

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEOPOLİMER ÜRETİMİNDE NANOPARTİKÜLLERİN
KULLANIMININ İNCELENMESİ

Begüm Seda ÖĞÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Kasım, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEOPOLİMER ÜRETİMİNDE NANOPARTİKÜLLERİN KULLANIMININ
İNCELENMESİ

Begüm Seda ÖĞÜN tarafından hazırlanan tez çalışması 01.11.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nurcan Tuğrul, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa

Danışmanım Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Geopolimer Üretiminde Nanopartiküllerin Kullanımının İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Begüm Seda ÖĞÜN

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü biriminin FYL-2018-3468 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme



TEŞEKKÜR

“Geopolimer Üretiminde Nanopartiküllerin Kullanımının İncelenmesi” isimli yüksek lisans tez çalışmamda bilgisi ve tecrübesiyle bana yol gösteren ve her daim destek olan değerli tez danışmanım Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN’ a,

Tez çalışmam süresince karşılaştığım problemleri çözmemde yardımcı olan, deneyleri yürütmem sırasında yardımlarını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Dr. Meral YILDIRIM ÖZEN’e,

Tez çalışmamı birlikte geçirdiğim, yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Kimya Yüksek Mühendisi Funda DEMİR’ e, sevgili arkadaşım Kimya Yüksek Mühendisi Reyhan ÖZBAŞ’a ve

Beni her zaman destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Begüm Seda ÖĞÜN

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-------------|
| SİMGE LİSTESİ | viii |
| KISALTMA LİSTESİ | ix |
| ŞEKİL LİSTESİ | x |
| TABLO LİSTESİ | xi |
| ÖZET | xii |
| ABSTRACT | xiv |
| 1 Giriş | 1 |
| 1.1 Literatür Özeti | 1 |
| 1.2 Tezin Amacı | 6 |
| 1.3 Hipotez | 6 |
| 2 Geopolimer | 7 |
| 2.1 Giriş..... | 7 |
| 2.1.1 Geopolimer Teriminin Tarihi..... | 7 |
| 2.1.2 Geopolimerler Nelerdir?..... | 8 |
| 2.1.3 Geopolimerlerin Özellikleri..... | 10 |
| 2.1.4 Geopolimer Özelliklerini Etkileyen Faktörler | 12 |
| 2.1.5 Geopolimer Sentezinde Kullanılan Malzemeler | 13 |
| 2.2 Geopolimer Terminolojisi | 14 |
| 2.3 Geopolimer Mekanizması..... | 16 |
| 2.4 Geopolimerlerin Kullanım Alanları ve Uygulamaları | 16 |
| 3 Deneysel Çalışmalar | 18 |
| 3.1 Malzemeler | 18 |
| 3.1.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler | 18 |
| 3.1.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar | 20 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2 Yöntem | 22 |
| 3.2.1 Geopolimer Sentezi..... | 22 |
| 3.2.2 Enstrümantal Karakterizasyon Çalışmaları | 24 |
| 3.2.3 Mukavemet Dayanımı Çalışmaları | 30 |
| 4 Sonuçlar | 32 |
| 4.1 XRF Analiz Sonuçları..... | 32 |
| 4.2 XRD Analiz Sonuçları | 32 |
| 4.3 FTIR Analiz Sonuçları | 35 |
| 4.4 ICP Analiz Sonuçları | 39 |
| 4.5 Mukavemet Dayanımı Sonuçları..... | 41 |
| 4.6 SEM Analiz Sonuçları | 45 |
| 5 Sonuç ve Öneriler | 47 |
| Kaynakça | 49 |
| Tezden Üretilmiş Yayınlar | 54 |

SİMGE LİSTESİ

| | |
|-------|------------------------------|
| A | Anataz |
| pH | Asitlik veya Bazlık Derecesi |
| fc | Baskı Gerilimi |
| C | Celsius |
| D | Çap |
| ft | Çekme Gerilimi |
| k | Eş-verimlilik |
| n | Eş-verimlilik |
| Q | Kuvars |
| M | Müllit |
| N | Normalite |
| t | Numunenin Kalınlığı |
| π | Pi Sayısı |
| P | Uygulanan Yük |

KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---------|--|
| ASTM | Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu |
| EDX | Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi |
| FTIR | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| HA | Hidroksi Apatit |
| MAS NMR | Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| MPa | Megapaskal |
| PS | Poli (sialat) |
| PSDS | Poli (sialat disilokso) |
| PSS | Poli (sialat silokso) |
| SBF | Simule Edilmiş Vücut Sıvısı |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| TCP | Tri-kalsiyum Fosfat |
| XRD | X-ışını Kristalografisi |

ŞEKİL LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1 (Poli-) sialat yapı birimleri | 9 |
| Şekil 2.2 (Poli-) sialate ağ yapıları | 9 |
| Şekil 2.3 Bir geopolimerin tipik XRD spektrumu, Q; kuvars safsızlığı | 10 |
| Şekil 2.4 Geopolimerlerin uygulama alanları | 11 |
| Şekil 2.5 Sodyum - poli(sialat) sodalit yapısı | 14 |
| Şekil 2.6 Geopolimer zincir yapıları – oligomer türleri | 15 |
| Şekil 3.1 Mukavemet deneylerinin yapıldığı çekme basma cihazı..... | 20 |
| Şekil 3.2 X-ışını floresans spektrometresi (XRF) cihazı, PANalytical MiniPal 4 EDXRF | 20 |
| Şekil 3.3 X-ışını difraktometresi (XRD) cihazı, PANalytical X'Pert Pro powder | 20 |
| Şekil 3.4 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) cihazı, PerkinElmer - Spectrum 100 | 21 |
| Şekil 3.5 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometre (ICP-OES) cihazı Shimadzu ICPE-9000 Plasma Atomic Emission Spectrometer | 21 |
| Şekil 3.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı, Zeiss EVO® LS 10 | 21 |
| Şekil 3.7 Farklı içeriklerdeki tam kürlenmiş geopolimer numuneler | 22 |
| Şekil 3.8 Geopolimer üretimi için akış şeması | 23 |
| Şekil 3.9 Geopolimerizasyon akış şeması | 24 |
| Şekil 3.10 XRF çalışma prensibi | 25 |
| Şekil 3.11 XRD çalışma prensibi | 26 |
| Şekil 3.12 FTIR çalışma prensibi | 27 |
| Şekil 3.13 ICP-OES çalışma prensibi | 29 |
| Şekil 3.14 SEM analizi çalışma prensibi | 30 |
| Şekil 3.15 (a) Mukavemet ölçümleri sırasında geopolimer numunelerde gözlemlenen ilk kırılma anı, (b) İlk kırılma sonrası geopolimer numune görüntüsü..... | 31 |
| Şekil 4.1 (a) GP1 ve Metakaolin XRD Spektrumu, (b) GP2 ve Metakaolin XRD Spektrumu..... | 33 |
| Şekil 4.2 (a) GP1 Faz tanımlaması, (b) GP2 Faz tanımlaması | 34 |
| Şekil 4.3 Geopolimer ve Metakaolin Faz Tanımlaması..... | 35 |
| Şekil 4.4 (a) Metakaolin FTIR spektrumu, (b) GP1 (Kalsine edilmemiş geopolimer numune) FTIR spektrumu, (c) GP2 (Kalsine edilmiş geopolimer numune) FTIR spektrumu | 36 |
| Şekil 4.5 Geopolimerleşmenin ispatını gösteren FTIR analiz sonuçları..... | 38 |
| Şekil 4.6 İncelenen geopolimer numunelere ait SEM analiz görüntüleri..... | 46 |

TABLO LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Tablo 2.1 Davidovits tarafından önerilen geopolimer tanımlamaları | 15 |
| Tablo 3.1 Sodyum silikatın fiziksel özellikleri | 18 |
| Tablo 3.2 Alumina nanopartiküllerin teknik özellikleri | 19 |
| Tablo 3.3 Literatürden edinilen FTIR analizi için absorpsiyon bantları | 27 |
| Tablo 4.1 Metakaolin Kilinin Kimyasal Bileşimi | 32 |
| Tablo 4.2 Kalsine edilmeyen geopolimer numunelerin ICP analiz sonuçları..... | 39 |
| Tablo 4.3 Geopolimer numunelerin çekme dayanımı ölçüm sonuçları..... | 41 |
| Tablo 4.4 Kemik ve bazı biyoseramik malzemelerin mukavemetlerinin kıyaslaması..... | 42 |
| Tablo 4.5 $\delta t = 0.3 \cdot \delta c^{(2/3)}$ formülü ile hesaplanan basınç dayanımı sonuçları ... | 44 |



Geopolimer Üretiminde Nanopartiküllerin Kullanımının İncelenmesi

Begüm Seda ÖĞÜN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Bu projede biyoaktif özelliğe sahip geliştirilmiş metakaolin esaslı geopolimerin alumina nanoparçacıklarıyla performansı üzerine çalışılacaktır. İnorganik polimerlerin (geopolimerlerin) mekanik özelliklerini, kalsiyum hidroksit ve kalsiyum fosfat gibi maddelerin biyoaktif davranışı ile birleştirerek, dayanıklı bir implant geliştirilmesi amaçlanmıştır. İleri teknoloji mühendislik seramiği örneği olan bu malzeme yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak iyileştirme sonucu biyomedikal alanlarda kullanılacak bir implant/protez hazırlanacaktır. Üretimi yapılacak biogeopolimerin sert/yumuşak doku ve kemik üzerinde rejenerasyon sağlayabileceği öngörülmektedir.

Biyomalzemelerin biyoaktivitesini belirlemenin en iyi yollarından biri, bunları simüle edilmiş vücut sıvısına (SBF) maruz bırakmaktır. Bu sebeple çalışma kapsamında dışarıdan temin edilen ringer tablet solüsyonla yapılacak in vitro deneylerle, biyogeopolimerin biyoaktivite testinde, numunelerin içerdikleri alüminyum ve kalsiyum elementlerinin solüsyona salınımları incelenmiştir.

3, 7 ve 28 gün kürlenmiş geopolimer numuneler SEM, XRD ve FTIR karakterizasyonu kullanılarak araştırılmış ve numunelerin basınc dayanımları da mekanik mukavemet ölçümleri alınarak test edilmiştir.

Sonuç olarak tezin amacına yönelik, numunelerin yüksek mekanik özelliklere sahip olabilirliği ve bunların kemik ikameleri olarak hareket edebilirliği incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Geopolimer, nanopartikül, alumina, metakaolin.



Investigation of Nanoparticle Use in Geopolymer Production

Begum Seda OGUN

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Emek MOROYDOR DERUN

In this project, the performance of bioactive-developed metakaolin based geopolymer with alumina nanoparticles will be studied. It is aimed to develop a durable implant by combining the mechanical properties of inorganic polymers (geopolymers) with the bioactive behavior of substances such as calcium hydroxide and calcium phosphate. This material, which is an example of advanced technology engineering ceramic, will be heated at high temperatures and an implant / prosthesis will be prepared which can be used in biomedical fields as a result of improvement. It is envisaged that the biogeopolymer to be produced may provide regeneration on hard / soft tissue and bone.

One of the best ways to determine the bioactivity of biomaterials is to expose them to simulated body fluid (SBF). For this reason, the release of aluminum and calcium elements into the solution was investigated in the bioactivity test of the biogeopolymer by in vitro experiments with externally supplied ringer tablet solution.

Geopolymer samples cured for 3, 7 and 28 days were investigated using SEM, XRD and FTIR characterization and the compressive strength of the samples were tested by taking mechanical strength measurements.

As a result, our aim are examined the high mechanical properties of the samples and their mobility as bone substitutes.

Keywords:: Geopolymer, nanoparticle, alumina, metakaolen.



1.1 Literatür Özeti

Tippayasam ve ark. geopolimerin biyomateryal olarak kullanılabilceğini göstermişlerdir. SBF solüsyonuna batırılarak numunelerin üst yüzeylerinde iyi biyouyumluluk ve biyoaktiviteye sahip karbonat apatit oluşumunun başladığını deneylerle ispatlamışlardır. Çalışmalarının amacı, Ca / P oranının metakaolin bazlı geopolimerlerin biyoaktivite özellikleri üzerindeki etkilerini incelemektir. Sentezledikleri geopolimerin, biyomateryal olarak kemiklerin yerini almak için kullanılabilceğini bildirmişlerdir. İn vitro çalışmalarında yüzey reaksiyonu üzerindeki Ca(OH)₂ içeriğinin etkisini incelemek amacıyla numuneleri SBF solüsyonuna batırmışlardır. Bazı geopolimerlerin, SBF solüsyonunda 28 gün bekletildikten sonra biyoaktivite potansiyeli sergiledikleri sonucuna varılmıştır. Tüm bu biyoaktivite testleri sonunda 14, 28 ve 90 günlük ıslatılmış numune yüzeylerinin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yüzeyler SEM, XRD ve FTIR karakterizasyonu ile araştırılmıştır. Basınç dayanım testleri de ayrıca yapılmıştır. SEM sonuçları, yüksek Ca(OH)₂ miktarının, geopolimerlerin yüzeyindeki kemik benzeri apatit tabakasının daha fazla olduğunu ortaya koymuştur. SEM mikrografları Ca / P oranındaki artışın, örnek yüzeylerdeki karbonat apatit artışına yol açtığını ortaya çıkarmıştır. FTIR ve XRD, karbonat apatitin fonksiyonel gruplarını ve kimyasal bileşimlerini doğrulamış, bu da kemik benzeri apatitin oluşumunun mümkün olduğunu göstermiştir. Bu araştırma kalsiyum hidroksit ilavesinin, mekanik, fiziksel, kimyasal ve biyoaktivite gibi geopolimerlerin özelliklerine etkisini net bir şekilde göstermiştir [1]. Bu yüksek lisans tez çalışmasında üretimi yapılacak olan geopolimere nanopartikül takviyesi yapılacak olup, ısı iyileştirilmesi de gerçekleştirilecektir. Hem nanopartikül ilavesi hem ısı iyileştirmesinin geopolimerin özelliklerine etkisi incelenecektir.

Zoulgami ve ark. biyoseramiklerin çeşitliliğini genişletmek amacıyla alüminosilikat malzemelerin yeni bir ailesi olan geopolimeri incelemişlerdir. Ortopedi ya da yüz

cerrahisinde potansiyel olarak kullanılmak üzere yeni bir kompozit malzeme geliştirmişlerdir. Bunun için polisilat-silokso tek başına değil, %20 oranında hidroksiapatit ile karışımını sentezlemişlerdir. Çalışmalarında numuneler X-ışını difraksiyonu (XRD), kızılötesi spektrometri (IR) ve elektron dispersiyonu X-ışını spektrometrisi (EDX) gibi bazı fizikokimyasal yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sonuçlar, hidroksiapatit-geopolimer (PSS) karışımının, ilginç fiziko-kimyasal özelliklere (kristal yapı, mineral bileşimi, mekanik özellikler ve pH) sahip, nötr, gözenekli bir kompozit malzemeyi beraberinde getirdiğini göstermektedir. Potansiyel bir biyomateryal olmasının yanı sıra biyolojik davranışlarının daha fazla araştırılmasının gerekliliğini bildirmişlerdir [2]. Zoulgami ve ark. çalışmalarında alkali aktifleştirici olarak sodyum bileşiklerini kullanırken, bu tez projesinde metakaolin aktifleştirilmesi amacıyla potasyum bileşiklerini de denenecek ve geopolimere etkisi incelenmiş olacaktır.

Li ve ark. uçucu kül bazlı geopolimerin, N-karboksümetil yani bir kitosan türevi biyopolimer kullanılmasının fizibilitesini araştırmış ve sonuçta mekanik performansın arttığını göstermişlerdir. Maksimum artışlar, ağırlıkça % 0.1 kitosan içeriğinde gerçekleşmiştir. Kitosan ile geliştirilmiş uçucu kül bazlı geopolimerin mikro yapısını bildirmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülemesi yapılmıştır. Sonuçlar, N-karboksümetil kitosanın dâhil edilmesinin, sıkıştırılmamış basınç dayanımının ve çekme mukavemetinin önemli ölçüde artmasına, tepe gerilme yükündeki yer değiştirmeye ve maksimum tepe sertliğine, azami ağırlıkla% 0.1 oranında artış sağladığı gösterilmiştir. SEM görüntüleme, eklenen N-karboksümetil kitosan biyopolimerinin uçucu kül partiküllerini kapladığı, köprülediği ve daha yoğunlaşmış bir geopolimer ağ yapısının oluşumuna yol açtığını ve böylece geopolimer-biyopolimer kompozitin mekanik davranışını geliştirdiğini göstermektedir. Bununla birlikte, çok fazla N-karboksümetil kitosan kullanıldığında, reaksiyona girmemiş ve kısmen hidrolize olmuş uçucu kül partiküllerinin aşırı kaplanması ve kapsüllenmesi geopolimerizasyonunu engellemiş ve geopolimer-biyopolimer kompozitin mekanik davranışını olumsuz yönde etkilemiştir [3].

MacKenzie ve ark. inorganik polimerlerin, yapılarında bozulmadan fosfat ve kalsiyum parçalarını barındırabileceğini göstermişlerdir. Bu çalışma bize geopolimerlerin olası biyoaktif davranışını düşündürür niteliktedir [4].

Oudadesse ve arkadaşları, biyolojik uygulamalar için potasyum inorganik polimerlerden ayrışabilen alkalinite probleminin üstesinden gelmeye yönelik bir yaklaşım sunmuşlardır. Çalışmalarında numuneler 500°C'de ısıyla işlem den geçirilerek alkali hareketsiz hale getirilmiştir. Bu, pH'ı 11.5'ten 7.1'e düşürmüştür ve ayrıca, alüminyumun yapıdan sızmasını önlediği de bulunmuştur [5].

Başka bir çalışmalarında ise bu potasyum inorganik polimerlerine biyoaktif işlevsellik kazandırmak için, hidroksiapatit yada trikalsiyum fosfat gibi bilinen kemik oluşturucu bileşikler, gözenekliliği tanıtmak için ısıl işlem den önce eklenmiştir. Gözenek suyunun yapıdan salınması, inorganik polimerin, kemik oluşturucu akışkanların içeri girmesine izin vermek için yeterince gözenekli olmasını sağlar, ancak bu materyallerin hem in vitro hem de in vivo stabil olduğu gösterilmiş olsa da, hidroksikarbonat apatit gibi biyoaktif bileşiklerin oluşumu (HCA) simüle edilmiş vücut sıvısına maruz kaldığında (SBF) gösterilmemiştir [5, 6].

Bu inorganik polimerlerin tavşanlara implantasyonu, bir ay sonra toksisitesi yani 750 saate kadarki alüminyumun kandaki kirliliğinin göz ardı edilmesiyle 6 aya kadar uzun süreli stabilite ortaya çıkarmıştır. Kemik replasmanı için biyomateryaller, biyoaktif olmasının yanı sıra güçlü olmaları gerektiğinden, bu materyallere gözenekli bir şekilde girme, bunun kuvvetlerini tehlikeye sokma olasılığını arttırmaktadır. Yaklaşık 5 MPa'lık basınç dayanımı veren yaklaşık% 64'lük gözenekliliklerin bu malzemelerdeki en iyi uzlaşmayı temsil ettiğ i bildirilmiştir [6].

Yine aynı çalışmada, biyoaktif geopolimerlerin davranışlarını incelerken, zeolit benzeri bir yapıya sahip geopolimer bileşimlerine ve biyouyumlu hale getirmek için kullanılan hidroksil apatit (HA) ve tri-kalsiyum fosfat (TCP) veya katkı maddesi olarak kullanılan bir karışımın kullanılmasına odaklanılmıştır. Alüminosilikatlar karıştırılıp üç aşamada sentezlenmiştir [6].

1. Potasyum silikat çözeltisi potasyum hidroksit eklenerek depolimerize edilmiştir.
2. Bu çözelti ile kurutulmuş kaolinit karıştırılır, homojenizasyonu optimize etmek için damıtılmış su eklenir. Bu karışım bir polikondensli alüminosilikat üretmek için kapalı bir kalıp içinde 24 saat boyunca 10°C'de bırakılmıştır.

