



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ



**JEOPOLİMERİZASYON MEKANİZMASINDA KULLANILAN
METAKAOLENİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
NEM KONTROLLÜ KARO ÜRETİMİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Yıldız YILDIRIM

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

JEOPOLİMERİZASYON MEKANİZMASINDA KULLANILAN
METAKAOLENİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
NEM KONTROLLÜ KARO ÜRETİMİ
ÜZERİNE ETKİSİ

Yıldız YILDIRIM

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 27/06/2016

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Uğur CENGİZ

ÇANAKKALE

Yıldız YILDIRIM tarafından Yrd. Doç. Dr. Uğur CENGİZ yönetiminde hazırlanan ve **27/06/2016** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Jeopolimerizasyon Mekanizmasında Kullanılan Metakaolen’in Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Nem Kontrollü Karo Üretimi Üzerine Etkisi** ” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Yrd.Doç.Dr. Uğur CENGİZ

Başkan

Yrd.Doç.Dr. Ömür ARAS

Üye

Doç.Dr. Mehmet YILDIRIM

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Yıldız YILDIRIM

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını planlayan, çalışmalarımın her aşamasında emeği olan ve çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, sağladığı imkanlar ile tezimin gerçekleşmesini sağlayan ve en önemlisi uzun yıllar sonra öğrencilik yıllarıma beni döndüren, yoğun stresli iş hayatımda soluk alma fırsatı yaratan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Uğur CENGİZ'e,

Tez çalışmamda SEM ve EDS analizleri için gece gündüz demeden bana vakit ayıran Nilay TEZEL'e, fiziksel testlerin yapımında bana yardımcı olan Kaleseramik ARGE Merkez Laboratuvar çalışanları H.Hüseyin KAVAK, Sema SARGIN'a,

Yüksek Lisans'a başlamam konusunda her zaman destek ve teşviklerini gördüğüm canım arkadaşlarım İlve ve Süleyman SOYSAL'a,

İş hayatımda destekleriyle her zaman yanımda olan Kağan KAYACI'ya

Hayatımın her aşamasında, her başarısında yanımda olan değerli eşim Hüseyin YILDIRIM'a, yoğun çalışmalarım sırasında bana ihtiyacını olduğu halde bunu belli etmemeye çalışan canım oğlum Utku YILDIRIM'a, hayatta olsaydı attığım her adımda olduğu gibi manevi desteğini bu çalışmada da esirgemeyeceğini bildiğim annem Müzeyyen ÇAKIR'a çok teşekkür ederim.

Yıldız YILDIRIM
Çanakkale, Haziran 2016

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	Derece Celcius
°K	Derece Kelvin
SSA	Spesifik Yüzey Alanı
XRD	X-Ray Difrakrometre
XRF	X-Ray Spektrometre
STA	Diferansiyel Termal Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
FTIR	Fourier İnfrared Spektroskopisi
B.E.T.	Bruanauer, Emmett ve Teller
cm	Santimetre
mm	Milimetre
nm	nanometre
°A	Ångström
h	Saat
dak	Dakika
g	Gram
kg	Kilogram
abs	Absorbans
NaOH	Sodyum Hidroksit
KOH	Potasyum Hidroksit
KCl	Potasyum Klorür
NaSiO ₃	Sodyum Silikat
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
SiO ₂	Silisyum di Oksit
Li ₂ B ₄ O ₇	Lityum tetra Borat
LiBO ₂	Lityum meta Borat
CaCO ₃	Kalsiyum Karbonat
PS	Poli sialat
PSS	Poli sialat-silokso
PSDS	Poli sialat di silokso
rpm	Dakikada devir sayısı

Kao	Kaolinit
Q	Kuars
m	İllit /Mika
Spy	Sepiyolit
Ads	Adsorplama
Dsb	Desorplama



ÖZET

JEOPOLİMERİZASYON MEKANİZMASINDA KULLANILAN METAKAOLENİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN NEM KONTROLLÜ KARO ÜRETİMİ ÜZERİNE ETKİSİ

Yıldız YILDIRIM

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Uğur CENGİZ

27/06/2016, 171

Jeopolimerler normal sıcaklık koşulları altında reaktif alüminasilikat materyalleri ile alkalisilikat çözeltileriyle oluşan kristal olmayan alümina silikat polimerlerdir. Jeopolimer bir polikondenzasyon bileşiğidir. Mekanizma $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ veya K_2O ve H_2O 'nun farklı oranlarda reaksiyona sokulması üzerine kurulmuştur. Reaktif alümina silikat malzeme olarak metakaolen, uçucu, volkanik cam ve perlit kullanılır.

Bu çalışmada metakaolen temelli Jeopolimer mekanizması çalışılmıştır. Farklı fiziksel ve mineralojik özelliklere sahip kaolenlerden metakaolen elde edilmiştir. Kaolenlerin fiziksel ve mineralojik özellikleri XRF, XRD, STA, FTIR, SSA ve tane boyu dağılım metodları ile tespit edilmiştir.

Kaolenlerin 700°C de 8h ısıtılmayla elde edilen metakaolenlerin yapısal değişimleri XRD – FTIR - STA – SEM ile test edilmiştir. Partikül büyüklüğü dağılımı, puzzolonik aktiviteleri, oluşan yapının Si/Al değişimleri, alüminyum koordinasyon sayısı değişimleri incelenmiştir.

Jeopolimer oluşumu için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 4 mol, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: 0,35 mol, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$: 18 mol oranları sabit tutularak reçeteler hazırlanmıştır. Elde edilen granüllerden karolar basılıp, fiziksel ve mineralojik analizleri yapılmıştır. 1 saat, 1 -3 -7 gün bekletilen karolarda mukavemet değişimi gözlenmiştir. Su içinde bekletilip, kurutulan karoların mekanik dayanımları kontrol edilmiştir. Karoların nem adsorplama–desorplama değişimleri çıkarılıp performansları izlenmiştir. Jeopolimer yapıları arasındaki farklar XRD, SEM-EDS, FTIR, yüzey alanı ve görünür yoğunluk test/analizleri ile çıkarılmıştır.

Sonuç olarak farklı kimyasal ve fiziksel yapıdaki kaolenlerin metakaolen yapılarında da fark olduğu görülmüştür. Metakaolen yapılarındaki farklılaşma jeopolimer yapısını da değiştirmektedir. Kaolenin yapısındaki Fe_2O_3 gibi oksitler metakaolen oluşumunu engellediği bulunmuştur. Yapı içerisindeki kuars ve hidromika oranı % 20'nin üzerinde olması durumunda ise metakaolen miktarındaki azalma jeopolimer özelliklerini de değiştirmektedir. Ayrıca tane boyutunun reaksiyon hızını değiştirdiği bulunmuştur. Al 'um kimyasal çevresindeki farklılaşma nem kontrollünü etkilemektedir. Ancak oluşturulan tüm reçetelerde nem kontrolü başarılıdır.

Anahtar sözcükler: Jeopolimer, Metakaolen, Polikondenzasyon, Nem Adsorplama-Desorplama, Seramik.

ABSTRACT

THE EFFECT OF METAKOLIN USED IN GEOPOLYMERISATION MECHANISM ON PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF HUMIDITY CONTROLLING TILES

Yıldız YILDIRIM

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Master of Science Thesis in Department of Bioengineering and Materials Engineering

Advisor: Asst. Prof. Uğur CENGİZ

27/06/2016, 171

Geopolymers are noncrystal alumina silicate polymers that formed with the combination of reactive alumina silicate materials and silicate solutions in the normal temperature conditions. Geopolymer is a polycondensation compound. The mechanism is constituted on the reaction of different $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ or K_2O and H_2O ratios. Metakaolin, fly ash, volcanic glass and perlite were used as reactive alumina silicate material. In this study metakaolin based geopolymer mechanism was investigated. Metakaolin was obtained with kaolins which had different physical and mineralogical properties. The physical and mineralogical properties of the kaolins was observed with XRF, XRD, STA, FTIR, SSA and particle size distribution methods.

Structural alteration of metakaolins which was obtained with sintering of kaolins 700°C , 8h was tested with XRD-FTIR-STA-SEM methods. Particle size distribution, pozzolanic activities, the change of Si/Al and aluminum coordination number was analyzed.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 4 mole, $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$: 0,35 mole, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$: 18 mole ratio was fixed and according to this situation recipes were prepared to get geopolymer granules. Geopolymer granules were pressed in order to give tile shape, physical and mineralogical analysis were made with this geopolymer tiles. The bending strength of tiles varied with the change of time 1 h, 1 – 3 – 7 days of waiting time. Also the tiles were kept in the water and mechanic strength change was observed. Humidity adsorption-desorption performance of the tiles were monitored. The variation between geopolymer structures were introduced with XRD, SEM-EDS, FTIR, surface area and apparent density tests/analysis.

In conclusion metakaolin structures are changed with the kaolins which has different chemical and physical properties. Variation in the metakaolin structures also changes the geopolymer structure. It was found that oxides such as Fe_2O_3 in the kaolin prevents metakaolin formation. Geopolymer properties are affected due to the quartz and hydromica in the structure come up %20 because metakaolin formation is influenced negatively. It was seen that particle size also changes the reaction speed. The variation around the Al affects the humidity control. As a result humidity control was succeeded with all recipes.

Keywords: Geopolymer, Humidity Control, Polycondensation, Adsorption-Desorption, Ceramic.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	ii
INTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SIMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1. Jeopolimer.....	1
1.1.1. Jeopolimer Terminolojisi.....	5
1.1.2. Jeopolimer Sentezinde Kullanılan Malzemeler.....	9
1.1.3. Jeopolimer Mekanizması.....	10
1.1.4. Jeopolimer Kullanım Alanları.....	18
1.2. Nem Adsorplama-Desorplama Kapasitesinin Hesaplaması.....	20
1.3. Kaolen.....	21
1.4. Metakaolen.....	22
1.5. Sepiyolit.....	25
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	26
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE METOT.....	35
3.1. Materyal.....	35
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler.....	35
3.1.1.1. Kaolen.....	35
3.1.1.2. Metakaolen.....	36
3.1.1.3. Sepiyolit.....	37
3.1.1.4. Sodyum Silikat (Cam Suyu).....	37
3.1.2. Deneyler Kullanılan Kimyasallar.....	37
3.1.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	38

3.1.3.1. X-Ray Spektrometre (XRF)	38
3.1.3.2. X-Ray Difraktometre (XRD)	39
3.1.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	40
3.1.3.4. Tane Boyu Dağılımı.....	41
3.1.3.5. Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (SSA).....	42
3.1.3.6. Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (STA).....	43
3.1.3.7. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR).....	43
3.1.3.8. Alev Fotometre.....	43
3.1.3.9. Carbolite Fırın.....	43
3.1.3.10. Etüv.....	43
3.1.3.11. Granülatör.....	43
3.1.3.12. El Presi.....	44
3.1.3.13. Mukavemet Cihazı.....	45
3.1.3.14. İklimlendirme Cihazı.....	45
3.1.2.15. Bilyalı Değirmen.....	47
3.2. Metot.....	47
3.2.1. Kaolenlerin Karakterizasyonları.....	48
3.2.1.1. Kimyasal Analiz.....	48
3.2.1.2. X-Işınları Difraktometresi (XRD).....	49
3.2.1.3. Fourier Transform İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi (FT-IR).....	49
3.2.1.4. Diferansiyel Termal Analiz (STA)	50
3.2.1.5. Tane Boyu Analizi.....	50
3.2.1.6. Spesifik Yüzey Alan Ölçümü (SSA)	51
3.2.2. Metakaolen Eldesi.....	52
3.2.3. Metakaolenlerin Karakterizasyonu.....	53
3.2.3.1 SSA Analizi.....	53
3.2.3.2. XRD Analizi.....	53
3.2.3.3. SEM Analizi.....	53
3.2.3.4. FTIR Analizi.....	54
3.2.3.5. Chapelle Testi.....	54
3.2.4. Jeopolimer Formülasyonun Belirlenmesi.....	55
3.2.5. Jeopolimer Reçetelerin Hazırlanması.....	59
3.2.6. Kürlenme Mekanizması.....	60
3.2.7. Nihai Yapı Karakterizasyonları.....	63

3.2.7.1. Fiziksel Parametreler.....	64
3.2.7.1.1. Mukavemet Ölçümleri.....	64
3.2.7.1.2. Nem Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi.....	64
3.2.7.1.3. Adsorplama-Desorplama Performansının Ölçülmesi.....	65
3.2.7.1.4. Görünür Yoğunluk Ölçümü.....	65
3.2.7.2. Mineralojik Parametreler.....	67
3.2.7.2.1. SEM ve EDS Analizleri.....	67
3.2.7.2.2. XRD Analizi.....	67
3.2.7.2.3. Yüzey Alan Değişimleri.....	69
3.2.7.2.4. FTIR Analizleri.....	69
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	70
4.1. Kaolenler.....	70
4.1.1. Kaolenlerin Mineralojik Özellikleri.....	70
4.1.1.1. Kimyasal Analiz Sonuçları.....	70
4.1.1.2. XRD Analizi Sonuçları.....	71
4.1.1.3. FTIR Analizi Sonuçları.....	78
4.1.1.4. Kaolenlerin STA Grafiklerinin Değerlendirilmesi.....	84
4.1.2. Kaolenlerin Fiziksel Özellikleri.....	87
4.1.2.1. Tane Boyu Dağılımı Analizi Sonuçları.....	87
4.1.2.2. SSA Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	90
4.2. Metakaolen İçin Optimum Elde Edilme Şartları.....	91
4.3. Metakaolen Karakterizasyonları.....	92
4.3.1. SSA Analiz Sonuçları.....	92
4.3.2. XRD Analiz Sonuçları.....	92
4.3.3. FTIR Analiz Sonuçları.....	98
4.3.4. Tane Boyu Dağılım Çalışması.....	103
4.3.5. SEM Analizi.....	106
4.3.6. Chappelle Testi.....	112
4.4. Jeopolimer Karakterizasyonu.....	113
4.4.1. Mineralojik Karakterizasyonlar.....	113
4.4.1.1. FTIR Sonuçları.....	113
4.4.1.2. XRD Analizleri Sonuçları.....	118
4.4.1.3. SEM ve EDS Analiz Sonuçları.....	122

4.4.1.4. SSA Sonuçları.....	140
4.4.2. Fiziksel Karakterizasyonlar.....	140
4.4.2.1. Görünür Yoğunluk Ölçüm Sonuçları	140
4.4.2.2. Mukavemet Ölçüm Sonuçları.....	140
4.4.2.3. Nem Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi.....	141
4.2.3.4. Adsorplama-Desorplama Performans Ölçümü Sonuçları.....	142
4.5. Bulguların Tartışılması.....	149
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	163
KAYNAKLAR.....	166
ÖZGEÇMİŞ.....	I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	a) Sıfıface Q şematik gösterimi; (b) pilot ve endüstriyel uygulamaları; (c) jeopolimer uygulama blokları “J.Davidovits - Advanced Materials For The 21st Century Polymeric Terminology Is The Key To Success”	2
Şekil 1.2.	Jeopolimer çalışmalarının yıllara göre gelişimi jeopolimer çalışan üniversite–enstitü; jeopolimer ile üretim yapan kuruluşlar	4
Şekil 1.3.	Bilimsel yayınların yıllara göre artışı	5
Şekil 1.4.	Polisiloksonat ve polimetilsiloksan yapıları (Davidovits,2011)	7
Şekil 1.5.	Jeopolimer zincir yapıları (Davidovits, 2011)	8
Şekil 1.6.	Jeopolimer yapıların 3D gösterimi	17
Şekil 1.7.	Jeopolimer kullanım alanları ve yapılarının şematik gösterimi	19
Şekil 1.8.	Bağıl nem grafiği	20
Şekil 1.9.	Kaolinit mineralinin uzay geometrisi gösterimi	22
Şekil 1.10.	Kaolinit mineralinin elektron mikroskobu görüntüsü	22
Şekil 1.11.	Kaolen Al_2O_3 ve SiO_2 yapısı ve mesafeler arası uzaklık gösterimi	23
Şekil 1.12.	Metakaolenin elektron mikroskobu görüntüsü	23
Şekil 1.13.	Sepiyolit yapısı	24
Şekil 2.1.	Faimon tarafından önerilen jeopolimer prosesi	26
Şekil 2.2.	Provis tarafından önerilen jeopolimer prosesi	27
Şekil 2.3.	Yao ve arkadaşlarının üç aşamalı jeopolimerizasyon modeli	28
Şekil 3.1.	Kaolen yatakları – English India Clays Limited's yüksek kalite kaolen ocağı	34
Şekil 3.2.	İşlem görmüş (makarna haline getirilmiş) kaolen numunesi	35
Şekil 3.3.	Mefisto l05 metakaolen	35
Şekil 3.4.	X-ray spektrometre cihazı (XRF)	37
Şekil 3.5.	X-ray difraktometre cihazı (XRD)	38
Şekil 3.6.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	39
Şekil 3.7.	Taneboyu dağılım cihazı	40
Şekil 3.8.	Yüzey alan ölçüm cihazı (SSA)	41
Şekil 3.9.	Diferansiyel termal analiz cihazı (STA)	42
Şekil 3.10.	Fourier dönüşümlü infared spektroskopisi cihazı (FTIR)	42
Şekil 3.11.	Alev fotometre cihazı	43
Şekil 3.12.	Granülatör	44
Şekil 3.13.	Nannetti el presi	44
Şekil 3.14.	Gabrielli mukavemet cihazı	45
Şekil 3.15.	İklimlendirme cihazı	45
Şekil 3.16.	Chapelle test düzeneği	53
Şekil 3.17.	Jeopolimer yapıların por dağılım grafiği	54
Şekil 3.18.	Laminasyonlu tablet örnekleri	58
Şekil 3.19.	5x10 cm ve 10x10 cm ebatlarında basılmış jeopolimer tabletler	59
Şekil 3.20.	Kürleme mekanizması için karoların folyo ve streç ile sarılması	61
Şekil 3.21.	Jeopolimer uygulama akış şeması	62
Şekil 3.22.	Nem değişimi ölçüm düzeneği	64
Şekil 3.23.	Na-PS yapılarının SiO_2/Al_2O_3 oranlarına göre görünür yoğunluk değerleri	64
Şekil 3.24.	Görünür yoğunluk ölçüm düzeneği	66
Şekil 3.25.	Kristal (a) ve amorf (b) SiO_2 kristallerinin XRD grafiği	67
Şekil 3.26.	(Na,K)-PSS (a-b), K-PSS (c-d) jeopolimerlerinin XRD grafikleri	67

Şekil 4.1. K-2 Kaolen XRD grafiği.....	71
Şekil 4.2. CC31 Kaolen XRD grafiği.....	71
Şekil 4.3. MB-A Kaolen XRD grafiği	72
Şekil 4.4. Camp S4 Kaolen XRD grafiği	72
Şekil 4.5. XRD grafiklerinde kaolen 020 – 140 – 114 -144 piklerinin gösterimi	74
Şekil 4.6. Kaolenlerin XRD 19,5 – 25,5 °2θ ayrıntılı grafiği.....	74
Şekil 4.7. XRD ile kristalinite indeksi hesaplanmasının K-2 Kaolen üzerinde gösterimi	76
Şekil 4.8. K-2 Kaolen FTIR grafiği	77
Şekil 4.9. CC-31 Kaolen FTIR grafiği	78
Şekil 4.10. Camp-S4 Kaolen FTIR grafiği.....	78
Şekil 4.11. MB-A Kaolen FTIR grafiği	79
Şekil 4.12. İyi kristallenmiş kaolinit kristallenmesine ait FTIR grafiği.....	81
Şekil 4.13. Kaolenler için (a) 3800 - 3500 cm ⁻¹ bölgesi , (b) 1200 -400 cm ⁻¹ bölgesi FTIR ayrıntı grafiği.....	82
Şekil 4.14. K-2 Kaolen STA grafiği	84
Şekil 4.15. CC 31 kaolen STA grafiği	84
Şekil 4.16. MB-A kaolen STA grafiği	85
Şekil 4.17. Camp S-4 kaolen STA grafiği.....	85
Şekil 4.18. Kaolenlerin tane boyu dağılımı	86
Şekil 4.19. Kaolenlerin kümülatif tane boyu analizi.....	87
Şekil 4.20. K-2 Kaolen için 700°C 8h bekletilmiş numunenin XRD grafiği.....	91
Şekil 4.21. CC 31 Kaolen için 700°C 8h bekletilmiş numunenin XRD grafiği	91
Şekil 4.22. MB-A Kaolen için 700°C 8h bekletilmiş numunenin XRD grafiği.....	92
Şekil 4.23. Camp S-4 Kaolen için 700°C 8h bekletilmiş numunenin XRD grafiği	92
Şekil 4.24. Kaolenlerin orj ve 700°C 8 h ısıtılmış karşılaştırma grafikleri a:K-2, b:CC31 c: MB-A d: Camp S-4.....	94
Şekil 4.25. K-2 metakaolen FTIR grafiği.....	95
Şekil 4.26. CC 31 metakaolen FTIR grafiği.....	95
Şekil 4.27. MB-A metakaolen FTIR grafiği.....	96
Şekil 4.28. Camp S-4 metakaolen FTIR grafiği	96
Şekil 4.29. L05 metakaolen FTIR grafiği.....	98
Şekil 4.30. K-2 kaolen orj ve 700°C 8h ısıtılmış FTIR karşılaştırma grafiği.....	98
Şekil 4.31. CC 31 kaolen orj ve 700°C 8h ısıtılmış FTIR karşılaştırma grafiği.....	99
Şekil 4.32. MB-A kaolen orj ve 700°C 8h ısıtılmış FTIR karşılaştırma grafiği	99
Şekil 4.33. Camp S-4 kaolen orj ve 700°C 8h ısıtılmış FTIR karşılaştırma grafiği	100
Şekil 4.34. Standart ve kaolenlerden hazırlanmış metakaolenlerin parmak izi bölgesi karşılaştırması.....	101
Şekil 4.35. K-2 Kaolen için orj ve 700°C 8h ısıtılmış numune için tane boyu değişim grafiği	102
Şekil 4.36. CC 31 Kaolen için orj ve 700°C 8h ısıtılmış numune için tane boyu değişim grafiği.....	102
Şekil 4.37. MB-A Kaolen için orj ve 700°C 8h ısıtılmış numune için tane boyu değişim grafiği.....	103
Şekil 4.38. Camp S-4 Kaolen için orj ve 700°C 8h ısıtılmış numune için tane boyu değişim grafiği.....	103
Şekil 4.39. L05 metakaolen SEM görüntüleri	105
Şekil 4.40. K-2 700°C 8 h ısıtılmış numunenin SEM görüntüleri.....	106
Şekil 4.41. CC 31 700 °C 8h ısıtılmış SEM görüntüleri	107
Şekil 4.42. MB-A 700°C 8h ısıtılmış SEM görüntüleri.....	108
Şekil 4.43. Camp s-4 700°C 8h ısıtılmış SEM görüntüsü.....	109
Şekil 4.44. J.Davidovits tarafından önerilen jeopolimer yapısı.....	111

Şekil 4.45. L05 metakaoleni ile oluşmuş jeopolimer yapı FTIR grafiği.....	113
Şekil 4.46. K-2 metakaoleni ile oluşmuş jeopolimer yapı FTIR grafiği.....	113
Şekil 4.47. CC31 metakaoleni ile oluşmuş jeopolimer yapı FTIR grafiği.....	114
Şekil 4.48. MB-A metakaoleni ile oluşmuş jeopolimer yapı FTIR grafiği.....	114
Şekil 4.49. Camp S-4 metakaoleni ile oluşmuş jeopolimer yapı FTIR grafiği.....	115
Şekil 4.50. Jeopolimer yapı karşılaştırma FTIR grafiği.....	115
Şekil 4.51. L05 metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karonun XRD grafiği.....	116
Şekil 4.52. K-2 metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karonun XRD grafiği.....	117
Şekil 4.53. CC-31 metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karonun XRD grafiği.....	117
Şekil 4.54. MB-A metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karonun XRD grafiği.....	118
Şekil 4.55. Camp S-4 metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karonun XRD grafiği.....	118
Şekil 4.56. L05 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM görüntüleri - genel.....	120
Şekil 4.57. L05 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM-EDS görüntüleri - genel.....	121
Şekil 4.58. L05 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM – EDS görüntüleri – 25µ büyütme.....	122
Şekil 4.59. L05 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM – EDS görüntüleri –genel 50 µ ..	123
Şekil 4.60. K-2 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM görüntüleri - genel.....	124
Şekil 4.61. K-2 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM-EDS görüntüleri.....	125
Şekil 4.62. K-2 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM-EDS görüntüleri -25µm.....	126
Şekil 4.63. K-2 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM-EDS görüntüleri -10 µm.....	127
Şekil 4.64. CC 31 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM görüntüleri - genel.....	128
Şekil 4.65. CC 31 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM –EDS görüntüleri.....	129
Şekil 4.66. CC 31 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM görüntüleri - 10 µ.....	130
Şekil 4.67. MB-A metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM genel görüntüsü.....	131
Şekil 4.68. MB-A metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM –EDS görüntüleri - 50µm /1.....	132
Şekil 4.69. MB-A metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM –EDS görüntüleri - 50µm /2.....	133
Şekil 4.70. MB-A metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM görüntüleri -10µm.....	134
Şekil 4.71. Camp S-4 metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM görüntüsü - genel..	135
Şekil 4.72. Camp S-4 metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM – EDS görüntüsü ..	136
Şekil 4.73. Camp S-4 metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM görüntüsü -10µm..	137
Şekil 4.74. Jeopolimer karoların mukavemet değerlerinde değişimi.....	139
Şekil 4.75. 1 hafta suda bekletilmiş numuneler ham seramik karo (sol) – jeopolimer karo (sağ).....	140
Şekil 4.76. Jeopolimer karo nem değişim kapasitesi grafiği.....	142
Şekil 4.77. Farklı metakaolenlerle hazırlanmış jeopolimerlerin adsorplama –desorplama grafiği.....	149

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1.	Alümina silikat dünyasındaki gelişmeler	3
Çizelge 1.2.	Karışımın oksit mol oranları	11
Çizelge 1.3.	Kaolen grubu içinde yer alan mineraller	22
Çizelge 3.1.	Mefisto L05 teknik değerleri	35
Çizelge 3.2.	Deneylerde kullanılan kimyasallar	36
Çizelge 3.3.	Pres basıncı – mukavemet değişimi	58
Çizelge 3.4.	Sıcaklık –mukavemet değişimi	60
Çizelge 4.1.	Metakaolen ve kaolenlerin kimyasal analiz sonuçları	69
Çizelge 4.2.	Kaolenlerin mineral % değişimleri	73
Çizelge 4.3.	Kaolenlerin xrd ile hesaplanan kristal boyutu (°A)	75
Çizelge 4.4.	Kaolenlerin Hinckley kristalinite indeksi	76
Çizelge 4.5.	Kaolen için FTIR değerlendirme tablosu	80
Çizelge 4.6.	Kaolen numunelerinin FTIR'a göre kristallenme derecesi	81
Çizelge 4.7.	Kaolenlerin tane boyu özellikleri	88
Çizelge 4.8.	Kaolenlerin SSA ölçümleri	88
Çizelge 4.9.	MK 750 eldesinde kullanılan kaolenin kimyasal analizi	89
Çizelge 4.10.	Kaolenin farklı ısıtma hızı ve sürelerde SSA değişimi	90
Çizelge 4.11.	Kaolenlerin orijinal ve 700°C 8h ısıtıldığında SSA değişimi	90
Çizelge 4.12.	Kaolinit, hidromika, kuars alanlarındaki değişim ve amorf faz oluşumu	94
Çizelge 4.13.	Metakaolen ve jeopolimer oluşumu için FTIR değerlendirme tablosu	97
Çizelge 4.14.	Tane boyu değişim tablosu	104
Çizelge 4.15.	700°C 8h ısıtılmış kaolenlerin Chapelle test sonuçları	110
Çizelge 4.16.	Kaolenlerin 700°C 8h ısıtılması ile hazırlanan metakaolenlerden jeopolimer karoların XRD faz analizleri	119
Çizelge 4.17.	Jeopolimer karoların SSA ölçüm sonuçları	138
Çizelge 4.18.	Jeopolimer karoların görünür yoğunluk sonuçları	138
Çizelge 4.19.	Jeopolimer karoların mukavemet değişimi	139
Çizelge 4.20.	Suda bekletilen karolarda mukavemet değişimi	140
Çizelge 4.21.	Nem tutma kapasitesinin süre ile değişimi	141
Çizelge 4.22.	İklimlendirme dolabı çevrim tablosu	143
Çizelge 4.23.	L05 metakaolen'den hazırlanan numunelerin adsorplama-desorplama değerleri *	144
Çizelge 4.24.	K-2 metakaolen'den hazırlanan numunelerin adsorplama-desorplama değerleri *	145
Çizelge 4.25.	CC31 metakaolen'den hazırlanan numunelerin adsorplama-desorplama değerleri *	146
Çizelge 4.26.	MB-A metakaolen'den hazırlanan numunelerin adsorplama-desorplama değerleri *	147
Çizelge 4.27.	Camp S-4 metakaolen'den hazırlanan numunelerin adsorplama-desorplama değerleri *	148

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Jeopolimer

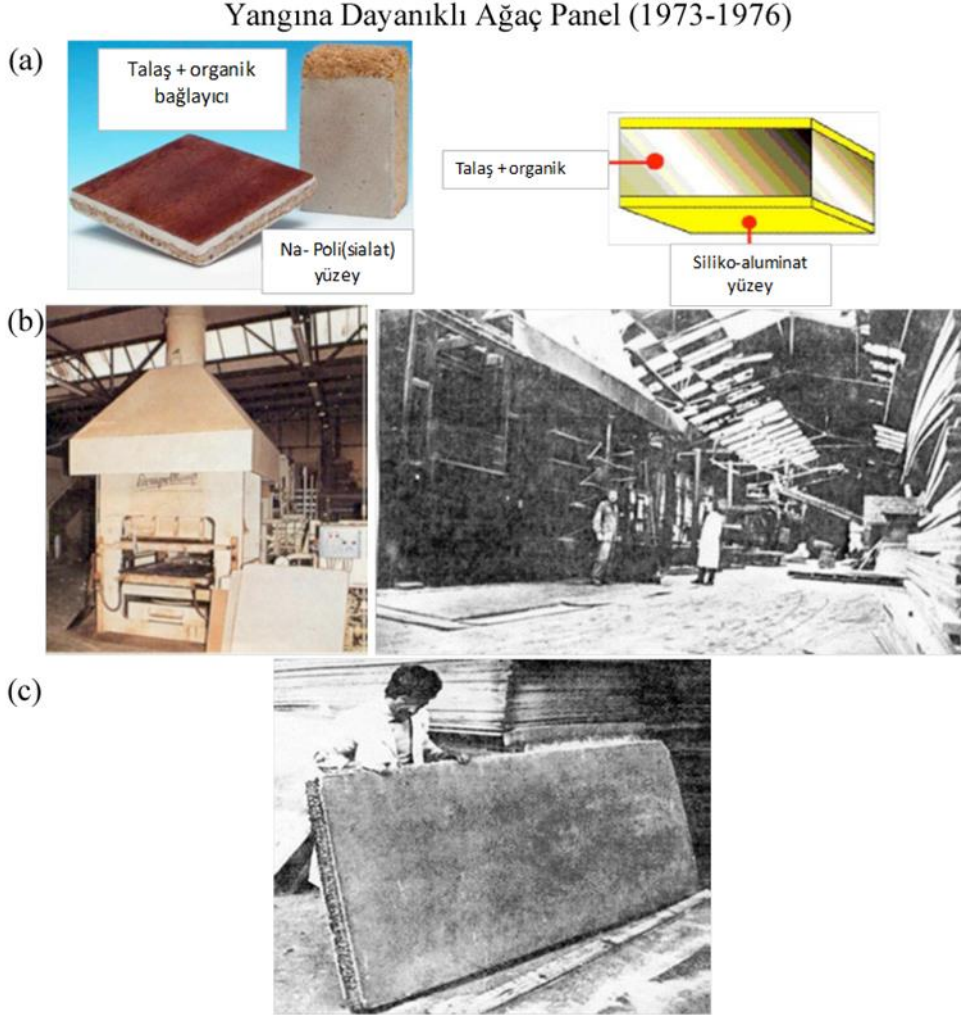
Çağımızda hammadde kaynaklarının tüketimindeki hız, enerji kaynaklarının sınırlı olması sorun haline gelmiştir. Günümüzde geri mühendislik yapma imkanlarını arttıran analiz cihazlarının ve yöntemlerin gelişmesi, enerjinin bilinmediği zamanlarda yapılan ve günümüze kadar ulaşan yapılarda kullanılan mekanizmaların çözümlenmesini kolaylaştırmıştır. Bunlara en güzel örnekler Mısır Piramitleri, İtalya'daki Colleeium gösterilebilir. Bu incelemeler hayatımıza yeni kavramlar sokmuştur. Bunlardan bir tanesi de 'JEOPOLİMER'dir.

Jeopolimerler, doğal minerallerin kimyasal kompozisyonlarının ve kristal yapılarının çeşitli yöntemlerle değiştirilmesi sonucu üretilen malzemelerdir. İnorganik polimer olarak da adlandırılan jeopolimerler hem kristalin, hem de amorf yapılı olabilmektedir (Davidovits, 1976).

Doğal malzemelerin yapısının değiştirilmesi ile hazırlanan ilk ürün, 1934 yılında Olsen'in, kil ve kaolen gibi malzemeleri kostik soda ile reaksiyona sokarak oluşturduğu suya dayanıklı "hidrosodalit" yapısıdır (Olsen, 1934). 1940 yılında Belçikalı bilim adamı A.O.Pundon sodyum ve potasyum hidroksitle karıştırılmış cüruf portland çimentosuna eklenerek hızlıca sertleşen bağlayıcı elde etmiştir (Pundon, 1940). Bu yapı "Asit Aktivasyonlu Malzeme" grubunun ilk ürünüdür. Aynı grup içindeki ikinci ürün, 1957 yılında Kiev Institue of Civil Engineering 'de çalışan V.Glukhovsky tarafından silisyum içerikli beton olarak sentezlenmiştir. Bu çalışmada da alkali aktivasyonlu cüruf bağlayıcı kullanılarak kalsiyum ve sodyum alümina hidrat (sentetik zeolit) ürün elde edilmiştir (Glukhovsky, 1957). Bu yeni teknolojiye " toprak silikat beton" ve bağlayıcıya " toprak çimento" denilmiştir. Besson ve arkadaşları, çeşitli kaolinit, montmorillonit gibi filosilikatlardan konsantre NaOH çözeltisi içinde 100°C 'de halloysit yapıyı sentezlemiştir (Besson ve ark., 1969).

1970'li yıllarda Fransa'da üst üste çıkan yangın felaketlerinin sonunda organik yanmaz polimerlerin araştırılması için CORDI laboratuvarları kurulmuştur. Fransa Devleti, Fransız A.G.S ve Saint-Gobain Firmaları ve Üniversite ortaklığındaki laboratuvarın başındaki Prof. Dr. Joseph Davidovits tarafından orta kısmı ahşap yonga olan iki yüzeyi nanokompozit olan, tek aşamada imal edilen yangına dayanıklı bloklar imal edilmiştir. Nanokompozit yüzeyler, yapısal olarak organik polimerlere benzeyen, doğal inorganik

malzemedir (Davidovits J. ve Legrand J., 1974). SILIFACE Q (Şekil 1.1) adındaki bu proses Amerikan Patent Enstitüsü tarafından US Patent 3.950.470 (Davidovits, 1972) ; 4.028.454 (Davidovits J. ve Legrand J., 1977) numaraları ile tescil edilmiştir.



Şekil 1.1. (a) Siliface Q şematik gösterimi; (b) pilot ve endüstriyel uygulamaları; (c) Jeopolimer uygulama blokları “J.Davidovits - Advanced materials for the 21st century Polymeric terminology is the key to success”

1972 yılında kaolinitik killerde bu çalışmanın içine dahil edilmeye başlanmıştır. 1975 yılında ise CORDI laboratuvarları yeni bir çalışma başlamıştır. Isıl işlem görmüş kaolinitik killerden elde edilen metakaolen alkali bir çözelti içinde yeni bir silikat formuna dönüşmektedir. Bu silikat formu son derece hızla ekzotermik reaksiyon olup 120°C ‘de iki saat sonra sentetik "Zeolit A" formülasyona ulaşmaktadır. J.Davidovits tarafından aynı yıl Fransız Patent Enstitüsü’ne buluş başvurusunda bulunulmuştur. 1976 yılında IUPAC’a

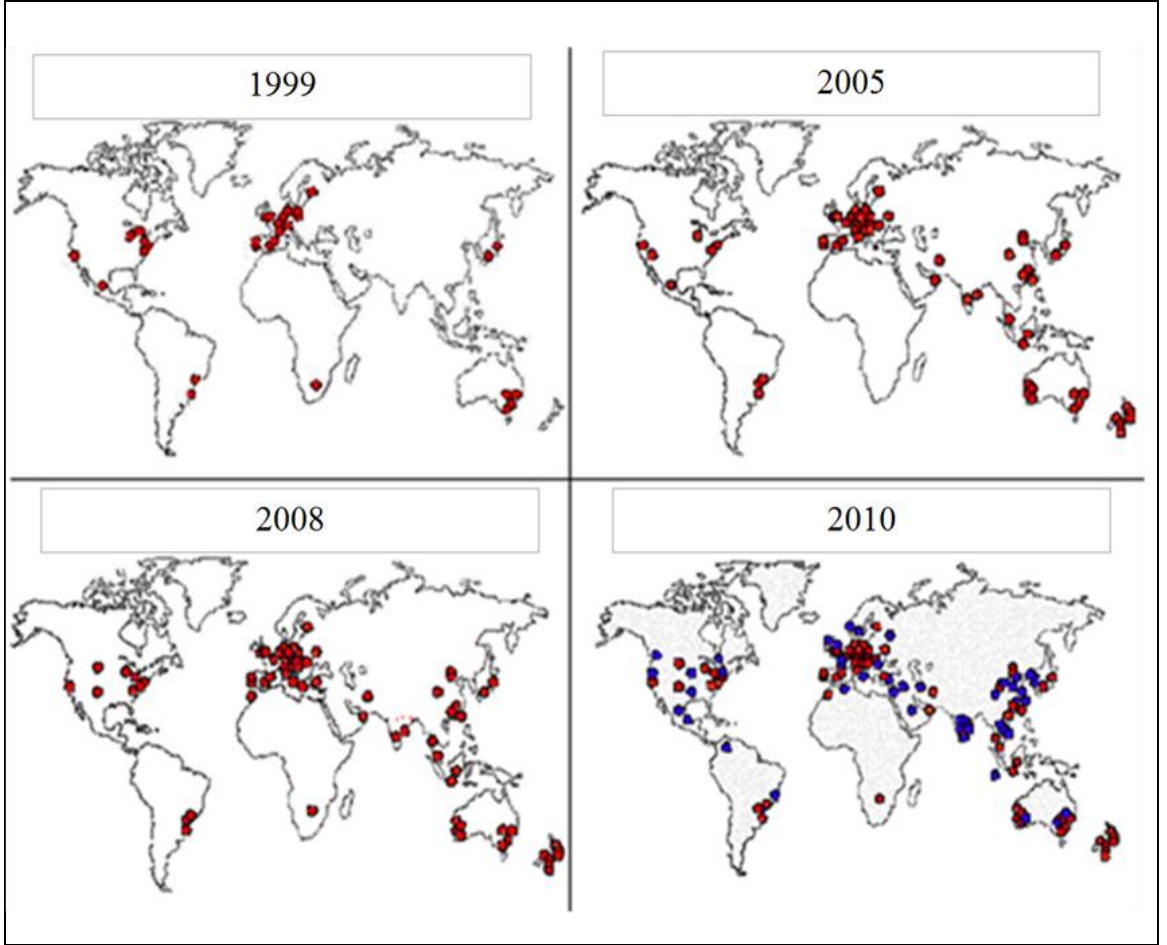
terminoloji için başvuru yapılmıştır. J.Davidovits, yapısal olarak organik polimerlere benzeyen, doğal inorganik malzemeyi sentezlemiştir. Şimdi endüstriyel uygulamalarda oldukça yaygın olarak kullanılan, bu inorganik polimer malzemeyi “Jeopolimer” adıyla tanımlamıştır. 1979 yılında bu malzemeye Joseph Davidovits tarafından US Patent 4.349.386 numarası ile patent alınmıştır. 1979 yılında Fransa’da “GEOPOLYMER INSTITUTE” kurulmuştur. Alümina silikat dünyasındaki bu gelişmeler çizelge 1.1 ‘de özetlenmiştir.

Çizelge 1.1. Alümina silikat dünyasındaki gelişmeler

	Zeolit molekül boyutu	Alkali aktivasyon (Curuf)	Hidrosodalit (Kaolen)	Jeopolimer
1930			1934 : Olsen (Hollanda)	
1940	1945 : Barrer (İngiltere)	1940: Purdon (Belçika)	1945: US Bureau of Standart (Amerika) 1949 : Borchert Keidel (Almanya)	
1950	1953 : Barrer White(İngiltere) 1956 : Milton (Amerika)	1953 : Trief Çimento (Amerika) 1957 : Glukovsky (Ukrayna)		
1960			1963 : Howell (ABD) 1964 : Berg ve arkadaşları (Rusya) 1969 : Besson ve Arkadaşları (Fransa)	
1970			1972 : Davidovits (Fransa) Siliface Prosesi	1976 : Davidovits (IUPAC Terminoloji) 1979 : Davidovits (Fransa) - JEOPOLİMER

Jeopolimer Enstitüsü’nün kurulmasından sonra çalışmalar daha sistematik hale gelmiştir. Jeopolimer araştırmaları, birçok üniversite ve kuruluş tarafından yapılmaktadır. Başlangıçta çok az bilim insanı ile başlayan çalışmalar günümüzde Fransa’dan Çin’e, Avusturalya’dan Katar’a kadar birçok enstitüde 1000’in üzerinde çalışanla devam

etmektedir. BASF ve DOW gibi kimyasal ürünler konusunda büyük şirketler çalışma yapmakta ve jeopolimer ürünleri satmaktadır. 2010 yılında Picardie Üniversitesi'nde düzenlenen "Geopolymer Camp -2010" da Prof. Dr. Joseph Davitovits tarafından 1999-2010 yılları arasında Jeopolimer çalışılan enstitü ve üniversitelerin dağılımı (kırmızı noktalar) ve jeopolimer çalışmalarını süreçlerinde uygulayan şirketlerin dağılımı (mavi noktalar) paylaşılmıştır.



Şekil 1.2. Jeopolimer çalışmalarının yıllara göre gelişimi (http://www.geopolymer.org)
Jeopolimer çalışan Üniversite –Enstitü (●) ; Jeopolimer ile üretim yapan kuruluşlar (●)

Jeopolimer araştırma gruplarının artmasına paralel, bilim ve teknoloji ile ilgili bilimsel makale sayısının çalışmaları ivme kazanmıştır. J.Davidovits tarafından 1991 yılında Journal of Thermal Analysis dergisinde yayınlanan "Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials" adlı makale ile başlayan çalışmalar, 2013 yılında 400'ü aşmıştır. Son yıllarda anahtar kelimeler içinde "geopolymer" adı geçen, "Science Direct + SpringerLink + Wiley + DOAJ + AKS" taranan bilimsel yayınların artışı Şekil 1.3' de görülmektedir.



Şekil 1.3. Bilimsel yayınların yıllara göre artışı- <http://www.geopolymer.org>

1.1.1. Jeopolimer Terminolojisi

Jeopolimer özellikle Si-Al-Mg-Ca-P-K-Na gibi mineral moleküllerini içeren monomerlerin birbirleri arasında polikondensasyon sonucu oluşan kovalent karmaşık zincir bağlı polimerler kurması ile oluşur. Yapı metilsilan ve türevlerine benzerlik göstermektedir. Organik kimya ürünü polimerlerden farkı karbon elementi yerine silisyum elementinin geçmesidir. Ana yapı, silisyum tetrahedralları olmakla beraber alüminyum tetrahedralları yapıda yer alır. Bu yüzden jeopolimer oluşumunda Si:Al oranları önemlidir. Silisyum atomları ve çevre atomların yerleri ^{29}Si MAS-NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Kipping(1927), polimerizasyona elverişli ve oldukça kararlı bileşikler veren siloksan (O-Si-O) grupları ile çalışmalar yapmıştır. Yapının 2 Silan (OSiH) yapısının kondenzasyonu ile oluştuğunu kanıtlamıştır. Şekil 1.4.'de poli siloksonat ve polimetilsiloksanların monomer, dimer, trimer, tetramer ve pentamer yapıları arasındaki benzerlikler gösterilmektedir.

^{29}Si MAS-NMR spektroskopisi ile belirlenen yapı Davidovits tarafından tanıtılmıştır. IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği - International Union of Pure and Applied Chemistry) Jeopolimer yapısındaki Si:Al oranına göre 4 farklı isimlendirme yapmıştır:

- Si: Al = 1:0, silokso
- Si: Al = 1:1, sialat
- Si: Al = 2:1, sialat-silokso
- Si: Al = 3:1, sialat-disilokso

- Si: Al > 3, sialat zinciri

Silokso, poli (silokso) yapısı (Si:Al = 1:0): -Si-O- yapısının makro molekülü tamamlamak için tekrarlaması ile oluşur. -Si-O yapısının tekrarlaması ile dimer-trimer-pentamerler oluşur.

Sialat, poli (sialat) yapısı (Si:Al =1:1) : Zincir ve halka Ortosialat (OH)₃ -Si-O-Al-(OH)₃ yapısı, (-Si-O-Al-O-) monomerinin polikondenzasyonu sonucu oluşur.

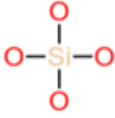
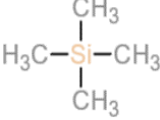
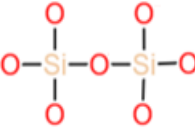
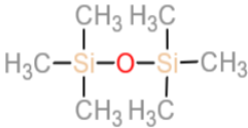
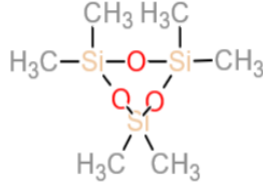
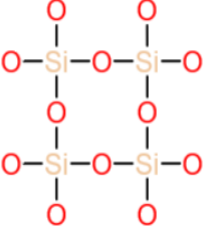
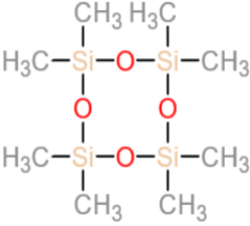
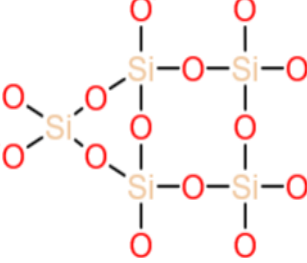
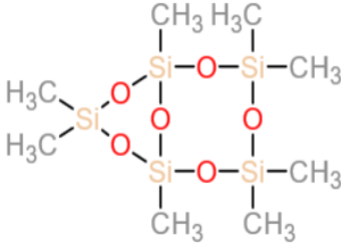
Sialat- silokso, poli(sialat-silokso) yapısı (Si:Al = 2:1): Ortosialat ve orto-silisik asit (Si(OH)₄) kondenzasyonu sonucu (- Si-O-Al-O-Si-O-) yapısını oluşturur. Bu yapının üç polimorfu vardır:

- Lineer (-Si-O-Si-O-Al-O)
- Mono silokso-sialat
- Siklo.

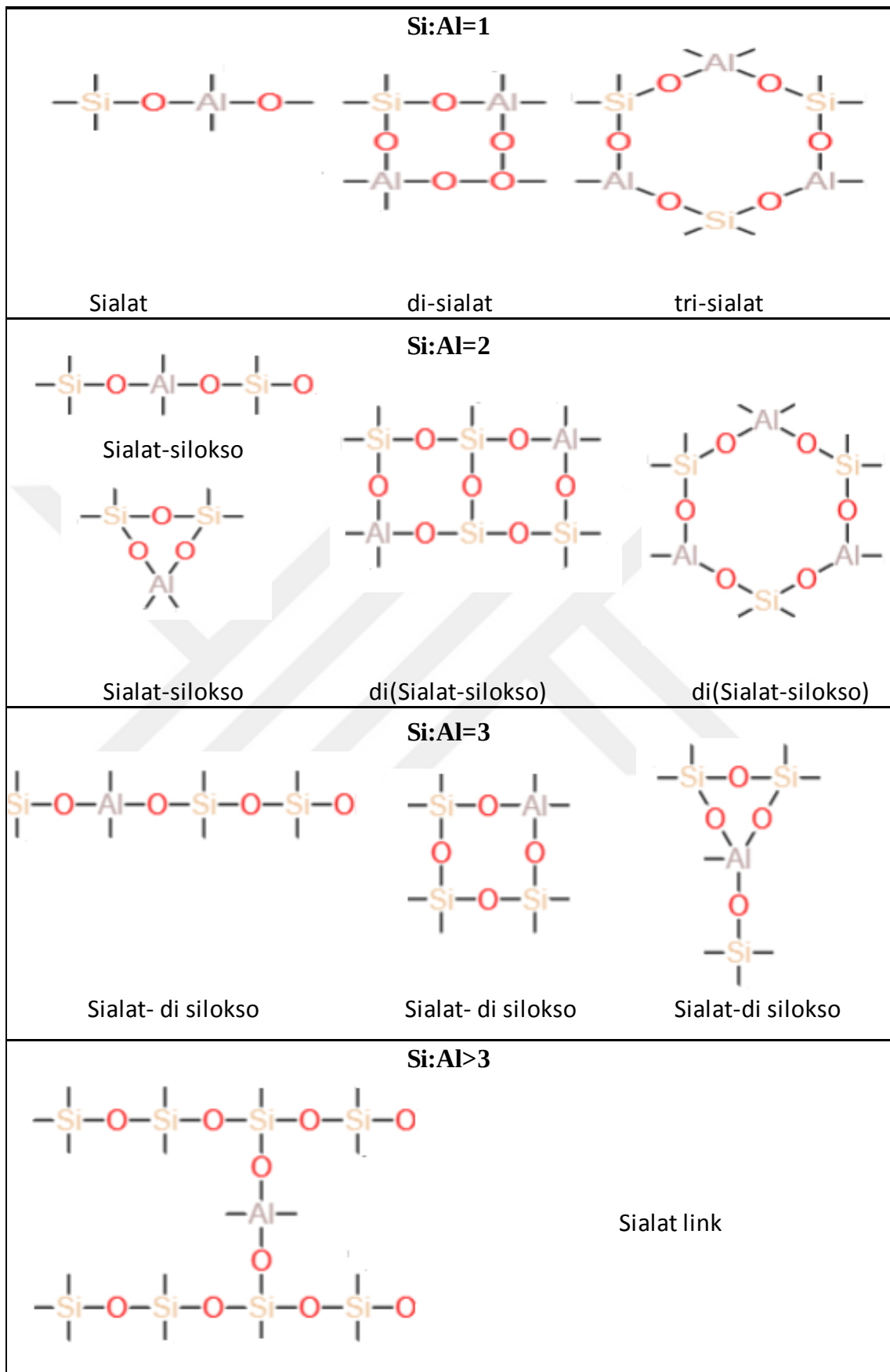
Sialat- disilokso, poli(sialat-disilokso) yapısı (Si:Al=3:1): Ortosialat ve iki orto-silisik asit (Si(OH)₄) kondenzasyonu sonucu (- Si-O-Al-O-Si-O-Si-O) yapısını oluşturur. Sialat grubu zincirin başında veya ortasında olabilir. Bu yüzden altı polimorfu vardır: 2 lineer, 2 dallanmış ve 2 siklo yapı oluşur.

Sialat zinciri, poli(sialat-multisilokso) yapısı (Si:Al>3): İki poli(siloksonat), poli (silanol) veya poli(sialat) zinciri Si-O-Al köprüleri ile bağlanır.

Oluşan yapıların kimyasal çevresi Şekil 1.5.' de özetlenmiştir.

Poli(siloksonat/silikat)		Poli(metil (siloksan)	
Ortosiloksonat Yapr. 1		n=1Si monomer	 tetrametilsilan
Disiloksanat Yapr.2a		n=2Si dimer	 hegzametil disiloksan
Trisiloksanat Yapr. 3b		n=2Si trimer	 hegzametil siklotrisiloksan
Tetrasiloksanat			 oktametil siklotetrasiloksan
Pentasiloksanat			 oktametil siklopentasiloksan

Şekil 1.4. Polisiloksonat ve polimetilsiloksan yapıları (Davidovits, 2011)



Şekil 1.5. Jeopolimer zincir yapıları (Davidovits, 2011)

Asidik ortamda fosforik asit ile aynı zincir yapı tekrarlanır. Bu durumda isimlendirme

- PO- PO-fosfat, poli (fosfat)
- Al-OPO-alümina-fosfor, poli (alümino-fosfor)
- PO-Si-OPO-fosfo-silokso, poli (fosfo-silokso)
- PO-Si-O-Al-OPO-fosfo-sialat, poli (fosfo-sialat) olur.

Organik bileşiklerle de jeopolimer yapı oluşturulabilir. İsimlendirme;

-R)-Si-O-Si-O-(R) organo-silokso, poli-silikon olarak tanımlanır.

Ayrıca aynı yapı demir bileşikleriyle oluştuğunda -Fe-O-Si-O-Al-O-Si-O-demir-sialat, poli (ferro-sialat) yapısı oluşur.

1.1.2. Jeopolimer Sentezinde Kullanılan Malzemeler

Jeopolimer bileşiklerin eldesinde kullanılan malzemeler, elde edilecek polimer zincirine göre değişiklik gösterir. Mekanizma için bazik ortamda çözünebilen malzemelere ihtiyaç vardır.

Si:Al =1:0 yapısı için Sodyum ve potasyum camları, cam suyu ve uçucu kül içindeki SiO₂ küreleri gereklidir.

Si:Al =1:1 yapısı kaolinit çıkışlı olup, hidrosodalit tabanlı jeopolimer oluşturur.

Si:Al =2:1 yapısı için metakaolen kullanılması uygundur. Ortam Na⁺ bakımından zenginse oluşan yapı nefelin, albit, phillipsite ağ yapısındadır. Ortamda K⁺ varsa ağ yapı lōsit ve kalsilit şekilde kristallenir.

Si:Al = 1, 2, 3 kalsiyum esaslı jeopolimer oluşumunda gehlenit, tobermorit gibi çimento fazları oluşur. Bu yapıları oluşturmak için Ca(OH)₂ metakaolenle kullanılmakla birlikte uçucu kül, fırın cürufu gibi Ca²⁺’ce zengin malzemelerde kullanılabilir.

1 < Si: Al < 5, poli (sialat-multisilokso) yapısı için almandin, grossular, sillimanit gibi çerçevesi silikatlar, mika gibi tabakalı silikatlar, sodalit, heulandit, stilbit gibi ağ yapı silikatlar kullanılır. Bu yapıların hepsi % 10 NaOH, % KOH içinde çözünme özelliğine sahiptir.

Si: Al > 5 yapısı silika temelli jeopolimer için kum, feldispatik kum, alkali karbonatlar kullanılır.

Fosfat temelli jeopolimerler için, Alüminyum fosfat (AlPO₄) , Bor fosfat (BPO₄) , magnezyum fosfat (Mg₃ (PO₄)₂) , Çinkofosfat Zn₂P₂O₇ gibi malzemeler kullanılır.

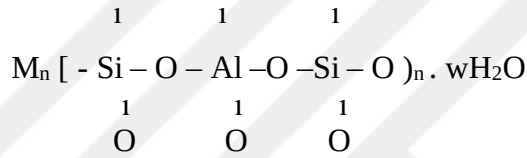
1.1.3. Jeopolimer Mekanizması

Joseph Davidovits tarafından US Patent 4.349.386 numaralı patentte metakaolen esaslı mekanizma tanımlanmıştır. (Davidovits J., 1979). Bu buluş, 4-6 mohs sertliğe sahip, termal stabilitesi ve yüksek yüzey düzgünlüğü olan sentetik mineral bir üründür. Bu ürün sanatsal kalıp objelere ve seramiklere yararlı bir araçtır. Buluş ile diğer bir konu üç boyutlu mineral polimerlerdir. Ayrıca bu polimerler bağlayıcı olarak ta kullanıldığı görülmektedir.

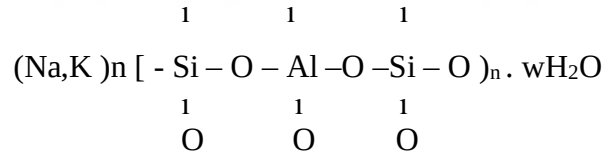
Bu mineral polimerler aşağıdaki empirik formüle sahip olan poli sialatlardır.



Z 1,2 veya 3 olabilir; M sodyum, potasyum gibi tek değerli katyon; n polikondenzasyon derecesidir. Eğer z:2 ise polisialatın formülü aşağıdaki gibidir ve poli(siliat silokso) diye adlandırılır. Kısa adı PSS'dir.



M PSS türü polimerlerde sodyum veya sodyum ve potasyum karışımı olabilir. Bu durumda polimer (sodyum, potasyum) poli(siliat-silokso) veya (Na,K)-PSS. Kimyasal formülü aşağıdaki gibidir.



(Na, K)-PSS'nı hazırlama metodu reaktant karışım kompozisyonu olan sodyum silika aluminat/potasyum siliko aluminat su karışımı hazırlanışından oluşmaktadır. Burada kullanılan oksit mol oranları Çizelge 1.2. verilmiştir.

Çizelge 1.2. Reaktant karışımın oksit mol oranları

Oksitler	Mol Oranları
(Na ₂ O,K ₂ O)/SiO ₂	0,2-0,28
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,5-4,5
H ₂ O/(Na ₂ O, K ₂ O)	15-17,5
(Na ₂ O,K ₂ O)/Al ₂ O ₃	0,8-1,2

Karışımın genel hazırlanış metodunda suda çözünmüş alümina silikat oksit, alkali, kolloidal silika çözeltisi veya polisilikattan oluşur. Alumina silikat oksit Si₂O₅,Al₂O₂, polihidroksi alümina silikat Si₂O₅, Al₂(OH)₄’lardan hazırlanmaktadır. Poli hidroksi alümina silikat 550 °C’de kalsine ve dehydrate edilir. Sonuç olarak alümina katyonuna sahip alümina silikat oksit oluşur.

Reaktantlar, kolloidal silika solüsyonu ve/veya polisilikat, sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit gibi güçlü alkaliler Çizelge 1.2’deki oranlar olacak şekilde karıştırılır. Öncelikli olarak, (Na₂O, K₂O)/Al₂O₃ oranı 1 ve SiO₂/Al₂O₃ ise 4 olması tercih sebebidir. Daha yüksek oranlar katılmış polimer içindeki serbest alkaliliği tetikler ve alkali silikat yer değiştirmelerine neden olur. Bu da polimerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerini kötü yönde etkiler. Fakat (Na₂O, K₂O)/Al₂O₃ 0,8’in altına inerse ve SiO₂/Al₂O₃ oranı 3,5’in altına düştüğü zaman artık alümina silikat polikondanse olmayabilir ve beyaz toz şeklinde kalabilir. (Na, K)-PSS oksit formuna dönüştürüldüğünde

$1,0 \pm 0,2(y\text{Na}_2\text{O}, z\text{K}_2\text{O}): \text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{SiO}_2 : w\text{H}_2\text{O}$ yapısına sahip olur. Tamamen hidrate formda olduğunda, w 5-7 arası, x 3,5-4,5 arası, z ve y 1’ e kadar ve z ve y’nin toplamı 1 olmalıdır (Barbosa ve ark., 2003b). Reaktant karışımındaki su miktarı çözücü su miktarı, reaktantlara bağlı suyun toplamıdır. Reaktant karışımı viskoz fakat jel kıvamında değildir. Daha doğrusu, karışım mineral reçine 1 saat ortam sıcaklığında (25 °C) kürlenmesiyle benzersiz reolojik özelliklere sahip mineral reçine olur. Daha sonra mineral reçine yalnız başına veya bir bağlayıcı olarak ya da mineral veya organik partiküller için mineral çimento olarak kullanılabilir. Reçine kalıba dökülür ve 120 °C’ye kadar ısıtılır. Fakat öncelikli olarak 60°C-95°C dereceleri tercih sebebidir. Polikondenzasyon tamamlandıktan sonra katı kalıbindan çıkartılır ve 60°C ile 100°C arasında kurutulur.

Polikondenzasyon ve ısınma süresi sıcaklığın bir fonksiyonudur. Eğer sıcaklık 25°C olursa polikondenzasyon süresi 15 saat'ten daha fazla olacaktır. 50°C olursa bu süre 4 saat olacaktır. 85°C'de 1,5 saat ve 95°C'de ise 0,5 saattir (Davidovits, Geopolymer Chemistry & Applications-Bölüm:8).

Mineral reçinenin raf ömrü reaktanların reaktifliğine bağlı olarak 2-4 saat arasındadır. Uzun saklama ömrü reaktif alümina silikat ile güçlü alkalilerle direk karıştırılmamasıyla ilgilidir. Aslında alkalilerin direk reaktif alümina silikata eklenmesi polimer buluşundan daha farklı bir malzemenin oluşmasına neden olur. Direkt eklemek güçlü bir ekzotermik reaksiyon oluşturur ve zeolit A benzeri veya hidroksisodalit benzeri bir ürün oluşturur.

Bu yeni polimer hazırlama yönteminde ya alümina silikat oksit ya da sodyum ve potasyum hidroksit kullanılır. Sodyum (NaOH) ve potasyum hidroksitlerin (KOH) az miktarda su ile çözünmesinden sonra, elde edilen alkali çözeltisi poli silikat ile karıştırılır. Sonra bu çözeltiye alümina silikat oksit eklenmesi ile hazırlanır. Öncelikle alkalileri hariç tutmak için, sulu polisialat ile alümina silikat oksit karıştırılır daha sonra bu çözeltiye sulu güçlü alkali çözeltisi eklenir. Bu iki reaktant karışımı stabil kalabilir ve uzun süre reaktifliğini koruyabilir.

Polikondenzasyonun en etkili yolu hidrotermal koşullar altında ve su varlığında kapalı bir kalıpta olmaktadır. Polikondenzasyon esnasında suyun buharlaşması istenilmez. Açık kalıpta reaktant karışım yüzeyinden suyun buharlaşmasını engellemek için yüzeyin hidrofobik ince katman veya plastik ince film ile kaplanabilir. Polikondenzasyon tamamlandıktan sonra kalıptan çıkarılır ve kurutulur. Kalıptan çıkarılan ürün; dolgu malzemesinin yapısına bağlı olarak, iyi mekanik ve fiziksel özelliklere sahip, 3- 6 Mohs arası yüzey sertliği olan bir malzemedir.

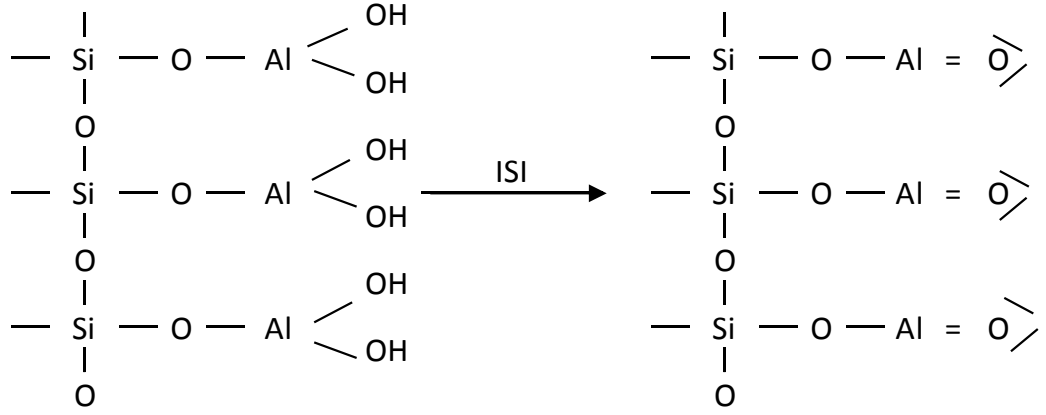
J.Davidovits (Geopolymer Chemistry & Applications) jeopolimer oluşumunda farklı malzemeler ile reaksiyon mekanizmalarını tanımlamıştır. En yaygın kullanılan malzeme ise metakaolendir. Bu malzemenin kullanılması durumunda jeopolimerizasyon oluşması üç kademe tamamlanır (Duxson ve ark. 2007):

- Kaolinit ve poli (siloxo) tabakasının alkali depolimerizasyon
- Orto sialate (OH) 3-Si-O-Al (OH) 3 molekül oluşumunu
- Yüksek oligomer ve polimer içine polimerizasyon (polikondenzasyon)

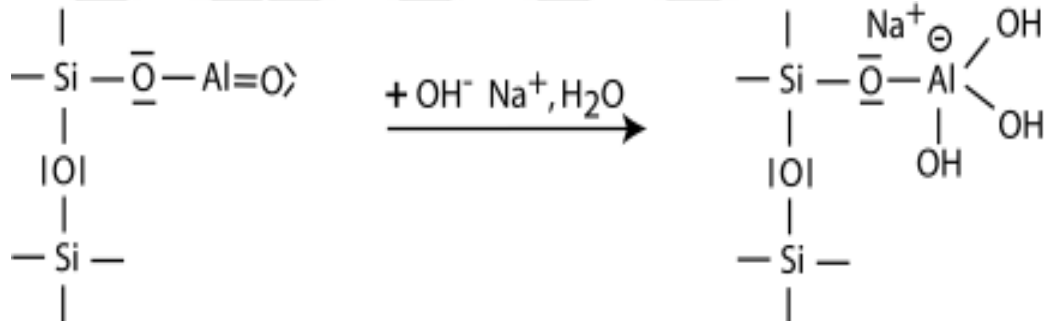
Bu üç kademe aşağıdaki 8 basamakla özetlenmiştir.

1.Adım: Kaolenler belirli sıcaklıkta tutulması metakaolen oluşur. Kaolinit yapısında silisyum tetrahedrallarından oluşan -Si-O-Si-O yapıya silokso grubu denir. Kaolinit kristalleri ısı karşısında poli silokso gruplarını kaybetmezken Al'a kovalent bağlı -OH

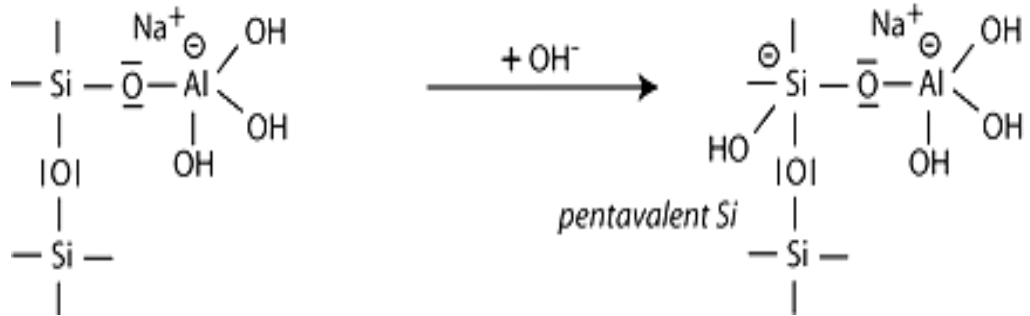
grupları bünyeden ayrılır. Yapı organik - C=O yapısına benzer ve son derece süper aktif hale dönüşür (Rowles, 2004). Oluşan metakaolinit yapısı, -OH, Na⁺, H₂O gruplarına duyarlı hale gelir (Mc Gregor, 1955).



2.Adım: Metakaolen, reçeteye ilave edilen NaOH, H₂O grupları ile reaksiyona girer. Yan grup olarak sialate-Si-O-Al (OH)₃-Na⁺ oluşur.



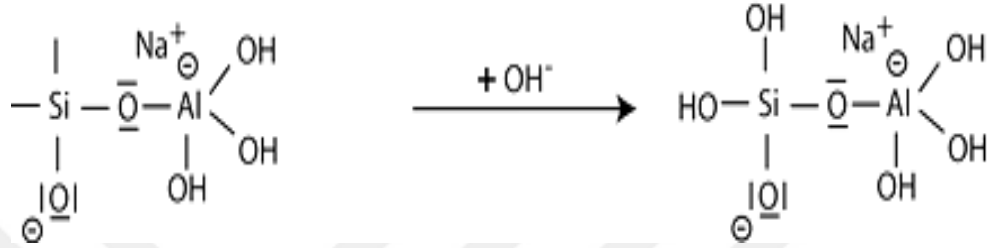
3.Adım: Ortamdaki OH⁻ iyonu yük dengesini sağlamak için silokso grubuna bağlanır.



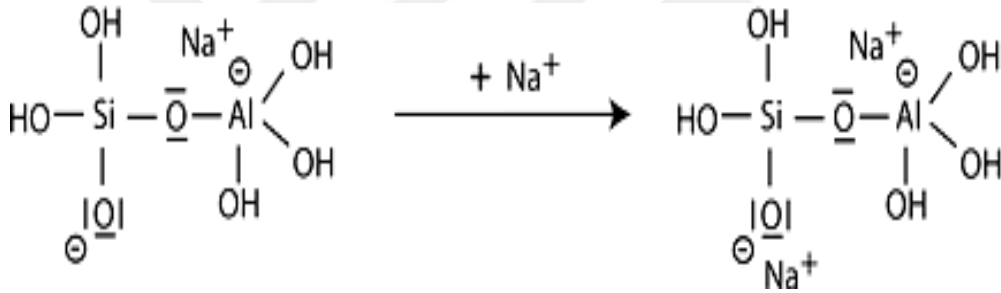
4.Adım: Si-OH, silanol ve temel silokso oluşumu için elektron transferi yoluyla Si-O-Si siloksan oksijen üzerinden bölünür.



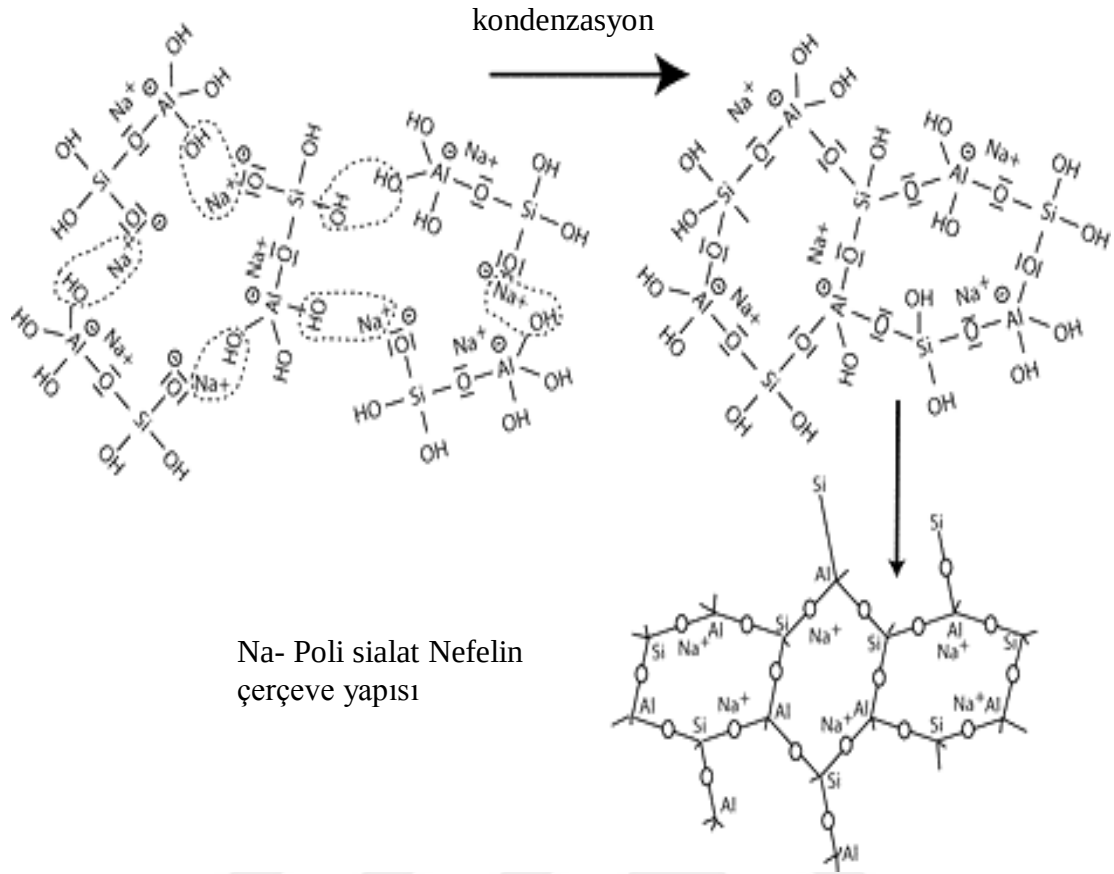
5.Adım : - OH grupları, sialat grubundaki Si atomuna bağlanırlar.



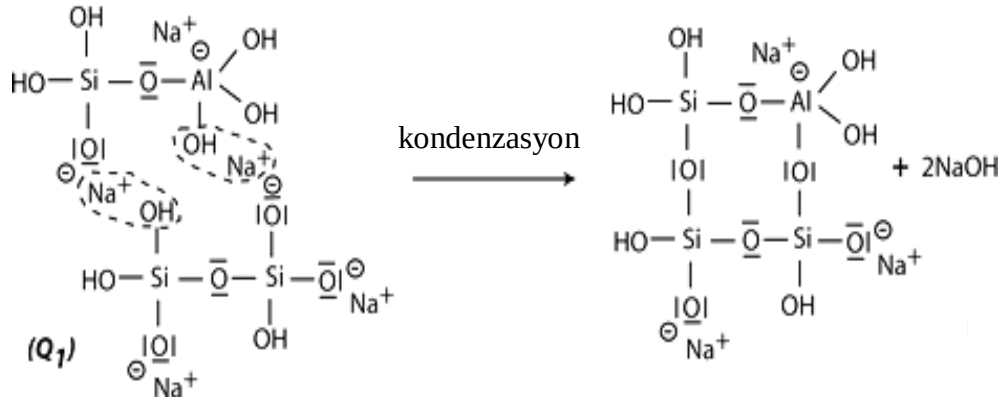
6.Adım: Ortamdaki Na iyonu, silokso grubundaki Si-O bağına bağlanır. Böylece Si-O-Na bağları oluşur. Yapı son derece aktiftir.



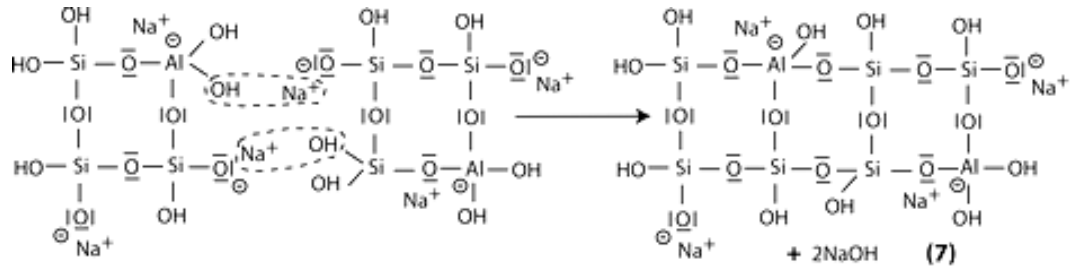
7.Adım: Reaktif Si-ONA ve alüminyum hidroksil OH-Al ile arasındaki katılma reaksiyonları sonucu, NaOH açığa çıkar. Polikondenzasyon tepkime sayede NaOH, siklo-tri-sialate yapısı oluşur.



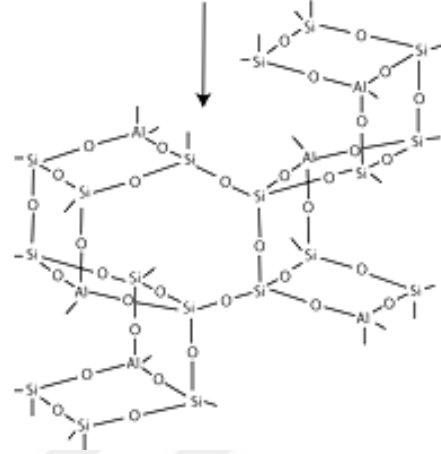
Ortamdaki cam suyu varlığında Na-polisiloksonat çözünür. di-siloxonate Q 1 ve orto-sialat moleküllerindeki reaktif Si-ONa, Si-OH ve hidroksil alüminyum grupları katılma reaksiyonu verirler. Açığa NaOH molekülleri çıkar.



