



**T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
JEOLJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KALSİNE EDİLMİŞ PUZZOLANIN GEOPOLİMER
ÜRETİMİNE ETKİSİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Erhan ALBAYRAK

**Danışman
Doç. Dr. Sevgi ÖZEN KARSLI**

**RİZE
2023**

KABUL VE ONAY

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalında, Doç. Dr. Sevgi Özen Karslı danışmanlığında, Erhan Albayrak tarafından hazırlanan *Kalsine Edilmiş Puzzolanın Geopolimer Üretimine Etkisi* adlı bu tez çalışması, 05/07/2023 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği/oy çokluğuyla başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı Adı Soyadı	İmzası
Başkan	: Doç. Dr. Üyesi Sevgi ÖZEN KARSLI	
Üye	: Prof. Dr. Faruk AYDİN	
Üye	: Doç. Dr. Yılmaz DEMİR	

ETİK BEYAN

Jeoloji Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programından mezun olmak üzere teslim ettiğim “Kalsine Edilmiş Puzzolanın Geopolimer Üretimine Etkisi” adlı tezim, bilim ve araştırma etiği prensiplerine riayet edilerek tarafımdan yazılmıştır.

Tez çalışmamda, başka kaynaklardan aktarılan bütün bilgi ve alıntılar, Enstitünüz Tez Yazım Kılavuzuna uygun olarak açıkça gösterilmiştir. Kaynağı gösterilenler dışında kalan bütün bilgiler uygun araştırma yöntemi kullanılarak tarafımdan edinilmiş ve esere bu şekilde yansıtılmıştır. Şahsıma ait olmayan hiçbir bilgi, kasıt veya kusurlar, şahsıma aitmiş gibi gösterilmemiştir. İnternet kaynakları dahil, sahibine/kaynağına atıf yapılmaksızın hiçbir bilgi kullanılmamıştır. Aksinin ortaya çıkması halinde doğacak bütün hukuki, idari, akademik ve etik sorumluluk tarafıma ait olacaktır. Eserin tesliminden sonra herhangi bir zamanda, bilim etiğine aykırılık tespit edilmesi ve / veya eserimle ilgili intihal veya eğitim kadronuzun hiçbir şekilde sorumlu tutulmayacağını hür irademle Kabul, beyan ve taahhüt ederim.

05/07/2023

Erhan ALBAYRAK

ÖN SÖZ

Tez hazırlama dönemim boyunca her türlü yardımı benden esirgemeyen, tecrübelerini paylaşan danışman hocam Doç. Dr. Sevgi ÖZEN KARSLI'ya yakın ilgilerinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan Araş. Gör. Cemalettin TERZİ'ye teşekkürü bir borç bilirim. Aynı zamanda Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Laboratuvar çalışanlarına candan teşekkür ederim.

Son olarak maddi ve manevi destekleri ile her daim yanımda olan sevgili aileme sonsuz sevgilerimi sunarım.

Erhan ALBAYRAK

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	I
ETİK BEYAN.....	II
ÖN SÖZ.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VIII
GİRİŞ.....	1
1. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
1.1. Yapı Malzemelerinin Tarihsel Gelişimi.....	3
1.2. Geopolimerler.....	4
1.2.1. Tanım.....	4
1.2.2. Geopolimerlerin Kimyasal Özellikleri.....	5
1.2.3. Geopolimer Hammaddesi.....	7
1.2.4. Geopolimerleşme.....	8
1.2.5. Geopolimerleşmeye Etki Eden Faktörler.....	9
1.2.5.1. Alkali Aktivatörler.....	9
1.2.5.2. Hammadde.....	10
1.2.5.3. Kalsinasyon.....	10
1.2.5.4. Kür Sıcaklığı Ve Kür Süresi.....	10
1.2.6. Geopolimerlerin Kullanım Alanları.....	11
1.3. Literatür Özeti.....	12
2. ÇALIŞMA ALANININ JEOLJİSİ.....	15
2.1. Giriş.....	15
3. MALZEME ve YÖNTEM.....	17
3.1. Giriş.....	17
3.2. Kullanılan Malzemeler.....	17
3.2.1. Başlangıç Hammaddesi.....	17
3.2.2. Aktivatör.....	18
3.2.3. Su.....	18

3.3. Hammaddelerin Bütünsel Karakterizasyonu	18
3.3.1. Kimyasal Karakterizasyon	18
3.3.2. Mineralojik Karakterizasyon	18
3.3.3. Fiziksel Karakterizasyon.....	19
3.4. Kalsinasyon İşlemi.....	19
3.5. Geopolimer Sentezi.....	20
3.6. Deneysel Yöntemler	21
3.6.1. Basınç Dayanım Testi.....	21
3.6.2. Sentezlenen Geopolimerlerin XRD Analizleri	22
3.6.3. Sentezlenen Geopolimerlerin SEM/EDX Analizleri	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1. Başlangıç Hammaddesinin Karakterizasyonu	23
4.1.1. Mineralojik Karakterizasyon	23
4.1.2. Kimyasal/Fiziksel Karakterizasyon	24
4.1.3. Başlangıç Malzemelerinin XRD Analizi	25
4.1.4. Başlangıç Malzemelerin SEM/EDX Analizi	28
4.2. Kalsine Edilmiş Zeolit İçeren Ve İçermeyen Tüf Esaslı Geopolimerlerin Basınç Dayanım Analizleri.....	30
4.3. Kalsine Edilmiş Zeolit İçeren ve İçermeyen Tüf Esaslı Geopolimerlerin Fiziksel Özellikleri	33
4.4. Sertleşmiş Geopolimer Ürünlerinin Mikro Morfolojik Karakterizasyonları..	36
4.4.1. Geopolimer Ürünlerin XRD Analizleri	36
4.4.2. Sentezlenen Geopolimerlerin SEM/EDX Analiz Görüntüleri.....	38
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	40
KAYNAKLAR	42

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ana Bilim Dalı : Jeoloji Mühendisliği
Tez Türü : Yüksek Lisans Tezi
Danışman : Doç. Dr. Sevgi ÖZEN KARSLI
Hazırlayan : Erhan ALBAYRAK
Yıl : 2023
Sayfa Sayısı : 44

ÖZET

KALSİNE EDİLMİŞ PUZZOLANIN GEOPOLİMER ÜRETİMİNE ETKİSİ

Bu çalışmada klinoptilolit içeren ve içermeyen olarak iki tuf örneği başlangıç malzemesi olarak geopolimer sentezlenmesinde kullanılmıştır. Üretilen geopolimerlerin mekanik gelişimleri basınç dayanım analizi ile mikro morfolojik yapıları ise XRD ve SEM/EDX analizleri ile incelenmiştir. Deneysel verilerin sonuçlarına göre 900°C’de kalsine edilmiş klinoptilolit içeren başlangıç malzemesi geopolimer üretiminde başarılı olmuş, klinoptilolit içermeyen tuf örneği ise kalsinasyon işlemine rağmen geopolimer üretiminde başarılı olamamıştır. Klinoptilolit içeren başlangıç malzemesi 50°C’lik kür işlemine ek olarak oda koşullarında kürlenme işlemi neticesinde de mekanik dayanım gelişimi göstermiştir. Sentezlenen klinoptilolit esaslı geopolimerin XRD sonuçlarına göre camsı faz tespit edilmiştir. SEM/EDX analiz sonuçlarına göre ise klinoptilolit esaslı geopolimerlerin basınç dayanım gelişimleri ile uyumlu olan homojen ve sert bir matriks yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Geopolimerik jelin varlığı XRD ve SEM/EDX analizleri ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Klinoptilolit, Geopolimer, Basınç dayanım, XRD, SEM/EDX.

Recep Tayyip Erdogan University Institute of Graduate Studies
Department : Geological Engineering
Thesis Type : Master's Thesis
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Sevgi ÖZEN KARSLI
Author : Erhan ALBAYRAK
Year : 2023
Pages : 44

ABSTRACT

EFFECT OF CALCINED POZZOLAN ON THE PRODUCTION OF GEOPOLYMER

In this study, two tuff samples with and without clinoptilolite were used as starting material for the synthesis of geopolymer. The mechanical developments of the produced geopolymers were investigated by compressive strength analysis and their micromorphological structures were examined by XRD and SEM/EDX analysis. According to the results of the experimental data, the starting material containing clinoptilolite calcined at 900°C was successful in the production of geopolymer, whereas the tuff sample without clinoptilolite was not successful in the production of geopolymer despite the calcination process. In addition to the 50°C curing process, the starting material containing clinoptilolite also showed improvement in mechanical strength as a result of the curing process at room conditions. According to the XRD results of the synthesized clinoptilolite-based geopolymer, the glassy phase was determined. According to the SEM/EDX analysis results, it was determined that clinoptilolite-based geopolymers have a homogeneous and hard matrix structure compatible with their compressive strength development. The presence of the geopolymeric gel was supported by XRD and SEM/EDX analysis.

Keywords: Clinoptilolite, Geopolymer, Compressive strength, XRD, SEM.

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CO ₂	:	Karbondioksit
Si	:	Silisyum
Al	:	Alüminyum
SiO ₄	:	Silisyum Tetraoksit
AlO ₄	:	Alüminyum Tetraoksit
SEM/EDX	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	:	X Işını Kırınım Yöntemi
XRF	:	X-ışını Floresans Spektrometresi
PÇ	:	Portland Çimentosu
M	:	Molarite
Si/Al	:	Silisyum/Alüminyum Oranı
Na	:	Sodyum
Ca	:	Kalsiyum
O	:	Oksijen
OH ⁻	:	Hidroksit İyonu
H ₂ O	:	Hidrojen Dioksit
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
KOH	:	Potasyum Hidroksit
Na ₂ SiO ₃	:	Sodyum Metasilikat
PMET	:	Pittsburg Mineral and Environmental Technology
MPa	:	Mega Paskal
Tüf/Akt	:	Tüf/Aktivatör Oranı

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1. Başlangıç Hammaddesinin Kantatif XRD Analiz Sonuçları	24
Tablo 2. Başlangıç Malzemelerinin Kimyasal Kompozisyonları.	25
Tablo 3. 900°C’de kalsine edilmiş B-1 örneği (B-1-900°C) esaslı geopolimerlerin oda sıcaklığında ve 50°C’deki basınç dayanım değeri (MPa).	31
Tablo 4. 900°C’de kalsine edilmiş B-2 örneği (B-2-900°C) esaslı geopolimerlerin oda sıcaklığında ve 50°C’deki basınç dayanım değeri (MPa).	32



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Geopolimerin kimyasal yapısı (Rahier vd 2010).	5
Şekil 2. Farklı geopolimer sistemleri (Palomo vd., 1999; Provis vd., 2005).	7
Şekil 3. Geopolimerizasyon şeması (Duxson, 2007).	9
Şekil 4. Geopolimer türlerinin başarıyla sonuçlanmış uygulama alanları (Davidovits, 1993).	12
Şekil 5. Yer bulduru haritası.	15
Şekil 6. Bayburt bölgesinin basitleştirilmiş jeolojik haritası (Aslan vd, 2005).	16
Şekil 7. Başlangıç malzemesinin 900°C'de kalsinasyon işlemi.	19
Şekil 8. Geopolimer sentezleme işlemi.	20
Şekil 9. Kalıplara dökülmüş geopolimer örnekleri.	21
Şekil 10. Çekme - Basma basınç presi.	21
Şekil 11. B-1 başlangıç malzemesinin XRD analiz difraktogramı.	26
Şekil 12. B-1 başlangıç malzemesinin 900 °C'de kalsinasyon işleminin ardından XRD analiz difraktogramı (B-1-900).	27
Şekil 13. B-2 başlangıç malzemesinin XRD analiz difraktogramı.	27
Şekil 14. B-2 başlangıç malzemesinin 900°C'de kalsinasyon işleminin ardından XRD analiz difraktogramı.	28
Şekil 15. B-1 başlangıç malzemesinin SEM/EDX görüntüsü.	29
Şekil 16. B-2 başlangıç malzemesinin SEM/EDX görüntüsü.	29
Şekil 17. B-1-900°C ve B-2-900°C örneklerinin 7, 28, 56 günlük basınç dayanımları.	33
Şekil 18. B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerlerin görünür yoğunluk değerleri. ..	34
Şekil 19. B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerlerin ağırlıkça su emme oranları.	34
Şekil 20. B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerlerin birim hacim ağırlık oranları. ..	35
Şekil 21. B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerlerin görünen porozite oranları.	36
Şekil 22. B-1-900°C geopolimerinin XRD analiz sonucu.	37
Şekil 23. B-2-900°C geopolimerinin XRD analiz sonucu.	37
Şekil 24. B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerlerinin yarı-kantitatif SEM/EDX analizi.	39

GİRİŞ

Beton insan yaşamında çok önemi olan yapı malzemelerinden biridir. İnsan yaşamının barınması açısından yıllardır kullanılan ve dünya çapında üretimi yıllık bazda 10 milyon tonu aşan beton ihtiyaç duyulmasını hiç eksiltmeyecek her zaman ihtiyaç konusu olacaktır (Meyer, 2009). Çünkü beton insanoğlunun sudan sonra en çok ihtiyaç duyduğu ikinci madde olmuştur. Betonun ana malzemesi olan portland çimentosu dayanımının yüksek olması, işlenebilirliğinin yüksek olması ve ekonomik nedenler dolayısıyla tercih edilse de klinker üretiminden kaynaklı CO₂ salınımı toplam CO₂ salınımlarının %94'üne tekabül gelmektedir. Bu dünya çapında buzulların erimesi, mevsimsel değişikliklerin dengesizliklerin oluşması gibi geri dönülemez durumlara yol açmaktadır. Bu nedenle bilim insanları portland çimentosuna alternatif bağlayıcı malzemelerin arayışına girmiştir.

Günümüzde CO₂ salınımı portland çimentosuna göre % 80-90 oranında da daha az olan yeni nesil bağlayıcı malzeme bilim insanları tarafından araştırılmaya başlanmıştır. 1979 yılında ilk kez Davidovits tarafından geopolimerler olarak isimlendirilen bu yeni teknolojik malzemenin günümüzde portland çimentosuna alternatif olabileceği düşünülmektedir. Çevreye pozitif etkisinin yanında sanayi yan ürün rezervlerini dengeleme, tek tip doğal kaynaklara olan bağımlılığı azaltma, daha yüksek durabilite sağlama gibi pek çok pozitif etkiye sahiptir. Bu nedenle geopolimerler günümüzde araştırmacıların dikkatini çekmiştir.

Bu çalışmada Türkiye'de yüksek rezerv potansiyeli olan iki adet volkanik tüf alkali aktivatörlerle reaktif edilerek geopolimer üretimi yapılmıştır. Doğal malzeme esaslı geopolimerlerin geç dayanım kazanma dezavantajı hammaddelerin geopolimer üretiminden önce kalsine edilmesiyle aşılmıştır.

Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasının ana amacı başlangıç malzemesinin kalsinasyon işlemi neticesinde üretilen geopolimerlerin termal kür işlemine ihtiyaç duymadan oda koşullarında dayanım kazanabilme özelliklerinin incelenmesidir. Böylece doğal malzeme-esaslı geopolimerlerin yerinde dökülen beton uygulamalarındaki kullanılabilirliği artırılmış olacaktır.

Bu amaçla Bayburt bölgesinden temin edilen klinoptilolit içeren tuf örneklerinin kalsinasyon işleminin ardından karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra başlangıç malzemesi olarak kullanılan tuf örnekleri kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş haliyle basınç dayanım analizlerine tabi tutulmuştur. Bu esnada kalsinasyon işleminin geopolimerik reaksiyon etkisi saptanmaya çalışılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise amorf/yarı kristal geopolimer ürünleri saptamak amacıyla X-ray difraksiyon (XRD) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM/EDX) analizleri yapılmıştır. Elde edilen tüm verilerin ışığı altında kalsine edilmiş klinoptilolitlerin geopolimer bağlayıcı malzemesi olarak inşaat alanında kullanılabilirliği araştırılmıştır.



1. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ

1.1. Yapı Malzemelerinin Tarihsel Gelişimi

Geçmişten günümüze kadar insanlar yaptıkları yapıları dayanıklı bir şekilde bir arada tutması için değişik yapı malzemeleri aramışlardır. Yapılan araştırmalara göre ve tartışmalara göre ateşin bulunmasıyla kireç ilk kullanılan bağlayıcı madde olduğu düşünülmektedir. Kireç 'in bağlayıcı bir malzeme olarak kullanıldığı Girit ve Mezopotamya'nın bazı bölgelerinde kullanıldığı görülmüştür. Daha sonra Romalılar ve Yunanlılar killi kireç taşına kalsine ederek hidrolik kireci üretmiş ve ardından bazı volkanik kayaç parçalarını öğütüp tane boyutunu düşürerek kireç ve kumun karışımından oluşan bağlayıcının dayanımının sadece kireçten daha dayanıklı olduğunu tespit etmişler (Yeğinoğlu, 2001). Günümüzde en önemli bağlayıcı olarak kullanılan ürün portland çimentosudur. Portland çimentosu ilk olarak İngiltere'nin Leeds kentinde duvar ustası olan Joseph Aspdin kullandığı ince taneli kil ve kalkerini karıştırıp pişirerek ve daha sonra pişirilmiş malzemeyi öğüterek yeni bir ürün elde etmiştir. Bu ürün su ve kum ile karıştırıldığında daha da sertleştiği görülmüştür ve karışımında renginin İngiltere'nin güneyinde yapıtaşlarıyla ünlü Portland adasını andırdığını görmüş ve bağlayıcının adını "Portland Çimentosu" olarak patentini almıştır (Erdoğan, Kasım-Aralık, 2004).

Joseph Aspdin elde ettiği bağlayıcıyı günümüzde kullanılan portland çimentosunun özelliğinde kullanamamıştır. Çünkü portland çimentosunu oluşturan maddeler yüksek sıcaklıkta pişirilip öğütülmesiyle Isaac Johnson tarafından elde edilmiştir. John Smeathon daha sonraki zamanlarda tatlı ve tuzlu sularda daha dayanıklı bir bağlayıcı olması için çeşitli deneyler yapmış ve portland çimentosunun ham maddesinden biri olan kireç taşının kil içermesi en iyi hidrolik bağlayıcı olduğunu tespit etmiştir.

Portland çimentosunun (PC) geliştirilip iyileştirilmesi çok fazla tercih edilmesine ve bununla beraber çok fazla üretilmesine neden olmuştur. Portland çimentosu üretimi sırasında yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu ile ortaya CO₂ meydana gelmektedir. Ortaya çıkan CO₂'nin klinker pişirilmesinden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 1 ton portland çimentosu kullanımı sırasında 1 ton CO₂ açığa çıktığı hesaplanmıştır. Portland çimentosunun bu şekilde kullanımı ve gelişen sanayi

teknolojisinde %7 olan CO₂ yayması ileriki yıllarda daha da artacağı tahmin edilmektedir (Burciaga, 2007).

Çimento üretimi sırasında ortaya çıkan CO₂'in yanı sıra çimento ile oluşan betonun zaman içinde bozunmaya uğradığı görülmüştür. Bu nedenle çimentoya alternatif olarak ve CO₂ salınımı en az olan alkali ile aktifleşmiş alternatif bağlayıcı olarak portland çimentosunun yerine karşımıza çıkmaktadır.

Alkali ile aktifleşmiş bağlayıcı yapı malzemesi olarak kullanılması ekonomik ve kullanılabilirliği açısından geliştirilme aşamasında olup çeşitli çalışmalar yapılması gerekmektedir (Torgal, 2008).

Alkalilerin aktive edilmesi ve bağlayıcı haline getirilmesi 1940'lardan günümüze kadar gelmektedir. Davidovits 1970'li yıllarda Fransa'da meydana gelen çeşitli yangınlarda yanmaya karşı dayanıklı malzemeler geliştirmek için çeşitli çalışmalar yapmak için şirket kurmuştur (Davidovits, 2002). 1970'li yılların sonunda ise ilk geopolimer kavramını ortaya koymuş ve geopolimeri alkali alümina silikat içeren maddelerin alkali silikalarla karıştırılarak elde edilen alkali alümina silikat olarak adlandırılan bağlayıcı madde olarak tanımlamıştır (Boyacı, 2018).

Çimento yerine alternatif olarak geopolimer bağlayıcı kullanımı CO₂ salınımı açısından daha düşük olduğu için alternatif bir bağlayıcı olarak kullanımı araştırılmaktadır.

1.2. Geopolimerler

1.2.1. Tanım

Geopolimer tanımı ilk olarak 1970'li yıllar da Davidovits tarafından alüminyum oksit ve silikat minerallerinin çeşitli aktivatörlerle karıştırılmasıyla oluşan yapı malzemesine geopolimer tanımlamasını yapmıştır (Davidovits, 2005). Geopolimer karışımlar günümüzde yüksek mukavemet ve duraylılığının yanı sıra çimentoya oranla daha düşük CO₂ salınımıyla bilinen yapı malzemesidir.

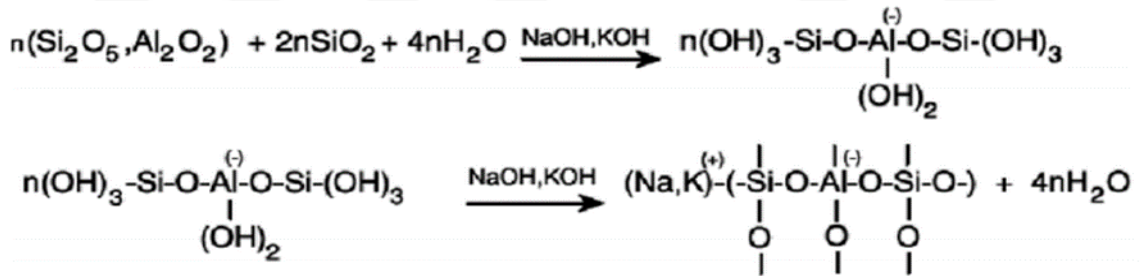
Geopolimerleşmede kullanılan malzeme birden fazla malzemenin karıştırılmasıyla oluşturulabilir. Kalsiyum oranı düşük olan malzemelere geopolimer, kalsiyum oranı yüksek olan malzemeler ise alkali aktive adını almaktadır. Fakat yüksek kalsiyum ve metal içeren curufların kullanılmasının yanı sıra, asit çözeltileri

ve farklı çözeltilerle oluşturulan geopolimerler de vardır (Gümüş, 2016). Geopolimerleşme de tercih edilen aktivatörler sodyum oksit veya cam suyu olarak bilinen sodyum silikat (Na_2SiO_3) (NaOH) ve potasyum oksit (KOH) veya potasyum silikat (K_2OSiO_3) ile yapılan karışımlardır (Bingöl, 2018).

Geopolimerler gösterdikleri fiziksel özellikleriyle inşaat sektöründe hazır yapı elemanları, zemin iyileştirilmesinde, yalıtım malzemesi olarak dış cephe kapmalarında ve sanatta ve heykel yapımı gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Geopolimerler gerekli karışımlarla fiziksel olarak işlevsel hale getirilip çeşitli alanlarda ve sektörlerde kullanılabilir (Davidovits, 2008; Pinto, 2005).

1.2.2. Geopolimerlerin Kimyasal Özellikleri

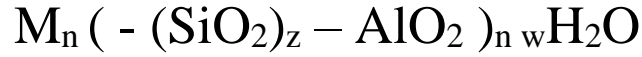
Geopolimerleşme alkali aktivatörlerle karıştırılmasıyla gerçekleşir. Bu olay sırasıyla şu şekilde gerçekleşir. İlk olarak alkali aktivatör geopolimer malzemede bulunan iyonları çözmesiyle başlar. Aşağıda belirtilen şekildeki gibi oluşan reaksiyon sonucu su açığa çıkar. Ortaya çıkan su daha sonra ortamdan buharlaşır. Suyun buharlaşması oluşan karışımın işlenebilirliğini arttır ve daha sonra oluşacak kimyasal reaksiyona bir etkisi yoktur.



Şekil 1. Geopolimerin kimyasal yapısı (Rahier vd 2010).

Geopolimer malzemenin kimyasal bileşimi doğal zeolitlere benzer ancak yapısı kristal yerine amorfür (Palomo vd., 1999; Xu ve van Deventer 2000). İlk kez Gluchovskij tarafından “gruntosilikat” ya da “gruntoçimento-geoçimento” olarak adlandırılan bu yenilikçi ve alternatif malzeme, Davidovits tarafından “geopolimer” olarak tanımlanmıştır (Glukhovsky, 1967; Davidovits 1990; Davidovits, 1991). Ayrıca geocement (Krivenko, 1994), hidroseramik (Bao vd., 2005), inorganik polimer beton (Sofi vd., 2006) vb. olarak isimlendirilmişlerdir. Geopolimerizasyon sürecinde

alumino silikat malzemenin belli sıcaklıklarda alkalin solüsyonlar ile (sodyum silikat, sodyum hidroksit) kimyasal reaksiyonları sonucu üç boyutlu Si-O-Si bağlarından oluşan polimerik yapılar meydana gelir (Davidovits, 1999). Geopolimer yapısını veren genel formül aşağıdaki gibidir.



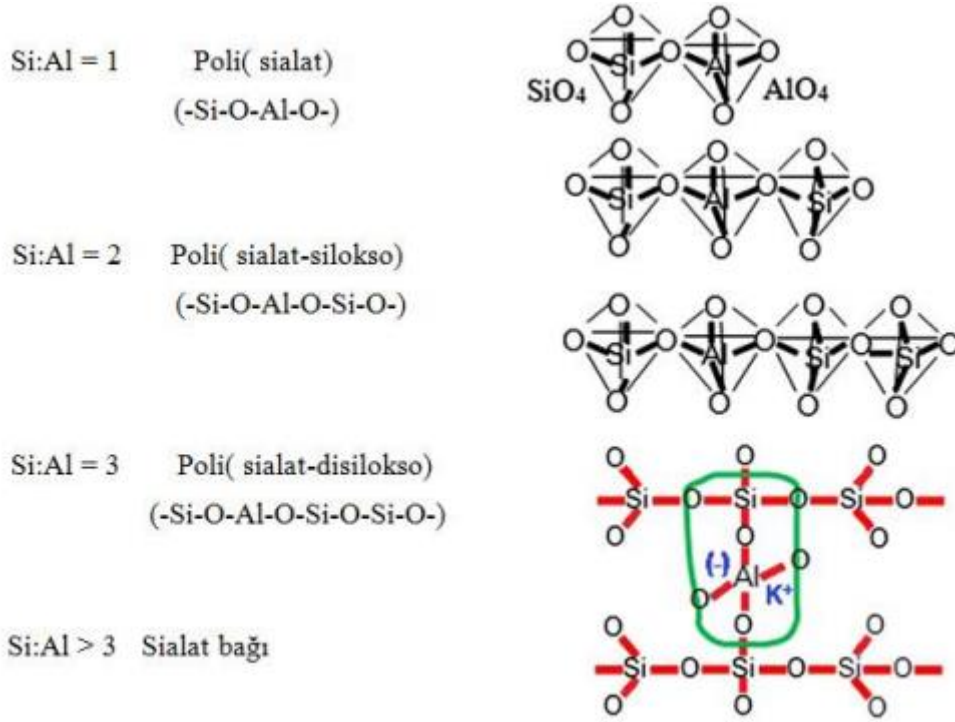
Buradan da anlaşıldığı gibi geopolimer silisyum, alüminyum, oksijen, hidrojen ve alkali atomlardan oluşmaktadır (Davidovits, 1978).

Geopolimer olarak adlandırılan malzemeler üzerinde yapılan çeşitli analizlerle geopolimerlerin amorf ve çeşitli kristal evrelerde görüldüğü görülmüştür. X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi sonucunda amorf evrede görülen geopolimere jel, geopolimer jelin silisyum ve alüminyum ile birleşmesi ile oluşan ağı yapılarıdır (Panias vd., 2007; MacKenzie ve Bolton, 2009). Alkali metaller de bulunan pozitif iyonlar geopolimeri oluşturan yapı için gereklidir. Bunun nedeni ise alkali metaller negatif yüklü alüminatı dengelemesidir. Alkali metallerle oluşan geopolimerlerin moleküler yapısına bakılırsa yüzük ve zincir şeklinde olduğu görülür ve kristal şeklini tam olarak tamamlamamış yarı kristal halde veya amorf olarak görülür. Kristal polimerler monomer zincirler, düzenli bir şekilde sıralanır. Düzenli yapıya sahip olmayan amorf polimerler ise düzenli olmayan polimer zincirler oluştururlar. Sonuç olarak geopolimerler gerek düzenli gerekse düzensiz yapılarıyla bir polimer yapıya sahiptirler ve yarı kristal şeklinde tanımlanırlar (McNulty, 2009).

Geopolimerin kimyasal yapıları ve oluşturdukları bağlar açısından zeolitlere benzeyen yapılar oluştururlar. Geopolimerler maddeler özel karışımlarla etkileştikten sonra oluşan katı madde sertleşme süresince ve sertleştikten sonra farklı kristal özellikler gösterir (Buchwald vd., 2009).

Bazı bilim insanlarının yaptığı araştırmalara göre alkali bağlanma şekli iki adet olduğunu görmüştür (Palomo vd., 1999);

- Yüksek fırın cürufu ve hafif alkaşi solüsyon (Si+Ca) alkali aktivasyonu
- Uçucu kül ve metakaolen (Si+Al) ile alkali aktivasyonu



Şekil 2. Farklı geopolimer sistemleri (Palomo vd., 1999; Provis vd., 2005).

Geopolimer yapısına bakıldığında Al ve Si atomlarının etrafına çevreyen oksijen atomları görülür ve tetrahedral şeklin merkezinde Al ve Si bulunur. Daha sonra etkileşerek AlO_4 ve SiO_4 bağları kurarlar (Şekil 2).

