

ŞAPHANE ALUNITİNDEN JEOPOLİMER ÜRETİMİ

Hale YILDIZAY

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat-2013

ŞAPHANE ALUNITİNDEN JEOPOLİMER ÜRETİMİ

Hale YILDIZAY

Dumlupınar Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca

Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında

DOKTORA TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Remzi GÖREN

Ortak Danışman: Yrd. Doç. Dr. Gürsel YANIK

Şubat-2013

KABUL ve ONAY SAYFASI

Hale YILDIZAY'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı ŞAPHANE ALUNITİNDEN JEOPOLİMER ELDESİ başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

13/02/2013

Üye : Prof. Dr. Remzi GÖREN (Danışman)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Gürsel YANIK (Ortak danışman)

Üye : Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Üye : Prof. Dr. Alpagut KARA

Üye : Prof. Dr. İskender IŞIK

Üye : Doç. Dr. Taner KAVAS

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun
kararıyla onaylanmıştır.

gün ve

sayılı

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ŞAPHANE ALUNİTİNDEN JEOPOLİMER ÜRETİMİ

Hale YILDIZAY

Seramik Mühendisliği, Doktora Tezi, 2013

Danışman: Prof. Dr. Remzi GÖREN

Ortak Danışman: Yrd. Doç. Dr. Gürsel YANIK

ÖZET

Bu doktora çalışmasında, yapısında yüksek alümina içeriğinden dolayı Şaphane aluniti jeopolimer sentezinde değerlendirilmiştir. Çalışmada alunit NaOH ile karıştırılıp 550°C sıcaklıkta kalsine edilmiş, alunit içerisindeki sülfatın suda çözünen sodyum sülfat (Na_2SO_4) tuzuna dönüşmesi sağlanmıştır. Sodyum sülfat daha sonra 60°C sıcaklıktaki suyla yıkanıp uzaklaştırılmıştır. Sülfatı azaltılmış alunitten jeopolimer reçetelerini geliştirilmiştir. Alkali aktivasyon süreci farklı pH ve sıcaklıklarda uygulanmış, farklı kimyasal bileşime sahip jeopolimerik malzemeler elde edilmiştir.

Deneysel çalışmalar sırasında; X-ışını flüoresans (XRF), X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskopu-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (SEM-EDX), fourier transform infrared (FTIR) ve Nükleer Manyetik Resonans (NMR) spektroskopisi tekniklerinden yararlanılmıştır. XRD analizinde, jeopolimer malzemeye ilişkin amorf bölge, FTIR analizinde Si-O-Al bağları ve ^{27}Al MAS NMR analizinde AlO_4 moleküller yapısı saptanmıştır.

Jeopolimer malzemelere yoğunluk, su emme, porozite, basma dayanımı, eğme dayanımı, donma – çözünme direnci gibi fiziksel testler yapılmış, sentezlenen malzemenin nitelik yönünden jeopolimer malzemelerden beklenen özellik sınırları içinde yer aldığı tespit edilmiştir. Ayrıca hazırlanan jeopolimerik yapılara yüksek fırın cürufu takviyesi yapılmış, mukavemet değerleri artırılmıştır. Yüksek fırın cürufu içermeyen jeopolimer malzemede ulaşılan en yüksek basma dayanımı 48 MPa iken, bu değer yüksek fırın cürufu katkısıyla 75 MPa değerine ulaşmıştır.

Anahtar kelimeler: Jeopolimerizasyon; Alunit; XRD; FTIR, ^{27}Al MAS NMR analizi

GEOPOLYMER PRODUCTION FROM SAPHANE ALUNITE

Hale YILDIZAY

Ceramic Engineering, PhD Dissertation, 2013

Supervisor: Prof. Dr. Remzi GÖREN

Co-supervisor: Yrd. Doç. Dr. Gürsel YANIK

SUMMARY

In this doctoral study, the structure of the Şaphane alunite was evaluated for geopolymer synthesis due to its high alumina content. In the study alunite was mixed with NaOH and calcined at 550° C, sulfate in alunite was turned into water soluble sodium sulfate (Na_2SO_4) salt. Sodium sulfate was removed and then washed at 60°C. Sulfate reduced alunite geopolymer prescriptions have been developed. Alkali activation process was applied at different pH and temperature values and geopolymeric materials with different chemical compositions were obtained

During the experimental studies, X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), FTIR Fourier transform infrared (FTIR) and ^{27}Al -Magic Angle Spinning Nuclear magnetic resonance (^{27}Al -MAS NMR) techniques were used. In XRD analysis the amorphous regions of the geopolymer material whereas in FTIR analysis the Si-O-Al bonds and in ^{27}Al MAS NMR analysis AlO_4 molecular structure was determined.

Physical tests such as water absorption, porosity, compressive strength, flextural strength, freeze - thaw resistance were applied on geopolymer materials and it was observed that the synthesized material remained within the expected qualitative limits. The strength values were increased with using blast furnace slag reinforcement in geopolymeric structures. Whereas the highest compressive strength obtained without blast furnace slag for geopolymeric material was 48 MPa, this value for blast furnace slag was 75 MPa.

Keywords: Geopolymerization; Alunite; XRD; FTIR, ^{27}Al MAS NMR analysis

TEŞEKKÜR

Öncelikle çalışmam süresince tüm bilgilerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan, her türlü konuda desteğini benden esirgemeyen, tezimde büyük emeği olan Danışmanım Sayın Prof. Dr. Remzi GÖREN'e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmam boyunca yönlendiren Yardımcı Danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Gürsel YANIK'a tez izleme jürimdeki değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Alpagut KARA'ya ve Sayın Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında da bana yardımcı olan Kütahya Porselen A.Ş Arge lab. Takım Lideri Sayın Seramik Müh. Dr. Hanife KADIOĞLU'na ve Gural Kiremit A.Ş Arge lab. Sayın Seramik Müh. Hacer Mutlu DEMİR'e, Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde FTIR çalışmalarında bana yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Zeki KARTAL hocama, mikroskop çalışmalarında bana yardımcı olan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği bölümünden Sayın Yrd. Doç. Dr. Nurcan Çalış AÇIKBAŞ'a ve Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi lab. çalışan Sayın Uzman Sinan TEMEL ve Sayın Uzman Veli ŞİMŞEK'e, Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde TG/DTA analizleri için bana yardımcı olan Sayın Arş. Grv. Halil İLKİMEN'e, XRD çalışmalarında bana yardımcı olan Kaleseramik grubunda Arge merkezinde Kaplama Malzemeleri Arge Müdürü Kimyager Sayın Yıldız YILDIRIM'a ve Dumlupınar Üniversitesi XRD lab. sorumlusu Sayın Hamza KARACA'ya, NMR çalışmalarım için Sabancı Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı NMR lab. sorumlusu Sayın Burçin YILDIZ'a, Osmangazi Üniversitesi İnşaat Mühendisliği lab. sorumlusu inşaat teknikeri Sayın Sevgin YILMAZ'a, teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yine çalışmalarında jeopolimer konusundaki deneyimlerini benimle paylaşan Seramik Araştırma Merkezinden Sayın Güneş KORÇ'a ve Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği bölümünden Sayın Yrd. Doç. Dr. Uğur TOPRAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca benden desteklerini esirgemeyen kıymetli rahmetli babamın hatırına ve tez çalışmalarım sırasında her türlü desteğini esirgemeyen değerli eşim Hasan Donat YILDIZAY'a çok sevdiğim biricik annem ve ablama sonsuz gönülden sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
TEŞEKKÜR.....	VI
İÇİNDEKİLER.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
ÇİZELGELER DİZİNİ	XVI
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XV
1. ÇALIŞMANIN TEMELLERİ	1
1.1 Giriş.....	1
1.2 Neden Jeopolimer?.....	2
1.3 Neden Şaphane Aluniti?.....	4
2. ALUNIT	6
2.1 Alunitin Genel Özellikleri.....	6
2.2 Dünya'daki Alunit Yatakları.....	7
2.3 Türkiye'deki Alunit Rezervleri	7
2.4 Kütahya-Şaphane Bölgesi Alunitleri.....	7
3. JEOPOLİMER	10
3.1 Terminoloji: Kelime ve Kavramlarla Jeopolimer.....	10
3.2 Jeopolimer Malzemeler: Özellik ve Uygulama Alanları.....	15
3.3 Jeopolimer Malzemeler: Kısıtlar	28
4. JEOPOLİMER MALZEME SENTEZİ	29
4.1 Jeopolimerizasyon.....	29
4.1.1 Çözünme/Hidroliz	32

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1.2 Yeniden düzenlenme ve kondensasyon.....	34
4.1.3 Polikondensasyon.....	36
4.2 Jeopolimerizasyon Sürecini Etkileyen Faktörler.....	37
4.3 Alümina ve/veya silika kaynağı katı tozlar	38
4.3.1 Aktivasyon çözeltisi	41
4.3.2 Kür.....	44
4.4 Karakterizasyon.....	45
4.4.1 XRD analizleri.....	45
4.4.2 ²⁹ Si ve ²⁷ Al - MAS NMR analizleri.....	48
4.4.3 FTIR analizleri	51
4.4.4 SEM.....	54
4.4.5 Fiziksel özellikler	56
5. LİTERATÜR	58
5.1 Literatür İstatistikleri.....	58
5.2 Seçilmiş Bazı Makaleler.....	59
6. MALZEME VE YÖNTEM.....	72
6.1 Kullanılan Malzemeler	72
6.2 Başlangıç Malzemesinin Hazırlanması	73
6.2.1 Kalsinasyon	74
6.2.2 Alkali aktivasyon (jeopolimerizasyon) süreci	78
6.3 Kullanılan Cihazlar ve Analiz Metotları	81
6.3.1 Yapısal karakterizasyon	81
6.3.2 Fiziksel özellikler	83
7. DENEYSEL SONUÇ VE ANALİZLER	86
7.1 Giriş.....	86
7.2 Yapısal Sonuçlar	86
7.2.1 Faz analizi sonuçları.....	86
7.2.2 FTIR analizi sonuçları.....	87
7.3 ²⁷ Al MAS NMR Analiz Sonuçları.....	90

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.4 Mikroyapı Analizleri	92
7.4.1 KYA katı tozların aktivasyon ürünleri için mikroyapılar.....	92
7.4.2 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünleri için mikroyapılar	100
7.5 Fiziksel Test Sonuçları	107
7.5.1 Yığinsal yoğunluk, porozite ve su emme sonuçları.....	107
7.6 Basınç Dayanımları	107
7.6.1 KYA katı tozların aktivasyon ürünleri için basınç dayanımları	107
7.6.2 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünleri için basınç dayanımı	110
7.7 Eğme Dayanımları.....	112
7.7.1 KYA katı tozların aktivasyon ürünleri için eğme dayanımları	112
7.7.2 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünleri için eğme dayanımları .	114
7.8 Donma Çözülme Testi.....	116
8. SONUÇLAR	117
8.1 Hedef Sonuç İlişkisi	117
8.2 Genel Sonuç	118
9. ÖNERİLER.....	120
KAYNAKLAR DİZİNİ	121
ÖZGEÇMİŞ	127
EKLER	
Ek. 1. Alunitin XRD analizi	
Ek. 2. KYA malzemesinin XRD analizi	
Ek. 3. KYA malzemedan elde edilen jeopolimer pastanın XRD analizi	
Ek. 4. KYA'dan üretilen jeopolimerin Maliyet hesabı	
Ek. 5. KYA'dan üretilen YFC Katkılı jeopolimerin Maliyet hesabı	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Portland çimento ile jeopolimer malzemenin karşılaştırılması	3
2.1 Kütahya-Şaphane bölgesi lokasyonu	8
3.1 Sialat monomer oluşumu.....	12
3.2 a) Sialat (S) monomerin yapısal görünümü b) Sialat silokso (SS) monomerin yapısal görünümü c) Sialat disilokso (SDS) monomerin yapısal görünümü	14
3.3 Na – polisialat (Na – PS) jeopolimer yapının şematik görünümü	15
3.4 Si/Al>3 K – polisialat (K – PS) jeopolimer yapının şematik görünümü	15
3.5 “SILIFACE” prosesi	16
3.6 Jeopolimer malzemelerin jel bünyesindeki Si/Al oranına göre uygulama alanları	18
3.7 Fiber takviyeli jeopolimer beton/FRGC.....	19
3.8 Karbon/epoksi (solda) ve karbon/jeopolimer (sağda) kompozit malzeme	20
3.9 Organik reçinelerle jeopolimer malzemelerin karşılaştırılması	21
3.10 Jeopolimer beton	23
3.11 Jeopolimer tuğla	23
3.12 Jeopolimer malzemelerin kaldırım (solda) ve köprü paneli (sağda) uygulamaları	23
3.13 Kaldırım onarma uygulamaları	24
3.14 3 metre uzunluğunda jeopolimer karbon kompozit beton giriş	24
3.15 Portland çimento ve jeopolimer betonun sertleşme zamanına bağlı mukavemet karşılaştırılması	25
3.16 Jeopolimer betonun 2 ve 28 gün mukavemetleri	25
3.17 Organik malzemelerde katastropik yangınlar	26
3.18 Na – Polisialat ile kaplanarak üretilmiş yangına dirençli tahta mukavva	26
3.19 Yalıtımda kullanılan jeopolimer köpükler	27
3.20 Siliciface cor 70 adıyla tescilli jeopolimer malzemeden üretilmiş elektrik sigortaları	27
3.21 Dekoratif sanat ürünler	28
4.1 Basitleştirilmiş jeopolimerizasyon süreç adımları	31
4.2 Toz yüzeylerinden çözünmeyle silikat (silanol) monomer oluşumu.....	33
4.3 Toz yüzeylerinden çözünmeyle alüminat monomer oluşumu.....	34
4.4 (a) sialat ve (b) sialat silokso kondensasyon reaksiyonları	35
4.5 Polisialat silokso polikondensasyonu.....	36
4.6 Uçucu kül (FA) ve alkali aktive edilmiş uçucu küllerin (AAFA) 85°C sıcaklıkta 5 ve 7 saat kür sonrası XRD paternleri	46

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.7 Metakaolen ve uçucu külden sentezlenmiş jeopolimer örneklere ait XRD paternleri	47
4.8 Metakaolenden farklı Si/Al oranında sentezlenmiş jeopolimer örneklere ait XRD paternleri	47
4.9 Metakaolen esaslı jeopolimer malzemenin ²⁹ Si MAS NMR spektrumu; (a) metakaolen ve (b) jeopolimer öncül	49
4.10 MK ve 5 M NaOH çözeltisi ile aktive edilmiş MK örneklerin ²⁹ Si NMR spektrumları	49
4.11 ²⁹ Si MAS-NMR spektra (a) metakaolen, (b) metakaolen esaslı Na-jeopolimer (Si/Al oranı 1.65, (c) uçucu kül ve (d) uçucu kül esaslı Na-jeopolimer (20 h, 85°C)	50
4.12 ²⁷ Al MAS-NMR spektra (a) metakaolen, (b) metakaolen esaslı Na-jeopolimer, (c) uçucu kül ve (d) uçucu kül esaslı Na-jeopolimer (20 h, 85°C).	51
4.13 Si/Al oranı 2,15 olan K – Jeopolimerin FTIR spektrumu (a) oda sıcaklığında, b)100°C sıcaklıkta kürlenmiş)	52
4.14 (a) Metakaolen ve (b) uçucu külden sentezlenmiş jeopolimerlerin mikroyapıları	54
4.15 (a) İçinde çözünmemiş uçucu kül partikül tanelerin gömülü olduğu ve gözenekler içeren jeopolimer jel, (b) gözenekli jel ile çevrilmiş demirce zengin partiküller ve (c) jel yapının büyütülmüş görünümü.	55
4.16 (a) NaOH aktive uçucu kül pasta görünümü, (b) uçucu kül parçacığının yüzeyinde reaksiyon ürünlerin oluşması ve (c) kristal reaksiyon ürünler	56
4.17 Eğme ve basma dayanımı değişimi	57
5.1 Uçucu küllerden elde edilmiş jeopolimer malzemelerin temsili SEM görüntüleri	62
5.2 Uçucu kül esaslı JP	65
5.3 Taban külü esaslı JP	65
5.4 Taban külü (TK) ve uçucu kül (UK) esaslı JP'lerin basma dayanımları	66
5.5 Isıtılmamış jeopolimer malzemenin temsili SEM ve elementel görünümü	68
5.6 1200 °C sıcaklıkta pişirilmiş jeopolimerin temsili SEM görünümü.....	69
5.7 Kür sıcaklığının basma mukavemetlerine etkisi	70
5.8 Kür sıcaklığının eğme mukavemetlerine etkisi	70
6.1 Alunitin XRD paterni	72
6.2 Alunitin tane boyutu dağılımı	74
6.3 Alunitin TG/DTA grafiği	75
6.4 Kalsine ürünün suyla liç (sol) ve filtrasyon (sağ) çalışmasından görüntüler	76
6.5 KYA hammaddesinin temsili XRD paterni	77
6.6 KYA hammaddenin temsili SEM görüntüsü	77
6.7 Jeopolimer sentezi proses akım şeması	80
6.8 Üretilen jeopolimerik ürün örnekleri	80

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.1 (a) KYA ve (b) KYA ve YFC karışımı katı tozlardan edilen jeopolimer pastanın XRD paternleri	87
7.2 Alunitin FTIR spektrumu	88
7.3 KYA malzemesinin FTIR spektrumu	88
7.4 KYA malzemeden elde edilen jeopolimer pastanın FTIR spektrumu	88
7.5 Alunitte ait ²⁷ Al MAS NMR spektrumu.....	91
7.6 KYA tozuna ait ²⁷ Al MAS-NMR spektrumu	91
7.7 KYA tozunun alkali aktivasyonundan elde edilmiş jeopolimer jele ait	92
7.8 A1 kompozisyonuyla elde edilen jeopolimer malzemenin farklı büyütmelede temsili SEM görüntüleri (b)'de yapıda silis dumanından kaynaklanan krom partikülü	94
7.9 A1 kompozisyonun (a) genel ve (b) noktasal EDX analizi	95
7.10 B1 kompozisyonuyla elde edilen jeopolimer malzemenin farklı büyütmelede temsili SEM görüntüleri	96
7.11 B1 kompozisyonun genel EDX analizi	97
7.12 C1 kompozisyonuyla elde edilen jeopolimer malzemenin farklı büyütmelede temsili SEM görüntüleri (b)'de Reaksiyona girmemiş Na-silikat kristalleri	98
7.13 C1 kompozisyonun (a) genel ve (b) noktasal EDX analizi	99
7.14 D1 kompozisyonuyla elde edilen jeopolimer malzemenin farklı büyütmelede temsili SEM görüntüleri	101
7.15 D1 kompozisyonun (a) genel ve (b) noktasal EDX analizi	102
7.16 E1 kompozisyonuyla elde edilen jeopolimer malzemenin farklı büyütmelede temsili SEM görüntüleri	103
7.17 E1 kompozisyonunun genel EDX analizi	104
7.18 F1 kompozisyonuyla elde edilen jeopolimer malzemenin farklı büyütmelede temsili SEM görüntüleri	105
7.19 F1 kompozisyonun (a) genel ve (b) noktasal EDX analizi	106
7.20 KYA katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. gün basınç dayanımları.....	109
7.21 KYA katı tozların aktivasyon ürünlerinin 28. gün basınç dayanımları.....	109
7.22 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. gün basınç dayanımları.....	111
7.23 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünlerinin 28. gün basınç dayanımları.....	111
7.24 KYA katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. gün eğme dayanımları	113
7.25 KYA katı tozların aktivasyon ürünlerinin 28. gün eğme dayanımları	113
7.26 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. gün eğme dayanımları	115

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.27 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünlerinin 28. gün eğme dayanımları ...	115
7.28 KYA ile üretilmiş jeopolimer harcın DÇ testi sonrası a) dış ve b) iç (kırık) yüzey fotoğrafı	116
7.29 KYA +YFC karışımı ile üretilmiş jeopolimer harcın DÇ testi sonrası a) dış ve b) iç (kırık) yüzey fotoğrafı	116

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Sialat monomer sınıfları (üç boyutlu ağ yapılı polimerler).....	13
4.1 Davidovits tarafından önerilen jeopolimerizasyon bileşimi.....	42
4.2 Metakaolen, uçucu kül ve jeopolimer jel yapısı oluşturan atomlar arası bağların karakteristik IR bantları ve tanımları.....	53
5.1 Çalışmada hazırlanmış jeopolimerlerin elementel oranları.....	60
5.2 Basma dayanımları (MPa cinsinden)	61
5.3 Küllerden hazırlanmış jeopolimer bileşiminde bileşenlerin mol oranları	64
5.4 Jeopolimer beton karışımları (kg/m ³ cinsinden)	71
6.1 Alunitin XRF analizi (ağırlıkça %)	72
6.2 Silis dumanı ve yüksek fırın cürufu XRF analizleri (ağırlıkça %).....	73
6.3 KYA hammaddenin kimyasal bileşimi (ağırlıkça %)	76
6.4 Deneysel çalışmalarda kullanılan katı ve çözelti bileşimleri	79
6.5 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar	82
6.6 Standart kumunun tanecik büyüklüğü dağılımı	84
7.1 A1, B1 ve C1 tozlarının kompozisyonları.....	93
7.2 D1, E1 ve F1 tozlarının kompozisyonları	100
7.3 Hazırlanan jeopolimerlerin ortalama yığınsal yoğunluk, porozite ve su emme değerleri...	107
7.4 KYA katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. ve 28. gün basınç dayanımları.....	108
7.5 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. ve 28. gün basınç dayanımları	110
7.6 KYA katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. ve 28. gün eğme dayanımları.....	112
7.7 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. ve 28. gün eğme dayanımları.....	114

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

MPa	Mega pascal
ppm	Milyonda bir (parts per million)
µm	mikrometre

Açıklama

Kısaltmalar

ŞA	Şaphane aluniti
PÇ	Portland Çimentosu
JP	Jeopolimer
NaOH	Sodyum hidroksit
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
Na ₂ SiO ₃	Sodyum silikat
KYA	NaOH ile kalsine edilip yıkanmış alunit
YFC	Yüksek fırın cürufu
DÇ	Donma-Çözülme
XRD	X ışını kırınımı analizi
EDX	Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi
XRF	X-ışını flüoresans
TG/DTA	Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
²⁹ Si - MAS NMR	²⁹ Si - Nükleer Manyetik Resonans
²⁷ Al - MAS NMR	²⁷ Al - Nükleer Manyetik Resonans
M	Molar (Bir maddenin 1 molünün hacmi)
CFC	Kloroflorokarbon

1. ÇALIŞMANIN TEMELLERİ

1.1 Giriş

Gelişen teknolojiler, modern yaşam anlayışı ve sanayileşme enerjiye, bunun içinse enerji çeşitliliğine gereksinim duymaktadır. Dünyamızın yıllık enerji ihtiyacı nüfus ve teknoloji üreten sektör artışına paralel hızla artmaktadır. Kullandığımız enerjinin büyük çoğunluğu fosil yakıtlarına dayanmaktadır. Enerji ihtiyacını fosil yakıtlarına yüklenerek çözmek, hem kaynakların sınırlı olması, hem neden olduğu çevresel etkiler nedeniyle büyük sorun olmaktadır. Bilim insanları yıllarca fosil yakıtların yanması sonucu oluşan toz ve gaz kirleticilerin neden olduğu çevre sorunların çözümüne odaklanmış, önemli başarılar elde etmişlerdir. Bununla beraber çözüm yöntemleri sektörlere ciddi maliyet getirmiştir.

Fosil yakıtların sınırlı olması ve çevresel sorunlar nedeniyle, günümüz enerji eksenli bilimsel çalışmalar ve politikalar yeni enerji kaynaklarını öne çıkarmayı amaçlamaktadır. Enerji eksenli çalışmalar akademik, bilimsel, siyasi ve sosyal pek çok projelerin artmasına yol açmıştır.

Siyasi ve sosyal projelerin temeli, sanayileşmenin çevre korunarak dengelenmesi üzerine oturmaktadır. Son yıllarda, tehlikeli atık yaratımı miktar ve çeşitliliği üzerinde, bunların insan ve diğer canlıların sağlığına etkileri üzerinde artan bir farkındalık vardır. Londra protokolü olarak adlandırılan (1996) açık sulara çöp atımını engelleme protokolü ve Kyoto Protokolü (1997) olarak bilinen Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (UNFCCC veya FCCC) CO₂ salımını azaltma politikası, evrensel iki büyük politika olarak karşımıza çıkmaktadır (Khale and Chaudhary, 2007; Mikuni, et al., 2007).

Seramik sektörü hem yüksek enerji tüketmekte hem karbonat ve sülfat gibi geleneksel hammadde kaynakları kullanılarak ürün elde ederken, dünya atmosferine önemli miktarlarda CO_x, SO_x ve NO_x gaz ve partikül salınımına yol açmaktadır (Provis and Deventer, 2007).

Beton üretiminde kullanılan PÇ, kireçtaşı içeren bir karışımın yüksek sıcaklıklarda pişirilmesiyle üretilmektedir. PÇ üretimi bir yandan yüksek enerji ve yakıt tüketimi gerektirirken diğer yandan parçalanmış kireçtaşı CO₂ salınımına neden olmaktadır. 1 ton PÇ üretimi yaklaşık 1 ton CO₂ salınımına neden olmaktadır. Çimento endüstrisinin her yıl 1, 5 milyar ton PÇ ürettiği göz önüne alındığında, dünya atmosferine salınan toplam sera gazların yaklaşık %7'si PÇ üretiminden kaynaklanmaktadır (Duchesne, et al., 2010; Nadal, et al., 2009; Pacheco-Torgal, et al., 2008a).

Çimento üreten fabrika bacalarından, CO₂ gazın yanında atmosfere NO_x, SO₂ gibi gaz ve partiküller de salınmaktadır. Yapılan analizlerde, çimento baca gazlarında kanserojen etkileri bilinen yarı uçucu organik bileşikler (Semi-Volatile Organic Compounds) ve bazı ağır metaller (Cd, Cr) saptanmıştır (Nadal, et al., 2009).

- CO₂, CH₄, N₂O, CFC (kloroflorokarbon) ve aerosollar gibi sera gazları ve partiküller insan aktiviteleri sonucu atmosfere salınırlar. Doğrudan insan ve canlı sağlığına etkilerinin yanında, dünya ölçeğinde küresel (dünya çapında) ısınma etkisine (iklim değişimine) kayda değer oranda katkıda bulunurlar (Nadal, et al., 2009).
- Enerji ihtiyacını termik santrallere (kömüre) yüklenerek çözmeye çalışırken, sadece gaz salınımı değil, aynı zamanda da yan ürün olarak meydana gelen uçucu küller nedeniyle de sorunla oluşmaktadır. Termik santrallerde üretilen gazlar doğrudan hava kirliliğine yol açarken, depolanarak kontrol altında tutulmaya çalışılan uçucu küller hem mali yüke hem de toksik metal içerikleri nedeniyle ciddi yer altı suyu (içme ve deniz suyu) kirliliğine yol açmaktadır (Khale and Chaudhary, 2007; Fernandez-Jimenez, et al., 2006).
- Her yıl demir, çelik ve demir dışı metalik malzeme üretimleri sırasında milyonlarca ton metalürjik cüruf üretilmektedir. Sıvı cüruf genellikle suyla hızlı bir şekilde soğutulup silikat esaslı camsı faza dönüştürülür ve bu şekliyle (özel atık bölgelerinde ve deniz altlarında) depolanır. Cüruflar geçmişte zehirleyici olmayan bir malzeme olarak göz önüne alınıp, liman ve yol yapımlarında yoğun bir şekilde kullanılırdı. Günümüzde cürufların ancak bir kısmı, bazı seramiklerin üretiminde hammadde olarak ve PÇ üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır (Komnitsas and Zaharaki, 2007a).

1.2 Neden Jeopolimer?

Çevreyi koruma bilinci malzeme üretimlerinde çevre dostu yeni teknolojilerin, modern yapı ve uygulamalar ise yeni malzemelerin itici gücü olmuştur (Lloyd, et al., 2009). Çevre dostu üretim süreci olarak jeopolimerizasyon ve inovatif bir malzeme olarak jeopolimer, hem yeni teknolojiyi hem yeni malzemeyi aynı anda karşılaması bakımından oldukça önemlidir.

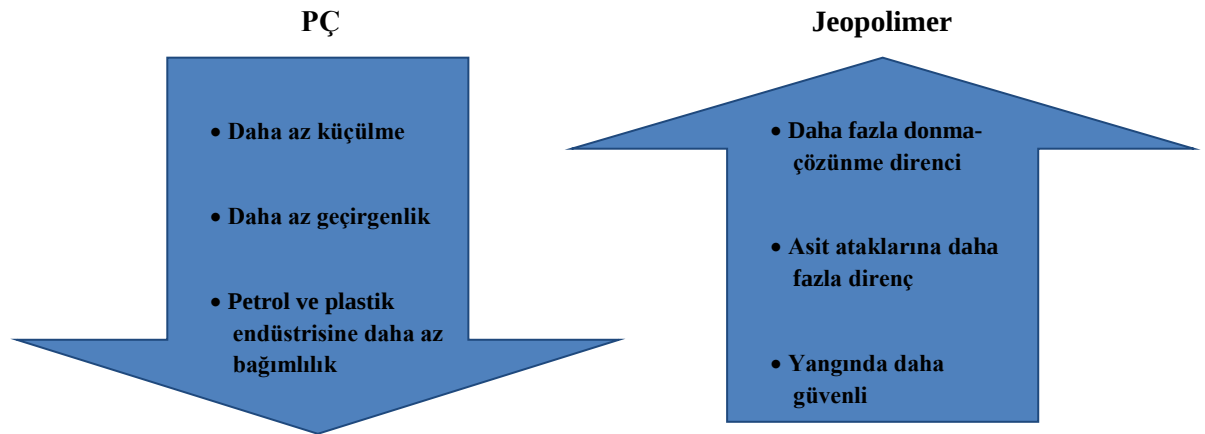
İnorganik esaslı jeopolimer malzemeler, 60-70 yıl önce Ukraynalı bilim insanı Glukhovsky tarafından keşfedilmiştir. Glukhovsky yüksek miktarda kalsiyum içeren cüruflarla alkali çözeltileri karıştırmış, elde ettiği sert ve sağlam ürünleri bina yapımında kullanmıştır.

Glukhovsky'ye göre, jeopolimerler alkali aktive çimentolardır. (Duxson, et all., 2005). Alkali aktive bağlayıcıların gelişimine 1940'larda Purdon'un çalışması büyük katkı sağlamıştır.

Purdon; sodyum hidroksitle (NaOH) yüksek fırın cürufunu aktive ederek, aktivasyon süreci iki adımda gerçekleştirmiştir. Bu adımlar da önce (1) silisyum, alüminyum ve kalsiyum hidroksit serbest kalması ve (2) sonra silika ve alümina hidratlar oluşmasıdır (Khale and Chaudhary, 2007; Pacheco-Torgal, et all., 2008a).

1980 yılına doğru, Joseph Davidovits cüruf yerine kaolen kullanarak çalışmaları tekrarlamış; kaolen ve alkali silikat çözelti reaksiyonu ile düşük sıcaklıkta ve kısa zamanda sertleşip yüksek mekanik mukavemet kazanan, ateş ve suya yüksek dayanıklı malzeme üretilebileceğini ortaya koymuştur. Davidovits, ürününü silika polimerizasyonuna benzer bir süreçle sentezlediğinden, yüksek alümina içeren inorganik hammaddelerin alkali silikat çözeltilerle reaksiyonu sonucu sentezlenen bu ürünlere jeopolimer adını vermiş ve jeopolimer adı Davidovits aracılığıyla malzeme literatürüne girmiştir (Xu and Deventer, 2000).

Oda sıcaklığında sertlik ve mukavemet alması, asitlere ve yüksek sıcaklıklara dayanabilmesi gibi seramik malzemelere benzer özelliklere sahip olması jeopolimer malzemeleri özel ve önemli yapmaktadır (Dombrowski, et all., 2007). PÇ ile jeopolimer malzemenin karşılaştırılması Şekil 1.1'de verilmektedir (www.geopolymers.com.au).



Şekil 1.1 Portland çimento ile jeopolimer malzemenin karşılaştırılması
(www.geopolymers.com.au)

Jeopolimerizasyon sürecini ve jeopolimer malzemeyi çevre dostu ve yenilikçi (inovatif) yapan iki önemli neden aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- i. Jeopolimer üretim süreci, hem kullanılan hammaddeler hem de ısıl süreçler bakımından oldukça farklıdır. Jeopolimer üretim süreci, yüksek sıcaklık ve enerji gerektirmemesi bir yana, PC'ye göre %80 daha az CO₂ salımı nedeniyle çevre dostu bir teknolojidir (Mikuni, et all., 2007).
- ii. Artan ekonomik faktörler, atık malzemelerin depolanması veya bertaraf edilmesi yerine daha iyi bir seçenek olarak endüstriye geri kazandırımını ve tekrar kullanımını zorlamaktadır. Bu açıdan uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve maden posaları gibi endüstriyel yan ve atık ürünlerin modern yapı ve uygulamaların temel malzemesi olan PC'ya alternatif olarak ortaya çıkan hatta birçok alanda alternatif olan jeopolimer malzeme üretiminde kullanımı önemlidir (Khale and Chaudhary, 2007; Fernandez-Jimenez, et all., 2006; Panias, et all., 2007).
- iii. Bununla beraber jeopolimerik malzemeler hem çimento yerine alternatif bir malzeme, hemde çevre dostu malzeme üretim süreci, hem de atık malzeme kullanımı nedeniyle, evrensel, her yerde deva malzeme olarak düşünülmemelidir (Duxson, et all., 2007a).

“Neden jeopolimer malzeme?” sorusunu aşağıdaki gibi özetlenebilir (www.geopolymers.com.au):

1. Atık endüstriyel yan ürünlerin faydalı ve değerli ürünlere dönüştürülmesi,
2. İnşaat malzemeleri pazarına yeni ve cazip özelliklere sahip malzeme kazandırılması,
3. Zehirli ve çevresel sorunlu atık malzeme yönetiminde yenilikçi fırsatlar,
4. Gaz emisyonlarının azaltılması.

1.3 Neden Şaphane Aluniti?

Şaphane aluniti (ŞA) kuvars içeriği nedeniyle saf değildir. XRD analizlerine göre, mevcut alunit neredeyse eşit miktarda kuvars ve alunit içermektedir. Alunit yüksek alümina içeren bir mineraldir. Sulu alkali silikat çözelti ile aktive edildiğinde zeolit üretimi (fiziksel ve kimyasal bazı işlemlerden sonra) mümkün olabilir. Bu açıdan bakıldığında, hem mineralojik hem de kimyasal içeriği nedeniyle mevcut alunit zeolit üretimine uygun değildir.

ŞA sulu alkali silikat çözelti ile hidrotermal reaksiyonu sonucu jeopolimer jel/faz içeren jeopolimerik malzeme üretimine uygunluğunun araştırılması ve/veya sentezi konulu doktora tezinin amaçları birkaç maddede toplanabilir.

ŞA'den jeopolimer üretimi başlığı ile yapılmaya çalışılan doktora tezinin amaçları aşağıda verilen birkaç maddede toplanabilir.

1. Alunit, yüksek alümina içeren inorganik bir malzemedir. Jeopolimer üretiminde, silika, alümina ve alkali oksit bileşenlere gereksinim vardır. Yüksek safsızlık içeriğine rağmen, ŞA jeopolimer üretimi için iyi bir alümina kaynağıdır.
2. Safsızlık içerikleri nedeniyle, önem ve değer bulamayan ŞA, önemli ve değerli bir malzeme olan jeopolimer üretiminde kullanılmıştır.
3. Hem jeopolimer malzeme konusunda hem alunitin jeopolimer malzeme üretiminde değerlendirilebilirliği konusunda ulusal bazda farkındalık oluşturulması amaçlanmıştır.

Bu doktora çalışmasında, aşağıda sıralanan başarı ölçütleri belirlenmiştir.

- i. İlk hedef, yüksek alümina içeren alunitin alkali silikat çözeltide hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarını başarmak olacaktır.
- ii. İkinci hedef, alunitin alkali silikat çözelti ile hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları sonunda sert ve sağlam ürünlere dönüşmesi hedeflenmektedir.
- iii. Üçüncü hedef, üretilen örneklerin X-Işını analizlerinde amorf ve kristal fazları belirlemektir.
- iv. Hedeflerden bir başkası, FTIR ve NMR teknikleriyle, amorf fazın tetrahedral alüminosilikat yapı olduğunu göstermektir.
- v. Son olarak, yoğunluk, su emme, porozite ve mukavemet sonuçlarını SEM görüntüleriyle karşılaştırarak ve/veya destekleyerek literatüre uyumunun vurgulanması amaçlanmıştır.

2. ALUNİT

2.1 Alunitin Genel Özellikleri

Alunit minerali, sülfürik asit ile altere edilmiş potasyum feldspat içeren volkanik kayalarda ikincil olarak oluşmaktadır. Alunit, en önemli şap minerali olup kimyasal bileşimi sulu potasyum alüminyum sülfattır. Alunit minerali ortalama 2.74 yoğunluğa ve 3.5-4 sertliğe sahiptir. Alunit saf halde renksizdir. Doğada gri-beyaz, sarımtırak ve kırmızı renklerde bulunur. Kristal yapısında olanlar ise, parlak ve camsı görünümde bulunur. Alunit içerisindeki renkler safsızlıktan ileri gelmektedir. Alunit minerali bileşim ve yapısal olarak, jarosit adı verilen bir seri mineral grubundan sadece bir tanesidir. Alunit-jarosit mineral grubu $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ genel formülü ile gösterilmektedir. $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ yapısal formülüyle verilen alunit, jarosit mineral grubunda yer alan bir mineraldir. Alunit mineralinde A(+1) değerlikli alkali metalleri ifade eder ve alunit mineralinde K^+ ve Na^+ şeklinde yer alır. Bir diğer katyon olan B; alunit grubunda Al, jarosit grubunda demir atomlarıdır Alunit ve jarosit gruplarında formülde görülmekte olan $(XO)_4$ anyonu (SO_4) 'ü ifade etmektedir (Erçenk, 2008; www.mta.gov.tr).

Alunit genellikle hekzagonal yapıda kristalleşmektedir. Bununla beraber, pseudooktahedral kristalleşmeye de rastlanılabilmektedir. Kayaçlar içinde tanecikler halinde, bazen de cep ve damar şeklinde yer almaktadır. Kristal şekli rombohedral olmasına rağmen, bu şekilde yaygın olarak görülmez. Çoğunlukla kristal biçimi genellikle masif, bazen levhamsı, taneli, lifsi ya da kompakt şekilde görülür (DPT, 2001; Özdemir, 1995).

Doğada alunit, çoğu zaman kaolen ve kil ile birlikte, masif kayaların düzensiz damarları içinde bulunduğu doğal mineralin bileşimi, kökenine bağlı olarak değişebilmektedir. Alunitin kimyasal bileşiminde Mn, Pb, Ga, Ti, V, Cu, Ca, Cr, Ba ve Ni gibi elementler eser miktarlarda bulunabilmektedir. (Özdemir, 1995).

Alunitler bünyelerinde $Al_2(SO_4)_3$ ve K_2SO_4 gibi suda kolay çözünen iki bileşim içermelerine rağmen, strüktürel yapılarından dolayı suda kolay çözünmezler. Ancak kalsine edildiği zaman çözünürlükleri artmaktadır (DPT, 2001).

Alunit $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$ formülünde hem potasyum hem de alüminyum içermesi nedeniyle, metal alüminyum üretimi için önemli bir hammaddedir. Bu hammaddeden üretilen potasyum ve alüminyum tuzları su arıtma proseslerinde, kâğıt, tekstil, deri, çimento, boya, gübre, seramik ve cam sanayinde kullanılmaktadır (Sarıöz, vd., 2001).

2.2 Dünya'daki Alunit Yatakları

Dünyada bilinen birçok alunit yatağı vardır. En büyük alunit yataklarından iki tanesi Amerika Birleşik Devletleri'ndedir. Utah'ın güneybatısında yer alan alunit yatağının rezervi, 118 milyon ton olup Al_2O_3 tenörü %10'dan fazladır. İkinci yatak Colorado'da olup her iki yatakta %9–15 Al_2O_3 tenörlü 20 milyon ton Alüminyum rezervi vardır. Bunlar dışında bilinen alunit yataklarının Rusya, Fransa, Macaristan, İtalya, Çin, Japonya, Avustralya ve Türkiye'de bulunduğu belirtilebilir. Azerbaycan'daki Kirovabad alüminyum tesissilerinde alümina üretiminde alunit kullanılmaktadır (DPT, 2001).

2.3 Türkiye'deki Alunit Rezervleri

Türkiye'deki en önemli alunit rezervleri Kütahya-Şaphane, Giresun-Şebinkarahisar ve İzmir-Foça'da bulunmaktadır. Eski devirlerde, kuvarsın sertliğinden dolayı değirmen taşı imali için kullanılan alunit cevherlerinin 13. yüzyılda dünyada ilk defa İzmir-Foça'da şap üretimi için kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzde ise alüminyum sülfat üretimi $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ şapa tercih edilmektedir. Diğer taraftan alunit cevheri değerli bir potasyum gübresi kaynağı (K_2SO_4) olarak kullanılmaktadır (DPT, 2001).

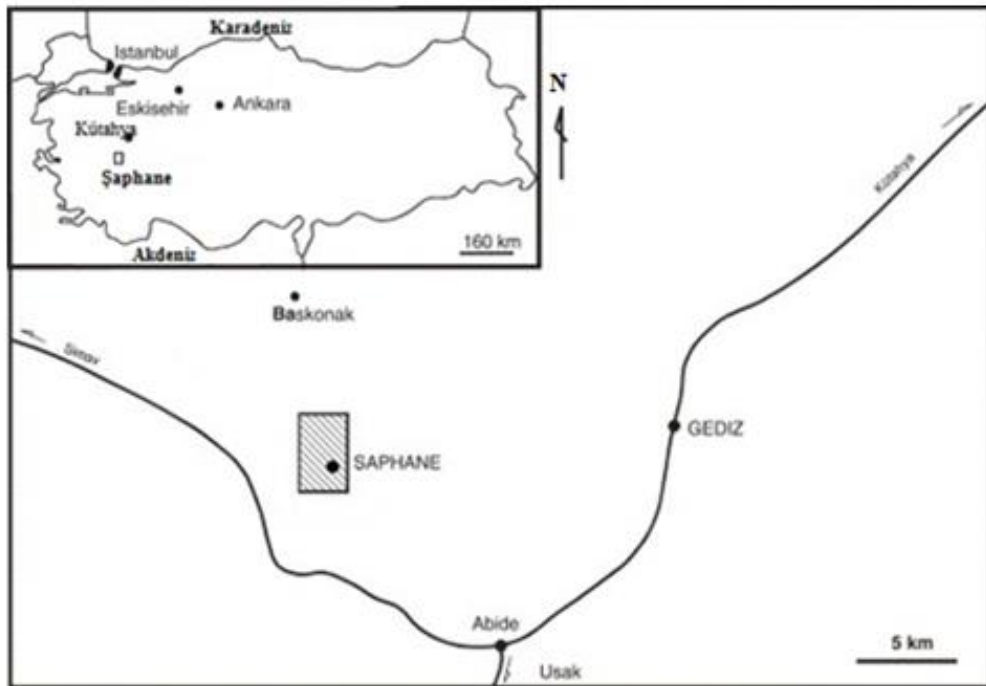
Bu rezervlerden sadece Kütahya-Şaphane bölgesindeki Dostel A.Ş tarafından alüminyum sülfat fabrikası olarak işletilmektedir ve şirketin yıllık üretim kapasitesi 20-30 bin ton arasında değişmektedir. Şebinkarahisar ve Foça'daki alunit yatakları, eskiden işletilmiş yataklardır ve toplam rezervinin 37 milyon ton olduğu belirtilmektedir. Bu yataklardaki alunitçe zengin kısımlardan üretim yapılmıştır. Ancak yataklardaki ortalama K_2O tenörü düşük olduğundan, işletilmesi günümüzde ekonomik görülmemektedir (Mutlu, et al., 2005).

2.4 Kütahya-Şaphane Bölgesi Alunitleri

Kütahya ilinde, Şaphane bölgesinde 400-500 m yükseklikte alunit rastlanmaktadır. Bu bölgedeki alunit yatakları $15\text{-}20\text{ km}^2$ 'lik bir alana yayılmış biçimde Şaphane ilçesinin yaklaşık 1.5 km kuzeybatısındaki Karacakaya tepesinde yer almaktadır. Bu bölgede M.T.A. tarafından alunit yataklarının rezerv hesabı yapılmış ve rezervin 3.5 milyon ton olduğu bulunmuştur (Kimya Sektör Araştırması, 1980).

Şekil 2.1'de Kütahya-Şaphane alunit rezervinin bulunduğu lokasyona ait harita yer almaktadır. Şaphane bölgesinde cevherleşme güney yamacı Karacakaya tepesinin orta bölgesinde ve kuzey bölgesi ise Seyitgazi tepesinin zirvesinde gözlemlenmektedir. Kütahya-

Şaphane alunit yatağı Anatolit Tektonik Birimi içerisinde bulunan Simav Grabenindeki farklı cevherleşme tiplerinin sonuncusudur. Ülkemizin en önemli alunit yataklarından olan 14. Yüzyıldan beri aralıklı ve 1975 yılından bu yana da DOSTEL A.Ş. tarafından işletilen Şaphane alunit yatağı %28.3 alunit tenörlü 5 milyon tonluk görünür bir rezervle ülke toplam rezervinin %44'nü oluşturmaktadır. Bölgedeki alunit yatağı Türkiye'nin yaklaşık 60 yıl hammadde ihtiyacını karşılayabilecek düzeyde olduğu bilinmektedir (Sarız, vd., 2001).



Şekil 2.2 Kütahya-Şaphane bölgesi lokasyonu (Mutlu, et al., 2005).

Kütahya-Şaphane ilçesinde bulunan alunit kaynağının Türkiye’de bulunan alunit yatakları içerisinde en fazla asit-sülfat oluşumuna sahip olduğunu yapılan çalışmalarla saptanmıştır. Al_2O_3 ve K_2O içeriğinden dolayı, Kütahya-Şaphane aluniti Türkiye’nin en önemli ikinci alunit rezervi olarak kabul edilmektedir (Mutlu, et al., 2005).

Alunit cevheri riolit-riyodasit bileşimli Civanadağ tüflerinin içinde oluşmuştur. Yatağın ve çevresindeki volkanik birimlerin yaşları 12-13 milyon yıl (orta Miyosen) olmasına karşın alunit oluşumu volkanizma bitiminden itibaren 4 milyon yıl kadar devam etmiştir. Normal faylar boyunca yükselen H_2S ve türevlerince zengin çözeltilerin yeraltı su seviyesinde atmosferik oksijen ile teması sonucunda ortaya çıkan sülfürik asit alunit oluşumunda etkin rol üstlendiği saptanmıştır. İzotop analizleri kükürdün magmatik kökenli olduğu ve asit-sülfat

ayrışmasının buharla ısıtılmış ortam koşullarında geliştiğine işaret etmektedir. Yoğun asit-sülfat ayrışması sonucu, tüflerdeki K-feldspat ve volkanik cam bozunmuşlar ve alunite dönüşmüşlerdir. Bu sırada açığa çıkan silika hidrotermal sistemin yukarı kesimlerine doğru taşınarak yüzeyde kuvars ve/veya opal CT şeklinde çökelmiştir. Cevherli kütle, esas olarak alunite ve buna eşlik eden kuvars, kaolenit, opal-CT, K-feldspat ve eser oranda çeşitli demir minerallerinden (pirit, götit, hematit) oluşmuştur. Asit-sülfat ayrışması, tüfler içindeki Mg, Na, Ca ve Rb konsantrasyonlarının 2-100 kat arasında değişen oranlarda azalmasına neden olmasına karşın, Zr, Sr, K, Ba, Fe, Al ve nadir toprak elementleri alterasyondan fazlaca etkilenmemişlerdir (Sarıiz, vd., 2001).

3. JEOPOLİMER

3.1 Terminoloji: Kelime ve Kavramlarla Jeopolimer

Sentez, yapı ve özellikler dikkate alınarak jeopolimer malzemeler için aşağıdaki gibi çeşitli tanımlar yapılabilir.

- i. Jeopolimer, yüksek konsantrasyonlarda alkali içeren (şurup kıvamında) sulu çözelti ile silika ve alümina içeriği yüksek alüminosilikat katı tozların düşük sıcaklıklarda (hidrotermal) reaksiyonlar sonucu meydana gelen, X – Işını kırınımı analizlerine göre amorf, inorganik polimer sınıfı sentetik alkali alüminosilikat malzemedir (Duchesne, et all., 2010; Brew and MacKenzie, 2007; Buchwald, et all., 2007; O’Connor and MacKenzie, 2010a).
- ii. Jeopolimer malzeme, çözünebilir alümina ve silika içeren metakaolen, uçucu kül, cüruf (veya bunların karışımı) gibi alüminosilikat katıların sulu alkali çözelti ile reaksiyonunda kısmen çözünmesi ve (poli) kondensasyonu yoluyla şekillenmiş, kimyasal olarak sertleşmiş, mukavemetli, monolitik, X – Işını analizlerine göre amorf, alüminosilikat jel malzemedir (Panias, et all., 2007; Duxson, et all., 2007b; MacKenzie and Bolton, 2009).
- iii. Jeopolimer malzeme, kimyasal içerik bakımından zeolit benzeri malzemelerdir. Bununla beraber, zeolit benzeri malzemeler gibi kristal değil, amorf – yarı kristal yapıya sahiptir. Deventer ve arkadaşlarına göre, XRD analizlerine göre amorf olan jeopolimerler, aslında nanometre boyutlu zeolit tip yapılardır (Komnitsas and Zaharaki, 2007a; Feng, et all., 2004; Zheng, et all., 2009; Yunfen, et all., 2009; Hos, et all., 2002; Zhang, et all., 2009).
- iv. Jeopolimer, inorganik polimer sınıfı yeni bir malzemedir; $[\text{SiO}_4]^{-4}$ ve $[\text{AlO}_4]^{-5}$ tetrahedral grupların birleşmesi sonucu oluşmuş üçboyutlu amorf bir malzemedir (Zhang, et all., 2010; Maragkos, et all., 2009).
- v. Jeopolimerler, yüksek ısı kararlılığı, seramik oksitlerle karşılaştırılabilir kimyasal dirence ve betona göre daha yüksek basma dayanımına sahip malzemelerdir (Hos, et all., 2002).
- vi. Jeopolimerler, mükemmel mekanik özellikler, düşük sıcaklıklarda sentez ve ateşe dayanım gibi özellikleriyle birçok yapısal uygulamalarda PÇ’ya alternatif olabilecek potansiyele sahip malzemelerdir (Duxson, et all., 2007b).