3. Hidroksil apatit, tri-kalsiyum fosfat veya bifazik HA-TCP geopolimer karışımına ilave edilir, homojen hale getirilir ve sertleştirme için tekrar kapatılır.

Alternatif bir yaklaşımda, Catauro ve ark., metakaolin bazlı geopolimerlerinin kemik oluşturu bileşenleri eklenmeden biyoaktivitesini araştırmışlardır. SBF'ye maruz kaldıktan sonra bu numunelerin yüzeyinde çok az miktarda hidroksiapatit oluşumu Na / Al oranlarına bağlı bulunmuş; 0.77 oranındaki örnek biyoaktif değildir, ancak oran 1.05'e yükseldiğinde, SEM / EDS tarafından apatit oluşumu gözlenmiştir [7].

Geopolimer sentezinde tek başına metakaolinin kullanılması dışında, bazı araştırmacılar harmanlanmış geopolimer üretmişlerdir. Kalsiyum hidroksit, cüruf ve küller gibi diğer kaynak materyaller, başlangıç malzemesi olarak metakaolin ile karıştırılmıştır. Bu kaynak materyaller, geopolimer matrisinde bir bağlayıcı ve dolgu maddesi olarak görev yapar. Örneğin, Alonso ve Palomo, metakaolin geopolimerlerinde kalsiyum hidroksit eklemişler ve kalsiyum hidroksitin nihai ürünler üzerinde bozulma etkisi olmadığını bulmuşlardır [8, 9]. Ayrıca Yunsheng ve ark. metakaolin geopolimerlerinde cürufun % 30'unun ilavesinin güç gelişimine katkıda bulunduğunu bildirmişlerdir. Cüruf % 50'den fazla katıldığında mukavemet azalmıştır [10]. Büyük cüruf taneleri nihai ürünün mekanik özelliklerini doldurmuş ve geliştirmiştir [11].

Martin ve diğ. iyi mekanik özellikler sağlayan, ancak biyo-uyumlulukları, hidroksil apatit (HA) ve trikalsiyum fosfat (TCP) ile iyi bilinen ek maddeler içeren geo-polimer bileşimlerini kullanmışlardır. Amaç, canlı doku ile uyumlu gözenekli geopolimerler yaratmak olmuştur. Saf HA ve TCP'nin yanı sıra her ikisinin bir karışımı da deneyler için alüminyum silikatlarda katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Gözenekliliği arttırmak ve numune pH'ını yaklaşık 7'ye düşürmek için, numuneler 500°C'ye ısıtılmıştır. Daha sonra tavşanlara yerleştirilmişler ve canlı dokuya maruz kaldıklarında malzemelerin davranışlarını analiz etmek için çeşitli zamanlarda bırakılmıştır. Sentezlenen geopolimerlerin tümü, enflamasyon veya kapsülleme etkilerine neden olmadan organizma tarafından kabul edilmiştir [12].

Pangdaeng ve ark. geopolimerin iyi biyoaktiviteye sahip olabileceğini kanıtlayan diğer araştırmacıdır. Geopolimerlerini beyaz Portland çimentosu ilavesi ile geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, kalsine edilmiş kaolin-beyaz Portland çimentosu geopolimeri biyomateryal olarak kullanılmak üzere araştırılmıştır. Aktivatör olarak

sodyum hidroksit ve sodyum silikat kullanılmıştır. İn vitro test, biyoaktivite karakterizasyonu için simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) ile yapılmıştır. 28 gün batırılmış numuneler yüzeyinde hidroksiapatit biyo-tabakasının oluşumu SEM, EDS ve XRD analizleri kullanılarak test edilmiştir. Sonuçlar, hidroksiapatitin morfolojisinin, kaynak malzeme bileşimi, alkali konsantrasyonu ve sertleştirme sıcaklığı tarafından etkilendiğini göstermiştir. Nispeten yüksek basınç dayanımlı kalsine edilmiş kaolin-beyaz Portland çimentosu geopolimeri, biyomateryal olarak kullanılmak üzere imal edilebilirliği gösterilmiştir. % 50 beyaz Portland çimentosu ve % 50 kalsine edilmiş kaolin ile karışım, 28 günlük sıkıştırılmış 59.0MPa'lık bir basınca sahiptir ve 28 günlük ıslatılmış numune yüzeyindeki hidroksiapatit biyo-tabakası açıkça belirgindir. Çalışma sonucunda geopolimerlerin in vitro biyolojik özellikleri açısından biyoaktivite ve biyouyumluluk gösterdiğini bildirmişlerdir [13].

Catauro ve ark. geopolimerlerin potansiyel biyomalzemeler olarak nitelendirdikleri çalışmalarında, su içeriği, sudan katı içeriğe ve sertleşme koşullarına kadar, Na-Al-Si arasındaki oranların sabit tutulduğu iki geopolimer formülasyonunun kapsamlı FT-IR, SEM / EDS ve X-Ray çalışmalarını sunmaktadır. Amorf matris, FT-IR spektrumları ile gösterildiği gibi tipik sodyum alüminosilikatlardır. Zeolitik fazların varlığı, malzemenin yüzeyinde XRD tarafından gözlemlenirken ana matris, amorf alüminosilikat fazları ile karakterize edilmiştir. Tüm bileşimlerin sıkıştırma mukavemeti 50 MPa'dan daha yüksek olmuştur. Biyoaktivitelerini incelemek için, incelenen materyallerin örnekleri simüle edilmiş bir vücut sıvısı (SBF) içine batırılmıştır. Sentezlenen geopolimerlerin biyoaktivitesi, SEM kullanılarak malzemelerin yüzeyinde bir hidroksiapatit tabakasının oluşturulmasıyla gösterilmiştir [14].

Başka bir çalışmada Pangdaeng ve ark., $CaCl_2$ ile yüzey işleminin kalsine edilmiş bir kaolin geopolimerinin biyoaktivitesini arttırdığını bildirmektedirler. Kalsine edilmiş kaolin, NaOH çözeltisi, sodyum silikat çözeltisi ve ısıyla sertleştirme, geopolimer hamurları oluşturmak için kullanılmıştır. İyon değiştirici ajan olarak $CaCl_2$ çözeltisi kullanılarak geopolimer numunelerine ıslatılmış-muamele yöntemi uygulanmıştır. Malzemenin biyoaktivitesi, in vitro test yönteminde simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) tarafından belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu

görüntüleri, sadece 3 gün süreyle SBF daldırma işleminden sonra işlenmiş geopolimer yüzeyinde yoğun bir apatit oluşumu göstermiştir. Sonuçta, $CaCl_2$ işlemi apatit çökmesini hızlandırarak ve pH değerindeki artışı yavaşlatarak basınç dayanımını ve biyoaktiviteyi arttırdığı gözlemlenmiştir [15].

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde tıbbi uygulama alanlarında cerrahlar, kemik kırılması veya kaza, kist, tümör ve diğer kemik hastalıklarından kaynaklanan eksiklik vakalarında uygulamaya yönelik yeni materyallere olan talebini artırmaktadır. Bu implantlar, organik ve inorganik çimentolar gibi çeşitli malzemelerden üretilip, ana özellikleri biyouyumluluk, mümkünse kemik rejenerasyonu ve mekanik yüklemeye dayanma kabiliyetidir.

Bu yüksek lisans tezinin temel amacı, yeni geliştirilmiş nanoyapılı kemik çimentosu ile ısı iyileştirmesi uygulayarak seramik protez/implant haline gelmiş biyomalzemeyi incelemektir. Numuneler, in vitro sentezlenmiş nano alumina parçacıklı ısı takviyeli veya takviyesiz kalsiyum hidroksit ve kalsiyum fosfat matrisleri de metakaolin ile esas alınarak oluşturulmuştur. Böylece, geopolimer matrislere dayalı kısmen bir kemik çimentosu üretimi yapılmıştır. Her iki tipte nano kompozit yeni kemik çimentolarının, yüksek mekanik özelliklere sahip olmaları ve bunların kemik ikameleri olarak hareket etmelerini sağlamaları beklenmektedir.

1.3 Hipotez

Nanopartiküller eklendikleri malzemelerin mekanik mukavemetleri üzerinde çoğunlukla olumlu etki gösterirler. Çalışmada kullanılan alumina nanopartiküllerin de geopolimer malzemenin dayanımını artırması beklenmektedir. Ayrıca metakaolin bazlı geopolimer numunelere kalsiyum bileşikleri de eklenerek mekanik özelliklere etkisi nanopartiküllerin etkisiyle kıyaslanmıştır. Bununla birlikte aynı kalsiyum bileşiklerinin malzemeye kattıkları biyoaktiflik özellikleri de gözönüne alındığında, ringer tablet solüsyonla uyumluluk incelenmesi amacıyla in vitro testlerle denenmiştir. Yapılan testlerde solüsyona alüminyum benzeri toksisite yaratacak elementlerin düşük ppm değerlerinde salınımı beklenerek ICP analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.1 Giriş

Geopolimerler, güçlü alkalilerle aktif hale getirilen saf alüminosilikat bir sisteme dayanan malzemelerdir. Bu malzemeler poli – sialatlara (silisyum-oksoalüminat ifadesinin kısaltılmışı) dayalı tetrahedral alüminat ve silikat ünitelerinden oluşur. Sumesh ve arkadaşları yakın bir zamanda bu malzemeler üzerinde kapsamlı bir derleme literatüre kazandırmışlardır [16].

Geopolimerler en çok çimento bağlayıcılarında ve yangından korunma amacıyla ısıya dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte günümüzde zarar görmüş hayvan kemiklerinin ikamesi veya onarılması için biyomalzeme olarak uygulamaları da mevcuttur [6] [12].

2009'dan beri her yıl, Temmuz ayında Fransa'da, Picardie Üniversitesi'ndeki Geopolimer Kampı geopolimer teknolojilerine yönelik en kapsamlı ve uluslararası konferans olarak gerçekleştirilmektedir [17].

2.1.1 Geopolimer Teriminin Tarihi

Profesör Joseph Davidovits ilk kez 1978'de geopolimer terimini ortaya koymuştur. Aslında geopolimer kimyasını oluşturan kalsiyum silikat hidrat ve alümina silikat faz sistemleri üzerine ilk kez 1950'lerde Glukhovsky ve Krivenko çalışma yapmışlardır. Bununla birlikte Fransa'da 1970 ve 1973 yılları arasında meydana gelen büyük yangınlar sebebiyle Profesör Davidovits, ismini kendisi jeokimya ve jeosentezden esinlenerek verdiği geopolimer malzemeler üzerine çalışmaya başlayarak 1979'da "geopolimer kimyası" terimini literatüre kazandırmıştır [18, 19]. Geopolimer malzemelerin oluşma süreci yine Davidovits tarafından inorganik malzemeler grubunda bildirilmiştir [20].

Geopolimerlerin ilk kullanımına ilişkin yapılan araştırmalarda Roma Mısır ve Babil uygarlıklarına kadar varan söylemler mevcuttur. Özellikle Mısır piramitlerinin geopolimerlerden yapılıp yapılmadığı konusunda hala anlaşmazlıklar olsa da, yapı

taşlarının ağ yapısının inorganik polimerlerin tanımıyla eşleştiği doğrulanmıştır [21].

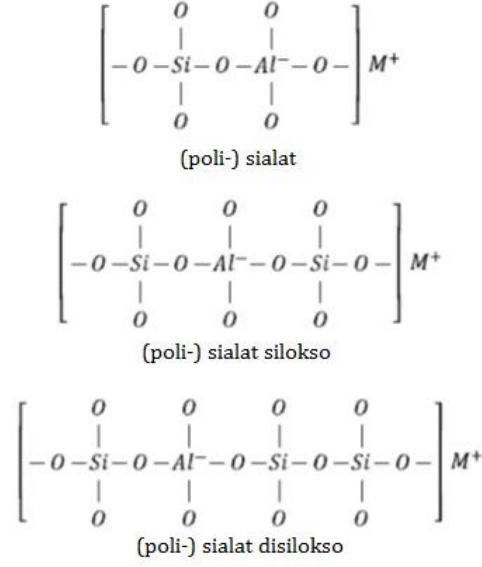
2.1.2 Geopolimerler Nelerdir?

Davidovits'e göre, geopolimerlerin oluşumu bir organik polimerin polikondensasyonuna benzer bir polimerizasyon prosesidir ve bu nedenle "geopolimerizasyon" olarak adlandırmıştır [22]. Geopolimerizasyon ekzotermik olduğundan ve genellikle ortam sıcaklıklarında gerçekleştiğinden, inorganik polimerlerin sentezi iyi mekanik özellikler elde etmek için ek enerji gerektirmez. Bununla birlikte, kuvvete ve dayanıklılığa ulaşmak için, kontrollü su içeriği ve yüksek alkalilik gibi özel koşullar gerekir.

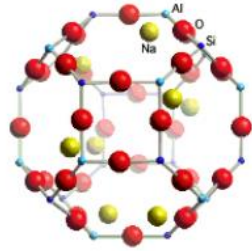
Ayarlama işlemi sırasında, IV kat koordinasyonunda Al^{3+} iyonlarıyla tetrahedral Si-O ve Al-O birimlerinden oluşan rastgele bir 3-D ağa sahip (poli-) sialatlar oluşturulur. Bu, ağ boşluklarında yer alan alkali (potasyum veya sodyum) ile dengelenen negatif bir yük oluşturur [22], [23]. Bir (poli-) sialatın ampirik formülü: $Mn [- (SiO_2)_z - AlO_2]_n$; "M" nin tek değerli bir katyon (örneğin potasyum, sodyum) anlamına geldiği wH_2O , "n", polikondensasyon derecesini belirtir ve "z", 1, 2 veya 3 değerlerini alabilir. Bazı (poli-) sialat yapılar, Şekil 2.1 ve 2.2'de şematik olarak gösterilmektedir [23] [24].

Ayar koşullarına bağlı olarak geopolimerler, hidrotermal koşullar altında veya ortam sıcaklıklarında sırasıyla kürlendiklerinde kristal veya amorf olabilirler [22].

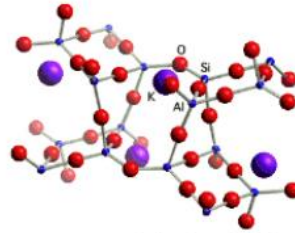
Kimya alanında özellikle geopolimer seramik malzemeler üzerinde çalışanlara göre geopolimer tanımı "... Standart basınç ve sıcaklıklarda kürlenirse geopolimer genellikle X-ışını amorf olmasına rağmen, ısıtma üzerine lösit veya kireç gibi kristalimsi seramik fazlara dönüşecektir." şeklindedir [23].



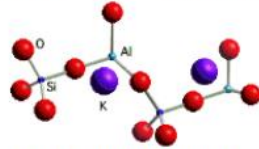
Şekil 2.1 (Poli-) sialat yapı birimleri [23]



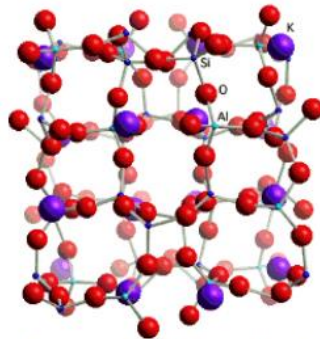
Sodyum Poli(sialat)
Sodalit Yapı Na-PS



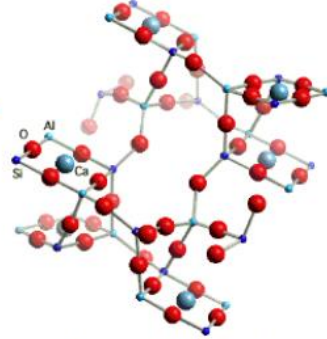
Potasyum Poli(sialat-disilokso)
Sanidin Yapı K-PSDS



Potasyum Poli(sialat)
Kalsit Yapı K-PS



Potasyum Poli(sialat-silokso)
Lössit Yapı K-PSS

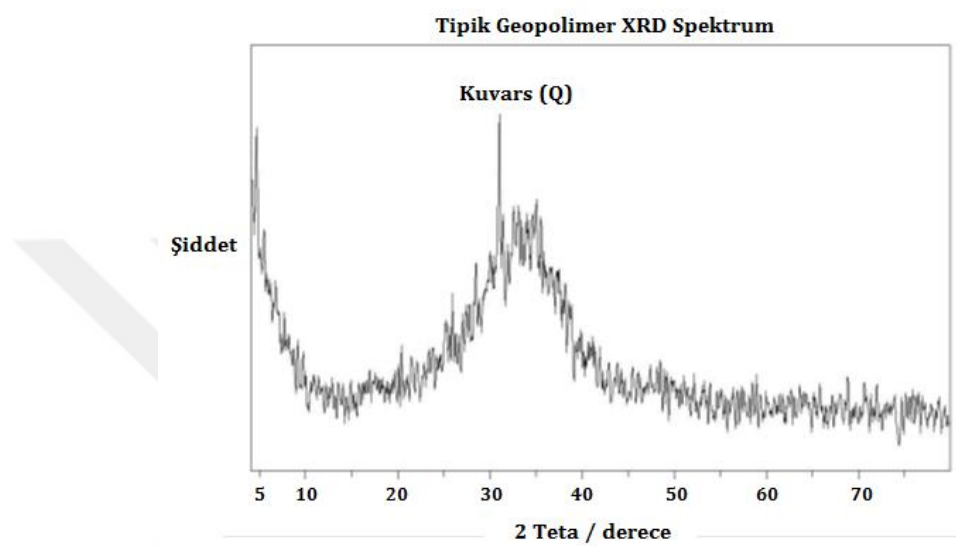


Kalsiyum Poli(disialat)
Anortit Yapı Ca-PS

Şekil 2.2 (Poli-) sialate ağ yapıları [24]

2.1.3 Geopolimerlerin Özellikleri

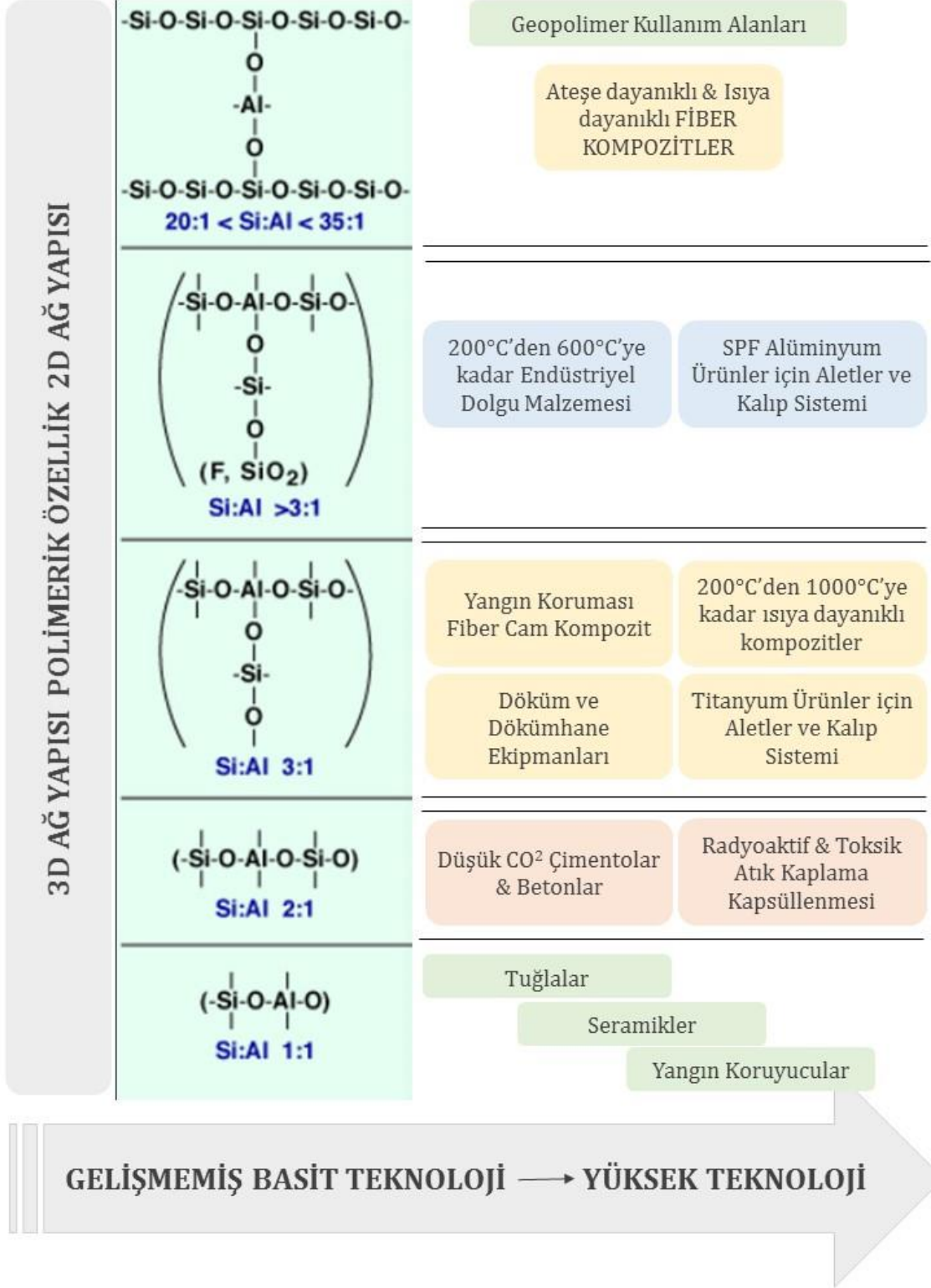
Ortam sıcaklıklarında sertleşen geopolimerlerin tipik bir özelliği, bunların x-ışını amorf olmalarıdır. İyileştirilmiş geopolimerlerin x-ışını kırınım desenleri normalde keskin tepe noktaları göstermezler, ancak yaklaşık 30 derece ~ 2 olan büyük bir kambur gösterirler. Tipik bir desen, Şekil 2.3'te gösterilmiştir. "Q" etiketli tepe noktası, bir tepken madde içindeki bir kirlilikten kaynaklanan bir kuvars tepedir.