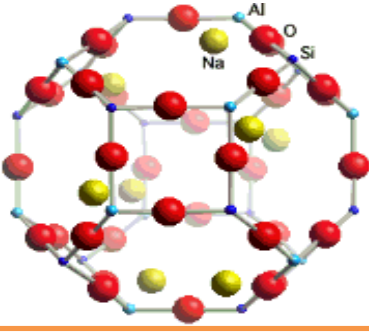
8.Adım: Na-poli (sialate-disiloxo) tipik feldspat zincir yapısı ile albit çerçeve içinde polikondenzasyon devam eder. Nano boyutta oluşan tüpler oluşur.



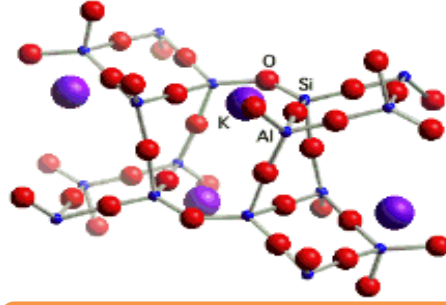
Na- Poli /Sialat-disilokso
Feldispat yapısı
(ALBİT)



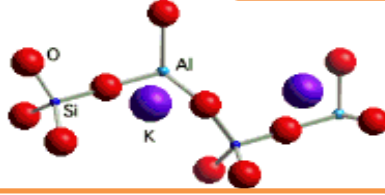
Jeopolimerizasyon tekniği ile elde edilebilecek bazı alüminosilikat kafes yapıları Deer ve ark. (1966) silikat kayaçlarda tanımladıkları ada, çerçeve, grup ve zincir yapılı silikat minerallerine benzer. Yapıların oluşması için Reaksiyon 20-30 dk içinde tamamlanır. Bu yapıların oluşması ortamdaki Na^+ , K^+ ve H_2O moleküllerine bağlıdır. Elde edilen moleküllerin yapıları TEM/ EDS analizleri ile aydınlatılmıştır. Nanopartiküllerin boyutları 5-15 nm ($50 - 150^\circ\text{A}$), oluşan nano boşluklar 2-10 nm olarak ölçülmüştür (Kriven, 2003). Şekil 1.6'ya bakıldığında PSS yapılarından oluşan sentetik yapıların paketlenmelerinin daha iyi olduğu gözlenmektedir.



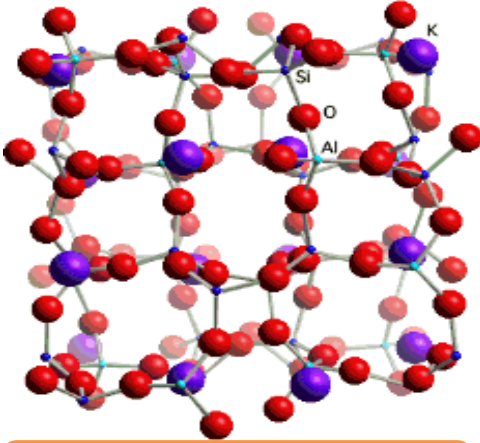
Sodalit Yapısı (Na- PS)



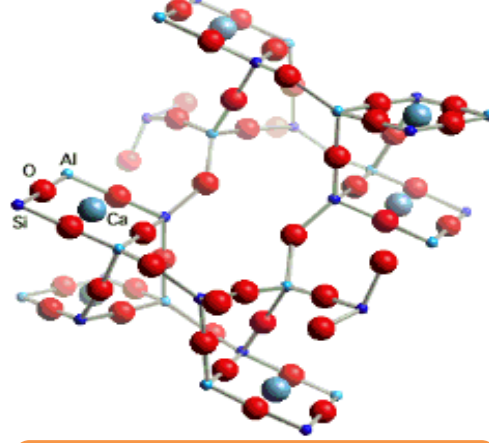
Sanidin Yapısı (K- PSDS)



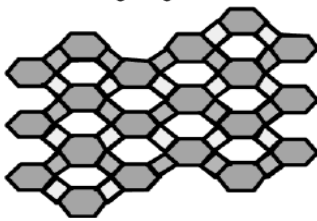
Kalsilit Yapısı (K-PS)



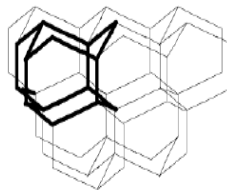
Lössit Yapısı (K-PSS)



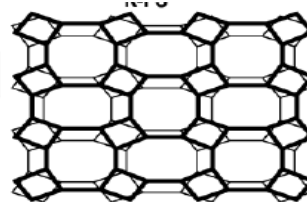
Anortit Yapısı (Ca-PS)



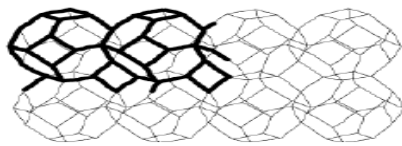
Lössit



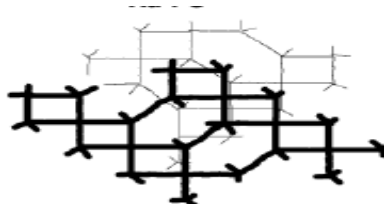
Kalsilit



Sanidin



Sodalit



Analsim

Şekil 1.6. Jepolimer yapıların 3D gösterimi

1.1.4. Jeopolimer Kullanım Alanları

Jeopolimerlerin kullanımı günümüzde büyük bir hızla artmakta, hem bilimsel hem de endüstriyel çalışmalara büyük önem verilmektedir; özellikle, çimento sektöründe yeni çimento bağlayıcısı (Davidovits 2008), düşük maliyetli bina teknolojilerinde, uçak ve savunma sanayinde (Giancaspro ve ark., 2010), ileri teknoloji seramiklerinin elde edilmesinde (Goretta ve ark., 2006), ısı yalıtım köpükleri (Buchwald ve ark., 2004; Vaou ve Panias 2010), yangına dayanıklı inşaat malzemeleri (Barbosa ve ark., 2003a), koruyucu kaplamalar yüksek sıcaklık gereken ve sürtünme olan yerlerde karşı koruyucu (Balaguru, 1998), refrakter yapıştırıcılar (Bell ve ark., 2005) hibrit inorganik-organik malzemeler (Zhang ve ark., 2004; Liv ve ark., 2005) ve biyo-teknolojiler (tıbbi uygulamalar için malzemeler) uygulama alanlarında gittikçe artan hızda kullanılmaktadır.

Jeopolimer esaslı malzemelerin ilk kullanım amacı yangına dayanıklı malzemeler olmakla birlikte günümüzde farklı amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle çimento endüstrisinde kullanımı ile uygulamalar mevcuttur. Çimentoda aktif madde olarak uçucu kül kullanılmaktadır. Jeopolimer mekanizmasında yer alan katı alümina silikat yerine F sınıfı uçucu (Bitümlü kömürden üretilen ve toplam $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ yüzdesi %70'den fazla olan uçucu küller) kül + alümina silikat kullanılarak üretim gerçekleştirilmiştir. Böylece sanayi atıkları (kül) jeopolimer sentezinde kullanılarak elde edilen ürünün hem maliyeti düşürülmüş hem de çevre ile uyumlu bir sentez yapılmıştır (Grutzeck ve Siemer, 1997). Yüksek sıcaklık fırın cürufırları, hammadde atıkları da jeopolimer esaslı çimento uygulamalarında kullanılmaktadır. Jeopolimer esaslı çimetoların bir avantajı da düşük CO_2 salınımı ile çevreci ürün oluşturmastır.

İnorganik ve organik yalıtım malzemelerine alternatif olarak, jeopolimer yalıtım malzemeleri geliştirilmiştir. Bu malzemelerin termal iletkenlik katsayıları $\lambda = 0,050 \text{ W/mK}$ 'den düşük, görünür yoğunlukları $0,20 \text{ g/cm}^3$ civarındadır.

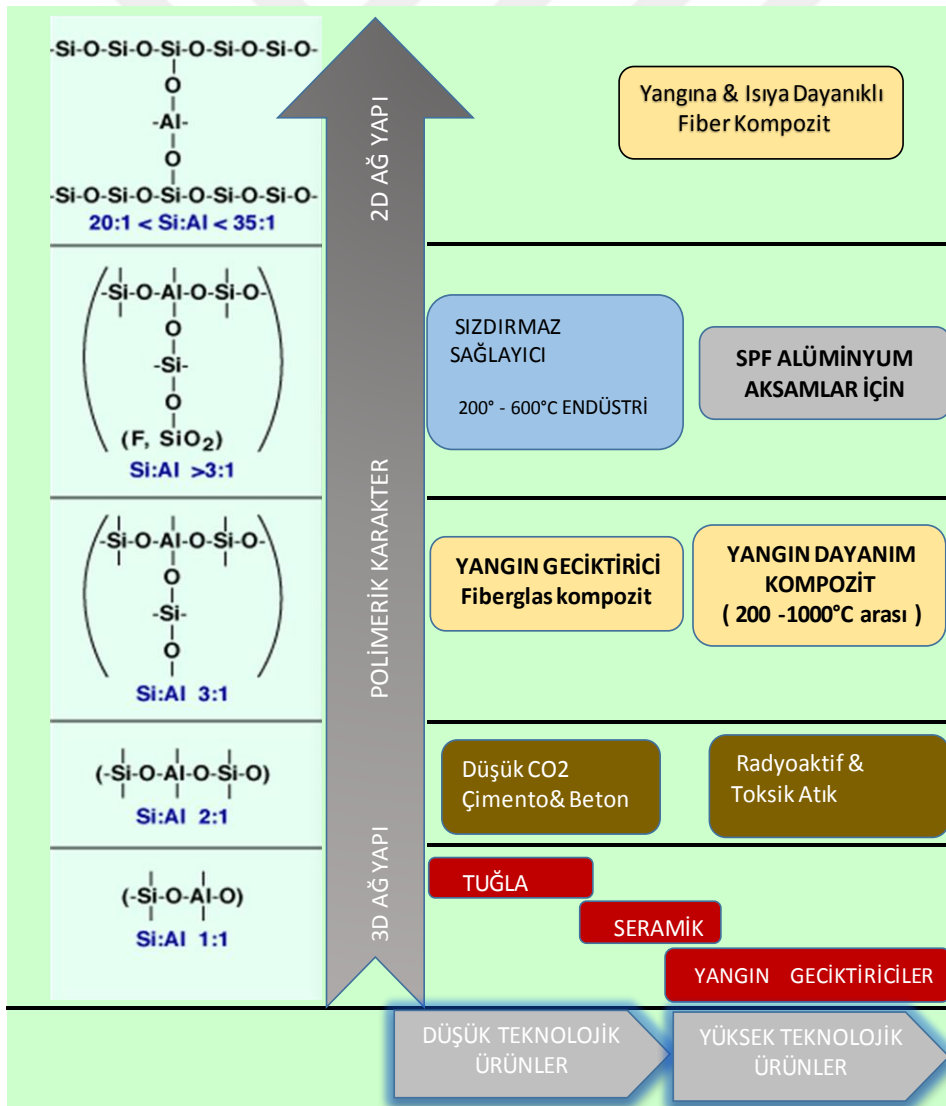
Hafif bina yapımında jeopolimer tuğla ve bloklar elde edilmiştir. 2006 yılından beri Avusturalya'da Zeobond firmasının ürettiği jeopolimer esaslı beton karışımları günlük yaşamda kullanılmaya başlanmıştır.

Jeopolimer fiber kompozit malzemeler 1990'lı yıllardan sonra CORDI laboratuvarlarında çalışılmaya başlanmıştır. Karbon epoksi kompozitlerin yerine, sürtünmeye karşı dayanıklı 1200°C 'ye kadar dayanıklı karbon jeopolimer kompozit geliştirilmiştir. Elde edilen kompozit malzeme, yarış arabaları hafifletmek amaçlı kullanılmıştır.

Patentli GEOPOLYTECH teknolojisi ile su arıtma tesislerinden süzme havuzları ve hamurumsu atıkların (filtre kekleri), zehirli, tehlikeli ve radyoaktif çamurların uzun vadeli tutulması için güvenli ve kanıtlanmış bir yöntem oluşturmuştur. Teknoloji şu anda BPS Mühendislik tarafından Almanya'da uygulanmaktadır. Ağır metal, uranyum, radyum, arsenik ve hidro-karbon gibi son derece zehirli maddelerin tutulması sağlanmıştır.

PYRAMENT ticari ismindeki geopolimerik çimento pastası, 1984 yılında Amerika'da havaalanı betonu dökümünde Portland çimentolu betonla karıştırılarak kullanılmış ve 6 saat içinde uçağın inebileceği dayanım ve sertlikte beton elde edilmiştir. Betonun 28 günlük basınç dayanımı ise 80 MPa'dır.

Bir kullanım alanı da arkeolojik kazılarda elde edilmiş eserlerin tamiridir. Eski eserlerin tamirinde jeopolimer esaslı tamir çimentoları kullanılmaktadır. Jeopolimer malzemelerin kullanım alanları ve yapıları Şekil 1.7' te özetlenmiştir:



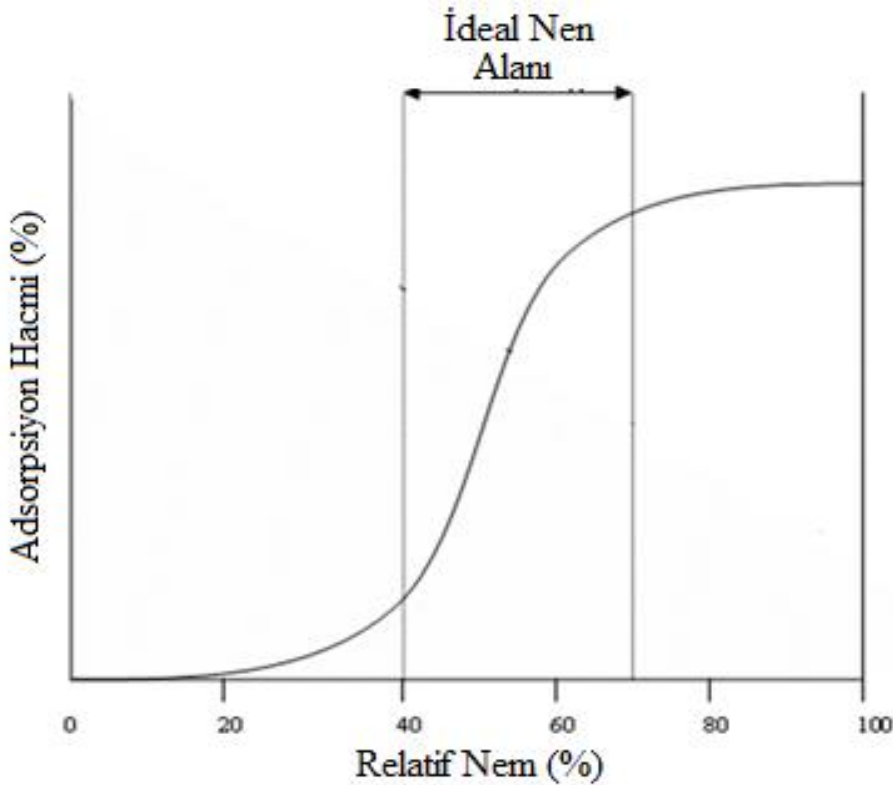
1.2. Nem Adsorplama –Desorplama Kapasitesinin Hesaplanması

İdeal şartlarda ortamın bağıl nemi % 50-55 arasında olması uygundur (Şekil 1.8). Ortam nemi % 70 civarında olduğunda yaşanan ortam rutubetli hissedilir. % 40'ın altında olduğunda ortam kuru hissedilir. Nem adsorplayıcı olarak kullanılacak malzeme, havadaki nem oranı yaklaşık olarak %70'in üzerine çıktığında havadaki nemi adsorplayarak, nem oranı %40'ın altına düştüğünde adsorpladığı nemi desorbe ederek ortamın nemini %50-55 arasında tutacak özellikte olmalıdır. Bu özellikteki malzemeler, havadaki nem oranı yüksek olduğunda nemi malzeme yüzeyindeki kapiler porlara yoğunlaştırır. Havadaki nem oranı düşük olduğunda ise yoğunlaşmış nemi havaya bırakır. Bu kapiler yoğunlaşma için gerekli buhar basıncı ve por boyutu arasındaki ilişki Kelvin Denklemi (1.1) ile açıklanabilir:

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = -\left(\frac{\gamma V \cos\theta}{RT}\right)\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (1.1)$$

r_1 ve r_2 ; por yarıçapı, γ ; yüzey enerjisi, V ; moleküler hacim ve θ ; temas açısı.

Eşitliğe göre; kapiler yoğunlaşmadan önce uygun adsorbe tabaka kalınlığına ulaşmak için % 40 nem ortamında por boyutunun 3,2 nm ve % 70 nem ortamında por boyutunun 7,4 nm olması gerekir. Por boyutu 2-10 nm olmalıdır.



Şekil 1.8. Bağıl nem grafiği

1.3. Kaolen

Kaolen, kil mineralleri sınıflandırması içinde bir grup kil mineraline verilen isimdir. Bu grubun en yaygın minerali kaolinit olup, halloysit- dikit ve nakrit diğer mineralleridir. Jensen ve Bateman (1981), bu minerallerin köken ve oluşum yerleri hakkında çalışma yapmışlardır (Çizelge 1.3). Kaolinit ismi Çin'deki Jauchan Fu yakınlarındaki yüksek dağ anlamına gelen “ Kauling “ tepesinden gelmektedir. Çinliler porselen yapmak için bu tepeden kil üretmişlerdir. Bu kaolene “ China Clay “ de denilmektedir.

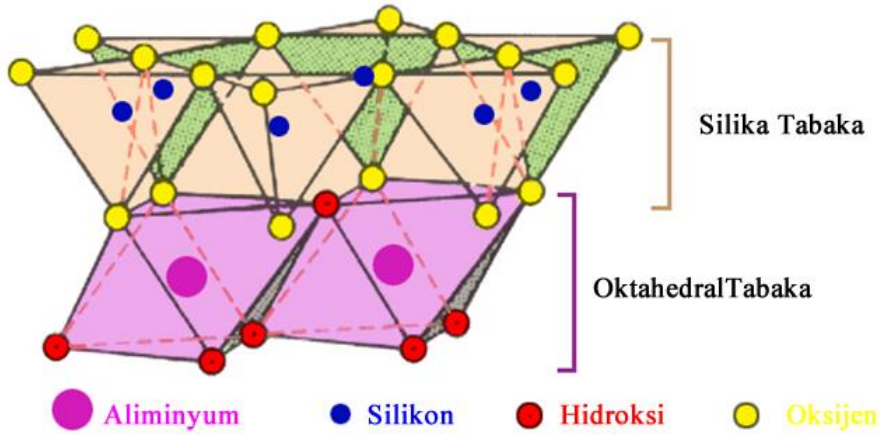
Çizelge 1.3. Kaolen grubu içinde yer alan mineraller

KAOLEN GRUBU	BİLEŞİM	KÖKEN*	OLUŞUM YERİ
Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H,A	Çin kilinde, topraklarda yan kayaç ve alt killeri
Dikit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H	Yan kayaçlarda yaygın değil
Nakrit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H	Yan kayaçlarda yaygın değil
Aroksit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	A	Topraklarda yaygın değil
Halloysit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H,A	Topraklarda yaygın değil
Endellit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4.2H_2O$	A	Topraklarda yaygın değil

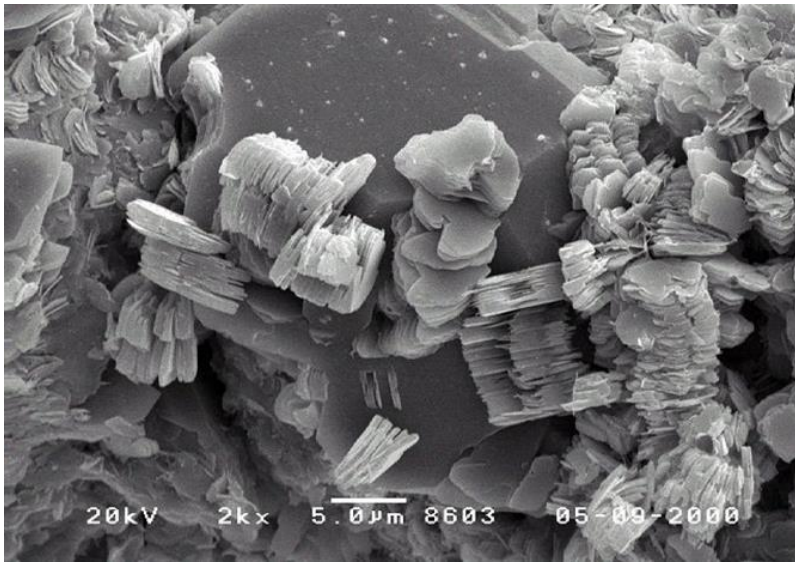
*H: Hidrotermal A: Fiziksel ve kimyasal ayrışma

Kaolen grubu minerallerinin genel yapı formülü ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) olup, saf oldukları zaman beyaz renkli olup, mat görünüştedirler. Sertliği 2,00-2,50; yoğunluğu 2,20 gr/cm³'tür.

Kaolinit mineralinin temel yapısı gibsit tabakasını ve silis tetrahedral tabakasını kapsayan a ve b eksen düzlemlerine paralel sayısız kafes şekilli iki tabakadan meydana gelir (Şekil 1.9). Kaolinitte artan su miktarı ile kafesler genişlemez. Elektron mikroskopunda kaolinitin varlığı ketenimsi partiküller veya hegzagonal hatlar ile çevrili öz şekilli yassı kristaller şeklinde görülür (Şekil 1.10).



Şekil 1.9. Kaolinit mineralinin uzay geometrisi gösterimi

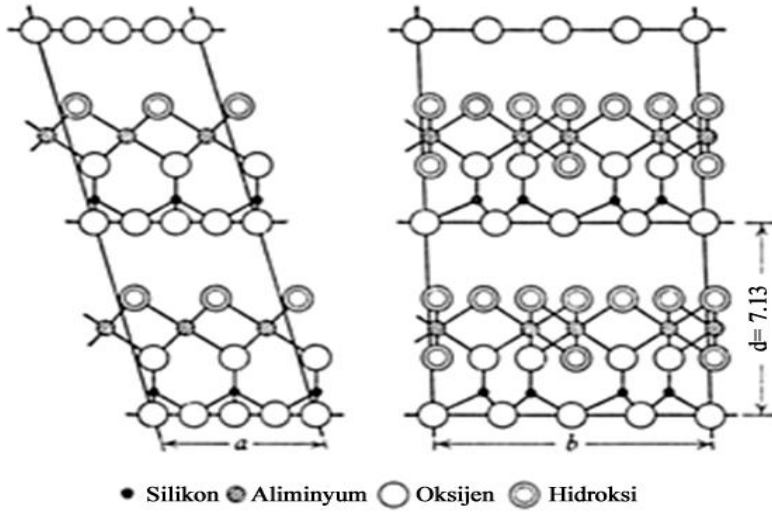


Şekil 1.10. Kaolinit mineralinin elektron mikroskobu görüntüsü

Ülkemizde en çok bilinen kaolen yatakları Balıkesir Düvertepe Bölgesi'ndedir. Yine bu bölgede zaman zaman dikit mineraline rastlanmaktadır. Bilinen en iyi halloysit yatakları Çan –Yenice arasında yer almaktadır.

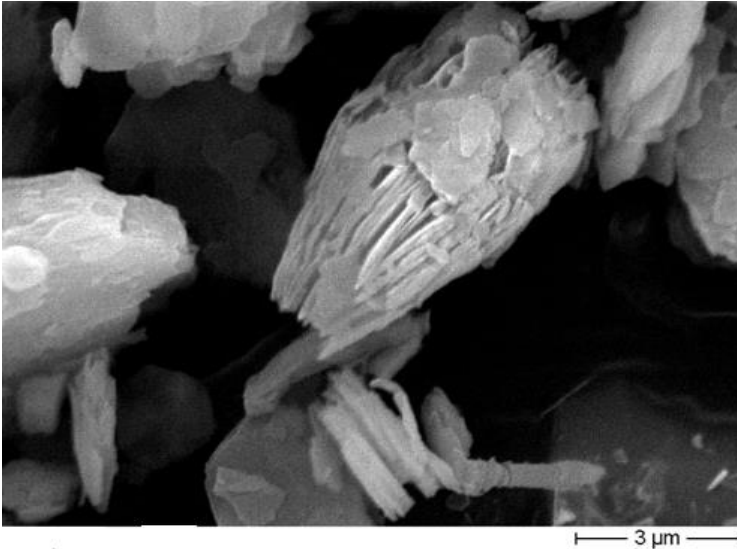
1.4. Metakaolen

Metakaolen, kaolen grubu minerallerinin belirli sıcaklıkta bünyesinden su molekülünün ayrılması ile elde edilen yapıdır. Kaolinit yapısında SiO_2 ve Al_2O_3 tabakaları arası $7,13^\circ\text{A}$ mesafelidir ve H_2O köprüleri tabakaları birbirine bağlanmıştır (Şekil 1.11). $600-850^\circ$ arasında ısıtılırsa su grupları ayrılarak, metakaolen denilen amorf faza dönüşür. Elde edilen yapı oldukça aktiftir ve puzzolonik özelliğe sahiptir.



Şekil 1.11. Kaolen Al_2O_3 ve SiO_2 yapısı ve mesafeler arası uzaklık gösterimi

Metakaolen, % 50-55 SiO_2 -% 40-45 Al_2O_3 içerir. Yüzey alanı $1500\text{--}2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 'dır. Yoğunluğu $2,5 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Ortalama tane boyu $2\mu\text{m}$ civarındadır.



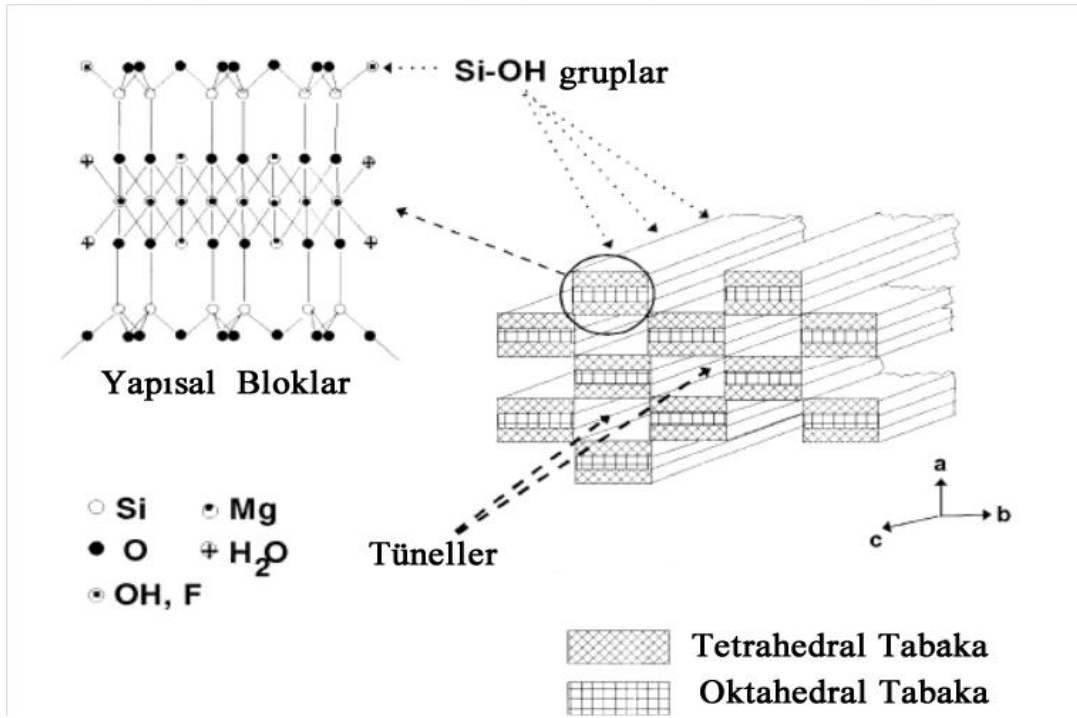
Şekil 1.12. Metakaolenin elektron mikroskobu görüntüsü

Metakaolen puzzolonik özelliklerinden dolayı çimento, beton üretimde kullanımı artmıştır. Metakaolen içeren karışımlarda Portland çimento hidratlarının daha fazla yüzey alanı bulması ve karışım suyunun bir kısmının zamanla kil tarafından emilmesi sebebiyle priz süresi referans karışımlara oranla daha kısadır. Metakaolen çimentolu sistemlerin nihai mukavemet değerlerini arttırmaktadır. Bunun yanında belirli bir orana kadar kullanıldığında ve akışkanlaştırıcı ile desteklendiğinde erken mukavemeti arttırdığı da literatürde izlenmiştir. İmerys Firması "Metastar", České lupkové závody Firması "Mefisto L05 –

Mefisto K05 “ isimleri ile ticari metakaolen üretmektedir. Her iki metakaolen firmasının üretim prosesi rotary fırında kavurma işlemine dayanır.

1.5. Sepiyolit

Sepiyolit-Paligorskit grubuna ait magnezyum hidrosilikat $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}(\text{H}_2\text{O})$ 'ten ibaret doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir. Sepiyolitler, iki yönlü tetrahedral düzlem içerirler. Bunlar arasında süreksiz oktahedral düzlemler yer alır ve tetrahedral düzlemlere Si-O-Si bağları ile bağlanır (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Sepiyolit yapısı

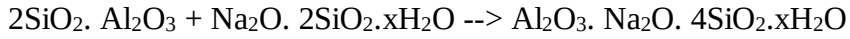
Birim hücre parametreleri: $a=5.28 \text{ \AA}$, $b=13.37 \text{ \AA}$, $c=26.95 \text{ \AA}$ 'dir. Sepiyolit liflerinin uzunluğu $\sim 100 \text{ \AA}$ ile $3-4 \mu\text{m}$, lif genişliği $100-300 \text{ \AA}$ ve lif kalınlığı $50-100 \text{ \AA}$ arasında değişir.

Ülkemizde bilinen sepiyolit yatakları Eskişehir çevresindedir. Genellikle beyaz yağimsı bir yapısı vardır. İçine aldığı demir ve diğer safsızlıklardan dolayı rengi koyulaşabilir.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Boutterin ve Davidovits (1982) , seramik sektöründe jeopolimer çalışmalarını ilk önce bir kongrede paylaşmışlardır. Bu seramik sınıflaması aktivatör olarak kullanılan sulu hidroksit ve silikatların alüminasilikatlarla reaksiyonundan türemiştir. Reaksiyon sodyum hidroksit(NaOH), amorf silika(SiO₂) ve suyla(H₂O) hazırlanan silikat solüsyonunun perlit, metakaolen(Al₂O₃.2SiO₂) gibi bir alüminasilikat kaynağıyla birleştirilmesiyle oluşturulmaktadır. Reaksiyon aşağıda gösterilmiştir:

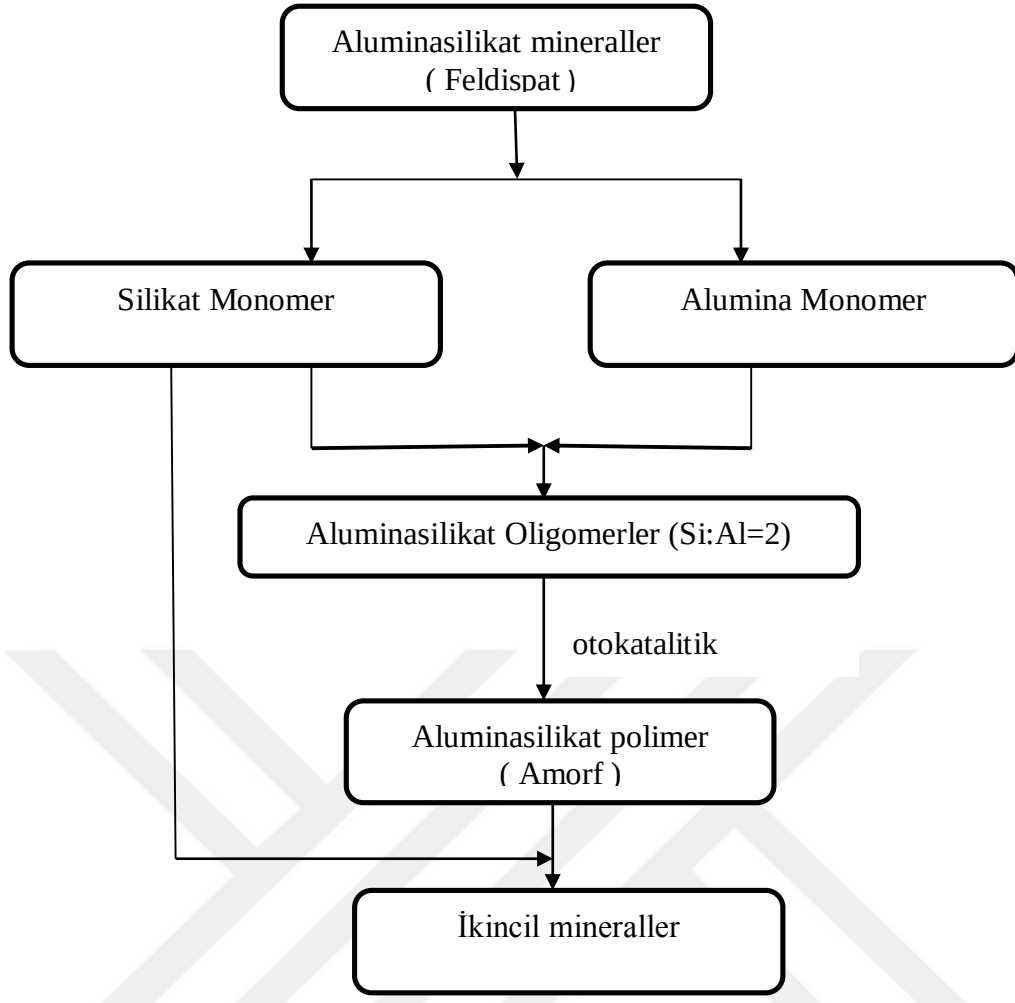


Seramik türü malzemelerin düşük sıcaklık jeopolimerizasyon yöntemiyle ayarlanması seramik bünyeye ağırlıkça %1 – 3 alkali ortam olarak oligosialat (-Si-O-Al-O-)(Na) girilerek yapılmıştır. Kil minerallerinin içerisindeki kaolinit düşük sıcaklık jeopolimerizasyon yöntemiyle ve 50°C’den 250°C’ye kadar kurutularak 3 boyutlu bileşik olan poly(sialat) Na-PS sodalit’e dönüştürülmüştür ve yüksek mekanik dayanım elde edilmiştir.

Landi ve ark. (2013), jeopolimerleşme mekanizmasında, NaOH yerine KOH kullanımının etkisini incelemişlerdir. Ortamda K₂O miktarının artması ekzotermik bir reaksiyon olan jelleşme süresini ve enerjisini düşürdüğü, dolayısıyla yavaş bir jeopolimer reaksiyonu istenirse ortamdaki K₂O oranının artırılması gerektiği bulunmuştur.

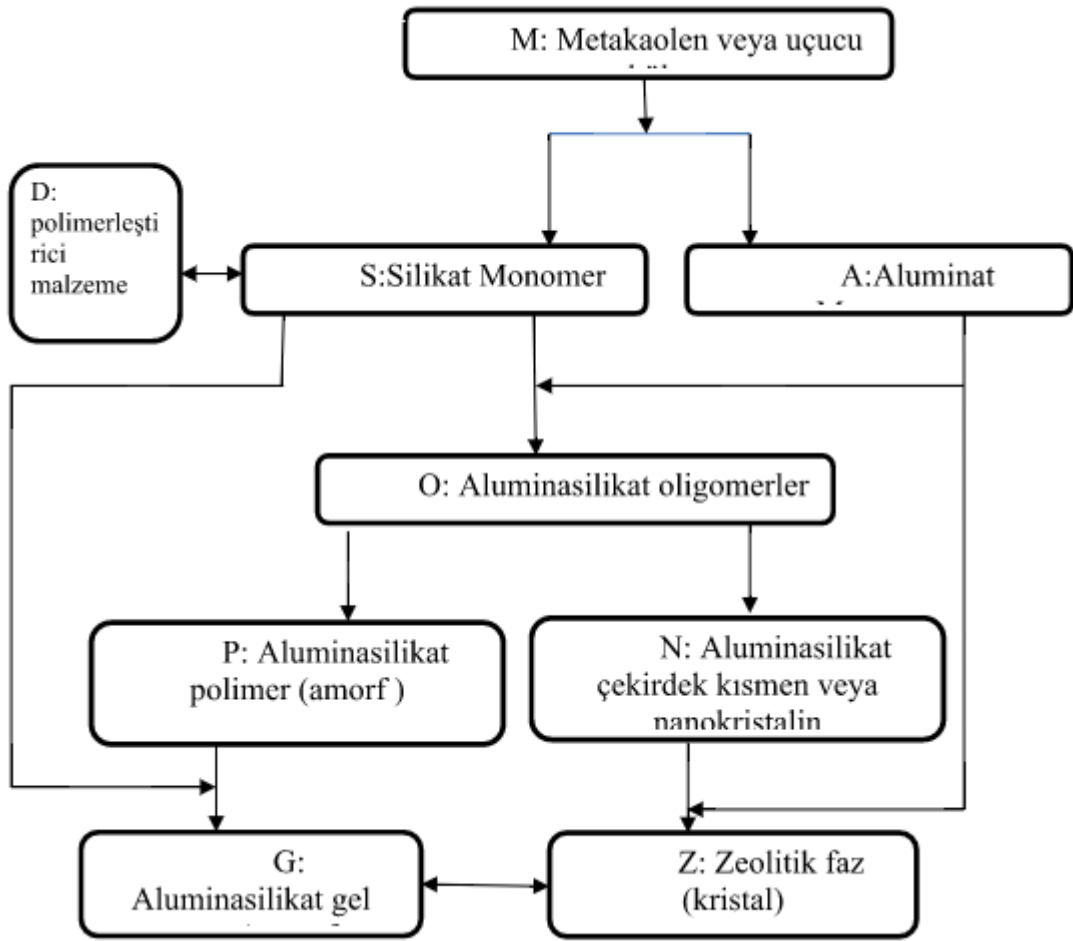
Boutterin ve Davidovits (1982), seramik yapısına göre ağırlıkça %1 – 3 oranında alkali oligosialat (-Si-O-Al-O-)(Na) eklenmesi ile reaksiyon sıcaklıkları düştüğünü bulmuşlardır. Böylece, jeopolimerizasyon yöntemiyle geleneksel seramik endüstrisi geliştirilerek modernize edilebilmektedir. PCDS (Na-poli(siklodisialat) veya PCTS (K-poli(siklotrisialat) ile 125-250°C’de jeopolimerize edilmiş seramik bünyeler 1000 °C - 1200 °C’de ultra hızlı pişirilerek yüksek kaliteli seramikler üretilmektedir.

Faimon ve ark. (1996), Şekil 2.1’de gösterilen jeopolimerizasyon işlemi teklif etmiştir. Bu modele göre, aluminasilikat kaynak malzemeleri, Al ve Si monomerlerin içinde ilave edilerek oligomerlere dönüşür. Oligomerler ısı ve sıcaklık gibi etkilere amorf yapıya dönüşür. Yapı, süreç tarafından tanımlanamayan bir şekilde amorf yapıdan ikincil mineral dönüşür. Bununla birlikte, bu çalışma, tek bir Si / Al =2 mol oranı ile sınırlıdır.



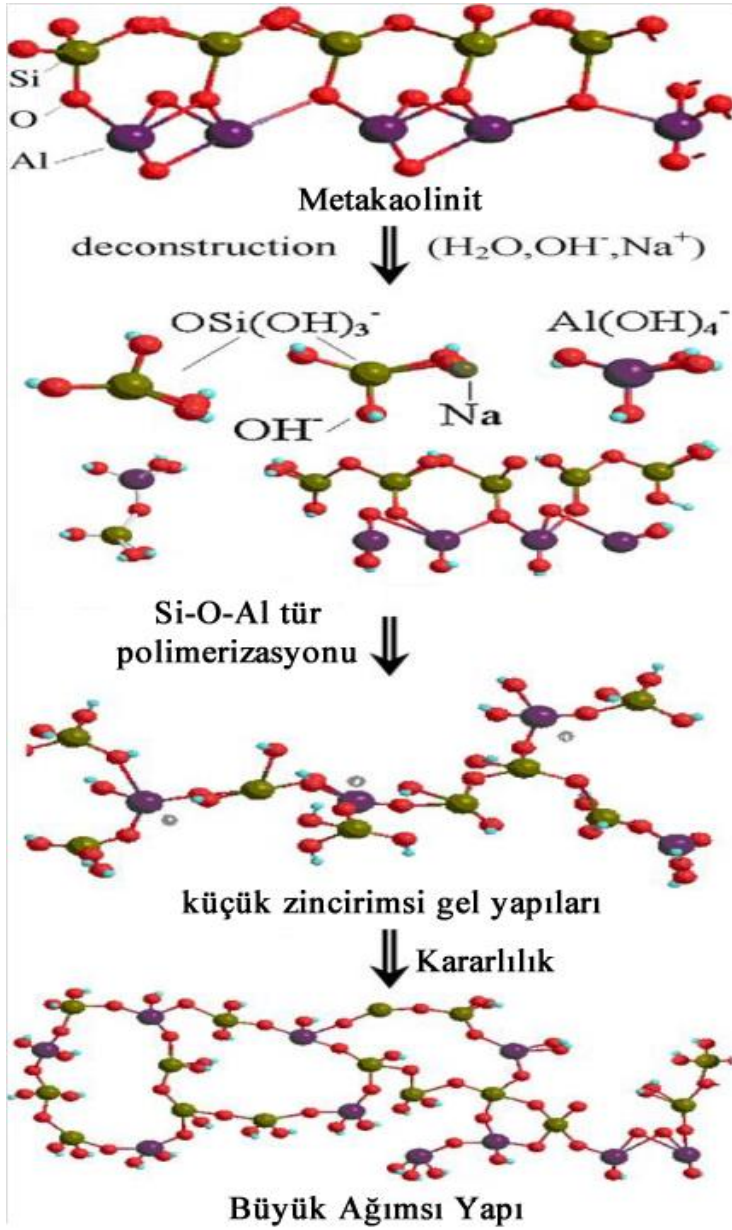
Şekil 2.1. Faimon tarafından önerilen jeopolimer prosesi

Provis ve Deventer (2007), Faimon'ın çalışmalarından yola çıkarak jeopolimer prosesini Şekil 2.2'de gösterildiği gibi açıklamışlardır. Onların önerdiği mekanizmaya göre, kararsız Al monomerleri ve Si monomerlerinin alkali çözeltinin içinde çözünerek alüminasilikat oligomerlerini oluşturur. Oligomerlerin yapısında polimerler ve nanokristalin yapılar vardır. Isıl işlem koşulları ve bileşimlerde bağlı olarak 3-D boyutlu amorf alüminosilikat ağları ya da kristalize zeolit yapılar oluşabilir. Reaksiyonlar XRD ve SEM ile belirlenmiştir.



Şekil 2.2. Provis tarafından önerilen jeopolimer prosesi

Yao ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada jeopolimerizasyonu üç aşamada tanımlamışlardır: 1. aşama bozunma, 2. aşama polimerizasyon ve 3. aşama stabilleşme (Şekil 2-3). Bu adımlar ayrı gösterilmekle beraber aynı anda oluşmaktadır. NaOH ve KOH alkali çözeltilerinin etkisi, jeopolimerizasyon sıcaklığı kalorimetre XRD, ^{27}Al MAS NMR, ^{29}Si MAS NMR ile belirlenmiştir. KOH çözeltisi içindeki polimerleşme hızı, NaOH çözeltisinden fazladır. İkinci aşamada 15 mol/L KOH 'da maksimum değere ulaşır. Jeopolimerizasyon Si içeriğinden bağımsız olarak alkali miktarının artması ile artar.



Şekil 2.3. Yao ve Ark. üç aşamalı jeopolimerizasyon modeli

Fabbri ve ark. (2013) üç ticari kaolen (BS4, CAO110, BAL-CO) ile ısıtıl işlem sonrasında metakaolenleşme kapasitelerini incelemiştir. Çalışmada kimyasal ve mineralojik özellikleri SEM-EDS elektron mikroskobu, XRD ve termal analiz (STA) ile belirlenmiştir. Bunun yanı sıra taneboyu dağılım, spesifik yüzey alanı gibi fiziksel özellikleri de test edilmiştir. Kaolen numuneleri 550°C, 650°C, 750°C, 850°C 'de 2 saat ısıtılmıştır. Termal işlem sonrasında ^{27}Al Mas NMR analizi yapılarak ısıtma sonrasında kristal yapılarındaki değişiklik gözlenmiştir. Elde edilen metakaolenlerin puzzolanik aktivite değişimleri 7-14-28 günlük dayanım sonuçları ile test edilmiştir. Puzzolanik aktiviteye tane

boyu ve SSA değişimlerinin etkileri araştırılmıştır. Tane boyunun reaksiyon kapasitesini değiştirdiği gözlenmiştir.

Bich ve ark. (2009), metakaolenin puzzolonik aktivitesinin bulunması ve dehidroksilasyon derecesinin bulunması için laboratuvar ortamında çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada seçilen kaolenlere 500° ile 850°C arasında ısıtıl işlem yapılmıştır. Elde edilen ısıtılmış numunelerin mineralojik kompozisyonu, kristalinite ve dehidroksilasyon derecesi XRD, STA ve Infrared spektroskopisi metotları ile belirlenmiştir. %50 Ca(OH)₂ ve % 50 metakaolen karışımı hazırlanıp puzzolonik aktivitelerine bakılmıştır. Dehidroksilasyon % 95 civarında iken en yüksek puzzolonik aktivite değeri alınmıştır.

Zibouche ve ark. (2009), kaolenlerdeki ikincil minerallerin jeopolimerizasyona etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada Sigma-Aldrich'in saf kaoleni ile Algerian Company firmasına ait kaolen kullanılmıştır. Saf kaolen % 96 kaolinit ,% 4 kuars içerirken Cezayir Kaoleni % 70 kaolinit , % 20 illit , % 10 kuars yapısındadır. İki numunede 800°C 2 saat ısıtılarak metakaolen haline getirilmiştir. Oda sıcaklığında NaOH ile metakaolen ile Si/Al oranı 1,0 -2,3 arasında değişen reçeteler hazırlanmıştır. Yapıdaki değişiklikler ²⁹Si MAS NMR ve ²⁷Al MAS NMR ve XRD analizi kullanılarak ölçülmüştür. Bu çalışmanın sonunda içinde % 30 oranında ikincil mineraller bulunan kaolen yataklarının jeopolimerizasyon çalışmalarında kullanılabileceği ancak Si/Al oranının buna uygun olarak seçilmesi gerektiği bulgusuna ulaşılmıştır.

Kakali ve ark. (2001), ısıtıl işlem geçirmiş kaolenlerin puzzolanik aktiviteleri ile çalışma yapmışlardır. Milos Adası'ndan elde edilen kaolen numunelerinin farklılıkları STA, FTIR ve XRD ile belirlenmiştir. Seçilen 5 kaolen numunesinin SO₃ değeri %2'den % 10 'a kadar değişmektedir. Mineralojik yapıları kuars, kristobalit, alunit ve kaolinit'den oluşmaktadır. Alınan kaolen örnekleri laboratuvar fırınında 650°C 3 saat ısıtılmıştır. Böylece alunit ve kaolinitin bozuşması sağlanmıştır. Elde edilen metakaolenlerin puzzolanik aktiviteleri Chappelle testi ile yapılmıştır. Sonuç olarak iyi kristallenmiş kaolenlerde çalışılan sıcaklık yeterli gelmediği için metakaolinit aktivite düşüktür. Milos adası kaolenlerinde düzensiz kristallenme görüldüğü örneklerde reaktivite yüksektir.

Metakaolenin yapısındaki SiO₂/Al₂O₃ dengesi metakaolenin oluşumu sırasında kullanılan kaolen kaynağının fiziksel ve kimyasal özellikleri, metakaolen oluşturma sıcaklığı ve süresine göre değişebilir, bu yüzden öncelikle elde edilen metakaolenin yapısal karakterizasyonunun (XRD – FTIR ve 27Al/29Si MAS NMR) çok önemlidir. Wang ve arkadaşları (2010), kaoleninin farklı sıcaklıklardaki elde ediliş metakaolenlerin jeopolimerleşme mekanizmasına etkisini incelemiştir. Kaolen numunesi 800° ve 900°C 'de

4 saat ısıtılarak elde edilen metakaolenle $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.0$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$, $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}=11.0$, mol oranlarında jeopolimer numunesi hazırlanmıştır. ²⁷ Al MAS NMR ile Si ve Al tetrahedrallarının çevreleri incelenmiştir. Alüminyum atomlarının AlQ3 (3Si) ve AlQ4 (4Si) arasında, farklı bir ortamda olduğunu göstermiştir. 800 ° C de kalsine metakaolin jeopolimer yapısında kaolenden gelen alüminyum tetrahedral ve oktahedral türleri ile birlikte Q4 küçük bir miktarı (0AL) tetrahedral Q4 (3Al) pikleri görülmüştür. Bununla birlikte, 900 ° C de kalsine kaolenden metakaolenden gelen araya jeopolymer Q4 (4Si) Birim alüminyum ve Q4 (3Al) oluşturmuştur. Bu çalışma sonucunda, kalsinasyon sıcaklığının metakaolendeki alüminyum atomlarının çevresi üzerinde büyük bir etkisi vardır ve yapısal özellikleri farklılaştırır bilgisine ulaşılmıştır (Provis ve arkadaşları,2005).

Medri ve ark. (2010), AGS MINERAUX firmasının M1000 ve M1200S ticari metakaolenleri üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu iki metakaolenin kalsinasyon ısıları ve fırın teknolojileri farkları, spesifik yüzey alanları ve morfolojilerini de farklılaştırmıştır. M1000 rotari fırında, M1200S flaş fırında elde edilmiştir. M1000 tozlarında aglomerasyon (yuvarlak topaklar) , M1200S tozları pulvarize karakterdedir. Reçetelerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 4$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O} = 1$ oranı kullanılmıştır. Hazırlanan numunelere mekanik ve manuel karıştırma yapılmış ve kilitli kalıplarda kürlenmesi beklenmiştir. Jeopolimerizasyon derecesi SEM ve N_2 adsorpsiyon (BET), FTIR ve ²⁷Al MAS NMR spektroskopisi ile kontrol edilmiştir. Jeopolimerleşme mekanizmasına karıştırmanın etkisi olmadığı belirlenmiştir. Aglomera olmuş yapılar, ince katmanlı yapılara göre düşük su absorplama kapasitesine sahiptir. Bu yüzden mikro ve makro yapılar farklılaşmıştır.

Komljenovic ve ark. (2010), birlikte yaptığı çalışmada, uçucu kül alkali aktivasyonu ile F sınıfı Sırbistan uçucu külün karakteristiğinin etkileri, yanı sıra çeşitli aktivatörlerin yapısı ve konsantrasyonlarının, jeopolimerin mekaniksel ve mikroyapısal özelliklerine etkisi de araştırılmıştır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH, NaOH+ Na_2CO_3 , KOH sulu çözeltileri ve sodyum silikat (cam suyu) çeşitli konsantrasyonlarda, alkali aktivatör olarak kullanılmıştır. Aktivatörlerin konsantrasyonu ve doğasının, alkali aktivasyonu prosesinde en etkili parametre olduğu görülmüştür. Yüksek oranda ince partiküllü (<43 μ) uçucu kül tabanlı jeopolimerler tüm durumlarda en yüksek mukavemeti göstermiştir. Uçucu kül karakteristiği, aktivatörlerin doğası ve konsantrasyonu ne olursa olsun, alkali aktivasyon ürünleri amorf yapıya sahiptir. Kristalin fazın oluşumu (zeolitler) reaksiyon koşullarına bağlı olarak bazı durumlarda oluşmaktadır. En yüksek mukavemet sodyum silikat kullanarak elde edilmiştir. Sodyum silikat $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ kütle oranının artmasıyla, reaksiyon ürünü içinde Si/Al atomik oranı da

artmıştır. Bu araştırmada, deneysel koşullar altında yüksek mukavemet direk olarak yüksek Si/Al oranıyla alakalıdır.

De Silva ve ark., jeopolimerizasyon kinetiğinde Al_2O_3 ve SiO_2 'in etkisini incelemiştir. Metakaolin / sodyum silikat / sodyum hidroksitli jeopolymer sisteminin başlangıç aşamasında reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Farklı SiO_2 / Al_2O_3 oranlarındaki karışımlar, $40^\circ C$ 'de 72 saat ısıtılarak numuneler hazırlanmıştır. SiO_2 / Al_2O_3 mol oranının artmasıyla büyük ölçüde mukavemet kazandığı görülmüştür.

Jeopolimerizasyon mekanizması en çok Na^+ iyonların üzerinden tanımlansa da Na^+ , K^+ ya da belirli oranda karışımları şeklinde oluşabilir. Na PS, Na- PSS, Na-PSDS, K-PS, K-PSS, K-PSDS olarak tanımlanan bu sistemlerin mol oranları Cioffi ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Yukarıda adı geçen jeopolimer mekanizmaları için NaOH, KOH, SiO_2 , H_2O mol oranları belirlemiştir. Bu oranlarla $2 \times 2 \times 3$ cm boyutunda numuneler hazırlanmıştır. Bloklar $25^\circ C$ 'de 28 gün, $40^\circ C$ 3 gün, $60^\circ C$ de 16 saat ve $85^\circ C$ 'de 5 saat tutularak kurutulmuştur. Örneklerde görünür yoğunluk değişimi incelenmiştir Kuruma işleminden sonra 24 - 48 saat ve 1 hafta suda bekletilmiştir. Ağırlıklarındaki % kayıpları- kurutma sıcaklıklarına göre grafiklendirilmiştir. Suya geçen alkali ve SiO_2 oranları tayin edilmiştir.

US 2009/0280313A nolu” Porous humidity control tile and method for manufacturing the same “ isimli patent nem kontrollü karo hammaddeleri ve üretim metotlarını anlatmaktadır. Patent, ağırlıkça % 40 -95 arasında değişen diatomit ile birlikte kırmızı kil, kaolen, zeolit, illit vermiküllit, feldispat, profillit hammaddelerinden biri ya da birkaçı kullanılarak karo hazırlamaktan bahsetmektedir. İnsanın kaliteli yaşam sürmesi için ortamın bağıl nemi % 40 - %70 arasında olmalıdır. Altındaki ve üstündeki nem farklı sağlık sorunları getirebilir. Nemin çok olduğu alanlar mikroorganizmaların üremesi için yeterli koşulları oluşturmaktadır. Nem kontrollü karolar $20g/kg - 60 g/kg$ arasında adsorpsiyon ve desorpsiyon yapacak kapasitedir. $150 g/m^2$ den $450 g/m^2$ 'ye kadar performans göstermektedir. Nem kontrolü yapacak malzemelerde 2-7 nm oldukça küçük boşlukların olması gerekmektedir. Bu patente süreç adımları

- Karıştırma ve toz haline getirme
- Su ilavesi
- Por oluşturacak malzemelerin ilavesi
- Havanın giderilmesi
- Yarı mamül malzemenin oluşması
- Kurutma
- Pişirme, olarak tanımlanmıştır.

Proseste içi boş kürelerin olmaması durumunda karoların kalınlıklarından bağımsız yoğunlukları $1,4 \text{ g/cm}^3$ iken, yapıda % 50 kadar boşlukların olması durumunda $0,9 \text{ g/cm}^3$ 'ten $0,75 \text{ g/cm}^3$ 'e kadar düşmektedir. Ayrıca bağıl nem ölçümleri 25°C 'de % 90 bağıl neme kadar 24 saat aralıkla adsorpsiyon ve desorpsiyon olarak yapılabilir. Bahsi geçen pişirme prosesi 700°C - 900°C arasında, süre olarak 0,5h ile 6 h arasında değişmektedir.

Konu ilgili patentlerden biri de Kore Patent No.0651080'dir. Burada organik olmayan nem kontrolü için şu reçete önerilmiştir: Ağırlıkça 100 birim silikajel, zeolit ve kalsiyum silikat; 10-45 birim yapıştırıcı reçine; 70 -200 birim limestone (CaCO_3) ve kalsiyum silikat ve 100 – 200 birim su. Bu reçete Eski Mısır ve Roma tarihi eserlerinde kullanılan yapı ile örtüşmektedir.

Başka bir Kore Patent'i (No:0495571 /2005 - Humidity controlling healthy tile composition and process for the preparatin of tile) dir. Bu patentin detayında lös (çok ince taneli feldispatik kum), kil, uçucu kül, diatomit ve cam atıklarında fonksiyonel karo elde edilmiştir. Buradaki reçete, % 0 – 30 arasında değişen doğal lös, % 30 -50 kil, % 30 -60 uçucu kül, % 10 – 30 diatomit ve % 5-15 cam atığı karışımından hazırlanmıştır.

Studart ve ark. (2006), özel mikro yapıya sahip ve kimyasal kompozisyonu olan makro poroz seramiklerin üretimi için kullanılacak süreç akışı incelenmiştir. Replika (sentetik kalıplama), sacrificial şablon (zamanla yapı değiştiren kalıplama) ve direk köpükleştirme metotları incelenmiş ulaşılan mikro yapısal ve mekanik özelliklerine göre tarif edilmiştir. Replika metodunda kalıp olarak polimerik süngerler (tipik poliüretan) kullanılır. Öncelikle yüksek poroziteli süngere, porlar dolana kadar seramik süspansiyon emdirilir. Daha sonra rölelerden geçirilip fazla süspansiyon giderilir ve orijinal gözenekli yapının üzerine ince seramik kaplaması sağlanır. Sacrificial kalıp metodu, seramik parçacıklarının sürekli matrikslerinden veya seramik öncülerinden oluşan bifazik kompozit hazırlanmasını ve çözelti içinde zamana bağlı olarak azalan fazının matriks içinde homojen bir şekilde yayılmasını, daha sonra da daha sonrada poları oluşturmak için kalıbın ekstrakte edilmesinden oluşur. Sonuç olarak replica metodu ile % 40-95 poroziteye sahip $200\mu\text{m}$ - 3mm por boyutlarında, sacrificial template metodu ile % 20-90 poroziteye sahip $1\text{-}700\mu\text{m}$ por boyutlarında ve direct köpükleştirme metodu ile de % 40-97 poroziteye sahip $10\mu\text{m}$ - $1,2\text{ mm}$ por boyutlarında makroporoz seramikler üretildiği görülmüştür.

Kamseu ve ark. (2013), Jeopolimer yapılarda gelişen ağ yapısından dolayı ortalama 10-20 nm büyüklüğünde porlara sahip malzemenin fiziksel özelliklerini tanımlamışlardır. Lineer termal genleşme katsayısı 5×10^{-6} , ısı iletkenlik katsayısı $0,2\text{-}0,4 \text{ W/mK}$, özgül ısı $0,7\text{-}1,0 \text{ kJ/kg}$, kütle kaybı 1000°C 'ye kadar %5, özgül ağırlığı $2,4\text{-}2,6 \text{ g/cm}^3$, görünür

yoğunluğu 1,0 -1,9 g/cm³, görünür porozite % 15-30, Mohs sertliği 4,0 -6,0, jeopolimerizasyon küçülmesi % 0,2-0,4 , Özgül ısı kapasitesi 0,2 cal/g °C olarak bulunmuştur.

Soleimani ve ark. (2012), metakaolen esaslı jeopolimer mekanizmasını çalışmışlardır. Çalışmada WBB Firması'na ait CC31 kaoleni kullanılmıştır. CC31 kaoleni 600- 900°C arasında farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen metakaolen, Na₂O/SiO₂ oranı 0.35- 0.6-0.85 ve 1 olan jeopolimer reçeteler hazırlanmıştır. Elde edilen ürünlerin 7-28 günlük dayanımları ölçülmüştür Bu çalışmanın sonunda en uygun kalsinasyon sıcaklığı 700°C olarak bulunmuştur. 700°C'nin üzerindeki sıcaklıkta Al(VI) kimyasal çevresinden Al(IV) ve Al(V) yapıya geçiş vardır. Mekanik dayanım testlerinde en iyi değerleri Na₂O/SiO₂ 0,6 oranında bulunulmuştur. 0,85 – 1 oranında metakaolen partiküllerinin yapısında AlO₄– SiO₄ zincirlerinin dağılmasıdır.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

3.1.1.1 Kaolen

Deneylerde metakaolen eldesi için dört farklı kaolen kullanılmıştır: CC 31 kaolen, K-2 Kaolen, CAMP S-4 Kaolen ve MB-A Kaolen. CC 31 Kaoleni İngiliz WBB firmasının bir ürünüdür. K-2 Kaoleni Bulgar Kaoleni olarak bilinmekte olup, özellikle vitrifiye ürünlerde kullanılmaktadır. CAMP S-4 vitrifiye kaoleni olup, Serina Grup tarafından satılmaktadır. MB-A kaoleni İmerys Firması'nın porselen karo üretimi için satışa sunduğu kaolendir.

Tüm kaolenlerin ortak özellikleri işlem görmüş olmalarıdır. Kaolen yataklarından (Şekil 3.1.) elde edilen alınan kaolen kırıcılardan geçirilerek tane boyu küçültülür. Büyük tanklarda açılır. Süzme işleminden sonra vakumlu preslerden geçirilen yüksek yoğunluklu çamur makarna (Şekil 3.2.) haline getirilmiş olur. Bu işlemin amacı, kaolenin içindeki serbest kuarsın, TiO_2 ve Fe_2O_3 gibi renk verici oksitlerin uzaklaştırılmasıdır. Böylece beyaz pişen, yüksek kaolinit mineraline sahip malzeme elde edilir. Kaolenlerin kuru mukavemetleri 8-11 kg/cm², pişme küçülmeleri seramik ürünlerde kullanım yerlerine göre değişmekle birlikte 1200°C 'de maksimum % 5, beyazlık değerleri 90'ın üzerindedir.



Şekil 3.1. Kaolen yatakları – English India Clays Limited's yüksek kalite kaolen ocağı



Şekil 3.2. İşlem görmüş (makarna haline getirilmiş) kaolen numunesi

3.1.1.2. Metakaolen

Deneysel çalışmalarda elde edilen metakaolenlerin performansı, MEFİSTO L05 Metakaolenle birlikte izlenmiştir. Mefisto L05 (Şekil 3.3), Ceske Lupkove Zavody A.S. (CLUZ) firmasından elde edilmiştir. 1958 yılından beri faaliyet gösteren Kuruluş, son yıllarda jeopolimer ürünler için ticari ürünler üretmekte ve satışını yapmaktadır.



Şekil 3.3. Mefisto L05 metakaolen

Ürünün satışı sırasında verilen teknik özellikler Çizelge 3.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. Mefisto L05 teknik değerleri

	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	TiO_2 %	SiO_2 %	MgO %	Tane Boyu Özellikleri
Mefisto L₀₅	41,9	1,1	1,8	52,9	0,2	$D_{50}=3\mu m$; $D_{90}=10\mu m$

3.1.1.3 Sepiyolit

Jeopolimer karo üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılan sepiyolit Eskişehir Bölgesi'nden Akmin Madencilik'ten temin edilmiştir.

3.1.1.4. Sodyum Silikat (Cam Suyu)

Deneysel çalışmalarda kullanılan sodyum silikat Sodel Kimya'dan temin edilmiştir. Ürün silis kaynağının sodyum hidroksit ile ısı ve basınç altında reaksiyona sokulması ile elde edilir. Elde edilen sıvı ürün filtre edilir. Çalışmalarda 2 modül diye bilinen alkali cam suyu kullanılmıştır. Silikat için MODÜL : %SiO₂ / Na₂O oranıdır. Ürünün yoğunluğu 1,50 gr/lt'dir.

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasallar Çizelge 3.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kimyasalın Adı	Kimyasalın Özellikleri	Formülü
Sodyum hidroksit	WA: 39,9971 g/mol > 99,99	NaOH
Hidroklorik asit	WA : 36,46094 g/mol d: 1.18g/cm ³	HCl
Lityum tetraborat	WA : 169,12 g/mol > 98	Li ₂ B ₄ O ₇
Lityum metaborat	WA : 49,75 g/mol > 98	LiBO ₂
Kalsiyum karbonat	WA : 100,0869 g/mol > 99,50 d: 2.711 gr/cm ³	CaCO ₃
Potasyum klorür	WA : 74,5513 g/mol > 99,50 d:1,984 gr/cm ³	KCl

3.1.3 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Deneylerde kullanılan kaolenlerin ve oluşan metakaolenlerin, jeopolimerleşme mekanizması tamamlandıktan sonra elde edilen ürünün analizinde farklı test/deney cihazlarından yararlanılmıştır.

3.1.3.1. X-ray Spektrometre (XRF)

Kaolenlerin ve metakaolenlerin kimyasal analizleri X-ray Spektrometre cihazı(XRF) ile yapılmıştır. Kullanılan cihaz, PANALYTICAL Marka AXIOS MAX modeldir.

XRF, elemental ve kimyasal kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli cihazlardan biridir. Cihaz X-ışını kaynağı, farklı elementlere hassas kristaller, numune odası, dedektör ve kapalı devre soğutma ünitesinden oluşur. Cihazda X-ışınları kaynağından çıkan primer radyasyon örnek üzerine gönderilir. Bu yüksek enerji girişi yakın yörüngelerdeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkarır. Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi dalga boyu 0,1-50 Å olan X ışınları şeklinde geri verirler. Bu ikincil X ışınları yayımına floresans ışıma adı verilir. Elementlerin verdiği bu ışımların dalga boyu her element için farklı ve ayırt edicidir. Cihazda kullanılan Lif220, Lif200, Ge111, PX1 ve PE kristalleri sodyumdan uranyuma kadar farklı elementler için hassastır. Işımanın dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi (nitel), saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle element konsantrasyonu (nicel) belirlenmektedir



Şekil 3.4. X-ray Spektrometre cihazı (XRF)

3.1.3.2. X-Ray Difraktometre Cihazı (XRD)

Deneyleerde kullanılan kaolenler, metakaolenler ve jeopolimerleşme sonrası elde edilen ürünlerdeki mineralojik yapının tespitinde PANALYTICAL Marka X'PERT PRO MPD Difraktometre'den faydalanılmıştır.

XRD cihazında X-ışını kaynağı olarak Cu katot t p, numuneden gelen yansımaları toplamak için yüksek   z n rl kl  X'celerator dedektör mevcuttur. Taramalar $3 - 70^{\circ}2\theta$ arasında 0,02 step size, $\frac{1}{4}$ divergence slit, $\frac{1}{2}$ antiscatter slit kullanılarak alınmıştır. Mineralojik değerlendirme (kalitatif) ve fazların miktarsal tespitleri (kantitatif) bu grafiklerden yapılmıştır. Kalitatif analizler Hanawalt metota göre yapılmıştır (Jenkins R., L.Snyder R. 1998).

Minerallerin miktarsal oranları (kantitatif XRD analizi) Rietveld metodu kullanılarak hesaplanmaktadır. Uygulanan metot ile, yüksek   z n rl kl  X'celerator tabanlı dedektörden alınan dıkraktogramlar üzerinde, kristal yapı dosyalarını içeren veri tabanları kullanılarak gerekli pik düzeltmeleri (Rietveld Refinement) yapılmakta ve standart sapma oranları ile birlikte minerallerin % oranları verilmektedir (Bish ve Howard 1988; Young 1995).



şekil 3.5. X-Ray Difraktometre cihazı (XRD)

3.1.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Farklı kaolenlerden elde edilen metakaolen ile referans metakaolen ve oluşturulan jeopolimer karoların mikroyapı analizleri ÇOMU Merkez Laboruarı'nda bulunan JEOL Marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

SEM analizinde tungsten katottan koparılmış ve yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklandırılır. Bu elektron demetinin numune yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla üç boyutlu görüntüler elde edilir. SEM ile elde edilen görüntülerin elementel analizi de yapılır. Böylece oluşan yapılar hakkında ayrıntılı bilgilere ulaşılır.



Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

3.1.3.4. Tane Boyu Dağılım Cihazı

Kaolenlerin ve metakaolenin tane boyu tespitinde Malvern Marka Mastersizer Micro Plus cihazından yararlanılmıştır. Cihazın ölçüm aralığı 0,03 ile 555µm arasındadır. Lazer saçılımı ile ölçüm yapılmaktadır. 0,01 – 2000 µm aralığına düşen taneciklerin boyutlarını ve boyut dağılımı ölçmede en yaygın kullanılan yöntem lazer ışını saçılmasıdır. Dinamik aralığı geniş, keskinliği güvenilir, kullanımı kolay ve çok çeşitli formlarda numunelere

uygulanabilir olması yaygın kullanımın başlıca sebebidir. Ölçüm işlemi için numune üzerine bir ışın demeti düşürülür. Farklı boyutlardaki tanecikler tarafından saçılan ışınların yöneldiği açılar algılanır. Saçılan ışınların açısal saçılım tarzı tanecik boyutuna özgü olduğu için, tane boyu değerlendirmede doğru ve tekrarlanır sonuçlar elde edilir (Allen, 1997).



Şekil 3.7. Taneboyu dağılım cihazı

3.1.3.5. Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (SSA)

Bu çalışmada kullanılan farklı kaolenlerin ve elde edilen metakaolenlerin yüzey alanlarındaki değişim STROLEIN Marka AREA MAT II Model yüzey alan cihazı ile ölçülmüştür.



Şekil 3.8. Yüzey alan ölçüm cihazı (SSA)

3.1.3.6. Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (STA)

Diferansiyel Termal Analiz (STA), yapı karakterizasyonlarında kullanılan en önemli yöntemdir. Bu yöntemde, numune ve referans malzeme aynı anda ve lineer arttırılan sıcaklık programında ısıtılarak aralarındaki ısısal ve ağırlık kayıpları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Kütle kaybı termogravimetrik (TG) analiz sonucunu verir. Numunede sıcaklıkla meydana gelen dehidrasyon, bozunma, indirgenme, erime ve buharlaşma olayları ısıyı absorplar ve endotermik bir reaksiyondur. Fiziksel olarak absorpsiyon, kristalizasyon, polimerleşme ve oksitlenme olaylarında ısı açığa çıkar ve ekzotermik reaksiyonlardır. Her mineral için bu olaylardaki sıcaklıklar spesifikler.

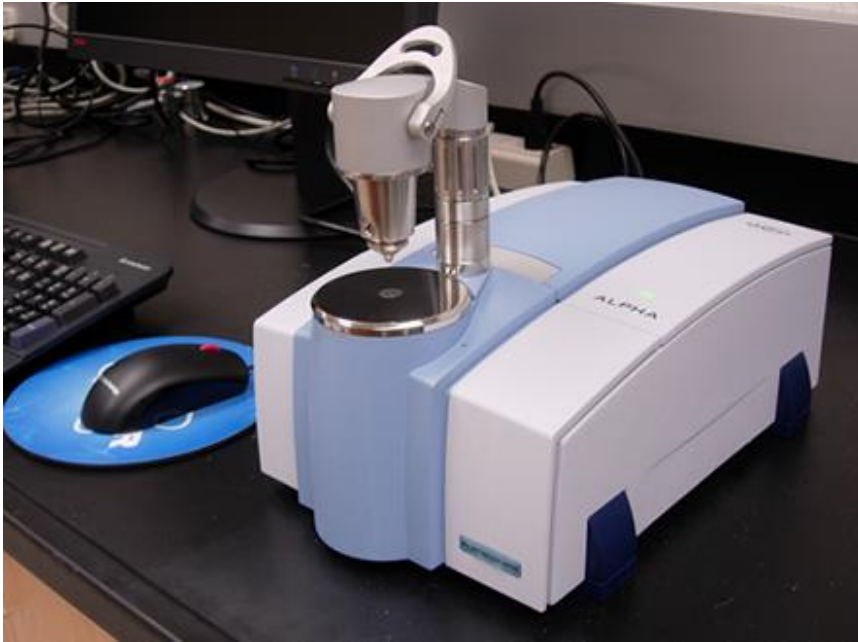
Kaolenlere ait termal özellikler, bünyelerindeki endotermik ve ekzotermik faz değişimleri, ağırlık kayıpları SETARAM LABSYS EVO diferansiyel termal analiz cihazıyla 10°C/dk ısıtma hızı ile 1200°C'ye kadar ısıtılarak bulunmuştur.



Şekil 3.9. Diferansiyel termal analiz cihazı (STA)

3.1.3.7. Fourier Dönüşümlü Infared Spektroskopisi (FTIR)

IR Spektroskopisi her tip moleküler türün nitel ve nicel tayinlerinde kullanılabilen çok yönlü bir yöntemdir. IR Spektroskopi uygulamaları, başlıca üç spektral bölgeye dayanan üç gruba ayrılır. En yaygın kullanılanı $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki orta IR bölgesidir. Bu çalışmada FTIR grafikleri BRUKER Marka ALPHA ATR model FTIR spektrometre ile ölçülmüştür.



Şekil 3.10. Fourier Dönüşümlü Infared Spektroskopisi Cihazı (FTIR)

3.1.3.8. Alev Fotometre

Jeopolimer çalışmalarında kullanılan cam suyu içindeki Na_2O ve SiO_2 ile NaOH içindeki Na_2O miktarının tespiti için JENWAY Marka Alev Fotometre kullanılmıştır.



Şekil 3.11. Alev fotometre cihazı

3.1.3.9. Carbolite Fırın

Kaolenler, 700 -750 -800 °C ısıtılarak metakaolene dönüştürülmüştür. Bu işlemler sırasında HTC 14/30 Model Carbolite Fırın kullanılmıştır.

3.1.3.10. Etüv

Kaolen ve metakaolenlerin kurutulması ve jeopolimer karoların kürlenmesi işlemlerinde maksimum sıcaklığı 200°C + 10°C olan 50 lt kapasiteli etüv kullanılmıştır. HERAUS Marka T16 Model etüv, hammaddelerin kurutulması sırasında 105 ± 10°C’de; kürlenme işlemlerinde 80-100 ve 150°C ± 10°C’de kullanılmıştır.

3.1.3.11. Granülatör

Metakaolen, dolgu malzemesi olarak kullanılan sepiyolit, cam suyu ve NaOH çözeltisi karıştırılması için maksimum 5 kg katı hazneli EIRICH granülatör kullanılmıştır. Paslanmaz çelik hazne içindeki karıştırıcılar hem kendi etrafında hemde hazne etrafında dönerek karışmayı sağlamaktadır. Üst kapak üzerinden sıvı karışım dönüş sırasında ilave edilmektedir (Şekil 3.12)



Şekil 3.12. Granulator

3.1.3.12. El Presi

Deneyler için 5x10 – 10x10 tabletler NANNETTİ Marka MIGNON Model laboratuvar tipi el presinde 400 kg/cm² basınç ile basılmıştır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. Nannetti el presi

3.1.3.13. Mukavemet Cihazı

Elde edilen 5x 10 – 10x10 tabletlerin mukavemet ölçümleri GABRIELLİ Marka S.R.L CR5 Model mukavemet cihazında ölçülmüştür (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Gabrielli Mukavemet Cihazı

3.1.3.14. İklimlendirme Cihazı

Jeopolimer tabletlerin nem absorplama kapasiteleri ENTEK Marka B21 Model iklimlendirme cihazında ölçülmüştür.



Şekil 3.15. İklimlendirme Cihazı

3.1.2.15. Bilyalı Değirmen

Elde edilen metakaolen numunelerin mikronize edilmesinde RETSCH marka RMO model bilyalı değirmen kullanılmıştır.

3.2. Metot

Bu çalışmada, metakaolen eldesinde seramik karo ve vitrifiye sektöründe kullanılan dört farklı kaolen kullanıldı. Hammaddelerin $Al_2O_3 - SiO_2$ miktarları, elek analizi, % küçülme, % su emme ve renk değerleri gibi bilinen kalite kontrol parametreleri dışında XRD, SSA, FTIR, STA gibi analiz metotları ile yapısal değişimlerinin belirlendi.

Ticari metakaolen eldesinde rotary fırınlar kullanılır. Laboratuvar şartlarında rotary fırın şartlarını sağlamak için MK750 Metakaolen eldesinde kullanılan kaolenden temin edilerek laboratuvar şartları oluşturuldu. Bulunan metakaolen elde şartları deneylerde kullanılan kaolenlere uygulandı.

