

**POROZ JEOPOLİMER MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Cansu DEMİR  
Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı  
Ocak-2016

## **JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI**

**Cansu DEMİR'in "Poroz Jeopolimer Malzemelerin Geliştirilmesi"** başlıklı **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi **04.01.2016** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Adı-Soyadı İmza**

**Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. FERHAT KARA**

**Üye : Prof. Dr. Alpagut KARA**

**Üye : Prof. Dr. Haldun KURAMA**

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun**  
**..... tarih ve .....sayılı kararıyla onaylanmıştır.**

**Enstitü Müdürü**

**ÖZET**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**POROZ JEOPOLİMER MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Cansu DEMİR**

**Anadolu Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA**

**2016, 108 sayfa**

Bu tez çalışmasında bilim dünyasının da yakından takip ettiği açık ve kapalı gözenekli jeopolimer malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada metakaolen tozu kullanılarak jeopolimerizasyon yöntemiyle seramik köpük üretimi için uygun üretim koşulları araştırılmış ve optimize edilmeye çalışılmıştır. Üretilen köpük malzemelerde >90% oranında homojen dağılımlı; açık ya da kapalı oluşu kullanılan sürfaktan çeşidine göre değişen gözenekler elde edilmiştir. Süreç değişkeni olarak köpürtücü miktarı, sürfaktan çeşidi ve miktarı ve sıcaklık parametreleri seçilmiş, etkileri gözlemlenmiş ve açıklanmıştır. Literatürden derlenen bilgiler ve elde edilen sonuçlar ışığında gözenek oluşum mekanizmaları açıklanmıştır. Çalışmanın sonunda ise malzemelerin termal davranışları optik dilatometre ve TG/DTA cihazlarıyla gözlemlenmiş ve basma mukavemetleri ölçülmüştür. Üretilen malzemenin 1000°C'ye kadar kullanımının uygun olduğu optik dilatometre yardımıyla saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Jeopolimer, Köpük, Sürfaktan, Gözenek

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **DEVELOPMENT OF POROUS GEOPOLYMER MATERIALS**

**Cansu DEMIR**

**Anadolu University**

**Graduate School of Sciences**

**Materials Science and Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA**

**2016, 108 pages**

In this thesis, the issue which is closely followed by the world of science, geopolymers which contains open and closed porosity were performed. Working in the geopolymerisation method by using metakaolin powder was investigated by the method of production conditions suitable for the production of ceramic foam and has tried to be optimized. In the scope of this study, porous materials having >90% homogeneous distribution and changing either opened or closed type in terms of varying surfactants was successfully achieved. The amount of foaming agent, the type and amount of surfactant and the effects of temperature was observed as a process variable. Literature and experimental results were used to shed light on the formation of porosity mechanisms. At the end of the study the thermal behavior of materials was observed by using optical dilatometer, TG / DTA device and compressive strength values were measured. Thanks to dilatometer analysis, the usage of porous material up to 1000°C was eventually figured out.

**Keywords:** Geopolymer, Foam, Surfactant, Porosity

## TEŞEKKÜR

Bilimsel gelişimime olumlu katkılar sağlayan, her zaman güler yüzle yapıcı eleştirilerini benden esirgememiş olan, hem maddi hem manevi olarak kendi ayaklarım üzerinde durmamı sağlayan çok değerli danışmanım Prof. Dr. Ferhat Kara'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecim boyunca projemi destekleyen, hammadde ihtiyacımı karşılayan ve üniversite-sanayi işbirliği içerisinde tezimi gerçekleştirmeme ön ayak olan Kale Seramik Ar-Ge merkez müdürü Dr. Kağan Kayacı'ya teşekkürlerimi sunarım.

Hem yüksek lisansım hem de tez sürecim boyunca bana her zaman destek olan, değerli fikirlerini ve deneyimlerini benimle paylaşan, deney sürecinde yardımcı olan, yoluma ışık tutan ve aldığım kararlarda beni cesaretlendiren çok değerli hocam Dr. Ali Çelik'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım boyunca güler yüzünü ve pratik desteğini benden esirgemeyen Ar-Ge mühendisi Güneş KORÇ'a, değerli teknisyenimiz Seyfi Yamak'a, ve Alper Çınar'a teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca maddi manevi her konuda olduğu gibi tez sürecim boyunca da karşılaştığım tüm sıkıntılarda beni yalnız bırakmayan, her zaman destek olup beni cesaretlendiren biricik aileme; özellikle de biricik babacığım Ahmet DEMİR'e, kaybettiğim fakat ölene kadar varlığını hep yanımda hissedeceğim biricik anneciğim Mergül DEMİR'e ve canım kardeşim Caner DEMİR'e yürek dolusu teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite hayatımda olduğu gibi yüksek lisans sürecimde de beni yalnız bırakmayan, bana her konuda her zaman destek olan Recep KURTULUŞ'a yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Cansu DEMİR

Ocak, 2016

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Jeopolimer Nedir?.....	3
1.1.1. Jeopolimerlerin diğer yapı malzemelerine göre avantajları.....	4
1.1.2. Jeopolimer kimyası.....	5
1.1.3. Metakaolinit esaslı jeopolimerler.....	11
1.2. Jeopolimer Çamurunda Kullanılan Hammaddeler ve Görevleri.....	15
1.2.1. Sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) ve NaOH.....	15
1.2.2. Su.....	17
1.2.3. Sürfaktanlar.....	18
1.3. Jeopolimer Köpük Üretimi.....	25
1.3.1. Tanecikler yardımıyla kararlı köpük oluşturma.....	31
1.3.2. Emülsiyon filmi yardımıyla kararlı köpük oluşturma.....	36
1.3.3. Yağın köpürmeye ve birbiriyle bağlantılı kanallar oluşumuna olan etkisi.....	41
1.4. Gözenekli Jeopolimerlerin Kullanım Alanları.....	49
<b>2. AMAÇ VE ÖNEM.....</b>	<b>53</b>
2.1. Poroz Jeopolimer Malzemelerin Geliştirilmesi.....	53

<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>54</b>
3.1. Kullanılan Başlangıç Malzemeleri.....	54
3.2. Deneysel Çalışmalar.....	57
3.3. Deneysel Akış Şeması ve Yöntem.....	59
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>60</b>
4.1. Zeytinyağı Kullanarak Hazırlanan Köpük Numuneler.....	60
4.2. SDS Kullanarak Hazırlanan Köpük Numuneler.....	73
4.3. Hegzilamin Kullanarak Hazırlanan Köpük Numuneler.....	75
4.4. Isıl Analizler.....	81
4.5. Basma Mukavemeti ve Mikroyapı.....	90
<b>5. GENEL SONUÇLAR.....</b>	<b>94</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>98</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.	Farklı Si:Al oranına sahip jeopolimerlerdeki moleküler dizilimler.....	6
1.2.	Jeopolimer reaksiyonu mekanizması.....	9
1.3.	Gözenekli seramik üretim yöntemleri.....	18
1.4.	Kararsız gaz kabarcıklarının gösterdiği davranışlar.....	19
1.5.	Misel görüntüsü.....	20
1.6.	Misel oluşturan sürfaktanların konsantrasyonlarına göre fiziksel özellik değişimi.....	22
1.7.	Krafft noktasına göre sürfaktanın çözünürlüğü ve KMK değeri.....	23
1.8.	Sürfaktan parametresine göre sürfaktanın oluşturduğu yapı.....	25
1.9.	Gözenekli seramik üretim yöntemleri.....	27
1.10.	Köpük drenajı. Plato sınırı ve baloncukların arasında ince film oluşumu .....	28
1.11.	Birbirine temas eden iki gaz baloncuğunun birbirinden ayrı ve istikrarlı durmasını sağlayan basıncın aralarındaki uzaklığa (D) bağlı olarak gösterilmesi .....	29
1.12.	a) Kolloidal taneciklerin gaz-sıvı ara yüzeyine adsorblanarak oluşturduğu Pickering emülsiyon şeması b) Kolloidal taneciklerin gaz fazını içine hapsederek oluşturdukları kafes yapısı.....	32
1.13.	Hegzilaminin SiO <sub>2</sub> yüzeyine tutunması.....	33
1.14.	Hegzilaminin silika yüzeyine adsorbe olması.....	34
1.15.	HLB değeri ve sürfaktanların oluşturduğu emülsiyon sistemleri.....	38
1.16.	Bitkisel yağ kullanılarak hazırlanan jeopolimer çamurunun gözenek oluşturduğu reaksiyonların şematik gösterimi.....	39



1.17.	Colombo ve ark. yaptıkları deneysel çalışmalarının taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a) çiçek yağı ve peroksit birlikte b) yalnızca yağ c) yalnızca peroksit kullanmışlardır.....	40
1.18.	Sürfaktan ile çift tabaka film oluşumu.....	42
1.19.	Gözeneklerin açılma mekanizması.....	42
1.20.	Gibbs-Marangoni etkisi.....	43
1.21.	$\phi > 0,74$ değeri için RDH paketlenme.....	44
1.22.	Mikro emülsiyonlarda sıcaklık değişimlerinde oluşan multi fazlar ve delik oluşumu.....	45
1.23.	Maddelerin farklı sıcaklıklarda birbirleri içindeki çözünürlüğünü tanımlayan balık diyagramı.....	46
1.24.	O/W/O ve W/O/W emülsiyonlarının oluşumunun ve ara yüzeylerin deformasyonunun şematik gösterimi.....	47
1.25.	(a) Yüksek konsantrasyonlu bir emülsiyon sisteminin görüntüsü (b) termal dalgalanmalar ve faz değişimleri sonucunda emülsiyon filminde oluşan delikler (c) Delik oluşumunda ve deliğin büyümesinde etkin olan gerilmeler .....	48
1.26.	Termal dalgalanmalardan kaynaklı mikroyapıdaki değişiklikler.....	48
1.27.	Gözenek boyutlarına göre gözeneklerin sınıflandırılması, uygulama alanları ve üretim yöntemlerinin şematize edilmesi.....	51
3.1.	Kullanılan metakaolen tozuna ait X-Işınları analizi.....	54
4.1.	Sürfaktan kullanmadan %8,2 oranında peroksit içererek hazırlanan (soldaki resim) ve %7,4 peroksit ve %0,6 oranında zeytinyağı içeren numunelerin karşılaştırılma görüntüleri (sağdaki resim).....	61
4.2.	Kütlece %8,2 peroksitin %0,59 oranında zeytinyağı eklenmesi sonucu oluşan köpük.....	62

4.3.	Zeytinyağının sürfaktan olarak davranışı ve gözeneklerin açılma mekanizması.....	63
4.4.	Eşit miktarlarda yağ içeren numunelerin değişken peroksit miktarındaki gözenek yapısı.....	64
4.5.	Peroksit miktarına bağlı yoğunluk değişimi.....	64
4.6.	Yağ miktarına bağlı yoğunluk değişimi.....	66
4.7.	Sabit peroksit miktarında yağ miktarının değişmesinin yoğunluğa olan etkisi.....	66
4.8.	Peroksit miktarının değişmesinin gözenek yapılarına olan etkisi. Tüm numuneler kütlece % 1,5 peroksit içermekle birlikte a) %1,2 b)%2,4 c)%3,6 d)%4,8 e)%6 yağ içermektedir.....	67
4.9.	Yağ miktarına bağlı yoğunluk değişimi.....	68
4.10.	50°C’de jeopolimerleştirilen numunelerin peroksit miktarının değişimine göre farklı mikroyapı özellikleri. Tüm numuneler kütlece %0,5 yağ içermekle birlikte a) %1.5 b)%1.9 c)%4.5 d)%5,2 peroksit içermektedir.....	69
4.11.	50°C’de peroksit miktarına bağlı yoğunluk değişimi.....	70
4.12.	50°C ve 80°C’de hazırlanan numunelerin mikroyapılarının karşılaştırılması. a) ve b) %0,3 yağ %0,4 peroksit içermekte ve a) 50°C’de b)80°C’de üretilmiştir. c) ve d) %0,3 yağ %0,8 peroksit içermekte ve c) 50°C’de d)80°C’de üretilmiştir.....	71
4.13.	Bome dereceleri farklı olan sodyum silikatlarla hazırlanan aynı kompozisyonların mikroyapı görüntüleri a)Bome 42 b)Bome 30.....	72
4.14.	SDS kullanarak hazırlanan numunelerin görüntüleri. Tüm numuneler kütlece %2 SDS ve a)%1,5 b)%3 c)%4,5 d)%6 oranında peroksit içermektedir.....	74

<b>4.15.</b>	SDS ile hazırlanan numunelerdeki peroksit miktarının değişimine bağlı yoğunluk değişim grafiği.....	74
<b>4.16.</b>	80°C ve oda sıcaklığında hazırlanan farklı sıcaklıklardaki gözenek yapıları. Tüm numuneler kütlece %4,5 peroksit ve a) %8 b)%9 c)%1 oranında hegzilamin içermektedir.....	76
<b>4.17.</b>	Hegzilaminin peroksitten önce (a) ve sonra (b) katılmasının gözenek oluşumuna etkisi.....	78
<b>4.18.</b>	Hegzilamin miktarının köpürme üzerine etkisi. Tüm numuneler kütlece % 6,8 peroksit ve a) hegzilamin kullanılmadan b) %0,7 c)%0,8 d)%0,85 hegzilamin içermektedir.....	79
<b>4.19.</b>	Peroksit miktarının köpürme üzerine etkisi. Tüm numuneler kütlece %0,7 hegzilamin ve a)%5 b)%6 c)%7 d)%8 oranında peroksit içermektedir.....	81
<b>4.20.</b>	Poroz jeopolimer malzeme için TG/DTA analizi sonuçları.....	83
<b>4.21.</b>	Poroz jeopolimerin optik dilatometre analizi.....	85
<b>4.22.</b>	Poroz olmayan jeopolimerin optik dilatometre analizi.....	86
<b>4.23.</b>	Farklı sıcaklıklarda pişirilen numunelerin üstten ve yandan görünüşleri...88	
<b>4.24.</b>	Farklı sıcaklıklarda kürlenmiş jeopolimer köpüklerin basma dayanımı.....	92
<b>4.25.</b>	a) Isıl işlem görmemiş numuneye ait 100X büyütme b) 1000°C'de pişirilmiş numuneye ait 100X büyütme c) 1000°C'de pişirilmiş numuneye ait 5000X büyütme ve boyun oluşumunun gözlenmesi.....	94

## ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1.	Jeopolimerizasyon için kullanılması gereken oksit oranları.....	11
1.2.	Sümfaktanların HLB değerleri ve uygulama alanları.....	37
3.1.	Sodyum silikatın kimyasal analizi.....	55
3.2.	Metakaolen tozunun kimyasal analizi.....	56
3.3.	Açık gözenekli numune hazırlanması sırasında kullanılan reçete.....	58
3.4.	Kapalı gözenekli numune hazırlanması sırasında kullanılan reçete.....	58
4.1.	Peroksit miktarının yoğunluk üzerinde etkisi.....	63
4.2.	Yağ miktarının yoğunluk üzerinde etkisi.....	65
4.3.	Yağ miktarının yoğunluk üzerinde etkisi.....	66
4.4.	Peroksit miktarına bağlı yoğunluk değişimini gözlemek için 50°C’de hazırlanan kompozisyonlar.....	68
4.5.	Sıcaklığın köpük oluşumu üzerindeki etkisini gözlemek amacıyla hazırlanan kompozisyon bilgileri.....	71
4.6.	Bome değeri farklı olan sodyum silikatlara ait analiz bilgileri.....	72
4.7.	SDS kullanarak hazırlanan numunelere ait içerik ve özellikler.....	73
4.8.	Oda sıcaklığında ve 80°C’de hazırlanan numunelerin reçeteleri ve yoğunluk, ısı iletkenliği bilgileri.....	77
4.9.	Hegzilamin miktarının köpürme üzerine etkisi.....	78
4.10	Peroksit miktarının köpürme üzerine etkisi.....	80
4.11.	Farklı sıcaklıklarda kürlenmiş numunenin yoğunluk ve ısı iletkenlik değerleri.....	90
4.12.	Farklı sıcaklıklarda kürlenmiş numunelere ait basma mukavemeti değerleri.....	92

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

°C	:	Santigrad derece sıcaklık birimi
CPP	:	Kritik paketlenme parametresi
Cs	:	Süfaktan çözünürlüğü
DTA	:	Diferansiyel termal analiz
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	:	Hidrojen peroksit
HLB	:	Hidrofilik lipofilik denge
KMK	:	Kritik paketlenme parametresi
MAS-NMR	:	Kütle Nükleer Manyetik Rezonans
Me	:	Metil grubu
MK750	:	750°C fırınlanmış kaolinit kili; metakaolonit
NaOH	:	Sodyum hidroksit
O/W	:	Su içinde yağ emülsiyonu
O/W/O	:	Yağ içinde su, su içinde yağ emülsiyonu
pH	:	Asitlik ya da bazlık derecesini gösteren ölçü birimi
PIT	:	Faz dönüşüm sıcaklığı
SDS	:	Sodyum dodesil sülfat
SP	:	Süfaktan parametresi
TG	:	Termogravimetrik analiz
W/O	:	Yağ içinde su emülsiyonu
W/O/W	:	Su içinde yağ, yağ içinde su emülsiyonu
XRD	:	X-ışınları kırınımı
XRF	:	X-ışını floresans

## 1. GİRİŞ

Jeopolimerler, geliştirilmiş ileri teknoloji kompozitler ve seramik uygulamalar için döküm taş formunda pek çok potansiyel kullanım alanı olan sentetik alumina silikat malzemelerdir.

Jeopolimerizasyon prosesi uçucu kül, kömür cürufu, yüksek fırın cürufu, silis dumanı gibi endüstriyel atık, volkanik tuf, metakaolinit gibi dehidrasyona uğramış alumino-silikat yapıdaki toprak katımlarla alkali silikat ve alkali tuzların düşük ısıda tepkimeye girmesi ile başlamaktadır. Jeopolimer üretimi, temel olarak amorf kil ve benzeri malzemeler kullanılarak polimerize silikat veya alüminosilikat içeren bileşiklerin alkali ortamda sentezlenmesi yöntemine dayanmaktadır. Üretim esnasında yüksek sıcaklıklara çıkıp, hammaddelerin ergitilmesi söz konusu değildir. Bu sebepten jeopolimerleşme işlemi bir füzyon sinterleme ya da ergitme işlemi değil polimerleşme sürecidir. Bu özelliğinden dolayı yakıt tüketimi ve CO<sub>2</sub> emisyonu açısından avantajlıdır.

Elde edilecek ürünün istenilen amaca uygun fiziksel özelliklerini sağlaması; katı hammadde kompozisyonu, ilgili kimyasalların gerekli molar oranlarda karıştırılarak tepkimeye sokulması, uygulanan ısı kuru ya da kalsinasyon işlemi ısısı ve süresine bağlı olarak değişkenlik gösteren molekül yapısına bağlıdır.

Jeopolimerler göstermiş oldukları mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleriyle; prefabrik yapı endüstrisi, taşıyıcı ve taşıyıcı olmayan yapı malzemeleri, heykeltçilik ve süsleme sanatları, beton esaslı yol kaplamaları, zemin iyileştirme, zehirli ve nükleer atıkların depolanması, refrakter seramik malzeme üretimi, ağır iklim şartlarına ve yangına dayanıklı duvar kaplaması üretimi, güçlendirme, tarihsel yapıların taşıyıcı sistemlerinin restorasyonu, uçak ve yarış arabası endüstrisi ve nükleer santrallerde kullanılabilir. Bu malzemeler gözenekli olarak üretildiklerinde ise ısı yalıtım malzemesi, ultra makro ve nano filtreleme görevleri, absorplama işlemleri, katalizleme işlemleri, sensör uygulamaları için kullanılabilir.

Teknolojide birçok uygulama potansiyeli olan gözenekli jeopolimerlerin kararlı por yapısında retilbilirliğinin araştırılması bu tez çalışmasının başlıca amacı olmuştur.

## 1.1. Jeopolimer Nedir?

1970'li yıllarda Fransa şehirlerindeki özellikle ahşap ve çelik yapı binalarda yangınların artması yeni kaplama malzemelerinin keşfini gerektirmiştir. Binaların genellikle kapı ve pencerelerde kullanılan Poli –Vinil- Klorür ve yalıtım da kullanılan Poli Üretan gibi polimerlerin yapısında bulunan petrol türevi monomerlerin yanmazlık özelliği göstermesi mümkün değildir [1]. Yanmazlık özelliği ancak minerallerde bulunur. Silisyum (Si), organik kimyanın ana elementlerinden olan karbon (C) elementi ile periyodik çizelgede atom özellikleri itibarı ile aynı grupta bulunmakla beraber bir alt periyottadır. Bu durum ametal olan karbondan farklı olarak silisyum elementinin metaloid özellikleri olduğunu gösterir. Metaloidler kimyasal olarak ametal gibi davranmakla birlikte yarı iletkenlikleri yönüyle metal özellikte gösterirler [2].

Bir metaloid ve 4 elektronunu verme eğiliminde olan bir katyon olan silisyumun iyonizasyon enerjisi de karbona nazaran daha düşüktür. Bundan dolayı Si'un oksijen ve diğer elementlerle kurduğu bileşikler daha kararlı davranmaktadır. Bu da daha sıkı kristalize ve yanıcılığı az olan malzeme yapısını sağlayacaktır. Ayrıca başka element ve bileşiklerin silikatlarla ( $\text{SiO}_2$ ) kovalent bağlı polimerler oluşturmasıyla üç boyutlu yarı kristal amorf yapıda basınç ve yanma dayanımı yüksek malzemeler elde edilebilmektedir. Buradan yola çıkılarak, silika moleküllerinin zincir bağlarından oluşmuş silokson ya da silikat moleküllerinin ( $\text{AlO}_4$ ) aluminat molekülleri ile oksijen atomu elektronlarını paylaşması ile elde edilen polisialatların keşfi ile jeopolimer kimyasının temelleri atılmıştır [1].

Jeopolimer göstermiş olduğu mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleriyle; prefabrik yapı endüstrisi, taşıyıcı ve taşıyıcı olmayan yapı malzemeleri, heykelcilik ve süsleme sanatları, beton esaslı yol kaplamaları, zemin iyileştirme, zehirli ve nükleer atıkların depolanması, refrakter seramik malzeme üretimi, ağır iklim şartlarına ve yangına dayanıklı duvar kaplaması üretimi, güçlendirme, tarihsel yapıların taşıyıcı sistemlerinin restorasyonu, uçak ve yarış arabası endüstrisi ve nükleer santrallerde kullanılabilir. Kullanılan teknolojinin gelişmişlik düzeyine, seçilen kimyasal oranlara göre ve toprak esaslı hammadde



de yapılan fiziksel iyileştirmelerle jeopolimere pek çok seramik malzeme de olduğu gibi istenilen fiziksel özellikler kazandırılabilir [1].

### 1.1.1. Jeopolimerlerin diğer yapı malzemelerine göre avantajları

- **Bol hammadde kaynakları:** Jeopolimerler alkali çözeltide çözünen silikat veya alüminalı silikat kaynaklarından oluşur. Bunlara örnek olarak yüksek fırın cürufu, termik santral uçucu külü ve taban külleri ile metakaolen verilebilir [3].
- **Enerji tasarrufu ve çevre korunumu:** Tuğla üretimi için gerekli fırın sıcaklıkları 900-1300°C arasındadır. Gaz beton üretiminde ise otoklav kullanılmakta ve yüksek enerji maliyetleri oluşmaktadır. Çimento üretimi için fırın sıcaklığının 1450°C'ye ulaşması gerekmektedir. Jeopolimerler oda sıcaklığında üretilmektedirler. Dolayısıyla jeopolimerler hem önemli miktarda enerji tasarrufu sağlamakta hem de CO<sub>2</sub> emisyonunu azaltmaktadır [3].
- **Basit hazırlama yöntemi:** Jeopolimerler alümina silikat reaktif malzemeler ile kuvvetli alkali çözeltiler karıştırılarak üretilmektedir [3].
- **Yüksek hacim stabilitesi:** Jeopolimerlerin Portland çimentosuna göre %80 daha düşük rötre değerleri vardır [3].
- **Kısa sürede dayanım kazanımı:** Jeopolimerler, prizın ilk 4 saatinde son basınç dayanımının %70'ini kazanabilirler [3].
- **Dış etkilere dayanıklılık:** Jeopolimerli beton, harç veya yapı malzemeleri, çok fazla kayıp olmadan binlerce yıl dış etkilere dayanabildikleri belirtilmektedir [3].
- **Yüksek ısı yalıtımı:** Jeopolimerlerin ısı iletkenlik katsayıları düşüktür (W/mK=0.2) ve çimento ile üretilen yapı malzemelerine (2000-2500 kg/m<sup>3</sup>) göre oldukça hafiftirler (500-600 kg/m<sup>3</sup>) [4].
- **Yüksek yangın direnci:** Jeopolimerler yangında oluşan yüksek sıcaklıkları uzun bir süre arka yüzeylerine geçirmeyerek yangın etkisini geciktirirler ve basınç dayanımlarını büyük ölçüde korurlar [5].

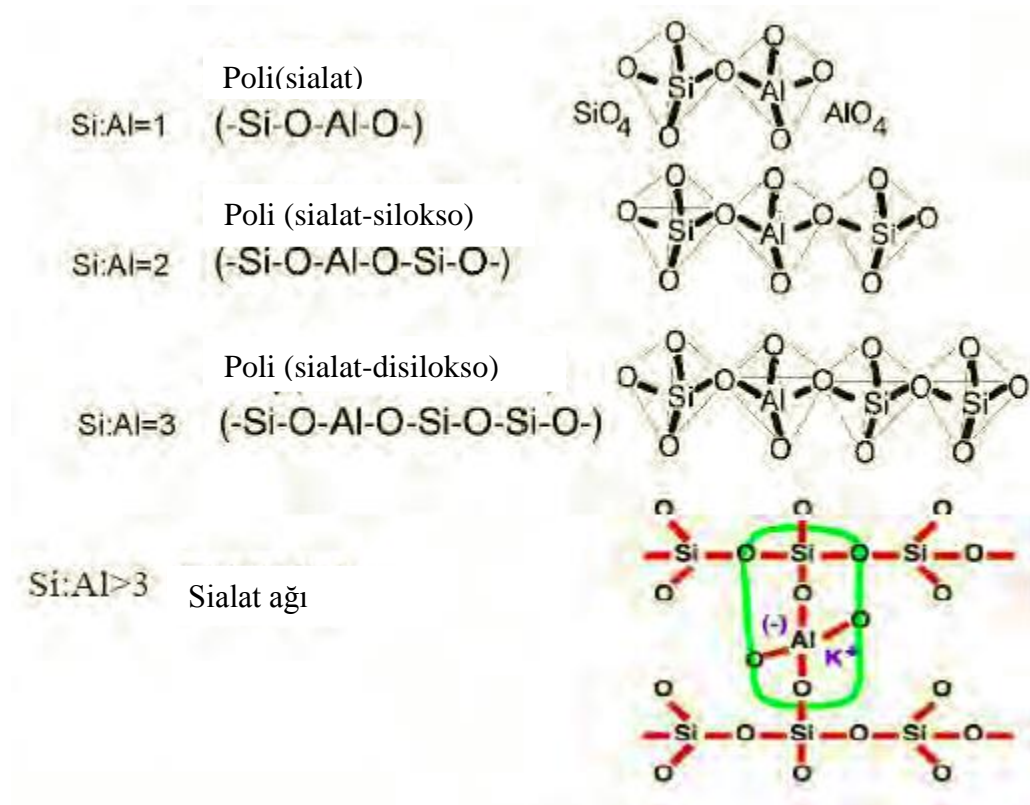
### 1.1.2. Jeopolimer kimyası

Jeopolimerizasyon prosesi uçucu kül kömür cürufu, yüksek fırın cürufu, silis dumani gibi endüstriyel atık, volkanik tuf, ufalanmış doğal başkalaşım kayalar ya da 750 °C da kalsine edilmiş kaolinit kili (metakaolinit) gibi dehidrasyona uğramış alumino-silikat yapıdaki toprak katımlarla, alkali silikat ve alkali tuzların düşük ısıda tepkimeye girmesi ile başlar. Elde edilecek ürünün istenilen amaca uygun fiziksel özelliklerini sağlaması; katı hammadde kompozisyonu, ilgili kimyasalların gerekli molar oranlarda karıştırılarak tepkimeye sokulması, uygulanan ısıl kür ya da kalsinasyon işlemi ısısı ve süresine bağlı olarak değişkenlik gösteren molekül yapısına bağlıdır [1]. Seramik malzeme üretiminde de uygulandığı gibi hammaddeye uygulanan kalsinasyon işlemi; boşluk suyunun ve karbonlu bileşiklerin ayrışmasını sağlamakta ve kompozisyon içerisindeki mineral element ve bileşiklerin enerji düzeyinin yükselmesi ile daha kolay iyonize olmalarını sağlamakta böylece üretilecek ürünün reolojik özelliklerini iyileştirmektedir [6].

Jeopolimerler, polikondenzasyon sonucu oluşan termoset polimer yapısına sahiptir. Jeopolimerizasyon yüksek alkali ortamda moleküllerin çözünme, taşınma, yönelme ve polikondenzasyon (çoklu yoğunlaşma) hareketlerini kapsayan bir ekzotermik kimyasal süreçtir. Polikondenzasyon, çeşitli ısı ve kimyasal etki ile monomerler arasındaki bağların değişmesi ve moleküller içindeki atomların enerji düzeylerinin değişmesi ile gerçekleşir [6]. Jeopolimer, organik kimya ürünü polimerlerden farklı olarak karbon elementi yerine kuvars içerisindeki silisyum moleküllerinin yüksek pH'lı alkali ortamda, alüminatlarla polikondenzasyona uğraması ile oluşur [7]. Oda sıcaklığında başlayan jeopolimer reaksiyonu istenilen karışım sağlandıktan sonra 40–100 °C sıcaklıklarda etüv ya da buhar odasında ısıl işleme tabi tutularak, polimerizasyon süreci uzatılır. Böylece üretilmek istenilen jeopolimer malzeme özellikleri de iyileştirilmiş olur [8].

Jeopolimer metodu ile yapılan tüm üretimlerde molekül yapısını belirleyici olan jeolojik toprak kaynak ve aktifleştirici alkali silikatların toplam Si:Al molar oranıdır [1]. Bu oranın 1 olduğu sistemlerde tuğla, seramik sektörü için ürünler ve

yangından koruyucu ürünler elde edilebilir. Bu oran 2 olduğunda jeopolimer çimento ve betonu sentezlenebildiği gibi biraz daha ileri teknoloji ile radyoaktif atıkların istiflenmesi için gerekli yapılar üretilebilmektedir. Si: Al oranının 3 olduğu durumlarda akışkan polimerik karakter biraz daha artmakta fırın kaplamaları cam fiber yangından koruyucu kaplamalar ve gelişmiş teknolojiler için 1000°C dayanabilen malzemeler üretilebilmektedir. Si:Al oranı 3 ün üzerine çıktığında dolgu malzemesi köpükler üretilebilir. Si:Al>15 olduğunda 2 boyutlu moleküler ağ yapısında jeopolimer pastası oluşmakta ve bu yapı savaş uçaklarında kullanılabilir nano kompozit yangın ve ısı dayanımı yüksek malzemelerin üretiminde kullanılabilir [1]. Si:Al mol oranlarının farklı olduğu durumlardaki zincir yapısı Şekil 1.1’de gösterilmektedir [1].



Şekil 1.1. Farklı Si:Al oranına sahip jeopolimerlerdeki moleküler dizilimler [1]

Jeopolimerizasyon süreci ekzotermiktir. Bu süreçte su moleküllerinin dehidratasyonu jeopolimer polikondensasyonunda önemli bir reaksiyondur. Kullanılan temel hammadde mineral kompozisyonu, tane boyutu, her malzemede

olduğu gibi jeopolimerik ürünlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Bazı malzemelerden basınç dayanım özelliği olmayan zayıf yapılı karışımlar elde edilir. Fakat uygun oranlarda Al-Si bileşiiği bulunduran ve serbest kalsiyumun düşük olduğu mineral kompozisyondaki uçucu küllerle (F tipi uçucu kül) ya da 750°C' de kalsine edilmiş metakaolinit (MK750) gibi ham maddelerle yüksek dayanım ve dayanıklılık özellikleri olan malzemeler elde edilebilmektedir. Fırınlanmamış kaolin kili ise daha düşük basınç dayanımı vermektedir [9]. Aynı zamanda yalnızca yüksek alumina içeren kaolinit ağırlıklı bir karışımın zayıf malzeme özellikleri göstereceği söylenmektedir [10].

Oluşan malzemenin mukavemet değerinin belli bir seviyede olması, kullanılan malzemenin puzolonik aktivite değerine bağlıdır. Puzolonik aktivite, belirli bir süreç içerisinde suyun varlığında malzemenin  $Ca^{+2}$  ya da  $Ca(OH)_2$  ile reaksiyona girebilmesinin bir ölçüsüdür. Bir puzolan, kendi içinde, ince olarak bölünmüş biçim içinde ve su varlığında, çimento özelliklere sahip bileşikler oluşturmak için normal sıcaklıkta kalsiyum hidroksit ile kimyasal olarak reaksiyona giren çimento içeriğine sahip olan silisli veya silisli alüminyumlu malzemedir. Bu malzemeler genel olarak; uçucu kül, metakaolen, silis dumanı, pirinç kabuğu külüolarak bilinmektedir [11]. Puzolonik aktivite değeri iki özelliğe bağlıdır: Puzolanik etki reaktivite için gerekli kalsiyum hidroksit miktarı ve reaksiyona girme hızı. Reaksiyona girebilir durumda kalsiyum hidroksit miktarı, kullanılan puzolonik ham maddenin cinsine,  $SiO_2$  miktarına,  $Ca(OH)_2$ /puzolanik hammadde oranına bağlı olarak değişir. Reaksiyon hızı ise fiziksel özelliklere bağlıdır. Bunlar; puzolanik malzemenin yüzey alanı, katı/sıvı oranı ve sıcaklıktır [12]. Amorf silikanın su ile temas etmesi halinde, alkali sıvı içinde çözünür ve  $Ca^{+2}$  iyonları ile reaksiyona girer ve çimento hidrasyon reaksiyonunda da olduğu gibi hidrate edilmiş kalsiyum silikat oluşur [13].

Jeopolimer kimyasal mekanizması ve tepkime entalpi değerleri tam olarak tanımlanamamakla birlikte, metakaolinit içerisindeki silisyumlu alüminyumlu oksit parçacıkların üç boyutlu tetrahedral bağlı termoset polimer mikro moleküler yapıyı oluşturmasıyla elde edilen yarı camsı-amorf, seramiksi yapı oluşmaktadır. Tepkime termo-kinematiğinin incelenmesi ile istenilen malzeme özelliklerinin jeopolimere kazandırılması mümkündür. Alkali tuzlar içinde bulunan Na, K, Ca

gibi alkali metallerin elektron vererek Si ve Al' un oksijen atomlarını paylaşarak kimyasal bağ kurmasını sağlar. Böylece Si-O-Al moleküllerinden oluşan sialat adı verilen alkali silikon okso-alüminat yapı oluşmaktadır. Polimer bağ yapısının oksijenli dizilişinin sıklık düzeyine ve elementlere göre sialat (Si-O-Al-O-), polisialat silokso ya da polisialat di silokso oluşmaktadır. Sialat yapısı  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  molekülleri arasında tüm oksijen atomlarının tetrahedral bağlar kurması ile oluşur [14]. Jeopolimer tepkimesindeki ham madde ve alkali çözelti içindeki sialat ve alüminatın Si/Al molar oranı oluşacak kristal yapıyı, dolayısıyla malzeme özelliklerini etkiler [1]. Polisialatlar biraz daha kristal yapıda iken polisialat silokso daha amorf yapıdadır. Polisialat yapıyı veren genel formül ise aşağıdaki gibidir:



M: katyon (Na, K gibi),

n: polikondensasyon sayısı,

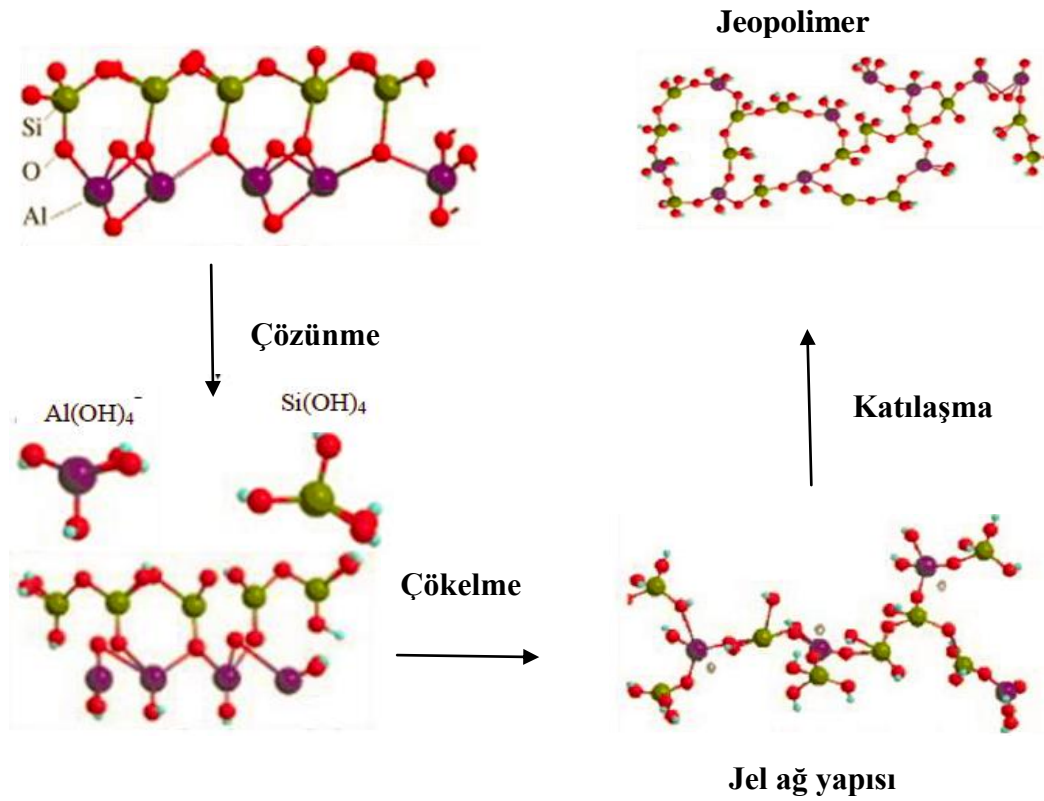
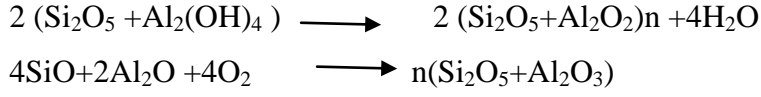
z: üç boyutlu polikondensasyon ağ yapı tekrar sayısıdır.