Şekil 2.3 Bir geopolimerin tipik XRD spektrumu, Q; kuvars safsızlığı [25]

Ayrıca, iyi işlenmiş bir inorganik polimer içindeki silikon ve alüminyum 4 kat koordinasyon içinde olmalıdır. XRD, amorf malzemelerde atomların koordinasyon durumunu belirleyemediğinden, bu bilgiyi sağlamak için açılı eğirme (MAS NMR) ile katı hal nükleer manyetik rezonans spektroskopisi kullanılmalıdır [25].

Geopolimerler, Al: Si oranına göre çeşitli mikro yapılarla üretilebilir; yüksek alüminyum içerikler üç boyutlu yapılara ve yüksek silikon içerikli iki boyutlu çapraz bağlı yapılara yol açar. Çeşitli mikro yapılar nedeniyle, farklı mekanik ve fiziksel özellikler elde edilebilir. Dolayısıyla, geopolimerler çok çeşitli uygulamalar için yararlıdır (Şekil 2.4); ısıya dayanıklı malzemeler (1400 ° C'ye kadar) [24, 26, 27] ve sızdırmazlık malzemeleri veya kapsülleme malzemeleri olarak. Ayrıca, özellikleri nedeniyle, geopolimerler geleneksel plastıklara veya çimentolara iyi bir alternatif de sağlayabilirler [22, 28]. Daha yeni bir yaklaşım, geopolimerlerin biyomalzemeler alanında hayvanlara başarıyla implante edilen uygulamalarıdır [6, 12, 29].



Şekil 2.4 Geopolimerlerin uygulama alanları [24]

2.1.4 Geopolimer Özelliklerini Etkileyen Faktörler

Geopolimer özelliklerini etkileyen başlıca etkenler şöyledir:

- Kür sıcaklığı
- Kür süresi
- NaOH konsantrasyonu
- İçerdiği su miktarı

En önemli etkenlerden biri kür sıcaklığıdır. Geopolimerizasyon oda sıcaklığında başlayarak istenilen karışım sağlanınca 40–100°C sıcaklıklarda etüvde ısıtılarak, polimerizasyon süreci uzatılabilir. Üretilmesi planlanan geopolimer malzemesinin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinin büyük bölümü burada tamamlanır.

Geopolimer sentezinde kür işlemi, harcın alkali aktivasyon esnasında içerdiği su miktarının belirlenmesinde önem taşır. Ayrıca literatürdeki çalışmalara göre kür sıcaklığının reaksiyona hızlandırıcı etkisi olduğu gözlemlenmiştir [30, 31, 32].

Bazı araştırmacılara göre 4–48 saat ve 40–80°C sıcaklıklarda uygulanan kür, geopolimer sentezi için önemli koşullardandır. Daha yüksek kür sıcaklıklarında ise geopolimer mukavemetinin daha yüksek olacağı anlamına gelmemektedir. Araştırmacılar, optimum kür sıcaklığının 60°C olduğunu belirtmiştir. Oda sıcaklığı esas alındığında kür sıcaklığı arttıkça basma mukavemeti artacaktır. Fakat kür sıcaklığı 60°C'den daha fazla olursa dayanımın düştüğü gözlemlenmiştir [33].

NaOH konsantrasyonunun yüksek olması metakaolinin hızlı ve güçlü bir şekilde aktif hale gelmesini sağlar. Dolayısıyla NaOH konsantrasyonu artışıyla geopolimerizasyon hızı da artar.

Hammaddenin aktifleşmesi için alkali ortam yeterli olmaktadır fakat bu koşullarda su içeriğine bağlı olarak polikondenzasyon hızı değişebilir [34]. NaOH yüksek molaritede kullanıldığı takdirde (örneğin 12 M), çözünme ve hidroliz artacaktır fakat bu durum polikondenzasyona engelleyici etki gösterecektir [35].

2.1.5 Geopolimer Sentezinde Kullanılan Malzemeler

Literatürden elde edilen bilgiler ışığında geopolimer malzemelerin sentezinde sarf edilen tüm kimyasallar, ürünün polimer zincirine bağlıdır. Burada mekanizmanın meydana gelmesi için ortam bazik olmalıdır. Ayrıca çözünebilir malzemeler de kullanılmalıdır [36].

Si:Al oranına göre hammaddeler değişkenliklere sahiptir. Silisyumun alüminyuma oranı 1:0 olduğunda uçucu kül, Na ve K camları ve cam suyu içindeki SiO₂ küreleri elzemdir. Aynı oran 1:1 iken yapı kaolinittir ve hidrosodalit esaslı bir yapı oluşturur. Oran 2:1 olduğunda metakaolin uygundur. Eğer geopolimerleşme reaksiyon ortamı Na⁺ elementi ile zenginse, geopolimer üründe yapı nefelin ve albit ağ yapısındadır. K⁺ bakımından zengin ise ağ yapısı kalsilit ve lösit halinde kristallenir. Burada oran 1, 2, 3 olduğunda kalsiyum bazlı ürünlerde tobermorit veya gehlenit gibi fazlar meydana getirir. Kalsiyum hidroksit, metakaolinle kullanılarak yapıların oluşması sağlanır. Ayrıca fırın cürufu, uçucu kül gibi Ca⁺²'ce zengin malzemeler de uygundur.

Silisyum ve alüminyumun oranı 1 ile 5 arasında ise poli (sialat-multisilokso) yapısı için mika benzeri tabakalı silikatlar, çerçevesi silikatlar, sodalit benzeri ağ yapılı silikatlar tercih edilir. Aynı oran 5'ten büyük ise; silika esaslı geopolimer için alkali karbonatlar veya feldispatik kum kullanılmaktadır.

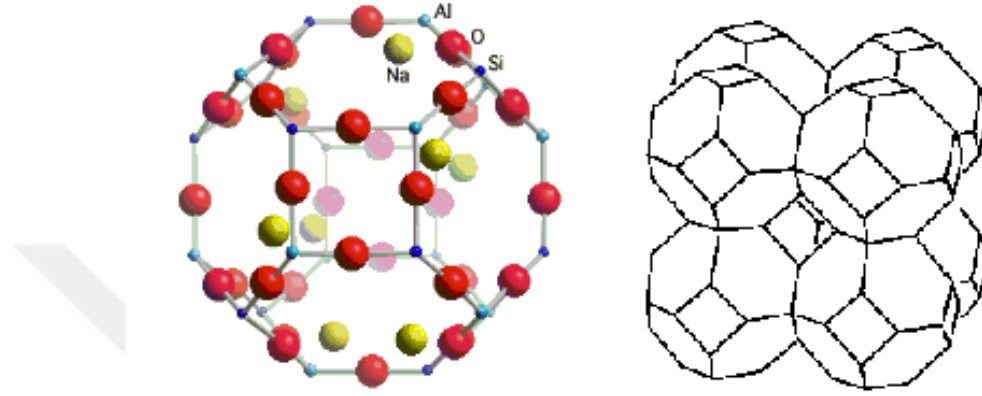
Bu malzemelerin kökeninin çeşitliliği üç kategoriye ayrılmaktadır: doğal minerallerden oluşan birincil hammaddeler, endüstriyel atıklar ile yan ürünler olan ikincil hammaddeler ve doğal kökenli atıklar ile yan ürünlerdir. Sektör tarafından henüz yaygın olarak kabul edilmemesine rağmen, geopolimerizasyon gelecekte değerli bir atık geri dönüşüm teknolojisi olma potansiyeline sahiptir.

Geopolimer üretimi için yüksek silikonlu ve alüminyum içerikli çeşitli malzemeler kullanılmaktadır. Hammaddeler arasında doğal mineraller, kalsine killer, endüstriyel atıklar ve uçucu kül, cüruf, kırmızı çamur veya atık cam gibi yan ürünler veya bu malzemelerin karışımları bulunur. Hammaddelerin seçimi ve hazırlanması, son geopolimer ürünlerinin özelliklerini belirler.

Bununla birlikte fosfat bazlı geopolimerlerin sentezinde, Alüminyum, bor, magnezyum ve çinko fosfat gibi bileşikler kullanılmaktadır [37].

2.2 Geopolimer Terminolojisi

Geopolimerin molekül yapısı incelendiğinde, siliko – alüminat bağları tanımlamak üzere silikon – okso alüminat'ın kısaltması olan polisialat terimi kullanılmaktadır. SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral moleküller sıklıkla sodalit bir ağa benzetilen sialat ağını oluşturmak için oksijen atomlarını paylaşan biçimde bağlanmaktadır [38].



Şekil 2.5 Sodyum - poli(sialat) sodalit yapısı [38]

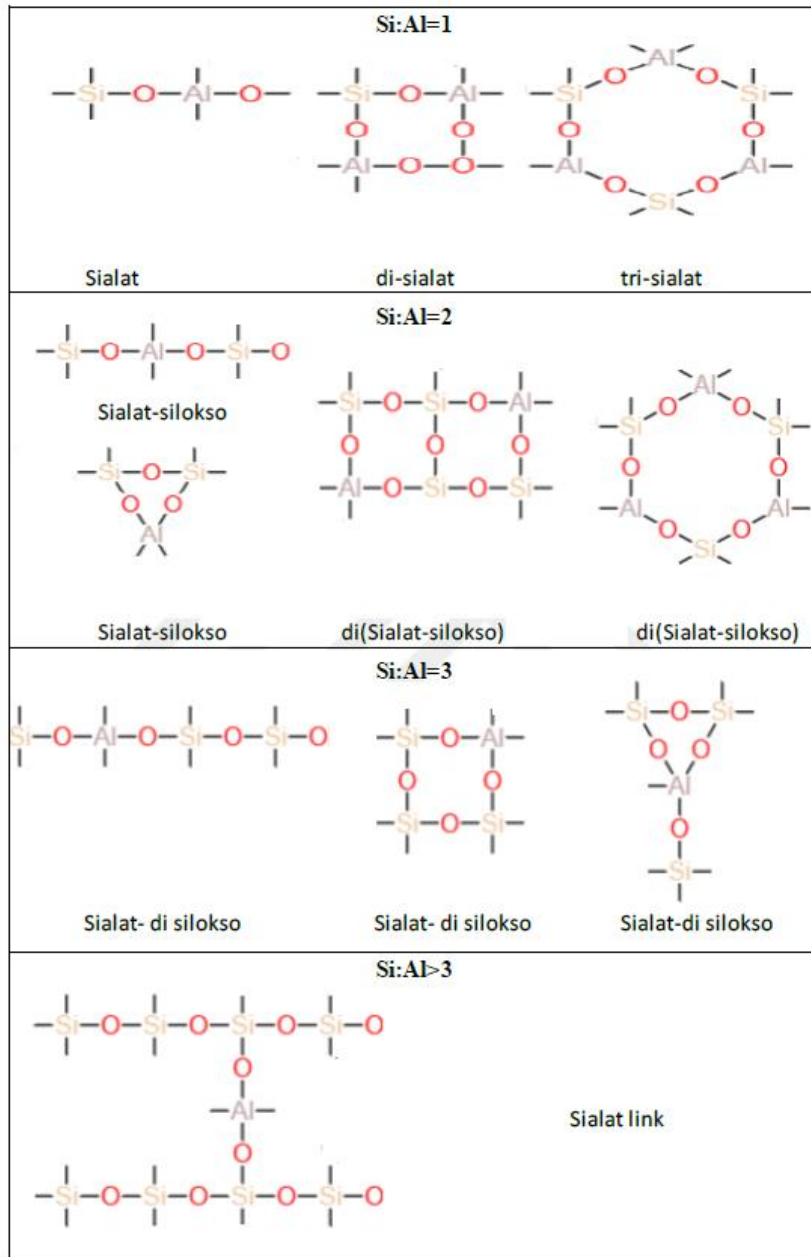
Genellikle reaksiyon için potasyum (K^+) veya sodyum (Na^+) iyonları seçilir, ancak lityum (Li^+), kalsiyum (Ca^+), baryum (Ba^+), amonyum (NH_4^+) ve hidronyum (H_3O^+) gibi diğer iyonlar da kullanılmıştır [39].

Yüksek enerjili düzensiz bazı sistemlerde Al-O-Al bağlantılarının mümkün olduğu gösterilmiştir fakat geopolimerizasyonun doğası bu tür bağlantıları olası kılmamaktadır [40]. Al-O-Al bağının olmadığından, kalan olası bağlanma kombinasyonları Si-O-Si ve Si-O-Al şeklinde olacaktır. Bu moleküllerin kimyasal kombinasyonlarına dayanarak poli (sialat), poli (sialat-silokso) ve poli (sialat-disilokso) tanımları belirlenmiştir.

Tablo 2.1'de özetlenen bu üç yapı, kısaltmalarıyla birlikte, artan silis-silis bağı oluşumlarıyla gösterilmektedir [40]. Oluşan yapıların da kimyasal yapıları ise Şekil 2.6'da özetlenmiştir:

Tablo 2.1 Davidovits tarafından önerilen geopolimer tanımlamaları [40]

| İsim | Kısaltması | Kimyasal Yapısı |
|-------------------------|------------|------------------------|
| Poli (sialat) | PS | (-Si-O-Al-O) |
| Poli (sialat-silokso) | PSS | (-Si-O-Al-O-Si-O) |
| Poli (sialat-disilokso) | PSDS | (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O) |



Şekil 2.6 Geopolimer zincir yapıları – oligomer türleri [36]

2.3 Geopolimer Mekanizması

1979'da US Patent 4.349.386 numaralı patentte Joseph Davidovits tarafından metakaolin bazlı mekanizma bildirilmiştir. [19] Bu tanıma göre polimer malzeme, 4-6 mohs sertliğindedir. Yüzey düzgünlüğü oldukça yüksek olan bir mineraldir. Termal stabilitesi vardır. Sentetiktir. Ayrıca bahsedilen polimerlerin bağlayıcı olarak da kullanıldıkları bilinmektedir. Bu mineral inorganik polimerler; $M_n[(-Si-O_2)_z-Al-O_2-]_n \cdot wH_2O$ şeklinde ampirik bir formülle gösterilen poli sialatlardır.

Ampirik formül formatında tanımlanan harf şeklindeki gösterimlerden z; 1,2 yahut 3'tür. M simgesi K ve Na gibi tek değerlikli katyonlardandır. n; poli-kondenzasyon derecesidir.

Sıcaklığın fonksiyonu olan polikondenzasyon reaksiyonlarında ısınma süresi de önem göstermektedir. Geopolimer oluşumu, kısmen veya tamamen amorf alüminosilikatları üç boyutlu polimerik ağlara dönüştüren kimyasal reaksiyonu içerir. Geopolimerizasyon reaksiyonu ekzotermiktir. Tepkimenin sıcaklığı 25°C (oda koşullarında) olursa polikondenzasyon tepkimesinin alacağı vakit 15 saatten de uzun sürecektir. Reaksiyon 50°C olduğunda bu süre 4 saati bulacaktır. Burdan yola çıkarak polikondenzasyon tepkimesinde sıcaklık 85°C'ye yükseldiğinde ise süre 1,5 saat ve 95°C'de ise yaklaşık 30 dakika olacaktır [20]. Geopolimer sentezinde farklı hammaddeler ile tepkime mekanizmaları tanımlanmıştır [28]. Metakaolin gibi özellikle en bilindik kullanımı olan hammadde ile sentez yapılması halinde geopolimerizasyon oluşum süreci;

- Alkali depolimerizasyon
- Orto sialat $(OH)_3-Si-O-Al(OH)_3$ molekül oluşumu ve
- Polikondenzasyon

Şeklinde 3 kademede tamamlanır [41].

2.4 Geopolimerlerin Kullanım Alanları ve Uygulamaları

Geopolimerin geniş ölçekte bakıldığında ilk ve en önemli uygulamaları, yangından korunma amacıyla üretilen yapı malzemeleri üzerindedir. Davidovits ve Latapie, 1970-1973 yılları arasında Fransa'da meydana gelen feci yangınlardan sonra yanıcı olmayan malzemeler üzerinde geniş bir araştırma başlatılmıştır [42]. Davidovits ve

Legrand'ın araştırmaları sonucunda, 1970'lerin ortalarında geopolimer kaplamalı sunta paneller içeren yangına dayanıklı ilk yapı malzemeleri üretilmiştir. Böylece geopolimer endüstrisi başlamıştır [42]. Devam eden araştırmalar neticesinde, malzemelerde gelişmeler gözlenmiştir ve uygulamalar ısı yalıtımı alanında genişletilmiştir.

Geopolimer uygulamalarında malzemelerin sadece ısıya dayanıklı olmalarından yararlanılmamıştır. Ürünlerin aynı zamanda oldukça gözenekli oluşundan kaynaklanan hafif yapılarından da yola çıkılarak çalışmalara geniş bir yelpazede devam edilmiştir. Bu özellikleriyle geopolimerler, seramik ve kompozit malzemelerde üzerinde geliştirilerek havacılık uygulamalarında, depolama için duvar yalıtımı ve bazı otomotiv parçalarının üretiminde kullanılmıştır [43]. Bu uygulamaların yanı sıra, hızlıca sertleşmeleri ve dört saat içinde yüksek basınç mukavemeti gösterdiklerinden, otoyol ve pistlerin onarımı için özel geopolimer betonlar kullanılmıştır [44]. Aynı şekilde geopolimerler yapı ve bina uygulamaları için de kullanılmaktadır. Taş, tuğla veya betondan yapıların onarımı için esnek inorganik polimer elyaf kompozitler kullanılabilir. Bu tür elyaf kompozitler, mevcut köprüleri ve diğer binaları güçlendirmek şimdiye kadar Japonya ve Amerika'da ve hatta tehlikeli alanlarda ve yeni inşaatlarda da kullanılmaktadır [45]. Diğer bir önemli uygulama alanları ise atık kaplamalarıdır. Ağ yapılarında ağır metalleri ve radyoaktif maddeleri tutan geopolimerleri sentezlemenin mümkün olduğu bildirilmiştir [42] [43] [44].

Hem bilimsel hem de endüstriyel çalışmalar ışığında geopolimer malzemelerin uygulamalarını özetleyecek olursak;

- Çimento sektöründe çimento bağlayıcısı olarak,
- Seramik sektöründe ileri teknoloji seramiklerin eldesinde,
- İnşaat sektöründe yangına dayanıklı malzemelerde ve düşük maliyetli bina teknolojilerinde,
- Uçak ve savunma endüstrisinde,
- Yapı kimyasalları sektöründe ısı yalıtım köpüklerinde, refrakter yapıştırıcılarda ve hibrit inorganik – organik malzemelerde,
- Tıbbi medikal ürün sektöründe, biyoteknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır.