Hazırlanan metakaolenlerin SSA, FTIR, XRD, SEM ve EDS analizleri yapılarak karakterize edildi.

Standart metakaolen ile jeopolimer reçetesi hesaplandı. Bulunan oranlar ile standart metakaolen ve laboratuvar şartlarında hazırlanan metakaolenlerle reçete hazırlandı. Elde edilen reçetelerden tablet basıldı.

Elde edilen tabletlerle jeopolimer oluşum performansları mineralojik ve fiziksel test / analizlerle belirlendi. Fiziksel parametreleri ile birlikte nem kontrol kapasitesi deneyleri yapıldı. Adsorplama-desorplama performansları grafiklendi. Çalışılan dört farklı kaolenin farkları ve benzer yönleri belirlendi.

3.2.1. Kaolenlerin Karakterizasyonları

Bu çalışmada yapılan deneylerde CC31 ve K-2 vitrifiye ve sır üretiminde kullanılan iki kaolen, CAMP S-4 Fransız kaoleni, MB A İngiliz Kaoleni olmak üzere 4 farklı kaolen kullanıldı.

Mineralojik yapı analizi için yaklaşık 500 gram numune $105 \pm 5^\circ C$ 'lık etüvde yaklaşık 6 saat bekletilerek kurutuldu. Kurutulan numuneden dörtleme yöntemi ile analiz yapılacak miktar alındı. Öğütme işlemi için bilyalı değirmen kullanıldı. Öğütme işleminde kullanılan kavanozlara farklı boyutlarda 350 gram alümina bilya ve 100 gram numune tartılıp, 150 devir/ dakika dönüş hızıyla 10 dk öğütülerek tamamı $63\mu m$ altına getirildi. Hazırlanan numuneler dörtleme yöntemi ile analiz kaplarına ayrıldı. Bir kısmı da arşivlendi.

3.2.1.1. Kimyasal Analiz

Kimyasal analiz işlemine, numunelerin kızdırma kaybı hesapları ile başlandı. Bunun için, kızdırma kaybında kullanılacak krozeler Carbolite HT 1400 marka kül fırınında 1000°C 'de 1 saat bekletilerek sabit tartıma getirildi. Sabit tartıma getirilen krozelere 1 gram numune tartıldı. Kızdırma öncesi “Kroze + numune “ tartımı alındı. Hazırlanan kroze tekrar kül fırınına konularak 1000°C'ye ısıldı ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletildi. Fırından alınan krozeler desikatörde soğutuldu. İşleme iki tartım arasında 0,0005 fark oluncaya kadar devam edildi.

Desikatörde oda sıcaklığına gelen numunelerin kızdırma sonrası tartımları alınarak % kızdırma kaybı (% A.Z.) aşağıdaki formülden (3.1) hesaplandı:

$$\%A.Z. = \frac{[(Kroze+Numune)_{Kızdırma\ Öncesi} - (Kroze+Numune)_{Kızdırma\ Sonrası}]}{Numune\ Ağırlığı} * 100 \quad (3.1)$$

Oksit analizleri için platin krozeye -63µm tane boyuna getirilen numuneden 1 gram, 9 gram Lityum tetraborat (LiB₄O₇) metaborat (LiBO₂) karışımı (% 65-35) tartılarak homojen hale getirildi. Füzyon cihazında 1050°C 'de 25 dk'da cam eriyik hale getirilip, platin tabaklar içine döküldü. Elde edilen cam numunelerin oksit okuması Panalytical Marka –Axios Model XRF cihazı ile yapıldı.

3.2.1.2. X ışınları difraktometresi (XRD)

XRD ölçümü, 63µm altına getirilmiş numunelerden yapıldı. Numuneler XRD numune tutucularının içine 1,000 gram tartıldı ve el ile preslendi. Ölçüm yüzeyinin pürüzsüz olması sağlandı. Kaolenlere ait grafikler, PANALYTICAL X'Pert PRO MPD Difraktometre ile, 40 kV -30mA enerjili Cu katot X-Işını kaynağı'nda alındı. Taramalar 0,02 step size , ¼ divergence slit, ½ antiscatter slit ve X'celerator dedektör kullanılarak 3 -70° 2θ arasında alındı.

XRD, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Böylelikle fazlar birbirlerinden rahatlıkla ayrılır. Herhangi bir maddenin x-ışınları difraksiyonu sonucu elde edilen grafiklerdeki bilinen ve bilinmeyen fazların tayininde en fazla kullanılan metot Hanawalt yöntemidir. Kalitatif analizler High Score Plus yazılımı yardımıyla Hanawalt metota göre yapıldı. Bunun için difraksiyon piklerinin 2θ açıları ve şiddet (I) değerleri hesaplandı. Bu

değerler, referansa ait kırınım profilleri ile karşılaştırılarak kaolen grafiğindeki pikler anlamlandırıldı.

Kantitatif analizler için High Score Plus yazılımı içinde yer alan Rietveld Metot kullanıldı. Rietveld Metot, XRD cihazı ile alınan kırınım nicel analizlerinin tanımlanmasından sonra, belirlenen fazlara ait piklerin yorumlanmasına dayanır. Elde edilen pikler; pik genişliği, yüksekliği, kristal yapıları içindeki atomların yerleşimi, kristallerin yönelme tercihleri gibi parametrelerin hesaplamaları ile değerlendirilip, kantitatif analizleri tamamlandı.

3.2.1.3. Fourier transform infrared (kızılötesi) spektroskopisi (FT-IR)

IR Spektroskopisi her tip moleküler türün nitel ve nicel tayinlerinde kullanılabilen çok yönlü bir yöntemdir. IR Spektroskopi uygulamaları, başlıca üç spektral bölgeye dayanan üç gruba ayrılır. En yaygın kullanılanı 400 -4000 cm^{-1} arasındaki orta IR bölgesidir.

Kaolenlere ait FTIR Spektroskopisi için 63 μm altına getirilmiş numuneler kullanıldı. Cihazın ATR modundan yararlanılarak numune haznesi üzerinde pres haline getirildi. Ölçümler 400 - 4000 cm^{-1} arasında yapılarak kaolenlerin kristal yapılarının incelendi.

3.2.1.4. Diferansiyel Termal Analiz (STA)

Termal analiz teknikleri bir maddeye veya onun reaksiyon özelliklerine ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir. Analiz sırasında numune, çoğu zaman kontrollü bir sıcaklık değişimine tabi tutulur. Termal Analiz ölçümlerinde en bilinen metotlar termogravimetri (TG) ve diferansiyel termal analiz (STA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) dir.

Termogravimetrik (TG) analizde, kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, numunenin sıcaklığı artarken(genellikle zamanla doğrusal) sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sürekli kaydedilir. Kütlenin veya kütlenin yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozuşma eğrisi olarak adlandırılır.

STA, numune ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen tekniktir. Bu teknikte genelde, numune ve referans malzemeye karşı bir sıcaklık programı uygulanırken, numunenin sıcaklığı T_s zamanla doğrusal artacak şekilde, numune ve referans madde ısıtılır. STA pikleri, numunedeki sıcaklık değişimlerinden yol açtığı fiziksel değişimler ve kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşur. Fiziksel değişimler endotermik olup bunlar başlıca erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon, desorpsiyon olabilir. Adsorpsiyon ve kristallenme genellikle ekzotermik

olabilir. Endotermik reaksiyonlar arasında su kaybetme, indirgenme ve bozunma örnek olarak sayılabilir. Ekzotermik reaksiyonlara örnek olarak hava ve oksijen atmosferinde yükseltgenme, polimerleşme ve katalitik reaksiyonlar sayılabilir.

Kaolenlere ait termal özellikler, bünyelerindeki endotermik ve ekzotermik faz değişimleri, ağırlık kayıpları SETERAM LABSYS EVO diferansiyel termal analiz cihazıyla 10°C/dk ısıtma hızı ile 1200°C'ye kadar ısıtılarak bulundu.

3.2.1.5. Tane Boyu Analizi

0,01 – 2000 µm aralığına düşen taneciklerin boyutlarını ve boyut dağılımı ölçmede en yaygın kullanılan yöntem lazer ışını saçılmasıdır. Dinamik aralığı geniş, keskinliği güvenilir, kullanımı kolay ve çok çeşitli formlarda numunelere uygulanabilir olması yaygın kullanımın başlıca sebebidir. Ölçüm işlemi için numune üzerine bir ışın demeti düşürülür. Farklı boyutlardaki tanecikler tarafından saçılan ışınların yöneldiği açılar algılanır. Saçılan ışınların açısız saçılım tarzı tanecik boyutuna özgü olduğu için, tane boyu değerlendirmede doğru ve tekrarlanır sonuçlar elde edilir.

Tanecik boyutunun bulmak için en iyi yol, numunenin çözünmediği bir sıvıda tanecikleri süspansiyon haline getirmektir. Taneciklerin sıvı içinde asılı olması koagülasyona veya topaklanmaya yol açabilecek kohezyon kuvvetlerini de etkisiz hale getirir. Bunun için kaolen numunelerinin sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Taneciklerin dağılmasını sağlamak için elektrolit olarak hekzametafosfat seçilmiştir. Tane boyu ölçümleri için, 10 gram numune üzerine 100 cc su ve 3 cc % 0,1 'lik hekzametafosfat ilave edilip, 12 saat bekletildikten sonra yarım saat mekanik karıştırma yapıldı. Hazırlanan çamur Laser Metot ile çalışan Malvern Mastersizer Micro Plus tane boyu dağılım cihazında ölçüldü. Cihazın pompa devir hızı 2000 devir/dk, ölçüm süresi 60 sn olarak belirlendi. Ölçüm üç defa yapıldı, analizlerin ortalaması alınmıştır.

3.2.1.6. Spesifik Yüzey Alan Ölçümü (SSA)

Katı maddelerin özgül yüzey alanı, onların en önemli karakteristiklerinden biridir. Katı maddelerin fiziko kimyasal özelliklerinin çoğu, onların yüzey özelliklerinin ve yüzey alanı büyüklüğünün bir fonksiyonudur. Bu anlamda katıların özgül yüzey alanının belirlenmesi büyük önem taşır. Yüzey alanını belirlenmesinde en yaygın yöntem gaz adsorpsiyonudur. Bu yöntemde 77°K 'de N₂ gazının adsorpsiyonunun Bruanauer, Emmett ve Teller (B.E.T) 'in analiziyle değerlendirilmesidir. İlk aşamada B.E.T noktasını inşa etmek ve bundan tek tabaka kapasitesini (nm) elde etmek gerekir. İkinci aşamada ise detaylı yüzey alanının

hesaplanması ve bunun için gerekli olan tamamlanmış tek tabakadaki (nm) her molekül için ortalama alan (A) bilgisinin belirlenmesidir. Bruanauer, Emmett ve Teller'in 1938 orjinal çalışmasında, değişik adsorplayıcı katılar üzerindeki azot izotermelerinin yaklaşık olarak $p/p_o=0,05-0,35$ aralığında lineer B.E.T verdiği bulunmuştur. B.E.T. denklemi, lineer formda

$$(p/p^o)/n [(1 - p/p^o)] = 1/n_{mc} + [(c - 1)/(nmc)](p/p^o) \quad (3.2)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikteki $(p/p_o)/n[(1-p/p_o)]$ ' nin p/p_o 'a karşı olan BET eğimi $(c-1) / n_{mc}$ ve $1/n_{mc}$ doğrusal bir çizgi olmalıdır. Bu doğrunun eğimi ve ordinatı kestiği noktadan elde edilen iki ayrı denklemin ortak çözümünden n_m , tek tabaka kapasitesi ve c sabiti bulunur (Brunauer 1943, Gregg ve Sing 1967).

Ölçümler STROLEİN Marka AREA MAT II cihazında yapılmıştır. Orjinal kaolen numunelerinden yaklaşık 0,1 -0,5 g numune adsorpsiyon kabının içine tartılır. Adsorpsiyon kapları cihazın kurutucusuna yerleştirilip, kapların içine 40 mm/Hg akış hızıyla azot gazı verilerek 150°C'de 2 saat kurutuldu. Böylece, adsorplanmış su ve diğer gazlar uzaklaştırıldı. Azot atmosferinde kurutulan numune, referans kapla birlikte su ve likit azot içinde denge sıcaklığı ve denge basınçları ölçüldü.

3.2.2. Metakaolen Eldesi

Kaolenin de hidroksilasyon sıcaklığı 450 -500 °C arasında başlar. Ancak bu sıcaklığı kaolenin kristal boyutu ve kristallenme derecesi, ısıtma hızı etkiler. Spinel ve g-Al₂O₃ oluşumu 900-1000°C arasındadır. Kaolenlerin ham STA grafiklerinden endotermik pikin bittiği sıcaklık belirlendi. Tüm kaolenlerde pikin tepe sıcaklıklarının 500-550°C olduğu, 650-680 °C arasında yapılarındaki OH gruplarının tamamen ayrıldığı gözlemlendi. Bunun için metakaolen elde etme çalışmalarının 700°C'den az olmamasına kararı verildi.

Metakaolen eldesinde Rotary Fırın kullanılmaktadır. Rotary fırınlarına en iyi örnek çimento farin fırınlarıdır. Bu fırınlar kendi eksenini etrafında dönerken hammadde kademeli olarak ısıya maruz kalır ve homojen bir şekilde ısıtılır. Bu çalışmada, metakaolen elde etmek için laboratuvar tipi CARBOLİTE HTC 14/30 programlanabilir kül fırını kullanıldı. İki fırın arasında hammaddenin ısı ile etkileşimi farklıdır. İmerys Firmasının ticari metakaolen eldesinde kullandığı kaolen numunesinden temin edilerek, metakaolen eldesi için 700°C kalması gereken süre belirleme çalışması yapıldı.

Deneme için temin edilen mikronize kaolenden 50,00 gram numune 10x7x5 cm ebatlarında refrakter havuzun içine yayıldı. Numune içinde boşlukların olmaması için

laboratuvar tipi sarsma cihazı 2,0 amplitut vibrasyon hızında 15 dakika sarsıldı. Bu şekilde 10 tane numune hazırlanmıştır. Numuneler 20-50°C /dk iki farklı ısıtma hızıyla 700°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 4-6-8-10-12 saat tutuldu. Kaolenin tamamının dehidratasyona ulaştığı ve mullit yapısına gelmediği süre diğer numunelerin hazırlama süresi olarak belirlendi. Bu çalışmada uygun ısıtma hızı ve sürenin belirlenmesinde SSA, XRD analizinden yararlanıldı.

Kaolen numuneleri korund refrakter potaların içine yayılıp, 700°C sıcaklığa 20°C/dk ısıtma hızıyla çıkıldı. Bu sıcakta 8 saat bekletilip, fırın doğal ortamında soğutuldu. Fırından çıkarılan numuneler analizlenme ve reçete formülasyon çalışmaları sırasında desikatörde bekletildi.

Reçete çalışmalarında elde edilen metakaolen numuneleri bilyalı değirmen kullanılarak mikronize hale getirildi.

3.2.3. Metakaolenlerin Karakterizasyonu

Isıl işlemde sonra her kaolenin metakaolenleşmesi, SSA ve Chappelle testi ile belirlendi. Isı işlem sonrasında mineral yapısındaki değişim XRD ve SEM analizi ile belirlendi. Kristal kimyasal çevresindeki değişimler FTIR analizi ile belirlendi.

3.2.3.1. SSA Analizi

700°C sıcaklıkta 8 saat bekletilerek metakaolene dönüştürülen kaolenlerin spesifik yüzey alanlarında meydana gelen değişiklik, STROLEIN Marka AREA MAT II cihazı ile tespit edildi.

İşlem görmüş numunelerden yaklaşık 0,500 g numune adsorpsiyon kabının içine tartıldı. Adsorpsiyon kapları cihazın kurutucusuna yerleştirilip, kapların içine 40 mm/Hg akış hızıyla azot gazı verilerek 150°C'de 2 saat kurutuldu. Böylece, numune yüzeyindeki ve boşluklar içindeki su ve diğer gazlar uzaklaştırıldı. Azot atmosferinde kurutulan numune, referans kapla birlikte su ve sıvı azot içinde denge sıcaklığı ve denge basınçları ölçülüp yüzey alanlarındaki değişim ölçüldü.

3.2.3.2. XRD Analizi

Isıl işleme tabi tutulmuş kaolenlerin metakaolene dönüşme performansları PANALYTICAL X'Pert PRO difraktometre ile ölçüldü. 63µm altına öğütülen numunelerden 3-70°2θ arasında tarama yapılarak elde edilen grafikler, referans grafiklerle karşılaştırıldı. Kristalin ve amorf alan miktarları hesaplandı.

3.2.3.3. SEM Analizi

SEM görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyi taraması sırasındaki etkileşimlerin ekrana aktarılmasıyla elde edilir.

Kaolenlerin SEM görüntüleri için toz haline getirilmiş ve 105°C’de etüvde kurutulmuş örnekleri, karbon bantın üzerine yayıldı. Numune yüzeyleri altın ile kaplandı. SEM analizi ile kaolenlerin metakaolene dönüşmesi sırasında bozunmadan kalan hidromika ve kuars yapıları, tane boyları ve miktarları hakkında bilgi alındı.

3.2.3.4. FTIR Analizi

Kaolenlerin metakaolene dönüşmesi sırasında kristal yapılarında meydana gelen değişiklikler FTIR analizi yapılarak aydınlatılmaya çalışıldı. 63µm altı toz numunelerden ölçüm yapıldı.

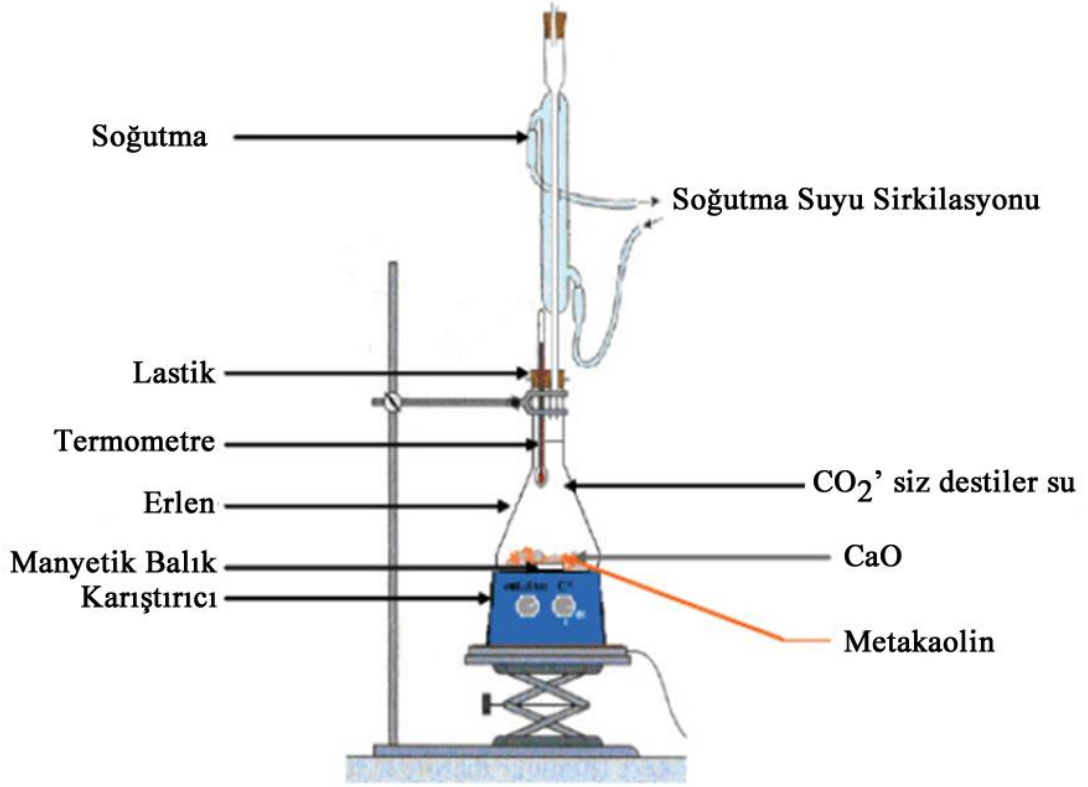
3.2.3.4. Chapelle Testi

Chapelle testi, metakaolen gibi puzzolonik aktivitesi olan maddeler için NFP 18-513 No’lu Fransız Standartı’na uygun yapılır.

1 g metakaolin, 250 ml su içinde 2 g CaO ile reaksiyona sokuldu. CaO, Merck saflıkta kalsit (CaCO₃)’ten hazırlandı. Darası bilinen bir platin krozenin içine 3,6 gram CaCO₃ tartıldı. 1000°C’lik fırında 30 dakika kalsine edildi. Deney düzeneği Şekil 3.16’daki gösterildiği gibi kuruldu.

Isıtmalı mekanik karıştırıcı 90°C’ye ayarlandı. Kuru ve temiz bir erlenin içine 1,0000 gram ağırlığında metakaolen tartıldı. Üzerine kalibre bir pipet yardımıyla 250 ml su ilave edildi. Üzerine 2 gram CaO tartılıp, erlene ilave edildi. Termometre ve soğutma kolonu erlenin üzerine yerleştirildi. Isıtmalı karıştırıcı üzerinde 85± 5°C sıcaklıkta 16 saat süreyle karıştırıldı. Sürenin sonunda erlen oda sıcaklığına soğutuldu.

250 gram suda eritilmiş 60 gram sakaroz çözeltisi erlene ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda 15 dk. karıştırıldı. Kalibre pipet yardımıyla 25 ml çözeltiden alındı. Fenolftalein indikatörü ilavesiyle 0,1 N HCl çözeltisi ile titre edilir. Aynı işlem 1 gram metakaolen kullanmadan boş ölçüm olarak yapıldı.



Şekil 3.16. Chapelle test düzeneği



Reaksiyonları oluşur.

Metakaolen için $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sabiti olarak sonuç verilir. Formül aşağıdaki gibidir:

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ sabiti} = 2 \times \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times \frac{74}{56} \times 1000 \quad (3.3)$$

V_1 (ml) : 25 ml boş örnek için harcama 0,1N HCl miktarı

V_2 (ml) : Metakaolenin tepkimeye sokulması ile elde edilen çözeltinin 25 ml'si için harcanan 0,1N HCl miktarı

74 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ molekül ağırlığı

56 : CaO molekül ağırlığı

Elde edilen metakaolen numunelerine L05 standart metakaolen ile birlikte Chapelle testi uygulandı.

3.2.4. Jeopolimer Formülasyonun Belirlenmesi

Jeopolimerizasyon yönteminde kullanılan başlangıç hammaddelerinden ve alkali çözeltisinden gelen reaktif oksitlerin mol oranları metakaolen esaslı malzemelerde

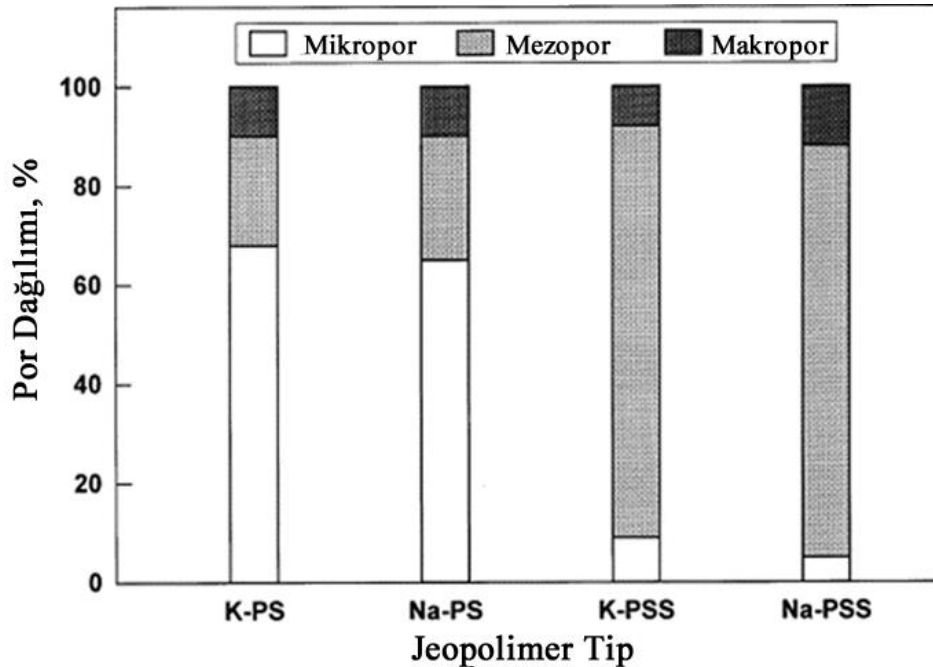
$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : 2-8$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2 : 0,20-0,50$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} : 11-18$$

$$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 : 1-1,5 \text{ olarak literatüre geçmiştir.}$$

IUPAC sınıflandırmasına göre, gözenek çapı 2 nm küçük malzemeler mikro por boyutlu, 2-50 nm arasında olanlar mezo por boyutlu, 50 nm'den büyük olan malzemeler makro por boyutlu olarak tanımlanır. Nem kontrolü için 7-10 nm boyutu ideal olduğuna göre elde edilecek jeopolimer yapıda mezo por boyutunun daha çok olması gereklidir. Jeopolimer yapı, SiO_2 ve Al_2O_3 ana iskeleti oluşturmakla NaOH ve KOH ile üç ana yapı oluşur: Poli-sialat PS, poli-sialat-siloxo PSS, ve poli-sialat-disiloxo PSDS. K-PS'de % 67 mikro por oluşurken, K-PSS yapısında oran %12 'ye gerilemektedir. Na-PS reçetelerinde mikropor % 62, Na-PSS'de %7 'dir. En çok mesopor % 83 oranı ile Na-PSS'de oluşmaktadır. Na-PSS oluşması için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3'ün üzerinde olmalıdır.



Şekil 3.17. Jeopolimer yapıların por dağılım grafiği (Cioffi, 2003)

Daha önce yapılan çalışmalarda ve US Patent 4.349.386'da mineral esaslı polimerlerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 3,5-4,5 mol, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: 0,20-0,28 mol - $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$: 15-25 mol olarak belirtilmiştir.

Bu çalışmada Na-PSS sistemi için aktif madde metakaolen, dolgu malzemesi sepiyolit, alkali çözeltisi olarak cam suyu(NaSiO_3) ve NaOH kullanıldı. Reçete için

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : 4,0 \text{ mol}$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 : 0,35 \text{ mol}$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} : 18 \text{ mol}$$

$$(\text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 : 1-1,5 \text{ mol oranları çalışıldı.}$$

Hesaplamalara metakaolenin içindeki Al_2O_3 ve SiO_2 oranının belirlenmesi ile başlandı.

Verilen reçeteye göre SiO_2 mol miktarı Al_2O_3 mol değerinin 4 katıdır. Bu yüzden gerekli SiO_2 miktarı cam suyundan tamamlandı. Reçetede Na_2O ise cam suyu ve NaOH'dan tamamlandı. Gerekli H_2O miktarı kadar su ilave edildi.

Al_2O_3 kaynağı metakaolendir. Metakaolinit kimyasal formülü: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, molekül ağırlığı 222 g/mol'dür. Kullanılan metakaolenin kimyasal analizi % 53,00 SiO_2 - % 43,80 Al_2O_3 ; mineralojik analizi % 95 metakaolen olarak bulundu. Aktif olan kısım için SiO_2 ve Al_2O_3 mol oranları bulundu.

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{aktif}) = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ molekül ağırlığı}}{\text{Metakaolen molekül ağırlığı}} \times \text{metakolen miktarı} \quad (3.4)$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{aktif}) = \% 43,65$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ mol sayısı} = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ molekül sayısı}} \quad (3.5)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ mol sayısı} = 0,428 \text{ mol}$$

Metakolen içindeki SiO_2 içinde aynı işlem tekrarlandı.

$$\% \text{SiO}_2 (\text{aktif}) = \frac{\text{SiO}_2 \text{ molekül ağırlığı}}{\text{Metakaolen molekül ağırlığı}} \times \text{metakolen miktarı} \quad (3.6)$$

$$\% \text{SiO}_2 (\text{aktif}) = \% 51,35$$

$$SiO_2 \text{ mol sayısı} = \frac{\% SiO_2}{SiO_2 \text{ molekül sayısı}} \quad (3.7)$$

$$SiO_2 \text{ mol sayısı} = 0,856 \text{ mol}$$

Metakaolen 0,428 mol Al_2O_3 – 0,856 mol SiO_2 içerir. Reçete kompozisyonundaki Al_2O_3 metakaolenden geldiğine göre;

$$\begin{aligned} SiO_2/Al_2O_3 = 4 \text{ mol} &\longrightarrow SiO_2 = 4 \times Al_2O_3 \\ &SiO_2 = 4 \times 0,428 \\ &SiO_2 = 1,712 \text{ mol } SiO_2 \end{aligned}$$

SiO_2 miktarının 0,856 mol'ü metakaolen 'den gelmektedir. Gerekli diğer kısım için $NaSiO_3$ molekül yapısındaki cam suyu kullanıldı. Cam suyunun kimyasal analizi yapıldı. Cam suyunun kimyasal analizi % 13,50 Na_2O - % 28,2 SiO_2 -% 58,0 H_2O olarak bulundu. Buradan mol sayıları hesaplandı.

$$Na_2O \text{ mol sayısı (cam suyu)} = \frac{\% Na_2O \text{ miktarı}}{Na_2O \text{ mol sayısı}} \quad (3.8)$$

$$Na_2O \text{ mol sayısı (cam suyu)} = 13,5 / 62$$

$$Na_2O \text{ mol sayısı (cam suyu)} = 0,217 \text{ mol}$$

$$SiO_2 \text{ mol sayısı (cam suyu)} = \frac{\% SiO_2 \text{ miktarı}}{SiO_2 \text{ mol sayısı}} \quad (3.9)$$

$$SiO_2 \text{ mol sayısı (cam suyu)} = 28,2 / 60$$

$$SiO_2 \text{ mol sayısı (cam suyu)} = 0,470 \text{ mol}$$

$$H_2O \text{ mol sayısı (cam suyu)} = \frac{H_2O \text{ miktarı}}{H_2O \text{ mol sayısı}} \quad (3.10)$$

$$H_2O \text{ mol sayısı (cam suyu)} = 58,0 / 18$$

$$H_2O \text{ mol sayısı (cam suyu)} = 3,22 \text{ mol}$$

Cam suyundan gelmesi gereken SiO_2 miktar 0,856 mol 'dür. Gerekli olan cam suyu

$$\text{Cam suyu (gram)} = 0,470 / 0,856 \times 100$$

$$\text{Cam suyu (gram)} = 182 \text{ gram}$$

182 gram cam suyundan gelen Na₂O mol miktarı hesaplandı.

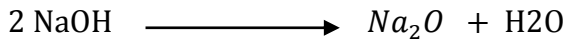
$$Na_2O = 0,217 \text{ mol} \times \frac{182}{100}$$

$$Na_2O = 0,390 \text{ mol}$$

$$Na_2O/SiO_2 = 0,35 \longrightarrow Na_2O = 0,35 \times 1,712$$

$$Na_2O = 0,60 \text{ mol } Na_2O$$

İhtiyaç olan 0,60 – 0,39 mol = 0,21 mol Na₂O için NaOH kullanıldı. Gerekli olan Na₂O hesaplandı.



$$NaOH (\text{gram}) = \frac{2 \times 0,21 \text{ mol}}{40 \text{ gr/mol}}$$

$$NaOH (\text{gram}) = 16,84 \text{ gram}$$

$$H_2O/Na_2O = 18 \text{ mol} \longrightarrow H_2O = 18 \times 0,60 \text{ mol}$$

$$H_2O = 10,8 \text{ mol}$$

$$H_2O (\text{gram}) = (n_{\text{gerekli}} - n_{\text{cam suyu}}) \times H_2O \text{ molekül ağırlığı}$$

$$H_2O (\text{gram}) = (10,8 - 3,22) \times 18$$

$$H_2O (\text{gram}) = 136,4 \text{ gram}$$

Jeopolimer mekanizması için yukarıdaki hesaplamalar doğrultusunda, 100 gram metakaolen için 182 gram cam suyu; 16,84 gram NaOH ve 136,4 gram su değerleri bulundu.

3.2.5. Jeopolimer Reçetelerinin Hazırlanması

Reçete hazırlanmasında kullanılan sepiyolit ve metakaolen kurutuldu. Sepiyolit numunesi mikronize edilmek için laboratuvar değirmenlerinde 1 saat öğütüldü. Metakaolen numuneleri ise başlangıçta mikronize olduğu için yalnızca dağıtma işlemi uygulandı. Sepiyolit ve metakaolen numuneleri 100µm altı olarak hazırlandı.

Reçete oranlarına uygun olarak, toz numuneler tartıldı ve homojenizasyonu sağlamak için granulatör içinde 15 dakika karıştırıldı.

3.2.4. kısmında hesaplanan 16,84 gram NaOH, 182 gram cam suyunun içinde çözülünceye kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılıp homojen hale getirildi. Tamamen çözülünce 136,4 gram su ilave edilip 15 -20 dakika daha karıştırılmaya devam edildi. Böylece reçetede ki sıvı kısım hazırlandı.

Granulatör içinde homojen hale getirilen toz karışım üzerine NaOH+ Na₂SiO₃ ve sudan oluşan sıvı karışım 0,2 lt/dk hızla toz karışımın üzerine püskürtüldü. Sıvı karışım tamamen bittikten sonra granulatörde karıştırma işlemi 5 dk. daha devam ettirildi. Elde edilen granüller rutubetini kaybetmemesi için naylon torba içine alındı.

Nihai yapı karakterizasyonlarının yapılması için elde edilen granül tozun preslenmesi gerekmektedir. Uygun pres basıncının bulunması için ön deneme yapıldı. L05 Metakaoleni ile hazırlanan reçeteden 250-400 kg/cm² basınçla 5x10 cm tabletler basıldı. Tabletlerin içinde laminasyon olup olmadığına bakıldı (Şekil 3.18). Ayrıca mukavemet deneyi yapılarak uygun basınç bulundu (Çizelge 3.3). Ön deneme sonunda laminasyon ve çatlama olmayan basınç ideal çalışma basıncı olarak seçildi. Çalışmadaki tüm reçeteler için 400 kg/cm² basınç değeri seçildi. Nannetti laboratuvar tipi el presinde 5x10 ve 10x10 cm tabletler basıldı



Şekil 3.18. Laminasyonlu tablet örnekleri

Çizelge 3.3. Pres basıncı – mukavemet değişimi

	Pres basıncı	Mukavemet kg/cm ² *
1	250	26,21
2	300	31,27
3	350	40,13
4	400	49,76

* Mukavemet değerleri 3 adet 5x10 cm tablet ortalamasıdır.



Şekil 3.19. 5x10 cm ve 10x10 cm ebatlarında basılmış jeopolimer tabletler

3.2.6. Kürlenme Mekanizması

Jeopolimerleşme reaksiyonları bir kondenzasyon polimerleşmesidir. Uygun şartların oluşmaması durumunda polimerleşme tamamlanamaz. Jeopolimerleşme reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olup ısı açığa çıkmaktadır. Ancak reaksiyonu hızlandırmak için bir miktar ısıya ihtiyaç vardır. Deney numuneleri ısıyı karo içine hapsetmek için laboratuvar ortamında alüminyum folyo ve arkasından streç film ile kaplama uygulandı ( ekil 3.20). Bu çalışmada standart olarak belirlenen metakaolen ile  n çalışmalar yapılarak uygun deney şartları belirlendi. 80-100-150  C etüv farklı sürelerde tutulan karoların mukavemet performansına bakıldı ( izelge 3.4).

Çizelge 3.4. Sıcaklık –mukavemet değişimi

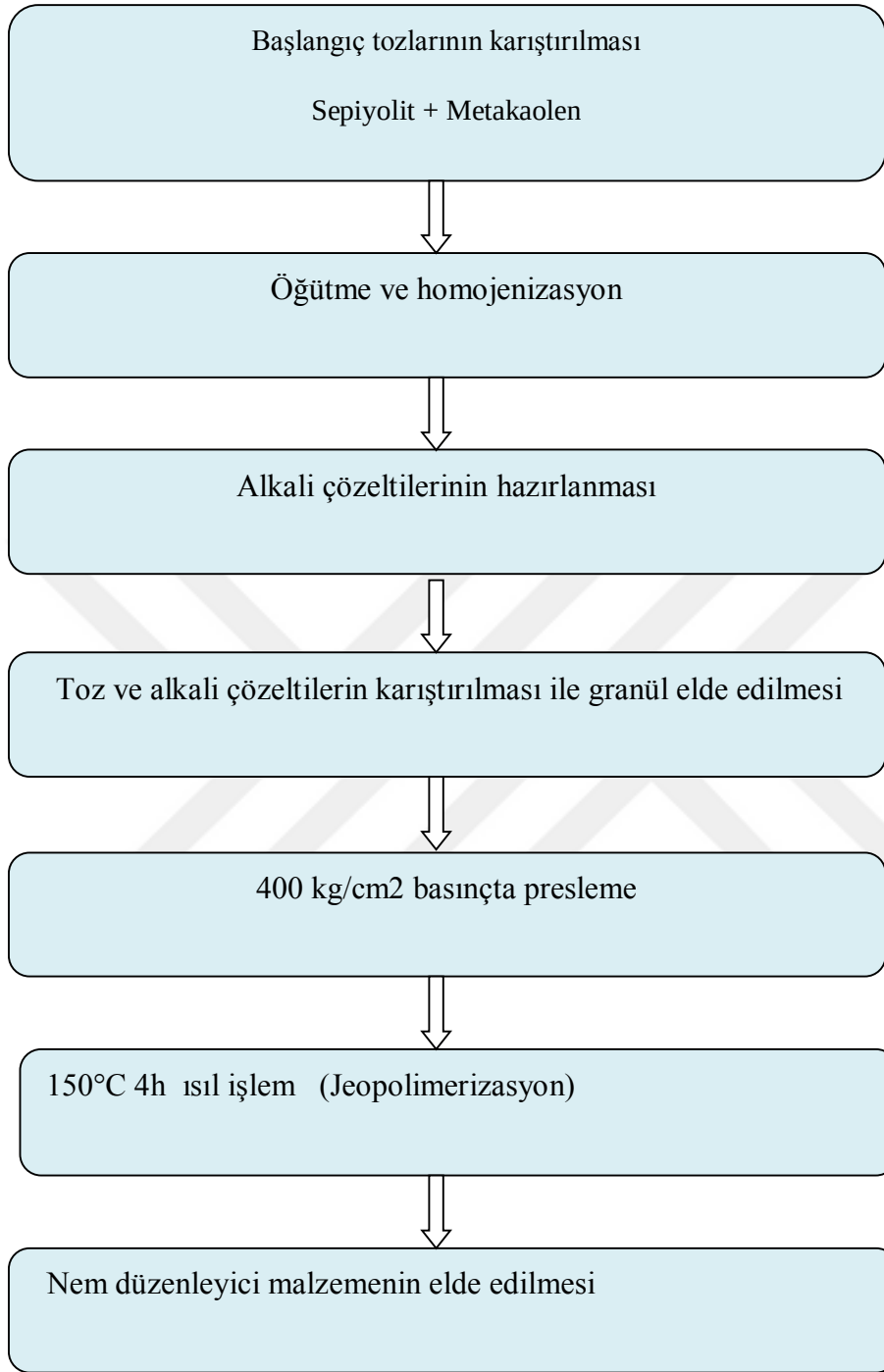
Sıcaklık °C	Süre Saat	Mukavemet kg/cm ² *
80	4	30,93
	6	47,82
	8	62,33
	10	90,16
100	4	34,45
	6	49,76
	8	115,6
	10	125,8
150	4	72,92
	6	132,8
	8	147,9
	10	183,6

* Üç adet 5x10 cm tablet ortalamasıdır



Şekil 3.20. K rleme mekanizması için karoların folyo ve streç ile sarılması

Reçetenin hazırlanmasında uygulama sırası Şekil 3.21’de özetlenmiştir.



Şekil 3.21. Jeopolimer uygulama akış şeması

3.2.7. Nihai Yapı Karakterizasyonları

Nihai ürün karakterizasyonu iki yönden incelenmiştir:

- Fiziksel parametreler
- Mineralojik parametreler

3.2.7.1. Fiziksel Parametreler

Elde edilen nem düzenleyici karoların mukavemet değişimleri, nem tutma kapasiteleri, adsorplama- desorplama değişimleri, görünür yoğunlukları gibi özellikleri fiziksel parametreler olarak incelenmiştir

3.2.7.1.1. Mukavemet Ölçümleri

Elde edilen numunelerden mukavemet dayanım testi yapılmıştır. Jeopolimer mekanizmasının tamamlanmasıyla 3 boyutlu yapı meydana gelir. Bu ağ yapı karolara mukavemet kazandırır. Reaksiyonun tamamlanmasından 1 ve 7 gün sonra mukavemet testi yapılarak karoların mekanik dayanımı ölçülmüştür. Hazırlanan karolar 1 hafta suda bekletilip, kurutulduktan sonra tekrar mukavemetleri ölçülmüştür. Mukavemet ölçümleri “TS EN ISO 10545-4 Seramik Karolar Eğilme Dayanımı ve Kırılma Dayanımı Tayini “ talimatında verilen hesaplama yöntemi ve formülü kullanılmıştır. Formül aşağıdaki gibidir:

$$Cr = \frac{3}{2} \times \frac{G \times M}{L \times d^2} \quad (3.11)$$

$$CR = \dots \text{kg/cm}^2$$

G = kırılma yükü-kg

L = Kırım uzunluğu (cm).

D = Kırım Kalınlığı (cm).

M = Mesnetler arası mesafe (cm)

3.2.7.1.2. Nem Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

Hazırlanan karoları test etmek için resimdeki düzenek hazırlanmıştır. 1 m³ hacimli Cam bölme hazırlanmıştır. İçerisine nem sağlayıcı düzenek, sıcaklık - nemölçer ve terazi konulmuştur. Nem sağlamak amacıyla KCl çözeltisi su kaynatılmıştır. Ortamın bağıl nemi %80' e kadar çıkarılmıştır. Karo, ortamdaki nemi absorpladıkça karonun ağırlığındaki değişim nemölçerden okunarak grafiklendirilmiştir.



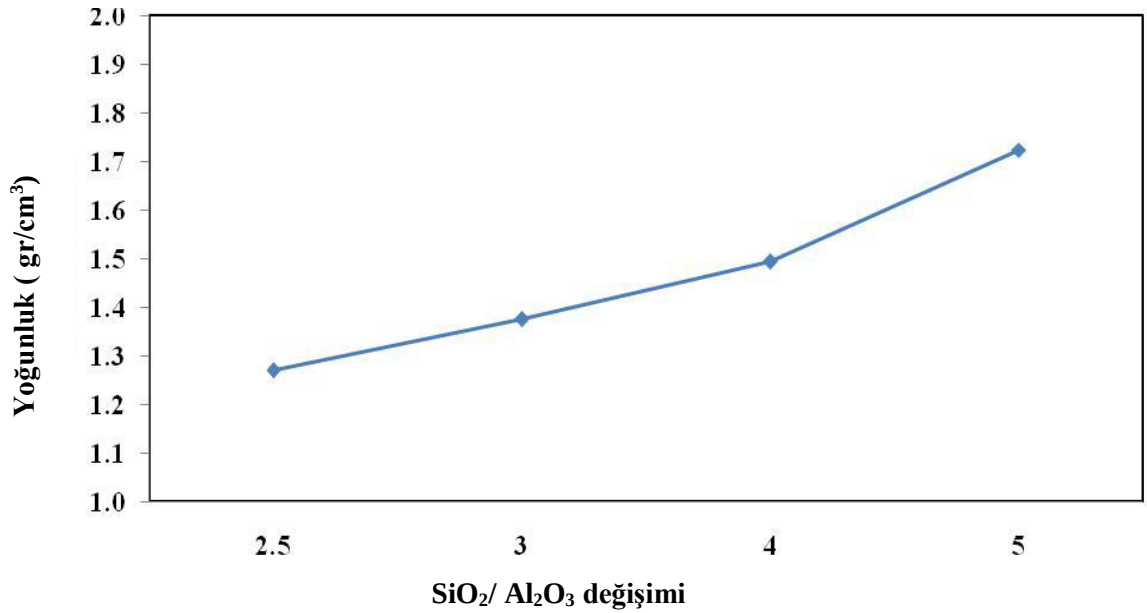
Şekil 3.22. Nem değışimi ölçüm düzeneği

3.2.7.1.3. Adsorplama-Desorplama Performansının Ölçülmesi

İklimlendirme cihazı ile yapılmıştır. Numunelerin nem adsorplama-desorplama davranışları %40 ve %80 relatif nem ortamında 24 saat aralıklarla ölçülmüştür. 3 çevrim sonrasında elde edilen ortalama adsorplama ve desorplama miktarları birim hacim için belirlenmiştir.

3.2.7.1.4. Görünür Yoğunluk Ölçümü

Görünür yoğunluk ölçümü civa yoğunluk metodu ile yapılmıştır.



Şekil 3.23. Na-PS yapılarının SiO₂/Al₂O₃ oranlarına göre görünür yoğunluk değeri

Kim (2010) tarafından yapılan çalışmaya göre, Na-bazlı jeopolimerlerde $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ oranı arttıkça görünür yoğunluğu artar. Yukarıdaki grafiğe göre $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ 'te görünür porozite değeri ile $1,45 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Na-PSS yapılarında bu değer $1,400 - 1,425 \text{ g/cm}^3$ aralığına geriler (Şekil 3.23.). Reçete performansının ölçülmesi için görünür yoğunluk uygun testlerden biridir.

Jeopolimer karolardan çok az yüzey pürüzlülüğüne sahip $2 \times 2 \text{ cm}$ boyutunda tabletler hazırlanır. Hassas terazi ile ilk ağırlığı alınır (m_1). Cam behere civa doldurulur. Tel batım düzeneği terazinin yanına getirilir. Tel çubuk, üzerindeki referans çizgisine kadar terazinin üzerindeki civa dolu beherin içine batırılır. Teraziden tel batım ağırlığı (m_t) dijital olarak okunur ve not edilir. Tel çubukla numune referans çizgisine kadar civa içine batırılır. Teraziden kendini sabitleyinceye kadar beklenir ve numune batım tartımı alınır (m_2). Bu işlem yoğunluğu tayin edilecek her numune parçası için ayrı ayrı uygulanır. Görünür hacim, numunenin katı kısmının hacmiyle açık ve kapalı gözenek hacimlerinin toplamıdır. Aşağıdaki formüllerle hesaplamalar yapılır:

$$V (\text{görünür hacim}) = \frac{m_2 - m_t}{\rho_{\text{Hg}}} \quad (3.12)$$

$$\rho (\text{görünür yoğunluk}) = \frac{m_1}{V(\text{görünür hacim})} \quad (3.13)$$

ρ_{Hg} : Civanın özgül ağırlığı (g/cm^3)

m_2 : Numunenin civa içindeki ağırlığı

m_1 : Numunenin ağırlığı

m_t : Tel ağırlığı



Şekil 3.24. Görünür yoğunluk ölçüm düzeneği

3.2.7.2 Mineralojik Parametreler

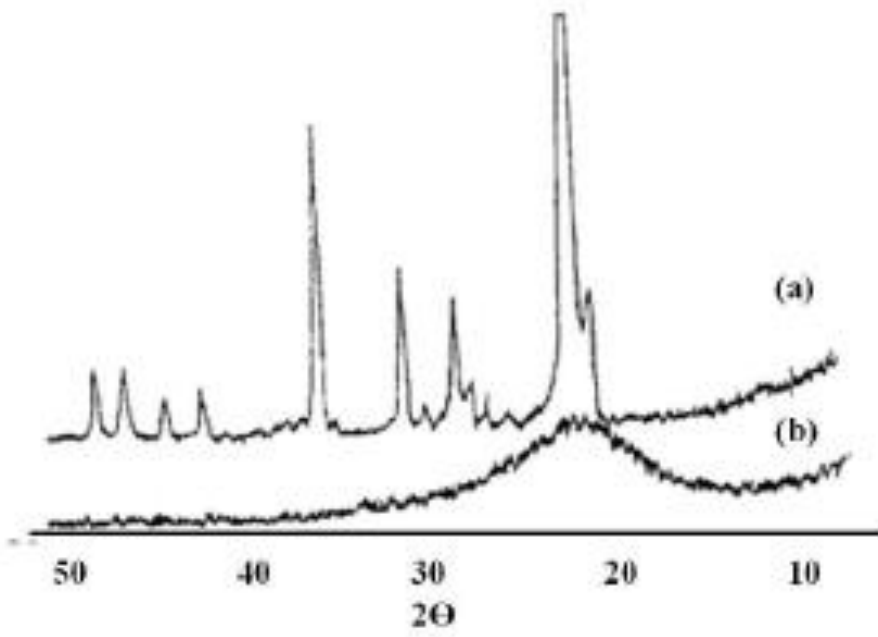
Elde edilen nem kontrollü tabletlerin mineralojik parametrelerindeki değişim SEM ve EDS, XRD, FTIR, SSA analizleri ile incelenmiştir.

3.2.7.2.1. SEM Ve EDS Analizleri

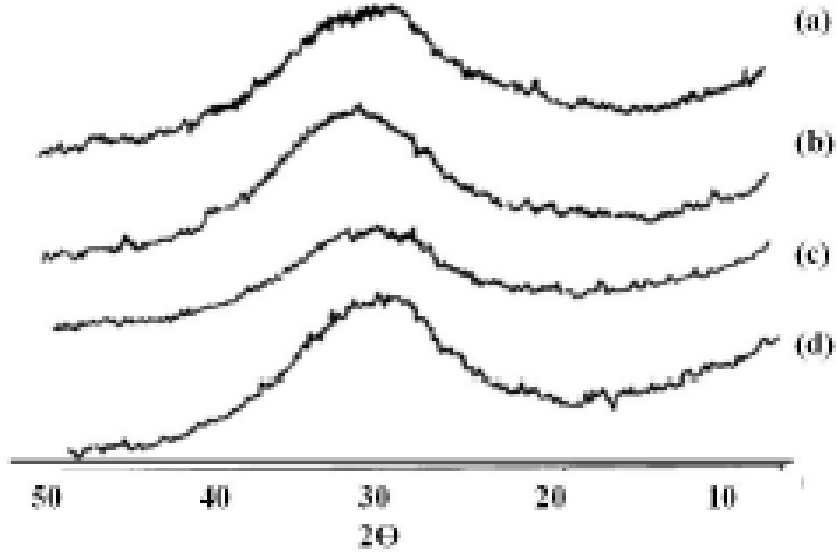
Hazırlanan karolardan 1 cm² alanlı numuneler kesilmiştir. Bir yüzeyleri Struers parlatma cihazında sırasıyla 32 μ - 10 μ - 5 μ ve 1 μ halı pedleri kullanarak kademeli parlatma yapılmıştır. Böylece pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir. Bu yüzey Au-Pd karışımı ile kaplanmış ve JEOL marka elektron mikroskobu ile yapı analizleri yapılmıştır.

3.2.7.2.2 XRD Analizi

Jeopolimer yapılar XRD analizinde amorf yapı verirler. Bunun sebebi kristal olmayan bir yapıda olması gibi düşünüleceği gibi, kristal yapılarındaki atom düzlemlerinin arasındaki mesafenin çok küçük olmasından kaynaklanabilir. İkinci şekilde bu malzeme için nano kristalin malzeme denilebilir. Şekil 3.25’de Kristal ve amorf SiO₂ ‘nin XRD grafikleri görülmektedir. Kristal olmayan durumda XRD pikinin yaygınlaşmaktadır. Khale ve Arkadaşları (2007), Na ve K jeopolimerlerde amorf SiO₂ gibi bir yapının 20-40 °2 θ arasında oluştuğu ve tepe noktasının 27°2 θ olduğu çalışmakla bulunmuştur (Şekil 3.26).



Şekil 3.25. Kristal (a) ve amorf (b) SiO₂ kristallerinin XRD grafiği



Şekil 3.26. (Na,K)-PSS (a-b), K-PSS (c-d) jeopolimerlerinin XRD grafikleri

Elde edilen jeopolimer karolardan 3-60°2θ arasında ölçüm yapılmış, % kristalin ve amorf miktarları tespit edilmiştir. Miktar analizinde aşağıdaki formülden yararlanılmıştır:

$$X_c = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + KA_{am}} \quad (3.11)$$

X_c : kristallenme derecesi

A_{cr} : piklerin alanları

A_{am} : amorf kısmın alanı

K : sabit (Genellikle 1)

3.2.7.2.3. Yüzey Alan Değişimleri

SSA cihazı ile ölçümler yapıldı. Hazırlanan karolardan 2 mm tane boyuna getirilen numuneler azot atmosferinde kurutulup ve STROLEIN AREA MAT II yüzey alan cihazında ölçümleri alındı.

3.2.7.2.4. FTIR Analizleri

Farklı metakaolenle elde edilmiş jeopolimer karolarda oluşan yapıların tespitinde FTIR analizlerinden yararlanıldı.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Kaolenler

CC31, K-2, CAMP S-4 ve MB A kodlu kaolenler metakaolen eldesinde kullanılmak üzere temin edilmiştir. Ayrıca MK750 ve L05 metakaolenleri referans malzeme olarak seçilmiştir. MK 750 İdeal şartların belirlenmesi için kullanılırken, L05 Metakaoleni tüm deneysel çalışmalarda standart malzeme olarak belirlenmiştir.

4.1.1. Kaolenlerin Mineralojik Özellikleri

Kaolenlerin mineralojik özelliklerinin belirlenmesinde kimyasal analiz, XRD, FTIR ve STA test/analiz metotlarından yararlanılmıştır.

4.1.1.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

XRF ile yapılan kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Metakaolen ve kaolenlerin kimyasal analiz sonuçları

	MK-750*	L05**	K-2	CC-31	MB-A	CAMP S- 4
K.K.	0,46	2,54	12,68	12,34	11,47	8,28
SiO₂	53,00	51,23	47,29	50,09	48,53	56,58
Al₂O₃	43,80	41,50	36,55	35,32	35,98	28,60
TiO₂	1,70	1,39	0,32	0,44	0,13	0,29
Fe₂O₃	0,43	0,94	0,88	0,78	0,88	1,62
CaO	0,02	0,68	0,65	0,12	0,05	0,30
MgO	0,03	0,63	0,10	0,14	0,31	0,84
Na₂O	0,23	0,34	0,07	0,10	0,10	0,48
K₂O	0,19	0,47	0,96	0,58	2,39	2,50

*: MK750 İmerys Metakaolen

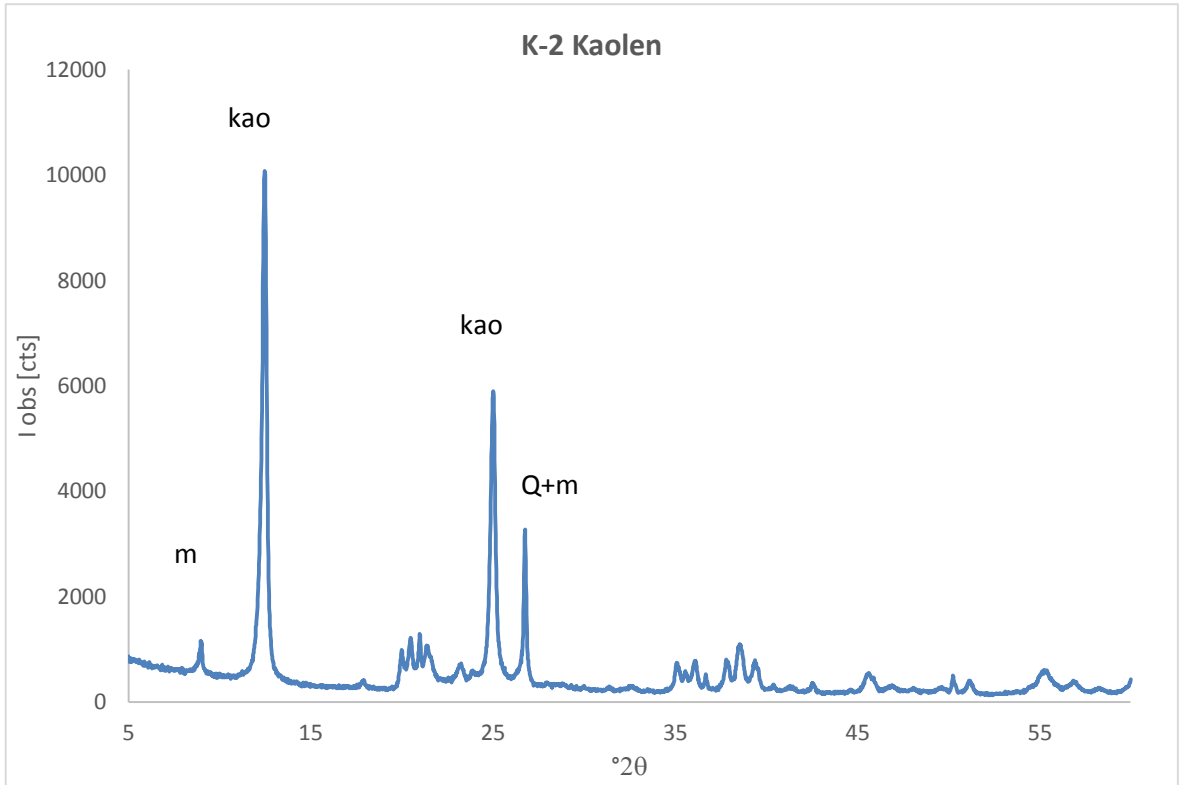
** : L05 Çekoslovak Metakaolen

İdeal Kaolinit Bileşimi: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olup kaolinitte; SiO_2 % 46.54, Al_2O_3 % 39.50, H_2O % 13.96 oranındadır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 1,3 gibidir. SiO_2 oranının fazla olması içinde serbest SiO_2 olduğunu gösterir ve kuars olarak yorumlanır. Al_2O_3 miktarının fazlası kaolen bünyesinde gibsit $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ varlığının kanıtıdır. Fe_2O_3 , Orijinal kayaç bünyesinde yer alan demirin kaolin içinde olmaması istenilen en önemli kriterden biridir. Ancak kimyasal işlem sırasında demirin belirli bir kısmı kaolinleşme sırasında uzaklaştırılmadan kalmaktadır. Fe_2O_3 , kaolen kristallerinde Al_2O_3 ile yer değiştirebilir. $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, feldspatların bozunması sonucu kaolinleşme olmaktadır. Feldspat $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (Potasyum), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (Albit) ne kadar fazla bozunursa, ortamdan o kadar fazla K_2O ve/veya Na_2O atılmaktadır. Ortamda K_2O ve Na_2O olması kaolenleşmenin tamamlanmadığını ara mineral olan mika /hidromikanın ortamda bulunduğunu gösterir. Bunların atılması (ortamdan uzaklaştırılması) ne kadar fazla olursa, kaolinleşmeyi belirleyen Al_2O_3 oranını o kadar arttıracaktır. TiO_2 kaolenlerin içindeki eser renklendirici oksitlerdendir. 1200°C ve üzerindeki pişmelerde rengin sararmasına neden olur. Ancak bu çalışmada yüksek pişirim sıcaklığı olmadığı için etkili oksitlerden değildir.

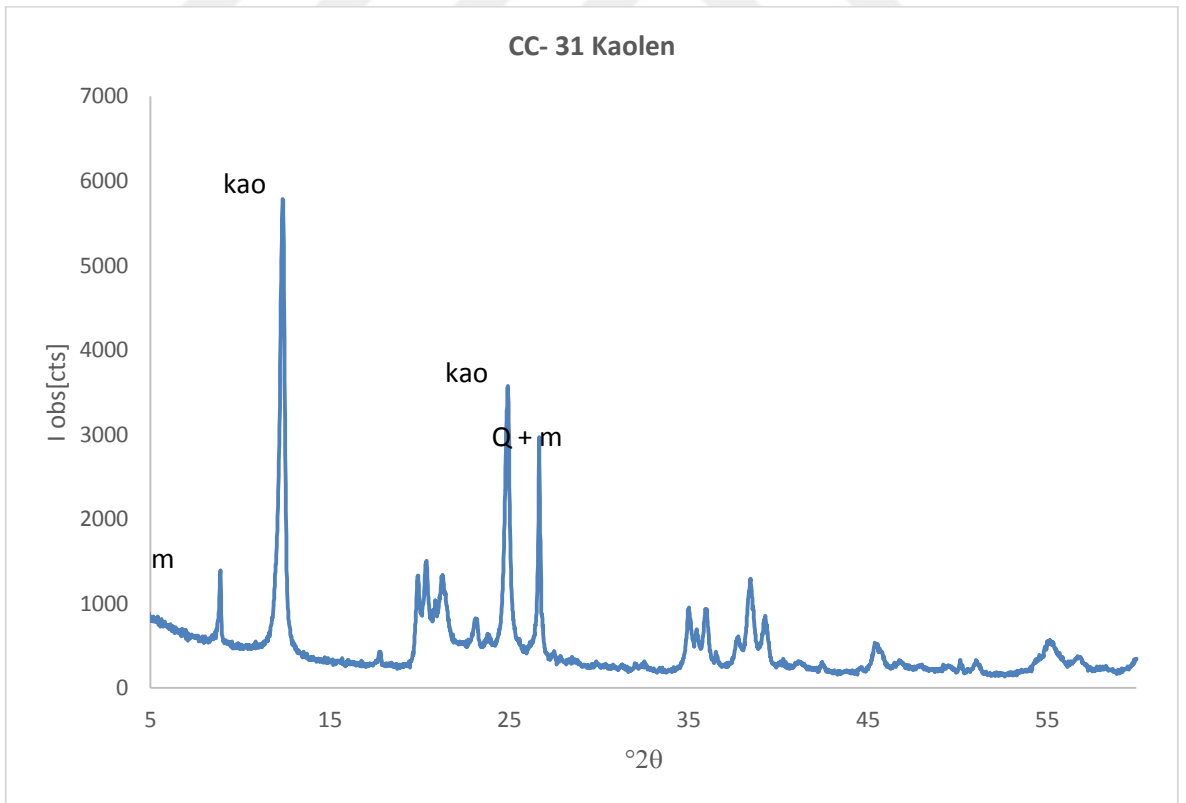
K-2 ve CC31 kaolenlerinde K_2O miktarının azlığı, bünyelerindeki mika/ hidromikanın diğerlerinden az olduğunu göstermektedir. CAMP S-4 kaolende ise Al_2O_3 miktarı az, SiO_2 değeri yüksektir.

4.1.1.2. XRD Analizi Sonuçları

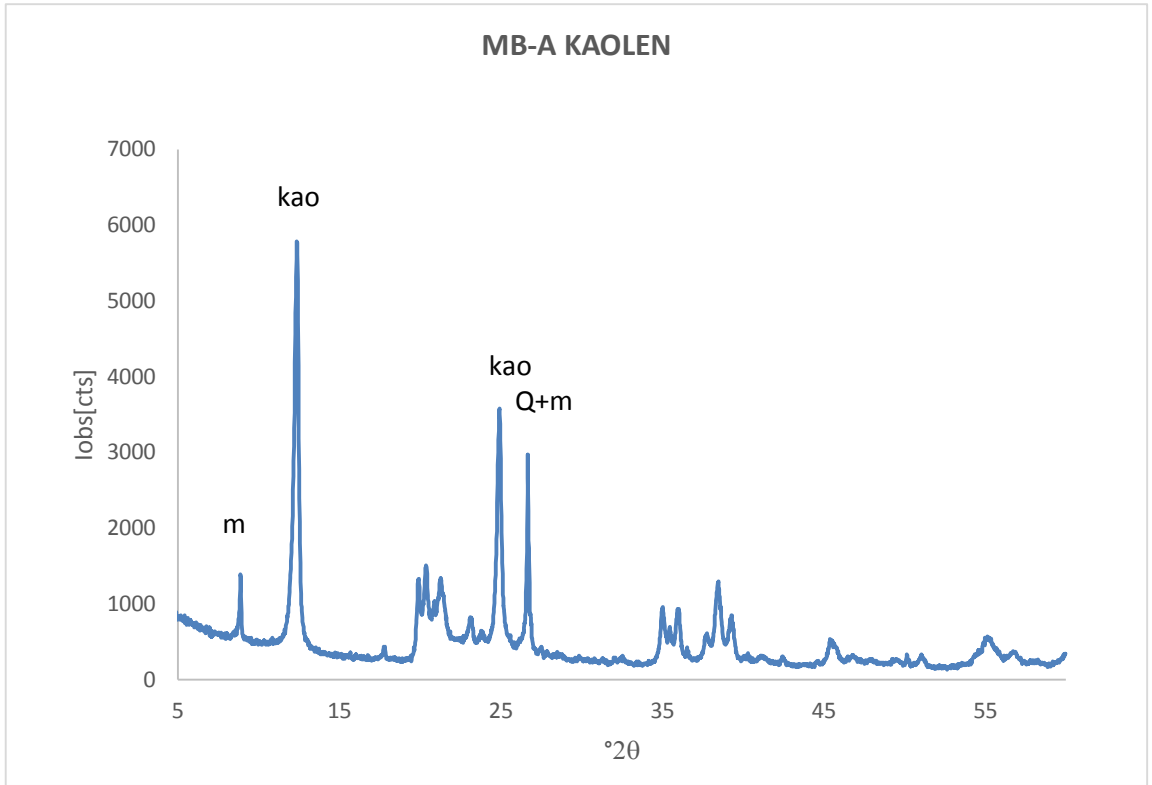
XRD analizleri için taramalar $3 - 70^\circ 2\theta$ arasında yapılmıştır. XRD grafiklerinde minerallere ait pikler kaolen “kao” – kuars “Q” – illit/muskovit “m” olarak gösterilmiştir. Elde edilen grafikler aşağıdaki gibidir.



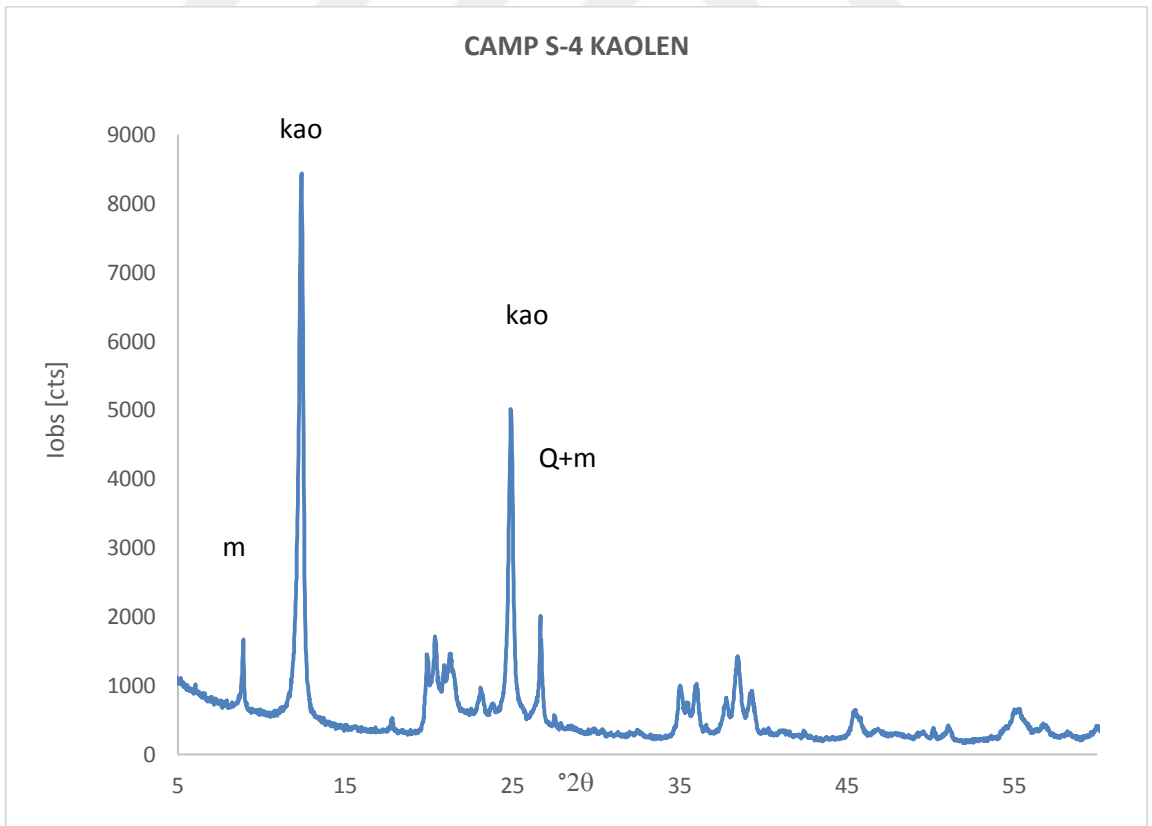
Şekil 4.1. K-2 kaolen XRD grafiği



Şekil 4.2. CC 31 Kaolen XRD grafiği



Şekil 4.3. MB-A Kaolen XRD grafiği



Şekil 4.4. CAMP S-4 Kaolen XRD grafiği

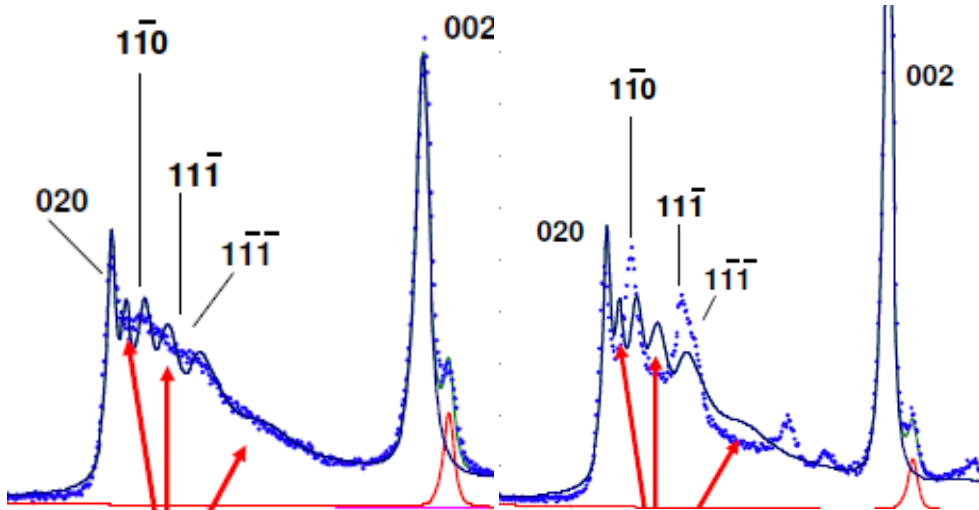
Kaolenlerin kalitatif değerlendirmelerinde kimyasal analizdeki oksitlerin yapılarındaki hangi minerallere halinde bulundukları bulunur. Örneklerin kalitatif mineral analizlerinde ana mineralin kaolinit, diğer mineraller kuars ve hidromika olduğu, iz element olarak rutile rastlandığı görülmüştür. Minerallerin % miktar değişimleri, malzeme hakkında daha doğru sonuçlara götüreceğı için kantitatif analizleri, Rietveld Metot ile yapılarak bulunmuştur. Değişimler Çizelge 4.2. 'de verilmiştir:

Çizelge 4.2. Kaolenlerin mineral % değişimleri

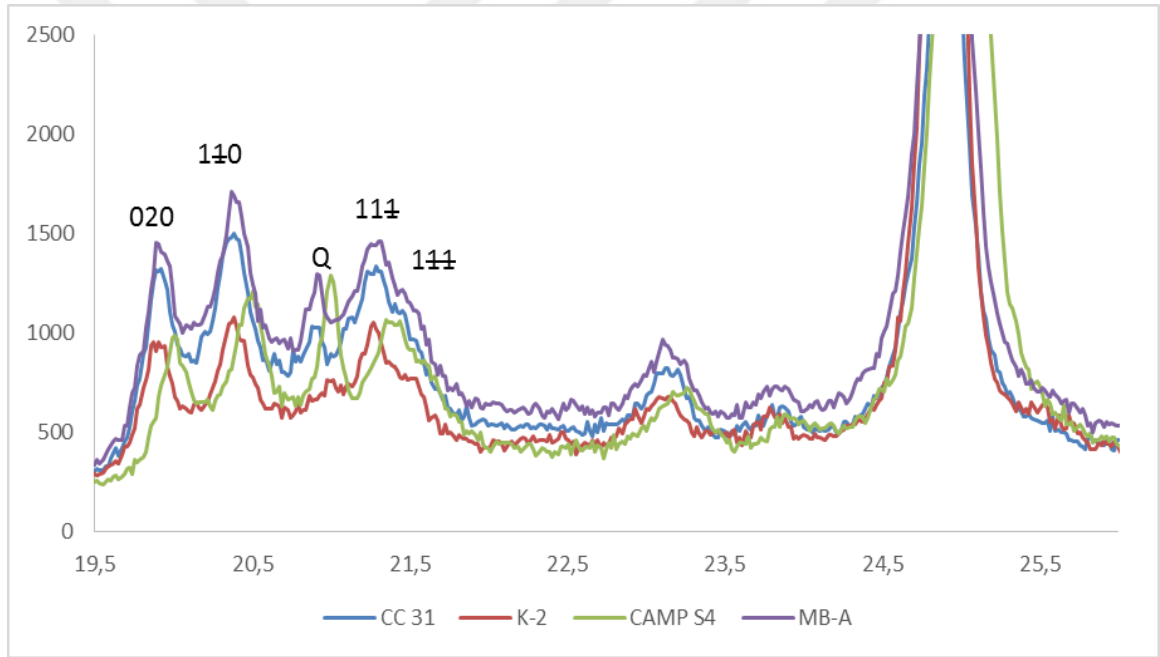
Mineral Adı	% Değişim			
	K-2	CC-31	MB-A	CAMP S-4
kaolinit	84	86	71	60
hidromika	5	7	17	20
kuars	10	6	11	18
diğer	1	1	2	2

Mineral bileşimlerine bakıldığında K-2 ve CC31 kaolenlerinde kaolinit mineralinin miktarının yüksek olduğu görülmektedir. MB-A ve CAMP S-4 kaolenlerinde hidromika ve kuars gibi minerallerin miktarının arttığı görülmektedir.

Kaolenlerin kristallenme dereceleri hakkında bilgiler XRD grafiklerinden elde edilebilir. Kaolenlerin kristallenmesine ait bilgiler 18-24°2θ arasındaki bölgedir. Burada 020 – 140 – 114 -144 pikleri gözlenmelidir (Şekil 4.5) . 114 – 144 , 020 pikleri grafikte gözlenebiliyorsa ve birbirine yakın intensitede ise kristal deformasyonuna uğramamış primer oluşum kaolen demektir. Primer oluşum kaolen 114 – 144 piklerinin intensitelerinde azalma görülüyorsa kristal deformasyonu olduğu, kaolenin olduğu yerde kristallenmediğı, su –rüzgar gibi doğal oluşumlarla olduğu yerden taşındığı sekonder oluşum olduğunu gösterir. Bu çalışmada kullanılan kaolenlerin hepsinde 114 – 144, 020 piklerinin düzgün gözlenmesi primer oluşum olduklarını kanıtlamaktadır (Şekil 4.6).



Şekil 4.5. XRD grafiklerinde Kaolen 020 – 110 – 111 -111 piklerinin gösterimi



Şekil 4.6. Kaolenlerin XRD 19,5 – 25,5 °2θ ayrıntılı grafiği

Şekil 4.6. incelendiğinde K-2 kaolende 111 kristal yansımasının daha belirgin olduğu görülmektedir. Kaolinit kristalleri yapraksı yapıya sahiptir ve levhalar halindedir. 111 kristal yansımasının belirgin olması kristallerin kenarlarından deformasyona uğramadığı, kristal şeklinin bozulmadığını göstermektedir.

En büyük ve yalın piklerindeki ($7,14^\circ A - 3,57^\circ A - 1,85^\circ A$) pik yarı yüksekliklerinden kaolenlerin kristal boyutu hesaplanır. Hesaplama Scherrer Denklemi kullanılır. Kristal büyüklüklerinin hesaplanması için kullanılan Scherrer denklemi, Denklem 1’de verilmiştir. X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği, kristal büyüklüğü,

kullanılan x-ışınının dalga boyu, düzlemin gözleendiği Bragg açısıdır. Scherrer denklemi normal olarak polikristal malzemelere uygulanır ve K (1'den çok farklı değil) gibi bir düzeltme faktörü içerir.

