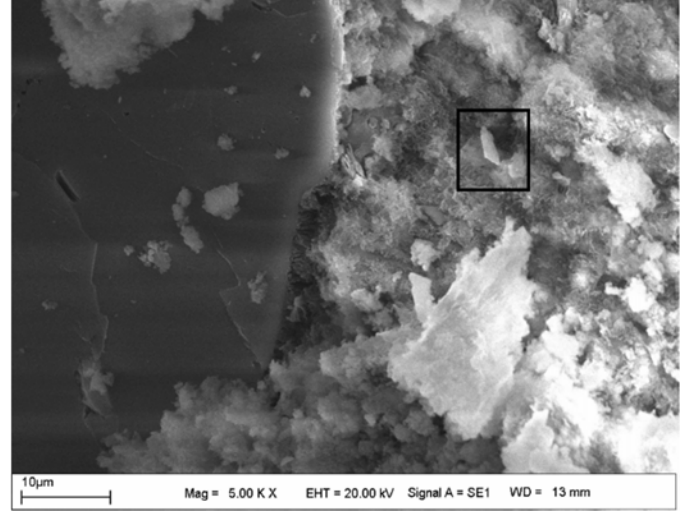
Şekil 14. Reaksiyona katılmamış MK tanecikleri
(Unreacted MK particles)



Şekil 15. Reaksiyona girmemiş sönmüş kireç tanecikleri
(Unhydrated portlandite particles)

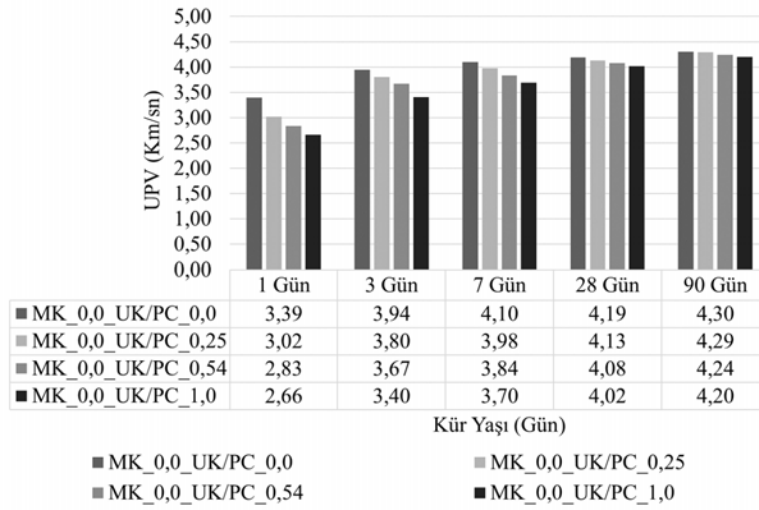


Şekil 16. Reaksiyona katılmamış uçucu kül tanecikleri
(Unhydrated fly ash particles)

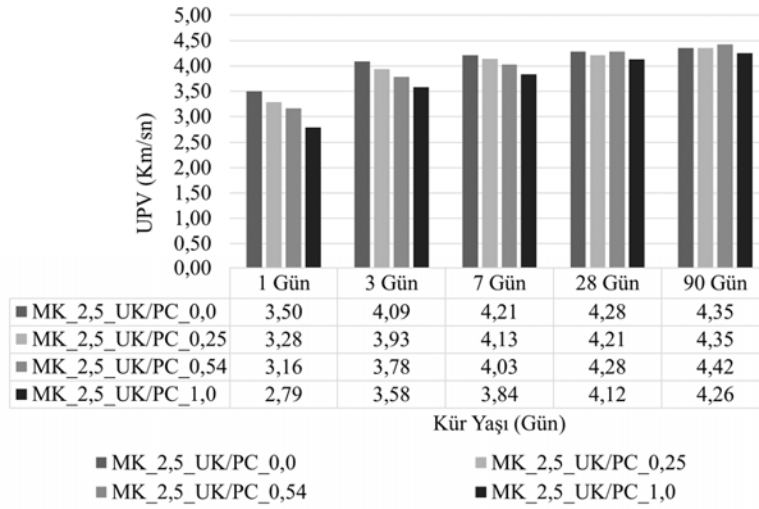


Şekil 17. Mono-karbonat (Mc) SEM görüntüsü
(SEM image of mono-carbonate)