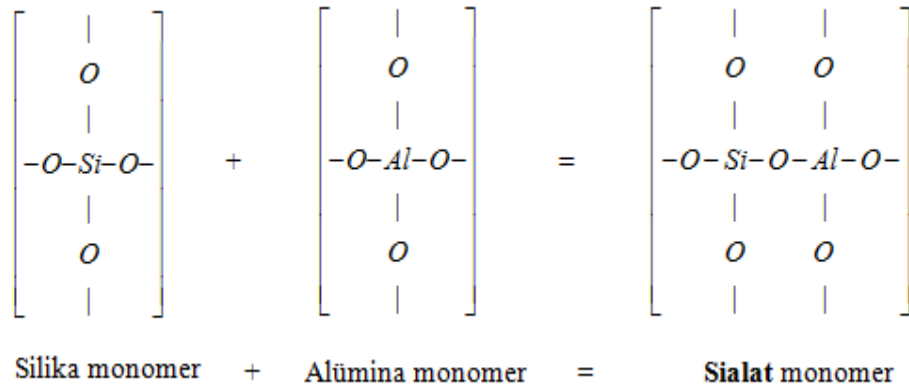
Her ne kadar alüminosilikat katı tozların yüksek alkali içeren çözeltiler içinde aktivasyonla elde edilmiş ürünler için artık yaygın ve kabul görmüş biçimde jeopolimer tanımı yapılyorsa da, jeopolimer tanımına kadar düşük sıcaklık alüminosilikat cam, alkali aktive çimento, jeoçimento, alkali bağılı seramik, inorganik polimer beton ve hidroçimento gibi adlandırmalar yapılmıştır. Bu isimlendirme çeşitliliğe rağmen, bu terimlerin tümü aynı kimyasalları kullanarak sentezlenmiş ürünleri ifade etmektedir (Duxson, et all., 2007a). Tanımda geçen alüminosilikat katı tozlarla, kil ve kil mineralleri (kaolenit), doğal olarak oluşmuş bazı inorganik mineraller, cüruf, uçucu kül gibi yüksek alümina ve silika içeren doğal veya endüstriyel yan ürünler kast edilmektedir (Xu and Deventer, 2002).

Alüminosilikat katı tozların yüksek alkali içeren çözeltiler içinde aktivasyonla elde edilmiş sert ve mukavemetli ürünler için jeopolimer tanımı Davidovits'e aittir (Komnitsas and Zaharaki, 2007a). Her ne kadar, ilk jeopolimer tanımı 1978 yılında yapılmış olsa da, Davidovits'in jeopolimer üretiminde kullandığı sentez yöntemi bir hayli eskidir ve 1950'li yıllarda Ukraynalı bilim insanı Glukhovsky'in yaptığı çalışmalara dayanmaktadır (Duxson, et all., 2005; Komnitsas and Zaharaki, 2007a).

Jeo sözlükte yeryüzüne ait, dünya ile ilgili anlamlarına gelen bir ön ektir. **Poli** çok, **mer** ise en az iki atomun belirli bir düzen içinde dizilmesi ile oluşmuş küçük ve basit moleküler birim demektir. **Polimer**, çok sayıda merin birleşerek daha büyük merlere dönüşmüş ürünlerin genel adıdır. Eğer mer veya monomerler hidrojen ve karbon atomlarından oluşuyorsa, meydana gelen polimere organik polimer veya hidrokarbon polimeri; eğer silisyum, alüminyum ve oksijen gibi atomlardan oluşuyorsa, meydana gelen polimere inorganik polimer adı verilir.

Jeopolimer malzemelerin X – Işını (XRD) analizlerinde, bir **amorfe faz** ve çeşitli **kristal fazlar** görülür. Amorf faz, **jeopolimer jel** olarak adlandırılır. Jeopolimer jel, oksijenle tetrahedral düzene sahip silisyum ve alüminyum monomerlerin gelişigüzel birleşmeleri sonucu oluşmuş iki veya üç boyutlu ağısı yapıdır (Panias, et all., 2007; MacKenzie and Bolton, 2009). İki veya üç boyutlu ağısı yapı, **silika** ve **alümina monomer** olarak adlandırılan çok sayıda monomerin (moleküler atom grupların) birleşmesiyle meydana gelir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi, silika ve alümina monomerin birleşmesiyle oluşan yeni monomere sialat (monomeri) adı verilir. Sialat monomerlerinde, oksijen atomlarından biri silisyum ve alüminyum birleştiren köprü görevi görür. Dolayısıyla, jeopolimer jel; çok sayıda sialat monomerin oksijen köprüleri aracılığıyla yan yana ve/veya üst üste birleşerek iki veya üç boyutlu (zincir veya ağı) yapı şeklinde büyümüş inorganik polimerdir. Sialat monomerlerin, oksijen köprüleri aracılığıyla

birleşip iki veya üç boyutlu büyük moleküler yapılara dönüşme sürecine **sialat polimerizasyonu** veya **jeopolimerizasyon süreci** adı verilir.



Şekil 3.1 Sialat monomer oluşumu (Davidovits, 2008)

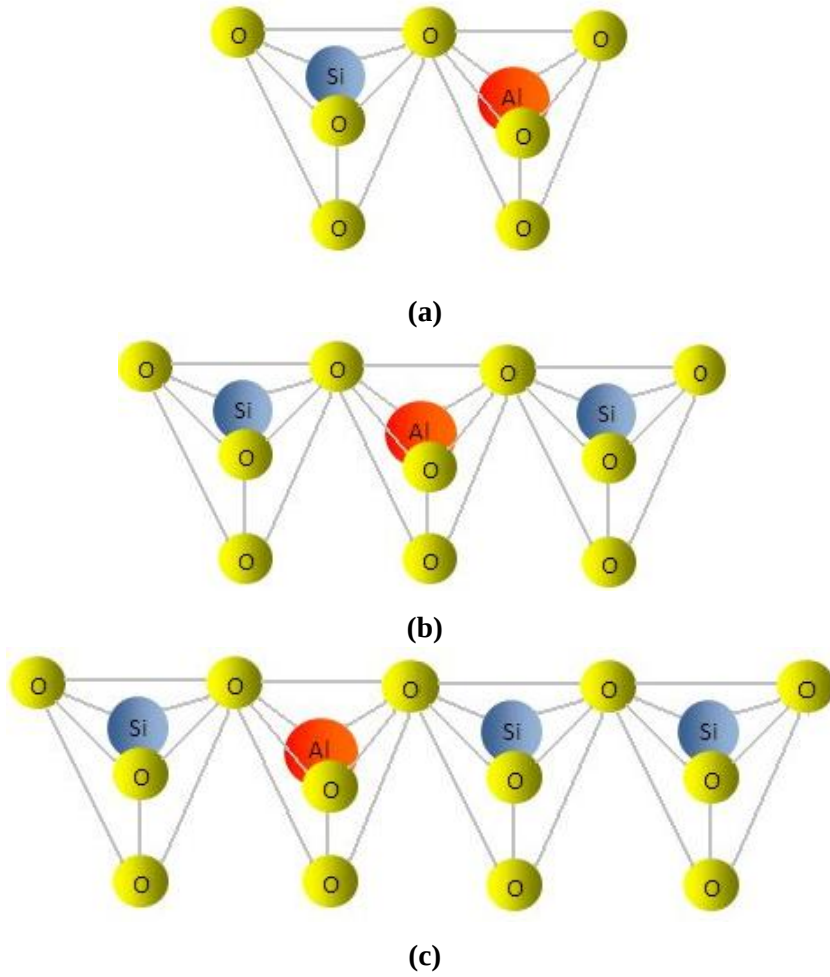
Sialatların bünyesinde her zaman bir silisyum ve bir alüminyum atomu bulunmaz; birden çok silisyum ve alüminyum atomu bulunabilir. Bazen sialat monomerin bünyesinde iki adet Si ve 1 adet Al, bazen üç adet Si ve 1 adet Al bulunabilir. Sialat monomerleri, monomerdeki Si/Al oranına göre çeşitli şekillerde adlandırılır. Örneğin monomerde, Si/Al oranı 2 ise **sialat silokso** (Si-O-Al-O-Si-O), oran 3 ise **sialat disilokso** (Si-O-Al-O-Si-O-Si-O) olarak adlandırılır. İsimlendirmeler Davidovits tarafından kullanılmıştır. Çizelge 3.1’de Si/Al oranına göre, sialat monomerler tanımlanmıştır. Jeopolimer jel yapılarda, Si/Al oranı genellikle 3’ten büyüktür. Örneğin yangına ve ısıya dirençli jeopolimerlerde bu oran 20’den büyüktür.

Sialat monomerlerin polimerizasyon sürecine doğal bir örnek, silika polimerizasyonu verilebilir. Silikanın polimorfları olan kuvars, tridimit ve kristobalit, silika tetrahedraların (monomerlerin) oksijen köprüleri aracılığıyla yan yana ve üst üste düzenli biçimde birleşmesi sonucu oluşmuş birer inorganik polimerdir.

Sialat polimerizasyonu veya jeopolimerizasyon süreci silika polimerizasyonunda olduğu gibi sınırsız sayıda monomer içermez. Jeopolimer jel yapının iki veya üç boyutlu ağında sialat monomerlerin sayısı sınırlıdır. Sınırlı sayıda sialat monomerler nedeniyle, jeopolimer jel kısa mesafe düzene yani X – Işını analizlerine göre amorf yapıya sahiptir.

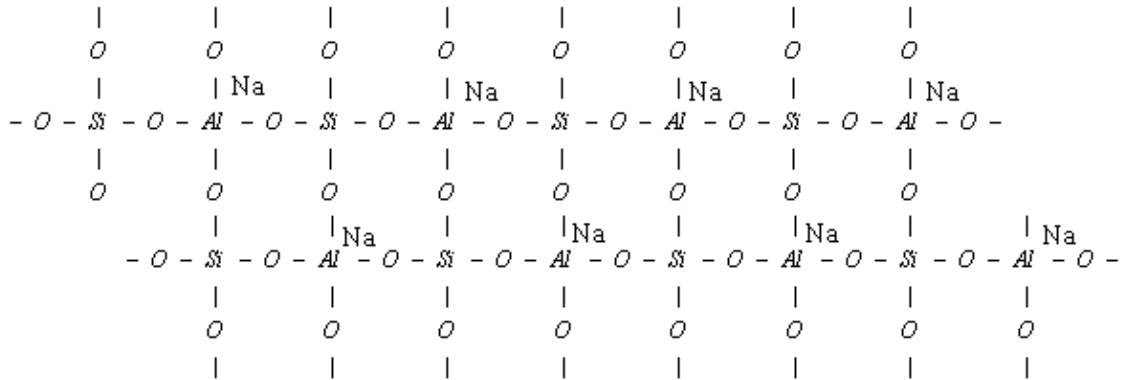
Çizelge 3.1 Sialat monomer sınıfları (üç boyutlu ağ yapılı polimerler) (Davidovits, 2008)

Si/Al	Mer Yapı	Monomer Adı	Polimer Adı
∞	$ \begin{array}{c} \\ O \\ \\ -O-Si-O- \\ \\ O \\ \end{array} $	Silika tetrahedra	Silika
1	$ \begin{array}{cc} & \\ O & O \\ & \\ -O-Si-O-Al-O- \\ & \\ O & O \\ & \end{array} $	Sialat (S)	Polisialat (PS)
2	$ \begin{array}{ccc} & & \\ O & O & O \\ & & \\ -O-Si-O-Al-O-Si-O- \\ & & \\ O & O & O \\ & & \end{array} $	Sialat silokso (SS)	Polisialatsilokso (PSS)
3	$ \begin{array}{cccc} & & & \\ O & O & O & O \\ & & & \\ -O-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- \\ & & & \\ O & O & O & O \\ & & & \end{array} $	Sialat disilokso (SDS)	Polisialatdisilokso (PSDS)

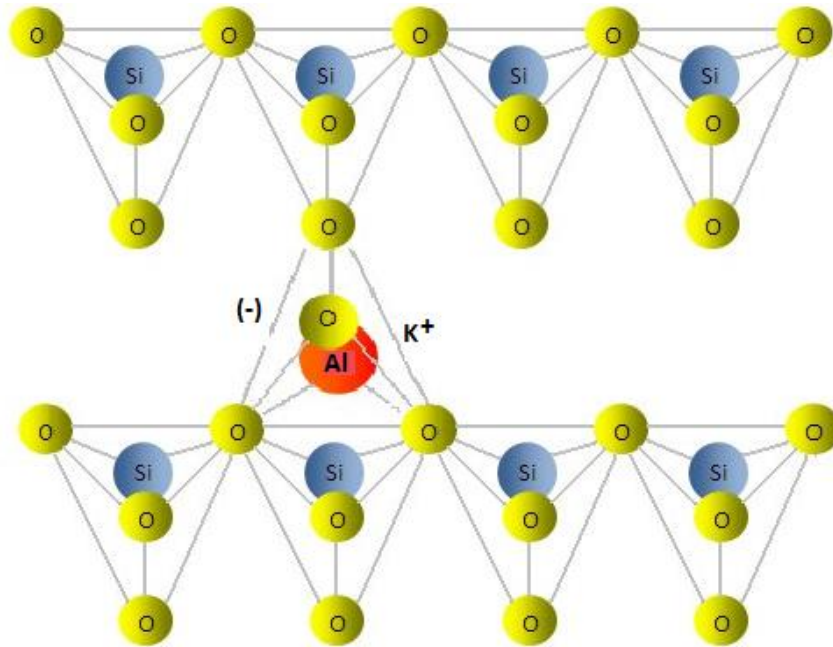


Şekil 3.2 a) Sialat (S) monomerin yapısal görünümü b) Sialat silokso (SS) monomerin yapısal görünümü c) Sialat disilokso (SDS) monomerin yapısal görünümü (Davidovits, 2008; Comrie, et all., 1989)

Şekil 3.2’de görülen sialat monomerleri, sadece silisyum, alüminyum ve oksijen içeriğine sahip değildir. Kimyasal bileşiminde Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2} gibi alkali iyonlar bulunur. Hatta bazen NH_4^+ ve H_3O^+ gibi moleküller yer alabilir. Pozitif yüklü iyon veya moleküllerin görevi, alümina tetrahedranın negatif yükünden kaynaklanan elektriksel yük dengesini sağlamaktır. Pozitif yüklü iyon veya moleküller, Şekil 3.3 ve 3.4’te görüldüğü gibi alümina monomere yakın yer alırlar (Feng, et all., 2004; Swanepoel and Strydom, 2002).



Şekil 3.3 Na – polisialat (Na – PS) jeopolimer yapının şematik görünümü (Davidovits, 2008)

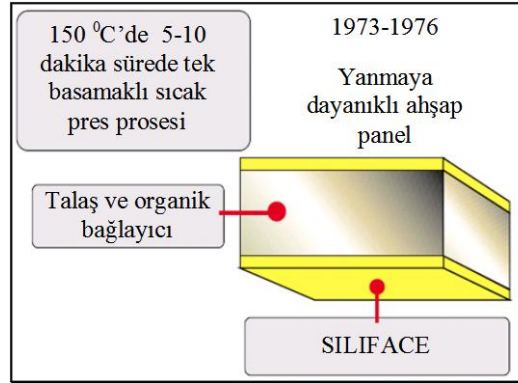


Şekil 3.4 Si/Al > 3 K – polisialat (K – PS) jeopolimer yapının şematik görünümü (Davidovits, 2008; Comrie, et al., 1989)

3.2 Jeopolimer Malzemeler: Özellik ve Uygulama Alanları

Davidovits Fransa’da çıkan ani yangınları engellemek amacı ile başlattığı çalışmalarda, ahşap malzeme yüzeyini kaolen ve NaOH karışımı ile kaplamış, 150 °C sıcaklıkta preslendikten sonra kaplamanın kısa sürede mukavemet ve suya dayanım kazandığını gözlemiştir. Kaplama üzerinde yapılan incelemelerde, kaplamanın bazı bölgelerinin hidrosodalit mineraline dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu çalışmayı takiben süreçte sertleşme mekanizmaları açıklanmış ve süreç

“SILIFACE Prosesi” olarak isimlendirilmiştir (Davidovits, 2008). SILIFACE prosesi jeopolimer bilimi alanında önemli adımlardan biri olarak kayda geçmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 “SILIFACE” prosesi (Davidovits, 2002)

Davidovits’in kaolenler ile ilgili çalışmalarının ardından ikinci büyük gelişme metakaolenlerin bu alanda kullanılması ile meydana gelmiştir. Metakaolenler ile daha yüksek sıvı oranlarında, düşük sıcaklıkta sertleşerek farklı özelliklerde amorf inorganik malzemeler oluşturabilen akıcı reçineler üretilebilmiştir (Davidovits, 2008; Yaşın, 2010).

Bu gelişmeleri takiben jeopolimer alanında çalışmalar yoğunlaşmıştır. Oda sıcaklığında kısa sürede sertleşebilen cüruf katkılı metakaolen jeopolimer çimento ve betonlar, uçucu kül esaslı jeopolimer çimento ve betonlar, organik katkılı jeopolimerler, nano silika katkılı jeopolimerler, jeopolimer kompozitler, jeopolimer yalıtım köpükleri, jeopolimer metal kaplamaları, jeopolimerlerin seramik malzeme üretiminde sentez yöntemi olarak kullanımı gibi çok sayıda ve çeşitlilikte araştırmalar yapılmıştır. Günümüzde jeopolimerler havacılık, otomotiv, ileri teknoloji çimentolar, yapı tuğlaları, atıkların stabilizasyonu, restorasyon ve metal dökümleri alanlarında uygulamaları olan inorganik malzeme sınıfının bir üyesi olarak karşımıza çıkmaktadır (Yaşın, 2010).

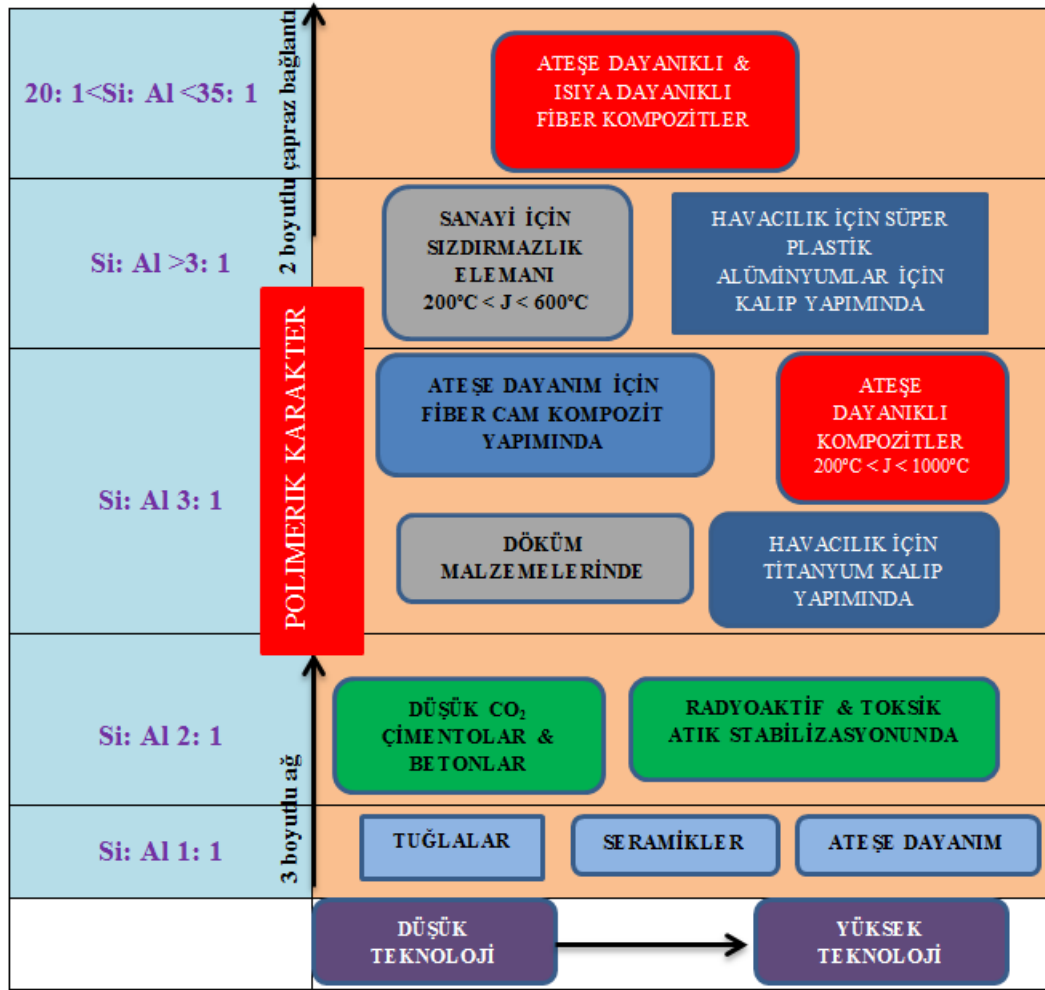
Jeopolimer malzemelerin en genel anlamda uygulama alanları (Patentli ve ticarileşmiş ürün ve uygulamalar) aşağıdaki gibi sıralanabilir (Davidovits, 2002).

- Yangına dayanıklı ahşap paneller
- İzolasyonlu panel ve duvarlar
- Dekoratif taş eserler
- Isıl yalıtım amaçlı köpük jeopolimer paneller
- Düşük teknoloji inşaat malzemeleri

- Refrakter ürünler
- Termal şok refrakterler
- Alüminyum döküm uygulama
- Çimento ve beton
- Altyapı onarım ve güçlendirilmesi için yangına ve ateşe dayanıklı kompozit
- Yüksek teknoloji uygulamaları, uçak içi ve otomobil gibi alanlarda yanmaz kompozit malzemeler
- İleri teknoloji reçine sistemler

Jeopolimerik malzemeler, inorganik doğası ve kuvvetli kimyasal bağları nedeniyle seramik malzemelere özgü özelliklere sahiptir. Bununla beraber, jeopolimer malzemenin özellik ve uygulama alanlarını, jeopolimer jel matrisin yapı ve özellikleri belirlemektedir (Şekil 3.6). Jeopolimer malzemelerin fiziksel özellikleri jeopolimer jel matris yapısına, kompozit takviyelere ve Si/Al oranına oldukça bağlıdır (www.geopolymers.com.au; Sheppard, 2007).

- Jeopolimer jel matriste (polisialat) Si/Al oranı eğer 1 ve 2 ise, $-O-Si-O-Al-O$ bağları üç boyutlu (gelişigüzel) ağ şeklindedir.
- Jeopolimer jel matriste (polisialat) Si/Al oranı 3 ve daha büyükse, yapı daha polimerik olmaya başlar, oran arttıkça iki boyutlu ve karşılıklı bağlanmış zincir yapı şeklini alır.
- Jeopolimer jel matriste Si/Al oranı 1/1 ise, jeopolimer malzeme tuğla, seramik ve ateşe dayanıklı uygulamalarda, 2/1 ise çimento ve beton uygulamalarına uygundur. 3/2 oranlı cam fiber takviyeli jeopolimer malzemeler, 1000°C sıcaklıklara kadar dayanabilmektedir. Yüksek performans fiber kompozitler 20/1 - 35/1 arası iki boyutlu karşılıklı bağlanmış zincir ağ yapı esasına dayanır (Sheppard, 2007).



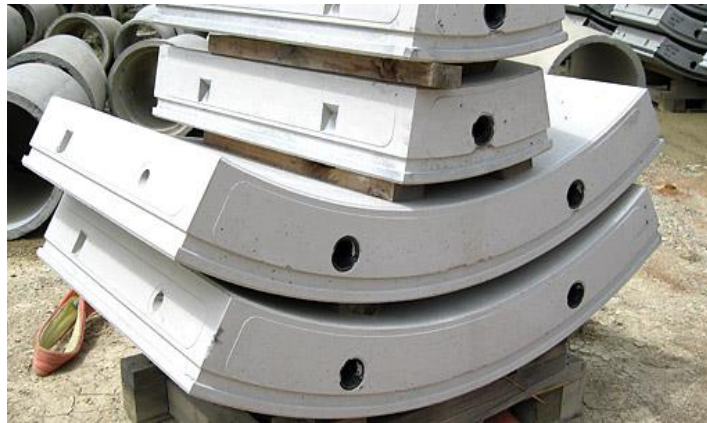
Şekil 3.6 Jeopolimer malzemelerin jel bünyesindeki Si/Al oranına göre uygulama alanları (Davidovits, 2002)

Her ne kadar oda sıcaklığında yapılan kür işlemiyle yüksek ilk mukavemet elde edilmese de, kuru havada ısıtma veya buharla ısıtma şeklinde kür yapıldığında jeopolimer beton yüksek ilk mukavemet kazanma özelliğine sahiptir. Jeopolimer beton genellikle prekast (ön döküm) ürünler olarak kullanılmaktadır (Lloyd and Rangan, 2010).

Jeopolimer beton kimyasal etkilere karşı mükemmel dirence sahiptir. Özellikle agresif deniz ortamlarına, yüksek CO₂ veya sülfatça zengin topraklarda yüksek dirence sahiptir. Benzer şekilde, yüksek asidik şartlarda, jeopolimer beton süper asit direnç gösterir. Bu özelliğiyle, madencilik uygulamalarında, bazı üretim endüstrilerinde ve lağım sistemlerinde lağım borusu olarak kullanılmaktadır (Lloyd and Rangan, 2010).

Jeopolimer betonda takviye çubuk kullanımı (jeopolimer kompozit), PÇ betona göre süper özelliklere sahiptir. Mekanik özellikler, takviye faz kullanımıyla çok yüksek değerlere ulaşmaktadır (Lloyd and Rangan, 2010).

Jeopolimer malzemeler, jeopolimer jel ve çözünmemiş alüminosilikat malzeme karışımı kompozit malzemelerdir. Sentez sırasında oluşmuş (in – situ) jeopolimer malzemeler, daha sünek, daha esnek, daha mukavemetli, daha refrakter, yüksek sıcaklık dayanım ve kararlılığı gibi yüksek performans uygulamalar için partikül ve/veya fiber şekilli fazlarla takviye edilmekte; bu yönde çalışmalar yoğun şekilde devam etmektedir. Takviyeli jeopolimer malzemelere yönelik çalışmaların itici gücü, jeopolimer malzemelerin özellikle atık kapsülleme ve (hava) sızdırmaz contalara yönelik potansiyel uygulama alanlarıdır. Partikül takviyeler olarak yaygın biçimde kuvars kumu, fiber malzemeler olarak C, SiC, çelik gibi yüksek elastik modüle sahip malzemeler denenmekte ve kullanılmaktadır. Karbon fiberlerle takviye edilmiş polisialat jeopolimerler (Carbon Reinforced Geopolymer; CRG), yüksek maliyetli kompozit malzemelerle karşılaştırılabilir çekme dayanımlara sahiptir. Formula 1 yarış otomobillerin egzoz sisteminde kullanılan geleneksel titanyum malzeme yerine, CRG kullanılmaktadır (Sheppard, 2007). Şekil 3.7’ de, tünel kaplamaları için fiber takviyeli jeopolimer (Fiber Reinforced Geopolymer Cement; FRGC) önyapımlı beton malzeme görülmektedir. Bu uygulamada çimento yerine jeopolimer bağlayıcı ve çelik yerine sentetik fiberler kullanılmaktadır.



Şekil 3.7 Fiber takviyeli jeopolimer beton/FRGC (www.halcrow.com)

Uçağın yere çarpması veya benzeri bir kazada çıkan yangın, kabin veya iç kısımdaki plastiklerin (koltuk yastıkları, halı, duvar ve bagaj bölmeleri vs) yanmasına neden olabilir ve uçak bir anda alev topuna dönebilir. İnsanların birkaç dakika içinde uçaktan uzaklaşmaları

gerekir. Bu durumda yanmayan veya çabuk alev almayan malzemelere gereksinim duyulur. Jeopolimer malzemeler, havacılık endüstrisi için yangın koruyucu malzeme geliştirilmesine yönelik çalışmaların odağında bir malzemedir. İlk uygulamalar 1998 yılında, uçak kabinleri ve kargo içleri için alev almaz jeopolimer kompozit malzemeler olarak geliştirilmiştir. Karbon/epoksi kompozit malzemeler 1200°C sıcaklıkta tutuşurken, karbon/jeopolimer kompozit malzemeler (Şekil 3.8) bu sıcaklıkta tutuşmaya direnç göstermektedir (Davidovits, 2002). Bu ve benzeri uygulamalar için, jeopolimer malzeme, ucuz, çevre dostu ve ateşe dayanım özellikleriyle öne çıkan bir malzemedir (Sheppard, 2007; www.halcrow.com).

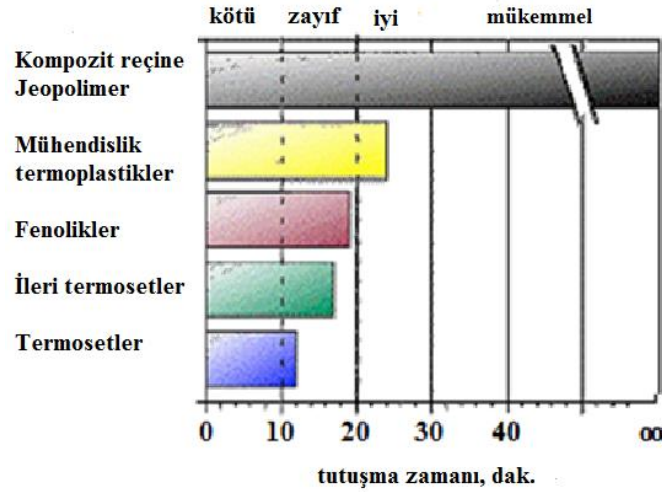


Şekil 3.8 Karbon/epoksi (solda) ve karbon/jeopolimer (sağda) kompozit malzeme (Davidovits, 2002).

1994 ve 1995 Grand Prix sezonunda, Benetton-Renault Formula 1 spor arabasında karbon/geopolymer kompozit malzemedan yapılmış ve ısı kalkanı olarak tasarlanmış eşsiz bir malzeme kullanılmıştır. Bugün hala, çoğu Formula 1 takımları jeopolimer kompozit egzoz boru sistemi kullanmaktadır (halcrow.com).

Özel çelik piyasası için demir – silisyum ve demir – mangan ürünlerin üretiminde, sıvı metal ürünler 1425°C sıcaklıkta büyük nikel kalıplara dökülmektedir. Nikel kalıplar yerine kullanılabilecek, yüksek sıcaklık kararlılığı (1528°C), yüksek (örneğin 100 MPa) mukavemete, düşük ısıl genleşme katsayısına, yüksek ısı iletimine, yüksek oksidasyon sıcaklığına, yüksek kullanım ömrüne (ayda bir değişme ömrüne) ve alkali ortam kararlılığına sahip jeopolimer kompozitler geliştirilmiştir (Sheppard, 2007).

Ateş ve yangına dayanıklı (kargo gömlekleri, tavan kaplamalar, zemin panelleri, istifleme bidonları, tel yalıtımları vs.) havacılık malzemeleri Şekil 3.9’da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 3.9 Organik reçinelerle jeopolimer malzemelerin karşılaştırılması (Davidovits, 2002)

Jeopolimer malzemeler özellikle ve öncelikle yapı (inşaat) endüstrisinde, nakil (taşıma ve depolama) uygulamalarında, yol inşaatında, döküm sanat eserlerinde, döküm endüstrisi için kalıp malzeme üretiminde, madencilik ve metalürji sektöründe mevcut uygulamalara alternatif malzemelerdir (Komnitsas, et al., 2007b; Feng, et al., 2004; Kamseu, et al., 2010; Barbosa and MacKenzie, 2003; O'Connor and MacKenzie, 2010a).

Jeopolimer malzemelerin genel karakteristik ve potansiyel özellikleri ile öne çıkan uygulama alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Jeopolimer jel matris, zeolit benzeri mikro veya nano gözeneklere sahiptir (Panias, et al., 2007).

Jeopolimer jel gözeneklerinde ve kapiler ağ içinde sezyum, stronsiyum, arsenik, civa ve kurşun gibi ağır ve zararlı atıkların kapsüllenmesi (Komnitsas, et al., 2007b; www.geopolymers.com.au; Jaarsveld, et al., 1997), asbest ve radyoaktif atıklar gibi tehlikeli atıkların ucuz yolla depolanması (Komnitsas and Zaharaki, 2007a; Feng, et al., 2004; Zheng, et al., 2009; Kamseu, et al., 2010; Barbosa and MacKenzie, 2003; Jaarsveld, et al., 1997; Jaarsveld, et al., 1999; Provis, et al., 2008) gibi uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Toksik malzemelerin

kapsüllenmesinde, jeopolimerler NPC'ya göre daha iyi alternatiftir (Khale and Chaudhary, 2007). Aynı amaçla kullanılan NPC'ya göre hem daha ucuz hem daha uzun ömürlü koruma sağlar (www.geopolymers.com.au).

- Jeopolimer malzemeler düşük sıvı geçirgenliğe sahiptir (Jaarsveld, et all., 1997; Abdul Aleem and Arumairaj, 2012). Bu özellikleriyle, jeopolimer malzemeler yeraltı sızmalarına karşı çöp ve atık depolama barajlarda taban astarları olarak veya çöp yığınların yüzeyini örtme uygulamalarında kullanılabilir (Komnitsas and Zaharaki, 2007a; Feng, et all., 2004; Jaarsveld, et all., 1997). Benzer şekilde, jeopolimer malzemeler cevher liçleri ve liç artıklarının toplanması için gerekli büyük, ucuz, gözeneksiz, geçirimsiz ve reaktif olmayan altlık malzemelerdir (Komnitsas and Zaharaki, 2007a; Jaarsveld, et all., 1997).
- Jeopolimer beton malzeme olarak, neredeyse tüm alanlarda NPC'ya alternatif malzeme olarak son 20 yılda büyük merak uyandıran ve artan ilgiye sahiptir (Şekil 3.10). Jeopolimer malzemeler normal betondan daha yüksek basma dayanıma ve daha az sertleşme küçülmesine sahiptir (Komnitsas, et all., 2007b; Feng, et all., 2004; Duxson, et all., 2005; Jaarsveld, et all., 2002, Kamseu, et all., 2010; Jaarsveld, et all., 1997; Jaarsveld, et all., 1999; Provis, et all., 2008). Jeopolimer betonun basma dayanımı NPC'ya göre sadece çok daha yüksek değil aynı zamanda ilk mukavemeti ve işlenebilirliği de yüksektir (Abdul Aleem and Arumairaj, 2012). Bu özelliklerinden dolayı jeopolimer malzemeler tuğla, kaldırım taşı ve köprü yapımında (Şekil 3.11 ve 3.12) ve onarımında (Şekil 3.13) kullanılmaktadır. Ayrıca jeopolimere karbon ilavesiyle karbon kompozit yapılar oluşturularak beton kırılgarlığının yüzeyi kaplanmış ve beton, tuğla ve taş yapılar için çok yeni ve çekici bir onarım yöntemi geliştirilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.10 Jeopolimer beton (www.geopolymers.com.au)



Şekil 3.11 Jeopolimer tuğla (Davidovits, 2002)



Şekil 3.12 Jeopolimer malzemelerin kaldırım (solda) ve köprü paneli (sağda) uygulamaları (Deventer, et al., 2012)

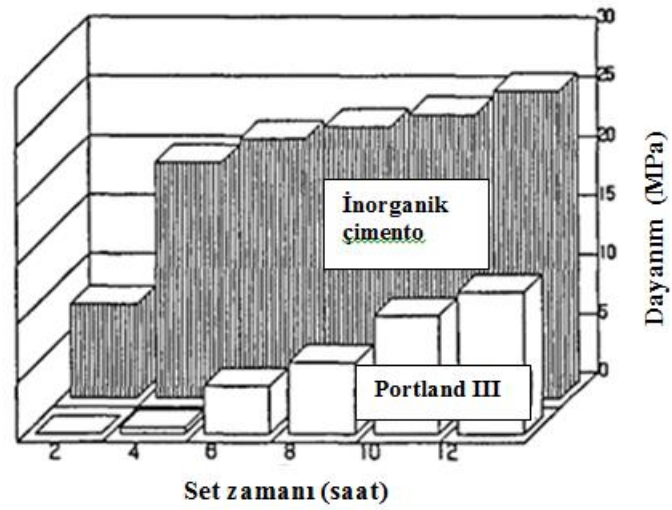


Şekil 3.13 Kaldırım onarma uygulamaları (Davidovits, 2002)

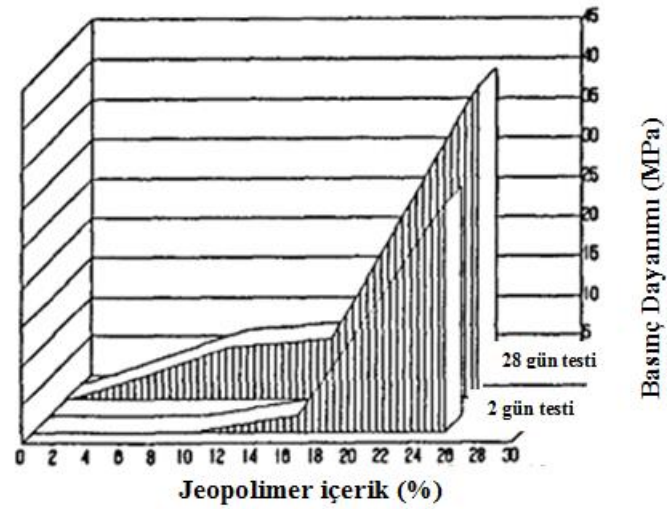


Şekil 3.14 3 metre uzunluğunda jeopolimer karbon kompozit beton kiriş (Davidovits, 2002)

Jeopolimer malzemeler oda sıcaklığında çabuk sertleşme ve yüksek ilk mukavemete ulaşma özelliklere sahiptir (Panias, et all., 2007; Feng, et all., 2004; Zheng, et all., 2009; Jaarsveld, et all., 1997). Düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığı – 95°C aralığında) sertleşme veya mukavemet kazanır (Abdul Aleem and Arumairaj, 2012). Jeopolimer mukavemetinin yaklaşık %70'ini ilk 3 – 4 saat içinde kazanır (Şekil 3.15). Oysa PÇ için bu değer 1 günde elde edilir (Comrie, et all., 1989). Bu özellikleriyle, jeopolimer malzemeler özellikle asfalt ve hava alanları inşaatında PÇ'ya alternatif bir malzemedir. Kum ve jeopolimer karışımın basma dayanımları (Şekil 3.16); 28 gün kür periyodundan sonra 40 MPa, mukavemetin %75'i 2 günlük kür ile elde edilmiş (Comrie, et all., 1989)



Şekil 3.15 Portland çimento ve jeopolimer betonun sertleşme zamanına bağlı mukavemet karşılaştırılması (Comrie, et all., 1989)



Şekil 3.16 Jeopolimer betonun 2 ve 28 gün mukavemetleri (Comrie, et all., 1989)

- PÇ ile karşılaştırıldığında, jeopolimerik malzemelerin kalıplanabilirliği ve yüzey düzgünlüğü oldukça iyidir; sertleşme sırasında çekme küçülmeleri bir hayli düşüktür (Komnitsas, et all., 2007b; Panias, et all., 2007; Zheng, et all., 2009; Jaarsveld, et all., 1997). PÇ'ya göre, daha az su ile (düşük su/katı oranı) kolaylıkla işlenebilmektedir (Xu and Deventer, 2000).
- Jeopolimer malzemeler, yangına dirençli malzemelerdir (Panias, et all., 2007; Feng, et all., 2004; Kamseu, et all., 2010; Barbosa and MacKenzie, 2003). Bu

özellikleri nedeniyle, jeopolimer malzemeler tutuşma sıcaklığı düşük ve katastropik yangınlara sebep olan organik malzemelerin yerine (Şekil 3.17) yangına karşı koruyucu kaplama malzemeleri (Şekil 3.18) olarak kullanılmaktadır (Feng, et all., 2004; Rickard, et all., 2011). Bir deneysel çalışmada, 10 mm kalınlığında üretilen jeopolimer panelin bir yüzeyi 1100°C aleve tabi tutulmuş, 35 dakika sonra diğer yüzeyindeki sıcaklık 240 – 283°C civarında okunmuştur (Khale and Chaudhary, 2007).

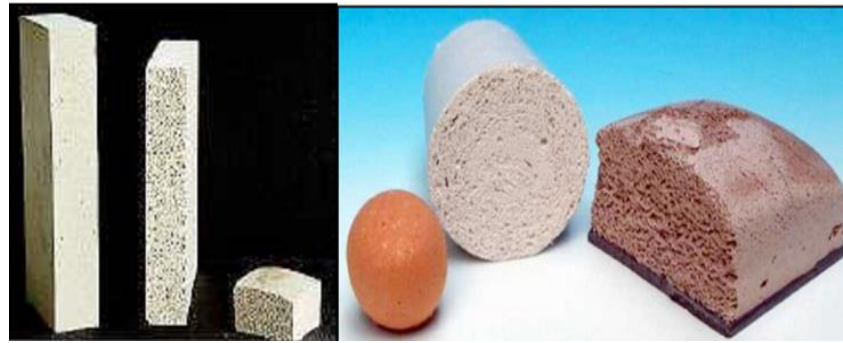


Şekil 3.17 Organik malzemelerde katastropik yangınlar (Davidovits, 2002)



Şekil 3.18 Na – Polisialat ile kaplanarak üretilmiş yangına dirençli tahta mukavva (Davidovits, 2002)

- Jeopolimer malzemeler, 1200°C sıcaklıklara kadar ısıl karalılığa ve refrakter özelliğe sahip malzemelerdir (Zheng, et all., 2009; Abdul Aleem and Arumairaj, 2012).
- Asit ve kimyasal maddelere dirençli malzemelerdir (Panias, et all., 2007; Feng, et all., 2004; Jaarsveld, et all., 1997; Komnitsas, et all., 2007b; Abdul Aleem and Arumairaj, 2012). Bu özellikleri nedeniyle, jeopolimer malzemeler yüksek asit dirençli kalıp üretiminde kullanılmaktadır (Feng, et all., 2004).
- Jeopolimer malzemeler; ayrıca ısı yalıtımı için kullanılan jeopolimer köpüklerin yapımında (Şekil 3.19), elektrik sigorta malzemelerinin üretiminde (Şekil 3.20) ve dekoratif sanat eserleri yapımında (Şekil 3.21) uygulama alanı bulmaktadır (Davidovits, 2002).



Şekil 3.19 Yalıtımda kullanılan jeopolimer köpükler (Davidovits, 2002)



Şekil 3.20 Siliciface cor 70 adıyla tescilli jeopolimer malzemeden üretilmiş elektrik sigortaları (Davidovits, 2002)



Şekil 3.21 Dekoratif sanat ürünler (Davidovits, 2002)

3.3 Jeopolimer Malzemeler: Kısıtlar

- Üretim alanına hammaddenin taşınması
- Yüksek alkali çözelti maliyeti
- Alkali çözeltilerden kaynaklanan sağlık riskleri
- Buhar kür ve yüksek sıcaklık kür süreçlerin pratik zorluğu (Abdul Aleem and Arumairaj, 2012).

4. JEOPOLİMER MALZEME SENTEZİ

4.1 Jeopolimerizasyon

Jeopolimerizasyon, silat monomerlerin oksijen köprüleri aracılığıyla birleşip iki boyutlu zincir veya üç boyutlu büyük ağ yapılı büyük moleküllere dönüşme sürecidir.

Jeopolimerizasyon hızla gelişen, yeni ürün ve süreçlere ışık tutan inovatif bir süreçtir (Maragkos, et all., 2009). Jeopolimerizasyon süreciyle, doğal mineraller, endüstriyel yan ürün veya atıklar kullanılarak gelişmeye açık teknolojik malzemeler üretilmektedir. Ayrıca, bu süreç sadece jeopolimer sentezinde kullanılan veya jeopolimer sentezine özel bir süreç değil, jeopolimer dışı seramik malzeme üretimine uygun alternatif bir süreçtir (Long, 2008; Iwahiro, et all., 2001).

Jeopolimerizasyon sürecinin temeli aslında Ukraynalı bilim insanı Glukhovsky'nin ellili yıllarda zeolit sentezi için önerdiği alkali aktivasyon sürecine dayanmaktadır. Son yıllarda, Glukhovsky modeli, test ve analiz yöntemlerindeki gelişmelere bağlı olarak, süreç aşamalarına müdahale edilerek, sentez ürünlerin yapıları kontrol edildiği görülmüş ve jeopolimerizasyon sürecin temelleri bu model üzerinde ilerlemiştir. Glukhovsky modeli olarak anılan süreç temelde üç aşamadan oluşmaktadır (Duxson, et all., 2007a).

- i. Silika ve alümina içeren katı malzemenin alkali çözelti tarafından küçük parçacıklar halinde parçalanması (erozyon aşaması)
- ii. Küçük parçaların birleşerek alkali sıvının koyulaşması
- iii. Birleşen parçaların kristalleşmesi

Davidovits hem jeopolimer jelin hem de zeolit alüminosilikat (Si-O-Al) iskelet yapıya sahip olmaları ve üretim süreçleri bakımından yakın benzerliklerinden bahsetmesine karşın (Jaarsveld, et all., 2002), bu iki malzeme grubu arasında bileşim, sentez süreci ve yapı bakımından önemli farklar vardır. Jeopolimer jel veya jeopolimer malzemeler mikrokristalin, amorf veya amorf – yarı kristal mikroyapıya sahipken, zeolitler kristal yapılı malzemelerdir (Khale and Chaudhary, 2007; Jaarsveld, et all., 1997).

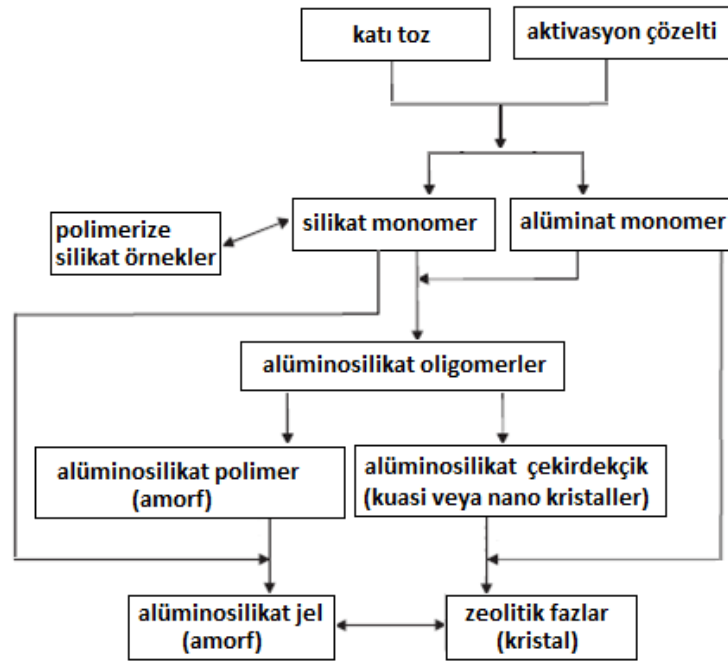
- Zeolit sentezi, jeopolimere göre daha seyreltik (bol) sulu çözeltilerden ve alüminosilikat katı tozların tamamen çözünmesi ve (poli)kondensasyonuyla sentezlenir. Jeopolimer jel ise katı alüminosilikat kaynağını ıslatacak ve bir miktar çözünme meydana gelecek kadar su içeren çözeltilerden sentezlenmektedir.

- Zeolit sentezinde kürlenme süresi daha uzundur. Çözeltinin seyreltik olması çözünme ürünü merlerin daha rahat ve yüksek mobilitede hareket etmesine, uzun kürlenme zamanı merlerin çekirdeklenmesine, büyümesine ve düzenli yapılar almasına fırsat sağlamaktadır.
- Jeopolimer sürecinde, çözeltinin su içeriği daha düşük, kürlenme zamanı daha kısa ve sıcaklığı daha düşüktür. Bu yüzden reaktif karışımın sertleşmesi (setting) oldukça hızlı gerçekleşir, kristal yapı oluşumu için yeterli zaman yoktur.