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

τ : ortalama boyutu,

K : bire yakın bir değere sahip, boyutsuz bir şekil faktörüdür,

λ : X-ışını dalga boyu,

β : pikin yarı yüksekliğindeki pik genişliği (FWHM olarak da ifade edilir),

θ : Bragg pik açısı.

Scherrer Denklemine göre kristal büyüklüğü ile pik genişliği ters orantılıdır. Küçük kristalli piklerde genişleme görülür.

Scherrer Denklemi kullanılarak kaolenlerin hesaplanan kristal boyutu Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Kaolenlerin XRD ile hesaplanan kristal boyutu (°A)

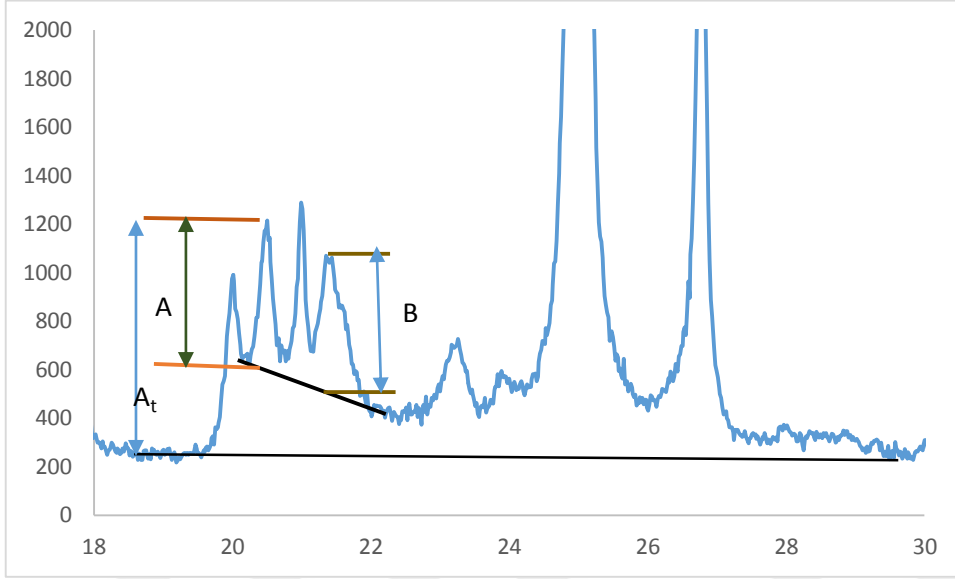
	Hesaplanan Kristal Boyutu			
	7,14°A piki	3,57°A piki	2,35°A piki	ORT
K-2	791	677	739	736
CC-31	1595	1340	1608	1514
MB-A	2393	2086	2585	2355
CAMP S-4	1126	940	1030	1032

Kristal boyutu analizlerinde bakıldığında K-2 kaolenin kristal boyutu en küçüktür. MB-A kaoleninin kaolinit kristal boyutu en büyüktür. Bu değerlere bakıldığında kaolenlerin jeolojik olarak oluşum şekilleri arasında fark olduğu söylenebilir.

Kaolenlerin XRD grafiklerinden " kristalinite indeksi" hesaplanır. Farklı çalışmalar olmakla birlikte Hinckley (1963) tarafından önerilen ve diğer araştırmacılar tarafından geliştirilen metot bu çalışmada kullanılmıştır. " Hinckley İndeksi" hesaplaması için XRD grafiğinin 18-28°2θ arasındaki alan kullanılır. Kaolinit'in 020 ve 140 piklerinin kesişme

noktasından itibaren 111 pikinin 021 piki ile birleşme yerine bir taban çizgisi çizilir. Bu çizgiden itibaren 140 pikinin yüksekliği (A), 111 pikinin yüksekliği (B) ve piklerin tepe noktasından XRD grafiğinin taban çizgisine olan yükseklik (A_t) ölçülür. Kristalinite indeksi şu şekilde ifade edilir:

$$I_k = (A + B) / A_t \quad (4.2)$$



Şekil 4.7. XRD ile kristalinite indeksi hesaplanmasının K-2 kaolen üzerinde gösterimi

Çizelge 4.4. Kaolenlerin Hinckley Kristalinite İndeksi

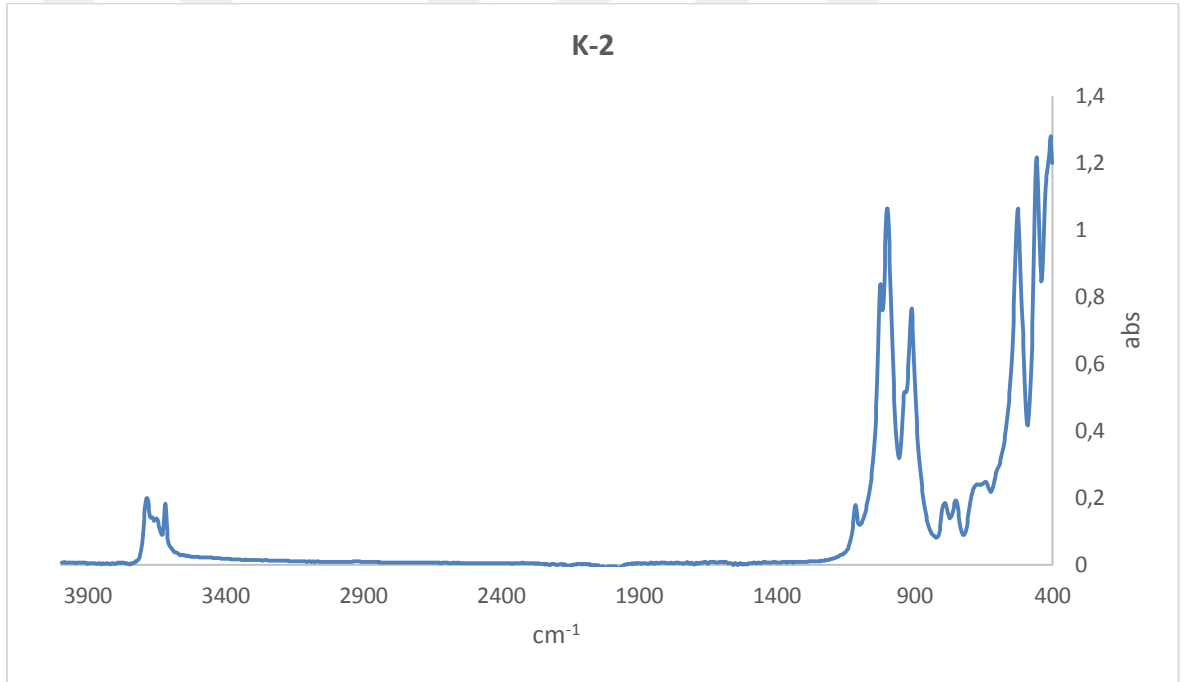
Hinckley Kristalinite İndeksi				
	A	B	A_t	I_k
K-2	561	503	947	1,120
CC-31	479	535	795	1,275
MB-A	604	611	1217	0,998
CAMP S-4	662	669	1337	0,997

Kaolinit kristali triklinik yapıdadır. Kristal boyutları $a = 5.13 \text{ \AA}$, $b = 8.89 \text{ \AA}$, $c = 7.25 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.5^\circ$, $\gamma = 89.8^\circ$ 'dir. İdeal kaolinit kristalinde oktahedralların üzerine tetrahedralların hegzagonal diziliminden söz edilir. Oktahedrallar jibsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), tetrahedrallar (SiO_2)'dan oluşur. Yapıda komşu tabakaların O ve OH alanları birbirine

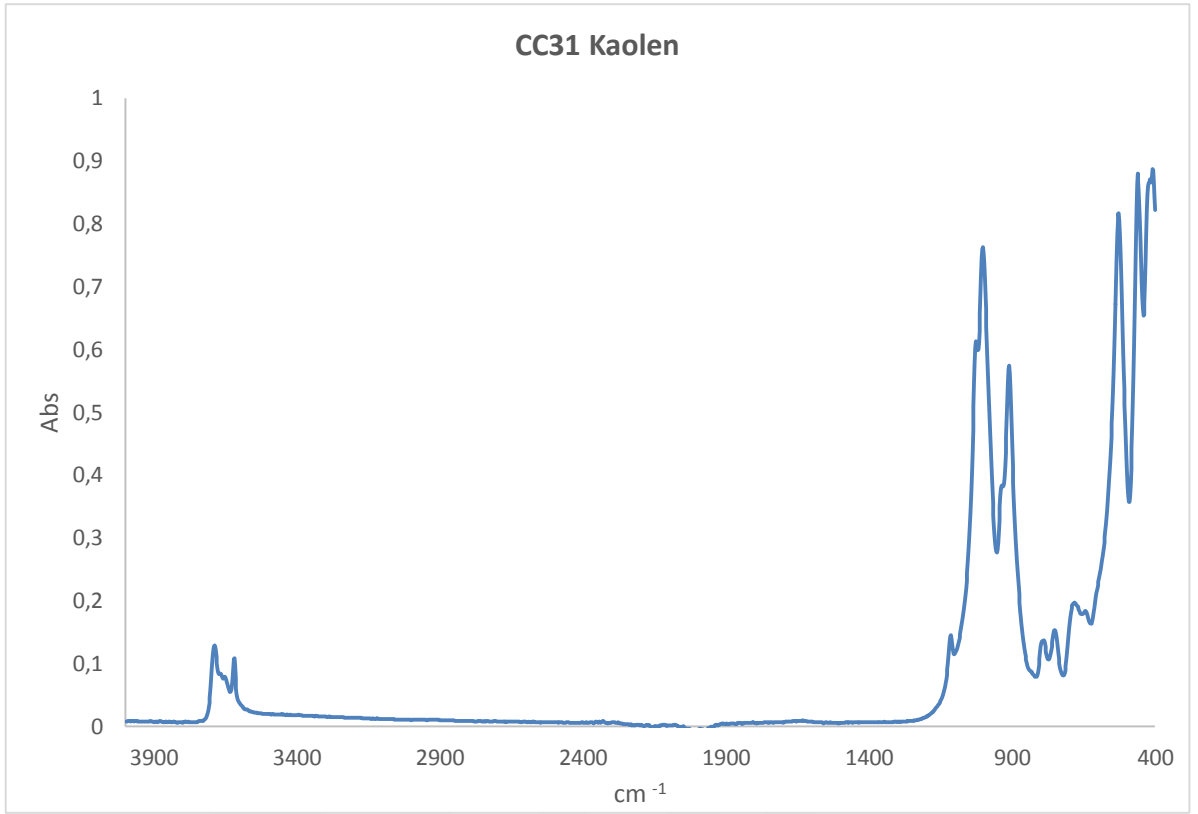
yakındır ve aralıklar doğrudan O-OH bağıını verir. O-OH aralığının sabitliği sadece hem jipsit hem de Si_2O_5 tabakasının deformasyonu sonucu oluşabilir. Bu deformasyon $a/3$ kadar olabilir. Deformasyon arttıkça indeks kristal yapıdaki α, β değerleri değişir. α değeri $91,6^\circ$, β değeri $103,5 - 104,1^\circ$ hesaplanır. 114 ve 144 piklerinin boyları küçülür ve “Hinckley İndeksi” değeri küçülür. Hinckley indeksi değeri artarsa hegzagonal yapı düzenlidir. Kristal ideal boyutunda ve simetrisindedir. Bu bilgiler doğrultusunda Çizelge 4.4 değerlendirilirse en ideal kristal CC31 kaolenindedir.

4.1.1.3. FTIR Analiz Sonuçları

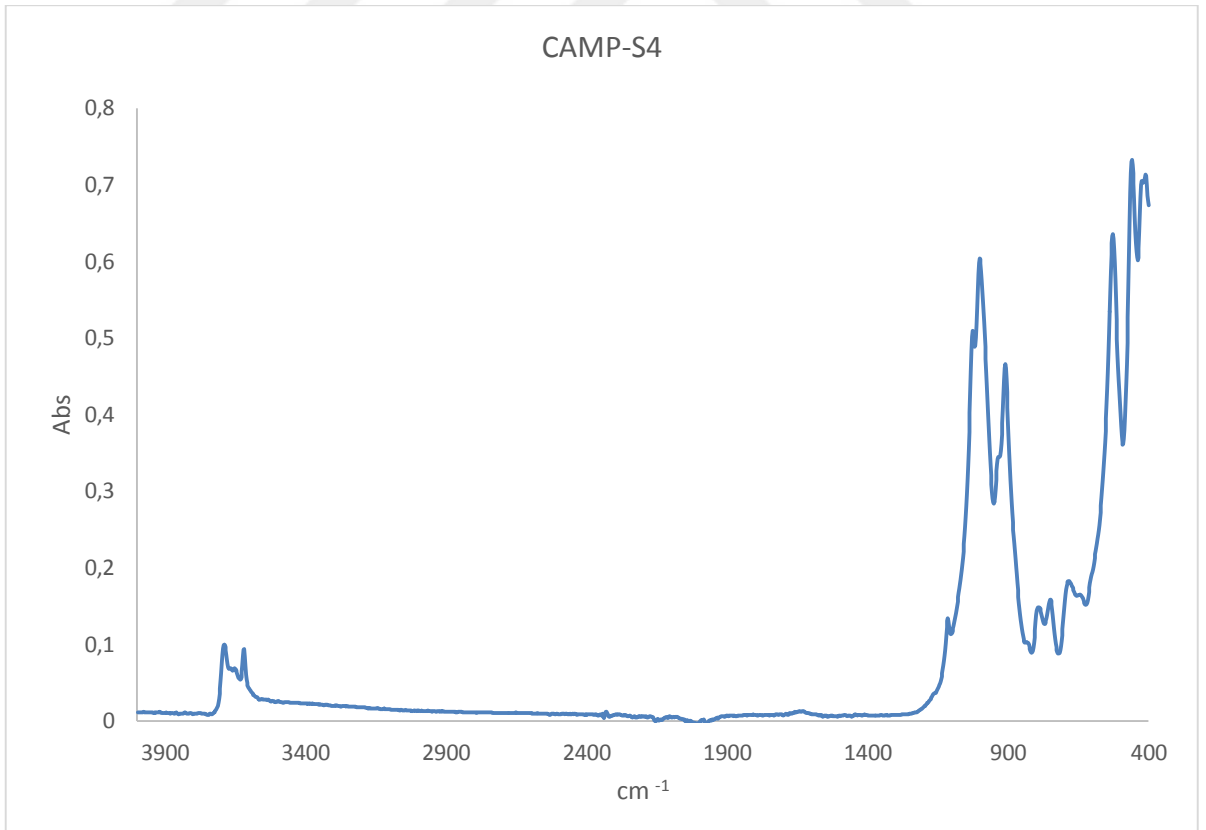
FTIR Analizi, kaolenlerin kristal yapılarında Si-O, Al-O, H-O bağları hakkında bilgi verir. Ölçümler, $63\mu\text{m}$ altı toz numunelerden yapılmıştır.



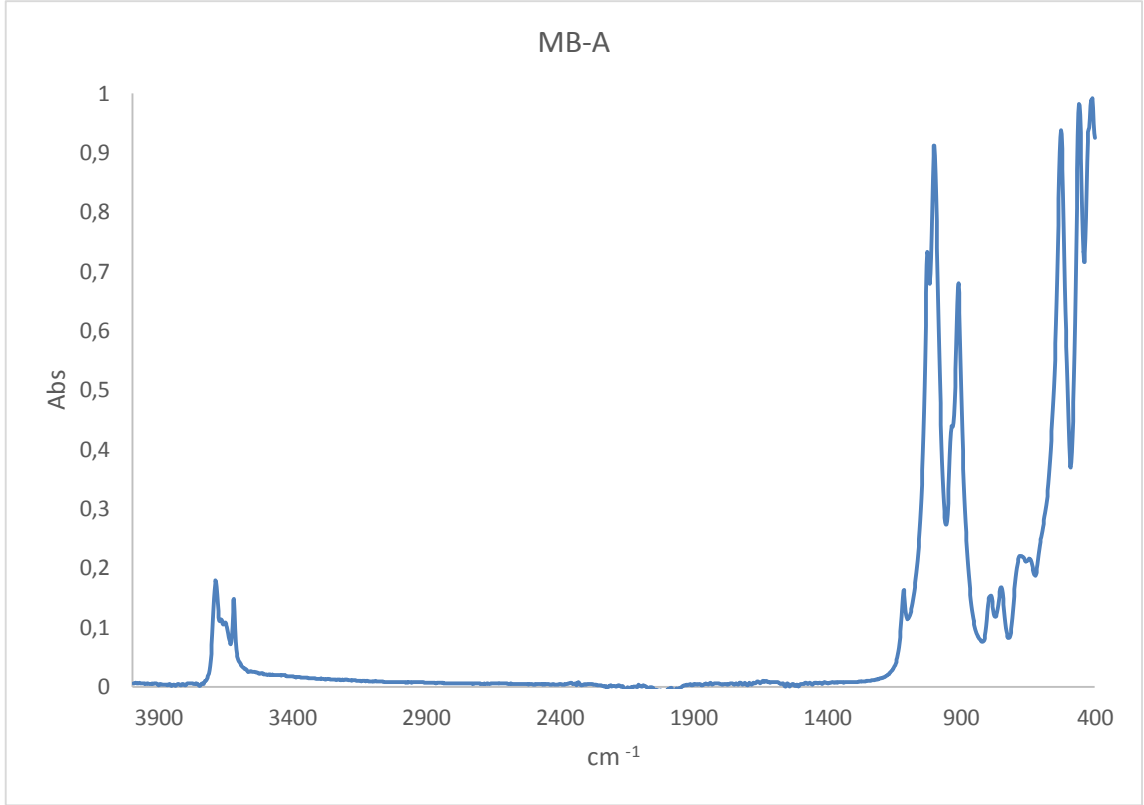
Şekil 4.8. K-2 Kaolen FTIR grafiği



Şekil 4.9. CC31 Kaolen FTIR grafiği



Şekil 4.10. CAMP- S4 Kaolen FTIR grafiği



Şekil 4.11. MB-A Kaolen FTIR grafiği

Literatürde iyi kristallenmiş kaolinit için FTIR grafiği aşağıdaki gibi belirlenmiştir. Kaolinit için FTIR için değerlendirme tablosu J. Madejova ve P.Komadel(2001) tarafından çalışılmıştır (Çizelge 4.5).

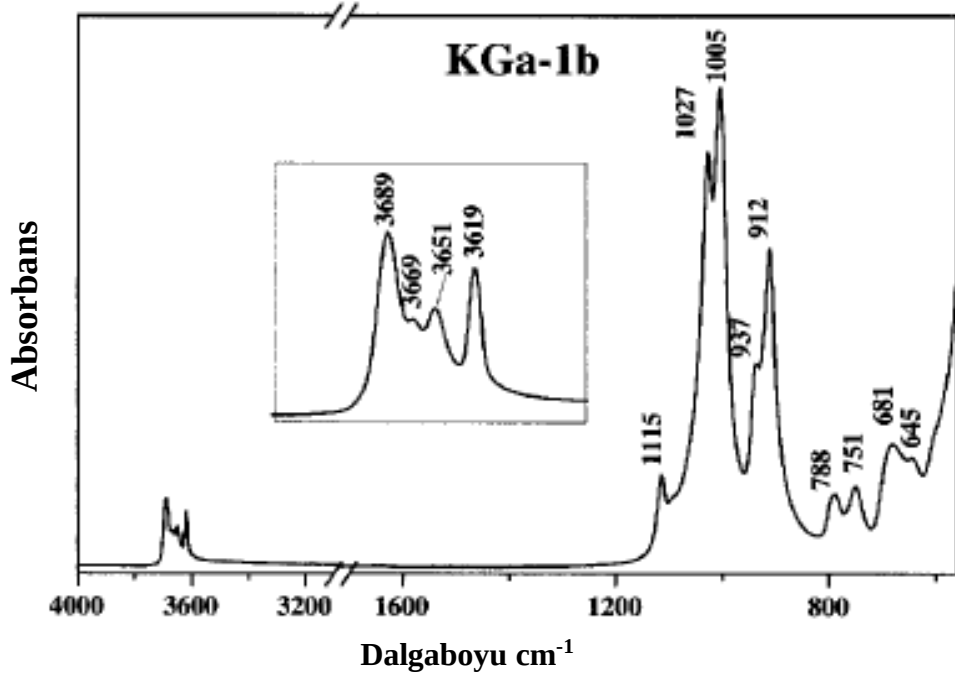
Çizelge 4.5 Kaolen için FTIR Değerlendirme Tablosu

Dalga boyu (cm ⁻¹)	Anlamı
3689	OH grubu iç gerilme - 001 düzlemine dik iç faz titreşimleri
3669	OH grubu iç gerilme - 001 düzlemine yatay iç faz titreşimleri
3651	OH grubu iç gerilme - 001 düzlemine yatay iç faz titreşimleri
3619	OH grubu iç gerilme
1700-1610	H-O-H eğilmesi
1115	Si-O gerilme -yatay mod
1027	Düzlemsel Si-O gerilmeleri
1105	Düzlemsel Si-O gerilmeleri
937	İç yüzey hidroksil grubu - OH deformasyon
912	İç hidroksil grubu - OH deformasyon
788	Si-O
751	Si-O, dik
681	Si-O, dik
645	Si-O
541	Si-O-Al deformasyon
472	Si-O-Si deformasyon
432	Si-O deformasyon

Genel olarak 3700-3620 cm⁻¹ bant çifti kaolen grubu için karakteristiktir. Bu bölgede kaolinite ait hidroksil grupları 4 keskin absorpsiyon bandı verir. Bunlardan 3697 cm⁻¹ de kaolinit yapraklarına dik ve dike yakın bir dipol osilasyondan kaynaklanır. 3670 -3652-3620 cm⁻¹'deki diğer üç absorpsiyon bandı ise hemen hemen yapraklara paralel dipol osilasyonlardan kaynaklanır. Kaolinitin 938-916 cm⁻¹ deki OH deformasyon bantları sırayla iç ve iç yüzey OH gruplarının titreşiminden ortaya çıkar (Şekil 4.12).

Kaolinitlerin kristallenmesinin belirlenmesinde potansiyel olarak kullanılabilecek bir yöntem 3700 ve 915 cm⁻¹'de bulunan hidroksil bantlarının absorbans oranı üzerine kurulan Neal ve Worrall (1977) yöntemi olup, absorbans yerine bantların lineer ölçümü uygulanır. Bantların absorbans oranlarının büyüklüğü ile kaolinitlerin kristalinitesi ters orantılıdır. Numune içindeki önemli miktarda ince taneli dioktahedral illit varsa bu metodun

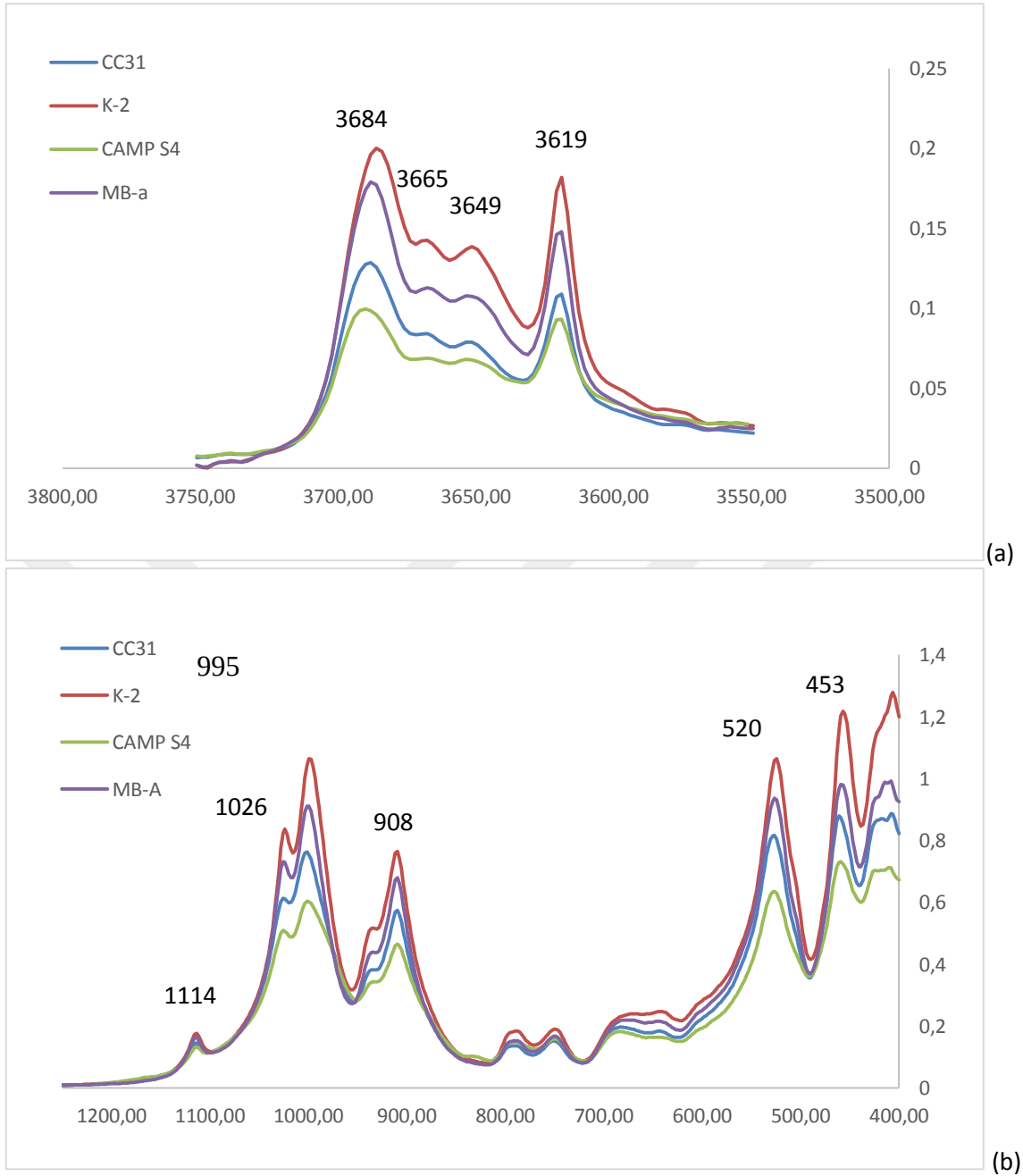
uygulanması problem yaratır. 915 cm^{-1} 'de bulunan OH bükülme absorpsiyonuna etki eder. Böylece 3700 bandının 915 cm^{-1} bandına oranının azalması hatalı olarak kaolinitin kristalinitesinde yüksek değerlerin bulunmasına yol açar (Russel, 1994). Bu bilgiler doğrultusunda hesaplamalar Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.12. İyi kristallenmiş kaolinit kristallenmesine ait FTIR grafiği

Çizelge 4.6. Kaolen numunelerinin FTIR'a göre kristallenme derecesi

	Absorbans Değerleri		
	3700 cm^{-1}	915 cm^{-1}	$3700 / 915$ oranı
K-2	0,198	0,765	0,26
CC-31	0,129	0,562	0,23
MB-A	0,179	0,673	0,27
CAMP S-4	0,099	0,461	0,21



Şekil 4.13. Kaolenler için (a) 3800 - 3500 cm⁻¹ bölgesi , (b) 1200 -400 cm⁻¹ bölgesi FTIR ayrıntı grafiği

Tüm kaolenler literatürde tanımlanan iyi kristallenmiş yapı gibi FTIR grafikleri göstermektedir. Piklerin absorbans değerlerinin artması miktarla alakalıdır. En fazla kaolen içeriği olan K-2 kaolen, en düşük kaolen miktarına sahip olan CAMP S-4 kaolenidir. Kaolen tetrahedrallarının dizilimi ile bilgi 3700 -3600cm⁻¹ bandındaki piklerden anlaşılır. 3619 pikinin şiddeti 3688 cm⁻¹ yakın olması kristal boyutunun ideale yakın olduğunu gösterir. 3688 cm⁻¹ fazla olması kristal içi deformasyonun arttığına işarettir. Parmak izi bölgesindeki pikleri incelediğimizde Si-O yatay eksende olması gerektiği bölgede olmasına

karşın, düzlemsel ekseninde Si-O gerilmelerinin sola kayması kristal içi gerilmeleri göstermektedir.

Çizelge 4.6.'da hesaplanan değerler karşılaştırıldığında K-2 Kaolen ile MB-A kaolenini FTIR'a göre kristallenme derecesinin yakın olduğu görülmektedir. MB-A'da mika mineralinin miktarı % 17 ve dioktahedral yapıda olması değeri arttırmıştır. En iyi kristallenme derecesi CAMP S-4 'te olup, kaolen miktarı düşüktür. Doğru değerlendirme için mineralojik olarak aynı yapıda olan K-2 ve CC31 'i ve MB-A ile CAMP S4 'kendi içlerinde kıyaslamak gerekir. CC31 ve CAMP S-4 daha iyi kristallenme göstermektedir.

4.1.1.4. Kaolenlerin STA Grafiklerinin Değerlendirilmesi

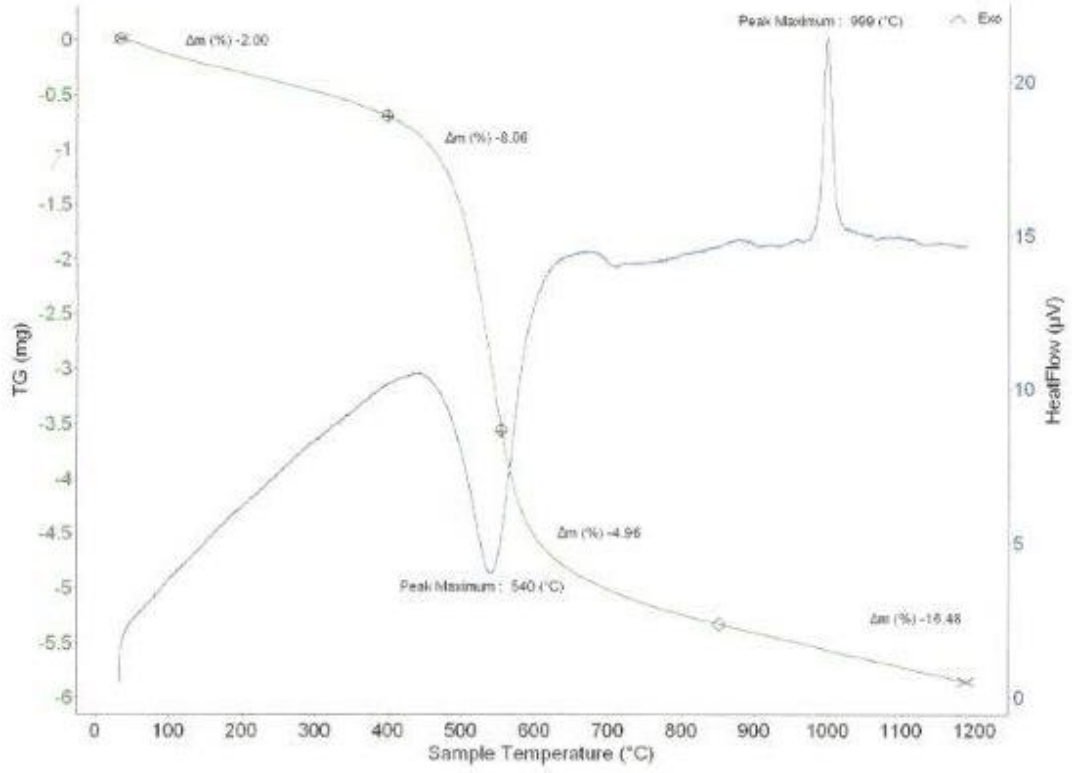
STA analizlerinde toz haline getirilmiş kaolen numuneleri oda sıcaklığından 1200°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır.

STA grafiklerinde iki pikten bahsedilir. Yaklaşık 540 -545°C civarındaki endotermik pik kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yapısındaki H_2O grubunun yapıdan ayrılmasından kaynaklanır. Endotermik pikin alanı kaolen miktarı, pikin genişliği kaolenin kristallenme derecesi hakkında fikir verir. 995 -1005°C arasındaki ekzotermik pik muhtemelen mullit ve /veya spinel ($\gamma - \text{Al}_2\text{SiO}_5$) fazdır. Pikin yüksek sıcaklığa doğru ötelenmesi ve pik şiddetinin artması iyi kristallenmiş kaolen şeklinde yorumlanır. Kaolen numunelerindeki bu termoanalitik davranışın nedeni genellikle kristallenme derecesi ve tane boyutu gibi fiziksel özellikleri ile ilgilidir denilebilir (Mackenzie, 1970).

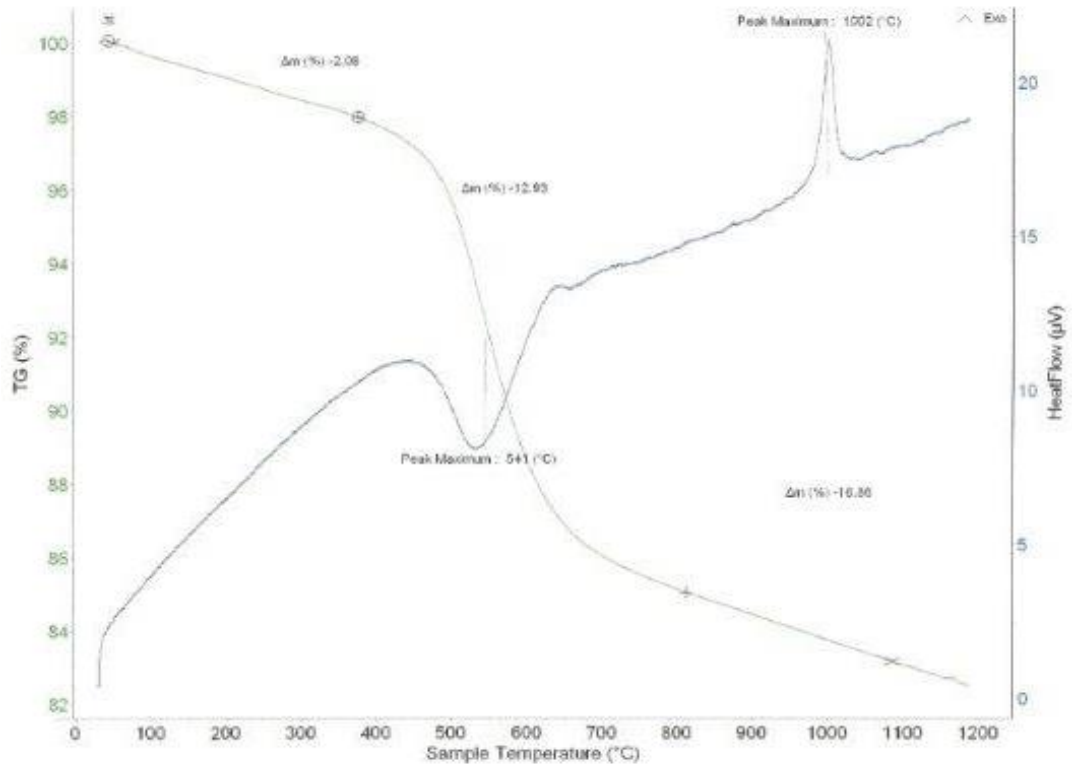
Kaolen için STA grafikleri üç bölgeye ayrılabilir. Birinci bölge yapıda fiziksel suyun ayrıldığı kısım olup 200 -250 °C 'ye kadar olan kısımdır. 400°C 'den başlayan 600°C arasında kalan bölge dehidroksilasyon bölgesidir. 650-850°C arası kaolenin spinel faz öncesi amorf yapıda kaldığı kısımdır.

Başlangıç sıcaklığı ile 400°C arasındaki ağırlık kaybı hidromika grubu minerallerine (muskovit –illit) aittir. Hidromika grubu minerallerine ait zayıf endotermik pik 750-755° C civarındadır. Trioktahedral hidromika grubu minerallerinde zayıf endotermik pik 800 - 900°C bölgesine kayar.

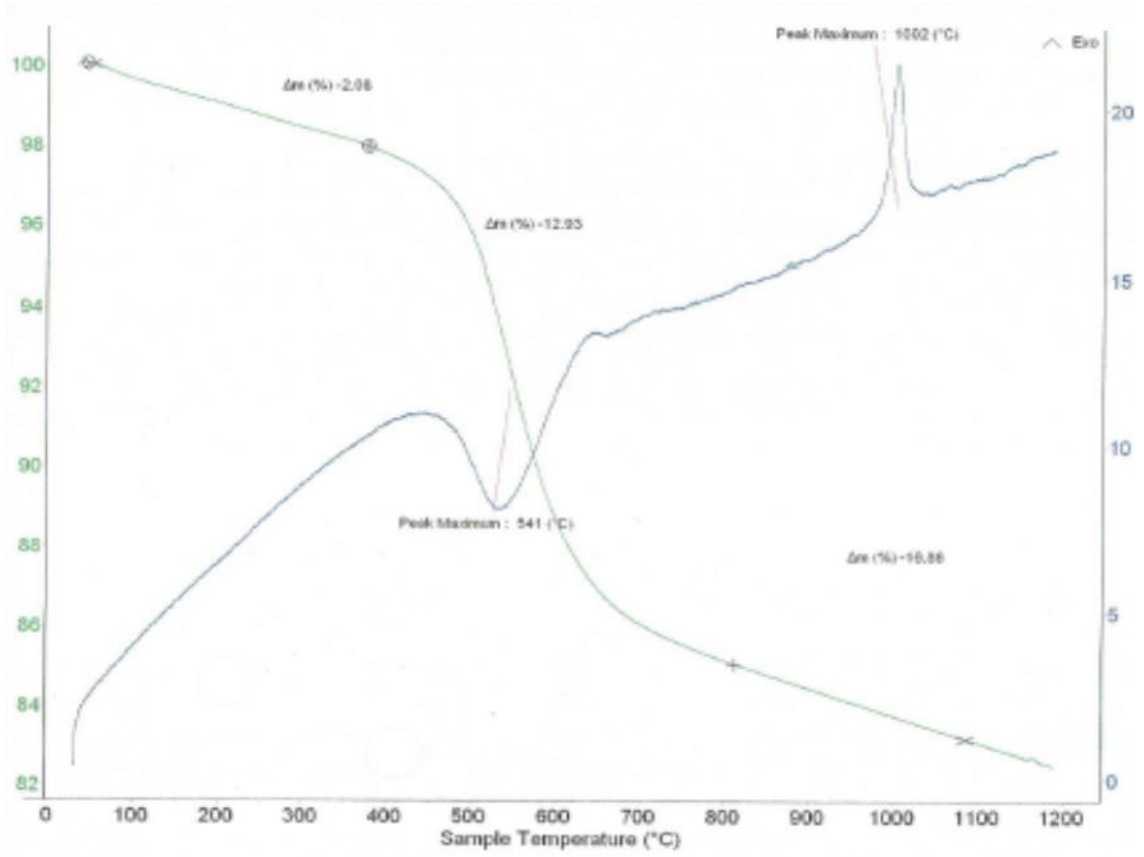
Bu çalışmada kullanılan dört kaoleninin STA grafikleri aşağıdaki gibidir:



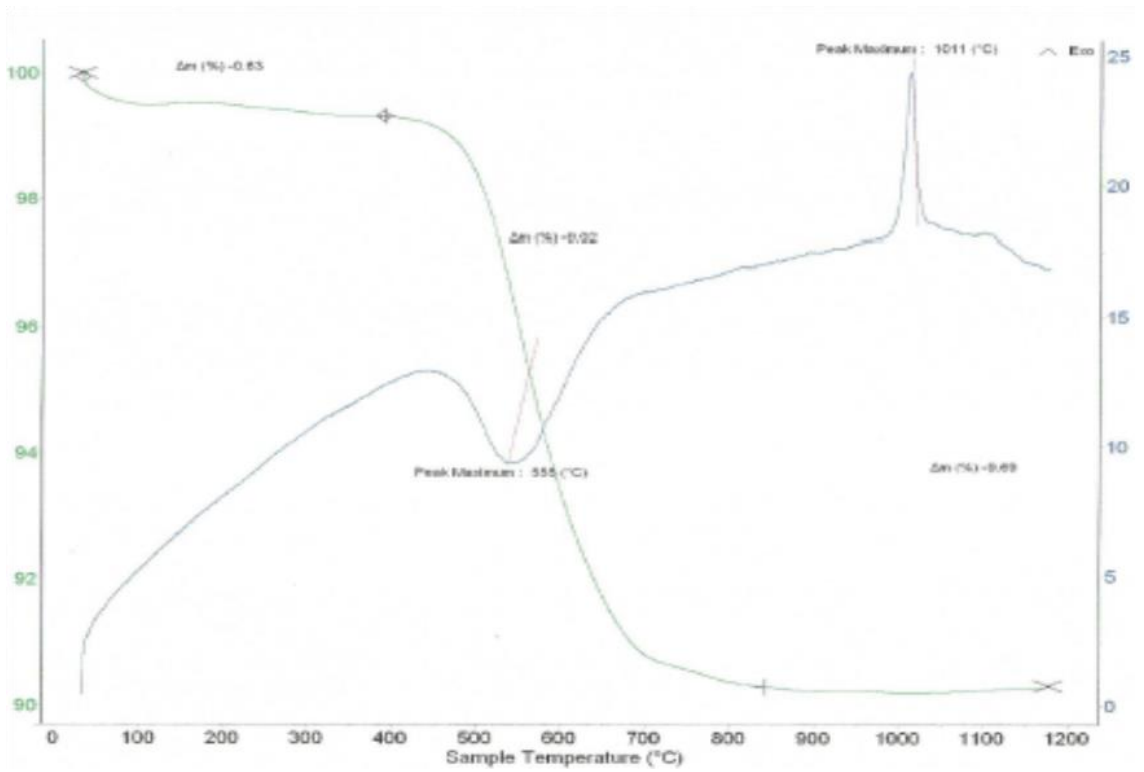
Şekil 4.14. K-2 Kaolen STA grafiği



Şekil 4.15. CC 31 Kaolen STA grafiği



Şekil 4.16. MB-A Kaolen STA grafiği



Şekil 4.17. CAMP S-4 Kaolen STA Grafiği

CAMP S4 ve CC31 kaolenlerinde hidromika gözlenmektedir. Endotermik pikin altında kalan alan kaolenin tane boyu ve paketlenme dereceleri hakkında bilgi verir.

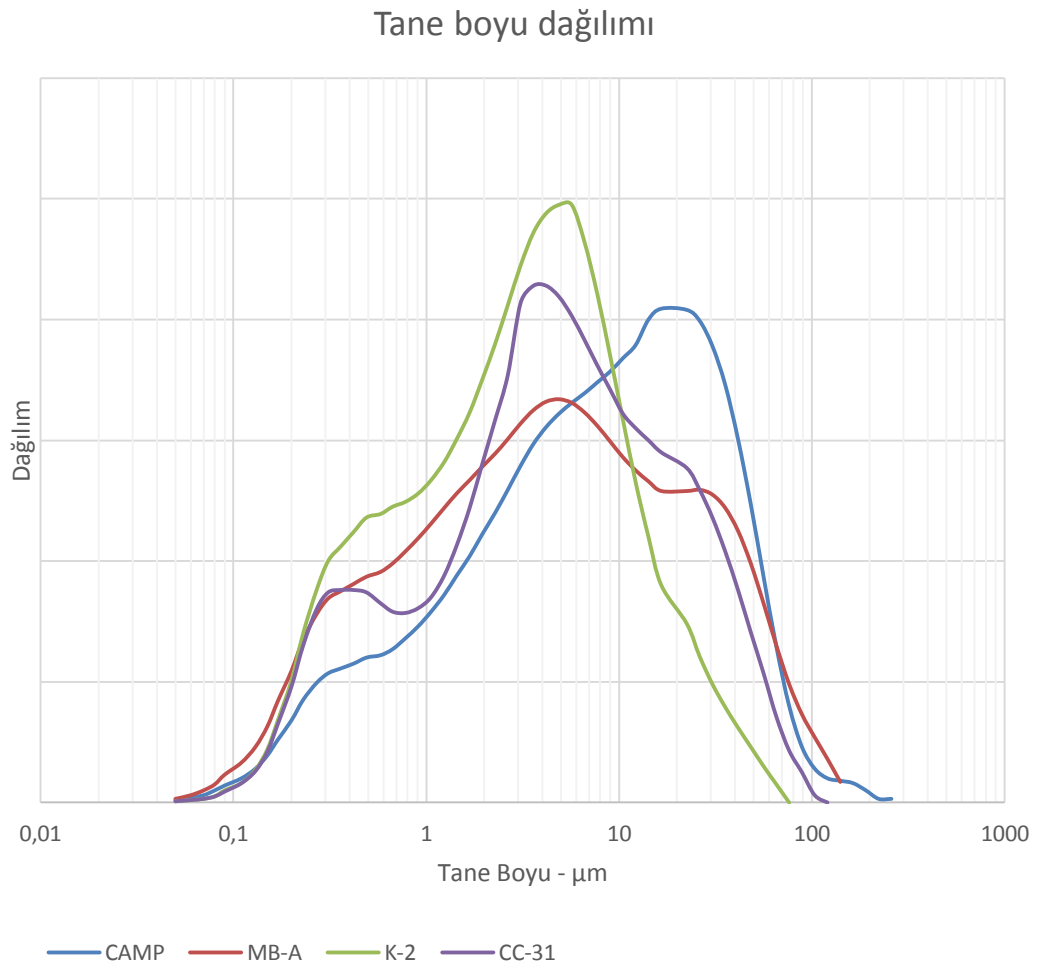
En ince tane boyu K-2 kaolenedir. K-2 kaolende ekzotermik pikin 1011°C'ye kayması kaolenin iyi kristallendiği gösterir. İyi kristallenmiş kaolenlerde spinel faz daha geç oluşur.

4.1.2. Kaolenlerin Fiziksel Özellikleri

Kaolenlerin fiziksel özellikleri olarak tane boyu, spesifik yüzey alanı arasındaki farklar incelenmiştir.

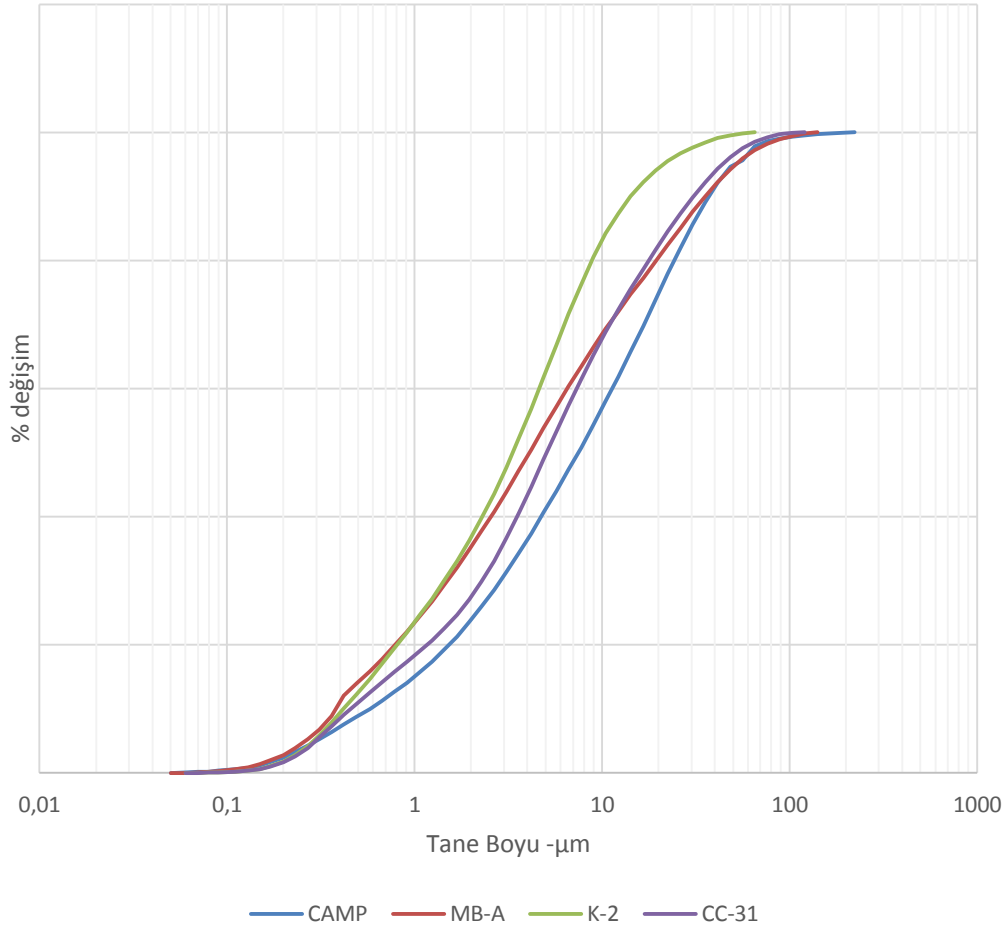
4.1.2.1. Tane Boyu Dağılımı Analizi Sonuçları

Kaolen numunelerin tane boyu Malvern Mastersizer ile ölçülmüştür. Ölçüm sonrasında kümülatif eğrileri , % dağılımları çıkarılmıştır.



Şekil 4.18. Kaolenlerin tane boyu dağılımı

Kümülatif Analiz



Şekil 4.19. Kaolenlerin kümülatif tane boyu analizi

Yukarıdaki grafikler aşağıdaki tabloda özetlenmiştir. D_{10} çamurun %10'un tane boyu, d_{50} ortalama tane boyu; d_{90} % 90'ının geçtiği tane boyudur. Tane boyu dağılım grafikleri değerlendirilmesinde $10\mu\text{m}$ altı % miktar kil + kaolen ve kaolen boyutundaki kuars mineralleri olarak değerlendirilir. Tek tip ve aynı boyuta sahip malzemelerde çan eğrisi tek tepeli ve genişliği dardır. Çan eğrişinde iki veya daha fazla tepe farklı malzemelerin göstergesidir. En ince tane boyuna sahip K-2 Kaolendir. CC 31 kaolen içini belirgin iki tepe kaolen ve hidromika grubunun çamur süspansiyonunda farklı davranışlar gösterdiği söylenebilir. CAMP S-4 'de tepe noktasının iri tane boyuna kayması kil minerallerinin daha az olduğu şeklinde yorumlanabilir. Kümülatif analiz eğrilerinin de en kaba taneli yapının CAMP S-4 olduğunu göstermektedir. MB-A ve CC31 hemen hemen aynı tane boyutuna sahiptir. Fiziksel özelliklerinin de aynı olması beklenir.

Çizelge 4.7. Kaolenlerin tane boyu özellikleri

	Tane boyu (µm)		
	d 10	d50	d90
K-2	0,42	3,35	14,21
CC-31	0,46	5,07	30,73
MB-A	0,42	4,78	41,32
CAMP S-4	0,67	8,68	43,16

4.1.2.2. SSA Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Spesifik Yüzey Alan ölçümleri Strolein Area MAT II cihazında yapılmıştır. Ölçüm sonucu aşağıdaki çizelgede özetlenmiştir:

Çizelge 4.8. Kaolenlerin SSA ölçümleri

	K-2	CC -31	MB-A	CAMP S-4
Yüzey Alan (m ² / g)	15,89	18,92	18,56	5,416

Yüzey alan tayini bize numunenin tane şekli hakkında bilgi verir. Doğal olarak her tane küre ya da masif prizmalar şeklinde değildir. Nano ya da mikro boşluklar taneciğin içinde mevcuttur. Kaolen yapısındaki tekrarlanan tetrahedral tabakaların arasındaki 7,8 °A ‘luk boşluklar vardır. Bu boşlukları sıvı azot gazı gibi küçük moleküller doldurabilir. B.E.T denklemi bu taneciklerin yüzeylerinin bir katman azot gazı ile sarılması prensibine dayanır. Böylece taneciklerin kapladıkları alan çıkarılmış olur. Literatürde bazı mineraller için yüzey alanları belirlenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan kaolen numuneleri için MB-A ve CC31’de hidromika yapılarının olması yüzey alanı arttırmıştır. Çünkü bu yapılarda tekrarlanan katmanlar daha büyük yüzey alanı getirir. Kuars miktarı arttıkça yüzey alanı düşer. CAMP S-4 ‘ün yüzey alanının düşük olmasının sebebi içindeki kuars miktarıdır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan K-2, CC-31, MB-A ve CAMP S-4 kaolenlerin fiziksel ve kimyasal analizleri tamamlandığında metakaolen elde etme çalışmalarına başlanmıştır.

4.2. Metakaolen İçin Optimum Elde Edilme Şartları

İmerys Firmasının ticari metakaolen eldesinde kullandığı kaolen numunesi, metakaolen eldesindeki optimum şartların belirlenmesinde kullanılmıştır.

MK 750 metakaolen eldesinde kaolinitik kil kullanılmaktadır. Kaolinitik kilin 750°C’de ısıtılması ile elde edildiğı için MK 750 olarak isimlendirilmiştir. Kullanılan kaolinitik kilin kimyasal analizi Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Kullanılan kaolenin % 45’i 2 µm altı boyutta olup, ortalama tane boyu 2,59 µm’dur. Spesifik yüzey alan değeri 22,74 m²/g ‘dır. MK 750 metakaolenin % 35’i 2µm altında, ortalama tane boyu 3,70 µm’dur. MK750’nin spesifik yüzey alan değeri 13,70 m²/g ölçülmüştür.

Çizelge 4.9. MK 750 eldesinde kullanılan kaolenin kimyasal analizi

	K.K.	SiO₂	Al₂O₃	TiO₂	Fe₂O₃	CaO	MgO	Na₂O	K₂O
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Kaolen	14,19	44,97	38,58	0,09	0,29	0,01	0,01	0,08	0,29

MK 750 değerleri referans alınarak, bu değerlere ulaşmak hedeflenmiştir. Metakaolen elde etmek için laboratuvar tipi CARBOLİTE HTC 14/30 programlanabilir fırın kullanılmıştır. Kaolenin dehidroksilasyon sıcaklığı 500 -550 °C arasında başlar. STA grafiğinden endotermik pikin bittiğı sıcaklık 680°C olarak gözlenmiştir. Bunun için metakaolen eldesi için uygun sıcaklık 700°C olarak belirlenmiştir. Numuneler 20-50°C /dk iki farklı ısıtma hızıyla 700°C’ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 4-6-8-10-12 saat tutulmuştur. Elde edilen ısıtılmış numunelerden SSA analizi yapılmıştır (Çizelge 4.10)

Sonuçlar incelendiğinde 700°C sıcaklığa 20°C/dk ısıtma hızıyla ve bu sıcaklıkta 8 saat bekletilmekle SSA değerinin 13,50 m²/g olduğu görülmüştür. Standart MK 750 ‘nin SSA değeri 13,10 m²/g bulunmuştur.

Çizelge 4.10. Kaolenin farklı ısıtma hızı ve sürelerde SSA değişimi

	20 °C/dk	50 °C/dk
2 h	18,2	19,74
4 h	17,11	18,88
6 h	15,42	17,86
8 h	13,5	16,05
10 h	10,00	13,75

4.3. Metakaolen Karakterizasyonları

Kaolenlerin 700°C 8h ısıtılmasıyla elde edilen metakaolenlerin karakterizasyonlarında XRD, FTIR, SEM, SSA ve taneboyu dağılım teknikleri kullanılmıştır.

4.3.1. SSA Analiz Sonuçları

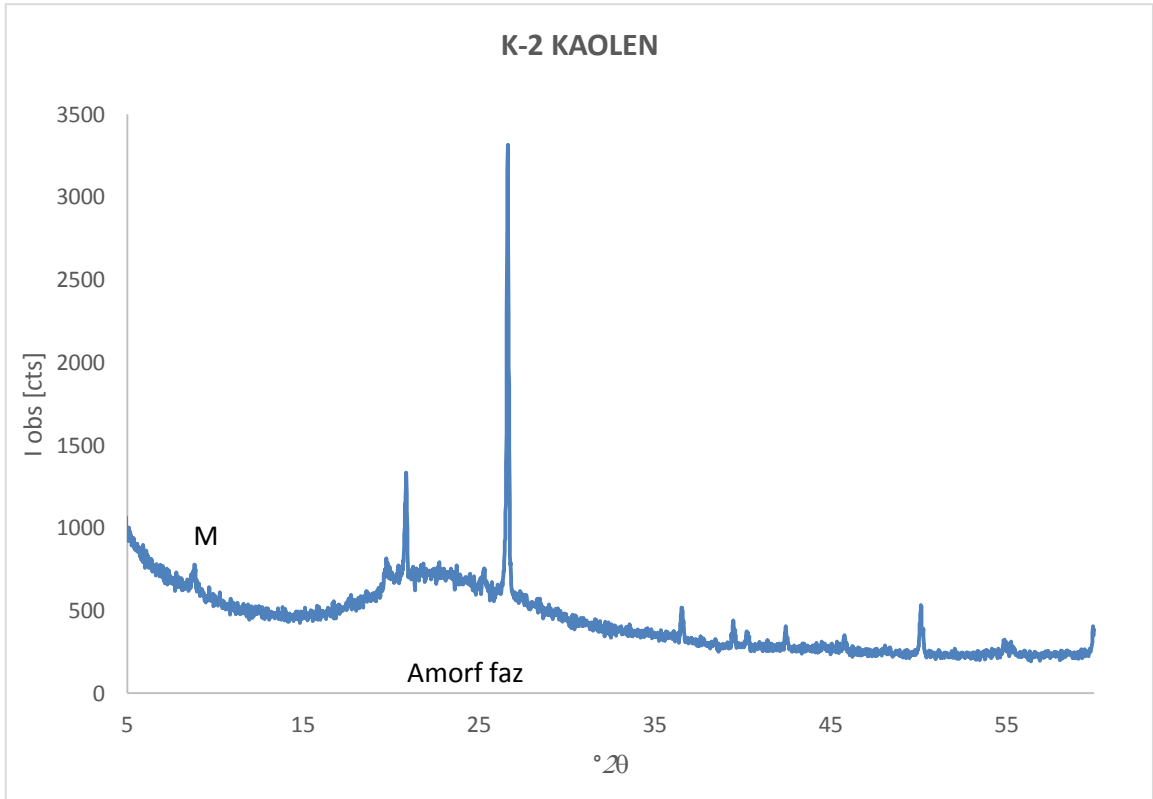
Bu çalışmada kullanılan kaolenlerin, metakaolene dönüştürülmesiyle yüzey alanlarında oluşan fark Çizelge 4.11’de gösterilmiştir. 700°C’de 8h ısıtma işlem görmesine rağmen yüzey alanlarında büyük değişim olmaması yapının amorf hale geldiğini göstermektedir. Meta kaolen oluşumu tabakalardan ayrılan H₂O moleküllerinin yeri boş kalır. N₂ gibi küçük çaplı molekül bu boşlukları doldurabilir. Sıcaklık ve bekleme süresi artarsa SSA değeri küçülür. Bu da yapının spinel ya da mullite dönüştüğünün göstergesidir.

Çizelge 4.11. Kaolenlerin orijinal ve 700°C 8h ısıtıldığında SSA değişimi

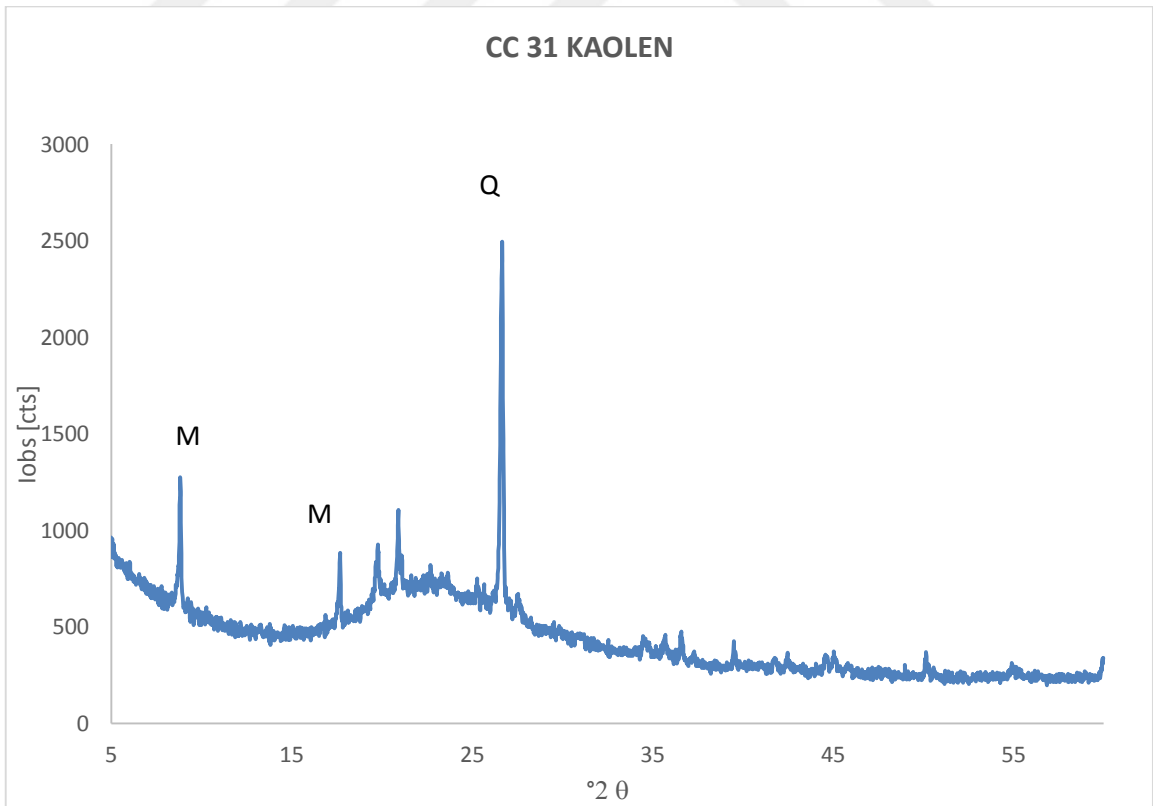
	Yüzey Alan (m²/g)					
	MK 750	L05	K-2	CC-31	MB-A	CAMP S-4
ORJ	13,1	10,57	15,89	18,92	18,56	5,416
700°C 8h			15,78	17,75	17,11	5,040

4.3.2. XRD Analiz Sonuçları

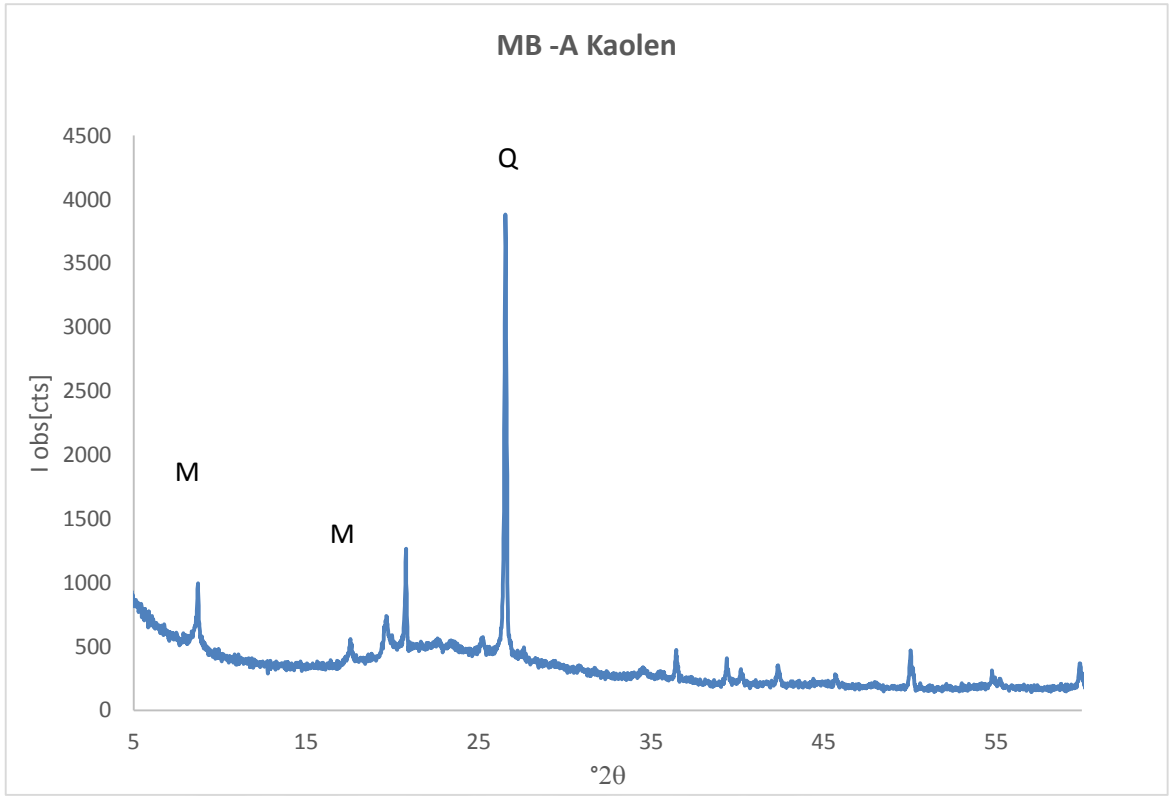
Kaolen numunelerinin 700°C 8h ısıtılması ile elde edilen yapılara ait XRD grafikleri aşağıda sıralanmıştır.



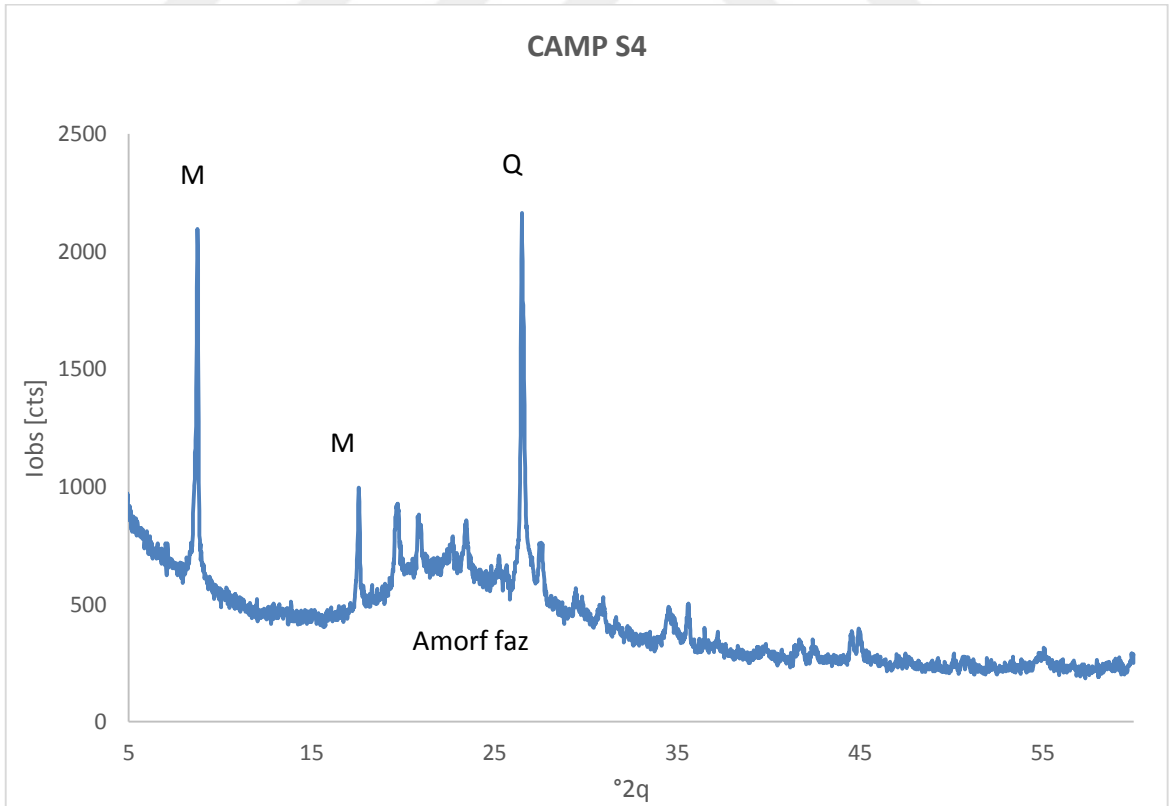
Şekil 4.20. K-2 Kaolen için 700°C 8h bekletilmiş numunenin XRD grafiği



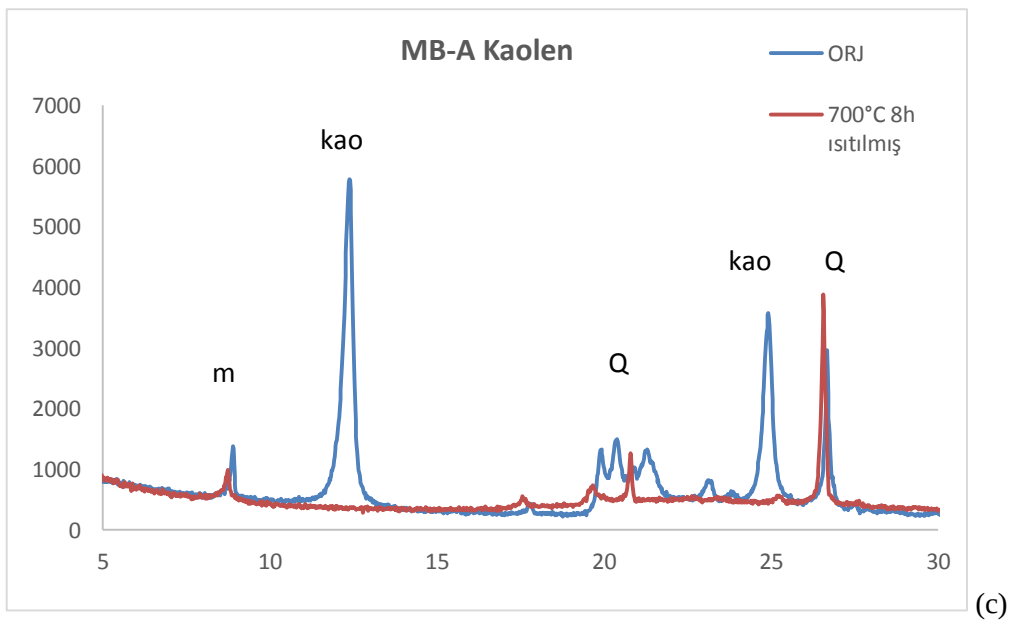
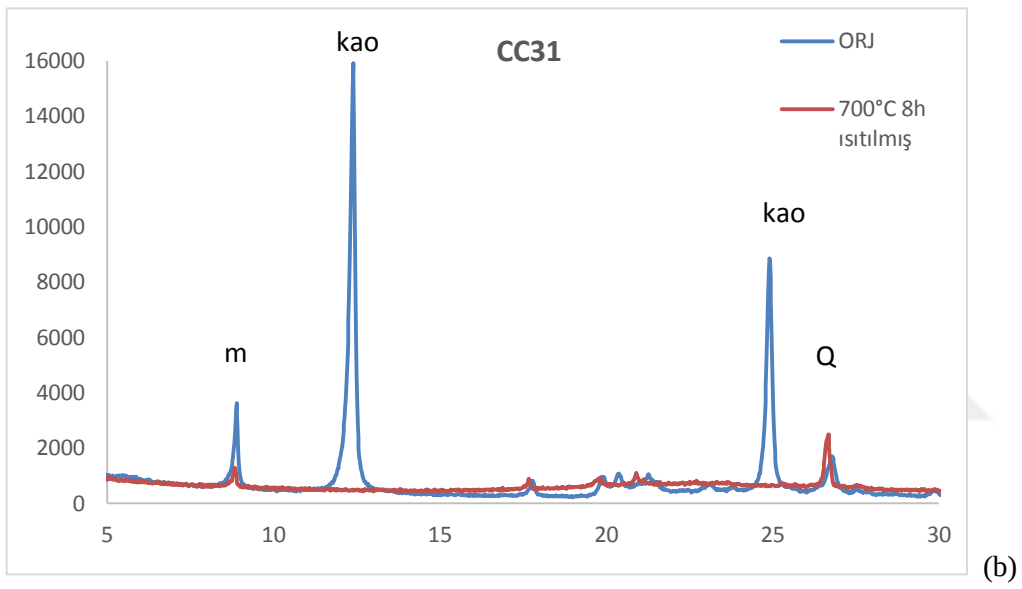
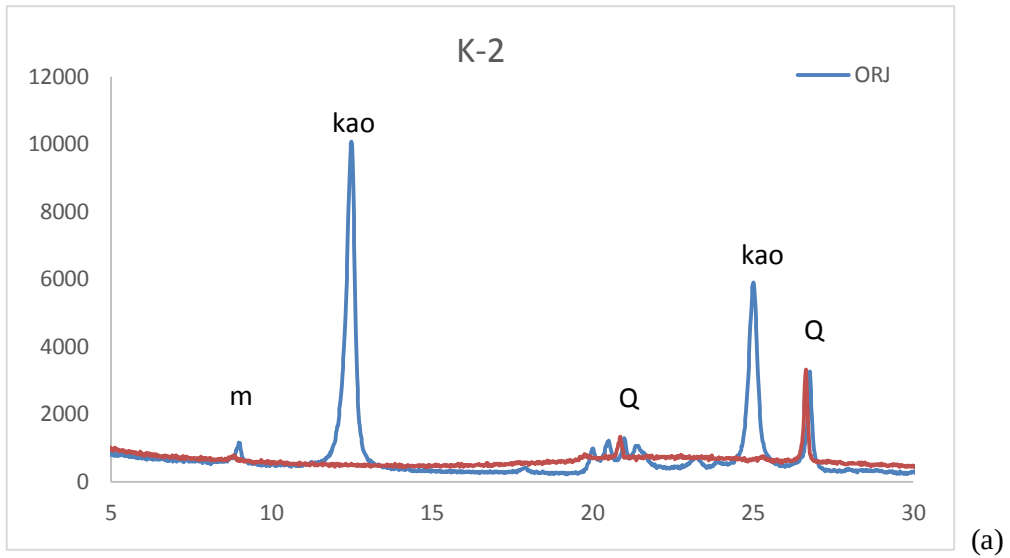
Şekil 4.21. CC 31 Kaolen için 700°C 8h bekletilmiş numunenin XRD grafiği

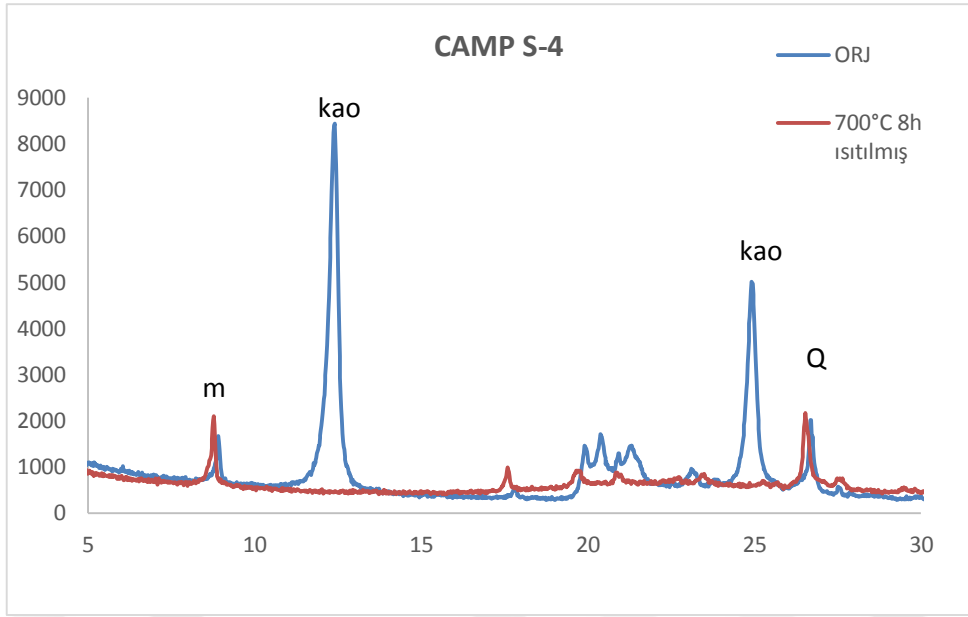


Şekil 4.22. MB-A Kaolen için 700°C 8h bekletilmiş numunenin XRD grafiği



Şekil 4.23. CAMP S-4 Kaolen için 700°C 8h bekletilmiş numunenin XRD grafiği





(d)

Şekil 4.24. Kaolenlerin ORJ ve 700°C 8 h ısıtılmış karşılaştırma grafikleri a:K-2, b:CC-31 c:MB-A, d: CAMP s-4

Metakaolen oluşum sırasında kaolen yapısının amorf dönmesi beklenir. Karşılaştırma grafiklerinde görüldüğü gibi kaolen pikleri tamamen kaybolmuştur. Kuars piklerinde değişim gözlenmemiştir. Metakaolen elde edilmesi çalışmasında hidromika grubu minerallerinin bozulmaması beklenir. CAMP S-4 'de hidromika pikinin değişmediği, CC-31 ve MB-A kaolende küçüldüğü görülmüştür. Buradan hidromika tiplerinin aynı olmadığı onun içinde sıcaklık karşısında aynı davranışta olmadığı sonucuna varılır. Kaolinit, hidromika, kuars alanlarındaki değişim ve oluşan amorf fazın alanı Çizelge 4.12'de verilmiştir.