1.2.3. Geopolimer Hammaddesi

Geopolimer malzemenin birden fazla hammaddesi mevcuttur. Bunlar içerisinde zeolit bulunduran tüfler, kaolen, illit, montmorillonit gibi kil mineralleri, cüruf ve uçucu küller gibi birçok madde geopolimer malzemenin hammaddesi olarak kullanılabilir. Geopolimer hammadde olabilmesi için bir malzemenin alkali çözeltilerle çözülebilmeli ve tepkimeye girecek kadar alümina ve silika içermesi gerekmektedir. Geopolimer malzemelere ek olarak farklı malzemelerde geopolimerleşme sürecinde reaksiyona sokularak daha sertleşmesi ve bazı mekanik özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır (Duxson vd., 2005; Xu ve Deventer, 2000; Jaarsveld vd., 2002; Zu-hua vd., 2009). Günümüzde geopolimer malzeme olarak kaolin gibi kil mineralleri kalsine edildikten sonra en çok kullanılan malzeme olarak

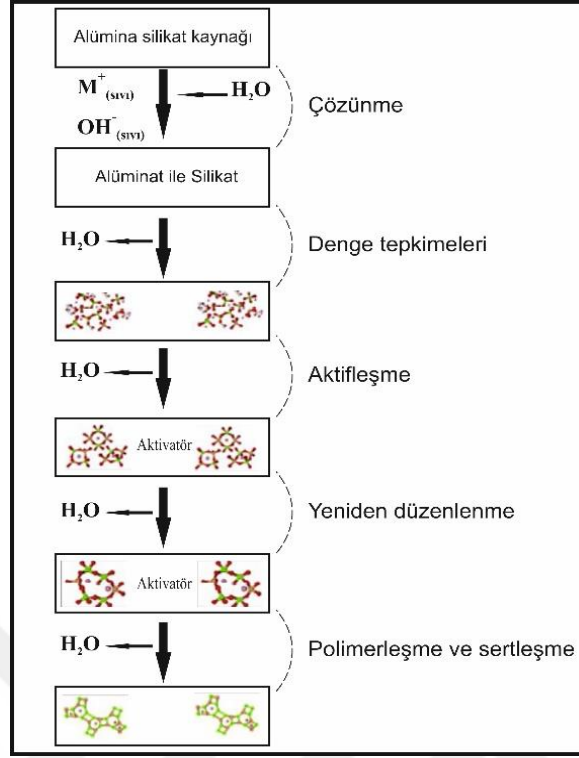
görülmesine rağmen beton yapımında kullanıldığında fazla suya ihtiyacı olduğu ve poroziteye yol açtığı için kullanımı çok uygun değildir (Kürklü, 2016).

Geopolimer malzemenin hammadde olabilmesi için Al ve Si içermesi gerekmektedir ve buna bağlı olarak yapılan çalışmalarda görülen geopolimer malzeme sıralaması metakalolin > zeolit > cüruf > uçucu kül > puzolan > kaolin sıralaması görülmektedir (Panagiotopoulou vd., 2007). Zeolitler gözünekle yapıya sahip su içeren alümina silikat olarak bilinirler ve bünyesinde alkali ve toprak alkali katyon içerir (Zeolyst, 2020). Zeolitler geopolimerleşmeye uygun malzeme olmakla beraber ekonomik açıdan maliyeti düşük hammaddedir (DPT, 2001).

1.2.4. Geopolimerleşme

Geopolimer malzemelerin çözeltilerle gerçekleştirdiği tepkimeden oluşumuna kadar olan sürece “geopolimerleşme” diye adlandırılır. Geopolimerleşme süreci için tepkimeye girecek kadar alümina içeren hammaddenin alkali silika içeren sıvı çözelti ile karıştırılmasıyla başlar.

Geopolimer malzeme olmaya uygun alüminosilikat içeren jeolojik kayaç çeşitli öğütücülerle toz hale gelen malzeme ile aktivasyon sıvısı karıştırılır. Toz haline gelen alüminosilikat içeren ürün aktivatör ile birleştiğinde tepkime başlar ve içerisindeki bileşenler çözünmeye başlar. Toz halindeki hammadde ile aktivatör çözelti arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu ürünler oluşur. Oluşan ürünlerden bazıları amorf, bazıları ise kristal yapıdadır.



Şekil 3. Geopolimerizasyon şeması (Duxson, 2007).

1.2.5. Geopolimerleşmeye Etki Eden Faktörler

1.2.5.1. Alkali Aktivatörler

Geopolimer malzemelere çeşitli özellikler kazandırmak ve malzemeleri aktifleştirmek için alkali aktivatörlere ihtiyaç vardır (Davidovits, 1978; Provis, 2009).

Geopolimer malzemelerin fiziksel ve kimyasal davranışını malzemenin tane boyutu, mineralojisi, kayaç türüne ve alkali aktivatör konsantrasyonu etkilemektedir. Bunlarla beraber hammaddenin kalsinasyonu ve yeterli alkali ortam bulunması gerekmektedir (De Vargas vd. 2011).

Geopolimer hammaddelerin iyi derecede geopolimerleşmesi malzemenin tane boyutuna, içinde bulunan minerallere, kayaç türüne ve geopolimerleşmesi için kullanılan aktivatörler etkilemektedir (Komnitsas ve Zaharaki, 2007). Geopolimerleşme sırasında hammadde de bulunan alümina ve silikanın çözülmesi için alkali aktivatörlerin bulunduğu ortam gerekmektedir (De Vargas vd., 2011).

Silika ve alümina içeren hammaddenin çözülmesi için kullanılan en yaygın aktivatörler NaOH bileşimine sahip olan sodyum hidroksit, cam suyu olarak bilinen Na_2SiO_3 bileşimli sodyum silikat ve KOH kimyasal bileşimine sahip potasyum hidroksittir. Bu aktivatörler silika ve alümina içeren malzemelerle karıştırılmasıyla reaktif hale gelmektedir (Palomo vd., 1999).

Geopolimerleşme sırasında alkali aktivatörler ile silikat çözeltisinin birbirine karıştırılmasıyla hazırlanmaktadır. Böylelikle aktivatörler de bulunan su (H_2O), silika (SiO_2), sodyum (Na^+), potasyum (K^+) gibi alkali aktivatörler içerir ve bu aktivatörlerin miktarları geopolimerleşme de önemlidir (Khale ve Chaudhary, 2007; Swanepoel ve Strydom, 2002; Duxson vd., 2007).

1.2.5.2. Hammadde

Geopolimer hammaddenin amorf yapıda Si / Al içermesi ve alkali ativatörlerle çözülmesi gerekmektedir. Metakaolin ve zeolitler gibi malzemeler hammadde olarak kullanılmaktadır (Palmo, A., Grutzeck, M.W., Blanco, M.T. 1999). Geopolimer hammaddelerin özelliklerinden biri bünyelerindeki oksijeni paylaşan Si ve Al içeren tetrahedral zincirli bağlardan oluşmaktadır (Villa vd., 2010).

1.2.5.3. Kalsinasyon

Geopolimerleşme işleminde kalsinasyonun önemli bir yeri vardır. Geopolimer malzemelerin yüksek sıcaklıklarda dehidrasyona uğraması ve ısıl işlemlerle değişime uğramasına neden kalsinasyon işlemidir (Özer ve Soyer-Uzun 2015). Kalsinasyondaki temel amaç hammaddenin alkali ortamlarda çözülmesine neden olmaktır ve hammadde olarak kullanılmaktadır (Kaya ve Soyer-Uzun 2016).

1.2.5.4. Kür Sıcaklığı Ve Kür Süresi

Kür, geopolimer hammadde ve alkali aktivatörlerin karıştırılmasıyla elde edilen yoğun konsantre edilmiş yarı katı haldeki malzemenin daha fazla mukavemet kazanması için yapılan ıslık işlem olarak adlandırılmıştır. Geopolimer malzemenin mukavemetini kür sıcaklığı ve kür işleminin uygulanma miktarına bağlıdır.

Geopolimer malzemenin kür işleminde uygulandığı sıcaklık ve süre oldukça önemlidir. Bunun nedeni kür işleminin 50°C derecesinin üzerinde ve 24 saatin üstüne çıktığı zaman nem miktarı düşmektedir ve böylelikle geopolimerleşme sürecinin hızlanmasına karışımın kür süresi kısılmasına neden olur. Bu durumda kür işleminin sırasında nemin az olması nedeniyle çatlaklara kırılmalara neden olabilmektedir. Bu kırık ve çatlaklar da geopolimer malzemenin dayanımına etki etmektedir (Khale ve Chaudhary, 2007).

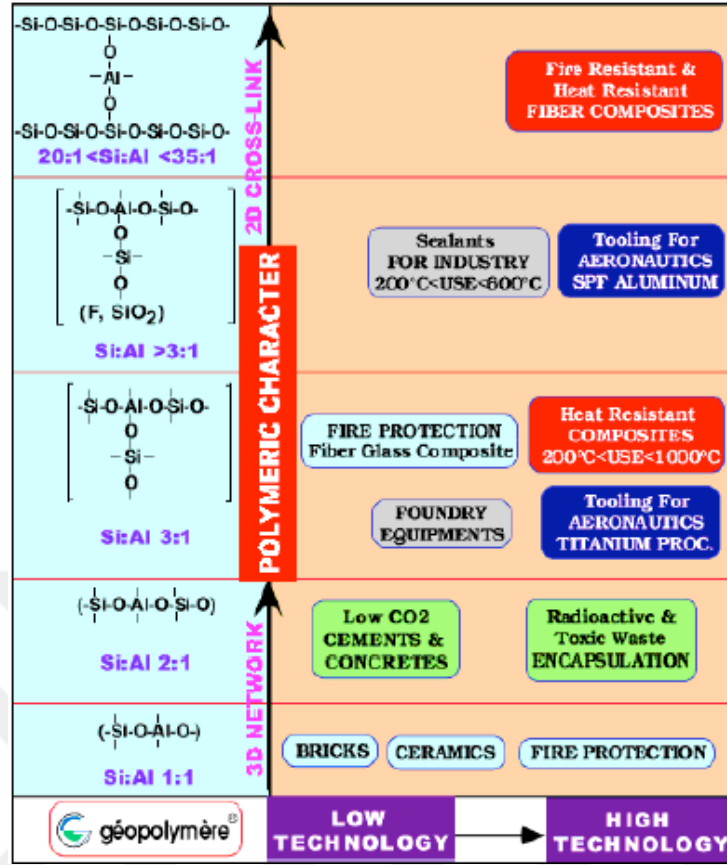
Kür sıcaklığı üzerinde yapılan araştırmalarda görülen kür işlemini 40 – 70°C arasında olduğu görülmüştür (Al Bakri ve Kamarudin, 2011). Buradan da anlaşıldığı üzere geopolimerleşme de kür sıcaklığı ve zamanı önemli bir etkidir.

Kür işleminin uygulanırken sıcaklığın yanında zaman faktörü de etkilidir. Uzun süre kür işleminin uygulanırsa geopolimer malzemenin dayanımı artmaktadır fakat buna bağlı olarak hem sıcaklık hem de süre uzatılırsa bu geopolimer malzemede çatlaklara, kırılmalara ve hacimce küçülmelere neden olmaktadır (Khale ve Chaudhary, 2007).

1.2.6. Geopolimerlerin Kullanım Alanları

Geopolimerlerin uçak ve taşıt endüstrisi, tarihsel yapıların restorasyonu, zehirli ve nükleer atıkların depolanması, refrakter seramik malzeme üretimi, yangına ve ağır iklim şartlarına dayanıklı duvar kaplaması üretimi gibi pek çok potansiyel kullanım alanı mevcuttur. Şekil 1’de 1979 yılından bu yana başarıyla kullanılan uygulama alanları verilmektedir (Davidovits, 2002). Şekil 1’den de görüldüğü üzere geopolimerlerin bir uygulama alanı da düşük CO₂ salımlı çimento üretimidir.

Geopolimerlerin günümüzde özellikle Portland çimentonun yerini alabileceği düşünülmektedir. Bir ton Portland çimento üretimi ile karşılaştırıldığında geopolimerler %80-90 oranında CO₂ salınımını düşürebilmektedir (Davidovits, 1993). Şu an tüm dünyada çimento üretiminden kaynaklı CO₂ salınımının %7 civarında olduğu düşünülürse Portland çimentosuna alternatif bağlayıcı malzemelerin üretilmesi konusunun aciliyeti anlaşılabilir.



Şekil 4. Geopolimer türlerinin başarıyla sonuçlanmış uygulama alanları (Davidovits, 1993).

1.3. Literatür Özeti

Teorik olarak silikat veya alümina silikat içeren herhangi doğal veya endüstriyel atık malzeme (uçucu kül, yüksek fırın cürufu, silis kumu, metakaolin, doğal puzolanlar, doğal zeolitler vb.) geopolimer hammaddesi olarak kullanılabilir de sanayi yan ürünleri yüksek dayanım değerleri neticesiyle tercih edilmektedir (Shi vd., 2011; Van Jaarsveld vd. 2004; Zhang vd., 2004; Van Deventer vd., 2007, Provis ve van Deventer, 2009; Pacheco-Torgal vd., 2008).

Yüksek rezerv kapasitesine sahip değerli bir endüstriyel hammadde olan klinoptilolitler de geopolimer hammaddesi olarak kullanılabilir. Ancak zeolitler düşük erken dayanım gelişimi gibi bazı dezavantajlara sahiptirler. Geopolimerleşme esnasında alüminosilikat hammaddelerinin sahip olduğu söz konusu dezavantajı aşmak için genellikle termal kür işlemi uygulanmaktadır (Tchadjie ve Ekolu, 2018). Örneğin Villa vd., (2010)'nin yaptığı çalışmaya göre oda koşullarında

kürlenen doğal zeolit-bazlı geopolimerlerin 7 günlük basınç dayanım değerleri ortalama 0-5 MPa olabiliyorken, 40-50 °C arasında ısıtılarak küretilen doğal zeolit-bazlı geopolimerlerin 7 günlük basınç dayanım değerleri 25-35 MPa arasında çıkabilmektedir. Ancak termal küretilme işlemi, geopolimerlerin yerinde dökülen beton uygulamalarındaki kullanımlarını sınırlamaktadır. Oda koşullarında küretilen geopolimer betonun üretimi ile yeni nesil bağlayıcı malzemenin hazır beton uygulamaları dışındaki kullanım alanları da genişleyecektir. Dolayısıyla oda koşullarında küretilen geopolimer betonun geliştirilmesi geopolimerlerin hazır beton uygulamaları ötesindeki kullanım alanlarını genişletmek açısından son derece önemlidir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, başlangıç malzemesine belli oranlarda katkı maddelerinin (nano SiO₂, nano Al₂O₃, nano TiO₂, nano kil, uçucu kül, yüksek fırın cürufu, silis dumanı, Portland çimento, kireç, metakaolin, pozzolan vb.) eklenmesi neticesinde elde edilen geopolimer özelliklerinin iyileştiği ve pek çok farklı avantajın elde edildiği görülmüştür (Tchadjie ve Ekolu, 2018; Adak vd., 2017). Örneğin Deb vd. (2015) oda sıcaklığında küretilen geopolimerler üzerinde nano-silika etkisini incelemiştir. Çalışmalarında %2 oranına kadar eklenen nano silikanın, üretilen geopolimerlerin basınç dayanım değerlerinde bir artışa neden olduğunu, %2 oranından daha fazla eklenen nano silikanın ise basınç dayanım değerlerinde düşüşe neden olduğunu belirtmişlerdir. Kullanılan geopolimer karışımı ise şöyledir: %83 uçucu kül, %15 yüksek fırın cürufu ve %2 nano silika. Literatürde atık malzemelere doğal malzeme eklenerek dayanım iyileştirme çalışmaları da mevcuttur. Örneğin Nadousan ve Ramezaniyanpour (2016) yüksek fırın cürufu esaslı geopolimere belli oranlarda Taftan puzolanı eklemiş ve optimum puzolan miktarını %5-10 olarak belirtmiştir. Bu orandan fazla eklenen puzolan miktarının basınç dayanım değerlerinde düşüşe neden olduğunu saptamışlardır. Ancak hammadde eklenmesi maliyeti attıracağı literatürde dikkat edilmesi gereken bir konu olarak belirtilmiştir (Provis ve van Deventer, 2019).

Doğal zeolitlerin sahip olduğu söz konusu dezavantajı aşmak için kullanılan diğer bir yöntem ise hammaddenin kalsinasyon işlemidir. Doğal zeolitlerin geopolimer üretiminde kullanılabilirliğinin sağlanması için hammadde eklenmesi ya da kalsinasyon işlemi gibi birtakım müdahalelerin yapılması şarttır. Bunun nedeni uzun aralıklı düzenli kristal yapılarından dolayı bünyelerinde bulunan alümina ve silikanın çözülüp geopolimer reaksiyonuna katılıp yüksek alkalinitenin sağlanabilmesi içindir.