Jeopolimerizasyon sürecinin basitleştirilmiş süreç adımları Şekil 4.1’de verildiği gibidir. Geleneksel organik polimerizasyon gibi süreç çözelti içinde monomer oluşumu ve ardından monomerleri katı polimere dönüştürecek adımlardan oluşur. Bu adımlar kabaca üç aşamadan oluşur. Bu adımlar birbirini izleyen adımlar şeklinde yani biri bitip diğeri başlıyormuş gibi görünse de bu adımlar büyük ölçüde eş zamanlı olarak meydana gelmektedir (Provis and Deventer, 2007; Komnitsas, et al., 2007b; Duxson, et al., 2007a; Maragkos, et al., 2009; Jaarsveld, et al., 2002; Barbosa and MacKenzie, 2003; Jaarsveld, et al., 1997; De Silva, et al., 2007; Sagoe-Crentsil and Weng, 2007; Fletcher, et al., 2005; Zu-hua, et al., 2009; Pacheco-Torgal, et al., 2008b):

1. Alkali hidroksit çözeltisi alümina ve silika içeriği yüksek katı hammaddenin amorf fazından alüminyum ve silisyumu çözer. Bu aşamada, eğer varsa katkı maddelerden (taş, kum gibi) de çözünmeler olur.
2. Katı hammadde yüzeylerinden çözünen alüminyum ve silisyum, çözeltideki OH^- gruplarla reaksiyonu sonucu $\text{Al}(\text{OH})_4$ ve $\text{Si}(\text{OH})_4$ moleküllere (alüminat ve silikat monomerlere) dönüşür. Çözelti içinde komşu $\text{Al}(\text{OH})_4$ ve $\text{Si}(\text{OH})_4$ molekülleri arasında kondensasyon reaksiyonları meydana gelir. Kondensasyon reaksiyonları komşu moleküllerin OH^- iyonları aracılığıyla gerçekleşir. Kondensasyon reaksiyonları boyunca sialat adı verilen monomerler meydana gelir ve bu esnada yan ürün olarak su açığa çıkar. Birkaç adet $\text{Al}(\text{OH})_4$ ve $\text{Si}(\text{OH})_4$ molekülün birleşerek oluşturdukları sialat monomerlere oligomer adı verilir.
3. Isı altında (oda sıcaklığı – 90°C aralığında), monomerler ve diğer $\text{Al}(\text{OH})_4$ ve $\text{Si}(\text{OH})_4$ molekülleri polikondensasyon süreçleri (polimerizasyon) gerçekleşir; rijit zincirler veya oksijen bağlı tetrahedra ağları meydana gelir. Çok sayıda $\text{Al}(\text{OH})_4$ ve $\text{Si}(\text{OH})_4$ molekülün birleşerek oluşturdukları zincir veya ağ şeklindeki sialat kompleksi yapıya alüminosilikat jel veya alüminosilikat polimer adı verilir.

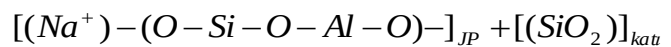
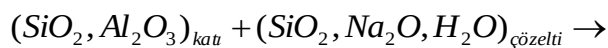
Yüksek kür sıcaklıkları daha güçlü jeopolimerler meydana getirir. Her bir monomerin OH⁻ iyonu komşu monomerin OH⁻ iyonu ile bağlanıp Si ve/veya Al tetrahedral ağ meydana getirir. Yük dengesi için Na⁺ iyonları yer alır.



Şekil 4.1 Basitleştirilmiş jeopolimerizasyon süreç adımları (Deventer, et al., 2007)

Minerallerin aktivasyon çözeltisinde çözünmesinden polikondensasyonuna kadar gerçekleşen ve Xu ve Deventer tarafından önerilen reaksiyon adımları aşağıda tek bir reaksiyonda toplanmıştır (Komnitsas and Zaharaki, 2007a).

- Reaksiyonda, alüminosilikat katı tozlardan sadece alüminyumun (Al₂O₃) çözündüğü dikkate alınmıştır.
- Sialat oluşumu ve polisialat polimerizasyonları için gerekli silikat monomeri (alkali) silikat çözeltiden sağlanmıştır.



Jeopolimer üretimine uygun nitelik ve niceliğe sahip (alüminosilikat) katı toz malzemeye belirli ve sabit bir hızda aktivasyon çözeltisi dökülür. Alüminosilikat katı toz aktivasyon çözeltisiyle (çözücüyle) karıştırıldığı andan itibaren çözünme önceliğine sahip (amorf/camsı) bileşenler çözünmeye başlar. Karıştırma sırasında alüminosilikat katı toz ile aktivasyon çözeltisi arasında sol – jel süreçlerine benzer ardıl reaksiyon ve ürünler meydana gelir. Meydana gelen ürünlerden biri amorf, diğeri/diğerleri genellikle kristal fazlardır.

- i. Amorf faz, jeopolimer jel fazdır. Kristal fazları saran matris fazdır. Sialat monomerlerin polimerizasyonu ile oluşur.
 - ii. Kristal faz veya fazlar, çeşitli nedenlerle jeopolimer malzeme bünyesinde bulunurlar. Mevcut kristal veya kalıntı fazlar;
- Alüminosilikat katının aktivasyon çözeltisinde çözünmeyen kısmı olabilir.
 - Fiziksel özellikleri geliştirmek amacıyla, katılan partikül veya fiber şekilli dolgu maddeler olabilir.
 - Zeolit sentezinde olduğu gibi, süreç sırasında oluşan yeni bir kristal faz olabilir.

Mikro yapı içeriği göz önüne alınarak, jeopolimer malzeme için aşağıdaki tanım yapılabilir:

Jeopolimer, kristal fazlarla takviye edilmiş jeopolimer jel matris karma (kompozit) malzemelerdir.

4.1.1 Çözünme/Hidroliz

Jeopolimerizasyon tanımına göre, jeopolimerizasyon sürecinin iki temel bileşeni vardır (Abdul Aleem and Arumairaj, 2012).

- i. Jeopolimer üretimine uygun niteliğe sahip (alümina ve silika içeriği yüksek) alüminosilikat tozlar (jeopolimer katı öncülleri)
- ii. Katı tozları birbirine bağlayan ve ile yüksek alkali metal içeren (sodyum/potasyum hidroksit ve sodyum/potasyum silikat) aktivasyon çözeltisi

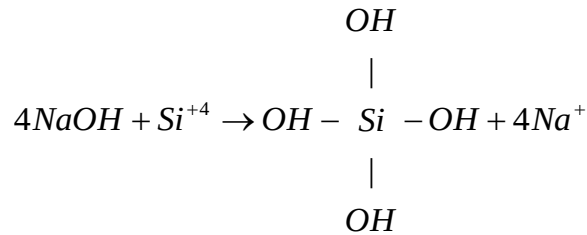
Çözünme, alüminosilikat toz yüzeylerinden alüminyum ve silisyum atomların kopup çözelti içinde serbest hareket edebilen alüminyum ve silisyum hidroksillere (monomerlere) dönüşmesi demektir.

Jeopolimer üretimine uygun niteliğe sahip katı toz malzeme ile yüksek alkali metal içeren aktivasyon çözeltisi temas ettiğinde, temas ara yüzeyinde başlayan çözünme reaksiyonu meydana gelir. Çözelti katı tozların yüzeyinden (çözünebilir) atomları çözerek, tozlar arası uzaya, yani çözeltiye karışmasını sağlar. Çözelti yüksek miktarda hidroksil iyonları (OH^-) içerdiğinden, çözünen atomlar hidroksil molekülleri şeklinde çözeltiye karışmış olur. Çözünme sırasında silisyum ve alüminyum hidroksiller $[\text{Si}(\text{OH})_4, \text{Al}(\text{OH})_4]$ meydana geldiğinden, çözünme reaksiyonuna metalin hidrolizi (sulanması) adı verilir (Sagoe-Crentsil and Weng, 2007).

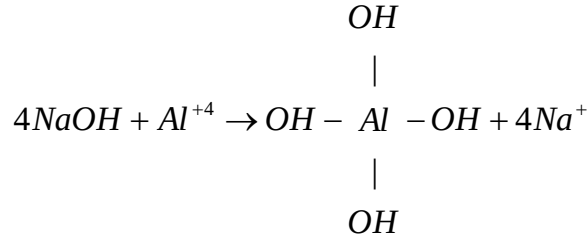
Jeopolimerizasyonun bu ilk aşaması, iki şekilde düşünülmektedir.

- i. Aktivasyon çözeltisindeki OH^- iyonları Al^{+3} ve Si^{+4} iyonlarını katıdan koparıp çözeltiye alır ve çözelti içinde serbest hareket edebilen hidroksil gruplara (monomerlere) dönüştürür.
- ii. Aktivasyon çözeltisindeki OH^- iyonları alüminosilikat katı yüzeylerin Al^{+3} ve Si^{+4} bölgelerine bağlanıp, katı toz yüzeylerini hidroksil hale dönüştürür.

Yüksek akıcılığı sahip aktivasyon çözeltisi, uygun boyuta ve mineralojik içeriğe sahip alüminosilikat katı tozlara temas eder etmez temas yüzeyindeki $\text{Si}-\text{O}$ ve $\text{Al}-\text{O}$ bağlarını kırıp sürekli çözeltiye alır. Çözeltiye geçen Al^{+3} ve Si^{+4} iyonları, çözeltinin hidroksil (OH^-) iyonlarıyla reaksiyona girerek $\text{Al}(\text{OH})_4$ ve $\text{Si}(\text{OH})_4$ hidroksillerin oluşmasına neden olur. Çözünmenin teorik reaksiyonu ve şematik görünümü sırasıyla Şekil 4.2 ve 4.3'teki gibidir (Rees, et al., 2008).



Şekil 4.2 Toz yüzeylerinden çözünmeyle silikat (silanol) monomer oluşumu



Şekil 4.3 Toz yüzeylerinden çözünmeyle alüminat monomer oluşumu

Reaksiyonlardan da görüleceği gibi, iyonları metalin hidrolizine harcadığından çözünme süreci boyunca aktivasyon çözeltisinde su miktarı sürekli azalır. Bir başka ifadeyle çözünme çözelti içinde suyu tüketir (Duxson, et al., 2007a; Simonsen, et al., 2009).

4.1.2 Yeniden düzenlenme ve kondensasyon

Jeopolimerizasyon sürecin başında, reaksiyon sistemi biri katı diğeri sıvı olmak üzere iki fazlı sistemdir. Çözünme süreciyle beraber, iki fazlı sistem, çözünme ürünleriyle beraber çok fazlı sisteme dönüşür. Çözünme devam ettikçe;

- (i) Çözünme ürünlerin miktarı sürekli artar.
- (ii) Sistemde sürekli yeni yüzeyler meydana gelir.
- (iii) Çözünen tozların boyutu sürekli küçülür.

Çözünen tozların boyutu küçüldükçe ve sistem içinde yeni yüzeyler (monomer yüzeyleri) oluştukça sistemin dengesi ve enerjisi başlangıçtaki denge ve enerjiye göre daha dengesiz ve daha yüksek enerjili hale gelir. Bu yüzden bir yandan sistemin enerjisinde artışa neden olan çözünme reaksiyonları devam ederken, diğer yandan sistemin enerjisini azaltma yönünde monomerler arası çeşitli reaksiyonlar meydana gelir. Bu reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Panias, et al., 2007; Duxson, et al., 2007a; Maragkos, et al., 2009; Simonsen, et al., 2009).

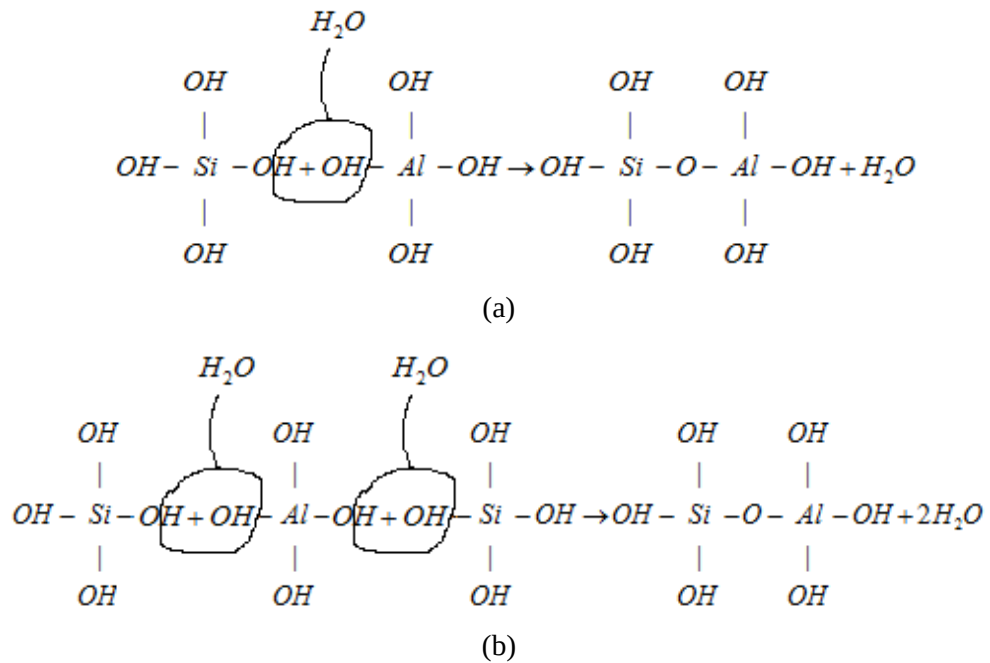
- Çok küçük boyutlara ve yüksek yüzey enerjilere sahip (silikat ve alüminat) monomerler, yüzey enerjileri yüksek bölgeleri birbirlerine yaklaştıracak biçimde yeniden düzenlenirler.

Yapısal yeniden organize olma adımı mikroyapı ve malzemenin por dağılımını etkileyeceğinden pek çok fiziksel özelliklerin saptanmasında kritik öneme sahiptir.

- Çok küçük boyutlara ve yüksek yüzey enerjilere sahip monomerler, sistemin toplam enerjisini azaltma yönünde (bir yandan yeniden düzenlenirken aynı zamanda) birleşerek daha büyük boyutlara ve düşük enerjilere sahip sialat monomerler dönüştürler. Bir başka ifadeyle, $\text{Si}(\text{OH})_4$ ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ monomerlerin birleşmesi daha büyük ve daha az sayıda monomere neden olacağından sistemin toplam yüzey alanı ve buna bağlı olarak enerjisi azalır.

Az sayıda (birkaç sialat) monomerin OH^- aracılığıyla birleşmesi sonucu oluşan moleküle oligomer, çok sayıda monomerin birleşmesi sonucu oluşan büyük moleküle ise polimer adı verilir.

- $\text{Si}(\text{OH})_4$ ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ monomerler OH^- aracılığıyla birleşmesi sonucu $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ve/veya $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ oligomerlere dönüşme süreci, kondensasyon (yoğuşma) aşaması olarak tanımlanır. Kondensasyon kimyasal bir reaksiyondur ve hidroliz reaksiyonun tersi olarak, yani dehidratasyon reaksiyonu olarak düşünülebilir. Kondensasyonun teorik reaksiyonu Şekil 4.4'te verildiği gibidir. Reaksiyondan da görüleceği gibi, metal hidroksillerin birleşmesi sonucu su açığa çıkmakta hidroliz reaksiyonun tersine sistem yeniden sulanmaktadır (Davidovits, 2008).

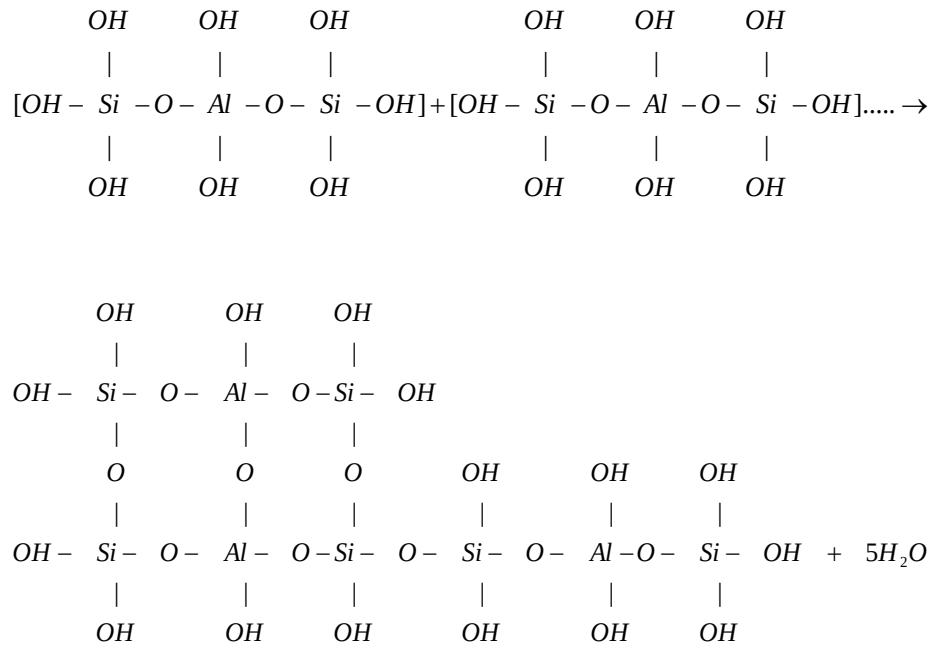


Şekil 4.4 (a) sialat ve (b) sialat silokso kondensasyon reaksiyonları

- Oluşan yeni ürünler (sialatlar) alüminosilikat toz yüzeyine yoğunlaşarak sistemin toplam yüzey alanını azaltır. Sistemde toplam yüzey alanının azalması termodinamik yüzey sayısını azaltacağından toplam enerjiyi azaltır.

4.1.3 Polikondensasyon

Çözelti sisteminde bir yandan yeni oligomerler meydana gelirken diğer yandan mevcut oligomerlere monomerler eklenerek veya oligomerler birbirlerine bağlanarak boyutları sürekli artar. Oligomerler arası bu birleşmeler polikondensasyon olarak adlandırılır ve çözelti içinde jel yapı (aşırı doymuş/yoğun yapı) oluşana kadar devam eder. Oligomer birleşme reaksiyonları sonucunda iki boyutlu (zincir şeklinde) ve/veya üç boyutlu (ağ şeklinde) daha büyük moleküllere dönüşür (Panias, et al., 2007; Duxson, et al., 2007a; Maragkos, et al., 2009; Simonsen, et al., 2009). Polikondensasyon (çoklu yoğunlaşma) mekanizmasının teorik reaksiyonu Şekil 4.5'teki gibidir (Davidovits, 2008).



Şekil 4.5 Polisialat silokso polikondensasyonu

Katı hammadde kaynakların sentetik alkali alüminosilikat malzemeye dönüşme adımları aşağıdaki gibi özetlenebilir (Jaarsveld et al., 2003) :

- Katı toz yüzeylerinden silisyum ve alüminyum parçaların kopup hidroksiller şeklinde çözeltiye karışması
- Çözünen hidroksil parçaların çözünmemiş katı toz yüzeylerinde yoğunlaşması

- (c) Hidroksil oluşumunun doğrudan toz yüzeylerinde gerçekleşmesi ve tozlar arası kondensasyon ve polikondensasyon ve pasta şeklinde yoğun (jel) yapı oluşması
- (d) Jeopolimer malzemenin ortam sıcaklığında veya düşük sıcaklıklarda zamana bağlı olarak sertleşmesi

4.2 Jeopolimerizasyon Sürecini Etkileyen Faktörler

Jeopolimerizasyon süreci için anahtar sorular:

1. Jeopolimer üretimi için ne tür hammaddelere gereksinim vardır?
2. Katı hammadde kaynakların sentetik alkali alüminosilikat malzemeye nasıl dönüşmektedir?
3. Süreci doğru tasarlamak için nelere dikkat etmelidir?

Jeopolimer üretimi için katı alüminosilikat tozlar ve aktivasyon çözelti seçiminde titiz davranılması gerekir. Katı malzemelerin çözelti içinde çözünebilir özellikler taşıması, aktivasyon çözeltinin iyi ayarlanması ve kontrolü, yaş jel sonrası kür sürecinin doğru planlanması önemlidir. İstenen bileşim, mikro yapı, özellik ve performanslara sahip jeopolimer malzeme sentezi için aşağıda sıralanan faktörlerin doğru tasarlanmasını gerektirir (Khale and Chaudhary, 2007).

- Katı tozların fiziksel özellikler (tane boyutu, amorflik derecesi, yüzey alanı)
- Katı tozların kimyasal ve mineralojik bileşimi
- Aktivasyon çözelti şartları (kimyasal bileşimi, pH, akıcılık, sıcaklık)
- Katı/çözelti oranı
- Karıştırma hızı
- Kür şartları (nem, zaman, sıcaklık)

Jeopolimer malzeme sentezi için (1) alkali, (2) alümina, (3) silika ve (4) su olmak üzere başlıca dört kaynağa gereksinim vardır.

- **Alkali** kaynağı aktivasyon çözeltisi ile karşılanır.
- **Su** kaynağı aktivasyon çözeltisi ile karşılanır.
- **Alümina** kaynağı doğrudan katı toz hammaddelerden karşılanır.
- **Silika** kaynağı (i) hammadde ve/veya (ii) aktivasyon çözeltisinden karşılanır.

4.3 Alümina ve/veya silika kaynağı katı tozlar

Jeopolimer sentezinde hayli alternatif hammadde vardır. Alternatif hammaddeler arasından hangisinin tercih edileceği, jeopolimer sentezindeki amaca oldukça bağlıdır. Bilimsel ve akademik çalışmalarda, genellikle alümina (ve silika) kaynağı olarak saf metakaolen tercih edilir. Çünkü saf hammaddelerle çalışmak, karmaşık reaksiyonları engelleyeceğinden final ürünün doğru ve kolay değerlendirilmesi, mekanizmaların doğru anlaşılması avantajı sağlar.

Jeopolimer malzemeler alüminat ve silikat taşıyan malzemelerin kostik çözeltide bir araya getirilmesiyle elde edilir (www.geopolymers.com.au)

- Uçucu ve taban küllerin şu anda %10'u çimentoyla karıştırılıp değerlendirilmektedir.
- Öğütülmüş granül yüksek fırın cürufırları
- Boksit süreç atıkları
- Kaolen killeri
- Bazı maden atıkları
- Doğal puzolanlar
- Perlit
- Amorf formda Si ve Al içeren diğer hammaddeler

Yukarıda sıralanan hammaddeler genellikle alüminosilikat bileşime sahiptirler ve katı öncüller (precursor) biçiminde ifade edilirler. Alüminosilikat katı öncül, basit biçimde ifade edilecek olursa, sulu alkali çözelti içinde kolaylıkla çözünebilen, yeterli miktarda reaktif alümina ve silika içeren her hangi bir hammadde.

Alüminyum içeriğince zengin kaolen, bentonit, montmorillonit gibi kil mineralleri, silisyum içeriğince zengin uçucu kül, taban külü, yüksek fırın cürufırları, pirinç kabuğu gibi mineral veya endüstriyel yan ürünler jeopolimerizasyon süreçlerinde kullanılan yaygın malzemeler arasındadır. Ayrıca, PÇ, fırın tozu vs gibi malzemeler, jeopolimerizasyon süreçlerinde reaktif dolgu malzemeleri veya sertleşme ilaveleri olarak rol alırlar ve mekanik özelliklerin gelişmesinde katkıda bulunurlar (Duxson, et al., 2005; Xu and Deventer, 2000; Jaarsveld, et al., 2002; Zu-hua, et al., 2009).

Kil (kaolen veya metakaolen) esaslı jeopolimerler, tek başına uçucu kül kullanılarak hazırlanmış jeopolimerlerden çok daha yüksek basma dayanıma sahiptir. Metakaolen, uçucu küle göre daha fazla çözünmelere sahiptir (Khale and Chaudhary, 2007).

Kullanım alanının sınırlı olması ve genellikle sorunlu çevresel atık olması nedeniyle, jeopolimer malzeme sentezinde en çok kullanılan alüminosilikat malzemelerden biri toz haline getirilmiş (pulverize) kömür yanma yan ürünü uçucu küllerdir. Uçucu küllerin büyük çoğunluğu % 40 – 60 SiO₂, 20 – 30 Al₂O₃ yüksek miktarda CaO ve önemli miktarda demir oksitler içerir. İçerdikleri yüksek SiO₂ nedeniyle, jeopolimer malzeme sentez süreçlerinde silisyum kaynağı olarak kullanılır (Khale and Chaudhary, 2007).

Uçucu kül kullanımının yaygın olmasında bir başka neden, yüksek mukavemete sahip Ca – Al – Si jeopolimer jel yapılarıdır. Uçucu kül esaslı jeopolimer malzemelerde, ilk sertleşme mukavemetleri (1 gün sonunda 70 MPa basma dayanımı gibi) bir hayli yüksektir. Benzer nedenlerden dolayı, yüksek fırın cürufurının jeopolimer sentezinde kullanımı sürekli artmaktadır (Khale and Chaudhary, 2007; Duxson, et al., 2007a).

Gerek akademik veya bilimsel, gerek endüstriyel amaca yönelik olsun, jeopolimer sentezi için hammadde tercihi ve süreç öncesi hazırlıklarda, aşağıda sayılan faktörlere dikkat edilmelidir (Komnitsas and Zaharaki, 2007a; Jaarsveld, et al., 1997; Zu-hua, et al., 2009).

1. Aktivasyon mekanizmaları başlangıç katının toz boyutuna ve boyut dağılımına, mineral ve oksit içeriğine bağlı oldukça bağlıdır. Bu yüzden, öncelikle, katı toz malzemenin, aktivasyon çözelti içinde kolaylıkla çözünebilecek fiziksel özelliklere, kimyasal bileşime ve mineralojik yapıya sahip olması gerekir.
2. Jeopolimer malzemenin özellikleri, jeopolimer jelin bileşimine ve yapısına bağlı olduğundan, jeopolimer jelin öngörülen formülü için, çözünen alüminyum (ve silisyum) miktarı bilinmelidir.
3. Hammadde katı tozların çözünme miktar ve hızı yüzeyleri ile kontrol edildiğinden, jeopolimerizasyon öncesi hammaddede çözünürlük artırıcı ısı ve mekanik işlemler bir hayli önemlidir.

Kaolenin alkali çözeltideki reaktivitesi metakaolene göre daha düşük ve yavaştır. Bu yüzden, yüksek çözünürlük için kalsine kaolen (metakaolen) tercih edilir. Kaolenin kalsinasyonu genellikle 600–800°C sıcaklıklarda gerçekleştirir. Kaolen kalsine edildiğinde dağınık (amorf) yapıya döner (Khale and Chaudhary, 2007). Termodinamik olarak, amorf (entropisi yüksek) malzemeler kristal olanına göre daha yüksek çözünürlüğe sahiptir.

Ayrıca, kalsinasyon endotermik bir reaksiyondur; yani kristal suların buharlaşp yapının dağılması için enerji harcanır. Harcanan enerjinin bir kısmı, malzemede depolanır.

Malzemede depolanan enerji, metakaolenin aktivasyon süreçlerinde daha reaktif olmasını sağlar (Khale and Chaudhary, 2007; Xu and Deventer, 2000).

Taneler mekanik olarak ufalandıklarında, tane boyutları küçülür ve yüzey alanları artar. Malzemelerin yüzey enerjileri, yüzey alanlarıyla artar. Çözünme yüzeylerde gerçekleşen bir olaydır ve yüzey alanı yüksek tozların çözünürlüğü daha yüksektir.

Metakaolenden jeopolimer malzeme sentezleme çalışmalarında, jeopolimer sentezinde alümina (veya alümina – silika) kaynağı olarak kullanılacak hammaddelerin “kritik bir özelliğe” sahip olması gerektiği belirlenmiştir. Bu kritik özellik veya durum, metakaolenin alkali sıvı içinde çözünüp jeopolimerleşebilmesi için, yapısındaki alüminyumun oksijenle koordinasyon sayıları 4, 5 ve 6 olması gerekmesidir. Davidovits yaptığı çalışmalarla 5’li koordinasyondaki alüminyum atomlarının jeopolimerleşme tepkimeleri kinetiğini artırdığını, sadece 4’lü koordinasyona sahip metakaolenitlerin tepkime hızının daha düşük olduğunu göstermiştir (Yaşın, 2010).

Metakaolen yapıda alüminyumun oksijenle 4, 5 ve 6 koordinasyonu için, kaolenittin 700–800°C sıcaklıklar arasında kalsine edilmesi gerekmektedir (Yaşın, 2010). 750°C sıcaklıkta kalsine edilen metakaolen, yapısal olarak diğer metakaolenlere göre farklılıklar göstermektedir. Bu farklılık kaolenittin kalsinasyonu esnasında meydana gelmektedir. Jeopolimer sentezinde kullanılan metakaolenin, farklı yapısal özellikleri nedeni ile diğer metakaolenlerden ayrılması ve sentezde özel bir başlangıç malzemesi olduğunu vurgulamak için birçok çalışmada “MK–750” ya da “Kandoxi” olarak isimlendirilmiştir. Benzer şekilde jeopolimer sentezinden kullanılabilir niteliklere sahip metakaolenin kimyasal bileşim formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ yerine, Al_2O_2 , Si_2O_5 şeklinde gösterilmiştir (Yaşın, 2010).

4. Tozların şekli çözünürlükte önemlidir. Keskin köşeli tozlar, aynı yüzey alanına sahip küresel tozlardan daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu yüzden, tozların öğütülme şekli önemlidir.
5. Hammaddenin kimyasal ve mineralojik safsızlığı, çözünme reaksiyonları ve jeopolimer ürünün mikro yapısı açısından önemlidir.

4.3.1 Aktivasyon çözeltisi

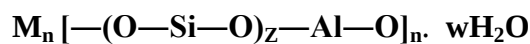
Aktivasyon mekanizmaları başlangıç katının toz boyutuna ve boyut dağılımına, mineral ve oksit içeriğine bağlı olduğu kadar, aktivatör çözeltinin tipine ve konsantrasyonuna da bağlıdır (Komnitsas and Zaharaki, 2007a).

Aktivasyon çözeltisi tüm katı tozları ıslatan/saran matris fazdır. Yüksek akışkan (aşındırıcı) özelliğe ve katı tozları çözecek kimyasal bileşime sahiptir. Aktivasyon çözeltilerin hazırlanmasında NaOH, Na₂SO₄, cam suyu, Na₂CO₃, K₂CO₃, KOH, K₂SO₄ yaygın kullanılan aktivatör malzemelerdir. Bazen, cam suyuna alternatif olarak fume silika kullanılır.

Jeopolimerizasyon süreçlerinde, aktivasyon çözeltisi iki şekilde hazırlanır ve/veya kullanılır.

1. Alkali hidroksit çözeltisi: Alkali hidroksit çözeltisi NaOH, KOH gibi kimyasalların su içinde seyreltilmesi (çözündürülmesi) ile hazırlanır.
2. Silikat veya alkali çözeltisi: Sulu silikat çözeltisidir ve genellikle cam suyu kullanılır.

Aktivasyon çözeltisi, ya alkali hidroksit çözeltisi ile silikat çözelti karıştırılarak hazırlanır ya da alkali hidroksit, cam suyu ve su karışımıyla doğrudan hazırlanır. Genellikle birinci yöntem tercih edilir. Dolayısıyla, aktivasyon çözeltilerinde H₂O, SiO₂ ve Na⁺, K⁺, Li⁺ gibi alkali oksitler (M₂O) bulunur. Bu bileşenlerin miktarları, jeopolimer malzeme sentezinde önemlidir (Khale and Chaudhary, 2007; Swanepoel and Strydom, 2002; Duxson, et al., 2007d).



Genel kimyasal formülü yukarıda verilen jeopolimer jel bileşimin, Davidovits ve arkadaşları tarafından önerilen ve sınır değerler cinsinden Çizelge 4.1'te verilen stokiometrik molar oranlarını sağlamak için, hammaddeden çözeltiye geçecek alümina (ve silika) miktarı ile çözeltide olması gereken alkali, silika ve su miktarının doğru tasarlanması gerekir (Xu and Deventer, 2000; O'Connor and MacKenzie, 2010b; Jaarsveld, et al., 1997). Yukarıda verilen formülde M alkali metali, z sialat merindeki oksijen sayısını, n polimerizasyon derecesini ve w su içeriğini ifade eder. Jeopolimer malzemeler, içerdikleri alkalilere adlandırılırlar. Örneğin Na⁺ iyonu içeren jeopolimerler Na – PS şeklinde, K⁺ iyonu içeren jeopolimerler K – PS şeklinde ifade edilir.

Çizelge 4.1 Davidovits tarafından önerilen jeopolimerizasyon bileşimi

M_2O/SiO_2	SiO_2/Al_2O_3	M_2O/Al_2O_3	H_2O/M_2O
0.2 – 0.48	3.3 – 4.5	0.8 – 1.6	10 – 25

Alkali aktivasyon çözeltisindeki M_2O/SiO_2 oranı, MOH ve alkali silikat çözelti ilaveleriyle kontrol edilir. (i) Katı tozdan çözünecek SiO_2 , (ii) çözeltiye katılan silika katkıları veya (iii) alkali hidroksit çözeltiye eklenecek alkali silikat çözeltiler, M_2O/SiO_2 oranının kontrolünde önemli faktörlerdir.

Aktivasyon çözeltisinin birinci görevi katı tozları çözmek, diğer görevi jeopolimer jel bileşimini kontrol etmektir. Hammadde kaynağından çözeltiye geçecek alümina (ve silika) miktarı bazen kontrol edilemez. Bu yüzden, jeopolimer jelin kompozisyonu, aktivasyon çözeltilerindeki H_2O/M_2O ve/veya SiO_2/M_2O oranlarıyla kontrol edilmeye çalışılır.

Çözünme sürecinde en önemli faktör alkali konsantrasyonudur. Çözünme reaksiyonlarına göre reaktif katı malzemeye temasta olan NaOH ne kadar çoksa, Al ve Si bölgelerine OH^- adsorpsiyonu artacağından, o denli çok silikat ve alüminat monomeri açığa çıkar. Yani, alüminosilikat katı tozların çözünürlüğü OH^- iyonun artmasıyla artar. Bununla beraber artışın bir üst sınırı vardır. Aşırı çözünürlük jeopolimer jel dışında fazların oluşmasına yol açabilir. Örneğin, uçucu kül çalışmalarında, 10 N KOH çözeltisinde sentezlenmiş jeopolimer malzemeye maksimum mukavemete ulaşılmışken (60 MPa), daha yüksek molariteli çözeltilerde ettringite ve $Ca(OH)_2$ oluşumları nedeniyle mukavemet ciddi biçimde azalmıştır (Khale and Chaudhary, 2007).

Uygun boyuta ve mineralojik içeriğe sahip alüminosilikat katı tozlarından özellikle alüminyumun çözünmesi için aktivasyon çözeltisi pH > 8 olmalıdır. Çözeltinin pH değeri arttıkça Al ve Si çözünürlüğü artar. pH > 9 şartlarında çözünme hızı ve miktarı artar. Çözünme stokiometrik hale geldiğinde sabit çözünme hızı elde edilir (Duxson, et al., 2007a). İyi mekanik mukavemete sahip jeopolimer için pH 13 – 14 arası çalışılır. Jeopolimer oluşumunda, alkali konsantrasyonu 5 – 10 N arası olması önemli role sahiptir. Basma dayanımını kontrol eden faktörlerden biri pH'dır. pH 14 değerindeki mukavemet değeri pH 12'deki mukavemetin yaklaşık 50 katıdır. Daha iyi mukavemete sahip jeopolimer malzemeler için, pH 13 – 14 şartlarında çalışılır (Khale and Chaudhary, 2007).

Ayrıca, aşırı yüksek alkali ortam ($> \%30$ mol Na_2O), silikat anyonların temaslarını önleyebilir, dahası atmosfer karbonasyonu (metal karbonat oluşumları) nedeniyle tehlikelidir (Komnitsas and Zaharaki, 2007a).

Alkali çözeltisindeki OH^- iyonları kadar, alkali metalin ne olduğu ve miktarı da önemlidir. Alkaliler, sadece elektriksel yük dengesini sağlama görevi görmezler, çözünme sürecinde ve jeopolimer jel yapının morfolojisi üzerinde aktif rol alırlar. Na^+ , K^+ , Li^+ gibi farklı alkali katyonlarla sentezlenmiş jeopolimer malzemeler arasında, hem sertleşme hem son ürün özellikleri bakımından farklar vardır (O'Connor and MacKenzie, 2010b; Jaarsveld, et al., 1997).

Potasyum (K^+) daha bazik alkali olduğundan, KOH çözeltileri daha yüksek hız ve miktarda çözünme sağlar. Ayrıca, potasyum iyonu daha iri olduğundan daha büyük silikat oligomerlerin oluşmasına ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ile tercihli bağlanmaya ve yoğun polikondensasyon reaksiyonlarına yol açıp büyük ağ yapıya neden olur. Bu yüzden, KOH çözeltilerde daha çok jeopolimer öncüller vardır. Potasyum silikat/KOH ile aktive edilmiş matris sodyum silikat/NaOH ile aktive edilmiş matristen daha yüksek basma dayanımına sahiptir. K^+ iyonu içeren jeopolimer jel matrisler, Na^+ iyonu içerenlere göre daha yüksek basma dayanımına, yüzey alanına ve amorflik derecesine, fakat HCl etkilerine karşı düşük dirence sahiptir (Komnitsas and Zaharaki, 2007a).

Alkali çözeltideki su miktarı çok önemlidir. Çözünme sürecinde su miktarı azalırken, kondensasyon ve polikondensasyon sırasında ise, çözünmenin tersine çözeltide su miktarı sürekli artar ve çözelti ortamın yeniden sulanmasına neden olur. Bu yüzden, jeopolimerizasyon sürecinin gerek çözünme gerek polikondensasyon aşamalarında, su etkin role sahiptir. Bazen, polikondensasyon sırasında, suların bir kısmı, çözelti ortamına karışamaz; jeopolimer ağların porları arasında sıkışıp kalır. Bu tip jellere iki fazlı jeller (diphasic) adı verilir (Duxson, et al., 2007b).

Katı ile çözelti arasındaki reaksiyon ekzotermik olduğundan yüksek miktarda ısı açığa çıkar. Su kayıpları meydana gelebilir. Hem su kayıpları hem yüksek mukavemet için ilave suya gereksinim olabilir.

Jeopolimer malzemenin mukavemeti Si/Al ve Na/Al oranına bir hayli bağlıdır. Sodyum silikat çözeltisinde, eğer $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ oranı ≥ 0.8 ise, düşük sıcaklık reaksiyonu amorf alüminosilikat veya inorganik polimer cam yapı sağlarken, < 0.8 ise sodyum silikat kısmen kristallenir. Bu durumda, aktivasyon çözeltisinde alkali içeriği (M_2O) arttıkça veya ilave edilen

SiO_2 azaldıkça, basma dayanımın artar. Bunun nedeni, aşırı sodyum silikat suyun buharlaşmasını ve yapı oluşumu engeller. Partiküller arası bağlanma ve jeopolimer malzemenin fiziksel mukavemeti için alüminosilikat jel sentezi için yüksek miktarda çözünebilir silikat dozajlarına gereksinim vardır. Yüksek sodyum silikat çözeltisi metakaolen/kum karışımının jeopolimerizasyonunda yararlıdır (Khale and Chaudhary, 2007).

Jeopolimer sistemin sertleşme zamanı alümina içeriğiyle kontrol edilir ve başlangıç karışımında $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının artmasıyla artar. Eğer alümina içeriği artarsa, düşük mukavemetli ürünler elde edilir (Komnitsas and Zaharaki, 2007a). Yüksek reaktif silika içeriği yüksek alkali alüminosilikat jel oluşumuna ve sonrasında da yüksek mukavemetli malzemelere neden olur (Khale and Chaudhary, 2007).

İnorganik katı tozlar eğer sadece alümina kaynağı olarak kullanılacaksa, yani katı hammadde tozlardan silisyum çözünmeyecekse (veya dikkate alınmayacak kadar az çözünecekse), hazırlanacak alkali aktivasyon çözeltiler yüksek miktarda silika içerir.

- a. Alüminosilikat hammaddeden alkali çözeltilerde silisyum çözünürlüğü bir hayli düşük olduğundan, uygun $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranını sağlamak amacıyla, alkali çözeltiye çözünürlüğü daha yüksek olan, cam suyu, amorf silika veya fume silika ilaveleri gerekebilir. Bu yüzden, eğer katı seramik tozlar sadece alüminyum kaynağı olarak kullanılacaksa, aktivasyon çözeltisinin yüksek oranda silisyum içermesi gerekir.
- b. Eğer katı malzeme hem alümina hem silika kaynağı olarak kullanılacaksa, aktivasyon çözeltisindeki (çözünmüş) silisyum içeriğinin jeopolimer stokiometrisine (kimyasal formüle) uygun olarak ayarlanması gerekir.

4.3.2 Kür

Kür, pasta kıvamına gelmiş yüksek yoğun (konsantre), yaş ve sert jel ürünün oda sıcaklığının üzerinde ısıtılma işlemi olarak adlandırılır ve genellikle daha mukavemetli, sağlam ve sert jeopolimer malzeme elde etmek amacıyla yapılır. Jeopolimer malzemelerin yapı ve özelliği kürlenme şartlarına (zaman, sıcaklık, nem gibi) oldukça bağlıdır.

Sertleşme için kürlenme sıcaklığı ve zamanı önemli bir faktördür. Oda sıcaklığında, uçucu kül reaksiyonu oldukça yavaştır; oda sıcaklığında sertleşme gecikmesi nedeniyle jeopolimerizasyon uygun değildir. 75°C sıcaklıkta 4 saat kürlendiğinde jeopolimerizasyon süreci tamamlanır ve arzulanan özelliklere ulaşılır (Khale and Chaudhary, 2007).

Uzun kürleme zamanları polimerizasyon süreçlerini ve buna bağlı olarak basma dayanımı artırır. Bununla beraber hem yüksek kürleme sıcaklığı hem uzun kürleme zamanı bazı sorunlara neden olur. Yüksek sıcaklıklarda uzun kürleme sürelerinde jeopolimerin kristal parçalarında her hangi bir şey olmaz, fakat jeopolimer karışımın granül yapısı kırılır, jelde aşırı su kaybı ve küçülme meydana gelir (Khale and Chaudhary, 2007).

Nem buharlaşması jeopolimer ürününün hasarına neden olur, mukavemete olumsuz etki eder. Kür sırasında hızlı kuruma engellenmeli, %30 gibi düşük nemde gerçekleştirilmelidir (Komnitsas and Zaharaki, 2007a).

4.4 Karakterizasyon

Jeopolimer malzemeler ve jeopolimerizasyon mekanizmaları hakkında bilgiye ulaşmak için bir dizi analiz ve test teknikleri vardır. XRD, FTIR, NMR ve SEM/EDX analiz yöntemleri, basma dayanımı, dona dayanım, korozyona dayanım test yöntemleri olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır.

4.4.1 XRD analizleri

Jeopolimer malzemeler XRD paternlerinde görülen (2θ) $20 - 40^\circ$ arası kambur nedeniyle X – ray amorf malzeme olarak tanımlanır (Khale and Chaudhary, 2007; Duxson, et all., 2007a). Bu yüzden, jeopolimer malzemelerin sentezlenip sentezlenmediğine ilişkin ilk bulgular için XRD analizine başvurulur. Kimyasal içeriğinde ağırlıkça %51, 51 SiO_2 ve 27, 47 Al_2O_3 olan ve mullit, kuvars, manyetit ve hematit kristal fazlar içeren uçucu kül ve bu uçucu külün 8M NaOH aktivasyon çözeltisinde sentezlendikten sonra 85°C sıcaklıkta 5 ve 7 saat kür yapılan jeopolimer malzemelerin XRD paternleri Şekil 4.6’da verilmiştir (Fernandez-Jimenez, et all., 2005). Şekillerde görüldüğü gibi, sentezlenen jeopolimer malzemelerde (i) jeopolimer jele ait amorf kambur ve (ii) çeşitli kristal fazlar vardır.

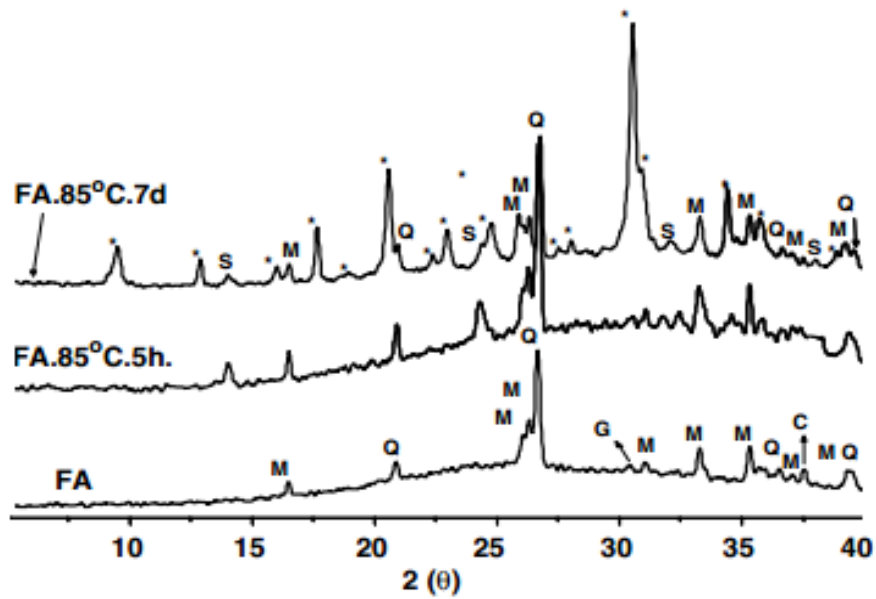
XRD analizlerinde görülen kristal fazların çeşitli nedenleri vardır. Bu nedenler aşağıdaki gibi sayılabilir (Khale and Chaudhary, 2007; Komnitsas and Zaharaki, 2007a; Duxson, et all., 2007a; Fernandez-Jimenez, et all., 2005).

- Alüminosilikat minerali alkali çözeltide tamamen çözünüp jele dönüşmez. Bu yüzden, jeopolimer malzemedeki hammaddelerin çözünmemiş kısmına ait kristal fazlar bulunabilir.
- XRD analizlerinde görülen kristal fazlar, jeopolimer malzemenin fiziksel özelliklerini geliştirmek amacıyla hammadde veya çözeltiye katılan dolgu malzemelere ait olabilir.

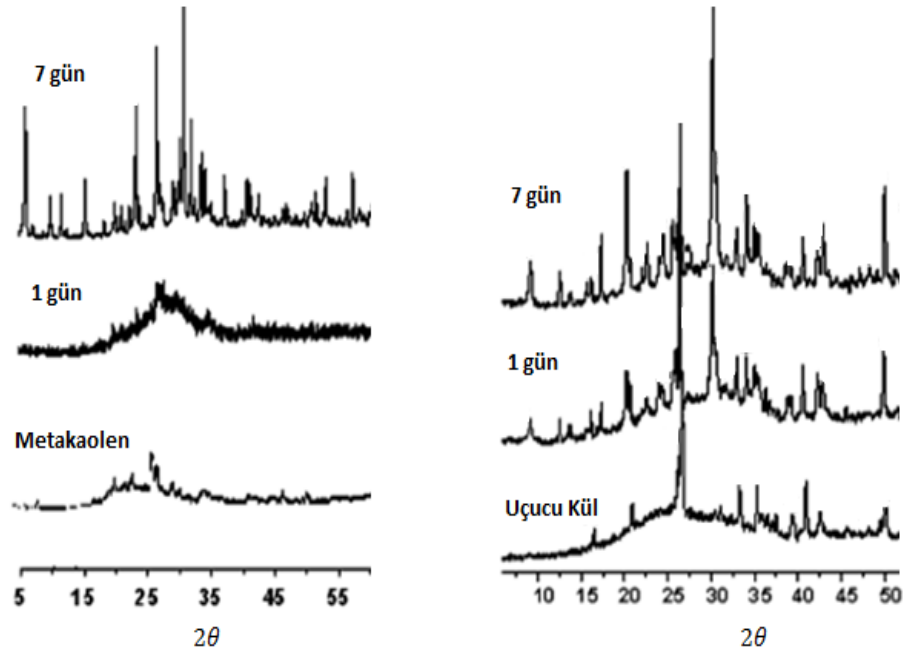
- Çözünme ve kondensasyon reaksiyonları sırasında (i) çözeltideki suyun azalma ve artışlarından kaynaklanan konsantrasyon artışı ve seyrelmeler, (ii) çözelti ortamının ısınması, (iii) soğuması, (iv) pH değişimleri, (v) kür ortamının nem miktarı ve bunlara benzer aktivasyon çözelti ve kür şartlarına bağlı olarak özellikle zeolitik fazlar oluşabilir.

Bilindiği gibi, aktivasyon çözeltisinde yüksek su içeriği, katı tozların çözünme miktarını artırır; çözeltideki katının tamamen veya büyük miktarda çözünmesini sağlar. Çözeltinin seyreltik olması, jeopolimer öncüllerin (hidroksillerin) daha kolay ve hızlı hareket etmesini, kondensasyon ve polikondensasyon olaylarını kolaylaştırır. Bu yüzden, zeolitik fazlara rastlanabilir.

Şekil 4.6 ve 4.7’de görüldüğü gibi kür sıcaklığı ve/veya zamanı yüksek ise kristal faz oluşumları artmaktadır.