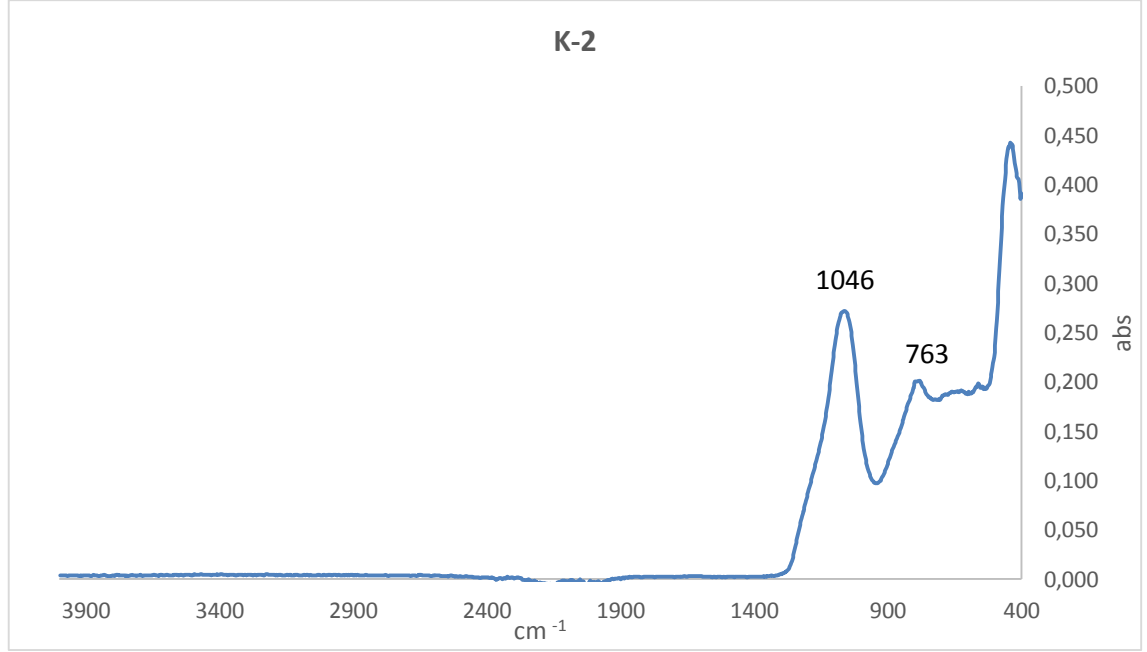
Çizelge 4.12. Kaolinit, hidromika, kuars alanlarındaki değişim ve amorf faz oluşumu

	Kaolinit (br ²)		Hidromika (br ²)		Kuars (br ²)		Amorf Faz (br ²)	
	ORJ	700°C 8h ısıtılmış	ORJ	700°C 8h ısıtılmış	ORJ	700°C 8h ısıtılmış	ORJ	700°C 8h ısıtılmış
K-2	9918	-	1144	258	3124	3159	-	7658
CC-31	11908	-	3315	1039	2494	2446	-	8125
MB-A	5764	-	1093	981	3594	3619	-	5678
CAMP S-4	8241	-	1541	1400	1674	1794	-	4789

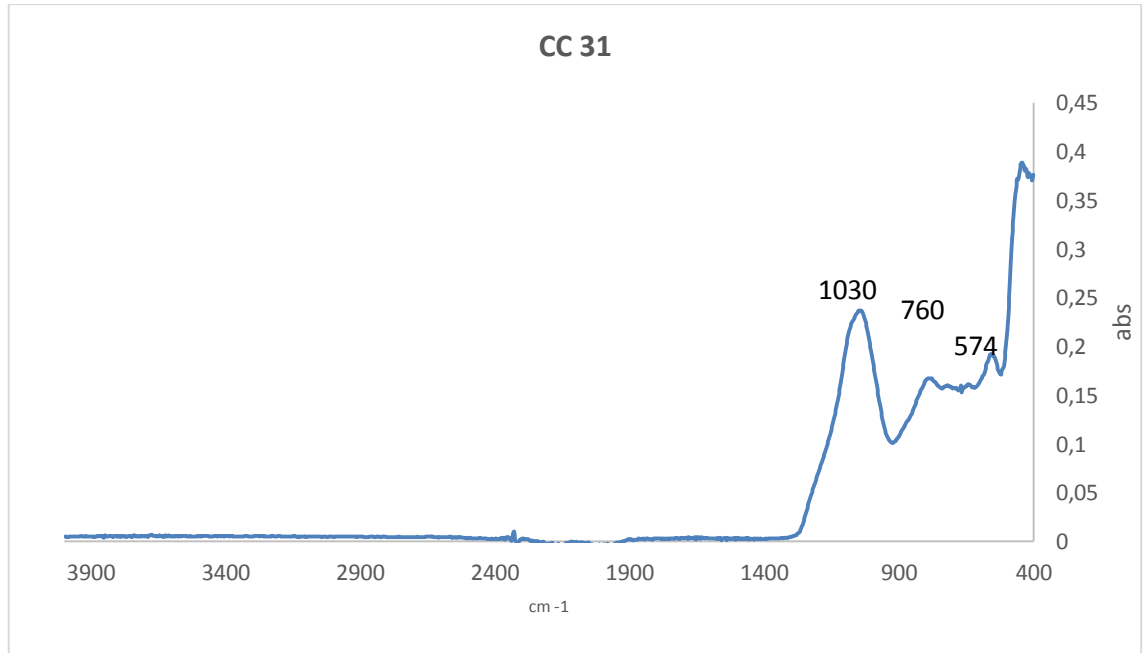
XRD grafiklerinden oluşan amorf yapının tepe noktası okunabilir. Metakaolen oluşumunda tepe noktası yaklaşık 22-23°2 θ 'dır.

4.3.3. FTIR Analiz Sonuçları

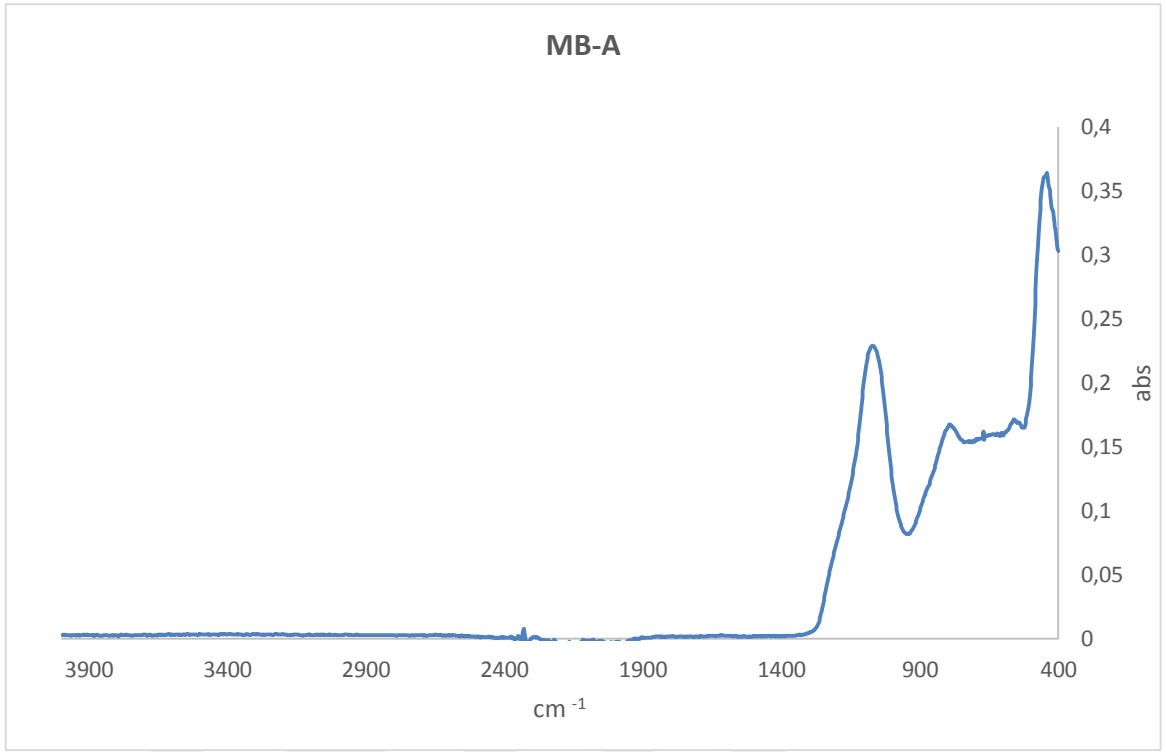
700° 8h ısıtılarak oluşturulan metakaolenlerin FTIR grafikleri Şekil 4.25 – Şekil 4.26- Şekil 4.27 –Şekil 4.28’ de verilmiştir.



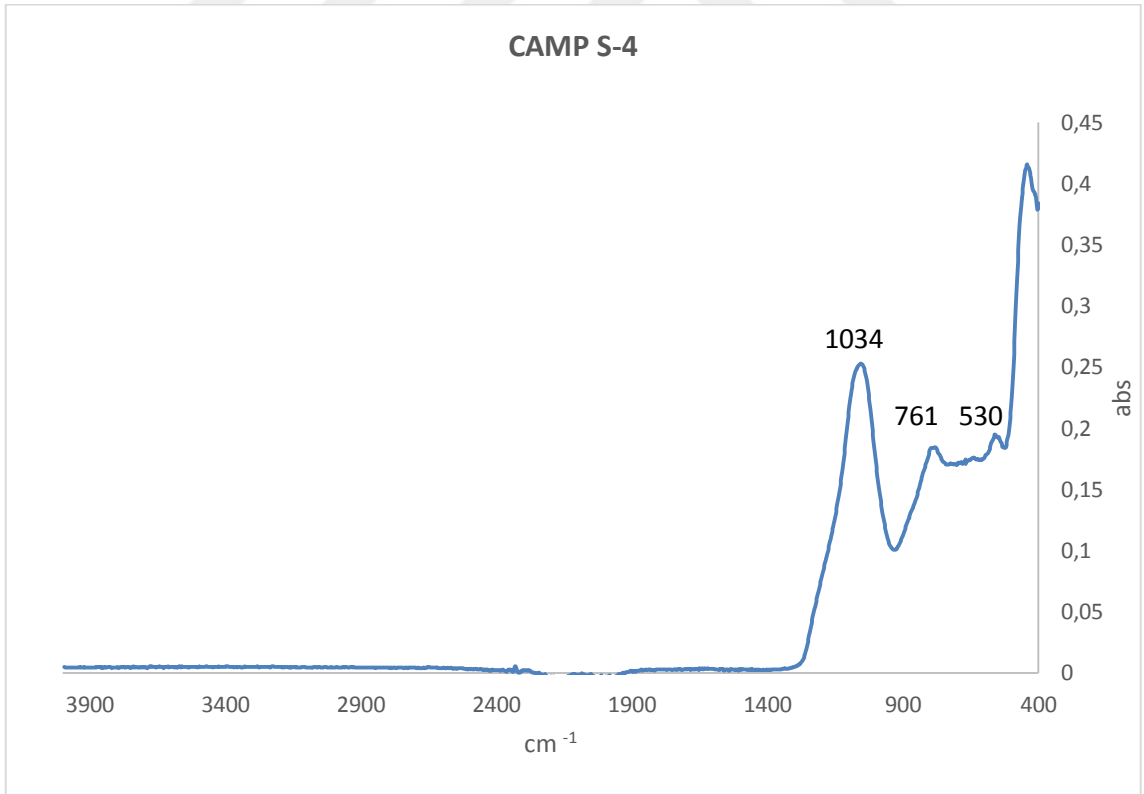
Şekil 4.25. K-2 Metakaolen FTIR grafiği



Şekil 4.26. CC 31 Metakaolen FTIR grafiği



Şekil 4.27. MB-A Metakaolen FTIR grafiği



Şekil 4.28. CAMP S-4 metakaolen FTIR grafiği

Kaolenlerin orijinal ve 700°C 8h ısıtılmış grafikleri karşılaştırıldığında 3750-3500 cm⁻¹ arasında gözlenen hücre içi OH gerilme piklerinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu grup pikler kaolen yapısındaki oktahedral ve tetrahedrallarının arasındaki yapıdır. Yapıdan H₂O gruplarının ayrıldığı oksijen çift bağlarının olduğu bulgusuna varılabilir.

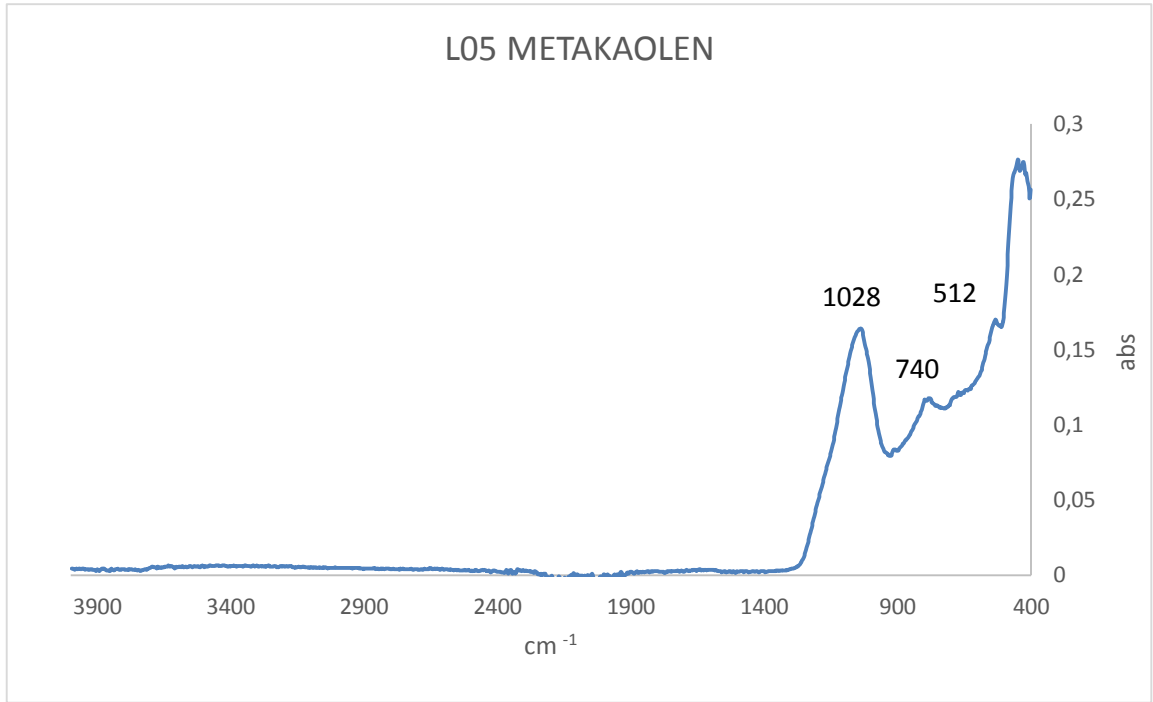
Metakaolen ve daha sonra jeopolimer oluşumundan sonra FTIR değerlendirmesi için Barbosa ve arkadaşları (2000)'nin çalışmalarındaki değerlendirmeden yararlanılabilir (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13. Metakaolen ve Jeopolimer oluşumu için FTIR değerlendirme tablosu

Bağlar	bant cm ⁻¹	Açıklama
Si-O	1080-1100	simetrik titreşim
Si(Al)-O	1008	asimetrik titreşim
Al-OH	914	6 koordinasyon Al-O gerilme titreşimi
Si-OH	840	Eğilme titreşimi
Al-O	798	4 koordinasyon Al-O gerilme titreşimi
Si-O	694	simetrik gerilme titreşimi
Si-O-Al	640	Eğilme titreşimi
Si-O	469	Düzlem içi eğilme titreşimi

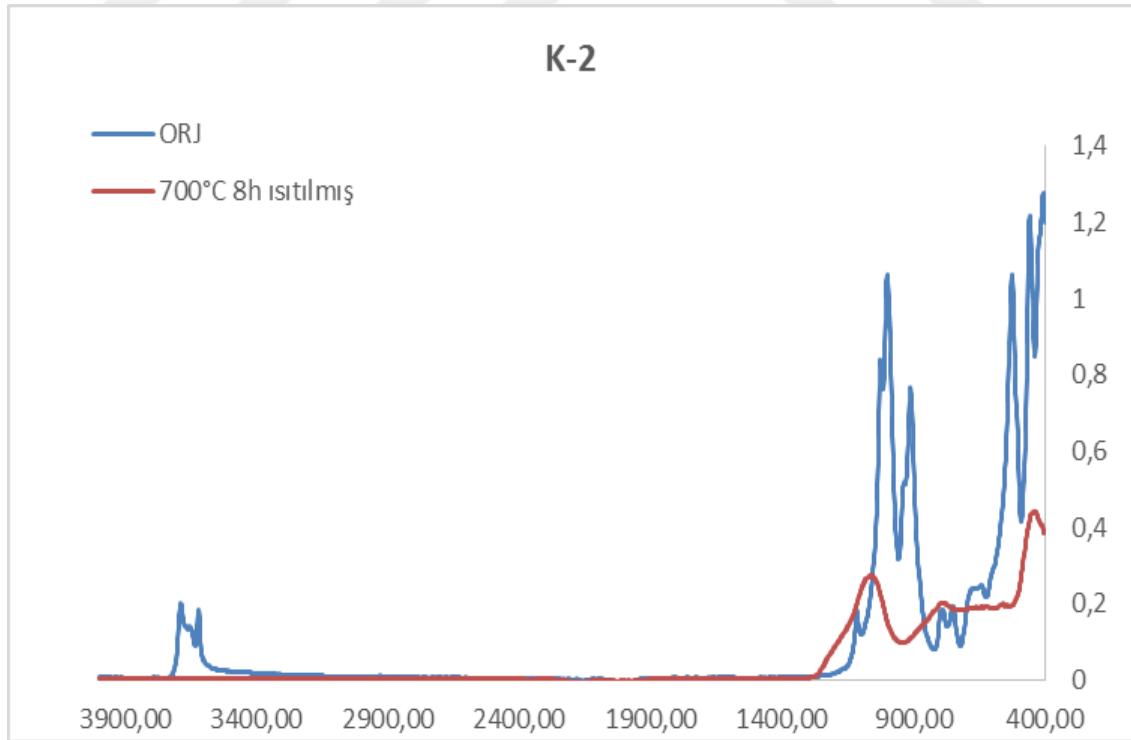
Metakaolen için 1200- 400 cm⁻¹ parmak izi bölgesi yorumlanır. Isıtma işlemi sonunda FTIR spektrumunda üç genişlemiş bant gözlenir. 950 -1250 cm⁻¹ ve 420-500 cm⁻¹ bantları Si-O-Si ve Si-O-Al bağlarının iç gerilmesinden oluşur. Yaklaşık 800 cm⁻¹'de geniş bant tetrahedrallardaki Al -O gerilme titreşimleridir.

Çalışmalarda referans olarak kullanılan L05 Metakaolen'e ait FTIR analizi yapılmıştır. L05 metakaolen grafiğinde de 3750 -3500 cm⁻¹ bandı piklerinin görülmemektedir. 1023-740 -512 cm⁻¹'de pikler gözlenmektedir.

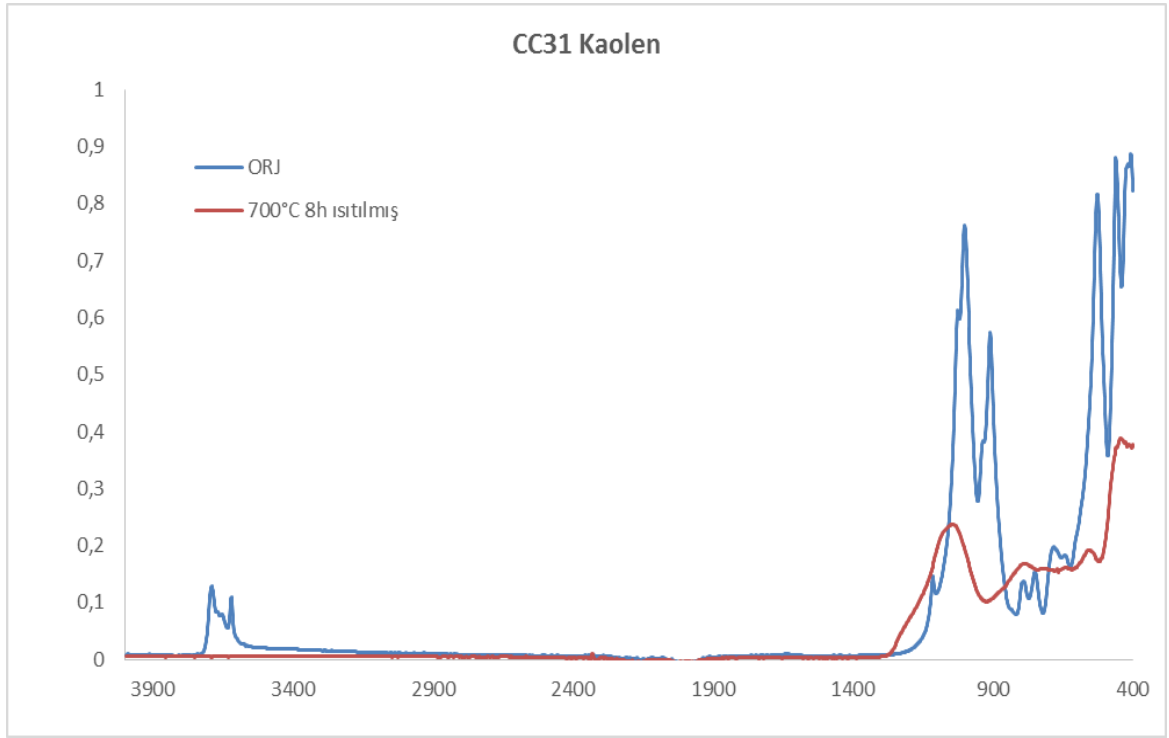


Şekil 4.29. L05 Metakaolen FTIR grafiği

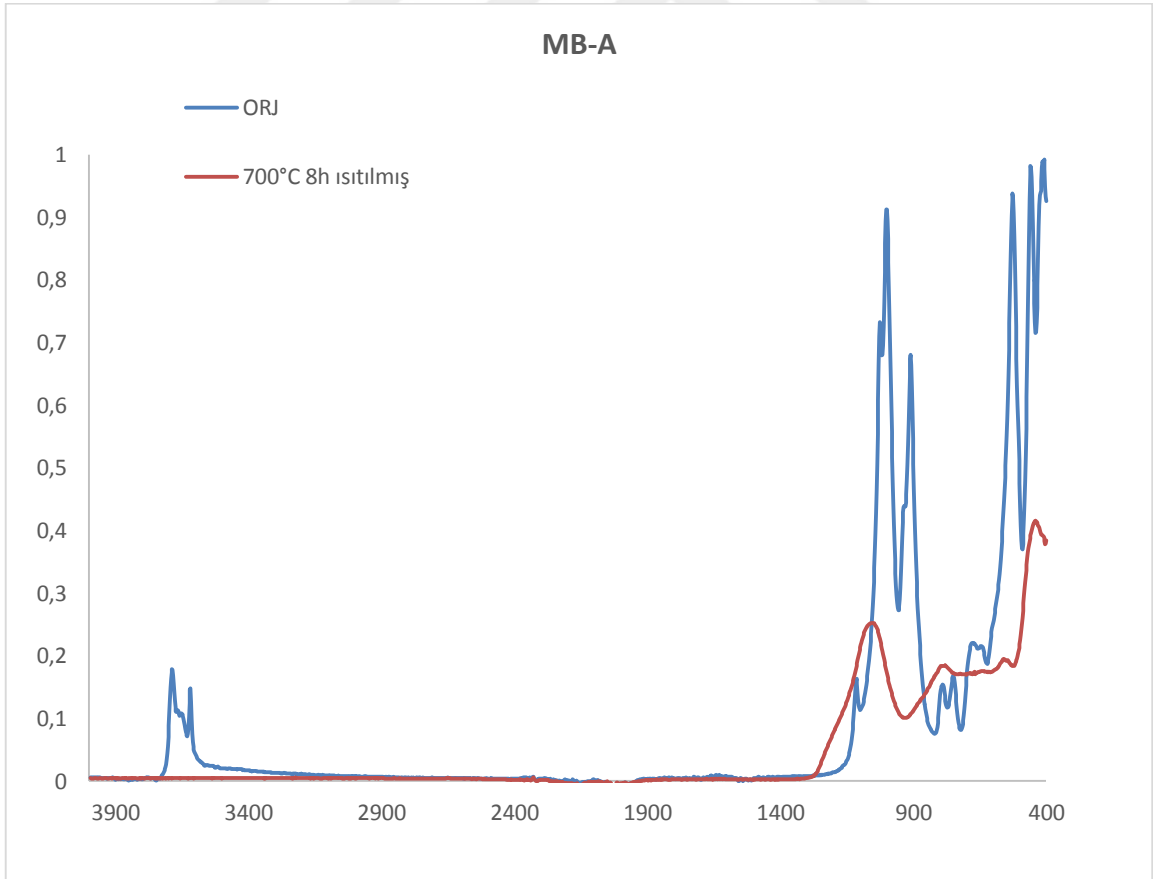
Orijinal ve 700°C 8h ısıtılmış kaolenlerin FTIR karşılaştırma grafikleri Şekil 4.30 – Şekil 4.31 – Şekil 4.32 – Şekil 4.33’de verilmiştir.



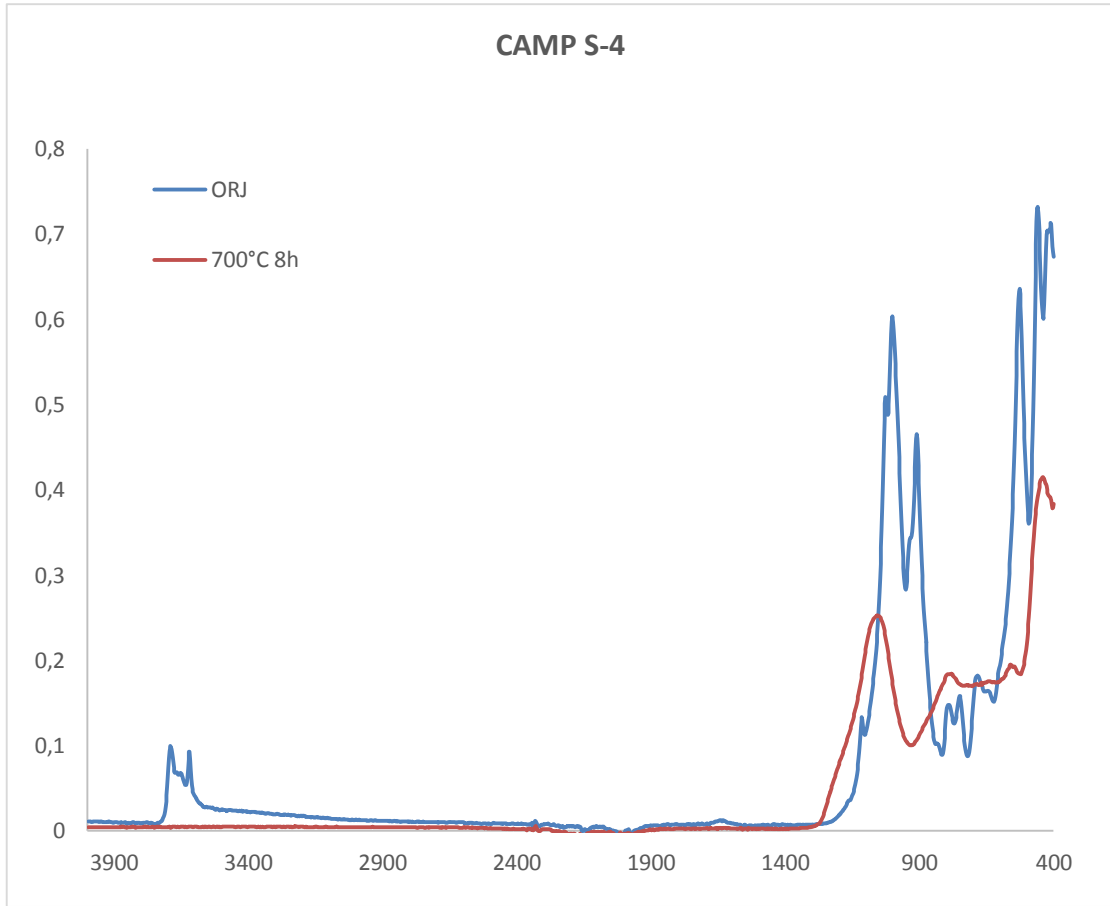
Şekil 4.30. K-2 Kaolen ORJ ve 700°C 8h ısıtılmış FTIR karşılaştırma grafiği



Şekil 4.31. CC 31 kaolen ORJ ve 700°C 8h ısıtılmış FTIR karşılaştırma grafiği

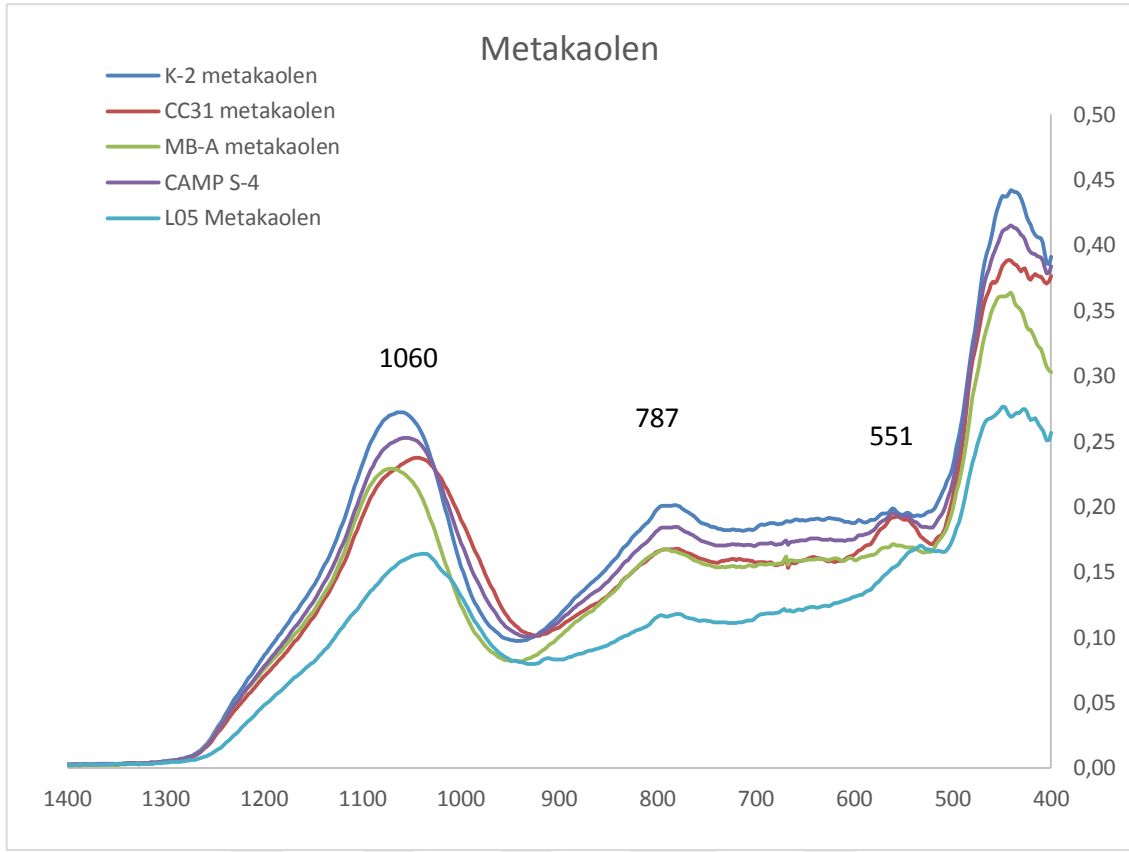


Şekil 4.32. MB-A Kaolen ORJ ve 700°C 8h ısıtılmış FTIR karşılaştırma grafiği



Şekil 4.33. CAMP S-4 Kaolen ORJ ve 700°C 8h ısıtılmış FTIR karşılaştırma grafiği

700°C 8h ısıtılmış kaolen numuneleri ve standart olarak kabul edilen L05 metakaolenlerin parmak izi bölgesi karşılaştırma grafiği Şekil 4.34 'de gösterilmiştir. Kaolinit ve metakaolen yapılarında 1080 -1100 cm⁻¹ bantları aynı kalır. 790 cm⁻¹'de güçlü yapı Al-O ve Si-O bağlarını göstermektedir. 540 cm⁻¹ bandı Si-O-Al bağlarından kaynaklanmaktadır. Grafikler incelendiğinde CC 31 kaoleninde Si-O-Al iç gerilme pikinin kuvvetli olduğu görülür. K-2 ve MB-A metakaolenlerinde Si-O-Al gerilmesi daha azdır.



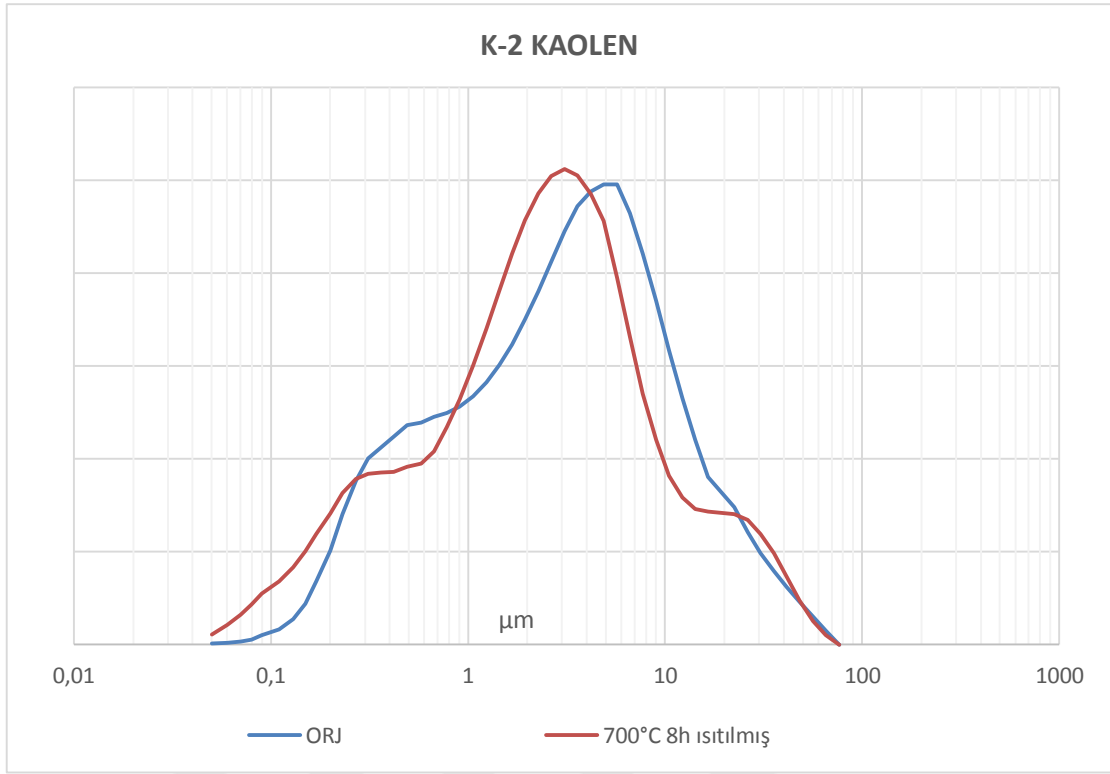
Şekil 4.34. Standart ve kaolenlerden hazırlanmış metakaolenlerin parmak izi bölgesi karşılaştırması

4.3.4. Tane Boyu Dağılım Çalışması

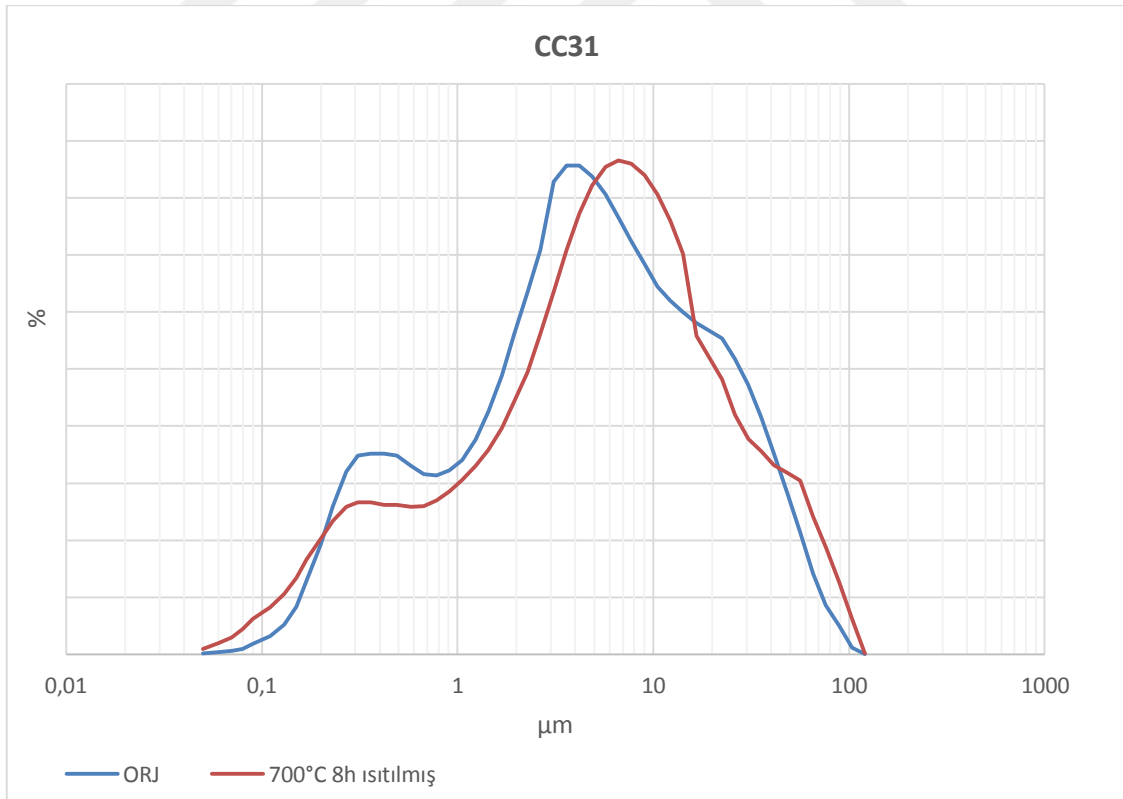
Kaolenlerin metakaolene dönüşmesi sırasında taneboyları dağılımında da değişimler olur. Termal işlem sonunda kaolinit yapısından H₂O grubunun ayrılmasıyla yapıda boyutsal değişim beklenir. Bu da yapısal parçalanmadan dolayı hacimsel küçülme olarak düşünülür. Bu değişimin belirlenmesinde Malvern Mastersizer Micro Plus ile ölçüm yapılmıştır.

K-2 kaolenden elde edilen metakaolende hacimsel küçülme gözlenirken, CC31 – MB-A ve CAMP S-4 kaolenlerde ortalama tane boyutu artmıştır. Bunun sebebi ısıtma işlemi sırasında aglomerasyonun oluşmasıdır. Aglomerasyon ortalama tane boyunu büyütür. Isıl işlem görmemiş kaolenin tane boyu ince ve % kaolen miktarı fazla ise aglomerasyon oluşmaz. Kaolen miktarı az ve ortalama tane boyu kaba ise aglomerasyon artar. Bunun sebebi kaolinit miktarı azalmış numunelerde kuars ve hidromika grubunun artmasıdır.

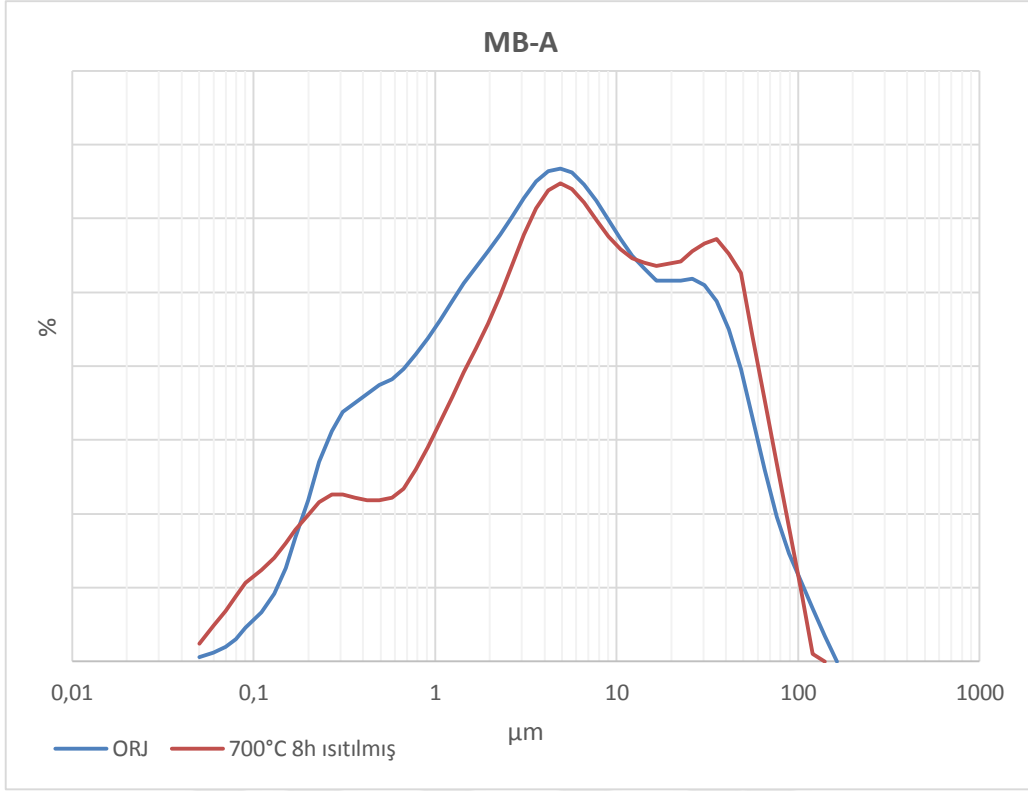
Kaolenlerin orijinal ölçümleri ile 700°C 8h ısıtılmış numunelerin boyut ölçümlerindeki farklar karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



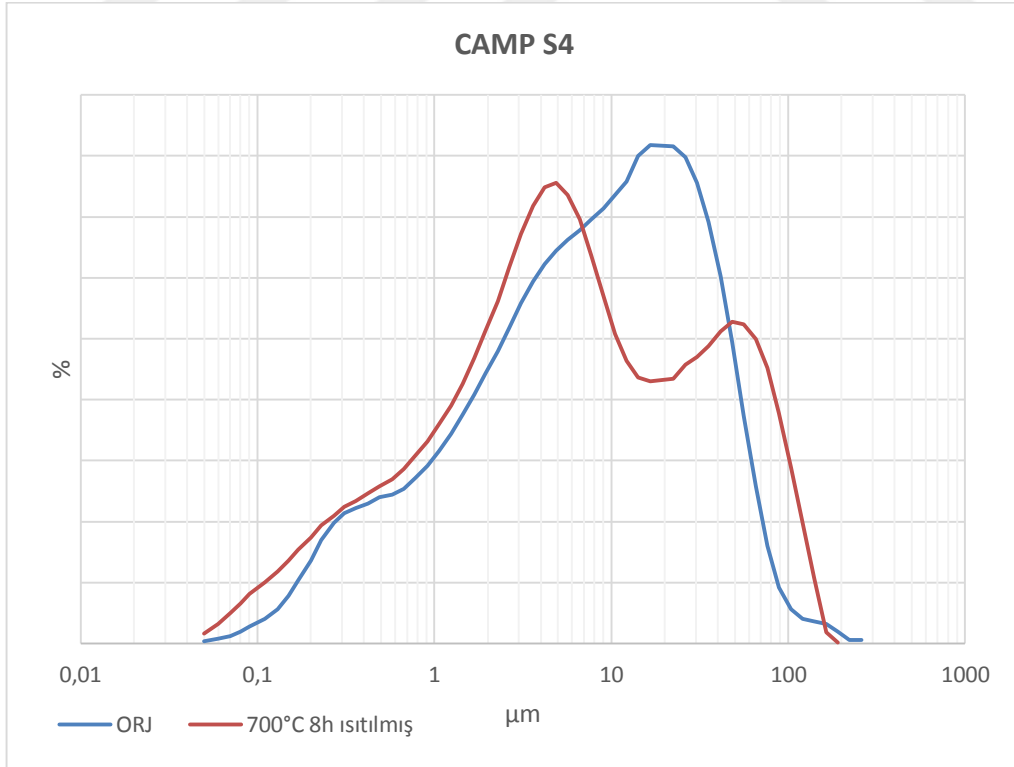
Şekil 4.35. K-2 kaolen için ORJ ve 700°C 8h ısıtılmış numune için tane boyu değişim grafiği



Şekil 4.36. CC 31 Kaolen için ORJ ve 700°C 8h ısıtılmış numune için tane boyu değişim grafiği



Şekil 4.37. MB-A kaolen için ORJ ve 700°C 8h ısıtılmış numune için tane boyu değişim grafiği



Şekil 4.38. CAMP S-4 kaolen için ORJ ve 700°C 8h ısıtılmış numune için tane boyu değişim grafiği

Kaolenlerin orijinal ve ısıtıl işlemle metakaolene dönüşmesinden sonra ortalama tane boyu değişimi Çizelge 4.14’te verilmiştir.

Çizelge 4.14. Tane boyu değişim tablosu

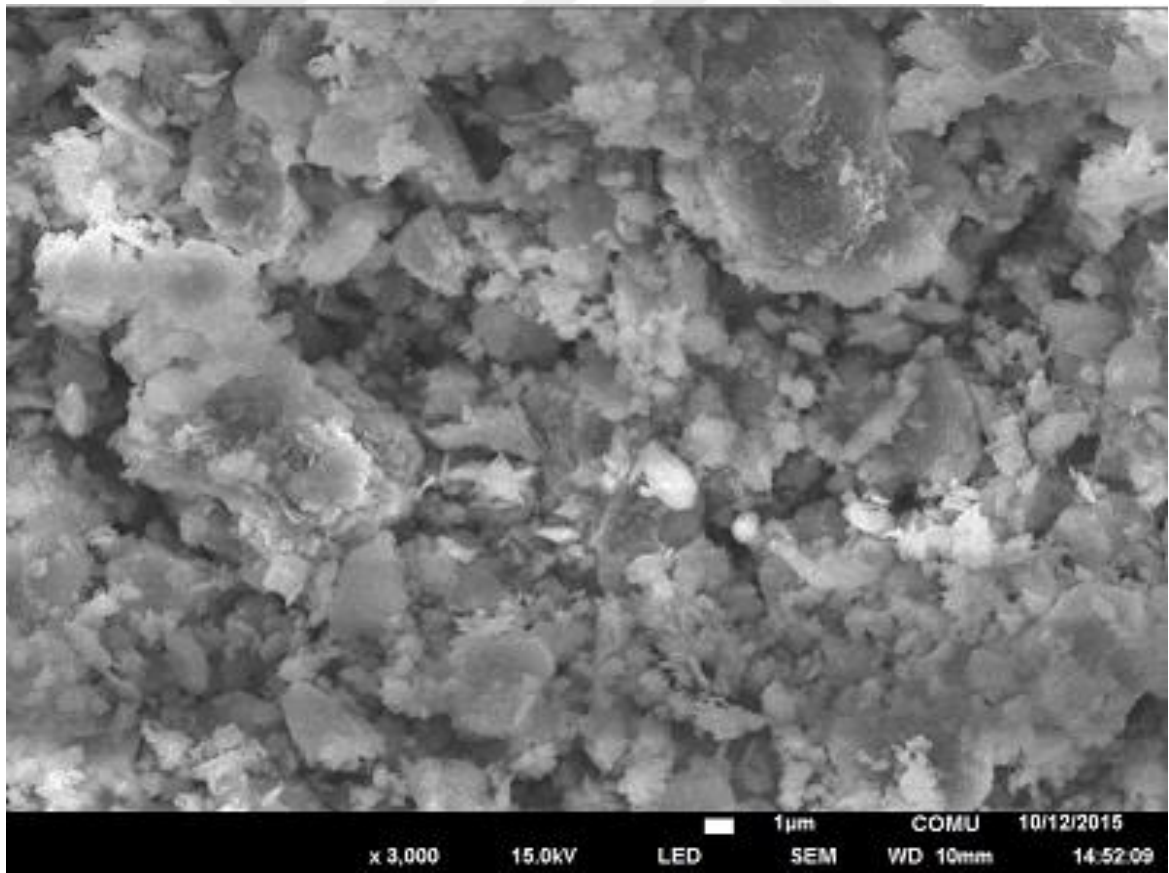
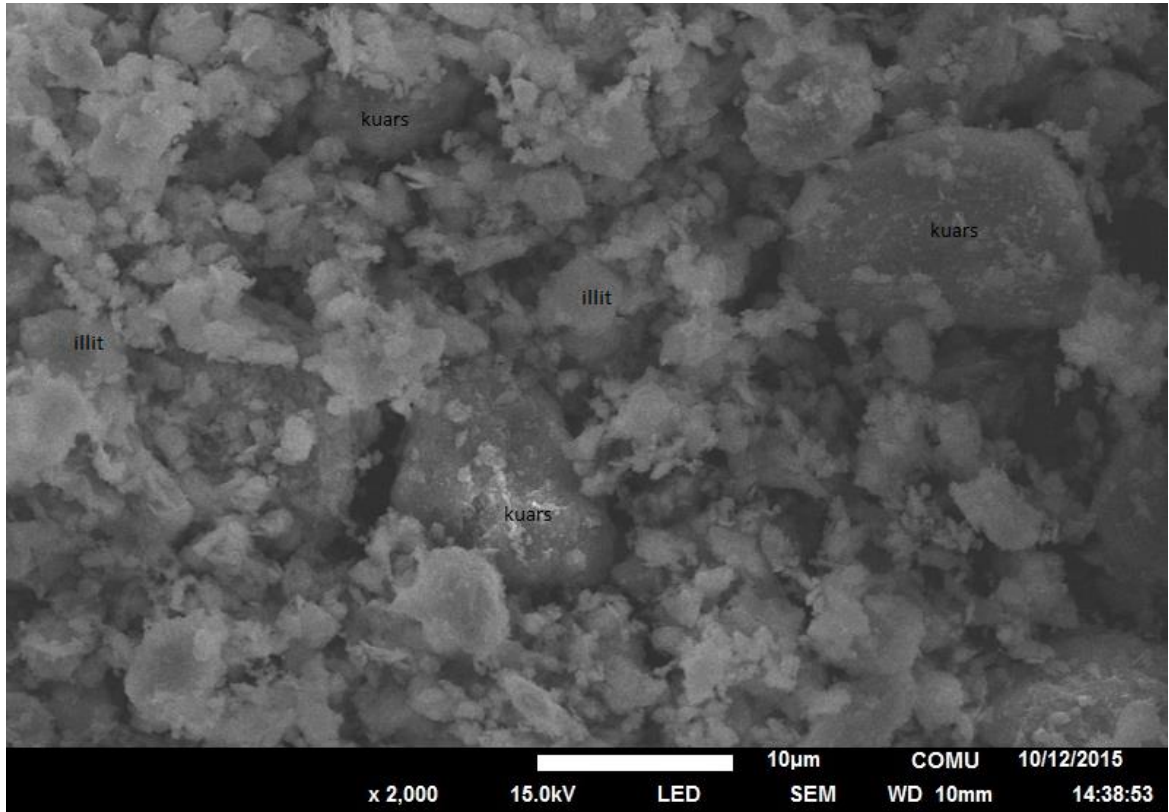
	Ortalama Tane Boyu (d50)	
	ORJ.	700 °C 8h ısıtılmış
L05 Metakaolen*	3,00	-
K-2	3,35	3,09
CC 31	5,07	6,63
MB-A	4,78	5,90
CAMP S-4	8,68	10,74

* Ürünün temininde standart beyandır.

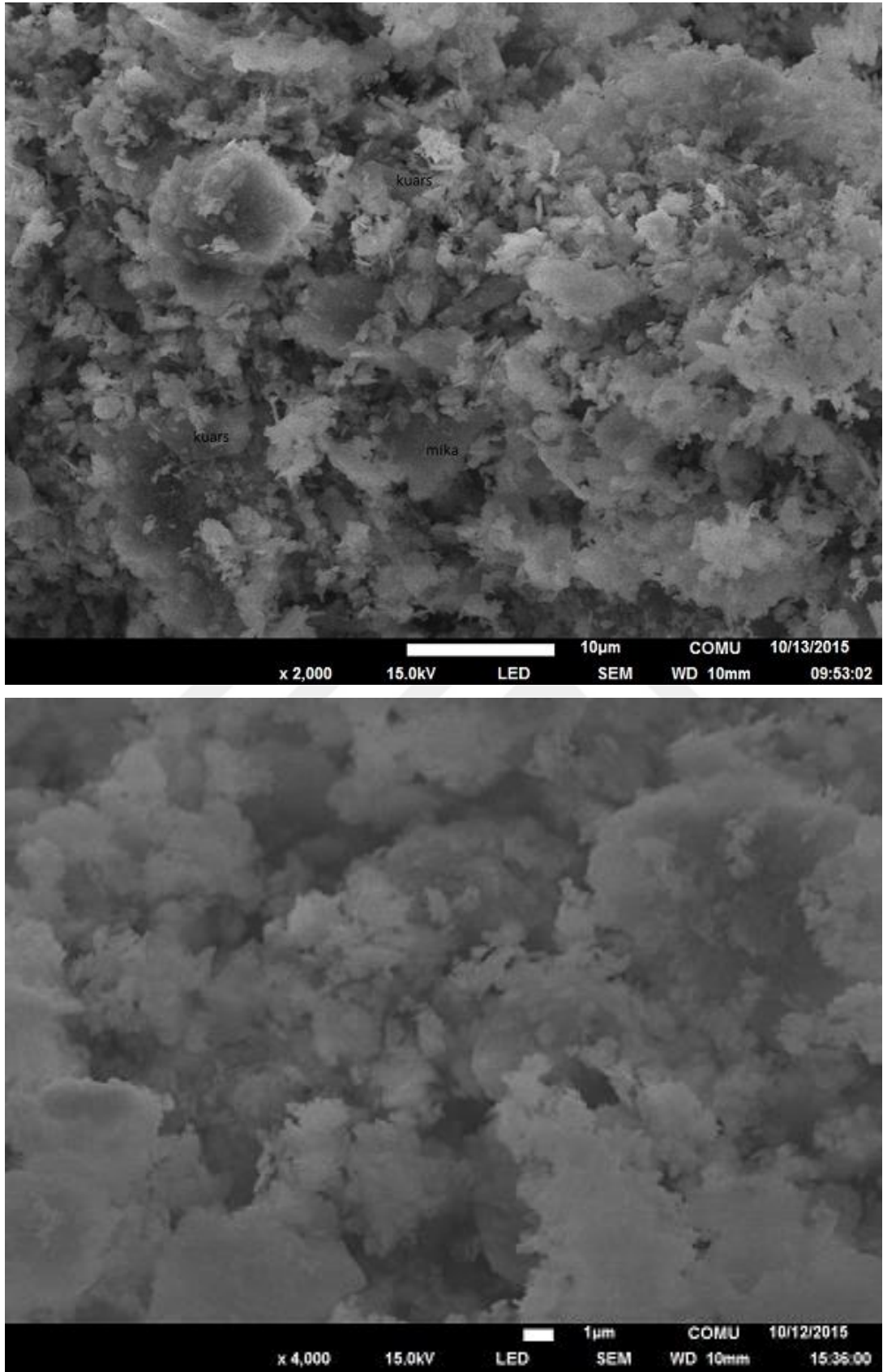
4.3.5. SEM Analizi

Mikroyapıyı belirlemek için en iyi yöntemlerden bir tanesi SEM analizidir. Kaolinit kristalleri 3µm çapında ve altı köşeli yapıdadır. 700°C da yapıdaki kristaller birbirine yaklaşır yani aglomera oluşur. Bu durumda yapı köşelerden büzölmeye başlar. Bu sıcaklıkta taneciklerin aglomerastonu yüzey alanını azaltmaktadır. Metakaolen yapısına dönüştüğünde amorf yapının SEM görüntüsü pamuksu bir hal alır. Kuars taneleri yapısal değişikliğe uğramaz. Mika grubu minerallerinden muskovit ince keskin levhalar şeklindedir.

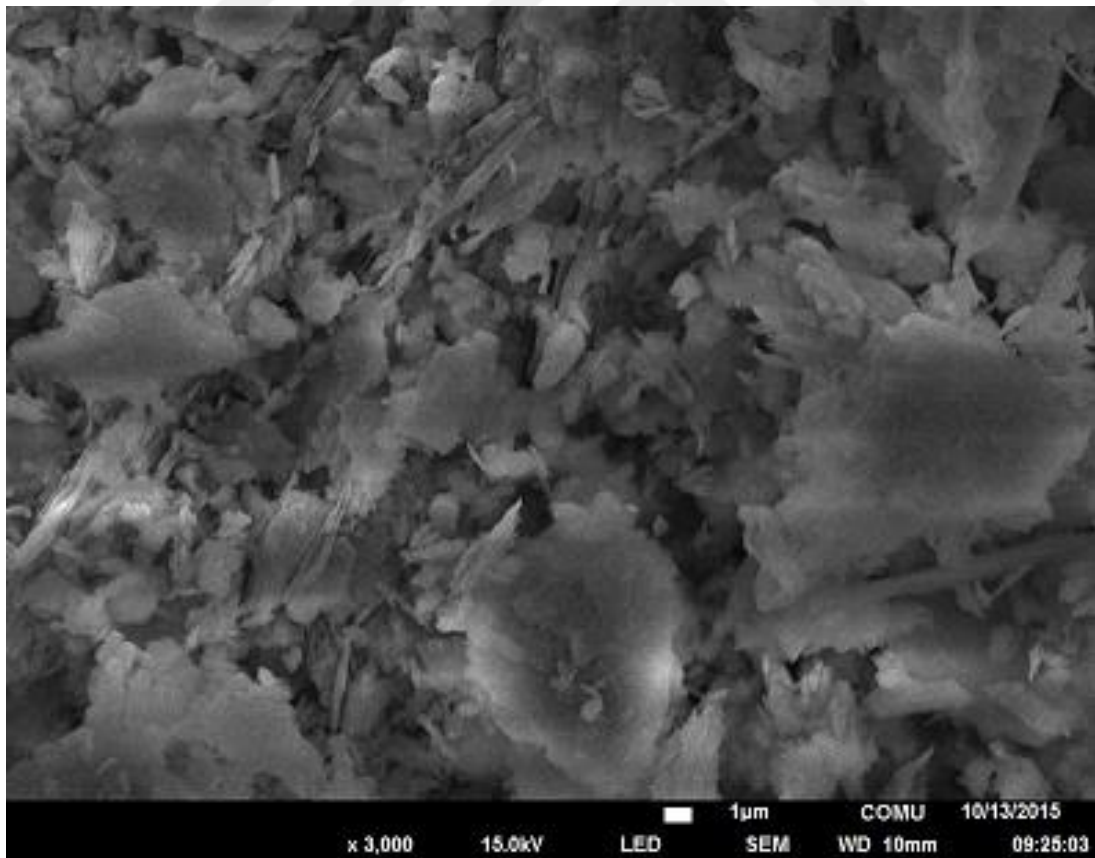
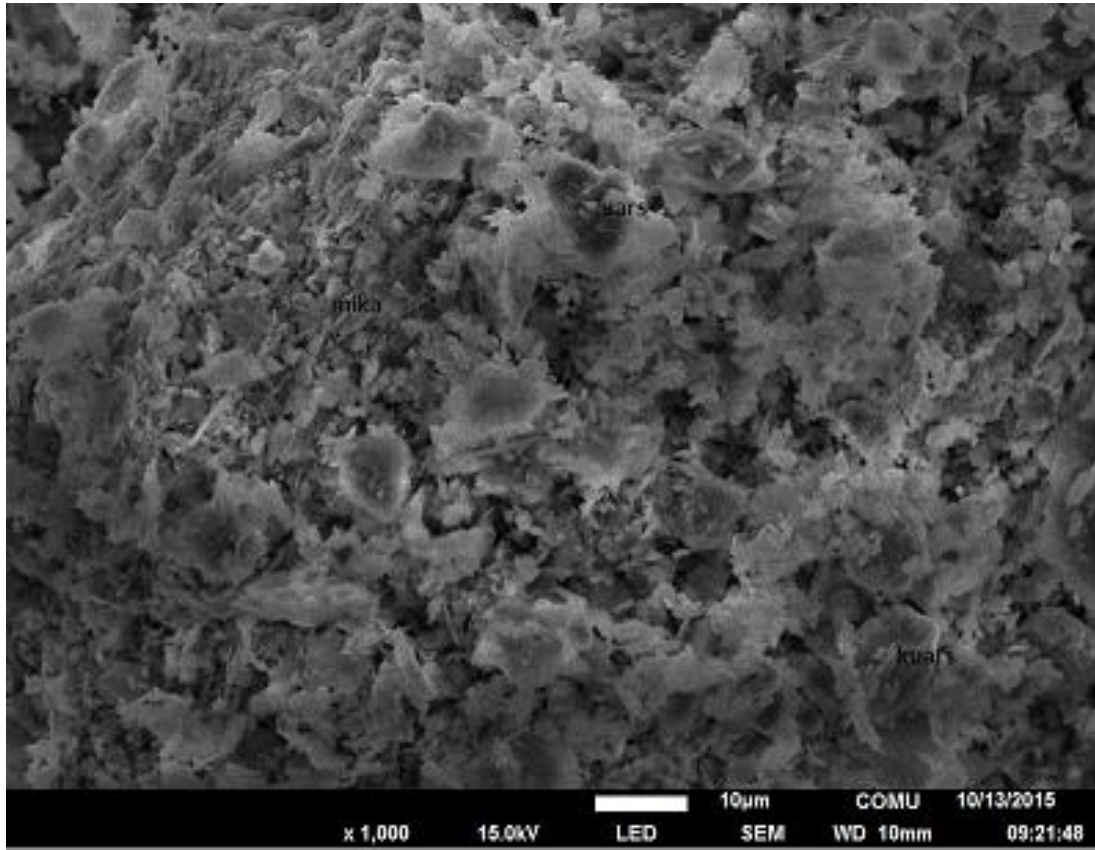
Şekil 4.39.’da L05 Metakaolen mikroyapısı incelenmiştir. L05 metakaolen kuars tanelerinin maksimum boyutunun 10µm civarında olduğı, amorf yapının içine dağıldığı yer yer mika minerallerinin içinde gözlendiğı görölmektedir. K-2 kaolenden elde edilmiş metakaolende, kuars ve mika tanelerinin çok yaygın olmadığı, kuarsın tane boyunun 5µm ‘den küçük olduğı görölmektedir. Ayrıca kuars ve mika tanelerinin amorf yapı ile sarıldığı, net bir ayrım yoktur (Şekil 4.40). CC31 kaolenden elde edilmiş metakaolende kuars tanelerinin taneboyu küçüktür. Bu yapıda dikkati çeken mika yapılarının bazı bölgelerde arttığı görölmektedir (Şekil 4.41). MB-A kaolenden elde edilmiş metakaolen yapısında amorf yapının azlığı dikkat çelmektedir. Kuars taneleri 10µm ‘dan büyüktür. CAMP S-4 ile elde edilmiş metakaolen kuars ve mika taneleri yaygın, oluşan metakaolen amorfı küçük tane boyundadır.



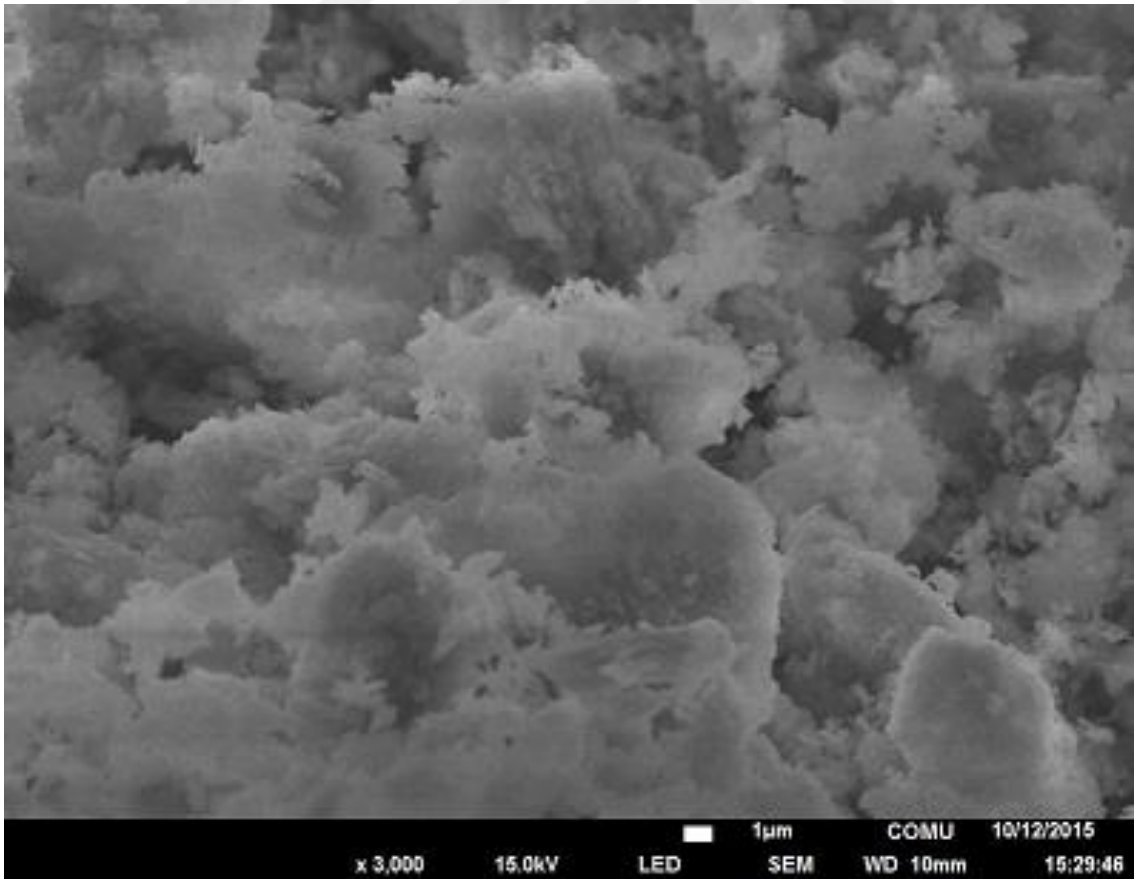
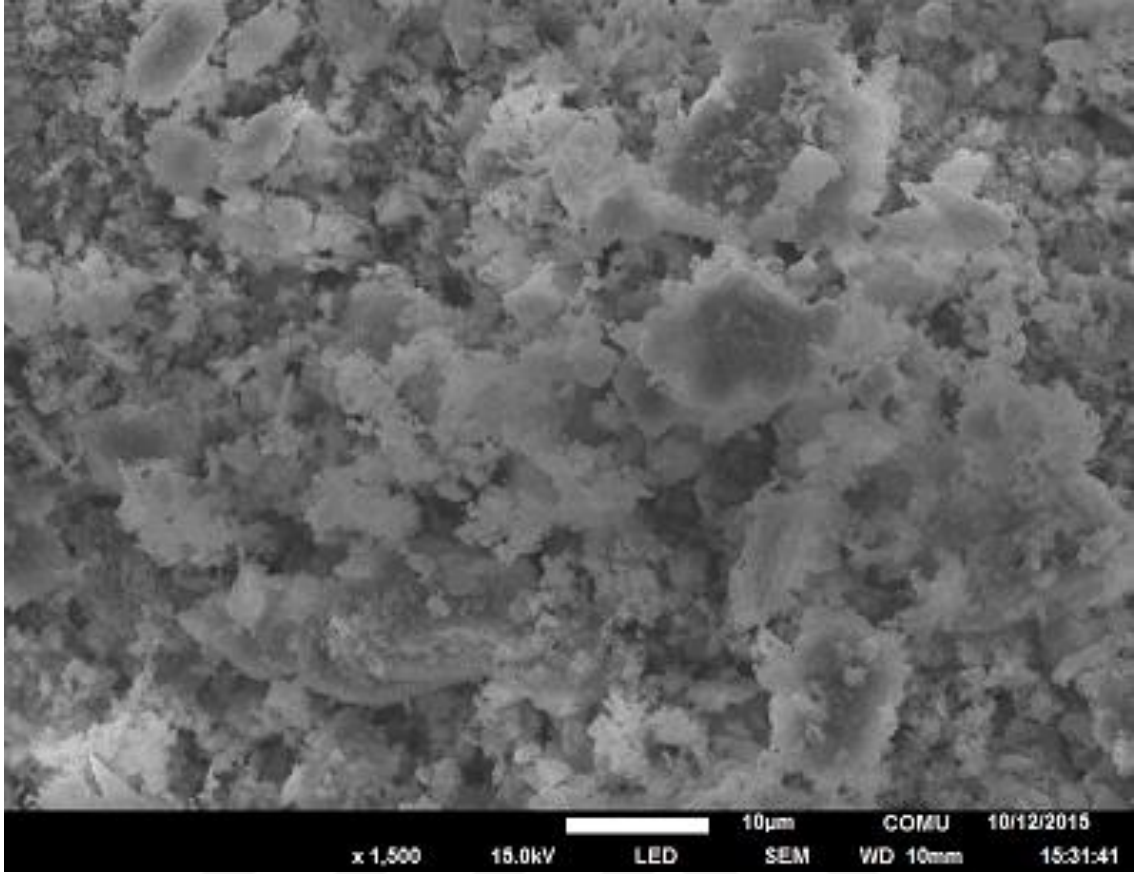
Şekil 4.39. L05 Metakaolen SEM görüntüleri



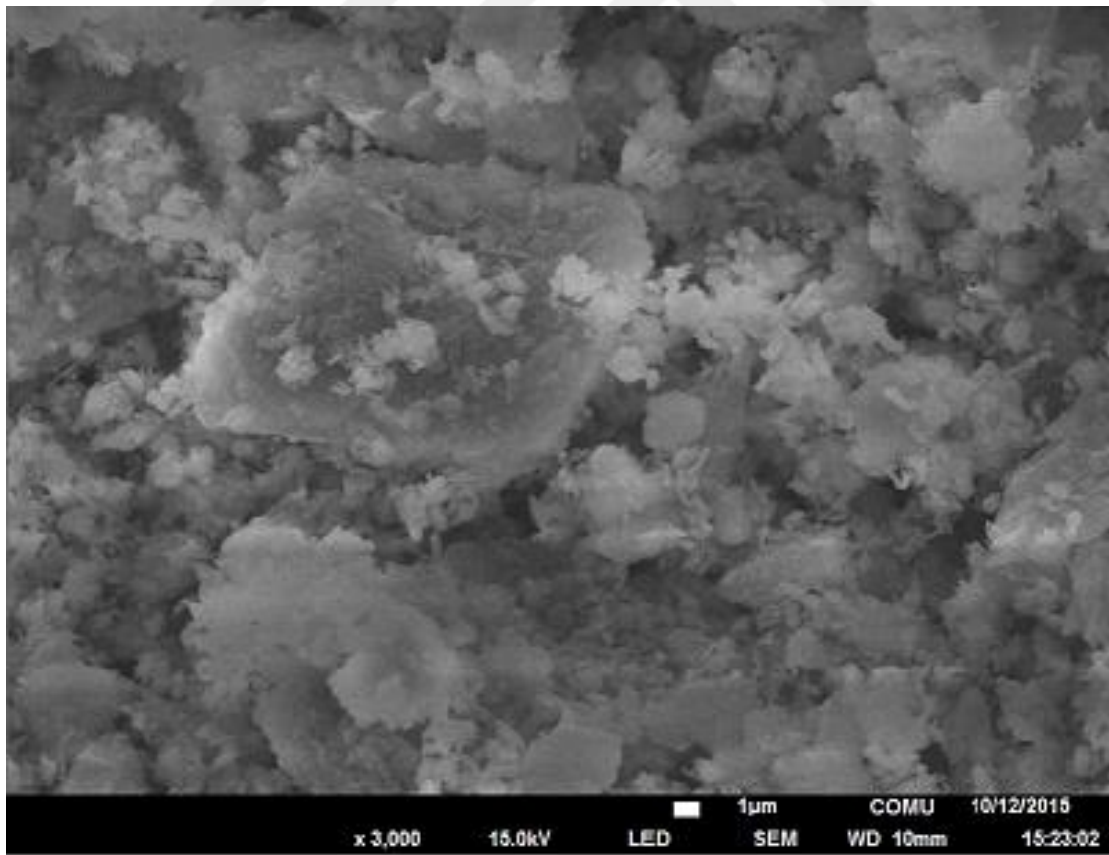
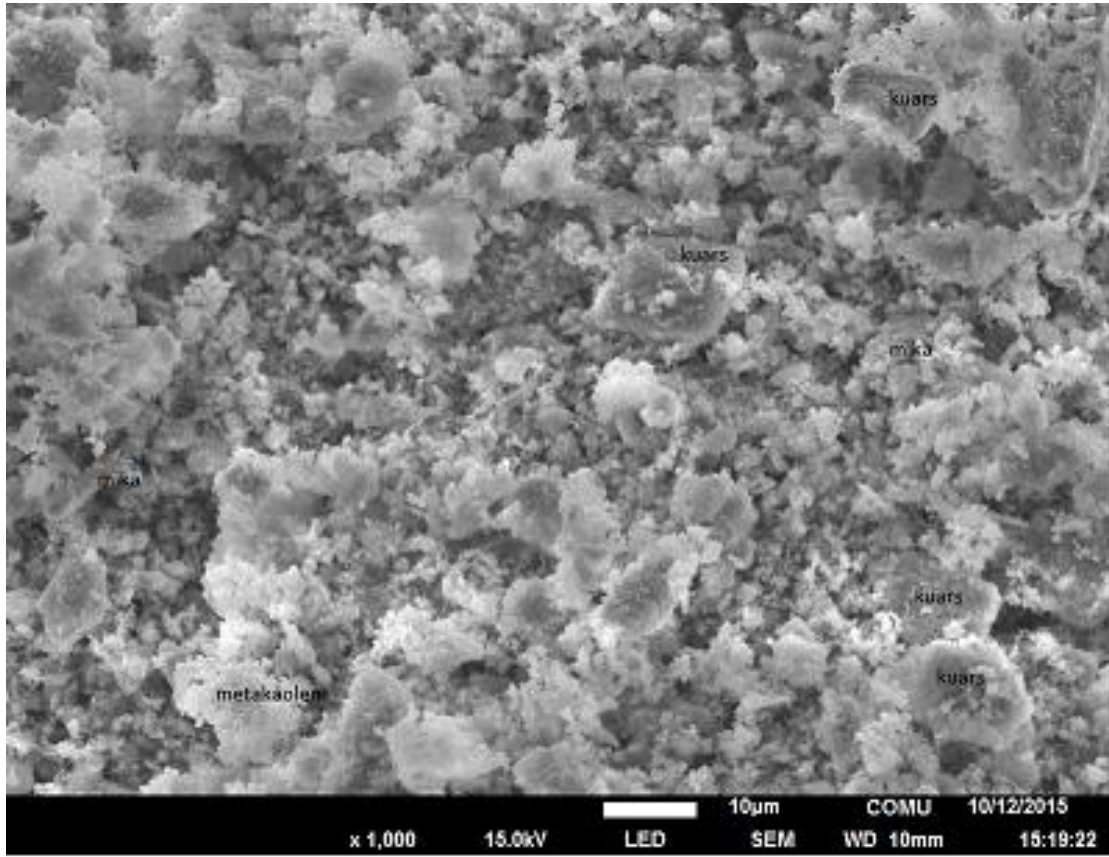
Şekil 4.40. K-2 700°C 8 h ısıtılmış numunenin SEM görüntüleri



Şekil 4.41. CC 31 700 °C 8h ısıtılmış SEM görüntüleri



Şekil 4.42. MB-A 700°C 8h ısıtılmış SEM görüntüleri



Şekil 4.43. CAMP S-4 700°C 8h ısıtılmış SEM görüntüsü

4.3.6. Chapelle Testi

Metakaolen numunelerine standart olarak kullanılan L05 Metakaolen ile birlikte Chapelle testi yapılarak puzzolanik aktiviteleri ölçülmüştür. Puzzolanik aktivite metakaolenlerin reaksiyona girme kapasitelerinin tayininde kullanılır.