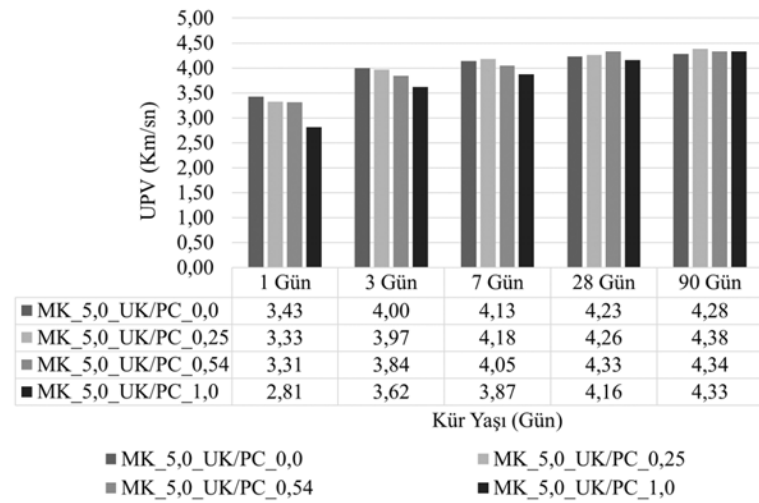
Şekillerde görüldüğü üzere, MK kullanım oranına bakılmaksızın UK ikame oranının artması UPV değerlerinin düşmesi ile neticelenmiştir. Bu durum, UK'nin düşük puzolanik reaktivitesinden [43] ve yüksek oranda ikame durumunda da seyreltme etkisi oluşmasından dolayı daha az yoğun ve mikroyapısal gelişimi tamamlanmamış bir sistem [44] 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 [45]. 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 kısmi 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+ C₃S 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.



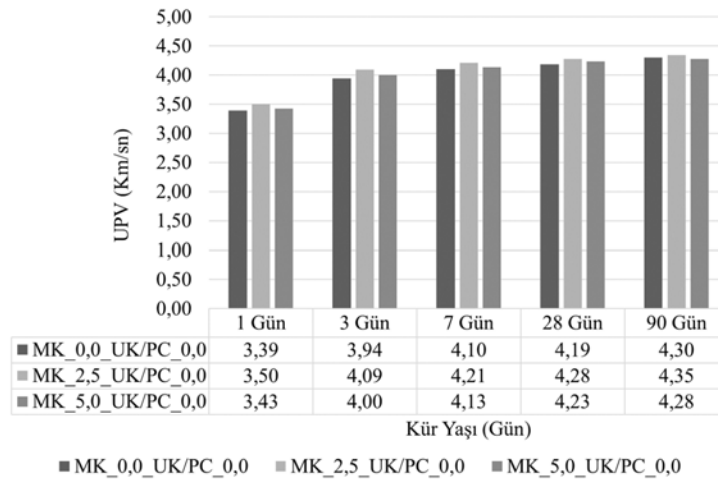
Şekil 18. MK_0,0 için 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük UPV sonuçları (UPV results for curing ages of 1-, 3-, 7-, 28- and 90-day for MK_0,0)



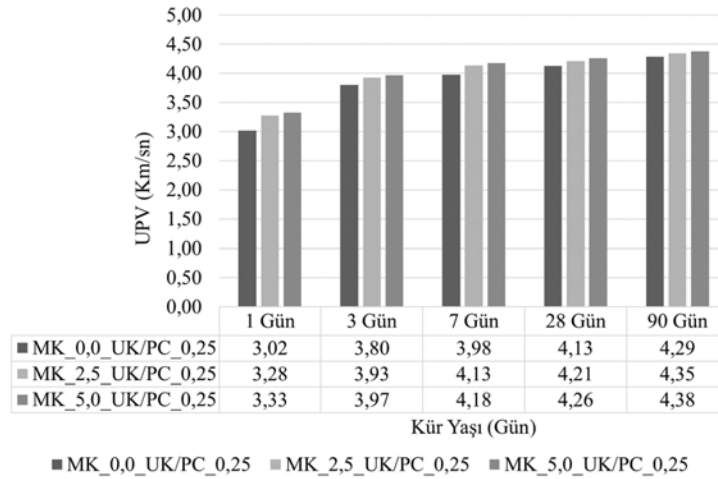
Şekil 19. MK_2,5 için 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük UPV sonuçları (UPV results for curing ages of 1-, 3-, 7-, 28- and 90-day for MK_2,5)