Joseph Davidovits'in tanımladığı jeopolimer tepkimesine giren ve oluşan molekül grupları şu şekildedir:

- Si-O-Si-O-silokso, poli(silokso) (camsuyu alkali-silikatlar) bağlayıcılık kazandırıcı hammadde
- Si-O-Al-O- sialat, poli(sialat)
- Si-O-Al-O-Si-O- sialat-silokso, poli(sialat-silokso)
- Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- sialat-disilokso, poli(sialat-disilokso)
- P-O-P-O- fosfat, poli(fosfat)
- P-O-Si-O-Al-O-P-O- fosfo-sialat, poli(fosfo-sialat)
- (R)-Si-O-Si-O-(R) organo-silokso, poli-silikon [15].

Jeopolimer ekzotermik reaksiyonu üç boyutlu oligomer makro moleküler yapıyı oluşturacak şekilde sürer. Alümino silikat hidratların ısıtılması ile hidroksil iyonları su oluşturacak şekilde ayrışır ve böylece polimerik Si-O-Al bağları

oluşur. Jeopolimerin yoğuşma polikondensasyon ile oluşumu ise şu şekilde gerçekleşir (Şekil 1.2) [6]:



**Şekil 1.2.** Jeopolimer reaksiyonu mekanizması [18]

Buhar fazında gerçekleşen bu reaksiyon ve önceki reaksiyon ham maddeye uygulanan ön ısıtma ve 100 °C'ye kadar olan ısıtma işlemlerinin, jeopolimer reaksiyonlarını hızlandırdığını ve reaksiyona giren alumino silikat miktarını arttırdığını göstermektedir. Yoğuşmuş silika dumanı ( $\text{SiO}_2$ ) ve korundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) jeopolimer tepkimesine yatkın bileşiklerdir. Jeopolimer prosesi bu alumino-silikat oksitlerin alkali hidroksit tuzlarda çözünmesi ile başlar. Kullanılan jeolojik kaynak malzemenin tane boyutunun küçük olması ile Al ve Si'lu moleküllerin

çözünümlük düzeyi tepkimeyi etkilemektedir [16]. Alümino silikat jel çözeltinin oluşum süreci ham maddelere uygulanan kür sıcaklık ve süresine bağlıdır [17].

Jeopolimerin fiziksel özellikleri kullanılan ham maddedeki Al-Si oranlarına göre değişiklik gösterir. İstenilen fiziksel dayanıklılık ve dayanım özelliklerini kazandırmak için ham maddenin kimyasal özelliklerini iyi tespit ederek istenilen özellikleri sağlayacak karışımlar oluşturulabilir [15].

Tanımlanmış 9 tip jeopolimer malzeme mevcuttur. Bu malzemeler aşağıda verilmiştir:

- Camsuyu esaslı jeopolimer, polisiloksonat (Si: Al=1:0)
- Kaolin hidrosodalit esaslı jeopolimer, polisialat (Si: Al=1:1)
- Metakaolinit esaslı jeopolimer, poli(sialat-silokso) (Si: Al=2:1)
- Kalsiyum esaslı jeopolimer, (Ca, K, Na)-sialat, (Si: Al=1, 2, 3)
- Kayaç esaslı jeopolimer, poli(sialat-multisilokso) ( $1 < \text{Si: Al} < 5$ )
- Silika- esaslı jeopolimer, sialat ve silokso bağlı poli(siloksonat) (Si: Al>5)
- Uçucu kül esaslı jeopolimer
- Fosfat esaslı jeopolimer
- Organik maden esaslı jeopolimer [15].

Jeopolimer malzemelerin mekanik özellikleri ve genleşme değerleri kürlenme sıcaklığı,  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$  oranlarından çok Si ve Al elementlerinin dizilişinden etkilenmektedir. Si/Al oranı mikroyapı üzerinde etkili olduğundan dolayı mekanik ve termal özelliklerinin belirlenmesinde de büyük rol oynamaktadır [18].

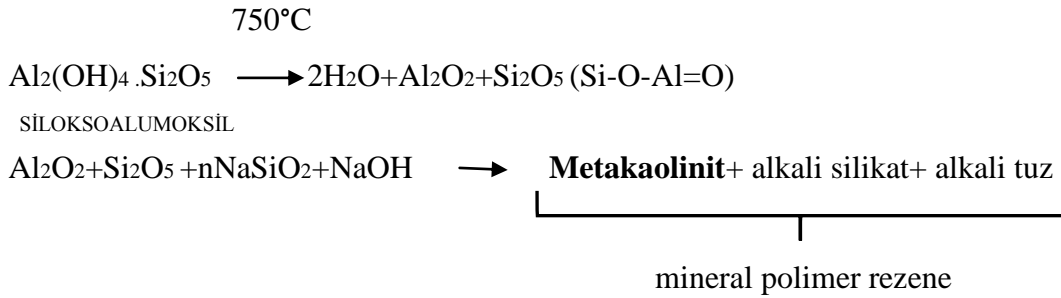
Na,K jeopolimerlerinin oluşabilmesi için bilinmesi gereken oksit oranları vardır. Oksit oranları Çizelge 1.1’de verilen oksit oranları aralığında bulunmalıdır [1].

**Çizelge 1.1.** Jeopolimerizasyon için kullanılması gereken oksit oranları [1]

$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	0,20-0,28
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,5-4,5
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$	11-17,5
$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,8-1,20

### 1.1.3. Metakaolinit esaslı jeopolimerler

Kaolinit 750 °C sıcaklıkta kalsine edildiğinde dehidroksilasyona uğrar ve su molekülleri ayrıştığında alumina silikat oksitler elde edilir. Bu yapı metakaolinit ya da kandoksi MK 750 olarak adlandırılmaktadır.



Metakaolen tanecik büyüklüğü kaolinit killerinden daha yüksektir. Bu durum kalsinasyon etkisiyle kaolen taneciklerinin genişlemesinden kaynaklanmaktadır [19]. Metakaolinit molekül bağ yapısı dehidratasyon sonrası kaolinden farklı ve daha kararlı bir Al-O-Si bağ yapısıdır. Dehidratasyon sonrasında metakaolin içerisinde oluşan Van-der Waals kuvvetlerine bağlı olarak 4–5 ve 6 koordinatlı alüminyum bağları oluşmaktadır. Bir metakaolinit örneğinde her üç bağ yapısına da rastlanılmaktadır. İki Si-O-Al dizilimi arasında tek kovalent bağlı bileşik oluşmuşsa 5 koordinatlı; iki komşu Al-O-Si diziliminin ikisi de kovalent bağlı bileşik oluşturmuşsa, 4 koordinatlı; hidroksil iyonlarının bir kısmı dehidroksilasyona uğramamışsa alüminyum 6 koordinatlı bağ yapmaktadır. Bağ yapısı hakkındaki bilgiler MAS-NMR ışın deneyleri ile elde edilmektedir [1].



Metakaolinit esaslı jeopolimer sentezi ile yüzey sertliği yüksek olan ürünler, ısı dayanımı yüksek malzemeler, yüzey pürüzsüzlüğünün önemli olduğu sanatsal seramik ürünler elde edilebilmektedir [1].

Metakaolinit ile üretilen jeopolimerin priz alma süresi  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  molar oranı ile ilişkilendirilmektedir. 80 °C'deki sentezde 1.23 oranında 1 saatte priz alırken, bu oran 2'yi geçtiğinde uygun sertliğe 4 saatte ulaşılmaktadır [1].

#### **1.1.4. Alkali silikatlar (Siloksonat-Camsuyu) (Si:Al=1:0)**

Ürün sınıflandırmasında  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  molar oranı belirleyicidir. Molar oranın 0,5 olduğu sodyum ortosilikat  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  formülüne sahip iken, molar oranın 2 olduğu sodyum disilikat ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) genellikle yoğun üretilen ticari bileşiktir. Jeopolimer çalışmalarında kullanılan sodyum metasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) molar oranı 1'dir [6].

#### **1.1.5. Kaolinit/ Hidrosodalit esaslı jeopolimerler Si: Al=1**

Kaolinit içerisindeki alüminyum ve silisyum oksit kompozisyonu önemlidir. A tipi (% 94 kaolinit, % 6 kuvars ve muskovit) ve B tipi (% 92 kaolinit, % 8 montmorillonit, anastaz ve kuartz) kaolindeki % 45 düzeyindeki  $\text{SiO}_2$  ve % 45 düzeyindeki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jeopolimer reaksiyonu için gerekli içeriği sağlamaktadır. Aynı sebeple metakaolinit esaslı jeopolimer üretiminde de A ve B tipi kaolin tercih edilmektedir. Ancak kaolinit kili alkali tuzlarla kararlı reaksiyonlar vermemektedir [1].

#### **1.1.6. Kalsiyum esaslı jeopolimerler (Si:Al=1-3)**

Kalsiyum esaslı jeopolimerlerin Si:Al oranı 3'tür. Bu tür malzemeler genellikle radyoaktif atık kararlılığı için kullanılmaktadır [20]. Kireç ve kil esaslı malzemelerin karıştırılarak oluşturulurlar [21]. Bu tür malzemelerde metakaolinit ile kirecin reaksiyonundan oluşan jeopolimerin hidratasyona uğramış gehlenit fazı olduğu söylenmiştir. Gehlenit jeopolimer terminolojisine göre kalsiyum alumino-

sialat olarak adlandırılmaktadır. Formülü ise  $Ca_2(Al_2SiO_7, nH_2O)$  şeklindedir. Ca-(Al-O-Si-O-Al-O)-Ca bağ yapısı oluşmaktadır [1].

Kalsiyum esaslı jeopolimer reaksiyonu Al-O ve Si-O moleküllerinin çökeltme ve karıştırma ile yeniden reaksiyona girme davranışıyla sürmektedir. Kalsiyumun suda çözünürlüğü azdır. Bu sebepten jeopolimerizasyon reaksiyonu yavaş ilerler ve oluşan ürünün erken dayanımı düşüktür [6].

#### **1.1.7. Kayaç esaslı jeopolimerler ( Si: Al=1–5) ( Polisialatmultisilokso)**

Doğal jeolojik oluşumlu kil kayaçlar geçirimsizliklerinin yüksek olması yönü ile radyoaktif atık depolama sistemlerinde kullanıma uygundur [20].

Çeşitli feldispat kayaçlar ve kuvarsın etkileştirilmesinden üretilen jeopolimer radyoaktif nükleotid eşlenik ve eşlenik olmayan çözeltileri radyoaktif sızıntıyı önleyici özellikte depolama amacıyla kullanılabilirler. Eşlenik çözünme iyonik bağ yapısına bağlı iken eşlenik olmayan çözeltilerde feldispat içindeki alüminyum oksitlerle kuvars içindeki silikatlar pH düzeyine bağlı olarak etkileşmekte ve sulu ortamda orto-siklo-sialat-disilokso hidratı oluşturmaktadırlar. Radyoaktif elementler jeopolimer monomerlerinin çerçeve yapısında hapsolmektedir. Böylece uzun süre radyoaktif sızıntı ya da ısınma oluşmamaktadır [20].

#### **1.1.8. Silis ve silika dumanı esaslı jeopolimerler (Silokso-Siloksonat Bağı), (Si: Al>5)**

Silis dumanının çimentolu beton içinde filler ve puzolan olarak kullanımı mevcuttur.  $SiO_2$  mükemmel bir puzolan malzemedir. Jeopolimer sentezinde ise silis dumanı, NaOH ve KOH gibi alkali sodyum ve potasyum hidroksitleri ile oldukça kolay aktifleştirilebilen bir kaynaktır. Çözünür silikat ve siloksonatlar içindeki silis partikülleri nano jeopolimer üretimini sağlamaktadır. Oluşan nano polisilanol jeopolimer ile ısı ve yangın dayanımı yüksek paslanmaz çelik boyaları üretilebileceği gibi, yüksek ısı direnci olan seramik malzemeler de üretilebilir [1].

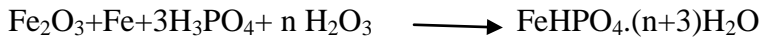
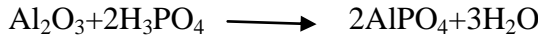
### 1.1.9. Uçucu kül esaslı jeopolimer

Uçucu kül termik santral bacalarından elde edilmiş, içi boş, küresel tanecik yapılı bir atık malzemedir. Uçucu kül tanecikleri amorf camsı yapıda mullit, hematit, magnetit, kuvars gibi kristaller içermektedir [22].

Uçucu külün jeopolimerik üretimlerde kullanımını teşvik eden durum, özellikle F tipi uçucu küllerin içerdiği yüksek  $Al_2O_3$  (alümina) ve  $SiO_2$  (silika) kompozisyonudur. Baca ısısının  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  ve üstüne çıktığı santrallerde oluşan içi boş ince küresel yapıdaki ve camsılığın yüksek olduğu uçucu küller jeopolimer sentezi için kullanışlıdır. Uçucu kül puzolan olarak kullanıldığında, hidrasyon enerjisini dengeleyerek içinde bulundurduğu silika ile bağlayıcı kalsiyum silikat hidrat oluşum oranını arttırmakta, alkali agrega reaksiyonunu önlemekte ve hacimsel tokluk sağlamaktadır [6].

### 1.1.10. Fosfat esaslı jeopolimerler

Diğer jeopolimer sentezlerinden farklı olarak fosfat esaslı jeopolimer düşük pH'lı ortamda iki veya üç değerlikli bir metal oksitin  $H_3PO_4$  (ortofosforik asit) içinde asit baz reaksiyonları vermesi ile sentezlenmektedir [23].



Orto fosforik asit canlı kemiklerinin fırınlanması ve sülfirik asit ile reaksiyona sokulması ile üretilmektedir. Fosforik asit zincir yapısı polisialat zincir yapısı ile benzeşmektedir. Fosforik asit tuzları alkali silikatların sertleştirilmesinde kullanılmaktadır. Fosfo siloksonat jeopolimeri Si-O-P-O-Si zincir bağı asit ortamda gerçekleşmektedir [6].

Fosfat esaslı jeopolimer diş protez harcı üretiminde yapı malzemesi üretiminde kullanıldığı gibi en önemli kullanım alanlarından biri de radyoaktif atık depolama işleminde kullanılmasıdır. Fosfat esaslı jeopolimer ile ilgili

çalışmalar oldukça kısıtlı olmakla beraber gelecek vadeden bir araştırma konusu olduğu düşünülmektedir [1].

### **1.1.11. Organik mineral jeopolimer**

Hidrokarbon bağ yapılı organik polimerler ile polisialat jeopolimer yapısı kullanılarak malzeme sentezi yapılmaktadır. Humik asitin jeolojik mineraller üzerinde yoğunlaşması ile poli organo siloksan yapısı ve kerojen elde edilebildiği gibi; organik polimerleri mineral jeopolimere, karıştırma ve emdirme işlemleri ile de organo-jeopolimer bileşikler elde edilir. Kerojen, mikroorganizmalar etkisinde ölü canlı hücre ve dokularının bozulmasından oluşan humik ve fluvik asit içerisinde sentezlenen bir biopolimerdir [1]. Kerojenin asit içinde sentezlenen inorganik ve organik polimerleri kapsayan ağ yapısı asit ve iklim şartlarından daha az etkilenen malzemelerin üretimini sağlayabilecektir [6].

## **1.2. Jeopolimer Çamurunda Kullanılan Hammaddeler ve Görevleri**

### **1.2.1. Sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) ve NaOH**

Sodyum silikat, silika kumu ve sodanın  $1300^\circ\text{C}$ 'de eritilip sıcak su ve su buharı içinde çözündürülerek farklı bome değerlerinde oluşturulan bir solüsyondur.  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  moleküler ağırlık oranının 1.6-3.3 arasında değişmesiyle ve katı konsantrasyonunun farklı olmasıyla farklı özellikler gösteren sodyum silikatlar sanayinin bir çok farklı alanında kullanılmaktadır. Katı yoğunluğu bome değerini vermektedir. Örneğin %40 oranında katı içeren sodyum silikatın bome değeri 38-42 olarak değerlendirilmektedir [24].

Jeopolimer çamurunda kullanılan sodyum silikat ve NaOH jeopolimerizasyon için gerekli alkali ortamı hazırlamaktadır. Alkali ortam, jeopolimerizasyonun gerçekleşebilmesi için en önemli parametrelerden biridir [25]. Alkaliler (Na veya K), Si ve Al'un hammaddeden çözünerek polikondensasyon reaksiyonu için

dizilimlerini sağlar ve Al'un negatif değerliğini nötralize ederek yapının içine girer [26,27].

Alkali ortamdan gelen Na miktarının (nötrleyici ajan), jeopolimerin basma dayanımıyla doğrudan ilgili olduğu söylenmektedir. Dedeloudis ve ark. yapmış oldukları çalışmada Si/Al oranının 6.0 olarak sabit tutulduğu, Na/Al oranının 0.65-1.05 arasında değiştiği jeopolimer çamurları hazırlamış ve basma dayanımlarını ölçmüşlerdir. Na/Al oranının 0.85'in üzerinde olduğu durumlarda basma dayanımının ciddi ölçüde düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bunun nedeninin, fazla miktarda bulunan Na veya K atomunun çok büyük olması sebebiyle çözünme-çökme reaksiyonunu engellediği ve matriks oluşumunu bozmasının olduğunu ileri sürmüşlerdir. Fazla miktarda bulunan alkalinin aynı zamanda karbonat oluşturduğunu XRD analizleri ile gözlemlemiş ve bunun da basma dayanımını düşürdüğünü tahmin ettiklerini belirtmişlerdir [28].

Sanmi ve ark. [29] tarafından yapılmış olan çalışmalara göre Na<sup>+</sup> iyonunun çözünmeyi iyileştirdiği ve K<sup>+</sup> iyonunun polikondensasyon reaksiyonunu iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Basma dayanımının Na içeren silikatlarda K içerenlere göre iki kat daha iyi gözlemlenmiştir fakat bunun sebebi tam olarak açıklanamamıştır. Bu bilgilere ek olarak Na içerikli solüsyonların daha çok kullanılmasının sebebinin K içeriklilere göre daha ucuz olması söylenmiştir [19].

Jeopolimer çamurlarında çalışabilirliği etkileyen en önemli faktör çamurun viskozitesidir. Viskozite değeri kullanılan silikatın bome değerine bağlı olarak değişir. Bomesi yüksek olan silikatlardaki su içeriği daha düşük olduğundan dolayı viskozite değeri yüksektir ve çalışabilirlik kısıtlıdır. Çamurda bulunan su içeriğinin görevi sadece çalışabilirliği sağlamak değildir. Aynı zamanda çamur katılaştıktan sonra sahip olacağı basma dayanımını kontrol eder ve eğer jeopolimer köpük hazırlanacak ise gaz kabarcıklarının çamur içerisinde kararlı kalmasını kontrol eden en önemli parametredir. Su miktarının artması basma dayanımını düşüreceğinden, alternatif olarak naftalin sülfonat içerikli süper plastikleştiriciler jeopolimer çamurunda kullanılabilirler. Fakat kullanılan miktar kütlece %2'yi geçtiğinde mukavemet değerlerinde yine bir düşüş gözlenmektedir [25].

Jeopolimer malzemenin basma dayanımını etkileyen molar oranlar incelendiğinde;

- $H_2O/Na_2O$  oranı arttıkça basma dayanımının azaldığı,
- Yüksek yoğunluklarda ( $\approx 32M$ ) kullanılan NaOH'in basma dayanımını arttırdığı
- Yüksek oranlardaki  $Na_2SiO_3/NaOH$  değerinin basma değerini arttırdığı gözlemlenmiştir. Oranın 2,5 olduğu numuneler daha yüksek basma dayanımı verdiği yapılan çalışmada belirtilmiştir [19].
- $Na_2SiO_3/NaOH$  molar oranının artması, çamurdaki  $SiO_2/Al_2O_3$  oranının da artmasını sağlayarak basma dayanımını artırır. Çünkü daha çok Si-O-Si bağının oluşması sağlanır ki, bağ mukavemetinin Si-O-Al den daha yüksek olduğu bilinmektedir [30]. Fakat Si/Al oranı  $>6.0$  olduğu durumda da yine çözünme reaksiyonları engelleneceği için basma dayanımı bu değerden sonra tekrar düşmeye başlayacaktır [28].

### 1.2.2. Su

Su, jeopolimerizasyon reaksiyonları için reaksiyon ortamını oluşturmaktadır. Reaksiyon ortamında  $O_2$  üreterek birbiriyle bağlantılı, homojen dağılımlı gözenek üretebilmek için uygun koşullar sağlanmalıdır. Kendiliğinden köpüren jeopolimer malzemelerde kontrol edilmesi gereken en önemli parametre çamurun su içeriğidir. Köpürme için gerekli olan  $H_2$  gazı çamurun içinde bulunan sudan kullanıldığından dolayı, bu proses çamurun viskozitesini arttırmaktadır [31].

$H_2O/M_2O$  oranının artması gözenek yüzey alanını sabit tutarak ve gözenek hacmini arttırarak daha büyük gözeneklerin oluşmasını sağlar. Oranın azalması ise bu durumun tam tersinin oluşmasına neden olur [31].

Hazırlanan çamurda su miktarını kontrol eden en önemli madde sodyum silikattır. Sodyum silikat bome değerine göre içerisinde farklı miktarda çözünmüş  $Na_2O$ ,  $SiO_2$  ve su bulundurmaktadır. Bome değerinin yüksek olması çözünmüş katı miktarının daha yüksek olduğu ve su miktarının az olduğu anlamına

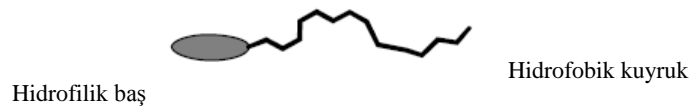
gelmektedir [32]. Bome değeri farklı olan sodyum silikatlar kullanıldığında çamurun içerisindeki su miktarı farklı olduğundan dolayı köpürme oranları da farklı olmuştur.

Jeopolimerizasyon reaksiyonu karmaşık bir reaksiyon olmasına rağmen birkaç basamakta açıklanabilir. Alümina silikat tozlarının su gerektiren reaksiyon ile çözünmesi, kondensasyon, jelleşme, dizilim, polimerizasyon ve sertleşme olarak sıralanabilir. Bu basamaklarda aşamasında su tüketilirken polikondensasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi sırasında ise su açığa çıkar. Su miktarının fazla olması da polikondensasyon reaksiyonunun oluşmasını engeller ve set olma süresini uzatır. Bu sebepten suyun jeopolimer yapısına girme miktarı sınırlıdır [18].

### 1.2.3. Sürfaktanlar

Sürfaktan, yüzey aktif ajan demektir. Yani sürfaktanlar ara yüzeyde etkindirler. Kullanılan sürfaktanların görevi ara yüzey ve yüzey gerilimini düşürmektir. Ara yüzey; birbiri içinde karışmayan iki farklı faz arasındaki sınır demektir. Bilinen beş farklı ara yüzey türü vardır. Bunlar; katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı ve sıvı-gazdır [33].

Sürfaktan molekülleri en az iki kısımdan oluşurlar. Bir kısmı özellikli bir sıvı içerisinde çözünme yeteneğine sahipken (liyofilik) bir diğer kısmı çözünemez (liyofobik). Hidrofilik kısım sürfaktanın baş kısmı, hidrofobik olan kısım ise kuyruk kısmıdır (Şekil 1.3) [33].

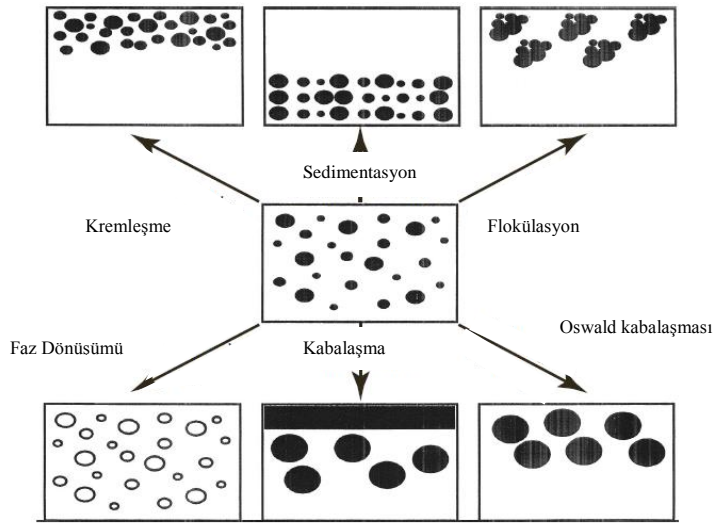


**Şekil 1.3.** Sürfaktan molekülünün şematik gösterimi [33]

Sürfaktanların ara yüzeyde adsorblanmasını sağlayan temel itici güç, ara yüzey enerjisinin düşük olmasıdır. Sürfaktanın kapladığı yüzeyde bulunma

yoğunluğu yani kaplama olasılığı, kullanılan sürfaktanın kimyasal yapısına ve aynı zamanda ara yüzeyde bulunan iki farklı fazın yapısına bağlıdır. Bu yüzden her uygulama için kullanılabilen bir sürfaktan yoktur, yapılacak olan uygulamaya göre seçilmelidir. İyi bir sürfaktan katı fazın içerisinde çözünmemelidir [33].

Yapılan literatür taramalarında köpüklerin kararlı kılınmasında sürfaktanların kullanılması ile oluşan yapılar emülsiyon sistemlerine benzetilmiştir. Kullanılan sürfaktanlar, hazırlanan köpükteki termodinamik olarak kararsız olan gaz kabarcıklarının tabana çökmesini, kremleşme etkisinin altında kalmasını, floküle olmasını, Oswald kabalaşması etkisi altında kalmasını ve büyümesini engellemek için hazırlanan çamurun içine eklenir (Şekil 1.4) [33].

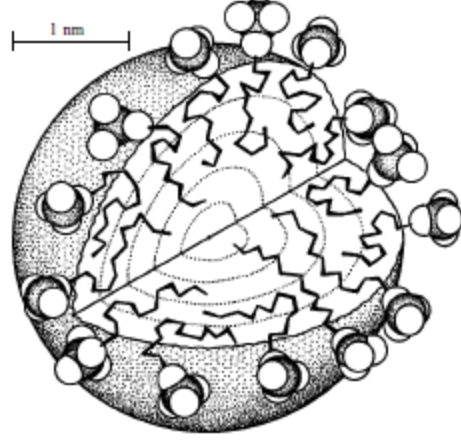


**Şekil 1.4.** Kararsız gaz kabarcıklarının gösterdiği davranışlar [34]

Sürfaktanların, yüzey enerjisini düşürebilme kabiliyetleri de sınırlıdır. Bu sınır, sürfaktanların solüsyon içerisinde misel (Şekil 1.5) oluşturmaya başladıkları miktar olarak söylenebilir. Oluşan miseller, solüsyonun içerisinde sürfaktan moleküllerinden farklı şekilde davranırlar. Yüzey enerjisinin düşürülmesinde, ıslatma ve köpürtme durumlarında sadece sürfaktan monomerleri etkindir. Sürfaktanların misel oluşturma olasılığı da, sürfaktanın boyutu ve yapısına bağlı



olarak değişir. Sürfaktanların misel oluşturma konsantrasyonuna kritik misel konsantrasyonu (KMK) denir [33].



Şekil 1.5. Misel görüntüsü [33]

Sürfaktanlar polar baş gruplarına göre sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırmalara göre anyonik, kationik, iyonik olmayan gruplar olarak sürfaktanlar sınıflandırılabilir. Kullanıldığı pH değerine göre hem anyonik hem de kationik özellik gösterebilen sürfaktanlar da vardır. Bu tarz sürfaktanlara da amfoterik sürfaktan adı verilir. İyonik sürfaktanlar, polar gruplarına göre kullanıldığı malzemenin farklı özellikler kazanmasını sağlarlar [33].

Karboksilatlar, sülfatlar, sülfonatlar ve fosfatlar anyonik sürfaktan olarak bilinirler. En çok kullanılan sürfaktan çeşidi anyonik sürfaktandır. Bunun sebebi ise kolay bir şekilde ve ucuz üretilebilmeleridir. Anyonik sürfaktanlar birçok deterjan formülasyonunda kullanılırlar. En iyi formülasyonlar da C12-C18 dizininde kullanılan alkil zincirleridir. Sabunlar hala bilinen en iyi anyonik tip sürfaktanlardır. Sabunlar, bitkisel ve hayvansal yağlardan sabunlaşma reaksiyonu ile üretilebilirler. Uygun yerlerde kullanıldıklarında yağlar mükemmel sürfaktanlardır [33].

Sülfatlanmış alkoller, alkol etoksilatlar da deterjan üretiminde kullanılan diğer önemli anyonik tip sürfaktanlardır. Üretimlerinde lineer ve dallanmış C8-C16 hammadde olarak kullanılırlar. Lineer C12 alkoller dodesil monoesterleri

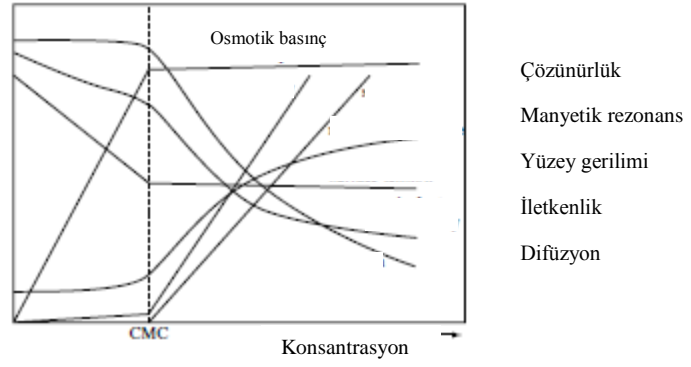
oluştururlar ve kostik soda ile nötralize edilmeleri sonucunda anyonik sürfaktanlar arasında en önemli kategoriye oluşturan sodyum dodesil sülfat (SDS) oluşur. Bu tür sürfaktanlar iyi köpükleştirici olduklarından ve toksik olmadıklarından dolayı birçok temizlik malzemelerinin içerisinde bulunurlar [33].

İyonik olmayan sürfaktanların baş grubu polieter ya da polihidroksilden oluşur. İyonik olmayan sürfaktanların geniş çoğunluğu etilen oksitlerin polimerizasyonu sonucu oksietilen içeren polieterlerden oluşur. Polar zincirlerdeki oksietilen sayısı beş ile on arasında değişir [33].

Katyonik sürfaktanların çoğu katyonik şarj olarak azot atomu içerir. Azot atomunun haricinde fosfonyum, sülfonyum ve sülfoksonyum da içerebilirler. Çoğunlukla aminler ve amonyumdan oluşan ürünler katyonik sürfaktan olarak bilinirler. Dört elementli amonyum bileşikleri pH değerlerine karşı duyarlı değildirler. Metallerin, minerallerin, hücreli membranların negatif şarjlanmış olan yüzeylerine adsorblanırlar ve adsorblandıkları yüzeye yeni karakteristik özellikler kazandırılırlar. Katyonik sürfaktanlar, metallerde korozyona karşı dayanım kazandırılırlar, inorganik pigmentlerde dağıtıcı olarak, plastiklerde anti statik ajan, seramik köpüklerde ise köpük kararlaştırıcı olarak kullanılırlar [33].

#### **1.2.4. Sürfaktanlar ile İlgili Önemli Parametreler**

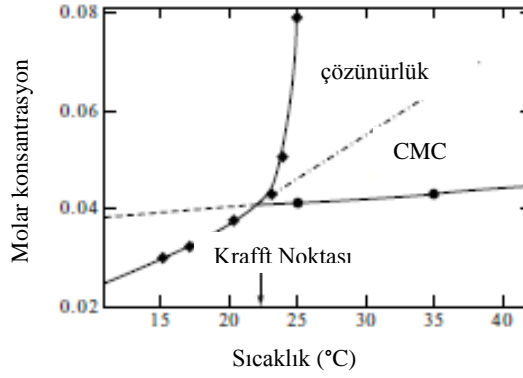
İyonik sürfaktanların ya da yağların sulu çözeltilerinin özelliklerine bakıldığında, yüksek konsantrasyonlardaki sürfaktan miktarlarının bazı farklılıklara yol açtıkları gözlemlenmektedir. Düşük konsantrasyonlarda bulduklarında, basit elektrolitlerinin gösterdiği özelliklere benzer özellikler gösterirler. Sürfaktanlar en önemli özelliği, kullanıldıklarında yüzey enerjisini düşürmeleridir. Kullanılan sürfaktan miktarının çok fazla artırılması yüzey enerjisini daha fazla düşürmez. Kritik miktar aşıldıktan sonra yüzey gerilimi ve osmotik basınç sabitlenir (Şekil 1.6) [33].



**Şekil 1.6.** Misel oluşturan sürfaktanlar konsantrasyonlarına göre fiziksel özelliklerinin değişimi [33]

Sürfaktan kullanımında en önemli parametre kritik misel konsantrasyonudur (KMK). KMK'nın belirlenmesi birçok parametreye dayanmaktadır. Kullanılan sürfaktanın zincir uzunluğu bu parametrelerden en önemlisidir. Diğer bir parametre ise kullanılan iyonik sürfaktanın çeşididir. Katyonik sürfaktanların KMK değerleri anyoniklere göre daha yüksektir. İyonik olanların değerleri de iyonik olmayanlara göre daha yüksektir. Sürfaktanlardaki karşıt iyonların valans değerleri de önem taşımaktadır. KMK değeri valans değerinin karesi kadar değer düşüş gösterir [33].

Sıcaklık da sürfaktanların solüsyon içerisindeki davranışlarını (çözünürlüğü ve miselizasyonunu) etkileyen önemli bir parametredir. Birçok iyonik sürfaktanın çözünürlüğü doğrudan sıcaklığa bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda düşük çözünürlüğe sahip olan sürfaktan, sıcaklığın artırılmasıyla dar bir sıcaklık aralığı içerisinde çözünürlüğünü arttırabilir. Bu durum Krafft durumu ve bu sıcaklık değeri de Krafft sıcaklığı olarak bilinir (Şekil 1.7) [33].



Şekil 1.7. Krafft noktasına göre sürfaktanın çözünürlüğü ve KMK değeri [33]

Krafft noktasını etkileyen parametrelere ve etkileri;

- Alkil zincirinin uzaması Krafft sıcaklığının artmasına neden olmaktadır [33].
- Krafft noktası, kullanılan karşıt iyonla ilgili olarak değişmektedir. Solüsyona tuz eklenmesi Krafft noktasını arttırmaktadır. Fakat karşıt iyonla ilgili değişim ile ilgili genel bir kural yoktur. Solüsyona ilave edilen alkali alkanoatlar için karşıt iyonun atomik numarası azaldıkça Krafft sıcaklığının arttığı söylenir, fakat bu durum alkali sülfatlar ve sülfonatlar için tam tersidir. Katyonik sürfaktanlar için ise solüsyona eklenen bromürler kloridlerden ve o da iyodürlerden daha fazla Krafft sıcaklığının artmasına neden olur [33].