Çizelge 4.15. 700°C 8h ısıtılmış kaolenlerin Chapelle Test sonuçları

Numune Adı	Ca(OH) ₂
	(g/g Metakaolen)
L 05 STD metakaolen	1,72
K-2 700°C 8h ısıtılmış	1,48
CC 31 700°C 8h ısıtılmış	1,20
MB-A 700°C 8h ısıtılmış	1,19
CAMP S4 700°C 8h ısıtılmış	0,97

Puzzolanlar kendi başlarına bağlayıcılık değeri olmayan veya çok az bağlayıcılık değeri olan, fakat ince taneli durumdayken, sulu ortamda kalsiyum hidroksitle birleştiğinde hidrolik bağlayıcılık gösterebilme özelliği kazanan silikalı ve alüminalı malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Puzzolanik malzemenin yeterli bağlayıcılık gösterebilmesi için, içerdiği silika ve alümina miktarı yüksek olmalı, amorf yapıya sahip olmalı ve en az çimento inceliği kadar ince taneli duruma getirilmiş olmalıdır.

Puzzolanik aktiviteyi etkileyen birinci faktör $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ toplamının $> \% 70$ değerini sağlamasıdır. $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ yüksek aktiviteli oksit iken, Fe_2O_3 düşük aktiviteli oksit olup oranının yüksek olması puzzolanik aktiviteyi düşürür. L05 metakaolen için oksit toplamı 93,67; K-2 için 85,39; CC 31 için 86,19; MB-A için 84,72; CAMP S-4 için 86,08'dir. Fe_2O_3 oranı CAMP S-4 'de 1,79 iken, diğer kaolenlerde %1'in altındadır. İkinci faktör tane boyudur. Tane boyu değerlerine bakıldığında en düşük tane boyu L05 'dir. Diğer kaolenler K-2 kaolen; MB-A, CC 31 ve CAMP S-4 sıralanmaktadır. Bu bilgiler ışığında L05 en iyi puzzolanik aktivite göstermesi gerekir. K-2 kaolen, tane boyu ve oksit değerinden dolayı iyi performans beklenir. Taneboyu ve oksit değerleri birlikte değerlendirildiğinde CC 31 ve MB-A'nın yakın performans beklenir. En kötü değer CAMP S-4'ten alınmalıdır.

Chapelle testi sonuçları ile Çizelge 4.15’de verilmiştir. Yukarıdaki değerlendirmelerle Chapelle testi sonuçlarının uyumlu olduğu görülmektedir.

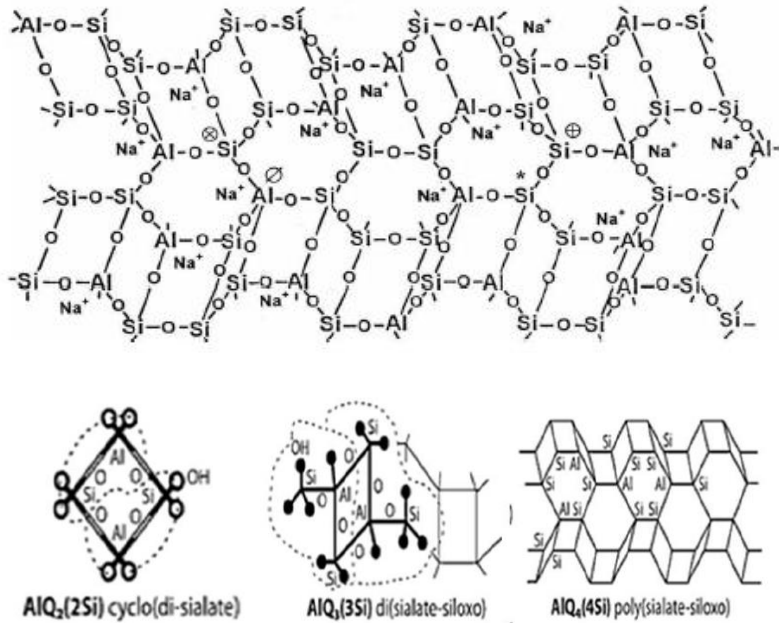
4.4. Jeopolimer Karakterizasyonu

1250 gram metakaolen, 3750 gram sepiyolitten oluşan katı ve 2275 gram cam suyu, 210,5 gram NaOH, 1705 gram su ile hazırlanan alkali çözeltisi ile Bölüm 3.2.5’te anlatılan Şekil 3.21’de özetlenen çalışma şartlarında karıştırılarak 5x10 cm, 10x10 cm tabletler hazırlanmıştır. 5x10 tabletler FTIR, SEM, XRD, SSA enstrümantal analizler ve mukavemet, spesifik gravite ölçümlerinde ve adsorpsiyon – desorpsiyon çalışmasında kullanılmıştır. 10x10 cm tabletler nem tutma kapasitesi ölçümlerinde kullanılmıştır.

4.4.1 Mineralojik Karakterizasyonlar

4.4.1.1 FTIR Sonuçları

Hazırlanan Jeopolimer reçetesi ile Şekil 4.44’teki yapının oluşması beklenir. Bu yapıya göre Si-O, Al-O, Si-O-Si bağlarının FTIR’da parmak izi bölgesinde görmemiz gereklidir.



Şekil 4.44. J.Davidovits tarafından önerilen jeopolimer yapısı (Davidovits, 1976)

Si-O-Al (ya da Si) düzlem içi eğilme $410-450\text{ cm}^{-1}$ bulunmaktadır ve hem metakaolende hem de jeopolimer yapılarda görülür. Ancak jeopolimer yapılarda alümina silikat birimleri zayıf bağlıdır. Metakaolen XRD’de $15-35^{\circ}2\theta$ arasında amorf yapıda görülmesine rağmen, $0-3^{\circ}2\theta$ arasında düzenli yapılar şeklinde düzenlenmiştir. Bu

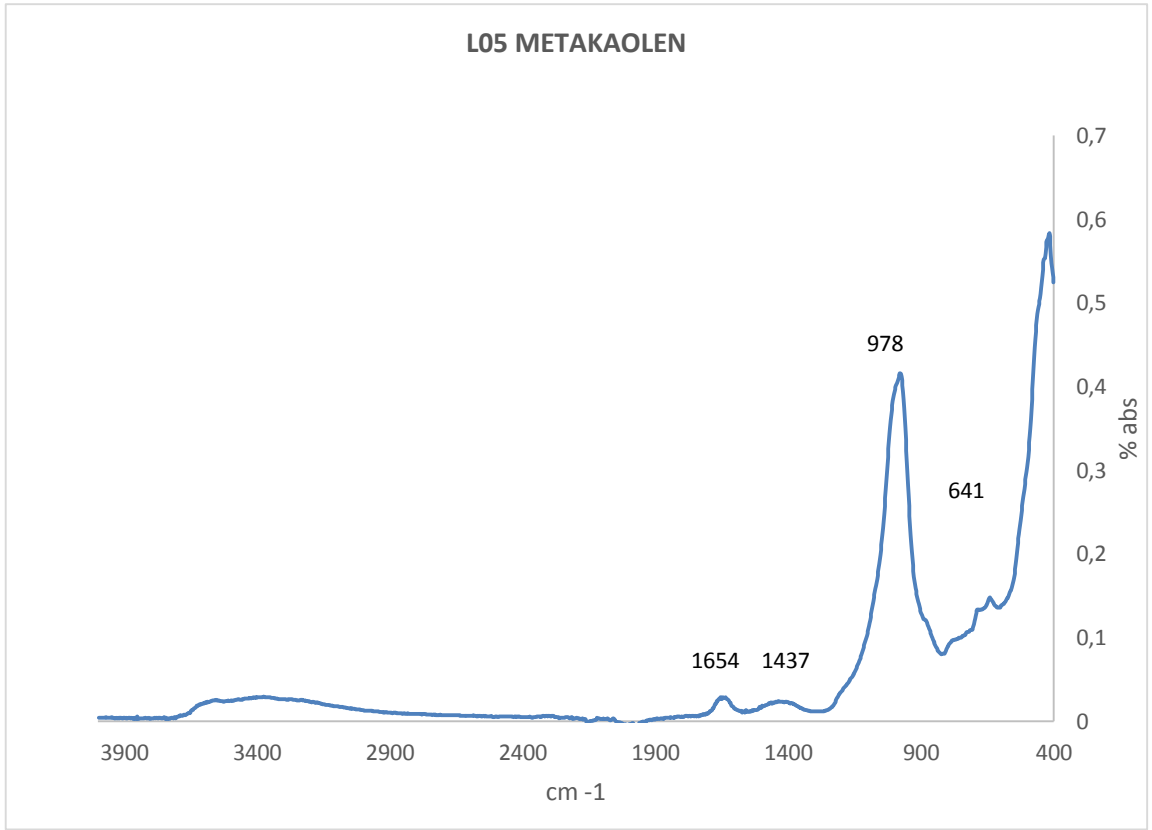
nedenle, 410-450 cm^{-1} bölgesi jeopolimer spektrumlarında, metakaolene göre daha zayıf absorpsiyon değeri verir (V. C. Farmer,1988).

Metakaolende çok güçlü gözlenen 790 cm^{-1} Al-O, Si-O bükme gerilmesi, metakaolenin dağılmasıyla oluşan tetrahedral koordineli AlO_4 varlığının kanıtı 856 cm^{-1} 'de görülmelidir (M.Alkan 2005).

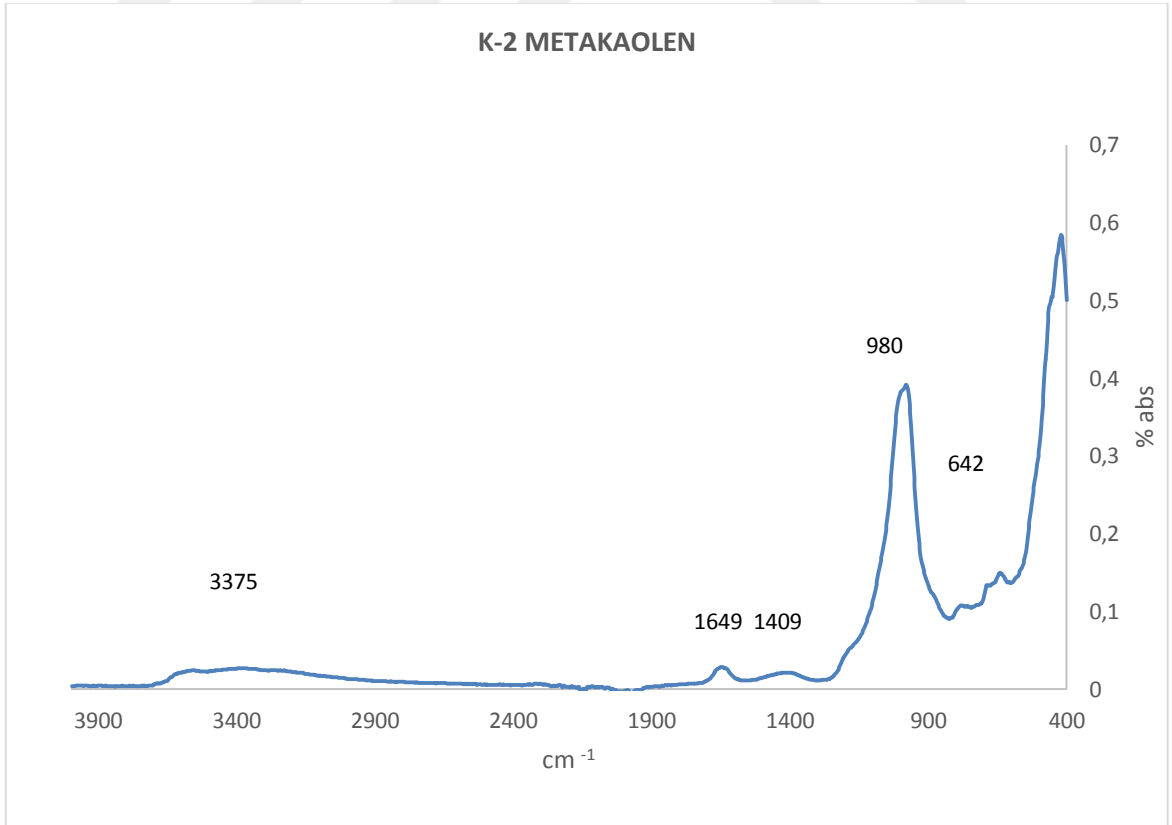
4 koordinasyon sayılı Al 798 cm^{-1} 'de, 6 koordinasyon sayılı Al ise 914 cm^{-1} 'de bandındadır.

Jeopolimer yapısındaki Si-O-Si ve/ veya Al-O-Si bantları 970 -1068 cm^{-1} 'de görülür. Bu metakaolenin yapısından 80-90 cm^{-1} kaymasının nedeni SiO_4 birimleri AlO_4 - yerine geldiği Si-O bağlarının çevresel değişikliği nedeniyle olduğunu düşündürmektedir (J. Davidovits 2008)

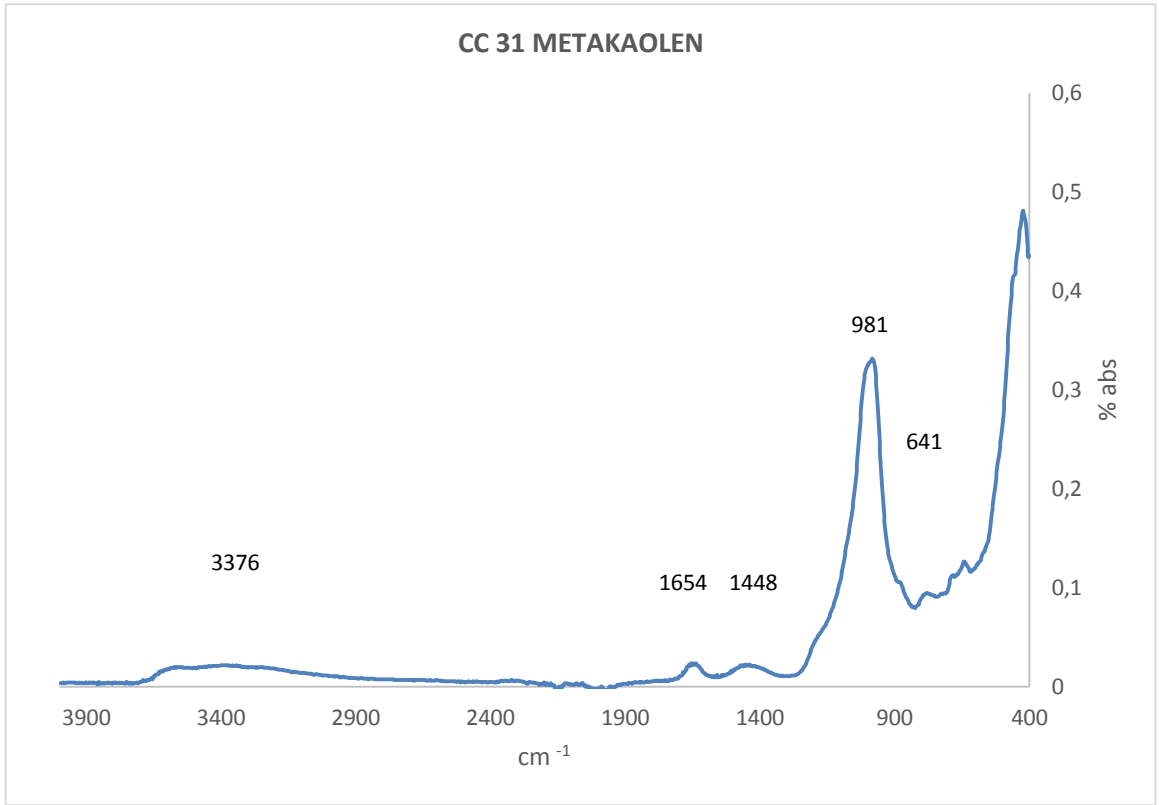
Standart L05 Metakaoleni ile K-2; CC31; MK-A; CAMP S-4 kaolenlerinden hazırlanan jeopolimer hidrosodalit / Na-PSS yapısındadır. FTIR spektrumlarında 3600 - 3000 cm^{-1} bandındaki geniş pik hidrosodalit yapısındaki O-H bağlarından kaynaklanmaktadır. Çok belirgin olmamakla birlikte 3650 cm^{-1} gözlenen dar soğurma bandı O atomları Na atomları ile çevrili O-H bağlarını gösterir. Bu bant özellikle K-2 metakaoleninden elde edilen jeopolimerde vardır. 1640-1650 cm^{-1} kristal bünyesindeki O-H gerilme pikidir. 1430-1440 cm^{-1} bandı Na-O bağına aittir. Bu bant oluşan yapının dış atomlarıdır ve iyon değiştirme kapasitesi yüksek bandıdır. 979 cm^{-1} de geniş bandı Si ya da Al merkezli [(Si, Al) O_4] tetrahedrallarındaki Si-O, Al-O asimetric atom titreşimidir. 730 – 662 cm^{-1} bantları simetric atomik titreşimler, 458-425 cm^{-1} 'deki Si(Al)-O deformasyon titreşimleridir.



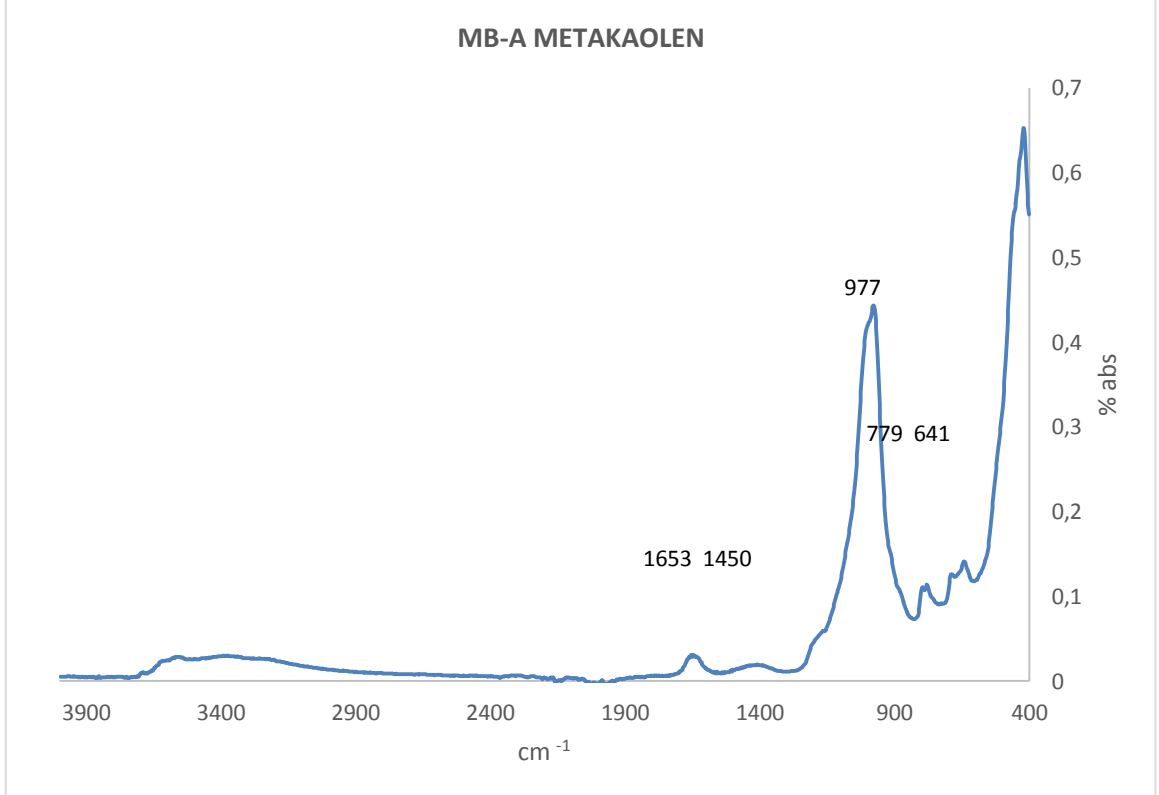
Şekil 4.45. L05 Metakaoleni ile oluşmuş jeopolimer yapı FTIR grafiği



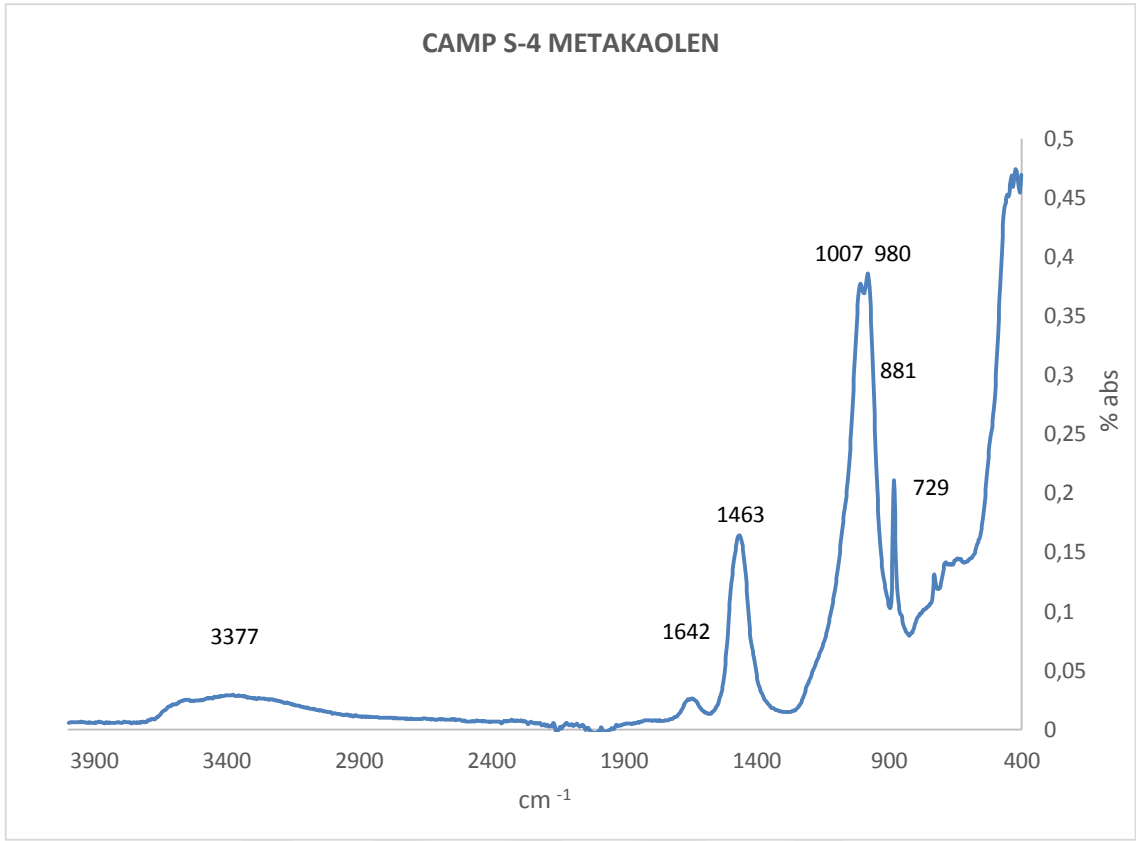
Şekil 4.46. K-2 Metakaoleni ile oluşmuş jeopolimer yapı FTIR grafiği



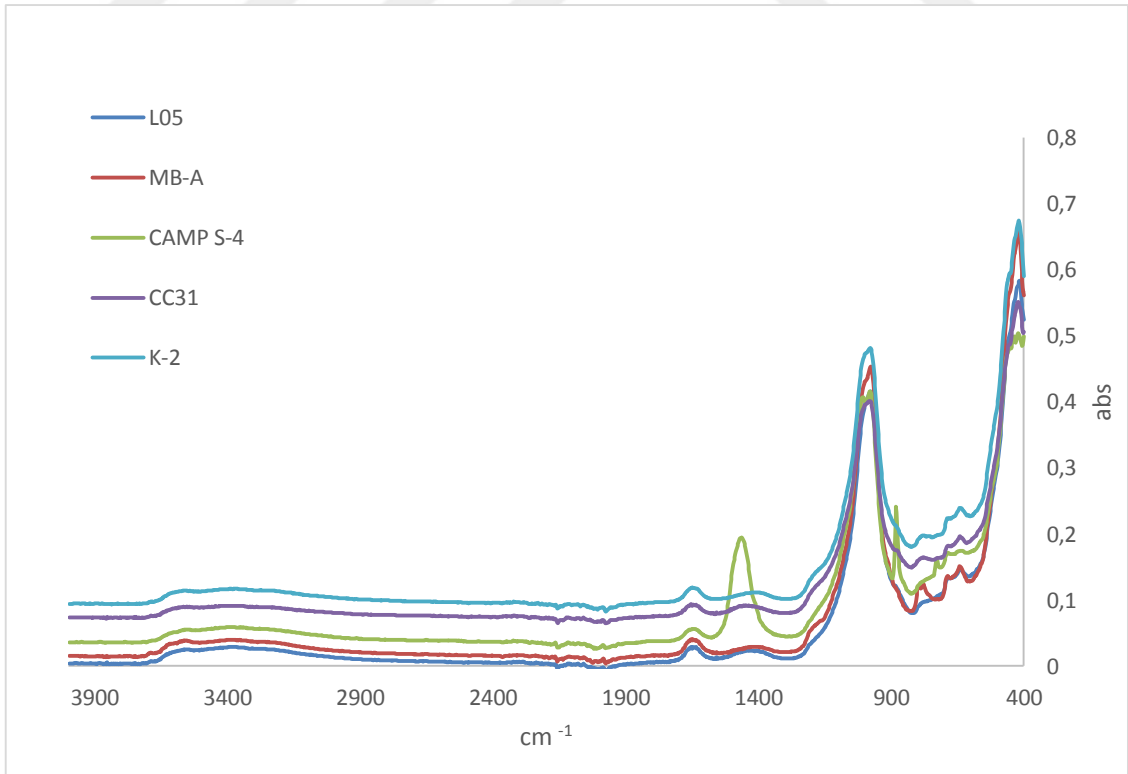
Şekil 4.47. CC31 Metakaoleni ile oluşmuş jeopolimer yapı FTIR grafiği



Şekil 4.48. MB-A Metakaoleni ile oluşmuş jeopolimer yapı FTIR grafiği



Şekil 4.49. CAMP S-4 Metakaoleni ile oluşmuş jeopolimer yapı FTIR grafiği



Şekil 4.50. Jeopolimer yapı karşılaştırma FTIR grafiği

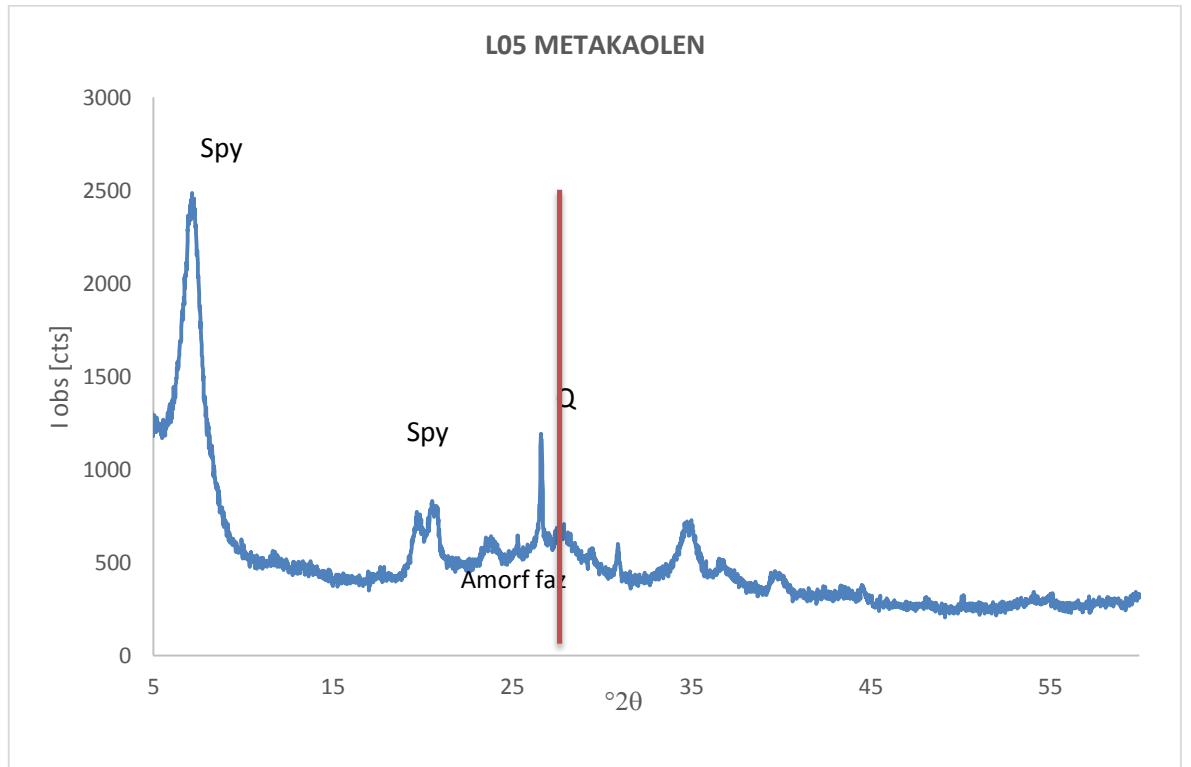
Şekil 4.50'de ki karşılaştırma grafiği üzerinden oluşan jeopolimer yapı değerlendirildiğinde CAMP S-4 ile oluşan jeopolimerin iyon değişim kapasitesi yüksektir. Çalışmada tüm yapılar için eşit miktarda cam suyu ve NaOH ilave edilmiştir. Yine çalışmada eşit miktarda sepiyolit reçetelerde kullanılmıştır. CAMP S-4'te oluşan metakaolen miktarı diğerlerinden daha az olduğu için reçetelerde kullanılan alkali malzemeler sepiyolit ile reaksiyona girmiştir.

MB-A ile hazırlanmış jeopolimerde Si- O eğilme titreşimleri (820 cm^{-1}) kuvvetlidir. K-2 ve CC 31'de de Si-O eğilme titreşimleri görülmektedir. Aynı şekilde Al-O- Si eğilme titreşimleri sırayla MB-A; K-2 ve CC31'de artmıştır. Bu da kristal içi stressin arttığı anlamına gelir.

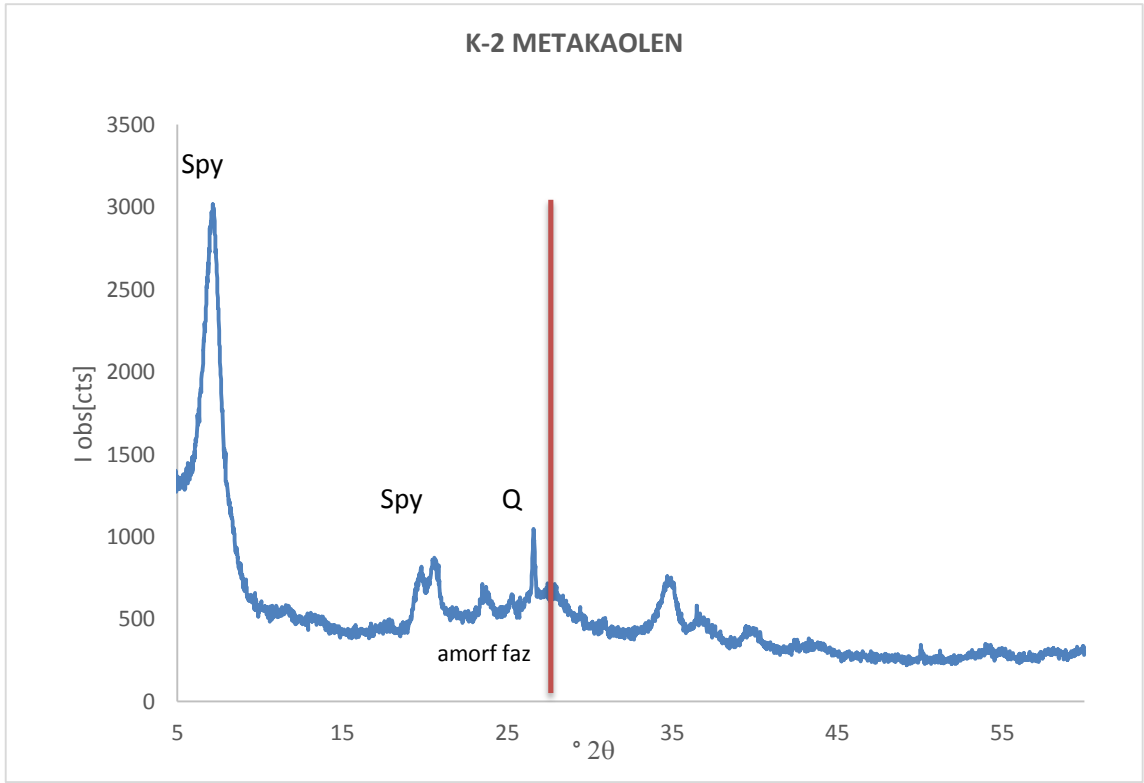
4.4.1.2. XRD Analizleri Sonuçları

L05, K-2, CC-31, MB-A ve CAMP S-4 metakaolenleri ile hazırlanmış jeopolimer karoların XRD grafikleri Şekil 4.51 – 4.52 – 4.53 – 4.54 – 4.55'te verilmiştir.

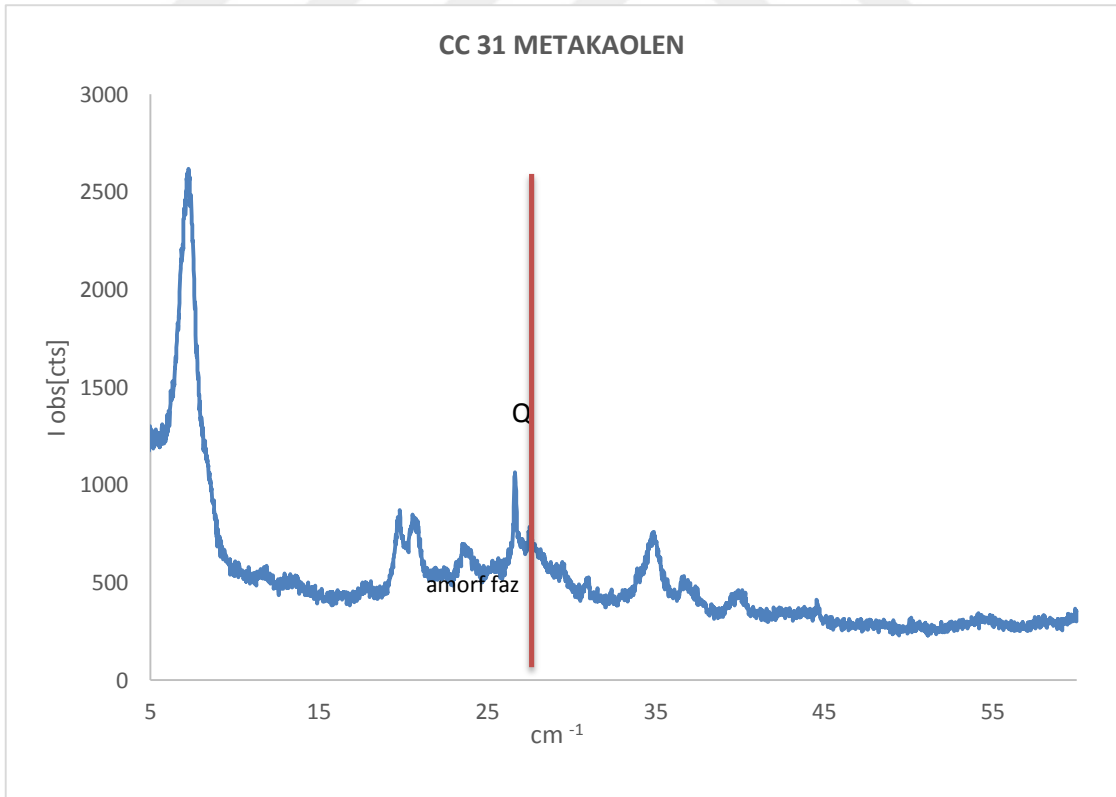
XRD grafiklerinin kalitatif olarak değerlendirildiğinde sepiyolit – kuars – amorf faz ana bileşenler, sepiyolitten gelen kalsit, metakaolenden gelen mika eser minerallerdir. Amorf faz, jeopolimer yapıdan kaynaklanmaktadır. Amorf fazın tepe noktası $27^{\circ}2\theta$ 'dır.



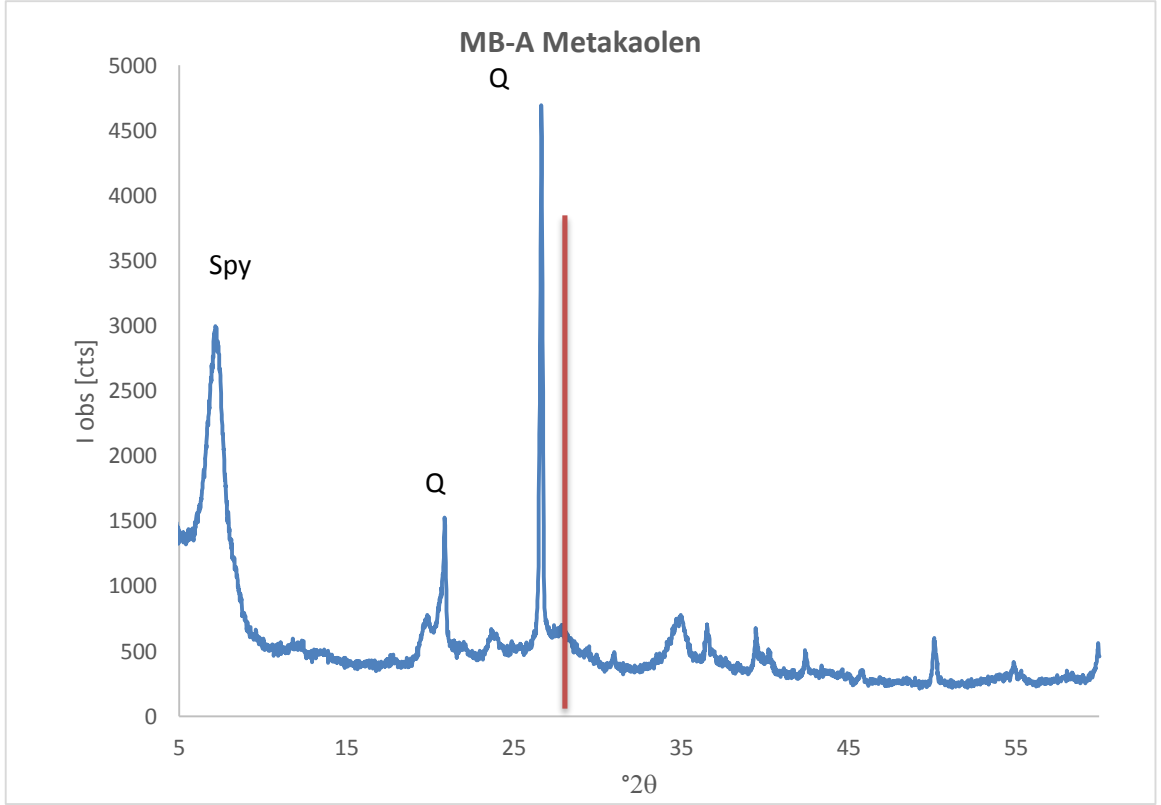
Şekil 4.51. L05 Metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karonun XRD grafiği



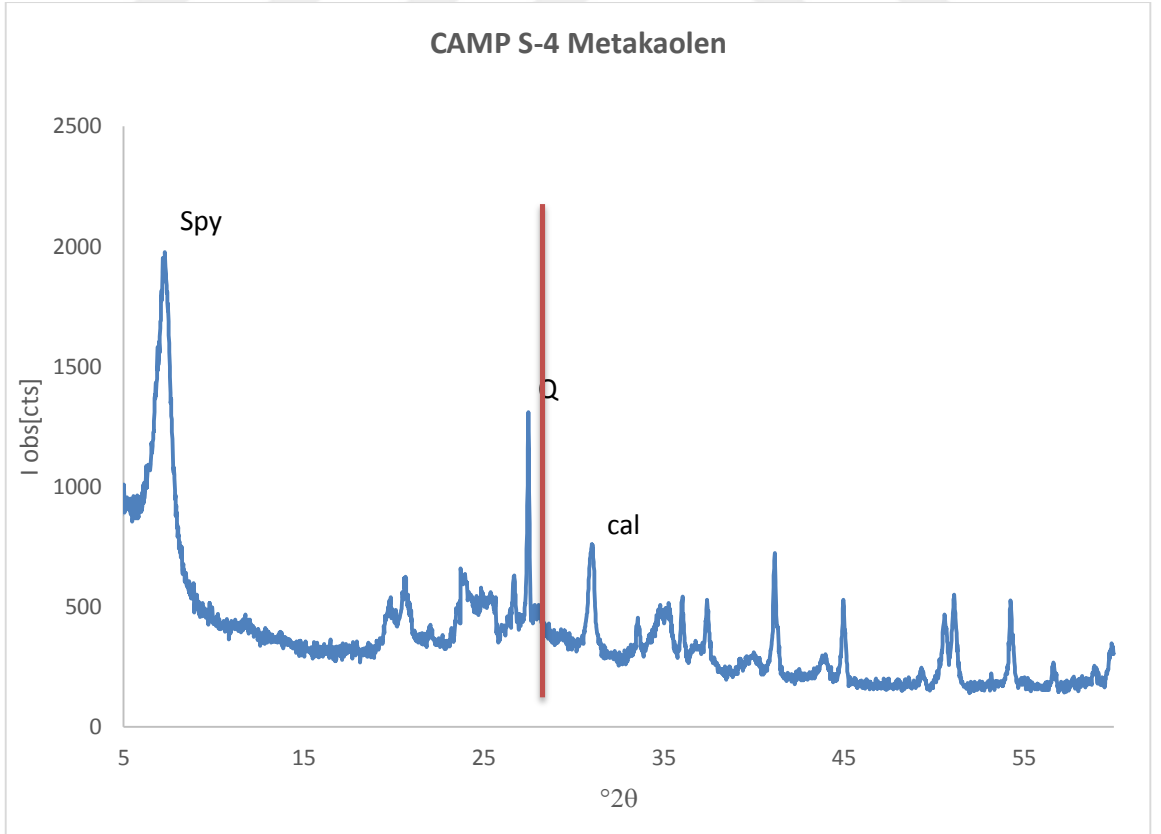
Şekil 4.52. K-2 Metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karonun XRD grafiği



Şekil 4.53. CC-31 Metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karonun XRD grafiği



Şekil 4.54. MB-A Metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karonun XRD grafiği



Şekil 4.55. CAMP S-4 Metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karonun XRD grafiği

Yukarıdaki XRD grafiklerinden yararlanarak kristalin ve amorf fazın alanları bulunmuş ve % Amorf ve % kristalin miktarlar hesaplanmıştır (Çizelge 4.16). Amorf yapı jeopolimer yapıdan gelmektedir. Kristalin faz dolgu malzemesi sepiyolit, kuars, mika ve imprute minerallerden gelmektedir.

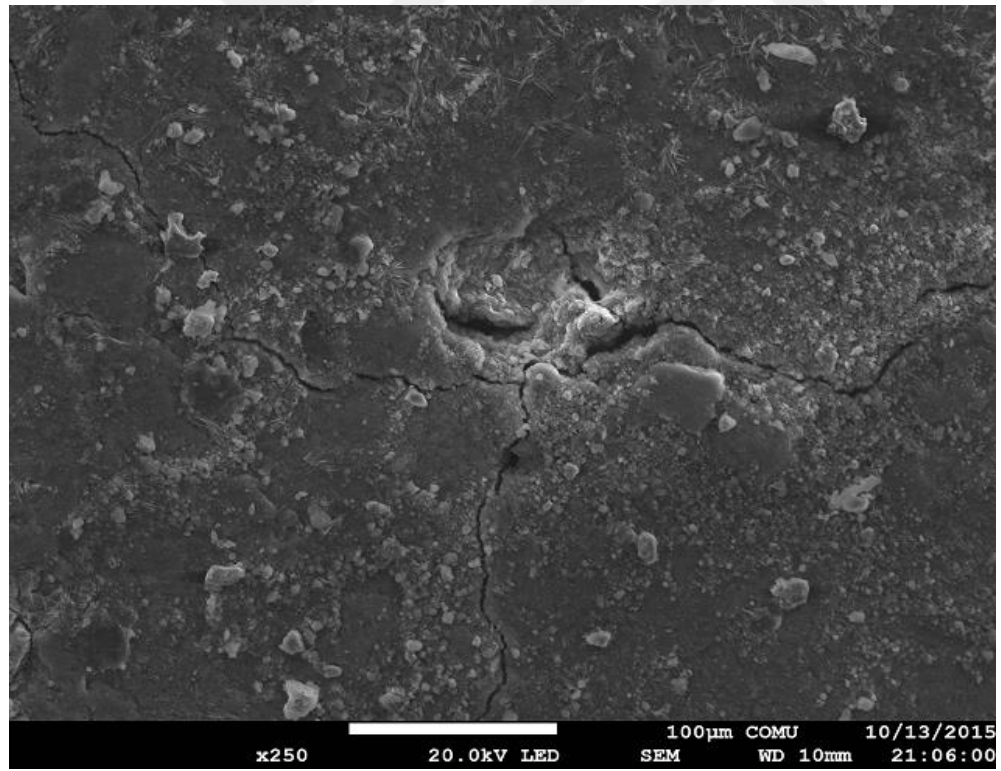
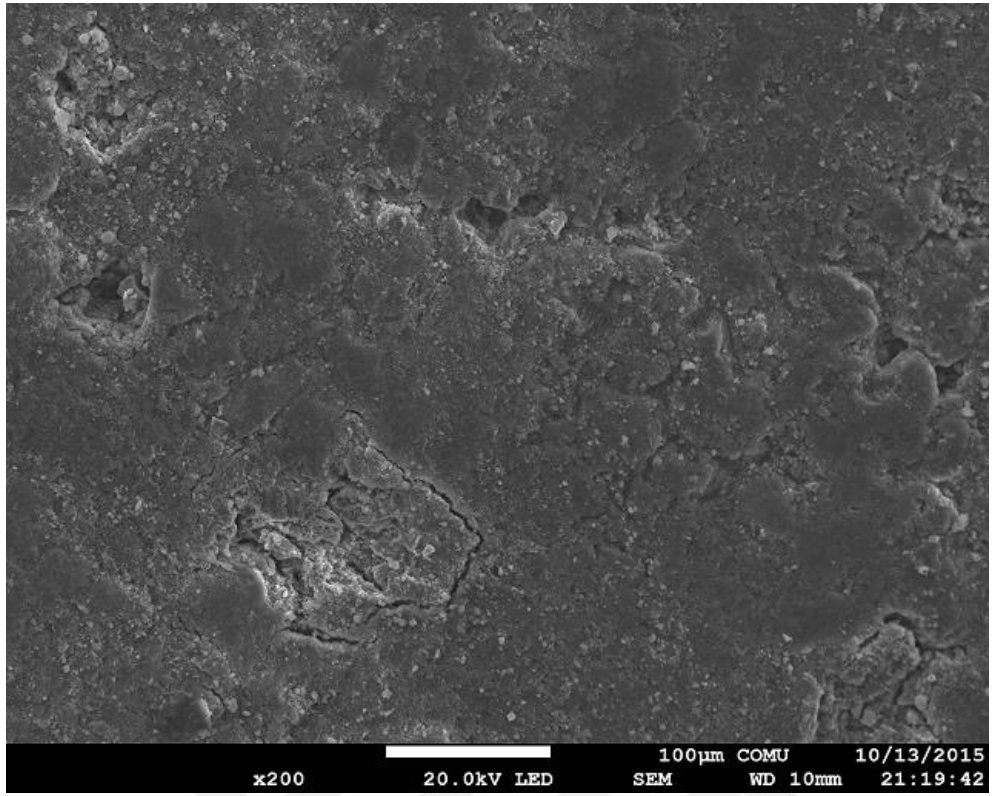
Çizelge 4.16. Kaolenlerin 700°C 8h ısıtılması ile hazırlanan metakaolenlerden jeopolimer karoların XRD faz analizleri

	Kristal Alan br ²	Amorf Alan br ²	% Amorf Faz	% Kristal Faz
L05 Metakaolen	1247,0	2026,6	61,91	38,09
K2 700°C 8h ısıtılmış	1816,6	2342,6	56,32	43,68
CC31 700°C 8h ısıtılmış	1789,7	2129,1	54,33	45,67
MB-A 700°C 8h ısıtılmış	2705,1	2483,2	47,86	52,14
CAMP S4 700°C 8h ısıtılmış	2023,7	1199,5	37,21	62,79

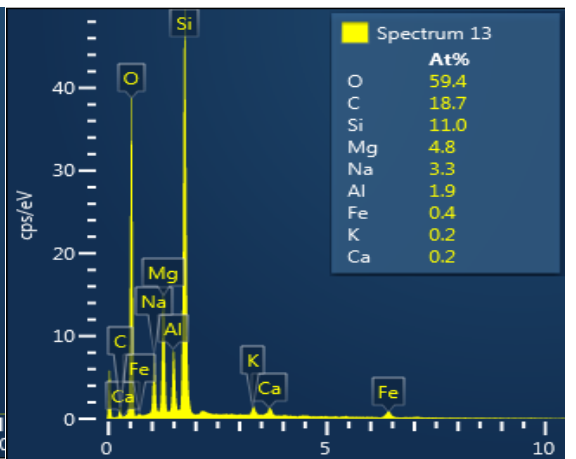
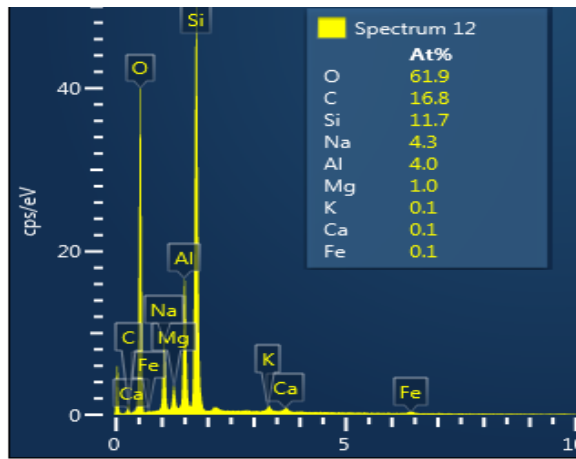
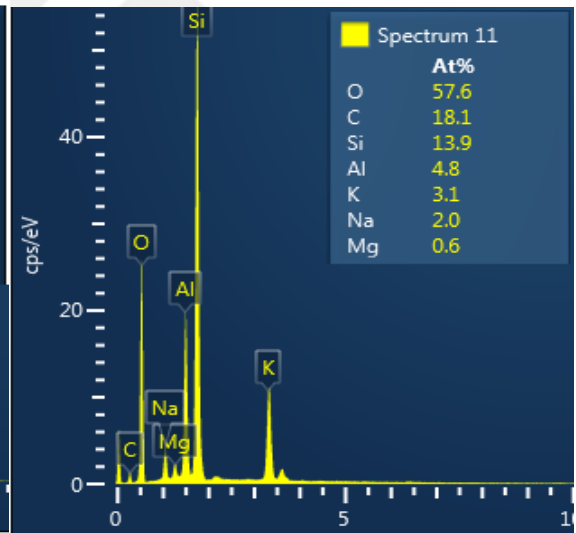
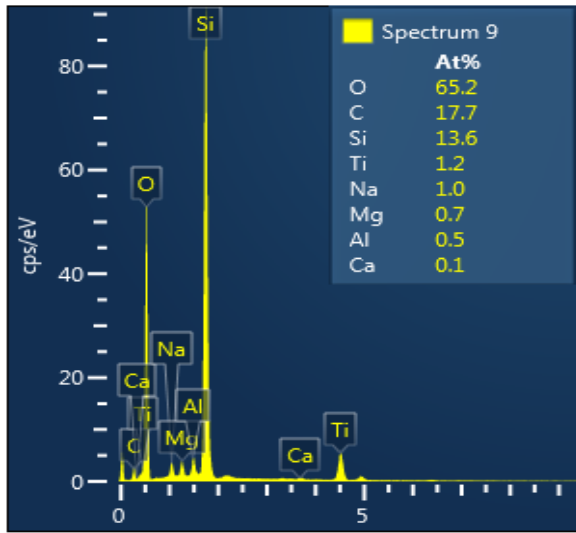
Kaolen yapısı metakaoleni, metakaolen miktarı oluşan jeopolimer miktarı ile orantılıdır. Çizelge 4.16 incelendiğinde amorf faz azaldıkça kristalin faz artmaktadır. Bu durumda dolgu malzemesi olarak kullanılan sepiyolit dışında, jeopolimer mekanizması için gerekli olan cam suyu, NaOH ortamda artık olarak kalması demektir. Alkali bu malzemeler farklı kristallenmeler meydana getirme ihtimali kuvvetlidir. Oluşan yapıları tespit etmek için mikroyapı analizleri yapılmıştır. SEM analizi ile birlikte yapılan EDS analizi oluşan yapılar hakkında bilgi vermiştir.

4.4.1.3. SEM ve EDS Analiz Sonuçları

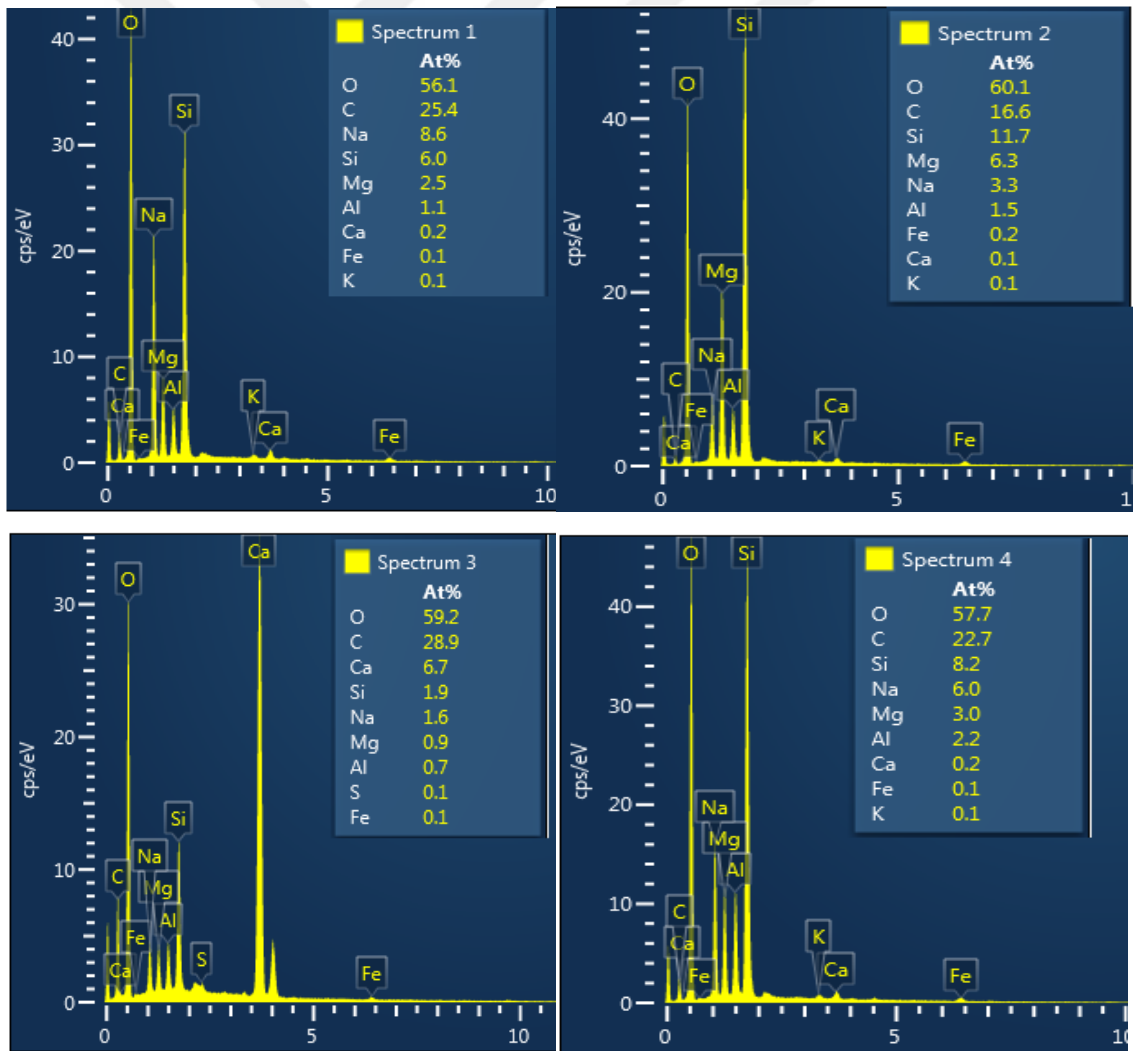
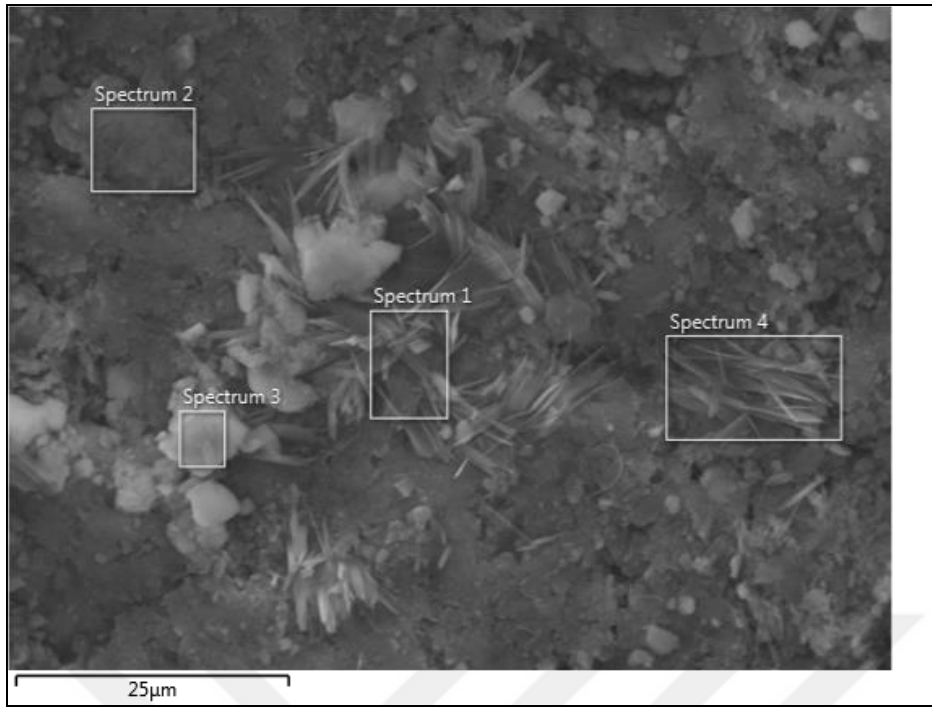
Farklı metakaolenler ile yapılan jeopolimer karoların SEM ve EDS analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.56. L05 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM görüntüleri - genel

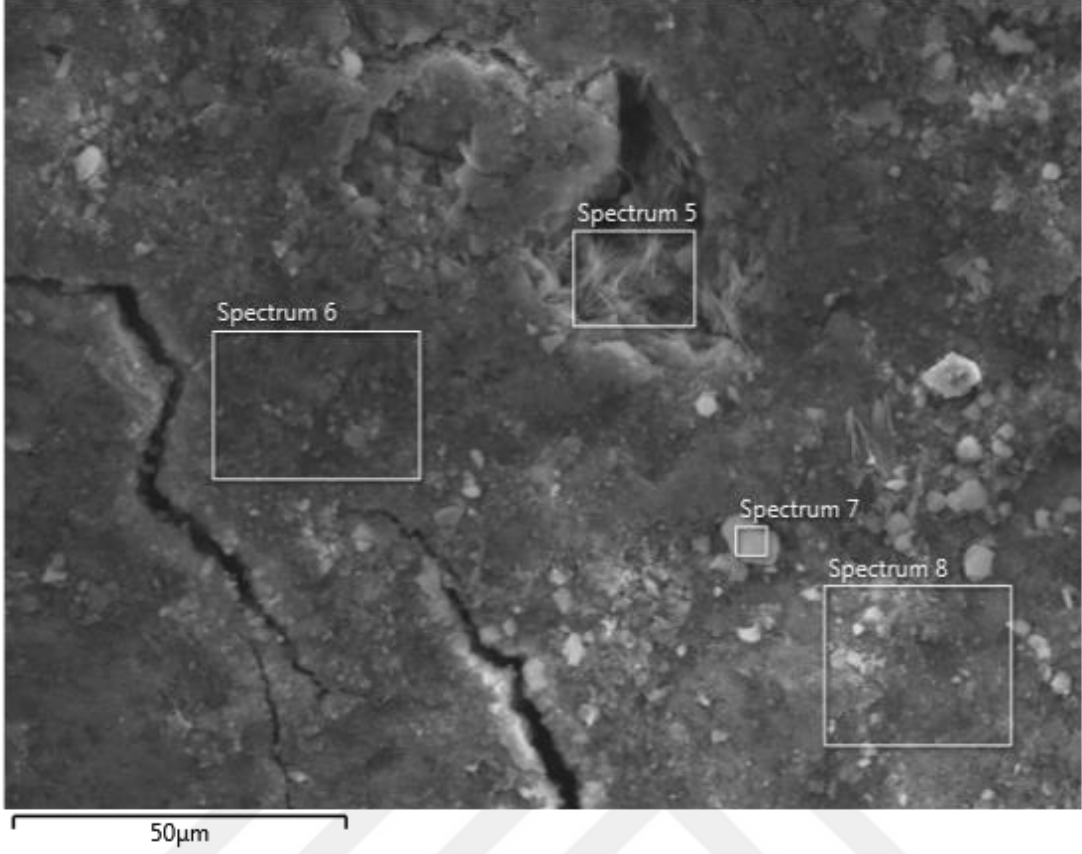


Şekil 4.57. L05 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM – EDS görüntüleri -50µ



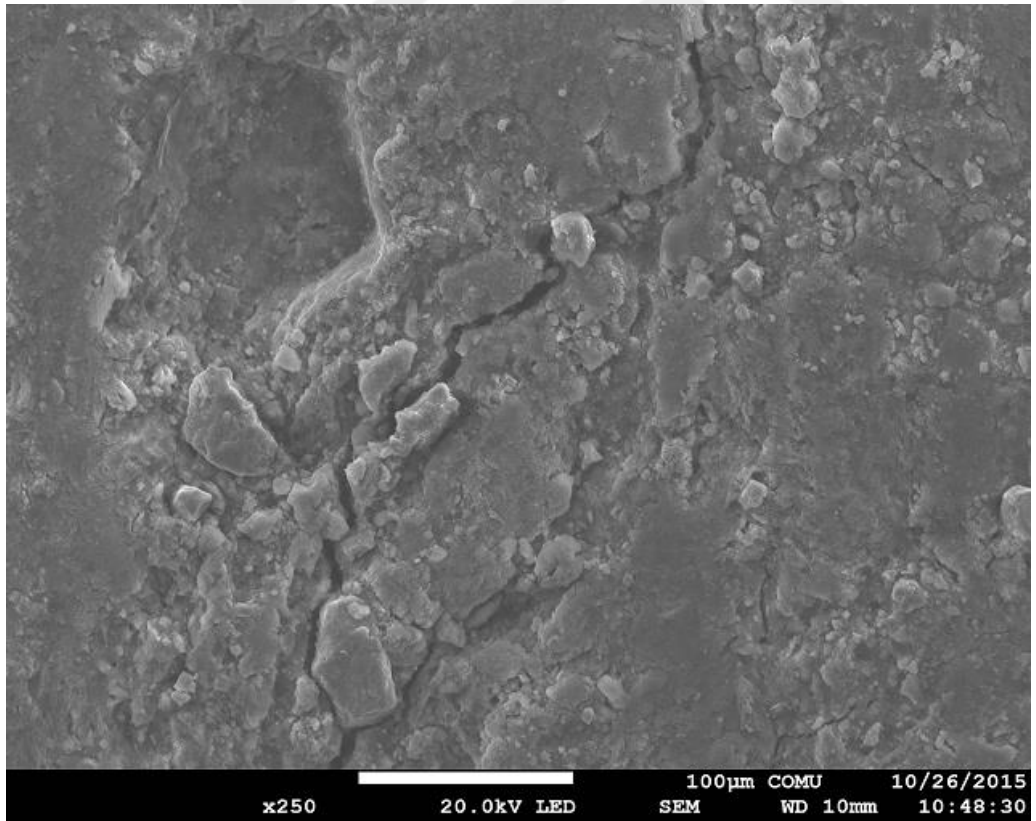
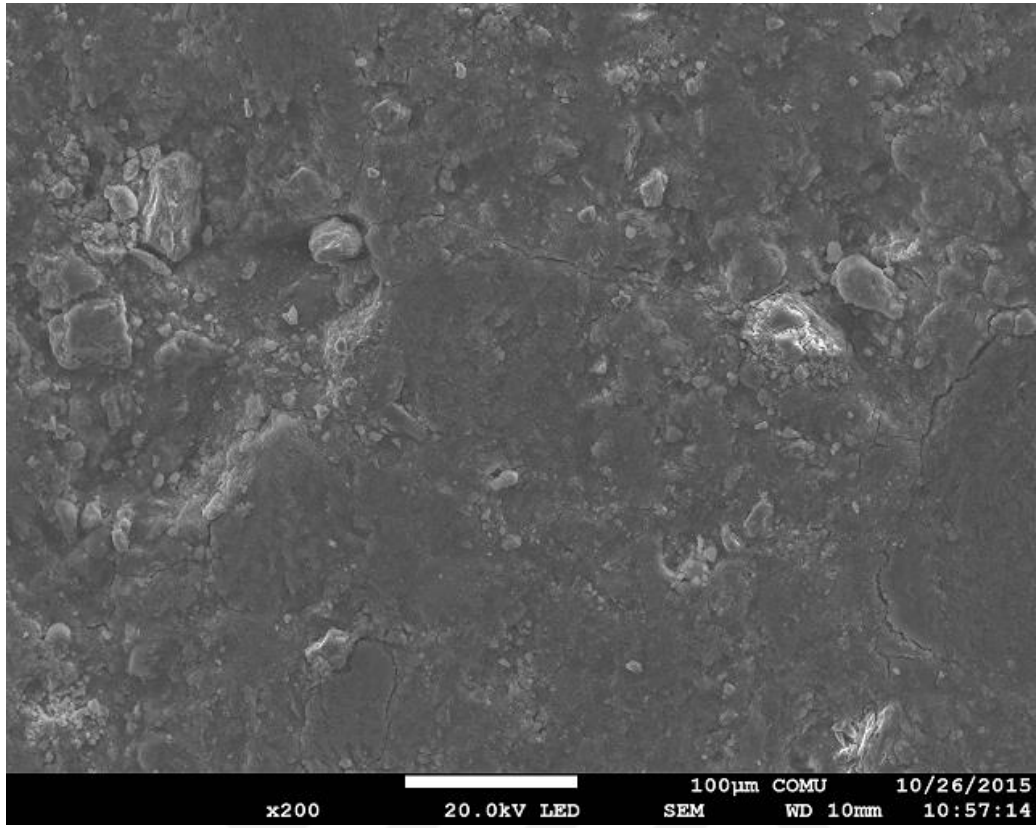
Şekil 4.58. L05 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM – EDS görüntüleri – 25μ büyütme

Electron Image 3



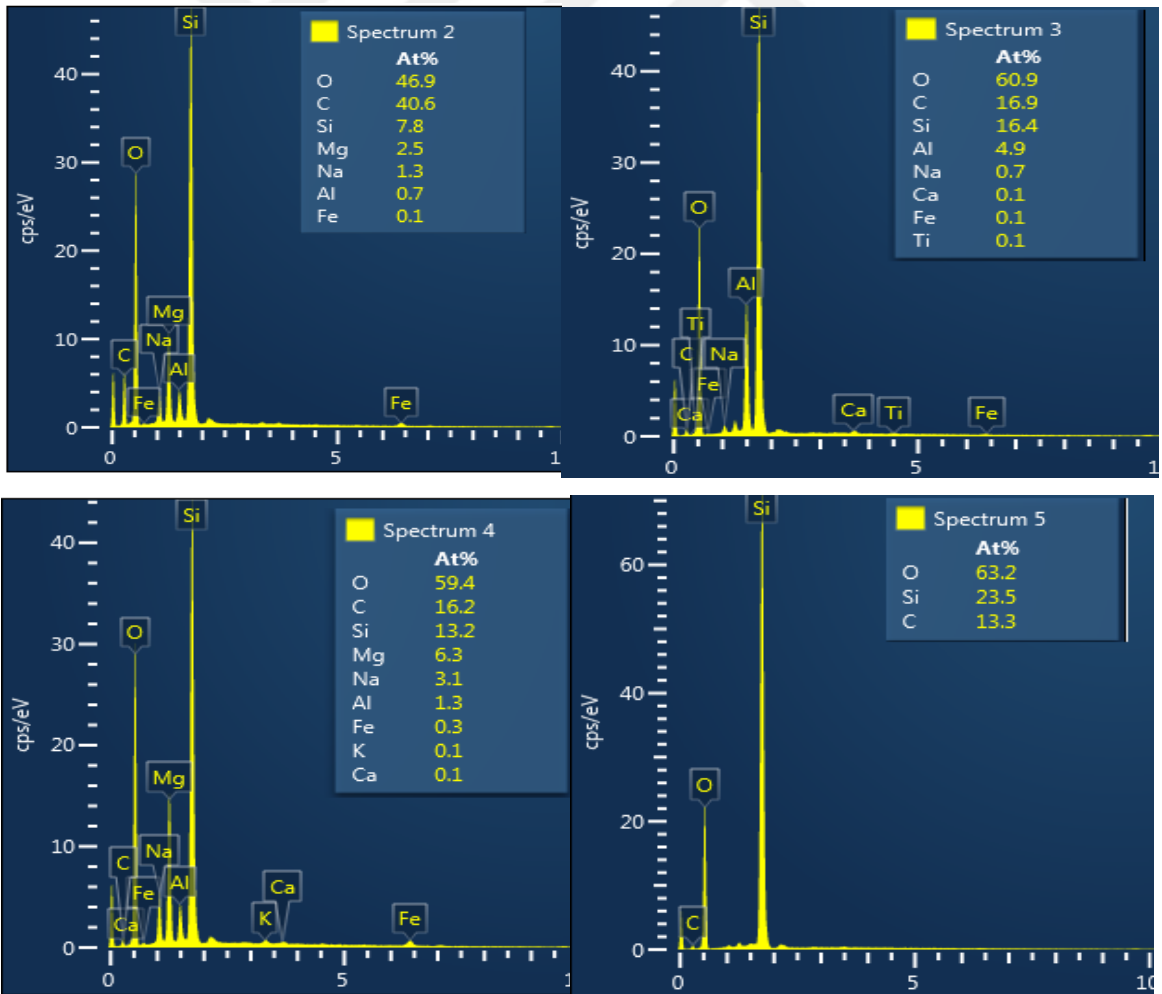
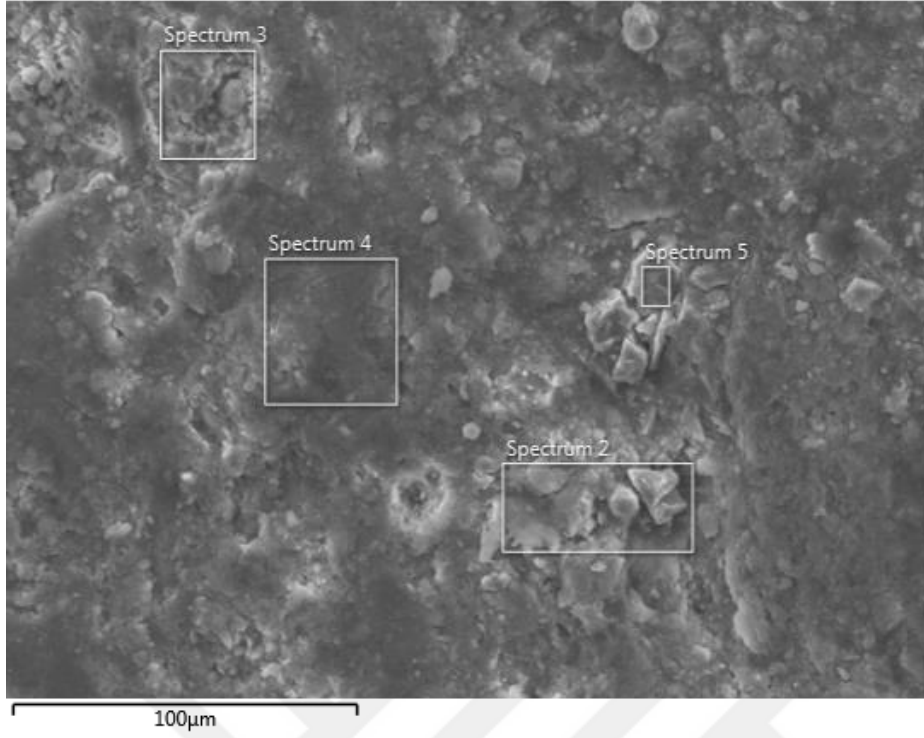
Şekil 4.59. L05 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM – EDS görüntüleri –genel 50 µ

L05 Metakaolen ile elde edilmiş jeopolimer karonun SEM ve EDS görüntüleri incelendiğinde, amorf jeopolimer yapının her yerde homojen olarak yayıldığı görülmektedir. Mikro yapı incelemesinde boyutları 2-5 µ arasında değişen beyaz kenarları yuvarlak yapılar sepiyolit ile birlikte gelen kalsit kristalleridir. Tüpler sepiyolit kristallerini, iğnesel yapılar reaksiyona girmemiş sepiyolite tutunmuş cam suyu kristallerini, kenarları keskin taneler kuars kristalleri olarak yorumlanabilir. Yapıda mikro çatlakların olduğu ancak çok yaygın olmadığı görülmektedir.