3.1 Malzemeler

3.1.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Metakaolin: Hammadde olarak kullanılan malzeme, Yıllar Madencilik Dış Tic. Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir. Geopolimer numuneler, kalsine edilmiş kaolin kili yani metakaolin kullanılarak sentezlenmiştir. Hammaddenin içeriğinde %59.8 oranında silisyum oksit ve %35.2 ile aluminyum oksit bulunmaktadır. Temin edilen metakaolin hammaddesine x-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) enstrümantal karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır.

Tablo 3.1 Sodyum silikatın fiziksel özellikleri [46]

| Analiz Adı | Analiz Değeri |
|---------------------|---|
| Görünüş | Renksiz Sıvı |
| Yoğunluk | 1.35 g/cm ³ (20 °C) 1.296 - 1.396 g/m (20 °C) |
| Kaynama Noktası | >100 °C (1013 hPa) |
| pH Değeri | 11.0 - 11.5 (50 g/l, H ₂ O, 20 °C) |
| % Na ₂ O | 7.5 - 8.5 |
| % SiO ₂ | 25.5 - 28.5 % |

Sodyum Silikat (Cam Suyu): Merck marka solüsyon Gül Laboratuvar Cihazları ve Kimyevi Maddeleri firmasından temin edilmiştir. Metakaolin esaslı geopolimer

numunelerin alkali aktifleştirilmesi sodyum silikat ile sağlanmıştır. Deneyde kullanılan bu solüsyonun fiziksel özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Sodyum ve Potasyum Hidroksit: Katı granül formda alkali kaynağı olarak kullanılan kimyasallar da yine Güllab’dan temin edilmiştir.

Kalsiyum Hidroksit ve Kalsiyum Fosfat: Bu çalışmada geopolimerlere katkı malzemesi olarak kullanılan bu kimyasallar da yine Güllab’dan temin edilmişlerdir.

Alumina Nanopartikülleri: Bu çalışmada geopolimer bünyesinde incelenmek üzere Nanografi Nano Technology firmasından temin edilen alüminyum oksit nano tozları kullanılmıştır. Numunelerin mekanik dayanımını incelemek amacıyla kullanılan nano alumina kimyasalının bazı teknik bilgileri Tablo 3.2’de gösterilmektedir [47].

Tablo 3.2 Alumina nanopartiküllerin teknik özellikleri [47]

| Analiz Adı | Analiz Değeri |
|--------------------------|-----------------------|
| Saflık | % 99.5 + |
| Renk | Beyaz |
| Ortalama Partikül Boyutu | 78 nm |
| Tane Büyüklüğü | 27 nm |
| Spesifik Yüzey Alanı | >20 m ² /g |
| Morfolojisi | Küresel |
| Kristalografik Yapı | Rombohedral |

Geopolimer üretim prosesi, hammadde metakaolinin, alümina silikat ile alkali ortamdaki reaksiyonu esasına dayanır [48]. Kullanılan sodyum ve potasyum hidroksit alkali aktivatörler, hammaddedeki alümina ve silikanın çözünmesiyle, sentez reaksiyonunda büyük rol oynarlar [48, 49]. Bu çalışmada metakaolinden elde edilen geopolimerler literatürden edinilen klasik yöntemiyle hazırlandı.

3.1.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada geopolimer numunelerin karakterizasyon ve analizlerinde farklı cihazlardan yararlanılmıştır. Basma dayanımı ölçümleri Şekil 3.1’de gösterilen Mohr Federhaff AG Universal çekme basma cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 Mukavemet deneylerinin yapıldığı çekme basma cihazı

Deneylerin karakterizasyon analizleri YTÜ Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından aşağıda verilen görsellerdeki cihazlarla yapılmıştır.



Şekil 3.2 X-ışını floresans spektrometresi (XRF) cihazı,
PANalytical MiniPal 4 EDXRF [50]



Şekil 3.3 X-ışını difraktometresi (XRD) cihazı,
PANalytical X'Pert Pro powder [50]



Şekil 3.4 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) cihazı,
PerkinElmer - Spectrum 100 [50]



Şekil 3.5 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometre (ICP-OES) cihazı
Shimadzu ICPE-9000 Plasma Atomic Emission Spectrometer [50]



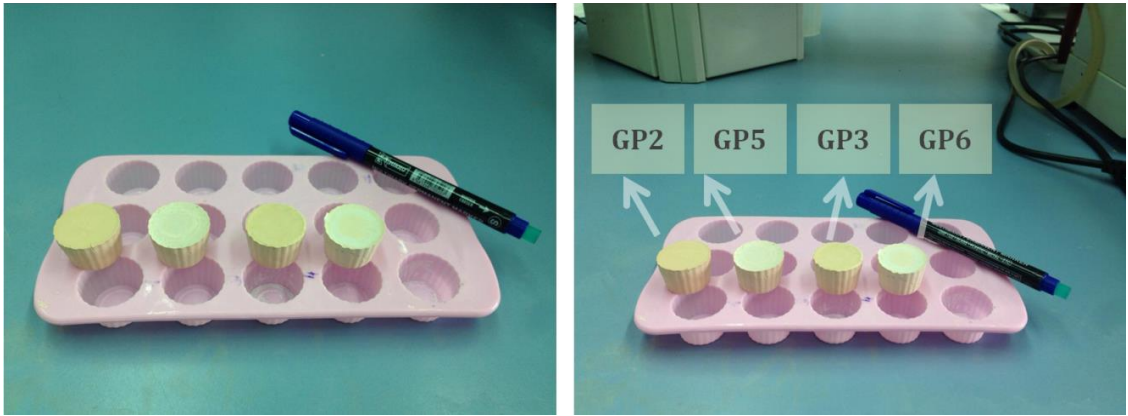
Şekil 3.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı,
Zeiss EVO® LS 10 [50]

3.2 Yöntem

3.2.1 Geopolimer Sentezi

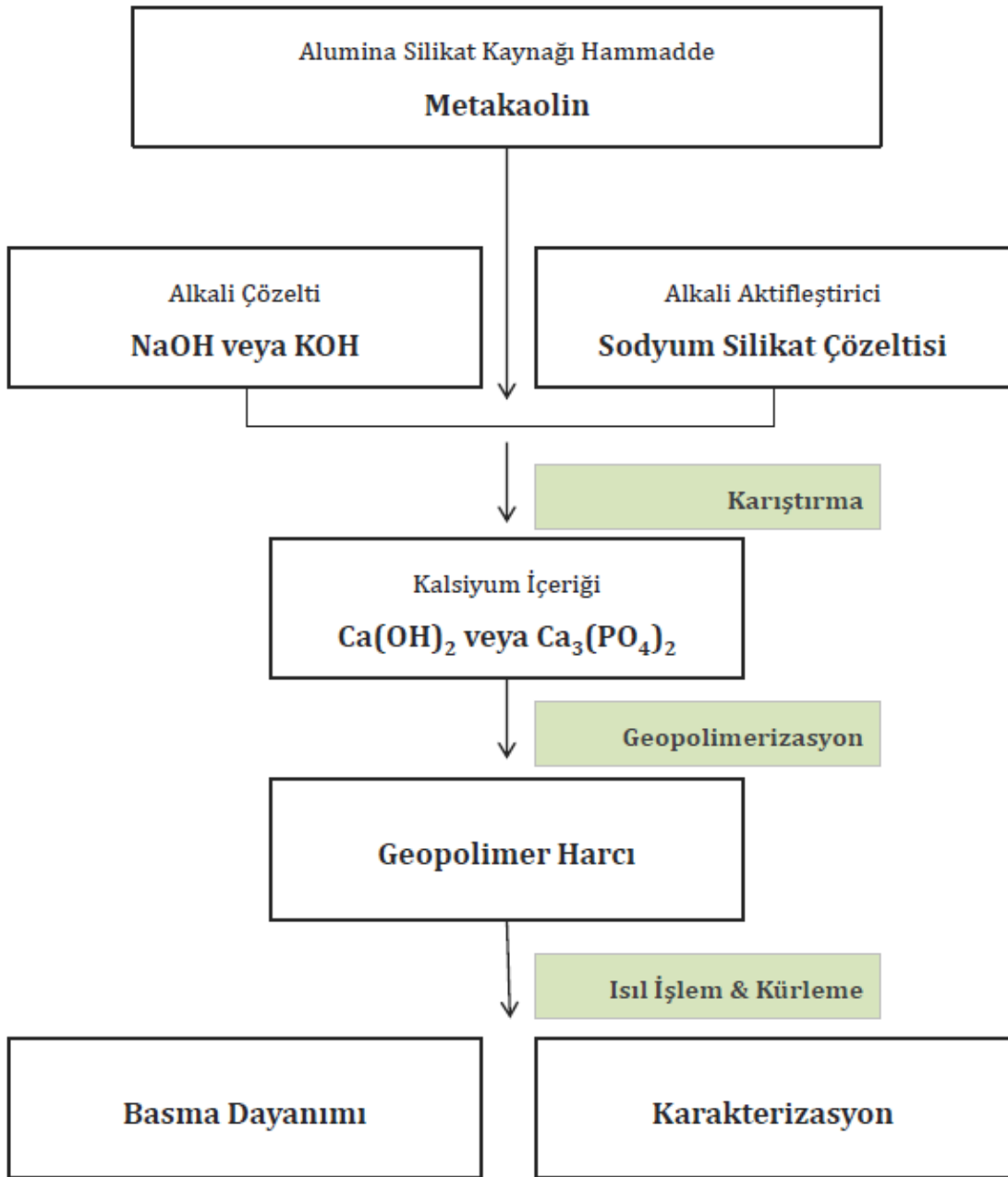
Deneyisel çalışmalarda numunelerin üretimi, katı; toz veya granül haldeki numunelerin tartımı ile başlar. Tartım, önce metakaolin hammaddesinden ve bunu takiben kalsiyum içeren bileşiklerin uygun miktarlarından alınır. Granül olarak temin edilen sodyum ve potasyum hidroksit tuzları hızlıca tartıldıktan sonra saf su içinde çözündürülür. Bu tuzlu su karışımlarına, belirlenen oranlarda sodyum silikat solüsyonu ilave edilir ve yaklaşık 5 dakika karıştırıldıktan sonra aynı karışımlara metakaolin eklenir. Homojenizasyon sağlandıktan sonra kalsiyum bileşikleri malzemeye eklenir. Bir kısım geopolimer numunesine belirli miktarlarda kalsiyum hidroksit ve bir kısım numuneye ise kalsiyum fosfat ilave edilmiştir. Nihai hali için yaklaşık 15 dakika karıştırılarak harcın homojenizasyonu sağlanmıştır.

Kalıplara döküm işleminde 30 mm çap ve 20 mm yükseklikteki silikon kalıplar iyice temizlenip yağlanmıştır. Kalıplara dökülen numuneler hava boşluklarını engellemek amacıyla sarsma cihazında sıkıştırılmıştır. 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilen numuneler, kalıptan çıkarılmalarıyla, kür havuzunda 3, 7 ve 28 gün bekletilmişlerdir. Kürleme günleri sonunda basma dayanımı deneyleri yapıp en uygun karışım dizaynları belirlenmiştir.

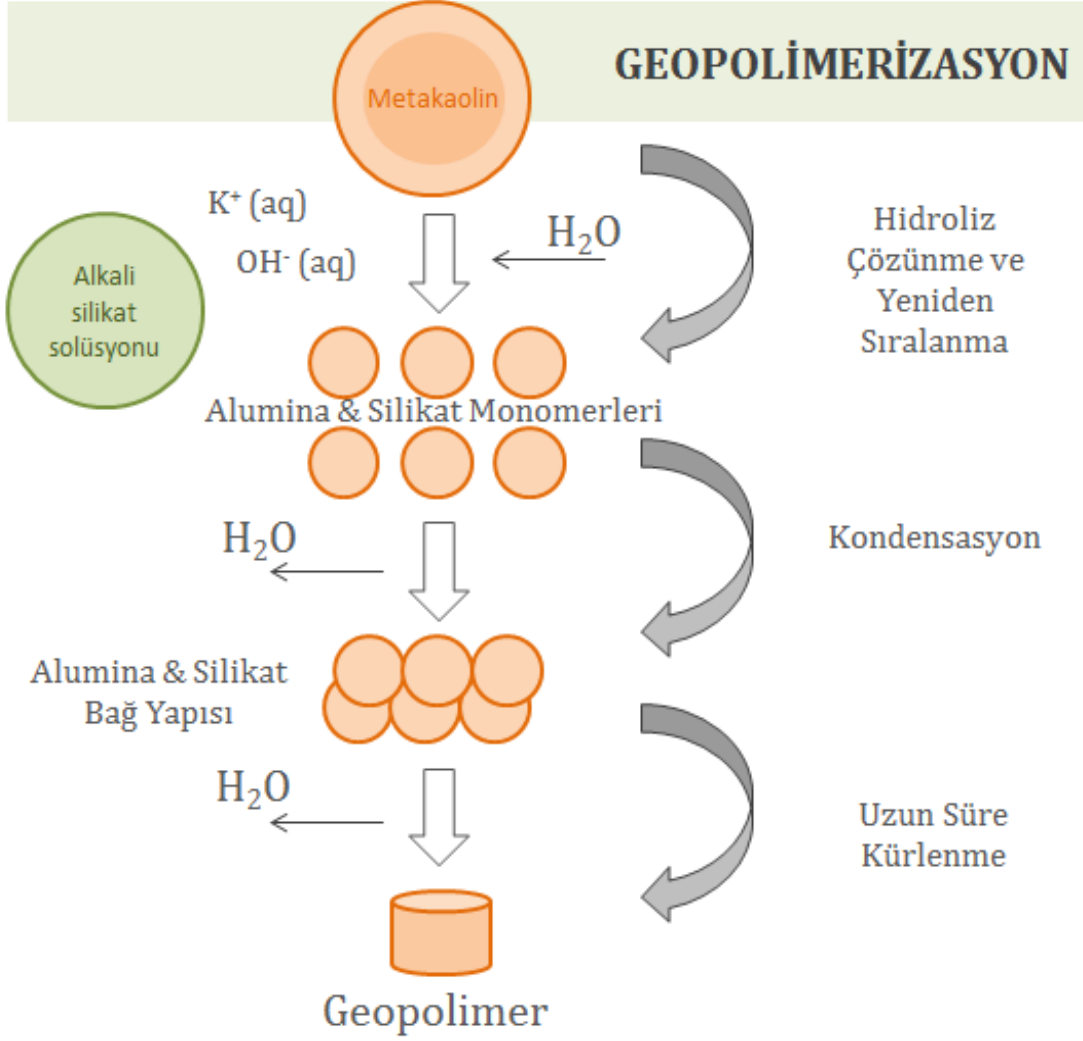


Şekil 3.7 Farklı içeriklerdeki tam kürlenmiş geopolimer numuneler

Geopolimer hazırlığının şematik olarak gösterimi Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Ayrıca geopolimer harcı oluşumunda gerçekleşen geopolimerizasyon sürecinin de akım şeması Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.8 Geopolimer üretimi için akış şeması [51]



Şekil 3.9 Geopolimerizasyon akış şeması [52]

3.2.2 Enstrümantal Karakterizasyon Çalışmaları

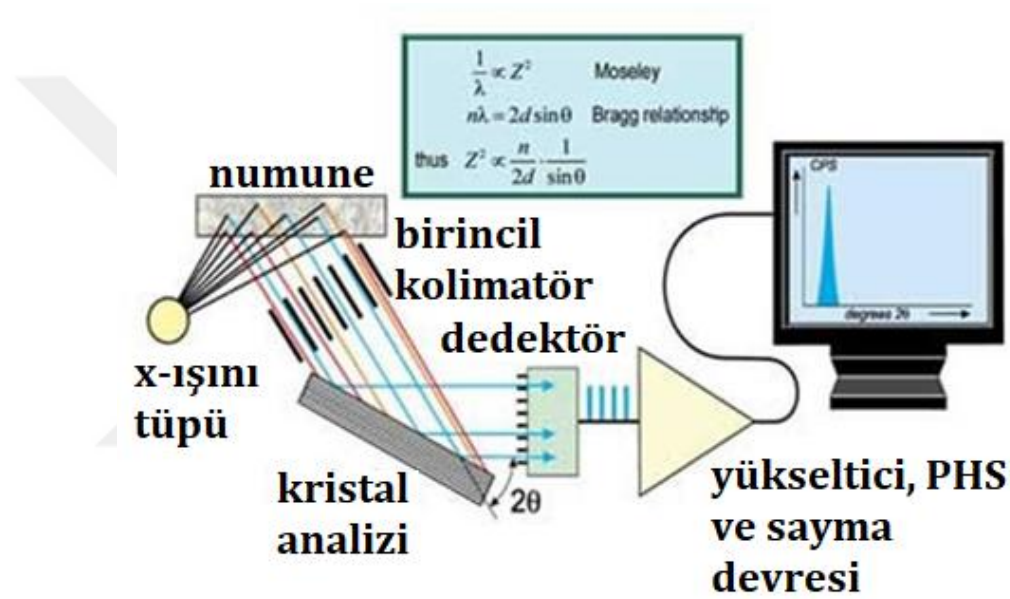
- X-Işını Floresans (XRF) Analizi:

XRF, elektronların atomik orbital konumlarından değiştirildiği ve belirli bir elementin karakteristiği olan bir enerji patlaması bırakan bir işlem olan x-ışını floresansının kısaltmasıdır. Bu enerji salınımı daha sonra dedektör tarafından XRF cihazına kaydedilir; bu da enerjileri elemente göre sınıflandırır [53].

X ışını floresansı (XRF), birçok numune tipinde kimyasal bileşimi net bir şekilde ortaya koyan çözümsel bir yöntemdir. Bu yöntem ayrıca tabakaların ve kaplamaların kalınlığını da incelemeye olanak sağlamaktadır. Oldukça geniş yelpazedeki elementlerin ppm bazında konsantrasyonlarını gösterebilir [54].

XRF analizi, yüksek hassasiyet ve doğruluğu basit, hızlı numune hazırlama ile yapılan güçlü bir tekniktir. Ayrıca XRF analizi ile bir numunedeki hem kalitatif hem de kantitatif (sayısal) bilgiler sunar [53, 54].

XRF, optik emisyon spektroskopisi (OES), ICP ve nötron aktivasyon analizine (gama spektroskopisi) göre bu açıdan benzer bir atomik emisyon yöntemidir. Bu tür yöntemler, numunedeki enerjilendirilmiş atomların yaydığı "ışığın" dalga boyunu ve yoğunluğunu (bu durumda X ışınları) ölçer. XRF'de, bir X-ışını tüpünden bir birincil X-ışını ışını ile ışınlama, numunedeki bulunan elementlerin karakteristiğine özgü ayrı enerjilere sahip floresan X-ışınlarının salınmasına neden olur.