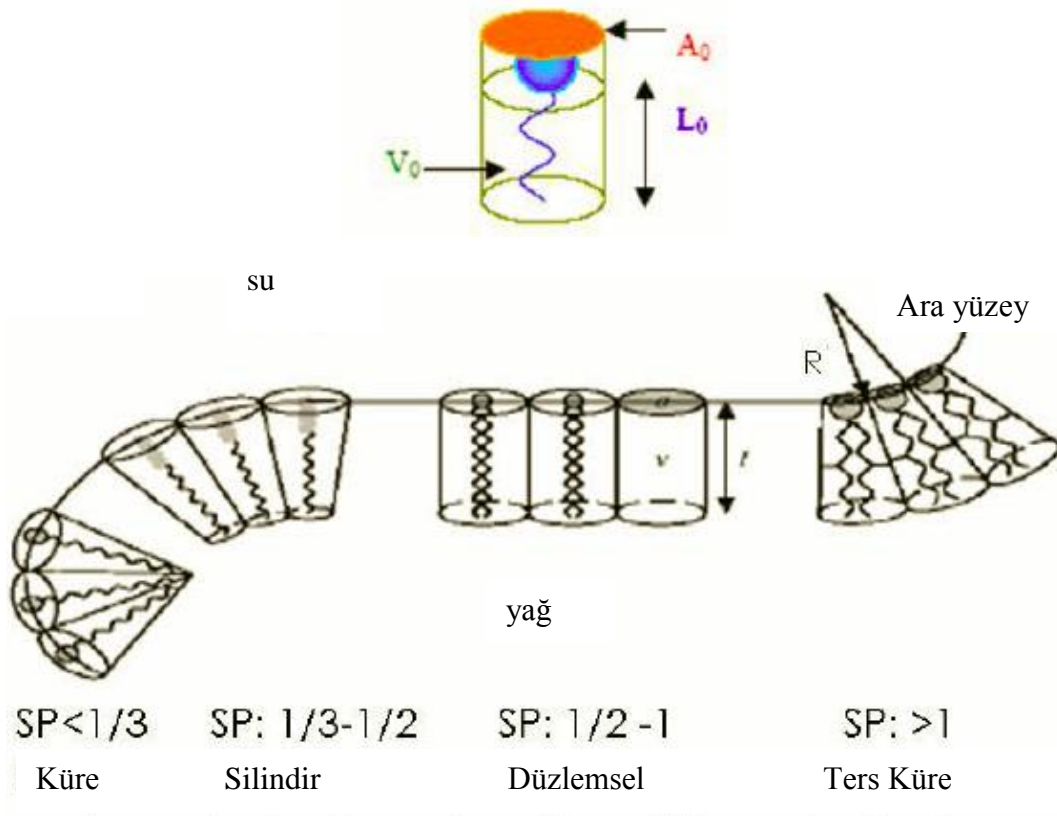
Krafft olgusunun açıklaması en iyi, sürfaktanın çözünürlüğünün sıcaklığa olan bağıllığı ve kritik misel oluşumunun sıcaklığa bağıllığı birlikte göz önünde bulundurularak yapılabilir. Kritik misel oluşumu sıcaklıktan bağımsız bir olgudur. Çözünen sürfaktan miktarının sıcaklığa bağıllı olmasından dolayı KMK'da sıcaklığa dolaylı yönden bağıllıdır [33].

Oluşturulan sözde üçlü faz diyagramı sayesinde de mikro emülsiyonların oluşmasında büyük katkısı olan sulu fazın ve yüzey aktif maddenin bileşenlerini konsantrasyon aralığı tespit edilebilmektedir [33].

Kararlı bir köpük oluşturmada göz önünde bulundurulması gereken bir diğer parametre de kritik paketlenme parametresidir (CPP). Çünkü üretilen malzemenin köpük oluşturma miktarı kullanılan sürfaktanın kritik paketlenme parametresiyle yakından ilişkilidir. Kritik paketlenme parametresi arttığında gaz-sıvı yüzeyinde bulunan sürfaktanlar birbirine yaklaşmakta ve yüksek miktarda kohezyon kuvveti oluşmaktadır. Yüksek kohezyon kuvveti, yüzey elastikiyeti ile viskoziteyi birlikte artırır ve kararlı köpük oluşumunu sağlar. İlerleyen bu mekanizmaya göre, kullanılan sürfaktanın kritik paketlenme parametresinin artması köpürme miktarını arttırmaktadır. Aynı zamanda CPP değerinin yüksek olduğunda oluşan kabarcıkların eğrilik yarıçaplarının geniş olması, kabarcıklarda delik açılmasına ve birbiriyle bağlantılı kanallara sahip köpük oluşumunu sağlamaktadır. Bağlantılı kanalların oluşumu üzerinde termal ve mekanik kuvvetlerin de etkisi vardır [33].

Sürfaktanın yapısı ve eğim de HLB’de bahsedildiği üzere açık ya da kapalı gözenek oluşumu üzerinde etkilidir. Örneğin; tek zincirli sürfaktanlar misel ve diğer yapıları oluşturmaya eğilimlidir. Çift zincirli sürfaktanlar ise lamelar yapıda ve tersine yapı gösterme eğilimindedirler. Bu eğilimi belirleyen faktör sürfaktan parametresi olarak bilinmektedir. Sürfaktan parametresi (1.1)’de verilen formül yardımıyla hesaplanmaktadır. Değerin  $<1/3$  olması durumunda küre,  $1/3-1/2$  olması durumunda silindir,  $1/2-1$  olması durumunda düzlemsel ve  $>1$  olması durumunda ters küre şeklinde yapılar oluşmaktadır. Oluşan yapı önceki bölümde de bahsedilen HLB (hidrofilik-liyofilik denge) den ileri gelmektedir. Bu dengeyi ise kullanılan sürfaktanın iyonik olan baş bölgesi ve iyonik olmayan gövdesi belirlemektedir (Şekil1.8) [33,35]. Alan yazında verilen bilgilerden yapılan çıkarımlara göre HLB, CPP ve SP değerleri, sürfaktanların diziliminde ve köpük oluşturma mekanizması üzerinde etkilidir.

$$\text{Sürfaktan Parametresi} = \frac{V_0}{L_0 A_0} \quad (1.1)$$



Şekil 1.8. Sürfaktan parametresine göre süfaktanın oluşturduğu yapı [33]

Yapılan tez çalışmasında hegzilamin kullanılarak hazırlanan sistemde tanecikler yardımıyla kararlı köpük oluşumu gözlemlenmiş, eklenen süfaktanın SP değerinin 1/3'ten küçük oluşu, bu şekilde küre şeklinde miseller oluşturarak köpüklerin kararlılığını sağladıkları düşünülmüştür. Yağ kullanılarak hazırlanan sistemde ise karboksilat süfaktanlarının SP değeri 1/2-1 arasında kalarak düzlemsel süfaktanlar oluşturarak çamurun içinde çift tabakalı film oluşturarak kararlılığı sağladığı düşünülmektedir.

### 1.3. Jeopolimer Köpük Üretimi

Kırılgan özellik gösteren seramik malzemelerin yapısal olarak kullanıldığı uygulamalarda gözenekler yapısal güvenilirliği azalttığından ve çatlak başlangıcı

olma ihtimalleri bulunduğundan dolayı, malzemeler seramik mühendisleri tarafından sinterlenerek mekanik özellikleri iyileştirilir. Bir başka yönden bakıldığında ise, gözenek içeren seramikler birçok endüstriyel uygulamada kullanılabilirdiği gözlemlenir [36].

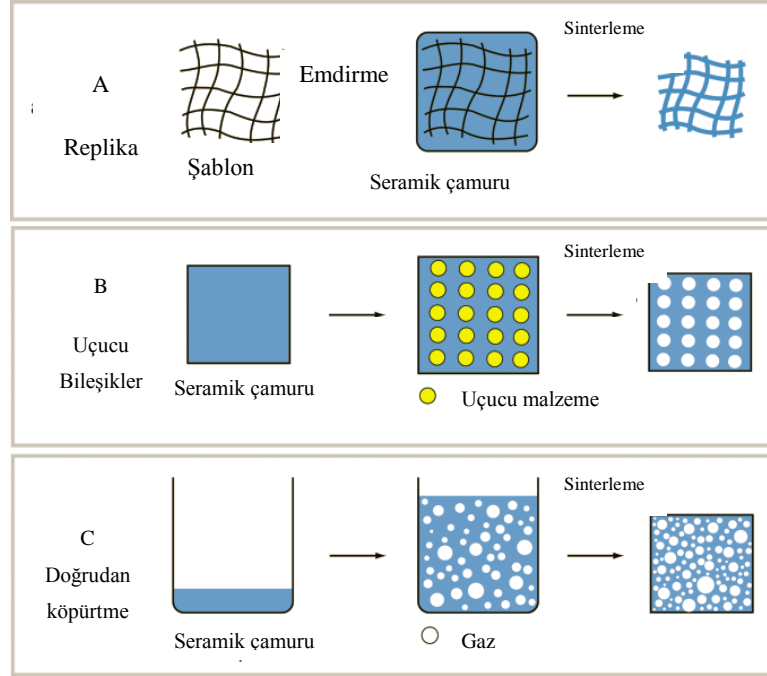
Gözenekli seramiklerin, filtrasyon, absorpsiyon, katalizleme ve hafif yapı malzemesi olarak kullanılması gibi çeşitli endüstriyel uygulamada kullanılması için çalışmalar yapılmaktadır. Geçtiğimiz yüzyılda, üretilecek olan gözenekli seramiklerin por yapısı, por şekli ve por büyüklüğünü ve gözenekli malzemelerin özelliklerini kontrol edebilmek amacıyla birçok çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar kısmi sinterleme, uçucu bileşiklerin kullanımı, çoklu şablon kullanımı ve doğrudan köpürtme yöntemi olarak dört ana başlıkta toplanmıştır [36].

Replika tekniği ile üretilen gözenekli malzemelerde hücreli bir yapı, seramik süspansiyonuna daldırılır ve oluşan ürün seramik süspansiyon ile aynı morfolojiye sahip hücreler içeren bir yapı üretilir. Bu yöntemde birçok doğal ve sentetik şablonlar kullanılmaktadır. Seramik çamuru kaplanmış şablonların 300-800°C arasında kalsinasyonu ve 1100-1700°C'de pişirilmesi sonucunda ürün elde edilmektedir [37].

Uçucu bileşikler kullanılarak hazırlanan gözenekli malzemelerde ise hazırlanan çamurun içerisine uçucu bileşikler homojen şekilde karıştırılır. Bu yöntem kullanılan şablonun tam tersi morfolojisinde gözenek oluştuğundan dolayı negatif replika yöntemi olarak da bilinmektedir. Uçucu bileşiklerin 200-600°C arasında bir sıcaklıkta uzun bir süre ısı işlem altında tutulması ve üründen uzaklaştırılması sonucunda üretilir [37].

Kısmi sinterleme, uçucu bileşik kullanımı ve çoklu şablon kullanımı yöntemleriyle (Şekil 1.9) köpük üretimi masraflı yöntemlerdir. Çünkü bu yöntemler kullanılan organik malzemelerin yakılması için yüksek sıcaklıkta ısı işlem uygulamaları gerektirir. Bu da ekstra enerji kullanılmasına neden olmakta ve organiklerin yanması sonucunda atmosfere yüksek miktarda CO<sub>2</sub> salınımına neden olmaktadır. Fakat mekanik karıştırma veya doğrudan köpürtme yöntemiyle

hazırlanan jeopolimer köpük, herhangi bir sinterleme ve yüksek sıcaklıkta pişirim aşaması gerektirmediği için üretimi kolay bir prosestir [37].



Şekil 1.9. Gözenekli seramik üretim yöntemleri [37]

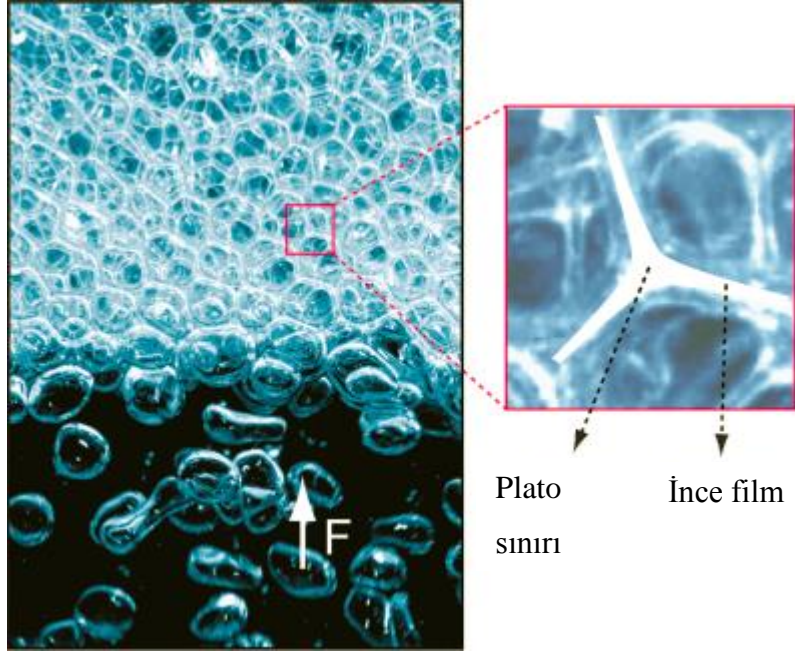
Doğrudan köpürtme yönteminde gözenekli malzemeler, seramik çamurunun içine hava kabarcıklarının hapsedilmesi sağlanarak elde edilir. Elde edilen gözenek miktarı, çamurun içine hapsedilen ve kararlı kılınan gaz miktarına bağlı olarak değişmektedir. Gözenek boyutları ise çamurun katılaştıktan önceki kararlılığı ile alakalıdır [34].

Islak köpükler genellikle gaz-sıvı yüzey alanı yüksek olduğundan dolayı termodinamik olarak kararsızdır. Köpüklerin toplam serbest enerjisini azaltmak için birçok fiziksel süreç gerçekleşir. Bu süreçler, kremleşme, birleşme (film kopması) ve Oswald kabalaşması (oransızlık) olarak bilinmektedir. Oswald kabalaşmasında, gözenekler birbirleriyle birleşerek boyutları artmaya başlar [37].

Drenaj, yer çekiminin etkisiyle sıvı ve gaz fazlarının birbirinden fiziksel olarak ayrılması olayıdır. Drenaja uğrayan köpüklerde, hafif olan gaz kabarcıkları çamurun üzerinde birikir ve taban kısmında köpük olmayan bir sıvı kalır (Şekil

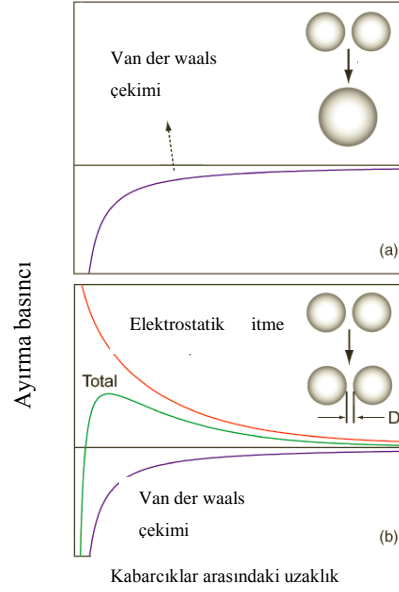


1.10). Oluşan köpük, üç boyutlu birbirine dokunan gözenekler arasında ince bir film bulunduran, üçlü yapıların bulunduğu mikroyapılar oluşturur [37].



**Şekil 1.10.** Köpük drenajı. Plato sınırı ve baloncukların arasında ince film oluşumu (orijinal resim J.J. Cillier'e aittir) [37]

Birleşme, drenaj gerçekleştikten sonra üst kısımda biriken komşu köpüklerin birbirinden ayrı ve istikrarlı duramaması sonucu gözeneklerin birleşerek büyümesi olayıdır. Gözeneklerin arasında oluşan ince filmlerin kararlılığı, gaz kabarcıklarının birbirlerine gösterdikleri çekme ve itme kuvvetlerine bağlı olarak değişmektedir (Şekil 1.11) [37].



**Şekil 1.11.** Birbirine temas eden iki gaz baloncuğunun birbirinden ayrı ve istikrarlı durmasını sağlayan basıncın aralarındaki uzaklığa (D) bağlı olarak gösterilmesi [37]

Köpükler, uzun süre Oswald kabalaşması karşı direnç gösteremezler. Bu uzun süre direnç gösterememe köpüklerin arasındaki boyut farklılığından dolayı oluşan Laplace basıncından kaynaklanır. Farklı boyutlardaki köpüklerin arasındaki farklı Laplace basınçlarının etkisiyle küçük baloncuklar gitgide boyutlarını arttırmaya başlarlar ve büyürler. Kullanılan sürfaktanlar, tanecikler ve biyo moleküller gaz-sıvı ara yüzüne adsorblanırlar ve baloncukların birleşmesini yüzey enerjisini düşürerek yavaşlatırlar [37].

Doğrudan köpürtme yöntemi ile yapılan çalışmalara bakıldığında, Panias ve Vaou'nun [38] perlit kullanarak jeopolimer köpük hazırladığı çalışma, köpüğün oluşma mekanizmasını ve oluşan gözenek geometrisini açıklamaları ile dikkat çekmektedir. Ağırlıkça %71  $\text{SiO}_2$  ve %13  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeren patlatılmamış perlitte hazırladıkları çalışmada köpürtücü olarak hidrojen peroksit kullanmışlar ve bozunan peroksitin oluşturduğu  $\text{O}_2$  gazının oluşturduğu baloncukların kayma gerilmesi üzerinde etkisi olduğunu söylemişlerdir. Aynı zamanda az miktarda peroksit katıldığında oluşan gözeneklerin küresel, artan peroksit miktarında ise gözeneklerin oval olduğu hakkında bilgiler vermişlerdir. Çalışmalarında herhangi bir sürfaktant kullanmamışlar ve düşük miktarda peroksit kullandıklarında kapalı

olan gözeneklerin, peroksit miktarını arttırdıklarında açılmaya ve birbiriyle bağlantılı gözenekler oluşmaya başladığını gözlemlemişlerdir.

Landi ve ark. [31] da doğrudan köpürtme yöntemi kullanarak köpük üretimi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Metakaolen kullanarak hazırladıkları jeopolimer çamuruna köpürtücü olarak metalik Si eklemişler ve meydana gelen redoks reaksiyonu sonucunda açığa çıkan H<sub>2</sub> gazı sayesinde köpük oluşumunu gözlemlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada su miktarının gözenek boyutlarına etkisini gözlemlemişler, oluşan gözeneklerin kullanılan su miktarıyla Si tozunun redoks reaksiyonunda su tüketiminden dolayı doğrudan ilişkili olduğunu söylemişlerdir ve Si tozunun ekzotermik reaksiyon sonucu tükettiği su sebebiyle reaksiyon ortamını bozduğunu gözlemlemişlerdir. Kompozisyondaki su miktarı arttırıldığında gözenek boyutlarının arttığını, daha fazla su eklediklerinde ise gözene boyutlarının küçüldüğü ile ilgili bilgiler vermiş fakat bu oluşumun nedenini açıklayamamışlardır. Yaptıkları çalışmada sürfaktan kullanmamışlar ve oluşan gözenek yapılarının heterojen olduğunu gözlemlemişlerdir.

Gauckler ve ark. [39] yapmış oldukları çalışmada farklı proses parametrelerinin mikroyapı üzerindeki etkilerini gözlemek ve açık-kapalı gözenek oluşumunu açıklayabilmek için çalışmalar yapmışlardır.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu kullanarak seramik çamurlarını hazırlamışlardır. Sürfaktan olarak propil gallat kullanmışlardır. Gözenekli malzeme üretmek için kullanılan diğer yöntemler olan kimyasal köpürtme, uçucu bileşik kullanımından farklı olarak doğrudan köpürtme yönteminin 30µm-1mm gibi geniş bir aralıkta gözenek oluşumuna fırsat verdiği, <40%'dan >95% oranına kadar gözenek içeren köpüklerin, sürfaktan miktarı ve hammadde olarak kullandıkları çimento miktarı değiştirilerek elde edilebileceğini söylemişlerdir. Oluşturdukları sözde üçlü faz diyagramı ile su, çimento ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının açık-kapalı gözenek oluşturma üzerindeki etkilerini açıklamışlardır.

Köpürtücü ilavesi yapmadan bitkisel yağın jeopolimer çamurunun içerisine karıştırılması ve doğrudan köpürtme yöntemiyle köpük malzeme üretilmesi çalışması Seo ve ark. [40] tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında, kullandıkları bitkisel yağın sabunlaşma reaksiyonu sonucunda karboksilat sürfaktanlarına dönüşerek emülsiyonlar oluşturduğunu söylemişlerdir.

Gözenek boyutunun ve miktarının kullanılan yağ çeşidine, hazırlanan çamurun su içeriğine ve alkali miktarına bağlı olduğunu açıklamışlardır. Hazırladıkları çamurun su içeriği kadar atık yağ, parafin yağı ya da kanola yağı kullanarak deneylerini tasarlamışlardır. Ürettikleri köpük malzemelerde kapalı gözenekler elde etmişlerdir.

Colombo ve ark. [41] bitkisel yağın alkali ortamda sabunlaşmasıyla kendiliğinden sürfaktan oluşumunu sağlayarak, köpük çalışmaları yapmışlardır. Deneysel düzeneklerinde sadece köpürtücü ( $H_2O_2$ ) kullanarak, sadece bitkisel yağ kullanarak ve  $H_2O_2$  ile yağ birlikte kullanarak üç farklı metot kullanmışlardır. Sadece hidrojen peroksit kullanarak hazırladıkları numunelerin kapalı gözenekli köpükler, sadece bitkisel yağ kullanarak hazırladıkları numunelerde kapalı gözenekler ile birlikte oluşmaya başlayan açık gözenekler gözlemlemiştir. Bitkisel yağ hidrojen peroksitle birlikte kullanarak hazırladıkları deney düzeneklerinde ise hem toplam gözenek hem de açık gözenek sayısı artmış birbiriyle bağlantılı 3 boyutlu gözenekler elde etmişlerdir. Oluşan gözeneklerin kapalı ya da açık oluşlarının sebebiyle ilgili herhangi bir açıklamada bulunmamışlardır.

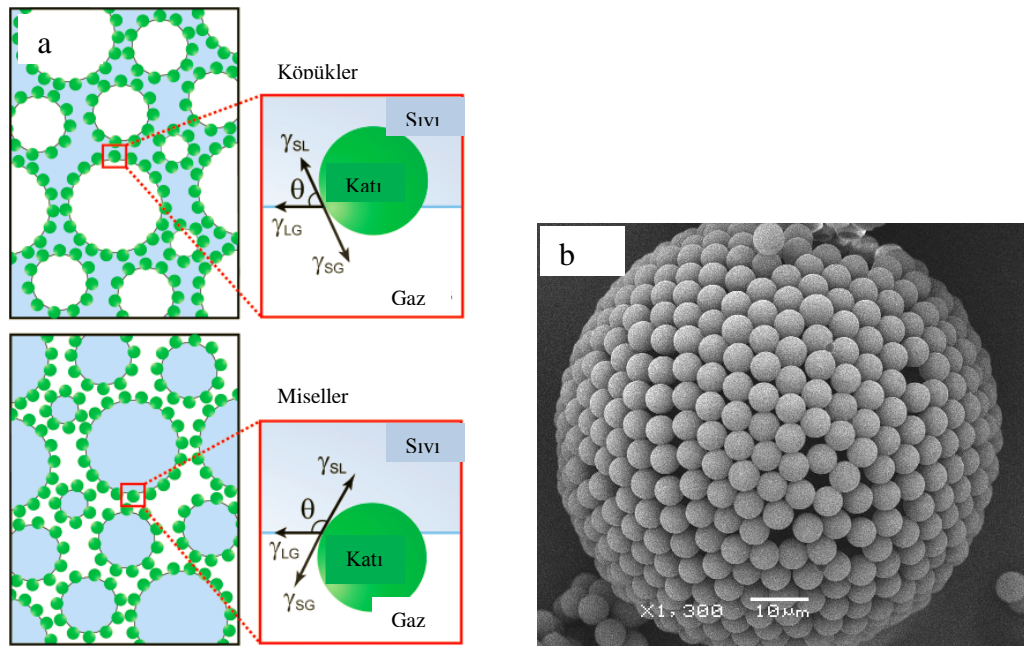
Doğrudan köpürtme yöntemiyle hazırlanan köpük malzemelerde oluşan gözenek miktarını ve boyutlarını kontrol etmek için yardımcı malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu malzemeler sürfaktan olarak bilinmektedir ve tanecikler yardımıyla ve sürfaktan yardımıyla gerçekleşen iki farklı mekanizma sayesinde kararlı ıslak köpük oluşumuna katkıda bulunmaktadırlar [36,37].

### **1.3.1. Tanecikler yardımıyla kararlı köpük oluşturma**

Katı taneciklerin gaz-sıvı ara yüzeyine adsorbe olarak hava kabarcıklarını etkili bir şekilde kararlı hale getirdiği uzun yıllardan beri yüzey kimyacıları tarafından bilinmektedir. Bu yöntemle hazırlanan emülsiyonlar Pickering emülsiyonları olarak adlandırılmaktadır [37]. Sıvı içinde bazı moleküller ve iyonlar dağıtıldığında ara yüzeye gitme eğiliminde olurlar. Bu durumda ara

yüzeyde derişimleri daha fazla olur. Bu durumda serbest yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi otomatik olarak düşer. İlave edilen moleküllerin ara yüzeyde birikmelerine adsorpsiyon, daha doğru bir ifade ile pozitif adsorpsiyon denir. Diğer maddeler (inorganik elektrolitler gibi) ise, ara yüzeyden daha çok yığın (ana) kısımda bulunmayı tercih ederler. Buna da negatif adsorpsiyon denir. Bu durumda serbest yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi artar [42]. Sürfaktanın yüzeye adsorbe olması, adsorbe olacağı taneciğın büyüklüğüne, yüzey pürüzlülüğüne, empüritelere ve sıvı fazın bileşimine bağılı olarak değışmektedir [43].

Tanecikler gaz-sıvı ara yüzeyine adsorbe olarak, oluşan köpüğü sadece birkaç dakika kararlı kılabilen uzun zincirli sürfaktanların aksine stabilize olmalarına engel olarak günlerce kararlı köpük oluşturabilmektedirler (Şekil 1.12) [37].

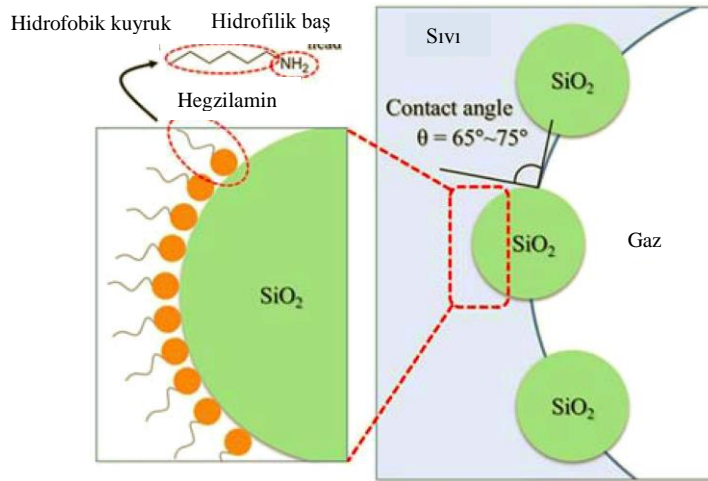


**Şekil 1.12.** a) Kolloidal taneciklerin gaz-sıvı ara yüzeyine adsorblanarak oluşturduğu Pickering emülsiyon şeması [37] b) Kolloidal taneciklerin gaz fazını içine hapsederek oluşturdukları kafes yapı [44]

Bu yöntemde, kolloidal taneciklerin (kısa zincirli amfifil) gaz-sıvı ara yüzeyine adsorbe olarak, taneciklerin ıslatılabilirlik özelliğini değıştirmesine dayanmaktadır. Süspansiyona eklenen sürfaktanların polar kısımları yüzeye

tutunarak ve altı karbona kadar olan hidrofobik kuyruklarını sıvı faz ile temas halinde bırakarak taneyi kısmi hidrofobik hale getirirler [37].

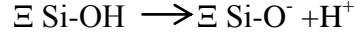
Bu tez çalışmasında kapalı gözenekli köpük üretiminde kullanılan hegzilaminin oluşturduğu miseller sayesinde tanecikler yardımıyla kararlı köpük oluşturduğu düşünülmüştür. Kim ve ark. [43] yapmış oldukları çalışmada  $\text{SiO}_2$  köpüğünü farklı miktarlarda partikül yoğunluklarında hegzilamin yardımıyla kararlı hale getirmişler ve sürfaktan olarak kullandıkları hegzilaminin yüzey gerilimini azalttığını, yüzey viskozitesini arttırdığını ve oluşan köpüklerin birleşerek sistemden uzaklaşmasını elektronik kuvvetler sayesinde engellediğini söylemişlerdir ve mekanizmayı açıklamışlardır (Şekil 1.13). Negatif yüklü  $\text{SiO}_2$  yüzeyine pozitif yüklü hegzilaminin tutunduğunu ve taneciği yarı hidrofobik yaparak kararlı bir ıslak köpük oluşturduğunu söylemişlerdir [43].



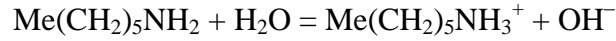
Şekil 1.13. Hegzilaminin  $\text{SiO}_2$  yüzeyine tutunması [43]

Bu yöntem kullanılarak hazırlanan köpüklerin yaklaşık %40 ile %93 oranında gözenek içerdiği ve gözenek boyutlarının 10 ile 300  $\mu\text{m}$  arasında olduğu Gaukler ve ark. tarafından yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir [37]. Hazırlanan ıslak köpüğün yüzeyinin tamamı hegzilamin ile kaplandığında, kapalı gözeneklere sahip köpükler bu yöntemle kolaylıkla hazırlanabilmektedir [37].

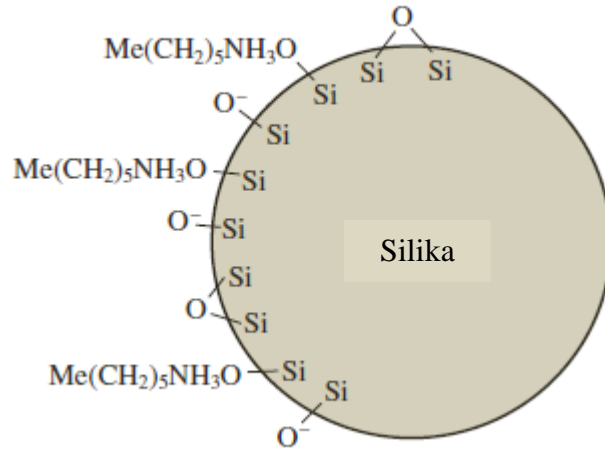
Nushtaeva [45] tarafından yapılan çalışmada sürfaktan olarak kullanılan hegzilaminin emülsiyonları kararlı hale getirmediği, silika üzerine tutunduğu olarak çalıştığı gözlemlenmiştir. Yapmış olduğu bu çalışmaya göre silikanın yüzey ayrışmasından dolayı negatif yüklü yüzeye sahip olduğunu



hegzilaminin ise sulu çözeltilerde pozitif yüklü bir sürfaktan iyonlarına sahip olduğunu



söylemiştir. Bu iyonlar silika yüzeyine adsorbe olarak silika yüzeyini hidrofobileştirmektedir (Şekil 1.14) [45].



**Şekil 1.14.** Hegzilaminin silika yüzeyine adsorbe olması [45]

Karakashev ve ark. [46] yapmış oldukları çalışmada kullanılan hegzilamin miktarının çamur reolojisi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Silika kullanarak yapmış oldukları çalışmada, artırılan hegzilamin miktarının temas açısını arttırdığını gözlemlemişlerdir. Temas açısının 50-54°'den büyük oldukları durumlarda ise taneciklerin koagülasyonu sonucunda reolojinin değişmeye başlayarak çamurun tiksotropik özellik göstermeye başladığını gözlemlemişlerdir. Sidim ve Akbaş'da [47] yapmış oldukları çalışmada, kullanılan sürfaktanların

oluşturdukları misellerin ve oluşturdukları tabakaların bir arada kalmasını sağlayan kuvvetin ve değişen reolojik özelliklerin, misellerin aralarındaki kuvvetli kovalent bağların ve iyonik etkileşimlerin değil de, zayıf Van der Waals bağlarının, hidrojen bağlarının ve elektrostatik etkileşimlerin olduğunu söylemişlerdir. Geçgel [48] ise yapmış olduğu çalışmasında kullandığı sürfaktan miktarının reolojinin üzerindeki etkisine farklı bir bakış açısı getirmiştir. Bu düşünceye göre; seyreltik olarak hazırlanan çözeltilerde sürfaktanın kuvvetli elektrolit olarak davranmakta, sürfaktan miktarının artmasıyla hassas elektrolit dengesi bozulmakta ve sürfaktanların hidrofobik kısımlarının istenmedik su temasını engellemek ve tekrar dengeye gelebilmek için organize olmaya çalışmaktadır. Bu mekanizmanın başlaması için gaz-sıvı ara yüzeyinde amfifillerin birikmiş olması gerekmektedir. Artan sürfaktan miktarı ile sürfaktanların hidrofilik kısımlarının su içinde çözünmesi devam ederken, hidrofobik kısımları ise gaz fazına doğru uzamaya çalışmakta ve bu da reolojik dengenin bozulmasına sebep olmaktadır.

Gauckler ve ark. [39] propil gallat kullanarak hazırladıkları köpüklerde propil gallatın alümina partiküllerini modifiye ederek kararlı bir ıslak köpük elde ettiklerini ve propil gallat miktarının gözeneklerin boyutlarını etkilediğini gözlemlemişlerdir. Kullandıkları sürfaktanın tanecik yardımıyla köpüğü kararlaştırdığını söylemişler ve oluşturdukları üçlü faz diyagramı sayesinde kullandıkları  $Al_2O_3$ , su ve çimento miktarlarını değiştirerek gözeneklerin açık ya da kapalı oluşmasını sağlayabildiklerini açıklamışlardır. Ekledikleri propil gallat miktarını değiştirmişler ve düşük miktarda ekledikleri zaman alümina taneciklerinin gaz-sıvı ara yüzeyinin kararlı hale getirilmesi için yeterince hidrofobikleşmediğini ve yeterince gaz kabarcığının çamurun içinde tutulmadığını, kabarcıkların büyüyerek sistemden uzaklaştığını gözlemlemişler, bu yüzden kararlı köpük elde edememişlerdir. Eklenen propil gallat miktarını arttırdıklarında ise daha fazla gaz kabarcığının çamurun içinde kalabildiğini ve gözeneklerin küçüldüğünü gözlemlemişlerdir. Çamura eklenen propil gallatın da bir üst sınırı olduğunu, bu limit aşıldığında ise taneciklerin hidrofobik özelliği fazlasıyla arttığından dolayı birbirini çeken taneciklerin viskoziteyi arttırdığını söylemişlerdir.



### 1.3.2. Emülsiyon filmi yardımıyla kararlı köpük oluşturma

Birçok uzun zincirli yağlar ve proteinler gibi moleküller ve biyo moleküller ıslak köpüklerin kararlı kılınması amacıyla yüzey aktif ajanlar olarak kullanılmaktadır. Bu moleküller hava kabarcıklarının yüzeyine adsorbe olarak ve gaz- sıvı ara yüzey enerjisini azaltarak, hava kabarcıklarının birleşerek büyümesini ve ortamdan uzaklaşmasını yavaşlatmaktadır. Fakat sürfaktanların gaz-sıvı ara yüzeyindeki düşük adsorblanma enerjisinden dolayı uzun zincirli sürfaktanlar ve biyo moleküller ıslak köpüklerin uzun süre kararlı kalmasını sağlayamamaktadır. Bu yöntem kullanılarak küçük gözenek boyutları ( $\approx 50\mu\text{m}$ ) yalnızca etkili sürfaktanlar kullanıldığında elde edilebilmektedir. Bu yöntemde hazırlanan çamur, sürfaktan olarak görev yapan malzemenin içerisinde dağılmaktadır [37].

Köpük kararlılığı ve sertleşme kinetikleri kontrol edilerek  $35\mu\text{m}$  ile  $1.2\text{mm}$  boyutlarında gözenekli yapılar sürfaktan kullanılarak doğrudan köpürtme yöntemiyle hazırlanan köpüklerde elde edilebilmektedir. Ayrıca bu yöntemle hazırlanan köpüklerde yaklaşık %40 ile %97 gözenek oluşabilmektedir ve köpüklerde gözenekler genellikle küresel şekilde elde edilmektedir. Islak köpüğe uygulanan işlemlere bağlı olarak gözenek çeşitleri de farklılık göstermektedir [37].

Yağ ve su, yoğunlukları birbirinden farklı iki sıvıdır. Bu sebepten birbirleriyle karışması yalnızca emülsiyonu kararlı kılan bir emülgatör tarafından gerçekleştirilebilir. Zaman içinde, emülsiyonu oluşturan fazların kararlı hallerine geri dönme eğilimi vardır. Yüzey etkin bileşikler (sürfaktanlar) emülsiyonların kinetik kararlılığını artırırlar, öyle ki emülsiyonlar bir kere oluştuktan sonra yıllar boyunca değişmez. Su-zeytinyağı karışımı sürekli çalkalanmadıkça kısa sürede ayrışır. Bu olguya küçük damlacıkların birleşerek büyük damlacıklar oluşturmalarının sonucudur ve kaynaşma (koalesans) olarak adlandırılır [49].