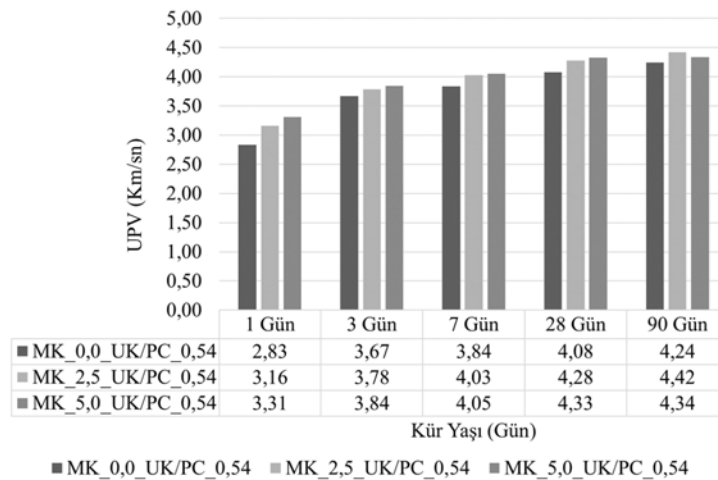
Şekil 20. MK_5,0 için 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük UPV sonuçları (UPV results for curing ages of 1-, 3-, 7-, 28- and 90-day for MK_5,0)



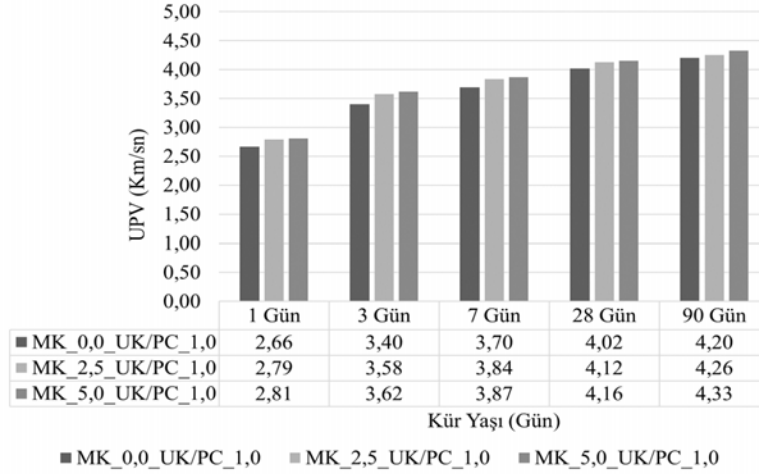
Şekil 21. UK/PC_0,0 için 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük UPV sonuçları
(UPV results for curing ages of 1-, 3-, 7-, 28- and 90-day for UK/PC_0,0)



Şekil 22. UK/PC_0,25 için 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük UPV sonuçları
(UPV results for curing ages of 1-, 3-, 7-, 28- and 90-day for UK/PC_0,25)



Şekil 23. UK/PC_0,54 için 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük UPV sonuçları
(UPV results for curing ages of 1-, 3-, 7-, 28- and 90-day for UK/PC_0,54)



Şekil 24. UK/PC_1,0 için 1, 3, 7, 28 ve 90 günlük UPV sonuçları
(UPV results for curing ages of 1-, 3-, 7-, 28- and 90-day for UK/PC_1,0)

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. UK ikame oranına bakılmaksızın, MK içeren 28 günlük tüm karışımların UPV test sonuçları 4,0 km/sn.'den yüksek tespit edilmiştir. Malhotra ve Carino [46] çimento bazlı malzemelerde UPV değer aralığının 3,66–4,58 km/sn. olması durumunda çimento bazlı malzemenin iyi bir dayanıklılık sergileyeceğini tespit etmiştir. Mevcut deneyel araştırmada, UPV sonuçları 4 km/sn.den yüksek olarak üretildiği için tüm karışımlar dayanıklı bir harç olarak sınıflandırılabilir [47] yani “iyi” olarak değerlendirilebilir.