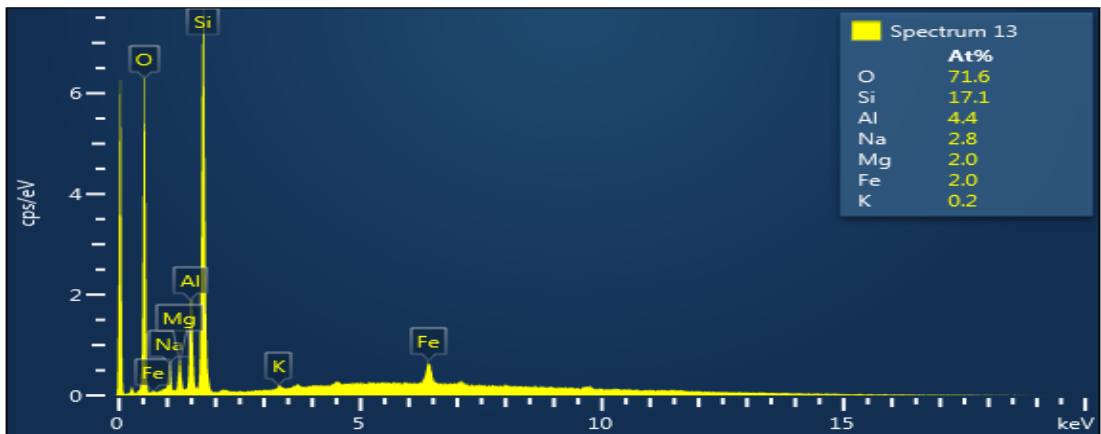
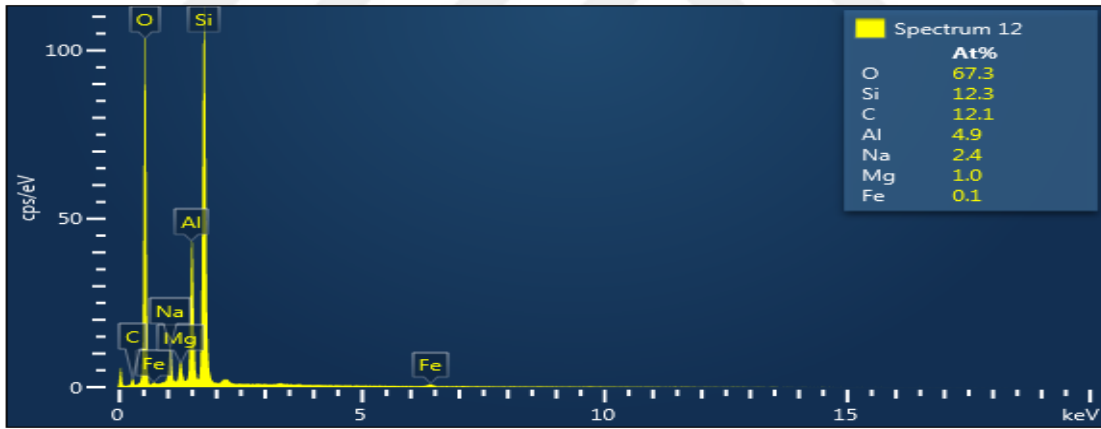
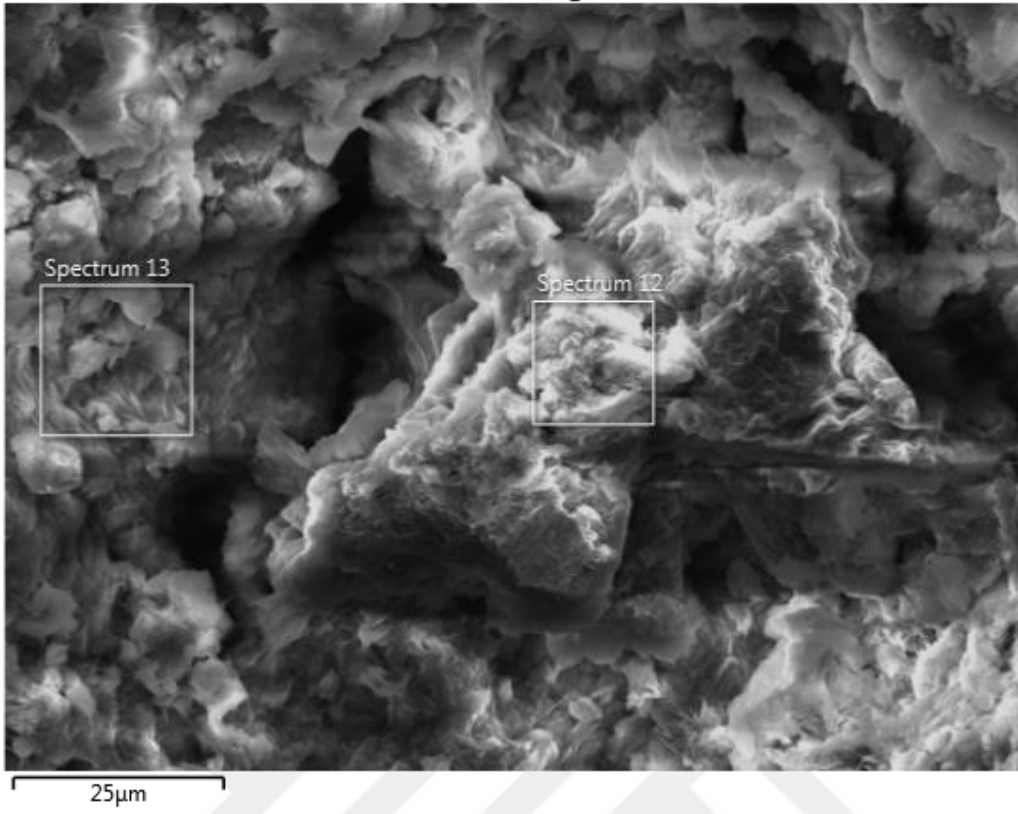
Şekil 4.60. K-2 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM görüntüleri - genel

Electron Image 1

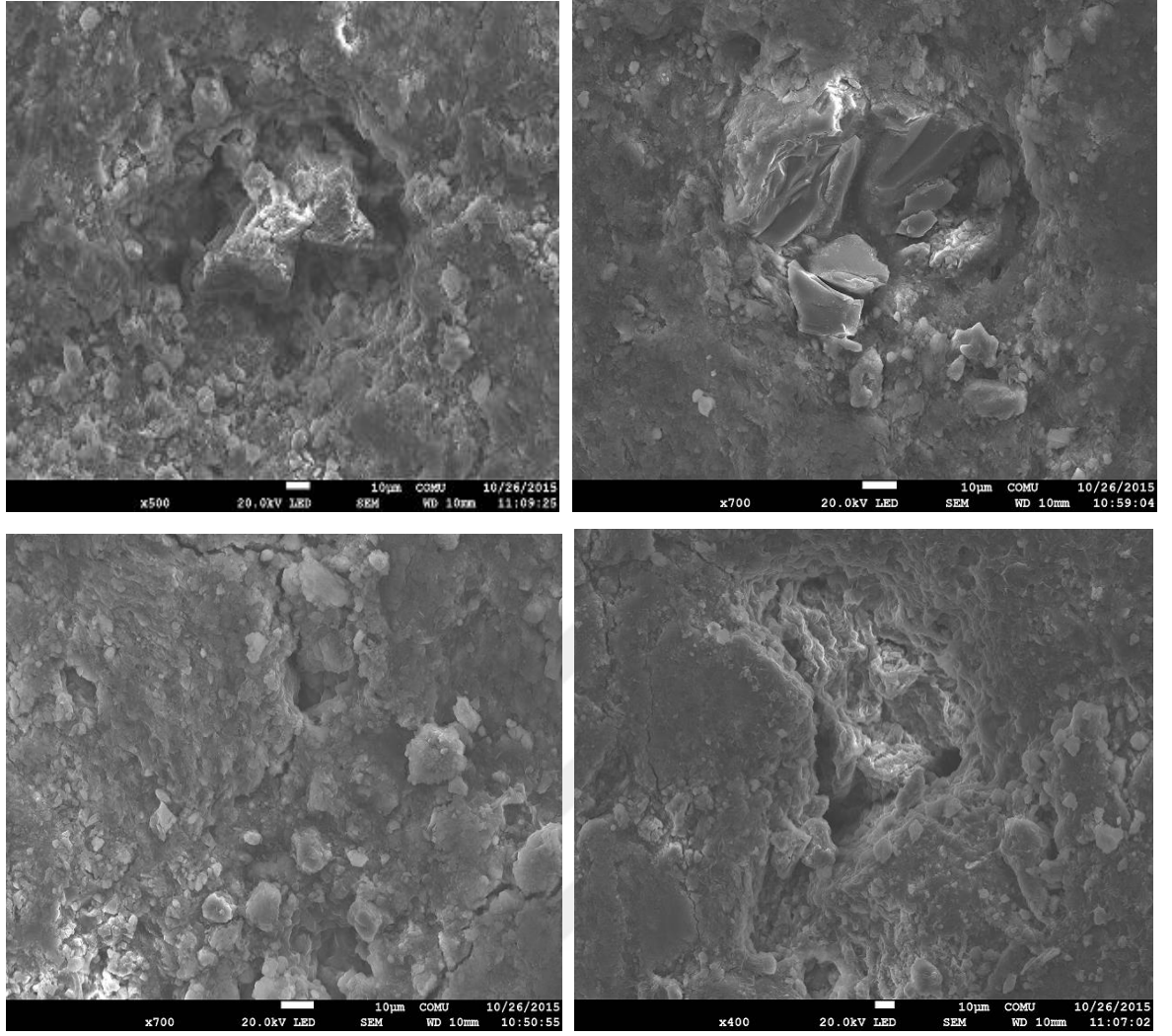


Şekil 4.61. K-2 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM-EDS görüntüleri

Electron Image 4

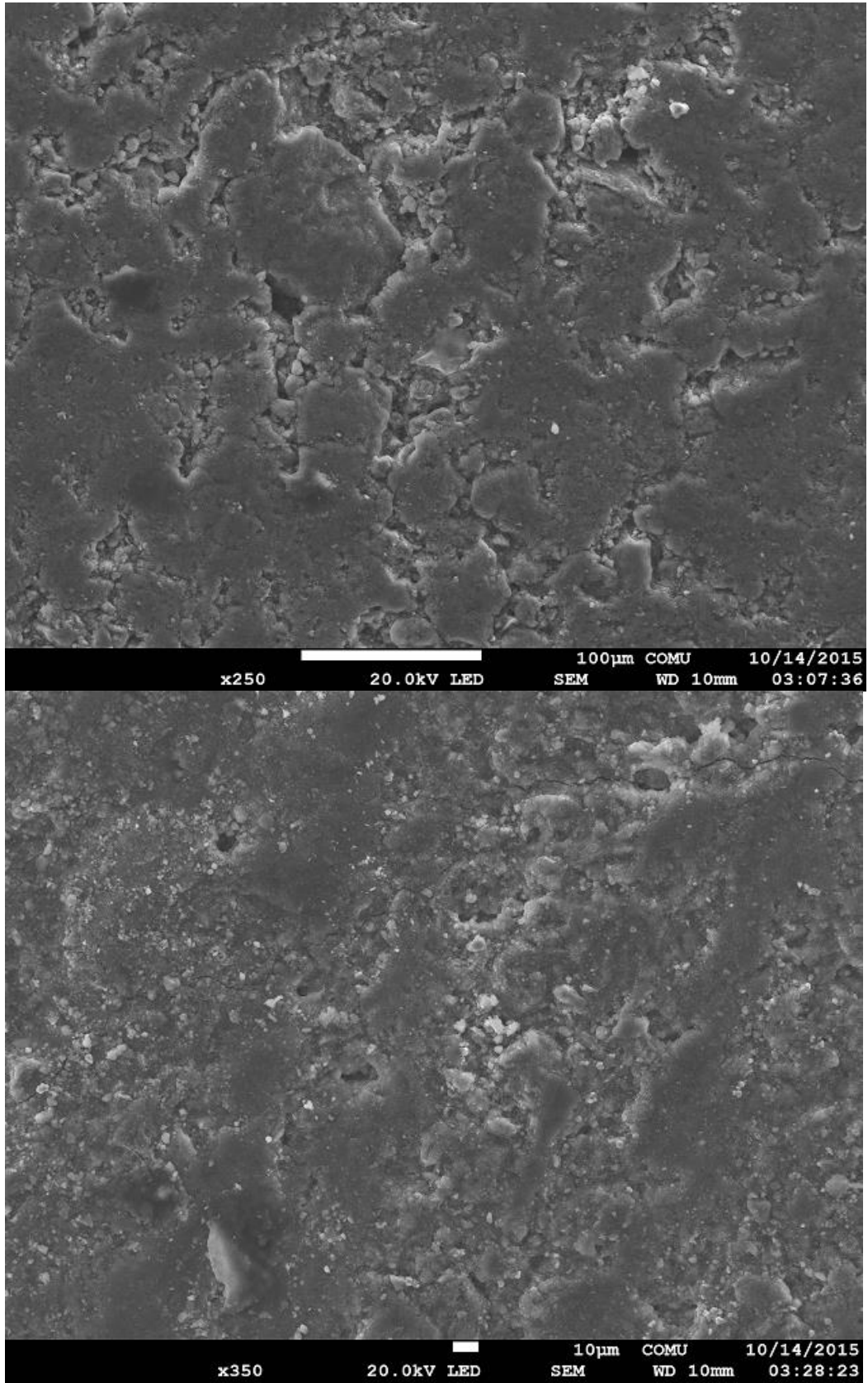


Şekil 4.62. K-2 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM-EDS görüntüleri -25µm



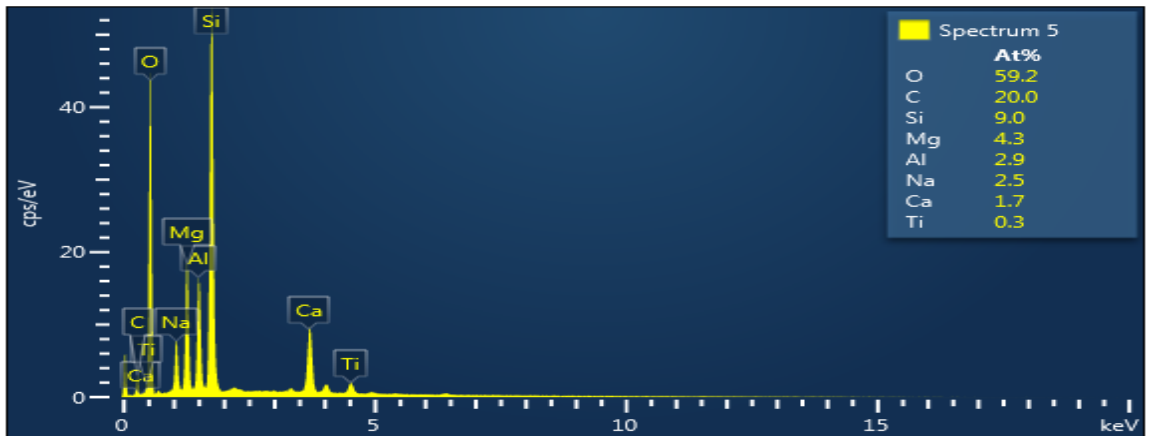
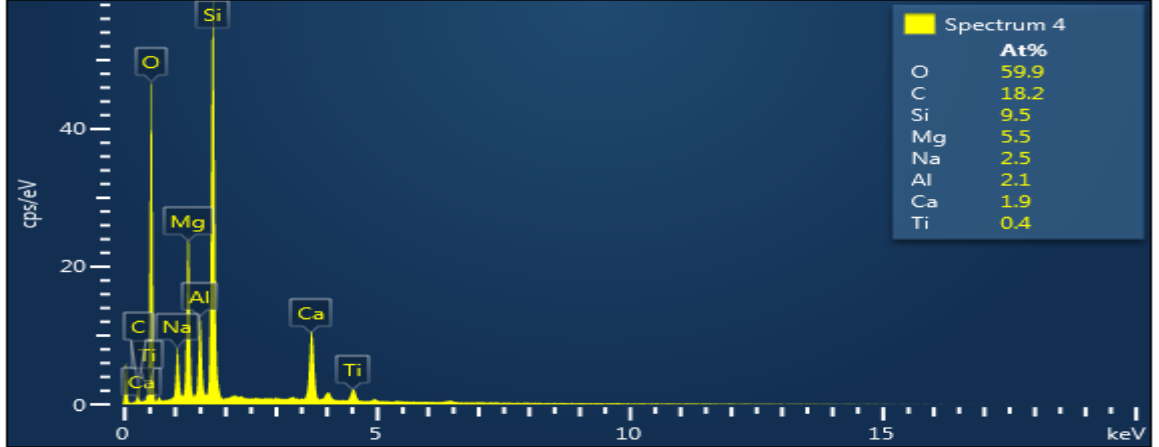
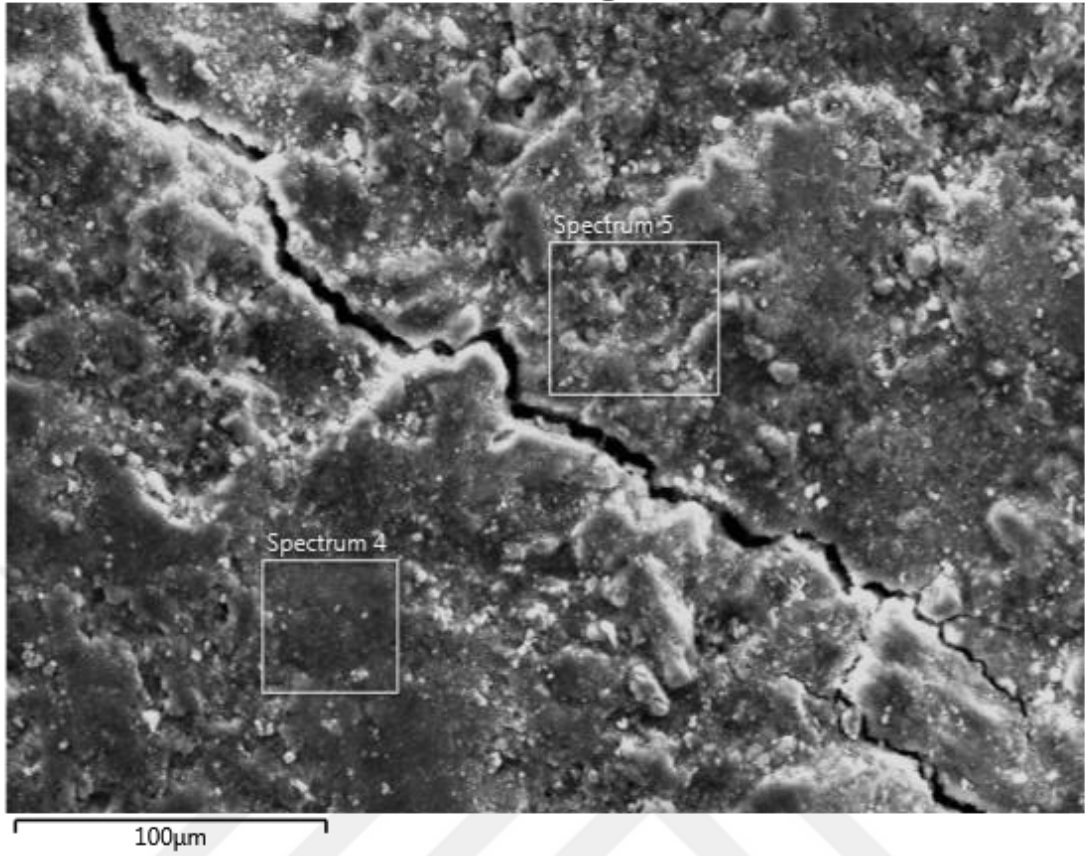
Şekil 4.63. K-2 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM-EDS görüntüleri -10 µm

K-2 Kaolenle hazırlanmış jeopolimer karoların SEM ve EDS görüntüleri incelendiğinde, amorf jeopolimer yapının homojen olarak yayıldığı görülmektedir. Amorf yapı içinde boyutları 5µm üzerinde kuars tanelerine rastlanmıştır. Sepiyolit kristallerinin homojen dağıldığı, mika minerallerinin boyutlarının 5µm altı olduğu söylenebilir. Mikro çatlakların yapıda dağılımının az olduğu ama boyutunun 100µm üzerine çıktığı görülmektedir. Jeopolimer kısımda Si/Al oranı 2,8 -3,5 arasında değişmektedir.

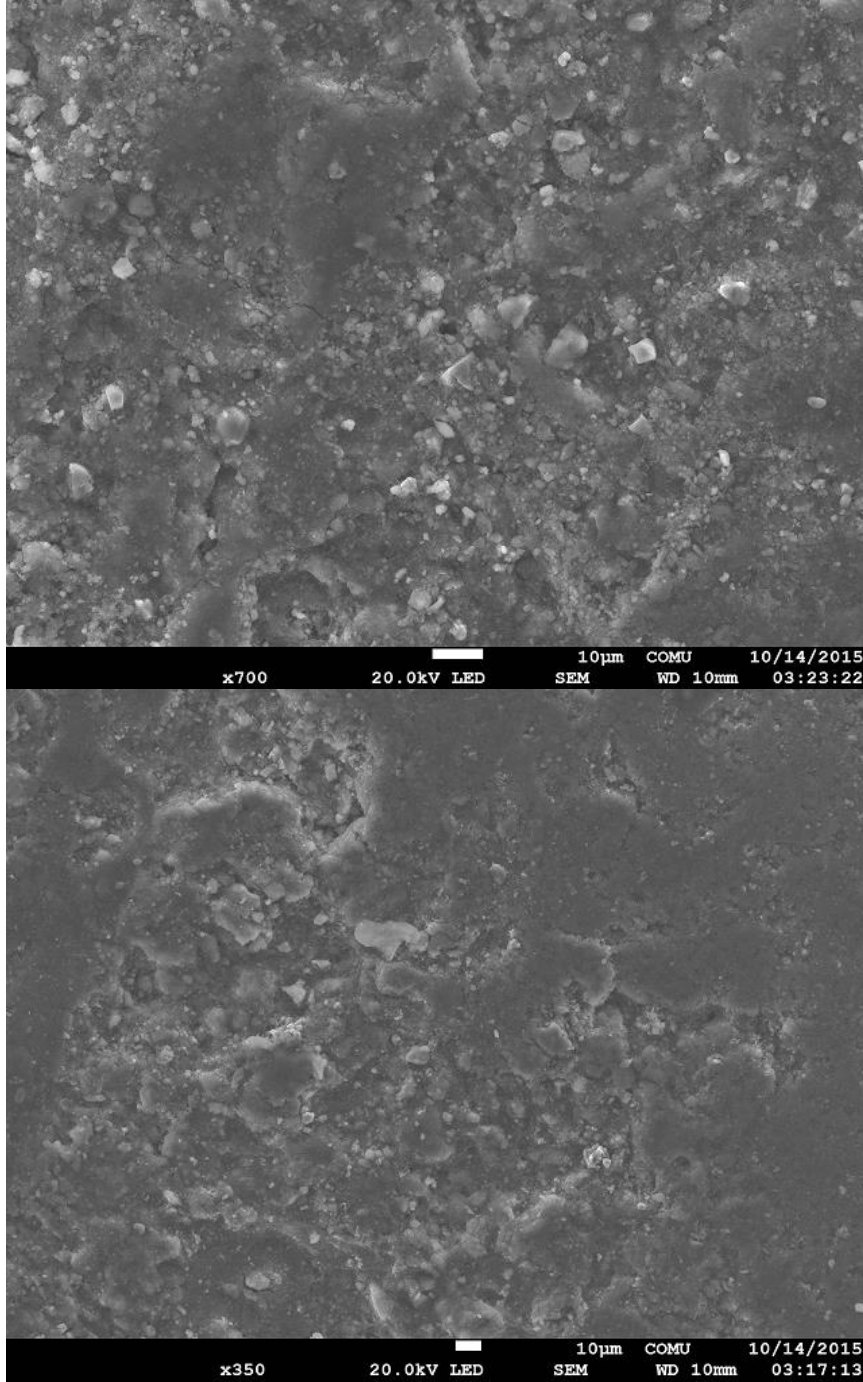


Şekil 4.64. CC 31 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM görüntüleri - genel

Electron Image 3

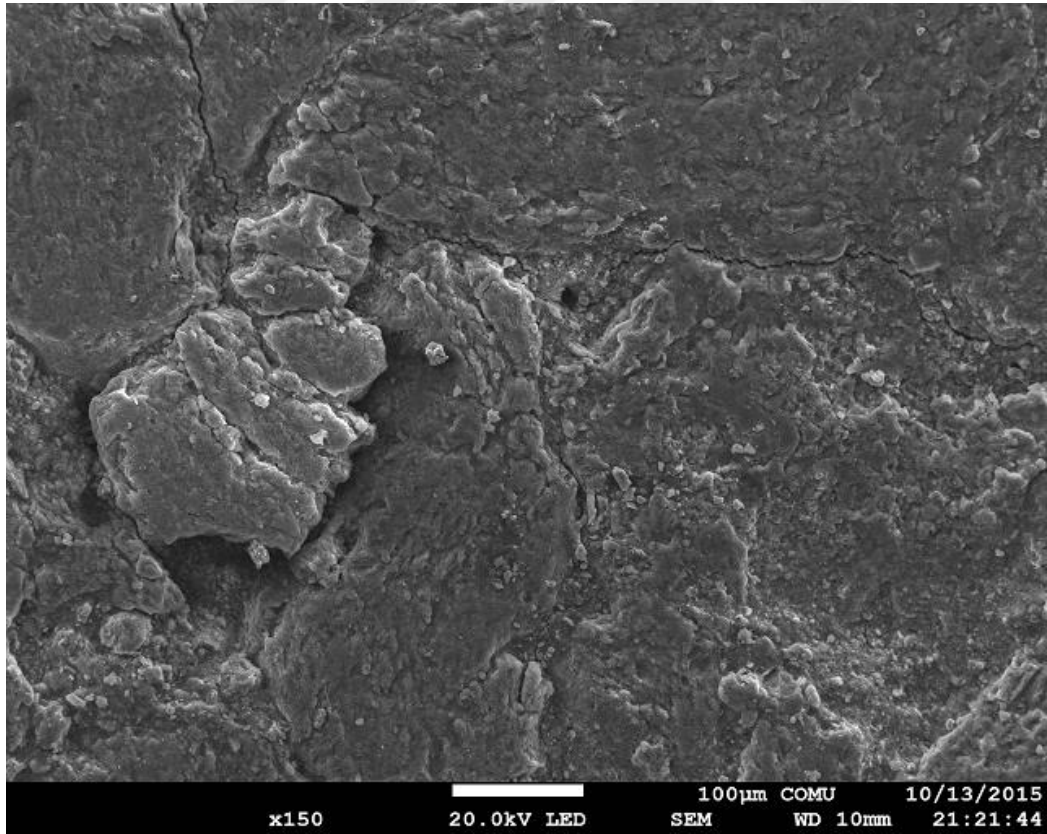
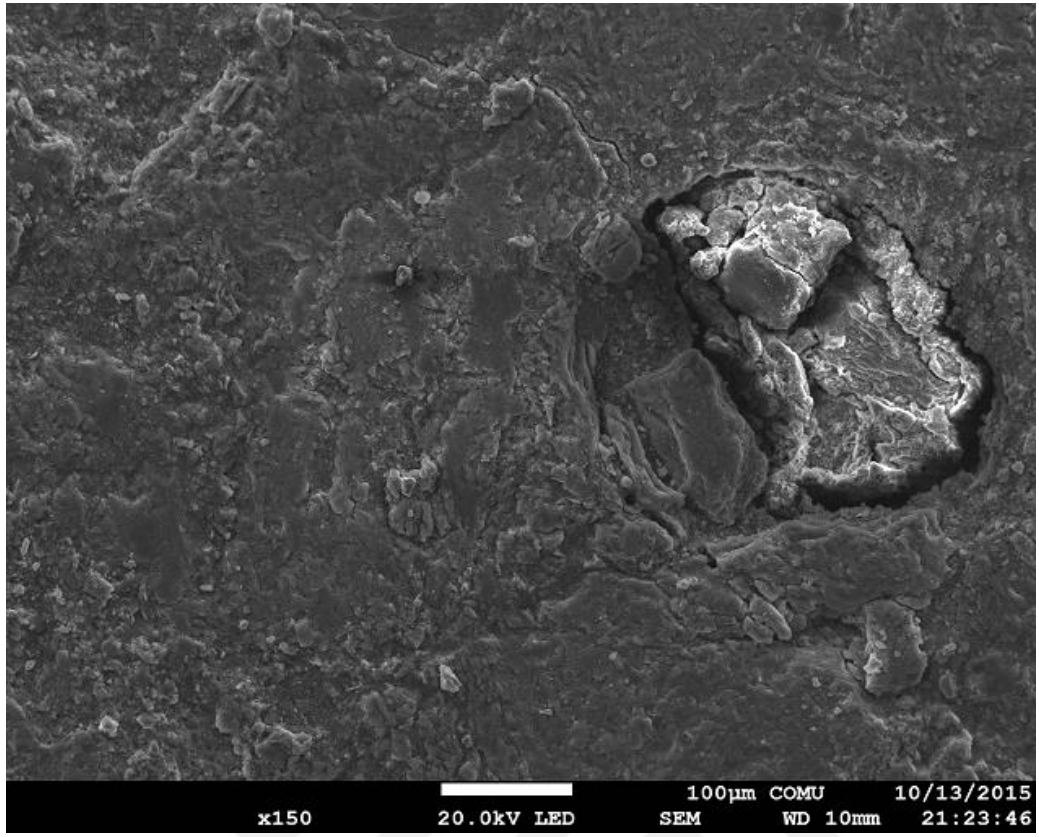


Şekil 4.65. CC 31 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM –EDS görüntüleri

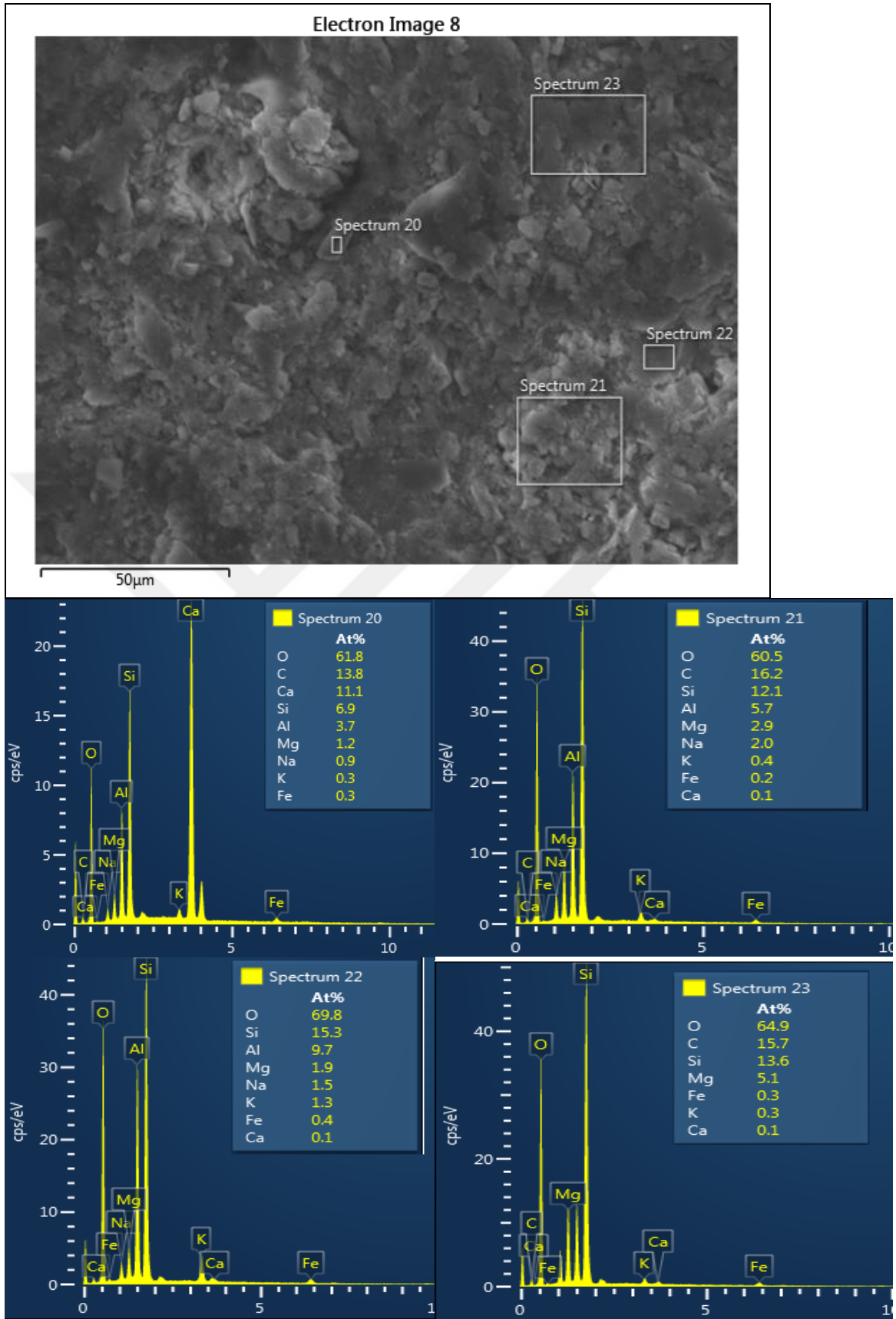


Şekil 4.66. CC 31 ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM görüntüleri - 10 µ

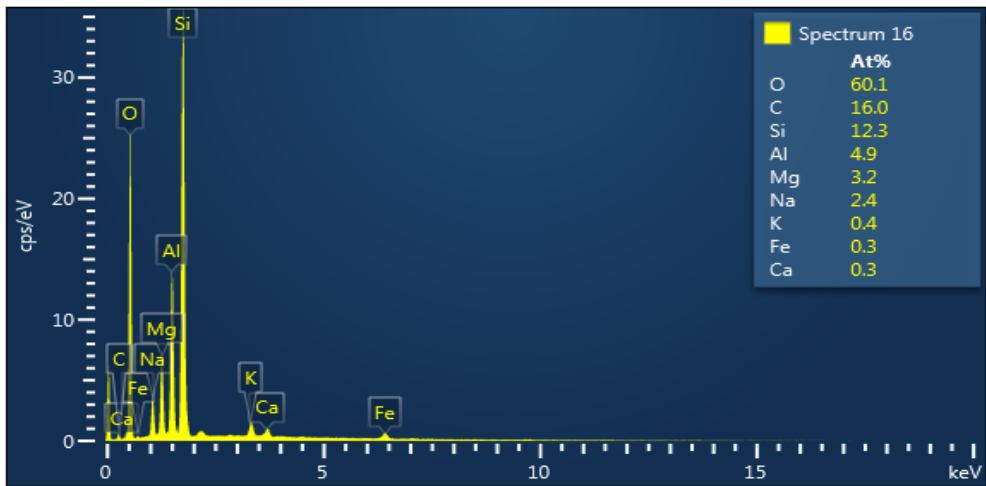
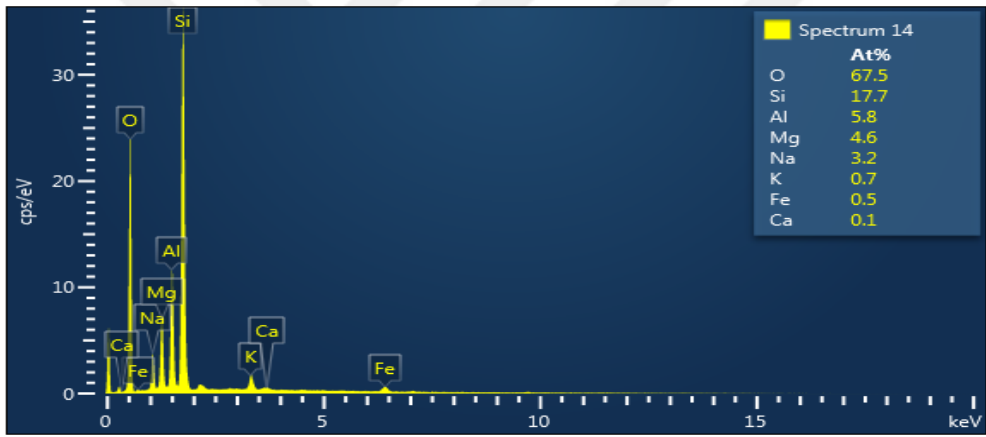
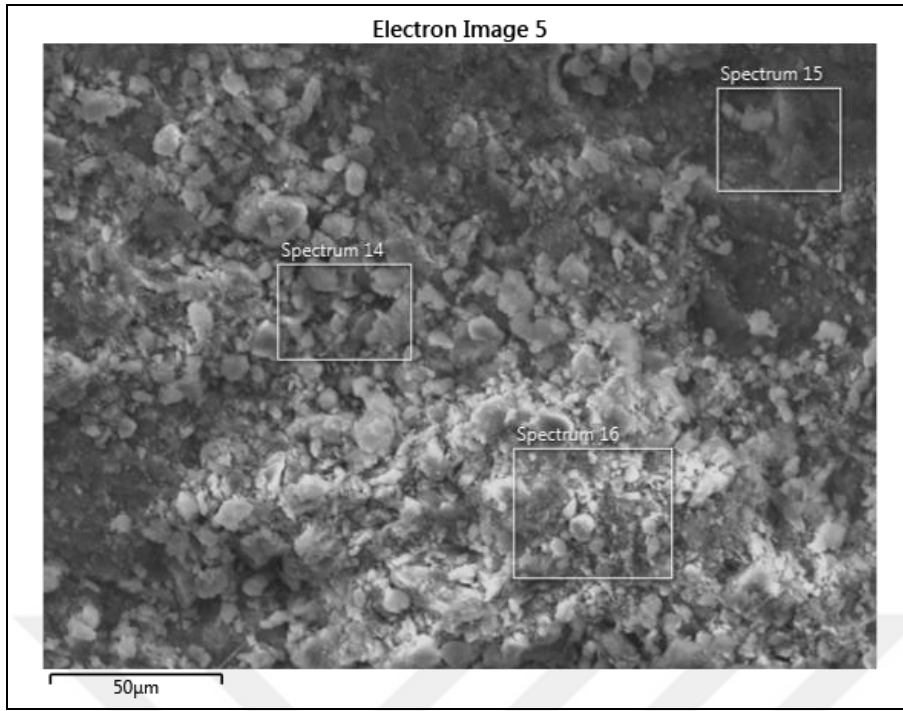
CC 31 metakaoleni ile yapılan jeopolimer karoların SEM ve EDS görüntüleri incelendiğinde 2-5 µm arasında boşluklar olduğu, mikro çatlakların arttığı görülmüştür. Jeopolimer amorf yapılarının levhalar şeklinde olduğu izlenmiştir. Si/Al oranı 2,5 -3,00 olarak görülmektedir. Kuars tanelerinin sayılarında artış görülmekle birlikte tane boyları 5 µm altındadır. Mika tanelerinin şekil ve şeffaflıklarına bakıldığında yapı için muskovit denilebilir.



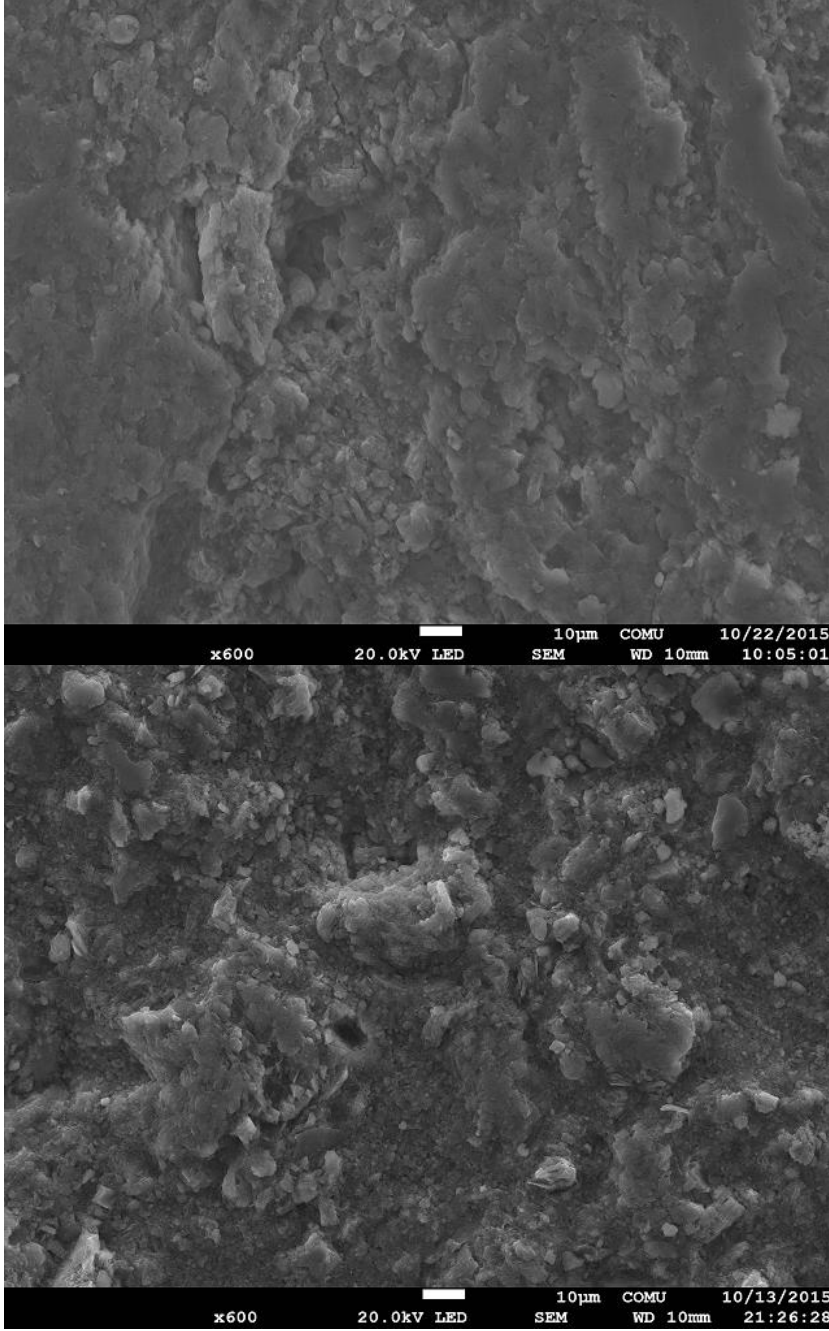
Şekil 4.67. MB-A metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM genel görüntüsü



Şekil 4.68. MB-A metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM –EDS görüntüleri - 50µm /1

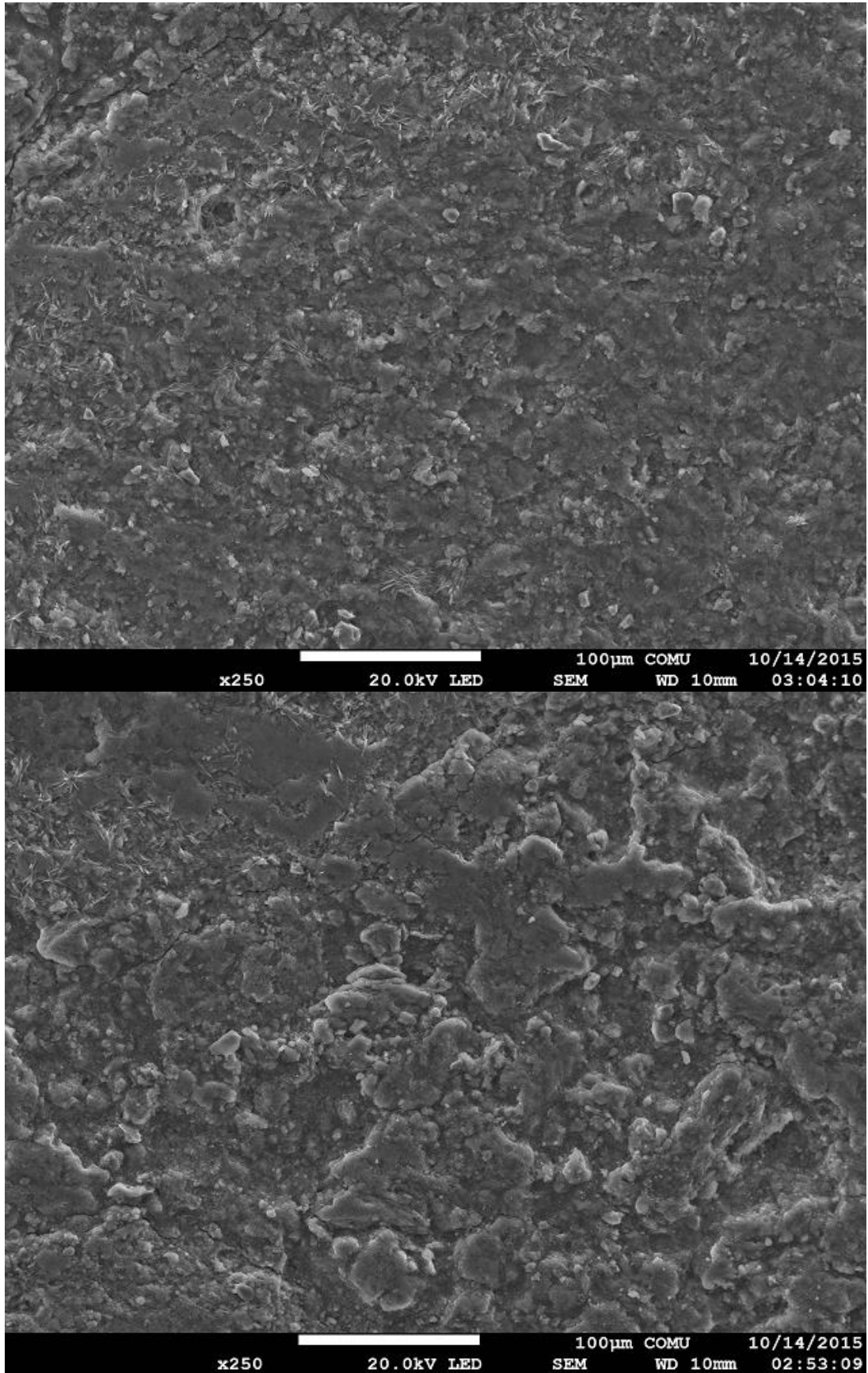


Şekil 4.69. MB-A metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM –EDS görüntüleri - 50µm /2

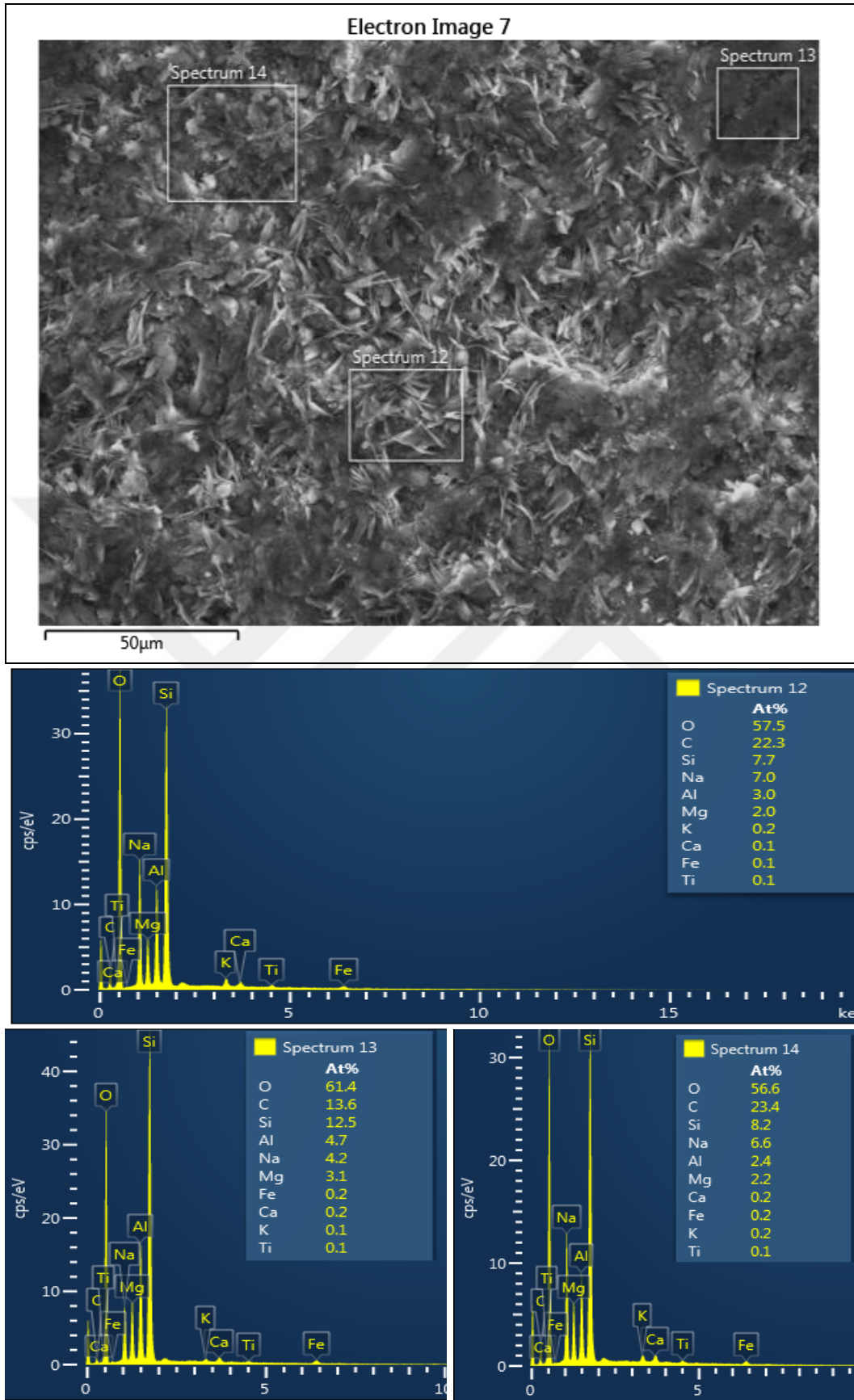


Şekil 4.70. MB-A metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM görüntüleri -10µm

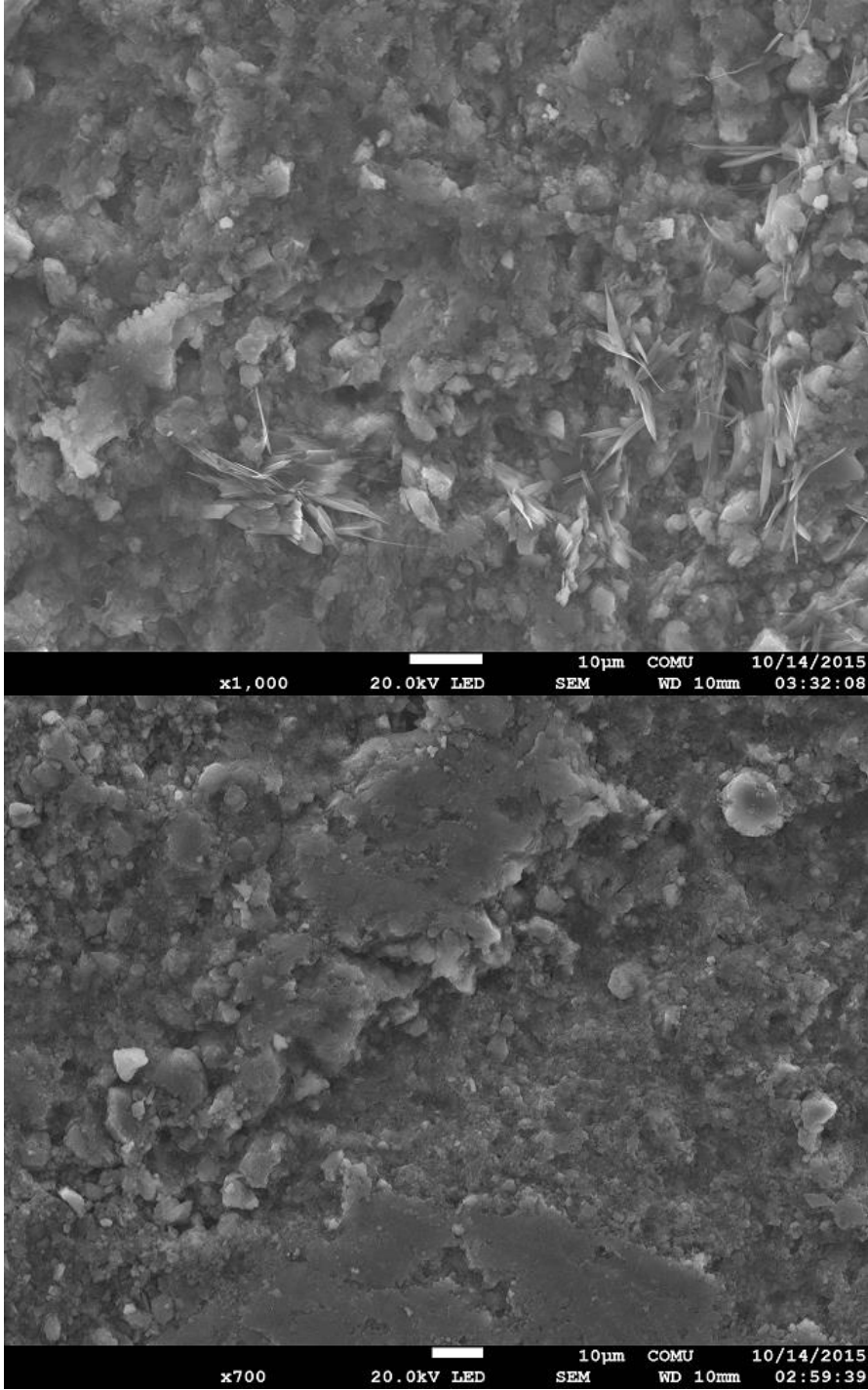
MB-A metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karoların SEM ve EDS görüntüleri incelendiğinde amorf yapının azaldığı ve kristalin fazların arttığı görülmüştür. Kuars ve sepiyolit kristallerinin yer yer gözlemlendiği ve aglomerasyon dolayısıyla 50µm ‘dan büyük hale geldiği görülmüştür. Mikro çatlaklar bölgesel olarak izlenmiştir. Çok yaygın olmamakla birlikte boşluklar görülmüştür. Si/ Al oranı 2,75 -3,2 arasındadır.



Şekil 4.71. CAMP S-4 metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM görüntüsü - genel



Şekil 4.72. CAMP S-4 metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM – EDS görüntüsü



Şekil 4.73. CAMP S-4 metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karo SEM görüntüsü -10µm

CAMP S-4 metakaoleni ile hazırlanan jeopolimer karoların SEM ve EDS görüntüleri incelendiğinde amorf yapının miktarsal olarak azaldığı kristalin fazların öne çıktığı görülmektedir. Bir diğer dikkati çeken değişiklik NaSiO_3 içerikli iğnemsî yapıların bu çalışmada artmış olmasıdır. Kuars taneleri belirgindir. Jeopolimer amorf alanlarda Si/Al dönüşüm oranı 2,5 – 2,75 arasındadır.

4.4.1.4. SSA Sonuçları

Oluşturulan jeopolimer karolardan spesifik yüzey alan ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.17’te verilmiştir.

Çizelge 4.17. Jeopolimer karoların SSA ölçüm sonuçları

Yüzey Alan (m ² /g)					
	L05	K-2	CC-31	MB-A	CAMP S-4
Değer	7,45	5,57	5,35	4,230	4,080

Jeopolimer karoların yüzey alanları yapılarında oluşan nano boyutlu boşluklardan artar ya da azalır. Bu sonuçlara göre en çok hidrosodalit yapısı L05 ile hazırlanan metakaolenden oluşmuştur.

4.4.2. Fiziksel Karakterizasyonlar

Jeopolimer karoların fiziksel karakterizasyonlarında görünür yoğunluk, mukavemet, nem tutma kapasitesi, nem adsorplama –desorplama testleri yapılmıştır.

4.4.2.1. Görünür Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

Farklı metakaolenlerle hazırlanmış jeopolimer karoların civa yoğunluk ölçümleri sonuçları Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Jeopolimer karoların görünür yoğunluk sonuçları

Görünür yoğunluk (gr/cm ³)					
	L05	K-2	CC-31	MB-A	CAMP S-4
Değer	1,415	1,376	1,352	1,330	1,300

4.4.2.2. Mukavemet Ölçüm Sonuçları

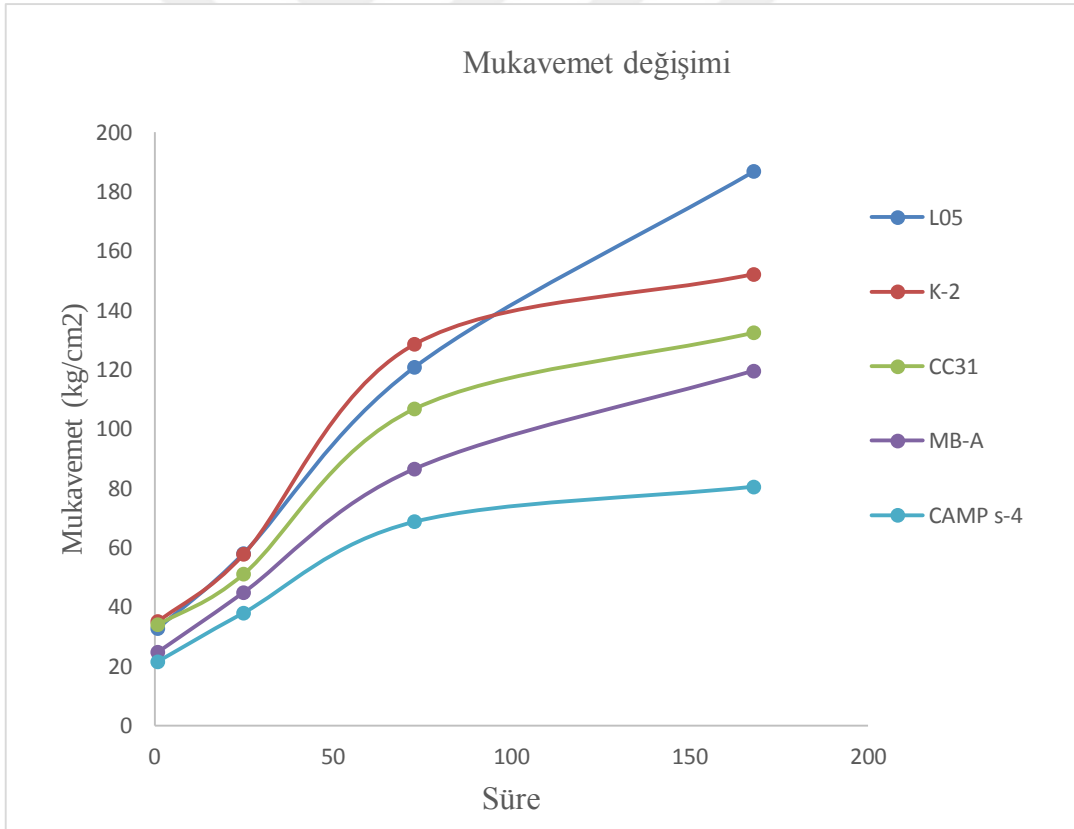
Farklı metakaolenlerle hazırlanmış 5x10 cm jeopolimer karolardan mukavemet ölçümü yapılmıştır. Ölçümler etüvdeki kürlenme süresi bittikten 1 saat – 1 gün – 3 gün ve 7 gün sonunda tekrarlanmıştır.

Çizelge 4.19. Jeopolimer karoların mukavemet değişimi

	Mukavemet (kg/cm ²)*			
	1 saat	1 gün	3 gün	7 gün
L05	32,78	58,04	120,86	186,74
K-2 700°C 8h ısıtılmış	35,05	57,70	128,57	152,16
CC 31 700°C 8h ısıtılmış	33,95	51,04	106,80	132,40
MB-A 700°C 8h ısıtılmış	24,80	44,88	86,56	119,61
CAMP 700°C 8h ısıtılmış	21,61	37,99	68,70	80,50

* Mukavemet ölçümleri 5 adet 5x10 cm tabletin ortalamasıdır.

Elde edilen değerler grafik haline getirilmiştir (Şekil 4.73). Grafik çizilirken süreler saate çevrilmiştir.



Şekil 4.74. Jeopolimer karoların mukavemet değerlerinde değişimi

Mukavemet sonuçlarına bakıldığında, 1 saat, 1 – 3 -7 gün sonraki değerlerde L05 Metakaoleni ile ve MB-A Kaoleni'nin 700°C 8h ısıtılarak elde edilmiş metakaolenin 7 gün sonunda da mukavemet değerinin artmaya devam ettiği görülmektedir. K-2, CC-31 ve

CAMP S-4 metakaolenleri ile elde edilmiş jeopolimerlerde mukavemet değerinin yavaşladığı görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda karoların mekanik dayanımının 28. günün sonuna kadar artarak devam ettiği bulunmuştur. Bu durum jeopolimerleşme L05 ve MB-A metakaolenlerinde devam ettiği, diğer metakaolenlerle yapılan jeopolimer karolarda reaksiyonun yavaşladığı olarak açıklanabilir.

Jeopolimer karolar 1 hafta su içinde bekletilmiştir. Sudan çıkarılan karolar 105°C sıcaklıktaki etüvde kurutulduktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve mukavemet değerlerine bakılmıştır.



Şekil 4.75. 1 hafta suda bekletilmiş numuneler Ham seramik karo (sol) – Jeopolimer karo (sağ)

Çizelge 4.20. Suda bekletilen karolarda mukavemet değişimi

	Mukavemet (kg/cm ²)*	
	ORJINAL	SUDA BEKLEMİŞ
L05	190,9	181,36
K-2 700°C 8h ısıtılmış	168,9	165,52
CC 31 700°C 8h ısıtılmış	138,7	130,38
MB-A 700°C 8h ısıtılmış	122,4	116,28
CAMP 700°C 8h ısıtılmış	83,30	74,97

* Mukavemet ölçümleri 5 adet 5x10 cm tabletin ortalamasıdır.

Jeopolimerleşme bir kondenzasyon mekanizmasıdır. Bu yüzden elde edilen karolar çok kısa zamanda mukavemet kazanır ve dayanıklılığı artar. Ham bir seramik karo su içinde dağılırken, oluşan yapının su içinde dağılmadığı görülmüştür. Yapılan mukavemet testi bunu kanıtlamıştır. Mukavemet değerlerindeki % 3 ile % 10 arasındaki değişim oluşan mikro çatlaklardan ilerleyen suyun reaksiyona girmemiş cam suyu ile reaksiyona girmesi sonucudur.

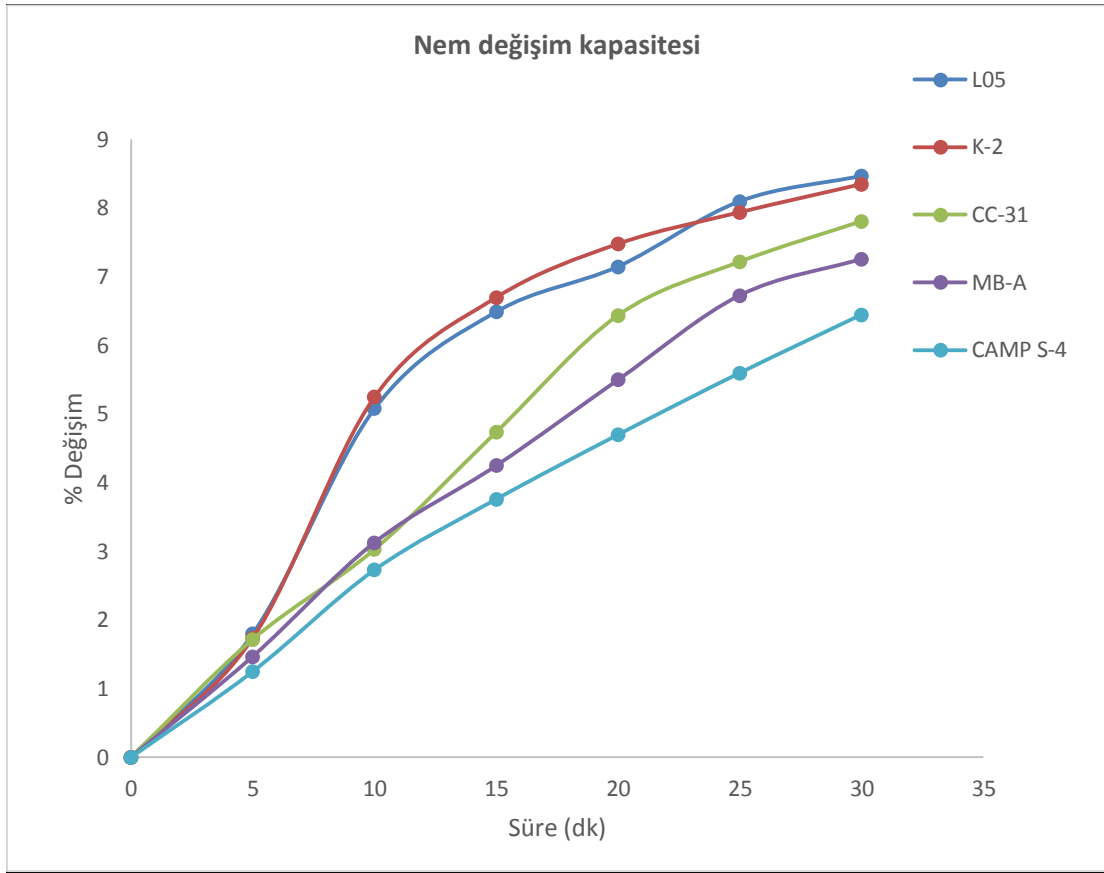
4.4.2.3. Nem Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

Hazırlanan karoları test etmek için Şekil 3.23'deki düzenek hazırlanmıştır. Bu işlemde 10x10 cm ebatlarında basılmış karolar kullanılmıştır. Nem sağlamak amacıyla KCl çözeltisi su kaynatılmıştır. Ortamın bağıl nemi %80' e kadar çıkarılmıştır. Bu bağıl nem sabit tutularak karo, ortamdaki nemi absorpladıkça karonun ağırlığındaki değişim nemölçerden okunarak grafiklendirilmiştir (Çizelge 4.21 ve Şekil 4.74).

Çizelge 4.21. Nem tutma kapasitesinin süre ile değişimi

SÜRE	Nem tutma kapasitesi (%)				
	L05	K-2	CC-31	MB-A	CAMP S-4
0	0	0	0	0	0
5	1,8	1,74	1,72	1,47	1,25
10	5,08	5,25	3,03	3,13	2,73
15	6,49	6,7	4,74	4,25	3,76
20	7,15	7,38	6,44	5,50	4,90
25	8,1	7,94	7,22	6,73	4,70
30	8,47	8,35	7,81	7,26	6,45

Jeopolimer karolarda oluşan nano tüplerin miktarları arttıkça nem tutma kapasiteleri de artmaktadır. L05 ve 700°C'de 8 saat ısıtılmış K-2 kaolenden elde edilen jeopolimer karoda nem tutma kapasitesi aynı performansı göstermektedir. CAMP S-4'ten elde edilmiş jeopolimer karonun nem tutma miktarı az, ama zamanla lineer değişmektedir.



Şekil 4.76. Jeopolimer karo nem değişim kapasitesi grafiği

4.4.2.4. Adsorplama-Desorplama Performans Ölçümü Sonuçları

Adsorplama-desorplama performans ölçümü için deney numunelerinin alan ve yükseklikleri ölçülmüş ve karoların hacimleri bulunmuştur. 24 saat içinde adsorplama ve desorplama maksimum değerleri cihazdan okunmuştur. Her metakaolen grubundan 5 karo, 3 çevrim çalışılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir. Tüm sonuçlar Şekil 4.75'te grafiklendirilmiştir.

Çizelge 4.22. İklimlendirme dolabı çevrim tablosu

Numune Adı		a (mm)	h(mm)	Hacim (cm ³) $3\sqrt{3}.a^2.h/2$
L05	1	30,19	8,13	19,25
	2	30,15	8,32	19,65
	3	30,12	8,18	19,28
	4	30,18	8,22	19,45
	5	30,16	7,67	18,13
K-2 700°C 8h	1	29,68	8,02	18,35
	2	29,79	8,05	18,56
	3	29,94	8,30	19,33
	4	29,89	8,24	19,13
	5	29,83	8,12	18,77
CC 31 700°C 8h	1	29,74	8,32	19,12
	2	29,80	7,83	18,07
	3	29,87	8,21	19,03
	4	29,53	7,51	17,01
	5	29,74	7,85	18,04
MB-A 700°C 8h	1	30,08	8,12	19,09
	2	30,15	8,05	19,01
	3	30,24	8,30	19,72
	4	29,98	8,24	19,24
	5	30,00	8,12	18,99
MB-A 700°C 8h	1	29,85	8,00	18,52
	2	29,79	7,98	18,40
	3	30,05	7,86	18,44
	4	29,62	8,01	18,26
	5	30,41	7,75	18,62

Çizelge 4.23. L05 METAKAOLEN'den hazırlanan numunelerin adsorplama-desorplama değerleri *

Hacim (cm ³)		19,25	19,65	19,28	19,45	18,13
Ads.Nem(g)	1.ÇEVİRİM	0,9788	0,9863	0,9548	0,9958	0,9561
g/cm ³		0,051	0,050	0,050	0,051	0,053
ORT				0,0509		
Dsb.Nem(g)		0,9482	0,9337	0,9648	0,9472	0,9208
g/cm ³		0,049	0,048	0,050	0,049	0,051
ORT	2.ÇEVİRİM			0,0493		
Ads. Nem(g)		0,9461	0,9758	0,9415	0,9617	0,9114
g/cm ³		0,049	0,050	0,049	0,049	0,050
ORT				0,0495		
Dsb. Nem(g)		0,9049	0,911	0,9166	0,8997	0,9000
g/cm ³	3.ÇEVİRİM	0,047	0,046	0,048	0,046	0,050
ORT				0,0474		
Ads.Nem(g)		0,8991	0,9051	0,8881	0,9167	0,8869
g/cm ³		0,047	0,046	0,046	0,047	0,049
ORT				0,0470		
Dsb.Nem(g)	3.ÇEVİRİM	0,8098	0,8215	0,8367	0,8196	0,8035
g/cm ³		0,042	0,042	0,043	0,042	0,044
ORT				0,0427		

* 24 Saat ara ile ölçüm alınmıştır

Çizelge 4.24. K-2 METAKAOLEN'den hazırlanan numunelerin adsorplama-desorplama değerleri *

Hacim (cm ³)	18,35	18,56	19,33	19,13	18,77
Ads.Nem(g)	0,9196	0,9165	0,9362	0,9316	0,9543
g/cm ³	0,050	0,049	0,048	0,049	0,051
ORT			0,0495		
Dsb.Nem(g)	0,8588	0,8337	0,8698	0,8489	0,8808
g/cm ³	0,047	0,045	0,045	0,044	0,047
ORT			0,0456		
Ads. Nem(g)	0,8560	0,8465	0,8843	0,8517	0,8766
g/cm ³	0,047	0,046	0,046	0,045	0,047
ORT			0,0458		
Dsb. Nem(g)	0,8094	0,8174	0,8093	0,7923	0,8167
g/cm ³	0,044	0,044	0,042	0,041	0,044
ORT			0,0430		
Ads.Nem(g)	0,8370	0,8294	0,8268	0,8188	0,8236
g/cm ³	0,046	0,045	0,043	0,043	0,044
ORT			0,0440		
Dsb.Nem(g)	0,7998	0,8007	0,8216	0,7852	0,7819
g/cm ³	0,044	0,043	0,043	0,041	0,042
ORT			0,0424		

24 Saat ara ile ölçüm alınmıştır

Çizelge 4.25. CC-31 METAKAOLEN'den hazırlanan numunelerin adsorplama-desorplama değerleri *

Hacim (cm ³)		19,12	18,07	19,03	17,01	18,04
Ads.Nem(g)		0,8929	0,8512	0,8745	0,8468	0,8519
g/cm ³		0,047	0,047	0,046	0,050	0,047
ORT	1.ÇEVİRİM			0,0474		
Dsb.Nem(g)		0,8746	0,889	0,8563	0,8715	0,8173
g/cm ³		0,046	0,049	0,045	0,051	0,045
ORT				0,0473		
Ads.Nem(g)		0,8699	0,8857	0,8544	0,8705	0,8149
g/cm ³		0,045	0,049	0,045	0,051	0,045
ORT	2.ÇEVİRİM			0,0472		
Dsb. Nem(g)		0,8806	0,8652	0,8377	0,8536	0,8054
g/cm ³		0,046	0,048	0,044	0,050	0,045
ORT				0,0466		
Ads.Nem(g)		0,8465	0,8405	0,8068	0,8241	0,7782
g/cm ³		0,044	0,047	0,042	0,048	0,043
ORT	3.ÇEVİRİM			0,0450		
Dsb.Nem(g)		0,8314	0,8192	0,8254	0,801	0,8017
g/cm ³		0,043	0,045	0,043	0,047	0,044
ORT				0,0447		

*24 Saat ara ile ölçüm alınmıştır

Çizelge 4.26. MB-A METAKAOLEN'den hazırlanan numunelerin adsorplama-desorplama değerleri *

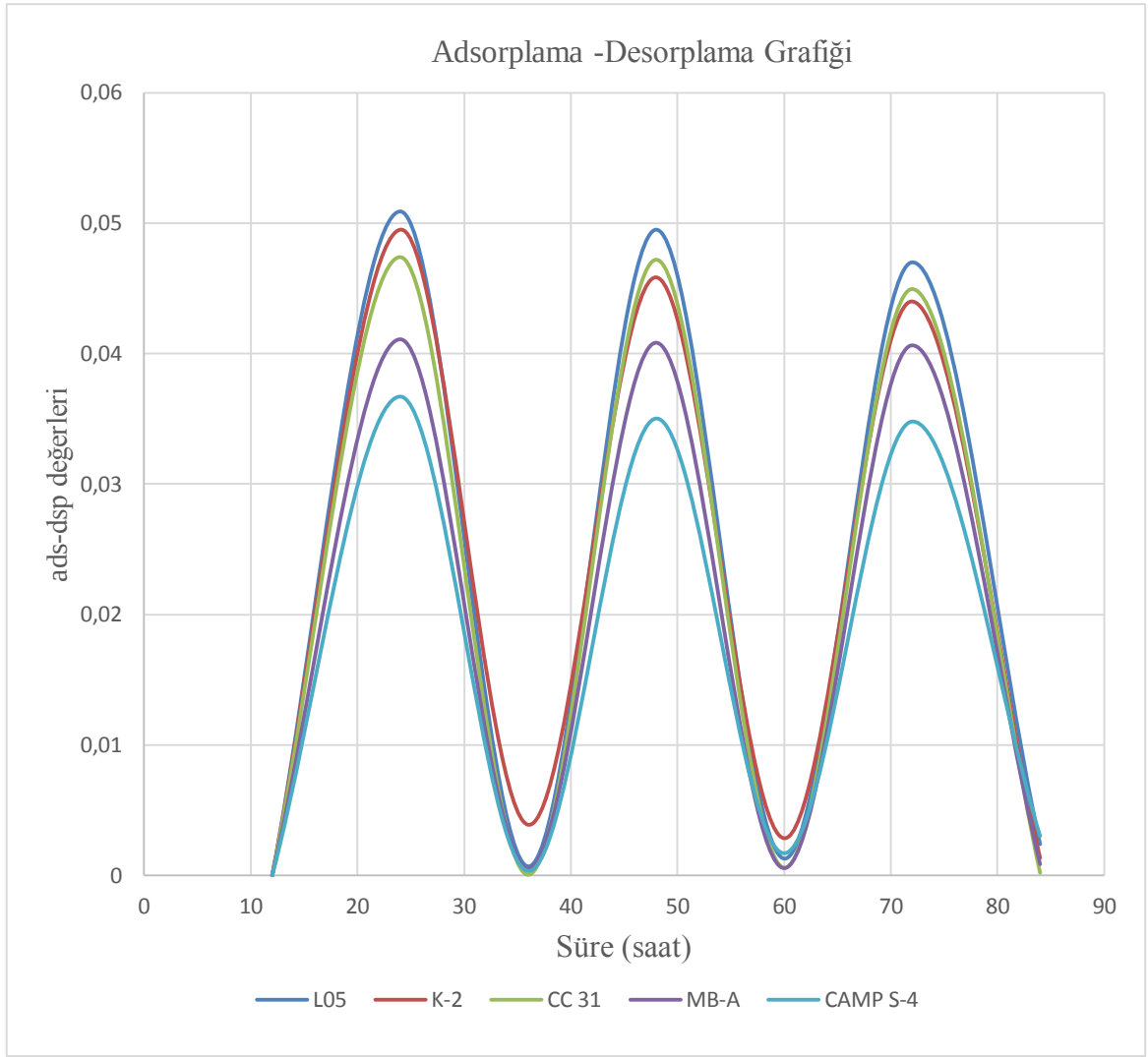
Hacim (cm ³)		19,09	19,01	19,72	19,24	18,99
Ads.Nem(g)		0,7765	0,7769	0,7991	0,8014	0,7888
g/cm ³		0,041	0,041	0,041	0,042	0,042
ORT	1.ÇEVİRİM			0,0411		
Dsb.Nem(g)		0,7746	0,788	0,7612	0,7782	0,7891
g/cm ³		0,041	0,041	0,039	0,040	0,042
ORT				0,0405		
Ads. Nem(g)		0,7699	0,7841	0,7844	0,7815	0,8019
g/cm ³		0,040	0,041	0,040	0,041	0,042
ORT	2.ÇEVİRİM			0,0408		
Dsb. Nem(g)		0,7708	0,7691	0,782	0,7736	0,7725
g/cm ³		0,040	0,040	0,040	0,040	0,041
ORT				0,0403		
Ads.Nem(g)		0,7801	0,7701	0,7966	0,7741	0,7819
g/cm ³		0,041	0,041	0,040	0,040	0,041
ORT	3.ÇEVİRİM			0,0406		
Dsb.Nem(g)		0,7355	0,7461	0,7854	0,7811	0,7717
g/cm ³		0,039	0,039	0,040	0,041	0,041
ORT				0,0398		

*24 Saat ara ile ölçüm alınmıştır

Çizelge 4.27. CAMP S-4 METAKAOLEN'den hazırlanan numunelerin adsorplama-desorplama değerleri *

Hacim (cm ³)		18,52	18,4	18,44	18,26	18,62
Ads.Nem(g)	1.ÇEVİRİM	0,676	0,6566	0,6994	0,6557	0,6987
g/cm ³		0,037	0,036	0,038	0,036	0,038
ORT				0,0367		
Dsb.Nem(g)		0,6334	0,6954	0,6991	0,6793	0,6465
g/cm ³		0,034	0,038	0,038	0,037	0,035
ORT	2.ÇEVİRİM			0,0364		
Ads. Nem(g)		0,6513	0,6331	0,6319	0,6184	0,697
g/cm ³		0,035	0,034	0,034	0,034	0,037
ORT				0,0350		
Dsb. Nem(g)		0,6115	0,6172	0,6089	0,6186	0,6174
g/cm ³	3.ÇEVİRİM	0,033	0,034	0,033	0,034	0,033
ORT				0,0333		
Ads.Nem(g)		0,6485	0,6543	0,6481	0,6388	0,6194
g/cm ³		0,035	0,036	0,035	0,035	0,033
ORT				0,0348		
Dsb.Nem(g)	3.ÇEVİRİM	0,6011	0,5971	0,5976	0,5586	0,576
g/cm ³		0,032	0,032	0,032	0,031	0,031
ORT				0,0318		

*24 Saat ara ile ölçüm alınmıştır



Şekil 4.77. Farklı metakaolenlerle hazırlanmış jeopolimerlerin adsorplama –desorplama grafiği

Adsorplama ve desorplama değerlerine bakıldığında 0,030 -0,052 arasında değiştiği görülmüştür. Çevrimin tekrarlanmasında değerlerin yakın olması kapiler boşluklara dolan nemin kolaylıkla boşaldığı, çevrim performansının değişmediğini görülmüştür.