Şekil 3.10 XRF çalışma prensibi [55]

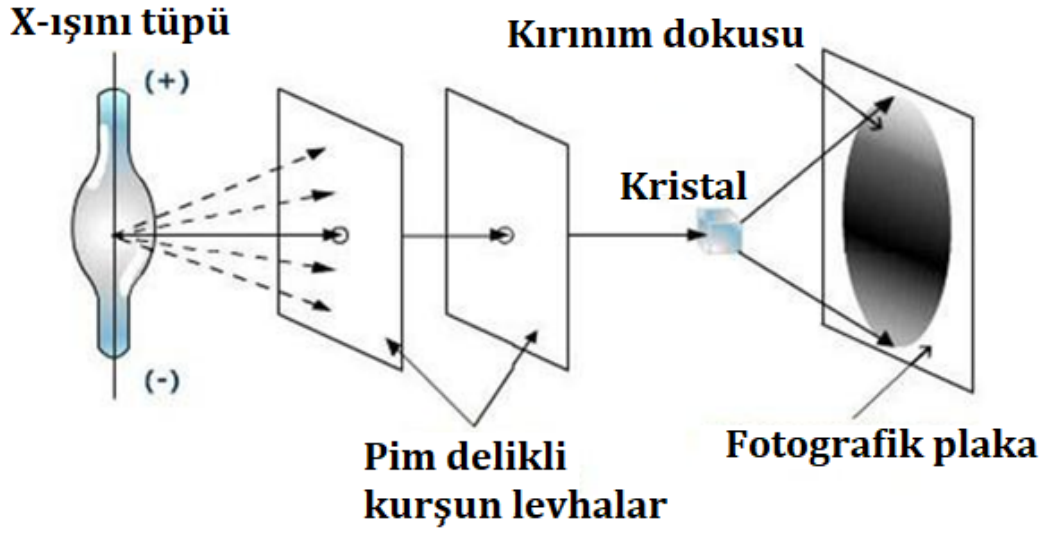
Bu yöntem PANalytical MiniPal 4 EDXRF cihazı ile hammadde olan metakaolin bileşiminin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

- **X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi:**

X ışını toz kırınımı (XRD), kristal yapıdaki malzemenin fazını göstermek üzere kullanılan, kısa sürede sonuç veren analitik bir tekniktir ayrıca hücre ebatları konusunda veri sağlar [56]. Analiz edilen malzeme ince öğütülmüş, homojenize edilmiş ve ortalama kütle bileşimi belirlenmiştir.

X-ışını kırınımı kimyasal, biyokimyasal, fiziksel, malzeme ve mineralojik bilimlerde geniş ve çeşitli uygulamalara sahiptir. X ışını kırınımı, atomları ve elektron dağılımlarını gösteren, atomik seviyede çözünürlüğe sahip bir mikroskoba

benzerdir. Ek olarak, bu yöntemler inorganik, organik veya biyolojik olan tüm malzemelerin özelliklerinin çalışılmasında uygulanabilir.



Şekil 3.11 XRD çalışma prensibi [57]

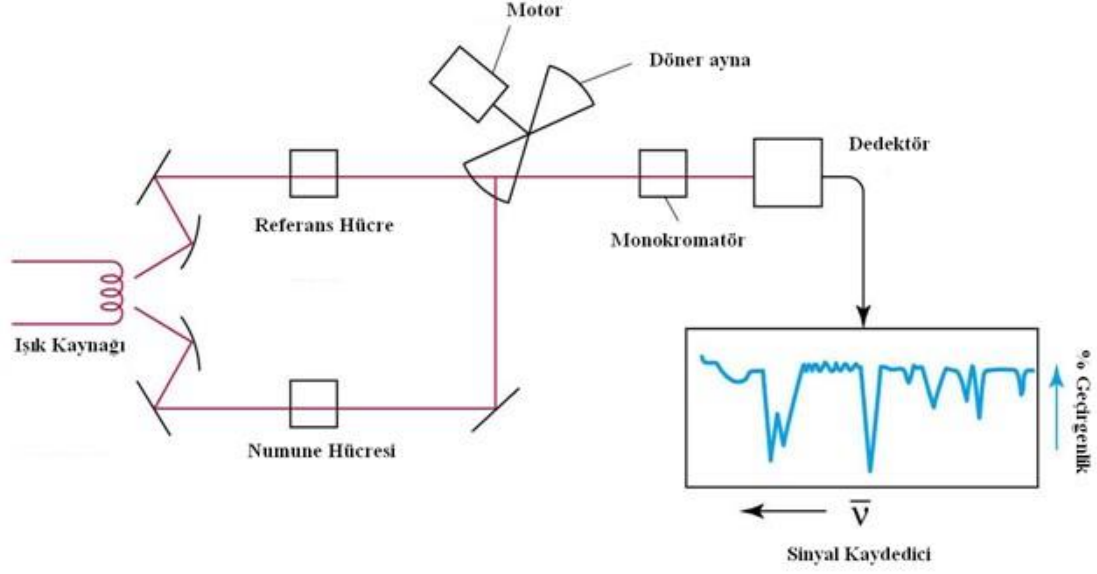
XRD analizi hammadde metakaolin ve geopolimer numunelere uygulanmıştır. Bu yöntem PANalytical X'Pert Pro powder cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda cihaz $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ tarama alanında, 0.033° 2θ adım uzunluğunda, 30.48 saniye tarama adım süresinde ve $K\alpha_1$ dalga boyu bakır ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) özellikleri ile çalışılmıştır.

- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi:

Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi, genellikle FTIR Analizi veya FTIR Spektroskopisi olarak adlandırılır. Bu kızılötesi spektroskopisi yöntemi, organik, polimerik ve bazı durumlarda inorganik malzemeleri tanımlamak için kullanılır. FTIR testi numuneleri taramak ve bağ özelliklerini gözlemlemek için kızılötesi ışığa dayanır [58].

FTIR analiz hizmetleri, bilinmeyenler olduğunda, bileşikleri ve analiz edilen genel malzeme türünü tanımlayabilir. Bu teknik, bazı inorganik numunelerin saflığını değerlendirmek için kullanılır ve polimer bileşiminin tanımlanması için oldukça güvenilirdir [58].

FTIR analizi başlamadan önce, numune zayıflatılmış toplam yansıma (ATR), Nujol veya başka bir teknik kullanarak test için hazırlanır. Bir absorpsiyon spektrumu elde etmek için yeterli minimum miktarda numune gereklidir [58].



Şekil 3.12 FTIR çalışma prensibi [60]

FTIR Spektrometresi, numune malzemesinin kimyasal bağlarını ve moleküler yapısını gösteren absorpsiyon spektrumları şeklinde bir grafik oluşturur. Bu emme spektrumu, mevcut bileşenleri temsil eden zirvelere sahiptir. Bu soğurma tepeleri, fonksiyonel grupları gösterir (örneğin, alkanlar, ketonlar, asit klorürler).

Farklı bağ türleri ve dolayısıyla farklı fonksiyonel gruplar, farklı dalga boylarındaki kızılötesi radyasyonu emer [59].

Analitik spektrum daha sonra bileşenleri tanımlamak veya bilinen malzemeler için kataloglanmış spektrumları kullanarak bilinmeyen malzemeler için “en iyi eşleşmeyi” bulmak için bir referans kitaplık programında yada literatür verileri ile karşılaştırılır. Bu yöntemle yapılan çalışmaların literatürle uyumlu olması önem arz etmektedir. Literatür incelendiğinde Tablo 3.3’te verilen sonuçlar göze çarpmaktadır [61, 62].

Tablo 3.3 Literatürden edinilen FTIR analizi için absorpsiyon bantları [61, 62]

| Absorpsiyon Bantları | Yorumları |
|--------------------------------|---|
| 3450 and 1640 cm^{-1} | Hidrasyon suyu, H-O-H |
| 1450 and 1420 cm^{-1} | NaCO_3 , K_2CO_3 |

| | |
|------------------------------|------------|
| 990 and 970 cm ⁻¹ | Al-OH |
| 875 and 865 cm ⁻¹ | Al-O, Si-O |
| 710 and 690 cm ⁻¹ | Al-O-Si |

- İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) Analizi:

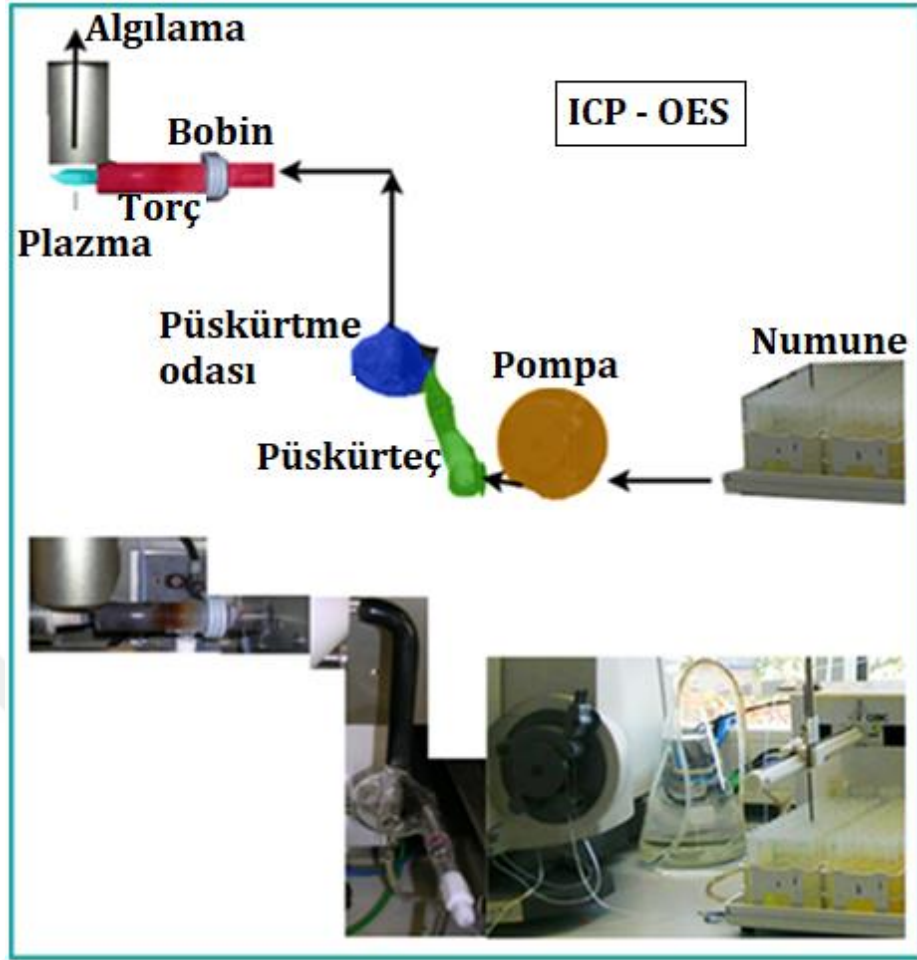
ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma) Spektroskopi, kimyasal numuneleri analiz etmek için elementleri tespit etmek ve ölçmek için kullanılan analitik bir yöntemdir. İşlem, bir numunenin, genellikle argon gazından yapılan, aşırı sıcak bir plazma ile iyonlaşmasına dayanır [63]. İndüktif Olarak Bağlanmış Plazmanın kısaltması olan ICP, optik emisyon spektrometresi yöntemlerinden biridir.

Plazma enerjisi dışarıdan bir analiz örneğine verildiğinde, bileşen elementler (atomlar) uyarılır. Uyarılan atomlar düşük enerji pozisyonuna döndüğünde, emisyon ışınları (spektrum ışınları) serbest bırakılır ve foton dalga boyuna karşılık gelen emisyon ışınları ölçülür.

Element tipi, foton ışınlarının konumuna göre belirlenir ve her bir elementin içeriği, ışınların yoğunluğuna göre belirlenir [63]. Geopolimer numunelerin Ringer tablet solüsyonu içinde bekletilmesi ile gerçekleştirilen deney sonucunda bu sıvının içeriğindeki Al, Ca, K, Na ve Si elementlerinin tayini Shimadzu ICPE-9000 Plazma Atomic Emission Spectrometer cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen kantitatif sonuçlar bölümünde tablolarla verilmiştir.

- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi:

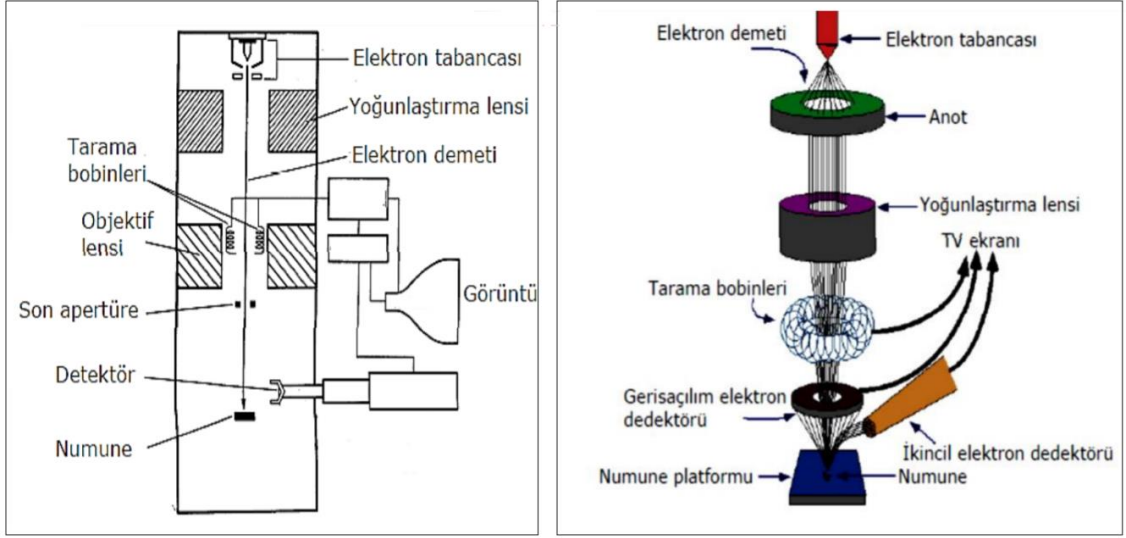
SEM, materyallerin yüzeyini gözlemlemek için kullanılan çok yönlü, gelişmiş bir enstrümantal analiz cihazıdır [65]. Örnek, yüksek enerjili elektron kullanılır ve çıkan elektronlar yada X ışınları analiz edilir. Bu çıkan elektronlar, bir malzemenin topografyası, morfolojisi, bileşimi, taneciklerinin oryantasyonu ve kristalografik bilgileri hakkında bilgi verir.



Şekil 3.13 ICP-OES çalışma prensibi [64]

Morfoloji şekli ve boyutu belirtirken, topografya nesnenin yüzey özelliklerini veya nasıl görüldüğünü, dokusunu, pürüzsüzlüğünü veya pürüzlülüğünü gösterir. Benzer şekilde, bileşim, materyali oluşturan elementler ve bileşikler anlamına gelirken, kristalografi, materyallerdeki atomların düzenlenmesi anlamına gelir. SEM, 1 nm'lik yüksek kaliteli ve uzamsal çözünürlüğe sahip bir parçanın ayrıntılı görsel görüntüsünü elde edebilen bir okuma aygıtıdır. Bu tür cihazların büyüteçleri 300.000 kata kadar uzayabilir.

SEM sadece bir malzemenin yüzey görüntülerini görselleştirmek için kullanılmasına ve herhangi bir iç bilgi vermemesine rağmen, yine de numunenin kristalografik, manyetik ve elektriksel özelliklerini karakterize etmede ve morfolojik değişikliklerin olup olmadığını belirlemek için kullanılabilir güçlü bir araç olarak kabul edilir [66].



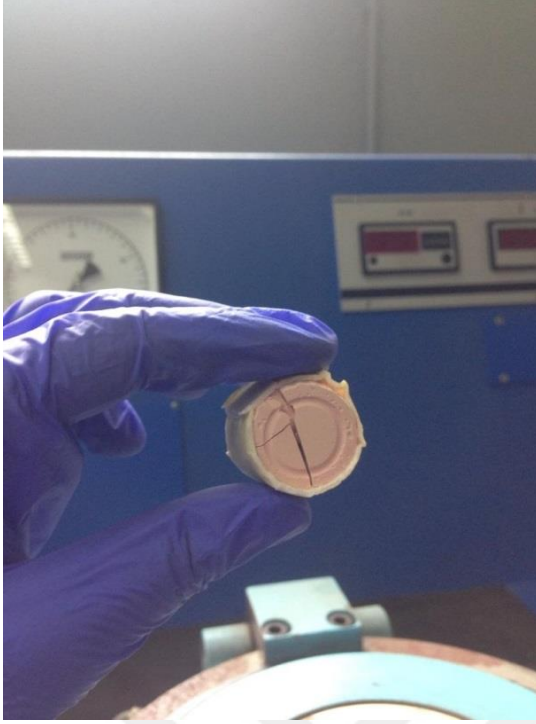
Şekil 3.14 SEM analizi çalışma prensibi [67]

Numune üzerine elektron demeti ulaştığında incelenen örnek yüzeyi ile yaptığı etkileşme (yaklaşık 1000 nm civarında bir derinliğe sahip), karakteristik X ışınlarının enerjilerinin keV mertebesinde çıktığı bir durumdur. Örneğe çarpan elektron, numunedeki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olur. Bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçiş yaparken ortama bir X ışını yayar. Bu enerji dengelenmesinin bir gereğidir.

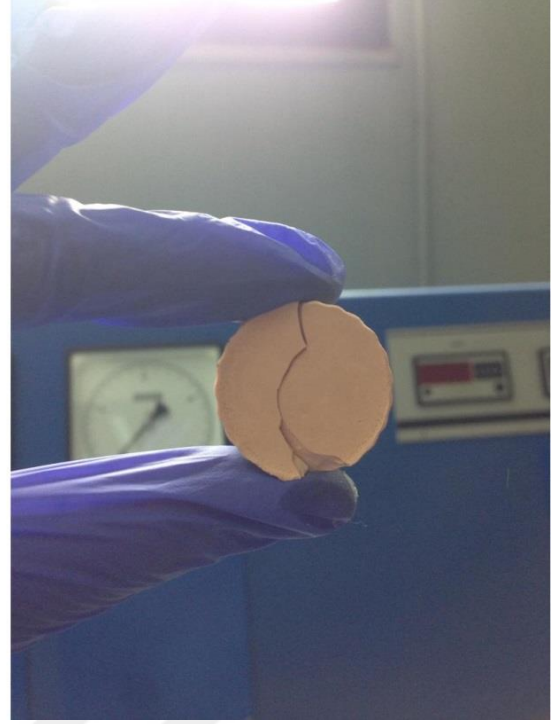
Dezavantajından bahsedecek olursak; elektron mikroskoplarının oluşturulması ve bakımı pahalıdır, ancak ışık mikroskobu sistemlerinin sermaye ve işletme maliyetleri artık temel elektron mikroskoplarınınkilerle örtüşmektedir. Yüksek çözünürlük elde etmek için tasarlanan mikroskoplar, manyetik alan iptal sistemleri gibi özel servislerle birlikte sabit binalara (bazen yer altına) yerleştirilmelidir. Geleneksel yüksek vakum modunda çalışan elektron mikroskoplarının taranması genellikle görüntü iletken numuneleridir; bu nedenle iletken olmayan malzemeler iletken kaplama gerektirir (altın / paladyum alaşımı, karbon, osmiyum, vb.).

3.2.3 Mukavemet Dayanımı Çalışmaları

Mukavemet ölçümleri ısıtılmamış referans geopolimer, 500 °C ve 750 °C'ye ısıtılmış ve tam kurlenmiş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Geopolimer numunelerin basınç dayanımı ASTM C109 [68] ve ASTM C191 [69] standartlarına göre 3, 7, 14 ve 28 günlük kurlenme ile test edilmişlerdir. Mukavemet ölçümleri Mohr Federhaff AG Universal çekme basma cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.15 (a) Mukavemet ölçümleri sırasında geopolimer numunelerde gözlemlenen ilk kırılma anı, (b) İlk kırılma sonrası geopolimer numune görüntüsü

Basınç dayanımı testlerinde her bir gruptan üç örneğin ortalama değerleri alınmıştır. Döküm yapılırken üste gelen geopolimer numune yüzeyi, uygulanan basınç kuvvetine paralel olacak şekilde yerleştirilmiştir. Kuvvet yükleme işlemi, sabit bir hız ile ve darbe etkisi oluşturmayarak, geopolimer örneğinin kırılma anına kadar sürdürülmüş, kırılma anında ise presten okunan mukavemet değeri kaydedilmiştir.

4.1 XRF Analiz Sonuçları

Geopolimer numunelerin tümünde hammadde olarak kullandığımız metakaolin kilinin kimyasal bileşimine ait XRF sonuçları Tablo 4.1'dedir.