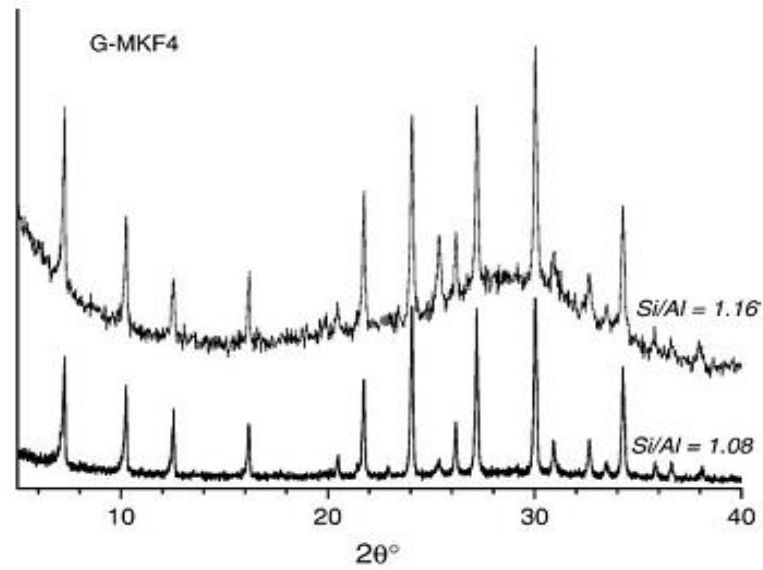


Şekil 4.6 Uçucu kül (FA) ve alkali aktive edilmiş uçucu küllerin (AAFA) 85°C sıcaklıkta 5 ve 7 saat kür sonrası XRD paternleri (M Mullit, Q kuvars, G hematit, C CaO, S Hydroxysodalite, * herschelite) (Fernandez-Jimenez, et all., 2005)



Şekil 4.7 Metakaolen ve uçucu külden sentezlenmiş jeopolimer örneklere ait XRD paternleri (Duxson, et all., 2007a)

- Ayrıca, aktivasyon çözeltisinde Si/Al oranının artması amorf fazın, azalması kristal fazların artmasına neden olur (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 Metakaolenden farklı Si/Al oranında sentezlenmiş jeopolimer örneklere ait XRD paternleri (Zibouche, et all., 2009)

4.4.2 ²⁹Si ve ²⁷Al - MAS NMR analizleri

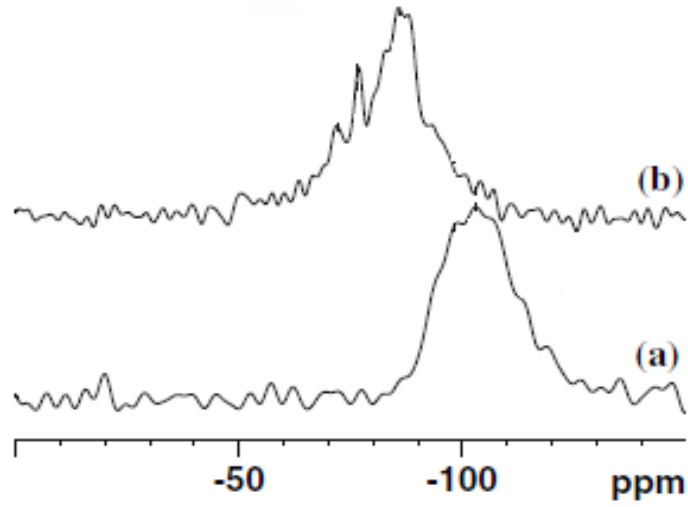
²⁹Si MAS ve ²⁷Al MAS Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopi analizleri, jeopolimerlerin karakterizasyonunda kullanılan en önemli analizlerdir.

4.4.2.1 ²⁹Si MAS NMR analizleri

Deneysel ve modelleme çalışmaları için cam, jel, zeolit, mineral ve alkali alüminosilikat sistemlerin yapısını tanımlamak için kullanılan bir başka notasyon Qⁿ(mAl) şeklindedir ve molekül yapının alüminyumla doymuşluğuna bağlı gösterimdir. Burada $0 \leq m \leq n \leq 4$, n silisyumun koordinasyon sayısını, m ise silisyuma komşu alüminyum sayısını (tetrahedraldaki Si – O bağı başına Al sayısı) göstermektedir. ²⁹Si MAS NMR metodu silisyum tetrahedralarının alüminyum ve alkali atomlar ile bağlantısı hakkında veri sağlayarak jeopolimer yapının detaylı olarak incelenmesine imkân verir.

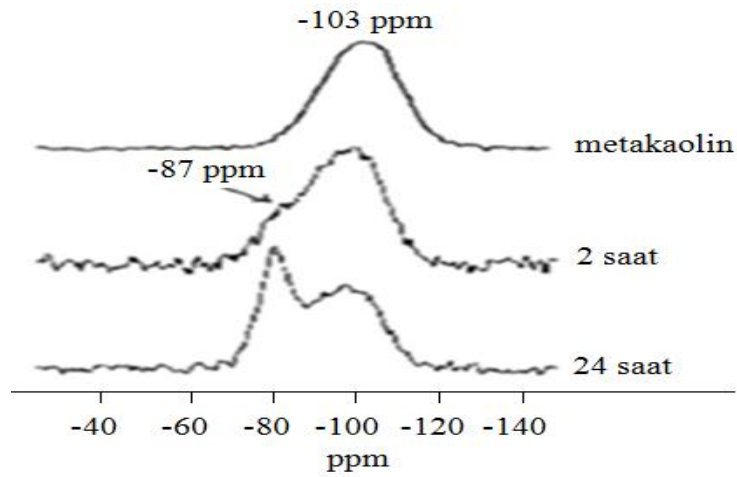
Metakaolenden sentezlenmiş jeopolimer malzeme yaklaşık –70 ile –110 ppm aralığında geniş bir rezonans gösterir. Piklerin şiddeti, şekli ve konumu atomlar arası bağın düzenliliği hakkında bilgi verir. Bununla beraber aktivasyon çözeltisinin alkali metal iyon türü (Na veya K oluşu), çözeltinin silisyum içeriği, başlangıç katı hammadde türü (metakaolen veya uçucu kül oluşu), kürlenme sıcaklık ve süresi gibi sentez değişken ve şartlarına bağlı olarak NMR rezonans piklerin yerleşimleri değişmektedir (Duxson, et al., 2007a). Örneğin uçucu kül içeren jeopolimerlerde -99, 6 ppm (geniş) rezonans, uçucu kül içermeyen jeopolimerde – 81, 5 ppm (daha küçük) rezonans şeklinde açığa çıkmıştır (Komnitsas and Zaharaki, 2007a).

²⁹Si MAS NMR spektropi analizinde - 88, 8 - 93, 2 - 98, 2 - 103, 5 ve - 109, 1 ppm rezonanslar tektosilikat oluşumuna aittir (Khale and Chaudhary, 2007). Metakaolen esaslı jeopolimer malzemenin ²⁹Si MAS NMR spektrumu Şekil 4.9 ve 4.10’da verilmiştir (Koloušek, 2007; Komnitsas and Zaharaki, 2007a). ²⁹Si NMR analizinde -87 ppm Q4(4Al) belirtir (Zhang, et al., 2009).



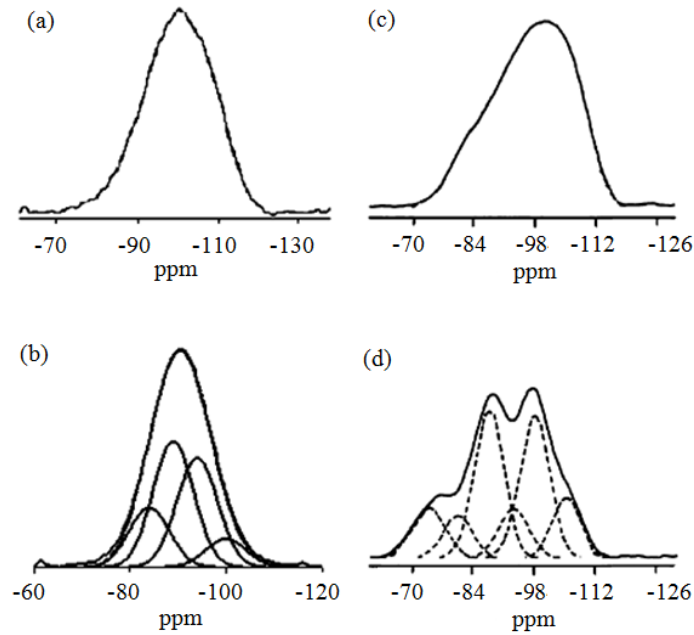
Şekil 4.9 Metakaolen esaslı jeopolimer malzemenin ^{29}Si MAS NMR spektrumu; (a) metakaolen ve (b) jeopolimer öncül

^{29}Si MAS NMR spektroskopisi analizlerinde tam kürlenmiş jeopolimer malzemeler – 85 ile 95 ppm (Si/Al oranına bağlı olarak değişen) arasına yerleşmiş geniş bir rezonans görülür (Duxson, et all., 2007a).



Şekil 4.10 MK ve 5 M NaOH çözeltisi ile aktive edilmiş MK örneklerin ^{29}Si NMR spektrumları

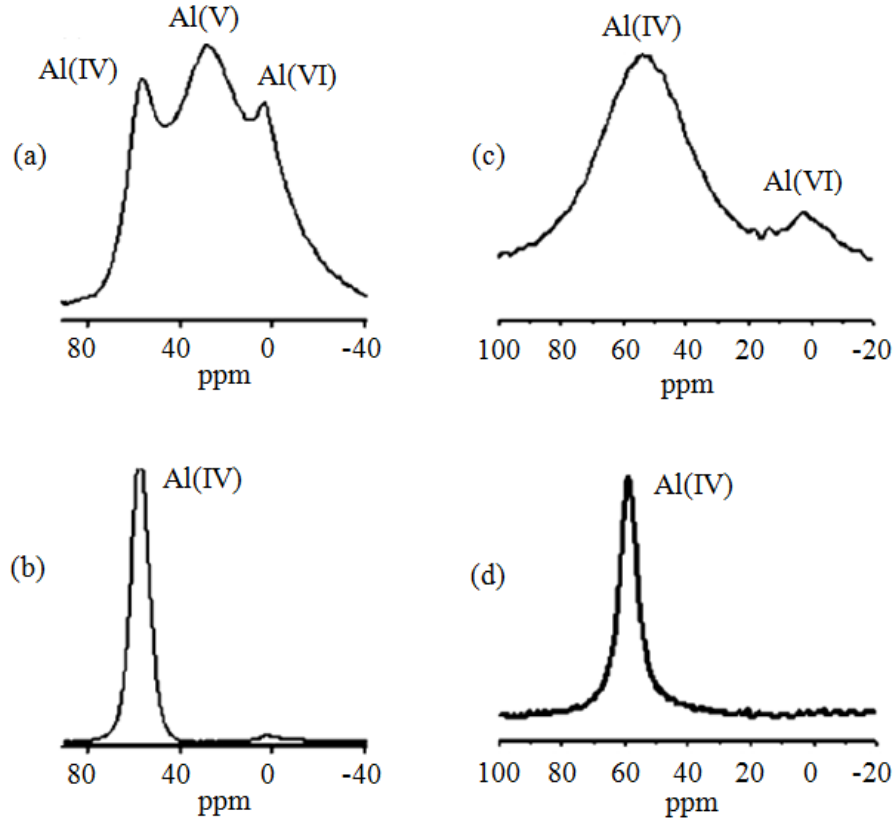
Şekil 4.11’de metakaolen (a), uçucu kül (c) ve sırasıyla (b ve d) bu malzemelerden sentezlenmiş jeopolimer malzemelere ait ^{29}Si MAS NMR spektrumları görülmektedir (Duxson, et all., 2007a).



Şekil 4.11 ^{29}Si MAS-NMR spektra (a) metakaolen, (b) metakaolen esaslı Na-jeopolimer (Si/Al oranı 1.65, (c) uçucu kül ve (d) uçucu kül esaslı Na-jeopolimer (20 h, 85°C)

4.4.2.2 ^{27}Al MAS NMR analizleri

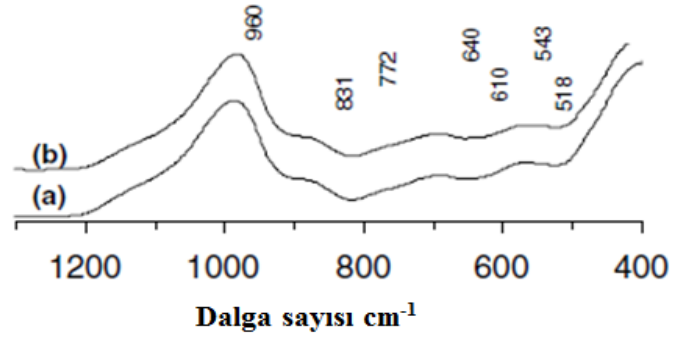
Jeopolimerizasyon sürecinde ^{27}Al MAS NMR iki amaçla kullanımı yaygındır. Kaolenin metakaolene dönüşüm yeterliliğini (metakaolenin jeopolimerizasyona uygunluk analizi) ve jeopolimer malzeme sentezin başarısını saptamada kullanılır. Her ikisinde de alüminyum iyonlarının dörtlü koordinasyonda olup olmadıkları analiz edilir. Jeopolimer malzemenin amorf fazında (jeopolimer jel) tüm alüminyum atomları dörtlü koordinasyona sahiptir. Jeopolimerizasyon sürecinde yer almayan (aktif olmayan) alüminyum atomları altılı koordinasyona sahiptir. Farklı tipte jeopolimerler için bazı ^{27}Al MAS NMR spektrumları Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12 ^{27}Al MAS-NMR spektra (a) metakaolen, (b) metakaolen esaslı Na-jeopolimer, (c) uçucu kül ve (d) uçucu kül esaslı Na-jeopolimer (20 h, 85°C) (Duxson, et all., 2007a).

4.4.3 FTIR analizleri

FTIR metodu XRD ve NMR analizlerini tamamlayıcı bir yöntem olarak görülmektedir. FTIR analizleri ile jeopolimer malzemenin başlangıç malzemesinden son ürün haline dönüşmesine kadar geçen süreçteki yapısal değişiklikler hakkında fikir sahibi olabilmek için kullanılan bir analizdir. Metakaolen (Yunsheng, et all., 2007), uçucu kül (Panias, et all., 2007) ve jeopolimer jel (Yunsheng, et all., 2007), yapıyı oluşturan atomlar arası bağların karakteristik IR bantları ve tanımları Çizelge 4.2’de verilmiştir. 1088 ve 1094 cm^{-1} bantlar jeopolimer matris için en büyük göstergedir (Komnitsas and Zaharaki, 2007a). Jeopolimerizasyon sırasında oluşan Al – O – Si polimerik yapı, jeopolimer matrisin ana yapısını/yapı taşıını oluşturur (Khale and Chaudhary, 2007). Şekil 4.13’te potasyum içeren alkali çözeltiyle aktive edilmiş metakaolenden oluşan jeopolimerik yapının farklı sıcaklıklarda (oda ve 100 °C) kürlenmesiyle oluşan FTIR spektrumları görülmektedir.



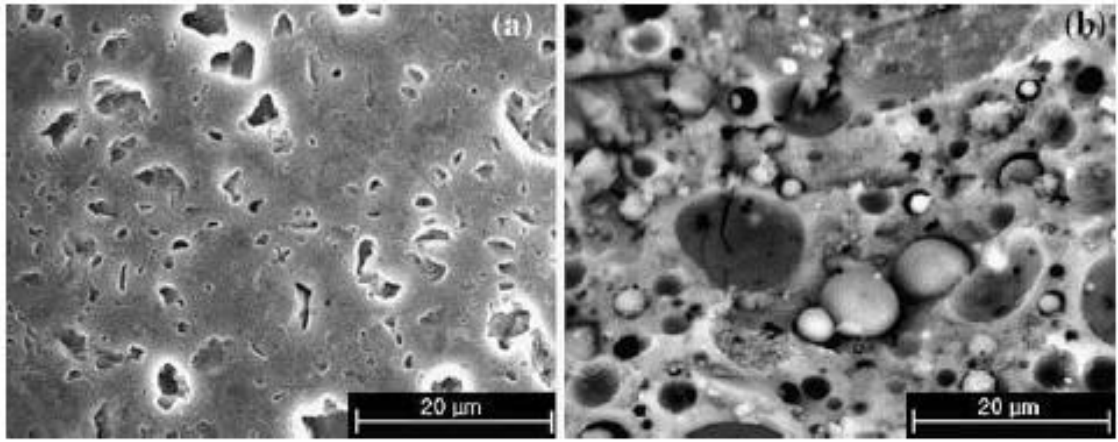
Şekil 4.13 Si/Al oranı 2, 15 olan K – Jeopolimerin FTIR spektrumu (a) oda sıcaklığında, b) 100°C sıcaklıkta kürlenmiş) (Duxson, et al., 2007c)

Çizelge 4.2 Metakaolen, uçucu kül ve jeopolimer jel yapıyı oluşturan atomlar arası bağların karakteristik IR bantları ve tanımları

Bağ türleri	Karakteristik bantlar (cm ⁻¹)	Kaynak
Si – O	1086	(Yunsheng, et all., 2007)
	1050, 990	(Khale and Chaudhary, 2007)
	694	(Yunsheng, et all., 2007)
	469	(Yunsheng, et all., 2007)
	426	(Khale and Chaudhary, 2007)
Si(Al) – O	1008	(Yunsheng, et all., 2007)
Al – OH- Al(OH) ₆	914	(Yunsheng, et all., 2007)
Si – OH	840	(Yunsheng, et all., 2007)
	882	(Panias, et all., 2007)
Al – O- (AlO ₆)	798	(Yunsheng, et all., 2007)
Si – O – Al veya Al – O – Si	950 – 1200	(Yunsheng, et all., 2007; Lee, and Deventer, 2002)
	1090 – 990	(Khale and Chaudhary, 2007., Panias, et all., 2007)
	550 – 750	(Panias, et all., 2007)
	727, 620, 561	(Lee and Deventer, 2002)
	540	(Yunsheng, et all., 2007)
	950 – 1200	(Chindaprasirt, et all., 2009; Lee and Deventer, 2002)
Si – O – Si	1165, 1138, 1074, 1080	(Lee and Deventer, 2002)
	798, 727, 620	(Panias, et all., 2007)
	800 – 780	(Panias, et all., 2007)
	550 – 750	(Panias, et all., 2007)
O – Si – O	460 – 470	(Panias, et all., 2007, Chindaprasirt, et all., 2009)
OH, HOH	3500 – 2300	(Panias, et all., 2007)
	1650 – 1630	(Panias, et all., 2007)

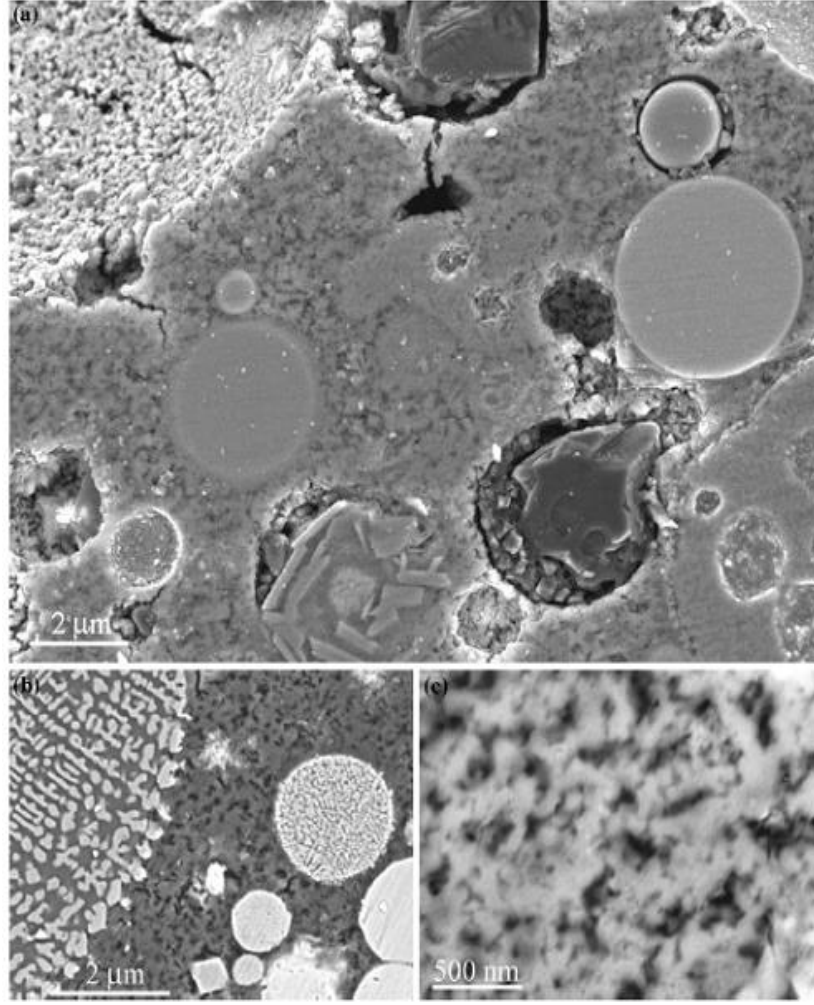
4.4.4 SEM

Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16 jeopolimer malzemelerin SEM ile elde edilmiş örnek mikro yapılarıdır. SEM görüntülerine göre, metakaolenden sentezlenmiş jeopolimerin neredeyse tamamı jel faz ve gözeneklerden oluşurken (Şekil 4.14a), uçucu külden sentezlenmiş jeopolimerde yüksek miktarda reaksiyona girmemiş fazlar (Şekil 4.14b) görülmektedir (Duxson, et al., 2007a).

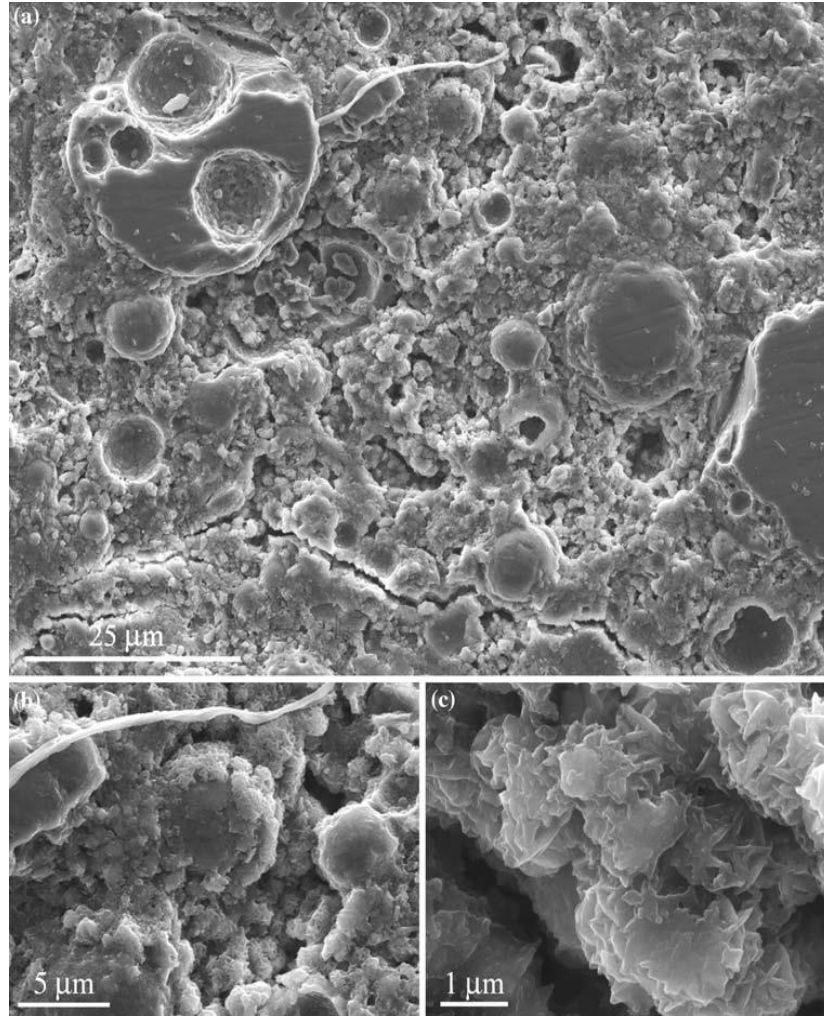


Şekil 4.14 (a) Metakaolen ve (b) uçucu külden sentezlenmiş jeopolimerlerin mikroyapıları

Uçucu kül ve öğütülmüş yüksek fırın cürufu içeren uçucu kül karışımına ait jeopolimer yapılar Şekil 4.15 ve 4.16’da görülmektedir. SEM görüntülerinde incelendiğinde, Şekil 4.15’te jel yapı içerisine gömülü reaksiyona girmemiş kül parçacıkları görülmektedir. Yapıda bulunan demirce zengin olan partiküllerin etrafı gözenekli jel yapıdan oluşmaktadır. Şekil 4.16’da uçucu kül parçacığının etrafında reaksiyona girmiş ürünlerin oluştuğu görülmektedir (Lloyd, et al., 2009).



Şekil 4.15 (a) İçinde çözünmemiş uçucu kül partikül tanelerin gömülü olduğu ve gözenekler içeren jeopolimer jel, (b) gözenekli jel ile çevrilmiş demirce zengin partiküller ve (c) jel yapının büyütülmüş görünümü (Lloyd, et al., 2009).



Şekil 4.16 (a) NaOH aktive uçucu kül pasta görünümü, (b) uçucu kül parçacığının yüzeyinde reaksiyon ürünlerin oluşması ve (c) kristal reaksiyon ürünler (Lloyd, et all., 2009)

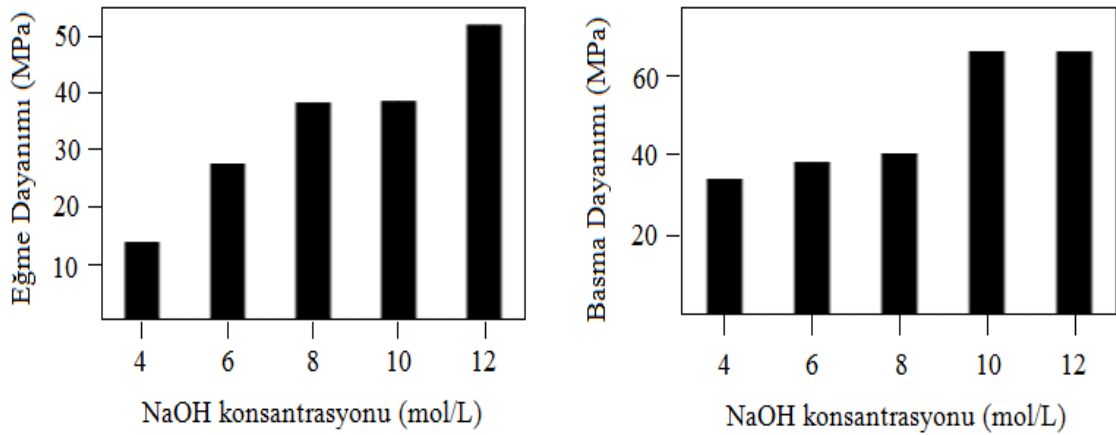
4.4.5 Fiziksel özellikler

Jeopolimerlerin fiziksel kalite göstergelerinden birisi mukavemettir. Genellikle basma dayanımı şeklinde elde edilen mukavemettir. Bunun yanında eğme dayanımı ve sertlik testlerine sıklıkla başvurulmaktadır. Jeopolimer malzemeler için ayrıca asitlere dayanım, donma-çözünme dayanımları, ateşe dayanım, ısıl iletkenlik, ısıl genleşme gibi diğer fiziksel özellikler arasındadır.

Basma dayanımı, başarılı jeopolimer ürünler için anahtar role sahiptir. Jeopolimer çalışmalarındaki hedeflerden biri yüksek basma dayanımı elde etmektir. Basma dayanımı jel faz/çözünmemiş Al-Si partikül oranına, çözünmemiş Al-Si partiküllerin dağılım ve sertliğine, jeopolimer jeli amorf doğasına veya kristallik derecesine, jel faz ile çözünmemiş Al-Si partikül arası yüzey reaksiyonuna bağlıdır. Bir teoriye göre çözünmemiş partiküller eğer Si içeriğince

zengin partiküllerse, hatalı bölgelere yol açar ve mukavemete olumsuz etki eder (Komnitsas and Zaharaki, 2007a).

Sodyum hidroksit, sodyum silikat ve su karışımından hazırlanmış aktivasyon çözeltisi ile metakaolen reaksiyonuyla sentezlenmiş ve 65°C sıcaklıkta 1 gün sertleştirilmiş jeopolimer malzemede Vickers sertliği yaklaşık 54 ve basma dayanımı 48 MPa olarak elde edilmiştir (Schmücker and MacKenzie, 2005). Bir başka çalışmada, metakaolen ile sodyum hidroksit, sodyum silikat ve su karışımından hazırlanmış aktivasyon çözeltisi reaksiyonu sonucu jeopolimer malzeme sentezlenmiş, sentezlenen yaş jeopolimer 4 MPa basınçla bir kalıba preslenmiş ve kalıpla beraber 65°C fırında 10 saat sertleştirilmiştir. Aktivasyon çözeltisindeki NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak eğme ve basma dayanımının değişimi Şekil 4.17’deki gibi elde edilmiştir (Wang, et all., 2005). Bir başka makale (Pacheco-Torgal, et all., 2008b) cam suyu içermeyen ve içeren alkali aktivasyon çözeltisiyle hazırlanmış metakaolen esaslı jeopolimer malzemeler karşılaştırılmış cam suyu içeren aktivasyon süreciyle eğme ve basma dayanımı daha yüksek ürünlerin sentezlendiğini alıntılanmıştır. Cam suyu kullanıldığında basma dayanımının 30’dan 60 MPa’a, eğme dayanımı ise 5’ten 7’ye artmıştır. Aynı makalede basma dayanımının 40’tan 90 MPa’a arttığı alıntısı da yapılmıştır.



Şekil 4.17 Eğme ve basma dayanımı değişimi

5. LİTERATÜR

5.1 Literatür İstatistikleri

Kaolen (metakaolen olarak) alüminosilikat kaynağı olarak jeopolimer sentezinde ilk Davidovits tarafından (1984 yılında) kullanılmıştır (Komnitsas and Zaharaki, 2007a). Son yıllarda, doğal minerallerin ve atıkların (özellikle uçucu kül) jeopolimerizasyonda kullanımları bir hayli artmıştır. Hem atık malzemelerin değerlendirilmesi hem toksik malzemelerin depolanması çok yönlü çevre dostu süreçler olduğundan jeopolimer çalışmaları yoğun biçimde devam etmektedir (Komnitsas and Zaharaki, 2007a).

Jeopolimer malzemeleri bilimsel çalışmalardan endüstriyel alana taşınmasında kitap, endüstriyel projeler, doktora ve yüksek lisans çalışmaları ve makaleler önemli rol almıştır. Başta Joseph Davidovits olmak üzere, J.G.S van Jaarsveld, J.S.J van Deventer, G.C Lukey, Barbosa, Mackenzie, Glukhovsky, Fernandez-Jimenez, Palomo, Xu, Phair, Swanepoel, Strydom, Krivenko, Skurchinskaya, Kovalchuk, Bakharev gibi bilim insanları bu alanda önemli eserler vermiş, sonraki çalışmalara rehber olmuşlardır.

Dumlupınar Üniversitesi Kütüphanesi aracılığıyla 15 Mart 2012 tarihinde **Science Direct** arama motorundan elde edilen çeşitli istatistikler aşağıya çıkarılmıştır.

- i. Jeopolimer konusunda çalışma yapan bilim insanları ve ürettikleri yayın sayıları aşağıda sıralanmıştır. Listeye, ondan fazla yayın yapan bilim insanları alınmıştır.

S. J. Deventer (69)

John L. Provis (53)

Grant C. Lukey (25)

Arie van Riessen (22)

Peter Duxson (17)

Jadambaa Temuujin (16)

- ii. Metakaolen ve jeopolimer başlığıyla yapılan aramada 254, fly ash ve jeopolimer başlığıyla yapılan aramada ise 422 makale listelenmiştir. Bu makalelerin bir kısmı fly ash ve metakaolen karışımı şeklindedir. Listeye göre, makalelerin büyük bir çoğunluğu fly ash çalışmaları şeklindedir.

- iii. Makaleler 58 farklı dergide yayınlanmıştır. Ondan fazla makalenin yayınlandığı dergiler ve bu dergilerde yayınlanan makale sayıları aşağıda listelenmiştir. Listeye

göre, yayınların büyük çoğunluğu çimento, beton ve yapı malzemeleri alanında yayınların yer aldığı dergilerdedir.

Cement and Concrete Research (75)
 Construction and Building Materials (74)
 Cement and Concrete Composites (55)
 Journal of Hazardous Materials (51)
 Journal of the European Ceramic Society (22)
 Ceramics International (22)
 Applied Clay Science (22)
 Minerals Engineering (22)
 Journal of Non-Crystalline Solids (20)
 Fuel (19)
 Materials Letters (15)
 Materials Science and Engineering A (12)
 Colloids and Surfaces A (16).
 Waste Management (12)

iv. 545 adet yayından 334 tanesi (> %60) son 30 ayda yapılmıştır. En çok yayın 2011 yılında (137 adet) yapılmıştır. 2012 dâhil, yıllara göre yayın sayıları şöyledir: 2012 (98), 2011 (137), 2010 (99), 2009 (57), 2008 (46) ve 2007 (42). Yıllara göre, jeopolimer konusunda yapılan yayınlarda büyük artışlar göze çarpmaktadır.

5.2 Seçilmiş Bazı Makaleler

Assessing the suitability of three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymers in high temperature applications (Rickard, et al., 2011)

Bu çalışmada, alkali aktivasyon çözeltisi saf su, sodyum hidroksit peletleri ve fume silika karışımı ile elde edilmiş sodyum silikat ve ağırlıkça %19 Al_2O_3 , 25, 5 NaOH ve 55, 5 su kullanılarak elde edilmiş sodyum alüminat çözelti karışımı alüminosilikat kaynağı olarak (üç farklı) uçucu kül kullanılmıştır. Jeopolimer jel matris bileşimi hesaplanırken uçucu külün sadece amorf kısmı dikkate alınmıştır. Yaş jeopolimer jel pasta, uçucu kül ve alkali çözeltiyi gezegensel değirmende (5 dakika, 1300 devir/dakika) hazırlandıktan sonra, test için hazırlanmış çeşitli boyutlardaki kalıplara dökülmüş kalıplar örtüldükten sonra 70°C sıcaklıkta 2 gün

kürlenmiş. Test öncesi, bir gün oda sıcaklığında ve atmosferinde bekletilmiş. Çizelge 5.1’de, çalışmada kullanılan jeopolimerlerin elementel oranları verilmiştir.

Çizelge 5.1 Çalışmada hazırlanmış jeopolimerlerin elementel oranları

Uçucu Kül	Si/Al	Na/Al	H/Si
Collie	2.0	1.25	5.0
Collie	2.5	1.25	4.5
Collie	3.0	1.25	6.0
Eraring	2.0	1.25	5.0
Eraring	2.5	1.25	4.0
Eraring	3.0	1.25	4.5
Tarong	2.0	1.32	6.4
Tarong	2.5	1.25	5.5
Tarong	3.0	1.25	5.4

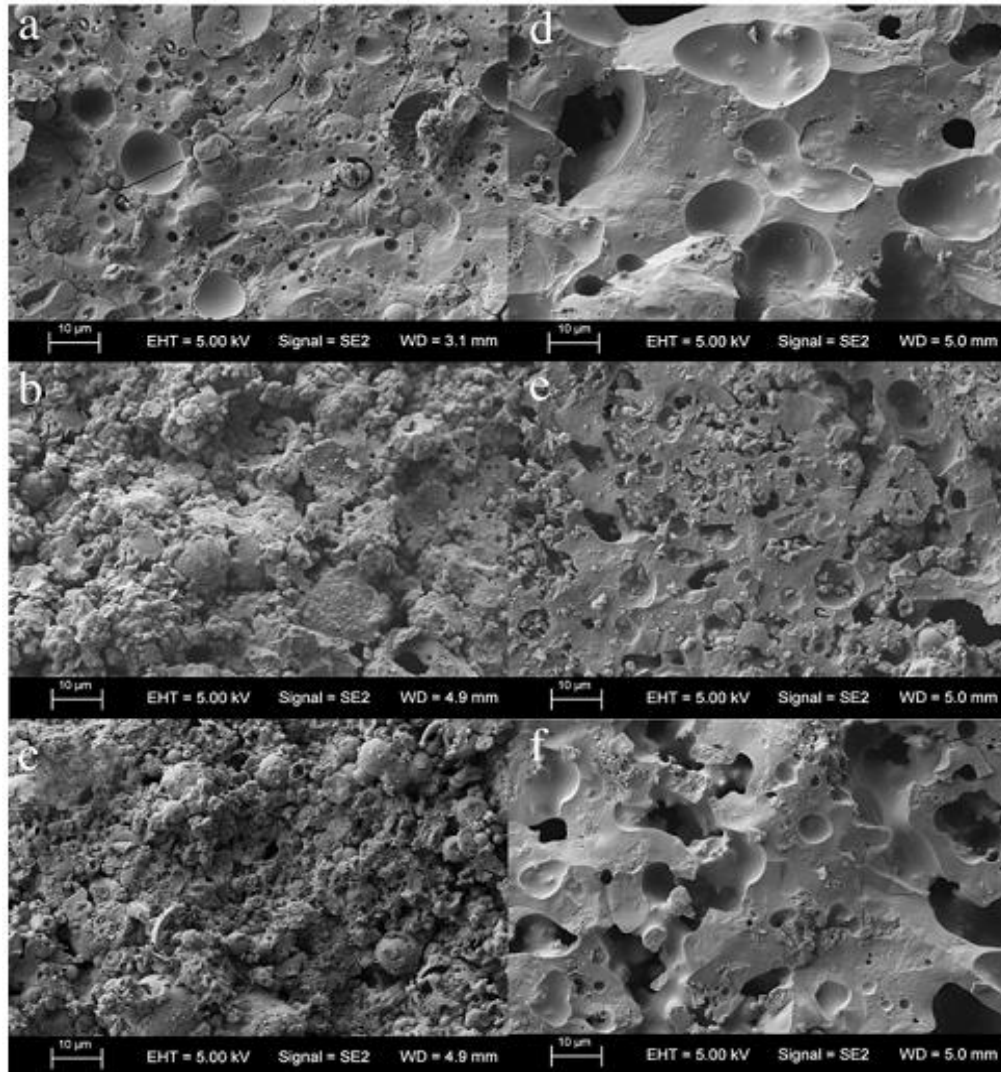
Rickard ve arkadaşların, çalışmaları sonunda ulaştıkları sonuçları aşağıdaki gibi özetlemişlerdir.

- Collie uçucu külü diğer uçucu küllerden daha ince (küçük) taneleri nedeniyle jeopolimerizasyon sürecinde oldukça reaktif davranmış, bu yüzden 28 gün mukavemet değerleri bu uçucu küllerle sentezlenen jeopolimer malzemelerde daha yüksek çıkmıştır. Eraring ve Tarong uçucu küller orta mukavemet göstermişlerdir.
- Collie uçucu kül esaslı jeopolimer malzeme 1000°C sıcaklıkta pişirildikten sonra çok ciddi mukavemet kaybı göstermişken, Çizelge 5.2’de görüldüğü gibi Eraring ve Tarong esaslı jeopolimerler neredeyse 3-5 kat mukavemet kazanmışlardır.
- Üç farklı uçucu kül içinde, yüksek sıcaklık uygulamaları için yüksek demir içeriği nedeniyle en az uygun olanı Collie uçucu kül esaslı jeopolimerdir.
- Uçucu kül partikül boyutu, morfolojisi ve kristal faz içeriği (türü) elde edilen jeopolimerin karakteristik yapı ve özelliklerini oldukça etkiler.

Çizelge 5.2 Basma dayanımları (MPa cinsinden)

Uçucu Kül	Si/Al	28 gün	1000°C
Collie	2.0	128	24
Collie	2.5	53	15
Collie	3.0	29	<1
Eraring	2.0	31	78
Eraring	2.5	33	132
Eraring	3.0	28	126
Tarong	2.0	26	13
Tarong	2.5	26	73
Tarong	3.0	25	99

- Daha ince tane boyutlu olanı normal şartlar altında (oda sıcaklığı, 1 atmosfer) basma dayanımı için tercih edilir.
- Küresel şekle sahip uçucu küllerle çalışmak, yaş jeopolimer jel pastanın daha kolay işlenmesi ve yüksek sıcaklık çekmelerin daha düşük olması bakımından tercih edilir. Ayrıca, uçucu külde kuvars partiküllerin varlığı, işlenebilirliği azaltır ve yüksek sıcaklıklarda genleşme çatlaklarına yol açar.
- Çalışmada yapılan SEM analizlerinde Şekil 5.1, reaksiyona girmemiş fazlara rastlanmıştır.



Şekil 5.1 Uçucu küllerden elde edilmiş jeopolimer malzemelerin temsili SEM görüntüleri (soldakiler kürlenmiş ve 28 gün beklemiş jeopolimer, sağdakiler 1100°C sıcaklıkta pişirilmiş jeopolimer: a Collie, b Eraring, c Tarong Uçucu Külleri)

Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers (Panias, et al., 2007)

Bu çalışmada, jeopolimer malzeme sentezi için katı toz olarak F sınıfı linyit uçucu kül kullanılmıştır. Sentez için, sodyum hidroksit su içinde seyreltilmiş ve ardından sodyum silikat eklenerek sulu aktivasyon çözeltisi elde edilmiştir. Uçucu kül ve aktivasyon çözeltisi homojen pasta elde etmek için 5 dakika mekanik karıştırılmış, elde edilen pasta kübik şekilli metalik kalıba alınmış ve ardından normal atmosfer altında 60°C sıcaklıkta 3 gün kürlenmiştir. Kürleme sonrası, kalıptan çıkarılan jeopolimer malzeme normal koşullar altında (1 atm, oda sıcaklığı) 7 gün bekletilerek sertleşme performansı analiz edilmiştir.

Su içeriği uçucu külden mukavemetli jeopolimer malzemelerin sentezinde kritik bir parametredir. Su hem (i) çözünme, hem (ii) kondensasyon ve hem de (iii) polikondensasyon aşamaların tümünde görev alır. Bu çalışmada, çeşitli katı/sıvı oranında basma dayanımının nasıl değiştiği test edilmiş ve 2.05 g/ml oranına kadar basma dayanımının arttığı, bu oranda en yüksek değere (24.5 MPa) ulaştığı ve bu orandan sonra, mukavemette ani düşme meydana geldiği gözlenmiştir.

Çalışmaya göre, basma dayanımına su miktarının yanı sıra sodyum hidroksit miktarının da etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Aktivasyon çözeltisinde artan NaOH, oksitlerin ve alüminosilikat fazların çözünme miktar ve hızını artırır. Sulu fazda Si ve Al miktarlarındaki artış, Si ve/veya Si – Al oligomer oluşumlarını zenginleştirir. Oligomerlerin polimerizasyonu üç boyutlu yapıyı artırır; çözünmeyen parçacıkları birbirine bağlar ve son ürünün sertleşmesini sağlar. Sulu aktivasyon çözeltisinde sodyum hidroksit miktarı 6.6 M olduğu durumda, maksimum basma dayanımı (24.5 MPa) elde edilmişken, bu molaritenin altında ve üstünde mukavemet değerleri düşmüştür. Bu çalışmada ulaşılan bir diğer sonuç, sodyum silikat çözelti miktarının artmasına bağlı olarak basma dayanımının artmasına ilişkindir.

Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers (Chindaprasirt, et al., 2009)

Bu çalışmada, alüminosilikat kaynakları olarak taban külü ve uçucu kül kullanılmıştır. Jeopolimerizasyon öncesi öğütülerek her ikisi aynı boyuta getirilmiştir. Uçucu kül daha yüksek oranda amorf faza sahiptir. Her iki külden de, baskın kristalle kuvars ve mullit partiküllere aittir. Sodyum hidroksit çözeltiler 5, 10 ve 15 M olarak ve sodyum silikat çözelti ise ağırlıkça %9 Na₂O ve %30 SiO₂ şeklinde hazırlanmıştır.

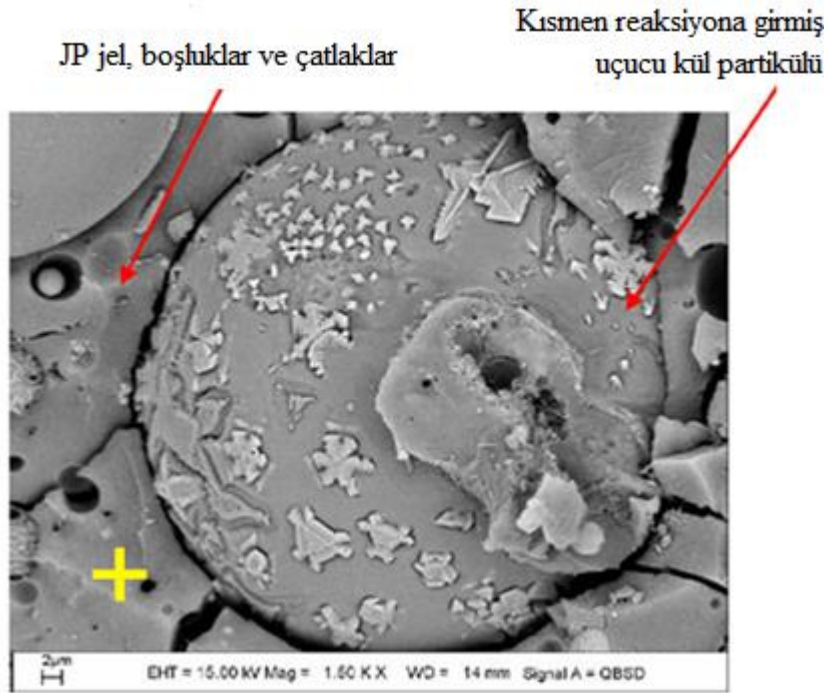
Uçucu kül NaOH çözeltiyle 10 dakika karıştırıldıktan sonra, karışıma Na₂SiO₃/NaOH oranı 1, 5 olacak biçimde sodyum silikat çözeltisi eklenmiş ve homojen karışım elde etmek için 1 dakika karıştırılmıştır. Jeopolimer pasta karışımında ağırlıkça %60 uçucu veya taban külü, %16 NaOH (5, 10 ve 15 M) ve %24 cam suyu (Na₂SiO₃) yer almıştır. Küllerden hazırlanmış jeopolimer bileşiminde bileşenlerin mol oranları Çizelge 5.3'deki gibidir. Karışımından sonra, pastalar 25 mm çapında ve 25 mm yüksekliğinde plastik kalıba transfer edilmiştir. Kalıplanmış pastalar 650 °C sıcaklıkta 2 gün kürlenmişlerdir.

Çizelge 5.3 Küllerden hazırlanmış jeopolimer bileşiminde bileşenlerin mol oranları

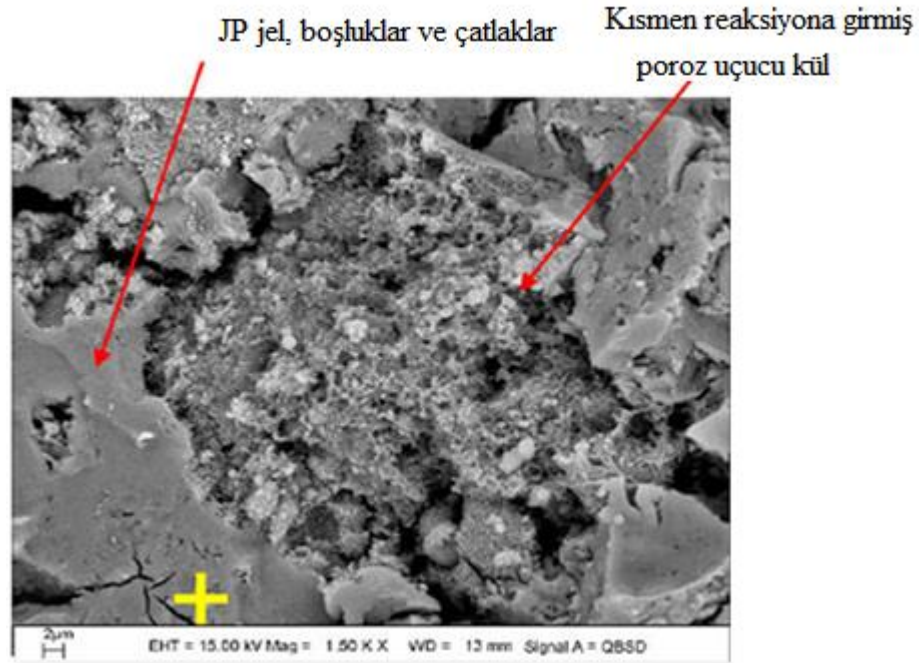
Örnek	NaOH (M)	Na ₂ O/SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃
FA5	5	0.15	4.14	19.95	0.64
FA10	10	0.21	4.14	13.33	0.89
FA15	15	0.26	4.14	10.40	1.08
BT5	5	0.15	4.05	19.95	0.62
BT10	10	0.21	4.05	13.33	0.87
BT15	15	0.26	4.05	10.40	1.05

Pasta karışıma kum/kül oranı ağırlıkça 2/1 olacak şekilde kum ilavesi yapılmış ve 2 dakika karıştırılarak harç yapılmıştır. Karışım 50 mm³ kalıplara dökülmüş, ısıtma sırasında nem buharını önlemek için filmle kapatılmıştır. Ardından, 65°C sıcaklıkta 2 gün kürlenerek jeopolimerizasyon tamamlanmıştır. Oda sıcaklığına soğuması beklenmiş ve basma testleri yapılmıştır.

Uçucu kül ve taban külü esaslı jeopolimerlerin tipik SEM – EDX görüntüleri Şekil 5.2 ve 5.3’deki gibidir. SEM görüntülerine göre, pastalar reaksiyona girmemiş ve/veya kısmen reaksiyona girmiş partiküller ve sürekli faz biçiminde alüminosilikat kütle içermiştir. Yoğun bir yapı, fakat boşluk ve çatlaklar içermiştir. EDX sonuçlarına göre, baskın elementler Si ve Al, az miktarlarda Na ve Ca şeklindedir. Ca kül içeriklerinden, Na aktivasyon çözeltilerinden kaynaklanmaktadır. Si/Al oranı küller arasında büyük farklar göstermektedir. Uçucu külde Si/Al oranı 3 iken, taban külünde bu oran iki katıdır. Bu oran uçucu külün daha reaktif olduğunu göstermektedir. Si/Al oranı yüksek jeopolimerlerin mukavemeti düşük ve elastiklikleri daha yüksektir.