Yağ ve su birbirine herhangi ek sürfaktan eklenmeden karıştırıldığında bu karışım uzun süre kararlı olarak duramaz. Yağ damlacıkları birbirleriyle birleşerek karışımın üzerine çıkmaya çalışırlar. Bunun nedeni dağılan ve sürekli faz

arasındaki yoğunluk farklarından, damlacığın boyutlarından ve karışımın viskozitesinden kaynaklanmaktadır. Sisteme eklenen emülgatörler fazlar arasındaki ara yüzey enerjisini düşürür ve fazlar arasında bariyer oluştururlar. Aynı zamanda emülsiyon sisteminin oluşmasını kolaylaştırır, köpük hazırlamayı kolaylaştırır, küçük boyutlarda damlacık oluşumuna katkıda bulunur ve fazların ayrılmış şekilde kararlı durmasını sağlar [33].

Emülsiyon teknolojisinde emülgatörler O/W ve W/O emülsiyonlarının hazırlanmasında görev almaktadır. Çözünme değeri yüksek olan faz sürekli fazı oluşturmaktadır. Bu Bancroft kuralı olarak bilinmektedir. Bu kurala göre O/W emülsiyonlarının oluşturulabilmesi için hidrofilik-liyofilik denge (HLB) değeri yüksek olan sürfaktanlar, W/O emülsiyonu oluşturmak için HLB değeri düşük olan sürfaktanlar kullanılmaktadır [33].

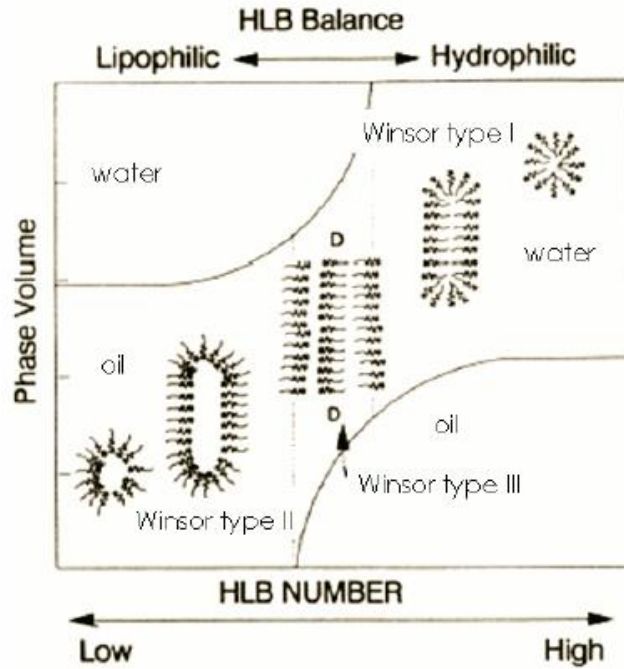
HLB değeri, uygulanacak alan için kullanılacak olan sürfaktanın seçiminde kullanılmaktadır. HLB değerinin değişmesi, üretilecek sürfaktanın göstereceği özellikleri değiştirmektedir (Çizelge1.2) [33].

**Çizelge 1.2.** Sürfaktanların HLB değerleri ve uygulama alanları [33]

<b>HLB Sayısı</b>	<b>Uygulama</b>
3-6	w/o emülgatör
7-9	Islatma ajanı
8-14	o/w emülgatörü
9-13	Deterjan
10-13	Eritici
12-17	Dağıtıcı

Yağ asitleri için HLB sayısının hesaplanması denklem 1.2'ye göre yapılmaktadır. HLB sayısının değişimine göre oluşan emülsiyon sistemi Şekil 1.15'de gösterilmektedir [33]. Şekilde de görüldüğü üzere HLB değerinin değişmesi ile sürfaktanların şekli değişmekte, buna göre davranışları ve dolayısıyla uygulama alanları farklılaşmaktadır.

$$HLB= 20\left(1 - \frac{\text{sabunlaşma sayısı}}{\text{asit sayısı}}\right) \quad (1.2)$$

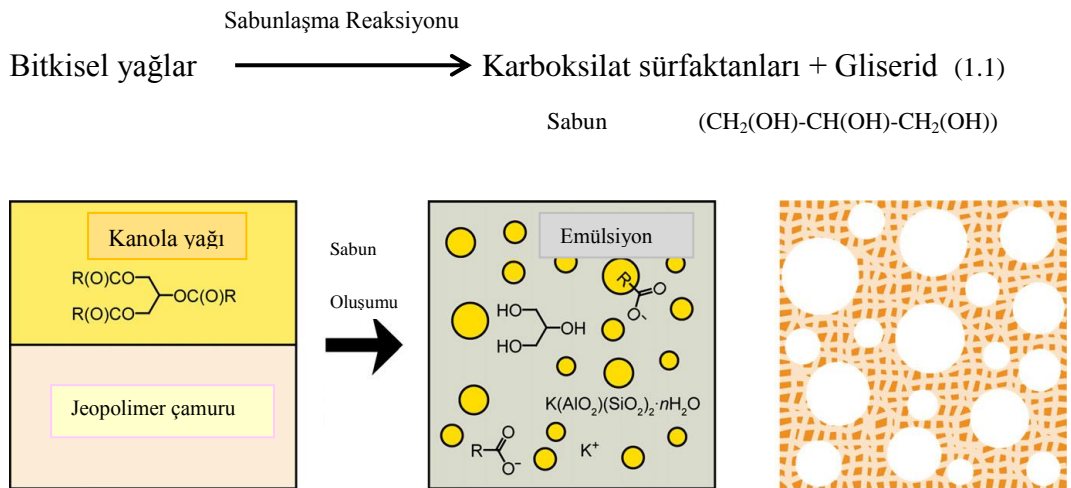


Şekil 1.15. HLB değeri ve sürfaktanların oluşturduğu emülsiyon sistemleri [33]

Gibbs faz diyagramları yardımıyla da sistemin farklı faz davranışları, farklı fazların hacim oranlarındaki değişiklikleri gözlemlenebilir. Oluşturulan sözde üçlü faz diyagramları ile mikro emülsiyon oluşumuna katkıda bulunan yağın, yüzey aktif maddenin ve sulu fazların konsantrasyon aralığı tespit edilebilmektedir. Bu sayede sistemde oluşan mikro emülsiyonların şekilleri, dolayısıyla elde edilecek köpüğün yapısı tahmin edilebilmektedir [33].

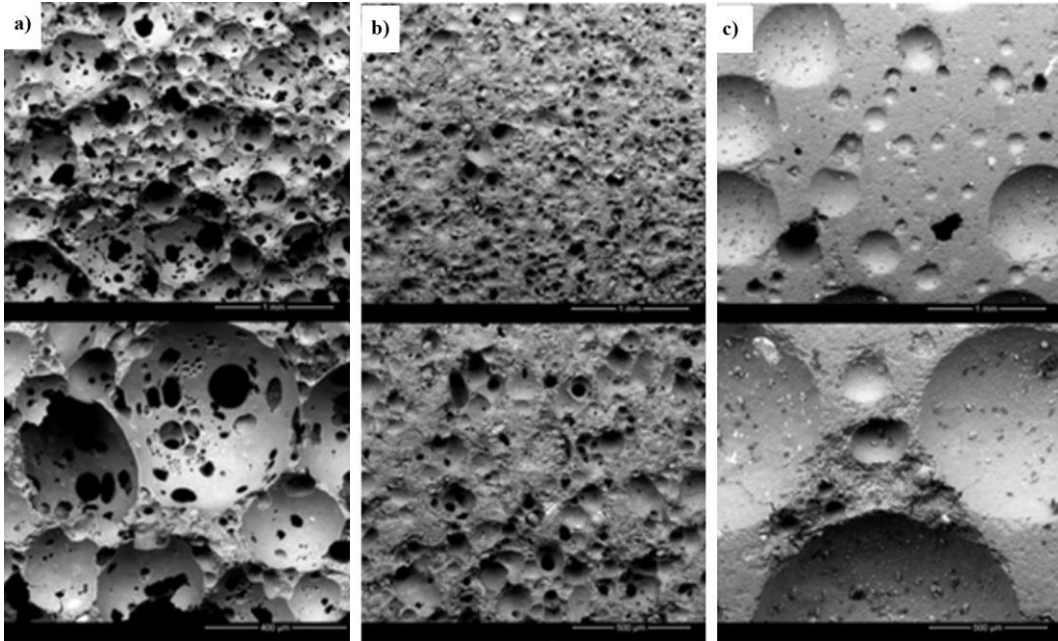
Gözenekli jeopolimerler alanında yapılan çalışmada çamurun içine eklenen yağın, mekanik karıştırma ile küçüldüğü ve yarı dengeli yağ damlacıkları farklı boyutlarda çamurun içine dağıldığı Seo ve ark. [41] tarafından gözlemlenmiştir (Şekil 1.16). Yaptıkları bu çalışmadaki yenilik, yağ damlacıklarının alkali ortamda sabunlaşması ve sürfaktan görevi görmesidir. Özellikle tercih edilen trigliseridler, çamurun içerisinde kendiliğinden gerçekleşen sabunlaşma reaksiyonu sonucu, karboksilat sürfaktanları (sabun) oluşturmaktadır. Reaksiyona girmeyen yağ damlacıkları çamurun içerisinde gömülü kalmakta ve emülsiyon oluşturmaktadır. Colombo ve ark. [40] yaptıkları çalışmada çamurun içinde kalan yağ damlacıklarının da sıcaklığın etkisiyle reaksiyona girerek karboksilat sürfaktanları ve gliserid oluşturduğunu gözlemlenmiştir (1.1). Yapmış oldukları bu çalışmada köpürtücü herhangi bir madde eklemeyen yüksek miktarda bitkisel yağ içeren çamurlar hazırlayarak oluşan gözenekleri gözlemlenmiştir. Oluşan gözeneklerin küresel şekilde olduğunu ve kullanılan yağ çeşidinin, suyun ve alkali miktarının değiştirilerek gözenek şeklinin ve çeşidinin değiştirilebileceğini öne sürmüşlerdir.

Bu yapılan tez çalışmasında ise bir miktar köpürtücü ve az miktarda yağ kullanarak açık gözeneklerin oluşum mekanizması ve gözenek boyutlarının değişimi gözlemlenmiştir.



**Şekil 1.16.** Bitkisel yağ kullanılarak hazırlanan jeopolimer çamurunun gözenek oluşturduğu reaksiyonların şematik gösterimi [40]

Colombo ve ark.da [41] hazırladıkları jeopolimer çamurunun içine peroksit ekleyerek köpürmeyi sağlamışlar ve ekledikleri ayçiçeği yağının etkisiyle üç boyutlu bağlantılı gözeneklerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada sadece çiçek yağı kullanarak, sadece peroksit kullanarak ve çiçek yağı ile peroksiti birlikte kullanarak üç farklı yöntem geliştirerek fakat çamuru her işlemten sonra 80°C’de bekleterek çalışmalar yapmışlar ve oluşan gözeneklerin morfolojisini incelemişlerdir ve heterojen dağılımlı gözenekler elde etmişlerdir. Yağ ve peroksitin birlikte kullanıldığı numunelerde oluşan gözeneklerin birbiriyle bağlantılı olduğunu, gözeneklerin küresel ve boyutsal olarak homojen dağılımlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Sadece yağ kullanarak hazırlanan numunelerdeki gözeneklerin daha küçük olduğunu ve peroksit eklendiğinde bu gözeneklerin açıldığını gözlemlemişlerdir. Sadece peroksit kullanarak hazırladıkları numunelerde boyutların daha büyük olduğunu fakat oluşan gözeneklerin kapalı olduğunu fark etmişlerdir (Şekil 1.17).



**Şekil 1.17.** Colombo ve ark. yaptıkları deneysel çalışmalarının taramalı elektron mikroskopu görüntüleri a) çiçek yağı ve peroksit birlikte b)yalnızca yağ c) yalnızca peroksit kullanmışlardır [41]

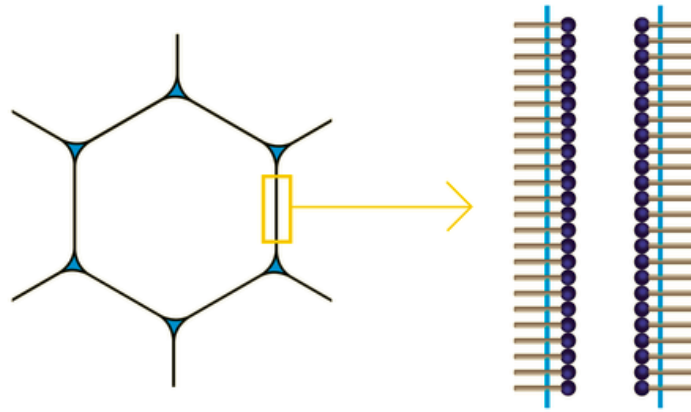
Colombo ve ark. [41] çamurun viskozitesinin de gözenek oluşumunda etkili olduğunu söylemişlerdir. Eklenen yağ ve peroksitin viskozitenin düşmesini sağladığı ve bu sebepten gözeneklerin kolaylıkla oluşup olgunlaşabildiğini gözlemlemişlerdir.

Bu tezin de konusu olan jeopolimer köpük üretiminde Colombo ve ark. [41] köpük jeopolimer çalışmalarında izledikleri yönteme benzer şekilde üretim yapılmış; onlardan farklı olarak çamur herhangi bir sıcaklıkta bekletilmeden doğrudan işleme alınmış, sürfaktan ve köpürtücülerin eklenme süreleri değiştirilerek ve hassas karıştırma yapılarak daha homojen dağılımlı ve düzgün şekilli gözenekler elde edilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada Seo ve ark. [40] ve Colombo ve ark. [41] çalışmalarında da oluşumları gözlemlenen ancak oluşum mekanizması hakkında herhangi bir bilgi verilmeyen gözenek oluşum mekanizmaları ile ilgili teoriler ortaya atılmıştır.

### **1.3.3. Yağın köpürmeye ve birbiriyle bağlantılı kanallar oluşumuna olan etkisi**

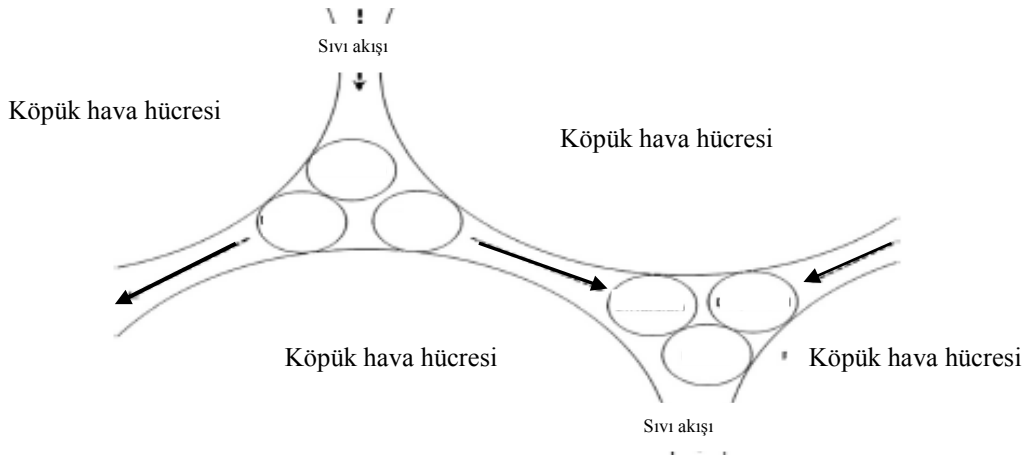
Zeytinyağı kullanılarak hazırlanan gözenekli malzemedeki açık gözeneklerin oluşum sebepleri alan yazından araştırılmıştır.

Gaz kabarcıkları, bir yüzey aktif madde çözeltisi içinde mevcut olduğunda, yüzey aktif madde molekülleri kabarcık yüzeyinde adsorbe olmakta ve kabarcık ve hacim faz arasındaki yüzey gerilimini azaltmaktadır. Gaz kabarcıkları yüzeye adsorbe olan yüzey aktif madde lamelleri tarafından çevrenmekte ve birbiriyle bağlantı oluşturarak köpük oluşumunu sağlamaktadır. Lamel, yüzey aktif bir çift tabakadan oluşmakta ve yüzeylerde yüzey aktif maddeler, ara yüzeyde ise mevcut olan karışımdan oluşmaktadır (Şekil 1.18) [50]. Hegzilaminde gaz-sıvı arayüzeyine tutunan ve tanecik etkisi gösteren sürfaktanın, zeytinyağı kullanılarak hazırlanan karışımda sabun köpüğüne dönüşerek gaz kabarcıklarının etrafını üç boyutlu ağ olarak sardığı düşünülmektedir [37].



**Şekil 1.18.** Sürfactan ile çift tabaka film oluşumu [50]

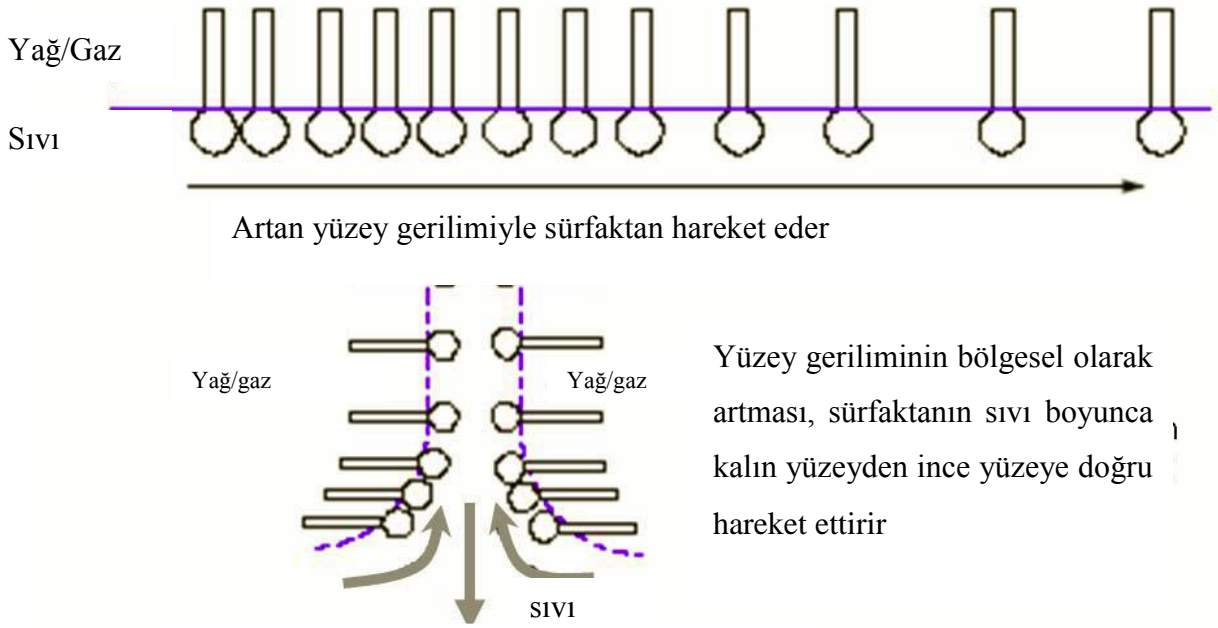
Etrafı sarılan gaz kabarcıkları çamurun içinde kararlı halde tutulabilmektedirler. Hazırlanan çamurun içindeki köpürtücü miktarının artması gözenekler arasındaki çamur tabakasını inceltmekte ve kapiler kuvvetin etkisiyle çamurun daha yüksek seviyelere çıkararak hacminin artmasına neden olmaktadır. Birbirine değecek derecede şişen hava kabarcıkları birbirlerinin iç basınçlarını karşılayamayacak seviyeye geldiklerinde oluşan gözenekler patlayarak birbiriyle bağlantılı gözenekler oluşmasını sağlarlar (Şekil 1.19) [33].



**Şekil 1.19.** Gözeneklerin açılma mekanizması [51]

Kararlı bir köpük oluşturulmaya çalışıldığında sürfactanın cinsi, paketlenme karakteri, sürfactanın maruz kaldığı termal ve mekanik kuvvetlerin etkisi de göz önünde tutulmalıdır. Köpük oluşumu sırasında sıvı ara yüzeylerde

bulunan filmler bazı kuvvetler altında kalırlar. Bu tür filmlerde bilinen en önemli etki Gibbs-Marangoni etkisi olarak bilinir. Bu etkiye göre sıvı-sıvı ara yüzeylerinde oluşan film üzerinde yüzey geriliminden kaynaklı bir kütle transferi gerçekleşmektedir (Şekil 1.20) [52].



Şekil 1.20. Gibbs-Marangoni etkisi [52]

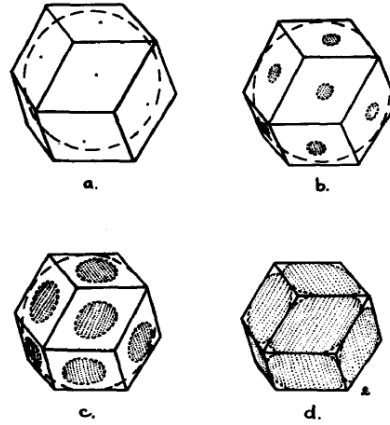
Bu etkiye göre, sıvı filmlerde ve köpüklerde yüzeydeki gerilme nedeniyle yüzeydeki sürfaktan konsantrasyonu azalmakta ve dolayısıyla yüzey gerilimi artmaktadır. Bu durum Gibbs etkisi olarak bilinir. Bu etki sıvının gerilen ortama doğru hareketine neden olur ve iyileştirme etkisiyle filmin daha fazla incelmeye engel olmaktadır (Marangoni etkisi). Marangoni etkisi en çok sabun filmlerde gözlemlenmektedir [53]. İncelmeye daha fazla engel olamayan sistemde film üzerinde delikler oluşmaya başlamaktadır. Bu da üretilmeye çalışan köpük malzemedeki birbirleriyle bağlantılı gözenekler oluşmasını sağlamaktadır.

Birbiriyle bağlantılı gözeneklerin oluşmasında etkisi olduğu düşünülen bir diğer konu da karışımın içerisinde oluşan köpük miktarı ve buna bağlı olarak lamellerin değişen geometrik şekilleri ve maruz kaldığı etkilerdir. Oldukça kararlı emülsiyon içinde bulunan dağılmış fazın belli bir kritik orana kadar



arttırılabileceği kabul edilmektedir [54]. Lissant'ın ve ondan daha önce çalışan bilim insanlarının yapmış oldukları çalışmalara göre paketlenme değeri  $\phi=0,524$  olduğunda küp şeklinin ve  $\phi=0,680$  olduğunda tetrakaidekahedron şeklinin oluştuğunu söylemişlerdir [55,56,57]. Monodispers emülsiyonlar için, Oswald'ın faz hacim teorisi hegzagonal paketleme için ulaşılabilecek en yüksek değerin  $\phi=0,7405$  söylenmiştir [58].

Hegzagonal sıkı paket tabakaları arasında rombohedral dodekadedron ve tetrakai dekahedron yapıları oluşabilmekte ve paketlenme değeri 0,9069 a kadar ulaşabilmektedir. Bu durumda damlacıklar mükemmel küreler olarak kalamayarak komşu damlacıklar tarafından şekli deformasyona uğramaktadır. Bu şekilde damlacıkların birbirlerine değen kısımlarında ince filmler oluşmakta ve kürecikler RDH yapısı tarafından kesilen bir küre şeklini almaktadırlar (Şekil 1.21d) [59].



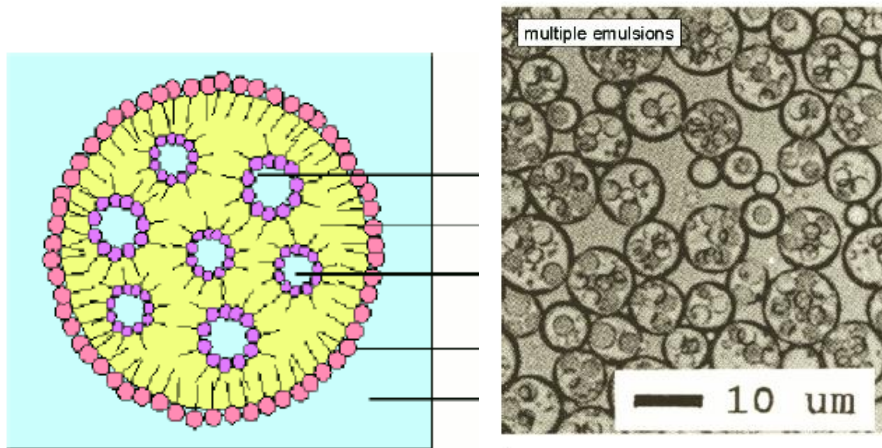
Şekil 1.21.  $\phi>0,74$  değeri için RDH paketlenme [33]

Mekanik karıştırmanın etkisi altında kalan emülsiyonlar da basma geriliminin altında kalmaktadırlar. Bu damlacıklar deformasyon etkisinin altında kalmasıyla birlikte yuvarlatılmış olan kenarlar ve köşeler düzleşmekte ve birbirleriyle temas halinde olan polihedralar oluşmaya başlamaktadır [58]. Bu durumun sonucunda son derece yüksek paketlenme değerlerine ulaşılabilmektedir ( $>0,7405$ ). Mekanik karışma ve deformasyon ortadan kalktığı zaman sistem rahatlar ve paketlenme oranı  $\approx 0,7405$  civarında olmaktadır [58].

Yüksek konsantrasyonlu emülsiyonlar Nixon ve Beerbower tarafından çalışılmıştır. Yaptıkları çalışma sonucunda emülsiyonların geometrik şekilleri hakkında açıklamalarda bulunmuşlardır [60].

Emülsiyonun paketlenme oranı 0.74 olduğunda damlacıklar deformasyona uğramadan hegzagonal paketlenmede bulunabilmektedirler. Bu oran aşıldığında damlacıklar deforme olmaya ve yüzeyler birbiriyle temas ederek düzleşmeye başlamaktadır. Basma basıncı etkisi altında kalan her film, filmin içinde oluşan elektrostatik, sterik ve diğer itme basınçları ile dengeli ayırma basıncının etkisi altında kalmaktadırlar.  $\emptyset$  değeri arttıkça oluşan basma gerilimini dengeleyen ayırma basıncı yetersiz gelmeye başlamakta ve emülsiyonlar patlamakta ya da ters emülsiyonlar oluşmaktadır (Şekil 1.22) [58].

Kararlı köpük oluşumunda, alan yazında gözlemlenen bir diğer etki de sıcaklık etkisidir. Faz değişim sıcaklıklarında (PIT) birbiri içinde çözünen maddelerin çözünürlük değerleri değişebilmektedir. Bu duruma bağlı olarak ters emülsiyon bölgeleri oluşabilmektedir. Yani şöyle ki O/W olan bölgeler sıcaklığın değişimi ile W/O emülsiyon sistemlerine dönebilmektedir [61]. Maddelerin birbirleri içindeki çözünürlük değerleri balık diyagramı ile gözlenmektedir (Şekil 1.23).  $T_1 > T$  olduğunda sürfaktanın sudaki çözünürlüğü yağdan daha yüksek iken,  $T > T_u$  olduğunda sürfaktanın yağda olan çözünürlüğü sudan daha fazladır. Sürfaktan miktarı yeterli olmadığında ise ( $c_s < c_{min}$ ) sıcaklık değişimi sistemde herhangi bir etkide bulunmayacaktır [33].

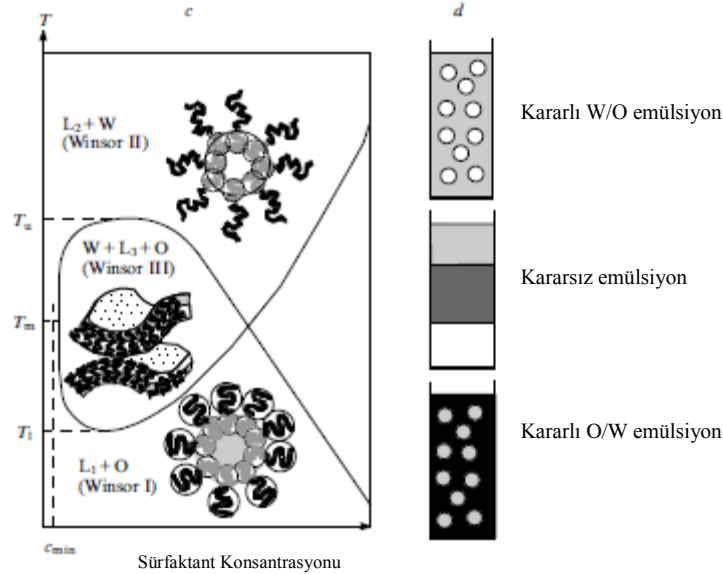


Şekil 1.22. Mikro emülsiyonlarda sıcaklık değişimlerinde oluşan multi fazlar ve delik oluşumu

[33]

Sıcaklık arttırıldığında sürfaktan dehidrasyona uğramakta ve hidrofobik özellik kazanmaktadır. Bazı durumlarda sıcaklığın artması  $L_1$  mikro emülsiyon fazının iki farklı faza ayrışmasına neden olmakta ve W/O/W ya da O/W/O şeklinde üçlü faz sistemi oluşmaktadır. Sıcaklık değişimindeki çözünürlük değerlerinde asıl etkili olan durum aslında hidrofilik-liyofilik denge durumu olduğu kabul edilmektedir. Bu sebepten faz dönüşüm sıcaklığı emülsiyon kararlılığını belirleyen en önemli faktördür [33].

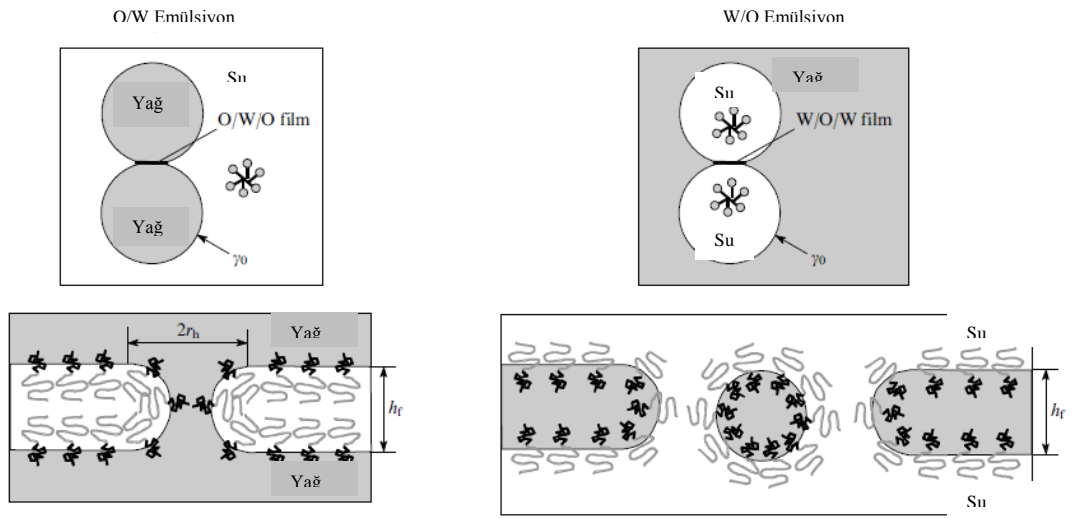
Mikro emülsiyon teorisine göre [62] sıcaklık arttırıldığında liyotropik mezo fazlar arasında karşılıklı dönüşümler gerçekleşmektedir. Bu dönüşümler W/O/W ve O/W/O multi fazlarının oluşumuna olanak sağlamaktadır. Oluşan multi fazlardaki pozitif lineer gerilme değerleri farklı olduğundan dolayı sürfaktan filmleri üzerinde delik oluşumlarının gözlemlenmesi muhtemel olmaktadır (Şekil 1.22).



Şekil 1.23. Maddelerin farklı sıcaklıklarda birbirleri içindeki çözünürlüğünü tanımlayan balık diyagramı [33]

Sıvı fazın artan sıcaklık değerleri sonucunda gerçekleşen faz dönüşümleri ise sürfaktanlar tarafından oluşturulan ara yüzey tabakalarının dış bükey durumdan içbükey duruma geçmesi sonucunda gerçekleşmektedir. Helfrich'in

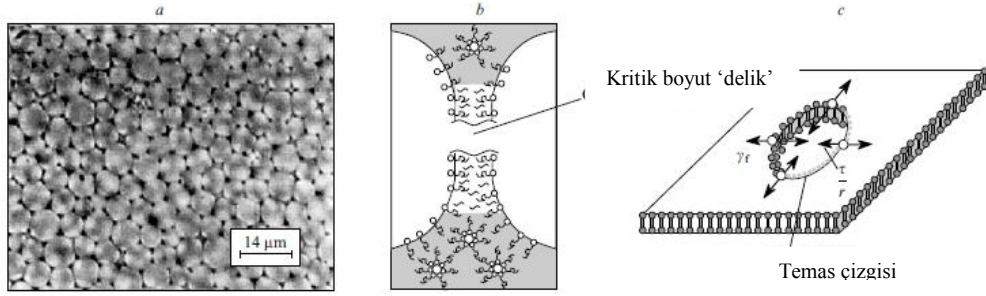
yaptığı modellemeye göre sürfaktanların hidrofilik ve hidrofobik bölümleri farklı hacimler kaplamaktadırlar. Misellerin deforme olmadığı durumlarda tek tabakalar sıkı paketlenmeye sahiptirler ve moleküller arasındaki bağlanma enerjisi maksimumdur. Bu durumda yüzey enerjisi ve serbest enerji değeri minimumdur. Eğim yarıçapı arttığı durumda sürfaktanın alkil zinciri zayıflamakta ve ara yüzey enerjisinin artışına neden olmaktadır. Ara yüzey enerjilerindeki farklılıklardan kaynaklı ara yüzeyler deforme olmaya ve delikler oluşmaya başlamaktadır (Şekil 1.24) [33].



**Şekil 1.24.** O/W/O ve W/O/W emülsiyonlarının oluşumunun ve ara yüzeylerin deformasyonunun şekilsel gösterimi [33]

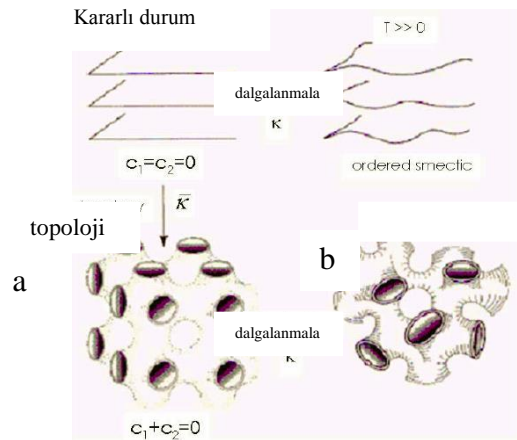
Uygun koşullar sağlandığında (bileşen miktarları, sıcaklık, basınç) yüksek konsantrasyonlu yağ-su emülsiyonları kendiliğinden oluşabilmektedir. Yüksek kararlılığa sahip bu tip emülsiyonlarda dahi sıcaklık dalgalanmalarından kaynaklı faz değişimleri gerçekleşmekte ve bunun sonucunda da delikler oluşmaktadır (Şekil 1.25b). Filmde oluşan deliklerin oluşma olasılığı ise Boltzman faktöründen ( $\exp(-E_a/kT)$ ) faydalanarak hesaplanabilmektedir.  $E_a$  delik oluşması için gerekli olan aktivasyon enerjisini vermektedir.  $E_a > kT$  durumu için delik oluşumuna dayanıklı film oluştuğu,  $E_a < kT$  değeri için ise kolaylıkla delik oluşabilen filmler oldukları söylenebilmektedir. Delik oluşumunda ve büyümesinde etkili olan kuvvetler ise Şekil 1.25c'de gösterilmiştir. Membrandaki gerilme  $\gamma_f$  delik

sınırında iki boyutlu bir kuvvet olarak oluşan deliğin büyümesinde etkili olmaktadır. Pozitif hat gerilimi  $\tau$ , iki boyutlu kapiler basıncın  $\tau/r$  deliğin boyutunun büyümesini engellemektedir. Oluşan deliğin yarıçapı  $r_{\max} = \tau/\gamma_f$  kritik değeri aştığında ise delik büyür ve film kopar [61].



**Şekil 1.25.** (a) Yüksek konsantrasyonlu bir emülsiyon sisteminin görüntüsü (b) termal dalgalanmalar ve faz değişimleri sonucunda emülsiyon filminde oluşan delikler (c) delik oluşumunda ve deliğin büyümesinde etkin olan gerilmeler [33]

Helfrich serbest enerjisi, sıvı filmlerdeki anlık ara yüzey değişimlerini termal ara yüzey dalgalanmalarını ve topolojik değişimleri açıklamaktadır. Termal dalgalanmalardan dolayı oluşan gözenekli yapıların topolojisinde Helfrich serbest enerjisine göre değişiklikler gözlenmektedir. Şekil 1.26a şeklinde verildiği gibi delikler tamamen homojen, karşılıklı değil de, 1.26b'de olduğu gibi termal dalgalanmalardan kaynaklı farklı konumlarda oluşabilmektedir.



**Şekil 1.26.** Termal dalgalanmalardan kaynaklı mikroyapıdaki değişiklikler [33]

#### 1.4. Gözenekli Jeopolimerlerin Kullanım Alanları

Kendi isteğimizle gözenek oluşturduğumuz malzemeler, yoğun olarak üretilen malzemeler tarafından karşılanamayan farklı özelliklere sahiptirler. Bu yüzden gözenekli malzemeler son zamanlarda birçok teknolojik işlemde kullanım alanlarına sahiptirler. Makro gözeneğe sahip malzemeler ayrıca günlük hayatta da ısı yalıtımı, atık su filtrelenmesi, sıvı metal filtrelenmesi gibi birçok alanda da kullanılmaktadır [37].