Tablo 4.1 Metakaolin Kilinin Kimyasal Bileşimi

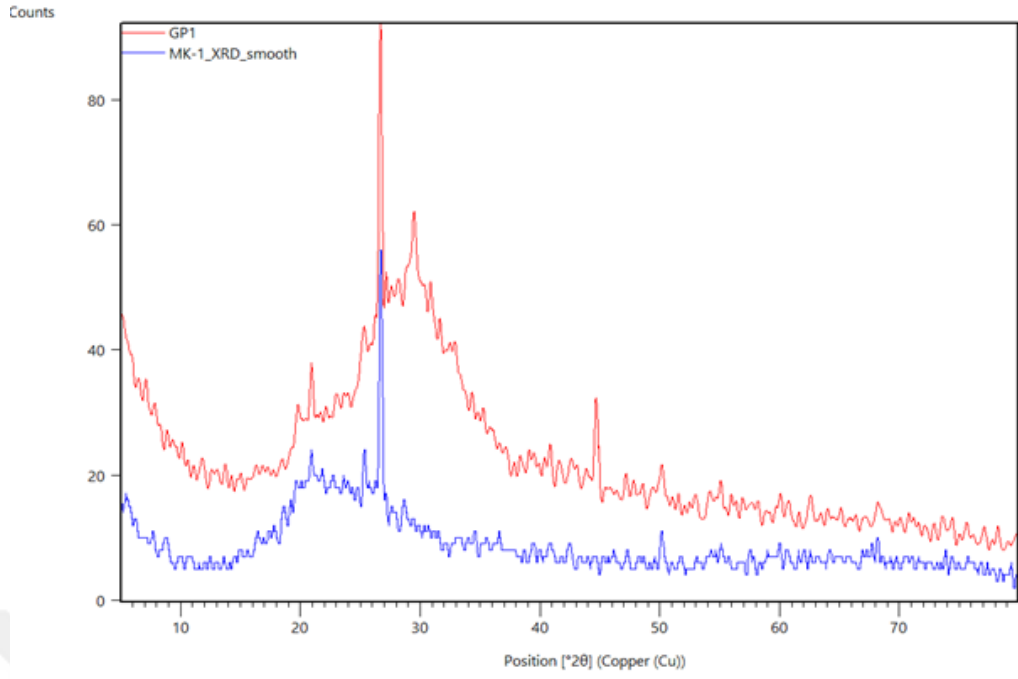
| Metakaolin | Kimyasal Bileşim (%) | | | | | |
|------------|----------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ |
| | 59.80 | 35.20 | 0.7 | 0.6 | 1.2 | 1.5 |

4.2 XRD Analiz Sonuçları

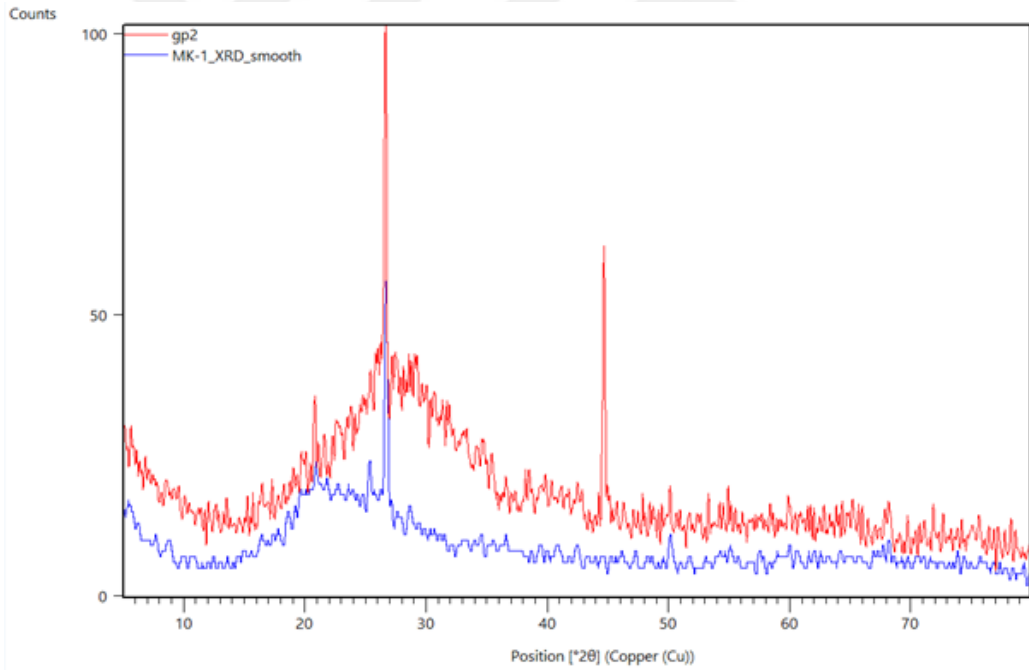
Geopolimer numunelere yapılarındaki amorf ve kristal fazları tanımlamak amacı ile x-ışınları difraksiyonları analizi yapılmıştır. Panalytical x'pert pro powder x-ışınları kırınımı cihazı kullanılmış ve yapılan analizlerde tutucuya 0,5 – 1,0 g arası numune konulmuştur. Geopolimerler CuK α ışınımı ile analiz edilmiş ve 0,03° 2 θ /s hızı ile 5 – 80° arasında tarama yapılmıştır.

Geopolimerik malzemelerde bu analiz, amorf yani geopolimer faz ve kristal fazların mevcudiyeti hakkında bilgi sağlar. Ayrıca bu kristal fazların neler olduğunu ve miktarlarını analizlerden elde edebiliriz.

Metakaolin için yapılan XRD analiz sonucuyla birlikte referans geopolimer numunelerin birlikte gösterimi aşağıdadır. Her iki şekilde de üst spektrum kırmızı renktedir ve sırasıyla GP1 ve GP2'ye aittir. Altta kalan spektrum ise mavi renktedir ve metakaoline aittir.



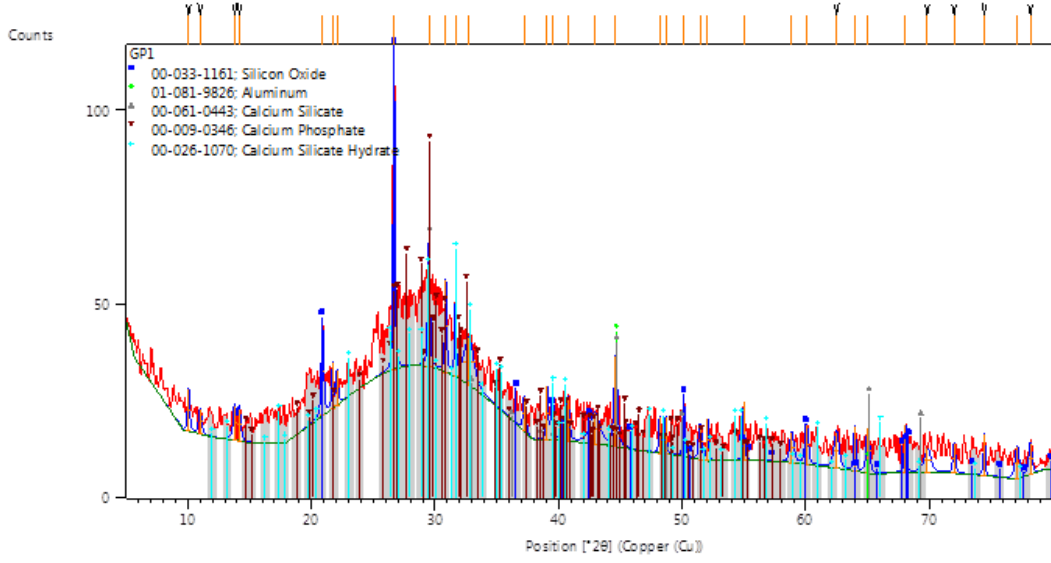
(a)



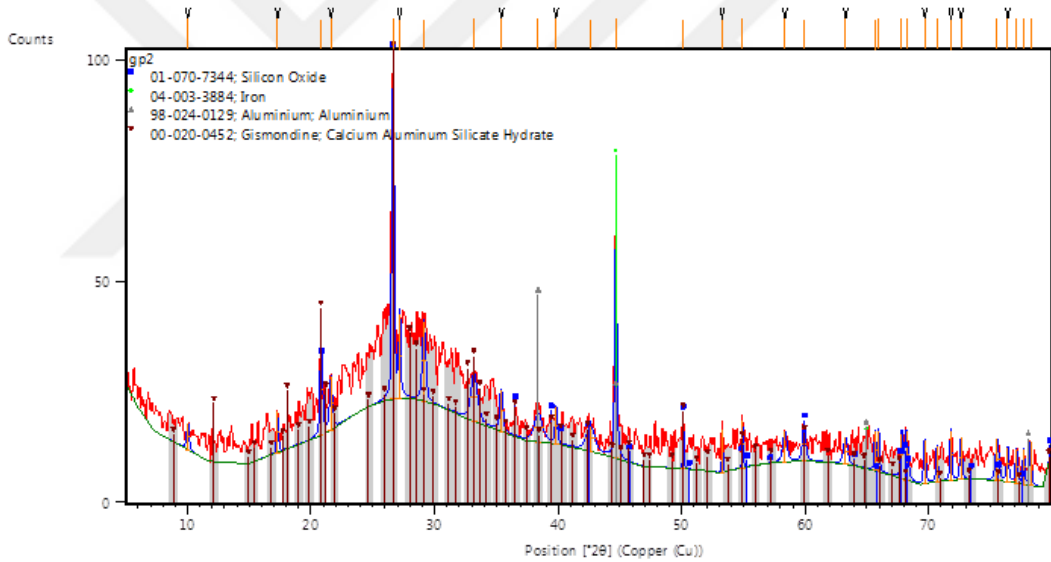
(b)

Şekil 4.1 (a) GP1 ve Metakaolin XRD Spektrumu, (b) GP2 ve Metakaolin XRD Spektrumu

Yapılan XRD analiz sonuçları değerlendirilirken referans geopolimer numuneler için faz tanımlaması da gerçekleştirilmiştir.



(a)

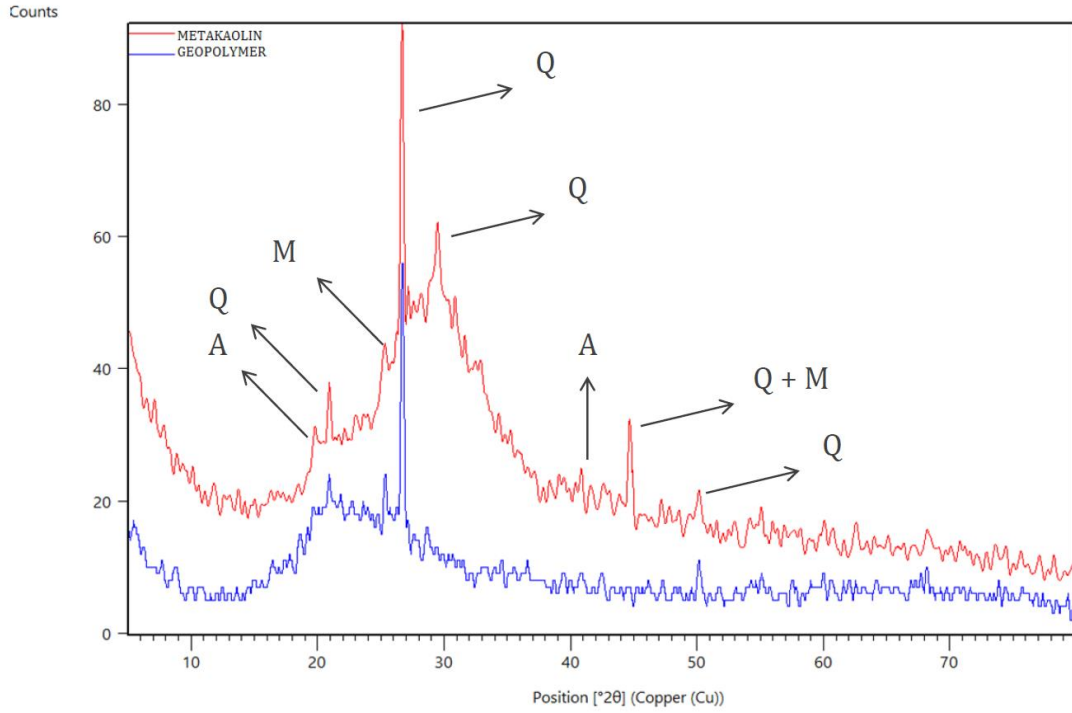


(b)

Şekil 4.2 (a) GP1 Faz tanımlaması, (b) GP2 Faz tanımlaması

Metakaolin ve metakaolin bazlı kalsiyum bileşenleri de içeren geopolimer spektrumları Şekil 1 (a) ve (b)'de verilmiştir. Her iki şekilde mavi renkli spektrum ile metakaolin kili içerisinde tespit edilen kuvars pikleri, kırmızı renkli spektrum ile geopolimerik yapı görülmektedir. Birlikte gösterimi sağlanan metakaolin hammaddesi ve geopolimer numunelerin spektrumları üst üste değerlendirildiğinde bazı fazlar yok olmuş ve kristal yapısı olmayan yani biçimsiz bir amorf faz meydana gelmiştir. X-ışını analiz parametreleri 2θ ve $10-80^\circ$ dir.

Analizlerden elde edilen kambur şeklindeki özelliiksiz eğim, metakaolin kilinin amorf yapıda bir malzeme olduğunu gösterir [3].

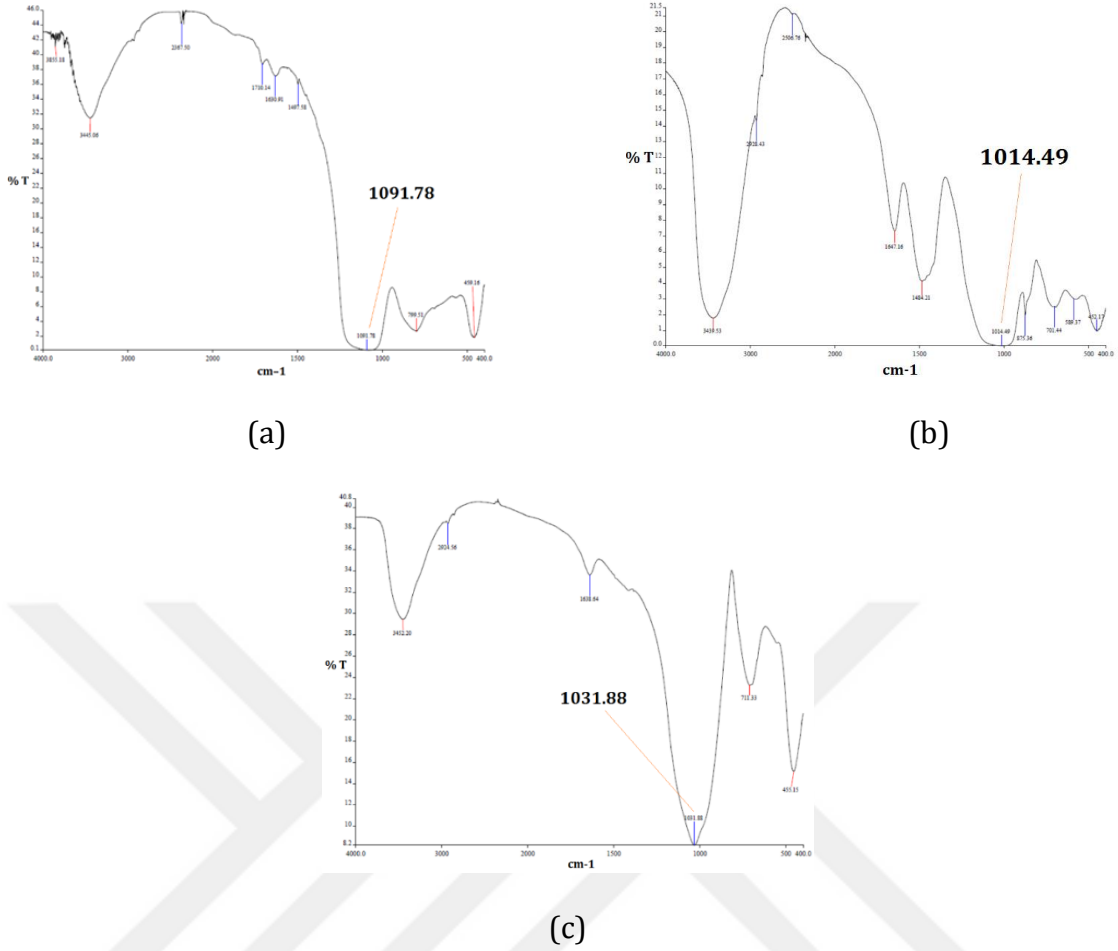


Şekil 4.3 Geopolimer ve Metakaolin Faz Tanımlaması

Hammadde olarak kullanılan metakaolinin amorf yapısı, geopolimer amorf yapı ile birbirine yakınlık gösterir. Bu sebeple yalnızca XRD analizlerinden geopolimer yapısı hakkında net bir yorum yapmak mümkün değildir. Geopolimerik yapının kesinliğini sağlamak amacıyla FTIR gibi yöntemlerden ile destek alınarak inceleme yapılmaktadır.

4.3 FTIR Analiz Sonuçları

Geopolimerleşmenin gerçekleştiğini saptayabilmek için aşağıda sadece 3 farklı sonucun görseli ile değerlendirme yapılmıştır. Burada özellikle belirtilmek istenen nokta metakaolinden alınan 900–1100 cm^{-1} aralığındaki pikin, geopolimerleşme sonrası numune sonuçlarında sağa kaymasıdır. Literatürden edinilen bilgiler ışığında bu pik değerindeki azalma, geopolimerizasyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir.



Şekil 4.4 (a) Metakaolin FTIR spektrumu, (b) GP1 (Kalsine edilmemiş geopolimer numune) FTIR spektrumu, (c) GP2 (Kalsine edilmiş geopolimer numune) FTIR spektrumu

FT-IR spektroskopisi ile hammadde olan metakaolin kili ile geopolimer malzemelerin moleküler seviyedeki bağlarının çeşitliliği ayırt edilmiştir. Geopolimerik yapılarda, Si-O-Si ve Al-O bağlarını içeren molekül yapılar tanımlanmıştır. Metakaolin ve kalsiyum içerikli referans ve 750° C'de kalsine edilmiş geopolimerlere ait FTIR analizleri sırasıyla Şekil 3 (a), (b) ve (c)'de verilmiştir.

Geopolimer malzemeye eklenen suya ait pikler Şekil 3 (b) ve (c)'de görülmektedir. 3300-3500 cm^{-1} dalga sayısı bölgesindeki bantlar yapıya bağlı su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Geopolimerizasyonla su molekülleri artmıştır. 1640-1650 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler H-O-H eğilimini gösterir [58].

Tepkimeye girmeyen alkaliler (bileşik veya katyonlar), sentez sırasında ortamda bulunan CO_2 ile tepkimeye girer. C-O titreşim gerinimini gösteren 1460 cm^{-1} dalga

sayısı civarındaki pik, NaCO₃'a aittir [61]. Bu pik geopolimerik malzeme için, geopolimerizasyon sırasında NaCO₃ oluşumunu işaret etmektedir. Isıl işlem ve geopolimerleşme sonrası 700–800 cm⁻¹ dalga sayısı arasında oluşan pikler alüminyum atomunu içeren dörtlü koordinasyona sahip Al–O bağlarını göstermektedir. 700 cm⁻¹ dalga sayısı etrafındaki pikler Si–O simetrik titreşim bandını belirtmektedir. 580–590 cm⁻¹ dalga sayısı civarında yer alan pikler Si–O–Al yahut Si–O–Si simetrik gerinimi göstermektedir. 450 civarındaki piklerde Si–O–Al yahut Si–O–Si ağ yapısını işaret etmektedir.

950 ile 1100 cm⁻¹ dalga sayısı civarında görünen pikler, inorganik polimer matrisler için polisialatsilokso ve polisialat ile ayrıca geopolimerik ürünlerin temel hammaddeleri için de kuvvetli titreşimlerdir [62]. İnorganik polimerler Si–O tetrahedralarından meydana gelmiştir. Bu tetrahedralar birbirine oksijen köprüleriyle köşelerinden bağlanmışlardır. Geopolimer sentezinde hammadde olarak kullanılan metakaolin için gerçekleştirilen FTIR analizinde, 1090–1100cm⁻¹ dalga sayısı etrafındaki pikin ısıtma işlemiyle 1030 cm⁻¹ ve geopolimerizasyonla birlikte 1014 cm⁻¹ dalga sayısına geri çekildiği net bir şekilde farkedilmektedir. Bu geri çekilme, sentez esnasında gerçekleşmiş olan yapısal değişimlerin göstergesi niteliğindedir.