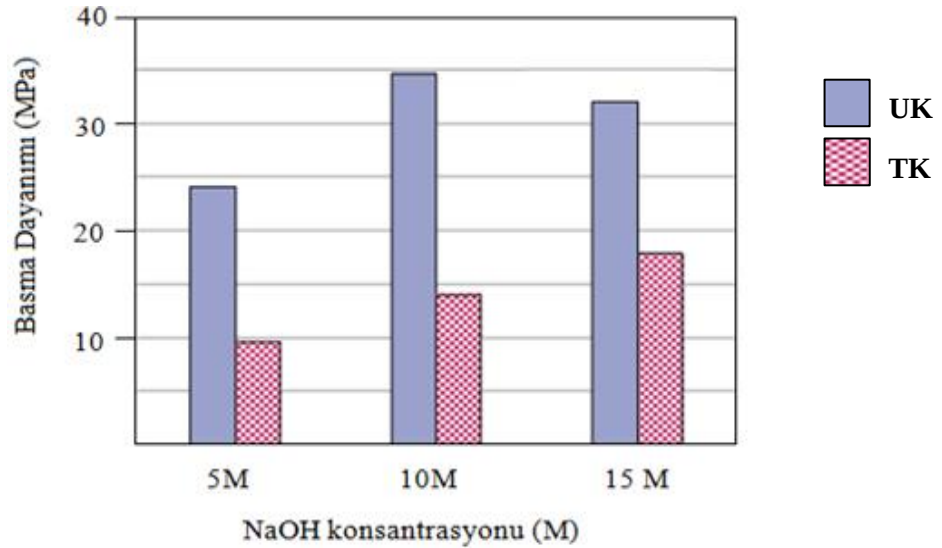


Şekil 5.2 Uçucu kül esaslı JP



Şekil 5.3 Taban külü esaslı JP

Kürleme sonrası (65°C, 2 gün) taban külünden ve uçucu külünden üretilen jeopolimer malzemelerin basma dayanımları Şekil 5.4'teki gibi elde edilmiştir. Uçucu kül esaslı jeopolimerlerde daha yüksek mukavemetleri elde edilmiştir.



Şekil 5.4 Taban külü (TK) ve uçucu kül (UK) esaslı JP'lerin basma dayanımları

Chindaprasirt ve arkadaşların, çalışmaları sonunda ulaştıkları sonuçları aşağıdaki gibi özetlemişlerdir.

- Hem uçucu kül hem taban külü jeopolimer üretimi için uygun hammaddelerdir.
- FTIR, DSC, SEM ve XRD analizlerine göre, uçucu kül daha reaktiftir ve jeopolimerizasyon derecesi daha yüksektir.
- Uçucu küle elde edilen en yüksek basma dayanımı 35 MPa, taban külüyle elde edilen basma dayanımı ise en yüksek 18 MPa şeklindedir.
- Jeopolimerin mukavemeti NaOH konsantrasyonuna da bağlıdır. Buna göre her iki kül için optimum NaOH konsantrasyonu 10 M.

Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties (Granizo, et al., 2007)

Bu çalışmada, alüminosilikat kaynakları olarak iki farklı metakaolen kullanılmıştır. Kaynaklardan biri (MK1) ağırlıkça %12.4, diğeri (MK2) %7 kuvars içermektedir. BET yüzey alanları sırasıyla 7.7 ve 6.7 m²/g olarak ölçülmüş. Aktivasyon çözeltisi cam suyu ve NaOH

çözeltisi şeklinde hazırlanmış. Farklı MK/aktivasyon çözeltileri kullanılarak jeopolimer pastalar elde edilmiş. Elde edilen pastalar 10x10x60 mm örnekler halinde kalıplanmış, filmle yalıtılmış ve 85°C civarında 2 saat kürlenmiştir. Aktivasyon çözeltisi, NaOH ve cam suyu karıştırılarak 6, 8, 10, 12, 15, 18 ve 20 M olmak üzere 6 farklı konsantrasyonda hazırlanmıştır.

Granizo ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada, aşağıdaki sonuçları elde etmişlerdir.

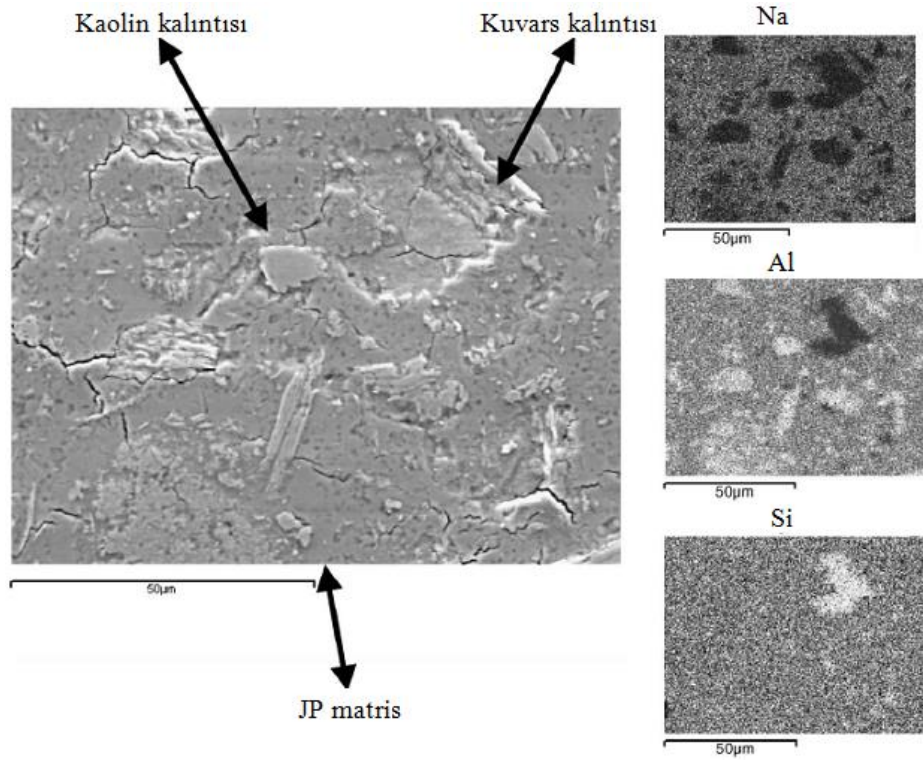
- Sodyum silikat ve NaOH içeren çözeltilerle metakaolen reaksiyon üründe $Q^4Si(3Al)$ türde üç boyutlu amorf sulu sodyum alüminosilikat yapı baskındır. Yapıda alkali iyonlar elektriksel yük dengesi sağlamaktadır. Sentezlenen inorganik polimerin genel formülü $Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ olduğu sonucuna varılmıştır.
- Sodyum silikat ve NaOH içeren çözeltilerle metakaolen reaksiyon ürünün mekanik mukavemeti tek başına NaOH ile hazırlanmış aktivasyon çözeltisinden daha yüksektir.
- Başlangıç metakaolenin özgül yüzey alanı final ürünün mukavemeti üzerinde önemli etkiye sahiptir.
- Aşırı sodyum varlığı sodalit veya faujasite kristallerin oluşmasına yol açar. Bu kristaller mukavemet üzerinde ters etkiye sahiptir.

Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer (Schmücker and MacKenzie, 2005)

Bu çalışmada, alüminosilikat kaynağı olarak 700 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş kaolen ve alkali aktivasyon çözeltisi olarak su içinde sodyum silikat ve sodyum hidroksit çözündürülerek elde edilmiş çözelti kullanılmıştır. Kıvamlı pasta elde etmek için yapılan karıştırma işleminden sonra, yaş jeopolimer silindirik plastik kalıba alınmış, su kaybını engellemek için polietilen film ile örtülmüş, oda sıcaklığında 1 saat beklendikten sonra 65°C sıcaklıkta 1 buçuk saat kürlenmiştir. Son ürün X – Işını amorf, Mohs sertliği > 7, Vickers sertliği yaklaşık 54 ve 48 MPa basma dayanımı göstermiştir.

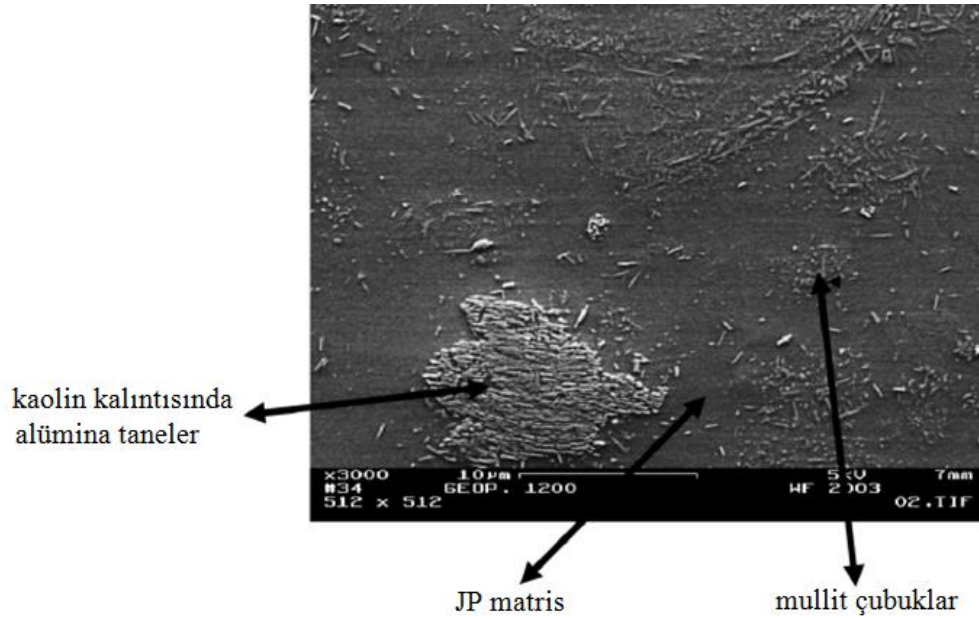
Kürlenmiş ve kurutulmuş jeopolimer malzemenin SEM görünümü Şekil 5.5'te görüldüğü gibidir. Homojen olmayan bir yapı vardır; camsı alüminosilikat matris içinde dağılmış reaksiyona girmemiş kaolen ve kuvars kristal taneler vardır. EDX analizlerinde, bazı tanelerde yaklaşık 1/1 Al/Si oranı olduğu görülmüş, reaksiyon sonrası kalan metakaolen

parçacıkları olduğu düşünülmüştür. Diğer tanelerde, sadece Si olduğundan, XRD analizlerinden saptanan kuvars tanelerin jeopolimerizasyon sırasında aktivasyon çözeltisine dayandığı ve çözünmediği düşünülmüştür. Jeopolimer matrisin bileşimi atomik % olarak 25 Al, 55 Si ve 20 Na saptanmıştır.



Şekil 5.5 Isıtılmamış jeopolimer malzemenin temsili SEM ve elementel görünümü

1200°C sıcaklıkta pişirilmiş jeopolimer malzemenin mikro yapısı Şekil 5.6'daki gibidir. XRD analizlerinde, jeopolimer malzemenin amorf aslını koruduğu, fakat zayıf mullit ve alfa - korundum pikleri görülmüştür. Mullit kristalleri jeopolimer matris içinde görülmektedir. Tahmin edilmeyen bir durum olarak, alümina kristaller polimerize olmayan metakaolen tanelerde görülmüştür. Bu durumun, çözünebilir alüminanın silika tarafından perdelendiği (alüminanın silika bataklığına saplandığı) izlenimini vermektedir.

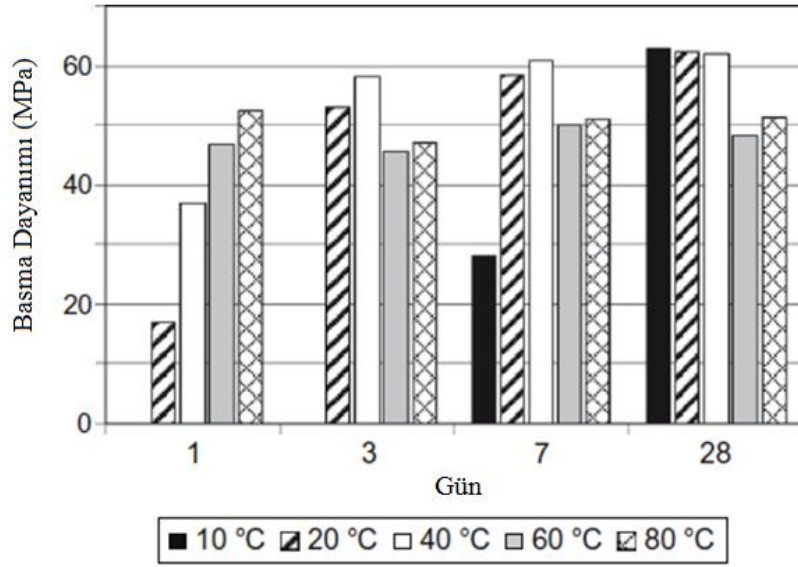


Şekil 5.6 1200°C sıcaklıkta pişirilmiş jeopolimerin temsili SEM görünümü

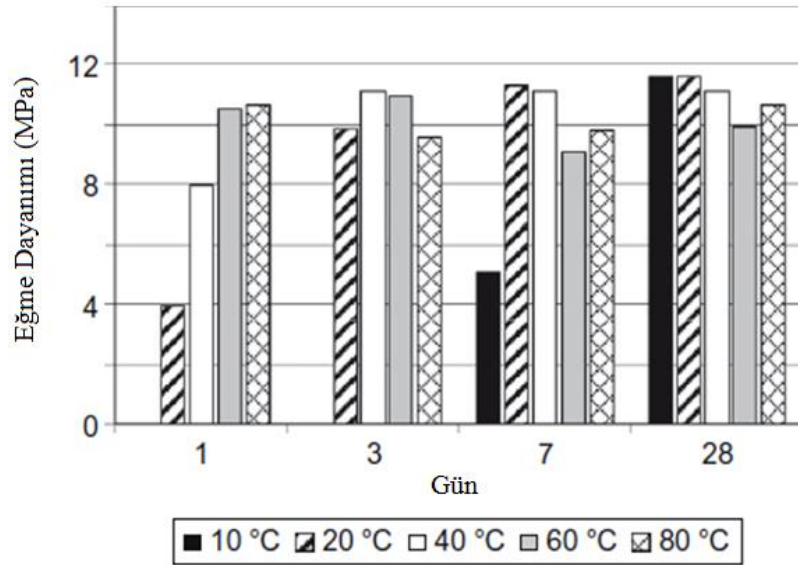
Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer (Rovnanik, 2010)

Bu çalışmada, alüminosilikat kaynağı olarak 750 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş, 13.1 m²/g yüzey alanına ve 4.82 mikron ortalama boyuta sahip metakaolen kullanılmıştır. Aktivasyon çözeltisi su içinde ticari sodyum silikat ve %98 saf sodyum hidroksit çözündürülerek elde edilmiş çözelti kullanılmıştır. Jeopolimer harca mekanik özellikleri geliştirmek için, maksimum tane boyut 2.5 mm olan kuvars kumu ilave edilmiştir.

Jeopolimer örnekler gezegensel değirmende metakaolen ve aktivasyon çözelti 5 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Jeopolimer pastanın iyi işlenebilmesi için, kuvars kumu bir miktar suyla beraber ilave edilmiştir. Jeopolimer harç 450 gr metakaolen, 372 g alkali silikat çözelti, 1350 g kuvars kumu ve 100 ml su karışıma sahiptir. Çamur 40x40x160 mm prizmatik kalıba dökülmüş, 2 dakika titreşime tabi tutulmuş ve yalıtılmıştır. Örnekler farklı sıcaklıklarda kürlenmiştir. Şekil 5.7’de kürlenme sıcaklığının basma ve Şekil 5.8’de ise eğme mukavemetlerine etkisi görülmektedir. Kürlenme sıcaklığı mukavemeti artırmaktadır.



Şekil 5.7 Kür sıcaklığının basma mukavemetlerine etkisi



Şekil 5.8 Kür sıcaklığının eğme mukavemetlerine etkisi

Geopolymer Concrete: A Review Of Development And Opportunities (Lloyd and Rangan, 2010).

Çalışmada kullanılan uçucu kül ağırlıkça %50.18 SiO₂, 26.31 Al₂O₃, 13.68 Fe₂O₃ ana bileşenler olmak üzere 2.63 CaO, 1.29 MgO ve diğer bileşenlerden oluşmuştur. Çalışmada uçucu kül ile reaksiyona girecek sodyum esaslı alkali çözelti ağırlıkça %14.7 Na₂O, 29.4 SiO₂

ve 55.9 H₂O şeklinde sodyum silikat bileşime sahiptir. Jeopolimer betonun karışım oranları Çizelge 4.4'teki hazırlanmıştır. Agregası olarak granit veya dolerit kullanılmıştır. Elde edilen jeopolimer pastaya 80°C sıcaklıkta 24 saat (bir gün) kür işlemi yapılmıştır. Kür yapılmış jeopolimer betonda basma dayanımı için 100 mm çapında ve 200 mm uzunluğunda silindirik test örnekleri kullanılmıştır. Basma dayanım sonuçlarına göre, 60°C sıcaklıkta 24 saat (bir gün) dinlendirilerek yapılmış kür işlemi jeopolimer betonun mukavemeti, dinlendirilmeden elde edilmiş mukavemetten daha yüksektir. 60°C sıcaklıkta 24 saat (bir gün) dinlendirilerek kür yapılmış jeopolimer betonun yoğunluğu yaklaşık 2.36 gr/cm³ olarak ölçülmüştür. Çizelge 5.4'te de görüleceği gibi, ilave su içeriği azaldıkça MPa cinsinden mukavemet değerleri artmaktadır.

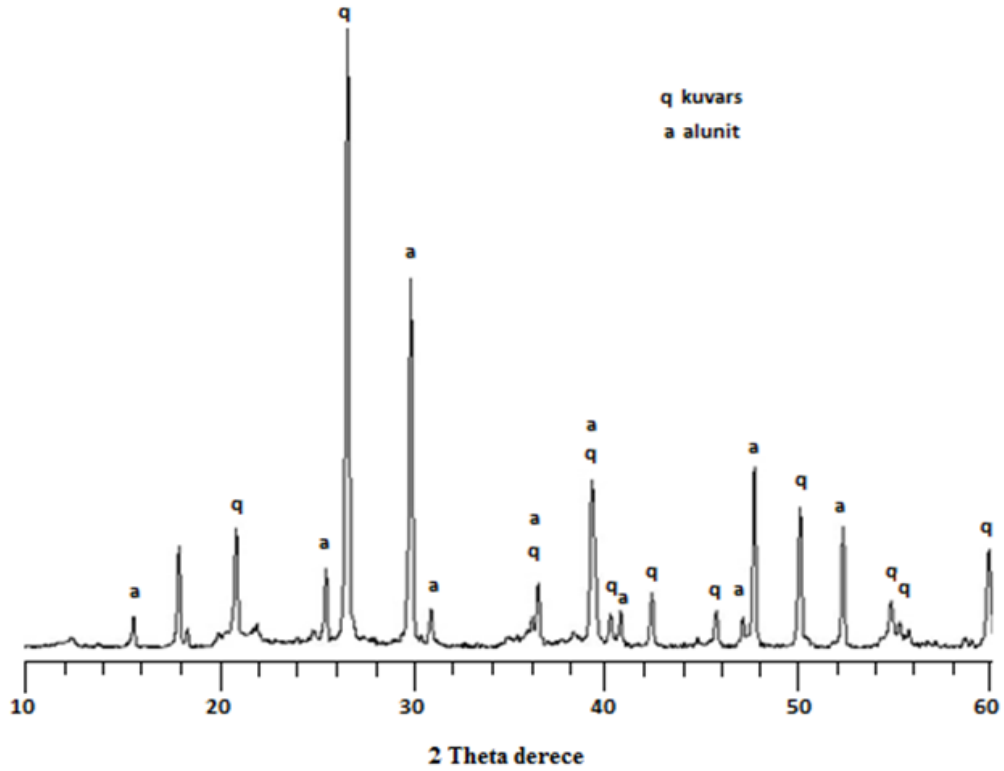
Çizelge 5.4 Jeopolimer beton karışımları (kg/m³ cinsinden)

Bileşen ve özellikler	Karşım I		Karşım II		Karşım III	
Agrega 20 mm	570		570		570	
Agrega 7 mm	570		570		570	
Agrega kum	485		485		485	
Uçucu kül	360		360		360	
14M sodyum hidroksit çözeltisi	305		305		305	
Sodyum hidroksit çözelti	90		90		90	
Süper plastikleştirici	7		7		7	
İlave su	15		15		15	
İlave su / uçucu kül oranı	0.042		0.033		0.025	
Özellikler						
Çökme (slump)	130 mm		200 mm		235 mm	
Dinlenme Süresi	Yok	1 gün	Yok	1 gün	Yok	1 gün
Ortalama mukavemet (28 gün MPa)	37.5	46.4	45.4	55.8	53.9	63.1

6. MALZEME VE YÖNTEM

6.1 Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalarımızda alunit, sodyum silikat (cam suyu), silis dumanı, yüksek fırın cürufu, sodyum hidroksit ve su kullanılmıştır. Kütahya Şaphane bölgesine ait alunit, çalışmamızın ana hammaddesidir ve alümina kaynağı olarak kullanılmıştır. Dostel A.Ş. Mineral firmasından temin edilen alunit, saf değildir. Şekil 6.1’de verilen mineralojik ve Çizelge 6.1’de verilen kimyasal analizinden görüleceği gibi alunit önemli oranda kuvars içermektedir. Kimyasal bileşimindeki SiO_2 , alunitin kuvars içeriğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.1 Alunitin XRD paterni

Çizelge 6.1 Alunitin XRF analizi (ağırlıkça %)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3	A.Z.
Alunit	20.74	17.53	0.58	0.29	0.05	0.25	5.41	0.19	25.38	29.58

Aynı zamanda, alunitin içerdiği fazların miktarı hakkında bilgi sahibi olmak için Rietveld metoduyla faz analizi yapılmış ve yarı kantitatif olarak alunitin yaklaşık % 42.4 alunit, % 40.4 kuvars ve %17.2'lik manyetit içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir (EK-1).

Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız bir diğer ana hammadde sodyum silikattır. Detsan Kimya A.Ş firmasından temin edilen ticari saflıktaki camsuyu ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$) ağırlıkça % cinsinden 8.9 Na_2O , 28.7 SiO_2 içeriğine sahiptir. Çalışmamızda, su ile beraber alkali aktivasyon çözeltisi hazırlamada kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarımızda ayrıca, alunitin alkali aktivasyon sonrası elde edilen ürün özelliklerinin geliştirilmesi, alkali aktivasyon çözeltisinde bileşim ayarlamaları gibi nedenlerle ilave hammadde/hammaddeler kullanılmıştır. Hem dolgu malzemesi hem silika kaynağı olarak kullanılan silis dumanı ve yüksek fırın cürufu, sırasıyla Eti elektrometalürji A.Ş, Antalya ve Kardemir A.Ş işletmelerinden, alkali çözeltide alkali ve pH ayarları için kullanılan %98 saflıktaki sodyum hidroksit, Detsan Kimya A.Ş firmasından temin edilmiştir. Kullanılan su, Kütahya şehir şebeke suyudur. Silis dumanı ve yüksek fırın cürufunun XRF analiz sonuçları Çizelge 6.2'te verildiği gibidir. Silis dumanı ve yüksek fırın cürufları, XRD analizlerinde amorf yapıya sahiptirler (Bu maddelerin XRD paternlerine tezde yer vermeye gerek duyulmamıştır).

Çizelge 6.2 Silis dumanı ve yüksek fırın cürufu XRF analizleri (ağırlıkça %)

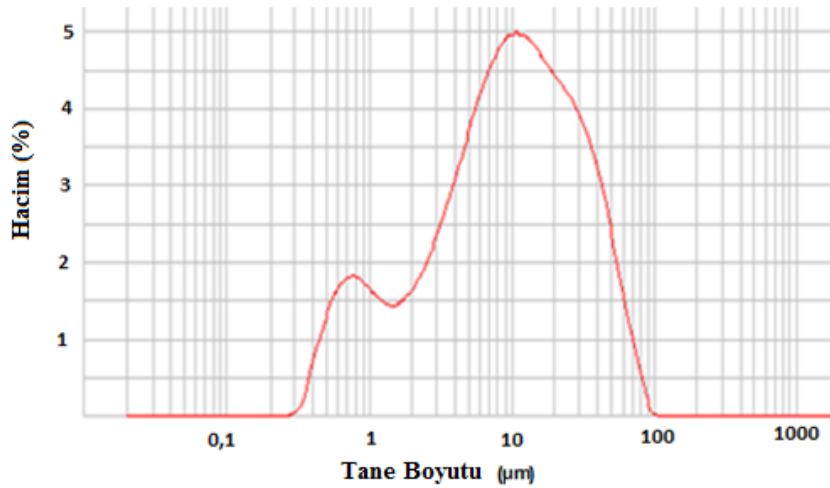
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Cr_2O_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	A.Z.*
Yüksek Fırın cürufu	28.72	8.54	0.57	30.73	7.31	-	0.25	3.40	0.15	20.33
Silis Dumanı	84.17	0.91	0.69	1.96	3.22	5.31	-	-	-	3.74

*Ateş kaybı su ve SO_3 toplamından oluşmaktadır.

6.2 Başlangıç Malzemesinin Hazırlanması

Alunit, en önemli şap minerali olup kimyasal bileşimi sulu potasyum alüminyum sülfattır. Alunitler bünyelerinde $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve K_2SO_4 gibi suda kolay çözünen iki bileşim içermelerine rağmen strüktürel yapılarından dolayı suda kolay çözünmezler. Ancak kalsine edildiği zaman çözünürlükleri artmaktadır (Küçük ve Yıldız, 2006). Alkali aktivasyon ve kalsinasyon süreçleri öncesinde alunitte öğütme işlemi uygulanmıştır.

Alunit, firmadan geldiği şekliyle (herhangi bir kimyasal işleme tabi tutmadan) öğütülerek $63\mu\text{m}$ altına indirilmiştir. Öğütme sonrası tane boyut dağılımı Şekil 6.2’de görülmektedir. Ortalama tane boyutu (d_{50}) $10\mu\text{m}$, Blaine ile elde edilen yüzey alanı $4459\text{ cm}^2/\text{gr}$ ve yoğunluğu 2.56 gr/cm^3 olarak saptanmıştır.

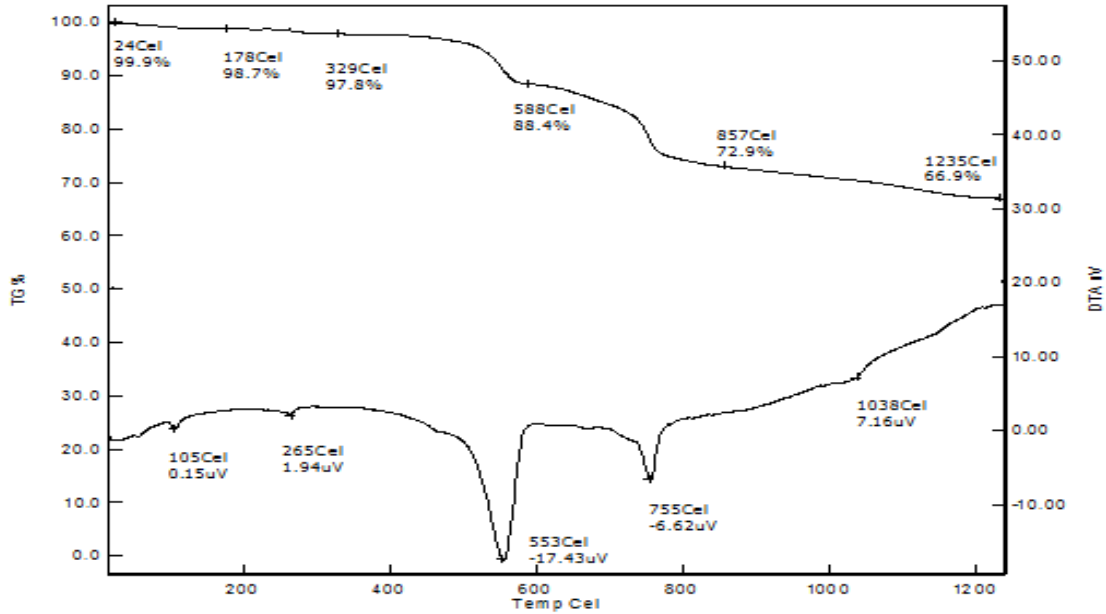


Şekil 6.2 Alunitin tane boyutu dağılımı

6.2.1 Kalsinasyon

Alunit ile yapılan çalışmalarda en önemli sorun, Alunitin yüksek sülfat içeriğidir. Alunitin kullanımında bu içeriğinden dolayı büyük sorun yaşanmaktadır. Alunitten sülfat içeriğinin uzaklaştırılmasına/azaltılmasına yönelik çalışmalardan biri kalsinasyon işlemidir. Alunit farklı tuz kaynakları ile karıştırılarak kalsine edilmekte, kalsinasyon sonrası oluşan sülfat tuzları yıkanarak bünyeden uzaklaştırılmaktadır (Yılmaz, 2008).

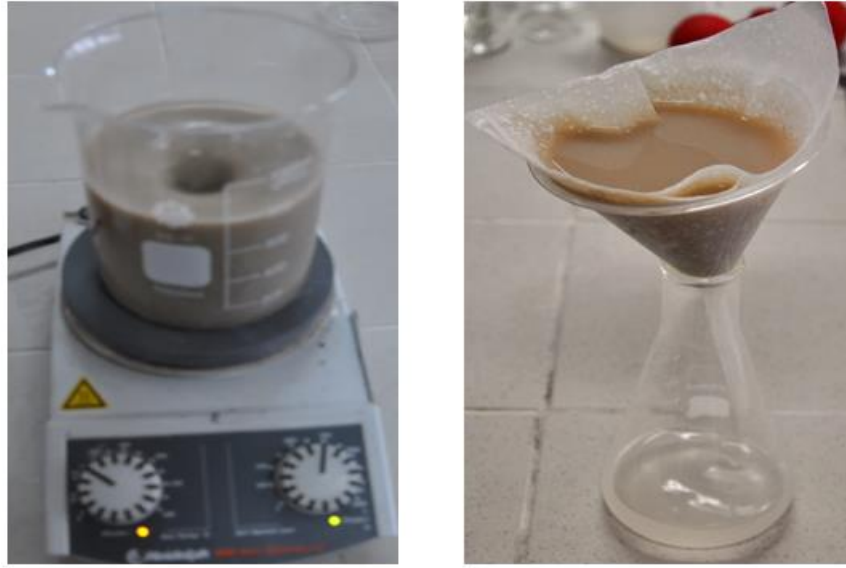
Çalışmanın başlangıcında alunitteki sülfatların bünyeden uzaklaştırılması ve daha reaktif hale gelmesi için termal bozundurma (kalsinasyon) süreci uygulanmıştır. Kalsinasyon için gerekli sıcaklığı belirlemek için TG/DTA analizi (Şekil 6.3) yapılmıştır. İlk endotermik pik yaklaşık 550°C sıcaklıklarda görülmüştür. Bu sıcaklıkta alunitteki yapısal su uzaklaşmış, alunit $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ve amorf Al_2O_3 fazlarına dönüşmüştür. 750°C sıcaklıklarda görülen endotermik pik, alunitin parçalanmasını ve yapıdan sülfürlerin uzaklaşmasını ifade etmektedir (Özdemir, 1995). Bununla beraber, devam eden ağırlık kaybı parçalanmanın 750°C sıcaklıkta tam olarak tamamlanmadığını ve 1200°C sıcaklıklara kadar ağırlık kaybının devam ettiğini göstermektedir.



Şekil 6.3 Alunitin TG/DTA grafiği

TG/DTA analizinden, alunitteki ilk parçalanmanın yaklaşık 550°C civarında gerçekleştiği düşünülerek, kalsinasyon işlemi bu sıcaklığın bir miktar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Protherm PLF 115 M model fırında 20°C/dakika ısıtma hızı uygulanmıştır. Kalsine edilmiş ürünler alkali aktivasyon sürecine tabi tutulmuş fakat verim alınamamıştır. Bunun üzerine, hem daha çok yüksek kalsinasyon sıcaklığına çıkmamak hem de su ile yıkandığında uzaklaşabilecek kalsinasyon ürünleri oluşturmak amacıyla, alunit alkali tuzlarla beraber (karıştırılarak) kalsine edilmiştir. Alkali aktivasyon çözeltisinin camsuyu ile hazırlanıyor olması nedeniyle alunitin tuzlarla kalsinasyonunda NaOH tuzu tercih edilmiştir. Kalsinasyon sürecinde, sıcaklık 550°C ve süre olarak 2 saat olarak belirlenmiştir.

Kalsinasyon fırınında soğuma sonrası ürün, 60°C sıcaklığa ayarlanmış manyetik karıştırıcıda 2 saat su ile liç edilmiştir. Kalsinasyon sırasında oluşan Na sülfat bileşikler sulu çözeltiye alınmıştır. Sıvı çözelti katı fazdan filtrasyonla ayrılmıştır. Manyetik karıştırma ve filtrasyon aşaması çalışmalarından biri Şekil 6.4'te görüntülenmiştir.

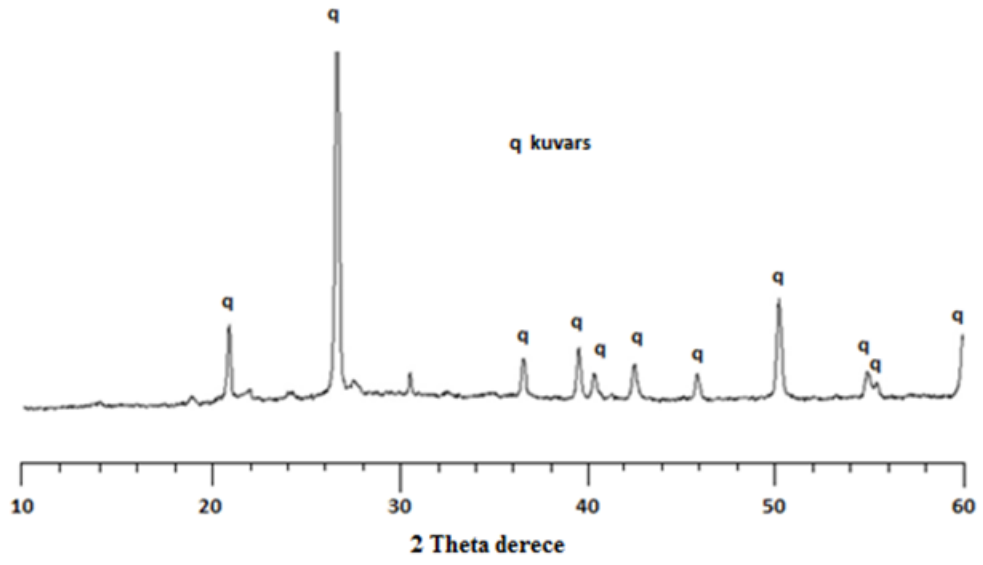


Şekil 6.4 Kalsine ürünün suyla liç (sol) ve filtrasyon (sağ) çalışmasından görüntüler

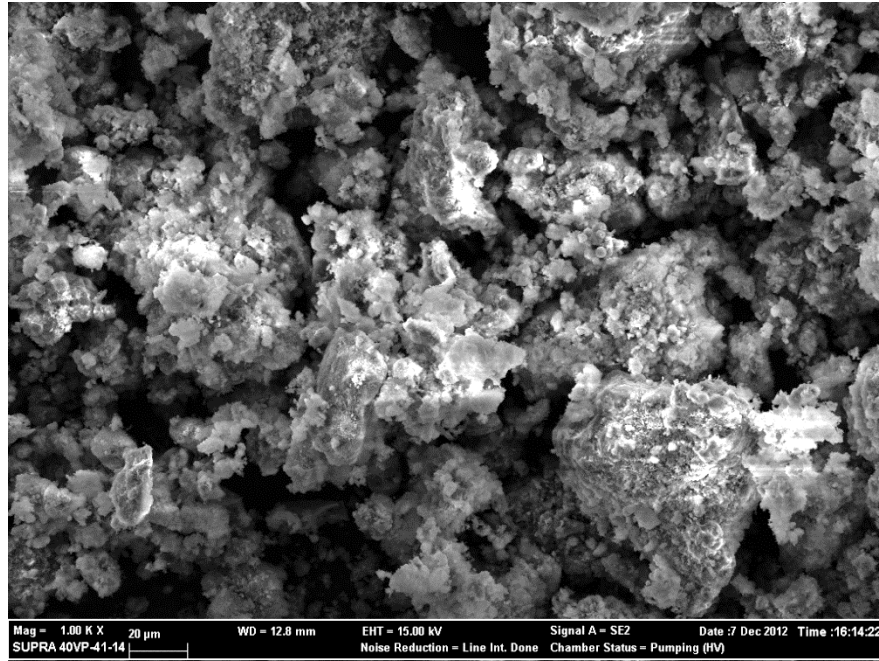
Filtrasyon sürecinde, elde edilen kek/çamur 105°C sıcaklıkta (etüvde) kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra alümina içeriğince zenginleşen kalsinasyon ürünü hammadde 63 µm elekten geçecek şekilde öğütülmüştür. Malzeme çalışmanın ileriki aşamalarında kullanılmak üzere büyük miktarlarda hazırlanarak stoklanmış ve KYA (sodyum hidroksit tuzuyla birlikte 550°C'ta kalsine edilip yıkanmış alunit) kısaltmasıyla tanımlanmıştır. KYA malzemenin kimyasal bileşimi (XRF) Çizelge 6.3, XRD paterni Şekil 6.5 ve SEM görüntüleri Şekil 6.6'da verilmiştir. Aynı zamanda, içerdiği amorf faz miktarı hakkında bilgi sahibi olmak için KYA tozuna Rietveld analizi yapılmış ve yarı kantitatif olarak yaklaşık % 22'lik amorf faz varlığı tespit edilmiştir (EK-2). Çizelge 6.3'te görüldüğü gibi, depolanan katı üründe sülfat bileşiminin < %5 şeklinde bir hayli azalmıştır.

Çizelge 6.3 KYA hammaddenin kimyasal bileşimi (ağırlıkça %)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	A.Z.
KYA (%)	42.48	39.82	0.76	0.87	0.28	3.56	3.35	0.37	4.39	4.12



Şekil 6.5 KYA hammaddesinin temsili XRD paterni



Şekil 6.6 KYA hammaddenin temsili SEM görüntüsü

6.2.2 Alkali aktivasyon (jeopolimerizasyon) süreci

Üçüncü bölümde bahsedildiği gibi, bir aktif alümina kaynağın (genellikle alüminosilikat katı tozlar), içinde alkali ve silika çözündürülmüş sulu çözeltiyle (alkali aktivasyon çözeltisi) hidrotermal şartlar altında temas ettirilmesi ile jeopolimer veya zeolit adı verilen malzemeler sentezlenmektedir. Katı alüminosilikat çözeltideki alümina ile alkali silikat çözeltideki alkali silikat reaksiyona girmekte, katı – çözelti ara yüzeyinde “jeopolimer” adı verilen ürünler oluşmaktadır. Böylelikle, aktivasyon çözeltisi bir tür katı tozları birbirine bağlayan faz görevi görmektedir.

Bu çalışmada, aktif alümina kaynağı olarak KYA (fiziksel ve kimyasal işlem görmüş alunit) kullanılmıştır. Alkali aktivasyon çözeltisi su, sodyum hidroksit ve camsuyu kullanılarak hazırlanmıştır. Aktivasyon süreci için tasarlanan toplam suyun bir kısmı, sodyum hidroksit ve camsuyundan sağlanmıştır. Çizelge 6.4’te deneysel çalışmada kullanılan katı ve çözelti bazında bileşenlerin oranlarını vermektedir. Oranlar aşağıdaki gibi tasarlanmıştır:

1. Çözeltiye ilişkin tasarımlar

- a. Karışımın hazırlanması için küçük pelletler şeklindeki katı sodyum hidroksit parçacıklar önce sodyum silikat içerisinde çözölmüş, ardından su eklenerek Çizelge 6.4’te verilen oranlara uygun su (H_2O) ayarlamaları yapılmıştır.
- b. 4 ve 5 Molar çözeltiler sodyum silikat (camsuyu) ve sodyum hidroksit miktarı değiştirilerek ayarlanmıştır.

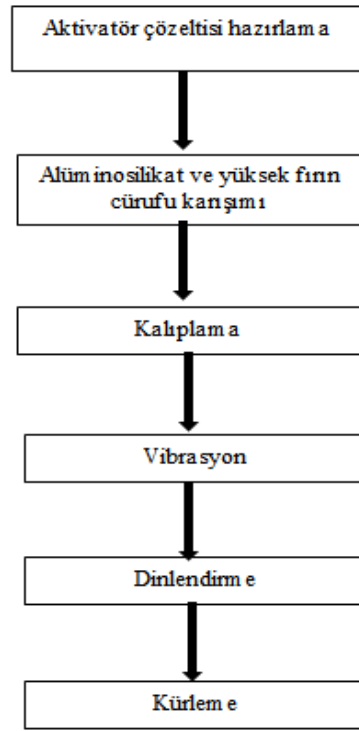
2. Katıya ilişkin tasarımlar

- a. Çözeltiye reaksiyona girecek katılar iki kategoriye ayrılmıştır. Katılardan biri KYA ve silis dumanı karışımı (Katı I), diğeri KYA, silis dumanı ve yüksek fırın cürufu (YFC) karışımından (Katı II) oluşmaktadır.
- b. Çizelgedeki SiO_2 , Na_2O ve Al_2O_3 miktarları/oranları, çözeltideki SiO_2 , çözeltideki Na_2O ve KYA katıdaki Al_2O_3 esaslıdır. Yani, KYA katıdaki alüminanın çözeltide tamamen çözündüğü, fakat YFC ve silis dumanında her hangi bir çözünmenin olmadığı düşünülmüştür.

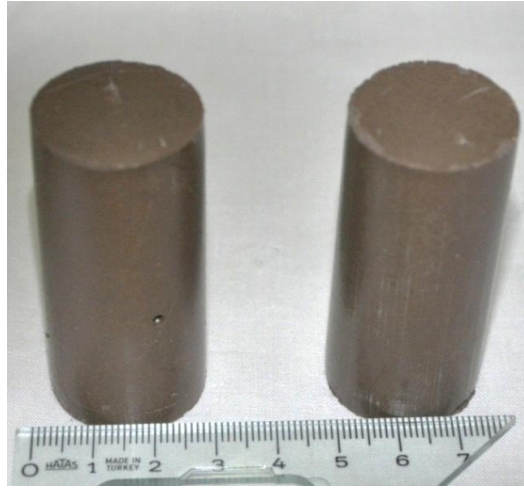
Çizelge 6.4 Deneysel çalışmalarda kullanılan katı ve çözelti bileşimleri (Jeopolimerizasyon kompozisyonları)

No.	Dolgu Durumu	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{H_2O}{Na_2O}$	Çözelti Molaritesi
A1	KYA	3.00	0.27	11.5	5M
B1	KYA	3.50	0.23	11.5	
C1	KYA	4.00	0.20	11.5	
D1	KYA+YFC	3.00	0.27	11.5	
E1	KYA+YFC	3.50	0.23	11.5	
F1	KYA+YFC	4.00	0.20	11.5	
A2	KYA	3.00	0.27	13.0	4M
B2	KYA	3.50	0.23	13.0	
C2	KYA	4.00	0.20	13.0	
D2	KYA+YFC	3.00	0.27	13.0	
E2	KYA+YFC	3.50	0.23	13.0	
F2	KYA+YFC	4.00	0.20	13.0	

Katı I ve II, 4M ve 5M sulu alkali silikat çözeltilerle karıştırıldıktan sonra kapaklı plastik kap içerisine yerleştirilmiş ve oda sıcaklığında 1 saat bekletildikten sonra 60°C sıcaklıkta 24 saat kürlenmiştir. Su kaybını önlemek için numunelerin kapağı kürleme boyunca kapalı tutulmuştur. Katı I ve II, 4M ve 5M sulu alkali silikat çözeltilerle aktivasyon süreci Şekil 6.7’de adımsal olarak verilmiştir. Kür sonrası elde edilen katı/sert ürünler Şekil 6.8’de (metrik çapta) görülmektedir.



Şekil 6.7 Jeopolimer sentezi proses akım şeması



Şekil 6.8 Üretilen jeopolimerik ürün örnekleri

6.3 Kullanılan Cihazlar ve Analiz Metotları

6.3.1 Yapısal karakterizasyon

Yüksek reaktif alümina içeren katı (genellikle alüminosilikat bileşikler), yüksek alkali ve silika sulu çözeltiyle hidrotermal reaksiyonu sonucu zeolit veya jeopolimer tip sulu alkali alüminosilikat ürünler sentezlenir. Sentezlenen ürünün jeopolimer veya zeolit tip ürünlerden hangisi olduğuna karar verirken, faz (amorf ve/veya kristal içerik) ve moleküler yapı analizine gereksinim duyulur.

- Ürünün kristal ve/veya amorf olup olmadığı için XRD analizleri kullanılır. Jeopolimer XRD analizlerinde amorf (kambur) görünüme sahiptir. Zeolitler gibi uzun mesafeli düzene (kristal) sahip değildir.
- FTIR spektroskopisi farklı tipteki malzemelerin moleküller seviyedeki bağlarının çeşitliliğini ayırt etmede kullanılan (moleküler yapı) analiz yöntemidir ve jeopolimer veya zeolit tip ürünlerin karakterizasyonunda sıklıkla başvurulur. Bu yöntemle, Si – O, Al – O, Si – O – Al bağların varlığı analiz edilir. jeopolimer veya zeolit tip ürünlerde Si – O – Al bağların varlığı özellikle aranır.
- Metal (M) – Oksijen (Si – O, Al – O, Si – O – Al) bağların varlığını yanı sıra, jeopolimer veya zeolit tip ürünlerde metallerin oksijenle koordinasyon sayılarının (moleküler atom grupları) analizleri gerekir ve bu amaçla MAS NMR analizleri kullanılır. Örneğin, jeopolimer üründe Si – O – Al bağların vardır ve bu bağlanım tetrahedral bağanım şeklindedir. Jeopolimer bünyede alüminyum iyonları, silisyum iyonları gibi komşu oksijen sayıları dördüttür. (Bu yüzden, jeopolimer bünyede Si – O – Al bağları, T – O – T şeklinde aranır.)

Jeopolimer veya zeolit tip ürünlerin yapısal analizlerinde, genellikle XRD, FTIR ve MAS NMR teknikleri beraberce değerlendirilir. Bu teknikler birbirlerini tamamlarlar.

Üretilen jeopolimer örneklerin içyapı analizleri mikron boyutta yapılmış ve bu amaçla SEM cihazı kullanılmıştır. Görüntü alınacak yüzeyler, altın film ile kaplanmış. Deneysel çalışmalar sırasında kimyasal bileşim, faz analizleri (minerolojik bileşimler), moleküler yapı ve mikroyapı analizlerinde kullanılan cihazlar Çizelge 6.5’te verilmiştir.

Çizelge 6.5 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Analiz	Cihaz Model	Amaç	Hizmet alımı
XRF	Spectro X-Lab 2000	% Bileşim	Kütahya Porselen A.Ş. Laboratuvarı
XRD	Rigaku Miniflex (CuK α ; < 63 μ m tozlar; tarama hızı 1°/dakika)	Faz analizi	DPÜ Malzeme ve Seramik Müh. Lab.
XRD	Panalytical-X-Pert Pro MPD	Rietveld analizi	Çanakkale Seramik Arge Merkezi
FTIR	Bruker Vertex 70 (ATR)	Moleküler yapı	DPÜ Fizik Bölümü FTIR Lab.
²⁷ Al MAS NMR ^(*)	Varian Unity Inova 500Mhz	Moleküler yapı	Sabancı Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Müh. NMR Lab.
²⁸ Si MAS NMR ^(**)	Varian Unity Inova 500Mhz	Moleküler yapı	Sabancı Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Müh. NMR Lab.
Basma dayanımı	ELE – Autotest Compression Machine	Fiziksel test	Osmangazi üniversitesi İnşaat Müh. Laboratuvarı
Eğme dayanımı	Netzsch Geratebau 401	Fiziksel test	Kütahya Porselen A.Ş. Laboratuvarı
SEM-EDX	Zeiss marka Supra 40 VPTM model-Oxford Instruments TM	Mikroyapı	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Malzeme Müh. Lab.
Mastersizer	Malvern Hydro 2000 G	Tane Boyutu	Kütahya Porselen A.Ş. Laboratuvarı
TG/DTA	Linseis, Thermowaage L81 Oda - 1200°C arası; normal atmosfer; 10°C/dakika	Reaksiyon sıcaklıkları	DPÜ Fen Edebiyat Fak. Kimya Lab.

(*)	S2PUL sequence (acquisition time 0.01 s, pulse width 3.5 μ s, recycle delay 0.25s, spectral width 500kHz, spinning frequency 6000 Hz) Spektrumlar oda sıcaklığında 4-mm VT CP/MAS, 400NB probuyla gerçekleştirilmiştir.
(**)	XPOLAR1 sequence (acquisition time 0.01 s, pulse width 8 μ s, contact time 1ms, recycle delay 2s, spectral width 50kHz, spinning frequency 6000 Hz) Spektrumlar oda sıcaklığında 4-mm VT CP/MAS, 400NB probuyla gerçekleştirilmiştir.