Metalik ve polimer gözenekli malzemelerin aksine seramik malzemelerin kırılma özelliklerinin bulunmasından dolayı gözenek içermelerinden kaçınılmaktadır. Fakat son zamanlarda gözenekli seramik malzemelerin yüksek sıcaklık dayanımlarının bulunmasından ve yüksek miktarda aşınmaya ve korozyona karşı dayanıklılığından dolayı birçok endüstriyel alanda filtreleme operasyonları ve yüksek sıcaklık yalıtım malzemeleri olarak kullanımları artmıştır [37].

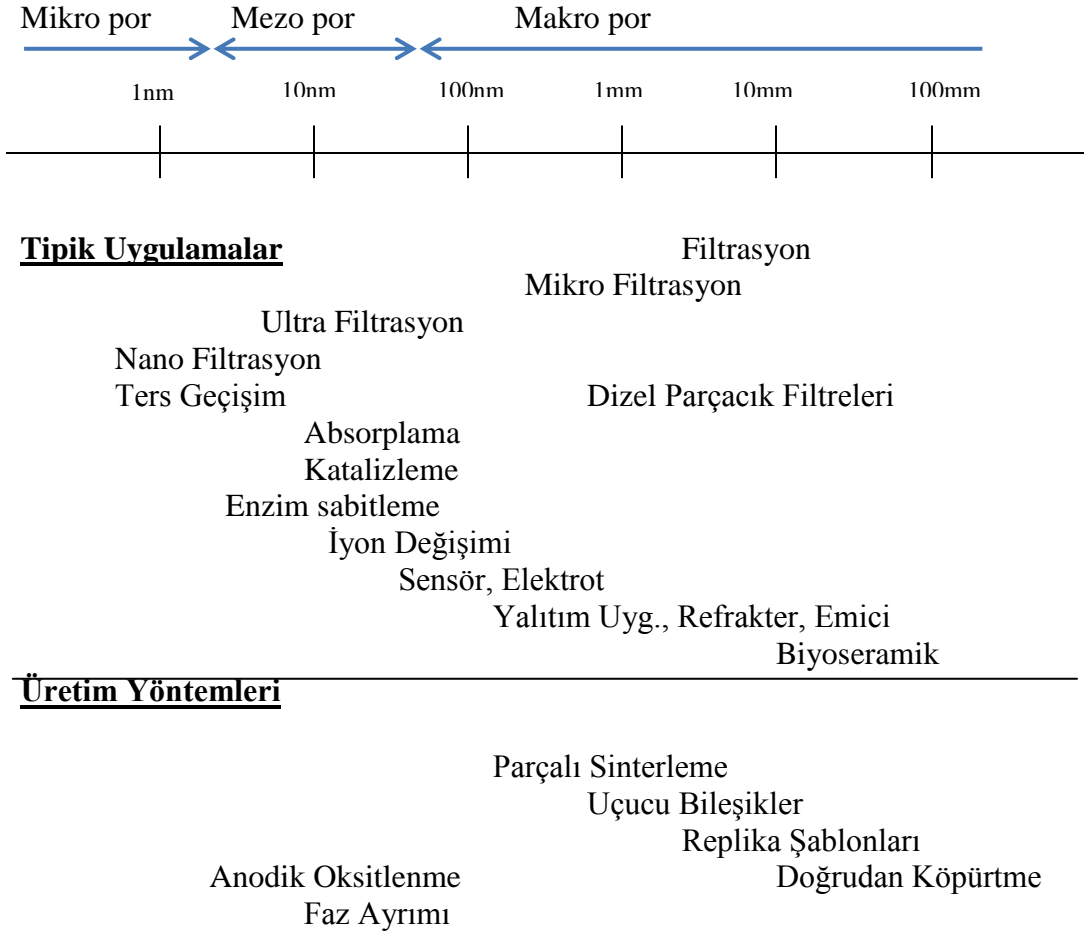
Gözenekli seramiklerin farklı uygulama alanları için gerekli olan özellikleri kompozisyonları kontrol edilerek kazandırılabilir. Kapalı ya da açık gözenek yapısı, gözenek boyut dağılımı, gözenek morfolojisi malzemenin özelliklerinin değişmesinde ve dolayısıyla kullanım alanlarının farklılaşmasında etkilidir. Değinen bütün gözenek yapısı farklılıkları tamamen üretim yönteminin farklılaşmasından ileri gelmektedir [37].

Gözenekli seramik malzemelerin üretiminde en çok kullanılan yöntem gözenekli toz kompaktının parçalı olarak sinterlenmesi ya da gözenek oluşumuna öncü olacak şekilde katı faz sinterlemesi yapılmasıdır. Fakat bu yöntem düşük miktarda (< % 60) gözenek oluşumunu sağlamaktadır [63,64]. Köpük, bal peteği yapısı gibi hücreli malzemelerin üretiminin temel metodu Colombo tarafından araştırılmıştır [65].

Gözenekli seramiklerin filtreleme, absorpsiyon, katalizleme ve hafif yapısal malzemeler, yalıtım malzemeleri olarak birçok endüstriyel uygulamada

kullanılması planlanmaktadır [31,36,66]. Geçtiğimiz yüzyılda da araştırmacılar, yaratıcı yöntemler kullanarak gözenekli seramiklerin üretilmesi, gözenek boyutunun, şeklinin, konumunun, birbiriyle bağlantısının kontrol edilmesi ve özelliklerinin iyileştirilmesi için birçok bilimsel çalışmalar gerçekleştirmiştir. Gözenekli seramik malzemelerin sahip olduğu ısı ve korozyona dayanımı, aşınma dayanımı, eşsiz elektronik özellikleri, yüksek biyo uyumluluğu, düşük yoğunluğu, düşük ısı iletkenliği, yüksek yüzey alanı, düşük dielektrik özellikleri, gelişmiş piezoelektrik özellikleri sayesinde kullanım alanları oldukça geniş bir yelpazede yayılmaktadır [36,66].

Gözenekli seramikler, içerdikleri gözenek boyutuna (d) göre üç şekilde sınıflandırılmaktadırlar. Makro gözenekliler  $d > 50\text{nm}$ , mezo gözenekliler  $50\text{nm} > d > 2\text{nm}$ , mikro gözenekliler  $d < 2\text{nm}$  IUPAC'a göre sınıflandırılmıştır. Şekil 1.27 gözenek boyutlarına göre üretim yöntemi ve uygulama alanları hakkında bilgi vermektedir.



**Şekil 1.27.** Gözenek boyutlarına göre gözeneklerin sınıflandırılması, uygulama alanları ve üretim yöntemlerinin şematize edilmesi [36]

Seramik su arıtma filtreleri yüksek akışkan kapasitesinden, gözenek boyutu dağılımından, organik fiberlerden daha yüksek darbe dayanımından faydalanarak atık suların basiluskoli den ayrıştırılmasında kullanılmaktadır [67]. Seramik köpük aynı zamanda dökme demir, çelik, alüminyum gibi ergimiş metallere metalik kalıntıların filtrelenmesinde de kullanılmaktadır [68].

Gözenekli seramikler aynı zamanda yüksek özellikli yüzey alanlarına sahip olmaları sayesinde, reaktiflerle temaslarda yüksek yüzey alanı getiren uygulamalarda emici ve katalitik reaksiyonların uygulamalarında, genellikle yüksek sıcaklık ve aşındırıcı ortamlarda kullanılmaktadır. Mikro organizmaların ve enzimlerin sabitlendiği ve biyokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği gözenekli



seramikler, genellikle kimyasal kararlılıklarından dolayı biyolojik olarak aktif ortamlar olarak yani biyo reaktörler olarak kullanılmaktadırlar [69].

Diğer yandan kapalı gözenek yapısına sahip olan gözenekli seramikler de düşük ısı iletkenlikleri yüksek termal şok dayanımı özellikleri sayesinde fırınlarda refrakter tuğla ve birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Ayrıca zirkonya ve silisyum karbür gibi iletken malzemelerin gözenekli yapıları da ısıtıcılarda ve ısı eşanjörlerinde kullanılmaktadırlar [70]. Günümüzde yalıtım amacıyla kullanılan cam yünü, taş yünü, XPS, EPS, odun talaşı köpükler, fenol köpükler, mantar köpükler poliüretan, cam köpüğü [6] gibi malzemelerin yalıtım için yetersiz olduğu özellikleri sırasıyla üretim maliyeti, yangına karşı dayanıksız oluşu, üretimde tekrarlanabilirliğin zor oluşu, böcek ve haşerata göre dayanıksız oluşu, su emmesi ve düşük mekanik dayanımı, değişken ısı iletkenlik değerine sahip olması, düşük boyutsal kararlılık ve su buharı difüzyonundan dolayı düşük mukavemet değerleri [71] nedeniyle jeopolimer köpüklerin ısı yalıtımında diğer bir alternatifi oluşturmaktadır.

Taş yünü, diğer yalıtım malzemelerine oranla alev ve dolayısı ile yangına dayanıklıdır. Jeopolimer malzemelerle benzer ısı iletkenlik değerlerine ( $\approx 0,050 \text{ W/mK}$ ) sahiptir, ancak uygulamada ve kullanımda su ile temasından kaçınmak gerekmektedir. Ayrıca uygulama sırasında yapıştırılabilirliğini arttırmak için kullanılan diğer malzemeler levhaların yangına karşı koruyucu özelliğini kaybetmesine neden olmaktadır [72]. Bu sebepten kapalı gözenekli jeopolimer malzemeler hem kolay üretimi hem de yangına dayanıklı bir ısı yalıtım malzemesi olduğundan dolayı ön plana çıkmaktadır.

## 2. AMAÇ ve ÖNEM

### 2.1. Poroz Jeopolimer Malzemelerin Geliştirilmesi

Poroz seramikler yüksek termal yalıtım, çatlama direnci, düşük ağırlık, açık porozite içeren malzemelerde yüksek geçirgenlik ve yüzey alanı gibi özelliklere sahip malzemelerdir. Bu nedenle ısı yalıtımı, katalizör taşıyıcısı, sıvı metal filtreleri ve sert doku tamirinde kullanılırlar. Birçok poroz seramik üretim yöntemi vardır ve bunların en başında sinterleme sırasında yapıdan uzaklaşan ve genellikle organik esaslı por yapıcı ilavelerin kullanımı gelir [37,73]. Ancak, bu yöntemde por yapıcı organik ilavelerin uzaklaştırılması zor ve önemli bir proses aşamasıdır. Diğer taraftan son dönemde, herhangi bir organik ilave kullanılmadan, köpük oluşturmak suretiyle poroz malzemelerin üretimi üzerine araştırmalar ön plana çıkmaktadır [37,73,74].

Bu tezin amacı, por boyutu 10-1000 mikrometre aralığında ve yüksek oranda (> %70) porozite içeren kararlı partikül çamurlarından, herhangi bir por yapıcı ilave kullanılmadan, yalıtım amaçlı kullanılacak makroporoz seramik malzemelerin geliştirilmesidir. Bu tezin özgün yönü, özellikle kendiliğinden sertleşme gösteren jeopolimer gibi sistemlerde porozite oluşum koşullarının belirlenmesidir. Bu kapsamda, oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda, polikondensasyon yoluyla, kendiliğinden sertleşme gösteren jeopolimer sistemlerde kararlı köpük oluşturmak için uygun ilaveler ve proses koşulları belirlenmiştir. Bu tip poroz malzemeler başarılı şekilde üretildiklerinde, yangına dayanıklı yalıtım malzemeleri olarak kullanılabilirler. Özellikle pişirim süreci gerektirmediği için de düşük karbon ayak izi olan, çevre dostu bir malzeme olarak inşaat sektöründe kullanım yeri bulabilir.

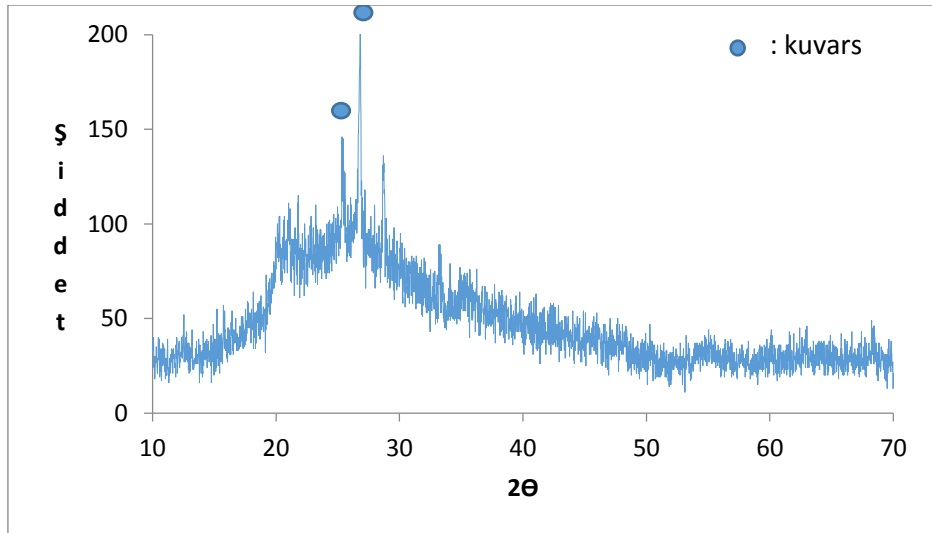
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Başlangıç Malzemeleri

Malzemenin jeopolimerleşebilmesi için gereken alkali ortamı sağlayabilmek amacıyla sodyum silikat (Bome 42) (Çizelge3.1) ve sodyum hidroksit kullanılmıştır. Jeopolimer çamurunun hazırlanması için metakaolen (MEFISTO L05) kullanılmıştır.

SDS, zeytinyağı ve hegzilamin sürfaktan olarak oluşan gaz baloncuklarının çamurun içinde kalmasını ve gözenek boyutlarını kontrol edebilmek amacıyla eklenmiştir. Köpükleşmenin sağlanabilmesi için bozunma reaksiyonu sonucu O<sub>2</sub> gazı çıkararak köpükleşmeyi sağlayan hidrojen peroksit (%35'lik) kullanılmıştır.

Kalsine edilmiş olarak kullanılan kaolenin analizi X- Işınları Difraktometresi (XRD) Rigaku/Japonya cihazında yapıldığında amorf yapıda olduğu gözlemlenmiştir. 26-28°'deki piklerde ise metakaolenden gelen kalıcı kuvarsın varlığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Kullanılan metakaolen tozuna ait X-Işınları analizi

Alkali ortamda hazırlanacak olan bileşim tasarımı için sodyum silikattan gelen SiO<sub>2</sub> miktarı da önem taşımaktadır. Bu sebepten kullanılacak olan sodyum silikatın da kimyasal kompozisyonu bilinmelidir. Kimyasal kompozisyonun bulunması için 100g sodyum silikat 100°C’de kurutulmuş ve su içeriği kütlece %45 olarak ölçülmüştür. Kuruyan sodyum silikat havanda öğütülmüş ve kimyasal analizi yapılmıştır. Kimyasal analize ait sonuçlar Çizelge 3.1’de sunulmuştur.

**Çizelge 3.1.** Sodyum silikatın kimyasal analizi

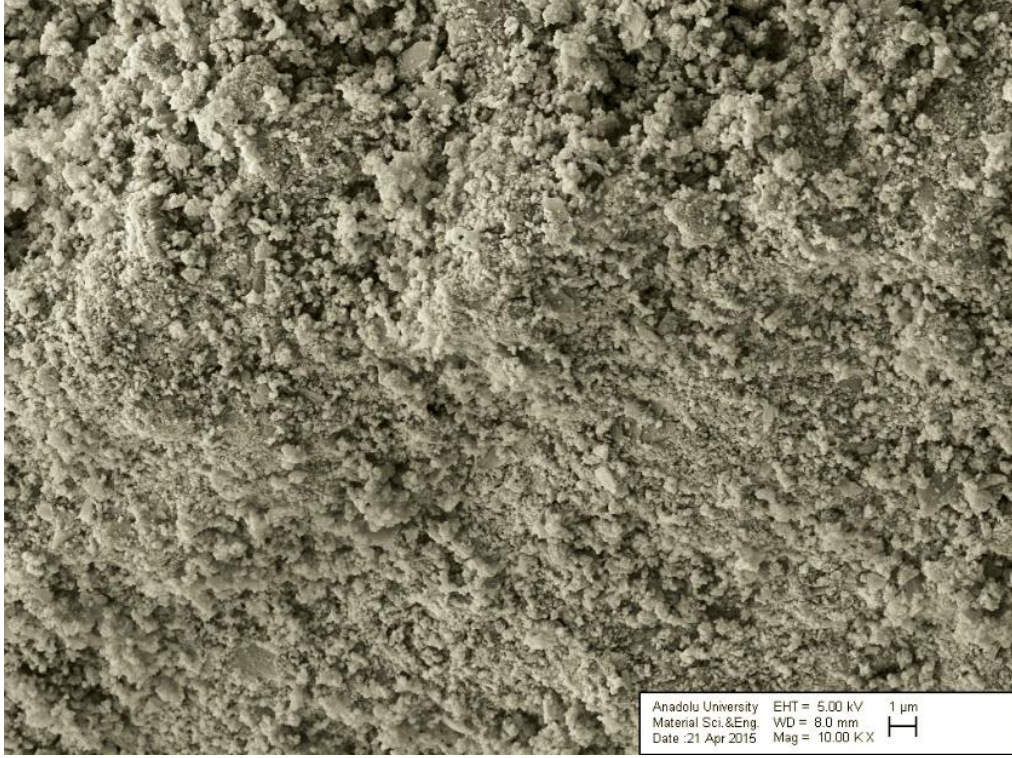
No	Bileşen	Kütle%
1	Na <sub>2</sub> O	35.4706
2	SiO <sub>2</sub>	64.1038
3	K <sub>2</sub> O	0.2550
4	CaO	0.0407
5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1600

Metakaolen tozunun kimyasal analizi sonucunda kütlece %51 SiO<sub>2</sub> ve %41 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerdiği gözlemlenmiştir. Bu oranlar bileşim tasarımında kullanılmıştır. Metakaolenin kimyasal analizine ait bilgiler Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

**Çizelge 3.2.** Metakaolen tozunun kimyasal analizi

No	Bileşen	Kütle%
1	MgO	0.1555
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.3176
3	SiO <sub>2</sub>	51.4938
4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0458
5	SO <sub>3</sub>	0.1261
6	K <sub>2</sub> O	0.5336
7	CaO	0.1628
8	TiO <sub>2</sub>	1.6509
9	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0725
10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1645
11	A.Z.	3.2770

Hazırlanan jeopolimer malzemenin taramalı elektron mikroskobu ile 10.000X büyütülerek görüntülenmesinde, yapının nano boyuttaki taneciklerden oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.2). Kullanılan sürfaktanların gözlemlenen nano boyuttaki taneciklere tutunarak köpüğü kararlı hale getirdiği düşünülmektedir.



**Şekil 3.2.** Jeopolimer malzemenin taramalı elektron mikroskobu ile incelenmesi

### 3.2. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalar sürecinde iki farklı reçete kullanılmıştır. Bu reçetelerdeki farklılık, kullanılan sodyum silikat miktarının değişmesinden ileri gelmektedir. Değişen sodyum silikat miktarı hazırlanan çamurun oksit oranlarını ve viskozitesini değiştirmiştir.

Alkali ortamı hazırlamak amacıyla sodyum hidroksit parçacıkları sodyum silikatın içinde tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan çamurların pH değerleri  $\approx 14$  olarak pH metre yardımıyla ölçülmüştür. Hazırlanan solüsyona metakaolen tozu ilave edilerek mekanik karıştırıcı yardımıyla akışkan bir sıvı elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Çamur hazırlama aşaması son bulduktan sonra kapalı ve açık gözenekler elde edilmek üzere köpürtücü ve uygun sürfaktanlar çamura eklemiştir. Hazırlanan köpük numunelerdeki oksit oranlarının aynı olması için kullanılan metakaolen, sodyum hidroksit ve sodyum silikat

miktarları eşit tutulup köpürme miktarını değiştirmek için kompozisyonlarda sadece sürfaktan ve köpükleştirici miktarları değiştirilmiştir. Açık gözenek elde etmek için kullanılan malzemelere ait reçete Çizelge 3.3’de ve kapalı gözenek hazırlamak için kullanılan reçeteye ait bilgiler Çizelge 3.4’de verilmiştir.

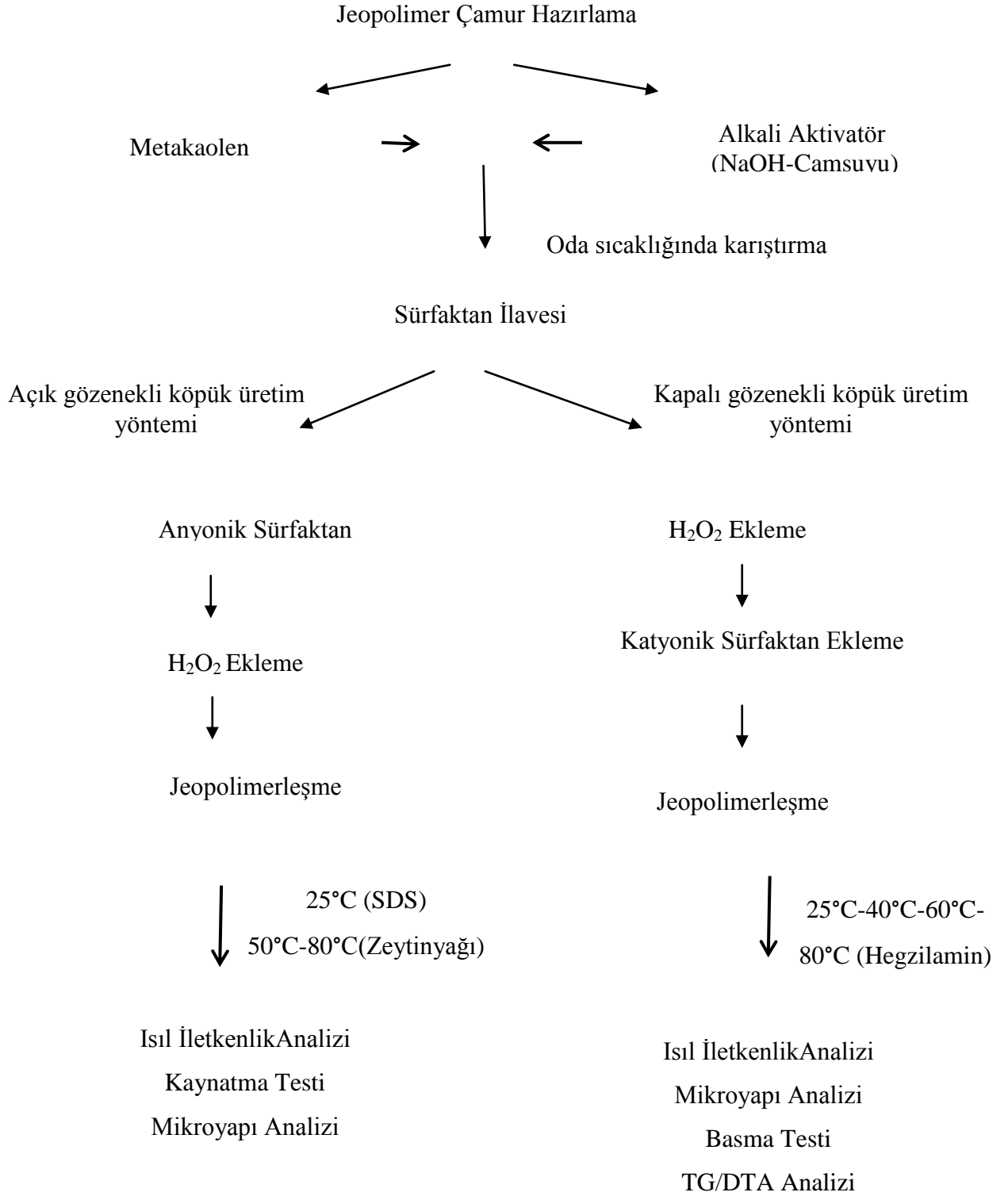
**Çizelge 3.3.** Açık gözenekli numune hazırlanması sırasında kullanılan reçete

Hammaddeler	Metakaolen (g)	100
	Cam Suyu (g)	195
	NaOH (g)	8
	Zeytin Yağı (%)	0,15-5,9
	Su	-
Karıştırma Süresi (dk)		10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilave Miktarı (ml)		0,74-5,9
Köpükleşme Bekleme		-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4,4
Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>		0,349
Etüv Sıcaklığı (°C)		50 ve 80

**Çizelge 3.4.** Kapalı gözenekli numune hazırlanması sırasında kullanılan reçete

Hammaddeler	Metakaolen (g)	100
	Cam Suyu (g)	108
	NaOH (g)	6
	Hegzilamin (%)	0,19-0,84
	Su	-
Karıştırma Süresi (dk)		10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilave Miktarı (%)		0,84-6,78
Köpükleşme Bekleme		-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,5
Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>		0,28
Etüv Sıcaklığı (°C)		25-80

### 3.3. Deneysel Akış Şeması ve Yöntem





Deney sürecinde hegzilamin kullanılarak hazırlanan numunelerde hegzilaminin çamura eklenme sıralamasının mikroyapı üzerine etkisi gözlemlenmiş ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> den önce eklendiğinde viskoziteyi arttırdığı, bu sebepten eklenen peroksitin homojen olarak dağılamadığı ve jeopolimerleşme tamamlandığında heterojen gözenek yapısına sahip köpükler oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu sebepten hegzilamin ilavesinden önce köpürtücü olarak kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi yapılmış ve seramik çamurun içinde köpükler oluşturulmuş, daha sonra hegzilamin eklenerek katı-gaz ara yüzey enerjisinin düşürülmesi sağlanarak köpükler kararlı kılınmıştır.

Emülsiyon filmi oluşturarak köpükleri kararlı hale getiren SDS ve bitkisel yağın eklenme sıralamasıyla ilgili herhangi bir farklılık gözlenmemiştir.

#### **4. BULGULAR VE TARTIŞMA**

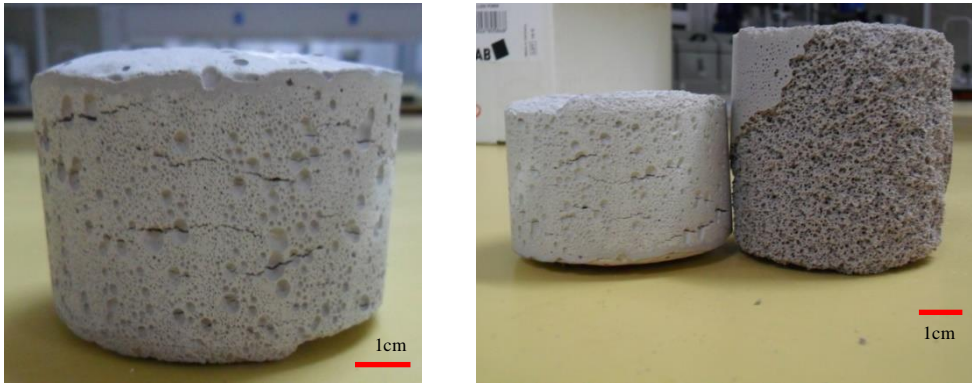
##### **4.1. Zeytinyağı Kullanarak Hazırlanan Köpük Numuneler**

Hazırlanan numunelerin gözenek yapıları ve gözenek boyutları optik mikroskop kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan ilk çalışmalarda sürfaktan kullanılmadan numuneler hazırlanmıştır. Bu durumda homojen dağılıma sahip olmayan kapalı gözenekler içeren numunelerin olduğu gözlemlenmiştir. Sürfaktan kullanmadan daha fazla köpürme sağlamak amacıyla arttırılan peroksit miktarının köpürmeye etkisi olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.1). Bu durum, sürfaktan kullanılmadığından dolayı, oluşan hava kabarcıklarının çamurun içerisinde sabit bir şekilde kalamamış olmasına bağlanmıştır.

Vaou ve Panias [38] yapmış oldukları çalışmada sürfaktan kullanmadan %0,7-%2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarları arasında çalışmış, artan peroksit miktarının köpüklerin şeklini küreselden ovale dönüştürdüğünü gözlemlemişlerdir. Bu durum köpüklerin kararsızlaşmaya başladığı ve çamurdan kaçma eğiliminde olmaya başladıkları şeklinde yorumlanabilir. Zeytinyağı kullanılarak yapılan bu çalışmada Vaou ve Panias'dan [38] farklı olarak artan peroksit miktarının çamurun içindeki

gözeneklerin küresel şekillerini koruyarak daha çok şişmesine ve birbirleriyle temasları sonucunda ve iç basınçlarının birbirlerini karşılayamaması sonucunda gözeneklerin açılmasına neden olduğu gözlemlenmiştir.

Hazırlanan numune Çizelge 3.3’de verilen reçeteye göre hazırlanmıştır. Fakat içerisine hiç sürfaktan eklenmemiştir ve kütlece %8,2 peroksit içermektedir. Hazırlanan çamur karışımı plastik bir behere dökülmüş ve 80°C’de kürlenmesi için 24 saat boyunca etüvde bekletilmiştir.



**Şekil 4.1.** Sürfaktan kullanmadan %8,2 oranında peroksit içererek hazırlanan (soldaki resim) ve %7,4 peroksit ve %0,6 oranında zeytinyağı içeren numunelerin karşılaştırılma görüntüleri (sağdaki resim)

İlerleyen aşamalarda yapılan çalışmalarda hazırlanan çamurun içine eklenen zeytinyağı, düzlemsel şekilde emülsiyon filmler oluşturarak köpüklerin etrafını çevrelemiş ve köpüklerin çamurun içinde kararlı kalmalarını sağlamıştır (Şekil 4.1).

Seo ve ark. [40] yaptığı çalışmaya benzer olarak yapılan bu çalışmada da kullanılan bitkisel yağın sabunlaşma reaksiyonu sonucunda sürfaktan görevi gördüğü gözlemlenmiştir. Yapmış oldukları çalışmadan farklı olarak sürfaktan ve köpürtücü malzemeler birlikte kullanılmıştır. Hazırlanan alkali karışımın içerisine eklenen, anyonik tip sürfaktan olarak rol oynayan zeytinyağının açık gözenek oluşturduğu yapılan çalışmaların sonucunda gözlemlenmiştir. İlk yapılan deneyde

süfaktan kullanmadan kütlece %8,2 oranında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içeren çamur hazırlandığında kapalı ve homojen olmayan gözeneklere sahip olan bir numune üretilmişti (Şekil 4.1). Hazırlanan yeni numunede Çizelge 3.3’de belirtilen reçeteye uygun olan bir çamur karışımı hazırlanmış ve bu kez içine %0,59 oranında zeytinyağı eklenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda köpürmenin çok fazla olduğu ve gözenekleri birbirinden ayıran duvarların çok incelmesi ve kopmalarının olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.2).

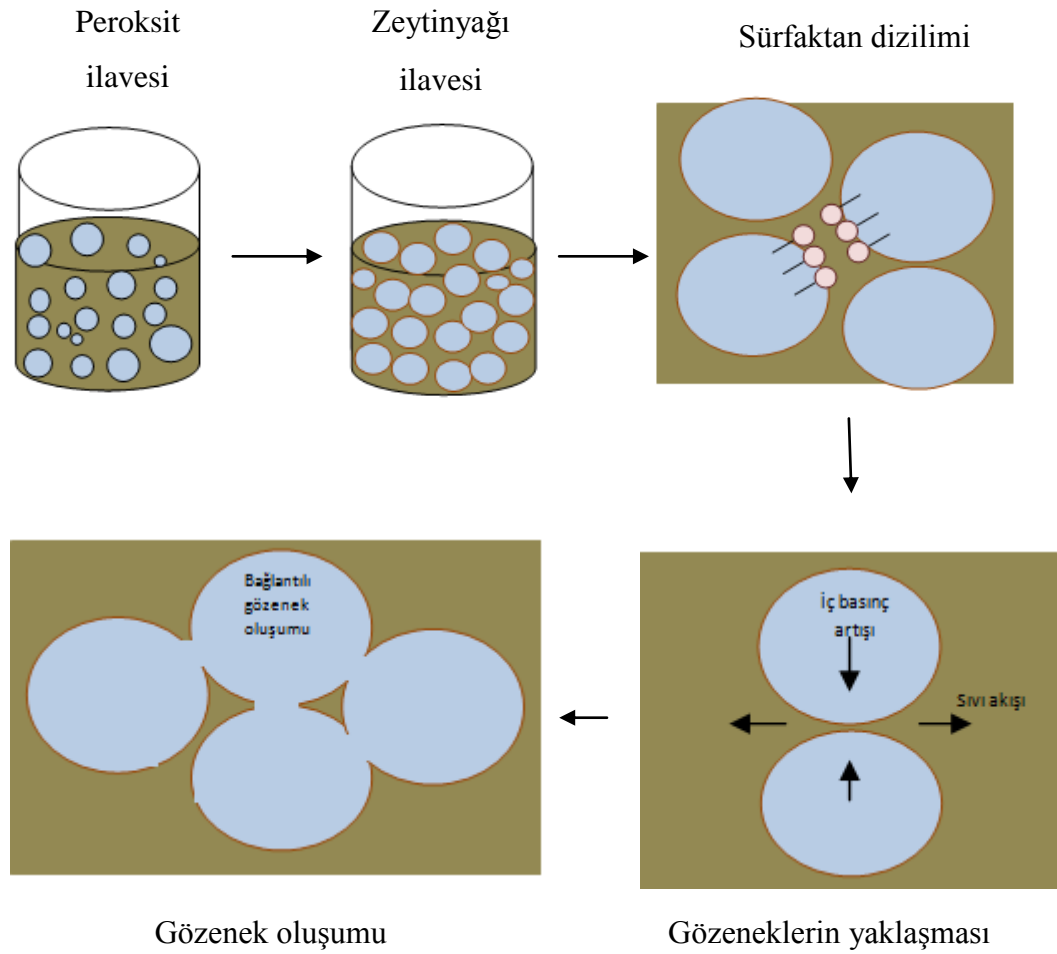


**Şekil 4.2.** Kütlece %8,2 peroksitin %0,59 oranında zeytinyağı eklenmesi sonucu oluşan köpük

Yapılan bu deneyin sonucunda kütlece %0,59 oranında zeytinyağı katılan çamur için %8,2 oranındaki peroksitin fazla geldiği düşünülerek eklenen peroksit miktarı azaltılarak yapılan denemelere devam edilmiştir. Kullanılan yağ miktarının, peroksit miktarının ve sıcaklığın etkisini gözlemlemek amacıyla denemeler yapılmıştır.

Sabit miktarda yağ eklenen kompozisyonun içerisine artan miktarda peroksit eklenerek denemeler yapılmıştır. Bu denemeye ait bilgiler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çamur karışımına eklenen peroksit miktarı arttırıldığında hidrojen peroksitin bozunması sonucu açığa çıkan O<sub>2</sub> gazı artışına bağlı olarak gözeneklerin büyümeye başladığı ve gözenekler arasındaki duvarların incelmesi, gözenekler arasında bağlantıya neden olan açık gözeneklerin hem miktarlarının

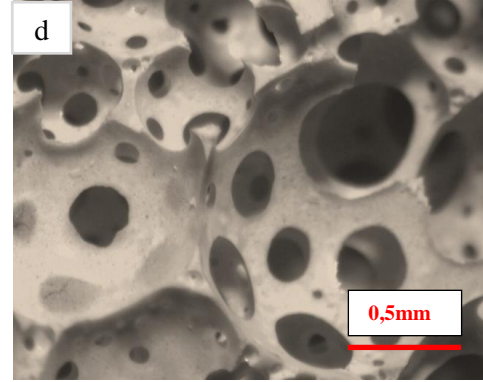
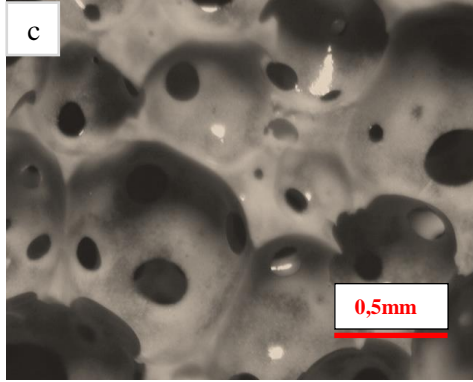
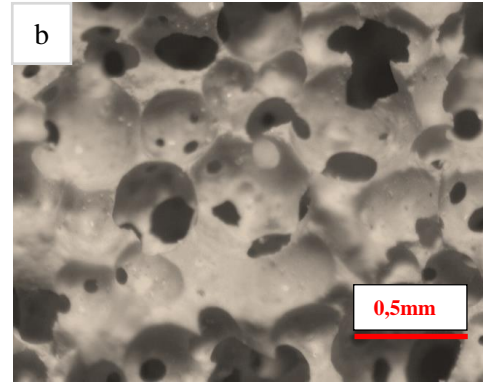
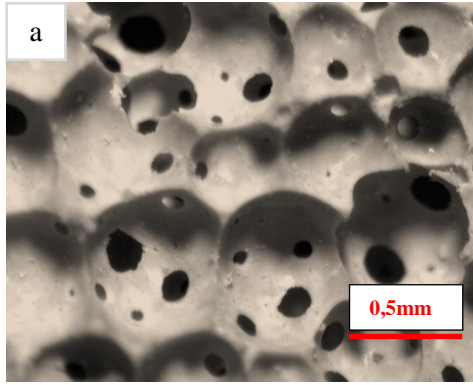
hem boyutlarının arttığı, buna bağlı olarak da yoğunluğun düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.3). Oluşan açık gözenek miktarının ve boyutunun artışı da Bölüm 1.3.3’de anlatılan köpüklerdeki iç basıncın artması ve birbirine temas eden kabarcıkların birbirlerinin iç basınçlarını karşılayamaması sonucu incelen sürfaktan tabakasının kopması sonucuna bağlanabilir. Açılan gözeneklerin konumlarının birbirinden farklı olması da bölüm 1.3.3’de açıklanan Helfrich serbest enerjisi yüzünden olduğu tahmin edilmektedir. Artan hidrojen peroksit miktarına bağlı yoğunluk düşüşünün b numunesinde gözlemlenememiş olmasının, hassas karıştırma koşullarının sağlanamamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Peroksit miktarına bağlı yoğunluk değişimine dair yapılan çalışmalar Şekil 4.4’de ve grafik Şekil 4.5’de sunulmuştur.