Bunun için doğal zeolitin, düşük alkali ortamda kolayca çözünebilmesini sağlayan aynı zamanda kafes yapısının değiştirilip kalsiyum gibi katyonları bünyesine alarak herhangi bir reaksiyona sebep olmayacak bir yapıyla değiştirilmesi için klinoptilolit kristal yapısının bozulması gerekmektedir. Klinoptilolit yapısını bozmak için en uygun olan yöntem ise onu kalsine etmektir. Literatürde doğal zeolitlerin kalsinasyonunun pozzolanik aktivitelerini oldukça arttırdığı belirtilmiştir (Habert vd. 2008; Küçükıldırım ve Uzal 2014). 600°C ile 900°C arasında kalsine edilen zeolitin amorf faza geçtiği ve OH⁻ ile çok daha kolay etkileşime geçebildiği belirtilmiştir (Habert vd. 2008). Nikolov vd. (2020), 900°C’de kalsine ettikleri klinoptiloliti KOH, K₂SiO₃, NaAlO₂ ve anodize atık alüminyum solüsyonları ile aktifleştirerek ardından 80°C’de kür işlemine maruz tutup geopolimer üretimi yapmışlardır. Ancak çalışmalarında kalsinasyonun ardından kür işlemine de ihtiyaç duyulması (80°C) klinoptiloliti aktive etmek için kalsinasyon işleminin tek başına yeterli olmadığını göstermektedir. Tekrar belirtmek gerekir ki eğer hedef doğal zeolitlerin atık malzemelere alternatif olarak kullanımlarının oluşturulması ise bazı işlemler kaçınılmaz olacaktır. Örneğin geopolimer üretiminde yaygın olarak kullanılan başlangıç malzemesi olan metakaolin esasen bir kil minerali olan kaolinin belirli sıcaklıklarda (650-800°C) kalsine edilmesi neticesinde üretilmektedir. Benzer şekilde düzenli kristal yapısından dolayı reaktivitesi düşük olan zeolitin, kalsinasyon ile metazeolite dönüştürülüp reaktivitesinin artırılması mümkün görülmektedir. Bu nedenler dolayısıyla klinoptilolit başlangıç malzemesi olarak kullanılmadan önce hedeflenen erken dönem reaksiyon ortamını yaratmak, geopolimerik aktivitesini arttırmak ve oluşan geopolimer ürünün dayanımı arttırmak için hammaddenin kalsine edilmesi kullanılan yaygın yöntemler arasındadır.

2. ÇALIŞMA ALANININ JEOLojİSİ

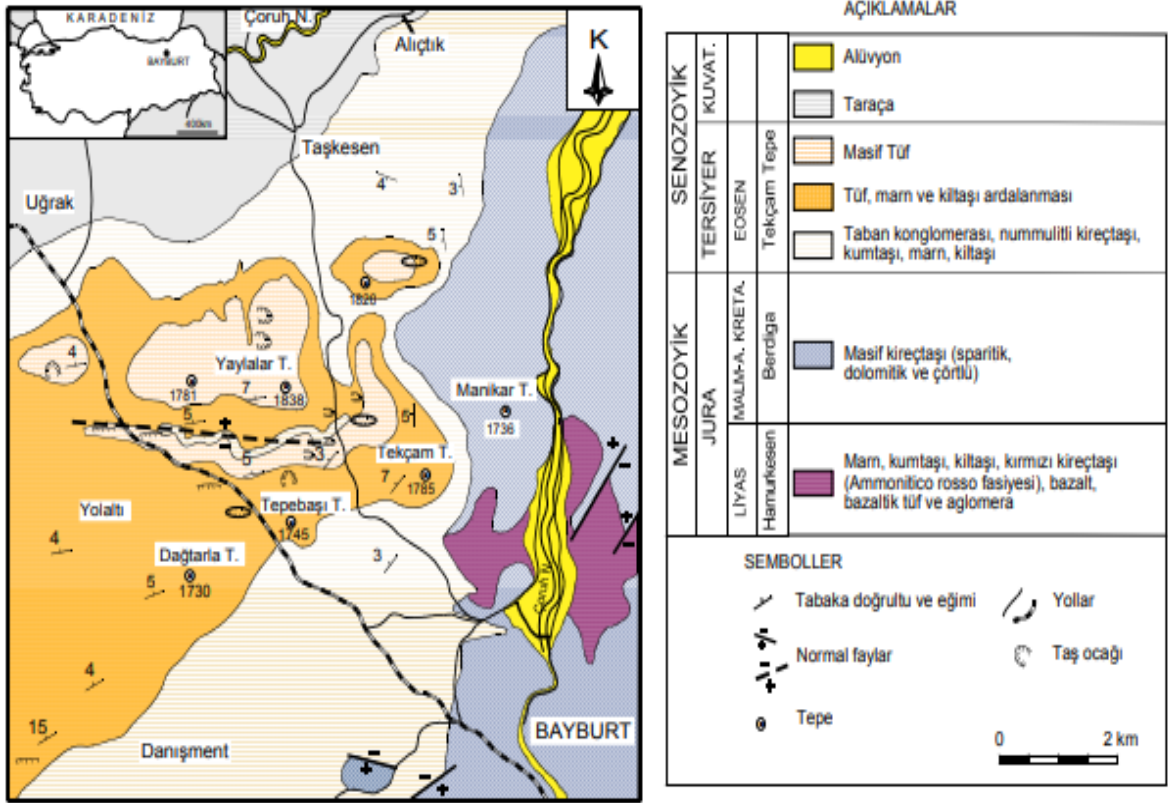
2.1. Giriş

Doğu Karadeniz Bölgesinde Bayburt ili civarında yüzeyleyen ve yöre halkı tarafından Bayburt taşı olarak bilinen Bayburt Tüfü bölgede endüstriyel hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Bayburt Bölgesi'nin en yaşlı birimi metaforfitlerdir. Metamorfitlelerin yaşı Topuz vd. 2001 tarafından Permo Karbonifer öncesi olarak saptanmıştır.



Şekil 5. Yer bulduru haritası.



Şekil 6. Bayburt bölgesinin basitleştirilmiş jeolojik haritası (Aslan vd, 2005).

3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Giriş

Yüksek lisans tez çalışmasında öncelikle hammadde hazırlanma işlemi yapılmıştır. Bunun için doğal zeolit içeren tuf (B-1) ve doğal zeolit içermeyen tuf (B-2) 900°C'de kül fırınında yakılmıştır (kalsine edilmiştir). Ardından malzemenin karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Bu aşama tez çalışması açısından üretilen geopolimerlerin dayanım ve mikroyapısal davranışlarını yorumlamak açısından son derece önemlidir. Karakterizasyon çalışmalarını takiben geopolimerlerin oda ve çeşitli kür koşulları altında basınç dayanım analizleri yapılmıştır. Son olarak sertleşmiş geopolimer ürünlerinin mikroyapısal incelemeleri tamamlanmış, ardından elde edilen bulgular önceki veriler ile kıyaslanmıştır.

3.2. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada geopolimer üretmek için başlangıç malzemesi olarak zeolit içeren tuf (B-1) ve zeolit içermeyen tuf (B-2) kullanılmıştır. İki farklı malzemenin kullanılmasındaki amaç karşılaştırma yapmak içindir. Başlangıç malzemelerini aktifleştirmek için sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) aktivatörleri kullanılmıştır.

3.2.1. Başlangıç Hammaddesi

Çalışmada hammadde kaynağı olarak kullanılan zeolit içeren ve içermeyen tüfler Bayburt Bölgesi'nden temin edilmiştir. Türkiye'de muhtemel zeolit rezervinin 50 milyar tonun üzerinde olduğu düşünülmektedir. Zeolitler özellikle arıtım sektörü, tarım, hayvancılık ve çimento sektöründe katkı malzemesi olarak kullanılan son derece değerli bir endüstriyel mineraldir. Yapılarında bulunan katyon değişim kapasitesi sayesinde bazı elementlerin absorpsiyon şeklinde tutan bir yapıya sahiptir. Yeni nesil teknoloji olan geopolimer üretiminde başarı ile kullanılmışlardır (Villa vd., 2010). Bu çalışmada tüfler yüksek miktarlarda rezerv vermeleri dolayısıyla ülke ekonomisine büyük katkı sağlama potansiyellerinden, kolay ulaşılabilir olmalarından, insan sağlığına zararlı toksit element içermemelerinden ve geopolimer üretiminde potansiyel olduklarından dolayı hammadde kaynağı olarak seçilmişlerdir.

3.2.2. Aktivatör

Alkali aktivatör olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) temin edilmiştir. Pelletler halinde temin edilen Sodyum hidroksit, deneylerde kullanılmadan bir gün önce sodyum hidroksit çözeltisi olarak kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Cam suyu olarak da bilinen sodyum silikat ($\text{Na}_2\text{O} = \%7,5-8,5$, $\text{SiO}_2 = \%25,5-28,5$ ve su $= \%63-67$) çözelti halinde temin edilmiştir.

3.2.3. Su

Çalışmada kullanılan alkali aktivatör çözeltisi oluşturmak için damıtılmış su kullanılmıştır.

3.3. Hammaddelerin Bütünsel Karakterizasyonu

3.3.1. Kimyasal Karakterizasyon

Başlangıç malzemelerinin kimyasal analizleri X-ışını floresans (XRF) yöntemi ile yapılmıştır. Bunun için öncelikle el örneği halinde bulunan tüf örnekleri toz haline getirilmiştir. Yaklaşık olarak 5 gr kadar toz numuneler pellet olarak hazırlandıktan sonra XRF analizleri yapılmıştır. Sonuçlar oksit yüzdeleri olarak verilmiştir.

3.3.2. Mineralojik Karakterizasyon

Bu tez çalışmasında üretilen geopolimerlerin üzerindeki mineralojik etkilerin daha sağlıklı yorumlanması ve geopolimer üretimi üzerindeki zeolit etkilerini daha net ortaya koymak amacıyla başlangıç malzemelerin faz içerikleri Pittsburg Mineral and Environmental Technology Inc (PMET Inc.) laboratuvarında kantitatif olarak saptanmıştır. Kantitatif XRD analizinin normal XRD analizine göre avantajı malzemelerin içerisinde hangi minerallerin bulunduğu yanında bu minerallerin yüzdesini de vermesidir. Malzemelerin faz içeriklerinin kantitatif X-ışını kırınım yöntemiyle (Bish ve Howard 1988) tespit edilmesi çalışmanın en önemli aşamalarından birini oluşturmaktadır. Hammaddenin farklı aktivatörler ile reaksiyonu sonucu oluşan dayanım ve reaksiyon ürünlerinin yorumunun yapılması hammaddenin içerisinde bulunan fazların miktarları (yüzde olarak) göz önünde bulundurulursa daha doğru yorum yapılabilecektir.

Kantitatif XRD analizi için tane boyu $10\mu\text{m}$ 'den küçük olan numuneler elde etmek için 15 dakika boyunca McCrone değirmeni ile ıslak olarak öğütüldü. Bu öğütme esnasında Al_2O_3 iç standart numunesi hammaddelere eklenmiştir. Laboratuvar ölçümleri PANaltical X'Pert Pro cihazı X'Pert High Score Plus 3.0 kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen okumalar 3° 'ten 80°C 'ye kadar 2θ açısı ile 40 kV ve 30 mA değerlerinde değişen dikey Bragg-Brentano geometrisinde kaydedilmiştir (Philips PW1730).

3.3.3. Fiziksel Karakterizasyon

Zeolit içeren ve içermeyen olmak üzere toplamda iki adet tuf örneğinin tane boyut dağılımı elek analizi yöntemi ile belirlenecektir. Bunun için el örneği halinde bulunan tuf numuneleri öncelikle çeneli kırıcı ile belli bir boyuta indirgenecek ardından bilyeli değirmen ile öğütülecektir. Bu işlem tuf örneklerinin tamamının 45 mikron elekten geçer tane boyutuna indirgenmesi ile son bulacaktır.

3.4. Kalsinasyon İşlemi

Zeolit içeren ve içermeyen hammaddeler geopolimer sentezleme işleminden önce kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon 900°C 'de kül fırınında saatte 10°C artış olacak şekilde 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir (Şekil 7).



Şekil 7. Başlangıç malzemesinin 900°C 'de kalsinasyon işlemi.

3.5. Geopolimer Sentezi

Geopolimer sentezleme işlemi zeolit içeren tuf ve zeolit içermeyen tufün içerisine sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) eklenmesiyle elde edilmiştir. Sodyum hidroksit alkali solüsyonu 12 Molarlık olarak karışımdan bir gün önce hazırlanıp soğumaya bırakılmıştır. Belli değerlerde tartılmış pellet haline bulunan NaOH kimyasalının su içerisinde otomatik karıştırıcı ile çözdürülmesi ile elde edilmiştir. Sodyum silikat alkali aktivatörü karışıma direk olarak eklenerek geopolimer sentezinde kullanılmıştır.

Ardından belli miktarlarda ölçülen zeolit içeren ve içermeyen tuf örnekleri mikser kabına boşaltılmıştır. Hammaddenin mikser kabına yerleştirilmesinin ardından sodyum hidroksit alkali aktivatörü mikser çalışıyor vaziyetteyken yavaş yavaş hammaddenin içerisine eklenmiştir. Mikser 1 ayarında yaklaşık olarak 3 dakika kadar karıştırılmıştır. Daha sonra ölçülen miktardaki sodyum silikat yine 1 ayarında çalışmakta olan mikser kabına yavaş yavaş dökülmüş ve yaklaşık olarak bir 3 dakika daha mikser çalıştırılmış karışımın iyece karışması sağlanmıştır (Şekil 8). Böylece geopolimer sentezleme işlemi başarıyla yapılmıştır.



Şekil 8. Geopolimer sentezleme işlemi.

Geopolimer sentezleme işleminin ardından elde edilen numuneler 5X5X5 cm'lik çelik kalıplara boşaltılmıştır. Ardından bazı kalıplar oda koşullarında, bazı kalıplar ise etüv içerisinde 50°C 'de kuru kürlenme işlemine maruz bırakılmıştır (Şekil 9).



Şekil 9. Kalıplara dökülmüş geopolimer örnekleri.

3.6. Deneysel Yöntemler

3.6.1. Basınç Dayanım Testi

Sentezlenen geopolimerlerin mekanik davranışları ve basınç dayanım analizi ile tespit edilmiştir. Bunun için kalıplardan çıkarılan küp numuneler 10kN'luk kapasiteli çekme basma presi altında kırılmışlardır (Şekil 10). Basınç dayanım analiz sonucu olarak üç adet ölçümün ortalaması kullanılmıştır.



Şekil 10. Çekme - Basma basınç presi.

3.6.2. Sentezlenen Geopolimerlerin XRD Analizleri

Geopolimer üretimi neticesinde oluşan yeni fazları ve/veya hammaddenin içerisinde bulunan başlangıç fazlarını saptamak amacıyla XRD analiz yöntemi kullanılmıştır. Bunun için basınç dayanım analizinde kullanılan 28 günlük küp numuneleri reaksiyonu durdurmak amacıyla 12 saat içerisinde 50°C'lik vakumlu fırında kurutulmuş ardından toz numune haline getirilerek XRD pik ölçümleri yapılmıştır.