6.3.2 Fiziksel özellikler

Sentez ürünü örneklerin yoğunluk, porozite (gözeneklilik), su emme, eğme dayanımı, basma dayanımı, ateşe dayanıklılık, donma çözünme gibi özelliklerin saptanmasında izlenen yol, kullanılan formül veya metotlar aşağıda kısaca tanıtılmıştır.

6.3.2.1 Yığınsal yoğunluk, porozite ve su emme

Sentezlenmiş örneklerin yığınsal yoğunlukları, geleneksel Arşimet yöntemiyle ölçülmüştür. Arşimet yöntemiyle (su piknometresi) yoğunluk analizlerinde, aşağıda verilen basit bağıntı kullanılmaktadır. Bağıntıda ρ_w suyun yoğunluğudur ve hesaplamalarda 1g/cm^3 olarak alınmıştır.

$$\rho_{Yığınsal} = \left(\frac{W_1}{W_3 - W_2} \right) \rho_w$$

Gözeneklerinde sıkışıp kalmış havanın çıkarılması, yoğunlukları ölçülecek örnekler su içinde 4 saat kaynatılmıştır. Örneklerin su içinde askıdayken ağırlıkları tartılmıştır ve W_3 şeklinde bağıntıdaki yerine yazılmıştır. Sudan çıkarılıp yüzeyi kâğıt mendil ile silindikten sonra, yani gözenekleri suyla doluyken ağırlığı hassas terazide ölçülmüş ve *yaş ağırlık* (W_2) olarak kaydedilmiştir. Son olarak, örnekler etüvde 105°C sıcaklıkta kurutulduktan ve desikatör içinde oda sıcaklığına ulaştıktan sonra, kuru ağırlıkları (W_1) belirlenerek, bağıntıdaki yerine yerleştirilmiştir.

Sentezlenen örneklerin iç bünye gözenek miktarı (% gözeneklilik, % porozite) ve su emme (%) miktarın saptanmasında, bilinen ve aşağıda verilen bağıntılardan yararlanılmıştır.

$$\%_{\text{su emme}} = \left(\frac{W_3 - W_1}{W_1} \right) 100$$

$$\%_{\text{gözeneklilik}} = \left(\frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \right) 100$$

6.3.2.2 Basma dayanımı

Basma Dayanımı, jeopolimer malzemelerin nitelik ve kalitesi hakkında, jeopolimerizasyon sürecinin başarısı hakkında önemli bir ölçüttür. Basma/basınç dayanımı testi için çapı 25 mm ve yüksekliği 50 mm olan silindirik örnekler hazırlanmıştır.

- Test öncesi yüzeyler zımparalanmıştır. Örneklerde olabildiğince hatasız, düzgün yüzeyler sağlanmıştır.
- Testler, her örnek için en az beş kez tekrarlanmıştır.
- Her bir örnek için kütleme sonrası basınç testine ilave, 7 ve 28. gün testleri de yapılmıştır.

Çalışmada $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ oranı 11.5 ve 13 mol olan 2 farklı su oranına sahip KYA içerikli jeopolimer numuneleri hazırlanmış, ayrıca bu çalışmaya ek olarak jeopolimer numunelerine KYA'nın ağırlıkça %30'u kadar YFC katkısı yapılarak basınç dayanımdaki değişim gözlenmiştir.

Çalışmada basınç dayanımı ölçümünde kullanılan jeopolimer harçların $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.8'e eşitlenmiş, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı sırasıyla 3, 3.5 ve 4 olarak belirlenmiş $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ oranı sırasıyla 11.5 ve 13'e sabitlenmiştir. Kütleme sıcaklığı 60 °C, 24 saat olarak seçilmiştir.

Jeopolimer numuneleri içerisine kum katılarak basınç testlerinde daha iyi sonuç almak için jeopolimerik çatlamalar engellenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla hazırlanan karışıma eklenen kum/KYA oranı 3:1 olarak seçilmiş daha önceki yapılmış olan çalışmalar göz önünde bulundurulmuştur.

Deneylerde TS 819'e uygun SET Çimento Sanayi ve Ticaret AŞ'nin Trakya Fabrikasının hazırladığı standart kum kullanılmıştır. Kum her tanecik büyüklüğüne göre ayrı ayrı veya önceden karıştırılmış deneye hazır halde (1350 ± 5) gr'lık plastik torbalar içinde paketlidir. Standart kumunun tanecik büyüklüğü dağılımı Çizelge 6.6'da verildiği gibidir.

Çizelge 6.6 Standart kumunun tanecik büyüklüğü dağılımı

Kare göz açıklığı, mm	Toplam elekte kalan, %
2.00	0
1.60	9 ± 2
1.00	33 ± 2
0.50	67 ± 2
0.16	87 ± 2
0.08	98 ± 2

6.3.2.3 Eğme mukavemeti

Eğme mukavemeti, basma dayanımı kadar olmasa da, benzer çalışmalarla karşılaştırılarak, sentezlenen/üretilen jeopolimer malzeme için önemli bir kalite göstergesidir. Eğme mukavemeti testleri için, 20x20x150 mm (genişlik, yükseklik, uzunluk) boyutlarına sahip ince uzun çubuklar hazırlanmıştır. Bu çubuklar, testlere özel ısıya dayanıklı silikon kalıp içerisinde üretilmişlerdir çapı 25 mm ve yüksekliği 50 mm olan silindirik örnekler hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler silikon kalıplara yerleştirilerek 60°C sıcaklıkta kapalı bir ortamda 24 saat kürlenmiştir. Örnekler Netzsch Geratebau 401 modeli deney cihazında kırılmışlardır. Testler, her örnek için en az beş kez tekrarlanmıştır. Bağintıda P numuneyi kıran yük (yani, kırılma anındaki yük, N), l numunenin boyu (mm), b ve h sırasıyla (mm) cinsinden numunenin genişliği ve yüksekliğidir.

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bh^2}$$

6.3.2.4 Donma-çözülme testi

Donma-çözülme testi (DÇ) TS EN 12091 standardına göre yapılmıştır. Standarda göre 2 saat -20°C sıcaklıkta donma, 2 saat 20°C sıcaklıkta çözülme şeklinde 50 kez tekrarlanmıştır. Bu çevrimden sonra numune yüzeyleri incelenmiş, basınç dayanımlarındaki değişimler test edilmiştir.

7. DENEYSEL SONUÇ VE ANALİZLER

7.1 Giriş

Malzeme ve yöntem bölümünde (Bölüm 5) tanımlandığı gibi, 60°C sıcaklıkta sulu alkali silikat çözeltiyle gerçekleştirilen aktivasyon süreçlerinde iki farklı katı kaynağı kullanılmıştır. Bunlar KYA (Katı I) ve KYA + YFC karışımı (Katı II) katı tozlar şeklindedir. Gerek KYA gerekse KYA + YFC karışımı katılar silis dumanı içermektedirler.

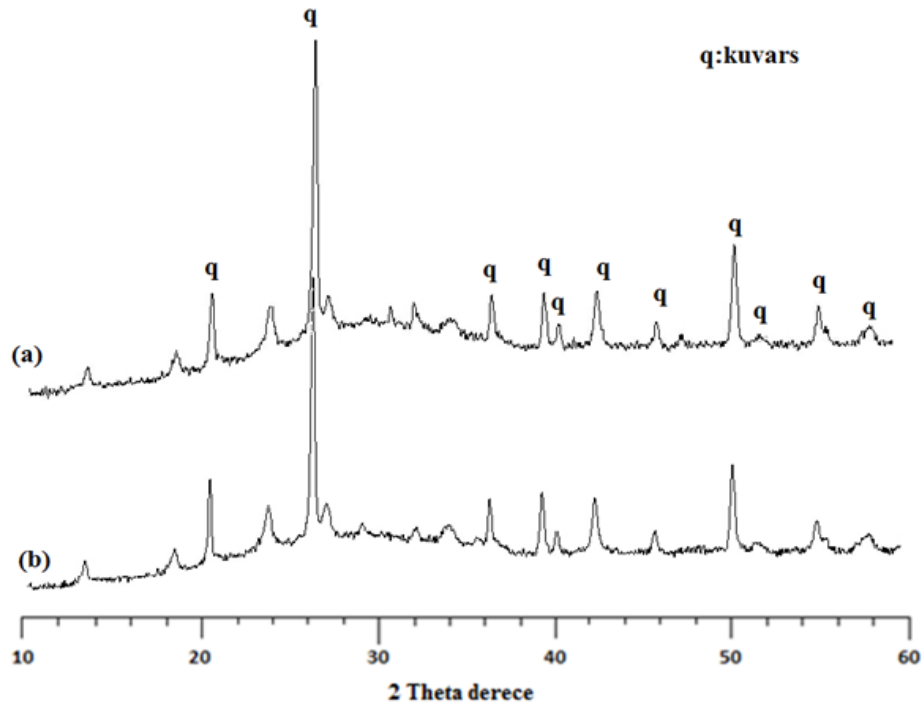
KYA ve KYA + YFC karışımı katı tozların sulu alkali silikat çözeltide aktivasyonu sonucu elde edilen ürünler, jeopolimer jel veya pasta şeklinde tanımlanmıştır.

Çalışmamızda, katı ve çözelti kompozisyon tasarımlarına bağlı olarak $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranları farklı 12 farklı kompozisyon çalışılmıştır. Elde edilen ve jeopolimer jel veya pasta şeklinde tanımlanan tüm ürünlerin 7 ve 28. gün basma dayanımları ölçülmüştür. Bununla beraber, deneysel çalışmalar ve analizler bölümünde, basma dayanımları göreceli olarak daha yüksek $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ oranı 11.5 olan çözeltilerden hazırlanmış aktivasyon ürünü (jeopolimer) malzemelere ilişkin sonuçlara yer verilmiştir.

7.2 Yapısal Sonuçlar

7.2.1 Faz analizi sonuçları

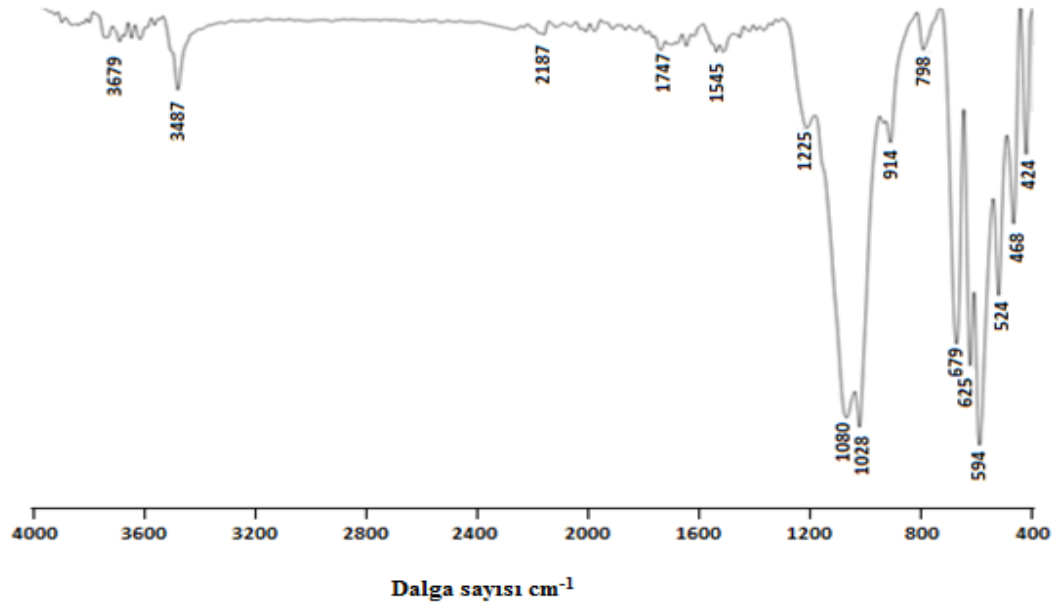
Yüksek fırın cürufu içermeyen (KYA) ve KYA'nın ağırlıkça %30'u kadar yüksek fırın cürufu içeren (KYA+YFC karışımı) katı tozlar kullanılarak elde edilen jeopolimer pastaların XRD faz analiz sonuçları (Şekil 7.1a ve b) aşağıda verilmiştir. Gerek yüksek fırın cürufu içermeyen pastalarda (Şekil 7.1a), gerek yüksek fırın cürufu içeren pastalarda (Şekil 7.1b), jeopolimer jellerde/pastalarda görülen kamburumsu (amorf) bölgeler açıkça görülmektedir. (Her iki XRD paterninde, belirgin kristal faz kuvarstır.) XRD analizlerinden hareketle, elde edilen pastaların jeopolimer jel (matris) içerdiği söylenebilir. Bununla beraber, bu ilk bulgulardan hareketle elde edilen aktivasyon ürünü malzemenin jeopolimerik malzeme olduğunu söylemek için destekleyici analizlere (FTIR ve NMR gibi) gereksinim vardır.



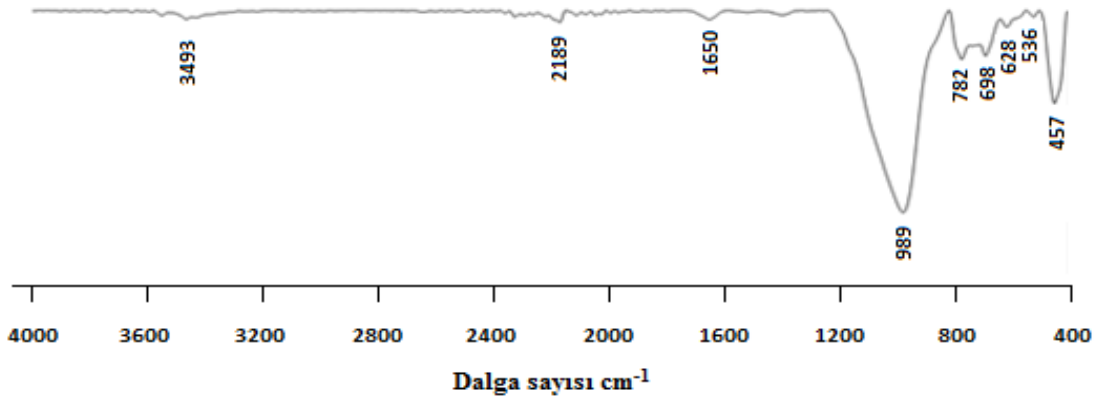
Şekil 7.1 (a) KYA ve (b) KYA ve YFC karışımı katı tozlardan edilen jeopolimer pastanın XRD paternleri

7.2.2 FTIR analizi sonuçları

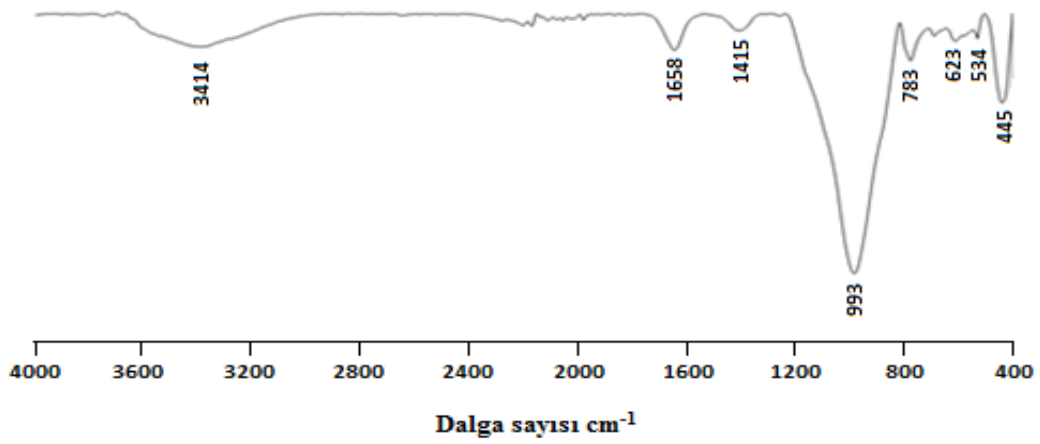
Şekil 7.2, 7.3 ve 7.4, sırasıyla firmadan geldiği şekliyle alunite, KYA katı tozuna ve KYA katı tozların alkali silikat çözeltide aktivasyon süreciyle elde edilen pastaya ait FTIR analiz sonuçlarını vermektedir. KYA ve KYA ile elde edilen jeopolimer pastanın FTIR spektrumu birbirine benzerken alunitin FTIR spektrumu bu ikisinden oldukça farklıdır. $1990 - 2193 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı civarındaki pikler karbonizasyonu gösteren bant aralığıdır. $1650 - 1660 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı civarındaki pikler $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ eğilimini gösterir (Panias, et al., 2007). 1415 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki pik ($\text{C} - \text{O}$ piki) Na_2CO_3 bileşiğin varlığına işaret etmektedir. Bileşik aktivasyon sırasında çözeltideki alkali katyonlar (Na^+) ile ortamdaki CO_2 arasındaki reaksiyondan kaynaklanmaktadır (Barbosa, et al., 2000).



Şekil 7.2 Alunitin FTIR spektrumu



Şekil 7.3 KYA malzemesinin FTIR spektrumu



Şekil 7.4 KYA malzemededen elde edilen jeopolimer pastanın FTIR spektrumu

Alunitin FTIR spektrumundaki (Şekil 7.2) 914 ve 798 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki pik oksijenle koordinasyon sayısı 6 olan alüminyum atomuna aittir (Yunsheng, et all., 2007). Bu pik, KYA'nın FTIR spektrumunda azalmış (Şekil 7.3) ve kaybolmuştur. Bu durum, alüminyumun koordinasyon sayısı altı olan atomsal dizilim düzeninin kalsinasyon sonrası büyük oranda bozulduğunu göstermektedir. Şekil 7.2'de görülen, 424 ve 468 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki pikler oksijenle koordinasyon sayısı 4 olan silisyum atomuna aittir (Khale and Chaudhary, 2007, Yunsheng, et all., 2007) ve bu sayılar alunitteki kuvars kristallerinden gelmektedir.

FTIR spektrumunda, 445 – 450, 530, 620, 780 ve 990 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki pikler hem KYA (Şekil 7.3) hem de KYA ile elde edilen jeopolimer pastada (Şekil 7.4) ortak piklerdir. Bunlardan 530, 620, 780 ve 990 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki pikler tetrahedral Si – O – Al veya Al – O – Si atomsal grupların varlığını ifade etmektedir (Khale and Chaudhary, 2007; Yunsheng, et all., 2007; Lee and Deventer, 2002; Panias, et all., 2007). Silika esaslı inorganik polimerler üzerine yapılan FTIR incelemelerinde, 1000 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki Si – O bağlarına ait piklerin, daha düşük dalga sayılarına düşüşü için bazı nedenler öne sürülmektedir. Nedenlerden biri, çalışmamızı doğrudan ilgilendirmektedir. Bu SiO_4 tetrahedraların AlO_4 tetrahedraları ile etkileşiminden kaynaklanan dalga sayısındaki düşüştür (Yaşın, 2010).

- Yığılmsal yoğunluk, porozite ve su emme sonuçları jeopolimer jel matrise ait yapısal formüldeki sudan kaynaklanma ihtimali taşımaktadır.
- Hem KYA (Şekil 7.3) hem de KYA ile elde edilen jeopolimer pastada 530, 620, 780 ve 990 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki pikler tetrahedral Si – O – Al veya Al – O – Si atomsal grupların varlığını ifade etmektedir. Si – O – Al veya Al – O – Si atomsal gruplar, Si – O – T şeklinde ifade edilen jeopolimer jelin karakteristik pikleri arasındadır (Khale and Chaudhary, 2007; Yunsheng, et all., 2007; Panias, et all., 2007).
- Alüminosilikat malzemelerde 950 – 1250 cm^{-1} bant aralığı Si – O – Si veya Al – O – Si asimetrik gerinim piklerine aittir (Yunsheng, et all., 2007., Lee and Deventer, 2002). Şekil 7.2'de alunitin FTIR analizine baktığımızda 1223 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki bu bölge pikin, kalsine – yıkanmış alunitte (KYA) 989 cm^{-1} dalga sayısına, KYA ile sentezlenen jeopolimer matrisli üründe 993 cm^{-1} civarına kaymıştır. Bu değerin daha düşük değerlere gerilemesinin SiO_4 tetrahedrallerin

kısmen AlO_4 tetrahedralleri ile yer değiştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum jeopolimer jel oluşumlarına işaret etmektedir.

7.3 ^{27}Al MAS NMR Analiz Sonuçları

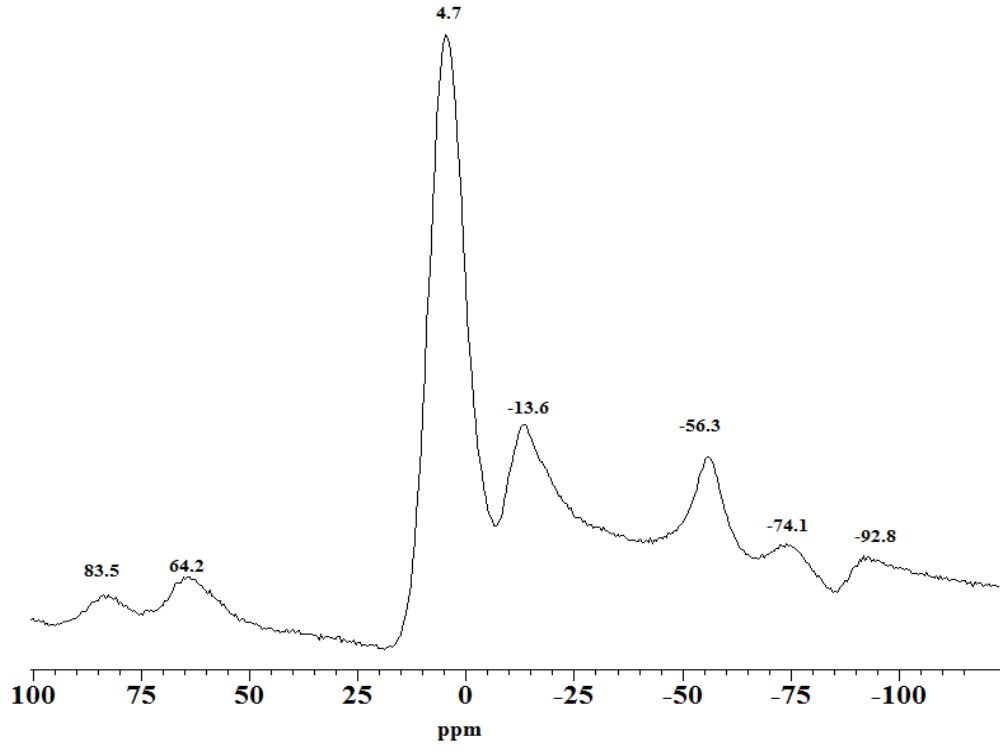
XRD ve FTIR analizleri, KYA katı tozun sulu alkali silikat çözeltide aktivasyonla sentezlenen örneğin jeopolimer jel içerdiğine ilişkin veriler içerse de, başka analiz veya analizlere de gereksinim duymaktadır. Jeopolimer jel malzeme, hem silisyum hem alüminyum tetrahedralardan oluşan inorganik moleküldür. Bir reaktif alümina kaynağıyla, sulu alkali silikat çözelti reaksiyonu sonucu sentezlenen inorganik malzemenin jeopolimer olup olmadığına karar verirken ^{27}Al MAS NMR spektrumu ile alüminyum tetrahedraların, ^{29}Si MAS NMR spektrumu ile silisyum tetrahedraların varlığı analiz edilmektedir.

Metakaolen ve uçucu kül esaslı jeopolimer jel malzemelerde, jeopolimer jelin sentezlendiğine ilişkin gösterge ^{27}Al MAS NMR spektrumunda yaklaşık 60 ppm pikedir (Duxson, et al., 2005). Bu pik, sentezlenen malzemedeki oksijen ile koordinasyon sayısı 4 olan tetrahedral alüminyum moleküler grubun (AlO_4) varlığını ifade etmektedir.

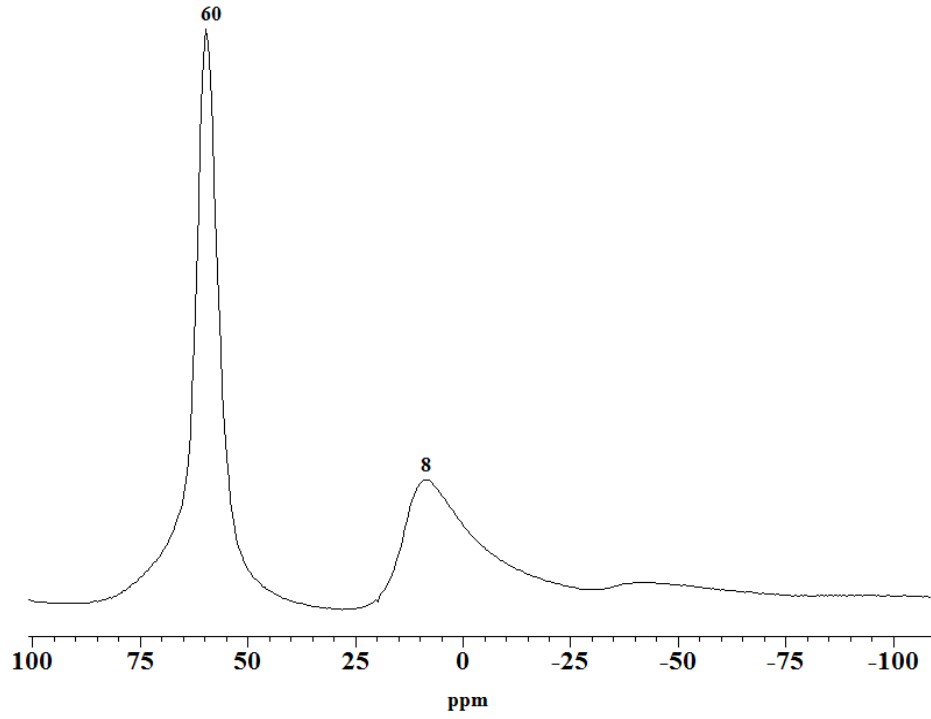
Çalışmamızda kullanılan Şaphane yöresine ait alunitin ^{27}Al MAS NMR (Şekil 7.5) analizi, oksijenle farklı koordinasyona sahip alüminyum atomların bulunduğunu göstermektedir. Örneğin yaklaşık 4.7 ppm piki alüminyumun oksijenle altılı koordinasyonuna (AlO_6) aittir. Bu pik, ne KYA tozunun (Şekil 7.6) ne de KYA tozundan sentezlenen aktivasyon ürünü malzemenin ^{27}Al MAS NMR spektrumunda (Şekil 7.7) görülmektedir. Alunitin, kalsinasyon sonrası sadece yapısal amorf hale dönüşmediğini (yapısal bozulma), aynı zamanda moleküler düzeyde değişimin olduğunu da göstermektedir. Alüminyum atomların önemli bir kısmı altılı koordinasyondan dörtlü koordinasyona dönüşmüştür.

^{27}Al MAS NMR analizlerinde en ilginç sonuç, KYA ile KYA malzeme kullanılarak sentezlenen aktivasyon ürününün ^{27}Al MAS NMR spektrumlarının benzerliğidir. Buradan iki olasılık çıkarılabilir. Gerek mikroyapı gerek XRD ve FTIR analizlerinden, ikinci olasılık mantıklıdır:

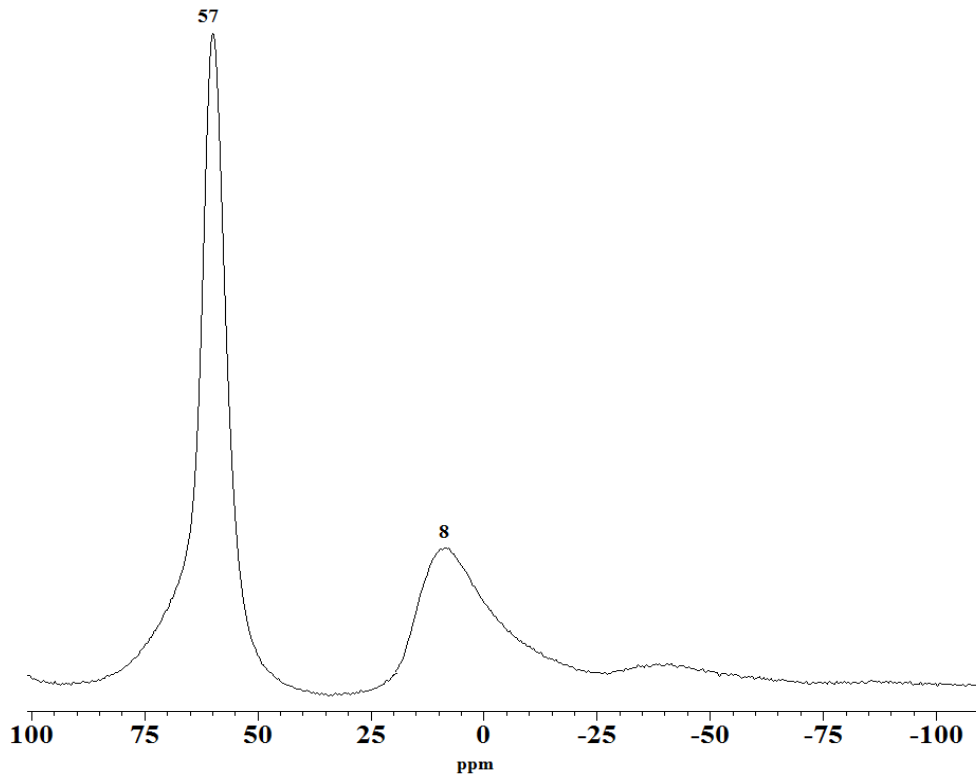
1. Sulu alkali silikat çözeltiyle KYA arasında jeopolimer jel oluşumuyla sonuçlanacak her hangi bir jeopolimerizasyon reaksiyon süreci meydana gelmemiştir.
2. KYA bünyede yer alan alümina yüksek reaktiftir ve sulu alkali silikat çözeltiyle büyük oranda (~ %100) jeopolimer jel oluşumuyla sonuçlanan tam bir jeopolimerizasyon reaksiyon süreci meydana gelmiştir.



Şekil 7.5 Alunite ait ^{27}Al MAS NMR spektrumu



Şekil 7.6 KYA tozuna ait ^{27}Al MAS-NMR spektrumu



Şekil 7.7 KYA tozunun alkali aktivasyonundan elde edilmiş jeopolimer jele ait ^{27}Al MAS NMR spektrumu

7.4 Mikroyapı Analizleri

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranları farklı, KYA ve KYA + YFC (karışımı) tozların 60°C sıcaklıktaki sulu alkali silikat çözeltilerde sentezlenmiş aktivasyon ürünü (jeopolimer) malzemeler 12 farklı kompozisyon hazırlanmış olmasına karşın, mikroyapı benzerlikleri nedeniyle bu bölümde sadece basma dayanımları göreceli olarak daha yüksek $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ oranı 11.5 olan çözeltilerden hazırlanmış aktivasyon ürünü (jeopolimer) malzemelerin mikroyapılarına yer verilmiştir.

7.4.1 KYA katı tozların aktivasyon ürünleri için mikroyapılar

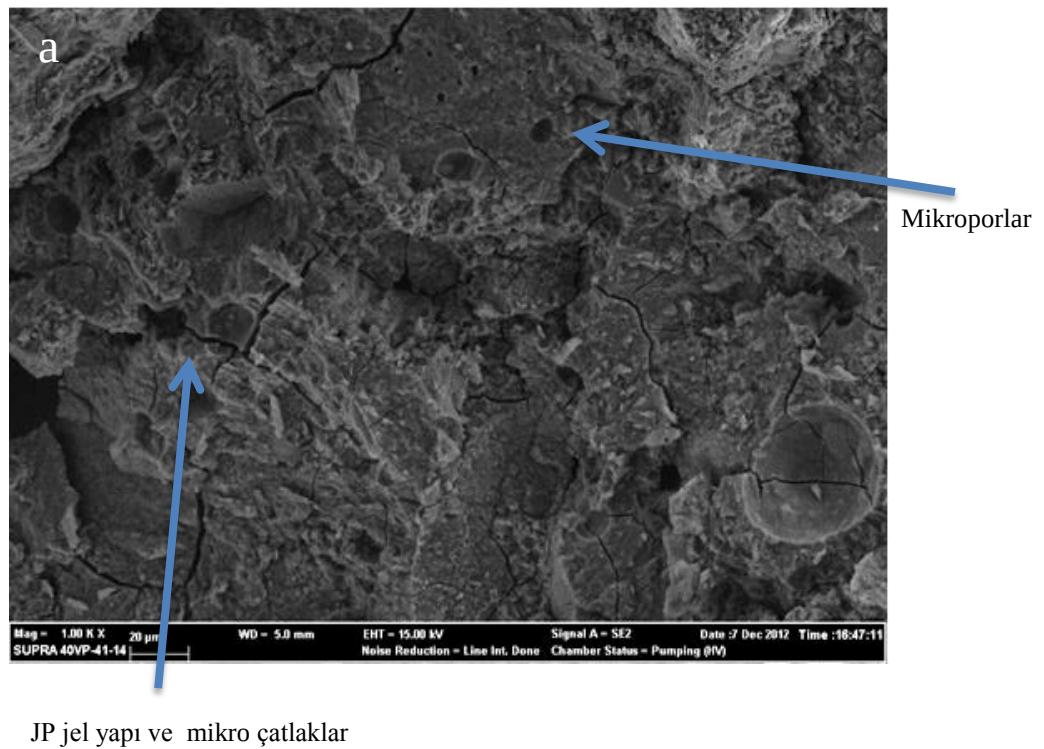
Şekil 7.8, 7.10 ve 7.12’de verilen SEM görüntüleri, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı sırasıyla 3 (A1), 3.5 (B1) ve 4 (C1) olan KYA tozların 60°C sıcaklıktaki sulu alkali silikat çözeltilerde sentezlenmiş aktivasyon ürünü (jeopolimer) malzemelere aittir. Çizelge 7.1’de A1, B1 ve C1 tozlarının kompozisyonları verilmiştir.

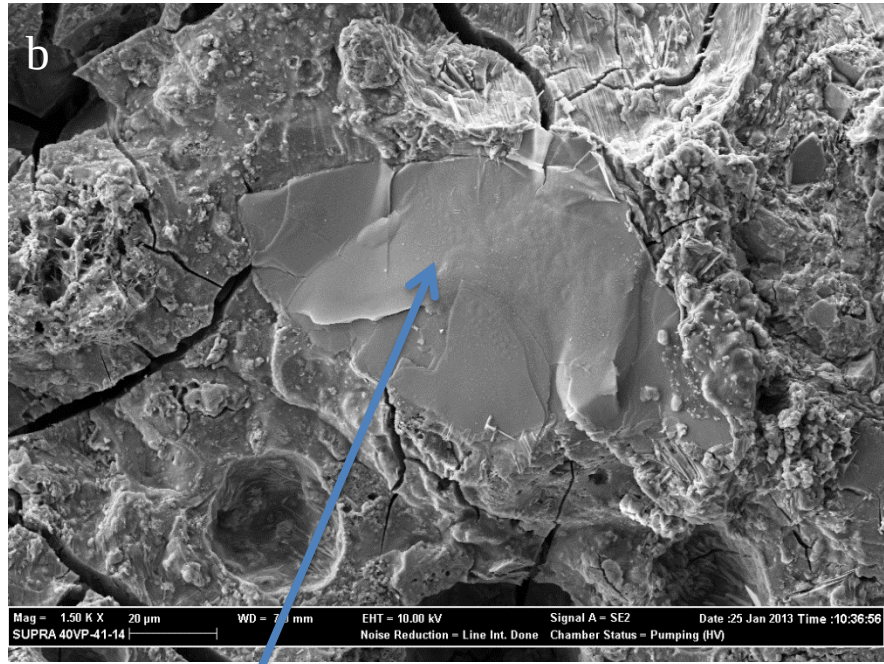
Çizelge 7.1 A1, B1 ve C1 tozlarının kompozisyonları

No	Katı*	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{H_2O}{Na_2O}$
A1	KYA	3.00	0.27	11.5
B1	KYA	3.50	0.23	11.5
C1	KYA	4.00	0.20	11.5

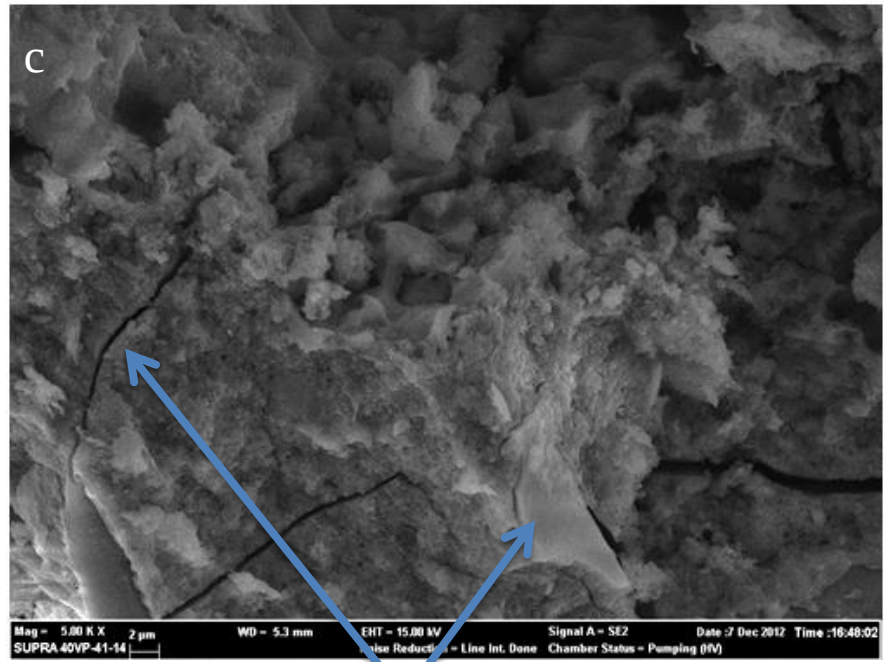
* KYA bir miktar silis dumanı ile karışık haldedir

Şekil 7.8’de A1 kompozisyonuna ait farklı büyütmelerde temsili SEM görüntüleri elde edilmiştir. Jeopolimer yapılarında oluşan sürekli ve belirgin çatlaklar, boşluklar ve jeopolimer jel matris fazı (sürekli faz) görülmektedir. Şekil 7.8 (b)’de ise silis dumanından kaynaklanan krom partikülü görülmektedir. Şekil 7.9 (a) A1 kompozisyonuna ait genel EDX analizi ve (b)’de ise yapıya silis dumanından gelen krom partikülünün EDX analiz sonuçları yer almaktadır.



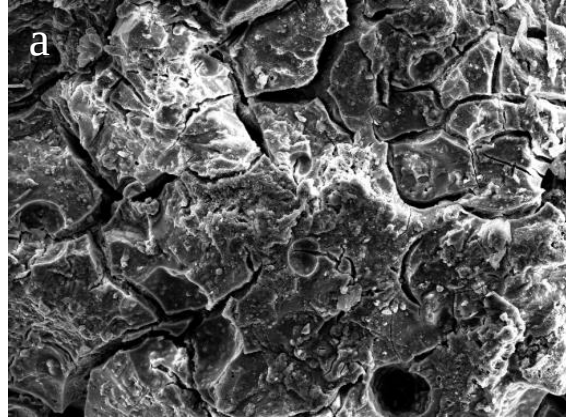


Krom partikülü



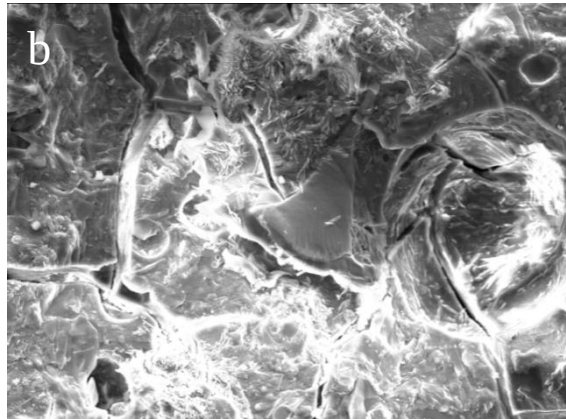
JP jel yapı ve mikro çatlaklar

Şekil 7.8 A1 kompozisyonuyla elde edilen jeopolimer malzemenin farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri (b)'de yapıda silis dumanından kaynaklanan krom partikülü



Element	Seri	unn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]
Karbon	K-serisi	6.95	10.81	16.68	2.13
Oksijen	K-serisi	30.08	46.82	54.24	4.64
Sodyum	K-serisi	5.89	9.17	7.40	0.44
Aluminyum	K-serisi	3.73	5.80	3.98	0.23
Silisyum	K-serisi	16.16	25.15	16.60	0.73
Sülfür	K-serisi	0.23	0.36	0.21	0.05
Potasyum	K-serisi	1.22	1.89	0.90	0.10

Toplam:		64.26	100.00	100.00	

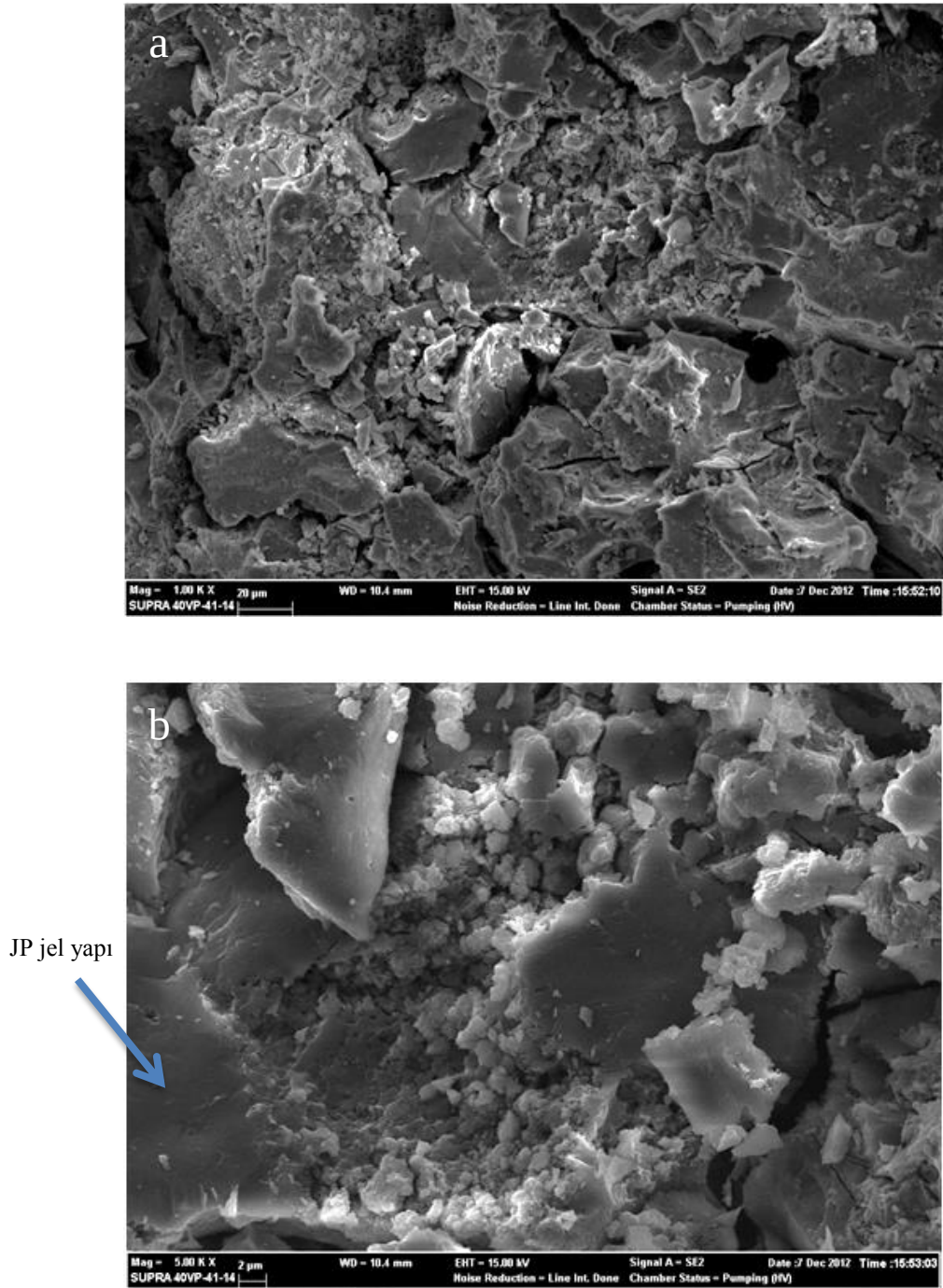


Element	Seri	unn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]
Oksijen	K-serisi	10.38	9.99	27.03	1.49
Sodyum	K-serisi	3.08	2.96	5.58	0.24
Magnezyum	K-serisi	2.18	2.10	3.73	0.16
Aluminyum	K-serisi	1.44	1.39	2.23	0.10
Silisyum	K-serisi	1.48	1.43	2.20	0.09
Kalsiyum	K-serisi	0.06	0.06	0.06	0.03
Krom	K-serisi	60.39	58.11	48.40	1.65
Demir	K-serisi	10.24	9.85	7.64	0.31
Platinyum	L-serisi	14.68	14.12	3.14	0.51

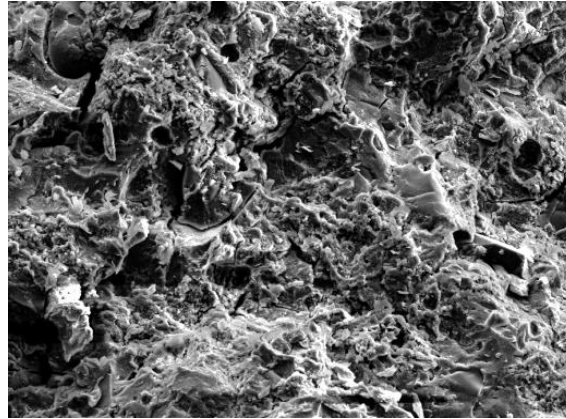
Toplam:		103.92	100.00	100.00	

Şekil 7.9 A1 kompozisyonunun (a) genel ve (b) noktasal EDX analizi

Şekil 7.10’da B1 kompozisyonuna ait farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri yer almaktadır. Jeopolimer malzemelerde görülen sürekli ve belirgin çatlaklar, boşluklar ve jeopolimer jel faz görülmektedir. Şekil 7.11’de ise B1 kompozisyonuna ait genel EDX analizi sonucu yer almaktadır.



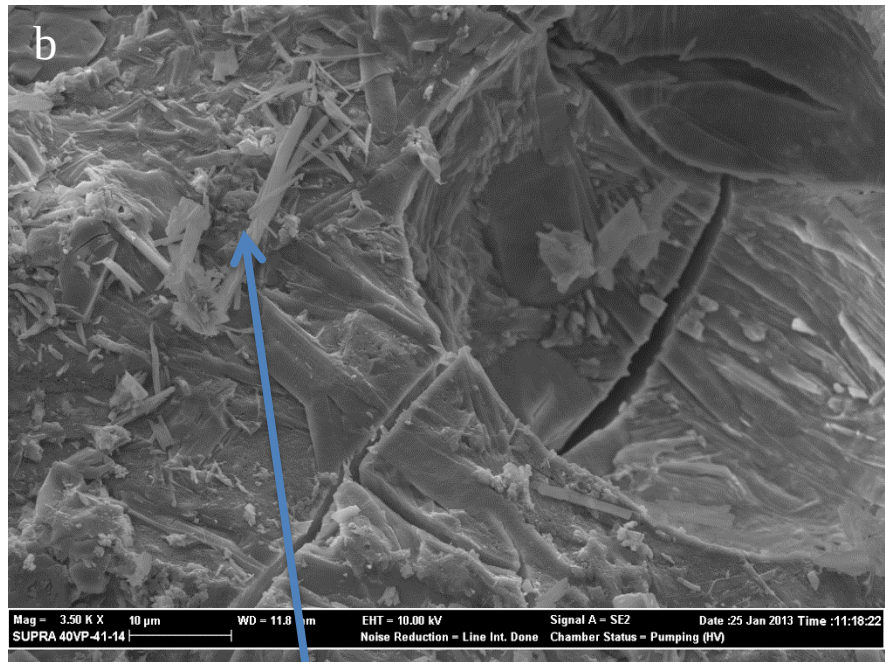
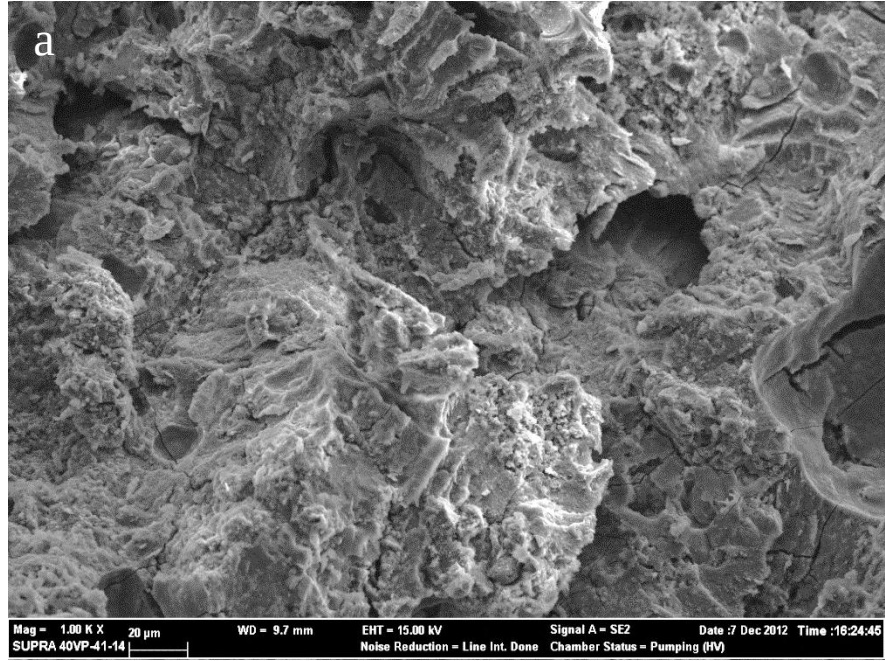
Şekil 7.10 B1 kompozisyonuyla elde edilen jeopolimer malzemenin farklı büyütme ölçeklerinde temsili SEM görüntüleri



Element	Seri	unn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
Karbon	K-serisi	1.81	2.49	4.04	1.02
Oksijen	K-serisi	38.33	52.65	64.21	5.80
Sodyum	K-serisi	7.30	10.02	8.51	0.53
Aluminyum	K-serisi	4.05	5.57	4.03	0.25
Silisyum	K-serisi	17.14	23.54	16.36	0.78
Sülfür	K-serisi	0.24	0.33	0.20	0.05
Potasyum	K-serisi	1.48	2.03	1.01	0.13
Kalsiyum	K-serisi	2.45	3.36	1.64	0.17
Toplam:		72.80	100.00	100.00	

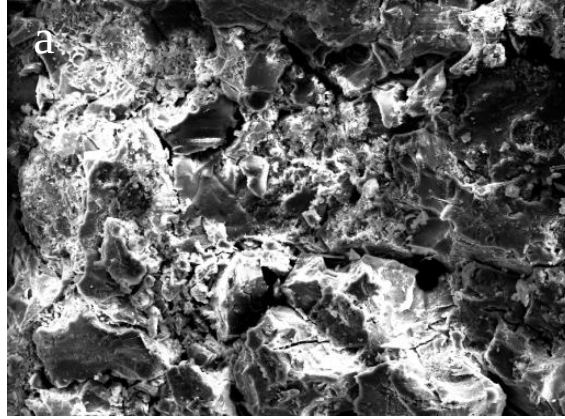
Şekil 7.11 B1 kompozisyonun genel EDX analizi

Şekil 7.12’de C1 kompozisyonuna sahip jeopolimer malzemeye ait farklı büyütmelemlerde temsili SEM görüntüleri yer almaktadır. Jeopolimer malzemelerde görülen sürekli ve belirgin çatlaklar, boşluklar ve jeopolimer jel faz görülmektedir. Şekil 7.12 (b)’de reaksiyona girmemiş Na-silikat kristalleri görülmektedir. Şekil 7.13’te C1 kompozisyonuna ait (a) genel analizi ve (b) noktasal EDX analiz sonuçları yer almaktadır.