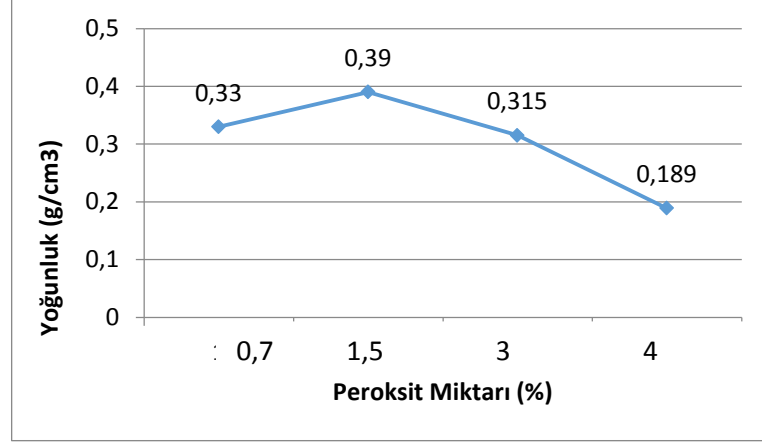
**Şekil 4.3.** Zeytinyağının sürfaktan olarak davranışı ve gözeneklerin açılma mekanizması

Çizelge 4.1. Peroksit miktarının yoğunluk üzerinde etkisi

Kompozisyon	Yağ Miktarı (%)	Peroksit Miktarı (%)	Yoğunluk(g/cm <sup>3</sup> )
a	1,2	0,7	0,33
b	1,2	1,5	0,39
c	1,2	3	0,315
d	1,2	4	0,189



Şekil 4.4. Eşit miktarlarda yağ içeren numunelerin değişken peroksit miktarındaki gözenek yapısı



Şekil 4.5. Peroksit miktarına bağlı yoğunluk değişimi

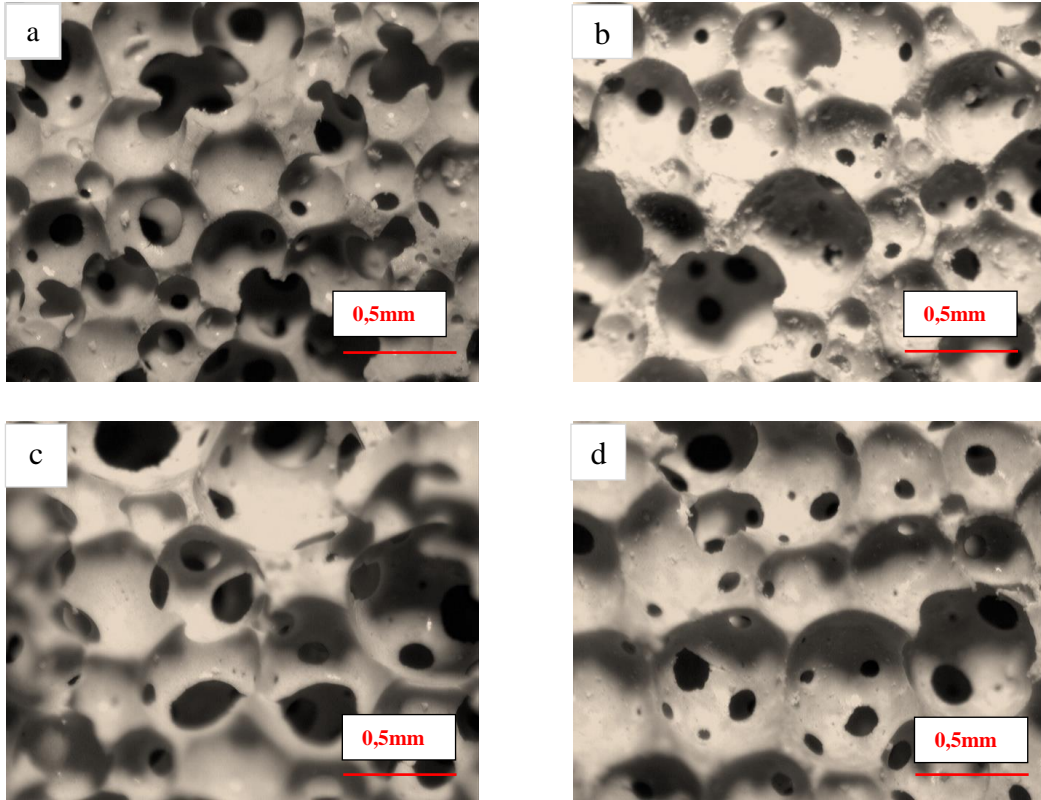
Yağ miktarına bağlı olan mikroyapı değişimlerini gözlemlemek için sabit peroksit miktarında, çamura eklenen zeytinyağının miktarı artırılarak çalışmalara devam edilmiştir. Yapılan bu çalışmaya ait bilgiler Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3’de verilmiştir. Bu çalışmanın sonunda artan yağ miktarının oluşan toplam gözenek sayısını arttırdığı gözlemlenmiştir. Yoğunluktaki düşüş ise, artan yağ miktarının sabunlaşma reaksiyonu sonucu oluşan daha fazla sürfaktan oluşumu sebebiyle daha fazla O<sub>2</sub> gazı tutabilmesine bağlanmıştır (Şekil 4.6) (Şekil 4.8). Hazırlanan Şekil 4.6d numunesindeki yoğunluk değerinin bir miktar artışı eklenen peroksitin sürfaktanın oluşturduğu ağ yapısını şişirmeye yetmediği, bu yüzden yoğunluğun daha fazla düşmediği sonucuna bağlanmıştır.

Colombo ve ark. [41] bu çalışmaya benzer olarak yaptıkları çalışmada hazırladıkları jeopolimer çamurunu jeopolimerleşme reaksiyonunu hızlandırmak için 80°C sıcaklıkta 30dk etüvde bekletmişlerdir. Daha sonra çiçek yağı ekleyerek homojen karışımını sağlamak için mikser ile karıştırmışlar ve etüvde bekletmişlerdir. En son aşamada kütlece %6 oranında peroksit ekleyerek çamuru karıştırmışlar ve tekrar etüvde bekletmişlerdir. Yaptıkları bu çalışma sonunda yüksek miktarda (%83.5) gözenek elde etmelerine rağmen homojen gözenek dağılımı elde edememişlerdir. Bu durum; hazırlanan çamurun jeopolimerizasyon reaksiyonunu hızlandırmak için etüvde bekletilmesi sonucu oluşan bağların tekrar tekrar yağ ve peroksit eklemek için kırılması, jeopolimerleşmeye başlayan çamurun reolojisi değiştiğinden dolayı yağ ve köpüğün homojen olarak

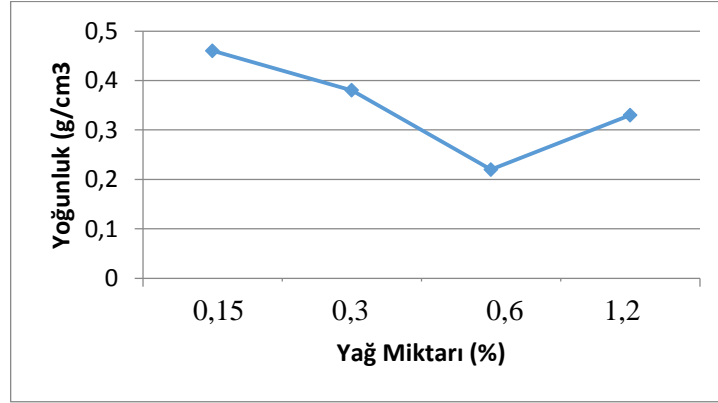
dağılamaması sonucu gözeneklerin heterojen oluşmasına neden olduğu düşünülmüştür. Bu sebepten bu tez çalışmasında yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen mikroyapının şimdiye kadar yapılan tüm çalışmalar arasında en düzgün gözenek yapısına sahip olduğu aşikardır.

Çizelge 4.2. Yağ miktarının yoğunluk üzerinde etkisi

Kompozisyon	Yağ Miktarı (%)	Peroksit Miktarı (%)	Yoğunluk(g/cm <sup>3</sup> )
a	0,15	0,74	0,46
b	0,3	0,74	0,38
c	0,6	0,74	0,22
d	1,2	0,74	0,33



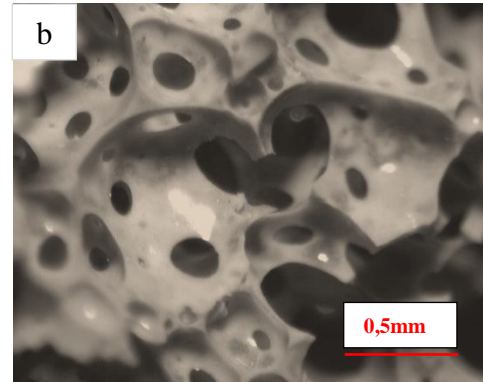
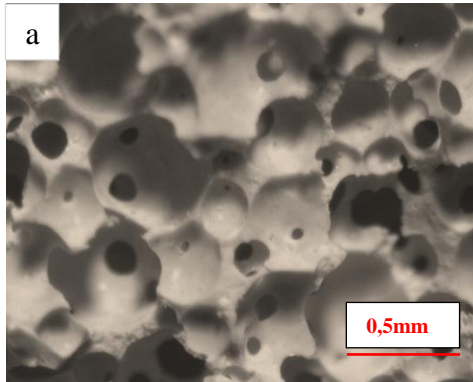
Şekil 4.6. Peroksit miktarının değişmesinin gözenek yapılarına olan etkisi. Tüm numuneler kütlerce % 0,74 peroksit içermekle birlikte a) %0,15 b)%0,3 c)%0,6 d)%1,2 yağ içermektedir



Şekil 4.7. Sabit peroksit miktarında yağ miktarının değişmesinin yoğunluğa olan etkisi

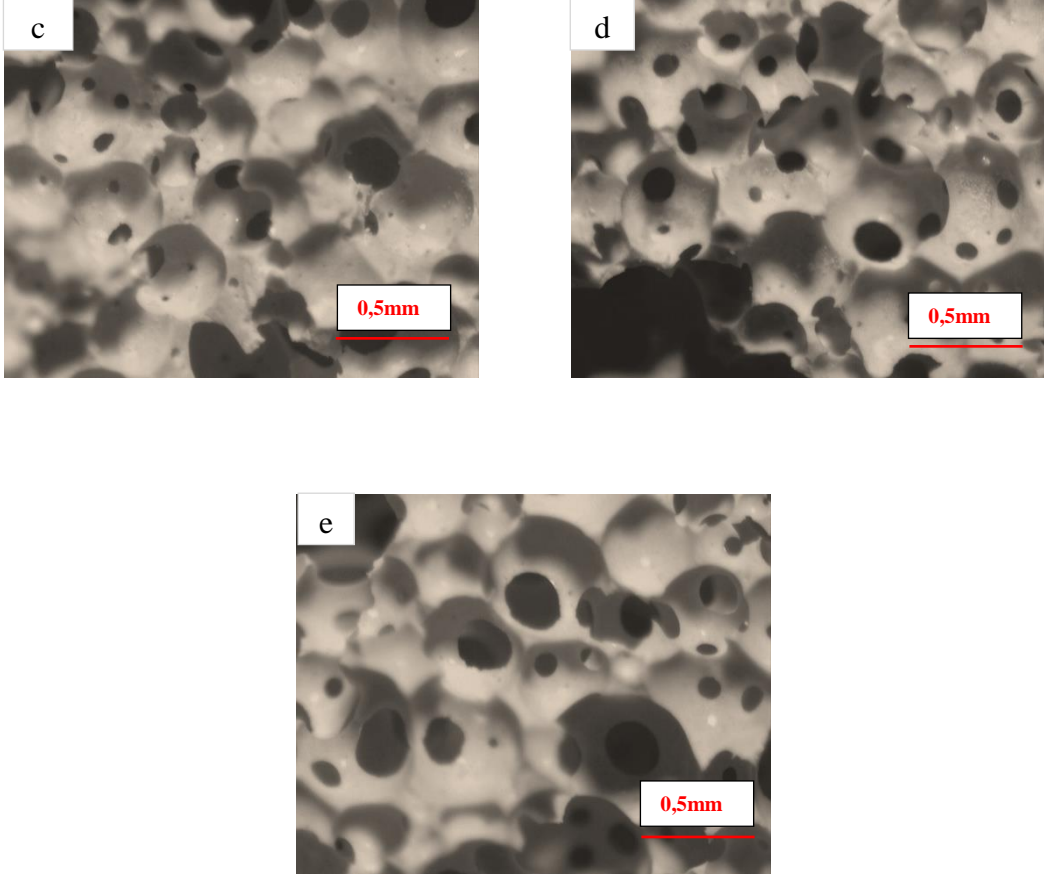
Çizelge 4.3. Yağ miktarının yoğunluk üzerinde etkisi

Kompozisyon	Yağ Miktarı (%)	Peroksit Miktarı (%)	Yoğunluk(g/cm <sup>3</sup> )
a	1,2	1,5	0,39
b	2,4	1,5	0,45
c	3,6	1,5	0,42
d	4,8	1,5	0,25
e	6	1,5	0,175

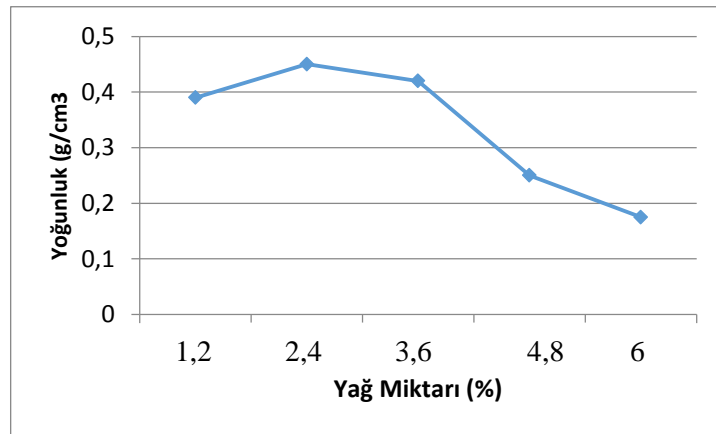


Şekil 4.8. Peroksit miktarının değişmesinin gözenek yapılarına olan etkisi. Tüm numuneler kütlece % 1,5 peroksit içermekle birlikte a) %1,2 b)%2,4 c)%3,6 d)%4,8 e)%6 yağ içermektedir





**Şekil 4.8. (Devam)** Peroksit miktarının değişmesinin gözenek yapılarına olan etkisi. Tüm numuneler kütlece % 1,5 peroksit içermekle birlikte a) %1,2 b)%2,4 c)%3,6 d)%4,8 e)%6 yağ içermektedir

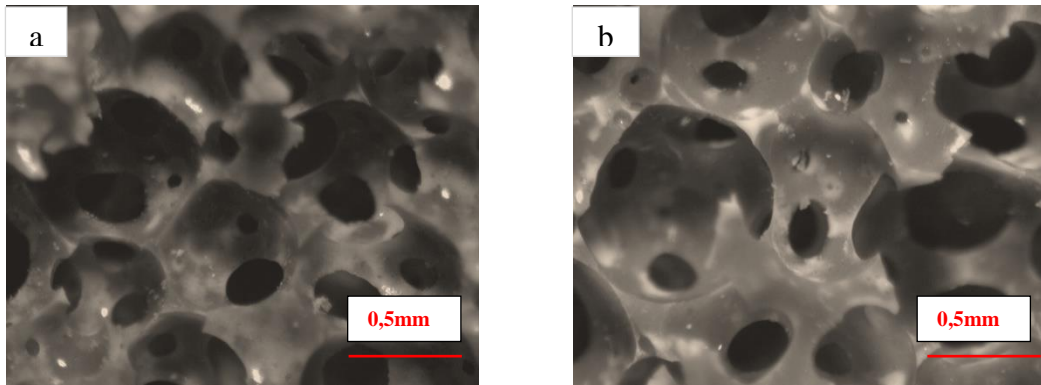


**Şekil 4.9.** Yağ miktarına bağlı yoğunluk değişimi

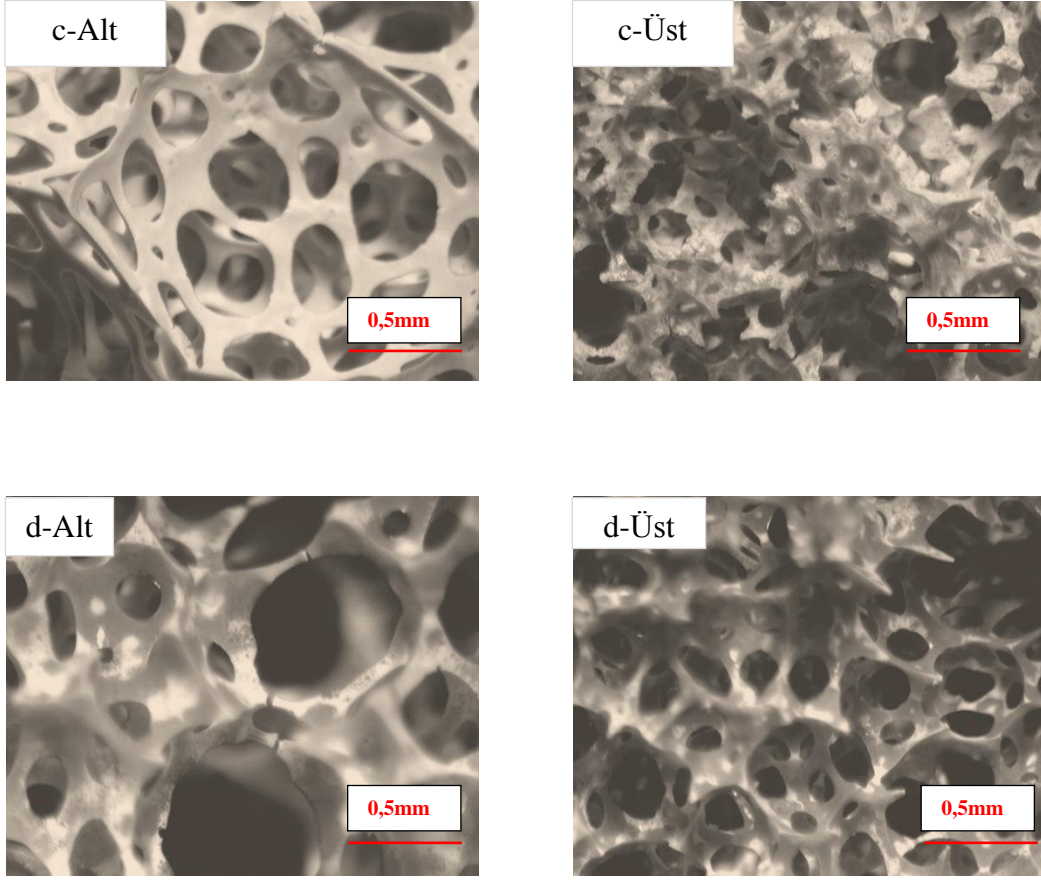
Sıcaklığın köpükleşme üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla yapılan denemelerde sıcaklık 50°C'ye düşürülerek peroksit miktarları arttırılmıştır. Düşen sıcaklığın oluşan reaksiyonlarını yavaşlattığı ve bu sebepten kopmalar olmadan ilginç por morfolojisine sahip köpük malzemelerin elde edildiği düşünülmüştür. Artan peroksit miktarına bağlı olarak gözenekler arasındaki duvarların incelenmesi gözlemlenmiş, aynı zamanda yüksek miktarda peroksit eklendiğinde elde edilen numune etüvden çıkarıldığında alt ve üst taraflarında farklı morfolojide gözenekler olduğu gözlemlenmiştir. Morfoloji farklılıkları ile ilgili herhangi bir açıklama yapılamamıştır. Yapılan bu deneye ait bilgiler Çizelge 4.4'de verilmiştir. Bu deneye ait görüntüler Şekil 4.10'da ve yoğunluk değişimine ait grafik Şekil 4.11'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Peroksit miktarına bağlı yoğunluk değişimini gözlemlemek için 50°C'de hazırlanan kompozisyonlar

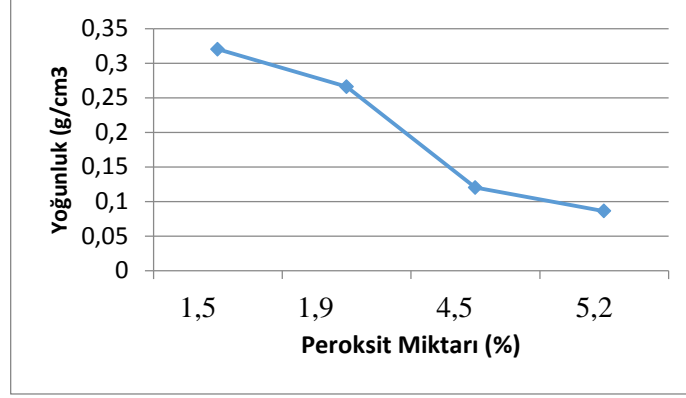
Kompozisyon	Yağ Miktarı (%)	Peroksit Miktarı (%)	Yoğunluk(g/cm <sup>3</sup> )
a	0,5	1,5	0,32
b	0,5	1,9	0,266
c	0,5	4,5	0,12
d	0,5	5,2	0,086



**Şekil 4.10.** Tüm numuneler kütlece %0,5 yağ içermekle birlikte a) %1,5 b)%1,9 c)%4,5 d)%5,2 peroksit içermektedir



**Şekil 4.10. (Devam)** 50°C'de jeopolimerleştirilen numunelerin peroksit miktarının değişimine göre farklı mikroyapı özellikleri. Tüm numuneler kütlece %0,5 yağ içermekle birlikte a) %1,5 b)%1,9 c)%4,5 d)%5,2 peroksit içermektedir

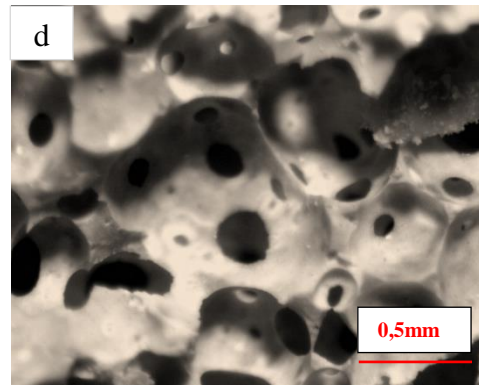
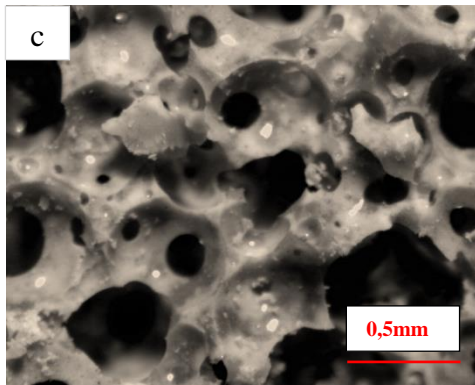
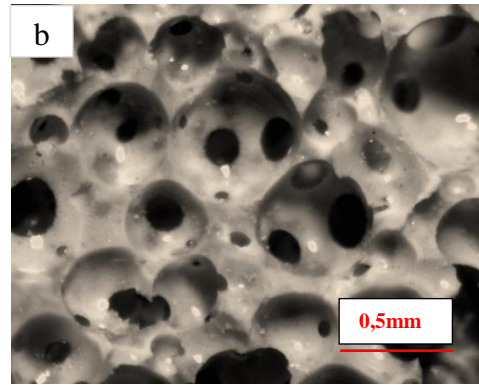
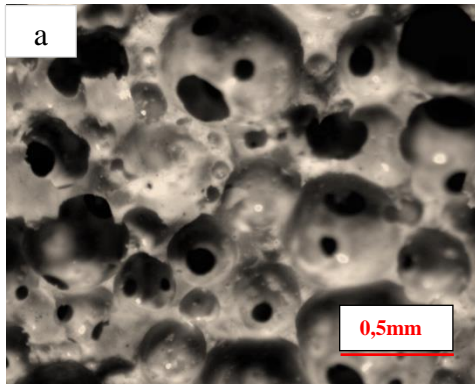


Şekil 4.11. 50°C’de peroksit miktarına bağlı yoğunluk değişimi

Sıcaklığın yoğunluk üzerindeki etkisini daha iyi gözlemlemek amacıyla yapılan deneylerde ise eşit miktarda peroksit ve yağ içeren numuneler hazırlanmış ve farklı sıcaklıklarda jeopolimerleşme reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Bu çalışmaya ait bilgiler Çizelge 4.5’de verilmiştir. Şekil 4.12’de verilen görüntüler incelendiğinde, 80°C’de hazırlanan numunelerdeki duvarların daha ince olduğu, buna bağlı olarak da yoğunlukların daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. 80°C’de hazırlanan numunenin yoğunluğunun 50°C’de hazırlanan numuneye göre daha düşük olmasının nedeni ise reaksiyon hızının fazla olması ve bunun sonucunda artan O<sub>2</sub> gazı miktarının, sabunlaşma reaksiyonu sonucu oluşan köpük hücrelerinin daha çok şişmesine neden olduğu düşünülmüştür. Bu bilgilere ek olarak, 80°C’de hazırlanan numunelerin gözenek yapılarının da gözeneklerin şişmesini sağlayan ve daha fazla oluşan O<sub>2</sub> gazı sayesinde daha düzgün olduğu gözlemlenmiştir.

**Çizelge 4.5.** Sıcaklığın köpük oluşumu üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla hazırlanan kompozisyon bilgileri

Kompozisyon	Yağ Miktarı (%)	Peroksit Miktarı (%)	T (°C)	Yoğunluk(g/cm <sup>3</sup> )
a	0,3	0,4	50	1,08
b	0,3	0,4	80	0,76
c	0,3	0,8	50	0,83
d	0,3	0,8	80	0,53

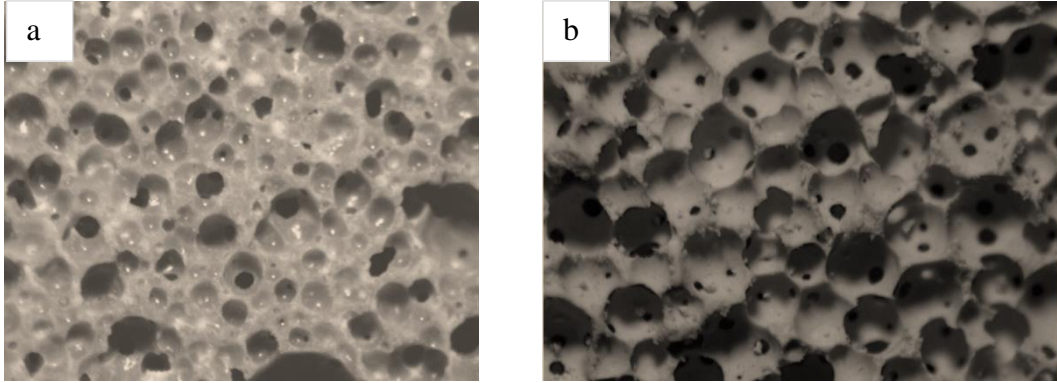


**Şekil 4.12.** 50°C ve 80°C’de hazırlanan numunelerin mikroyapılarının karşılaştırılması. a) ve b) %0,3 yağ %0,4 peroksit içermektedir ve a) 50°C’de b)80°C’de üretilmiştir. c) ve d) %0,3 yağ %0,8 peroksit içermekte ve c) 50°C’de d)80°C’de üretilmiştir

Yapılan deneylerde farklı bomelelere sahip sodyum silikatlar ile jeopolimer çamurları hazırlanmış ve oluşan gözenek yapılarının farkları gözlemlenmiştir. Kullanılan sodyum silikatların fordkap ile ölçülen viskozitesi, piknometre ile ölçülen yoğunluk değeri ve kimyasal analiz sonucuna göre katı içerikleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Bome değeri farklı olan sodyum silikatlara ait analiz bilgileri

Bome	Viskozite (saniye/25°C)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	SiO <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Su
30	11	1,267	24,0905	14,271	61,36
42	15	1,42	34,508	20,531	49,39



**Şekil 4.13.** Bome dereceleri farklı olan sodyum silikatlarla hazırlanan aynı kompozisyonların mikroyapı görüntüleri a) Bome 42 b) Bome 30

Şekil 4.13’de görüntüleri verilen numuneler Çizelge 3.4’de verilen reçeteye göre kütlece %0,74 peroksit ve %0,6 zeytinyağı kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerde gözenek oluşumlarında farklılıklar gözlemlenmektedir. Bu verilere göre anyonik sürfaktan olarak zeytinyağı kullanılarak hazırlanan numunelerde bomesi yüksek (su miktarı az) sodyum silikat kullanılarak hazırlanan numunedeki gözeneklerin kısmen açık olduğu,

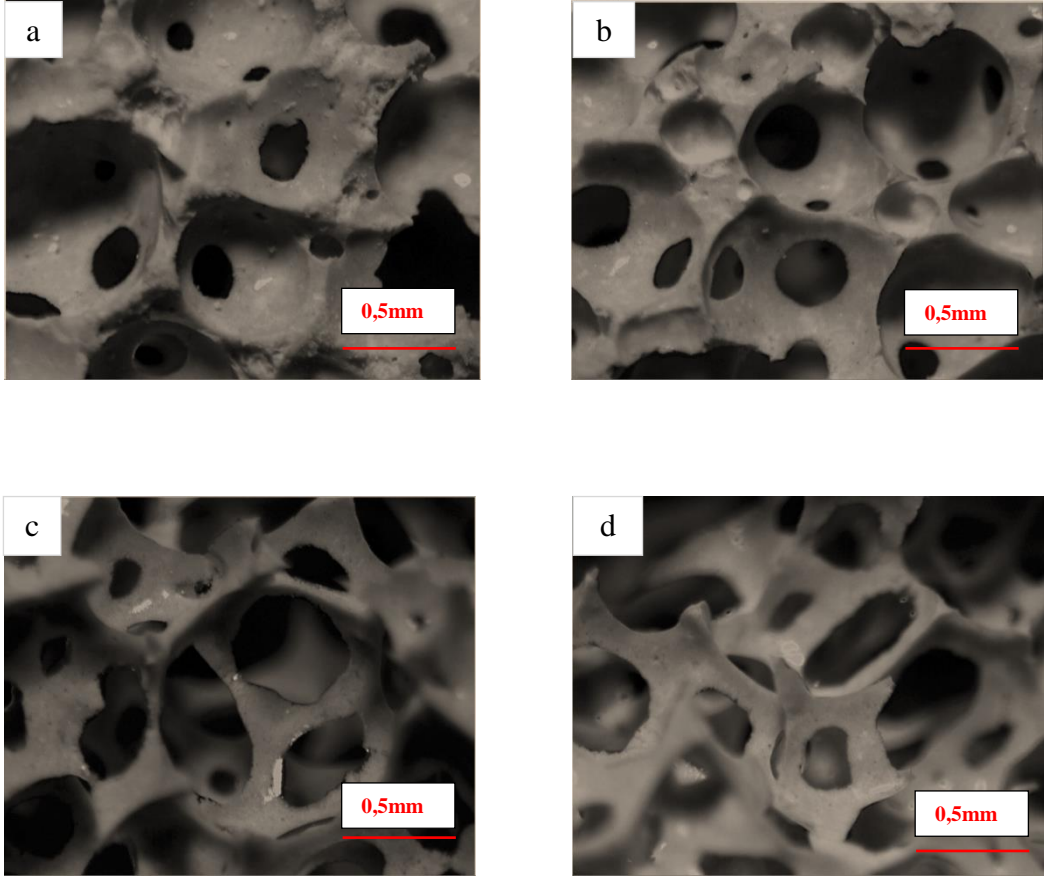
bomesi düşük (su miktarı fazla) olan sodyum silikat ile hazırlanan numunede ise açık gözeneklerin daha belirgin olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum, bome değerleri farklı olan sodyum silikatların su içeriklerinin farklı olmasından dolayı gözenek oluşumunu ve büyümesini etkilediği şeklinde açıklanmıştır.

#### 4.2. SDS Kullanarak Hazırlanan Köpük Numuneler

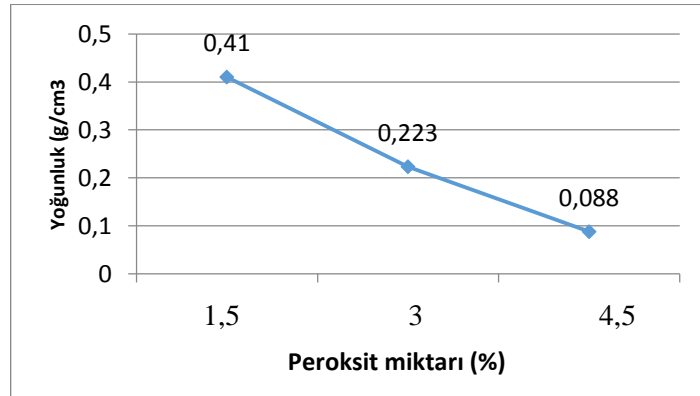
Sümfaktanlar bölümünde de belirtildiği üzere SDS anyonik tip sümfaktandır. Zeytinyağı kullanarak hazırlanan numunelerden yola çıkarak SDS'nin de açık gözenek oluşturabileceği tahmin edilmiştir. Hazırlanan numuneler ile de açık gözenekli köpükler elde edilmiştir. Zeytinyağı ile hazırlanan numunelerin aksine, SDS ile hazırlanan numuneler oda sıcaklığında jeopolimerleşmeye bırakıldığında gevrekleşmeden elle tutulabilir malzemeler üretilebilmiştir. Zeytinyağı kullanılarak hazırlanan numunelere benzer olarak artan peroksit miktarına bağlı olarak gözeneklerin büyümesi ve buna bağlı olarak gözenekler arasındaki duvarların incelmelerinden dolayı yoğunluk düşüşü gözlemlenmiştir (Şekil 4.15). Bu çalışmaya ait bilgiler Çizelge 4.7'de ve görüntüler Şekil 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. SDS kullanarak hazırlanan numunelere ait içerik ve özellikler

Kompozisyon	SDS(%)	Peroksit (%)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
a	2	1,5	0,41
b	2	3	0,223
c	2	4,5	0,088
d	2	6	Ölçülemedi



**Şekil 4.14.** SDS kullanarak hazırlanan numunelerin görüntüleri. Tüm numuneler kütlece %2 SDS ve a)%1,5 b)%3 c)%4,5 d)%6 oranında peroksit içermektedir

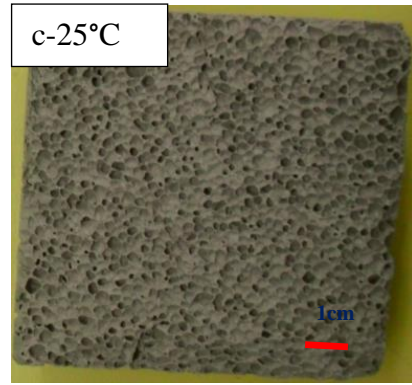
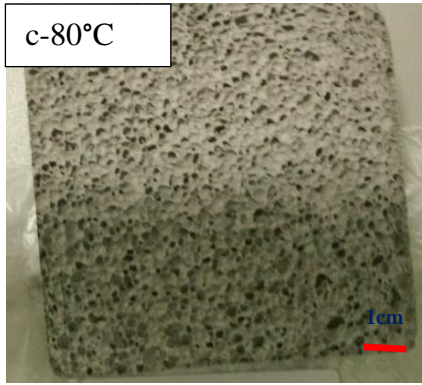
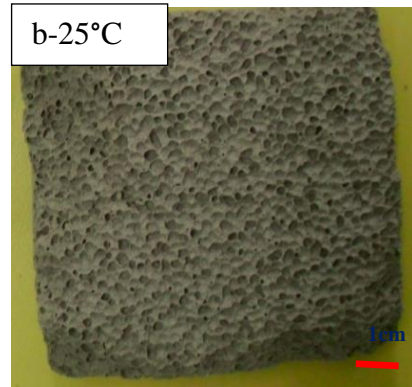
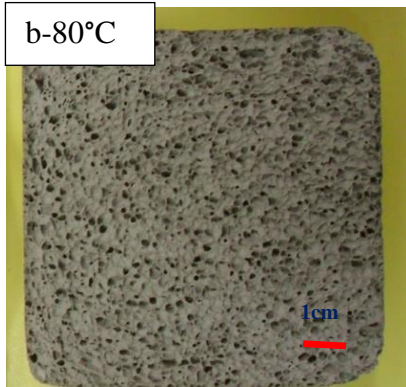
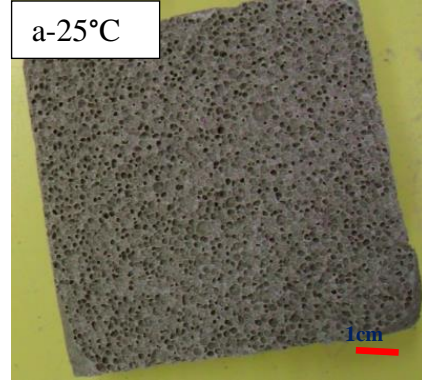
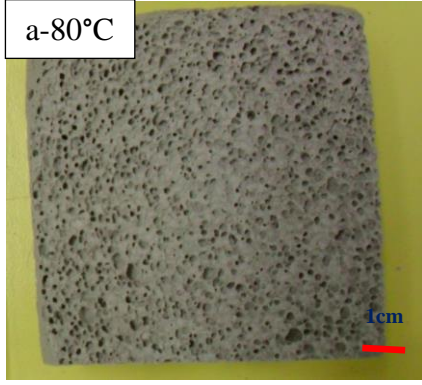


**Şekil 4.15.** SDS ile hazırlanan numunelerdeki peroksit miktarının değişimine bağlı yoğunluk değişim grafiği



### 4.3. Hegzilamin Kullanarak Hazırlanan Numuneler

Hegzilamin kullanılarak hazırlanan numunelerde Çizelge 3.4'de verilen reçeteye uygun çamur hazırlanmıştır. Hazırlanan hegzilaminli kompozisyonlarda çamurun metakaolen ve sodyum silikat miktarları aynı olmakla birlikte köpürtücü ve sürfaktan ilaveleri numuneden numuneye değişmektedir. Hegzilamin ve peroksitin köpürme davranışına ve gözenek boyutuna, yoğunluğa olan etkisi gözlemlenmeye çalışılmıştır. Numunelere sürfaktan eklendikten sonra 10 dakika 1000rpm'de karıştırılmış ve 80°C'de etüvde jeopolimerleşme reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Aynı zamanda hegzilamin eklenen köpüklerin oda sıcaklığında dahi jeopolimerleştiği gözlemlenmiştir. Sıcaklıkla birlikte hızlandığı bilinen jeopolimerizasyon reaksiyonunu yavaşlatarak köpük miktarını arttırmak, dolayısıyla yoğunluğu düşürmek amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmanın sonucunda 25°C ve 80°C'de gerçekleşen jeopolimerizasyon sonucu Şekil 4.16'da sunulan gözenek yapılarında ve Çizelge 4.8'de sunulan yoğunluk değerlerinde fark edilir bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada hazırlanan numunelerin termal özelliklerini incelemek için TG/DTA analizleri gerçekleştirilmiş, farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış ve basma mukavemetleri ölçülmüştür.