3.6.3. Sentezlenen Geopolimerlerin SEM/EDX Analizleri

Sentezlenen geopolimerlerin mikro-morfolojik yapıları, oluşan fazların morfolojik şekilleri ve fazların yarı-kantitatif kimyasal analizleri SEM/EDX analizi ile saptanmaya çalışılmıştır. Bunun için XRD analizinde olduğu gibi 28 günlük basınç dayanım analizinde kullanılmış sertleşmiş geopolimer örnekleri üzerinde çekim yapılmıştır. Benzer şekilde reaksiyonu durdurmak amacıyla numuneler öncelikle 12 saat içerisinde 50°C'lik vakumlu fırında kurutulmuştur. Kurutulan 2-3 cm boyutundaki numuneler altın ile kaplanıp SEM/EDX çekimine hazır hale getirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Başlangıç Hammaddesinin Karakterizasyonu

Başlangıç hammaddeleri olarak Bayburt yöresinde yüzeyleyen tüflerden iki adet örnek seçilmiştir. Bunlardan B-1 olarak numaralandırılan Bayburt Tüfü zeolit (klinoptilolit) içermekte, B-2 olarak numaralandırılan Bayburt Tüfü ise zeolit içermemektedir.

4.1.1. Mineralojik Karakterizasyon

Üretilecek geopolimer eldesinde kullanılan başlangıç hammaddelerinin mineralojik karakterizasyon sonuçları Tablo 1’de verilmiştir.

Buna göre Tablo 1’den görüldüğü gibi Bayburt-1 (B-1) örneğinin içerisinde zeolit minerali (klinoptilolit) bulunmakta Bayburt-2 (B-2) örneğinin içerisinde ise zeolit minerali bulunmamaktadır. Örneklerin bu özellikleri neticesinde zeolit minerallerden en yaygın olarak doğada rezerv veren klinoptilolitin geopolimerik reaksiyon üzerindeki etkileri incelenmiş olacaktır. Tablo 1’den anlaşıldığı üzere B-1 örneği yaklaşık olarak %65 oranında klinoptilolit minerali içermektedir. Klinoptilolit öncel araştırmalar göre geopolimerik olarak aktifliği saptanmış bir mineraldir. Bu nedenle B-1 örneğinin geopolimerik açısından başarıyla sentezlenmesi beklenmektedir. B-1 örneğinin içerisinde bulunan yaklaşık %20 oranlarındaki K-feldispat mineralinde geopolimerik açılarından aktif olup reaksiyona katılması beklenmektedir. Ancak %16 dolayında bulunan kuvarz minerali geopolimer reaksiyonu açısından aktif bir mineral değildir. Bu nedenle reaksiyona katılması beklenmemektedir. B-2 başlangıç hammaddesinin içerisinde ise zeolit minerali bulunmamaktadır. Buna rağmen içerisinde bulunan %12 K-feldispat, %25 plajiolklas mineralleri dolayısıyla aktif bir malzeme olabilir. Mika mineralinin geopolimerik reaksiyona katılması beklenmemektedir. Mineralojik inceleme neticesinde B-1 başlangıç malzemesinin B-2 başlangıç malzemesinden daha aktif olması beklenmektedir. Ancak mineralojik inceleme neticesinde varılan bu sonuç basınç dayanım analizleri sonucunda kesinleştirilecektir.

Tablo 1. Başlangıç Hammaddesinin Kantatif XRD Analiz Sonuçları

Mineral	B-1	B-2
Klinoptilolit	64,8	
Kuvars	15,6	36,8
K-Feldispat	19,6	12,3
Plajiyoklas		25
Mika		15
Kaolinit		4,8
Kalsit		6,1
Toplam	100	100

4.1.2. Kimyasal/Fiziksel Karakterizasyon

Geopolimer sentezlenmesi için kullanılan başlangıç malzemelerin XRF kimyasal analiz sonuçları Tablo 2’de verilmiştir. Tablo incelendiğinde B-2 örneğinin SiO₂ ve CaO değerleri açısından daha zengin olduğunu görmekteyiz. Bu sonuçlara göre B-2 örneğinin daha aktif olması beklenmektedir. Ancak geopolimerik reaksiyon açısından mineralojik sonuçlar kimyasal sonuçlara göre daha kesinliği doğru veriler vermektedir. Bunun nedeni malzeme kimyasal olarak silika yönünden zengin olsa da önemli olan geopolimerik açıdan aktif olup olmamasıdır. Örneğin kuvarz minerali silika yönünden zengindir ancak geopolimerik reaksiyona katılmamaktadır.

Malzemeler fiziksel yönden karşılaştırıldığında ise tane boyutu olarak her iki malzemede 45 mikron elekten geçtiği için tane boyutu geopolimerik reaksiyon açısından yeterli büyüklükte olduğunu görmekteyiz. Tane boyutu fiziksel bir parametre olup malzemenin reaktifliği açısından son derece önemlidir. Kalın tane boyutuna indirgenmiş bir malzeme ne kadar aktif olursa olsun geopolimerik reaksiyona katılamayacaktır.

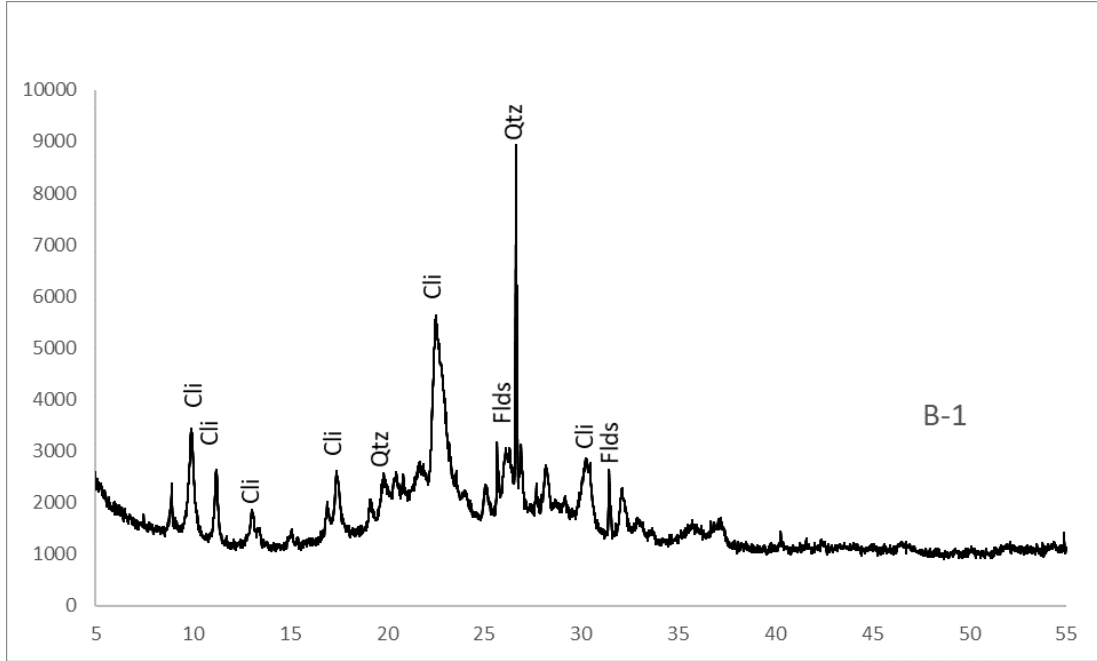
Tablo 2. Başlangıç Malzemelerinin Kimyasal Kompozisyonları.

	B-1	B-2
Kimyasal Bileşim (%)		
SiO ₂	53	67,3
Al ₂ O ₃	17	12
Fe ₃ O ₃	4	0,8
CaO	10	12
MgO	1	0,9
Na ₂ O	0,1	0,2
K ₂ O	1	0,6
MnO	0,3	0,2
L.O.I	13,6	6
Toplam	100,00	100,00
Fiziksel özellik özgül ağırlık	2,13	2,14
İncelik (<45 µm %)	84	83

4.1.3. Başlangıç Malzemelerinin XRD Analizi

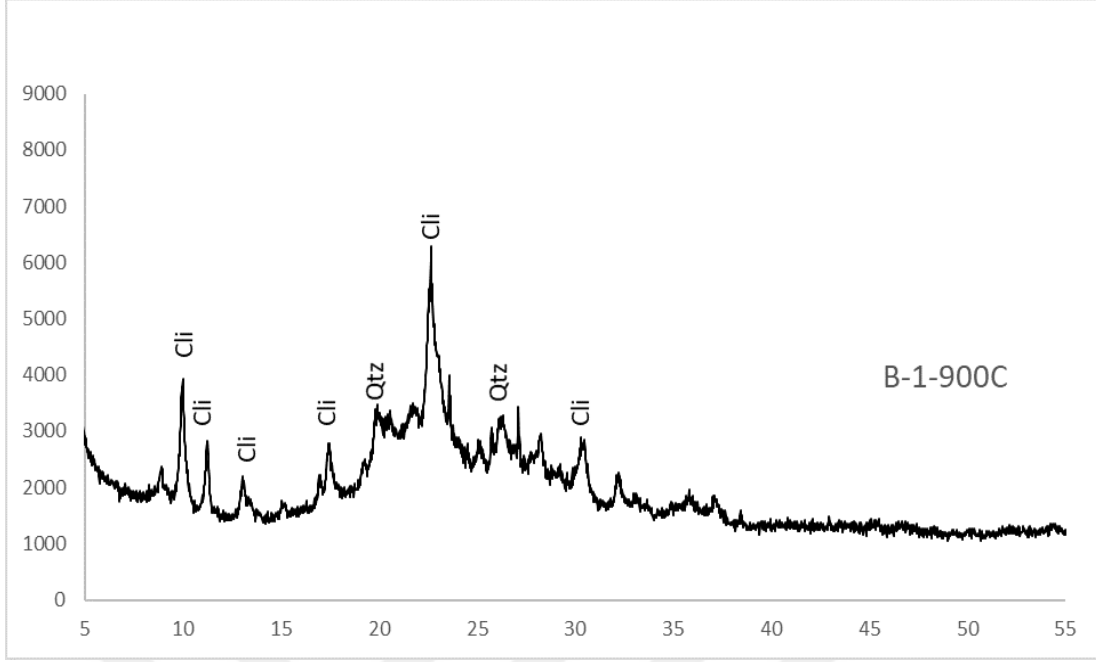
Başlangıç malzemelerinin karakterizasyon çalışmalarının ardından XRD analizleri kalsinasyon işlemi yapıldıktan sonraki faz değişimlerini saptamak amacıyla yapılmıştır. Bunun için öncelikle geopolimerik sentezleme yapılmamış başlangıç malzemelerinin XRD pikleri ortaya konulmuştur. Ardından 900°C’de kalsinasyona maruz kalmış örneklerin XRD analiz pikleri ortaya konulmuştur.

Şekil 11’de B-1 başlangıç malzemesinin içerdiği faz dağılımları XRD grafiği olarak verilmektedir. Buna göre B-1 örneğinin klinoptilolit, kuvarz ve K-feldispat minerallerinden oluştuğunu görmekteyiz.



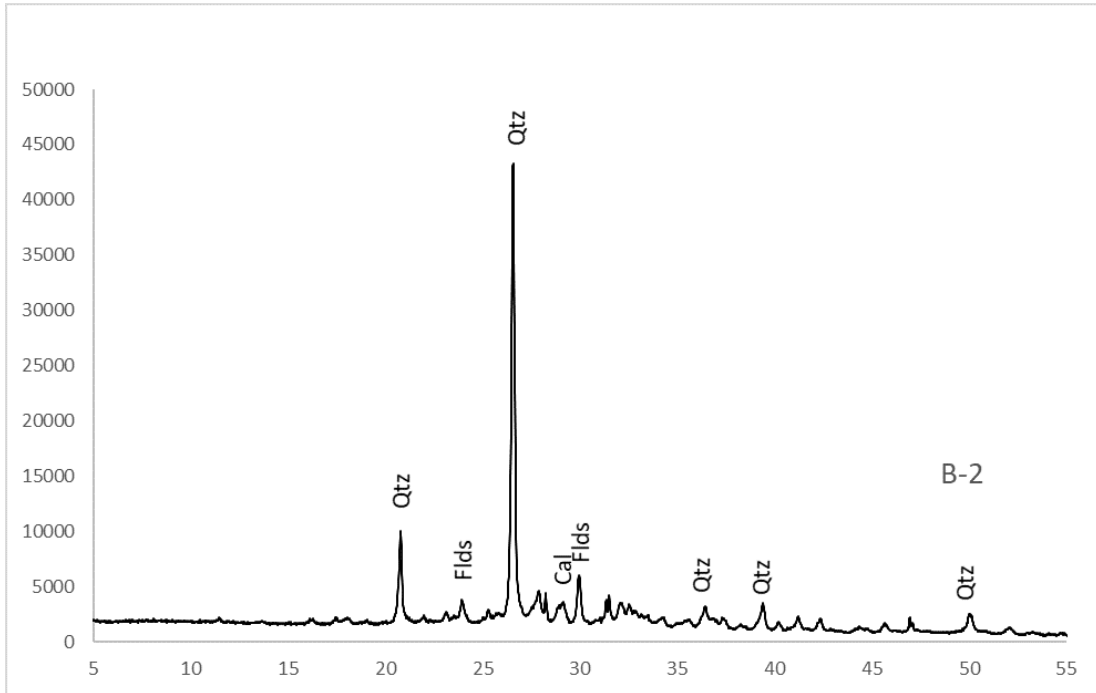
Şekil 11. B-1 başlangıç malzemesinin XRD analiz difraktogramı.

Şekil 12’de ise B-1 örneğinin 900°C’de kalsinasyon işlemine maruz bırakıldıktan sonraki XRD analiz sonucunu görmekteyiz. Analiz sonucuna göre başlangıç malzemesinde bulunan fazların çoğunun amorf malzemeye dönüştüğünü görmekteyiz. Sadece kuvarz pikleri düşük şiddette devam etmektedir. Amorf malzemenin varlığı ise 2θ’nın 20-30 dereceleri arasında geniş pik dağılımından anlaşılmaktadır.



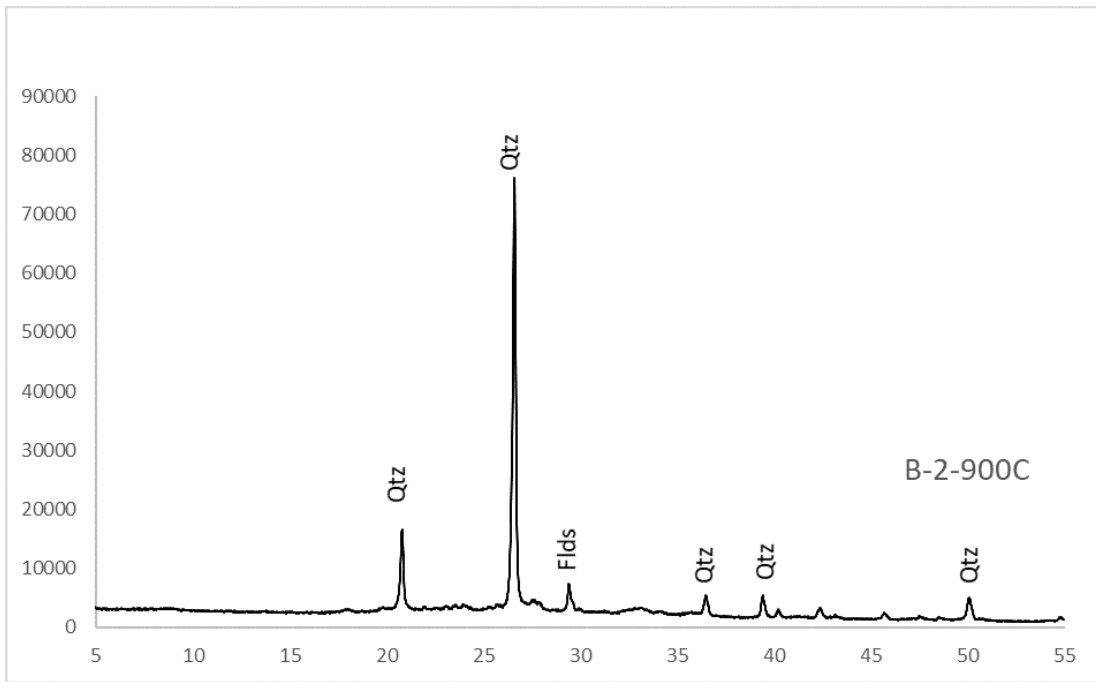
Şekil 12. B-1 başlangıç malzemesinin 900 °C’de kalsinasyon işleminin ardından XRD analiz difraktogramı (B-1-900).