4. SİMGELER (SYMBOLS)

Ca(OH)₂: Portlandit, Sönmüş Kireç
CaCO₃ : Kalsiyum Karbonat

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

%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 varılabilir. Şöyle ki;

- 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 ve

%2,5 oranında da 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 itibariyle, %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 itibariyle neredeyse aynı mikroyapısal özellik elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Fernas Çimento Paketleme Tesisi (FERÇİM) ve Batman Üniversitesi Merkezi Uygulama ve Araştırma Merkezi (BÜMER) Yapı Malzemeleri Laboratuvarına teşekkürü bir borç biliriz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Camiletti J., Soliman A.M., Nehdi M.L., Effects of nano-and micro-limestone addition on early-age properties of ultra-high-performance concrete, Materials and Structures, 46 (6), 881-898, 2013.

2. Meyer C., The greening of the concrete industry, *Cement and Concrete Composites*, 31 (8), 601-605, 2009.
3. Wang D., Shi C., Farzadnia N., Shi Z., Jia H., Ou Z., A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures, *Construction and Building Materials*, 181, 659-672, 2018.
4. Şimşek B., Şimşek E.H., Altunok T., Empirical and statistical modeling of heat loss from surface of a cement rotary kiln system, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (1), 59-66, 2013.
5. Taban S., Şimşek O., The effect of zeolitic tuff addition ratio and sea water on physical and mechanical properties on cement, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 24 (1), 145-153, 2009.
6. Demir İ., The mechanical properties of alkali-silica reactive mortars containing same amounts of silica fume and fly ash, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 25 (4), 749-758, 2010.
7. Dorum A., Koçak Y., Yılmaz B., Uçar A., The effect of electrokinetic spesification features to hydration development in fly ash blended cement, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 25 (3), 449-457, 2010.
8. Dayı M., Aruntaş H., Çavuş M., Şimşek O., Investigation of usability of zeolite, fly ash and waste glass materials in portland composite cement production, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (3), 491-499, 2013.
9. Katz A., Baum H., Effect of high levels of fines content on concrete properties, *ACI Materials Journal*, 103 (6), 474-482, 2006.
10. TS EN 197-1, Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri, 2012.
11. Zou F., Hu C., Wang F., Ruan Y., Hu S., Enhancement of early-age strength of the high content fly ash blended cement paste by sodium sulfate and C-S-H seeds towards a greener binder, *Journal of Cleaner Production*, 244, 118566, 2020.
12. Bentz D.P., Ardani A., Barrett T., Jones S.Z., Lootens D., Peltz M.A., Sato T., Stutzman P.E., Jussara T., Weiss W.J., Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete, *Construction and Building Materials*, 75, 1-10, 2015.
13. Liu X., Chen L., Liu A., Wang X., Effect of nano-CaCO₃ on properties of cement paste, *Energy procedia*, 16, 991-996, 2012.
14. Ye G., Liu X., De Schutter G., Poppe A.M., Taerwe L., Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes, *Cement and Concrete Composites*, 29 (2), 94-102, 2007.
15. Deschner F., Winnefeld F., Lothenbach B., Seufert S., Schwesig P., Dittrich S., Goetz-Neunhoeffler F., Neubauer J., Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash, *Cement and Concrete Research*, 42 (10), 1389-1400, 2012.
16. Scrivener K.L., Lothenbach B., De Belie N., Gruyaert E., Skibsted J., Snellings R., Vollpracht A., TC 238-SCM: Hydration and microstructure of concrete with SCMs, *Materials and Structures*, 48 (4), 835-862, 2015.
17. Berodier E.S.K.S.G., Scrivener K., Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H, *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (12), 3764-3773, 2014.
18. Wang X.Y., Analysis of hydration and strength optimization of cement-fly ash-limestone ternary blended concrete, *Construction and Building Materials*, 166, 130-140, 2018.
19. Medjigbodo G., Rozière E., Charrier K., Izoret L., Loukili A., Hydration, shrinkage, and durability of ternary binders containing Portland cement, limestone filler and metakaolin, *Construction and Building Materials*, 183, 114-126, 2018.
20. Thongsanitgarn P., Wongkeo W., Chaipanich A., Poon C.S., 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, 2014.
21. Zajac M., Rossberg A., Le Saout G., Lothenbach B., Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Composites*, 46, 99-108, 2014.
22. Bentz D.P., Ferraris C.F., Jones S.Z., Lootens D., Zunino F., Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance, *Cement and Concrete Composites*, 78, 43-56, 2017.
23. TS EN 196-1, Çimento deney metotları - Bölüm 1: Dayanım tayini, 2016.
24. Wang C., He C., Tong Z., Liu X., Ren B., Zeng F., Combination of adsorption by porous CaCO₃ microparticles and encapsulation by polyelectrolyte multilayer films for sustained drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics*, 308 (1-2), 160-167, 2006.
25. Yang D.H., Hur B. Y., Yang S.R., Study on fabrication and foaming mechanism of Mg foam using CaCO₃ as blowing agent, *Journal of Alloys and Compounds*, 461 (1-2), 221-227, 2008.
26. Yeşilmen S., Al-Najjar Y., Balav M.H., Şahmaran M., Yıldırım G., Lachemi M., Nano-modification to improve the ductility of cementitious composites, *Cement and Concrete Research*, 76, 170-179, 2015.
27. Shah S.P., Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Mondal P., Nanoscale modification of cementitious materials. In *Nanotechnology in Construction 3*, Springer, Heidelberg, Berlin, 2009.
28. TS EN 12504-4, Beton deneyleri - Bölüm 4: Ultrasonik atımlı dalga hızının tayini, 2004.
29. Kara İ.B., Effect of the use of calcite as a substitute for cement on compressive strength, *Journal of Investigations on Engineering and Technology*, 3 (1), 10-16, 2020.
30. Akçaözöglü K., Güldür Ş.E., The investigation of the effect of micronized calcite and fly ash addition on the concrete properties, *Afyon Kocatepe University Journal*