4.5. Bulguların Tartışılması

Günümüzde seramik malzemelerinin, diğer malzeme türlerine göre üstünlüklerinin bulunması dolayısıyla tercih edilmesi ve birçok sektörde uygulama alanı bulması, seramik sektörünü ülkeler açısından stratejik bir sektör haline getirmektedir. Ülkemizde seramik sektörünün ihracattaki payı % 30 'ların üstündedir. Ancak seramik karo üretimi esnasında yaşanan en temel sorun, yapılan pişirme ve kurutma işlemlerinden dolayı kaynaklanan yoğun enerji tüketimidir (~%65). Genellikle yurt dışından temin edilen fırınlar alınan

ülkenin teknolojisine bağılı olarak yüksek veya düşük enerji verimliliğı sergilediğıinden ve ülkemizin enerji fiyatlarının sektördeki rakip ülkeler ile kıyaslandığında yüksek kalması nedeniyle özgün katkılarla gerçekleşip çevreye duyarlı karo üretim teknolojisinin geliştirilmesi gerekmektedir.

İklim ve hava koşullarına göre insan kontrolü dışında değışen nem, metallerin paslanmasına neden olarak normalden daha çabuk tahriş olmalarının yolunu açmakta ve betonarme yapılarda betonun içine işleyerek demir aksama zarar vermek suretiyle binanın statiğini bozan sonuçlara kadar gidebilmektedir. Özellikle de ülkemizin depreme açık olduğı gerçeğı göz önünde bulundurulduğunda yapı malzemelerinin sağlıklı ve uzun ömürlü kullanımının nem parametresinden arındırılmış olması ile mümkün olabileceğı görülmektedir. Aynı şekilde metallerin paslanarak metal-ağşap veya bezlerin etkilenmesi sonucu kumaş sanat eserlerine zarar vermesi, kültür ve sanat eserlerini tahrip edilmesi, elektrikli ve elektronik eşyaların paslanması, bozulması, kısa devre yapması da kontrol edilemeyen yüksek nem oranının bir sonucudur. Kuru havanın olumsuz etkileri üzerinde yapılan araştırmalar göstermektedir ki kandaki oksijen oranının azalması özellikle çocukların beyinlerinde ileriye dönük zararlar ortaya çıkarabilmekte ve insanlarda cilt kuruması, aşırı susama, enfeksiyonlara açık hale gelme, göz kuruluğı, alerjik problemlerde artış gibi sağlık açısından olumsuz etkilere neden olmaktadır.

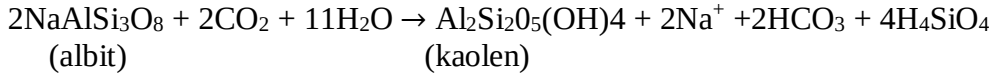
İnsanlar için %40-70 arasında seyreden ideal nem oranı, %70 üstüne çıktığında mantar ve küf ile zararlı mikro organizmaların daha fazla üremesine yol açtığından insan ve tüm canlıların sağlığının riske girmesine sebep olmaktadır. Bu mikro organizmaların yalnızca nem oranının belli bir değerin altına inildiğı durumlarda ya da güneş ışığı teması durumunda canlılığını kaybetmeleri evlerde, sağlık kurumlarında ve daha birçok yaşanılır mekanda sağlık açısından önemlidir.

Seramik karoya nem kontrolü özelliğini kazandırmak için geleneksel yöntemlerin dışında yeni bir prosesle mümkün olabilir. Böyle bir karonun hazırlanmasında jeopolimerizasyon tekniğinden yararlanılmıştır. Jeopolimerler, normal sıcaklık koşulları altında reaktif alümina silikat materyalleri ile alkali silikat solüsyonlarıyla oluşan kristal olmayan alümina silikat polimerleridir. Metakaolen, allofan, uçucu kül, volkanik cam gibi reaktif alümina silikatlar ve sepiyolit, montmorillonit, kuars gibi dolgu hammaddeleri, NaOH/KOH gibi alkali oksitler, $\text{NaSiO}_3/\text{KSiO}_3$ gibi alkali silikatlar ile reaksiyona sokulur. Böylece inorganik polimerler oluşur. Girdilerin reçetede ki oranları değıştirilerek farklı kullanım alanları için jeopolimerler hazırlanabilir. Nem kontrollü karo için metakaolen, sepiyolit, NaOH, NaSiO_3 kullanılarak üç boyutlu jeopolimer oluşturulmuştur.

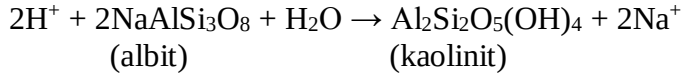
Kaolinit yapısında silisyum tetrahedral ve alüminyum oktahedralları mevcuttur. Silisyum tetrahedralları silokso gruplarını oluşturur. Kaolinit, ısı karşısında poli silokso gruplarını kaybetmezken, Al'a bağlı -OH grupları bünyeden ayrılır. Yapı süper aktif hale dönüşür. Oluşan metakaolinit yapısı, OH⁻, Na⁺, H₂O gruplarını duyarlı hale gelir. Kaolen yatakları granitik ya da volkanik kayaçların hidrotermal alterasyon sonucu oluşur. Alterasyon, genelde kimyasal ağırlıklı değişme, başkalaşım olarak kabul edilebilir. Hidrotermal alterasyon; yer kabuğunun sığ derinliklerinde, meteorik sulardan süzülen ve ısıtılmış kayaçların çatlak ve gözenekleri arasında dolaşan, derinlere indikçe ısınan akışkanın, değişik ortamlardaki kayaçlarda bulunan kayaç yapıcı minerallerle olan element alışverişi ve doğrudan bileşik çökeltmesi sonucunda meydana gelir. Yeryüzünde ise, bu akışkanların yüzeye çıkması sonucu değişen ortama akışkanın uyum sağlayabilmesi için geçirdiği özellikle kimyasal değişim sonucu oluşur. Granitik ve volkanik kayaçların içinde Fe₂O₃, FeO hidrotermal alterasyon sonucunda kayaçtan ayrılır ya da yapının içine ilave olur. Ayrışma sonucunda hematit (Fe₂O₃) –pirit (FeS)- siderit (FeCO₃)- klorit – epidot gibi mineraller oluşur. Ancak hidrotermal alterasyon sonucunda demirin belirli bir kısmında kaolinleşme sırasında uzaklaştırılmadan kalmaktadır. Yapının içine ilave olan Fe⁺²/Fe⁺³ ise alterasyon sonucu oluşan kaolinit ve hidromikanın içine yer alır. Çizelge 4.1'de verilen kimyasal analiz sonuçlarına bakıldığında bu çalışmada kullanılan kaolenlerde % 0,80 -1,62 arasında değişen Fe₂O₃ miktarları tespit edilmiştir. Kullanılan kaolenlerin XRD grafikleri (Şekil.4.1- 4.2 - 4.3 - 4.4) incelendiğinde hidrotermal alterasyonu sonucu oluşabilecek hematit (Fe₂O₃) –pirit (FeS)- siderit (FeCO₃)- klorit – epidot gibi mineraller gözlenmemiştir. Bu durumda Fe₂O₃ kaolinit veya hidromika minerallerinin içinde yer almıştır denilebilir. Orijinal kayaç bünyesinde yer alan Fe⁺³ 'ün kaolinit yapısı içinde olmaması istenilen en önemli kriterden biridir. Çünkü Fe⁺³ kaolen kristallerinde Al⁺³ ile yer değiştirebilir. Al yerine Fe⁺³ iyonu geçerse, Fe atomunun iyon çapının büyük olmasından dolayı, OH⁻, Na⁺, H₂O grupları yapıya bağlanamaz, bu yüzden metakaolinitin aktifliği azalır. Bu yüzden metakaolen eldesindeki kullanılacak kaolenlerin Fe₂O₃ içerikleri ve bünyedeki yapısı önemlidir.

Kimyasal analizlerdeki K₂O ve Na₂O gibi oksitlere rastlanması hidrotermal alterasyon hangi kayaç üzerinden olduğu ve şekli hakkında bilgi vermektedir. Kaolinleşme olayında granitik ve volkanik kayaçların ana mineralleri olan feldispatların ayrışması aşağıdaki denkleme uygun olarak gerçekleşir.

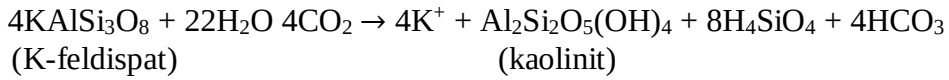
1. Yer altı suyu yüksek akış hızında:



2. Düşük akış hızı ve artan H_4SiO_4 konsantrasyonunda:

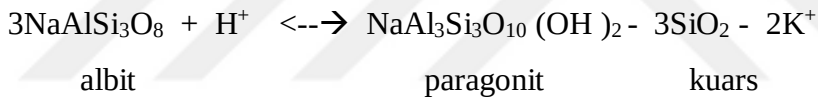


3. K-feldispat üzerine CO_2 etkisi altında:

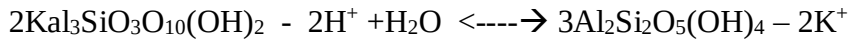


Feldispatik kayaçların tamamı kaolinite dönüşmez.

Bu durumda aşağıdaki reaksiyonla muskovit/illit, paragonit ve kuars oluşur.



Muskovitin daha ileri derecede hidrolizi ise kaolen oluşumuna yol açar.



Bu denklemlere göre bu çalışmada kullanılan kaolenlerin kimyasal analizlerinde Na_2O miktarının K-2- CC-31-MB-A kaolenlerinde %0,10 ve altında olması granitik ve volkanik kayaçlarda yer alan albitin tamamen kaolinite dönüştüğü veya kaolenleşmenin K-feldispat üzerinden olduğu şeklinde yorumlanabilir. Çizelge 4.2.'de verilen kaolenlerin mineral % değişimleri incelendiğinde hidromika grubu minerallerinin K-2 ve CC31 kaolenlerinde az olduğu görülmektedir. Bu sebepten dolayı iki kaolenin de hidrotermal alterasyonun tamamlandığından söz edilebilir. CAMP S-4 ve MB-A için kaolinit dönüşümünün devam ettiği düşünülebilir. Ortamdaki kuars miktarının yüksek olması bu bulguyu desteklemektedir.

Hidromika /mika grubu mineralojide büyük bir gruptur. Kaolen oluşumlarında en çok rastlanan muskovit ve illit mineralidir. İki mika birbirinden XRD ve DTA analizlerinden

ayrılır. İllit ve muskovit ayrımı XRD 'de 10°A pikinin genişliğinden yapılır. Muskovitte pik intensitesi yüksek, pik yarı genişliği, illite göre dardır. DTA analizinde $700-750^\circ\text{C}$ 'deki yayvan pik illite, 850°C 'deki pik muskovite aittir. İllit yapısında Al –Si yer değiştirmelerine daha çok rastlanır. Bu değerlendirme ile kullanılan kaolenlere bakıldığında K-2 ve CAMP S-4 'deki mika minerali muskovit, MB-A ve CC -31 'de illittir.

Kaolenlerin kristallenme dereceleri hakkında bilgiler XRD grafiklerinden elde edilebilir. Kaolenlerin kristallenmesine ait bilgiler $18-24^\circ 2\theta$ arasındaki bölgedir. Burada $020 - 140 - 114 - 144$ pikleri gözlenmelidir (Şekil 4.5). $114 - 144 - 020$ pikleri grafikte gözlenebiliyorsa ve birbirine yakın intensitede ise kristal deformasyonuna uğramamış primer oluşum kaolen demektir. Primer oluşum kaolinit, granitik ya da volkanik kayacın hidrotermal alterasyonun yerinde tamamlanması ile oluşur. Primer oluşum kaolen $114 - 144$ piklerinin intensitelerinde azalma görülüyorsa kristal deformasyonu olduğu, kaolenin olduğu yerde kristallenmediği, su –rüzgar gibi doğal oluşumlarla olduğu yerden taşındığı ve burada kaolinitleştiğini gösterir. Bu tip kaolinit oluşumuna sekonder oluşum olduğunu gösterir. Bu çalışmada kullanılan kaolenlerin hepsinde $114 - 144 - 020$ piklerinin düzgün gözlenmesi primer oluşum olduklarını kanıtlamaktadır (Şekil 4.6). Şekil 4.6. incelendiğinde K-2 kaolende 144 kristal yansımasının daha belirgin olduğu görülmektedir. Kaolinit kristalleri yapraksı yapıya sahiptir ve levhalar halindedir. 144 kristal yansımasının belirgin olması kristallerin kenarlarından deformasyona uğramadığı, kristal şeklinin bozulmadığını göstermektedir.

XRD ve FTIR analiz metotları ile kaolenlerin kristallenme dereceleri hakkında veriler elde edilmiştir. Çizelge 4.3.de verilen kaolenlerin XRD ile hesaplanan kristal boyutu ($^\circ\text{A}$) analizlerine bakıldığında K-2 kaolenin kristal boyutu en küçüktür. MB-A kaoleninin kaolinit kristal boyutu en büyüktür. Bu değerler kaolenlerin jeolojik olarak oluşum şekilleri arasında fark olduğu söylenebilir. Bu fark granitik ya da volkanik kayacın maruz kaldığı sıcaklık, PH ve yan kayaçlarının özellikleri ile belirginleşir. Yavaş kristallenen kaolenlerde kristal boyutları irileşir.

Kaolenlerin XRD grafiklerinden ” kristalinite indeksi” hesaplanmıştır. Bunun için Hinkley metodundan yararlanılmıştır. Bu metotla alınan değerler Çizelge 4.4.'de belirtilmiş olup 0,997 ile 1,275 arasındadır. Kaolinit kristali triklinik yapıdadır. Kristal boyutları $a = 5.13 \text{ \AA}$, $b = 8.89 \text{ \AA}$, $c = 7.25^\circ\text{A}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.5^\circ$, $\gamma = 89.8^\circ$ 'dir. İdeal kaolinit kristalinde oktahedralların üzerine tetrahedralların hegzagonal diziliminden söz edilir. Oktahedrallar jibsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) , tetrahedrallar (SiO_2)'dan oluşur. Yapıda komşu tabakaların O ve OH alanları birbirine yakındır ve aralıklar doğrudan O-OH bağımlıdır. O-OH aralığının sabitliği

sadece hem jipsit hem de Si_2O_5 tabakasının deformasyonu sonucu oluşabilir. Bu deformasyon a/3 kadar olabilir. Deformasyon arttıkça indeks kristal yapıdaki α, β değerleri değişir. α değeri $91,6^\circ$, β değeri $103,5 - 104,1^\circ$ hesaplanır. 114 ve 144-piklerinin boyları küçülür ve “Hinckley İndeksi” değeri küçülür. Hinckley indeksi değeri artarsa hegzagonal yapı düzenlidir. Kristal ideal boyutunda ve simetrisindedir. Bu bilgiler doğrultusunda Çizelge 4.4 değerlendirilirse en ideal kristal CC31 Kaoleni’ ndedir.

FTIR Analizi, kaolenlerin kristal yapılarında Si-O, Al-O, H-O bağları hakkında bilgi verir. Piklerin absorbans değerlerinin artması miktarla alakalıdır. En fazla kaolen içeriği olan K-2 kaolen, en düşük kaolen miktarına sahip olan CAMP S-4 kaolenidir. Kaolen tetrahedrallarının dizilimi ile bilgi 3700 -3600 cm^{-1} bandındaki piklerden anlaşılır. 3619 bandının şiddeti 3688 cm^{-1} yakın olması kristal boyutunun ideale yakın olduğunu gösterir. 3688 cm^{-1} fazla olması kristal içi deformasyonun arttığına işarettir. Parmak izi bölgesindeki pikleri incelediğimizde Si-O yatay ekseninde olması gerektiği bölgede olmasına karşın, düzlemsel ekseninde Si-O gerilmelerinin sola kayması kristal içi gerilmeleri göstermektedir. Çizelge 4.6.’da hesaplanan değerler karşılaştırıldığında K-2 Kaolen ile MB-A kaolenini FTIR’a göre kristallenme derecesinin yakın olduğu görülmektedir. MB-A’da mika mineralinin miktarı % 17 ve dioktahedral yapıda olması değeri arttırmıştır. En iyi kristallenme derecesi CAMP S-4 ‘te olup, kaolen miktarı düşüktür. Doğru değerlendirme için mineralojik olarak aynı yapıda olan K-2 ve CC31 ‘i ve MB-A ile CAMP S4 ‘kendi içlerinde kıyaslamak gerekir. CC31 ve CAMP S-4 daha iyi kristallenme göstermektedir.

Genel olarak 3700-3620 cm^{-1} arasında kaolen grubu için karakteristik 4 band vardır. Bunlardan 3697 cm^{-1} de kaolinit yapraklarına dik ve dike yakın bir dipol osilasyondan kaynaklanır. 3670-3652-3620 cm^{-1} deki diğer üç absorpsiyon bandı ise hemen hemen yapraklara paralel dipol osilasyonlardan kaynaklanır. Kaolinit için karakteristik ikinci bant parmak izi bölgesinde 940-915 cm^{-1} absorpsiyon bandında yer alır. 938-916 cm^{-1} deki OH deformasyon bantları sırayla iç ve iç yüzey OH gruplarının titreşiminden ortaya çıkar (Şekil 4.12). Bantların absorbans oranlarının büyüklüğü ile kaolinitlerin kristalinitesi ters orantılıdır. Numune içindeki önemli miktarda ince taneli dioktahedral illit varsa bu metodun uygulanması problem yaratır. 915 cm^{-1} ’de bulunan OH bükülme absorpsiyonuna etki eder. Böylece 3700 bandının 915 cm^{-1} bandına oranının azalması hatalı olarak kaolinitin kristalinitesinde yüksek değerlerin bulunmasına yol açar.

Bu çalışmada kullanılan dört farklı kaolenin tane boyu dağılımı, spesifik yüzey alan gibi fiziksel özellikleri karşılaştırılmıştır. Özellikle yüzey alan ölçümleri XRD ve FTIR analizlerinden elde edilen mineral yüzdeleri ve kristal şekilleri bilgilerini doğrulamaktadır.

Çizelge 4.8’de özetlenen değerlerde en yüksek yüzey alanı CC31 Kaolen’e, en düşük yüzey alanı CAMP S-4 Kaoleni’ne aittir. Kaolen ve mika grubu minerallerin yapısında nano ya da mikro boşluklar taneciğin içinde mevcuttur. Kaolen yapısındaki tekrarlanan tetrahedral tabakaların arasındaki 7,8 °A ‘luk boşluklar vardır. İllit ve muskovit yapılarında tekrarlanan tabakalar arasındaki boşluk değişkendir. Muskovit tabakalarının arasının açılması ve K⁺ iyonunun serbest kalması ile illit yapıda tabakalar arası boşluk 9,6-10,1°A’u bulur. Literatürde kaolinit için 15,5 m²/gr illit için 97,1 m²/gr, kuars için 1m²/gr olarak verilmiştir(U.Malayoğlu ve A. Akar, 2005). Bu çalışmada kullanılan kaolen numunelerinden MB-A ve CC31’de illit yapılarının olması yüzey alanı arttırmıştır. Çünkü bu yapılarda tekrarlanan katmanlar daha büyük yüzey alanı getirir. Kuars miktarı arttıkça yüzey alanı düşer. CAMP S-4 ‘ün yüzey alanının düşük olmasının sebebi içindeki kuars miktarıdır. Hammaddelerin tane boyu dağılımına göre sınıflandırılmasında < 10µm altı malzemeler kil mineralleri olarak tanımlanır. 2 µm altı malzemeler ise kaolen olarak adlandırılır. İyi kristallenmiş kaolen numunelerinde 10µm üstü malzeme miktarı % 6’yı geçmemesi, <2 µm altı malzeme miktarının da % 55 ‘ten fazla olması aranır (Bristow, C.M., 1987). Tek tip ve aynı boyuta sahip malzemelerde çan eğrisi tek tepeli ve genişliği dardır. Çan eğrisinde iki veya daha fazla tepe farklı malzemelerin göstergesidir. Şekil 4.18 incelendiğinde en ince tane boyuna sahip K-2 Kaolendir. CC 31 kaolen içini belirgin iki tepe kaolen ve hidromika grubunun çamur süspansiyonunda farklı davranışlar gösterdiği söylenebilir. CAMP S-4 ‘de tepe noktasının iri tane boyuna kayması kil minerallerinin daha az olduğu, kuars miktarının arttığı şeklinde yorumlanabilir. Kümülatif analiz eğrilerinin de en kaba taneli yapının CAMP S-4 olduğunu göstermektedir. MB-A ve CC31 hemen hemen aynı ortalama tane boyutuna sahiptir. Ancak kaba tane boyutu MB-A ‘da daha fazladır. Ortalama tane boyları (d₅₀), kaba tane boyutu (d₉₀) Çizelge 4.7’de görülmektedir.

Çalışmanın ilk aşamasını oluşturan metakaolen eldesinde kullanılacak kaolenler için dikkat edilmesi gereken özellikler

- Kaolenlerin kimyasal analizlerindeki SiO₂/Al₂O₃ oranı ve Fe₂O₃ miktarı
- Mineralojik yapılarındaki serbest SiO₂ (kuars) ve hidromika miktarları
- Kristallenme dereceleri ve kristal yapı kusurları
- Sıcaklık karşısında yapılarındaki değişimler
- Spesifik yüzey alan ölçümleri
- Tane boyu dağılımlarıdır.

İkinci aşama, kaolenlerin belirli bir sıcaklık ve süre ile ısıtılarak metakaolen eldesidir. Uygulanacak süre ve sıcaklıktaki uygun şartların belirlenmesinde tüm jeopolimer

çalışmalarında kullanılan MK750'nin hammaddesi ile çalışılmıştır. MK 750 değerleri referans alınarak, bu değerlere ulaşmak hedeflenmiştir. Metakaolen, kaolinit yapısındaki tetrahedral ve oktahedralların arasındaki OH köprülerinin bozunmadan yapıdan H₂O molekülünün ayrılması ile elde edilir. Bozuşma sıcaklığını tayin etme metodu STA-TG grafikleridir. Kaolinitin dehidroksilasyon sıcaklığı 500 -550 °C arasındadır. STA grafiğinden endotermik pikin bittiği sıcaklık 680°C olarak gözlenmiştir. Bunun için metakaolen eldesi için uygun sıcaklık 700°C olarak belirlenmiştir.

K-2 Kaolen, CC31 Kaolen , MB-A Kaolen ve CAMP S-4 kaolen 700°C'de 8 saat ısıtılmıştır. Metakaolen oluşma performansı SSA, XRD, FTIR ,SEM ve tane boyu dağılım analizi ile kontrol edilmiştir. Kaolenlerin metakaolene dönüştürülmesiyle yüzey alanlarında oluşan fark Çizelge 4.11'de gösterilmiştir. 700°C'de 8h ısıtılma işlem görmesine rağmen yüzey alanlarında büyük değişim olmaması yapının amorf hale geldiğini göstermektedir. Metakaolen oluşumu tabakalardan ayrılan H₂O moleküllerinin yeri boş kalır. N₂ gibi küçük çaplı molekül bu boşlukları doldurabilir. Sıcaklık ve bekleme süresi artarsa SSA değeri küçülür. Bu da yapının spinel ya da mullite dönüştüğünün göstergesidir. Kaolen numuneleri 700°C 8h ısıtılması ile kaolinitin tetrahedral ve oktahedrallardan oluşan düzenli kristal yapısı, düzensiz hale gelir. Düzensiz yapı XRD grafiklerinde 15-45°2θ arasında, tepe noktası 22-23°2θ olan kabartı şeklinde gözlenir. Şekil 4.20 -4.21-4.22 ve 4.23'te kaolenlerin ısıtılması ile yapılarındaki değişim ve amorf yapılar görülmektedir. Şekil 4.24 'te karşılaştırma grafiklerinde görüldüğü gibi kaolen pikleri tamamen kaybolmuştur. Kuars piklerinde değişim gözlenmemiştir. Metakaolen elde edilmesi çalışmasında hidromika grubu minerallerinin bozulmaması beklenir. CAMP S-4 'de hidromika pikinin değişmediği, CC-31 ve MB-A kaolende küçüldüğü görülmüştür. Buradan hidromika tiplerinin aynı olmadığı onun içinde sıcaklık karşısında aynı davranışta olmadığı sonucuna varılır. Kaolinit, hidromika, kuars alanlarındaki değişim ve oluşan amorf fazın alanı Çizelge 4.12'de verilmiştir. Kaolinit miktarı en fazla olan CC31 'in amorf alanının en fazla olduğu görülmektedir. En az kaolinit miktarına sahip olan CAMP S-4 'ün amorf alanı en düşüktür.

FTIR analizleri ile Si-O-Si, Si-OH, Si-O-Al yapılarında meydana gelen değişim incelenmiştir. Şekil 4.25 - 4.26 - 4.27 ve 4.28'de 700°C 8h ısıtılmış kaolenlerin FTIR grafikleri verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde 3750-3500 cm⁻¹ arasında gözlenen hücre içi OH gerilme piklerinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu grup pikler kaolen yapısındaki oktahedral ve tetrahedrallarının arasındaki yapıdır. Yapıdan H₂O gruplarının ayrıldığı oksijen çift bağlarının oluştuğu bulgusuna varılır. Metakaolen için 1200- 400 cm⁻¹ parmak izi bölgesi yorumlanır. Isıtma işlemi sonunda FTIR spektrumunda üç genişlemiş bant

gözlenir. 950 -1250 cm^{-1} ve 420-500 cm^{-1} bantları Si-O-Si ve Si-O-Al bağlarının iç gerilmesinden oluşur. Yaklaşık 800 cm^{-1} 'de geniş bant tetraherallardaki Al -O gerilme titreşimleridir. Bu çalışmada referand metakaolen olarak kullanılan L05 ile laboratuvar şartlarında elde edilen metakaolenlerin parmak izi bölgeleri Şekil 4.34' te karşılaştırılmıştır. Kaolinit ve metakaolen yapılarında 1080 -1100 cm^{-1} bantları aynı kalır. 790 cm^{-1} 'de güçlü yapı Al-O ve Si-O bağlarını göstermektedir. 540 cm^{-1} bandı Si-O-Al bağlarından kaynaklanmaktadır. Grafikler incelendiğinde CC 31 kaoleninde Si-O-Al iç gerilme pikinin kuvvetli olduğu görülür. K-2 ve MB-A metakaolenlerinde Si-O-Al gerilmesi daha azdır.

Kaolenlerin metakaolene dönüşmesi sırasında taneboyları dağılımında da değişimler beklenir. Termal işlem sonunda kaolinit yapısından H₂O grubunun ayrılmasıyla yapıda boyutsal değişim beklenir. Bu da yapısal parçalanmadan dolayı hacimsel küçülme olarak düşünülür. Bu değişimin belirlenmesinde Malvern Mastersizer Micro Plus ile ölçüm yapılmıştır. Şekil 4.36'da görülen K-2 grafiğinde ortalama tane boyunda küçülme gözlenirken, CC31 – MB-A ve CAMP S-4 (Şekil 4.37 - 4.38 – 4.39) kaolenlerde ortalama tane boyutu artmıştır. Grafiklerde 2 μm altı kısımlarda miktarsal olarak değişim belirgindir. Bunun sebebi ısıtma işlemi sırasında aglomerasyonun (topaklanma) oluşmasıdır. Kristallenme derecesi yüksek olan kaolenlerin yapısından OH gruplarının ayrılması için daha fazla enerjiye gerek duyulmaktadır. Düşük kristallenme derecesinde daha az enerjiye olan gereksinme metakaolen tanelerinin yapışmasına ve iri tane boyunun artmasına sebep olur. Isıl işlem görmemiş kaolenin tane boyu ince ve % kaolen miktarı fazla ise aglomerasyon oluşmaz. Kaolen miktarı az ve ortalama tane boyu kaba ise aglomerasyon artar. Bunun sebebi kaolinit miktarı azalmış numunelerde kuars ve hidromika grubunun artmasıdır. Buda tane boyu dağılım analizi ile doğrulanmıştır.

Isıtma işlemi sırasında metakaolen oluşumunda mikroyapıyı belirlemek için en iyi yöntemlerden bir tanesi SEM analizidir. Kaolinit kristalleri 3 μm çapında ve altı köşeli yapıdadır. 700°C da yapıdaki kristaller birbirine yaklaşır yani aglomera(topaklanma) oluşur. Bu durumda yapı köşelerden büzölmeye başlar. Bu sıcaklıkta taneciklerin aglomerasyonu yüzey alanını azaltmaktadır. Metakaolen yapısına dönüştüğünde amorf yapının SEM görüntüsü pamuksu bir hal alır. Kuars taneleri yapısal değişikliğe uğramaz. Mika grubu minerallerinden muskovit ince keskin levhalar şeklindedir. Referans olarak belirlenen L05 Metakaoleni içinde kuars tanelerine rastlanılmıştır. 10 μm ve altı boyuta sahip kuars taneleri dışında illit tanelerine de rastlanmıştır. Kuars ve illit taneleri etrafları metakaolen ile sarılmış halde tüm yapının içine dağılmıştır (Şekil 4.38 -4.39). K-2 Kaolen ile hazırlanan metakaolende kuars ve illit tane boylarının çok küçük olduğu, yaygın formun metakaolen

olduğu görülmüştür (Şekil 4.40-4.41). K-2 Kaolen'in granitik alterasyon ile oluştuğu yapının tamamen kaolene dönüştüğü içinde yan kayaçtan illit ve kuars oluştuğu bulgusunu desteklemektedir. Granitik kayaçlar ince tane boyutludur ve sıcaklık ve basınç karşısında kolayca değişime uğrar ve ince taneli yeni yapıyı oluştururlar. Bu yüzden K-2 Kaolen'in metakaolen oluşturma performansı yüksektir. CC31 Kaolen ile oluşturulmuş metakaolende dikkati çeken en önemli husus, çok yaygın olmayan kuars ve hidromika tanelerinin üzerinde tutunan kaolenlerin metakaolen oluşturduğu bulgusudur. CC31'de hidromika yapıları levhasal şekilde olup, tabakalar şeklindedir. Kuars taneleri küçük ve yaygın değildir. MB-A Kaolen'den (Şekil 4.42-4.43) oluşan metakaolen taneleri SiO₂ oranı yüksek tanelere tutunmuştur. Bu da MB-A kaolenin volkanik kayaçtan altere olduğunu kanıtlamaktadır. CAMP S-4 'te MB-A yapısına benzemektedir. Ancak CAMP S-4 'te kuars ve hidromika yapısı daha yaygındır. Her iki metakaolende de aglomerasyon görülmektedir. Tüm metakaolen yapıları için SEM görüntülerine bakıldığında yuvarlak topak yapılar ve ince dağılmış katmanlı toz yapılar görülmektedir. Topaklanmış yapıların sıvılarla reaksiyona girmesi kötüdür. İnce dağılmış yapıların reaksiyona girme kapasitesi yüksektir. K-2 kaolen ve MB-A kaolende ince dağılmış toz yapısı daha belirgindir. CC 31 ve CAMP S-4 metakaolenlerinde topaklanmış yapı mevcuttur.

Çalışmanın ikinci aşamasında elde edilen metakaolenin oluşma performansı ve reaksiyona girme kabiliyeti Chapelle testi ile ölçülmüştür. Chapelle testi, puzzolonik aktivitenin ölçüm metodudur. Puzzolanik aktivite metakaolenlerin reaksiyona girme kapasitelerinin tayininde kullanılır. Puzzolanik aktiviteyi etkileyen birinci faktör SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ toplamının % 70 değerinden büyük olmasıdır. SiO₂ + Al₂O₃ yüksek aktiviteli oksit iken, Fe₂O₃ düşük aktiviteli oksit olup oranının yüksek olması puzzolanik aktiviteyi düşürür. L05 metakaolen için oksit toplamı 93,67; K-2 için 85,39; CC 31 için 86,19; MB-A için 84,72; CAMP S-4 için 86,08'dir. Fe₂O₃ oranı CAMP S-4 'de 1,79 iken, diğer kaolenlerde %1'in altındadır. İkinci faktör tane boyudur. Tane boyu değerlerine bakıldığında en düşük tane boyu L05 'dir. Diğer kaolenler K-2 kaolen; MB-A, CC 31 ve CAMP S-4 sıralanmaktadır. K-2 kaolen en yüksek puzzolonik aktivite değerini vermiştir. Puzzolonik aktivite değerleri CC-31, MB-A ve CAMP S-4 olarak sıralanmıştır. Böylece puzzolonik aktivitenin tane boyu ve SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ toplamına bağlı olduğu kanıtlanmıştır.

Metakaolen eldesindeki sıcaklık ve bu sıcaklıktaki kalma süresi Al koordinasyon sayısını değiştirir. Al (IV) - Al (V) – Al(VI) oluşum miktarları Barbosa (1999) tarafından hesaplanmıştır. 500°C 1 saat tutulan kaolenden % 99,40 oranında Al(VI) oluşurken, 700°C 6 saat tutulan kaolenden %26,70 Al (IV) - % 24,40Al (V) – % 48,90 Al(VI) oluşur. Böyle

bir dağılım jeopolimer yapısında üç boyutlu yapının oluşmasına yardımcı olur. Üç boyutlu yapılarda nano boyutlu boşlukların artması nem kontrolü yapmayı kolaylaştırmıştır.

Bu çalışmanın üçüncü aşamasında hazırlanan metakaolenler ile jeopolimer reçetesi hazırlanmıştır. Jeopolimerleşme bir katı hal reaksiyonu ve kondenzasyon polimerizasyonudur. İstenilen üç boyutlu şekil, hidrosodalit yapısı olup belirli $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ mol oranları ile elde edilir. NaOH ve reçete için gerekli SiO_2 'yi sağlamak için bünyeye ilave edilecek cam suyu, reçetede ki oranlarına göre tartılmış ve $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranını dengelemek için gerekli su ilave edilerek sıvı karışım hazırlanmıştır. Tüm reçete çalışmaları için aynı oranlar kullanılmıştır. Katının sıvıyla tam olarak ıslanabilmesi için katının üzerine sıvı, püskürtme ile ilave edilmiştir. Böylece doğal granülasyon sağlanmıştır. Sıvının numuneye ilave edilme hızının, alkali polimerizasyonunun başlamasını sağladığı için oldukça önemli olduğu yapılan çalışmalarda görülmüştür. Numuneye ilave edilmesi yavaş olursa, metakaolen ile bahsedilen reaksiyon mekanizmasının 3 ve 4 adımları tam olarak gerçekleşmemekte polimer zincirinin oluşmasını sağlayacak, Na^+ , OH^- yetersiz geldiği için silokso grupları birbirine bağlanamamaktadır. Oluşan malzeme karışım sırasında sertleşmektedir. Böylece preslenemez hale gelir. Sıvı homojen olarak dağılmazsa basılan tabletlerde laminasyon görülmektedir. Ayrıca karonun her yerinde aynı reaksiyon olmamaktadır.

Jeopolimerizasyon reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olup, ısı açığa çıkmaktadır. Çıkan ısı reaksiyonun oluşmasını hızlandırmakta, metakaolen ile bahsedilen reaksiyon mekanizmasının 7 ve 8. adımları tamamlanmaktadır. Karonun bünyesinden ayrılan H_2O ve NaOH molekülleri tekrar karonun içine girmekte, polisilokso gruplarının bağlanması artmaktadır. Isıyı karo içine hapsetmek için laboratuvar ortamında alüminyum folyo ve arkasından streç film ile kaplama uygulanmıştır.

Jeopolimer yapıda beklenen hidrosodalit yapısıdır. Hidrosodalit ve polisialatlar hegzagonal üç boyutlu molekül dizilimindedir. Bir başka deyişle hidrotermal polikondensasyon sonucunda içindeki suyu hem kimyasal hem de fiziksel yollarla vererek (dehidratasyon+dehidrasyon) zeolit kayaçlarına benzer tanecik yapısına ulaşan, ancak zeolit kristallerinden farklı olarak amorf üç boyutlu hegzagonal moleküler bağ yapıda olan alumino silikat toprak malzemeler jeopolimerdir. Hidrosodalit yapısı XRD, FTIR, SEM gibi enstrümental analiz metotları ile kontrol edilmiştir.

FTIR spektrumlarında $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ bandındaki geniş pik hidrosodalit yapısındaki O-H bağlarından kaynaklanmaktadır. Çok belirgin olmamakla birlikte 3650 cm^{-1} gözlenen dar soğurma bandı O atomları Na atomları ile çevrili O-H bağlarını gösterir. Bu bant

özellikle K-2 metakaoleninden elde edilen jeopolimerde vardır. $1640-1650\text{ cm}^{-1}$ kristal bünyesindeki O-H gerilme pikidir. $1430-1440\text{ cm}^{-1}$ bandı Na-O bağına aittir. Bu bant oluşan yapının dış atomlarıdır ve iyon değiştirme kapasitesi yüksek bandıdır. 979 cm^{-1} de geniş bandı Si ya da Al merkezli $[(\text{Si}, \text{Al}) \text{O}_4]$ tetrahedrallerindeki Si-O, Al-O asimetrik atom titreşimidir. $730 - 662\text{ cm}^{-1}$ bantları simetrik atomik titreşimler, $458-425\text{ cm}^{-1}$ 'deki Si(Al)-O deformasyon titreşimleridir. Farklı metakaolenlerden elde edilmiş jeopolimer yapıların karşılaştırma grafikleri Şekil 4.50'de verilmiştir. Şekil 4.50 'de ki karşılaştırma grafiği üzerinden oluşan jeopolimer yapı değerlendirildiğinde CAMP S-4 ile oluşan jeopolimerin iyon değişim kapasitesi yüksektir. CAMP S-4'te oluşan metakaolen miktarı diğerlerinden daha az olduğu için reçetelerde kullanılan alkali malzemeler ve reçetelerde dolgu malzemesi olarak kullanılan sepiyolit ile reaksiyona girmiştir. MB-A ile hazırlanmış jeopolimerde Si-O eğilme titreşimleri (820 cm^{-1}) kuvvetlidir. K-2 ve CC 31'de de Si-O eğilme titreşimleri görülmektedir. Aynı şekilde Al-O- Si eğilme titreşimleri sırayla MB-A; K-2 ve CC31'de artmıştır. Bu da kristal içi stressin arttığı anlamına gelir.

Polikondenzasyon sonucu oluşan alümina silikat Na-PSS, (Na,K)-PSS ve K-PSS yapıları düzensiz kristallenmelidir. Bu düzensiz yapılar, X-ışını kırınımalarında tepe noktaları $27-29^\circ 2\theta$ arasında değişen geniş pikler olarak gözlenir. Metakaolen ve NaOH- NaSiO_3 'ten oluşan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3,5 -4,0 arasında değişen yapıda amorf yapıyı tanımlayan geniş pikin tepe noktası $26,9 - 27,3$ arasında olması beklenir. Şekil 4.51 – 4.52 – 4.53 – 4.54 – 4.55'de verilen XRD grafiklerinde görülen amorf yapının $27^\circ 2\theta$ 'ya kayması jeopolimer yapının oluştuğunu göstermektedir. Çizelge 4.16'da kaolenlerin 700°C 8h ısıtılması ile hazırlanan metakaolenlerden jeopolimer karoların XRD faz analizleri özetlenmiştir. Amorf yapının miktarı, oluşan jeopolimer yapının miktarı ile doğru orantılıdır. Kristalin faz dolgu malzemesi sepiyolit, kuars, mika ve imprute minerallerden gelmektedir. Çizelge 4.16 incelendiğinde amorf faz azaldıkça kristalin faz artmaktadır. Bu durumda dolgu malzemesi olarak kullanılan sepiyolit dışında, jeopolimer mekanizması için gerekli olan cam suyu, NaOH ortamda artık olarak kalması demektir.

Jeopolimer karoların yapıları için SEM ve EDX analizi yapılmıştır. Standart L05 Metakaolen ile elde edilmiş jeopolimer karonun SEM ve EDS görüntüleri incelendiğinde, amorf jeopolimer yapının her yerde homojen olarak yayıldığı görülmektedir. Mikro yapı incelemesinde boyutları $2-5\text{ }\mu$ arasında değişen beyaz kenarları yuvarlak yapılar sepiyolit ile birlikte gelen kalsit kristalleridir. Tüpler sepiyolit kristallerini, iğnesel yapılar reaksiyona girmemiş sepiyolite tutunmuş cam suyu kristallerini, kenarları keskin taneler kuars kristalleri olarak yorumlanabilir. Yapıda mikro çatlakların oluştuğu ancak çok yaygın olmadığı

görülmektedir. K-2 metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer yapının homojen olarak yayıldığı görülmektedir. Amorf yapı içinde boyutları 5µm üzerinde kuars tanelerine rastlanmıştır. Jeopolimer kısımda Si/Al oranı 2,8 -3,5 arasında değişmektedir. CC 31 metakaoleni ile yapılan jeopolimer karolar incelendiğinde 2-5 µm arasında boşluklar olduğu, mikro çatlakların arttığı görülmüştür. Jeopolimer amorf yapılarının levhalar şeklinde olduğu izlenmiştir. Si/Al oranı 2,5 -3,00 olarak görülmektedir. MB-A metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimer karolarda amorf yapının azaldığı ve kristalin fazların arttığı görülmüştür. Kuars ve sepiyolit kristallerinin yer yer gözlendiği ve aglomerasyon dolayısıyla 50µm'dan büyük hale geldiği görülmüştür. Mikro çatlaklar bölgesel olarak izlenmiştir. Çok yaygın olmamakla birlikte boşluklar görülmüştür. Si/ Al oranı 2,75 -3,2 arasındadır. CAMP S-4 karolarında amorf yapının miktarsal olarak azaldığı kristalin fazların öne çıktığı görülmektedir. Bir diğer dikkati çeken değişiklik NaSiO₃ içerikli iğnemsî yapıların bu çalışmada artmış olmasıdır. Kuars taneleri belirgindir. Jeopolimer amorf alanlarda Si/Al dönüşüm oranı 2,5 – 2,75 arasındadır. EDX sonuçlarına göre reçetede teorik Si/Al oranı 4 olarak hesaplanmasına rağmen bu orana ulaşılmadığı görülmektedir. Bu durumda reçete standart bir karışım oranı ile hazırlandığı için reaksiyona giremeyen NaOH ve NaSiO₃ ortamda artık olarak kalmıştır. CAMP S-4 'te daha çok hissedilen alkali malzemelerin fazlalığı karoların yüzeylerinde renk değişimine, ayrıca MB-A ve CAMP S-4 karolarının yüzeyinde tozuşmalara neden olmuştur.

Jeopolimer karoların fiziksel karakterizasyonlarında görünür yoğunluk, mukavemet, nem tutma kapasitesi, nem adsorplama –desorplama testleri yapılmıştır. Yapıda mikro gözeneklilik artarsa görünür yoğunluk azalır. Çizelge 4.18'te verilen görünür yoğunluk sonuçlarında L05 ile hazırlanan karo değeri 1,415 g/cm³, CAMP S-4'te 1,300 g/cm³ olarak görülmektedir. Yoğunluk değerlerine göre en çok mikro gözeneklilik CAMP S-4 'de, en az mikrogözeneklilik K-2 Metakaoleni ile hazırlanmış jeopolimerde sonucuna ulaşılır. Bu bulgu SSA analizi ile doğrulanmıştır (Çizelge 4.17).

Farklı metakaolenlerle hazırlanmış 5x10 cm jeopolimer karolardan mukavemet ölçümü yapılmıştır. Ölçümler etüvdeki kürlenme süresi bittikten 1 saat – 1 gün – 3 gün ve 7 gün sonunda tekrarlanmıştır. 1 saat sonunda birbirine uzak olmayan değerlerdeki mukavemet sonuçları süre uzadıkça birbirinden farklılaşmıştır. Jeopolimerleşme bir kondenzasyon polimerleşmesidir. Yapıdan H₂O, OH gibi grupların ayrılması ile devam eder. Kısa bir süre sonra mukavemet kazanırlar. Farklı metakaolenlerle hazırlanmış numunelerde reçetede SiO₂/Al₂O₃ oranı 4 olarak hazırlansa da SEM –EDS analizlerinin jeopolimer kısmındaki Si/Al oranlarına bakıldığında L05 Metakaoleni ile hazırlanan jeopolimer karoda

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3,90 olarak hesaplanırken, MB-A ve CAMP S-4 ile hazırlanan karolarda 3 civarına gerilemiştir. Ortamda reaksiyona girecek metakaolen miktarı azalması anlamına gelmektedir. Bunun sebebi ortamdaki NaOH ve NaSiO₃'ün ortamı bazik hale getirmesi ve oluşan hidrosodalit yapısını çözmeleridir. Hidrosodalit yapısının zincir yapıdaki Nefelin ya da Na- PS yapısına doğru kaydığını anlamına gelir. Buda mukavemet düşüşü olarak görülmüştür.

Suda bekleyen numunelerde mukavemet % 3 kadar azalmıştır. Hazırlanan karolarda suyun yüzeydeki kapiler boşluklara dolduğu ve buradan yapıdaki kılcal çatlaklardan karonun içine doğru yürüdüğü anlamı çıkarılabilir. Kılcal çatlaklardan ilerleyen suyun içinde jeopolimer kısımlar çözünür. Çizelge 4.20'de suda bekletilen karolarda mukavemet değişimi görülmektedir.

Nem tutma kapasitesinin belirlenmesinde Şekil 3.23'deki düzenek hazırlanmıştır. Ortamdaki nemi absorpladıkça karonun ağırlığındaki değişim nemölçerden okunarak grafiklendirilmiştir (Çizelge 4.21 ve Şekil 4.74). Jeopolimer karolarda oluşan nano tüplerin miktarları arttıkça nem tutma kapasiteleri de artmaktadır. L05 ve 700°C'de 8 saat ısıtılmış K-2 kaolenden elde edilen jeopolimer karoda nem tutma kapasitesi aynı performansı göstermektedir. CAMP S-4'ten elde edilmiş jeopolimer karonun nem tutma miktarı az, ama zamanla lineer değişmektedir.

Kelvin denkleminde göre adsorplama ve desorplama yapan por boyutu farklıdır. Nem düzenleme kapasitesini belirleyen 2-10nm arasındaki gözenek hacimleri ve mezo gözenek yapısıdır Numunelerin nem adsorplama-desorplama davranışları iklimlendirme cihazında %80 relatif nem ortamında 24 saat aralıklarla ölçülmüştür. 3 çevrim sonrasında elde edilen ortalama adsorplama ve desorplama miktarları birim hacim için belirlenmiştir Çizelge 4.23 -4.24 -4.25 -4.26- 4.27 'de adsorplama ve desorplama miktarları verilen karoların Şekil 4.76 'da birbirlerine karşı performansları gösterilmiştir. Karolar ortalama 0,050 -0,035 gr/cm³ nem adsorplamaktadır. Bağlı ben düşürüldüğünde aldığı nemi % 95-98 gibi büyük bir kısmını geri vermekte, aynı performansla tekrar adsorplamaya devam etmektedir. Bu da fonksiyonelliğinin sonsuza yakın olduğu anlamına gelmektedir.

Sonuç olarak, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı metakaolenlerle hazırlanmış jeopolimer yapıların nem düzenleme performansları ölçülmüştür. Oluşturulan her metakaolen yapısına göre reçeteler yeniden düzenlenirse daha yüksek performansta ürünler geliştirilebilir. Böylece hem pratik uygulamalar için yeterli mukavemet değeri elde edilmiş hem de fonksiyonel yapısı olan bir ürün elde edilmiştir.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında; Jeopolimer mekanizmasının çözümlenmesi, Kaolenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, metakaolen elde edilme mekanizması için gerekli şartların belirlenmesi, metakaolen eldesi ve bunu etkileyen faktörlerin belirlenmesi, jeopolimer reçetesinin seramik ürünlere fonksiyonellik kazandıracak şekilde hazırlanması, elde edilen yapının incelenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, ilk defa bu tez çalışmasında kaolenlerin XRD grafiklerinden “Scherrer Denklemi” kullanılarak kristal boyutu ve “Hinckley Kristalinite İndeksi” hesaplanmıştır. Scherrer Denklemine göre kristal büyüklüğü ile pik genişliği ters orantılıdır ve küçük kristalli piklerde genişleme görülür. Kristal boyutu analizleri ile kaolenlerin jeolojik olarak oluşum şekilleri arasında fark olduğu bulunmuştur. Kaolenlerin oluşumu sırasında maruz kaldığı basınç, ısı, su ve taşınma yada ortamın PH dengesi gibi etkenler oktahedral tabakalar üzerindeki tetrahedrallar tabakaların kaymasına neden olur. Kristal yapısındaki α ve β açıları artar. α ve β değerleri ne kadar artarsa XRD grafiklerinde 114 ve 144-piklerinin boyları küçülür. Bu da kristalinite değerinin azalmasına neden olur. Sonuç olarak, Hinckley Kristalinite İndeksi ile kaolinit yapısını oluşturan oktahedral ve tetrahedralları bağlayan O ve OH köprülerinde deformasyon hakkında bilgi edinilmiştir.

Tez çalışmasında kullanılan kaolenlerin belirli bir sıcaklık ve sürede ısıtılması ile metakaolen elde edilmiştir. Metakaolen, kaolinit yapısındaki tetrahedral ve oktahedralların arasındaki OH köprülerinin bozunmadan yapıdan H₂O molekülünün ayrılması ile elde edilir. Uygulanacak süre ve sıcaklıktaki optimum şartların belirlenmesinde OH köprülerinin bozulmaması en önemli faktördür. Bu yüzden tüm kaolin örnekleri, OH köprülerinin bozulması ve H₂O moleküllerinin ayrıldığı 700°C’ sıcaklık ve 8 saat ısıtma süresine tabi tutulmuştur. Kaolenlerin 700°C ve 8saat ısıtılmasıyla elde edilen metakaolenlerin karakterizasyonlarında XRD, FTIR, SEM, SSA ve taneboyu dağılım teknikleri kullanılmıştır. 700°C’de 8h ısıtma işlem görmesine rağmen yüzey alanlarında büyük değişim olmaması yapının amorf hale geldiğini göstermektedir.

Metakaolen oluşma performansı FTIR analizleri ile irdelenmiştir. Kaolinit ve metakaolen yapılarında 1080 -1100 cm⁻¹ bantları aynı kalır. 790 cm⁻¹’de güçlü yapı Al-O ve Si-O bağlarını göstermektedir. 540 cm⁻¹ bandı Si-O-Al bağlarından kaynaklanmaktadır. Bantların şiddeti oluşan yapının miktarını ve 3 boyutlu yapının bağlanma noktaları hakkında fikir verir. Kaolenlerin metakaolene dönüşmesi sırasında tane boyları dağılımında da

değişimler olur. Termal işlem sonunda kaolinit yapısından H₂O grubunun ayrılmasıyla yapıda boyutsal değişim beklenir. Bu da yapısal parçalanmadan dolayı hacimsel küçülme olarak düşünülür.

Jeopolimerleşme bir katı hal reaksiyonu ve kondenzasyon polimerizasyonudur. İstenilen üç boyutlu şekil, SiO₂/Al₂O₃ – Na₂O/ SiO₂ – H₂O/Na₂O mol oranları belirleyici faktördür. SiO₂ miktarı fazla olursa 2 boyutlu yapı oluşur. Na⁺, OH⁻ yetersiz geldiğinde silokso grupları birbirine bağlanamaz. H₂O fazla olması, Si ve Al tetrahedrallarının polimer oluşturmalarını engeller. Jeopolimer tabletlerin hazırlanmasında, başlangıç tozlarının reçete oranında karıştırılması öğütme ve homojenizasyon, alkali çözeltilerinin hazırlanması ve toz malzemeler ile karıştırılıp granül elde edilmesi, preslenme, 150°C de 4 saat bekletilerek jeopolimerleşmenin tamamlanması proses adımları izlenmiştir. Jeopolimerizasyon reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olup, ısı açığa çıkmaktadır. Çıkan ısı reaksiyonun oluşmasını hızlandırmaktadır. Karonun bünyesinden ayrılan H₂O ve NaOH molekülleri tekrar karonun içine girmekte, polisilokso gruplarının bağlanması artmaktadır.

Hazırlanan 5x10 tabletler FTIR, SEM, XRD, SSA enstrümantal analizler ve mukavemet, spesifik gravite ölçümlerinde ve adsorpsiyon – desorpsiyon çalışmasında kullanılmıştır. 10x10 cm tabletler nem tutma kapasitesi ölçümlerinde kullanılmıştır. FTIR analizlerinde Si-O-Al (ya da Si) düzlem içi eğilme 410-450 cm⁻¹ bulunmaktadır ve hem metakaolende hem de jeopolimer yapılarda görülür. Ancak jeopolimer yapılarda alümina silikat birimleri zayıf bağlıdır. Metakaolende çok güçlü gözlenen 790 cm⁻¹ Al –O, Si-O bükme gerilmesi, metakaolenin dağılmasıyla oluşan tetrahedral koordineli AlO₄ varlığının kanıtı 856 cm⁻¹’de görülmelidir. 4 koordinasyon sayılı Al 798 cm⁻¹’ de, 6 koordinasyon sayılı Al ise 914 cm⁻¹’ bandındadır. Jeopolimer yapısındaki Si-O-Si ve/ veya Al-O-Si bantları 970 -1068 cm⁻¹’de görülür. Bu metakaolenin yapısından 80-90 cm⁻¹ kaymasının nedeni SiO₄ birimleri AlO₄⁻ yerine geldiği Si-O bağlarının çevresel değişikliği nedeniyle olduğunu düşündürmektedir. XRD analizinde; grafiklerdeki amorf kısım, jeopolimer yapının oluştuğunu göstermektedir. 27° 2θ tepe noktalı amorf yapının miktarı, oluşan jeopolimer yapının miktarı ile doğru orantılıdır.

Jeopolimer karoların fiziksel karakterizasyonlarında görünür yoğunluk, mukavemet, nem tutma kapasitesi, nem adsorplama –desorplama testleri yapılmıştır. Yapıda mikro gözeneklilik artarsa görünür yoğunluk azalır. Jeopolimer karolarda oluşan nano tüplerin miktarları arttıkça nem tutma kapasiteleri de artmaktadır. Karolar ortalama 0,050 -0,035 gr/cm³ nem adsorplamaktadır. Bağlı nem düşürüldüğünde aldığı nemin % 95-98 gibi büyük bir kısmını geri vermekte, aynı performansla tekrar adsorplamaya devam etmektedir. Bu da

fonksiyonelliğinin sonsuza yakın olduğu anlamına gelmektedir. Kelvin denklemine göre adsorplama ve desorplama yapan por boyutu farklıdır. Nem düzenleme kapasitesini belirleyen 2-10nm arasındaki gözenek hacimleri ve mezo gözenek yapısıdır. Dolgu malzemesi olarak kullanılan sepiyolitın nem tutma özelliğine etkisi araştırıldığında yapısındaki tek boyutlu gözeneklerden dolayı adsorplama ve desorplama yapamadığı düşünülebilir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında jeopolimerleşme mekanizmasının tanımlanması ile, seramik kalitesinde olmayan farklı kaolen kaynaklarının değerlendirilebileceği, fonksiyonel bir ürüne dönüştürülme imkanlarının olduğu görülmüştür. Seramik üretimi açısından değerlendirildiğinde düşük enerji tüketimi ile elde edilen, nem tutma ve verme kabiliyeti yüksek fonksiyonel bir ürün elde edilmiştir. Buradan elde edilen bilgiler doğrultusunda Bölgesel kaolenler ile endüstriyel ürün çalışmalara başlanacaktır.

KAYNAKLAR

- Alkan M., Tekin G., Namlı H., 2005. FTIR And Zeta Potential Measurement Of Sepiolite Treated With Some Organosilanes. *Microporous And Mezoporous Materials*, 84:75-83
- Allen T., 1997. *Particle Size Measurement* 5th ed. Vol.1 London: Chapman & Hall.
- Balaguru P., 1998. Geopolymer for Protective Coating of Transportation Infrastructures. CAIT, Civil& Enviromental Engineering Rutges, The State University, Final Report.
- Barbosa V.F.F., 1999. Sintese e Caracterization de Polissialatos. Phd Thesis (Doktora Tezi). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, Brasil.
- Barbosa V.F.F., Mackenzie K.J.D., Thaumoturgo C., 2000. Synthesis and Characterization of Materials Based on Organic Polymers of Alumina and Silica Sodium Polysialate Polymers. *Intern Journal of Inorganic Materials*, 2: 309-317.
- Barbosa V.F.F., Mackenzie K.J.D., 2003a. Thermal Behaviour of Inorganic Geopolymers and Composites Derived From Sodium Polysialate. *Materials Research Bulletin*, 38: 319-331.
- Barbosa V.F.F., Mackenzie K.J.D., 2003b. Synthesis and Thermal Behavoir of Potassium Sialate Geopolymers. *Materials Letters*, 57:1477-1482.
- Bell J.L., Gordon M., Kriven W.M., 2005. Use of Geopolymeric Cements as a Refractory Adhesive for Metal Abd Ceramic Joins. *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, 26: 407-413.
- Besson H., Caillere S., Henin S., 1969. Conditions de Preparation de l'hydrosodalite a Basse Temperature. *C.Rend. Acad. Sci.*, D269,1367.
- Bich, Ch., Ambroise, J., Péra, J., 2009. Influence Of Degree Of Dehydroxylation On The Pozzolanic Activity Of Metakaolin. *Applied Clay Science*, 44: 194-200.
- Bish, D.L, and Howard, S.A., 1988, Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method. *J. Appl. Crystallography*, 21: 86-91.
- Bristow, C.M. 1987. World Kaolins: Genesis, Exploitation and Application. *Industrial Minerals*, July: 45-59.

- Boutterin, C. ve Davidovits J. 1982. Proceedings 22nd Symposium on Archaeometry, University of Bradford, U.K., 213.
- Buchwald A., Hohmann M., Kaps Ch., Bettzieche H., Kühnert J- Th., 2004. Stabilised Foam Clay Material With High Performance Thermal Insulation Properties. CFI Ceramic Forum International, 81(8): E39-E42.
- Cioffi R., Maffucci L., Santoro, L. 2003. Optimization of Geopolymer Synthesis by Calcination and Polycondensation of a Kaolinitic Residue. Resources, Conservation and Recycling, 40:27–38.
- Davidovits J., 1976. Solid Phase Synthesis of a Mineral Blockpolymer by Low Temperature Polycondensation of Aluminosilicate Polymers. IUPAC International Symposium on Macromolecules, Topic III, New Polymers of High Stability.
- Davidovits J., 1979. Polymers Minerals, French Patent Application 79/22041/80-18970; US Patent 4.349.386 (1982).
- Davidovits J., Davidovics M., 1988. Geopolymer: Room-Temperature Ceramic Matrix for Composites, Ceram. Eng. Sci. Proc., 9: 835–842.
- Davidovits J., 1991. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. Journal of Thermal Analysis, 37:1633–1656.
- Davidovits J., 1994. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. Journal of Material Eng, 16: 91-139.
- Davidovits J. 2008. Jeopolymer Chemisry and Application (2nd ed) Institut Geopolymer, 21-28.
- Davidovits J., 2010. Wold-Wide Increase In Geopoymer Research. 9Ağustos 2010 <http://www.geopolymer.org/science>
- Davidovits J., 2011. Geopolymer Chemistry & Applications (3 rd ed). Institut Geopolymer. 129-143, 149-196.
- Davidovits J., 2011. Geopolymer Chemistry & Applications. (3 rd ed). Institut Geopolymer. 12, 31, 33.

- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., 1966. An Introduction to the Rock-Forming Minerals. Longman, London.
- De Silva P., Sagoe-Crenstil K., Sirivivatnanon V., 2007. Kinetics Of Geopolymerization: Role Of Al_2O_3 And SiO_2 . Cement And Concrete Research, 37: 512–518.
- Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L., Lukey G.C, Palomo A., Deventer J.S.J., 2007. Geopolymer Technology: The Current State of the art. Journal of Materials Science, 42: 2917-2933.
- Fabbri B., Gualtieri S., Leonardi C., 2013. Modifications Induced by the Thermal Treatment of Kaolin and Determination of Reactivity of Metakaolin. Applied Clay Science, 73 : 2–10.
- Faimon J., 1996. Oscillatory Silicon and Aluminum Aqueous Concentrations During Experimental Aluminosilicate Weathering. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 60: 2901-2907.
- Farmer V. C., 1988. The infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society Monogram, 4: 50.
- Giancaspro J.W., Papakonstantinou C.G., Balaguru P.N., 2010. Flexural Response of Inorganic Hybrid Composites With E-Glass and Carbon Fibers. Journal of Engineering Materials and Technology, 132:1-8.
- Glukhovsky V.D., 1964. Soil Silicates, Their Properties, Technology and Manufacturing and Fields of Application. Doct Tech Sc. Degree Thesis, Civil Engineering Institute.
- Hinckley, D.N., 1963. Variability in "Crystallinity" Values Among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. Clays and Clay Minerals, 11:229 - 235.
- Jenkins R., Snyder R.L. 1998. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc. 1998 .
- Kakali G., Perraki T., Tsivilis S., Badogiannis E., 2001. Thermal Treatment of Kaolin: the Effect of Mineralogy on the Pozzolanic Activity. Applied Clay Science, 20: 73–80.
- Kamseu, E. Nait, B., Bignozzi, M.C., Leonelli, C., Rossignol, S. ve Smith D.S. 2012. Bulk Composition and Microstructure Dependence of Effective Thermal Conductivity of

- Porous Inorganic Polymer Cements. *Journal of the European Ceramic Society*, 32:1593–1603.
- Khale D., Chaudhary R., 2007. Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing its Development: A review. *Journal of Materials Science*, 42: 729-746.
- Kipping F.S., 1927. Silicon Chemistry. *J.Chem Soc.*, 104-130
- Komljenovic M, Bascarevic Z., Bradic V., 2010. Mechanical and Microstructural Properties of Alkali-Activated Fly Ash geopolymers. *Journal of Hazardous Materials*, 181: 35–42.
- Kriven W.M., Bell J.L., Gordon M., 2003. Microstructure and Microchemistry of Fully-Reacted Geopolymers and Geopolymer Matrix Composites. *Ceramic Transactions*, 153:227-250.
- Landi, E., Medri, V., Papa, E., Dedecek, E., Klein, P., Benito, P. ve Vaccari A. 2013. Alkali-Bonded Ceramics with Hierarchical Tailored Porosity. *Applied Clay Science*, 73: 56–64.
- Mackenzie R.C., 1970. Simple Phyllosilicates Based on Gibbsite and Brucite Like Sheets, in *Diferantial Thermal Analysis*. Academic Press, 1:497- 453
- Madejova J, Komadel P, 2001. Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: İnfrared Methods. *Clay and Clay Minerals*, 49-5: 410 -432.
- Mc Gregor R.R., 1955. Les Silicones et Leurs Emplois. Eyrolles editions, Paris. 228-239
- Medri V. , Fabbri S., Dedecek J., Sobalik Z. , Tvaruzkova Z. , Vaccari A., 2010. Role Of The Morphology And The Dehydroxylation Of Metakaolins On Geopolymerization. *Applied Clay Science*, 50: 538–545.
- Neal M., Worral W.E., 1977. Mineralogy of Firelay: Part1. The Crystallinity of Kaolinite in Fireclays. *Transections of British Ceramic Society*, 76:57-61.
- NFP 18 513:2012 Pozzolanic Addition For Concrete - Metakaolin - Definitions, Specifications And Conformity Criteria. Fransız Standart.
- Olsen N., 1934. German Patent, 600.327.
- Omni Laboratories, Inc. Webmineral. Kaolinit Image. Eylül 2000.

<http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1283>

Patent : Kore Patent No:0495571 /2005 - Humidity Controlling Healthy Tile Composition and Process Fort the Preparation of Tile.

Parent : Kore Patent No:0651080 (2008) - Porous humidity-control tile

Patent :US 2009/0280313A - Porous Humidity Control Tile and Method for Manufacturing the Same.

Patent : US Patent 3.950.470 /1976– Process For The Fabrication Of Sintered Panels And Panels Resulting From The Application Of This Process.

Patent : US Patent 4.028.454/1977 - Process For Agglomerating Compressible Mineral Substances Under The Form Of Powder, Particles And Fibres.

Prover Company Group. Metapore, Agustos 2015.

<http://www.suberta.com.tr/index.php/poraver/urunler/metapor-metakaolin/>

Provis J. L., Van Deventer J. S., 2007. Geopolymerisation Kinetics. 1. In Situ Energy-Dispersive X-ray Diffractometry. Chemical Engineering Science, 62: 2309-2317.

Provis J. L., Duxson P., Lukey G.C., Van Deventer J. S., 2005. A Statistical Thermodynamic Model for Al/Si Ordering in Aluminosilicates. Chemistry of Materials, 17(11): 2976-2986.

Pundon A.O., 1940. The Action of Alkalis on Blast Furnaces Slag. Journal of the Society of Chemical Industry, 56- 191-202.

Rowles M.R., 2004. The Structural Nature of Aluminosilicate Inorganic Polymers: a Macro to Nanoscale Study. PhD Thesis (Doktora Tezi). Curtin University of Technology, Perth Avustrulia.

Russel J.D., Fraser,A.R 1994.Infrared Methods, Clay Mineralogy. 11-67, Spectroscopic and Determinative Methods,11-64 Chapman and Hall.

Studart, A. R., Gonzenbach, U. T., Tervoort E. ve Ludwig J. 2006. Gauckler. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review, J. Am. Ceram. Soc., 89 [6] :1771–1789.

TS EN ISO 10545-4 Seramik Karolar - Eğilme Dayanımı ve Kırılma Dayanımı Tayini

- Valeria F.F. Barbosa, Kenneth J.D., MacKenzie, 2003. Synthesis And Thermal Behavior Of Potassium Sialategeopolymer. *Materials Letters*, 57:1477– 1482.
- Wang M.R., Jia D.C., He P.G., Zhou, 2010. Influence Of Calcination Temperature Of Kaolin On The Structure And Properties Of Final Geopolymer. *Materials Letters*, 64 :2551–2554.
- Yao X., Zhang Z., Zhu H., Chen Y.,2009. Geopolymerization Process Of Alkali-Metakaolinite Characterized By Isothermal Calorimetry. *Thermochimica Acta*, 493 : 49-54.
- Young R.A., 1995. The Rietveld Methode. IUCr Monographs on Crystallography No:5. Oxford University Press.
- Zhang S., Gong K., Lu J., 2004. Novel Modification Method For Inorganic Geopolymer By Using Water Soluble Organic Polymers. *Materials Letters*, 58: 1292-1296.
- Zibouche F., Kerdjoudj H., d'Espinose de Lacaillerie J.B., Van Damme H., 2009.Geopolymers from Algerian Metakaolin. Influence of Secondary Minerals. *Applied Clay Science*, 43: 453–458.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Yıldız Yıldırım

Doğum Yeri: Çan / Çanakkale, Türkiye

Doğum Tarihi: 27.08.1970

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü (1988-1992)

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Bölümü (2014-2016)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce, Fransızca,

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Bildiriler:

YILDIRIM Y., CENGİZ U. “ Faklı Metakaolenlerden Elde Edilen Jeopolimerlerin Fiziksel Davranışlarının İncelenmesi “ 27.Ulusal Kimya Kongresi – Poster Sunum – 23-28 Ağustos 2015 Çanakkale.

YILDIRIM Y., YİĞİT PALA Ç “Jeopolimerizasyon ile inorganik termal izolasyon malzemesi eldesi - 27.Ulusal Kimya Kongresi – Sözlü Sunum – 23-28 Ağustos 2015 Çanakkale.

YILDIRIM Y.” Seramik Sırlı Bünyelerde oluşan fazların XRD’de Rietveld Metot ile tespit edilmesi” -27.Ulusal Kimya Kongresi – Sözlü Sunum - 23-28 Ağustos 2015 Çanakkale.

YILDIRIM Y.” Seramik Sektöründe Kil ve Kaolenlere Alternatif Yeni Malzemeler” 27.Ulusal Kimya Kongresi – Çağrılı Sunum - 23-28 Ağustos 2015 Çanakkale

YILDIRIM Y., KAYACI K., DURGUT E., YİĞİT PALA Ç., ERGİN H. “Killerin fiziksel,kimyasal ve mineralojik özelliklerinin plastikliğe olan etkisi” 16.Ulusal Kil Sempozyumu - Poster Sunum –EYLÜL 2015 Çanakkale

YILDIRIM Y., KAYACI K., DURGUT E., YİĞİT PALA Ç., ERGİN H “ İstanbul Bölgesi killerinin mineralojik özelliklerinin reolojik davranışlara etkisi “ 16.Ulusal Kil Sempozyumu –Sözlü Sunum – EYLÜL 2015, Çanakkale.

YILDIRIM Y., KAYACI K., DURGUT E., YİĞİT PALA Ç., ERGİN H.” Farklı mineralojij özelliklere sahip killerin seramik üretim pro i : pişme davranışlarına etkisi “ – 16.Ulusal Kil Sempozyumu Sözlü Sunum – EYLÜL 2015, Çanakkale

YILDIRIM Y., KAYACI K., ALTINTAŞ A., DURGUT E., YİĞİT PALA Ç., ERGİN H.
“Effects of grinding media shape in milling of ceramic raw materials “ - Poster Sunum
IMPS 2014- The 14Th International Mineral Processing Symposium 15-17 Ekim 2014.

YILDIRIM Y., KAYACI K., ALTINTAŞ A., DURGUT E., YİĞİT PALA Ç., ERGİN H.,
“Development of a Semi-Wet Process for Ceramic Floor Tile Granule Production” CIMTEC
2014-13th International Ceramic Congress –Sözlü Sunum - Faenza (RA) İtaly, 8-13 Haziran
2014..

YILDIRIM Y., KAYACI K., ALTINTAŞ A., DURGUT E., YİĞİT PALA Ç., ERGİN H,
“Determination of dry grinding properties of floor tile wastes” CIMTEC 2014-13th
International Ceramic Congress – Sözlü Sunum - Faenza (RA) – İtaly, 8-13 Haziran 2014.

YILDIRIM Y., ÇİĞDEMİR G., KARA F., KARA A.,” Humidity controlling wall tiles by
geopolymerisation” CIMTEC 2014-13th International Ceramic Congress – Sözlü Sunum-
Faenza (RA) – İtaly, 8-13 Haziran 2014.

KARA F., DEMİR C., KORÇ G., YILDIRIM Y., ERÇETİN AKYAR Y., “ Development
of added value functional materials from local alumina silicate sources by
geopolymerisation” IMPS 2014- The 14Th International Mineral Processing Symposium
Çağrılı Sunum - İZMİR 15-17 Ekim 2014 ,

YILDIRIM Y., KAYACI K., ALTINTAŞ A., DURGUT E., YİĞİT PALA Ç., KILIÇ M.,
“The Recycling and Optimum Use of Floor Tile Wastes in the Production of Ceramic Body”
IMPS 2014- The 14Th International Mineral Processing Symposium - Sözlü Sunum - 15--
İZMİR 17 Ekim 2014 .

ÇİĞDEMİR G., TAMSU N., TÜRK S., BAYRAM V., Y.YILDIRIM, ÖZDEMİR H.,
KAYACI K., SEVİK C, TURAN S, KARA F., KARA A. “An investigation into the Problem
of“ Delayed curvature “ in glazed and unglazed porcelain tiles.” Sözlü Sunum -Seres 2014
15-16-17 Ekim 2014 Eskişehir.

ÇOBAN G., YILDIRIM Y., KAYACI K., CATALDI C., ALPTEKİN K., BAŞOĞLU D. “
Development of SrO-Al₂O₃-SiO₂ Glaze for digital printing applications” Seres 2014 -
Sözlü Sunum - 15-16-17 Ekim 2014 Eskişehir.

Makaleler :

ERGİN H., KILIÇ M, DURGUT E, YILDIRIM Y., KAYACI K, ALTINTAS A. “Determination of dry grinding properties of floor tile wastes” Advances in Science and Technology - Vol 92(2014) pp121-126

ERGİN H., KILIÇ M, DURGUT E, YILDIRIM Y., KAYACI K, ALTINTAS A “Development of a Semi-Wet Process for Ceramic Floor Tile Granule Production” Advances in Science and Technology-Vol 92(2014) pp115-120

DURGUT E, YILDIRIM Y.,YİĞİT PALA Ç, KAYACI K, ALTINTAS A., ERGİN H “Development of a Semi-Wet Process for Ceramic Wall Tile Granule Production” Journal of Ceramic Processing Research - Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 16, No. 5, pp. 596~600 (2015)

ÇOBAN G., YILDIRIM Y., KAYACI K., CATALDI C.,” SrO –Al₂O₃- SiO₂ Glass Ceramic Glaze Compatible with Inkjet Technology “ Process Engineering DKG92 (2015) No:3

Projeler:

TEYDEB -Jeopolimerizasyon Tekn.pişirimsiz ve Nem Kontr.Karo Ür.Yön.ve Tekn.Geliş.
TEYDEB- Yerel Hammadde Kullanılarak Düşük Sıcaklıkta Vetroza Frit ve Seri Üretim Yöntemi Geliştirilmesi

TEYDEB - İnce ve Hafif Duvar Karolarının Mevcut İşletme Koşullarında Üretilmesi

TEYDEB- Yeni Nesil İnorganik Yalıtım Malzemeleri Sentezi ve Endüstriyel Uygulaması

TEYDEB -Seramik Proses Atıklarından Eko-Karo Geliştirilmesi

TEYDEB-Seramik Bünyelerde Kil Oranının Azaltılması

İLETİŞİM

e-posta Adresi: yildizyildirim@kale.com.tr

yildizyildirim751@gmail.com