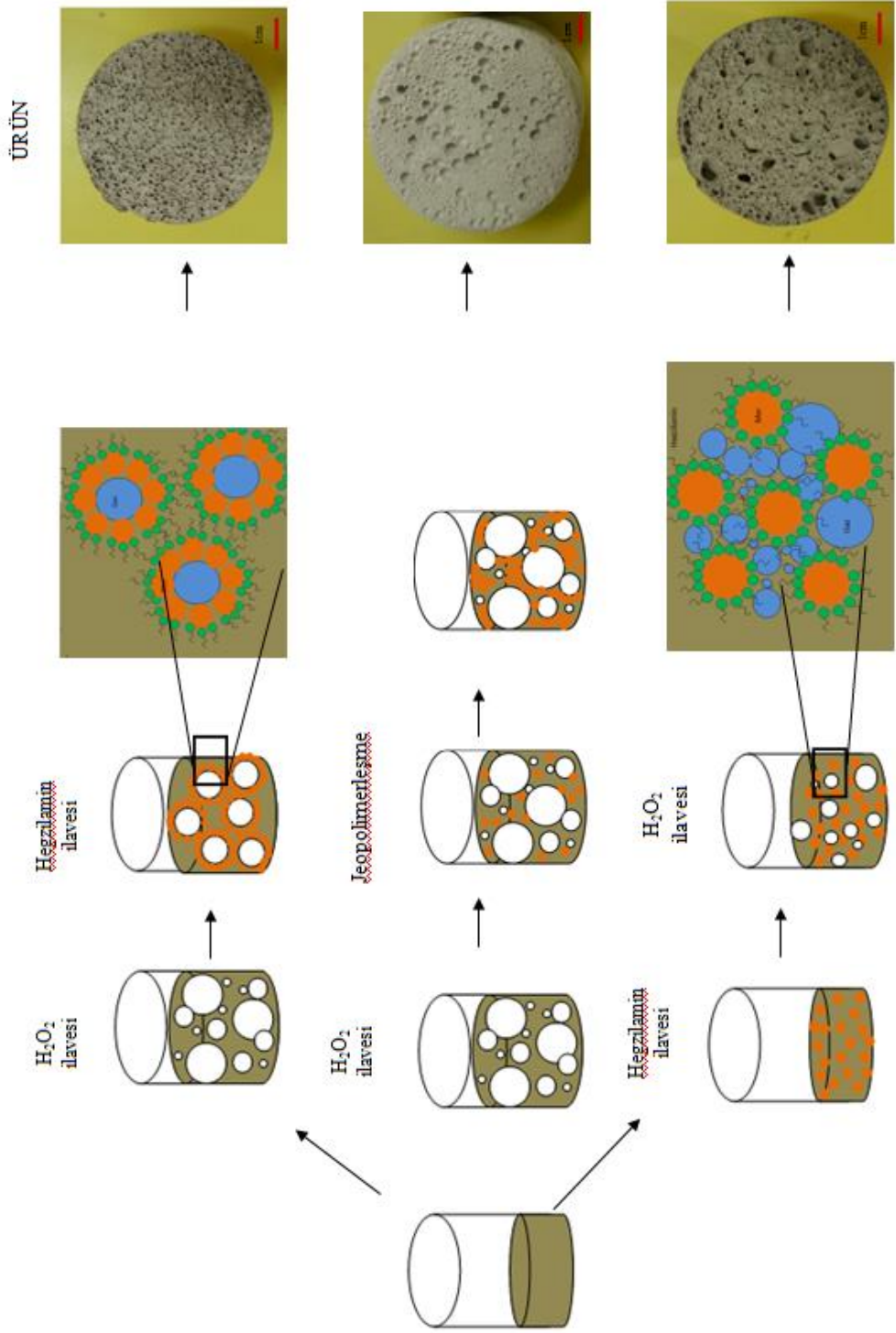


**Şekil 4.16.** 80°C ve oda sıcaklığında hazırlanan farklı sıcaklıklardaki gözenek yapıları. Tüm numuneler kütlece %4,5 peroksit ve a) %8 b)%9 c)%1 oranında hegzilamin içermektedir

**Çizelge 4.8.** Oda sıcaklığında ve 80°C’de hazırlanan numunelerin reçeteleri ve yoğunluk, ısı iletkenliği bilgileri

Kompozisyon	Hegzilamin (%)	Peroksit (%)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
a-80°C	0,6	4,5	0,39
a-25°C	0,6	4,5	0,37
b-80°C	0,7	4,5	0,36
b-25°C	0,7	4,5	0,31
c-80°C	0,8	4,5	0,32
c-25°C	0,8	4,5	0,31

Sümfaktanların anlatıldığı bölümde de bahsedildiği üzere hegzilaminin çamurun reolojisini değiştirdiği konusunda hemfikir olunmuştur. Hegzilamin ekledikten sonra hegzilaminlerin SiO<sub>2</sub> yüzeyine tutunarak çamur içinde elektrostatik etkileşimlere sebep olduğundan dolayı çamurun viskozitesi yükselmiştir. Sonrasında da oluşan gözeneklerin heterojen olmasından dolayı peroksitten önce eklenen hegzilaminin köpürtücü olarak eklenen peroksitin homojen bir şekilde dağılamamasına sebep olduğu gözlemlenmiş sümfaktanın çamura eklenme sırasının önemli olduğu anlaşılmıştır. Eşit miktarlarda peroksit ve hegzilamin içeren ve eşit sürelerde karıştırılan köpükler için peroksit ilavesinden sonra çamura eklenen hegzilaminin viskoziteyi düşürerek daha homojen gözenekler oluşumuna yardımcı olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebepten gerçekleştirilen tüm çalışmalarda peroksit hegzilaminden önce jeopolimer çamuruna eklenmiştir. Yapılan diğer bir çalışmada da herhangi bir sümfaktan kullanmadan hazırlanan köpük malzemede gözeneklerin etrafını sararak çamurun içinde kararlı olmasını sağlayacak bir mekanizma olmadığından dolayı farklı boyutlarda kapalı gözeneklerin oluştuğu gözlemlenmiştir (şekil 4.17).



Şekil 4.17. Heggilamin eklenmesinin ve eklenme sırasının gözenek yapısına etkisi

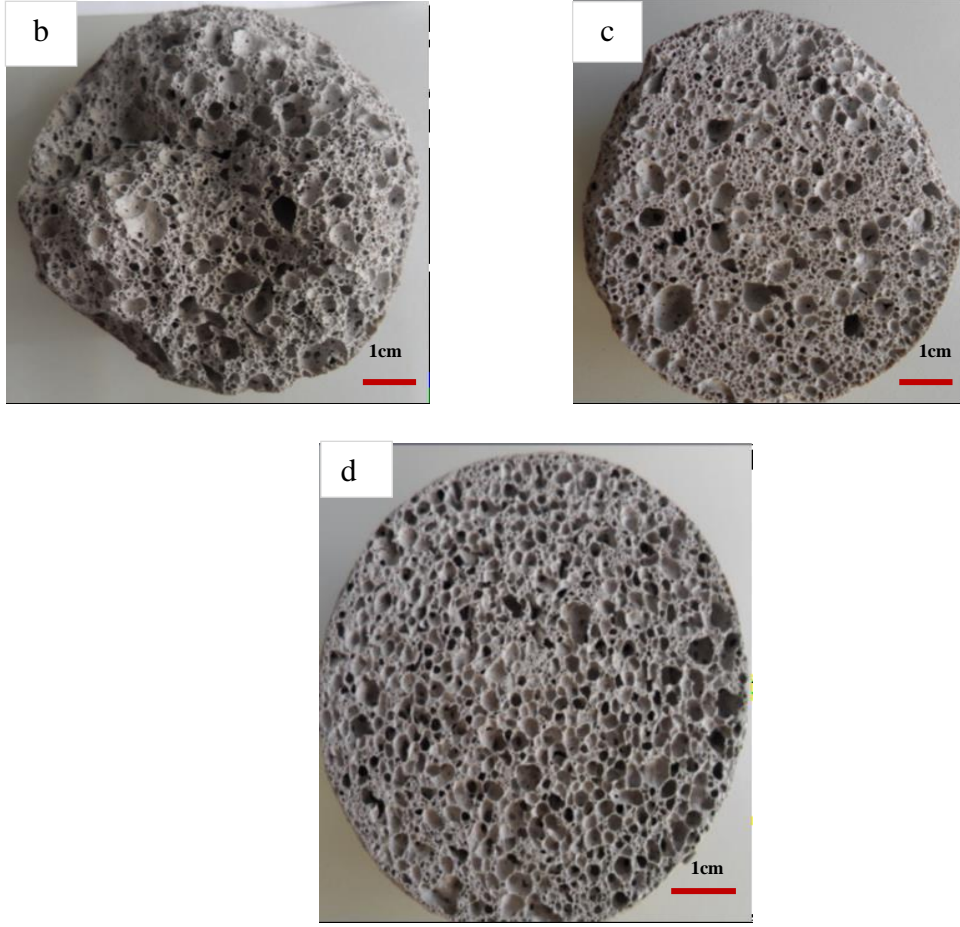
Hegzilamin miktarının köpürme üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla peroksit miktarı sabit tutularak ve hegzilamin miktarı artırılarak numuneler hazırlanmıştır. Hegzilamin miktarının artmasının gözeneklerin daha homojen bir şekilde dağılması üzerine ve daha fazla gözenek oluşumu üzerine olumlu etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, eklenen hegzilaminin daha fazla SiO<sub>2</sub>'ye tutunarak yani sıvı-gaz ara yüzeyine adsorbe olarak köpüklerin etrafında daha fazla sürfaktan bulunmasını ve daha kararlı köpüklerin oluşmasını sağladığı olarak açıklanmıştır. Bu şekilde hem oluşan O<sub>2</sub>'ler tamamen sürfaktanlar tarafından sarılarak daha az O<sub>2</sub> kaçağı olması hem de daha homojen dağılımlı gözeneklerin oluşması sağlanmıştır. Bu deneylere ait reçete Çizelge 4.9'da ve görüntüler Şekil 4.18'de verilmiştir.

**Çizelge 4.9.** Hegzilamin miktarının köpük oluşumu üzerine etkisi

Kompozisyon	Hegzilamin (%)	Peroksit (%)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
a	-	6,8	0,86
b	0,7	6,8	0,4
c	0,8	6,8	0,33
d	0,85	6,8	0,32



**Şekil 4.18.** Hegzilamin miktarının köpürme üzerine etkisi. Tüm numuneler kütlece % 6,8 peroksit ve a) hegzilamin kullanılmadan b) %0,7 c)%0,8 d)%0,85 hegzilamin içermektedir



**Şekil 4.18. (Devam)** Hegzilamin miktarının köpürme üzerine etkisi. Tüm numuneler kütlece %6,8 peroksit ve a) hegzilamin kullanılmadan b) %0,7 c)%0,8 d)%0,85 hegzilamin içermektedir

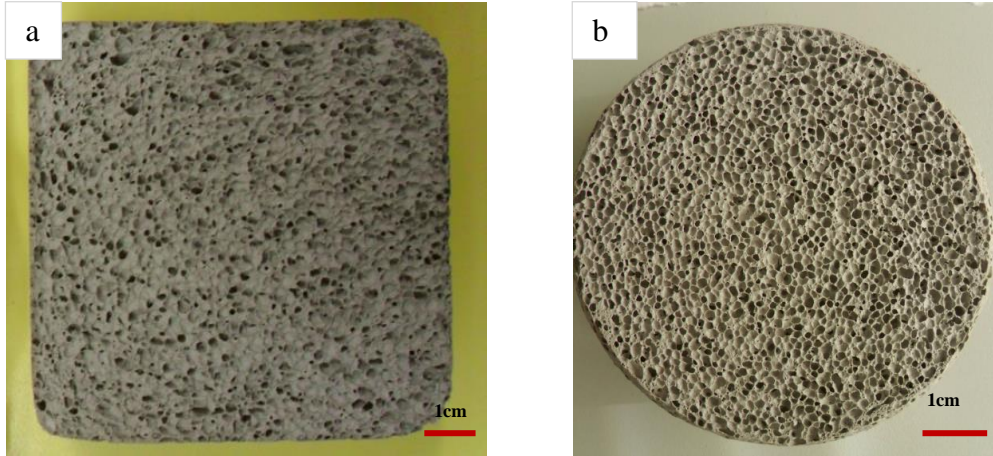
Gauckler ve ark. [39] tarafından  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve çimento kullanarak doğrudan köpürtme yöntemiyle köpük oluşturma çalışmalarına kıyasla yapılan bu tez çalışmasında sürfaktan kullanımının gözenek morfolojisine olan etkisi gözlemlenmiş ve gözenek boyutları kontrol edilerek homojen gözenek dağılımlı ve tek tip gözenek çeşidine sahip köpükler elde edilmiştir.

Peroksit miktarının köpürme üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla hegzilamin miktarı sabit tutularak ve peroksit miktarı artırılarak numuneler hazırlanmıştır. Peroksit miktarının artmasının gözeneklerin büyümesine ve homojenliğinin bozulmasına neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun artan peroksit miktarı sonucu artan  $\text{O}_2$  gazının etrafını sarıp sistemden uzaklaşmasını

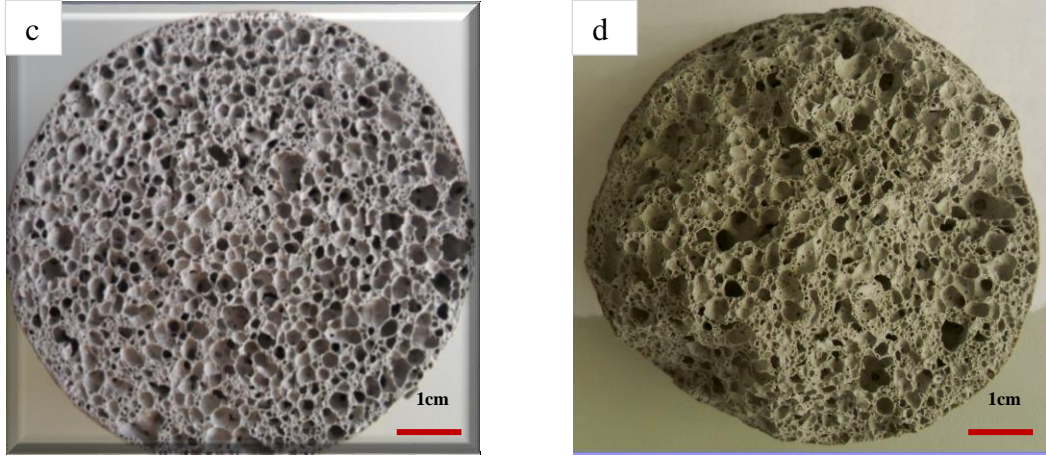
engelleyecek olan partikül gibi davranan sürfaktanların yetersizliğinden ileri geldiği düşünülmektedir. Bu deneylere ait reçete Çizelge 4.10'da ve görüntüler Şekil 4.19'da verilmiştir.

**Çizelge 4.10.** Peroksit miktarının köpürme üzerine etkisi

Kompozisyon	Hegzilamin (%)	Peroksit (%)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
a	0,7	5	0,301
b	0,7	6	0,37
c	0,7	7	Ölçülemedi
d	0,7	8	Ölçülemedi



**Şekil 4.19.** Peroksit miktarının köpürme üzerine etkisi. Tüm numuneler kütlece %0,7 hegzilamin ve a)%5 b)%6 c)%7 d)%8 oranında peroksit içermektedir



**Şekil 4.19. (Devam)** Peroksit miktarının köpürme üzerine etkisi. Tüm numuneler kütlece %0,7 hegzilamin ve a)%5 b)%6 c)%7 d)%8 oranında peroksit içermektedir

Landi ve ark. [66] tarafından yapılan çalışmada da metakaolen içeren jeopolimer Si yardımıyla köpürtülmeye çalışılmış, köpürtücü olarak kullandıkları Si miktarını gözenek boyutlarını değiştirmek için arttırmışlar fakat gözenek boyutlarını kontrol edememişlerdir. Landi ve ark. [66] çalışmasına kıyasla yapılan bu tez çalışmasında sürfaktan kullanılarak gözenek boyutlarının kolay bir şekilde kontrol edilebildiği gözlemlenmiştir. Literatür taranarak şimdiye kadar yapılan çalışmalar arasında homojen ve hem boyutları hem de türü kontrol edilebilen gözenek yapısına sahip köpükler üretilebildiğinden bu tez çalışmasında başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

#### 4.4. Isıl Analizler

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları denir.

Termal analiz metotları polimerlerin, alaşımların, kullerinin, minerallerin komplekslerinin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde ve kalite kontrol amaçlı kullanılır.



Termal analiz metotlarından en çok kullanılan yöntemler şunlardır;

- Termogravimetri (TG)
- Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC)
- Diferansiyel termal analiz (DTA)
- Termometrik titrasyonlardır.

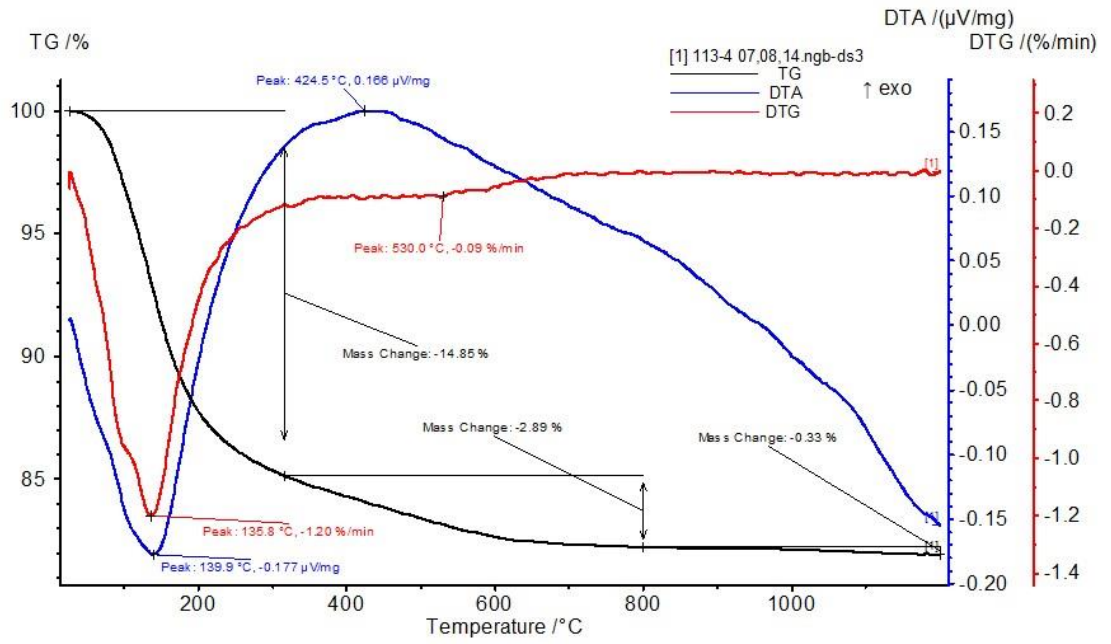
Diferansiyel termal analiz yöntemi inorganik maddelerin silikatların, killerin, oksitlerin, seramiklerin incelenmesinde; organik maddelerin erime, kaynama ve parçalanma sıcaklıklarının bulunması amacıyla ve polimerlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin incelenmesi amacı ile kullanılmaktadır.

Bu yöntemde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde artırılır. TG deki gibi sadece kütle kaybına bağlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir [75].

Hazırlanan jeopolimerlerin termal analiz bilgileri incelendiğinde ise jeopolimer malzemelerin farklı sıcaklıklardaki değişimleri hakkında şu bilgiler verilmiştir;

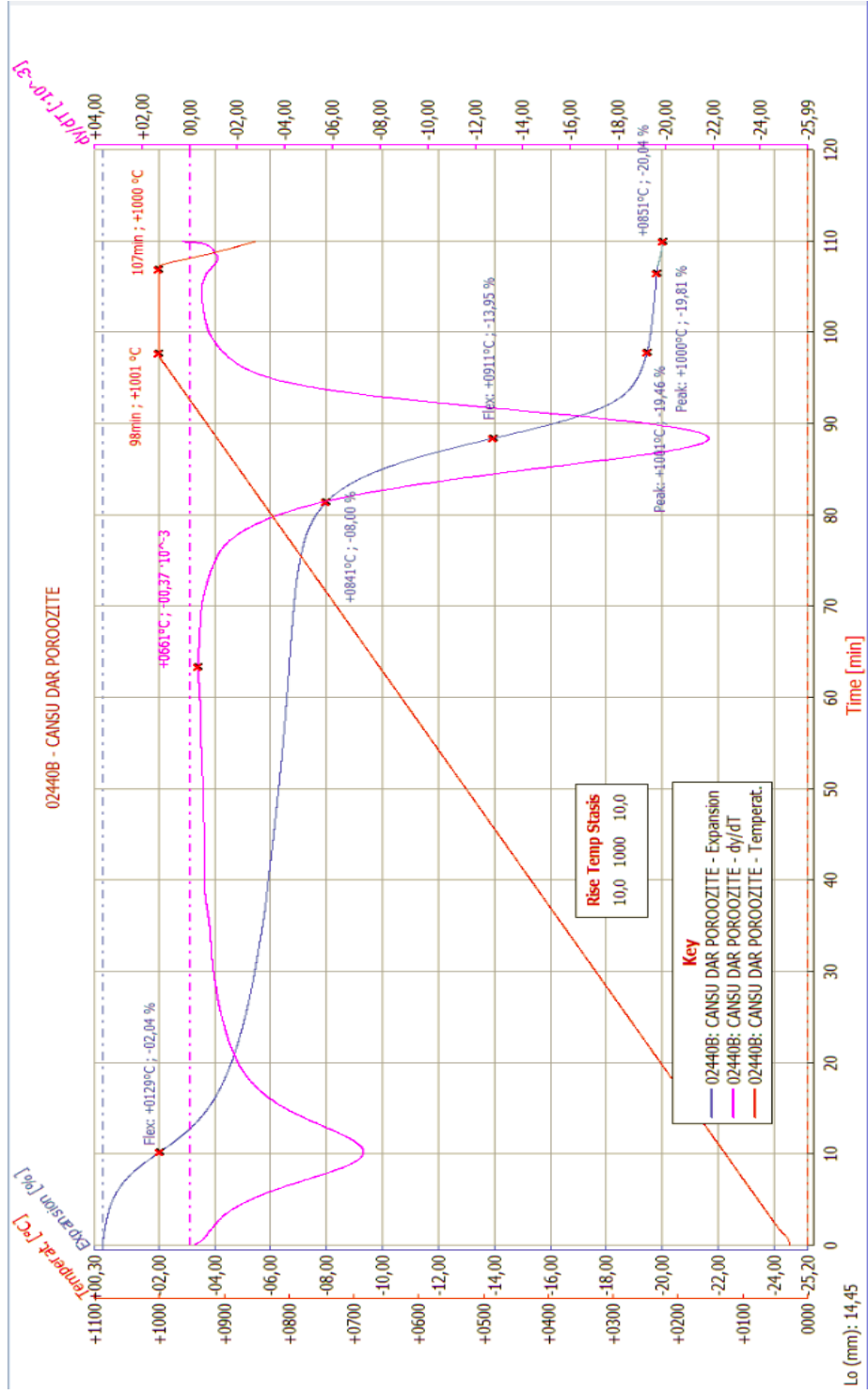
Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilen optik dilatometre analizleri literatürde yapılan çalışmalardan faydalanarak yorumlanmıştır. TG/DTA analizinde 25°C-100°C, 100°C-300°C, 300°C-700°C ve 700°C-800°C sıcaklıklarında dört farklı aşamada küçülmeler gözlemlenmiştir (Şekil 4.20). Her sıcaklık aralığında gerçekleşen durum literatürde bulunan bilgilere göre yorumlanmıştır. Buna göre;

- Aşama 1 (25°C-100°C) : Büyük gözeneklerden ve yüzeyden serbest suyun uzaklaşması sonucunda gözlemlenen minimal küçülme.
- Aşama 2 (100°C-300°C) : Jeopolimerdeki makro ve nano porlardaki suyun uzaklaşması sonucunda kılcal daralmaya bağlı olan küçülme.
- Aşama 3 (300°C-700°C) : Jeopolimer malzemedeki yoğunlaşma sırasında T-OH gruplarının T-O-T (T=Si, Al) zincirlerine dönüşümleri sonucunda gerçekleşen fiziksel daralma.
- Aşama 4 (700°C-800°C) : Viskoz sinterleme sonucunda gözeneklerin eliminasyonuna bağlı olan yoğunlaşma sonucunda küçülme [31,76].

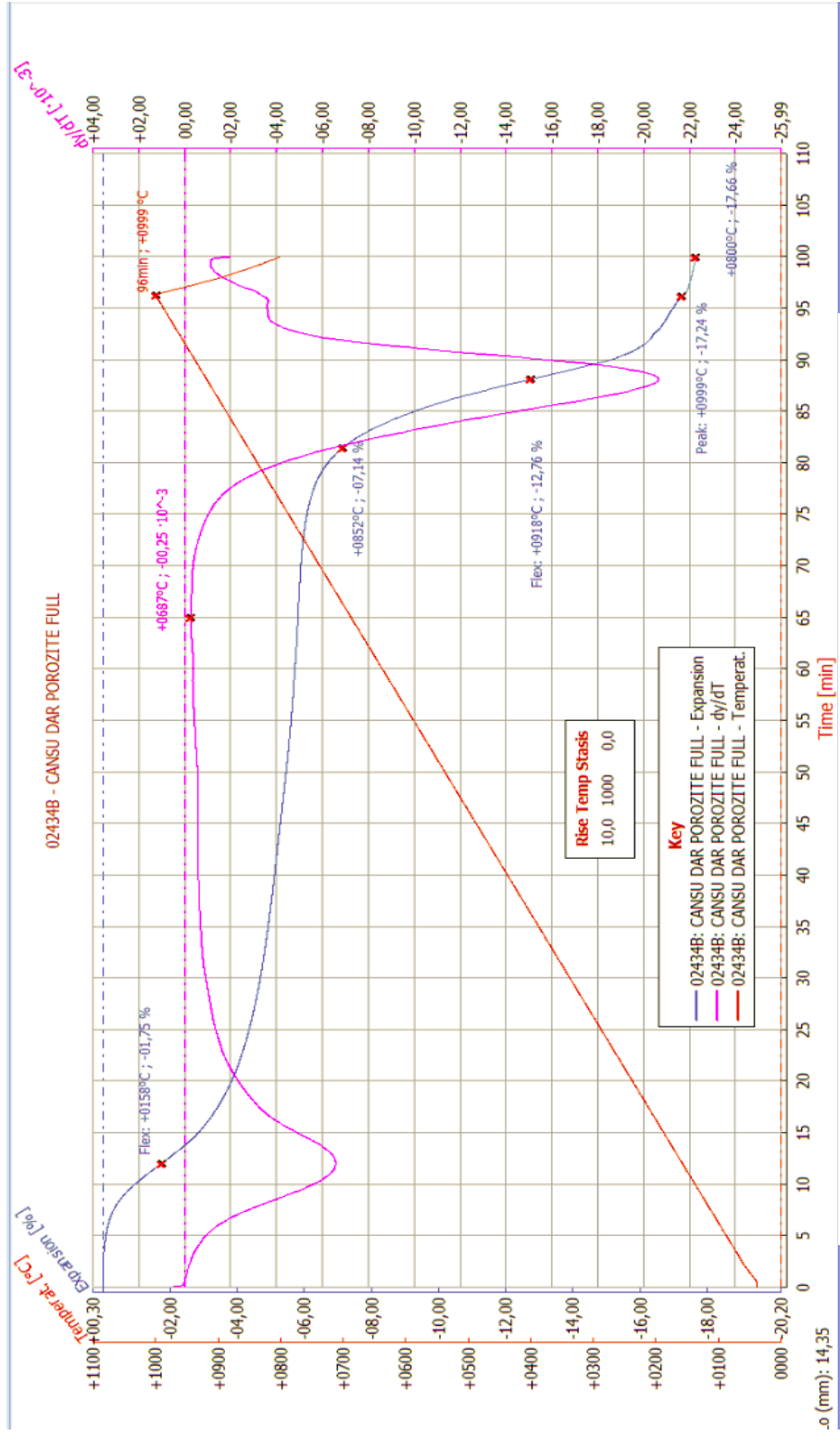


Şekil 4.20. Poröz jeopolimer malzeme için TG/DTA analizi sonuçları

Yapılan TG/DTA analizi sonucu incelendiğinde literatürdeki bilgilerden de yola çıkarak metakaolen içeren jeopolimerlerin önemli bir termal reaksiyon göstermediği söylenebilir [1]. Analizde de gözlemlendiği üzere yaklaşık 140°C’de jeopolimer üretim sürecinde kullanılan ve yapıya giren suyun %14.85 oranında tek kademede yapıdan uzaklaştığı gözlemlenmiştir. 350°C-800°C arasında gerçekleşen %2,85 oranındaki kütle kaybının ise kalıntı miktarda bulunan kaolenit minerallerinin kristal su kaybı sonucu ve yine kil minerallerinin yapısından gelen organiklerin yanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.21. Poroz jeopolimerin optik dilatometre analizi

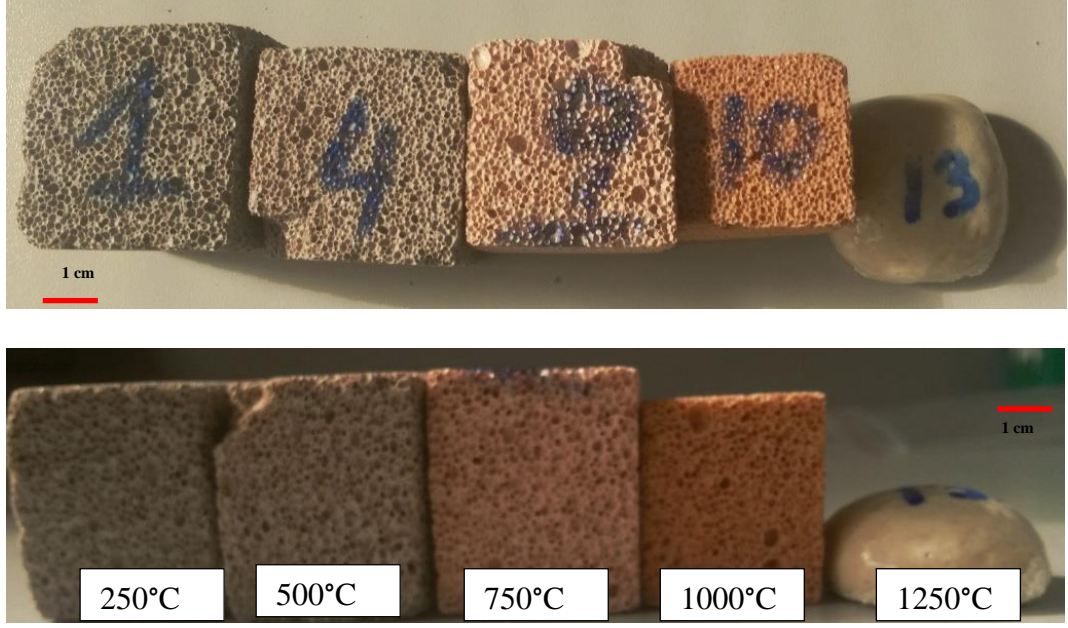


Şekil 4.22. Poroz olmayan jeopolimerin optik dilatometre analizi

Yapılan optik dilatometre analizi incelendiğinde gözenekli olarak teste tabi tutulan ve ezilip preslenerek hazırlanan gözenek içermeyen numunelerin (Şekil 4.21) (Şekil 4.22) dilatometre analizi sonucunda benzer davranış gösterdikleri gözlemlenmektedir. Optik dilatometre de görülen 200°C'den düşük sıcaklıktaki önemli miktardaki küçülmenin TG/DTA grafiği ile birlikte incelendiğinde jeopolimerizasyonun gerçekleşmesi için yapıda bulunan yüksek miktardaki sudan kaynaklandığı gözlemlenmektedir. 300°C'de gözlemlenen az miktardaki genişlemenin jeopolimerizasyonlaşmanın tamamlanamamasıyla ilgili olduğu Davidovids'in [1] yapmış olduğu çalışmalarla ilişkilendirilerek açıklanabilmektedir. Bu sıcaklıkta gerçekleşen yumuşama, dehidrasyon ve genişleme jeopolimerizasyon reaksiyonunun tamamlanamadığının göstergesidir. Yaklaşık 800°C sıcaklıkta sodyum alümina silikat camının oluşmaya başladığı ve artan sıvı faz ile viskoz akış sinterlemenin gerçekleştiği, bu sebepten hızlı bir şekilde küçülme olduğu gözlemlenmiştir. 911°C'de sinterleme hızı en yüksek seviyeye ulaşmıştır.

Yalıtım malzemesi olarak kullanılabileceği düşünülen kapalı gözeneklere sahip köpüklerin termal davranışları incelenmiştir. Çizelge 3.4'de verilen reçeteye göre hazırlanan kompozisyonlardan yaklaşık olarak aynı hacim değerlerine sahip üçer adet numune 250°C, 500°C, 750°C, 1000°C ve 1250°C'de pişirilmiştir (Şekil 4.23).

Yapılan optik dilatometre analizi sonucunda da Si/Al oranı 1,75 olan kompozisyonlar için 800°C'de viskoz sinterlemenin başladığı 1000°C'ye kadar %20,04 oranında küçüldüğü Şekil 4.22'de gözlemlenmiştir. Pişirim öncesi ve sonrası boyutları ölçülen numunelerin de hacimsel olarak %18,07 küçülme olduğu gözlemlenmiştir. Dilatometre sonuçları ile ölçüm sonuçları karşılaştırıldığında küçülme değerlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.23. Farklı sıcaklıklarda pişirilen numunelerin üstten ve yandan görünüşleri

Yapılan literatür taramalarının sonunda daha önceden yapılmış olan çalışmalarda da metakaolenden hazırlanan ve katyon olarak sodyum ve potasyum içeren jeopolimerlerin 1100°C'ye kadar dayanıklı olduğu incelenmiştir [1,77,78]. Yapılan termal davranış analizlerinde de jeopolimer malzemenin 1000°C'nin üzerinde eridiği gözlemlenmiştir. Duxson ve arkadaşları da jeopolimer malzemenin termal davranışının, malzemenin içinde zeolit fazı bulunup bulunmaması ile doğrudan ilgili olduğunu söylemişlerdir. Zeolit fazının oluşabilmesi için ise kimyasal kompozisyonun yani Si/Al oranı ve alkali katyonunun önemli olduğunu söylemişlerdir [79]. Zeolit fazı yaklaşık olarak 700°C'de kristalize olmaya başlamaktadırlar [80].