Şekil 13’de B-2 örneğinin geopolimerik sentezleme işlemine maruz kalmadan önceki XRD analiz sonucu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere başlangıç malzemesi (B-2) kuvarz, feldispat, plajiyoklaz, mika ve kalsit minerallerinden oluşmaktadır.



Şekil 13. B-2 başlangıç malzemesinin XRD analiz difraktogramı.

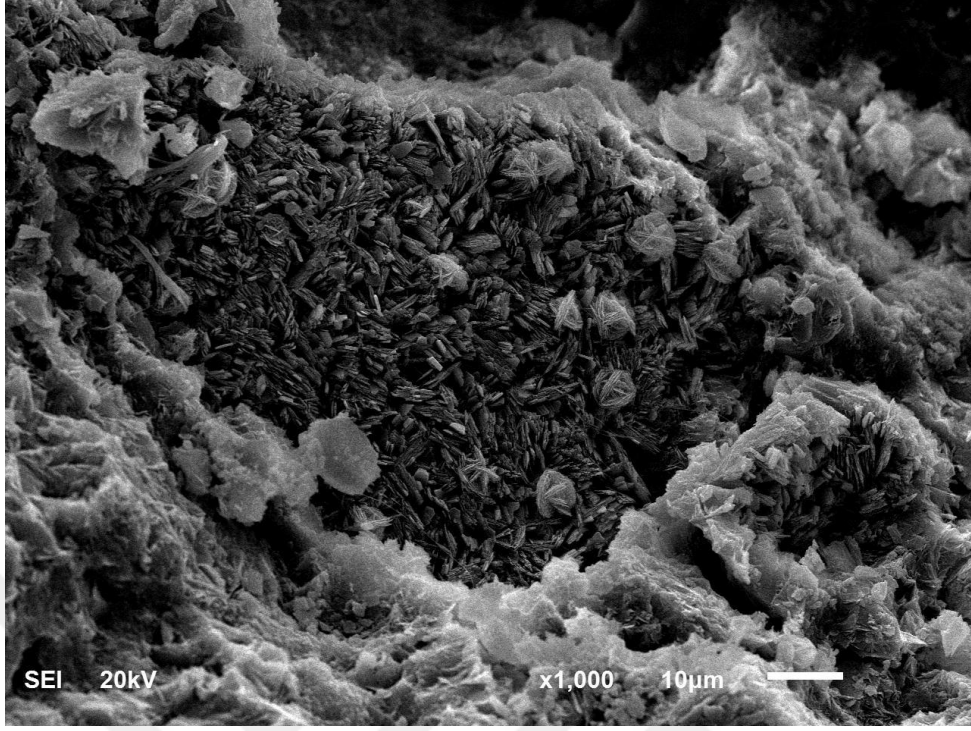
Şekil 14’de ise B-2 örneğinin 900°C’de kalsinasyon işlemine maruz bırakıldıktan sonraki XRD analiz sonucunu görmekteyiz. Analiz sonucuna göre başlangıç malzemesinde bulunan fazların neredeyse tamamının değiştiğini görmekteyiz. Bu kalsinasyon işleminde kuvarz minerali B-1 örneğinde olduğu kadar faz değişimine uğramamıştır. Bunun nedeni kuvarz miktarının fazla olması olabilir. Ayrıca kalsit mineralinin tamamının faz değişikliğine uğramadığını da görmekteyiz. Bu sonuçlara göre B-2 örneğinin B-1 örneğine oranla daha az aktif malzeme olabileceğini tahmin etmekteyiz.



Şekil 14. B-2 başlangıç malzemesinin 900°C’de kalsinasyon işleminin ardından XRD analiz difraktogramı.

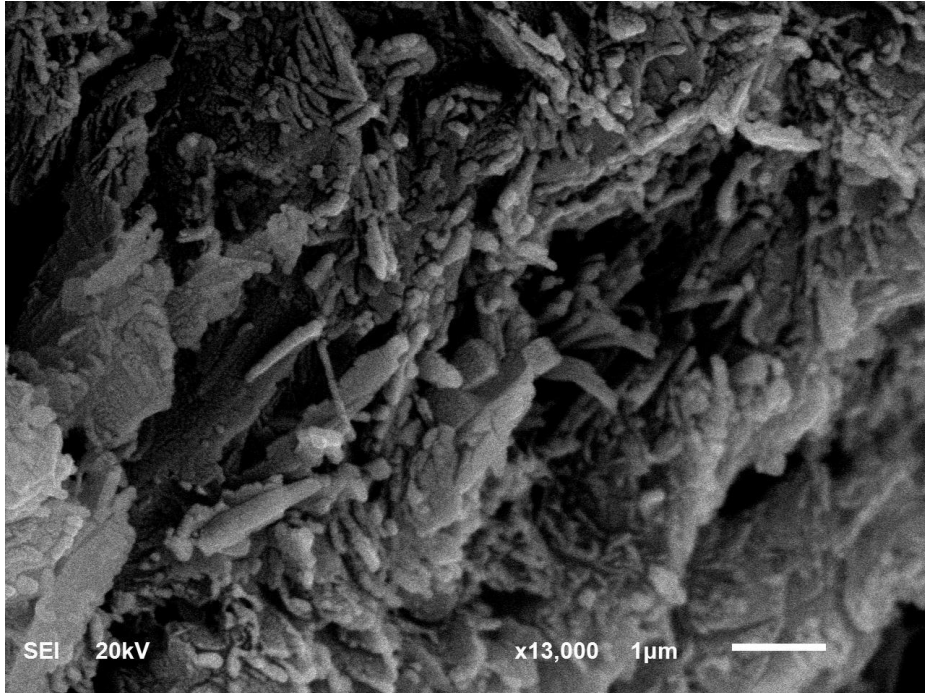
4.1.4. Başlangıç Malzemelerin SEM/EDX Analizi

Başlangıç malzemelerinin SEM/EDX görüntüleri Şekil 15 ve Şekil 16’da verilmektedir. Şekil 15’de görüldüğü üzere B-1 başlangıç malzemesinin cam boşluğunda klinoptilolit kristalleri topluluk olarak bulunmaktadır. Bu klinoptilolitler euhedral kristal olarak düzgün büyüme yapmış ve tabular morfolojide görülmektedirler.



Şekil 15. B-1 başlangıç malzemesinin SEM/EDX görüntüsü.

Şekil 16 ise B-2 başlangıç malzemesinin SEM/EDX görüntüsünü göstermektedir. Masif bir morfolojiye sahip B-2 tufunun SEM/EDX görüntüsünde feldispat mineralleri ayırt edilememiştir.



Şekil 16. B-2 başlangıç malzemesinin SEM/EDX görüntüsü.

4.2. Kalsine Edilmiş Zeolit İçeren Ve İçermeyen Tüf Esaslı Geopolimerlerin Basınç Dayanım Analizleri

Kalsine edilmiş başlangıç malzemeleri kullanılarak üretilen geopolimerlerin mekanik özellikleri 7, 28 ve 56 günlerde oda sıcaklığında ve 50°C’de kür edilerek incelenmiştir. Tablo 3’de B-1-900°C geopolimerinin basınç dayanım analiz sonuçları MPa olarak verilmektedir. B-1-900°C geopolimeri için 16 farklı değişken kullanılarak en yüksek basınç dayanım analiz sonucu elde edilmeye çalışılmıştır. Tablo 3’den görüldüğü üzere tüf/aktivator oranı 1.5 ve Na₂SiO₃/NaOH oranı 1 ve 1.5 olan geopolimerlerde oda koşullarında ve 50°C’de kuru kürleme işlemi neticesinde herhangi bir dayanım gelişimi saptanamamıştır. Tüf/Aktivator oranı 1.75 değerine yükseldiğinde ise oda koşullarında dayanım gelişimi oluşmamış ancak 50°C’de 2 MPa değerine ulaşabilen mekanik gelişim saptanabilmiştir. Tüf/Aktivator oranı 1.75 değerinde ilken Na₂SiO₃/NaOH oranı 1.5 değerine yükseltildiğinde ise oda koşullarında da dayanım gelişimi başlamaktadır. Mekanik gelişimler tüf/aktivator oranı 1.85 değerine yükseltildiğinde daha da artmaktadır (Tablo 3). En yüksek dayanım gelişiminin oluştuğu oranlar ise tüf/aktivator oranının 1.85 ve Na₂SiO₃/NaOH oranının ise 1.5 olduğu değerlerdir.

Bu oranlar ile elde edilen geopolimerlerin oda koşullarındaki basınç dayanım değeri 22 MPa, 50°C’de kürlenmiş geopolimerin basınç dayanım değeri ise 36 MPa’dır. Bu değerlerden sonraki geopolimer üretimlerinde ise basınç dayanım değerleri tekrar düşmektedir.

Tablo 3. 900°C’de kalsine edilmiş B-1 örneği (B-1-900°C) esaslı geopolimerlerin oda sıcaklığında ve 50°C’deki basınç dayanım değerleri (MPa).

	Tüf/Akt	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	Sıcaklık	Basınç Dayanım (Mpa)		
				7 günlük	28 günlük	56 günlük
B-1-900	1,5	1	oda	0	0	0
	1,5	1	50C	0	0	0
	1,5	1,5	oda	0	0	0
	1,5	1,5	50C	0	0	0
	1,75	1	oda	0	0	0
	1,75	1	50C	0	2	2
	1,75	1,5	oda	0	2	2
	1,75	1,5	50C	0	5	6
	1,85	1	oda	0	3	3
	1,85	1	50C	1	7	8
	1,85	1,5	oda	2	22	22
	1,85	1,5	50C	6	36	37
	2	1	oda	0	5	5
	2	1	50C	1	9	9
	2	1,5	oda	0	2	2
	2	1,5	50C	0	3	4

Tablo 4’de ise B-2-900°C geopolimerinin farklı tüf/aktivatör ve Na₂SiO₃/NaOH oranlarındaki basınç dayanım analiz sonuçları görülmektedir. Tablo 4’de görülen sonuçlara göre B-2 örneğinin kalsine edilmiş olmasına rağmen reaktif bir malzeme olmadığı görülmektedir. Üretilen geopolimerler hem oda koşullarında hem de 50°C’de makul mekanik gelişim gösterememiştir. Ayrıca kür süresi boyunca (56 günlük) basınç dayanım gelişimlerinde önemli bir artış bulunmamaktadır. İnşaat yapıları için elde edilen 28 günlük basınç dayanım değerlerinin en az 20 MPa’lın üstünde olması beklenmektedir. Bu nedenle B-2-900°C örneğinin geopolimer üretimi için uygun olmadığını söyleyebiliriz. B-2 başlangıç malzemesinin içerisinde zeolit mineralinin bulunmadığı için basınç dayanım analizi sonuçlarının düşük çıkması zaten beklenmekteydi. Buna rağmen içerisinde feldispat minerallerinin bulunduğu başlangıç malzemelerinin kalsine edilmesine rağmen feldispatın aktifleşmediği bu tez çalışması ile saptanmış bulunmaktadır.

Tablo 4. 900°C’de kalsine edilmiş B-2 örneği (B-2-900°C) esaslı geopolimerlerin oda sıcaklığında ve 50°C’deki basınç dayanım değerleri (MPa).

	Tüf/Akt	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	Sıcaklık	Basınç Dayanım (Mpa)		
				7 günlük	28 günlük	56 günlük
B-2-900	1,5	1	oda	0	0	0
	1,5	1	50C	0	0	0
	1,5	1,5	oda	0	0	0
	1,5	1,5	50C	0	0	0
	1,75	1	oda	0	0	0
	1,75	1	50C	0	0	0
	1,75	1,5	oda	0	0	0
	1,75	1,5	50C	0	0	0
	1,85	1	oda	0	0	0
	1,85	1	50C	1	1	2
	1,85	1,5	oda	2	2	3
	1,85	1,5	50C	6	6	7
	2	1	oda	0	0	0
	2	1	50C	1	1	1
	2	1,5	oda	0	0	0
	2	1,5	50C	0	0	0

Şekil 4’de B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerlerinin basınç dayanım analiz sonuçları 7, 28 ve 56 günlük değerler olarak karşılaştırılmıştır. Buna göre 7 günlük dayanımın her iki geopolimer için de aynı olduğu görülmektedir. Ancak 7 günden itibaren B-1-900°C geopolimerinin basınç dayanım değerlerinde oldukça fazla artış görülmekte ancak B-2-900°C geopolimerinin mekanik gelişiminde herhangi bir değişim görülmemektedir. Bunun nedeni aynı tüf yatağından alınan Bayburt tüflerinin farklı mineralojik içeriğe sahip olmasından dolayıdır. B-1 tüfünün içerisinde yaklaşık olarak %65 oranında klinoptilolit bulunmaktadır. Klinoptilolit geopolimerik açıdan aktif olduğu saptanmış bir zeolit mineralidir (Villa 2010, Özen ve Alam 2018, Nikolov vd., 2020). Kalsinasyon neticesinde reaktivitesinin daha da arttığı görülmektedir. B-2 örneğinde ise genel itibariyle feldispat grubu mineraller bulunmaktadır. Bu mineraller geopolimerik açıdan çok fazla aktif değildir.

Bunun nedeni feldispatın kristal yapıya sahip olmasındandır. Bu nedenle bu tez çalışmasında feldispat mineralinin kristal yapıları çöktürülerek amorf faz elde edilip geopolimerik reaktiviteleri arttırılmaya çalışılmış ancak bu konuda başarılı

olunamamıştır. Benzer şekilde kristal yapıya sahip olan klinoptilolitminerali ise kalsinasyon işlemi ile amorf yapıya dönüştürülmüş ve geopolimerik aktivitesi artırılmıştır. Yani termal kür işlemine ihtiyaç duymadan oda koşullarında kürlenebilmiştir.



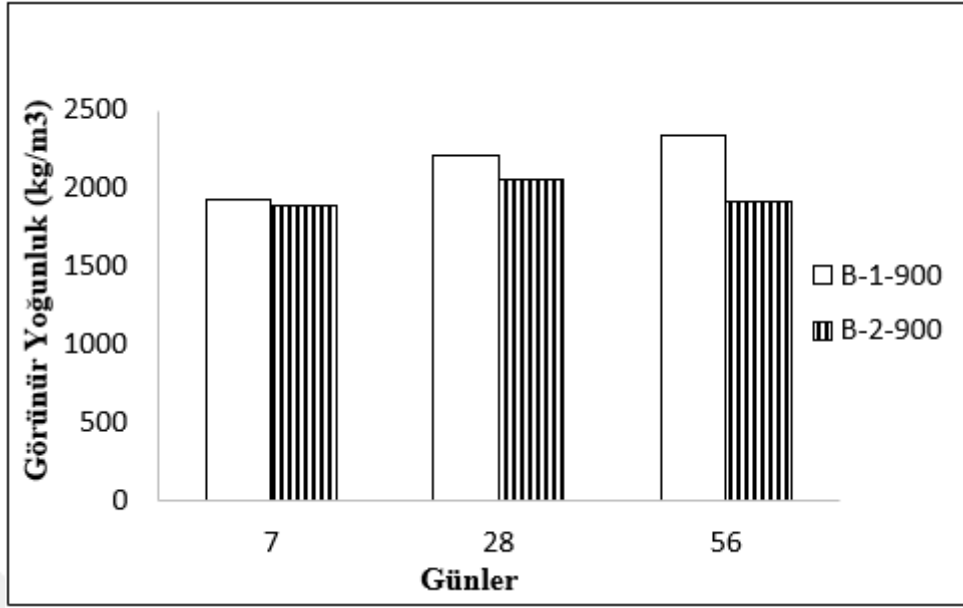
Şekil 17. B-1-900°C ve B-2-900°C örneklerinin 7, 28, 56 günlük basınç dayanımları.