Son olarak deneyler için temelde oluşturulan 6 adet geopolimer numunesi için FTIR analiz sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir. Buradan tüm numunelerdeki geopolimerizasyonun gerçekleşmiş olduğu sonucuna varılmıştır.

4.4 ICP Analiz Sonuçları

Geopolimerlerin Ringer tablet solüsyonu içinde yapılan deneyleri sonucunda sıvının ICP analiz sonuçları bu başlıkta değerlendirilecektir. Hem kalsine edilmemiş hem de 750 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen geopolimer numunelerin ringer tablet solüsyonu bu çalışma için seçilmiştir. Simüle edilen vücut sıvısının iki haftada bir yenilenmiştir, ancak haftalık olarak analiz edilmiştir. Kalsiyum (Ca), alüminyum (Al), silikon (Si), sodyum (Na) ve potasyum (K) analiz edilen elementlerdir. Elde edilen kantitatif sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.2 Kalsine edilmeyen geopolimer numunelerin ICP analiz sonuçları

| Numune Etiket Kodu | Al (ppm) | Ca (ppm) | Si (ppm) | K (ppm) | Na (ppm) |
|--------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| GP1 | 8.31 (0.31) | 1.43 (0.04) | 42.77 (1.45) | 159.1 (11.0) | 667.4 (12.5) |
| GP2 | 10.92 (0.40) | 2.12 (0.04) | 39.69 (1.34) | 136.4 (9.4) | 509.9 (9.5) |
| GP3 | 6.65 (0.25) | 1.62 (0.05) | 17.96 (0.61) | 135.3 (9.3) | 526.1 (9.8) |
| GP4 | 13.75 (0.51) | 1.40 (0.04) | 2.99 (0.10) | 45.01 (3.11) | 4.47 (0.08) |
| GP5 | 89.80 (3.32) | 3.11 (0.09) | 81.29 (2.75) | 42.72 (2.95) | 4.57 (0.09) |
| GP6 | 12.71 (0.47) | 3.50 (0.10) | 5.64 (0.19) | 41.10 (2.84) | 4.25 (0.08) |

Tabloda verilen değerler gözönüne alındığında, geopolimer içeriğindeki bileşiklerin sonuçlara yansıdığı belirgin bir şekilde görülmektedir. Alüminyum elementi için verilen sonuçlarda, KOH tuzu ile aktifleştirilen numunelerin NaOH tuzu ile aktifleştirilen geopolimer numunelere kıyasla daha düşük salınım değerleri olduğu

görülmektedir. Bu sebeple geopolimer numunelerin sentezinde KOH tuzu kullanımının daha avantajlı olacağı söylenebilir. Alüminyum salınımı ne kadar az olursa malzeme o kadar uyumlu olacaktır. Yaklaşık 2 ppm değerinin bile yüksek olduğu literatürden elde edilmiştir. Bu durum gözönüne alındığında ise, hazırladığımız geopolimer numunelerin en düşük alüminyum salınımının 6 ppm'lik değeri, vücut için malzemenin ortalama değeri aştığını ve uyumsuz olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte alüminyum salınımını azaltabilecek çözümlerle aynı numuneler geliştirilmeye uygundur. Kalsiyum elementinin sonuçlarına bakıldığında, kalsiyum içerikli bileşiklerin numunelere dâhil edilmediği GP1 ve GP4 etiket kodlu geopolimerde salınımı en düşük değerlerdir. NaOH tuzu ile aktifleştirilen numunelerin kalsiyum salınımı ise KOH tuzu ile aktifleştirilenlere kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Uyumluluk açısından kalsiyum salınımının varlığı önemlidir. Bu sebeple sentez için NaOH tuzu tercih edilebileceği görülmektedir.

Potasyum salınım değerlerine bakıldığında KOH tuzu ile aktifleştirilen geopolimer numunelerin, diğer numunelere kıyasla yüksek sonuçlar verdiği görülmektedir. Bununla birlikte NaOH tuzu ile aktifleştirilen numunelerin tabloda ortalama 43 ppm'lik K elementi ICP analizi salınım değerinin de kısmen yüksek olduğu söylenebilir. Sodyum elementinin sonuçları değerlendirildiğinde, en yüksek sonuçlar KOH tuzu ile aktifleştirilen numunelerden elde edilmiştir. Geopolimer numunelerde en yüksek sodyum içeren bileşikler NaOH tuzu ile sodyum silikat solüsyonundadır. Salınımın NaOH tuzu ile aktifleştirilen numunelerdeki değerinin düşük olmasının sebebi, geopolimerleşme prosesi sürecinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda sodyum elementinin numuneye güçlü bağ kurmasıdır. Ayrıca sodyum silikat çözeltisi sodyum hidroksit eklenerek depolimerize edildiğinden salınım gerçekleşmemiştir. Ringer tablet ile hazırlanan simüle solüsyona yaklaşık 4.4 ppm'lik salınım gerçekleşmiştir. Tüm elementlerin tablodaki değerleri gözönüne alındığında geopolimer sentezi için NaOH tuzu tercih edildiğinde daha uyumlu sonuçlar alındığı görülmektedir.

Sonuçlara nanopartikül etkisi doğrudan yansımamakla birlikte, nano alümina partikülleri içeren geopolimerlerin diğerlerine kıyasla daha düşük Al ve Ca elementi salınımı görülmektedir. Uyumluluk açısından düşük alüminyum salınımı önemli

olduğundan, numunelere nanoalumina partikülleri ilavesinin uygun olduğu söylenebilir.

4.5 Mukavemet Dayanımı Sonuçları

Geopolimer üzerinde yapılan mukavemet testleri nihayetinde hesaplanan ortalama dayanım değerleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. Tablonun iki sütunu 500 ve 750 °C'lik kalsinasyonu sağlanan geopolimerleri temsil ederken diğeri ise kalsine edilmediğinden 25°C, yani oda sıcaklığında tutulduğunu göstermektedir. Mukavemet ölçümleri alınırken alumina nanopartiküllerinin geopolimerlere etkisini gözlemleyebilmek adına tablodaki ilk satır nanopartikül içeren diğeri iki satırda ise sadece kalsiyum bileşikleri içeren numunelerle kıyas yapılmıştır.

Tablo 4.3 Geopolimer numunelerin çekme dayanımı ölçüm sonuçları

| ÇEKME DAYANIMI [MPa] | | | |
|--|--------------|---------------|---------------|
| Numune | 25 °C | 500 °C | 750 °C |
| Nano Al₂O₃ GP | 3.10 (0.32) | 1.99 (0.75) | 0.80 (0.44) |
| Ca-hidroksit GP | 4.35 (0.46) | 0.68 (0.57) | 0.97 (0.39) |
| Ca-fosfat GP | 3.61 (0.42) | 4.04 (0.85) | 1.21 (0.65) |

Kalsine edilmeyen ve sadece 25°C oda sıcaklığında muhafaza edilen geopolimerlerin çekme dayanımı değerleri incelendiğinde ortalama 3.10 Mpa ile nanopartiküllü numunelerin, kalsiyum bileşikleri içeren numunelere kıyasla daha düşük dayanıma sahip olduğu görülmektedir. Bu numuneler arasında en yüksek dayanım değeri ortalama 4.35 MPa ile Ca(OH)₂ içeren geopolimerlere aittir. Ca₃(PO₄)₂ içeren numunelerin dayanımları da gözönünde bulundurulduğunda düşük gibi görünen nanopartiküllü geopolimerlerin dayanımlarının aslında kısmen yakın ve geliştirildiğinde çok daha yüksek mukavemete sahip olabileceği görülmektedir. Mukavemet değerlerinin geliştirilmesi istendiğinde yapılabilecek iyileştirmelerden bir tanesi malzemeyi yüksek sıcaklıklara taşımaktır. Bu amaçla yapılan deneylerde kalsinasyon işlemleriyle 500 ve 750°C sıcaklıklara çıkararak geopolimerleri kalsine

edilmiştir. 750°C sıcaklıkta kalsine edilen numunelere kıyasla 500 °C sıcaklıkta çalışılan geopolimer numunelerin sonuçları daha iyi dayanım göstermiştir. Kalsine edilen bu numuneler arasında en yüksek dayanım değeri ortalama 4.04 Mpa ile kalsiyum fosfat bileşiği içeren geopolimerlere aittir. Tabloda dikkat çeken bir diğer değer ise ortalama 0.68 MPa ile kalsiyum hidroksit bileşiği içeren geopolimerlere aittir. Beklenen yaklaşık ortalama 4 MPa'lık değere kıyasla oldukça düşük olan bu dayanımın sebebi, malzemede yüksek sıcaklıklara çıkarken gözlenen çatlama ve çatlamalara bağlı gelişen kırılmalardır. Kalsiyum fosfat numunelerinde gözlemlenmeyen bu çatlak oluşumları, kalsiyum hidroksit bileşiği ve bazı nanoalumina partikülleri içeren numunelerde hızlı bir şekilde yüksek sıcaklığa maruz kalan geopolimerlerin içerdiği su miktarının da hızlıca uzaklaşmasına bağlı olan bir sonuçtur. Burada nanopartikül içeren geopolimer numunelerin ortalama dayanım değeri 2–3MPa aralığında görünmektedir.

Tablo 4.4 Kemik ve bazı biyoseramik malzemelerin mukavemetlerinin kıyaslaması

| MALZEME | ÇEKME DAYANIMI (MPa) | REFERANS |
|--|-------------------------|----------|
| KEMİK | 60 -160 | [70] |
| SÜNGERİMSİ KEMİK | 3 | [71] |
| HİDROKSİ APATİT | 80 | [71] |
| BIOGLASS® | 42 | [71] |
| BIOGLASS® | 5.54 | [72] |
| BIOGLASS® / POLİETİLEN | 10.15 | [71] |
| BIOGLASS® / POLİSÜLFON | 1.5 | [71] |
| APATİT - VOLLASTONİT CAM - SERAMİK / POLİETİLEN | 14.87 | [71] |
| Ca-FOSFAT GEOPOLİMER (500°C) | 4.04 | † |
| NANO Al ₂ O ₃ GEOPOLİMER | 3.10 | † |

Ortalama değer ile ilgili daha detaylı yorum yapabilmek için literatürden bir derleme yapılarak Tablo 4.4 oluşturulmuştur. Her biri referansları ile birlikte verilen bu ortalama değerler, geopolimer numunelerin mukavemet sonuçlarını kıyaslayabilmek amacıyla derlenmiştir. En yüksek dayanım ilk sıradaki kemiğe aittir. Bu dayanımı hidroksi apatit malzemesi 80 MPa ile takip etmektedir. Literatürde bu iki yüksek dayanıma sahip malzemeye benzer ürün elde edebilmek adına "bioglass" adında yeni bir sentetik ürün geliştirilmiştir. Bu ürün üzerinde sağlanan iyileştirmeler sonucunda yaklaşık 15 Mpa'lık bir dayanım sağlanmıştır. Bizim çalışmalarımız nihayetinde elde edilen sonuçlar ise maksimum 4.35 MPa'dır. Kalsiyum fosfat içeren geopolimer dayanımı 4.04 MPa iken bunu nanoalumina partiküllü geopolimer dayanımı olan 3.10 MPa da takip etmektedir. Tüm bu sonuçlar gözönüne alındığında sayısal olarak 3.10 MPa ile nanopartiküllü geopolimer numune dayanımı düşük görünse bile nispeten yakın ve literatür değerlerine kıyasla iyi bir mukavemet göstermiştir.

Mekanik deneyler süresince elde edilen tüm datalar malzemenin maksimum dayandığı yükün cinsi Newton'dur. Çekme dayanımı, aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır:

$$\sigma = 2P/\pi Dt \quad [73] \quad (4.1)$$

Uygulanan yük "P", "D" çap, "t" ise numunenin kalınlığıdır [73].

Basınç dayanımı ile gerilme mukavemeti arasındaki ilişki incelenerek basınç mukavemetini belirlemek mümkündür. Burada bu iki güç türünün yakından ilişkili olması beklenir, ancak doğrudan orantı yoktur. Basınç dayanımı arttıkça, çekme dayanımı da artmaktadır ancak azalan bir orandadır. Çekme dayanımının çeşitli ölçüleri ile basınç dayanımının karekökü arasında daha iyi bir ilişki bulunur. Birçoęu aşağıdaki tipte olan f_t (çekme gerilimi) ve f_c (baskı gerilimi)'yi bağlayan çok sayıda ampirik formül önerilmiştir:

$$f_t = k (f_c)^n \quad [74] \quad (4.2)$$

k ve n eş-verimliliklerdir. $\frac{1}{2}$ ve $\frac{3}{4}$ arasındaki n değerleri kullanılmaktadır [14]. Eski değer Amerikan Beton Enstitüsü tarafından kullanılır, ancak Gardner ve Poon daha sonra bir başka değer bulmuş, her iki durumda da silindir kullanılmıştır. Genel olarak en uygun olan ifade şöyledir:

$$f_t = 0.3 (f_c)^{2/3} \quad [75] \quad (4.3)$$

Burada f_t (yarma/bölme kuvveti) ve f_c , her ikisi de MPa olarak silindirlerin basınç dayanımıdır.

Tablo 4.5 $\delta t = 0.3 \cdot \delta c^{(2/3)}$ formülü ile hesaplanan basınç dayanımı sonuçları

| GÜN MPa | NaOH | | KOH | | Al ₂ O ₃ GP |
|------------|------------------------|--|------------------------|--|-----------------------------------|
| | Ca(OH) ₂ GP | Ca ₃ (PO ₄) ₂ GP | Ca(OH) ₂ GP | Ca ₃ (PO ₄) ₂ GP | |
| 3 GÜNLÜK | 14.03 | 11.42 | 10.96 | 10.10 | 10.03 |
| 7 GÜNLÜK | 46.45 | 36.09 | 30.61 | 30.56 | 37.16 |
| 28 GÜNLÜK | 56.29 | 42.19 | 46.67 | 38.49 | 39.40 |

Tablo, ampirik formüle göre düzenlenen basınç dayanımlarını göstermektedir. Referansları verilen ampirik formül üzerinden hesaplanan verilerle basınç dayanımı sonuçları, gerilim mukavemetleri ile ilişkileri de göz önünde bulundurularak elde edilmiştir.

Ampirik formüle göre düzenlediğimiz tabloda 3 gün kürlenmiş numuneler arasında en yüksek dayanımı kalsiyum hidroksit bileşiği içeren geopolimer 14.03 MPa ile göstermiştir. Ortalama 10.03 MPa dayanım ile alumina nanopartiküllü geopolimer numuneler ise kalsiyum fosfat bileşiği içeren geopolimerler ile yaklaşık aynı mukavemete sahiptirler.

3, 7 ve 28 gün kürlenmiş tüm numunelerin dayanımlarına bakıldığında ise kalsiyum hidroksit bileşiği içeren tüm numunelerin diğerlerini içerenlere kıyasla daha iyi dayanım gösterdiği görülmektedir. Nanopartikül içeren geopolimerlerin en yüksek değeri 28 gün kürlenmiş numunelerden sağlanmıştır. Kürlenme süresi arttıkça basınç dayanımı da artmıştır. Fakat 7 ve 28 günlük kürlenme sonrası basınç dayanımları sırasıyla 37.16 ve 39.40 MPa ile kısmen aynı sonucu gösterdiğinden, daha uzun süreli bir kürlenme olsa bile, yaklaşık bu değerlerde sonuçlar alınması öngörülmektedir.

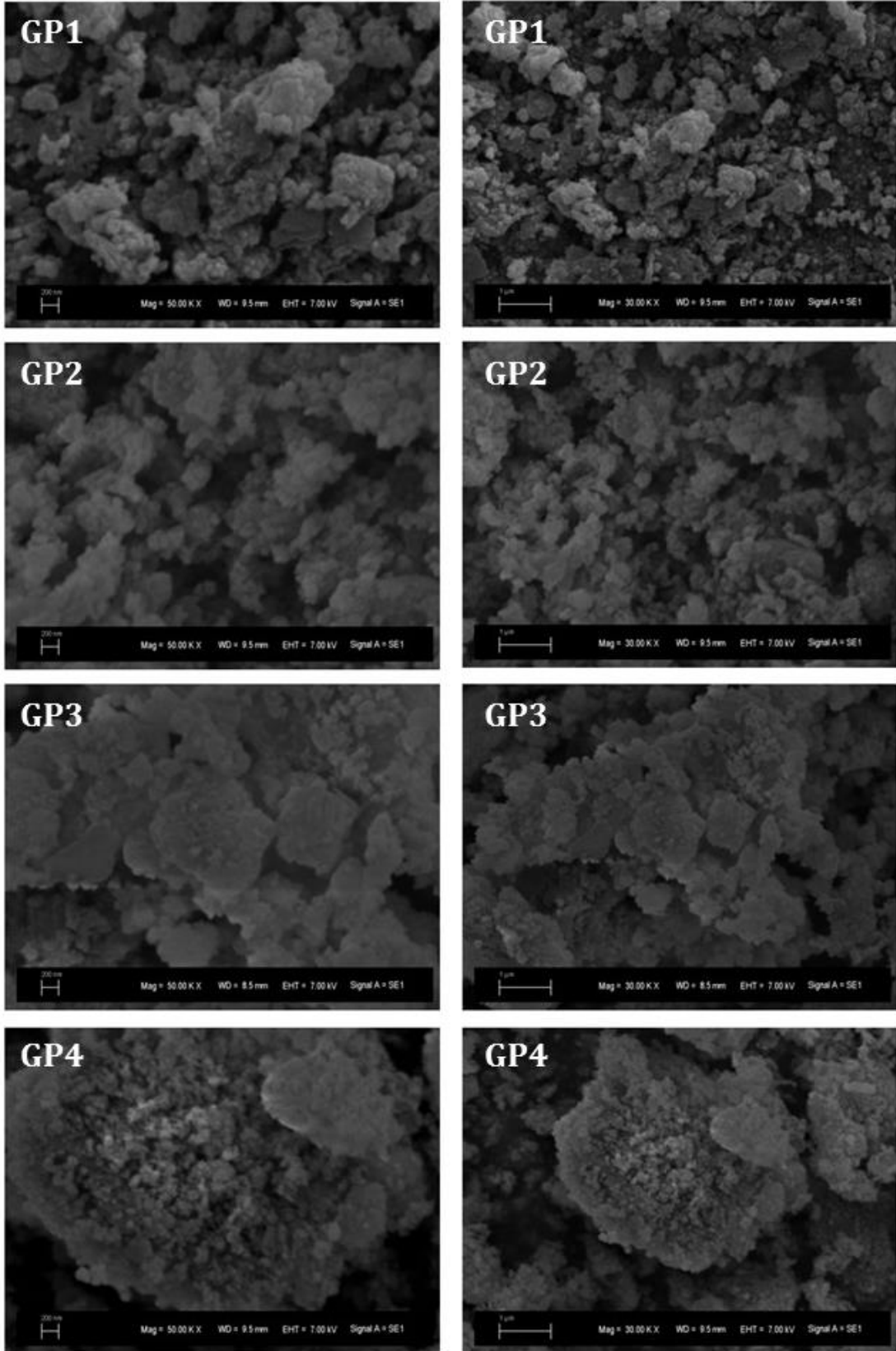
4.6 SEM Analiz Sonuçları

SEM analizi tüm diğer enstrümantal analizlerde olduğu gibi Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Kullanılan cihaz "ZEISS EVO LS10 LaB6 Gun" olup tamamen dijitaldir ve bilgisayar kontrolünde çalışmaktadır. Cihazın büyütme kapasitesi 5 - 300.000x aralığındadır.

Bu inceleme geopolimer numunelerin mikro yapılarını inceleme amacıyla test edilmiştir. Numuneler toz hale getirilerek analiz edilmiştir. Toz hale getirilen numuneler Sputter Coater SC7620 model püskürtme cihazı ile 10mA akımda 90 saniyelik Au kaplatılmıştır. Her bir numunenin toz hale getirme ve kaplama işlemleri yaklaşık 15 dakika sürmektedir.