Rahier ve arkadaşları da yapmış oldukları çalışma sonucunda tipik bir alüminasilikat dehidrasyonunun malzemede yaklaşık olarak %6 küçülmeye sebep olduğunu söylemişlerdir [77].

Bakharev ve arkadaşları da yapmış oldukları çalışmada jeopolimerlerin yüksek sıcaklık yalıtım uygulamaları için uygun olmadıklarını, 1200°C'nin üzerinde kullanılmadıklarını belirtmişlerdir. Bu bilgiye ek olarak alkali iyon olarak K içeren jeopolimerlerin termal özelliklerinin Na<sup>+</sup> jeopolimerlerine göre

daha iyi olduğunu söylemişlerdir. Sodyumlu jeopolimerlerin mukavemet değerlerinin 800°C'ye kadar arttığını ve bu değerden sonra düşmeye başladığını gözlemlemişlerdir [81]. Pan ve Sanjayan ise malzemede gerçekleşen mukavemet artışını yüksek sıcaklıklarda jeopolimerleşmenin artmasına bağlamışlardır [62]. Parida ve arkadaşları da azalmaya başlayan mukavemet değerlerinin soğuma sırasında malzemenin içerisinde kalan kalıntı gerilmelerden dolayı olduğu yorumunu yapmışlardır [82].

Numuneler farklı sıcaklıklarda kürlendikten sonraki yoğunluk değerleri ve ısı iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Buna göre kürlenmiş numunelerin yoğunluklarında artış olduğu ve ısı iletkenlik değerlerinde herhangi bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir (Çizelge 4.11).

Isıl iletkenlik analizinin yapılabilmesi için C-Therm TCI ısı iletkenlik cihazı kullanılmıştır. Bu yöntem Dr. Nancy Matis tarafından modifiye geçici düzlem kaynak yöntemi olarak tanımlanmıştır. Bu yöntem kullanılarak katı, sıvı, toz, köpük, macun gibi birçok malzemenin ısı özelliklerinin ölçülebilmesi mümkündür. Bu cihaz diğer kullanılan sıcak plaka, laser flaş, geçici plaka kaynağı yöntemlerine göre daha hızlı ve tahribatsız bir şekilde malzemenin ısı iletkenlik ve efüzivite değerlerinin analizi için kullanılmaktadır. TCI modifiye geçici düzlem tekniğine dayalıdır. Analiz sırasında numuneye tek taraflı bir anlık sabit bir ısı uygulanır ve ısı yansıtma sensörü ile iletkenlik değeri ölçülür [83].

Numunenin iletkenlik değerinin ölçülebilmesi için düzgün yüzeyli ve kenarları birbirlerine paralel şekilde olmalıdır. Isıl iletkenliği tanımlanacak olan köpük malzeme için hiçbir ara yüzey sıvısı kullanılmadan en az 2mm kalınlığında bir numune yeterli gelmektedir. Ölçüm sırasında numune sensörün üzerine koyulduğunda numuneye bir miktar ısı gönderilir. Isının bir kısmı malzeme tarafından absorbe edilirken absorbe edilemeyen ısı sensör yüzeyini ısıtmaya başlar. Sıcaklığın artış miktarı da numunenin ısı özellikleri hakkında yorum yapmamıza fırsat verir. Isıl iletkenlik ve efüzivite değerleri birlikte ölçülerek malzemenin termal özelliklerine ayrıntılı bir bakış açısı kazanmamızı sağlamaktadır [2].



Isıl iletkenlik analizi için hazırlanan numuneler yoğun gözenek içerdiklerinden dolayı zımparalanmış olmalarına rağmen tamamen düz bir yüzey elde edilememiş, bu sebepten ısı iletkenlik cihazına tam oturmamıştır. Çizelge 4.11’de verilen değerlerin yaklaşık değerler olduğu ve tam doğru sonuçları yansıtmadığı düşünülmektedir. Fakat numunelerin ısı iletkenlik değerleri incelendiğinde yoğunluk düştükçe ısı iletkenlik değerlerinin de düştüğü gözlemlenmektedir. Bu durum yoğunluk düştükçe termal efüsivite yani malzemenin çevresiyle olan ısı alışverişinin artmasına bağlanabilir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu yapılan gözlemlere göre düşürülen yoğunluk değerlerinde daha düşük ısı iletkenlik değerlerinin ulaşılabileceğine dair potansiyel bulunmaktadır.

**Çizelge 4.11.** Farklı sıcaklıklarda kürlenmiş numunenin yoğunluk ve ısı iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Isıl İletkenlik (W/mK)
25	0,27	0,056
250	0,27	0,056
500	0,30	0,058
750	0,304	0,059
1000	0,48	0,066

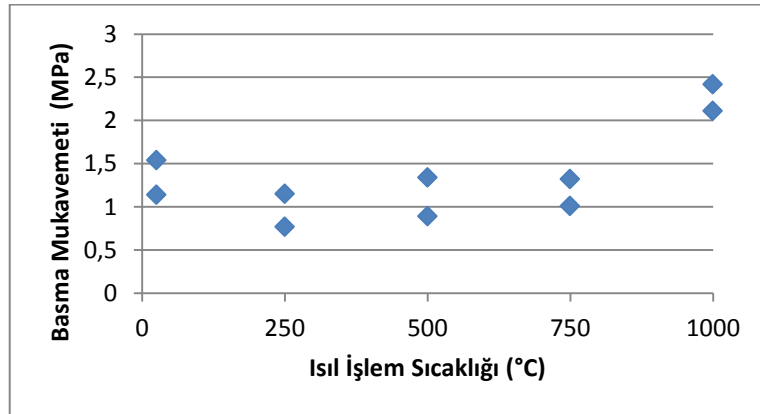
#### **4.5. Basma Mukavemeti ve Mikroyapı**

Mukavemet değerlerinin ölçülmesi için pişirilmiş ve pişirilmemiş olan malzemelere basma testi yapılmıştır. Bu numuneler 3,5cm x 3,5cm x 4cm boyutlarında kesilmiş ve 4 cm olan yüksekliğe paralel olarak teste tabi tutulmuştur. Isıl işlem sıcaklığının mukavemet değerlerine olan etkisini gözlemlemek amacıyla numuneler ısı iletkenlik görmemiş şekilde, 250°C, 500°C, 750°C, 1000°C ve 1250°C sıcaklık değerlerine numunede çok su kaybı olduğundan ve hızlı küçülmeden dolayı oluşabilecek çatlakları önlemek için 3°/dk

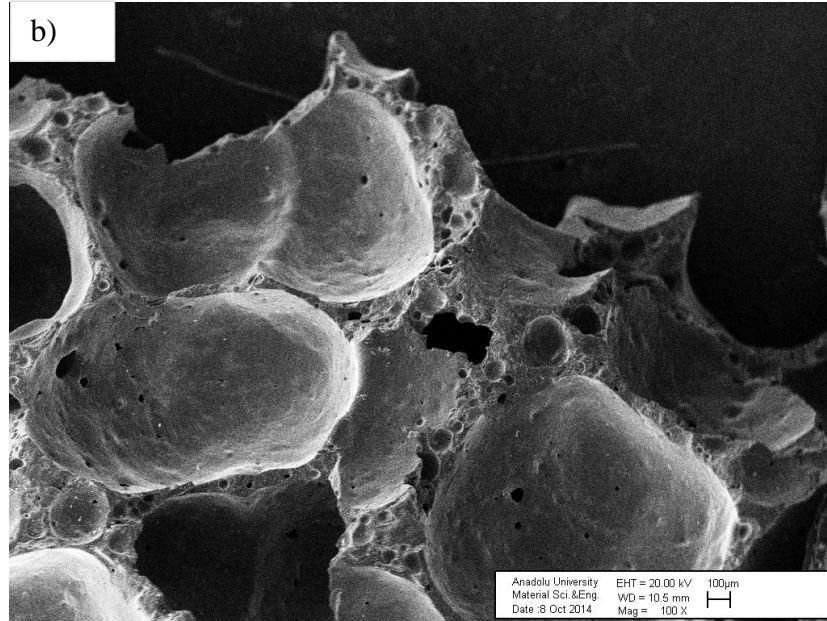
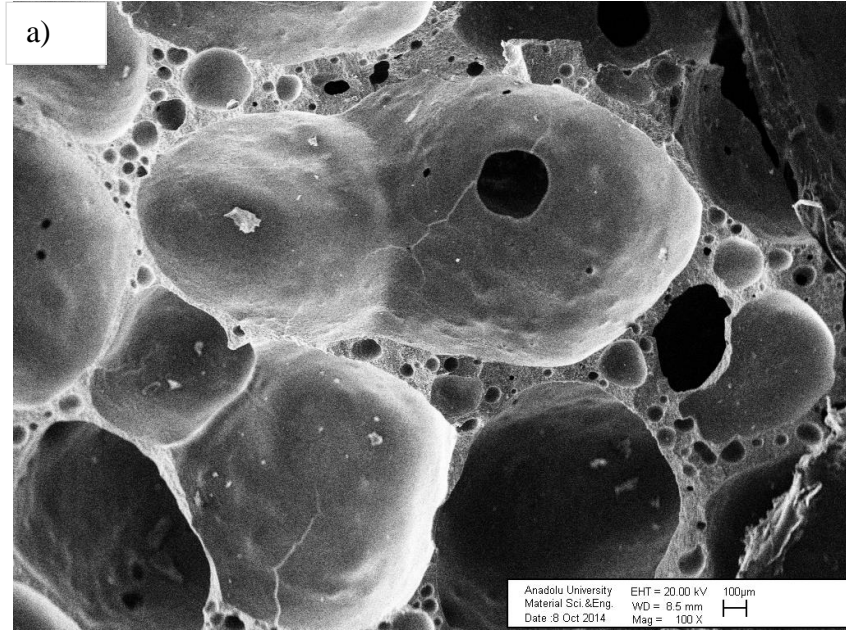
hızla çıkararak ısı işlemlere tabi tutulmuştur. Jeopolimer malzemeler hâlihazırda yüksek mukavemete sahip malzemelerdir(>90MPa ≈28 gün içerisinde [14]). Bu sebeple %80'den fazla gözenek içermesine rağmen uygulanan ısı işlem sonrasında farklı bir mukavemet değeri gözlemlenmemiştir (Şekil 4.24). Bunun sebebinin malzemenin üretim sırasında sahip olduğu çatlaklardan dolayı olduğu düşünülmektedir. Numune miktarının az olması sebebiyle her sıcaklık için ikişer adet numune kullanılarak basma dayanımları ölçülmüş ve mukavemet değerleriyle ilgili fikir sahibi olunmuştur. Az miktarda da olsa mukavemet artışı 1000°C'de ısı işlem gören numunede gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin viskoz sinterleme sonucu gözeneklerin kapanmaya başlaması ve çatlak miktarlarının azalmaya başlaması olarak açıklanmıştır. Farklı sıcaklıklarda pişirilmiş numunelere ait 100X ve 5000X büyütmede mikroyapı görüntüleri Şekil 4.25'de verilmiştir. Isıl işlem görmeyen jeopolimer malzemenin içinde çatlaklar barındırdığı, 1000°C de pişirilen malzemede ise sinterlenmenin gerçekleştiğini, çatlakların kapandığını mikroyapıdaki boyun oluşumları sebebiyle söyleyebiliriz.

**Çizelge 4.12.** Farklı sıcaklıklarda kürlenene ait basma mukavemeti değerleri

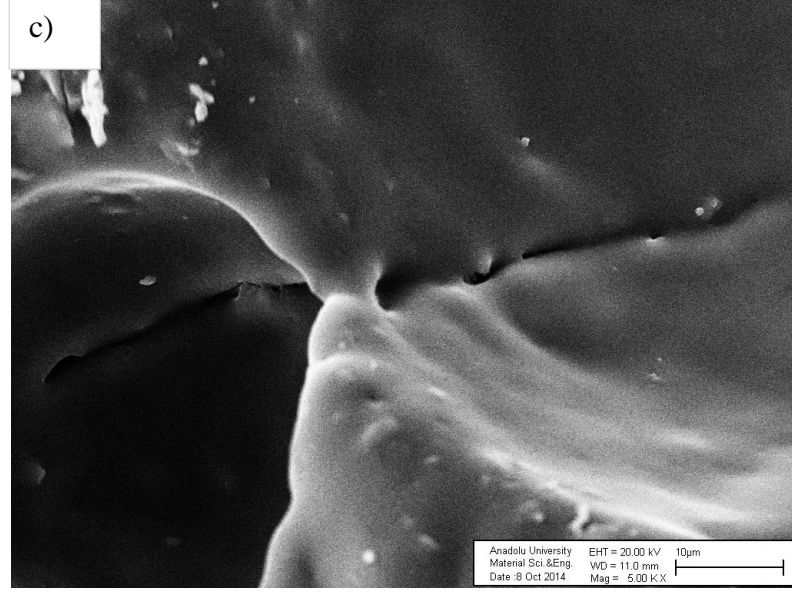
Numune	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Basma Mukavemeti (MPa)
1	25	1,54
2		1,14
3	250	0,77
4		1,15
5	500	1,34
6		0,89
7	750	1,01
8		1,32
9	1000	2,11
10		2,42



**Şekil 4.24.** Farklı sıcaklıklarda kürlenene jeopolimer köpüklerin basma dayanımı



**Şekil 4.25.** a) Isıl işlem görmemiş numuneye ait 100X büyütme b) 1000°C’de pişirilmiş numuneye ait 100X büyütme c) 1000°C’de pişirilmiş numuneye ait 5000X büyütme ve boyun oluşumunun gözlenmesi



**Şekil 4.25. (Devam)** Isıl işlem görmemiş numuneye ait 100X büyütme b) 1000°C’de pişirilmiş numuneye ait 100X büyütme c) 1000°C’de pişirilmiş numuneye ait 5000X büyütme ve boyun oluşumunun gözlenmesi

## 5. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, açık ve kapalı gözenekli seramik malzemelerin üretilmesi ve termal davranışlarının incelenmesi konusu çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda ulaşılan yoğunluk değerleri ve elde edilen gözenek morfolojilerinin benzer olduğu gözlemlenmiş ve ürünlerin tekrar edilebilirliği kanıtlanmıştır.

Bu çalışmanın amacı; seramik jeopolimer malzemelerin hiçbir organik malzeme içermeden ve yüksek sıcaklıklarda sinterleme yapılmadan, doğayla dost, düşük CO<sub>2</sub> emisyonu sağlayan, filtreleme ve yalıtım uygulamalarında kullanılabilecek gözenekli jeopolimer malzemelerin üretilmesidir.

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasının sonucunda numune üretim sürecinin optimizasyonu, kullanılan sürfaktanların etkileri, çalışma koşulları konusunda veriler elde edilmiştir. Kullanılan farklı türlerdeki sürfaktanların köpük

oluşturma mekanizmaları ile ilgili tahminlerde bulunulmuştur. Buna bağlı olarak katyonik tip sürfaktan olan hegzilamin içeren çamurlarda sürfaktan ve çamurun yüzey yüklerinin etkisiyle köpükleri kararlı kılma mekanizması olduğu düşünülmüştür. Anyonik tip sürfaktan olarak kullanılan sabunlaşma reaksiyonu sonucu emülsiyon filmleri oluşturan zeytinyağı ve SDS'nin de düzlemsel olarak çamurun içinde dizilerek çamurun içinde bir ağ yapı oluşturduğu ve oluşan ağ yapı ile köpüklerin kararlı kılındığı tahmin edilmiştir.

Oluşan kapalı ve açık gözeneklerin oluşumuna dair araştırmalar yapılmış ve gerçekleşen mekanizma hakkında fikirler ortaya konmuştur. Buna göre zeytinyağı kullanarak üretilen numunelerde oluşan reaksiyonların şu şekilde olduğu söylenebilir. Eklenen yağ yüksek pH değerine sahip ortamda sabunlaşma reaksiyonu göstermektedir. Bancroft's kuralına göre, az miktarda oluşan sabun sürekli faz olan jeopolimer çamurun içini kaplayacak ve düzlemsel ağ yapıya sahip hücreler oluşturacak şekilde dağılmaktadır. Eklenen köpürtücünün etkisiyle sabunun tüm çamuru kaplayarak oluşturduğu hücreler şişmeye başlamakta ve sürfaktan görevi gören sabun Krafft sıcaklığına ulaşıncaya kadar etkinleşmekte yani oluşan sabun köpüğünün sönmeden çamurun içinde kalmasını sağlamakta ve köpüklerin çamurun içinde tutulmasına yardımcı olmaktadır. Bu yöntem sonucunda yüksek konsantrasyonlu emülsiyonlar oluşur. Peroksit ve sıcaklığın etkisiyle şişen gaz kabarcıkları küresel şekilde kalamayıp rombohedral dodekahedron ve tetrakaidekahedron şekilleri oluşturmakta ve bu kabarcıklar birbirine temas etmeye başlamaktadır. Temas eden kabarcıkların birbirlerinin iç basınçlarını dengeleyemedikleri noktada emülsiyon filminde yüzey gerilimi artmakta ve film incelmeye başlamaktadır. Gibbs-Marangoni etkisi ile filmin incelen kısmına doğru sürfaktan akışı olmakta ve Marangoni etkisi yetersiz geldiğinde emülsiyon filmi patlamakta ve bağlantılı gözenekler oluşmaktadır. Bunun etkisiyle de gözenekler açılarak üç boyutlu ağ yapı oluşmaktadır. Jeopolimer jel tamamen katılaşıncaya kadar bu durum devam etmektedir.

Kapalı gözenek oluşum mekanizmasına bakıldığında ise eklenen hegzilaminin oluşturduğu misellerin, köpürtücü olarak eklenen peroksitin

oluşturduğu gazın çevresindeki  $\text{SiO}_2$ 'yi modifiye ederek tutunduğu ve gazın kararlı bir şekilde çamurun içerisinden kaçmasına engel olduğu düşünülmektedir. Sürfaktanlar yüzeye tutundukları sırada Van der Waals ya da hidrojen bağları gibi bağlar oluştururlar. Misellerin oluşturduğu şekiller de elde edilecek gözenek şeklinin belirlenmesinde etkili olduğu düşünülmektedir. Sürfaktan parametresine ( $V/L_0A_0$ ) göre misellerin şekli değişmekte ve dolayısıyla agregaya bağlanma şekli değişmekte ve oluşturduğu gözenek şekilleri değişmektedir. Yüzeve tutunan sürfaktanların baş bölgeleri arasında elektrostatik etkileşimler olmaktadır. Eklenen miktar arttıkça kritik misel konsantrasyon değeri aşıldığında fazla eklenen miktar tanecik gibi davranmayarak çamurun içinde miseller oluşturmaktadır ve elektrostatik etkileşimler artarak reoloji bozulmaktadır. Bilindiği üzere jeopolimer oluşumu çözünme, çökme, jel ağ yapısı oluşumu ve jeopolimerizasyon olarak dört aşamadan oluşmaktadır. Hegzilaminin eklendiği anda çamur hala hızla karıştırıldığından jelleşme oluşmadan, daha çözünme-çökme reaksiyonları gerçekleşirken oluşan misellerin  $\text{SiO}_2$  yüzeylerine tutunarak hidrofobik tanecikler oluşturduğu tahmin edilmektedir. Daha sonra jeopolimer ağ yapısının oluştuğu ve jeopolimerleşmenin tamamlandığı düşünülmektedir.

Yapılan bu tez çalışması sonucunda film yardımıyla emülsiyon kararlılığı sağlayan SDS, yağ ve çamura köpürtücünün eklenme sıralamasının gözenek oluşumuna bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Katyonik sürfaktan olarak kullanılan hegzilamin için ise köpürtücü ve sürfaktanın çamura eklenme sıralamasının önemli olduğu gözlemlenmiştir. Hegzilaminin elektrostatik olarak çamurla etkileşimi olduğundan dolayı bozunma reaksiyonu sonucu açığa çıkardığı  $\text{O}_2$  sayesinde köpürtücü olarak eklenen peroksitin homojen olarak karışmadığı, dolayısıyla oluşan gözeneklerin heterojen olduğu gözlemlenmiştir. Peroksitin hegzilamininden önce eklenmesinin gözeneklerin homojen şekilde dağılmasına önemli oranda katkısı olduğu gözlemlenmiştir. Hegzilamin miktarının belli bir değere kadar artırılmasının gaz-sıvı ara yüzeyini daha kararlı hale getirdiğinden dolayı gaz kabarcıklarını daha çok sararak gözenekleri küçülttüğü düşünülmektedir.

Çamurun içinde sodyum silikattan gelen su miktarının da önemli olduğu, bunun da sodyum silikatın bome değerine göre değiştiği gözlemlenmiştir. Köpük üretimi sırasında viskozitenin etkisi bu şekilde ortaya çıkmıştır. Bome değerleri farklı olan sodyum silikatların kullanılmasıyla hazırlanan aynı reçeteye sahip olan çamurlarda bomesi düşük olanın daha çok köpürdüğü fakat yüksek bomeli sodyum silikatta viskozitenin daha yüksek olmasından dolayı köpürmenin daha az olduğu gözlemlenmiştir. Köpüklerin oluşumunun çamurun içerdiği su miktarı ile doğrudan bağlantısı olduğu anlaşılmıştır.

Üretilen malzemelerin termal davranışları incelendiğinde metakaolenden hazırlanan jeopolimerlerin 1000°C'ye kadar dayanabildiği ve 1000°C'de sinterlendiği ve bu sıcaklıktan daha yüksek değerlerde ergidiği gözlemlenmiştir. Dolayısıyla yüksek sıcaklık uygulamaları için 1000°C'ye kadar kullanımının uygunluğu belirlenmiştir. Optik dilatometre ve TG/DTA analizlerinin birlikte yorumlanması sonucu önemli miktarda boyutsal küçülmeye, yapıda bulunan yüksek miktarda bulunan fiziksel suyun sebep olduğu gözlemlenmiştir. Yaklaşık 800°C'deki küçülme eğiliminin ise viskoz akış sinterlemenin başlaması sonucu olduğu gözlemlenmiştir.



## KAYNAKÇA

- [1] Davidovits, J. Geopolymer Chemistry and Applications. Saint Quantin : s.n., 2008.
- [2] Brady, J. E. ve Holum , J. R. Chemistry, The Study Of Matter And Its Changes. Second Edition. 1996.
- [3] Toprak, M. U. Termik Santral Taban Küllerinden Alkali Aktivasyonu ile Geopolimer Üretilmesi. Osmangazi Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Ana Bilim Dalı.Eskişehir : s.n., 2011. Doktora Tezi.
- [4] Jonker, A.Insulating Refractory Materials from Inorganic Waste Resources. s.l. Tshwane University of Technology, 2006.
- [5] Kriven, M. S. E.Composite Cold Ceramic Geopolymers in a Refractory Application,2003.
- [6] Zeybek, O. Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğla Üretimi. s.l. : Anadolu Üniversitesi, Temmuz 2009. Yüksek Lisans Tezi.
- [7] Kim D., Ting H.L., Chilingar G.V., Yen F.Y. Geopolymer Formation and Its Unique Properties. 51. s.l. : Environ. Geol., 2006. s. 103-111.
- [8] Komnitsas, K., Zaharaki, D. Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Mineral Industry. Minerals Engineering 2007. s. 1261-1277.
- [9] Rangan B.V., Hardjito D., Wallah S.E., Sumajouw M.J. Studies on Fly Ash-Based Concretes. France 2005. Proceedings of World Congress Geopolymer.
- [10] Van Deventer J.S.J., Van jaarsveld J.G.S., Lukey G.C.The Effect of Composition and Temperature on the Properties of Fly Ash and Kaolonit

Based Geopolymer 1989, Chemical Engineering Journal, s. 1-3, 63-73.

- [11] Wikipedia. <http://en.wikipedia.org/wiki/Pozzolan>.
- [12] Ribeiro D., Daniel M., Marcio R. Effect of Calcination Temperature on the Pozzolanic Activity of Brazilian Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA). April 2014
- [13] Cordeiro, G. C., Toledo, R. D. F. ve Fairbairn, E. M. R. Effect of Calcination Temperature on the Pozzolanic Activity of Sugar Cane Bagasse Ash. 2009, s. 3301- 3303.
- [14] Davidovits, J. Chemistry of Geopolymeric Systems Terminology. France : s.n., 1999. s. 49-68. Geopolymer International Conference.
- [15] What is Geopolymer? [www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org).
- [16] Van Jaarsveld J. G. S., Van Deventer J .S. J., Lorenzon L. Factors Effecting The Immobilisation of Metals in Geopolymerised Fly Ash”. 1997. s. 10. Minerals Engineering.
- [17] Ivanova I., Aiello R., Nagy J.B Influence of Cations on the Physicochemical and Structural Properties of Aluminosilicate Gel Precursors” 2. Multinuclear Magnetic Resonance Characterisation. Microporous Materials,. s. 245-257.
- [18] Duxson, P., Lukey, K. C. ve van Deventer, S. J. The Effect of Alkali Metal Type and Silicate Concentration on the Thermal Stability of Geopolymers. Joseph Davidovits. s.l. : Geopolymer Institute, 2005.
- [19] Sanni, P., Shankar H. ve Khadiranaikar, R. B. Performance of Alkaline Solutions on Grades of Geopolymer Concrete. s.l. : IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology, 2013. ISSN: p2321-

7308.

- [20] Davidovits, J. ve Comrie, D. C. Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste. s.l. : Geopolymer'88 proceedings, s. 125-134.
- [21] Davidovits, J. La bible avait raison l'archeologie revele l'existence des Hebreux en Egypte. Paris, France : Jean Cyrille GodeFroy,ed., 2005.
- [22] Sullivan, A. ve Hill, R. G. Inexpensive glass polialkenoate cement based on waste gasifier. Morella : proceedings of the european union thematic progress workshop, 2001.
- [23] Barsoum, M. W., Ganguly, A. ve Hug, G. Microstructural Evidence Of Reconstituted Lime Stone Blocks In The Great Pyramids of Egypt. 12, s.l. : J. of Am. Ceram. Soc., Cilt 89, s. 3788-3796.
- [24] Sodium Silicates Handbook. s.l. : Oxy Chem.
- [25] Rangan, B. V. Fly Ash Based Geopolymer Concrete. s.l. : Curtin University of Technology, 2008. Research Report.
- [26] Davidovits, J. Geopolymers on the First Generation : SILIFACE process, Proceedings, Geopolymer. 1988. s. 49-88.
- [27] Rees, C. A., The Mechanism Of Geopolymer Gel Formation Investigated Through Seeded Nucleation. 2008. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.
- [28] Taxiarchou, M., Study on the Suitability of Volcanic Amorphous Aluminosilicate Rocks (Perlite) for the Synthesis of Geopolymer- Based Concrete. ASTM International Symposium on Geopolymer Binder Systems.
- [29] Provis, J. L. ve van Deventer, J.S. J. Geopolymerisation Kinetics. 1. In situ

- energy- dispersive X-Ray Diffraction. s.l. : Chem Eng Sci., 2007, 62, s. 2309-2317.
- [30] Mustafa Al Bakri, A. M., Kamarudin, H. ve Omar, A. K. The Effect Of Alkaline Activator Ratio On The Compressive Strength Of Fly Ash-Based. s.l. : Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 2011. s. 1916-1922. ISSN 1991-8178.
- [31] Landi , E., Alkali-bonded ceramics with hierarchical tailored porosity. s.l. : Applied Clay Science, 2013, Cilt 73, s. 56-64.
- [32] The OxyChem Sodium Silicates Handbook. s.l. : OxyChem. s. 1-24.
- [33] Holmberg , K., Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. s.l. : Wiley, 2002. 0-471-49883-1.
- [34] Salari, O. Pickering emulsions, colloidosomes & micro-encapsulation. 2011.
- [35] Singh, V. Topical non steroidal anti inflammatory drug (NSAIDs) microemulsions: Rationale, review and future prospective., 7, India : Asian Journal of Pharmaceutics, 2013, Cilt 1.
- [36] Ohji, T. ve Fukushima, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. International Materials Reviews. 2002, Cilt 2, 57.
- [37] Studart, A. R., et al., et al. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. 2006, s. 1771-1789.
- [38] Vaou, V. ve Papias, D. Thermal Insulating Foamy Geopolymers From Perlite. Athens : Minerals Engineering Elsevier, 2010, Cilt 23, s. 1146-1151.
- [39] Juillerat, F. K. Microstructural Control of Self-Setting Particle Stabilized

- Ceramic Foams. 1, Switzerland : J. Am. Ceram. Soc., 2011, Cilt 94.
- [40] Medpelli, D., Seo, J. M. ve Seo, D. K. Geopolymer with Hierarchically Meso-/Macroporous Structures from Reactive Eulsion Templating. 97, 2014. 70-74.
- [41] Cilla, M. S., Morelli, M. R. ve Colombo, P. Open cell geopolymer foams by a novel saponification/peroxide/gelcasting combined route. 12, s.l. J. of Euro. Ceram. Soc., 2014, Cilt 34
- [42] Çelebi, N., Değim, T. ve Değim, Z. Yüzeylearası Özellikler. Modern Farmasötik Teknoloji. s.l. : Türk Eczacılar Birliği, 2009, s. 244.
- [43] Zhaob, W. Particle-stabilized wet foams to porous ceramics by direct foaming. 6, Korea : Journal of Ceramic Processing Research, 2014, Cilt 15.
- [44] Salari, J., Wilhelmus O. Pickering emulsions, colloidosomes & micro-encapsulation. Eindhoven : Boxpress BV Proefschriftmaken.nl, 2011.
- [45] Nushtaeva, A. V. Stabilization of emulsions and emulsion films by silica with hexylamine. 22, s.l. : Science Diect, 2012, s. 225-226.
- [46] Vilkova, N. G., Elanevaa , S. I. ve Karakashev, S. I. Effect of hexylamine concentration on the properties of foams and foam films stabilized by Ludox.22, s.l. : Science Direct, 2012, s. 227-228.
- [47] Akbaş, H. ve Sidim, T. The Viscous Properties of Anionic/Cationic and Cationic/Nonionic Mixed Surfactant Systems. 5, s.l. : Colloid Journal, 2005, Cilt 67, s. 581-586.
- [48] Geçgel, Ü. Polimer-Sürfaktan Etkileşimi. Doktora Tezi. Edirne : Trakya Üniversitesi, 2008.

- [49] Wikipedia. Emülsiyon.  
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Em%C3%BClsiyon>.
- [50] KRÜSS Advancing Your Surface Science.  
<http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/foam/>.
- [51] Green, A., et al., et al. Formation and stability of food foams and aerated emulsions:. 2013, Cilt 292, 301.
- [52] Tauer, K.a little (theory): emulsion stability. Germany : MPI Colloids and Interfaces.
- [53] Anonim. Wikipedia. [http://en.wikipedia.org/wiki/Marangoni\\_effect](http://en.wikipedia.org/wiki/Marangoni_effect).
- [54] Becher, P.Emulsions: Theory and Practice. New York : s.n., 1965.
- [55] Lissant, K. J. 22, s.l. : J. Colloid Interface Sci., 1966, s. 462.
- [56] Lissant, K. J. 21, s.l. : J. Soc. Cosmet. Chem., 1970, s. 141.
- [57] Lissant, K. J. Emulsions and Emulsion Technology, Part1. Dekker, New York : s.n., 1974.
- [58] Princen, M. H. Highly Conantrated Emulsions. New Jersey : s.n., 1979.
- [59] Princen, H. M., Aronson, M. P. ve Moser, J. C.II. Real Systems. The Effect of Film Thickness and Contact Angle on the Volume Fraction in Creamed Emulsions. New Jersey : s.n., 1980.
- [60] Nixon J., Beerbower A.Petrol Chem. Prep. s.l. : Amer. Chem. Soc., 1969. s. 49-62.
- [61] Babak, G. V. Highly concentrated emulsions. Physicochemical principles of the preparation and stability. 8, s.l. : Russian Chemical Reviews, 2008, Cilt 77, s. 683-708.

- [62] Israelachvili, J. N., Mitche, D. J. ve Ninham, B. W. Faraday Trans. s.l. : J. Chem. Soc., 1976. s. 525. Cilt 21.
- [63] Rice, W. R. Porosity of Ceramics. New York : Marcel Dekker Inc., 1998.
- [64] Scheffler, M. ve Colombo, P. Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications. s.l. : Wiley-VCH, 2005. s. 645.
- [65] Colombo, P. Conventional and Novel Processing Methods for Cellular Ceramics. 364, 2006, Philos. Trans. Roy. Soc. A., s. 109-124.
- [66] Medri, V. Effect of Si addition on polymerization degree of in situ foamed alkali-aluminosilicates. Faenza, Italy : Ceramics International, 22 February 2013, Cilt 39, s. 7657-7668.
- [67] Wakita, M. s.l. : Bull. Ceram. Soc., 2010, Cilt 45, s. 796-800.
- [68] Taslicuku, Z., Balaban, C. ve Kuşkonmaz, N. 2-3, s.l. : Eur. Ceram. Soc., 2007, Cilt 27, s. 637-640.
- [69] Zhang, Y. 3, s.l. : Int. J. Environ. Pollut., 2009, Cilt 38, s. 318-327.
- [70] Scheffler, M. ve Colombo, P. Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications.. s.l. : Wiley -VCH Verlag GmbH, 2005, s.645.
- [71] Ertaş, K. Isı Yalıtım Malzemeleri ve Isı Yalıtım Detayları. s.l. : İzolasyon Dünyası Dergisi, Cilt 33, s. 18-23.
- [72] SIYODER.  
[www.siyoder.org/news/binalarda\\_yalitim\\_yapalim\\_derken\\_tehlikeye\\_davet](http://www.siyoder.org/news/binalarda_yalitim_yapalim_derken_tehlikeye_davet)
- [73] Process Control and Optimized Preparation of Porous Alumina Ceramics by Starch Consolidation Casting. Gregorova, E. ve Pabst, W. s.l. : J. Eur. Ceram. Soc., 2011. 2073-81.

- [74] Gonzenbach, U. T. Processing of Particle Stabilized Wet Foams Into Porous Ceramics.. s.l. : J. Am. Ceram. Soc., 2007. 3407-14.
- [75] An-KA. Analiz ve Kalite Kontrol Cihazları Sanayi.<http://www.an-ka.com/KMDefault.aspx?cntid=1118>.
- [76] Peigang, H. Effect of cesium substitution on the thermal evolution and ceramics formation of potassium-based geopolymer. 36, 2010, Ceramics International, Cilt 8, s. 2395-2400.
- [77] Rahier, H., Van Mele, B. ve Wastiels, J. Rheological transformations during low temperature cure and high temperature properties of model compound. Low temperature synthesized aluminasilicate glasses. s.l. : Journal of Materials Science, 1996, 31, s. 80-85.
- [78] Barbosa , V. F. ve MacKenzie, K. J. D. Thermal Behaviors of Inorganic Geopolymers and Composites Derived from Sodium Polisialate. 38, s.l. : Materials Science Bulletin, 2003, s. 319-331.
- [79] Duxson, P., Lukey, G. C. ve Deventer, J. S. The effect of alkali metal type and silicate concentration on the thermal stability of geopolymers. Joseph Davidovits. Geopolymers Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of the World. s.l. : Geopolymer Institute, 2005, s. 189-194.
- [80] Barrer, R. M. ve Langley, D. A. Reaction and Stability of Chabazite like phases. s.l. : Journal of the Ceramic Society, 1958, s. 3804-3811.
- [81] Bakharev, T. Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash. 36, 2006, s. 1134-1147.



- [82] Parida , F. C. Sodium exposure tests on limestone concrete used as sacrificial protection layer in FBR. Florida : s.n., 2006. Proceeding of ICON 14, 14th International Conference on Nuclear Engineering. s. 309-318.
- [83] C-Therm Technologies.  
[http://www.ctherm.com/products/tci\\_thermal\\_conductivity](http://www.ctherm.com/products/tci_thermal_conductivity).
- [84] İZODER. s.l. : (Isı, Ses ve Su İzolasyoncuları Derneği), T.C. Bayındırlık ve İskan Bakanlığı Seminerleri, 13 Mayıs-11 Haziran 2013.
- [85] Ekinci, C. E. Yalıtım Teknikleri. İstanbul : Atlas Yayın Dağıtım, 2003.
- [86] ızalasyonmalzemesi.blogspot.com.
- [87] Attwood, D., Taylor , C. J. ve Mallon, C. Phase studies of oil-in water phospholipid microemulsions. 84, s.l. : Int J Pharm, 1992.
- [88] Lissant, K. J. ve Mayhan, K. G. A Study of Medium and High Internal Phase Ratio Water/Polymer Emulsions. 42, Missouri : J. Coll. Interf. Sci., 1972, Cilt 1, s. 201-208.
- [89] Evcil, N. Isı İzolasyonu ve Dış Duvarların Enerjide Etkin Yenilenmesi. 2000. Yüksek Lisans Tezi.