4.3. Kalsine Edilmiş Zeolit İçeren ve İçermeyen Tüf Esaslı Geopolimerlerin

Fiziksel Özellikleri

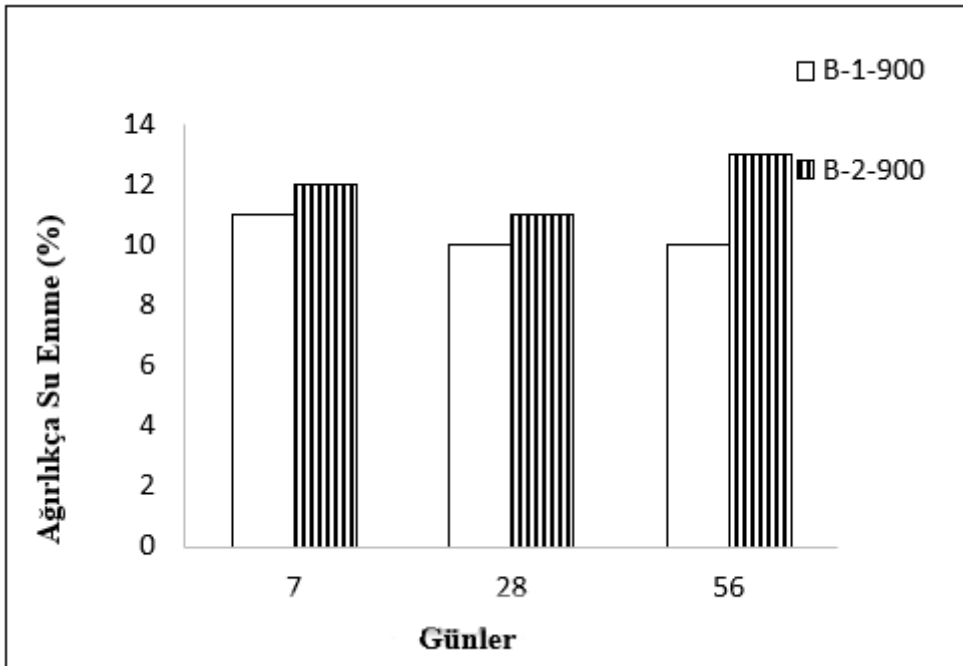
Sentezlenen geopolimerlerin (B-1-900°C ve B-2-900°C) görünür yoğunluk, ağırlıkça su emme, birim hacim ağırlık ve görünen porozite özellikleri fiziksel özellik başlığı altında ayrı ayrı incelenmiştir.

Şekil 18'de B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerlerinin görünür yoğunluk değerleri verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere B-1-900°C örneğinin görünür yoğunluk değerleri 7, 28 ve 90 günlük geopolimerler için gittikçe artmaktadır. B-2-900°C geopolimerinin ise görünür yoğunluk değerlerinde önce artma daha sonra azalma gözlemlenmektedir. B-1-900°C geopolimerinin basınç dayanımının değerin yüksek olma nedeniyle yoğunluk değerlerinin B-2 -900°C geopolimerine göre fazla olması da beklenen sonuçlar arasındadır.



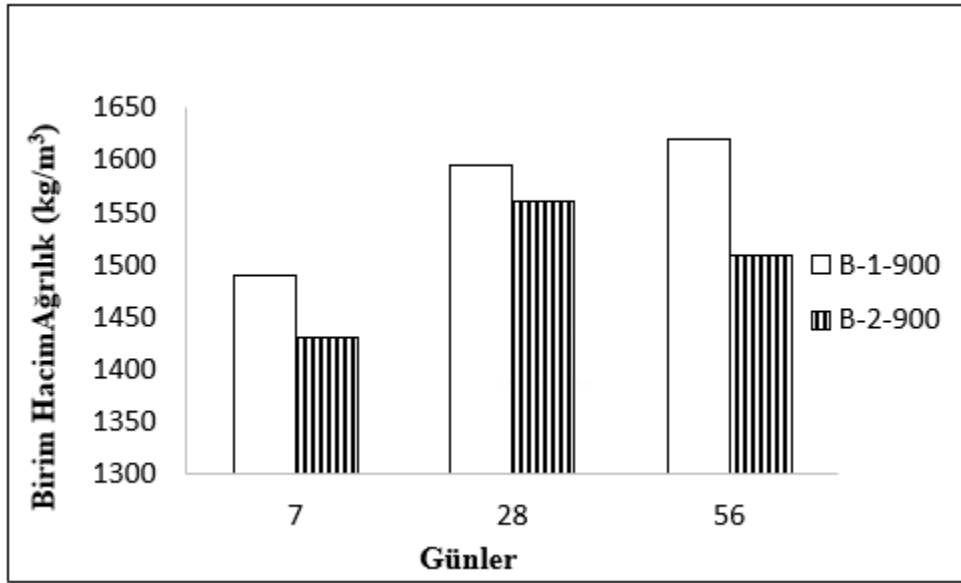
Şekil 18. B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerlerin görünür yoğunluk değerleri.

Şekil 19’de ise sentezlenen geopolimerlerin ağırlıkça su emme oranları görülmektedir. B-1-900°C geopolimerinin ağırlıkça su emme oranları 7 günden 28 ve 56 güne doğru azalmaktadır. B-2-900°C geopolimerinin ise 7 günden 28 güne doğru azalmakta daha sonra ise tekrar artmaktadır.



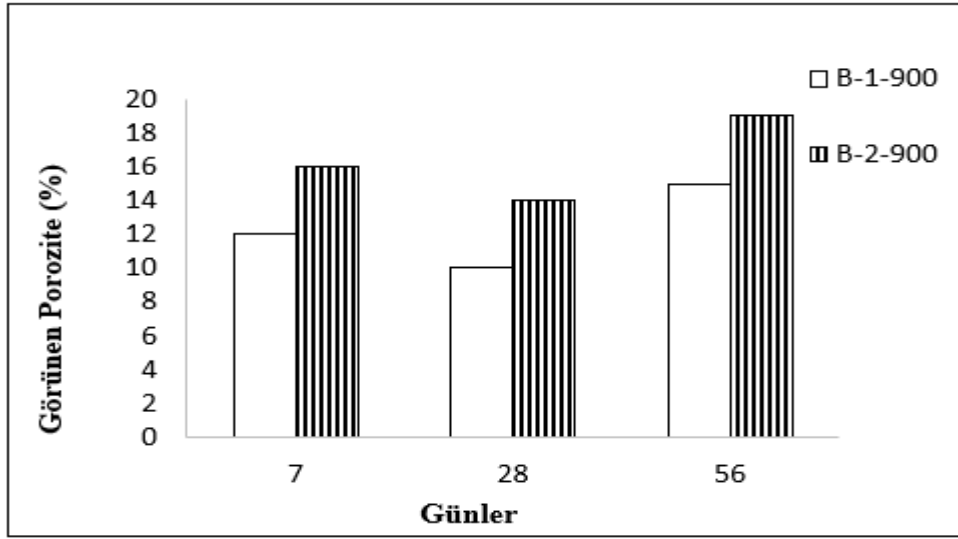
Şekil 19. B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerlerin ağırlıkça su emme oranları.

Şekil 20’de üretilen geopolimerlerin 7, 28 ve 56 günlük birim hacim ağırlıkları görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere B-1-900°C geopolimerinin birim hacim ağırlığı giderek artmakta ancak toplam birim hacim ağırlık değeri tüm günler için B-2-900°C geopolimerinden daha düşük kalmaktadır. B-2-900°C geopolimerinin birim hacim ağırlık değeri ise 7 günden 28 güne artış göstermekte daha sonra tekrar azalma göstermektedir.



Şekil 20. B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerlerin birim hacim ağırlık oranları.

Sentezlenen geopolimerlerin görünen porozite oranları ise Şekil 21’de verilmektedir. Buna göre porozite değerleri her iki geopolimer için de aynı davranışı göstermektedir. B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerleri için görünen porozite oranlarında ilk önce azalma daha sonra ise artma tespit edilmektedir. Aynı zamanda B-1-900°C geopolimerinin görünen porozite değerleri her yaş için (7, 28, 56 günlük) B-2-900°C geopolimerinden daha düşük olmaktadır.



Şekil 21. B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerlerin görünen porozite oranları.

4.4. Sertleşmiş Geopolimer Ürünlerinin Mikro Morfolojik Karakterizasyonları

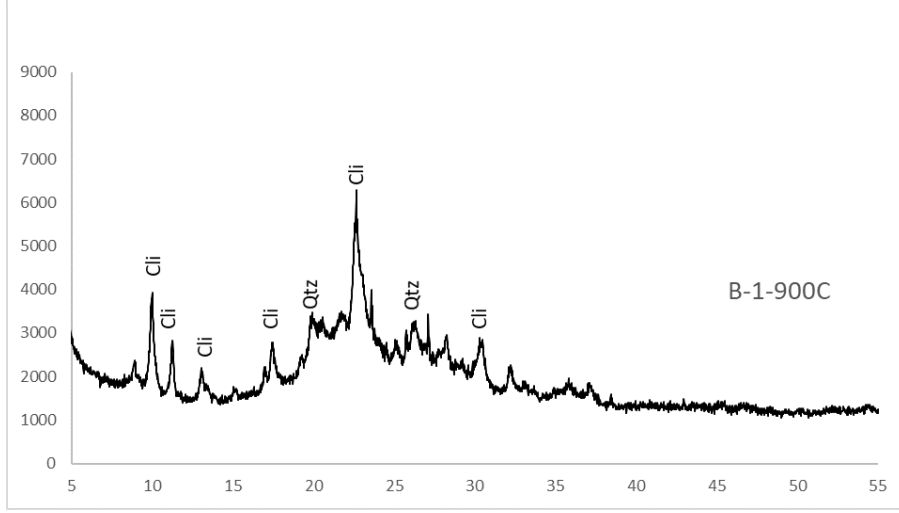
4.4.1. Geopolimer Ürünlerin XRD Analizleri

Sentezlenen geopolimerlerin başlangıç malzemelerinde bulunan orjinal faz değişimleri ve/veya oluşan yeni reaksiyon ürünlerin saptanması amacıyla geopolimer ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır.

Yapılan XRD analizi sonuçlarına göre yeni faz oluşumları saptanamamıştır. Ancak Şekil 22’de görüldüğü üzere B-1-900°C örneğinin sahip olduğu fazların pik şiddetlerinde düşüş saptanmıştır.

Pik şiddetlerindeki bu azalma başlangıç malzemesindeki fazların geopolimerik reaksiyona katıldığına işaret etmektedir. Bu sonuç aynı zamanda basınç dayanım analizleri ile de desteklenmektedir. Zira basınç gelişimini incelersek, B-2-900°C geopolimerinin oda koşullarında kürlendiğinde bile belli bir mukavemet kazandığını görmekteyiz.

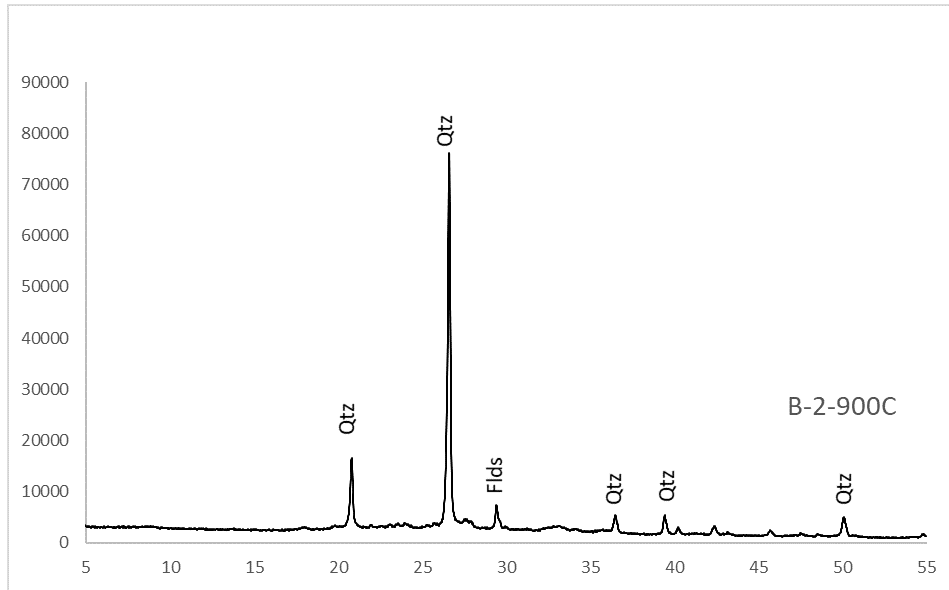
Ek olarak $2-\theta$ değerinin $20-30^\circ$ aralığında göstermiş olduğu geniş pik dağılımı bu geopolimerin amorf faza oldukça yüksek oranda sahip olduğunu göstermektedir. Bu amorf fazın geopolimerik mukavemeti arttırıcı özelliğe sahip olan geopolimerik jel olduğu düşünülmektedir.



Şekil 22. B-1-900°C geopolimerinin XRD analiz sonucu.

Şekil 23’de görüldüğü üzere B-2-900°C geopolimerinin XRD analiz görüntüsü, B-1-900°C geopolimerinden oldukça farklıdır. Orijinal başlangıç malzemesinde bulunan kalsit gibi bazı fazların tamamen tüketildiğini görmekteyiz. Bu kalsit mineralinin geopolimerik reaksiyon katıldığına işaret etmektedir. Ancak 2-θ değerinin 20-30° aralığında göstermiş olduğu herhangi bir geopolimerik jelin varlığı saptanamamıştır. Bu nedenle geopolimerik reaksiyonun çok fazla gelişmediği sonucuna varabilmekteyiz.

Bu sonuç basınç dayanım analizleri ile desteklenmektedir. Basınç dayanım analiz sonucuna göre B-2-900°C geopolimerinin 7 MPa’ln üzerinde bir dayanım değerine ulaşamadığı görülmektedir.



Şekil 23. B-2-900°C geopolimerinin XRD analiz sonucu.