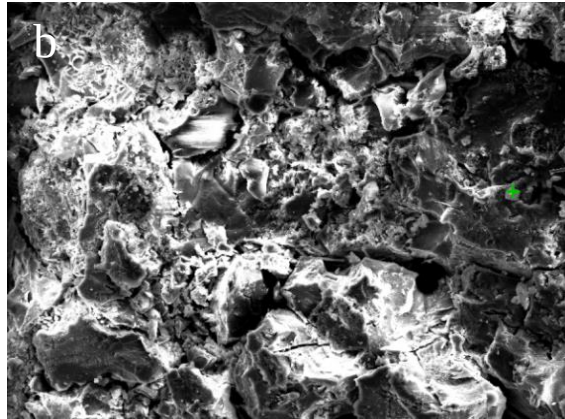


Reaksiyona girmemiş
Na-silikat kristalleri

Şekil 7.12 C1 kompozisyonuyla elde edilen jeopolimer malzemenin farklı büyütmelerde temsili SEM görüntüleri (b)'de reaksiyona girmemiş Na-silikat kristalleri



Element	Seri	unn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
Karbon	K-serisi	4.09	5.45	8.70	1.54
Oksijen	K-serisi	37.23	49.59	59.37	5.44
Sodyum	K-serisi	7.31	9.73	8.11	0.53
Aluminyum	K-serisi	4.45	5.93	4.21	0.27
Silisyum	K-serisi	20.44	27.23	18.57	0.91
Sülfür	K-serisi	0.20	0.27	0.16	0.05
Potasyum	K-serisi	1.35	1.80	0.88	0.11
Toplam:		75.07	100.00	100.00	



Element	Seri	unn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
Oksijen	K-serisi	39.67	52.59	64.91	5.22
Sodyum	K-serisi	9.14	12.12	10.41	0.62
Aluminyum	K-serisi	4.45	5.90	4.32	0.25
Silisyum	K-serisi	21.05	27.91	19.62	0.92
Potasyum	K-serisi	1.12	1.49	0.75	0.09
Toplam:		75.42	100.00	100.00	

Şekil 7.13 C1 kompozisyonunun (a) genel ve (b) noktasal EDX analizi

7.4.2 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünleri için mikroyapılar

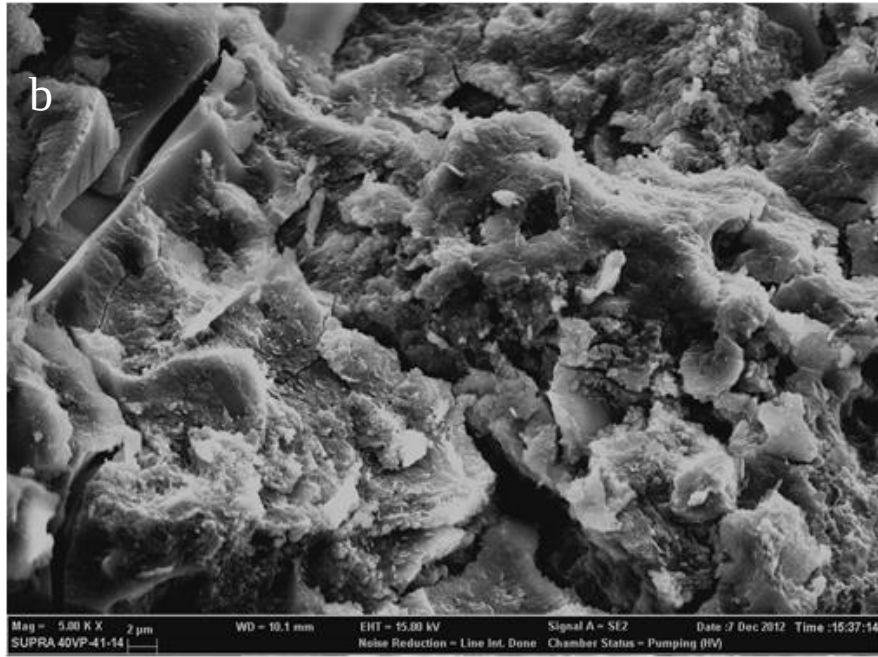
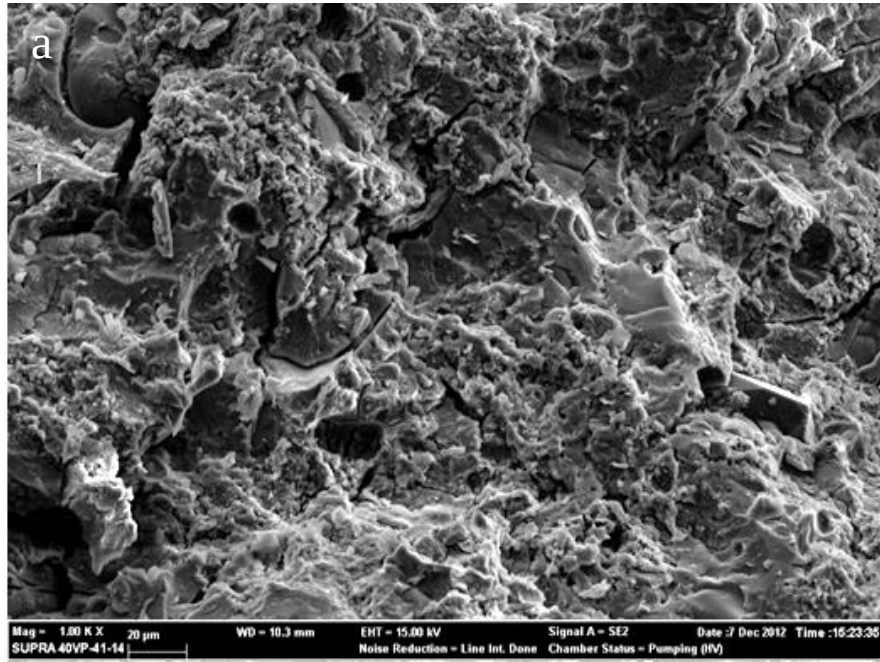
Şekil 7.14 – 19’da verilen SEM görüntüleri, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı sırasıyla 3 (D1), 3.5 (E1) ve 4 (F1) olan KYA + YFC karışımı katı tozların 60°C sıcaklıktaki sulu alkali silikat çözeltilerde sentezlenmiş aktivasyon ürünü (jeopolimer) malzemelere aittir. Çizelge 7.2’de D1, E1 ve F1 tozlarının kompozisyonları verilmiştir.

Çizelge 7.2 D1, E1 ve F1 tozlarının kompozisyonları

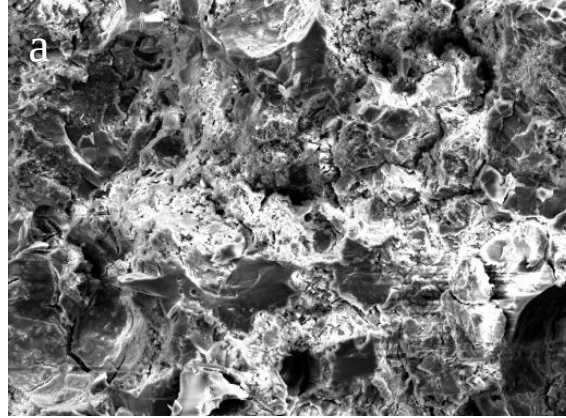
No.	Katı *	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$
D1	KYA+YFC	3.00	0.27	11.5
E1	KYA+YFC	3.50	0.23	11.5
F1	KYA+YFC	4.00	0.20	11.5

* KYA bir miktar silis dumanı ile karışık haldedir

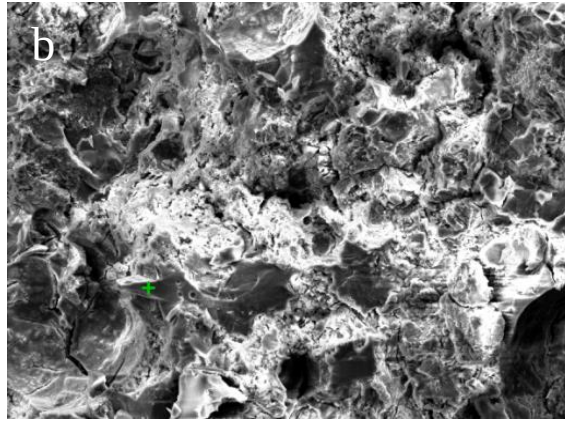
Şekil 7.14’de D1 kompozisyonuna ait farklı büyütme ölçeklerinde temsili SEM görüntüleri yer almaktadır. Jeopolimer malzemelerde oluşan sürekli ve belirgin çatlaklar, boşluklar ve jeopolimer jel matris fazı (sürekli faz) görülmektedir. Şekil 7.15’te D1 kompozisyonuna ait genel ve noktasal EDX analizi sonuçları yer almaktadır.



Şekil 7.14 D1 kompozisyonuyla elde edilen jeopolimer malzemenin farklı büyütmelerde temsili SEM görüntüleri



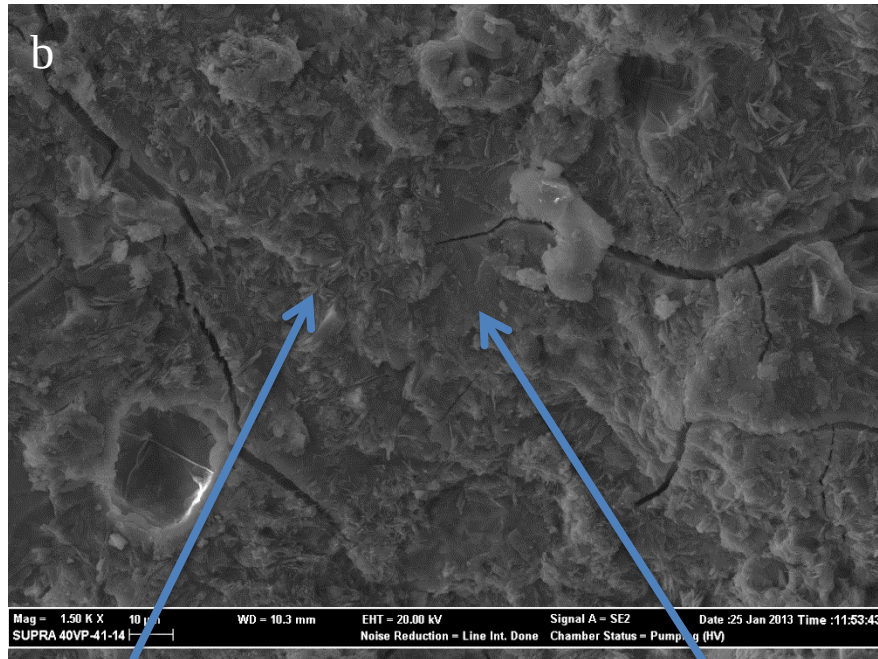
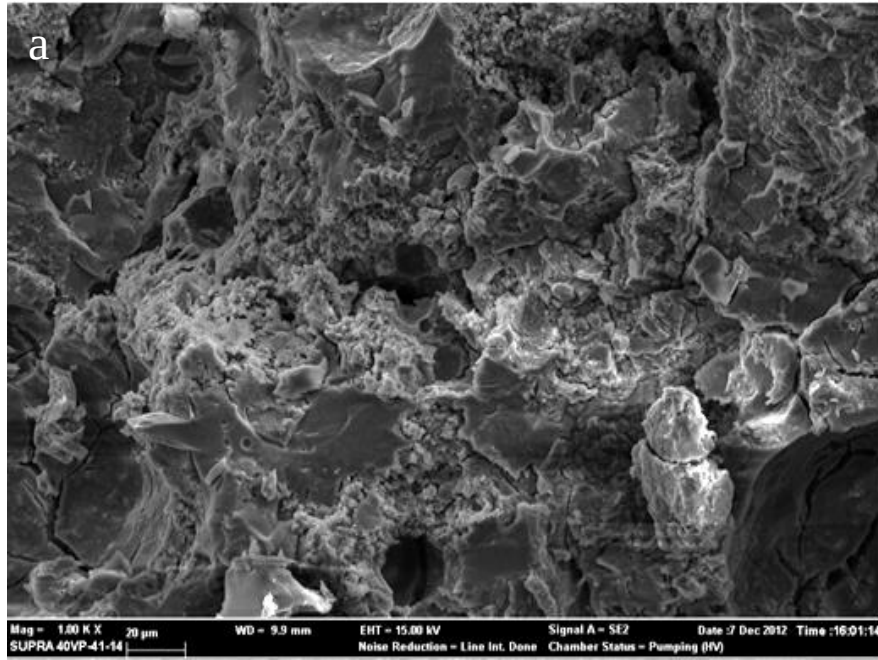
Element	Seri	unn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]
Karbon	K-serisi	2.82	3.72	6.06	1.13
Oksijen	K-serisi	38.16	50.41	61.60	5.47
Sodyum	K-serisi	6.52	8.61	7.32	0.47
Aluminyum	K-serisi	3.89	5.14	3.73	0.23
Silisyum	K-serisi	20.24	26.74	18.62	0.90
Sülfür	K-serisi	0.21	0.27	0.17	0.05
Potasyum	K-serisi	1.15	1.53	0.76	0.09
Kalsiyum	K-serisi	2.70	3.57	1.74	0.15
Toplam:		75.70	100.00	100.00	



Element	Seri	unn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]
Kalsiyum	K-serisi	22.64	30.08	17.26	0.75
Potasyum	K-serisi	1.02	1.36	0.80	0.08
Silisyum	K-serisi	15.39	20.45	16.75	0.69
Aluminyum	K-serisi	5.08	6.75	5.75	0.29
Oksijen	K-serisi	31.11	41.35	59.44	5.07
Toplam:		75.24	100.00	100.0	

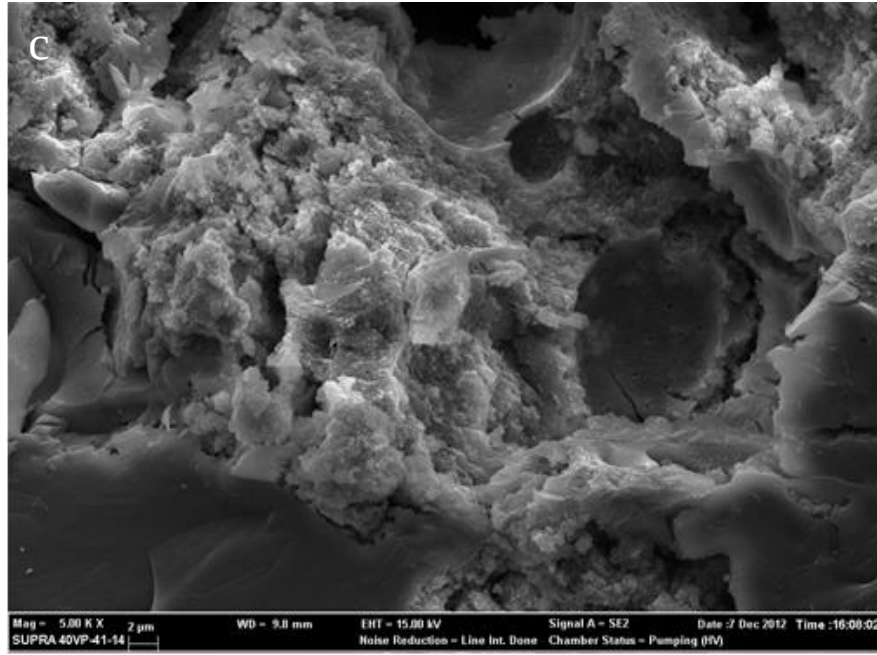
Şekil 7.15 D1 kompozisyonunun (a) genel ve (b) noktasal EDX analizi

Şekil 7.16'da E1 kompozisyonuna ait farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri yer almaktadır. Jeopolimer malzemelerde görülen sürekli ve belirgin çatlaklar, boşluklar ve jeopolimer jel faz görülmektedir. Şekil 7.16 (b)'de jel yapıyla birlikte kısmen reaksiyona girmiş Na-silikat kristalleri de belirgin bir şekilde görülmektedir. Şekil 7.17'de ise E1 kompozisyonuna ait genel EDX analizi sonucu yer almaktadır.

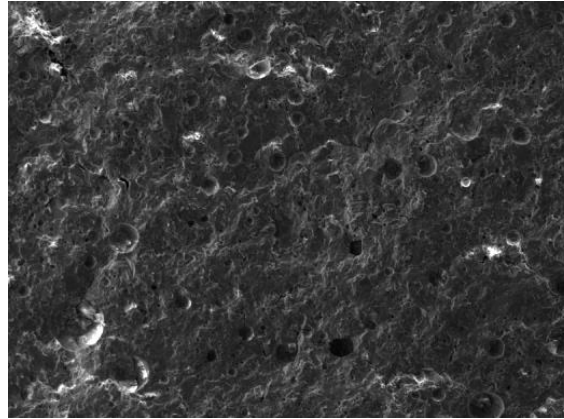


Kısmen reaksiyona girmiş Na-silikat kristalleri

JP jel yapı



Şekil 7.16 E1 kompozisyonu ile elde edilen jeopolimer malzemenin farklı büyütmelerde temsili SEM görüntüleri (b)'de kısmen reaksiyona girmiş Na-silikat kristalleri

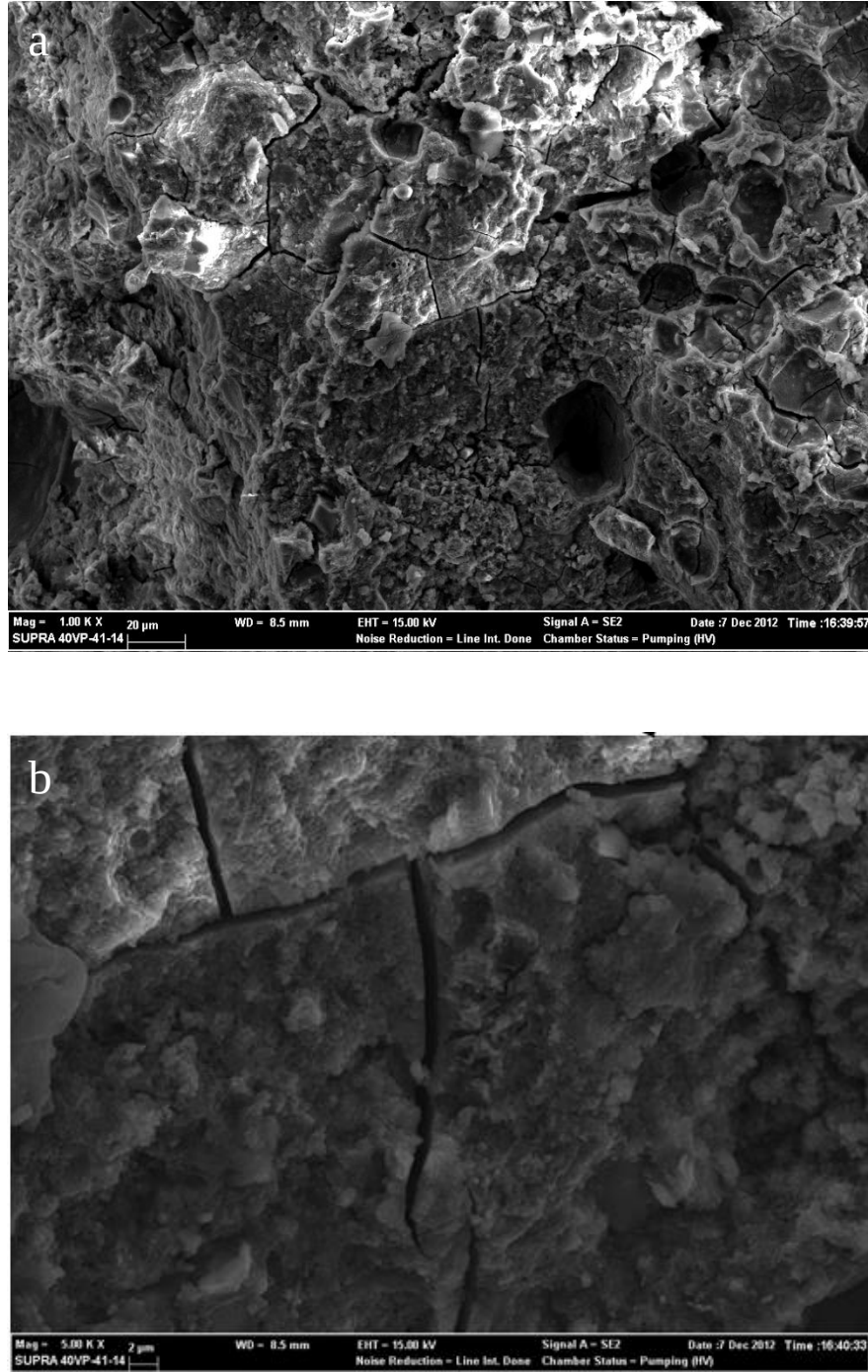


Element	Seri	unn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]
Oksijen	K-serisi	38.59	45.18	59.91	4.41
Sodyum	K-serisi	19.56	22.90	21.13	1.29
Magnezyum	K-serisi	0.51	0.60	0.53	0.06
Aluminyum	K-serisi	3.19	3.73	2.94	0.18
Silisyum	K-serisi	13.76	16.11	12.17	0.61
Potasyum	K-serisi	0.73	0.85	0.46	0.05
Kalsiyum	K-serisi	3.30	3.86	2.04	0.12
Demir	K-serisi	0.18	0.21	0.08	0.03
Platinyum	L-serisi	5.53	6.48	0.70	0.22
Titanyum	K-serisi	0.06	0.08	0.03	0.03

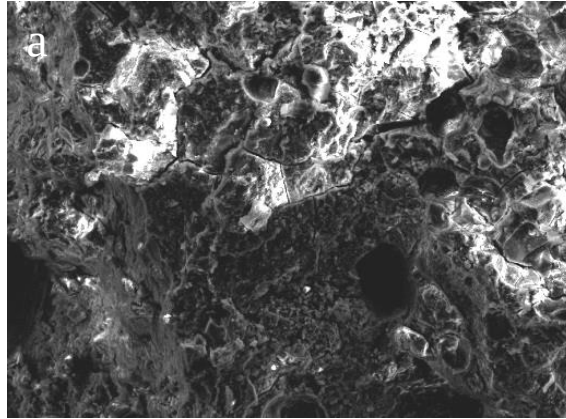
Toplam:		85.42	100.00	100.00	

Şekil 7.17 E1 kompozisyonunun genel EDX analizi

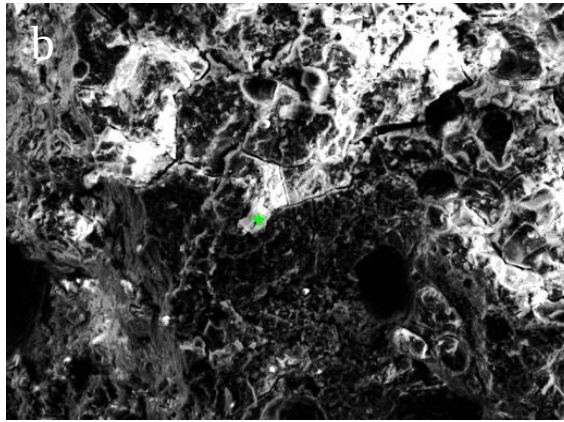
Şekil 7.18’de F1 kompozisyonuna ait farklı büyütmelerde temsili SEM görüntüleri yer almaktadır. Yapıda jeopolimer malzemeler için tipik olan sürekli ve belirgin çatlaklar, boşluklar ve jeopolimer jel matris fazı (sürekli faz) görülmektedir. Şekil 7.19’da F1 kompozisyonuna ait genel ve noktasal EDX analizi sonuçları yer almaktadır.



Şekil 7.18 F1 kompozisyonuyla elde edilen jeopolimer malzemenin farklı büyütmelerde temsili SEM görüntüleri



Element	Seri unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Oksijen	K-serisi	32.53	49.35	62.78
Sodyum	K-serisi	6.33	9.60	8.50
Aluminyum	K-serisi	2.79	4.23	3.19
Silisyum	K-serisi	20.68	31.37	22.73
Potasyum	K-serisi	1.16	1.76	0.92
Kalsiyum	K-serisi	2.44	3.70	1.88
Toplam:		65.93	100.00	100.00



Element	Seri unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Oksijen	K-serisi	7.79	44.24	59.69
Sodyum	K-serisi	1.79	10.15	9.53
Aluminyum	K-serisi	0.75	4.24	3.39
Silisyum	K-serisi	3.31	18.79	14.44
Potasyum	K-serisi	1.26	7.18	3.96
Kalsiyum	K-serisi	1.82	10.31	5.55
Sülfür	K-serisi	0.90	5.09	3.43
Toplam:		17.61	100.00	100.00

Şekil 7.19 F1 kompozisyonunun (a) genel ve (b) noktasal EDX analizi

7.5 Fiziksel Test Sonuçları

7.5.1 Yığınsal yoğunluk, porozite ve su emme sonuçları

Çalışmada farklı oranlarda $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kullanılarak elde edilen KYA ve KYA+YFC tozlarının 60°C sıcaklıktaki $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ oranı 11.5 olan (5M) alkali silikat çözeltilerde sentezlenmiş aktivasyon ürünü (jeopolimer) malzemelere ait ortalama yığınsal yoğunluk, porozite ve su emme değerleri Çizelge 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7.3 Hazırlanan jeopolimerlerin ortalama yığınsal yoğunluk, porozite ve su emme değerleri

Kompozisyon	Yoğunluk (gr/cm^3)	Porozite (%)	Su emme (%)
A1	1.81	8.35	4.97
B1	1.81	8.05	4.61
C1	1.89	6.27	3.71
D1	1.86	8.25	4.48
E1	1.87	6.86	4.07
F1	1.90	6.18	3.32

Yoğunluk, porozite ve su emme değerleri KYA ve KYA + YFC örneklerden sentezlenen aktivasyon ürünlerinde belirgin bir fark görülmemiştir. Ölçümlerin çok hassas ve güvenilir olduğunu kabul ederek, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı artışına bağlı olarak su emme ve porozite yüzdelere azaldığı, yoğunluğun arttığı sonucu çıkarılabilir.

7.6 Basınç Dayanımları

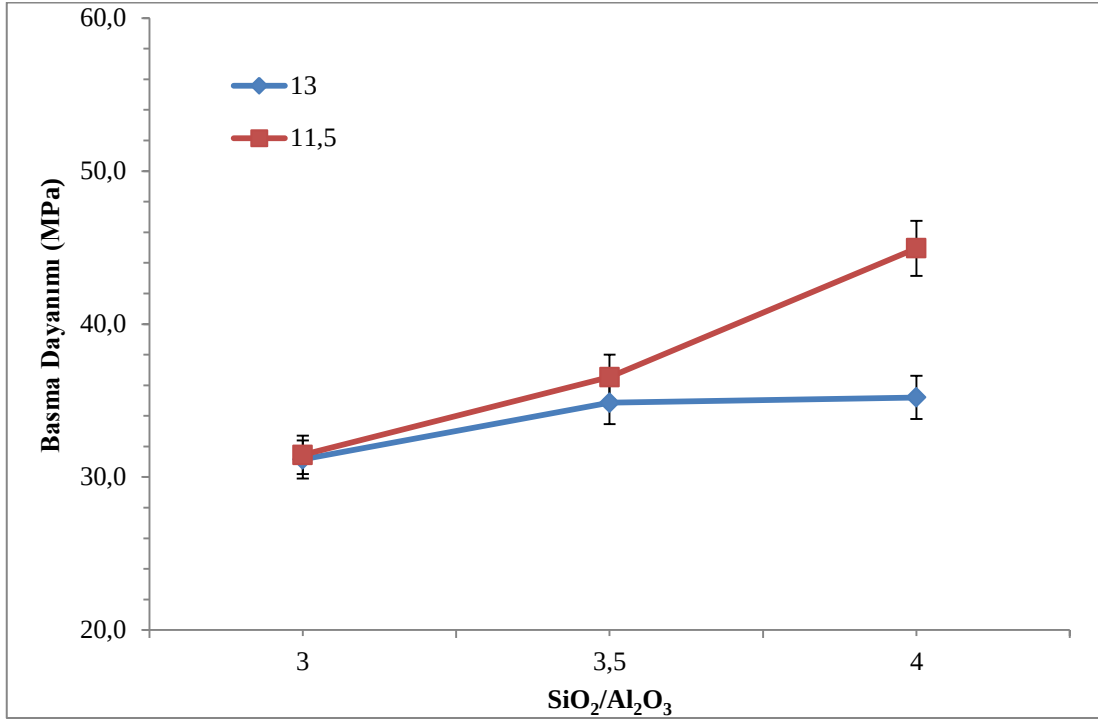
7.6.1 KYA katı tozların aktivasyon ürünleri için basınç dayanımları

60°C sıcaklıkta 24 saat kürlenmiş $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.8 olan, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3, 3.5 ve 4 ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ oranı sırasıyla 11.5 ve 13 olan olarak belirlenmiş numunelerin 7. ve 28. gün maksimum ve ortalama basınç dayanımları Çizelge 7.4 verilmiştir.

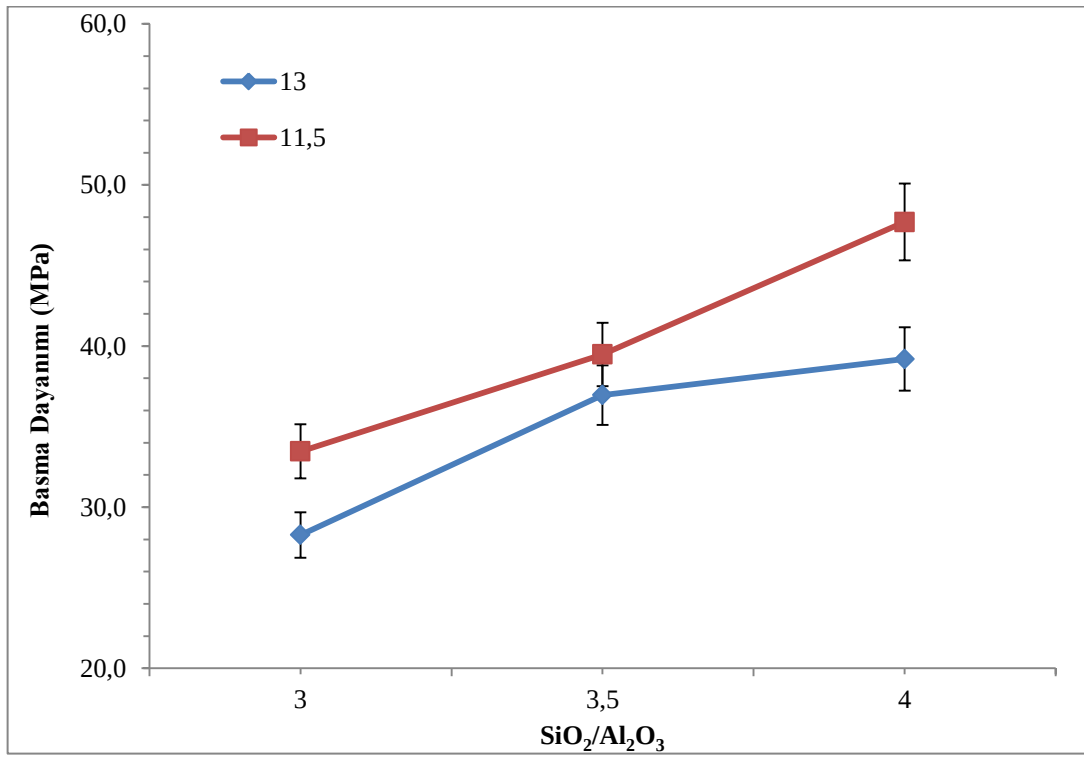
Çizelge 7.4 KYA katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7 ve 28. gün basınç dayanımları

$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Na_2O}$	7. gün basma dayanımları		28. gün basma dayanımları	
		Maksimum Basma dayanımı (MPa)	Ortalama Basma dayanımı (MPa)	Maksimum Basma dayanımı (MPa)	Ortalama Basma dayanımı (MPa)
3.0	13.0	31	31	31	28
3.5	13.0	35	34	38	37
4.0	13.0	36	35	42	39
3.0	11.5	32	31	35	34
3.5	11.5	36	36	41	40
4.0	11.5	46	45	48	48

KYA örneklerden sentezlenen aktivasyon ürünlerinde ölçülen 7. ve 28. gün basma dayanım değerlerinde, SiO_2/Al_2O_3 oranı artışına ve/veya H_2O/Na_2O oranı azalışına bağlı olarak basma dayanımları artmaktadır. Her ne kadar, 7. ve 28. gün basma dayanımları arasında önemli bir fark bulunmasa da, 28. gün basma dayanımları biraz daha yüksektir. Şekil 7.20 ve 7.21’de KYA’dan üretilmiş jeopolimer harçlarının 7. ve 28. günde ölçülen ortalama basınç dayanımları grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 7.20 KYA katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. gün basınç dayanımları



Şekil 7.21 KYA katı tozların aktivasyon ürünlerinin 28. gün basınç dayanımları

7.6.2 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünleri için basınç dayanımı

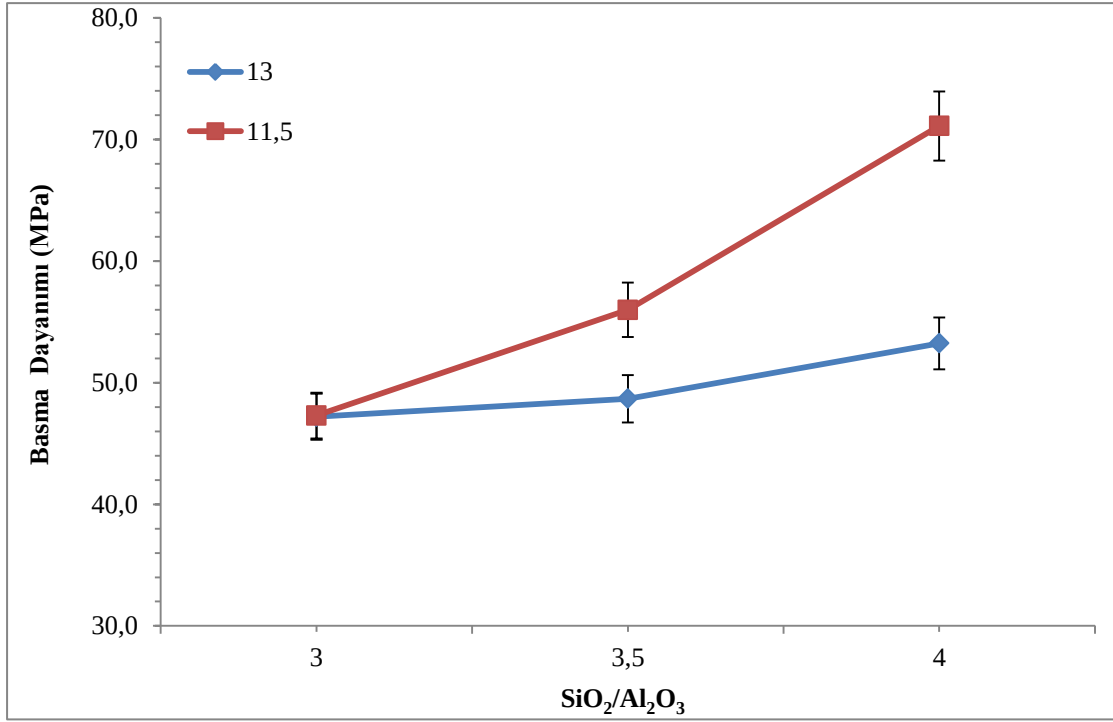
KYA + YFC karışımı tozların 60°C sıcaklıkta 24 saat kürlenmiş Na₂O/Al₂O₃ oranı 0.8 olan, SiO₂/Al₂O₃ oranı 3, 3.5 ve 4 ve Na₂O/H₂O oranı sırasıyla 11.5 ve 13 olan olarak belirlenmiş numunelerin 7. ve 28. gün maksimum ve ortalama basınç dayanımları Çizelge 7.5'te verilmiştir.

Çizelge 7.5 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. ve 28. gün basınç dayanımları

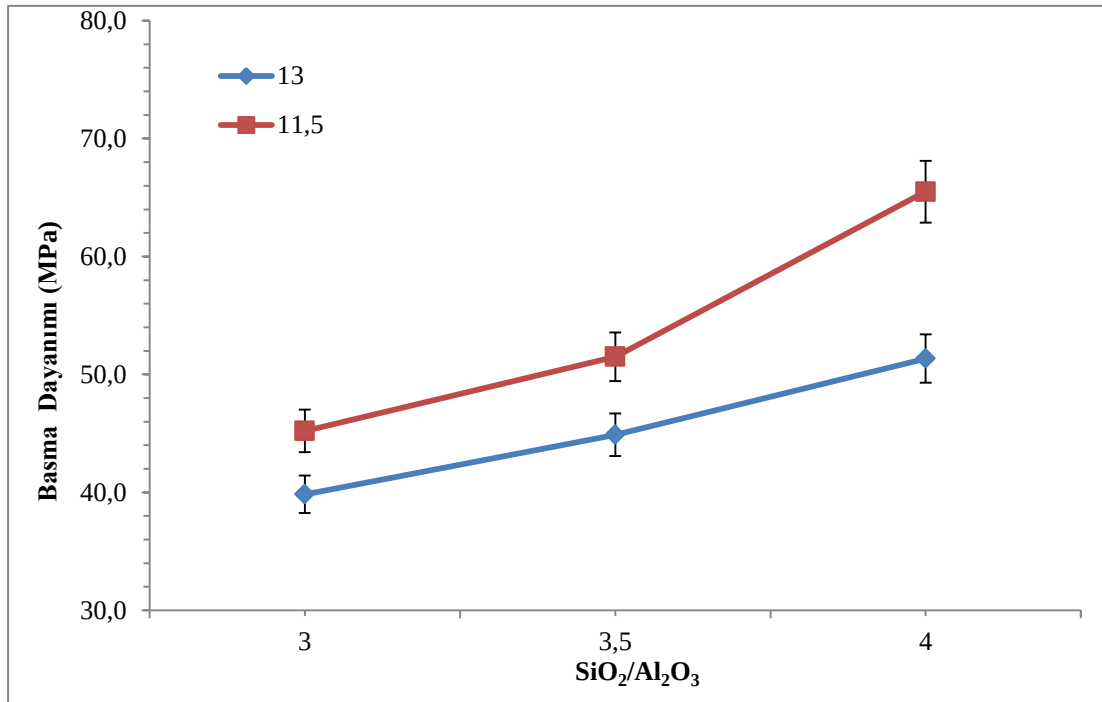
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Na_2O}$	7. gün basma dayanımları		28. gün basma dayanımları	
		Maksimum Basma dayanımı (MPa)	Ortalama Basma dayanımı (MPa)	Maksimum Basma dayanımı (MPa)	Ortalama Basma dayanımı (MPa)
3.0	13.0	49	47	44	40
3.5	13.0	52	49	56	45
4.0	13.0	58	53	55	51
3.0	11.5	50	47	46	45
3.5	11.5	67	56	53	52
4.0	11.5	75	71	71	66

KYA örneklerden sentezlenen aktivasyon ürünlerinde olduğu gibi, YFC katkılı örneklerde de SiO₂/Al₂O₃ oranı artışına ve/veya H₂O/Na₂O oranı azalışına bağlı olarak basma dayanımları artmaktadır. Bununla beraber, 7. ve 28. gün basma dayanımları arasında beklentinin tersine ilginç bir sonuç dikkate çarpmaktadır; 28. gün basma dayanımları 7. gün basma dayanımlarından daha düşüktür.

KYA örneklerden sentezlenen aktivasyon ürünlerinde ölçülen 7. ve 28. gün basma dayanım değerleriyle, KYA + YFC karışımı katı örneklerden sentezlenen ürünlerin basma dayanımı değerleri karşılaştırıldığında, yüksek fırın cürufu katkısının basma dayanımını artırdığı anlaşılmaktadır. Şekil 7.22 ve 7.23'de KYA + YFC karışımının 7. ve 28. günde ölçülen ortalama basınç dayanımları grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 7.22 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. gün basınç dayanımları



Şekil 7.23 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünlerinin 28. gün basınç dayanımları

7.7 Eğme Dayanımları

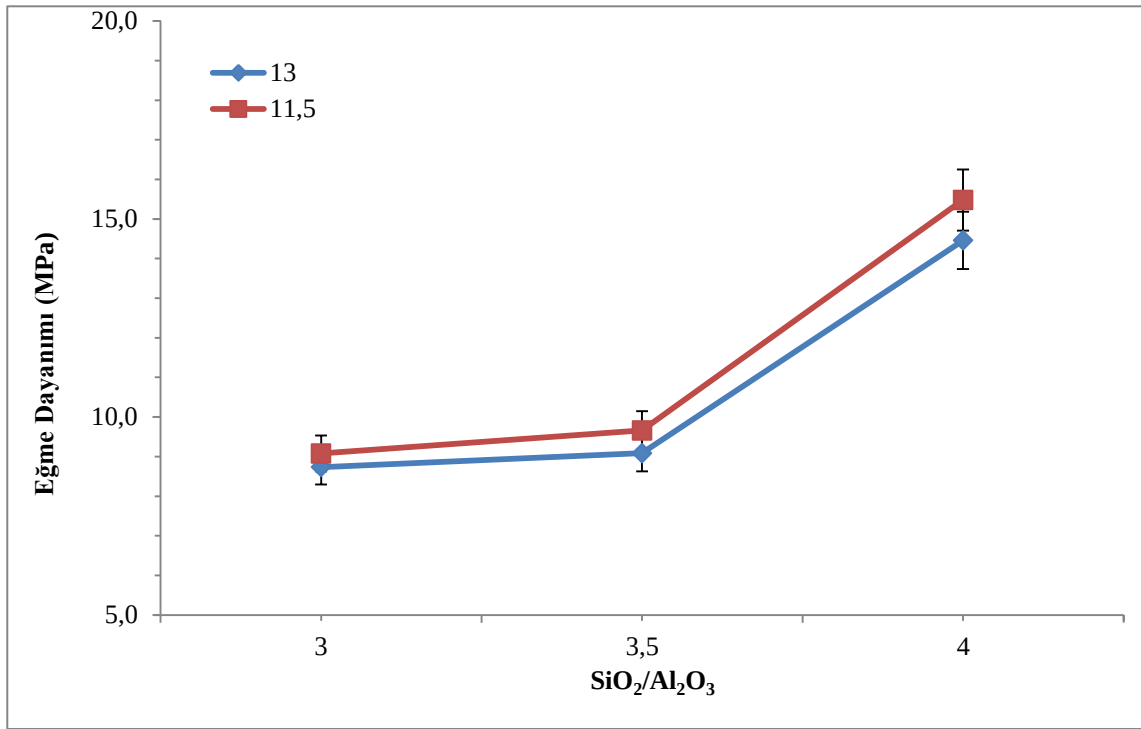
7.7.1 KYA katı tozların aktivasyon ürünleri için eğme dayanımları

60°C sıcaklıkta 24 saat kürlenmiş $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.8 olan, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3, 3.5 ve 4 ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ oranı sırasıyla 11.5 ve 13 olan olarak belirlenmiş numunelerin 7. ve 28. gün maksimum ve ortalama eğme dayanımları Çizelge 7.6'da verilmiştir.

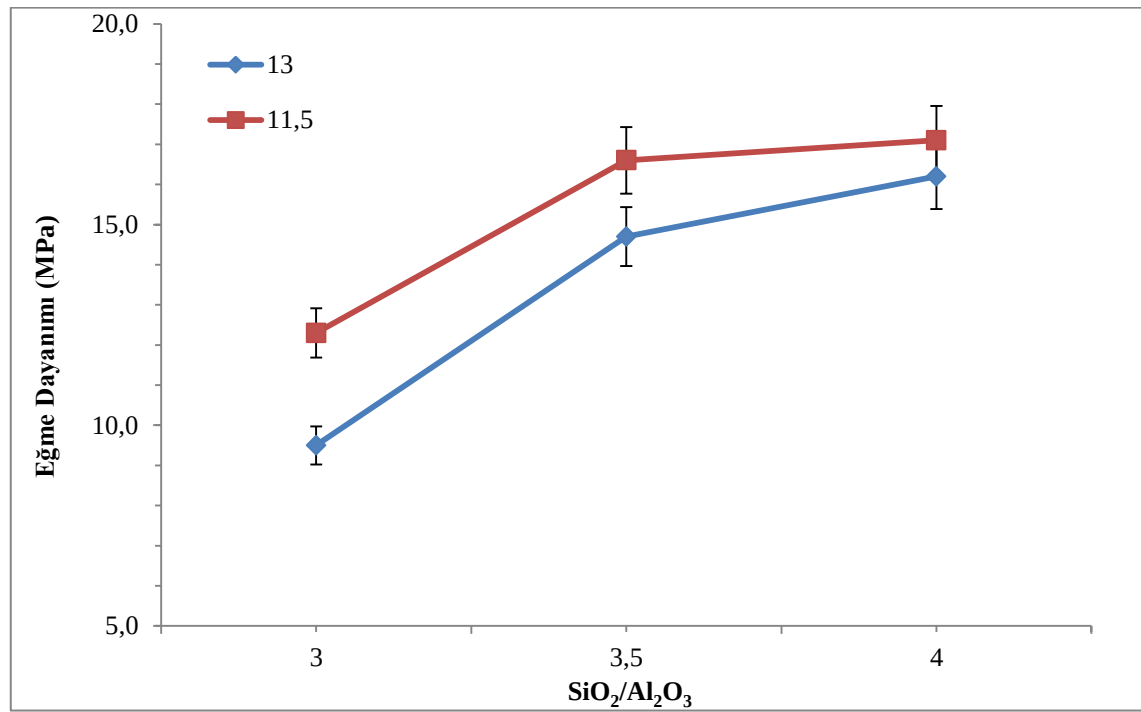
Çizelge 7.6 KYA katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. ve 28. gün eğme dayanımları

$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$	7. gün eğme dayanımları		28. gün eğme dayanımları	
		Maksimum eğme dayanımı (MPa)	Ortalama eğme dayanımı (MPa)	Maksimum eğme dayanımı (MPa)	Ortalama eğme dayanımı (MPa)
3.0	13.0	8.7	8.7	10.2	9.5
3.5	13.0	9.3	9.1	15.1	14.7
4.0	13.0	14.8	14.5	16.5	16.2
3.0	11.5	9.3	9.1	13.5	12.3
3.5	11.5	9.9	9.7	17.2	16.6
4.0	11.5	15.5	15.5	17.5	17.1

KYA örneklerden sentezlenen aktivasyon ürünlerinde ölçülen 7. ve 28. gün eğme dayanım değerlerinde, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı artışına ve/veya $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranı azalışına bağlı olarak eğme dayanımları artmaktadır. Her ne kadar, 7. ve 28. gün eğme dayanımları arasında önemli farklar vardır; 28. gün eğme dayanımları daha yüksektir. Şekil 7.24 ve 7.25'de KYA'dan üretilmiş jeopolimer harçlarının 7. ve 28. günde ölçülen ortalama eğme dayanımları grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 7.24 KYA katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. gün eğme dayanımları



Şekil 7.25 KYA katı tozların aktivasyon ürünlerinin 28. gün eğme dayanımları

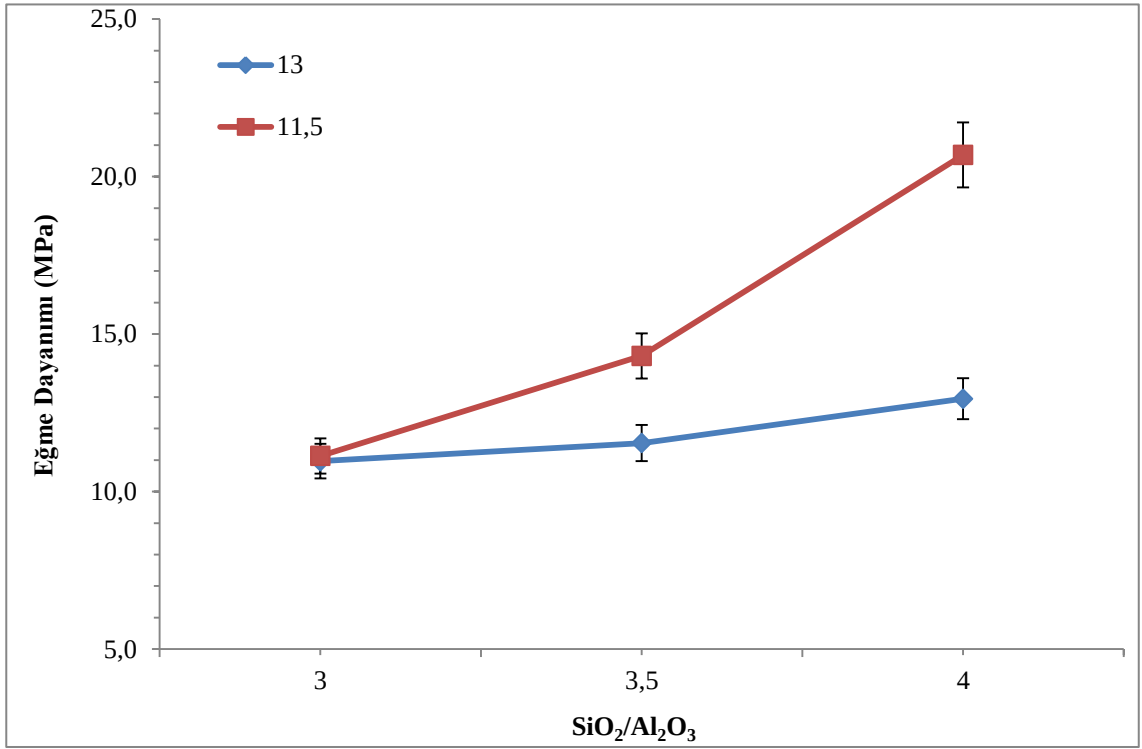
7.7.2 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünleri için eğme dayanımları

KYA + YFC karışımı tozların 60°C sıcaklıkta 24 saat kürlenmiş $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.8 olan, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3, 3.5 ve 4 ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ oranı sırasıyla 11.5 ve 13 olan olarak belirlenmiş numunelerin 7. ve 28. gün maksimum ve ortalama eğme dayanımları Çizelge 7.7’de verilmiştir.