- of Science and Engineering Sciences, 17 (2), 658-668, 2017.
31. Duval R., Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars, *Materials Journal*, 99 (2), 138-142, 2002.
 32. Kenai S., Soboyejo W., Soboyejo A., Some engineering properties of limestone concrete, *Materials and Manufacturing Processes*, 19 (5), 949-961, 2004.
 33. Vance K., Aguayo M., Oey T., Sant G., Neithalath N., Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin, *Cement and Concrete Composites*, 39, 93-103, 2013.
 34. Arora A., Sant G., Neithalath N., Ternary blends containing slag and interground/blended limestone: Hydration, strength, and pore structure, *Construction and Building Materials*, 102, 113-124, 2016.
 35. Moon J., Oh J.E., Balonis M., Glasser F.P., Clark S.M., Monteiro P.J., High pressure study of low compressibility tetracalcium aluminum carbonate hydrates $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, 42 (1), 105-110, 2012.
 36. Nath P., Sarker P.K., Biswas W.K., 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, 2018.
 37. Hosan A., Shaikh F.U.A., Influence of nano- CaCO_3 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, 2020.
 38. Tosti L., Van Zomeren A., Pels J.R., Comans, R.N., 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, 2018.
 39. De Weerd K., Haha M.B., Le Saout G., Kjellsen K.O., Justnes H., Lothenbach B., Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, *Cement and Concrete Research*, 41 (3), 279-291, 2011.
 40. Ipavec A., Gabrovšek R., Vuk T., Kaučič V., Maček J., Meden A., Carboaluminate phases formation during the hydration of calcite-containing portland cement, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (4), 1238-1242, 2011.
 41. Sumesh M., Alengaram U.J., Jumaat M.Z., Mo K.H., Alnahhal M.F., Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and mortar—A review, *Construction and Building Materials*, 148, 62-84, 2017.
 42. Karagöl F., Demirboğa R., Kaygusuz M.A., Yadollahi M.M., Polat R., The influence of calcium nitrate as antifreeze admixture on the compressive strength of concrete exposed to low temperatures, *Cold Regions Science and Technology*, 89, 30-35, 2013.
 43. Mohammed B.S., Adamu M., Liew M.S., 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, 2018.
 44. Rao S.K., Sravana P., Rao T.C., Experimental studies in ultrasonic pulse velocity of roller compacted concrete pavement containing fly ash and M-sand. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 9 (4), 289-301, 2016.
 45. Zareei S.A., Ameri F., Bahrami N., Shoaie P., Moosaei H.R., Salemi N., Performance of sustainable high strength concrete with basic oxygen steel-making (BOS) slag and nano-silica, *Journal of Building Engineering*, 25, 100791, 2019.
 46. Malhotra V.M., Carino N.J., *Handbook on nondestructive testing of concrete*, CRC press, Boca Raton, USA, 2003.
 47. Mohseni E., Ranjbar M.M., Tsavdaridis K.D., Durability properties of high-performance concrete incorporating nano- TiO_2 and fly ash, *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 8 (4), 519-526, 2015.