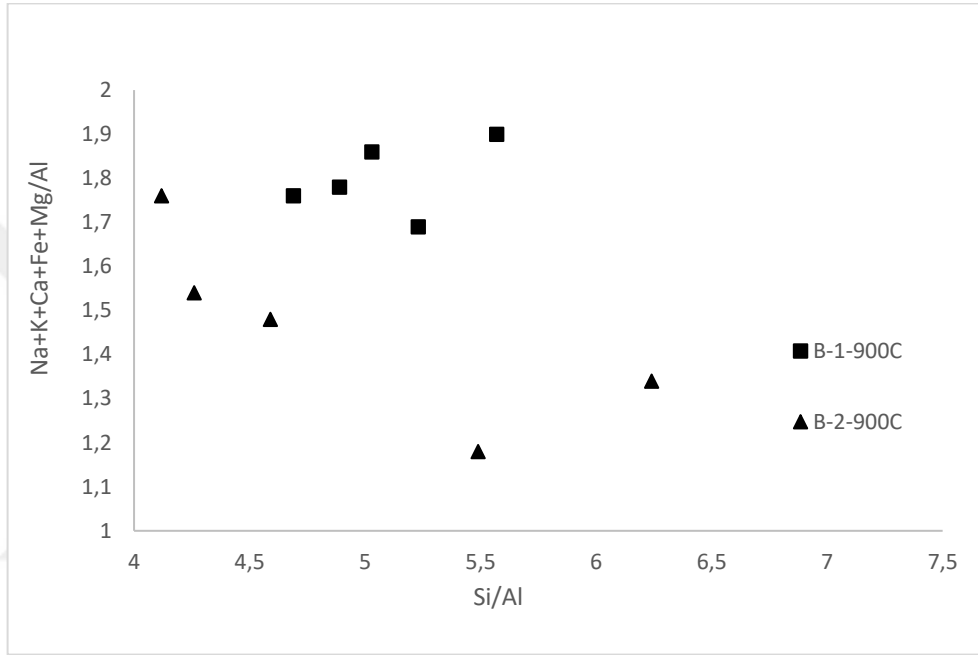
4.4.2. Sentezlenen Geopolimerlerin SEM/EDX Analiz Görüntüleri

Üretilen geopolimerlerin SEM/EDX analiz sonuçları incelenmiştir. Buna göre B-1-900°C geopolimerinin matriks kısmının oldukça sert ve homojen olduğu görülmektedir. Aralardaki boşlukların oldukça az olduğu ayırt edilebilmektedir. Aynı zamanda bu matriksin görünümü camsı bir faza benzemektedir. Bilindiği üzere geopolimerlerin mekanik dayanımını oluşturan geopolimerik jel camsı bir özelliğe sahiptir. Bu nedenle B-1-900°C geopolimerinin matriksinin basınç dayanım gelişimini meydana getiren geopolimerik jelden oluştuğunu söyleyebilmekteyiz. Söz konusu SEM/EDX analizleri bu camsı fazdan yapılmıştır.

B-2-900°C geopolimerinin SEM/EDX görüntüsü ise B-1-900°C geopolimerinden oldukça farklıdır. Sert ve devamlılığa sahip olan bir matriks oluşumu gözlenmemiştir. Bunun yerine boşluk oranının oldukça fazla olduğunu görmekteyiz. Geopolimer üretiminde boşluk miktarı arttıkça basınç dayanımında azalma beklenmektedir. Basınç dayanım analiz sonuçları bu varsayımı doğrulamaktadır. Basınç dayanım analizleri sonucuna göre B-2-900°C geopolimerinin oldukça düşük bir mekanik gelişime sahip olduğunu görmekteyiz. B-2-900°C geopolimerinde aynı zamanda uzunluğu 3-4 µm olan çubuksu yapılar gözlemlenmektedir. Literatür incelendiğinde bu yapıların olarak gelişemeyen geopolimerik reaksiyonun hava ile teması neticesinde oluşan karbonatlaşma olduğu anlaşılmıştır. Bu yapılardan alınan SEM/EDX kimyasal analizi sonucunda Ca değerlerinin genel itibarıyla yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Karbonatlaşma basınç dayanım değerlerini negatif yönde etkilediğinden istenmeyen bir durumdur.

B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerlerinin morfolojik incelemelerinin ardından yarı-kantitatif kimyasal analizleri SEM/EDX yöntemi ile yapılmıştır. Şekil 21'de analiz sonuçları gösterilmektedir. Analiz sonuçlarına göre B-1-900°C geopolimerinin Si/Al değerlerinin yaklaşık aynı değerlerde çıktığını görmekteyiz. Aynı zamanda Na+K+Ca+Fe+Mg/Al değerlerinin de benzer aralık değerlerinde olduğu görülmektedir. Bu veriye dayanarak B-1-900°C geopolimerinin iyi derecede geliştiği ve cam fazının içerisinde CSH jellerinin oluştuğu sonucuna varabiliriz. Bu çıkarım B-1-900°C örneğinin yüksek basınç dayanım analiz sonuçlarıyla da desteklenmektedir. Zira CSH fazı geopolimere dayanım veren bağlayıcı faz olarak bilinmektedir. Şekil 21'e göre B-2-900°C geopolimerinin element oran değerlerinin

ise çok düzensiz olarak dağıldığı görülmektedir. Bu düzensiz dağılım B-2-900°C geopolimerinin içerisinde camsı fazın oluşmadığını göstermektedir. Diğer bir deyişle B-2-900°C geopolimerinin içerisinde yüksek miktarda CSH fazı bulunmamaktadır. Bu yorumu basınç dayanım analiz sonucu da desteklemektedir. Zira B-2-900°C geopolimerinin basınç dayanım değerleri oldukça düşük çıkmıştır (1-7 MPa).



Şekil 24. B-1-900°C ve B-2-900°C geopolimerlerinin yarı-kantitatif SEM/EDX analizi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında klinoptilolit içeren ve içermeyen tüflerin kalsinasyonunun ardından 7, 28 ve 56 günlük olarak üretilen geopolimerlerin basınç dayanım analizleri ve mikro-yapısal özellikleri araştırılmıştır. Bu analizlerin sonuçlarına göre;

B-1-900°C geopolimerinin inşaat yapı malzemeleri üretimi için uygun olduğu tespit edilmiştir. B-1-900°C geopolimerine yüksek basınç dayanımını veren fazın başlangıç malzemesinin içerisinde bulunan klinoptilolit mineralinin olduğu saptanmıştır.

B-2-900°C geopolimerinin ise inşaat yapı malzemeleri için uygun olmadığı belirlenmiştir. Bunun nedeninin başlangıç malzemelerinin içerdiği fazlardan dolayıdır. B-2-900°C geopolimer üretimi için kullanılan başlangıç malzemesi klinoptilolit içermemektedir. Dolayısıyla, klinoptilolit geopolimer üretimi için önemli bir mineral olduğu sonucuna varabilmekteyiz.

Basınç dayanım analizi sonuçlarına göre en yüksek mekanik gelişimi (37 MPa, 56 günlük) gösteren geopolimer üretiminde kullanılan parametreler tüf/aktivatör oranı 1.85, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ oranı 1.5, kür koşulu ise 50°C'dir. Aynı oranlarda üretilen B-2-900°C geopolimerinin ise en yüksek basınç dayanım değeri 7 MPa'a ulaşabilmiştir.

Ayrıca B-1-900°C geopolimeri için oda koşullarında kürleme işlemi başarı ile sonuçlanmıştır. Oda koşullarında kürlenmiş B-1-900°C geopolimerinin de basınç dayanımının 22 MPa'a çıktığını görebilmekteyiz.

Sentezlenen geopolimerlerin görünür yoğunluk, görünen porozite, birim hacim ağırlık ve ağırlıkça su emme gibi fiziksel özellikleri incelenmiştir. Bu fiziksel özelliklerin sonuçlarına göre genel itibarıyla B-1-900°C geopolimerinin kür süresi artışı ile yoğunluğunun artması, su emme oranının azalması, porozitesinin azalması gibi fiziksel özellik beklentisini karşıladığı görülmektedir. Ancak B-2-900°C geopolimeri fiziksel gelişim açısından düzenli bir gelişim gösterememiştir.

Üretilen B-1-900°C geopolimerinin XRD analiz sonucuna göre, 2 θ değerinin 20 ila 30° aralığındaki pik gelişiminin amorf fazı işaret eden konkav bir yapıya geçtiği görülmektedir. Buna göre geopolimerin sertleşmesine ve mukavemet gelişimine neden olan geopolimerik jelin varlığı saptanmış olmaktadır. Buna rağmen B-2-900°C geopolimerinde herhangi bir amorf faz saptanamamıştır.

Sentezlenen geopolimerlerin SEM/EDX analizi neticesinde morfolojik yapıları incelenmiştir. Sonuçlara dayanarak B-1-900°C geopolimerinin matriksinin sert, homojen yapıya sahip olduğu ve boşluk miktarının az olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda matriksin geopolimere dayanım özelliği veren ve camsı bir yapıya sahip olan geopolimerik jelden oluştuğu saptanmıştır. Bunun yanında B-2-900°C geopolimerinin boşluk oranının son derece fazla olduğu ve devamlılığı olan bir morfolojik yapıya sahip olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca SEM/EDX analiz sonuçlarına göre B-1-900°C geopolimerinin içerisinde CSH fazı iyi derecede oluştuğu, B-2-900°C geopolimerinin içerisinde ise CSH fazının zayıf oluştuğu görülmüştür.

Literatürde farklı başlangıç hammaddeleri ile ilgili pek çok araştırma mevcuttur. Buna ek olarak klinoptilolit esaslı geopolimerler de çalışılmıştır. Ancak klinoptilolit esaslı geopolimer üretimi için gerekli olan ısı kürleme ihtiyacı bu malzemenin geopolimer üretimi için kullanımını oldukça sınırlamaktadır. Bu nedenle oda koşullarında kürleme işlemini gerçekleştirmek için malzemenin birtakım proseslerden geçirilmesi gerekmektedir. Kalsinasyon ile malzemeyi aktifleştirmek bu proseslerden sadece biridir. Buna ek olarak mekanik aktivasyon, kimyasal aktivasyon gibi değişik aktivasyon işlemleri bu tez çalışmasında ileri araştırmalar için önerilmektedir. Böylece hangi yöntemin zeolitleri aktifleştirmek için en uygun yöntem olduğu sonucuna varılabilir ve zeolitlerin geopolimer üretiminde kullanımlarının önü açılmış olur.

KAYNAKLAR

- Al Bakri, M., Kamarudin, H., BinHussain, M. and Nizar, I., Zarina, Y., Rafiza, A., R., (2011). The Effect of Curing Temperature on Physical and Chemical Properties of Geopolymers. *Physics Procedia*, 22, 286-291.
- Bingöl, Ş., (2018). "Alkali İle Aktive Edilmiş Yüksek Fırın Cürufu Geopolimer Harçların Mekanik ve Durabilite Özelliklerinin Araştırılması", Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri,.
- Boyacı, Ö., (2018). "Farklı Kaolenlerin Metakaolen ve Spinel Yapılarda Geopolimer Davranışı", Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya,.
- Buchwald, A., Hohmann M., Posern K., & Brendler E., (2009). The Suitability of Thermally Activated Illite/Smectite Clay As Raw Material for Geopolymer Binders. *Applied Clay Science*, 46, 300–304.
- Burciaga, O., (2007). *Polímeros inorgánicos base metacaolín: Resistencia química y térmica en función de la composición química*. M.Sc. Thesis Ceramic Department, Mexico.
- Comrie, D.C., Paterson, J.H., Ritcey, D.J., (1989). *Applications Of Geopolymer*
- Davidovits, J., (1988). Geopolymer Chemistry and Properties, *Proceedings. Geopolymer 88*, 25- 48.
- Davidovits, J., (2002). Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications. *Geopolymer 2002 Conference*, October 28-29, Melbourne, Australia.
- Davidovits, J., (2008). *Geopolymer Chemistry and Applications*, Saint Quentin, France
- Davidovits, J., (2008). *Geopolymer Chemistry and applications*, Saint Quantin, France.
- De Vargas, A. S., Dal Molin, D. C. C., Vilela, A. C. F., Da Silva, F. J., Pavao, B. and Veit, H., (2011). The effects of Na₂O/SiO₂ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers, *Cement & Concrete Composites*, 33: 653-660.
- DPT (Devlet Planlama Teşkilatı), (2001). *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu

- Duxson, P., Lukey, G.C., Deventer, J.S.J., (2007). Physical Evolution Of NaGeopolymer Derived From Metakaolin up to 1000°C. *J Mater Sci*, 42, 3044-3054.
- Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C. and Mallicoat, S.W., Kriven, W.M., Deventer, J.S.J., (2005). Understanding The Relationship Between Geopolymer Composition, Microstructure And Mechanical Properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Engineering Aspects*, 269, 47-58.
- Erdoğan, S.T ve Erdoğan, T.Y., (2004). “Portland Çimentosunun Joseph Aspdin Tarafından İcadı ve Çimento Üretiminde Aspdin Ailesinin Rolü,” *Türkiye Hazır Beton Dergisi*, Sayı 66, Kasım-Aralık , S.66-69
- Gümüş, A., (2016). "Geopolimer Beton Özelliklerine Termal Kür Prosesinin Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon,.
- Kaya, K., Soyer-Uzun, S., (2016). Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud-metakaolin based geopolymer systems. *Ceramics International*. 42, 7406–7413.
- Khale, Divya, Chaudhary, R., (2007). Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing its Development: A Review. *Journal Material Science*, 42, 729-746.
- Khale, Divya, Chaudhary, R., (2007). Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing its Development: A Review. *Journal Material Science*, 42, 729-746.
- Khale, Divya, Chaudhary, R., (2007). Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing its Development: A Review. *Journal Material Science*, 42, 729-746.
- Komnitsas, K., Zaharaki, D. and Perdikatsis, V., (2007). Geopolymerisation Of Low Calcium Ferronickel Slags. *J Mater Sci*, 42, 3073-3082.
- Kürklü, G., (2016). Oda Sıcaklığında Kür Edilen Granüle Yüksek Fırın Cürüflu Geopolimer Harçların Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması. *Afyon*
- Meyer C., (2009). “The greening of the concrete industry”, *Cement and Concrete Composites*, 31 (8), 601-605, (2009).
- Ozer, I. and Soyer-Uzun, S., (2015). Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. *Ceramics International*. 41, 10192–10198.
- Palomo, A., Grutzeck, M. W. and Blanco, M. T., (1999). Alkali – activated fly ashes A cement for he future, *Cement and Concrete Research*, 29: 1323-1329.

- Palomo, A., Grutzeck, M.W., Blanco, M.T., (1999). Alkali-activated fly ashes A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, Spain.
- Palomo, A., Grutzeck, M., Blanco, M., (1999). Alkali-activated fly ashes, A cement for the future, *Cem. Concr. Res.*, 29, s. 1323–9.
- Panagiotopoulou, C.H., Kontori, E., Perraki, T.H., Kakali, G., (2007). Dissolution of Alumino Silicate Minerals and by Products in Alkaline Media. *Journal of Materials Science*, 42, 2967-2973.
- Panias, D., Giannopoulou, I. P. and Perraki, T., (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 301, 246-254.
- Pinto, A.T., (2005). Repairing of Damaged Stone in Monuments and Stone Buildings. *Advances in Science and Technology*, 69, 164-173.
- Provis, J.L., Lukey, G.C., Van Deventer, J.S.J., (2005). Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites a reexamination of existing results, *Chem Mater*, s. 75–85.
- Provis, J.L., Walls, P.A. and Deventer, J.S.J., (2008). Geopolymerisation Kinetics. 3. Effects of Cs and Sr Salts, *Chemical Engineering Science*, 63, 4480-4489.
- Rahier, H., (1996). Van Mele, B., Wastiels, J., Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. *J. Mater. Sci*, 80-85.
- Torgal, F.P., Gomes, J.C., Jalali, S., (2008). Alkali-Activated Binders: A Review. Part 2. About Materials and Binders Manufacture, *Construction and Building Materials*, 22, 1315-1322
- Villa, C., Pecina, E.T., Torres, R., Gómez, L., (2010). Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. *Construction and Building Materials*. 24, 2084–2090.
- Wallah, S.E., Rangan, B.V., (2006). *Low –calcium fly ash based geopolymer concrete: long-term properties. Research Report GC2*, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia, 1-97.
- Yeğınobalı, A., (2001). 21. *Yüzyılın çimentoları. Çimento ve Beton Dünyası*, 30, 36-39.
- Zeolyst International., (2020). *Zeolite FAQ's*. <https://www.zeolyst.com/about-us/faqs.html>. [accessed February 28, 2020].