Tüm hazırlıklar tamamlandıktan sonra numuneler elektron mikroskopunda ortalama 30 dakika civarında numune vakum işlemine tabi tutulmuştur. Böylece geopolimer yüzey şeklinin elektron resmi alınmıştır. Elementel analizini üç dakika alırken, numunenin incelenmesi ise yaklaşık 45 dakika sürmüştür.

Geopolimer numunelerden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Elde edilen görüntüler incelendiğinde bünyelerindeki nanopartikül oranları aynı iken değişen kalsiyum içerikleri ve farklı alkali aktifleştirici kullanımının etkisi görülmektedir. Yapı ilk iki görüntüde daha ufaklı iken son iki görüntüde daha irileştiği dikkati çekiyor. Nano alumina tozlarının geopolimerizasyona katılmadığından görüntülerde homojen olmayan dağılımı da görülmektedir. Son iki görüntüde yapıdaki morfolojinin yoğun, iri taneli oluşu, boşluk ve gözenekliliğin de azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.6 İncelenen geopolimer numunelere ait SEM analiz görüntüleri

Bu tez çalışmasında geopolimer malzemeler üzerinde alumina nanopartiküllerinin özellikle malzemenin mukavemetine etkisi incelenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda kalsine edilerek de iyileştirilmesi amaçlanan geopolimer numunelerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu tezin ana hedefi ise, biyomedikal uygulama alanlarında kemik ikamesi olarak kullanılabilirlikte dayanıma sahip geopolimer üretimi için malzemeye nanopartikül ilavesinin etkilerini tanımlamaktır. Bu amaç doğrultusunda malzemeye hem kalsiyum bileşikleri eklenerek biyoaktiflik sağlanmış hem de nanopartikül etkisi ile mekanik özellikleri geliştirilmiştir. İki farklı alkali aktifleştirici olan KOH ve NaOH tuzu kullanılarak da kıyaslamalar yapılmıştır. Farklı geopolimer reçeteler denenmiştir ve malzemelere karakterizasyon çalışmaları basınç dayanımı testleri gerçekleştirilmiştir. XRF, XRD ve FTIR analiz metotları ile hammadde olarak metakaolin ve sentezlenen geopolimer numunelerin kristal yapılarındaki bağlar incelenmiştir.

Çalışmalar sonucunda numunelere eklenen kalsiyum hidroksit bileşiği malzemeye kalsiyum fosfat ve nanopartiküllere kıyasla daha yüksek miktarda mukavemet kazandırmıştır. Bununla birlikte kalsiyum fosfat içerikli geopolimer de nispeten yakın dayanım göstermiştir. Nanopartikül ile kıyaslanacak olursa, sonuçlarda sayısal olarak daha az görünmesine rağmen alumina nanoparçacıklarının mukavemete olumlu etki gösterdiği gözlemlenmiştir. Özellikle literatür taraması ile hazırlanan tabloda bu etki net bir biçimde yansımaktadır.

Numunelere termal iyileştirme yaparak dayanımda mukavemet sağlanmaya çalışılmıştır. Dolayısıyla 500 ve 750 °C'de kalsine edilen geopolimerler, edilmeyenlerle kıyaslanmıştır. Deneyle esnasında yüksek sıcaklıklara hızlı çıkmaya bağlı olarak bazı numunelerde çatlaklar ve çatlağa bağlı gerçekleşen kırılmalar olduğundan, sonuçlara negatif etkileri yansıtılmıştır. Bu deneylerden edinilen kazanımlardan yola çıkılarak deneyler tekrar edilmiştir. Sonuçta en yüksek verimli

geopolimer reçete, 4.04 MPa değerinde mukavemet ile 500 °C'de kalsine edilen kalsiyum fosfat takviyeli numunelerden sağlanmıştır. Bu mukavemet değerini 3.10 MPa ile nanoalumina takviyeli geopolimer numuneler takip etmiştir. Her iki numune de sentezlenirken alınan verimde etkisi olan bir diğer faktör ise, alkali aktifleştirici olarak sodyum silikat solüsyonuyla birlikte sodyum hidroksit tuzu tercih edilmesidir.

Bu tez çalışmasını takiben, geopolimer numunelerin özelliklerine katkı sağlamak amacıyla alumina nanopartillerinin bir kompozit halinde numuneye ilave edilmesi üzerine çalışılabilir. Literatürden edinilen gözlemler ile geopolimerlere dâhil edilen kitosanın olumlu etkileri gözönüne alındığında alumina-kitosan nanopartikülleri ile bir kompozit oluşturulup gözlemlenebilir. Ayrıca termal iyileştirme koşulları değiştirilerek bu çalışmada gözlemlenen çatlakların ve çatlaklara bağlı kırılmaların engellenebileceği düşünülmektedir.

Geopolimer numunelerin kalsiyum içerikleriyle biyoaktiflik üzerinde daha fazla deneyler yapılarak alınan ICP analiz sonuçları iyileştirilebileceği öngörülmektedir. Özellikle ringer tablet solüsyonuna alüminyum elementi salınımını engelleyecek bir takım geliştirmelerle numunenin biyoyumluluğu sağlanmalıdır. Toksikitesi hala yüksek görünen bu numune mevcut haliyle kullanılabilir olmamakla birlikte, umut vaadedici niteliktedir ve çalışmalar artırıldığında pozitif sonuçlar alınma potansiyeli oldukça yüksektir.

- [1] C. Tippayasam et al., "In vitro surface reaction in SBF of a non-crystalline aluminosilicate (geopolymer) material", *J. Aust. Ceram. Soc.*, vol. 55, no. 1, pp. 11–17, 2018.
- [2] M. Zoulgami, et al., "Synthesis and physico-chemical characterization of a polysialate-hydroxyapatite composite for potential biomedical application", *The European Physical J. Applied Physics*, vol. 19, pp. 173-179, 2002.
- [3] Z. Li, R. Chen, and L. Zhang, "Utilization of chitosan biopolymer to enhance fly ash-based geopolymer," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 22, pp. 7986–7993, 2013.
- [4] K. J. D. MacKenzie, M. E. Smith, and A. Wong, "A multinuclear MAS NMR study of calcium-containing aluminosilicate inorganic polymers," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 48, pp. 5090–5096, 2007.
- [5] H. Oudadesse, A. C. Derrien, M. Lefloch, and J. Davidovits, "MAS-NMR studies of geopolymers heat-treated for applications in biomaterials field," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 3092–3098, 2007.
- [6] H. Oudadesse, A. C. Derrien, M. Mami, S. Martin, G. Cathelineau, and L. Yahia, "Aluminosilicates and biphasic HA-TCP composites: Studies of properties for bony filling," *Biomed. Mater.*, vol. 2, pp. 59-64, 2007.
- [7] M. Catauro, F. Bollino, I. Kansal, I. Lancellotti, E. Kamseu and C. Leonelli, "Mechanical and Biological Characterization of Geopolymers for Potential Application as Biomaterials," pp. 1–22, 2012.
- [8] S. Alonso and A. Palomo, "Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio," *Mater. Lett.*, vol. 47, no. 1–2, pp. 55–62, 2001.
- [9] S. Alonso and A. Palomo, "Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures," *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 25–30, 2001.
- [10] Z. Yunsheng, S. Wei, C. Qianli, and C. Lin, "Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer," *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 206–213, 2007.
- [11] I. Lecomte, M. Liégeois, A. Rulmont, R. Cloots, and F. Maseri, "Synthesis and characterization of new inorganic polymeric composites based on kaolin or white clay and on ground-granulated blast furnace slag," *J. Mater. Res.*, vol. 18, no. 11, pp. 2571–2579, 2003.
- [12] S. Martin, A.C. Derrien, H. Oudadesse, D. Chauvel-Lebret, and G. Cathelineau. "Implantation of aluminosilicate/ calcium phosphate materials; influence on bone formation in rabbit tibias. *European Cells and Materials*", 9:71–72, 2005.
- [13] S. Pangdaeng, V. Sata, J. B. Aguiar, F. Pacheco-Torgal, and P. Chindaprasirt, "Apatite formation on calcined kaolin-white Portland cement geopolymer," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 51, pp. 1–6, 2015.

- [14] M. Catauro, F. Bollino, I. Lancellotti, E. Kamseu, and C. Leonelli, "Chemical and Biological Characterization of Geopolymers for Potential Application as Hard Tissue Prostheses," *Adv. Sci. Technol.*, vol. 69, pp. 192–197, 2010.
- [15] S. Pangdaeng, V. Sata, J. B. Aguiar, F. Pacheco-Torgal, J. Chindaprasirt, and P. Chindaprasirt, "Bioactivity enhancement of calcined kaolin geopolymer with CaCl₂ treatment," *ScienceAsia*, vol. 42, no. 6, pp. 407–414, 2016.
- [16] M. Sumesh, U. J. Alengaram, M. Z. Jumaat, K. H. Mo, and M. F. Alnahhal, "Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and mortar – A review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 148, pp. 62–84, 2017.
- [17] Geopolymer, URL: <https://www.geopolymer.org/conference/gpcamp/gpcamp-2019/> (Erişim zamanı; Eylül, 24, 2019).
- [18] J. Davidovits and J. Legrand, "FR 2,324,427", French Patent, Haziran 1974.
- [19] J. Davidovits, "Polymère Minéral, FR 2,464,227", French Patent Application, 1979.
- [20] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, Chapter 8, 2008.
- [21] D. Kim, H. T. Lai, G. V. Chilingar, and T. F. Yen, "Geopolymer formation and its unique properties," *Environ. Geol.*, vol. 51, no. 1, pp. 103–111, 2006.
- [22] J. Davidovits, "Geopolymers - Inorganic polymeric new materials," *J. Therm. Anal.*, vol. 37, no. 8, pp. 1633–1656, 1991.
- [23] K. J. D. Mackenzie, "What are these things called geopolymers? A Physico-Chemical Perspective," *Adv. Ceram. Matrix Compos. IX*, vol. 153 of *Ceramic Transactions*, pp. 173–186, Am. Ceram. Soc., 2003.
- [24] Geopolymers Homepage, URL: <https://www.geopolymer.org>.
- [25] K. J. D. MacKenzie, "Applications of solid state NMR spectroscopy to ceramic research," *Br. Ceram. Trans.*, vol. 99, no. 5, pp. 231–240, 2000.
- [26] W.M. Kriven, J.L. Bell, and M. Gordon, "Microstructure and Microchemistry of fully-reacted Geopolymers and Geopolymer Matrix Composites", vol. 153 of *Ceramic Transactions*, pp. 227–250. Am. Ceram. Soc., 2003.
- [27] V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, and C. Thaumaturgo, "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers," *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 309–317, 2000.
- [28] J. Davidovits and S. France, "30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs," *Geopolymer 2002 Conference*, October 28–29, Melbourne, Australia, (2002)
- [29] G. Geyer, G. Baier, and J. Helms, "Epidureal application of ionomeric cement implants. experimental and clinical results", *The Journal of Laryngology and Otolaryngology*, vol. 112, pp. 344–350, 1998.
- [30] A. M. Mustafa Al Bakria, H. Kamarudin, M. Bin Hussain, I. Khairul Nizar, Y. Zarina, and A. R. Rafiza, "The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers," *Phys. Procedia*, vol. 22, pp. 286–291, 2011.

- [31] P. Shoaiei, H. R. Musaei, F. Mirlohi, S. Narimani zamanabadi, F. Ameri, and N. Bahrami, "Waste ceramic powder-based geopolymer mortars: Effect of curing temperature and alkaline solution-to-binder ratio," *Constr. Build. Mater.*, vol. 227, p. 116686, 2019.
- [32] M. Zribi, B. Samet, and S. Baklouti, "Effect of curing temperature on the synthesis, structure and mechanical properties of phosphate-based geopolymers," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 511, pp. 62–67, 2019.
- [33] D. C. Comrie, J. H. Peterson, D. J. Ritcey, "Applications Of Geopolymer Tecnology To Waste Stabilization", Code Consulting Ltd, Boulevard East, Mississauga, Ontario, pp. 161-165, 2000.
- [34] M. Zribi, B. Samet, and S. Baklouti, "Effect of curing temperature on the synthesis, structure and mechanical properties of phosphate-based geopolymers," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 511, no. August 2018, pp. 62–67, 2019.
- [35] Z. Yunsheng, S. Wei, and L. Zongjin, "Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement," *Appl. Clay Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 271–275, 2010.
- [36] J. Davidovits, "Jeopolymer Chemisry and Application", Institut Geopolymer 2nd ed., pp. 21-28. 2008.
- [37] M. Sellami, M. Barre, and M. Toumi, "Synthesis, thermal properties and electrical conductivity of phosphoric acid-based geopolymer with metakaolin," *Appl. Clay Sci.*, vol. 180, p. 105192, 2019.
- [38] J. Davidovits, "Solid-Phase Synthesis of a Mineral Blockpolymer by Low Temperature Polycondensation of Alumino-Silicate Polymers: Na-poly(sialate) or Na-PS and Characteristics", *Proc. Long-term Prop. Polym. Mater. Intern.*, 1976.
- [39] J. Davidovits, "Geopolymer chemistry and sustainable development. The Poly(sialate) terminology : a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry", *Proc. World Congress (Geopolymer 2005)*, St. Quentin, 2005.
- [40] J. Davidovits, "Chemistry of geopolymeric systems, terminology", *Proc. 2nd Intern. Conf. "Geopolymere '99"*, St. Quentin, 1999.
- [41] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. Van Deventer, "Geopolymer technology: The current state of the art," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007.
- [42] M. Lahoti, K. H. Tan, and E.-H. Yang, "A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications," *Constr. Build. Mater.*, vol. 221, pp. 514–526, 2019.
- [43] P. Palmero, A. Formia, P. Antonaci, S. Brini, and J.-M. Tulliani, "Geopolymer technology for application-oriented dense and lightened materials. Elaboration and characterization," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, Part A, pp. 12967–12979, 2015.
- [44] M. B. Mohd Salahuddin, M. Norkhairunnisa, and F. Mustapha, "A review on thermophysical evaluation of alkali-activated geopolymers," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, Part B, pp. 4273–4281, 2015.

- [45] H. Yangthong, S. Wisunthorn, S. Pichaiyut, and C. Nakason, "Novel epoxidized natural rubber composites with geopolymers from fly ash waste," *Waste Manag.*, vol. 87, pp. 148–160, 2019.
- [46] Sodyum Silikat, URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-silicate> (Erişim zamanı; Eylül, 24, 2019).
- [47] Nanoalumina Tozu, URL: <https://nanografi.com/nanoparticles/aluminium-oxide-al2o3-nanopowder-nanoparticles-alpha-purity-99-5-size-78-nm-hydrophilic/> (Erişim zamanı; Eylül, 24, 2019).
- [48] A. Petrillo, R. Cioffi, C. Ferone, F. Colangelo, and C. Borrelli, "Eco-sustainable Geopolymer Concrete Blocks Production Process," *Agric. Agric. Sci. Procedia*, vol. 8, pp. 408–418, 2016.
- [49] F. Kantarcı, İ. Türkmen, and E. Ekinci, "Optimization of production parameters of geopolymer mortar and concrete: A comprehensive experimental study," *Constr. Build. Mater.*, vol. 228, p. 116770, 2019.
- [50] URL: <http://www.merklab.yildiz.edu.tr> (Erişim zamanı; Eylül, 24, 2019).
- [51] N. B. Singh, S. K. Saxena, M. Kumar, and S. Rai, "Geopolymer cement: Synthesis, Characterization, Properties and applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 15, pp. 364–370, 2019.
- [52] K. U. Ambikakumari Sanalkumar, M. Lahoti, and E.-H. Yang, "Investigating the potential reactivity of fly ash for geopolymerization," *Constr. Build. Mater.*, vol. 225, pp. 283–291, 2019.
- [53] XRF, URL: <https://www.specac.com/en/news/calendar/2017/06/what-is-xrf> (Erişim zamanı; Eylül, 24, 2019).
- [54] XRF, URL: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html (Erişim zamanı; Eylül, 24, 2019).
- [55] XRF, URL: <https://xrf-spectroscopy.com> (Erişim zamanı; Eylül, 24, 2019).
- [56] XRD Analizi, URL: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html (Erişim zamanı; Eylül, 24, 2019).
- [57] D. M. Moore and R. C. Jr. Reynolds, *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2nd Ed. Oxford University Press, New York, 1997.
- [58] J. Davidovits, *Geopolymer: Chemistry and applications*, 3rd edition, InstitutGeopolymere, France, 2011.
- [59] M. B. Ogundiran and S. Kumar, "Synthesis and characterisation of geopolymer from Nigerian Clay," *Appl. Clay Sci.*, vol. 108, pp. 173–181, 2015.
- [60] IR Analizi, URL: <https://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem434/Principles%20of%20IR%20spectroscopy.pdf>. (Erişim zamanı; Eylül, 24, 2019).
- [61] M. Catauro, F. Bollino, F. Papale, and G. Lamanna, "Investigation of the sample preparation and curing treatment effects on mechanical properties and bioactivity of silica rich metakaolin geopolymer," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 36, pp. 20–24, 2014.

- [62] K. Gao et al., "Effects SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers," *Constr. Build. Mater.*, vol. 53, pp. 503–510, 2014.
- [63] K. J. D. MacKenzie, N. Rahner, M. E. Smith, and A. Wong, "Calcium-containing inorganic polymers as potential bioactive materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 4, pp. 999–1007, 2010.
- [64] ICP-OES Analizi, URL: <https://www.lucideon.com/testing-characterization/techniques/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes> (Erişim zamanı; Eylül, 24, 2019).
- [65] SEM Analizi, URL: https://serc.carleton.edu/research_education/geochem_sheets/techniques/SEM.html (Erişim zamanı; Eylül, 24, 2019).
- [66] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy : an introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, 2005.
- [67] SEM Analizi Çalışma Prensipleri, URL: <https://www.dsimagingllc.com/courses/> (Erişim zamanı; Eylül, 24, 2019).
- [68] ASTM C109, Standard test method of compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50 mm] cube specimens), American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standard, pp. 76–81, 2005.
- [69] ASTM C191, Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle, American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standard , pp. 179–185, 2005.
- [70] R. B. Heimann, "Materials science of crystalline bioceramics: A review of basic properties and applications", *CMU Journal*, vol. 1, pp. 23–46, 2002.
- [71] I. D. Thompson and L. L. Hench, "Mechanical properties of bioactive glasses, glass-ceramics and composites", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, vol. 212, Part H, pp. 127–136, 1998.
- [72] E. Bresciani, T. D. J. E. Barata, T. C. Fagundes, A. Adachi, M. M. Terrin, and M. F. D. L. Navarro, "Compressive and Diametral Tensile Strength," vol. 12, no. 4, pp. 344–348, 2004.
- [73] S. Ros and H. Shima, "Relationship between splitting tensile strength and compressive strength of concrete at early age with different types of cements and curing temperatures", *Concrete Institute Proceedings*, vol. 35, pp. 427-432, 2013.
- [74] O. A. Mohamed, Z. S. Imam, O. Najim, "Splitting tensile strength of sustainable self-consolidating concrete", *Procedia Eng.*, vol. 145, pp. 1218–1225, 2016.
- [75] N. J. Gardner and S. M. Poon, "Time and Temperature Effects on Tensile, Bond, and Compressive Strengths, *Journal Proceedings*, Vol. 73, Issue: 7, pp. 405-409, 1976.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: begumseda@gmail.com

Makaleler

1. B. S. Öğün, E. Derun, "Investigation of Nanoparticle Use In Geopolymer Production", Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences (Değerlendirmede), 2019.

Konferans Bildirileri

1. B. S. Öğün, E. Derun, "Geopolimer üretiminde nanopartikül kullanımının incelenmesi",
2. Uluslararası Avrasya Biyolojik ve Kimyasal Bilimler Konferansı Özet Kitabı (EurasianBioChem 2019), pp. 504, 2019.

Projeler

1. B. S. Öğün, E. Derun, "Geopolimer Üretiminde Nanopartiküllerin Kullanımının İncelenmesi" Yüksek Lisans Tez Projesi (YTÜ BAP), Proje ID:3468, 2019.