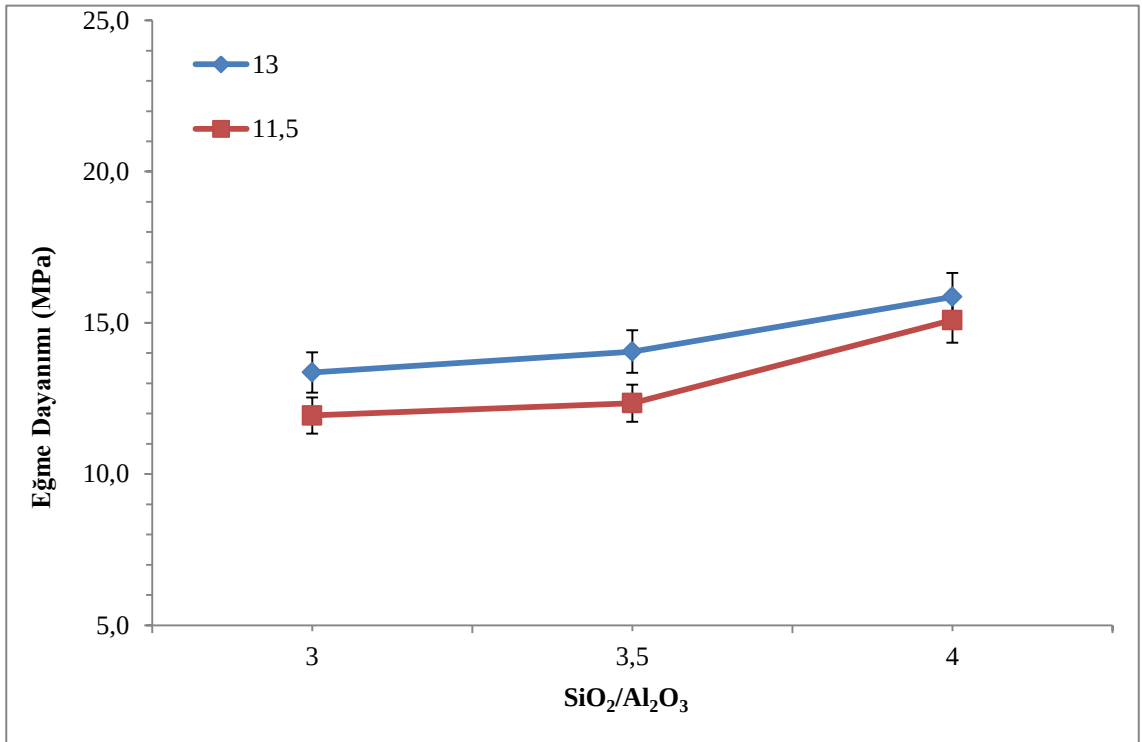
Çizelge 7.7 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. ve 28. gün eğme dayanımları

$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$	7. gün eğme dayanımları		28. gün eğme dayanımları	
		Maksimum eğme dayanımı (MPa)	Ortalama eğme dayanımı (MPa)	Maksimum eğme dayanımı (MPa)	Ortalama eğme dayanımı (MPa)
3.0	13.0	10.7	11.0	13.5	13.4
3.5	13.0	12.3	11.5	14.1	14.0
4.0	13.0	13.2	12.9	16.7	15.9
3.0	11.5	11.2	11.1	12.3	11.9
3.5	11.5	14.5	14.3	12.9	12.3
4.0	11.5	20.7	20.7	16.7	15.1

KYA örneklerden sentezlenen aktivasyon ürünlerinde olduğu gibi, YFC katkılı örneklerde de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı artışına bağlı olarak eğme dayanımları artmaktadır. Bununla beraber, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranı 11.5 olan çözeltiden sentezlenmiş $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3.5 ve 4 olan ürünlerin eğme dayanımları arasında beklentinin tersine 28. gün basma dayanımları 7. gün basma dayanımlarından daha düşüktür. Şekil 7.26 ve 7.27’de KYA + YFC karışımının 7. ve 28. günde ölçülen ortalama eğme dayanımları grafiksel olarak verilmiştir.



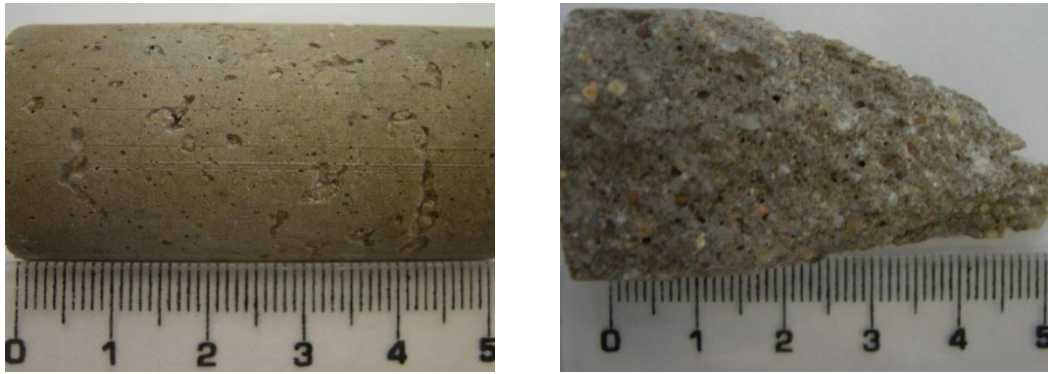
Şekil 7.26 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünlerinin 7. gün eğme dayanımları



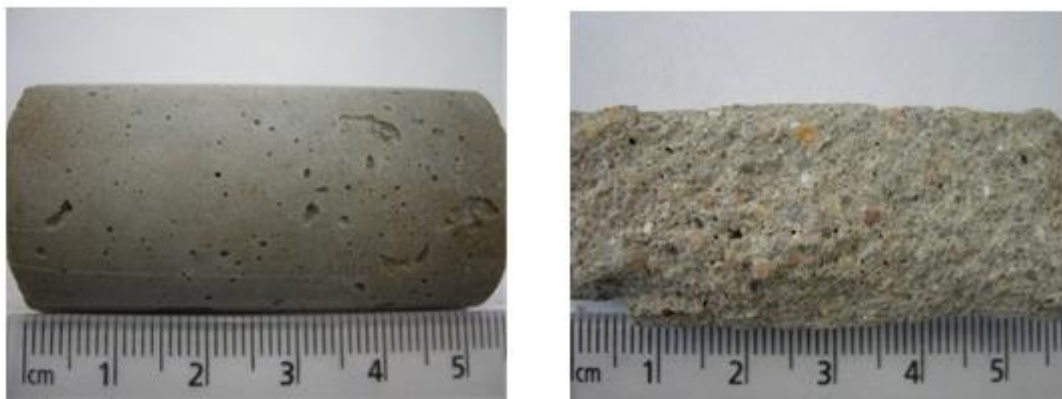
Şekil 7.27 KYA + YFC karışımı katı tozların aktivasyon ürünlerinin 28. gün eğme dayanımları

7.8 Donma Çözülme Testi

Donma-çözülme (DÇ) çevriminden sonra incelenen KYA ve KYA+YFC içerikli jeopolimer harç numunelerinde, Şekil 7.28 ve 7.29’da görüldüğü gibi yüzeylerde herhangi bir çatlama ve kopmaya rastlanmamış, numunelerin ilk görünümünü koruduğu görülmüştür. Yapı içerisindeki renkli taneler jeopolimer harçlar hazırlanırken kullanılan kumdan kaynaklanmaktadır. 50 kez tekrarlanan DÇ çevrimi sonunda sırasıyla ortalama %18, 6 ve %23 basınç dayanımı kayıpları olduğu görülmüştür.



Şekil 7.28 KYA ile üretilmiş jeopolimer harcın DÇ testi sonrası a) dış ve b) iç (kırık) yüzey fotoğrafı



Şekil 7.29 KYA +YFC karışımı ile üretilmiş jeopolimer harcın DÇ testi sonrası a) dış ve b) iç (kırık) yüzey fotoğrafı

8. SONUÇLAR

8.1 Hedef Sonuç İlişkisi

Birinci Bölümde verilen başarı ölçütleri ve ölçütlere ilişkin sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- i. **İlk hedef, yüksek alümina içeren alunitin alkali silikat çözeltide hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarını başarmak olacaktır.**

Madencilik firmasından geldiği şekliyle, alunitten jeopolimer sentezi mümkün olmamıştır. Bununla beraber, aluniti eğer NaOH ile karıştırılıp 550°C sıcaklıkta kalsine edildikten sonra sıcak suda yıkanırsa, yıkama sonrası kalan alunit yüksek reaktif alümina kaynağına dönüşmektedir. Bu şekilde, kimyasal ve fiziksel olarak işlenen, çalışmamızda KYA olarak simgelenen (kalsine–yıkamış alunit) katı tozlarından kıvamlı, sağlam, sert, mukavemetli jeopolimer pasta üretilebilmiştir.

- i. **İkinci hedef, alunitin alkali silikat çözelti ile hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları sonunda, sert ve sağlam ürünlere dönüşmesini sağlamaktır.** Bu hedef, yukarıdaki ilk hedefte açıklanmıştır.

- ii. **Üçüncü hedef, üretilen sert ve sağlam X-Ray analizlerinde amorf ve kristal fazları analiz etmektir.**

KYA (Katı I) ve KYA + YFC (Katı II) tozların, sıcak sulu alkali silikat çözeltiyle belirli süre temas ettirilerek elde edilen sert, sağlam, mukavemetli pastanın XRD analizinde, **jeopolimer malzemeye ilişkin amorf bölge açığa çıkmıştır.** KYA ile elde edilen jeopolimerde, amorf jeopolimer faza ilave olarak alkali çözeltiyle reaksiyona girmeyen kuvars kristalleri bulunmaktadır. XRD ve Mikroyapı analizlerine göre, elde edilen aktivasyon malzemeleri sürekli faz (jeopolimer jel) ve takviye fazlar (kuvars vs kristal fazlar) içeren **jeopolimer matris kompozit** malzemeler şeklindedir.

- iii. **Hedeflerden bir başkası, FTIR ve NMR teknikleriyle, amorf fazın tetrahedral alüminosilikat yapı olduğunu belirlemektir.**

Hem KYA (Şekil 7.3) hem de KYA ile elde edilen jeopolimer pastaların FTIR analizlerinde 530, 620, 780 ve 990 cm⁻¹ dalga sayısı civarında açığa çıkan piklerin Si – O – T şeklinde ifade edilen ve jeopolimer jelin karakteristik pikleri olarak tanımlan (tetrahedral Si – O – Al moleküler yapıya ait) pikler olduğuna karar verilmiştir.

Elde edilen ürünün, jeopolimer pasta/faz içerdiğine ve dolayısıyla **jeopolimerin sentezlendiğine ilişkin bir başka argüman, ^{27}Al MAS NMR spektrumunda görülen 60 ppm civarındaki piktir.** Bilindiği gibi, metakaolen ve uçucu kül esaslı jeopolimer jel malzemelerde, jeopolimer jelin sentezlendiğine ilişkin göstergelerden biri olarak ^{27}Al MAS NMR spektrumu 60 ppm civarındaki pik kabul edilmiştir. Bu pik, alüminosilikat malzemelerin ^{27}Al MAS NMR analizlerinde alüminyumun oksijenle dörütlü koordinasyonuna (terrahedral alümina; AlO_4) aittir.

iv. Son hedefte, yoğunluk, su emme, porozite ve mukavemet sonuçlarını SEM görüntüleriyle karşılaştırarak ve/veya destekleyerek literatüre uyumunu analiz etmektir.

Yoğunluk, su emme, porozite, basma dayanımı, eğme dayanımı, donma – çözünme direnci, ateşe dayanıklılık gibi fiziksel özellikler, sentezlenen malzemenin nitelik yönünden jeopolimer malzemelerden beklenen özellik sınırları içinde yer almaktadır.

8.2 Genel Sonuç

ŞA’ den, çimento–beton tip yapısal bir malzeme olan jeopolimer malzeme başarıyla sentezlenmiştir. Bununla beraber, bu çalışma, alunitten sentezlenen jeopolimer malzeme için her hangi bir kullanım alanı önerecek yeterlikte verilere sahip değildir.

- a. Deneysel çalışmalarla ulaşılan bulgulara dayalı olarak, doktora konusunu doğrudan ilgilendiren sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.
 1. Kaolen esaslı jeopolimer senteziyle alunit esaslı jeopolimer sentezi karşılaştırıldığında, kaolenin 750°C sıcaklıkta 6 ila 24 saat arasında değişen sıcaklıklarda kalsine edilmesine gereksinim varken alunit için kalsinasyon sıcaklığı 200°C daha düşüktür. Alunitten jeopolimer sentezi, kaolenden senteze göre daha ekonomik olabilir.
 2. KYA esaslı jeopolimer sentezinde, 3 – 4 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına, yaklaşık 0.8 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına, 11.5 $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ oranına gereksinim vardır.
 3. Sadece alunit ve kalsine alunit kullanımı ile sentezlenen jeopolimer malzemelerde yeterli mukavemet elde edilememiştir. Yüksek basma ve eğme dayanımı için KYA esaslı jeopolimer sentezinde, yüksek fırın cüruf katkısına gereksinim vardır.

4. Deneysel çalışmalarda oda sıcaklığı, 40, 60 ve 80°C sulu alkali silikat çözelti sıcaklıkları denenmiş (tezde yer almamaktadır), aktivasyon sıcaklığı arttıkça daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Mukavemet açısından, optimum aktivasyon sıcaklığı olarak minimum 60°C sıcaklık gereksinimi sonucuna varılmıştır.
- b. Çalışma sonunda, elde edilen dolaylı sonuçlar ise aşağıdaki gibi özetlenebilir.
- Alunit daha önce bu amaçla kullanılmamıştır.
 - Ülkemizde önemli rezerve sahip alunit cevherleri için, yeni ve potansiyel bir uygulama alanı ortaya çıkmıştır.
 - Bu çalışma, alunit işletmecilerine yeni pazar alanı sağlayabilecektir.

9. ÖNERİLER

- Bu çalışmada alünite bir ön işlem uygulanmıştır. Ön işlem temelde iki amaca yöneliktir. Bunlar (1) alünitin alkali ortamda reaksiyon yeteneğini artırmaya yönelik kalsinasyon ve (2) sülfat içeriğinin azaltılmasıdır. Şaphane alünitinden jeopolimer sentezine yönelik yeni çalışmalar için farklı kalsinasyon sıcaklığı, farklı tuz ve mekanik öğütmeler önerilebilir.
- Yüksek fırın cürufu yerine, uçucu kül ve taban külü gibi endüstriyel yan atıkların kullanımı denenebilir.
- Uygulanan kür sıcaklığı ve süresi değiştirilerek, fiziksel özelliklerin geliştirilmesi yönünde yeni çalışmalar yapılabilir.
- Bu çalışmada kullanılan reçetelere alternatif reçeteler geliştirmeye yönelik çalışmalar yapılabilir.
- Estetik açıdan, boyar maddeler eklenerek renkli jeopolimer malzemeler elde edilebilir.
- Karo üretimi ve benzeri çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdul Aleem, M. I. and Arumairaj, P. D., 2012, Geopolymer Concrete- A Review, International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies, Vol. 1, Issue 2, pp. 118-122.
- Barbosa, V., MacKenzie, K. and Thaumaturgo, C., 2000. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymer. International Journal of Inorganic Materials, 2, 309-317.
- Barbosa, V.F.F. and MacKenzie, K.J.D., 2003, Synthesis and Thermal Behaviour of Potassium Sialate Geopolymers, Materials Letters, 57, 1477-1482.
- Brew, D.R.M. and MacKenzie, K.J.D., 2007, Geopolymer Synthesis Using Silica Fume And Sodium Aluminate, J Mater Sci, 42, 3990-3993.
- Buchwald, A., Hilbig, H. and Kaps, C., 2007, Alkali-Activated Metakaolin-Slag Blends- Performance and Structure in Dependence of Their Composition, J Mater Sci, 42, 3024-3032.
- Chindaprasirt, P., Jaturapitakkul, C., Chalee, W. and Rattanasak, U., 2009, Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers, Waste Management, 29, 539-543.
- Comrie, D. C., Paterson, J.H. and Ritcey, D.J., 1989, Applications Of Geopolymer Technology to Waste Stabilization, 3.International Conference on New Frontiers of Hazardous Waste Management, pp. 161-165.
- Davidovits, J., 2002, 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs, Geopolymer 2002 Conference, Melbourne, Australia.
- Davidovits, J., 2008, Geopolymer Chemistry& Applications, Institut Geopolymere, Lulu Enterprises, Inc.
- De Silva, P., Sagoe-Crenstil, K. and Sirivivatnanon, V., 2007, Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 , Cement and Concrete Research, 37, 512-518.
- Deventer, J. S.J., Provis, J. L. and Duxson, P., 2012, Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement, Minerals Engineering, 29, 89-104.
- Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P. and Lukey, G.C., 2007, Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products, Journal of Hazardous Materials, A139, 506-513.
- Dombrowski, K., Buchwald, A. and Weil, M., 2007, The Influence Of Calcium Content On The Structure And Thermal Performance Of Fly Ash Based Geopolymers, J Mater Sci, 42, 3033-3043.
- DPT., 2001, 2607-ÖİK:618, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas
- Duchesne, J., Duong, L., Bostrom, T. and Frost, R., 2010, Microstructure Study of Early In Situ Reaction of Fly Ash Geopolymer Observed by Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM), Waste Biomass Valor, 1, 367-377.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Duxson, P., Ferna'ndez-Jime'nez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A. and Deventer, J.S.J., 2007a, Geopolymer Technology: The Current State Of The Art, *J Mater Sci*, 42, 2917-2933.
- Duxson, P., Lukey, G.C. and Deventer, J.S.J., 2007b, Physical Evolution Of Na-Geopolymer Derived From Metakaolin up to 1000°C, *J Mater Sci*, 42, 3044-3054.
- Duxson, P., Lukey, G.C. and Deventer J.S.J., 2007c, The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 – Phase stability and structural development, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 2186-2200.
- Duxson, P., Mallicoat, S.W., Lukey, G.C., Kriven, W.M. and Deventer, J.S.J., 2007d, The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 292, 8-20.
- Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Mallicoat, S.W., Kriven, W.M. and Deventer, J.S.J., 2005, Understanding The Relationship Between Geopolymer Composition, Microstructure And Mechanical Properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 269, 47-58.
- Erçenik; G., 2008, Mekanik olarak aktive edilen alunitin sülfürik asit çözeltisinde liç kinetiği, SAU, FBE, Yüksek Lisans Tezi.
- Feng, D., Tan, H. and Deventer, J.S.J., 2004, Ultrasound Enhanced Geopolymerisation, *Journal Of Materials Science*, v39, 571-580.
- Fernandez-Jimenez, A., Macphee, D.E., Lachowski, E.E. and Palomo, A., 2005, Immobilization of cesium in alkaline activated fly ash matrix, *Journal of Nuclear Materials*, 346, 185-193.
- Fernandez-Jimenez, A., Torre, AG., Palomo, A., Olmo, G.L., Alonso, M.M. and Aranda, M.A.G., 2006, Quantitative Determination Of Phases In The Alkali Activation Of Fly Ash. Part I. Potential Ash Reactivity, *Fuel*, 85, 625-634.
- Fletcher, R. A., MacKenzie, K.J.D., Nicholson, C. L. and Shimada, S., 2005, The composition range of aluminosilicate geopolymers, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 1471-1477.
- Granizo, M. L., Blanco-Varela M.T. and Martinez-Ramirez, S., 2007, Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties, *J Mater Sci*, 42, 2934-2943.
- Hos, J.P., McCormick, P.G. and Byrne, L.T., 2002, Investigation of a Synthetic Aluminosilicate Inorganic Polymer, *Journal Of Materials Science*, v37, 2311-2316.
- http://www.geopolymers.com.au/sites/default/files/uploads/CSRP_GAProspectus_May09.pdf
- http://www.halcrow.com/Documents/australia/FRGC_products_for_underground_infrastructure.pdf
- <http://www.mta.gov.tr/v2.0/madenler/mineraller/index.php?id=alunit>
- Iwahiro, T., Nakamura, Y., Komatsu, R. and Ikeda, K., 2001, Crystallization behavior and characteristics of mullites formed from alumina–silica gels prepared by the geopolymer technique in acidic conditions, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2515-2519.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jaarsveld J.G.S., Deventer, J.S.J. and Lukey, G.C., 2003, The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers, *Materials Letters*, 57, 1272-1280.
- Jaarsveld, J.G.S. , Deventer, J.S.J. and Lukey, G.C., 2002, The Effect of Composition and Temperature on The Properties of Fly Ash- and Kaolenite-Based Geopolymers, *Chemical Engineering Journal*, 89, 63-73.
- Jaarsveld, J.G.S., Deventer, J.S.J. and Lorenzeni, L., 1997, The potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilise Toxic Metals: Part I. Theory and Applications, *Minerals Engineering*, 10, 659-669.
- Jaarsveld, J.G.S., Deventer, J.S.J. and Schwartzman, A., 1999, The Potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilise Toxic Metals: Part II. Material and Leaching Characteristics, *Minerals Engineering*, 12, 75-91.
- Kamseu, E., Rizzuti, A., Leonelli, C. and Perera, D., 2010, Enhanced Thermal Stability in K₂O-Metakaolin-Based Geopolymer Concretes by Al₂O₃ and SiO₂ Fillers Addition, *J Mater Sci*, 45, 1715-1724.
- Khale, D. and Chaudhary, R., 2007, Mechanism Of Geopolymerization And Factors Influencing Its Development: A Review, *J Mater Sci*, 42, 729-746.
- Kimya Sektör Arastırması, 1980, Sap ve Alüminyum Sülfat, Türkiye Sanaii Kalkınma Bankası A.S. Arastırma Müdürlüğü, 86s.
- Koloušek, D., Brus, J., Urbanova, M., Andertova, J., Hulinsky, V. and Vorel, J., 2007, Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers, *J Mater Sci*, 42, 9267-9275.
- Komnitsas, K. and Zaharaki, D., 2007a, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Minerals Engineering*, 20, 1261-1277.
- Komnitsas, K., Zaharaki, D. and Perdikatsis, V., 2007b, Geopolymerisation Of Low Calcium Ferronickel Slags, *J Mater Sci*, 42, 3073-3082.
- Küçük, F ve Yıldız, K., 2006, The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, 448, 107-110.
- Lee, W.K.W. and Deventer, J.S.J., 2002, Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 211, 49-66.
- Lloyd, N.A. and Rangan, B.V., 2010, Geopolymer Concrete: A Review Of Development And Opportunities, 35th Conference on Our World In Concrete & Structures, Singapore
- Lloyd, R.R., Provis, J.L. and Deventer, J.S.J., 2009, Microscopy And Microanalysis Of Inorganic Polymer Cements.2: The gel binder, *J Mater Sci*, 44, 620-631.
- Long T., 2008, Synthesis of nanometer enstatite from precursor gels prepared by the geopolymer technique, *Ceramics International*, 34, 1763-1766.
- MacKenzie, K.J.D. and Bolton, M.J., 2009, Electrical and Mechanical Properties Of Aluminosilicate Inorganic Polymer Composites With Carbon Nanotubes, *J Mater Sci*, 44, 2851-2857.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Maragkos, I., Giannopoulou, I.P. and Panias, D., 2009, Synthesis Of Ferronickel Slag-Based Geopolymers, *Minerals Engineering*, 22, 196-203.
- Mikuni, A., Komatsu, R. and Ikeda, K., 2007, Dissolution Properties Of Some Fly Ash Fillers Applying To Geopolymeric Materials In Alkali Solution, *J Mater Sci*, 42, 2953-2957.
- Mutlu H., Sarıöz, K. ve Kadir, S., 2005, Geochemistry and origin of the Şaphane alunite deposit, Western Anatolia, Turkey, *Ore Geology Reviews*, 28, 255-258.
- Nadal, M., Schuhmacher, M. and Domingo, J.L., 2009, Cost-Benefit Analysis Of Using Sewage Sludge As Alternative Fuel In A Cement Plant: A Case Study, *Environ Sci Pollut Res*, 16, 322-328.
- O'Connor, S.J. and MacKenzie, K.J.D., 2010a, A New Hydroxide-Based Synthesis Method for Inorganic Polymers, *J Mater Sci*, 45, 3284-3288.
- O'Connor, S.J. and MacKenzie, K.J.D., 2010b, Synthesis, Characterisation And Thermal Behaviour Of Lithium Aluminosilicate Inorganic Polymers, *J Mater Sci*, 45, 3707-3713.
- Özdemir, M., 1995, Alunitli Kaolenlerden Kimyasal Yöntem ile Sülfat Giderilmesi ve Alunitli Kaolenlerin Potasyum Sülfat Alüminyum Sülfat Üretiminde Kullanılması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği ABD, Doktora Tezi.
- Pacheco-Torgal, F., Gomes, J.C. and Jalali, S., 2008a, Alkali-Activated Binders: A Review Part 1. Historical Background, Terminology, Reaction Mechanisms And Hydration Products, *Construction and Building Materials*, 22, 1305-1314.
- Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes, J. and Jalali, S., 2008b, Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture, *Construction and Building Materials*, 22, 1315-1322.
- Panias, D., Giannopoulou, I. P. and Perraki, T., 2007, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 301, 246-254.
- Provis, J.L., Walls, P.A. and Deventer, J.S.J., 2008, Geopolymerisation Kinetics. 3. Effects of Cs and Sr Salts, *Chemical Engineering Science*, 63, 4480-4489.
- Provis, J.L. and Deventer, J.S.J., 2007, Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling, *Chemical Engineering Science*, 62, 2318-2329.
- Rees, C. A., Provis, J. L., Lukey, G.C. and Deventer, J.S.J., 2008, The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 318, 97-105.
- Rickard, W. D.A., Williams, R., Temuujin, J. and Riessen, A., 2011, Assessing the suitability of three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymers in high temperature applications, *Materials Science and Engineering, A*, 528, 3390-3397.
- Rovnanik, P., 2010, Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer, *Construction and Building Materials*, 24, 1176-1183.
- Sagoe-Crentsil, K. and Weng, L., 2007, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems, *J Material Science*, 42, 3007-3014.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sarız, K., Mutlu, H. ve Kadir, S., 2001, Kütahya-Gediz-Şaphane alunit yatağının jeolojisi ve oluşumu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No:2001/9
- Schmücker, M. and MacKenzie, K. J.D., 2005, Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer, *Ceramics International*, 31, 433-437.
- Sheppard, L.M., 2007, Geopolymer Composites: A Ceramics Alternative to Polymer Matrices, The 05th Annual Meeting and Exposition of the American Ceramic Society, <http://composite.about.com/library/weekly/aa030529.htm>
- Simonsen, M. E., Sønnerby, C. and Søgaaard, E. G., 2009, Synthesis and characterization of silicate polymers, *J Sol-Gel Sci Technol*, 50, 372-382.
- Swanepoel, J.C. and Strydom, C.A., 2002, Utilisation of Fly Ash In A Geopolymeric Material, *Applied Geochemistry*, 17, 1143-1148.
- Wang, H., Li, H. and Yan F., 2005, Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 268, 1-6.
- Xu, H. and Deventer, J.S.C., 2002, Geopolymerisation of Multiple Minerals, *Minerals Engineering*, 15, 1131-1139.
- Xu, H. and Deventer, J.S.J., 2000, The Geopolymerisation Of Alumino-Silicate Minerals, *Int. J. Miner. Process*, v59, 247-266.
- Yasin, S., 2010, Alunitli Kaolenler ile Jeopolimer Sentezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Müh. ABD, Yüksek Lisans Tezi.
- Yılmaz B., 2008, Alunitli kaolenlerden sülfat giderilmesi ve seramik hammaddesi üretilmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği ABD, Yüksek Lisans Tezi.
- Yunfen, H., Dongmin, W., Wenjuan, Z., Hongbo, L. and Lin, W., 2009, Effect of Activator and Curing Mode on Fly Ash-based Geopolymers, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed*, v24, 711-715.
- Yunsheng, Z., Wei, S. and Zongjin, L., 2007, Preparation and microstructure of K-PSDS geopolymeric binder, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 302, 473-482.
- Zhang, B., MacKenzie, K.J.D. and Brown, I.W.M., 2009, Crystalline Phase Formation in Metakaolinite Geopolymers Activated with NaOH and Sodium Silicate, *J Mater Sci*, 44, 4668-4676.
- Zhang, Y.J., Li, S., Xu, D.L., Wang, B.Q., Xu, G.M., Yang, D.F., Wang, N., Liu, H.C. and Wang, Y.C., 2010, A Novel Method For Preparation Of Organic Resins Reinforced Geopolymer Composites, *J Mater Sci*, 45, 1189-1192.
- Zheng, G., Cui, X., Zhang, W. and Tong, Z., 2009, Preparation of Geopolymer Precursors by Sol-Gel Method and Their Characterization, *J Mater Sci*, 44, 3991-3996.
- Zibouche, F., Kerdjoudj, H., d'Espinose de Lacaillerie, J. and Van Damme, H., 2009, Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals, *Applied Clay Science*, 43, 453-458.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zu-hua, Z., Xiao, Y., Hua-jun Z., Su-dong H. and Yue, C., 2009, Preparation and mechanical properties of polypropylene fiber reinforced calcined kaolen-fly ash based geopolymer, J. Cent. South Univ. Technology, 16, 49-52.

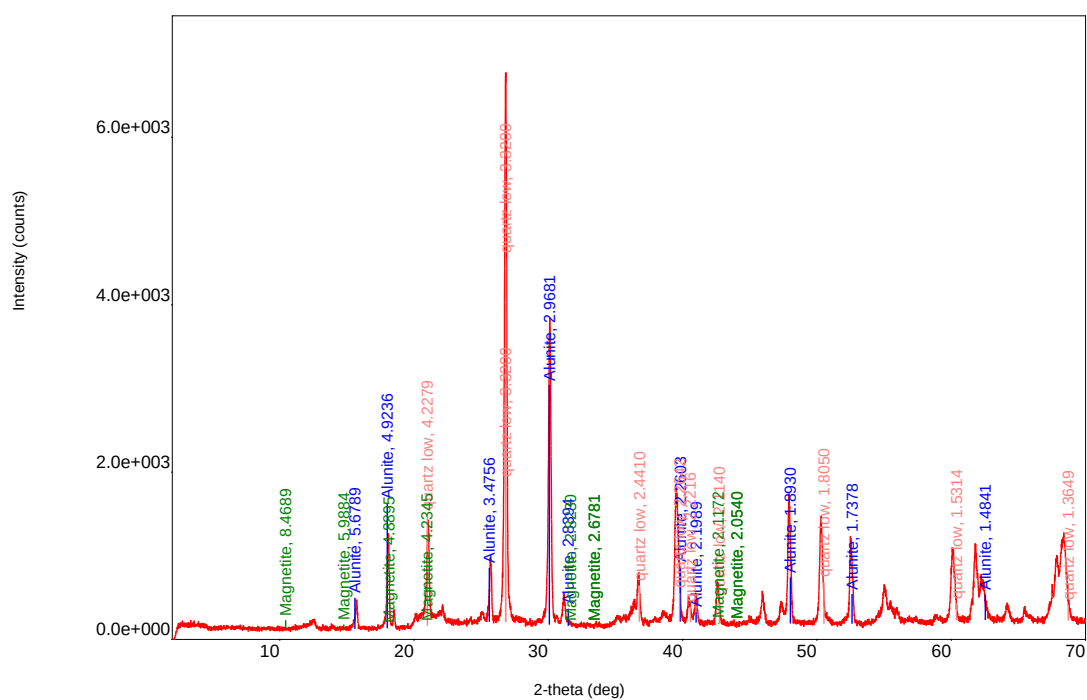
ÖZGEÇMİŞ

Öğr. Gör. Hale YILDIZAY
Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya Teknik Bilimler MYO,
Seramik Bölümü, Germiyan Kampüsü, KÜTAHYA
Tel : (274) 2270450 / 3237 Faks: (274) 2270454
E-posta: hale.yildizay@dpu.edu.tr

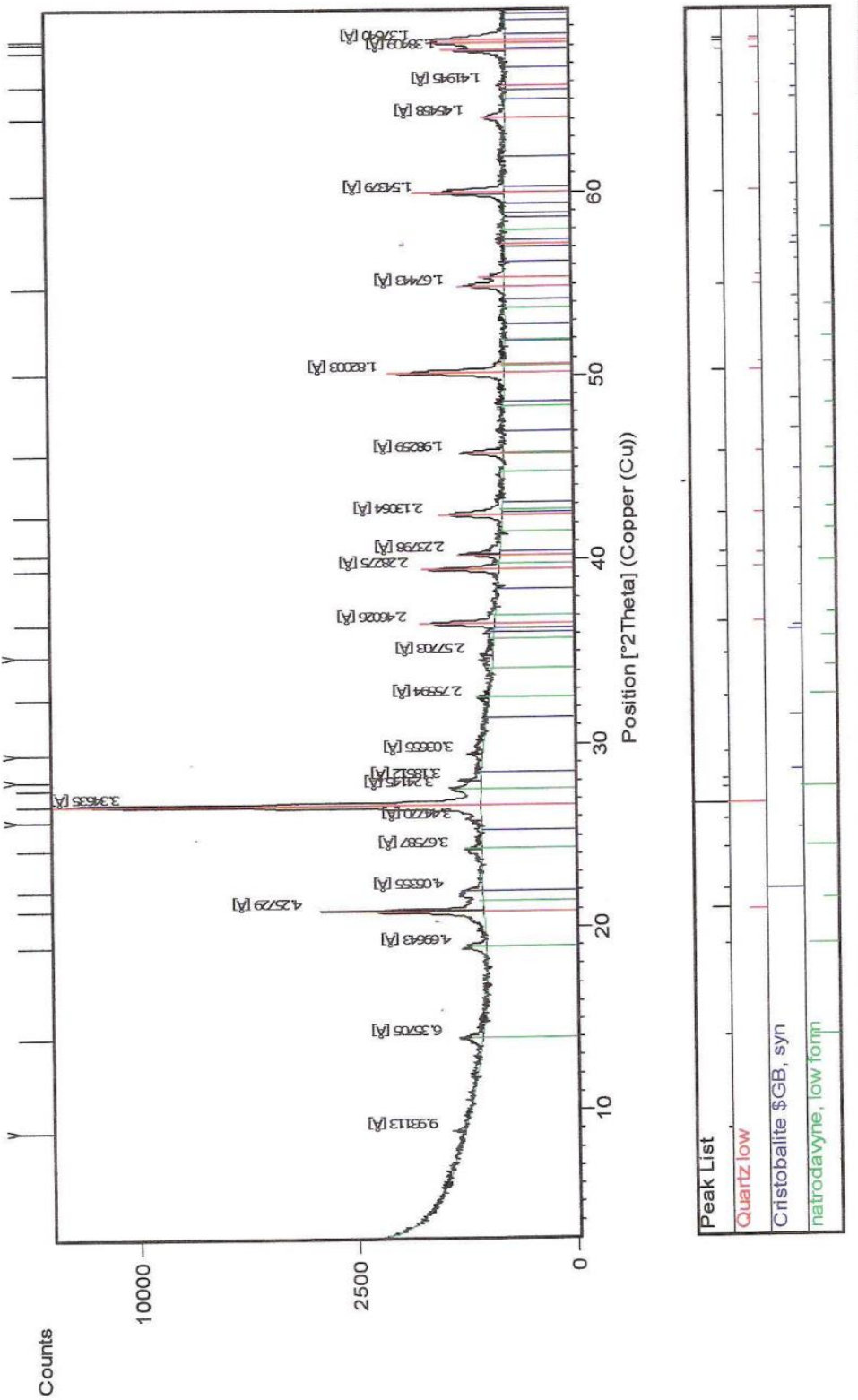
1975 yılında Eskişehir’de doğdu. 1992 yılında Eskişehir’de Gazi Lisesi’nden mezun oldu. Lisans eğitimini 1998 yılında Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü’nde tamamladı. 1998-1999 yılları arasında Seren Seramik A.Ş. Seramik Mühendisi olarak çalıştı. Yüksek Lisans eğitimini Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri, Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalında, Prof. Dr. Alpagut Kara danışmanlığında “İznik Çini Kalıntılarının Karakterizasyonu” isimli tez ile 2002’de tamamladı. 2003’te Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya MYO’da öğretim görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2005’de girdiği Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü doktora programında Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı’ndan dersler aldı ve yeterlilik aşamasını tamamladı. 2009-2010 yılları arasında Polonya’nın Krakow şehrinde bulunan AGH University of Science and Technology (AGH-UST) üniversitesinde Erasmus öğrenci değişim programına katılarak jeopolimer karakterizasyonu konusunda araştırmalarda bulundu. Halen çalışmakta olduğu Dumlupınar Üniversitesi Kütahya Teknik Bilimler MYO’da Seramik; Cam ve Çini İşlemeciliği bölümünde, Üretim teknolojisi, Seramik Laboratuvar Araştırmaları ve Malzeme Bilgisi derslerini yürütmektedir. Alanında ulusal ve uluslararası yayınları bulunmaktadır. Evlidir. İyi derecede İngilizce bilmektedir.

EKLER

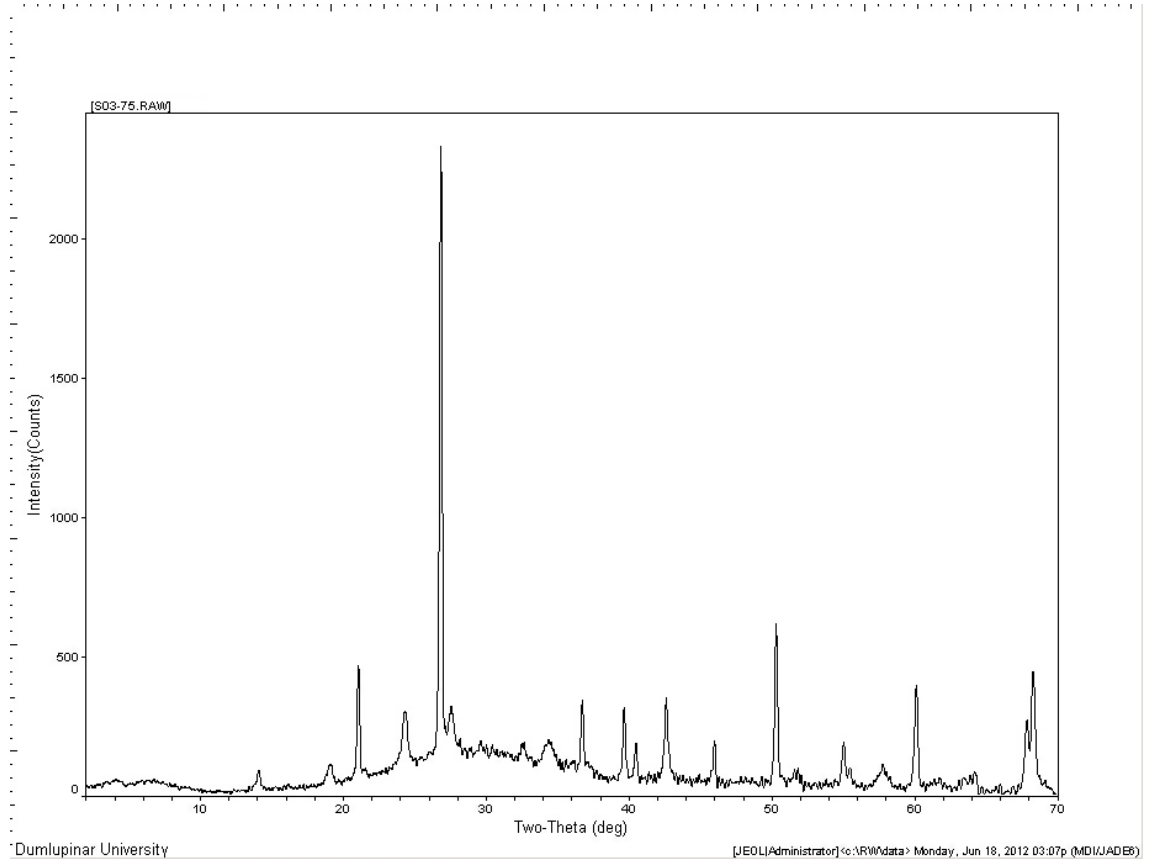
Ek. 1. Alunitin XRD analizi



Ek. 2. KYA malzemesinin XRD analizi



Ek. 3. KYA malzemeden elde edilen jeopolimer pastanın XRD analizi



Ek. 4. KYA'dan üretilen jeopolimerin maliyet hesabı

HAMMADDE	İLGİLİ KAYNAKTAN ALINAN BİRİM FİYAT/TON	TÜRK LİRASI BİRİM FİYAT/TON	TÜRK LİRASI BİRİM FİYAT/KG	REÇETEDDE KULLANILAN MİKTARINA KARŞILIK GELEN FİYAT
ALUNİT	20 TL	20 TL	0,02 TL	0,02 TL
NaOH (kalsinasyon için)	425 \$	761 TL	0,761 TL	0,19 TL
SU (yıkama için)	2,8 TL	2,8 TL	0,0028 TL	0,0224 TL
HAMMADDE MALİYETİ (sodyum sülfat uzaklaştırıldığında geriye kalan 750 gr hammaddenin maliyeti)				0,23 TL
KYA'nın 1kg fiyatı				0,31 TL
KULLANILAN CİHAZLAR	HARCADIĞI ENERJİ	CİHAZI KULLANMA SÜRESİ	HARCANILAN ENERJİNİN TL OLARAK KARŞILIĞI	
MANYETİK KARIŞTIRICI	0,8 KW/SAAT	2 SAAT	1,6*0,24 TL =0,384 TL	
ETÜV (4 saat toz malzeme kurutma)	1,6KW/SAAT	4 SAAT	6,4*0,24 TL =1,536 TL	
FIRIN	2,7 KW/SAAT	2 SAAT	5,4*0,24 TL =1,296 TL	
ENERJİ MALİYETİ				3,216 TL
TOPLAM MALİYET=HAMMADDE MALİYETİ+ENERJİ MALİYETİ (1kg KYA üretimi için)				3,526 TL
JEOPOLİMER HARÇ ÜRETİMİ	İLGİLİ KAYNAKTAN ALINAN BİRİM FİYAT/TON	TÜRK LİRASI BİRİM FİYAT/TON	TÜRK LİRASI BİRİM FİYAT/KG	REÇETEDDE KULLANILAN MİKTARINA KARŞILIK GELEN FİYAT
KYA+enerji	3526 TL	3526 TL	3,526 TL	1,175
SİLİKA DUMANI	200 \$	358 TL	0,358	0,9
Na ₂ SiO ₃	250 \$	447,5 TL	0,447	0,13
NaOH	300 \$	537 TL	0,537	0,017
Kuvars Kumu	20 TL	20 TL	0,02 TL	0,02 TL
KULLANILAN CİHAZLAR	HARCADIĞI ENERJİ	CİHAZI KULLANMA SÜRESİ	HARCANILAN ENERJİNİN TL OLARAK KARŞILIĞI	
ETÜV (24 saat KÜRLEME)	1,6 KW/SAAT	24 SAAT	38,4*0,24 = 9,22	
JEOPOLİMERİK YAPI MALİYETİ				2,24
AKTİVASYON İÇİN GEREKLİ HAMMADDE MALİYETİ + ENERJİ MALİYETİ TOPLAMI				11,46 TL

Ek. 5. KYA'dan üretilen YFC katkılı jeopolimerin maliyet hesabı

HAMMADDE	İLGİLİ KAYNAKTAN ALINAN BİRİM FİYAT/TON	TÜRK LİRASI BİRİM FİYAT/TON	TÜRK LİRASI BİRİM FİYAT/KG	REÇETEDDE KULLANILAN MİKTARINA KARŞILIK GELEN FİYAT
ALUNİT	20 TL	20 TL	0,02 TL	0,02 TL
NaOH (kalsinasyon için)	425 \$	761 TL	0,761 TL	0,19 TL
SU (yıkama için)	2,8 TL	2,8 TL	0,0028 TL	0,0224 TL
HAMMADDE MALİYETİ (sodyum sülfat uzaklaştırıldığında geriye kalan 75 gr hammaddenin maliyeti)				0,23 TL
KYA’nın 1kg fiyatı				0,31 TL
KULLANILAN CİHAZLAR	HARCADIĞI ENERJİ	CİHAZI KULLANMA SÜRESİ		HARCANILAN ENERJİNİN TL OLARAK KARŞILIĞI
MANYETİK KARIŞTIRICI	0,8 KW/SAAT	2 SAAT		1,6*0,24 TL =0,384 TL
ETÜV (4 saat toz malzeme kurutma)	1,6KW/SAAT	4 SAAT		6,4*0,24 TL =1,536 TL
FIRIN	2,7 KW/SAAT	2 SAAT		5,4*0,24 TL =1,296 TL
ENERJİ MALİYETİ				3,216 TL
TOPLAM MALİYET=HAMMADDE MALİYETİ+ENERJİ MALİYETİ (1kg KYA üretimi için)				3,526 TL
JEOPOLİMER HARÇ ÜRETİMİ (YFC katkılı)	İLGİLİ KAYNAKTAN ALINAN BİRİM FİYAT/TON	TÜRK LİRASI BİRİM FİYAT/TON	TÜRK LİRASI BİRİM FİYAT/KG	REÇETEDDE KULLANILAN MİKTARINA KARŞILIK GELEN FİYAT
KYA	3526 TL	3526 TL	3,526 TL	1,175 TL
SİLİKA DUMANI	200 \$	358 TL	0,358 TL	0,9 TL
Na ₂ SiO ₃	250 \$	447,5 TL	0,447 TL	0,13 TL
NaOH	300 \$	537 TL	0,537 TL	0,017 TL
YFC	45 \$	80,55 TL	0,08 TL	0,008 TL
Kuvars Kumu	20 TL	20 TL	0,02 TL	0,02 TL
KULLANILAN CİHAZLAR	HARCADIĞI ENERJİ	CİHAZI KULLANMA SÜRESİ		HARCANILAN ENERJİNİN TL OLARAK KARŞILIĞI
ETÜV (24 saat KÜRLEME)	1,6 KW/SAAT	24 SAAT		38,4*0,24 = 9,22
YFC KATKILI JEOPOLİMERİK YAPI MALİYETİ				2,25
AKTİVASYON İÇİN GEREKLİ HAMMADDE MALİYETİ + ENERJİ MALİYETİ TOPLAMI				11,47 TL